

УДК 541.64:539.2

**ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРНОЙ ФАЗЫ
УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА**

*Шумный Л. В., Кузнецова Т. А., Примаченко О. Н.,
Чиркунова Е. Ю., Коноваленко В. В., Иванчев С. С.*

Рассмотрен механизм спшивки эластомерной фазы ударопрочного полистирола и сформулированы требования к инициатору, применяемому для спшивки; в частности, указано, что для малореакционноспособных эластомеров особенно важно избирательное распределение инициатора в эластомерной фазе. Экспериментально показано, что в случае ударопрочного полистирола на основе силиконового каучука с малой пенасыщенностью неэффективен трет-бутилпербензоат, с успехом используемый для спшивки эластомерной фазы ударопрочного полистирола на основе диенового каучука. Высокоэффективным спивающим агентом оказался олигодиметилсиликсан с концевыми пероксидными группами, плохо совместимый со стирол-полистирольными смесями и хорошо совместимый с каучуком. Установлено, что спивка эластомерной фазы приводит к существенному повышению ударопрочности материала.

Ударопрочный полистирол (УПС) представляет собой микрогетерогенную систему, непрерывной фазой которой является ПС, а дисперсной — эластомер. Ударопрочность такой композиции (при фиксированном содержании каучука) зависит от размера частиц эластомерной фазы, степени прививки стирола на эластомер и степени спшивки эластомера. Первостепенное значение обычно придавали первым двум факторам, тогда как значение спшивки обычно недооценивали. Это связано с тем, что подавляющее большинство работ в этой области выполнено для УПС на основе диеновых каучуков, а в этом случае спивка эластомерной фазы достигается легко. Однако возможны случаи, когда спивка эластомера затруднена, например, при использовании акрилатных или силиконовых каучуков, представляющих большой интерес для получения атмосферостойких ударопрочных пластиков.

Цель настоящей работы — выяснение общего подхода к избирательному структурированию микрогетерогенных систем и реализация этого подхода для наиболее трудного случая — УПС на основе силиконового каучука с очень малой пенасыщенностью.

Рассмотрим механизм спшивки эластомерной фазы УПС. На первой стадии происходит образование свободных радикалов из молекулы инициатора X_2 , причем этот процесс может происходить как в матрице, так и в эластомерной фазе.



где El — эластомер, P — полимер матрицы, X_2 — инициатор; индексы m и e показывают, что процесс происходит в матрице или эластомерной фазе.

Поскольку спивка происходит на глубоких стадиях полимеризации, вязкость системы настолько велика, что радикалы инициатора, образовавшиеся в матрице, не могут непосредственно попасть в эластомерную фазу. Перенос радикального центра из матрицы осуществляется путем отрыва атома водорода от макромолекулы полимера матрицы (реакция (2)) с последующей миграцией макрорадикала в эластомерную фазу путем передачи цепи (реакция (3)). В эластомерной фазе происходит отрыв атома водорода от молекулы эластомера или присоединение по его двойной связи, при этом образуются радикалы эластомера. Для радикалов инициатора, образовавшихся в эластомерной фазе, помимо указанной существует также возможность непосредственного отрыва атома водорода от молекулы эластомера (реакция (6)) или присоединения к ней (реакция (7)). Радикалы эластомера, образующиеся по реакциям (4) – (7), рекомбинируют, и осуществляется спивка.

Рассмотрение схемы (1) – (7) (упрощенной и включающей только реакции, приводящие к спивке) дает основание утверждать, что радикалы инициатора, образовавшиеся непосредственно в эластомерной фазе, эффективнее вызывают спивку, чем радикалы, образовавшиеся в матрице, причем эта разница будет тем больше, чем инертнее используемый эластомер в реакциях отрыва водорода и радикального присоединения. В самом деле, радикалы инициатора (для спивки используют пероксиды) достаточно активны, чтобы оторвать атом водорода от любого эластомера, содержащего связи С–Н. Полимерные же радикалы, проникающие в эластомерную фазу из матрицы, могут отрывать только «слабые» аллильные атомы водорода и присоединяться по двойным связям эластомера. Если эластомер не содержит таких реакционноспособных центров, то полимерные радикалы не могут приводить к спивке. Таким сложным случаем является силиконовый каучук с малой ненасыщенностью.

