

УДК 66.095.26:678-13

СИНТЕЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ УДАРОПРОЧНЫХ ПРИВИТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ

Е. Н. Еремина, Г. Л. Безбородко, Г. С. Колесников

За последние годы с целью получения полимеров с заранее заданными свойствами все большее значение приобретают методы синтеза блок- и привитых сополимеров [1—14]. Авторами этой статьи методом суспензионной сополимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии инициаторов и заранее растворенного в мономерах нитрильного каучука марок СКН-10, СКН-18, СКН-26 и СКН-40 синтезированы трехкомпонентные ударопрочные сополимеры стирола марки СНП-СП. В качестве инициаторов сополимеризации были применены различные вещества: перекись бензоила (ПБ), перекись лаурила (ПЛ), динитрил азоизомаасляной кислоты (ДАК) и их смеси с высокотемпературными инициаторами — третичным бутилпербензоатом (ТБПБ), третичным бутилперхлорбензоатом (ТБПХБ), третичным бутилпербромбензоатом (ТБПББ). Высокотемпературные инициаторы применяли для обеспечения высокой степени конверсии мономеров, так как наличие остаточных мономеров в пластике приводит к ухудшению его качества и к более быстрому старению. С целью выяснения влияния различных инициаторов и их смесей на содержание гель-фракции* и физико-механические свойства полученного пластика была проведена сополимеризация стирола с акрилонитрилом в соотношении соответственно 80 : 20 (что отвечает мольному соотношению 67 : 33) и растворенного в них каучука СКН-26 (5% к смеси мономеров). Реакцию проводили в автоклаве, снабженном двухъярусной лопастной мешалкой со скоростью вращения 220 об/мин, в атмосфере азота при ступенчатом повышении температуры от 70 до 115° в течение 9 час. В качестве стабилизатора суспензии применяли сольвар (не полностью омыленный поливинилацетат (ПВА)) с вязкостью исходного ПВА, равной 45 *спуаз*, и с содержанием ацетатных групп от 15 до 23%, с добавкой углекислого аммония.

Соотношение углеводородной и водной фаз составляло от 1 : 3 до 1 : 2 (по объему). Физико-механические свойства полученного ударопрочного материала, содержание гель-фракции и выход полимера, полученного в присутствии вышеуказанных инициаторов, приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, материал с лучшими физико-механическими свойствами получен с применением смеси инициаторов ДАК и ТБПБ. При применении этой смеси инициаторов исследовали влияние состава смесей мономеров на физико-механические свойства ударопрочного пластика СНП-СП, получаемого в результате привитой сополимеризации. Полученные результаты приведены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что при увеличении соотношения акрилонитрил : стирол в сополимере при постоянном ко-

* Гель-фракция — не растворимая в бензоле часть, характеризующая содержание привитого продукта.

Таблица 1

Свойства пластиков, полученных в присутствии различных инициаторов

Наименование характеристик	Инициаторы							
	ДАК (0,5%)	ДАК (0,5%) + ТБПБ (0,08%)	ДАК (0,5%) + ТБПХБ (0,08%)	ПБ (0,5%)	ПБ (0,5%) + ТБПБ (0,08%)	ПБ (0,5%) + ТБПХБ (0,08%)	ПБ (0,5%) + ТБПБ (0,08%)	ПБ (0,6%)
Удельная ударная вязкость, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	47—50	45—52	42—45	31—33	35—36	35—36	27—29	35—37
Предел прочности при статическом изгибе, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	950	970	960	945	920	970	960	950
Относительное удлинение при разрыве, %	15—16	15—16	12—15	6—8	6—9	6—8	6—7	6—9
Предел прочности при растяжении, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	650	603	605	645	695	550	600	670
Твердость по Бринеллю, $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$	11,1	10,7	10,5	10,9	11,5	12,0	11,5	12,7
Теплостойкость по Вика, °С	95—100	93—97	94—98	97—98	97	98	98	95
Глубина превращения, %	99,03	99,88	99,8	99,01	99,75	99,8	98,1	97,2
Характеристическая вязкость растворимой части	1,092	1,054	1,062	0,848	0,838	0,841	0,892	0,896
Содержание гелефракции, %	15,53	20,9	21	22,6	20,65	23,5	22,5	20,1
Индекс расплава при 20° и нагрузке 21,6 $\kappa\Gamma/\text{см}^2$	6,1	5,92	5,3	5,1	5,72	4,3	3,5	4,77

