

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 12

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ КАУЧУКОВОЙ ФАЗЫ
НА ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВНУТРЕННИЕ
НАПРЯЖЕНИЯ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

Никитин Ю. В., Шапиро Б. И., Баллова Г. Д.,
Вылегжанина К. А., Манусевич Е. Е., Шляхова Т. Г.,
Кислов Е. Н.

Исследовано влияние состава и размеров частиц каучуковой фазы на высокоэластические свойства расплава ударопрочного полистирола и внутренние напряжения, возникающие в экструдате при его свободном (без вытяжки) приеме. Получены уравнения, отражающие взаимосвязь между основными параметрами каучуковой фазы и указанными характеристиками полимера. На основе существующих модельных представлений о вязкоупругом поведении расплавов гомополимеров дана интерпретация изменения высокоэластических свойств расплава ударопрочного полистирола в зависимости от состава и структуры каучуковой фазы.

Эксплуатационные свойства и долговечность полимерных изделий, особенно работающих в условиях жесткого закрепления по контуру, в значительной мере определяются уровнем их напряженного состояния. При этом внутренние напряжения в изделиях зависят как от технологических условий переработки полимера, так и от его свойств.

Одним из термопластов, широко применяемых в промышленности, в том числе для изготовления листов, используемых при термоформовании крупногабаритных объемных изделий, является ударопрочный полистирол. Он представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из полистирольной матрицы и сложной каучуковой фазы.

Настоящая работа посвящена изучению влияния состава и размеров частиц каучуковой фазы на высокоэластические свойства расплава ударопрочного ПС и внутренние напряжения, возникающие в экструдате, а также интерпретации полученных результатов на основе существующих модельных представлений о вязкоупругом поведении расплавов гомополимеров.

Для исследований были синтезированы блочно-сuspензионным методом две группы образцов ударопрочного ПС (таблица). Образцы первой группы (1–6) были получены на каучуке марки СКД-ЛП (50% цис-1,4; 40% транс-1,4 и 10% 1,2-звеньев) с $M_w = 230\ 000$. Они имели практически одинаковый средний размер частиц каучуковой фазы d и отличались содержанием каучука и гель-фракции (спитого сополимера стирола с каучуком). Образцы второй группы были получены на указанном выше каучуке СКД-ЛП (7–11) и на каучуке марки СКД-ПС (90% цис-1,4; 5% транс-1,4 и 5% 1,2-звеньев) с $M_w = 300\ 000$ (12–15). Эти образцы имели постоянные значения каучука, практически одинаковые значения гель-фракции и отличались средним размером частиц каучуковой фазы.

Для сопоставления с указанными образцами ударопрочного ПС был взят образец ПС (16), полученный сусpenзионным методом.

Средневязкостные молекулярные массы всех образцов находились в пределах 250 000–350 000, а полидисперсность – в диапазоне 1,9–2,6.

Состав каучуковой фазы исследуемых образцов ударопрочного ПС определяли по методике, описанной в работе [1]. Содержание гель-фракции находили после ее

отделения центрифугированием при 15 000 об/мин и сушки под вакуумом. Для оценки содержания каучука в готовом продукте использовали методику, основанную на бромировании его раствором бромистого иода в четыреххлористом углероде с последующим титрованием избытка бромистого иода раствором серновато-кислого калия. Относительная погрешность при определении количества гель-фракции и каучука составляла $\pm 2 - 3\%$. Степень прививки оценивали по величине отношения гель-фракции к каучуку [2], а эффективное содержание каучуковой фазы [3] — произведением гель-фракции на отношение гель-фракции к каучуку. Изучение структуры исследуемых образцов ударопрочного ПС проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100 К методом реплик [4]. Для расчета структурных характеристик (среднего