Термическое структурирование эластомерной фазы УПС на основе метилвинилсилоксанового каучука весьма затруднительно. Заметный эффект достигается лишь при термообработке при 250°, причем только в том случае, когда каучук содержит 10–20 мол.% ненасыщенных звеньев [1]. Имеется корреляция между степенью ненасыщенности используемого каучука и повышением ударопрочности УПС при термообработке: большей ненасыщенности соответствует большая ударопрочность. При содержании в каучуке менее 4 мол.% ненасыщенных звеньев ударопрочность УПС низка и не изменяется при термообработке. Однако использование именно таких эластомеров для получения УПС представляет больший интерес, поскольку за счет малой ненасыщенности каучука достигается высокая устойчивость УПС к атмосферным воздействиям. При использовании в качестве упрочняющего агента каучука, обладающего малой реакционной способностью в реакциях свободнорадикального присоединения и отрыва атома водорода, пренебрежимо малым можно считать вклад реакций (4) и (5) в процесс спивки эластомерной фазы. Основным путем, по которому образуются эластомерные радикалы, будет отрыв атома водорода от молекулы каучука радикалом инициатора (реакция (6)). Очевидно, что эффективно используется при этом только та часть инициатора, которая находится в эластомерной фазе, часть же, находящаяся в матрице, расходуется бесполезно. Таким образом, более эффективным будет инициатор, концентрирующийся в эластомерной фазе.

Следующими основными требованиями являются высокая активность радикалов инициатора в реакциях отрыва атома водорода и достаточно высокая термоустойчивость для того, чтобы инициатор оставался в полимере после доведения реакции полимеризации до глубокой конверсии. Первому требованию удовлетворяют практически все пероксиды (за исключением подверженных синхронному распаду) и не удовлетворяют азосоединения. Второму требованию удовлетворяют перэфиры типа *трет*-бутилпербензоата, *трет*-бутилперрацетата и диалкилпероксиды.

Для проверки выдвинутых предположений необходимо было иметь два инициатора: распадающийся преимущественно в матрице и избирательно распределяющийся в эластомерной фазе. Первым инициатором может служить *трет*-бутилпербензоат, имеющий высокое сродство к ПС-матрице и малое к каучукам [2]. Учитывая природу используемого эластомера, мы предположили, что в качестве инициатора, обладающего повышенной избирательностью к эластомерной фазе, может быть использован олигодиметилсилоксан с концевыми пероксидными группами.

УПС получали путем привитой сополимеризации стирола с метилвинилсилоксанным каучуком ($M=500\,000$), содержащим 0,5 мол.% метилвинилсилоксанных звеньев. В форполимер, содержащий 6 или 10 вес.% силиконового каучука, вводили *трет*-

бутилпербензоат и пероксидсодержащий олигосилоксан, растворенные в небольшом количестве стирола. Смесь перемешивали для распределения инициаторов в системе, разливали по ампулам, дегазировали для удаления кислорода, ампулы эвакуировали и погружали в жидкостный термостат. Полимеризацию проводили при ступенчатом подъеме температуры: 7 ч при 110°, 5 ч при 130° и 2 ч при 145°. Содержание гель-фракции определяли растворением образцов УПС в метилэтилкетоне с последующим центрифугированием и двукратной промывкой геля. Степень прививки определяли по содержанию кремния в привитом сополимере. Ударную вязкость определяли по Шарпи без надреза на образцах размером 4×6×55 мм, полученных пресс-литием.