личестве каучука (5% СКН-26 к весу мономеров) возрастают удельная ударная вязкость и теплостойкость по Вика. Было установлено, что при этом ухудшается перерабатываемость продукта и увеличивается налипание на стенках реактора. Поэтому следует считать оптимальным весовое соотношение стирол : акрилонитрил, равное 80 : 20. На выбранном составе мономеров проверяли влияние состава и количества каучука на одно из основных свойств трехкомпонентных пластиков — удельную ударную вязкость (см. рис. 2).

Как видно из рис. 2, при применении нитрильных каучуков марок СКН-10, СКН-18, СКН-26, СКН-40 удельная ударная вязкость пластиков на их основе близка между собой. Однако пластики на основе каучука марки СКН-40 имеют более темную окраску, чем пластики с применением каучуков СКН-26, СКН-18 и СКН-10, вследствие чего каучук СКН-40 не может быть рекомендован для синтеза ударопрочных трехкомпонентных пластиков.

При сополимеризации стирола и акрилонитрила, взятых в весовом соотношении 80 : 20, в присутствии бутадиенакрилонитрильного каучука СКН-26 проверялось влияние различных количеств каучука (от 3 до 7%) на скорость сополимеризации мономеров и свойства получаемого пластика. Течение процесса изучали в dilatометрах, изготовленных из микробюреток (длина капилляра 150—200 мм, объем шаровой части 4—5 мл). В dilatометры через специальные воронки заливали мономеры с растворенным в них каучуком и инициаторами (0,5% ДАК и 0,08% ТБПБ), охлаждали до -70° и вакуумировали при постепенном размораживании и легком встряхивании. После 4—5-кратного замораживания и расплавления dilatометры запаивали и помещали в термостат. Температуру поддерживали с точностью до $\pm 0,1^\circ$. Процесс сополимеризации продолжали до тех пор, пока уменьшение объема в единицу времени ($\Delta v / \text{мин}$) было постоянным. Как только $\Delta v / \text{мин}$ начинало убывать (что соответствовало 15—

25 %-ному превращению) опыт прекращали, ампулу резко охлаждали, и полимер растворяли в бензоле. Глубину конверсии (степень превращения мономеров) определяли осаждением полимера из бензольного раствора спиртом. По полученной степени превращения определяли цену деления шкалы дилатометра и вычисляли степень превращения за определенный промежуток времени. Ошибка опыта составляла 1—2%. Результаты исследования скорости сополимеризации указанной системы в зависимости от количества каучука марки СКН-26 приведены на рис. 3, а свойства пластиков, получаемых при этом, приведены на рис. 4.

Как видно из рис. 3, каучук во всех случаях замедляет скорость сополимеризации мономеров. Из рис. 4 видно, что при увеличении количества каучука от 3 до 10% у сополимера возрастает удельная ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве, уменьшается предел прочности при разрыве и временное сопротивление

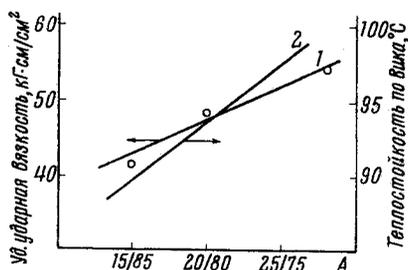


Рис. 1. Зависимость удельной ударной вязкости (1) и теплостойкости по Вика (2) пластика СНП-СП от соотношения акрилонитрил : стирол в сополимере (5% каучука СКН-26). А — Весовое соотношение акрилонитрил : стирол в сополимере

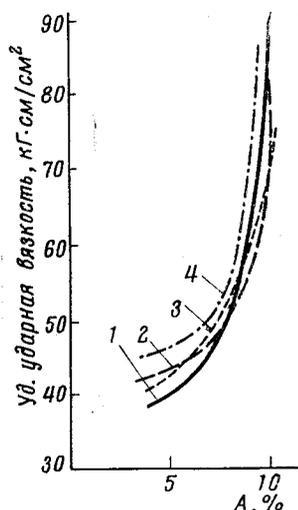


Рис. 2. Зависимость удельной ударной вязкости пластика СНП-СП от состава и содержания каучука:

1 — СКН-40, 2 — СКН-26, 3 — СКН-18, 4 — СКН-10. А — Содержание каучука в сополимере, %

изгибу. Найдено, что оптимальным количеством каучука для синтеза ударопрочных пластиков следует считать 5%.

