

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ АБС-ПЛАСТИКОВ

*Э. И. Кириллова, Г. П. Фраткина*

Сополимеры стирола, акрилонитрила (АН) и полибутадиена (ПБ), получившие название АБС-пластиков, занимают одно из ведущих мест среди конструкционных пластмасс технического назначения [1]. Однако, обладая высокой прочностью, износостойкостью, коррозийной стойкостью, красивым внешним видом, АБС-пластики под воздействием тепла, УФ-света и других факторов быстро теряют эти свойства: желтеют, становятся хрупкими [2, 3]. Цель данной работы — исследование термоокислительной деструкции АБС-пластиков и установление причин, вызывающих эту деструкцию.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран выпускаемый отечественной промышленностью АБС-пластик марки СТАН, представляющий собой сополимер стирола,  $\alpha$ -метилстирола, АН и ПБ (АБС).

Образцы в виде тонких пленок толщиной 30–40 мкм подвергали действию высоких температур (60–180°) в атмосфере воздуха. Методом ИК-спектроскопии в окисленных пленках изучали кинетику роста количества групп  $C=O$  и  $OH$ , а также уменьшение содержания связей  $C=C$  в молекулах ПБ. Как было показано ранее [4], эти изменения являются основными при окислении подобных сополимеров. ИК-спектры получали на дифрактометре Н-800 фирмы «Hilger» с призмой  $NaCl$ . Степень окисления образцов оценивали по отношению оптических плотностей  $D$  характеристических полос поглощения, интенсивность которых изменяется в процессе старения, к  $D$  полосы поглощения полистирола (ПС)  $1875\text{ cm}^{-1}$ , интенсивность которой оставалась неизмененной, что позволяло исключить влияние толщины пленки. Пленки прогревали на пластинах из  $NaCl$ .

Одновременно с изменениями ИК-спектров поглощения на стандартных брусках ( $6 \times 55 \times 4$  мм) изучали изменение ударной вязкости по Шарпи при 60, 80 и 100°. Определение ударной вязкости проводили согласно ГОСТ 4647-69.

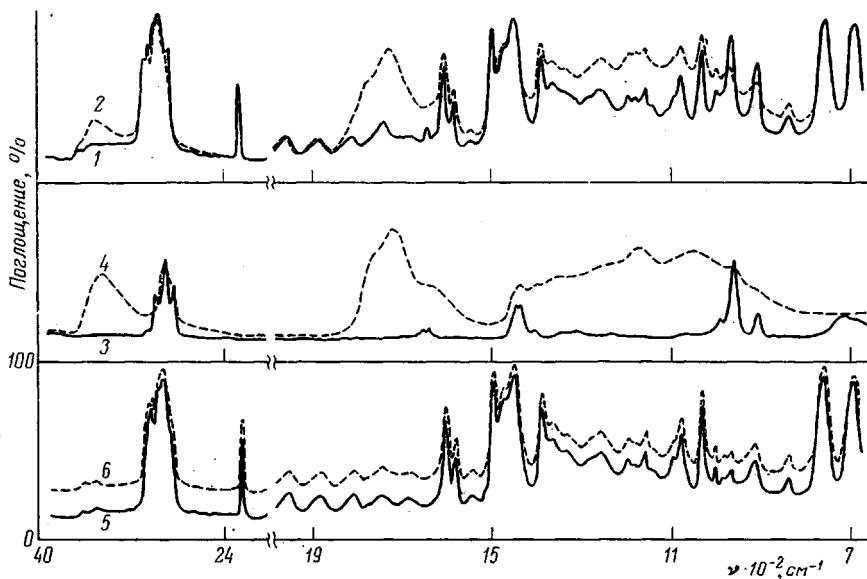


Рис. 1. ИК-спектры исходных (1, 3, 5) и прогретых при 160° в течение 5 час. образцов АБС (2); ПБ марки «интен» (4) и растворимой части АБС (6)

