

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1967

УДК 678.(746+76):678.01:54:678-13

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ СТАРЕНИИ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫМ КАУЧУКОМ

B. B. Родз, Ю. П. Новиценко, С. Р. Рафиков

Ранее нами была изучена термическая деструкция сополимера стирола с бутадиенстирольным каучуком при повышенных температурах [1]. При этом было найдено, что потери веса привитого сополимера при всех температурах выше, чем у гомополимера стирола. Такое явление связано, прежде всего, с наличием в привитом сополимере бутадиеновых фрагментов, легче подвергающихся деструкции. Более быстрое разрушение привитого сополимера связано также со значительным содержанием в нем перекисных и гидроперекисных и других кислородсодержащих групп, инициирующих цепной распад полимера. В работе [1] было отмечено, что с ростом температуры деструкции происходит уменьшение количества двойных связей в привитом сополимере и изменение его степени набухания.

Представляло интерес более подробно изучить структурные изменения, происходящие при термостарении привитого сополимера выше 150° и выяснить закономерности этого процесса.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил полимер (ПВС), полученный прививкой стирола к бутадиенстирольному каучуку в присутствии 0,03 вес.% перекиси бензоила при постоянном подъеме температуры от 90 до 190° в течение 20 час. Для сополимеризации брали 8 вес.% каучука (крилена-NS) и 92 вес.% стирола. Полученный продукт содержал 85% гомополимера стирола (ПС) и 15% привитого сополимера (ПРС) в виде гель-фракции. ПРС отделяли от ПС центрифугированием.

Содержание бутадиеновых фрагментов определяли бромированием двойных связей методом Васильева [2]. Бромное число исходного ПВС — 16,6, а ПРС — 92,7.

Гомополимер стирола, хорошо растворимый в бензоле, толуоле и четыреххлористом углероде, не содержал непредельных соединений. Его средневязкостный молекулярный вес в толуоле, рассчитанный по формуле $[\eta] = 3,7 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.62}$ [3], был равен 263 000. Привитый сополимер сильно набухал в бензоле, толуоле и некоторых других растворителях, но не растворялся в них. Набухание ПРС в бензоле составляло 1450%.

Термическую деструкцию проводили при температурах от 150 до 350° с интервалом 25—50° на установке, позволяющей вести работу в изотермических условиях в высоком вакууме [4]. Продолжительность опытов составляла 4 часа. Перед проведением опытов образцы сушили в вакууме при 70—80° в течение 20 час. Термостарению подвергали как ПВС, так и образцы ПРС, которые сушили в тех же условиях.

После проведения термодеструкции низкомолекулярные вещества отделяли от высокомолекулярного остатка. Последний помещали в толуол или бензол, отделяли растворимую часть, которую исследовали вискозиметрически, и определяли молекулярный вес методом светорассеяния. Для нерастворимой гель-фракции определяли равновесную степень набухания и полученные данные использовали для расчета густоты полимерной сетки. Такие расчеты были проведены также на основе изучения числа эффективных эластических элементов в гель-фракции. В этом случае эксперимент осуществляли с использованием отдельных гелей [5], размеры которых в сухом и набухшем состоянии определяли под микроскопом. Последующее сжатие набухших гелей проводили при помощи тонких стеклянных пластинок весом 1—9 мг. Величину сжатия определяли катетометром.

Результаты опытов и их обсуждение

Изучение деструкции ПБС в интервале температур 150—350° показало, что основным продуктом распада сополимера является стирол, образующийся в основном в результате деполимеризации гомополимера. Однако анализ жидких продуктов термораспада ПРС показал, что и в этом случае происходит образование стирола, по-видимому, за счет деструкции полистирольных участков привитого сополимера.

Высокомолекулярный остаток после разложения ПБС содержал растворимую и нерастворимую в толуоле части. Молекулярный вес растворимой части мало зависел от температуры старения вплоть до 250° (рис. 1).

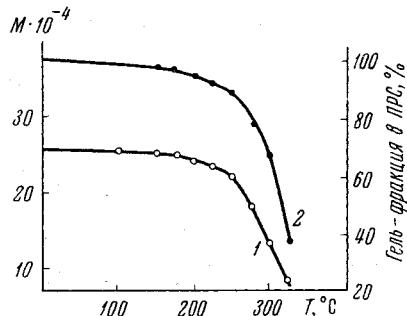


Рис. 1. Зависимость молекулярного веса растворимой части ПБС (1) и количества гель-фракции в ПРС (2) от температуры деструкции

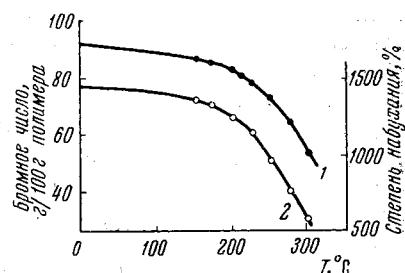


Рис. 2. Изменение содержания двойных связей (1) и степени набухания (2) ПРС в зависимости от температуры деструкции

При более высокой температуре падение молекулярного веса более существенно.

