

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Саламатина, А. К. Бонецкая, М. А. Кравченко, С. М. Скуратов, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 176, 1117, 1967.
2. J. E. Waltz, Taylor, Annal. Chem., 19, 448, 1947.
3. Г. М. Чиль-Геворгян, А. К. Бонецкая, С. М. Скуратов, Ж. физ. химии, 39, 1794, 1965.
4. N. Ogata, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 813, 1959.
5. N. Ogata, Makromolek. Chem., 30, 212, 1959.

УДК 541.64 : 542.952

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭМУЛЬСИЙ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИБУТАДИЕНА В ПРОЦЕССЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МАССЕ

Б. Т. Лапан, Н. А. Носкова, В. Д. Енальев,
Р. И. Степаненко, И. С. Попов

Два раствора несовместимых гомополимеров в общем растворителе образуют полимерные эмульсии типа «масло в масле» (ПММЭ) [1–3], в которых обе фазы неполярны. В качестве стабилизаторов ПММЭ применяют блок- и привитые сополимеры [4–6].

Обычные эмульсии типа масло — вода — вода приготавливают диспергированием смеси полярной и неполярной жидкости и эмульгатора. ПММЭ могут быть приготовлены либо диспергированием двух растворов несовместимых полимеров с эмульгатором, либо образуются в процессе привитой сополимеризации раствора полимера в другом мономере [1].

Последний метод интересен тем, что образование привитого сополимера-эмulsionатора происходит посредством передачи цепи в растворенном полимере во время полимеризации. Образовавшаяся в результате реакции передачи цепи макромолекула привитого сополимера должна содержать отдельные сегменты, идентичные гомополимерам в обеих фазах ПММЭ.

Таким образом, каждая ветвь привитого сополимера должна совмещаться с раствором соответствующего гомополимера и выталкиваться другой фазой. Это позволяет привитому сополимеру концентрироваться на границе раздела фаз, обеспечивая устойчивость ПММЭ.

Образование ПММЭ имеет место, например, в процессе получения ударопрочного полистирола (ПС) и пластиков типа ABS [6].

Цель настоящей работы — изучение изменений свойств полимерных эмульсий растворов ПС и полибутадиенового каучука (ПБД) в процессе привитой сополимеризации в массе.

Экспериментальная часть

Исследовали зависимость оптической плотности, вязкости и устойчивости полимерных эмульсий растворов ПС и ПБД в стироле от глубины полимеризации *P*. ПБД марки «Интен-55 НФА» получали катализитической полимеризацией в отсутствии алкиллития. Полимерные цепи содержали 36 и 56 % *цис*- и *транс*-единиц соответственно. В качестве инициатора привитой сополимеризации применяли перекись бензоила (ПБ).

Для регулирования длины цепи использовали *n*-лаурилмеркаптан (ЛМ) с содержанием серы 14,4%, димер *α*-метилстиrolа с индексом числом 60–70. Рецептура исходной полимерной эмульсии, вес.%: стирол 94,96, ПБ 0,02, ПБД 5, регулятор 0–0,04. Полимеризацию вели при $95 \pm 0,05^\circ$ в атмосфере азота. Пробы реакционной массы отбирали через каждые 30 мин. Измерения оптической плотности проводили на приборе фотоэлектрокалориметра ФЭК марки «Zal». Вязкость измеряли вискозиметром типа ВК системы Пинкевича с диаметром капилляра 2,62.

Тип полимерной эмульсии определяли под микроскопом БМИ-11 с фазово-контрастной насадкой ФК-4.

Для определения степени устойчивости ПММЭ использовали метод изучения зависимости оптической плотности эмульсии от времени расслаивания. Поскольку ПММЭ, как и обычные эмульсии, термодинамически неустойчивые системы, их оптическая плотность в процессе расслоения падала до определенного значения, а затем оставалась практически постоянной, что и соответствовало окончанию расслоения эмульсий. Время, соответствовавшее достижению практически постоянного значения оптической плотности системы τ_p , принимали за меру устойчивости ПММЭ. Таким способом были получены кривые зависимости устойчивости полимерных эмульсий растворов ПС и ПБД в общем растворителе (стироле) от глубины полимеризации.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, устойчивость эмульсии растворов ПБД и ПС в процессе привитой сополимеризации меняется скачкообразно. Первоначальная реакционная система представляет собой прозрачную однородную систему — раствор ПБД.

