

УДК 678.(746+762):678—13:678.01 : 54

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА
СТИРОЛА С БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫМ КАУЧУКОМ

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

В последние годы большой интерес исследователей вызывают сополимеры стирола с бутадиенстирольным каучуком [1—3]. Этот сополимер обладает высокой удельной ударной вязкостью, эластичностью, влагостойкостью и рядом других ценных качеств [4, 5]. Однако под действием света, кислорода воздуха или ионизирующих излучений в нем происходят структурные изменения, приводящие к ухудшению свойств сополимера. Было показано [6], в частности, что при фотостарении в присутствии кислорода происходит окисление сополимера с появлением в его составе соединений типа ароматических альдегидов и кетонов. Одновременно отмечено понижение количества двойных связей, характерных для бутадиеновой части сополимера. Под влиянием ионизирующих излучений сополимер теряет способность переходить в вязкотекущее состояние в результате образования пространственной сетки высокой густоты [7].

Термическая деструкция сополимера стирола с бутадиенстирольным каучуком изучена весьма слабо. Недавно [8] появились некоторые указания на незначительное изменение ИК-спектров сополимера при термической деструкции при 200—250°. В связи с этим представляло интерес исследовать процессы, протекающие при термостарении, установить состав и соотношение получающихся продуктов и подойти к вопросу о механизме термодеструкции сополимера.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил полимер (ПБС), полученный прививкой стирола к бутадиенстирольному каучуку в присутствии 0,03 вес.% перекиси бензоила при постепенном 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 по методу Васильева [9]. Бромное число исходного полимера ПБС — 16,63, а ПРС — 92,66. ПС, хорошо растворимый в бензоле, толуоле и четыреххлористом углероде, не содержал непредельных соединений. Его средневязкостный молекулярный вес, рассчитанный по формуле $[\eta] = 3,7 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,62}$ [10], был равен 263 000. ПРС сильно набухал в бензоле (на 1450%), толуоле и в некоторых других растворителях, но не растворялся в них.

Термическую деструкцию проводили при 150—350° с интервалом 25—50° на установке, позволяющей вести работу в изотермических условиях в высоком вакууме с одновременным отбором проб для анализа на хроматографе [11]. Продолжительность опытов составляла 4 часа. Перед исследованием образцы сушили в вакууме при 70—80° в течение 20 час. Термостарению подвергали как ПБС, так и образцы ПС и ПРС, которые сушили в тех же условиях.

После проведения термодеструкции низкомолекулярные вещества отделяли от высокополимерного остатка. Газообразные продукты деструкции исследовали на хроматографе ХТ-2М и ХВ-4. В последнем случае H_2 и CO разделяли при 40° на колонке

длиной 100 см и диаметром 4 мм, заполненной молекулярными ситами 5 Å (газ-носитель — азот). Для разделения углеводородов и CO₂ использовали колонку длиной 200 см того же диаметра, заполненную силикагелем МС. Анализ вели при 30°, используя гелий в качестве газа-носителя.

Низкомолекулярные вещества и твердый остаток после нагревания исследовали методом тонкослойной хроматографии на пластинах и в колонке методом ИК-спектроскопии, а также различными химическими методами. Иодометрическим методом в ледяной уксусной кислоте по активному кислороду определяли содержание перекисных и гидроперекисных групп [12]. Жидкие продукты деструкции разделяли на хроматографе ХВ-1 при 100° с использованием колонки длиной 300 см и диаметром 4 мм, заполненной Хромосорбом-W с 15% Апиезона-L.

Результаты опытов и их обсуждение

При исследовании газообразных продуктов деструкции было найдено, что основным компонентом газовой смеси во всех случаях является CO (табл. 1). При температурах старения выше 300° отмечено также появление незначительных количеств водорода и этилена.