При выборе типа концевых пероксидных групп олигидиметилсилоксана учитывали, что описанные в литературе α , ω -бис-трет-бутилпероксиолигодиметилсилоксаны [3] чрезвычайно термоустойчивы. Сшивку эластомерной фазы УПС с помощью этих инициаторов пришлось бы вести при 180–200°. Поэтому был синтезирован олигомер, содержащий более термолабильные 2-трет-бутилпероксиэтоxильные концевые группы. Пероксидсодержащий олигидиметилсилоксан был получен путем взаимодействия 2-трет-бутилпероксистанола с α , ω -дихлоролигосилоксаном ($M=6000$) при перемешивании с одновременным вакуумированием для удаления HCl. Константа скорости распада пероксидных групп при 125° в хлорбензоле составляла $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Олигидиметилсилоксан с концевыми группами-красителями был получен путем взаимодействия α , ω -дихлоролигосилоксана ($M=6000$) с 2-пиридиназонафтолом в метиленхлориде в присутствии 10%-ного избытка триэтиламина.

Для определения точки разделения фаз в системе стирол – ПС – полисилоксан была разработана специальная методика. В термостатируемую кварцевую кювету помещали 0,025%-ный раствор полисилоксана в стироле, содержащем инициатор полимеризации. В кювету сравнения помещали такой же раствор, но без полисилоксана. Стирол в кюветах полимеризовали и с помощью спектрофотометра СФ-8 измеряли оптическую плотность раствора в кювете, содержащей полисилоксан относительно раствора сравнения. Предварительно микроскопическими измерениями и съемкой спектра мутности было установлено, что работа ведется вдали от дифракционной области. Параллельно определяли гравиметрическим методом содержание ПС в растворе и строили графические зависимости оптической плотности раствора от содержания в нем ПС.

Олигомерный инициатор, введенный в форполимер, распределяется между стирол-полистирольной и эластомерными фазами. Поскольку в дальнейшем реакция проводится без перемешивания, перераспределение инициатора в системе по мере полимеризации стирола, учитывая значительную ММ инициатора и высокую вязкость среды, может быть затруднено. Поэтому важным моментом является исходное распределение олигомера в форполимере.

Для качественной проверки предположения о том, что олигомер будет преимущественно распределяться в эластомерной фазе, в смесь, состоящую из 80% стирола, 10% ПС ($M=300\,000$) и 10% метилвинилсилоксанового каучука, вводили олигидиметилсилоксан ($M=6000$) с концевыми группами-красителями. Смесь перемешивали до образования эмульсии, подкрашивали формиатом меди и рассматривали под микроскопом. При этом было установлено, что преимущественно окрашивается эластомерная фаза, т. е. олигомер в основном распределяется в ней.

Для определения области значений ММ олигомерного инициатора, при которой он практически полностью распределяется в эластомерной фазе, была использована несовместимость олигомера с системой стирол – ПС. Действительно, если олигомер малорастворим в стирол-полистирольной смеси, то он попадает в эластомерную фазу, в которой он заведомо растворим. Результаты изучения разделения фаз в системе стирол – ПС – полисилоксан приведены на рис. 1 и 2 в виде зависимости оптической плотности систем от содержания в них ПС.

Из данных, представленных на рис. 1, видно, что ММ используемого полисилоксана сильно влияет на совместимость его со стирол-полистирольными смесями. Олигомеры с $M < 3000$ достаточно хорошо совместимы с системой стирол – ПС, содержащей до 10–20% ПС, поэтому от использования таких олигомеров мы отказались. Олигомеры с $M = 20\,000$ практически несовместимы уже с 14%-ным раствором ПС в стироле, однако в таком олигомере лишь малая часть массы приходится на долю концевых групп. Учитывая, что форполимеризация практически завершается при 20%-ном содержании ПС, для высокоизбирательного сшивания эластомерной фазы наиболее подходящим является пероксидсодержащий олигидиметилсилоксан с $M \sim 6000$. Из этих соображений использовали в качестве инициатора сшивки пероксидсодержащий олигосилоксан именно такой ММ. Степ-

шень влияния температуры на совместимость в исследуемой области температур невелика (рис. 2), характер изменения совместимости с изменением температуры свидетельствует о том, что олигосилоксан и ПС представляют собой систему с нижней критической температурой смешения [4].