## Результаты и их обсуждение

АБС-пластики \* являются гетерогенными системами, состоящими из эластомерной фазы (нерасторимая гель-фракция) и растворимой пластической фазы. Изученные образцы на 80 % состояли из растворимой фракции, представляющей собой сополимер стирола,  $\alpha$ -метилстирола и АН; 20 % от веса образца составляла нерастворимая эластомерная фракция, основой которой являлся ПБ. С целью выяснения механизма термоокислительной деструкции старению подвергали не только исходные образцы АБС-пластиков, но также растворимую фракцию, выделенную из них, и чистый бутадиеновый каучук. Из рис. 1 видно, что термостарение сопровождается образованием гидроксильных ( $\sim 3450 \text{ см}^{-1}$ ) и карбонильных ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) групп и уменьшением содержания связей  $\text{C}=\text{C}$  в молекулах каучука (полоса поглощения  $967 \text{ см}^{-1}$ , характерная для деформационных колебаний  $\text{CH}$  в 1,4-транс-конфигурации ПБ и  $910 \text{ см}^{-1}$ , характерная для колебаний  $\text{CH}$  в винильных группах).

Из ИК-спектров бутадиенового каучука (рис. 1) следует, что его термостарение также сопровождается появлением поглощения в области колебаний гидроксильных и карбонильных групп, уменьшением интенсивности полос поглощения  $967$  и  $910 \text{ см}^{-1}$ . Изменения в области  $2800$ — $3000 \text{ см}^{-1}$  связаны с уменьшением интенсивности полос поглощения, характерных для валентных колебаний  $\text{CH}$  при двойной связи и частично групп  $\text{CH}_2$ .

Рассмотрение ИК-спектра растворимой части образца АБС (рис. 1) показывает, что химических изменений при его термостарении не происходит. Видно также, что растворимая часть не содержит ПБ (отсутствует поглощение при  $967 \text{ см}^{-1}$ , поглощение при  $910 \text{ см}^{-1}$  принадлежит ПС). Это указывает на то, что весь каучук, введенный при полимеризации, содержится в привитой нерастворимой фракции АБС и определяет процесс старения продукта. В самом деле, строение полосы карбонильного поглощения с максимумом при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , которая является сложной и свидетельствует об образовании целого ряда кислородсодержащих соединений, практически одинаково для окисленного образца АБС и бутадиенового каучука. Окисление цепей ПБ происходит в основном за счет разрыва двойных связей, что также видно из рис. 1. Поглощение в области  $1000$ — $1300 \text{ см}^{-1}$ , возникающее при окислении каучука, связано с колебаниями связей  $\text{C}-\text{O}$  в эфирах, кислотах и спиртах. В спектре окисленного образца АБС эту область поглощения трудно заметить из-за наложения полос поглощения ПС.

Длительный нагрев образца АБС при  $60$ — $100^\circ$  приводит к падению ударной вязкости, причем это падение происходит сразу без какого-либо индукционного периода. Повышение температуры приводит к увеличению скорости изменения ударной вязкости. Так, при  $60^\circ$  ударная вязкость падает на 50 % через  $750$ — $1500$  час. (для различных партий образцов АБС), при  $80^\circ$  — через  $250$ — $500$  час., а при  $100^\circ$  — через  $100$ — $200$  час. (рис. 2).

Анализ ИК-спектров показывает, что окисление образцов начинается уже при  $60^\circ$ . Уменьшение содержания связей  $\text{C}=\text{C}$  происходит без индук-

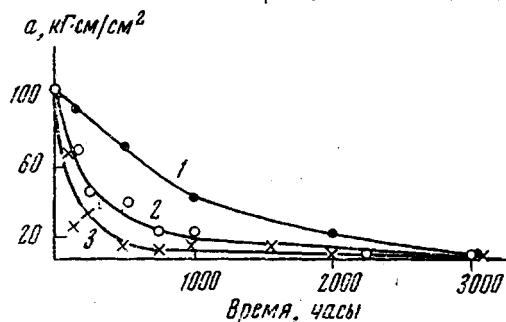


Рис. 2. Изменение ударной вязкости  $a$  образцов в АБС, в процессе термостарения при  $60$  (1),  $80$  (2) и  $100^\circ$  (3)

\* Образцы АБС-пластиков были любезно предоставлены Л. Ф. Докукиной. Фракционирование образцов проведено под руководством В. А. Баландиной и Н. И. Малкиной.

