

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ПОЛИБУТАДИЕНОМ НА ДЛИНУ ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ

*Носкова Н. А., Шмелева О. П., Енальев В. Д.,  
Подосенова Н. Г.*

Известно, что большая роль в усилении таких композиционных материалов, как ударопрочный ПС и АБС-пластики, принадлежит привитому сополимеру, который оказывает значительное влияние на формирование их морфологии. В начальный период сополимеризации эластомера с винильными мономерами привитые цепи, локализуясь в межфазном слое, способствуют стабилизации полимер-полимерной эмульсии [1], что обеспечивает необходимый размер дисперсных частиц, а также адгезию между ними и хрупкой матрицей в готовом продукте [2]. Привитой полимер, образующийся в каучуковой фазе при дальнейшей полимеризации, ассоциирует в домены, перерастающие в окклюзии, тем самым увеличивает ее объем [3] и влияет на элементарные реакции передачи и обрыва цепи [4]. Поэтому представляется интерес глубже изучить процесс прививки, в частности, установить степень влияния специфических особенностей каучуковой фазы на рост привитых цепей по сравнению с гомополимеризацией виниловых мономеров.

По данному вопросу в литературе нет единого мнения [5–8]. До сих пор многие исследователи считают, что длина привитых цепей равна длине гомополимерных [5]. Это является результатом экспериментальных трудностей отделения насыщенных боковых ветвей в привитом сополимере от непредельной основы, осуществляемого селективным окислительным расщеплением в присутствии катализатора каучуковой части макромолекулы. Последние работы по методике окисления привитых сополимеров показали, что использование в реакции веществ, защищающих привитые ветви от деструкции при разрушении полибутадиена, позволяет получать объективную информацию об их длине [6, 8]. На основании проведенных с применением этого метода исследований был сделан вывод о независимости процессов, протекающих в каучуковой и гомополимерной фазах [6, 9]. Однако развернутые работы в этой области практически не проводились. При попытке сделать теоретический расчет зависимости  $\bar{P}_n$  привитых полистирольных ветвей от конверсии мономера при 393 К и 6 % полибутадиена (ПБ) авторы работы [10] в своей математической модели синтеза ударопрочного ПС использовали константы элементарных реакций, определенные для гомополимеризации стирола. Согласно приведенному расчету, значение ММ привитых цепей в ходе полимеризации уменьшается. В итоге отношение длины цепей привитого к длине цепей свободного ПС в готовом продукте оказывается значительно меньше единицы, что противоречит экспериментальным данным [7].

Цель данной работы – изучение зависимости длины привитых цепей ПС от таких параметров термической сополимеризации стирола с ПБ, как конверсия мономера, температура и концентрация каучука.

Исследуемые образцы получали термической полимеризацией 3–9 %-ных стирольных растворов ПБ (каучук марки СКД-ПС с  $M_w = 3,4 \cdot 10^5$ ). Рабочий интервал температур 383–413 К. Пробы при различной конверсии мономера переосаждали метанолом. Гомополистирол и сополимер с каучуком разделяли методом селективного растворения смесью бутанона-2 с метанолом (10 : 1). Необходимо при этом отметить, что отделить привитой сополимер от гомополистирола в образцах с конверсией мономера 45–85 % не удалось (до начала сшивания каучуковой фазы наличие значительного количества привитых ветвей способствует образованию устойчивого коллоидного раствора). Далее фракцию, содержащую каучук и привитой сополимер, окисляли по методике [8] гидроперекисью изопропилбензола в присутствии тетрок-

сида осмия; в качестве защитного агента вместо бензальдегида применяли бензиловый спирт, дающий лучшую воспроизводимость результатов. Молекулярно-массовые характеристики выделенных таким образом боковых ПС-ветвей определяли вискосимметрически и методом ГПХ на хроматографе GPC-501 фирмы «Waters» [11].

Исследована зависимость  $\bar{M}_v$  привитых цепей до глубоких стадий изотермического процесса (рис. 1, кривые 2, 3). С целью сравнения определено значение  $\bar{M}_w$  для гомополистирола (рис. 1, кривые 2', 3'). Если выделение гомополимера математическая модель [10] описывает достаточно хорошо, то в случае привитого ПС снижение  $\bar{M}_w$  вследствие увеличения передачи на ПБ, концентрация которого в каучуковой фазе растет из-за сокращения ее объема, наблюдается лишь до ~30%-ной конверсии