В таблице приведены состав и свойства образцов УПС на основе силиконового каучука. Сопоставление опытов 1, 3 и 5 показывает, насколько значительны различия в сшивющем действии разных инициаторов в этом случае. *Трет*-бутилпербензоат, распределяющийся преимущественно в ПС-фазе, обеспечивает незначительное сшивание эластомерной фазы УПС.

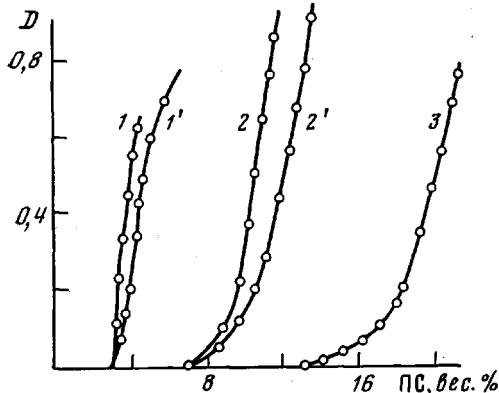


Рис. 1

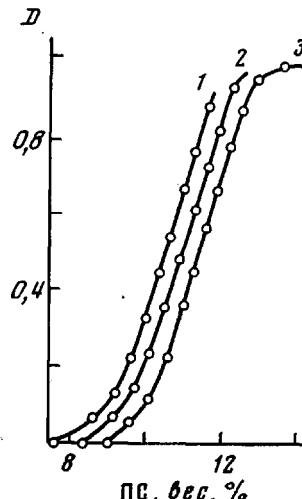


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности D растворов стирол - ПС - полисилоксана от содержания в них ПС. $\lambda=400$ (1-3), 600 нм (1', 2'); ММ полисилоксана 500 000 (1, 1'), 20 000 (2, 2'), 3000 (3); 95°

Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов стирол - ПС - полисилоксана ($M=6000$) от содержания ПС при $\lambda=400$ нм и 95° (1), 80° (2) и 57° (3). Инициаторы полимеризации - *трет*-бутилпербензоат (1), бензоилпероксид (2), ДАК (3)

У такого продукта невысокие ударные характеристики. 2-*Трет*-бутилпероксиэтанол, добавленный в сочетании с олигодиметилсилоксаном, не содержащим пероксидных групп, по причине плохой совместимости с ПС и каучуком должен концентрироваться на границе раздела фаз. От такого распределения инициатора его сшивющее действие усиливается, а ударопрочность продукта возрастает. Наилучший результат достигается при использовании пероксидсодержащего олигосилоксана; содержание гель-фракции и удельная ударная вязкость при этом максимальны. Любопытно сопоставить с этими данными тот факт, что при сшивке силиконового кау-

Состав и свойства ударопрочного ПС, полученного при сшивании эластомерной фазы с помощью различных инициаторов

Опыт, №	Содержание каучука в УПС, вес. %	Содержание олигодиметилсилоксана, вес. %	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Содержание гель-фракции, вес. %	Степень прививки **	ММ матрицы ПС ($M \cdot 10^{-3}$)	Удельная ударная вязкость, кДж/м ²
1	10	—	0,78	3,1	2,8	295	17
2	10	0,25	2,80	10,0	2,3	245	22
3	10	0,50	3,30	20,3	2,5	278	30
4	10	1,00	3,50	36,1	2,5	303	35
5 *	10	0,50	3,40	14,5	2,4	312	24
6	6,0	0,30	2,70	9,1	2,4	334	21
7	6,0	—	0,48	2,0	2,4	444	13

* Использована смесь олигодиметилсилоксана без пероксидных групп с 2-*трет*-бутилпероксиэтанолом в соотношении, обеспечивающем такое же содержание «активного» кислорода, как и в пероксидсодержащем олигодиметилсилоксане.

