

О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

B. Ф. Казанская, В. М. Беляев, Р. В. Рыкова

Сополимеры стирола с акрилонитрилом (СН), обладающие повышенными физико-механическими свойствами, химостойкостью, прозрачностью, приобрели большое практическое значение. Опубликован ряд работ, посвященных методическим вопросам оценки структуры сополимеров (молекулярного веса, химической неоднородности) [1—4].

В настоящей работе представлены экспериментальные данные по исследованию взаимосвязи синтез — структура — свойства сополимера СН, дана оценка полидисперсности и длинноцепной разветвленности по гидродинамическим характеристикам разбавленных растворов сополимера.

Исследован сополимер СН азеотропного состава, полученный полимеризацией в массе и суспензии в присутствии инициаторов радикального типа. Сополимеризацию стирола с акрилонитрилом (АН) (38,3 мол. % АН) в массе проводили в присутствии индивидуальных перекисей: перекиси бензоила (ПБ) ($2,36 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при $74 \pm 0,1^\circ$ и перекиси лаурила (ПЛ) ($2,35 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при $64 \pm 0,1^\circ$, как описано в [3]. Суспензионную сополимеризацию проводили с использованием ПЛ ($6,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и смесей ПЛ — перекись дитретичного бутила (ПДТБ) ($2,58 \cdot 10^{-3}$ моль/л), ПЛ — ДАК ($5,37 \cdot 10^{-3}$ моль/л), ПЛ — трет.бутилперацетат (ТБПА) ($2,69 \cdot 10^{-3}$ моль/л), ПЛ — трет.бутилпербензоат (ТБПБ) ($3,64 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в присутствии стабилизатора суспензии синтетического трикальций фосфата (0,5 вес. %) с добавкой ПАВ «Прогресс», углекислого кальция при соотношении водной и масляной фаз 1 : 1. В качестве регулятора молекулярного веса использовали третичный додецилмеркаптан ($1,02 \cdot 10^{-2}$ моль/л) [3]. Подъем температуры до 74° осуществляли за 1,5—2 часа; выдержка при 74° — 6—8 час.; подъем до 120° в течение 1—4 час. и выдержка при 120° — 1—2 часа. По окончании сополимеризации и разрушения стабилизатора суспензии соляной кислотой, сополимер отмывали водой и сушили. Сополимер, выделенный на низких конверсиях, дважды переосаждали метанолом из раствора в дихлорэтане. M_n определяли в метилэтилкетоне (МЭК) при 30° [4]. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645-65 на приборе ИИРТ. Полидисперсность сополимера исследовали методом седиментации на ультрацентрифуге Г-110 (фирма «МОМ») в МЭК при $20 \pm 0,5^\circ$, скорости вращения ротора 42 800 об/мин и 130 000 g. Исключение концентрационных эффектов проводилось по стандартным образцам [5]. Коэффициенты диффузии растворов сополимера определяли на поляризационном диффузометре Цветкова в МЭК при 20° (концентрация 0,05 %).

В таблице представлены результаты определения показателя текучести расплава сополимера, полученного полимеризацией в суспензии и выделенного при 100 %-ном превращении мономера. Здесь же представлены результаты исследования гидродинамических характеристик сополимеров. Как видно из таблицы, сополимер СН (2—5), имеющий практически одинаковые значения характеристической вязкости, отличается показателем текучести расплава, что приводит к различному поведению указанных сополимеров при переработке методом литья под давлением. Особенно заметно это различие проявляется при исследовании текучести расплава сополимера при различных нагрузках и температурах (рис. 1, 2).

Было высказано предположение, что присутствие высокотемпературных перекисных эфиров ТБПА, ТБПБ при полимеризации на глубоких стадиях превращения мономеров может привести к образованию разветвленных структур. Длинноцепную разветвленность сополимера можно оце-

нить по гидродинамическим характеристикам разбавленных растворов сополимера по изучению зависимости $[\eta] = f(S_0)$, построением номограммы, позволяющей оценить одновременно молекулярный вес и разветвленность сополимера. Зависимость $\lg [\eta] = \lg f(S_0)$ линейного сополимера для построения номограммы получена на образцах сополимера СН, синтезированного в массе и суспензии и выделенного на низких конверсиях, когда протекание вторичных реакций затруднено (рис. 3, прямая 1). Используя

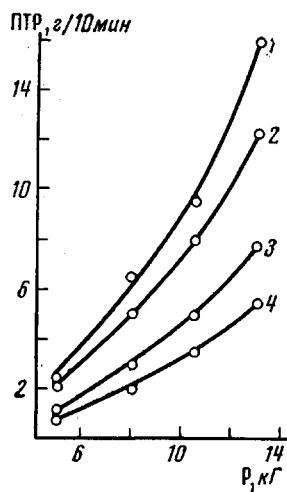


Рис. 1. Изменение текучести расплава сополимера СН при 200°C с изменением нагрузки образцов 2 (1), 4 (2), 3 (3), 5 (4)