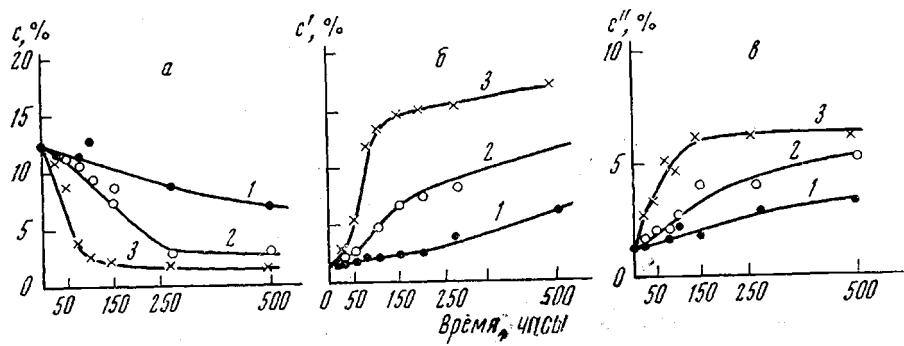


Рис. 3

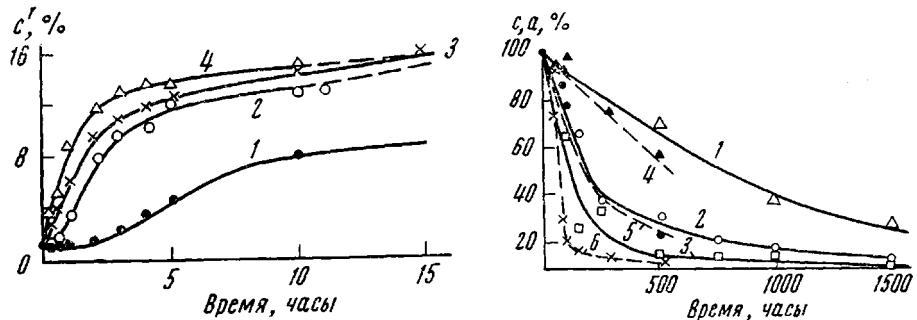


Рис. 4

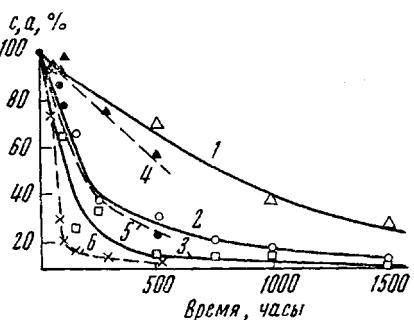


Рис. 5

Рис. 3. Зависимости изменения концентрации группы:  
а— $C=C$  ( $c$ ), б— $C=O$  ( $c'$ ), в— $OH$  ( $c''$ ) в процессе термостарения образцов АБС при 60 (1), 80 (2) и 100° (3)  
Здесь и на рис. 5 и 6, б концентрация выражена в относительных единицах (а не в процентах)

Рис. 4. Зависимости  $c'$  в процессе термостарения образцов АБС при 120 (1), 140 (2), 160 (3) и 180° (4)  
По оси абсцисс вместо 0, 50 следует читать 50, 100

Рис. 5. Изменение  $a$  (1—3) и  $c$  (4—6) в процессе термостарения образцов АБС при 60 (1, 4), 80 (2, 5) и 100° (3, 6)

Рис. 6. Зависимость  $a$  от  $c$  (а) и  $c$  от  $c'$  (б) в процессе термостарения образцов АБС при 60 (1); 80 (2); 100 (3); 160 (4); 180° (5)