Основные характеристики исследованных образцов ударопрочного ПС

Образец, №	Марка каучука	[Каучук], %	[Гель-фракция], %	[Гель-фракция] [каучук]	[Гель-фракция] [каучук] ²	%	\bar{d} , мкм	\bar{v} , мкм	β	D , %	
1	СКД-ЛП	3	9,2	3,06	28,2	20	1,1	2,3	1,48	8,5	
2		4	11,7	2,92	34,2	23	1,0	2,2	1,42	6,65	
3		5	14,8	2,96	43,8	—	—	—	1,355	5,0	
4		6	18,6	3,10	57,7	33	0,9	1,8	1,30	3,9	
5		7	20,3	2,90	58,9	—	—	—	1,23	3,05	
6		10	25,1	2,51	63,0	43	1,0	1,3	1,17	2,0	
7		5	13,8	2,76	38,1	22	0,7	2,6	1,59	18,1	
8		5	14,7	2,94	43,2	32	1,4	3,6	1,39	8,5	
9		5	14,2	2,84	40,3	38	2,5	4,4	1,41	9,0	
10		5	14,8	2,96	43,8	43	4,0	5,4	1,43	10,0	
11		5	14,3	2,86	40,9	48	5,5	5,9	1,47	12,0	
12		СКД-ПС	5	13,5	2,70	36,5	23	0,7	2,6	1,55	14,3
13		5	13,8	2,76	38,1	26	1,0	3,3	1,50	11,5	
14		5	14,6	2,92	42,6	32	2,1	4,7	1,42	8,5	
15		5	14,5	2,90	42,0	45	4,8	5,6	1,45	10,5	
16		—	—	—	—	—	—	—	1,86 *	26,0 *	

* Для ПС, полученного супензионным методом.

значения размера частиц каучуковой фазы \bar{d} , среднего свободного расстояния между частицами \bar{v} и объемной доли каучуковой фазы β) использовали метод Чинья [5]. Высокоэластические свойства образцов ударопрочного ПС и ПС, полученного супензионным методом, оценивали по величине разбухания β расплава, продавливаемого через капилляр (относительная погрешность $\pm 0,2\%$), внутренние напряжения, возникающие в экструдате, — по величине термической усадки D стринг, полученных свободно, без вытяжки (относительная погрешность $\pm 5\%$) [6].

Проведенные исследования показали, что при практически одинаковых значениях \bar{d} высокоэластические свойства расплава и внутренние напряжения в экструдате ударопрочного ПС снижаются с увеличением содержания каучука, \bar{v} , гель-фракции, эффективного содержания каучуковой фазы (рис. 1, 2). При этом зависимости β и D от эффективного содержания каучуковой фазы* являются линейными (для концентрации каучука от 3 до 10%).

При обработке экспериментальных данных было также установлено, что с увеличением в системе каучука возрастают \bar{v} , количество гель-фракции и эффективное содержание каучуковой фазы (рис. 3), причем линейно до концентрации каучука $\approx 6\%$. При дальнейшем увеличении концентрации каучука рост указанных величин, особенно последней, замедляется, т. е. снижается эффективность вводимого в ударопрочный ПС каучука. Из рис. 3 также следует, что между \bar{v} и количеством гель-фракции при постоянных значениях \bar{d} существует практически линейная зависимость.

Анализ результатов, полученных при исследовании второй группы образцов, показал, что зависимости β и D от средних размеров частиц каучуковой фазы носят сложный характер и имеют экстремумы, отвечающие

* Эффективное содержание каучуковой фазы выражается отношением квадрата концентрации гель-фракции к концентрации каучука.