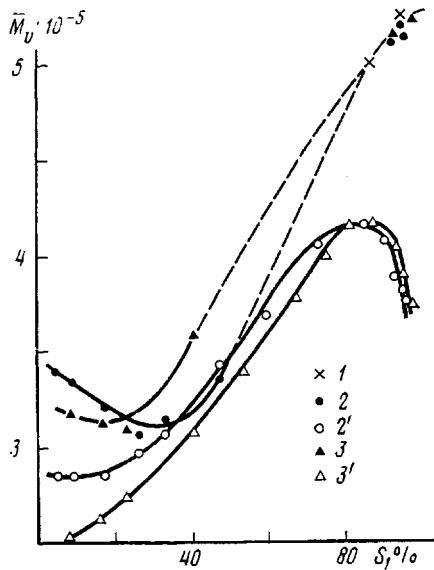


Рис. 1

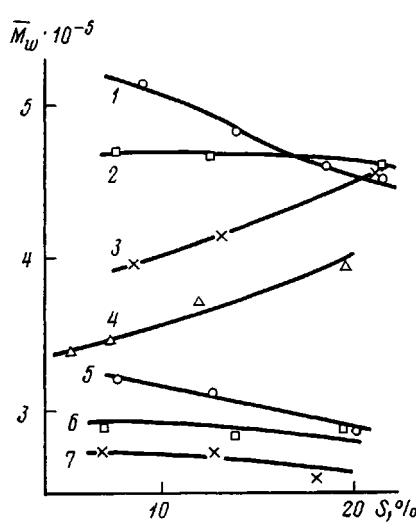


Рис. 2

Рис. 1. Изменение  $\bar{M}_v$  привитого (1-3) и гомополистирола (2', 3') при изменении конверсии мономера. [ПБ]=4 (1), 6 (2, 2') и 8 вес.% (3, 3'); 393 K

Рис. 2. Влияние конверсии стирола на  $\bar{M}_w$  привитых цепей при 383 (1-4) и 413 K (5-7). [ПБ]=3 (1, 5); 7,5 (3, 7); 5,5 (2, 6) и 9 вес.% (4)

мономера. В дальнейшем в ходе процесса длина привитых цепей увеличивается намного быстрее, чем гомополистирольных, т. е. в каучуковой фазе скорость обрыва цепи уменьшается в большей степени, что, вероятно, связано с нарушением гомогенности раствора ПБ при выделении в нем привитого ПС в отдельную фазу в виде окклюзий. В результате этого, как было показано ранее, затрудняется протекание реакций квадратичного обрыва [4] и передачи цепи на ПБ [7]. При этом очевидно, что зарождение ПС-окклюзий в каучуковой фазе начинается на более ранней стадии при увеличении исходной концентрации ПБ и снижении температуры полимеризации.

На рис. 2 представлена зависимость средневесовой ММ от конверсии мономера при 383 и 413 K и варьировании концентрации каучука. Как видно из рис. 1 и 2, минимум на кривых зависимости ММ от конверсии сдвигается в сторону низких значений  $S$  для систем с большим содержанием ПБ; особенно это становится заметным при снижении температуры, что, возможно, и является следствием появления окклюзий.

Исследование молекулярно-массовых характеристик привитых на ПБ цепей ПС было ограничено начальными стадиями, когда привитый ПС образуется в гомогенном растворе каучука, концентрация которого с некоторым допущением может быть принята равной исходной.

Необходимо также отметить, что ММ гомополистирола ниже ММ привитых цепей. Вероятно, при наличии химической связи непосредственная близость термодинамически несовместимой ПБ-части макромолекулы приводит к увеличению плотности упаковки привитой цепи по сравнению с гомополистирольной и, как следствие, к снижению сегментальной диффузии активных концов макрорадикалов.

Влияние содержания полибутадиена на значение среднечисленной степени полимеризации привитого ПС показано на рис. 3. По уравнениям

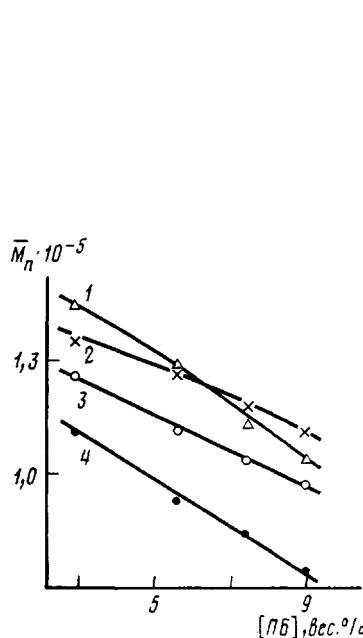


Рис. 3

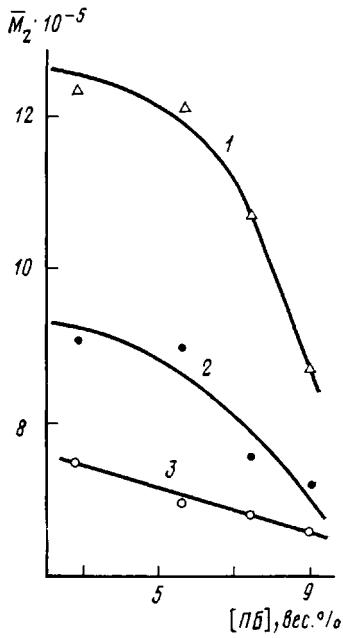


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\bar{M}_n$  привитых цепей от концентрации ПБ при  $S \sim 7$  вес.% и температуре 383 (1), 393 (3), 403 (3) и 413 К (4)