Таблица 1

Выход газообразных продуктов деструкции (вес. %)

Полимер	Температура деструкции, °C	Общие потери веса, %	Общее количество газообразных продуктов, %	CO	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₄ H ₈
ПРС	150	1,95	1,16	1,07	0,08	—	—	—
	200	2,58	1,17	1,08	0,09	—	—	—
	250	3,98	1,39	1,19	0,14	—	—	—
	275	6,36	1,79	1,49	0,29	0,01	—	—
	300	9,35	2,28	1,68	0,35	0,02	0,16	0,07
	325	19,20	4,08	2,66	0,71	0,04	0,48	0,19
	350	63,78	10,81	6,17	2,05	0,11	1,95	0,53
ПС	150	0,78	0,24	—	—	—	—	—
	200	1,15	0,26	—	—	—	—	—
	250	2,78	0,38	0,37	0,01	—	—	—
	275	3,67	0,40	0,38	0,02	—	—	—
	300	5,41	0,45	0,41	0,04	—	—	—
	325	9,21	0,56	0,49	0,06	0,01	—	—
	350	52,03	1,15	0,96	0,13	0,06	—	—
ПБС	150	1,05	0,39	0,38	0,01	—	—	—
	200	1,74	0,51	0,48	0,03	—	—	—
	250	3,41	0,74	0,69	0,06	—	—	—
	275	5,02	0,93	0,84	0,09	—	—	—
	300	7,18	1,13	0,98	0,15	—	—	—
	325	13,37	1,68	1,36	0,25	0,02	0,03	0,02
	350	56,81	6,79	4,29	0,92	0,08	0,31	0,19

Образование CO при старении сополимера связано, очевидно, с распадом кислородсодержащих фрагментов полимерной цепи. Последние образуются обычно [13] в процессе полимеризации за счет кислорода и кислородсодержащих примесей в исходных веществах или в результате поглощения кислорода воздуха полимером при его хранении. Выделение окислов углерода обусловлено также разложением перекисных и гидроперекисных групп при температурах до 150° (рис. 1) и распадом карбонильных и других кислородсодержащих групп при температурах выше 250°.

Появление при повышенных температурах в продуктах разложения ПБС водорода и этилена связано с более глубоким распадом вещества. Опыты по термодеструкции отдельно ПРС и ПС указывают на то, что основным источником образования этих газов является бутадиеновая часть сополимера (табл. 1). Термостарение ПРС при 300—350° приводит также к образованию небольших количеств бутилена.

При термостарении ПБС наряду с газообразными продуктами происходит образование низкомолекулярных веществ, фракционированием которых были получены в индивидуальном виде стирол, толуол, этилбензол, бутиловый и метиловый спирты. Кроме того, в небольшом количестве был выделен олигомерный остаток с молекулярным весом 290 и небольшое количество неидентифицированных продуктов, ИК-спектр которых показал наличие полос, характерных для двойных углерод-углеродных связей и гидроксильных групп. Результаты работы [14] позволяют считать, что олигомерный остаток состоит, преимущественно, из димера, тримера и тетрамера стирола.

Как видно из табл. 2, основным компонентом низкомолекулярных продуктов распада ПБС является стирол, который образуется в результате деполимеризации, главным образом, гомополимера. Однако анализ жидких продуктов, полученных при термодеструкции ПРС, показал, что в этом случае образование стирола происходит за счет деструкции полистирольных участков ПРС. Так же как и при деструкции ПБС, в случае старения ПРС были выделены толуол и этилбензол. Образование бутилового и метилового спиртов происходит, по-видимому, за счет распада полибутиадиеновой части сополимера, так как разложение ПРС приводит к выделению этих веществ в большем количестве, нежели при деструкции ПБС.

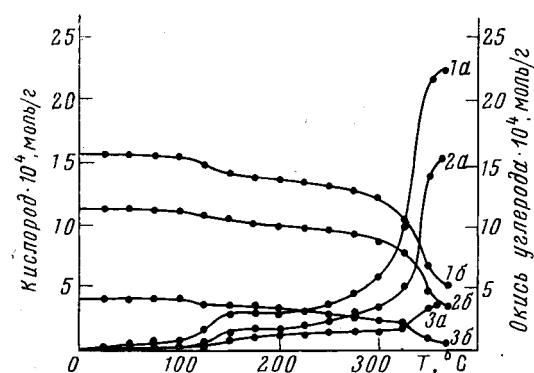


Рис. 1. Выделение окислов углерода (а) и изменение содержания кислорода (б) при термостарении:

1 — ПРС; 2 — ПБС; 3 — ПС

вого спиртов происходит, по-видимому, за счет распада полибутиадиеновой части сополимера, так как разложение ПРС приводит к выделению этих веществ в большем количестве, нежели при деструкции ПБС.