Изменения в нерастворимой части более подробно удалось проследить при изучении термостарения ПРС. Как видно из рис. 1, содержание геля в ПРС в интервале 150—275° меняется незначительно. Заметная деструкция ПРС с образованием, главным образом, низкомолекулярных продуктов (молекулярный вес 4000—7000) наступает при повышении температуры до 350°.

Старение ПРС при температурах до 250—275° связано с изменением химического строения сополимера. На рис. 2 видно, что с ростом температуры происходит постепенное уменьшение количества двойных связей. Одновременно уменьшается степень набухания полимеров, характеризующая густоту полимерной сетки.

Известно [6], что равновесная степень набухания (Q) связана с концентрацией поперечных связей следующими уравнениями:

$$\ln \left(1 + \frac{1}{Q} \right) - (Q+1)^{-1} - \mu (Q+1)^{-2} - \frac{1}{m_c} \left[(Q+1)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} (Q+1)^{-1} \right] = 0, \quad (1)$$

$$Q = \frac{P_1 - P_0}{P_0} \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_p}, \quad (2)$$

$$M_c = m_c V_p \rho_{\text{п}}, \quad (3)$$

$$V_c = M_c / \rho_{\text{п}}, \quad (4)$$

$$n_c = N / 2V_c, \quad (5)$$

где μ — термодинамический параметр полимержидкостного взаимодействия; V_p — мольный объем растворителя; M_c — молекулярный вес участка цепи, заключенного между узлами пространственной сетки; P_1 и P_0 — соответственно, вес набухшего и сухого полимера; V_c — мольный объем

участка макромолекулы между узлами пространственной сетки; ρ и ρ_p — плотности растворителя и полимера соответственно; n_c — концентрация поперечных связей в 1 см^3 ; N — число Авогадро.

Величины Q и ρ легко найти из экспериментальных данных, причем было установлено, что максимальная набухаемость полимеров до 1500% после нагревания наблюдается в бензоле. Однако величина параметра полимер-жидкостного взаимодействия μ , обычно определяемая из данных об осмотическом давлении или о светорассеянии, прямым путем в данном случае определена быть не может. Это объясняется тем, что для спицового привитого сополимера, и, в частности, для ПРС, строение соответствующих линейных аналогов неизвестно. Однако с известными допущениями можно принять значение μ для ПРС равным величине параметра полимер-жидкостного взаимодействия для полистирола или для бутадиен-стирольного каучука (БСК). Как следует из литературных данных, значения параметра μ (при 20°) для бензольных растворов ПС и БСК одинаковы и равны 0,375 [7—9].

Исходя из этого значения параметра μ , были рассчитаны величины M_c , V_c и n_c для ПРС, которые представлены в табл. 1. Как видно из по-

Таблица 1
Характеристика ПРС после термостарения в течение 4 час.

Температура старения, $^\circ\text{C}$	Содержание гель-фракции в ПРС, %	Набухаемость гель-фракции, %	Q	$M_c \cdot 10^{-4}$	$V_c \cdot 10^{-4}$	$n_c \cdot 10^{-15}$ м.л.^{-1}
Исходный	100	1450	17,30	7,29	6,91	4,13
150	98,4	1350	16,12	5,78	5,52	5,45
175	97,7	1285	15,31	5,43	5,18	5,95
200	96,7	1250	14,94	5,00	4,76	6,02
225	93,3	1145	13,72	4,21	4,01	7,78
250	90,1	945	11,29	3,59	3,42	8,63
275	78,6	775	9,26	3,45	3,28	9,51
300	67,3	578	6,91	1,49	1,42	21,20
325	36,2	420	5,02	0,89	0,95	45,60

лученных данных, молекулярный вес участка цепи исходного ПРС, заключенного между узлами пространственной сетки, составляет величину порядка 73 000. При температурах старения до 200 — 225° величина M_c меняется незначительно. Однако при более высоких температурах вплоть до 325° густота сетки возрастает. Дальнейшее повышение температуры ведет к заметному увеличению скорости деструктивных процессов, что приводит к полному распаду сетчатого полимера уже при 350° .

Представленные в табл. 1 данные базируются на расчетах M_c , V_c и n_c , основанных на двух допущениях. Первое допущение, о котором было сказано выше, сводится к использованию величины параметра μ для ПС или для БСК. Второе допущение состоит в том, что сам параметр μ может принимать различные значения в процессе термостарения полимера, хотя в литературе и имеется указание [10] на то, что величина μ исходных и деструктированных образцов полимеров практически не меняется.

В связи с этим для проверки полученных результатов были проведены опыты по определению M_c в процессе термической деструкции ПРС на основе изучения эластических свойств полимерных сеток.

Основное уравнение, связывающее эластические характеристики полимерных сеток набухшего геля с числом поперечных связей, выражается зависимостью [5]:

$$f = A \left(RT \frac{V_e}{V} \right) (\lambda - \lambda^{-2}) \cdot V_2^{1/3}, \quad (6)$$

где f — сила, необходимая для изменения объема геля в λ раз; A — поперечное сечение геля; V и V_2 — соответственно объем набухшего и нена-

бухшего геля; V_e — число эффективных эластических элементов. Последнее можно связать с числом сшивок или величиной M_c . Тогда уравнение (6) примет вид:

$$f = A \left(RT \frac{\rho}{M_c} \right) \left(1 - \frac{2M_c}{M} \right)^{\lambda} (\lambda - \lambda^{-2}) V_2^{1/2}. \quad (7)$$

Значения всех величин кроме M_c легко могут быть получены из экспериментальных данных *.