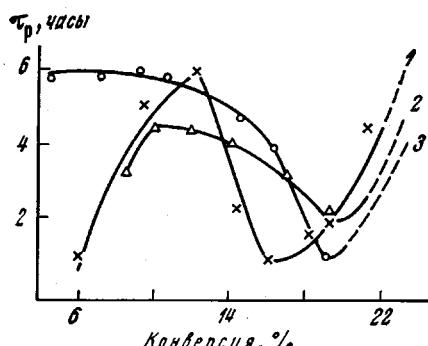


Рис. 1. Зависимость устойчивости ПММЭ в процессе привитой сополимеризации, протекающей в присутствии α -метилстирола (1), без регулятора роста цепи (2) и в присутствии ЛМ (3)

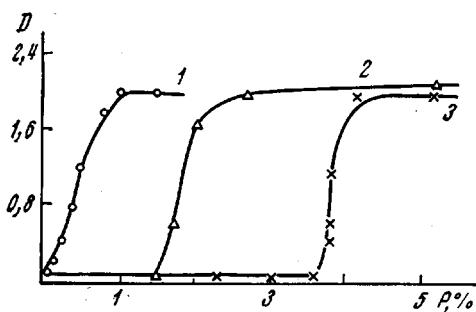


Рис. 2. Изменение оптической плотности реакционной системы от глубины полимеризации P для модельной эмульсии (1) и в присутствии ЛМ (2) и α -метилстирола (3)

По мере накопления ПС и увеличения его молекулярного веса совместимость с каучуковой фазой уменьшается, и наступает момент, когда раствор ПС в стироле выделяется в отдельную фазу. Эти два несовместимых раствора полимеров образуют эмульсию ПС в ПБД, устойчивость которой по мере накопления ПС в системе будет возрастать. При достижении 10–15% суммарного содержания полимеров (5% ПБД и 5–10% ПС) происходит обращение фаз, в период протекания которого наблюдается резкое падение устойчивости ПММЭ. После завершения обращения фаз система представляет собой полимерную эмульсию типа «каучука в ПС», и устойчивость системы вновь увеличивается. Образовавшийся привитой сополимер будет способствовать устойчивости этой эмульсии.

Поскольку известно, что на совместимость полимеров, а следовательно, и на устойчивость ПММЭ влияет молекулярный вес полимеров [7], была изучена устойчивость ПММЭ в процессе привитой сополимеризации, протекающей в присутствии регуляторов роста цепи (рис. 1, кривые 2, 3).

Замечено, что регуляторы роста цепи не влияют на общую закономерность изменения устойчивости ПММЭ в процессе привитой сополимеризации. Однако в присутствии регулятора, особенно димера α -метилстирола, наблюдается сдвиг точки инверсии фаз к более высоким степеням конверсии стирола, так как образовавшиеся макромолекулы имеют в этом случае более низкий молекулярный вес.

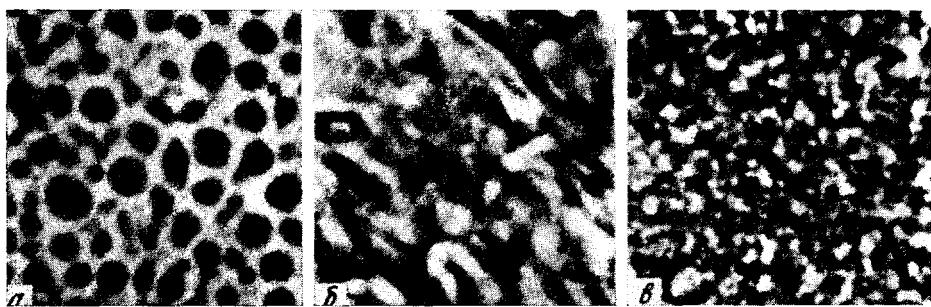


Рис. 3. Микроструктура ПММЭ, полученной в процессе привитой сополимеризации:
а — до инверсии фаз; б — обращение фаз; в — послеинверсионный период

Аналогичная зависимость наблюдается и в случае изучения изменения оптической плотности реакционной системы от глубины полимеризации (рис. 2). Пока система однофазна (прозрачна) значения ее оптической плотности невелики, но при определенной степени конверсии стирола в ПС наблюдается резкий скачок оптической плотности, что соответствует моменту образования второй фазы, т. е. возникновению ПММЭ. В присутствии различных регуляторов роста цепи точка, соответствующая расслоению полимеризационной смеси на фазы, сдвигается в область более высоких конверсий стирола в той же последовательности, что и момент начала обращения фаз.

Как видно из рис. 3, в процессе привитой сополимеризации образуются оба типа эмульсий (ПС в ПБД и ПЕД в ПС). При переходе одного типа эмульсий в другой, т. е. непосредственно перед обращением, частицы дискретной фазы укрупняются и в момент обращения образуют множественную эмульсию (рис. 3, б). После инверсии каучуковая фаза становится дискретной, а полистирольная — непрерывной. Следует отметить, что такие превращения наблюдаются лишь в случае применения механического перемешивания полимеризационной системы [8]. Замечено, что механическое перемешивание уменьшает продолжительность протекания инверсии фаз. При полимеризации в массе без диспергирующего перемешивания ПММЭ затвердевает в том состоянии, которое наблюдается в точке инверсии фаз. Как установлено [9], вязкость является одной из характеристик ПММЭ и удобна также для определения точки инверсии фаз.