Таблица 2

Выход жидких продуктов деструкции (вес. %)

Полимер	Температура деструкции, °C	Общие потери веса, %	Общее количество жидких продуктов	Стирол	Толуол	Этилбензол	Бутиловый спирт	Метиловый спирт	Олигомерстирола	Неидентифицированные продукты
ПРС	150	1,95	0,80	0,46	--	--	--	--	--	0,34
	200	2,58	1,41	0,81	--	--	--	--	0,01	0,50
	250	3,98	2,59	1,42	--	0,03	0,02	0,02	0,02	1,11
	275	6,36	4,57	2,42	0,02	0,06	0,04	0,04	0,06	1,97
	300	9,35	7,07	3,57	0,05	0,04	0,11	0,09	0,13	3,08
	325	19,20	15,12	7,14	0,13	0,10	0,28	0,24	0,50	5,73
	350	63,78	52,97	22,91	0,75	0,70	1,05	0,90	2,55	24,12
ПС	150	0,78	0,54	0,53	-	--	--	--	0,01	--
	200	1,15	0,89	0,87	-	--	--	--	0,02	--
	250	2,78	2,40	2,24	0,03	0,02	--	--	0,11	--
	275	3,67	3,27	3,01	0,05	0,04	--	--	0,17	--
	300	5,41	4,96	4,38	0,10	0,09	--	--	0,31	0,08
	325	9,21	8,65	7,22	0,22	0,18	--	--	0,84	0,20
	350	52,03	50,88	39,20	1,35	1,26	--	--	7,02	2,05
ПБС	150	1,05	0,66	0,47	--	--	--	--	0,01	0,18
	200	1,74	1,23	0,86	--	--	--	--	0,02	0,35
	250	3,41	2,67	1,84	0,02	--	--	--	0,04	1,77
	275	5,02	4,09	2,77	0,05	0,03	0,01	--	0,07	1,17
	300	7,18	6,05	3,97	0,09	0,07	0,02	0,02	0,14	1,71
	325	13,37	11,69	7,18	0,19	0,16	0,05	0,04	0,61	3,47
	350	56,81	51,02	30,58	1,11	1,07	0,25	0,21	2,65	15,25

Высокомолекулярный остаток после разложения ПБС содержал как растворимую, так и нерастворимую части. Молекулярный вес растворимой в толуоле части мало зависел от температуры старения в пределах 250—275°. При более высокой температуре падение молекулярного веса весьма существенно (рис. 2). Полученные результаты хорошо согласуются с аналогичными данными о термостарении полистирола [15—18].

Для того чтобы более детально проследить изменение в нерастворимой части высокомолекулярного остатка, были проведены опыты по старению ПРС. При деструкции в интервале 150—250° потери веса ПРС незначи-

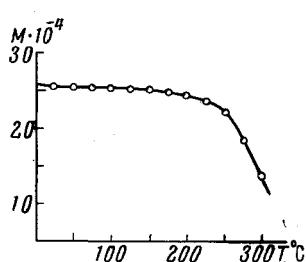


Рис. 2. Зависимость молекулярного веса растворимой части твердого остатка ПБС от температуры

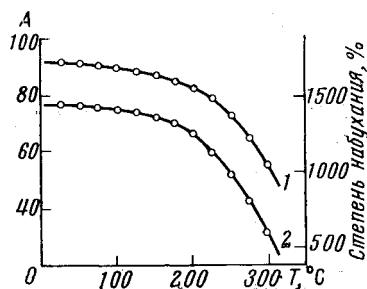


Рис. 3. Изменение содержания двойных связей (1) и степени набухания (2) ПРС в зависимости от температуры

А — Бромное число г/100 г полимера

тельны. Однако при этом происходят существенные химические изменения в ПРС. С ростом температуры наблюдается закономерное уменьшение количества двойных связей и степени набухания (рис. 3) с одновременным ростом числа поперечных связей. Эти изменения проявляются более интенсивно при повышении температуры до 275—350°, когда процесс структурирования сопровождается заметной деструкцией.