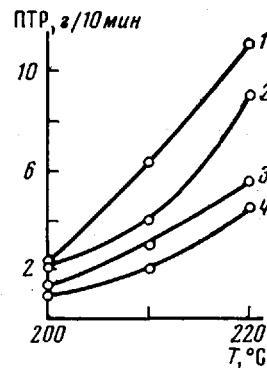


Рис. 2. Изменение текучести расплава сополимера СН при различной температуре и $P = 5 \text{ кг}$, обозначения см. рис. 1

зая соотношение $\lg S_0 = f \lg [\eta]$ для линейного сополимера и теоретическое соотношение $[\eta]_{\text{л}}/[\eta]_{\text{р}} = g^{1/2}$ для модели статистически разветвленных макромолекул, были построены аналогичные зависимости для фиксированных значений числа ветвлений, прямые 2—4, рис. 3 (индексы «л» и «р» относятся к линейному и разветвленному полимерам). Пунктирные линии на номограмме соответствуют постоянным значениям молекулярного веса

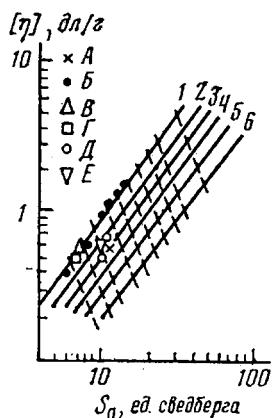


Рис. 3. Номограмма для расчета молекулярного веса и длинноцепной разветвленности сополимера СН:

1 — зависимость $\lg [\eta] = f(\lg S_0)$ для линейного сополимера; 2, 3, 4, 5, 6 — зависимости $\lg [\eta] = f(\lg S_0)$ для разветвленного сополимера с $m = 2, 3, 5, 10, 15$ на макромолекулу соответственно образцов 3 (А), 5 (Б), 2 (В), 4 (Г), 1 (Д), 7 (Е)

сополимера различной степени разветвленности. Как видно из номограммы, одно и то же значение $[\eta]$ имеют сополимеры с различным молекулярным весом, отличающиеся длинноцепной разветвленностью. Поэтому оценка качества сополимера только по характеристической вязкости недостаточна, так как последняя не определяет молекулярного веса.

Свойства сополимера СН

№ Опн.	Инициатор	Конвер- сия, %	ПТР, с/10 мин.	$[\eta]$, дл^{-1}	S_0 , ед. свейдерга	$D \cdot 10^{-7}$, $\text{см}^2/\text{сек}$	$\bar{M}_n \cdot 10^3$	\bar{M}_{sn}	M_{SD}	\bar{z}
1	ПЛ	99,6	0,8	0,66	9,4	—	184	320	—	2
2	ПЛ+ПДТБ	99,6	2,43	0,54	7,0	3,12	132	160	200	0
3	ПЛ+ТВПА	99,5	1,2	0,58	10,2	2,8	150	260	300	3
4	ПЛ+ДАК	99,4	2,2	0,59	7,5	3,5	154	160	180	0
5	ПЛ+ТВПА	99,8	0,8	0,57	10,0	3,0	146	250	270	3
6	ПЛ+ТВПБ	99,8	0,5	0,69	9,5	—	196	300	—	—
7	ПЛ	99,5	1,6	0,68	6,8	—	192	190	—	—

На рис. 4 представлены интегральные кривые распределения по константам седиментации $w(S_0)$ исследуемых сополимеров. Значения средневесовых констант седиментации (S_{w_0}), рассчитанные из кривых $w(S_0)$, число ветвлений на макромолекулу m , а также молекулярные веса, определенные по номограмме, представлены в таблице. Экспериментальные данные для сополимера СН, полученного сополимеризацией в блоке, в присутствии индивидуальных перекисей и меркаптанов (C_{12} нормального и изостроения), а также без меркаптанов [3] укладываются на прямую 1 (рис. 3) — линейные сополимеры. Образцы 2 и 4, полученные сусpenзионным методом, также имеют линейную зависимость и близкие значения молекулярного веса и ПТР (таблица, рис. 3). Сополимеры 1, 3, 5, 6 при том же значении $[\eta]$ имеют большее значение S_{w_0} , чем линейные, а их молекулярные веса, определенные по номограмме и абсолютным методом, в два раза выше, чем по данным вискозиметрических измерений. Число ветвлений, определенное по номограмме, для указанных образцов равно 2–3 на макромолекулу. Таким образом, наблюдаемое понижение текучести сополимеров (3, 5, 6) вызвано наличием длинноцепной разветвленности и увеличением молекулярного веса сополимера, полученного на основе перэфиров. Перэфиры участвуют в сополимеризации при глубоких конверсиях, когда вязкость