Поэтому было изучено изменение вязкости полимерной эмульсии ПБД и ПС в стироле в процессе привитой сополимеризации с момента ее образования, т. е. помутнения системы. Данные рис. 4 показывают, что по мере роста конверсии стирола вязкость эмульсии увеличивается до момента начала инверсии. В течение обращения фаз вязкость ПММЭ заметно уменьшается. Минимальное значение вязкости реакционной системы соответствует концу обращения фаз независимо от степени превращения стирола в ПС.

После формирования второго типа эмульсии (ПБД в ПС) вязкость системы начинает резко увеличиваться. Это можно объяснить следующим образом. Вязкость ПММЭ обусловливается в основном вязкостью непрерывной фазы. Вязкость же фазы ПС намного ниже каучуковой (рис. 5). В период инверсии фаз происходит замена непрерывной каучуковой фазы на полистирольную. А так как вязкость фазы ПС меньше вязкости ПБД, то и общая вязкость системы будет снижаться. Резкий рост вязкости после обращения фаз обусловлен дальнейшим накоплением ПС. В процессе полимеризации объем каучуковой фазы постепенно уменьшается, а концентрация ПБД в ней соответственно возрастает, что приводит к увеличению вязкости каучуковой фазы, и отношение объемов фаз достигает практически постоянной величины [10].

Рис. 4. Зависимость вязкости ПММЭ от глубины привитой сополимеризации в отсутствие регулятора (1) и в присутствии 0,02 (2) и 0,04% ЛМ (3)

Рис. 5. Изменение вязкости растворов ПС (1–3) и ПБД (4–6) от их концентрации при 20° (1, 4), 60° (2, 5) и 80° (3, 6)

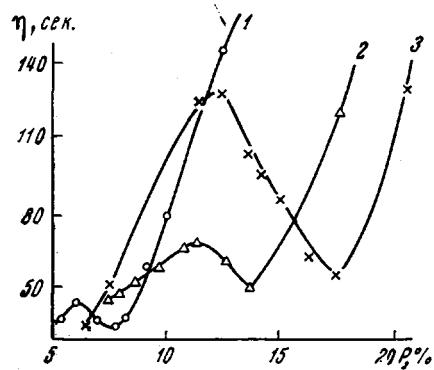


Рис. 4

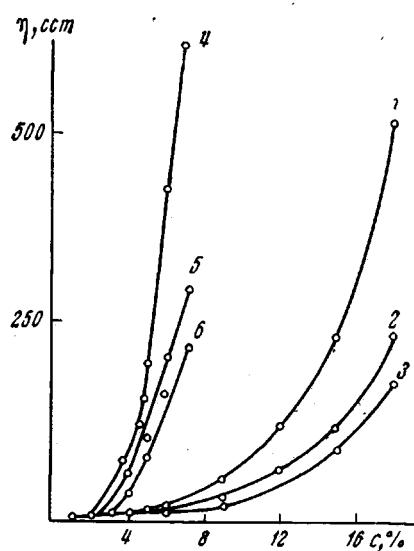


Рис. 5

При достижении 60–80% степени преиращения мономер превращается в ПС и вместе с растворителем уходит из фазы ПБД. Размер такого типа включений ПС в каучуковой фазе настолько мал, что виден только под электронным микроскопом [10].

Конечная стадия полимеризации характеризуется таким большим увеличением вязкости системы, что свойства капель ПММЭ приближаются к свойствам твердых тел.

Донецкий государственный
университет

Поступила в редакцию
19 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Molau, J. Polymer Sci., A3, 1267, 1965.
2. G. E. Molau, J. Polymer Sci., A3, 4235, 1965.
3. G. E. Molau, W. M. Wittbrodt, V. E. Meyer, J. Appl. Polymer Sci., 13, 2735, 1965.
4. Р. Цереза, Блок- и привитые сополимеры, «Мир», 1964, стр. 260.
5. G. Riess, J. Konler, Makromolek. Chem., 101, 58, 1967.
6. G. Riess, Тезисы докладов на симпозиуме по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
7. В. Л. Кулезнев, П. С. Крохина, Ю. Т. Оганесов, Л. М. Злацен, Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.
8. В. Д. Енальев, Ю. С. Зайцев, В. В. Зайцева, В. А. Печенкин, И. С. Попов, Б. И. Круглов, Пласт. массы, 1969, № 10, 11.
9. G. Riess, J. Periard, A. Banderet, Polymer Preprints, 11, 541, 1970.
10. G. E. Molau, U. Keskkula, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1595, 1966.