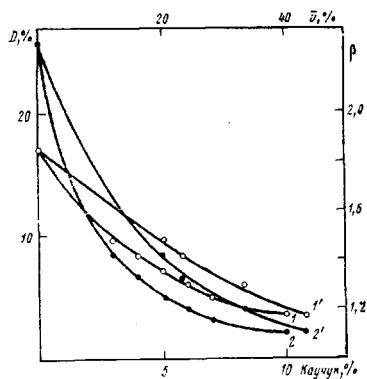


Рис. 1

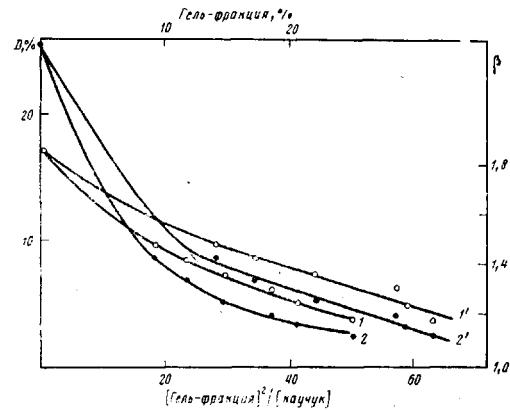


Рис. 2

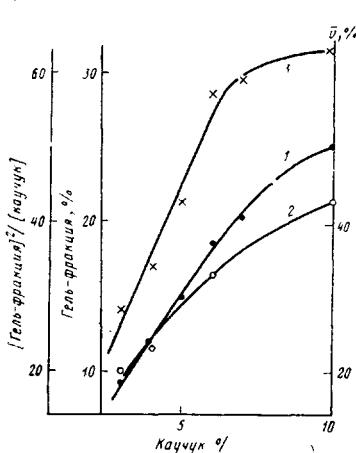


Рис. 3

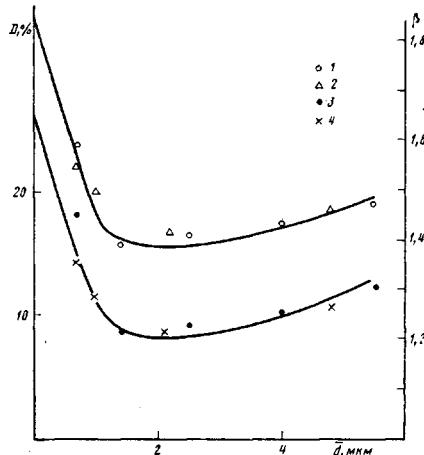


Рис. 4

Рис. 1. Зависимости степени разбухания ($1, 1'$) и термической усадки ($2, 2'$) от содержания каучука ($1, 2$) и объемной доли каучуковой фазы ($1', 2'$) при постоянном значении d

Рис. 2. Зависимости степени разбухания ($1, 1'$) и термической усадки ($2, 2'$) от содержания гель-фракции ($1, 2$) и эффективного содержания каучуковой фазы ($1', 2'$) при постоянном значении d

Рис. 3. Зависимости содержания гель-фракции (1), объемной доли (2) и эффективного содержания каучуковой фазы (3) от содержания каучука в ударопрочном ПС при постоянном d

Рис. 4. Зависимости степени разбухания ($1, 2$) и термической усадки ($3, 4$) от среднего значения размера частиц каучуковой фазы d для ударопрочного ПС на каучуках СКД-ЛП ($1, 3$) и СКД-ПС ($2, 4$)

значениям $d=1.5-2.5$ мкм (рис. 4). При этом было установлено увеличение \bar{v} с ростом d (рис. 5). Однако правильнее считать (и об этом свидетельствуют практически постоянные значения количества гель-фракции и отношение содержания гель-фракции к концентрации каучука), что данное изменение относится только к той части объемной доли каучуковой фазы, которая находится непосредственно в самих частицах, потому что другая часть, находящаяся в межфазном слое и изменяющаяся пропорционально площади поверхности частиц, не регистрируется электронным микроскопом из-за недостаточной его разрешающей способности.

Рассмотренные выше изменения высокомодульных свойств расплава и величины термической усадки в экструдате, вызванные диспергированием частиц каучука в ПС, обусловлены химической природой эластоме-

ра и характером взаимодействия его макромолекул с макромолекулами ПС.

