

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ БЛОКПОЛИМЕРОВ

*Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин,  
И. И. Левантовская*

Из всех известных методов, применяемых для получения блок-привитых полимеров (химические, механохимические, под действие различных видов облучений и т. д.), наибольший интерес с точки зрения простоты проведения технологического процесса представляет механохимический метод.

В настоящей работе механохимический метод получения блокполимеров осуществлялся нами на специальных приборах, позволяющих более интенсивно механически деструктировать материалы в среде инертного газа на лабораторном модификаторе, описанном в работах [1, 2] и на модификаторе непрерывного действия, представляющем собой сочетание шнека и улитки и дающем возможность работать как при комнатной температуре, так и при нагреве до 200°<sup>1</sup>.

Применяя указанные приборы, практически возможно сочетать различные полимеры между собой: низкомолекулярные смолы с эластичными высокомолекулярными продуктами, высокомолекулярные вещества различной химической природы, полимеры с мономерами и т. д.

Целью настоящей работы было исследование блокполимеров, полученных как на лабораторном модификаторе, так и на модификаторе непрерывного действия.

Объектами исследования служили: блокполимер на основе фенольно-каисленольно-формальдегидной смолы-17 и бутадиенни трильного каучука СКН-26, полученный на лабораторном модификаторе (в течение 15 мин. при охлаждении водой) при различных соотношениях исходных компонентов, и блокполимер на основе блочного полистирола и бутадиенни трильного каучука СКН-26, полученный на модификаторе непрерывного действия (при температуре 140° и прохождении материала через модификатор в течение 5—7 мин.).

Блокполимеры исследовали термомеханическим методом, методом турбидиметрического титрования и при помощи инфракрасной спектроскопии.

Исследование полученных механохимическим методом блокполимеров представляет значительные трудности ввиду сложности их выделения из механической смеси гомополимеров.

Для выделения блокполимера полученный в модификаторе фенольно-каучуковый блокполимер и смесь гомополимеров фракционировали из ацетонового раствора водой.

Термомеханические кривые образцов снимали на динамометрических весах [3] при напряжении  $\sigma = 0,07 \text{ кГ/см}^2$ .

<sup>1</sup> Модификатор непрерывного действия был сконструирован в Научно-исследовательском институте пластических масс под руководством М. П. Шапенкова.

На рис. 1 и 2 приведены термомеханические кривые фракций блокполимера и механической смеси каучука СКН-26 и смолы-17<sup>1</sup> при соотношении исходных компонентов 1 : 1. Как видно из рис. 2, смесь практически разделяется на фракции, по своему термомеханическому поведению характерные для новолачной смолы (рис. 2, кривая 4) и каучука (рис. 2,

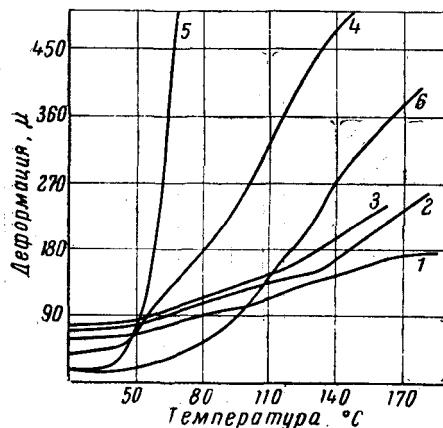


Рис. 1

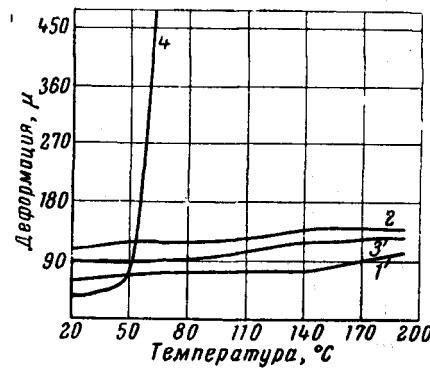


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость деформации от температуры для блокполимера (б) на основе новолачной смолы-17 и каучука СКН-26 при соотношении 1 : 1 и его фракций (1, 2, 3, 4, 5)

Рис. 2. Зависимость деформации от температуры для фракций (1, 2, 3, 4) механической смеси смолы-17 и каучука СКН-26 при соотношении 1 : 1

кривые 1, 2, 3). При фракционировании блокполимера и оставшихся непрореагировавших гомополимеров наряду с фракциями, характерными для каучука (рис. 1, кривая 1) и смолы (рис. 1, кривая 5), получаются фракции, сочетающие в себе свойства исходных веществ (рис. 1, кривые 2, 3, 4); эти фракции способны к течению при небольших напряжениях и сравнительно невысоких температурах, в то время как в этих условиях каучук не переходит в вязко-текущее состояние.