** Степень прививки определяется следующим выражением: $K = (m_{\text{пр}}/m_K) - 1$, где $m_{\text{пр}}$ — содержание привитого полимера в УПС, а m_K — содержание каучука в УПС.

чука в блоке эффективны как диалкилпероксиды, так и трет-бутилпербензоат, а при спивке эластомерной фазы УПС на основе бутадиенового каучука трет-бутилпербензоат не так сильно уступает диалкилпероксидам, как в нашем случае. Все это еще более убеждает в правильности сделанных предположений и важной роли пофазного распределения инициатора при структурировании эластомерной фазы на основе малоактивных эластомеров.

Наблюдается корреляция между количеством введенного пероксилсодержащего олигосилоксана и содержанием гель-фракции в УПС. Увеличивая количество олигосилоксана до 1 вес.%, можно увеличить содержание гель-фракции до 36,1%, что соответствует при имеющейся степени прививки полному переходу эластомера в спицное состояние.

Учитывая известные ранее данные, что добавки олигодиенов с концевыми пероксидными группами к полибутадиену при синтезе УПС приводят к увеличению ударопрочности материала [5] и что это связано прежде всего с увеличением степени прививки, мы определили степень прививки во всех случаях. Было установлено, что во всех образцах УПС степень прививки имеет близкие значения, а имеющиеся малые различия не могут объяснить резкие различия в ударопрочности. Характерно, что несколько более высокая степень прививки в опыте 1 сочетается с низкой ударопрочностью, поскольку привитой полимер не является спицтым.

Помимо указанных преимуществ избирательного структурирования эластомерной фазы следует отметить также и то, что отсутствие инициатора в ПС-фазе уменьшает инициированную деструкцию полимера матрицы при высоких степенях превращения. Использование олигомерных инициаторов позволяет отказаться от применения пластификаторов, поскольку олигомер оказывает пластифицирующее действие.

Таким образом, обычный способ структурирования эластомерной фазы с применением трет-бутилпербензоата непригоден для УПС на основе силиконовых каучуков с малой ненасыщенностью. Весьма плодотворным оказался подход, связанный со структурированием эластомерной фазы с помощью инициатора, избирательно распределяющегося в ней. Показано, что такими инициаторами могут служить пероксидсодержащие олигомеры, имеющие ту же химическую природу олигомерного блока, что и используемый эластомер, и установлено, что спивка эластомерной фазы необходима для обеспечения ударопрочности не меньше, чем прививка стирола на эластомер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. № 1428638 (Великобритания).—Опубл. в Б.И., 1976, № 7, с. 11.
2. Фумио Идэ. Когё дзайрё, 1980, т. 28, № 1, с. 45.
3. Литковец А. К., Цюлко Ф. И., Тимофеевич Н. Т. В кн.: Тез. докл. II Всес. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979, с. 120.
4. Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, с. 176.
5. Иванова Н. Г., Иванчев С. С., Белов И. Б. А.с. № 476283 (СССР).—Опубл. в Б.И., 1975, № 25, с. 77.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
24.VI.1982

SELECTIVE STRUCTURING OF THE ELASTOMER PHASE;
IN HIGH-IMPACT POLYSTYRENE
Shoomnyi L. V., Kuznetsova T. A., Primachenko O. N.,
Chirkunova Ye. Yu., Konovalenko V. V., Ivanchev S. S.

Summary

The mechanism of the crosslinking of elastomeric phase in high-impact polystyrene is considered and the requirements for the crosslinking initiator are listed. For low-reactive elastomers in particular, the importance of selective accumulation of the initiator in elastomeric phase was stated. *Tret-butylperbenzoate*, a common crosslinker for diene rubber phase in HIPS, was shown to be ineffective for only slightly unsaturated silicone rubber as an elastomeric phase in HIPS. Oligodimethylsiloxane with peroxide end groups, which is poorly compatible with styrene-polystyrene blends but well compatible with the rubber, was found to be a highly effective crosslinking agent. The crosslinking of the elastomeric phase was shown to result in a significant increase of the impact resistance of the material.