В расплавах полидисперсных полимеров (в отличие от монодисперсных) переход из текучего состояния в вынужденное высокоэластическое выражен нечетко и протекает в замаскированном виде [7], так как с ростом скорости сдвига макромолекулы переходят (образуя конгломераты [8]) в высокоэластическое состояние постепенно, в порядке уменьшения их молекулярных масс. Следствием такого поведения полидисперсных полимеров является проявляемая ими аномалия вязкого течения и

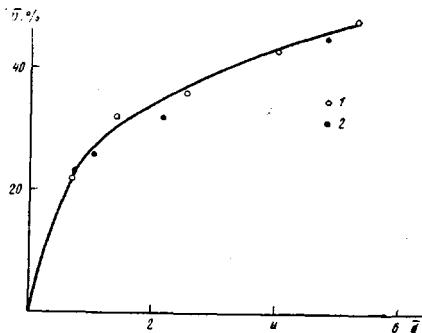


Рис. 5. Зависимость объемной доли каучуковой фазы от среднего значения размера частиц каучуковой фазы d для ударопрочного ПС на каучуках СКД-ЛП (1) и СКД-ПС (2)

постепенное возрастание их вязкоупругих характеристик: высокоэластической деформации, степени разбухания экструдата, первой разности нормальных напряжений и действительной части комплексного модуля сдвига.

Переход в вынужденное высокоэластическое состояние полимеров различных гомологических рядов определяется температурами стеклования T_c и молекулярными массами, однако не их абсолютными значениями, а нормированными величинами, в частности отношением молекулярной массы к значению $z = M_e/M_0$ (M_e и M_0 — критическая молекулярная масса, характеризующая массу молекулярной цепи между узлами пространственной сетки, и молекулярная масса мономерного звена соответственно) [7]. Чем больше T_c и значение отношения M/z , тем быстрее макромолекулы полимера (при прочих равных условиях) перейдут в вынужденное высокоэластическое состояние и тем больше будут значения вязкоупругих характеристик.

В блок-сополимерах переход полимерных цепей в вынужденное высокоэластическое состояние, энергия активации вязкого течения и релаксационные свойства будут зависеть от свойств каждого из полимеров и от их количественного соотношения в данном сополимере [9, 10].

Применительно к привитым сополимерам прививка к высокомолекулярному полимеру даже относительно небольшого количества макромолекул другого полимера с T_c , резко отличающейся от T_c первого, может существенно изменить условия перехода в высокоэластическое состояние исходного полимера.

Диспергирование в ПС до 10% полибутидиенового каучука само по себе не приводит к существенному снижению высокоэластических свойств расплава (впрочем, и к изменению прочностных и деформационных характеристик). Для получения ударопрочного ПС, значительно отличающегося по свойствам от обычного ПС, необходима прививка на макромолекулы каучука макромолекул ПС. Образующийся при этом сополимер стирола с каучуком стабилизирует форму частиц каучуковой фазы [11, 12], которую в большинстве случаев можно считать квазисферической, и кос-

венно отражает количество макромолекул ПС, привитых на макромолекулы каучука.

Диспергированные в полистирольной матрице частицы каучуковой фазы с находящимися на их поверхности привитыми макромолекулами ПС образуют в расплаве (при введении полибутадиеновых каучуков) достаточно прочные узлы, которые в большинстве случаев не разрушаются даже при высоких скоростях и напряжениях сдвига [13]. В отличие от узлов флуктуационной сетки зацеплений их условно можно назвать пространственными узлами. Переход этих узлов в вынужденное высокоэластическое состояние затруднен в сравнении с макромолекулами матрицы, так как T_c входящего в них полибутадиена почти на 200° ниже T_c ПС, а отношение $M/z \cdot 10^{-3}$ для применявшихся каучуков марок СКД-ЛП ($M_e \approx 8500$) и СКД-ПС ($M_e = 12\ 000$) [14] несколько ниже, чем для ПС ($M_e = 20\ 000$), а именно 1,46; 1,35 и 1,58 соответственно.