Таблица 2

Значение M_c для ПРС после термодеструкции при 150°
в течение 4 час.

Объем сухого геля V_2 , $\text{см}^3 \cdot 10^4$	Сечение набухшего геля, A , $\text{см}^2 \cdot 10^2$	Сила, f , $\text{с} \cdot 10^4$	λ	$M_c \cdot 10^{-4}$
2,69	2,24	23	3	3,31
3,60	2,77	33	4	5,09
4,31	3,07	29	3	5,43
6,1	3,87	38	3,5	6,29
6,2	3,91	52	3	4,11
7,3	4,33	41	2,5	4,88
9,1	5,18	26	2	7,14
9,9	5,42	76	4	5,98
10,50	5,50	58	3,5	6,93
12,61	6,42	66	2,5	5,36

$$M_c \text{ среднее} = 5,44 \cdot 10^4$$

В табл. 2 приведен пример расчета молекулярного веса участка цепи, заключенного между узлами пространственной сетки для ПРС после тер-

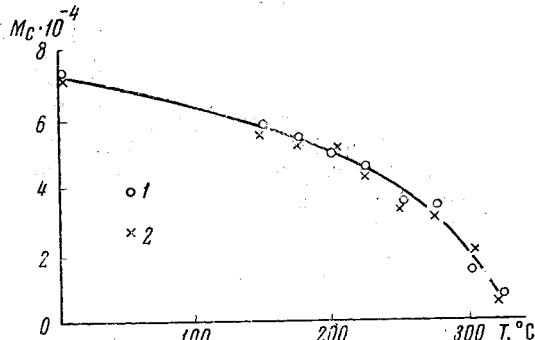


Рис. 3. Зависимость величины молекулярного веса участка цепи ПРС, заключенного между узлами пространственной сетки, от температуры деструкции:

1 — расчет по уравнениям (1) и (3); 2 — расчет по уравнению (7)

модеструкции при 150° в течение 4 час, по уравнению (7). Как видно из представленных данных, разброс значений максимально не превышает 35—40%, а в большинстве случаев не отклоняется более чем на 10% от средней величины. Аналогичные данные получены при расчете M_c для исходного ПРС, а также ПРС, подвергнутого деструкции при различных температурах. Средние значения M_c для этих температур, вычисленные

* Значение M в уравнении (7) равно $1 \cdot 10^6$, что соответствует молекулярному весу БСК перед привитой сополимеризацией.

по уравнению (7), представлены ниже.

Температура старения, °C	Исходный	150	175	200	225	250	275	300	325
$M_c \cdot 10^{-4}$	6,98	5,44	5,07	4,83	4,21	3,18	2,11	1,65	1,03

Найденные величины весьма близки значениям M_c , полученным на основе измерения степени набухания ПРС в бензole (табл. 1, рис. 3). Следовательно, сделанные нами допущения при расчете M_c по данным набухания ПРС в бензоле с использованием параметра μ для ПС и БСК, оказались правильными.

Таким образом, термостарение ПРС при повышенных температурах представляет собой одновременно протекающий процесс структурирования и деструкции. При температурах до 325° доминирует структурирование, а при более высоких — преобладает деструкция.

Выводы

1. Изучена термическая деструкция привитого сополимера (ПРС) стирола с бутадиенстирольным каучуком в интервале температур 150—350°.
2. Показано, что термостарение ПРС представляет собой одновременно протекающий процесс структурирования и деструкции, причем до 325° доминируют процессы структурирования.
3. Установлено, что концентрация поперечных связей при термостарении ПРС возрастает на порядок.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родэ, Ю. П. Новиченко, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., А9, 1086, 1967.
2. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 923, 1947.
3. A. J. Goldberg, W. P. Hohenstein, H. Mark, J. Polymer Sci., 2, 503, 1947.
4. В. В. Родэ, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 6, 994, 1964.
5. L. Valentine, J. Oil and Colour Chemists Assoc., 47, 971, 1964.
6. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
7. C. E. Bawn, R. F. Freeman, Trans. Faraday Soc., 46, 677, 1950.
8. C. E. Bawn, R. F. Freeman, Trans. Faraday Soc., 46, 862, 1950.
9. А. Г. Шварц, Коллоидн. ж., 19, 376, 1957.
10. И. В. Журавлева, В. В. Родэ, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 7, 1981, 1965.

STRUCTURAL CHANGES AT THERMAL AGING OF GRAFT-COPOLYMER OF STYRENE TO BUTADIENESTYRENE. RUBBER

V. V. Rode, Yu. P. Novichenko, S. R. Rafikov

Summary

At thermal aging of graft-copolymer of styrene to butadienestyrene rubber degradation and crosslinking processes are simultaneously occurred, the latter being predominant up to 325° C.