Аналогичная термомеханическая картина наблюдается для фракций блокполимера и смеси при соотношении 5 : 1 смолы-17 и нитрильного каучука СКН-26 (рис. 3 и 4).

В данном случае также при фракционировании механическая смесь полностью разделяется на две фракции — смолу (рис. 4, кривая 2) и каучук (рис. 4, кривая 1). В блокполимере (рис. 3, кривая 1) содержатся фракции, характерные для каучука (рис. 3, кривая 2) и смолы (рис. 3, кривая 5) и фракции, сочетающие в себе свойства исходных веществ (рис. 3, кривые 3, 4).

Из приведенных рис. 1—4 видно, что термомеханическое поведение фракций блокполимера и фракций механической смеси резко различно, что указывает на возникновение нового типа полимера при обработке гомополимеров в модификаторе.

Для подтверждения возникновения блокполимера мы применили также метод турбидиметрического титрования. Кривые турбидиметрического титрования определяли как для блокполимеров, так и для исходных компонентов и их механической смеси.

Титрование осуществляли на спектрофотометре СФ-4 в специально сконструированной стеклянной кювете, снабженной рубашкой для тер-

<sup>1</sup> Смесь готовилась сливанием ацетоновых растворов гомополимеров в соответствующих соотношениях. Каучук перед растворением обрабатывался в модификаторе.

мостатирования раствора<sup>1</sup>. Испытания проводили при температуре 30°. Турбидиметрическое титрование осуществляли из 0,01%-ных ацетиновых растворов; в качестве осадителя применяли воду.

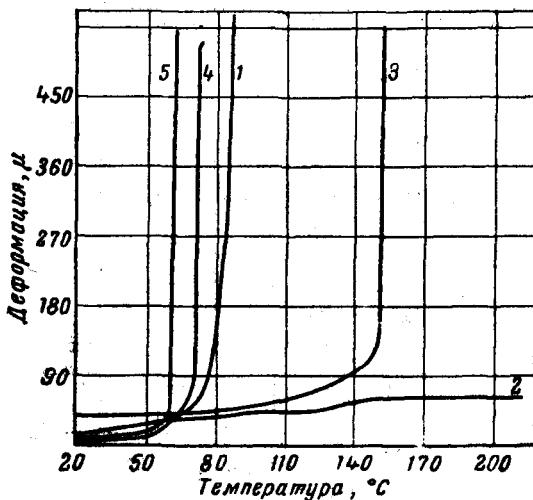


Рис. 3

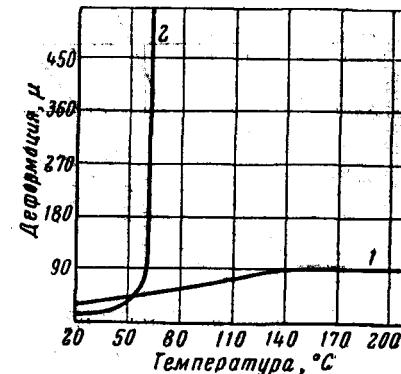


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость деформации от температуры для блокполимера (1) на основе смолы-17 и каучука СКН-26 при соотношении 5 : 1 и его фракций (2, 3, 4, 5)

Рис. 4. Зависимость деформации от температуры для фракций (1, 2) механической смеси смолы-17 и каучука СКН-26 при соотношении 5 : 1

На рис. 5 и 6 приведены турбидиметрические кривые блокполимеров, смесей и исходных гомополимеров. На оси абсцисс отложен процент осадителя, а на оси ординат — значение оптической плотности раствора ( $D_{\text{испр}}$ ) [4, 5].

Турбидиметрические кривые блокполимеров, не очищенных от смеси гомополимеров, имеют два перегиба, характерных для каучука и новолачной смолы (кривые 3 и 4 рис. 5) и не имеют перегиба, характерного для третьего компонента, так как полученный блокполимер и ис-