С увеличением количества каучука в ударопрочном ПС (при постоянных значениях \bar{d}) возрастают количество гель-фракции, \bar{v} , число диспергированных частиц каучуковой фазы n и их общая поверхность. Вследствие этого увеличивается число пространственных узлов N и количество макромолекул ПС, привитых на макромолекулы каучука, т. е. возрастает число полистирольных макромолекул, перешедших из матрицы в пространственные узлы.

Привитые макромолекулы ПС, находящиеся на поверхности частиц каучуковой фазы, не могут существовать в отрыве от макромолекул матрицы. Они взаимодействуют с ними, образуя флуктуационные узлы зацеплений. С помощью этих узлов полистирольные цепи вовлекаются в пространственные узлы, что приводит к дополнительному сокращению полистирольных макромолекул в самой матрице. Так как по указанным причинам переход пространственных узлов в высокоэластическое состояние затруднен в сравнении с цепями ПС, находящимися в матрице, то происходит уменьшение значений β и D с увеличением количества вводимого каучука, т. е. с ростом содержания гель-фракции и \bar{v} (рис. 1, 2).

В то же время из рис. 1 и 2 видно, что при концентрации каучука $\geq 6\%$ скорость снижения β и D замедляется. Это вызвано уменьшением степени прививки (таблица), т. е. снижением плотности прививки макромолекул ПС на макромолекулы каучука, что приводит к уменьшению взаимодействия между каучуковой фазой и матрицей [15]. Поэтому несмотря на увеличение количества каучука, с уменьшением отношения содержания гель-фракции к концентрации каучука наступает указанное замедление (значения β и D уменьшаются), так как уменьшается относительное суммарное количество привитых макромолекул ПС, относительное число пространственных узлов (замедляется рост содержания гель-фракций и \bar{v} (рис. 3)) и снижается плотность привитых макромолекул на поверхности частиц каучуковой фазы, т. е. уменьшается их число в одном пространственном узле. Вследствие этого возрастает относительное число макромолекул ПС, не вошедших в пространственные узлы и не взаимодействующих с находящимися в эти узлы привитыми макромолекулами ПС. При этом с увеличением количества диспергированных частиц каучуковой фазы и уменьшением среднего расстояния между ними взаимодействие частиц друг с другом увеличивается, что может приводить, особенно при низкой степени прививки, к их агломерации и резкому уменьшению взаимодействия с матрицей [15]. Иными словами, с увеличением n возрастает вероятность образования узлов зацепления между привитыми макромолекулами, находящимися в соседние пространственные узлы, и снижается вероятное число узлов зацеплений, образующихся между привитыми макромолекулами пространственных узлов и макромолекулами матрицы, т. е. эффективность привитых макромолекул ПС уменьшается.

Поэтому эффективность вводимого в ПС каучука будет определяться не только общим количеством привитых макромолекул ПС, но и количест-

вом его привитых макромолекул, взаимодействующих с макромолекулами матрицы. Чем больше отношение содержания гель-фракции к концентрации каучука, т. е. выше плотность привитых макромолекул ПС на поверхности частиц каучуковой фазы, тем меньше требуется суммарного числа привитых макромолекул ПС и пространственных узлов для достижения заданных значений β и D . И, напротив, чем меньше указанное отношение, тем больше должно быть суммарное число привитых макромолекул ПС (за счет увеличения содержания каучука), чтобы компенсировать их взаимодействие друг с другом из-за возрастающего с увеличением количества гель-фракции числа пространственных узлов и тем самым достигнуть тех же значений β и D . Таким образом, значения β и D (при постоянных значениях d) будут определяться суммарным числом привитых макромолекул ПС (величиной гель-фракций) и плотностью их прививки (отношением содержания гель-фракций к концентрации каучука), т. е. эффективным содержанием привитых макромолекул ПС, или эффективным содержанием каучуковой фазы.

