

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 10

УДК 66.095.26:678.(742+744+746)-13:678.01:53

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СТИРОЛА, БУТИЛКАУЧУКА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Ф. В. Мамедов, А. М. Шахмалиев, Г. С. Колесников

С целью улучшения физико-механических свойств полистирольных пластиков их модифицируют натуральным [1, 2] и различными синтетическими каучуками [3], используя процессы блок- и привитой сополимеризации.

Ранее двумя из нас и Рустамовым были изложены результаты привитой сополимеризации стирола и бутилкаучука блочным и сусペンзионным методами [4, 5].

Целью настоящего исследования являлась прививка к бутилкаучуку сополимера стирола с метилметакрилатом (ММА) сусペンзионным методом. Как было показано [6], сусペンзионный метод синтеза привитых сополимеров дает возможность получить привитые сополимеры, не содержащие свободных мономерных продуктов.

Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу емкостью 1,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, при работающей мешалке помещают 50 мл воды и поливиниловый спирт (3 вес.% от стирола) и готовят раствор при 60–70°. После этого в колбу вносят раствор 5 г бутилкаучука (мол. вес. 60 000) в 80 г свежеперегнанного стирола, в котором растворена перекись бензоила в количестве 1 вес.% от исходных мономеров, а затем по каплям при 70–75° в течение 15 мин. вводят 15 г MMA, очищенного от ингибитора. Соотношение водной и органической фаз составляет 5 : 1 (по объему). После введения MMA температуру реакционной смеси поднимают до 85° и реакцию продолжают при перемешивании до тех пор, пока из водной фазы не выделяются гранулы привитого сополимера, которые оседают на дно колбы. Этот процесс длится 5–6 час. Полученный продукт промывают теплой дистиллированной водой до тех пор, пока испарение промывной жидкости на часовом стекле не перестанет давать остатка, и сушат сначала на воздухе, а затем в вакууме при 60–70° и остаточном давлении 1 мм до постоянного веса.

Результаты и их обсуждение

Для получения тройного сополимера прививкой к макромолекуле бутилкаучука сополимера стирола с MMA были приготовлены растворы бутилкаучука различной концентрации (5; 7; 8,5 и 10 вес.%) в стироле. В ходе работы в реакционную смесь добавляли мономерный MMA, как указано в экспериментальной части.

В ходе предварительных исследований нами было установлено, что при добавлении всего количества MMA к раствору бутилкаучука в стироле происходит осаждение бутилкаучука и образуется гетерогенная система. Поэтому MMA необходимо вводить в реакционную смесь постепенно, по мере его расходования на образование сополимера и в количестве, недостаточном для осаждения бутилкаучука из раствора. Выход продукта реакции составляет 98–99% (от исходной смеси реагирующих веществ). Размер образующихся гранул зависит от интенсивности перемешивания и

от концентрации бутилкаучука и инициатора. С увеличением концентрации бутилкаучука и инициатора (при прочих равных условиях) размеры гранул увеличиваются.

Продукт реакции экстрагировали бензином марки «галоша». Для экстракта и экстрагированного продукта были сняты ИК-спектры, причем частоты, обнаруженные в спектрах поглощения, оказались идентичными. Основываясь на данных элементарного анализа (табл. 1) и результатах

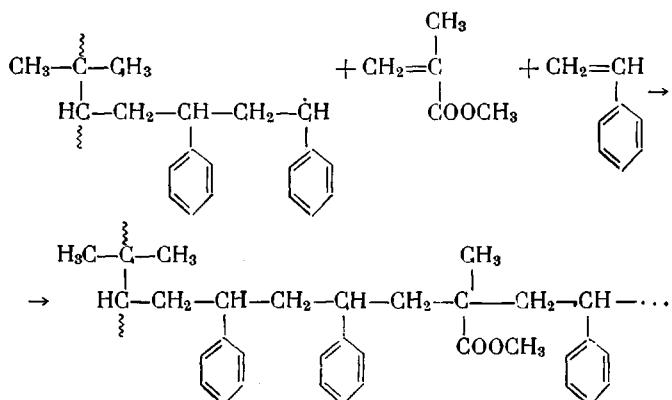
Таблица 1
Элементарный состав продуктов реакции

