

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕНОВЫХ И АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

**Шевчук Л. М., Мильченко Е. Н., Вишневская И. Н.,
Зайцева А. Б., Куликова А. Е.**

Одной из областей применения привитых сополимеров является использование их в качестве ударопрочных материалов или модифицирующих добавок [1, 2] к жестким полимерам с целью повышения ударной вязкости последних. При этом, как правило, используют привитые сополимеры, содержащие цепи жесткочепных полимеров и эластомеров. Для получения привитых сополимеров — полимерных модификаторов — необходимо ввести в состав сополимеров до 65% эластомерной фазы. Представляло интерес найти пути получения привитых сополимеров с содержанием 50–60% бутадиеновых и акриловых эластомеров, изучить их структуру и некоторые свойства.

Для получения привитых сополимеров использовали 1,3-бутадиен (ОСТ 38-3-71, марка А), отмытый от 4-трет.бутилкатехина раствором едкого натра. Лаурилсульфонат натрия, стирол, метилметакрилат (ММА), калий надсернокислый, синтетические жирные кислоты (фракции $C_{10}-C_{16}$), КОН, бикарбонат натрия, дивинилбензол, бутилакрилат (БА), гептилакрилат (ГА), диметакриловый эфир этиленгликоля, третичный додецилмеркаптан, сернокислый алюминий соответствовали ГОСТ и ТУ. Содержание гель-фракции определяли весовым методом путем фракционного размыва. Степень прививки определяли по формуле $\frac{a \cdot 100 - b}{1 - b}$, где а, б — содержание

гель-фракции в эластомерной фазе в привитом сополимере, в — содержание эластомерной фазы в сополимере, вес. %. Содержание связанного стирола в эластомере определяли по коэффициенту преломления пленок, полученных методом полива латекса на силикатное стекло.

Привитые сополимеры, содержащие до 60% эластомера, получали латексной полимеризацией в присутствии водорастворимых инициаторов и анионогенных эмульсаторов в две стадии. На первой стадии получали эластомеры с размером частиц 700–1500 Å; на второй стадии — в присутствии полученных эластомеров полимеризовали MMA или смесь MMA и стирола.

Синтез сополимеров бутадиен — стирол — MMA (сополимеры МБС). Смесь 6,3 кг бутадиена, 2,7 кг стирола и 0,07 кг дивинилбензола полимеризовали в среде 21 кг деминерализованной воды в присутствии надсернокислого калия и 2,5% калиевой соли синтетической жирной кислоты, как описано в работе [3]. К 2 кг полученного латекса добавляли 0,3 кг MMA; 0,3 кг стирола, 24 г тринонилфенилфосфита, 2,0 кг деминерализованной воды и полимеризовали в присутствии надсернокислого калия по методике [4]. Латексы высаждали растворами электролитов, промывали водой до отсутствия ионов коагуланта, сушили до постоянного веса в вакууме при 50–60° и получали 1,19 кг (99%) порошкообразного сополимера МБС. Свойства сополимеров МБС приведены в табл. 1.

Синтез сополимеров БА — стирол — MMA (сополимеры МАС). В трехтубусную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и трубкой для подачи азота, помещали 420 г дистиллированной воды, 6 г лаурилсульфоната натрия, 0,03 г надсернокислого натрия и нагревали при перемешивании и продувании азота до 85°. При достижении этой температуры в колбу из капельной воронки в течение 1–1,5 час. приливали смесь 154 г бутилакрилата, 42 г стирола и 4 г диметакрилата этиленгликоля, затем раствор 0,04 г надсернокислого калия в 10 мл воды и полимеризовали в течение 2,5 час. при 85°, после чего температуру повышали до 95°, добавляли раствор 0,03 г надсернокислого калия в 10 мл воды и выдерживали при перемешивании еще 2 часа. Получили латекс эластомера, конверсия составляла 99–99,5%, сухой остаток — 32,3%, свойства эластомера приведены в табл. 1.

К 620 г полученного латекса приливали 940 мл дистиллированной воды, добавляли 1,5 надсернокислого калия и 200 г метилметакрилата, содержащего 0,2 г лаурилмеркаптана и полученную смесь полимеризовали при температуре 75° и перемешивали в течение 3 час., после чего температуру поднимали до 85° и выдерживали при цей 3 часа. Конверсия составляла 99,5%, размер частиц 0,07–0,1 мкм.

Полученный латексный полимер высаждали раствором сернокислого алюминия, промывали до отсутствия ионов SO_4^{2-} и сушили в вакууме при 80–90° до постоянного веса и получали 398 г (98%) сополимера МАС, некоторые свойства которого приведены в табл. 1.

Полученные сополимеры МБС и МАС были использованы для приготовления образцов пластин из ПВХ вальцевопрессовым методом, а из ПММА — смешением в расплаве с последующим прессованием.