Наличие такой взаимосвязи подтверждается результатами динамических механических испытаний, выполненных в работе [3] на образцах ударопрочного ПС с различным содержанием гель-фракции и каучука и при $d=1,5-2,5 \text{ мкм}$. О ее существовании свидетельствуют полученные линейные зависимости β и D от эффективного содержания каучуковой фазы (рис. 2).

Рассмотрим теперь влияние размера частиц каучуковой фазы на значения β и D . Макромолекулы ПС, привитые на макромолекулы каучука, находятся как на поверхности частиц каучуковой фазы, так и внутри их, что и является причиной увеличения объема последних с ростом количества гель-фракции. Так как плотность прививки макромолекул ПС на макромолекулы каучука, как правило, практическая равномерная [16], то распределение привитых макромолекул ПС между поверхностью и объемом зависит от характера изменения отношения площади поверхности к объему частицы каучуковой фазы с увеличением или уменьшением ее размеров. В связи с этим следует рассматривать две основные области с размерами частиц каучуковой фазы d менее и более единицы.

В области значений $d < 1 \text{ мкм}$, с уменьшением среднего диаметра частиц резко возрастают как общая, так и удельная поверхности. Поэтому при постоянных значениях количества гель-фракции и отношения содержания гель-фракции к концентрации каучука количество привитых макромолекул будет увеличиваться на поверхности частиц и уменьшаться в их объеме. Уменьшение общего объема частиц, т. е. v , с уменьшением d подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 5). Однако если увеличение поверхности частиц, а следовательно, и количества привитых макромолекул ПС на их поверхности обратно пропорционально d^2 , то возрастание числа частиц каучуковой фазы n обратно пропорционально d^3 . Резкое увеличение n при $d < 1 \text{ мкм}$ приводит к увеличению взаимодействия между привитыми макромолекулами ПС, входящими в соседние пространственные узлы, т. е. к снижению их эффективности. С уменьшением d возрастает как удельная плотность привитых макромолекул ПС на поверхности частиц каучуковой фазы, так и отношение средней длины макромолекулы ПС C к радиусу частицы каучуковой фазы r_q . При среднем значении $M_w = 300\,000$ отношение C/r_q , при $d=0,5$ и $0,3 \text{ мкм}$ достигает значений 3 и 5 соответственно. Это способствует образованию узлов зацеплений между привитыми макромолекулами ПС, входящими в один пространственный узел. Последнее приводит не только к дальнейшему снижению эффективности привитых макромолекул ПС, но и к образованию полистирольной оболочки вокруг частиц каучуковой фазы. Существование такой оболочки у частиц с $d < 0,2 \text{ мкм}$ было экспериментально установлено в АБС-пластиках [17].

Увеличение удельной плотности привитых макромолекул ПС на поверхности частиц и увеличение отношения C/r_v с уменьшением \bar{d} приводит также к резкому увеличению содержания ПС (по отношению к каучуку) в пространственных узлах. В результате этого возрастает T_c последних и облегчается их переход в вынужденное высокоэластическое состояние. Такое изменение состояния пространственных узлов и быстрое снижение эффективности привитых макромолекул ПС (вследствие роста n и отношения C/r_v) приводят к резкому увеличению значений β и D с уменьшением \bar{d} , особенно при значениях $\bar{d} < 0,7 \text{ мкм}$ (рис. 4). С образованием вокруг частиц каучуковой фазы плотной оболочки из полистирольных цепей T_c пространственных узлов будет мало отличаться от T_c ПС, и такой пространственный узел будет относительно легко переходить в вынужденное высокоэластическое состояние, так как роль каучука и его влияние будут сведены к роли «желейной начинки». В результате этого значения β и D будут мало отличаться от значений этих характеристик для ПС.