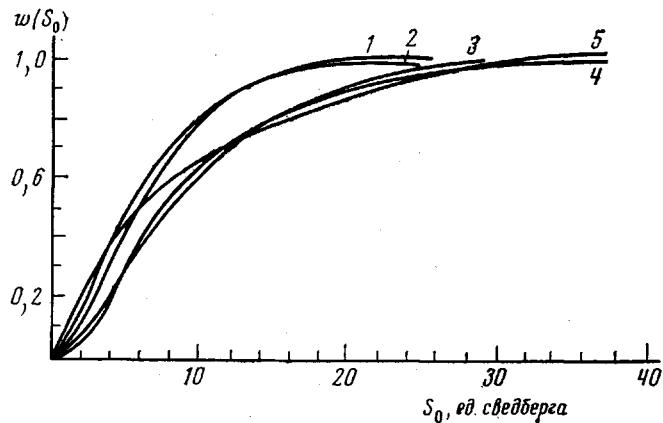


Рис. 4. Интегральные кривые распределения по константам седиментации образцов сополимера СН: 4 (1), 2 (2), 1 (3), 5 (4), 6 (5)

сополимера велика и вероятность образования центров разветвлений возрастает.

Исследование сополимеров 1 и 7, полученных сусpenзионным методом в присутствии перекиси лаурила с различным температурно-временным режимом полимеризации (сополимер 1 выдерживался при 74° 8 час. вместо 6 для 7 и подъем температуры до 120° увеличен с 1 до 4 час.), показало, что

увеличение продолжительности сополимеризации приводит к понижению текучести сополимера, образованию разветвленных макромолекул и увеличению полидисперсности (таблица).

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
21 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Clekner, K. D. Müller, F. Francuschiemcz, Plaste und Kautschuk, 18, 9, 1971.
2. M. Райкевич, П. Шевчик, Polimery, 14, 437, 1969.
3. В. М. Беляев, В. Ф. Казанская, С. В. Смирнова, Э. Е. Иванова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б15, 154, 1973.
4. Y. Shimura, S. Mita, H. Kambe, Polymer Letters, 2, 403, 1964.
5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

УДК 541 (64 + 67)

ВЛИЯНИЕ СУБМИКРОТРЕЩИН НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАПРОЛАКТАМА

М. А. Гезалов, М. А. Багиров

В последнее время методы малоуглового рассеяния рентгеновых лучей и света успешно применяли для исследования образования в полимерах первичных разрывов сплошности — субмикроскопических трещин размерами в десятки и сотни ангстрем [1, 2]. Трещины генерируются внешним механическим напряжением и имеют форму дисков, ориентированных плоскостями перпендикулярно направлению действия силы. Изучены закономерности образования субмикротрещин при изменении условий деформации (нагрузки, времени действия нагрузки, деформации и температуры) [3, 4], структурный [4] и молекулярный механизм их возникновения [5]. Однако до сих пор не исследован вопрос о влиянии субмикротрещин на электрические свойства полимеров. В данной работе было изучено изменение электрической прочности и электропроводности поликаапролактама при наличии в нем субмикроскопических трещин.

Объектом исследования служила ориентированная пленка поликаапролактама толщиной ~ 0,1 мм. Для надежной регистрации субмикротрещин пленки отжигали в вакууме при температуре 215°.

Наблюдали образование субмикротрещин в образцах пленки под нагрузкой, направленной вдоль оси ориентации пленки при комнатной температуре.

Определение размеров субмикротрещин и концентрации производили методом малоуглового рентгеновского рассеяния на щелевой установке со сцинтилляционным счетчиком рентгеновского излучения и трубкой БСВ-11 [5]. Измерения вели на излучении $\text{Cu}K_{\alpha}$ (длина волны 1,54 Å) для монохроматизации регистрируемого излучения использовали двойной фильтр Росса.

Электрическую прочность деформированных образцов определяли в специально сконструированной ячейке, представляющей собой сочетание устройства, создающего растягивающее усилие, с плоскими электродами, закрепленными на образце. Материалом для электродов служила алюминиевая фольга. Высокое напряжение частоты 50 Гц подавали на электроды от высоковольтной установки УПУ-4.

Электропроводность образцов измеряли при постоянном токе тераомметром ЕКБ-11.

На рис. 1 (а, б) представлены кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей как перпендикулярно, так и вдоль оси растяжения пленок поликаапролактама. Для исходных недеформированных образцов рассеяние представляет собой малоугловой максимум (рис. 1, б, кривая 1), обус-