Из табл. 1 видно, что эластомеры, полученные на первой стадии, и привитые сополимеры, образующиеся на второй стадии полимеризации, содержат 70—98 % гель-фракции. Обращает на себя внимание то, что содержание гель-фракции в сополимерах, полученных на второй стадии, остается достаточно высоким. Это позволяет предполагать, что сополимеры МБС и МАС имеют высокую степень прививки (48—88%). Следует также отметить, что привитые сополимеры, полученные на основе бутадиеновых эластомеров, имеют более высокое содержание гель-фракции

Некоторые свойства эластомеров и привитых сополимеров на их основе

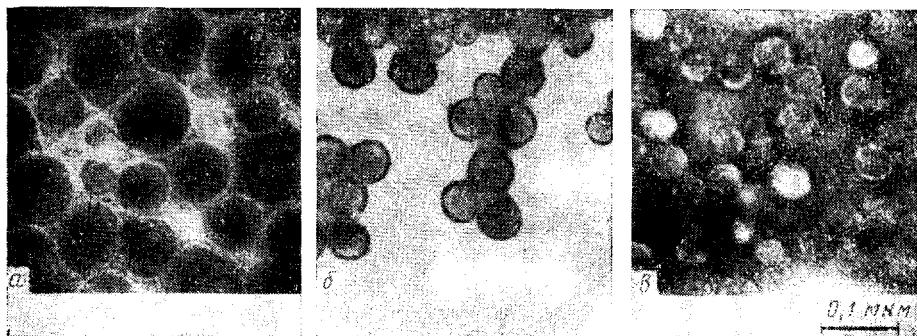
ядро	Эластомер			оболочка	Привитой сополимер				T_c , °C	
	состав ядра, вес. %	гель-фракция, вес. %	T_c , °C		состав оболочки, вес. %	гель-фракция, вес. %	степень прививки, %	ядро	оболочка	
Сополимеры МБС										
Бутадиен — стирол	100-0	86	-75	ММА — стирол	ММА — стирол 50-50	79	70	-76	75	
	90-10	87	-65		50-50	88	88	-63	73	
	80-20	88	-52		50-50	82	74	-53	79	
	70-30	97	-44		50-50	84	69	-44	77	
	70-30	97	-44		100-0	79	57	-46	106	
Сополимеры МАС										
БА — стирол	100-0	85	-45	ПММА	100	78	72	-45	105	
	80-20	88	-37		100	70	52	-36	105	
ГА — стирол	100-0	98	-57	ПММА	100	82	66	-56	102	
	80-20	98	-49		100	73	48	-49	105	

(до 88%), чем сополимеры на основе акриловых эластомеров. При этом степень прививки метилметакрилата на полибутилакрилат и полигентильтакрилат несколько выше степени прививки в случае сополимеров бутилакрилата и гептилакрилата со стиролом. Это можно объяснить тем, что прививка идет к акриловым звеньям. Вместе с тем содержание стирола в эластомере сополимера МБС не оказывает существенного влияния на содержание гель-фракции в готовом сополимере. Известно [8], что температура стеклования привитых сополимеров соответствует температуре стеклования гомополимеров, входящих в их состав. Сополимеры МБС и МАС на термографических кривых имеют два температурных перехода, соответствующих температурам стеклования эластомера и жесткого компонента. Так, сополимер МАС со степенью прививки 72% (табл. 1) проявляет температурные переходы в области -45° (для полибутилакрилата, $T_c = -45^\circ$) и 105° (для полиметилметакрилата, полученного в аналогичных условиях, $T_c = 105^\circ$). Это позволяет предположить, что полученные нами сополимеры МАС и МБС состоят из двух фаз — эластомера и жесткого полимера. Структурные исследования сополимеров МБС и МАС с помощью электронного микроскопа показали, что частицы сополимеров двухфазны (с фазовой морфологией типа ядро — оболочка). Ядра частиц образованы эластомерами первой стадии, оболочка — прививаемыми полимерами.

Такое строение частиц выявляется после избирательного контрастирования фаз: эластомерной на основе бутадиена с помощью четырехокиси осмия [6] (в МБС) и полиакрилатной с помощью гидрата гидразина и четырехокиси осмия [7] (в МАС). Более темная после контрастирования

фаза сополимера бутадиена со стиролом образует ядро частиц МБС; сополимер MMA со стиролом располагается по поверхности ядра в виде светлой оболочки (рисунок, а). На ультратонких срезах с частиц не обнаружено включений сополимера оболочки в ядре.

Темная окраска наружного слоя частиц МАС после контрастирования (рисунок, б) указывает на большую, чем в центре, концентрацию эфирных групп, т. е. на существование оболочки из ПММА. Образование кольцевых пустот (рисунок, в) при травлении препаратов в парах водного



Латексы сополимеров МБС и МАС:

а — частицы МБС (контрастированы четырехокисью осмия); б — частицы МАС (контрастированы гидратом гидразина и четырехокисью осмия); в — частицы МАС (протравлены в парах водного раствора гидрата гидразина при 50° в течение 4 час.)