Таким образом, исследование термодеструкции полимера показало, что потеря веса привитого сополимера при всех температурах значительно выше, чем у гомополимера стирола. Такое явление связано прежде всего с наличием в привитом сополимере бутадиеновых фрагментов, легче подвергающихся деструкции. В то же время, очевидно, что более быстрое разрушение привитого сополимера связано также со значительным содержанием в нем перекисных и гидроперекисных и других кислородсодержащих групп, инициирующих цепной распад полимера.

Выводы

- Изучена термическая деструкция привитого сополимера стирола с бутадиенстирольным каучуком в интервале температур 150—350°.
- Потери веса привитого сополимера при всех температурах выше, чем у гомополимера стирола, что связано со значительным содержанием кислородсодержащих групп в сополимере, инициирующих цепной распад.
- Установлено, что старение привитого сополимера представляет собой одновременно протекающий процесс деструкции и структурирования.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

- J. C. Mogge, J. Polymer Sci., A2, 835, 1965.
- Э. И. Кириллова, Е. Н. Матвеева, Л. Д. Завитая, Ю. А. Глаголова, К. А. Лейтман, Г. П. Фраткина, Пласт. массы, 1966, № 2, 43.
- П. Я. Иваненко, В. В. Лапшин, М. С. Акутина, Пласт. массы, 1965, № 6, 31.

4. R. R. Dunham, I. Vandenbergh, I. W. Faber, W. F. Fowler, J. Appl. Polym. Sci., 7, 143, 1963.
 5. D. A. Davies, I. W. Schmitz, R. S. Hagon, R. O. Carhart, SPE Journ., 17, 260, 1961.
 6. Г. П. Фраткина, Э. П. Кириллова, Ю. А. Глаголева, К. А. Лейтман, Пласт. массы, 1965, № 9, 55.
 7. Г. А. Блох, В. А. Журко, А. М. Вязанкин, М. А. Васьковская, А. П. Мешевич, Ф. В. Бронштейн, Э. В. Ципенюк, Высокомолек. соед., 5, 605, 1963.
 8. Н. В. Галенко, В. Д. Дремин, А. П. Андреев, Пласт. массы, 1966, № 3, 15.
 9. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 923, 1947.
 10. A. J. Goldberg, W. P. Nohenstein, H. Mark, J. Polymer Sci., 2, 503, 1947.
 11. В. В. Роде, И. В. Журавлева, С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., 6, 994, 1964.
 12. C. H. Lea, J. Soc. Chem. Ind., 65, 286, 1946.
 13. B. L. Achhammer, M. L. Reineg, L. A. Wall, F. W. Reinhart, J. Polymer Sci., 8, 555, 1952.
 14. H. Staudinger, Ber., 62, 441, 1929.
 15. H. Staudinger, Ber., 59, 3019, 1926.
 16. H. H. Jellinek, J. Polymer Sci., 3, 850, 1948.
 17. E. Atherton, J. Polymer Sci., 5, 378, 1950.
 18. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 13, 185, 1954.
-

THERMAL DEGRADATION OF GRAFT-COPOLYMER OF STYRENE WITH BUTADIENE-STYRENE RUBBER

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

Summary

Thermal degradation of copolymer of styrene with butadiene-styrene copolymer has been studied in temperature interval 150—350° C. The weight loss of the graft-copolymer at all temperatures is higher than that of styrene homopolymer due to presence of some oxygencontaining groups in the copolymer initiating chain process. Aging of the graft-copolymer is simultaneous reaction of degradation and scission.