Полимер	C, %	H, %
Исходный бутилкаучук	85,07; 84,62	14,1; 14,23
Тройной сополимер стирол — бутилкаучук — ММА (сuspensionnyy)	83,07; 83,16	8,39; 8,36
Фракция, экстрагируемая из тройного сополимера	83,37; 83,09	10,2; 10,2
Фракция, не экстрагируемая из тройного сополимера	83,37; 83,03	9,09; 9,01

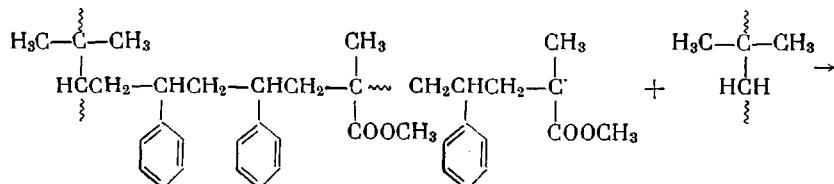
ИК-спектроскопии экстракта и экстрагированного продукта, мы полагаем, что в результате реакции образуется привитый сополимер, в котором к бутилкаучуку привиты боковые ветви сополимера стирола с ММА.

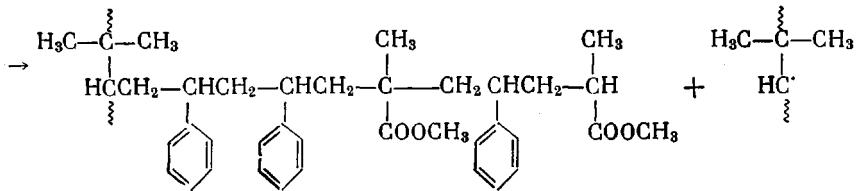
Было найдено, что бензином марки «галоша» экстрагируется более низкомолекулярная фракция синтезированного сополимера. Разница между молекулярными весами экстракта и осадка после экстракции составляла $\sim 50 \cdot 10^3$.

Основываясь на вышеуказанных данных, можно предположить следующий механизм образования привитого сополимера (изопреновыми звеньями, содержание которых в бутилкаучуке составляет около 1,5 мол.%, можно, по-видимому, пренебречь):



Рост боковой цепи продолжается в результате сополимеризации стирола и ММА до тех пор, пока не произойдет передача цепи через макромолекулу бутилкаучука, например:





Отсутствие в продуктах привитой сополимеризации трехмерных полимеров свидетельствует о том, что прекращение роста боковых ветвей происходит не в результате рекомбинации растущих радикалов боковых ветвей (что привело бы к образованию поперечных полимерных «сшивок» между макромолекулами бутилкаучука), а в результате передачи кинетической цепи через молекулы бутилкаучука, аналогично наблюдавшемуся ранее [4]. Образовавшийся макрорадикал бутилкаучука инициирует полимеризацию, в результате чего образуется новая боковая ветвь.

Молекулярный вес продуктов синтеза определяли вискозиметрическим методом с использованием уравнения $[\eta] = 4,17 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,60}$ [7] (растворитель — бензол, 20°), предложенного для определения молекулярного веса полистирола. Ниже приведена зависимость молекулярного веса привитого сополимера от концентрации бутилкаучука (количество инициатора — 1 вес.% от суммы мономеров) и инициатора (количество бутилкаучука — 5 вес.% от суммы мономеров).