При сополимеризации смеси стирола и акрилонитрила, взятых в указанном соотношении, содержащей 5% растворенного каучука от суммы мономеров, в присутствии 0,5 вес. ч. ДАК и 0,08 вес. ч. ТБПБ была изучена кинетика процесса при 60, 70 и 80°, определен порядок реакции и подсчитана энергия активации. Кинетические исследования проводили как описано выше.

Порядок реакции определяли графическим методом, заключающемся в построении графика, выражающего прямолинейную графическую зависимость концентрации мономеров $\lg a/a - x$ от продолжительности сополимеризации для реакции первого порядка (где a — концентрация мономеров, x — конверсия (%)) их за данное время t). При построении графика по первому порядку (рис. 5) точки ложатся на прямую линию, при построении же графика по второму порядку линейной зависимости не наблюдается. Экспериментальные данные для графических построений и определения константы скорости реакции при 60, 70 и 80° приведены на рис. 6 и в табл. 2. Из табл. 2 также видно, что значение константы скорости реакции k , вычисленной по формуле: $k = \frac{1}{t} \cdot 2,303 \lg \frac{a}{a-x}$ (характеризующей первый порядок реакции), сохраняет удовлетворительное постоянство.

Таким образом можно сделать вывод, что реакция сополимеризации стирола, акрилонитрила и каучука протекает по первому порядку относительно мономеров. Это согласуется с известными из литературы данными о том, что термическая полимеризация стирола и его сополимеризация с другими винильными мономерами протекают по первому порядку. Энергию активации процесса подсчитывали по известному уравнению Аррениу-

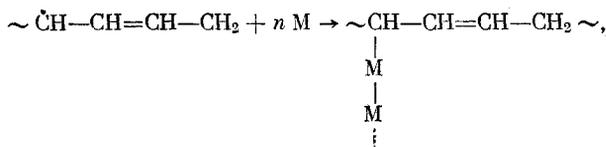
Таблица 2
Привитая сополимеризация смеси стирола и акрилонитрила с каучуком СКН-26

Время, мин.	Конверсия, %	Скорость, % в мин.	Константа скорости реакции, $k \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$
При 60°			
10	1,1	0,11	0,18
20	3,5	0,175	0,19
30	5,2	0,173	0,30
40	7,0	0,173	0,30
50	8,9	0,177	0,19
60	10,5	0,175	0,30
70	12,2	0,174	0,31
80	14,0	0,175	0,31
90	15,7	0,174	0,32
100	17,5	0,175	0,33
110	19,5	0,177	0,34
120	21,5	0,179	0,34
130	23,7	0,182	0,35
При 70°			
5	2	0,4	0,85
10	4,5	0,45	0,77
20	9,5	0,47	0,83
30	14,6	0,485	0,88
40	19,6	0,49	0,91
50	24,3	0,485	0,93
60	29,2	0,486	0,96
70	33,7	0,48	0,98
80	38,8	0,48	0,94
90	43,5	0,486	1,06
При 80°			
2	2,4	1,2	2,0
6	9,5	1,58	2,6
10	16,0	1,60	2,9
14	22,1	1,58	3,0
18	28,5	1,57	3,2
22	33,5	1,53	3,1
26	44,6	1,59	2,5

са $d \ln k / dT = E / RT$, для чего строили график зависимости логарифма константы скорости от $1/T$ (см. рис. 7). Найденное значение энергии активации $E = 22 \text{ ккал/моль}$. Предэкспоненциальный коэффициент K_0 в уравнении Аррениуса был определен из рис. 7; он оказался равным $5,01 \cdot 10^{-9}$. Из литературных данных известно, что энергия активации процесса полимеризации стирола в аналогичных условиях составляет $21,3 \text{ ккал/моль}$.