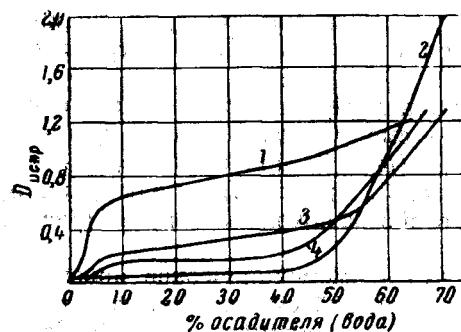


Рис. 5

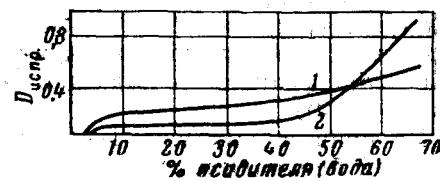


Рис. 6

Рис. 5. Кривые турбидиметрического титрования: каучука СКН-26 (1), новолачной смолы-17 (2), блокполимеров на основе смолы-17 и каучука СКН-26 при соотношениях 1 : 1 (3), 5 : 1 (4)

Рис. 6. Кривые турбидиметрического титрования блокполимера на основе новолачной смолы-17 и каучука СКН-26 при соотношении 5 : 1 (1) и механической смеси тех же веществ (2)

<sup>1</sup> Использование спектрофотометра СФ-4 и специальной кюветы для турбидиметрического титрования было предложено А. Н. Шабадашом.

ходный каучук, по-видимому, близки по растворимости и молекулярному весу. Эти кривые имеют общий характер, но несколько отличаются друг от друга в зависимости от соотношения исходных компонентов.

На рис. 6 приведены кривые турбидиметрического титрования механической смеси смолы-17 и нитрильного каучука СКН-26 (при соотношении 5 : 1) и блокполимера при том же соотношении компонентов. В данном случае блокполимер удалось отделить лишь от одного из исходных веществ — смолы. Отделить блокполимер от каучука не представляется возможным из-за их близкой растворимости. Поэтому турбидиметрическая кривая блокполимера (кривая I рис. 6) не имеет перегиба, характерного для смолы, отличаясь этим от кривой механической смеси исходных веществ.

Исследование растворимости продуктов, полученных после обработки в лабораторном модификаторе, показало, что при любых соотношениях исходных компонентов с каучуком связывается 15—20% смолы.

Для полученного на лабораторном модификаторе фенольно-каучукового блокполимера и механической смеси (при соотношении исходных компонентов 1 : 1) были сняты спектры в инфракрасной области<sup>1</sup>. Предварительно были получены спектры исходных компонентов в области 3  $\mu$  с использованием приамы из LiF (рис. 7).

Для доказательства того, что новолачная смола действительно является составной частью блокполимера, нами была выбрана полоса связанных водородной связью гидроксилов (2,8—3,1  $\mu$ ), характерная для новолачной смолы и отсутствующая у каучука.

Полученные блокполимеры и механическую смесь многократно переосаждали из ацетоновых растворов метанолом.

На рис. 8 приведены спектры переосажденных образцов блокполимера и смеси. Спектр смеси каучука и новолачной смолы уже после двухкратного переосаждения не обнаруживает полосы связанных гидроксилов (рис. 8, a). Наличие полосы связанных гидроксилов в спектре многократно переосажденного продукта, обработанного в модификаторе, может служить доказательством получения блокполимера.

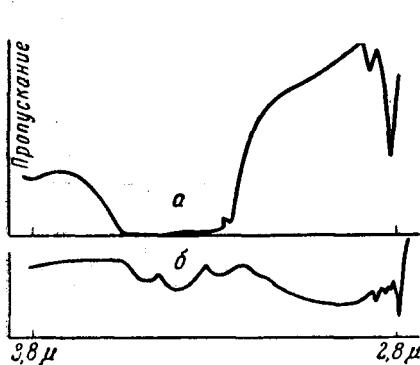


Рис. 7

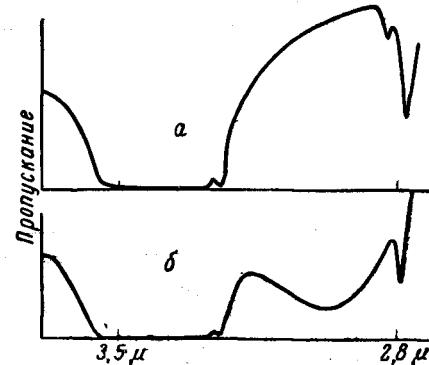


Рис. 8

Рис. 7. Инфракрасные спектры: а — каучука СКН-26; б — новолачной смолы-17

Рис. 8. Инфракрасные спектры: а — переосажденной механической смеси; б — блок-полимера на основе новолачной смолы-17 и каучука СКН-26

Таким образом, проведенные исследования показали, что при совмещении в лабораторном модификаторе фенольно-ксилено-формальде-

<sup>1</sup> Образцы для снятия инфракрасных спектров готовили в виде толстых пленок (0,5 мм) для обнаружения полосы связанных водородной связью гидроксилов даже при незначительном содержании новолачной смолы в образцах.