раствора гидрата гидразина подтверждает наличие оболочек из ПММА. (В результате реакции с гидратом гидразина полиакрилатная фаза становится водорастворимой [7].)

Определенное по снимкам соотношение оболочки к ядру в сополимерах МБС и МАС (45:55 и 60:40 соответственно) в первом приближении соответствует соотношениям мономеров и эластомерных латексов и свидетельствует о том, что прививаемые полимеры распределяются на поверхности эластомерных частиц. При этом показано, что формирование сополимера MMA и стирола (в МБС) и ПММА (в МАС) идет на поверхности эластомерной частицы с начальных стадий процесса прививочной полимеризации. Сополимеры МБС и МАС были испытаны в качестве мо-

Таблица 2

Влияние состава привитых сополимеров на свойства ПВХ и ПММА

Состав привитого сополимера (весовое соотношение)	Количество сополимера, вес. ч.	Матричный полимер	Удельная ударная вязкость по Изоду, $\kappa\Gamma \cdot \text{см}/\text{см}^2$	Коэффициент интегрального светопропуска- ния **, %
—	—	ПВХ	2	86
—	—	ПММА	12 *	92
Бутадиен — стирол — MMA (38 : 40 : 22)	35	ПММА	17 *	Образцы мутные
То же	10	ПВХ	8—10	86
БА — MMA (50 : 50)	15	ПММА	18 *	68
То же	10	ПВХ	5	68
БА — стирол — MMA (39,5 : 10,5 : 50)	15	ПММА	25 *	88
То же	35	ПММА	35 *	86

* Коэффициент интегрального светопропускания определяли в пластинах толщиной 0,5 мм для ПВХ-композиций и 3 мм для ПММА-композиций.

** Образцы ПММА испытывали без надреза.

дификаторов в композициях с жесткими полимерами ПВХ и ПММА в весовых соотношениях 100 : 10—35*.

Из табл. 2 видно, что ударная вязкость ПВХ-композиции с 10 частями сополимера МБС повышается в 4—5 раз. При этом прозрачность ее не ухудшается. При введении привитого сополимера МБС в ПММА ударная вязкость последнего увеличивается незначительно, а материал оказывается непрозрачным. Однако добавка 15—35 частей сополимера БА — стирол — ММА увеличивает в 2—3 раза ударную вязкость ПММА при сохранении им прозрачности.

Авторы выражают глубокую признательность В. А. Кабанову, Н. А. Платэ, Н. Ф. Бакееву, С. А. Аржакову и В. П. Зубову за формулирование теоретических предпосылок и постановку работы, консультации в ходе ее выполнения и обсуждение результатов.

Поступила в редакцию
3 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Танака, М. Уса, Японск. пат., 18621, 1974.
2. К. Абэ, Е. Морита, Японск. пат., 29295, 1974.
3. Е. Н. Еремина, И. П. Кишинер, А. Б. Зайцева, Н. Ф. Усманова, Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, 9, 61, 1969.
4. А. Е. Куликова, Л. М. Шевчук, А. Б. Зайцева, Н. В. Кучерова, А. П. Савельев, А. М. Шаргородский, Т. Б. Заварова, В. М. Григоров, Авт. свид. 544661, 1976, Бюлл. изобретений, 1977, № 4.
5. Н. А. Окладнов, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 1190, 1966.
6. K. Katz, Polymer Letters, 4, 35, 1966.
7. C. Kanig, H. Neff, Colloid Polymer Sci., 255, 29, 1975.
8. Г. Багтерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Химия», 1970, стр. 178.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВОК НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕЩЕСТВА НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИС-ПОЛИИЗОПРЕНА В ОБЛАСТИ α -ПЕРЕХОДА

**Борисова Т. И., Межиковский С. М., Гладченко С. В.,
Васильченко Е. И., Рубинштейн Е. Л., Эрлих И. М.,
Берлин А. А.**

Введение в полимер малых количеств низкомолекулярных веществ может явиться причиной значительного изменения их физических свойств [1—3]. Высказывались предположения о связи этого явления с изменением свободного объема или надмолекулярной структуры полимеров под влиянием введенного вещества. И свободный объем, и надмолекулярная структура являются факторами, активно воздействующими на молекулярную подвижность. Поэтому представляло интерес рассмотреть влияние малых добавок низкомолекулярных соединений на температуру релаксационных переходов, связанных с внутримолекулярной подвижностью макроцепей, в частности на температуру перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. С этой целью диэлектрическим и механическим методами были изучены процессы, протекающие вблизи температуры стеклования T_c цис-полизопрена и его смесей с микродобавками олигомеров.

Исследованы температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и реальной части модуля сжатия $\operatorname{lg} E'$. Измерения $\operatorname{tg} \delta$ проведены при частотах от 1 Гц до 100 кГц с помощью мостов проводимости и емкости. Температурные

* Испытания сополимеров МАС и МБС в композициях ПММА и ПВХ проведены И. Н. Разинской и Т. Б. Заваровой.