Из приведенных выше данных следует, что система стирол — акрилонитрил — каучук менее активна, чем стирол, что вероятно, следует объяснить наличием в каучуке стабилизатора фенольного типа (три-(трет.бутил)фенола).

Для предотвращения старения в синтезируемые пластики необходимо дополнительно вводить термо- и светостабилизаторы, вследствие чего представляло интерес исследовать влияние термо- и светостабилизаторов на скорость сополимеризации стирола с акрилонитрилом, взятых в весовом



где R· — макрорадикал или радикал инициатора, M — мономеры (стирол и акрилонитрил).

Нами изучалось изменение содержания двойных связей в молекуле каучука как в процессе сополимеризации, так и в конечных продуктах реакции методом бромирования двойных связей продукта. Было установле-

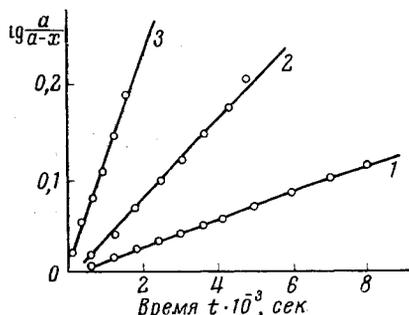


Рис. 5. Логарифмическая зависимость отношения концентраций мономеров

$$\left(\lg \frac{a}{a-x} \right) \text{ от времени:}$$

1 — 60, 2 — 70, 3 — 80°

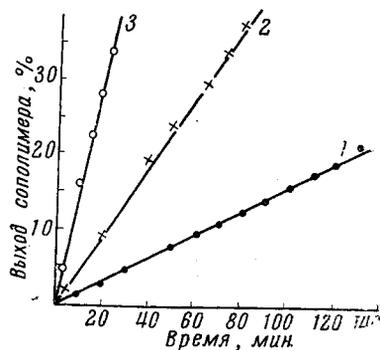


Рис. 6. Кинетические кривые сополимеризации стирола (80 вес. ч.), акрилонитрила (20 вес. ч.), СКН-26 (5 вес. ч.) при различных температурах:

1 — 60, 2 — 70, 3 — 80°

но, что как в начале реакции сополимеризации, так и в течение всего процесса не происходит уменьшения ненасыщенности молекул каучука. Это позволяет сделать вывод, что реакция прививки мономеров к каучуку протекает за счет передачи цепи через α -метиленовые группы каучука.

При проверке растворимости полимеров нами было установлено, что все синтезированные ударопрочные пластики содержат нерастворимую в бензоле, дихлортане и других растворителях фракцию (гель-фракцию). Содержание гель-фракции определяли методом центрифугирования бензольного раствора сополимера с последующим определением содержания нерастворимой части путем высушивания геля, отфигованного от раствора.

В гель-фракции и растворимой части определяли йодные числа и элементарные составы фракций. Элементарные составы фракций сополимера, полученного с применением 5% СКН-26, оказались по составу близки между собой (так, для гель-фракции содержание C = 86,1%, H = 7,3%, N = 6,2%, для растворимой части C = 86,0%, H = 8,1%, N = 5,7%).

По содержанию двойных связей, характеризующихся йодными числами, судили о содержании каучука в гель-фракции, растворимой части и в общей исходной (неразделенной) пробе. При этом было выявлено, что гель-фракция для сополимера с 5% СКН-26 характеризуется высоким йодным числом (50), а растворимая — низким йодным числом (1,3). Это говорит о том, что каучук практически почти полностью содержится в гель-фракции. Кроме каучука в гель-фракции имеются привитые к каучуку сополимеры стирола с акрилонитрилом. По количеству гель-фракции, йодным числам и элементарным составам фракций судили о коэффициентах прививки по бутадиеву и мономерам в синтезируемых нами пластиках.