гидной смолы с бутадиенитрильным каучуком происходит образование блокполимера.

В модификаторе непрерывного действия были получены различные блокполимеры: на основе полистирола и бутадиенитрильного каучука, полистирола и поливинилхлорида, фенольно-формальдегидных эпоксидных смол и бутадиенитрильного каучука и др.

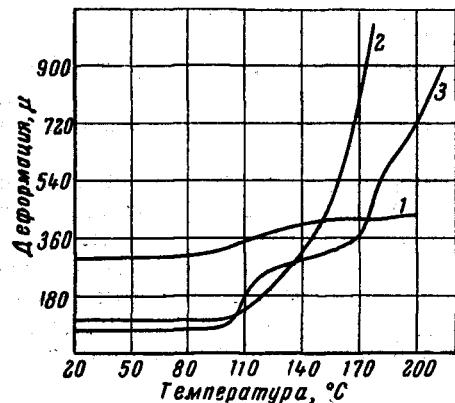


Рис. 9. Зависимость деформации от температуры для каучука СКН-26 (1), блочного полистирола (2) и блокполимера на основе этих веществ (3) при соотношении 1 : 1

удалось, так как он почти полностью выпадает в узком интервале концентрации осадителя.

На рис. 10 и 11 приведены кривые турбидиметрического титрования исходных веществ — полистирола и каучука, переосажденного блокполимера и механической смеси исходных компонентов.

Турбидиметрическая кривая механической смеси (кривая 2 рис. 11) имеет два перегиба, характерных для каучука и полистирола (каучук

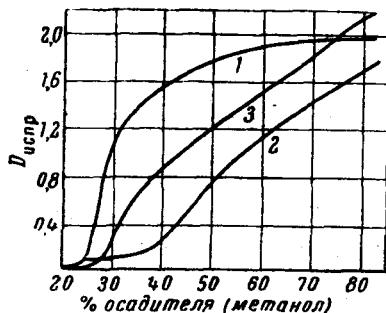
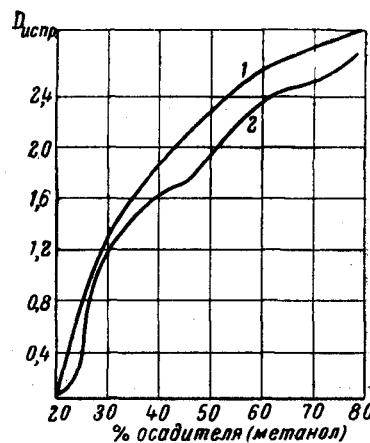


Рис. 10. Кривые турбидиметрического титрования блочного полистирола (1), каучука СКН-26 (2) и блокполимера на основе этих веществ при соотношении 1 : 1 (3)

Рис. 11. Кривые турбидиметрического титрования блокполимера (1) и механической смеси (2) на основе блочного полистирола и каучука СКН-26 при соотношении 1 : 1



начинает выпадать при концентрации осадителя — метанола ~ 40 %), в то время как кривая блокполимера (кривая 1 рис. 11) имеет монотонный характер, типичный для однокомпонентной системы.

Таким образом, на модификаторе непрерывного действия также образуется новый тип полимера.

### Выводы

1. На специальных приборах (лабораторном модификаторе и модификаторе непрерывного действия) механохимическим методом получены блокполимеры на основе конденсационных смол и различных полимеров.

2. Показано, что физико-химические свойства полученных блокполимеров существенно отличаются от свойств механической смеси гомополимеров, что дает возможность получать полимеры с новыми свойствами.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
27 IV 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Б. М. Kovarskaya, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 112, 485, 1957.
2. В. А. Карагин, Б. М. Kovarskaya, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, Хим. пром-сть 2, 13, 1957.
3. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
4. H. W. Melwill, B. D. Stead, J. Polymer Sci., 16, 505, 1955.
5. В. А. Карагин, Н. А. Платэ, А. С. Добрынина, Коллоидн. ж., 20, 332, 1958.

### PREPARATION OF SOME BLOCK POLYMERS AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

*B. M. Kovarskaya, L. I. Golubenkova, M. S. Akutin,  
I. I. Levantovskaya*

#### Summary

In the report it has been shown that the physico-chemical properties of some block polymers obtained mechanochemically by means of special apparatus (laboratory modifier and continuous modifier) differ considerably from those of a mechanical mixture of the initial components.