Исходная концентрация бутилкаучука в стироле, вес. %	5	7	8,5	10
Мол. вес привитого сополимера $M \cdot 10^{-3}$	193	183	164	161
Исходная концентрация перекиси бензоила в стироле, вес. %	0,5	1,0	1,5	2,0
Мол. вес привитого сополимера $M \cdot 10^{-3}$	346	193	146	128

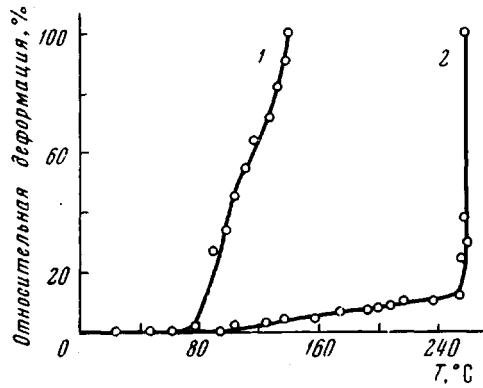
Как видно, с увеличением содержания бутилкаучука в исходной смеси и концентрации инициатора средний молекулярный вес образующихся сополимеров уменьшается.

Таблица 2

Прочность при растяжении (σ) пленок тройного сополимера с различным содержанием бутилкаучука

Содержание бутилкаучука, вес. %	$\sigma^*, \text{kG}/\text{cm}^2$	Относительное удлинение, $E^*, \%$	Содержание бутилкаучука, вес. %	$\sigma^*, \text{kG}/\text{cm}^2$	Относительное удлинение, $E^*, \%$
5	166—203	20—41	8,5	139—163	17—31
	184	29		146	22
7	140—169	22—35	10	142—155	17—27
	150	28		147	23

* Числитель — минимальная и максимальная величины, знаменатель — средняя величина.



Термомеханические свойства привитых сополимеров. Концентрация бутилкаучука (вес. %): 1 — 5, 2 — 10

ся продуктов падает. Понижение молекулярного веса объясняется образованием большего количества макрорадикалов в этих случаях.

Температура размягчения, найденная из термомеханической кривой (рисунок), в случае привитого сополимера, полученного полимеризацией смеси исходных продуктов, содержащей 5% бутилкаучука, равна 76°, а содержащей 10% — 104°. Хорошая растворимость продукта реакции в органических растворителях и термомеханические кривые (рисунок, кривые 1 и 2) указывают на отсутствие трехмерных структур в получаемых продуктах.

Из растворимых привитых сополимеров, полученных нами, были приготовлены пленки поливом из раствора, результаты испытания которых приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, содержание бутилкаучука в сополимере от 5 до 10% мало влияет на физико-механические свойства привитых сополимеров.

Выводы

Получен привитый сополимер на основе трехкомпонентной системы бутилкаучук — стирол — метилметакрилат. Установлено, что исходный бутилкаучук целиком участвует в образовании привитого сополимера. Изучены свойства полученных продуктов.

Азербайджанский институт нефти и химии
им. М. Азизбекова

Поступила в редакцию
18 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Mori, R. Minoura, M. Imoto, Makromolek. Chem., 25, 1, 1957.
2. Y. Minoura, Y. Mori, M. Imoto, Makromolek. Chem., 24, 205, 1957.
3. I. Blanchette, L. Nielsen, J. Polymer Sci., 20, 317, 1956.
4. Г. С. Колесников, А. Г. Рустамов, Ф. В. Мамедов, Высокомолек. соед., Б10, 66, 1968.
5. Г. С. Колесников, Ф. В. Мамедов, А. Г. Рустамов, Пласт. массы, 1967, № 6, 4.
6. Н. П. Кочеров, Н. П. Федоренко, Н. М. Маркосов, Пласт. массы, 1965, № 4, 1.
7. D. C. Pepper. Proc. Roy. Dublin Soc., 25, 239, 1951.

SYNTHESIS OF GRAFT-COPOLYMERS BASED ON STYRENE, BUTYL RUBBER AND METHYLMETHACRYLATE

F. V. Mamedov, A. M. Shakhmaliev, H. S. Kolesnikov

Summary

Graft-copolymer on the basis of the tricomponent system (butyl rubber-styrene-methylmethacrylate) has been prepared. All the butyl rubber participates in the grafting. Behavior of the synthesized products has been studied.