Коэффициент прививки (в %) по бутадиену (α_1) рассчитывали по формуле:

$$\alpha_1 = \frac{ab}{c - n} \cdot 100,$$

где a — содержание гель-фракции, %; b — содержание основных звеньев бутадиена в гель-фракции, %; c — содержание основных звеньев бутадиена в общей пробе, %; n — поправка на содержание мономеров.

Коэффициенты прививки по мономерам (стиролу или акрилонитрилу) определяли отношением количества стирола или акрилонитрила, находящегося в гель-фракции, к общему количеству компонента, вступившего в сополимеризацию.

Коэффициент прививки (в %) по акрилонитрилу (α_2) рассчитывали по формуле:

$$\alpha_2 = \frac{(d - d_1) \cdot a}{g - g_1} \cdot 100,$$

где d — содержание основных звеньев акрилонитрила в гель-фракции; d_1 — содержание основных звеньев акрилонитрила в СКН-26, находящегося в гель-фракции; g — содержание основных звеньев акрилонитрила в продукте сополимеризации; g_1 — содержание основных звеньев акрилонитрила в СКН-26, находящемся в продукте сополимеризации.

Коэффициент прививки по стиролу (α_3) определяли по формуле:

$$\alpha_3 = \frac{a - \left[\frac{ba}{e} + \frac{(d - d_1)a}{100} \right]}{g} \cdot 100,$$

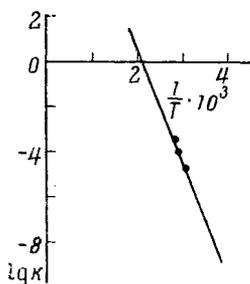


Рис. 7

Рис. 7. Графическое определение K_0 и энергии активации процесса сополимеризации стирола (80 вес. ч.), акрилонитрила (20 вес. ч.) в присутствии растворенного в мономерах каучука СКН-26 (5 вес. ч.)

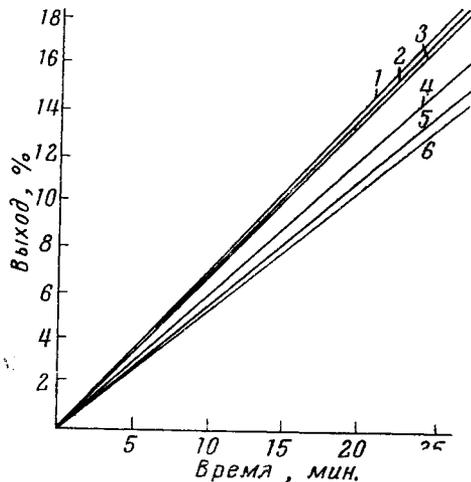


Рис. 8

Рис. 8. Кинетические кривые сополимеризации стирола (80 вес. ч.) и акрилонитрила (20 вес. ч.) в присутствии 5 вес. % СКН-26 и различных стабилизаторов (1,5 вес. ч.):

1 — без стабилизатора; 2 — тинувин Р; 3 — 2-окси-4-метоксифенол; 4 — полигард, 5 — П-21; 6 — П-23

где e — содержание основных звеньев бутадиена в исходном каучуке, взятом для сополимеризации, %; g — содержание стирола, взятого для сополимеризации*.

Результаты определения содержания гель-фракции, йодных чисел, степени конверсии, коэффициента прививки по бутадиену и мономерам в

* В работе принимали участие В. А. Зипченко и В. А. Баладина, которым авторы выражают глубокую благодарность.

ударопрочном пластике, полученном с содержанием 5 вес. ч. каучука СКН-26, 80 вес. ч. стирола, 20 вес. ч. акрилонитрила, следующие:

Содержание гель-фракции	27,1%
Йодные числа растворимой части	1,27
» » общей пробы	14,4
» » гель-фракции	49,6
Содержание остаточного мономера	0,27%
Содержание азота в растворимой части	5,7%
» » в гель-фракции	6,2%
Коэффициент прививки по акрилонитрилу	26,7
» » по бутадиену	97,9
» » по стиролу	22,5

Для установления режимов переработки материала были изучены термомеханические свойства продуктов реакции. Было найдено, что с увеличением содержания каучука, введенного в пластик, и с образованием при-