В области значений $\bar{d} > 1 \text{ мкм}$ с ростом \bar{d} приращение объема начинает превышать приращение площади поверхности частиц каучуковой фазы. При практически постоянных значениях количества гель-фракции и отношения содержания гель-фракции к концентрации каучука все больше привитых макромолекул ПС будет переходить в объем частиц (это подтверждается данными электронной микроскопии по увеличению \bar{v} (рис. 5)) и меньше будет оставаться на поверхности. Одновременно будет уменьшаться их удельное количество на поверхности каждой частицы каучуковой фазы, сокращаться число частиц, увеличиваясь среднее расстояние между ними и уменьшаться отношение C/r_v .

Особенно быстро начинает возрастать объем частиц каучуковой фазы при $\bar{d} > \sim 2,5 \text{ мкм}$. В связи с этим увеличивается интенсивность проявления указанных эффектов, за исключением изменения числа частиц, которое уменьшается при $\bar{d} > 2 \text{ мкм}$ относительно медленно. Вследствие этого не только быстро уменьшается количество привитых макромолекул ПС на поверхности частиц, но и снижается их взаимодействие с макромолекулами матрицы. В результате чего активизируется процесс перехода последних в высокоэластическое состояние. Одновременно повышается T_c частиц каучуковой фазы из-за быстрого увеличения количества макромолекул ПС, перешедших в их объем. Совместное влияние рассмотренных выше факторов приводит к росту значений β и D с увеличением $\bar{d} > 2,5 \text{ мкм}$.

При значениях $1 < \bar{d} < \sim 2,5 \text{ мкм}$ интенсивность проявления рассматриваемых эффектов относительно невелика и в результате взаимного компенсирующего их действия в диапазоне $\bar{d} = 1,5 - 2,5 \text{ мкм}$ ударопрочный ПС будет иметь самые низкие значения β и D (рис. 4).

Анализ результатов проведенных опытов свидетельствует о наличии зависимости β и D от \bar{d} , \bar{l} и эффективного содержания каучуковой фазы. На основании данных, представленных на рис. 4, и практических соображений можно предположить, что в качестве уравнений, описывающих изменение β и D от \bar{d} и \bar{l} при близких значениях количества гель-фракции и отношения содержания гель-фракции к концентрации каучука, лучше выбрать следующие зависимости:

$$\lg \beta = P_1 + S_1 \lg x_1 \quad (1)$$

$$\lg D = P_2 + S_2 \lg x_1, \quad (2)$$

где $x_1 = \frac{1}{A\bar{d}^{-2} + B\bar{d}^{-1} + F\bar{l}}$

Это же подтверждают расчеты на ЭВМ

с использованием метода наименьших квадратов для обработки данных.

Ранее была установлена линейная зависимость β и D от эффективного содержания каучуковой фазы для образцов ударопрочного ПС с практически одинаковыми значениями \bar{d} . Поэтому уравнения, отражающие взаи-

мосвязь β и D от d , l и эффективного содержания каучуковой фазы, можно искать в виде

$$\lg \beta = P_3 + S_3 x_2 \quad (3)$$

$$\lg D = P_4 + S_4 x_2, \quad (4)$$

где $x_2 = \frac{[\text{Гель-фракция}]^2 / [\text{каучук}]}{A\bar{d}^{-2} + B\bar{d}^{-1} + F\bar{l}}$.

В результате обработки экспериментальных данных были найдены неизвестные коэффициенты и построены следующие уравнения:

$$\lg \beta = -2,08 \lg \frac{1}{1,5(2/\bar{d}^2 + 4/\bar{d} + 2,3\bar{l})} - 0,509 \quad (5)$$

$$\lg D = -6,52 \lg \frac{1}{1,5(2/\bar{d}^2 + 4/\bar{d} + 2,3\bar{l})} - 4,14 \quad (6)$$

$$\lg \beta = -0,96 \lg \frac{[\text{Гель-фракция}]^2 / [\text{каучук}]}{1,5(2/\bar{d}^2 + 4/\bar{d} + 2,3\bar{l})} + 0,237 \quad (7)$$

$$\lg D = -3,57 \lg \frac{[\text{Гель-фракция}]^2 / [\text{каучук}]}{1,5(2/\bar{d}^2 + 4/\bar{d} + 2,3\bar{l})} + 1,56 \quad (8)$$

Средние квадратичные отклонения величин $\lg \beta$ и $\lg D$ соответственно составляют 0,009; 0,06; 0,007 и 0,08.