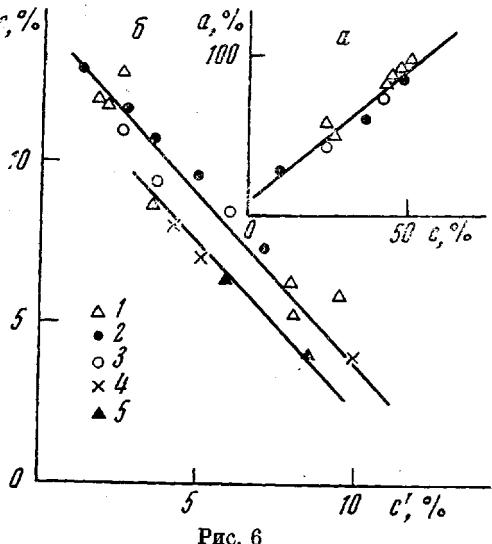


Рис. 6

ционного периода даже при такой низкой температуре, как 60° (рис. 3, а). Образование кислородсодержащих групп ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $3450\text{ cm}^{-1}$ ) начинается после небольшого индукционного периода, равного  $\sim 25$  час. при 60°, и отсутствующего при более высоких температурах (рис. 3, б, в и 4). Видно, что в начальный период окисления, продолжительность которого зависит от температуры эксперимента, происходит резкое накопление групп  $C=O$ , после чего скорость их образования уменьшается, при этом зависимости, полученные при 140, 160 и 180°, стремятся к одному и тому же пределу. Отсюда можно предположить, что окислению подвергается в основном поверхностный слой сополимера.

Анализ экспериментальных данных позволяет также сделать вывод о

том, что в начальной стадии окисления изменение содержания связей C=C является ответственным за изменение ударной вязкости и появление групп C=O. В первые часы старения (при 60—80° до 250 час.; при 100° до 50 час.) изменение концентрации связей C=C и ударной вязкости происходит с одинаковой скоростью; в последующие часы изменение концентрации связей C=C происходит значительно быстрее (рис. 5 и 6, а). Изменение концентрации связей C=C пропорционально накоплению групп C=O, причем прямолинейная зависимость сохраняется в интервале температур 60—100 и 160—180° (рис. 6, б), что указывает на изменение механизма деструкции при переходе от 100° к более высокой температуре. По-видимому, при низких температурах в основном происходит накопление алкилперекисей или гидроперекисей; при температурах 100° и выше наблюдается распад этих соединений с образованием свободных радикалов, что ведет кному увеличению скорости окисления.

Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
17 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

- Л. Ф. Докукина, Е. И. Егорова, Е. Н. Еремина, К. А. Сивогракова, Н. Ф. Усманова, А. В. Голубева, Ю. В. Никитин, А. В. Брысковская, К. Ф. Шафир, Пласт. массы, 1971, № 1, 7.
- J. Shimada, K. Kabuki, J. Appl. Polymer Sci., 12, 671, 1968.
- Т. Хираи, Japan Plast., 20, 1, 1969.
- Г. П. Фраткина, Э. И. Кириллова, Высокомолек. соед., A12, 2199, 1970.

УДК 541.64:547.468

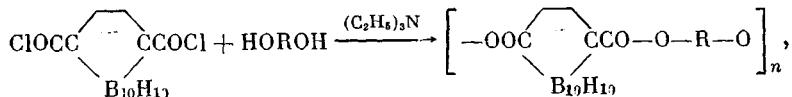
#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ *n*-КАРБОРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Л. Г. Комарова,  
С. В. Парашин*

Замена *m*-карборанового ядра в цепях карборансодержащих полимеров на *n*-карборановое приводит к существенному изменению свойств этих полимеров. В частности, ухудшается растворимость, повышается температура размягчения, изменяется термическая устойчивость полимеров [1—3].

Ранее нами были описаны полиэфиры, содержащие в основной цепи *m*-карборановые фрагменты [4]. Нам представлялось интересным синтезировать полиэфиры, содержащие *n*-карборановые ядра, и сравнить их свойства со свойствами соответствующих *m*-карборансодержащих полимеров.

Такие полимеры были синтезированы методом неравновесной акцепторно-катализитической полиэтерификации в растворе в тетрагидрофуране или в дихлорэтане из дихлорангидрида *n*-карборандикарбоновой кислоты и различных бисфенолов и гликолей аналогично синтезу *m*-карборансодержащих полиэфиров по следующей схеме:



где