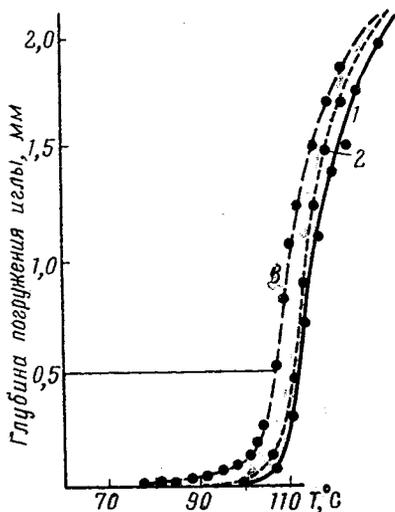


Рис. 9

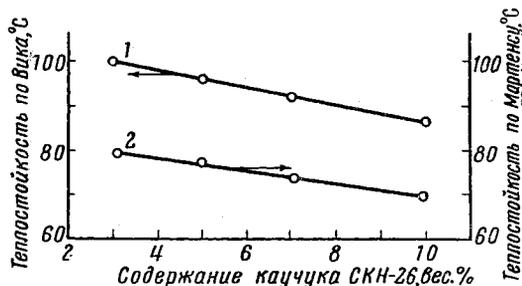


Рис. 10

Рис. 9. Термомеханические свойства привитых сополимеров в зависимости от содержания каучука:

1 — 3% СКН-26; 2 — 5% СКН-26; 3 — 7% СКН-26

Рис. 10. Зависимость теплостойкости по Вика (1) и Мартенсу (2) от содержания каучука в привитом сополимере

витых разветвленных структур несколько понижается температура стеклования (см. рис. 9) и теплостойкость по Вика и Мартенсу (рис. 10), но расширяется температурный интервал высокоэластического состояния материала. По-видимому, боковые ответвления и редкая сетка препятствуют перемещению полимерных цепей при действии механических сил и повышенных температур.

Выводы

1. Изучена сополимеризация стирола и акрилонитрила в присутствии бутадиенакрилонитрильного каучука и определены оптимальные условия синтеза привитых сополимеров.

2. Показано, что образование привитых сополимеров в изученном случае происходит в результате передачи цепи через каучук без участия двойных углерод-углеродных связей каучука.

3. Изучены свойства полученных привитых сополимеров.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластических
масс

Поступила в редакцию
19 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., **3**, 475, 1961.
2. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Успехи химии, **31**, 1025, 1962.
3. А. А. Берлин, И. А. Ханукаева, Каучук и резина, 1960, № 6, 20.
4. А. А. Берлин, И. А. Ханукаева, Тяжелая промышленность Подмосковья, **3**, 14, 1959.
5. Н. А. Платэ, Диссертация, 1960.
6. R. Giuffria, R. O. Carhart, D. A. Davis, J. Appl. Polymer, **7**, 1731, 1963.
7. K. Fletcher, R. N. Howard, J. Mann, Chem. and Industry, 1965, 1854.
8. Франц. пат. 1400698, 1965; Bull. Off. de la Pr. Ind., 1965, 7100.
9. Франц. пат. 1389103, 1965; Chem. Abstrs, **63**, 11813, 1965.
10. Франц. пат. 1360698, 1964; Bull. Off. de la Pr. Ind., 1964, 5487.
11. Англ. пат. 986171, 1965; Chem. Abstrs, **62**, 14902, 1965.
12. Англ. пат. 1007640, 1965; Brit. Pat. Abstrs, **5**, № 45, I, 8, 1965.
13. Англ. пат. 979652, 1965; Brit. Pat. Abstrs, **5**, № 5, I, 2, 1965.
15. Франц. пат. 1413893, 1965; Bull. Off. de la Pr. Ind., 1965, 12792.

SYNTHESIS OF TRICOMPONENTS SHOCK-RESISTANT GRAFT-COPOLYMERS

E. N. Erémtna, G. L. Bezborodko, H. S. Kolesnikov

Summary

Graft-copolymerization butadiene-acrylonitrile rubber in mixture with styrene and acrylonitrile and its optimum conditions have been studied. Graft-copolymers formation occurs as result of chain transfer to rubber without participation of its double bonds. The copolymers behaviour has been studied.