Уравнения (5)–(8) показывают количественную взаимосвязь высокомеханических свойств и внутренних напряжений в экструдате, оцениваемых по величине степени разбухания и термической усадки, с основными характеристиками каучуковой фазы ударопрочного ПС. Они позволяют для ударопрочных ПС, имеющих относительно близкие значения ММР матрицы, целенаправленно изменять параметры каучуковой фазы и получать полимеры с заданными значениями β .

Авторы выражают благодарность Н. А. Носковой за участие в обсуждении структуры каучуковой фазы ударопрочных ПС.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
19 IX 1979

Литература

1. В. А. Баландина, Н. И. Малкина, В. А. Зинченко, И. Л. Гольдштейн, В кн. Методы исследования ударопрочных полистиролов, «Химия», 1975, стр. 7.
2. G. Cigna, S. Matarrese, G. Biglione, J. Appl. Polymer Sci., 20, 2285, 1976.
3. Ю. В. Никитин, Б. И. Шапиро, Е. Л. Виноградов, Н. И. Малкина, Механика полимеров, 1978, 560.
4. К. А. Вылегжанина, М. А. Мартынов, Е. Е. Манусевич, В кн. Методы исследования ударопрочных полистиролов, «Химия», 1975, стр. 71.
5. G. Cigna, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1781, 1970.
6. Ю. В. Никитин, Б. И. Шапиро, Т. Г. Шляхова, Механика полимеров, 1972, 952.
7. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, А. Я. Малкин, Л. В. Титкова, В. В. Баранчевая, С. И. Сергеенков, Е. К. Борисенкова, Е. В. Каюзович, В. В. Волосевич, Высокомолек. соед., A20, 2403, 1978.
8. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., A20, 2675, 1978.
9. Н. П. Зотеев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A20, 1785, 1978.
10. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. В. Алексеев, Высокомолек. соед., A20, 1021, 1978.
11. G. E. Molau, J. Polymer Sci., A3, 4235, 1965.
12. Е. Д. Енальев, Б. В. Кравченко, Н. А. Носкова, Г. И. Файдель, Физико-механические свойства и синтез высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976, стр. 100.
13. H. Keskkula, S. G. Turley, Polymer, 19, 797, 1978.
14. А. Я. Малкин, В кн. Успехи реологии, «Химия», 1970, стр. 183.
15. D. Kranz, L. Morbitzar, K. H. Ott, R. Casper, Angew. Makromolek. Chemie, 58–59, 213, 1977.
16. Г. Д. Баллова, Кандидатская диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, 1973.
17. H. Willersinn, Makromolek. Chem., 101, 296, 1967.

THE INFLUENCE OF RUBBER PHASE PARAMETERS UPON
THE ELASTIC PROPERTIES AND INTERNAL STRESSES
OF HIGH-IMPACT POLYSTYRENE

*Nikitin Yu. V., Shapiro B. I., Ballova G. D., Vilegzhantina K. A.,
Manusevich Ye. Ye., Shlyakhova T. G., Kislov Ye. N.*

Summary

The influence of composition and dimensions of rubber phase particles on the elastic properties of high-impact polystyrene melt as well as on the internal stresses arising in an extrudate during its free (i. e. without stretching) accepting, have been studied. The equations were obtained that reflect an interrelation between basic parameters of rubber phase and the polymer characteristics. On the basis of present model conception of viscoelastic behavior of homopolymer melts the variation of viscoelastic properties of high-impact polystyrene melt depending on the composition and structure of rubber phase was interpreted.