Рис. 4. Влияние концентрации ПБ на  $\bar{M}_z$  привитых ветвей при  $S \sim 7$  вес.% и температуре 383 (1), 403 (2) и 413 К (3)

Майо и Аррениуса были рассчитаны константы скорости передачи цепи привитыми ветвями на каучук и энергия активации этого процесса.

Однако при подстановке данных в уравнение Майо

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_{n_0}} + C_R \frac{[ПБ]}{[M]}$$

( $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_{n_0}$  — среднечисленные степени полимеризации соответственно в присутствии и в отсутствие каучука,  $C_R$  — константа переноса цепи, равная отношению константы скорости передачи на каучук  $k_{fR}$  к константе скорости роста цепи  $k_p$ ) наблюдается отклонение от линейной зависимости

Кинетические параметры реакции передачи цепи привитыми ПС-ветвями на ПБ

T, K	$k_p \cdot 10^{-3}$ , м <sup>3</sup> ·кмоль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> [12]	$C_R \cdot 10^3$	$k_{fR}$	$A \cdot 10^{-11}$	$E_a$ , кДж/моль
			м <sup>3</sup> /кмоль·с		
393	1,24	1,20	1,49	7,1	
403	1,55	1,80	2,79	6,8	
413	1,91	2,90	5,54	7,2	$88,1 \pm 4,4$

$1/\bar{P}_n$  от  $[ПБ] : [M]$ , особенно значительное при  $[ПБ] = 9\%$ , а также при  $383 \text{ K}$ , т. е. длина привитых цепей в начале полимеризации в условиях высокой вязкости оказывается намного ниже, чем это можно объяснить с точки зрения простого механизма передачи цепи. Особенно наглядно отмеченный эффект проявляется на  $z$ -средней ММ (рис. 4). Вероятно, в этих условиях в каучуковом растворе начинают формироваться флюктуационные надмолекулярные образования в виде упорядоченных доменов или пачек с более плотной упаковкой макромолекул, т. е. в структурированном растворе ПБ прививка и рост боковых цепей фактически осуществляются при более высокой концентрации передатчика, чем ее среднее значение.

Чтобы свести к минимуму влияние вязкостных факторов, при расчете учитывали лишь значения  $\bar{M}_n$  при  $393-413 \text{ K}$  и  $[ПБ]$  до  $7,5\%$ . Применение среднечисленной ММ наиболее корректно, поскольку в передаче цепи участвуют прежде всего низкомолекулярные фракции [12, 13], тогда как вязкостные факторы через изменение скорости обрыва существенно влияют на значение ММ высших порядков ( $\bar{M}_w, \bar{M}_z$ ). Результаты расчета приведены в таблице.

Полученное значение  $E_a$  практически в 2 раза выше энергии активации передачи цепи гомополистиролом в тех же условиях [4]. Таким образом, зависимость константы скорости передачи цепи привитыми ветвями на ПБ от температуры описывается следующим уравнением:

$$K_{fR} = 7,0 \cdot 10^{11} \cdot e^{-\frac{10800}{T}}$$

Практическое использование этих результатов целесообразно лишь на начальных стадиях сополимеризации. С ростом конверсии мономера необходимо учитывать специфику роста привитых цепей в окклюзиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Molau G. E. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, p. 1267.
2. Kranz D., Morbitzer L., Ott K. Angew. Makromolek. Chemie, 1977, B, 58-59, S. 213.
3. Носкова Н. А., Енальев В. Д., Булагова В. М., Журавель Ю. Н. Пласт. массы, 1982, № 11, с. 14.
4. Jenaljev V., Noskova N., Melnichenko V. Polymer Preprints, 1977, v. 37, № 1, p. 645.
5. Cameron G. G., Qureshi M. Y. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 7, p. 2143.
6. Riess G., Locatelli J. L. Copolymers. Polyblends and Composites. N. Y.-L.: Plenum Press, 1975, p. 186.
7. Jenaljev V., Noskova N., Shmeljova O. Polymer Alloys III. N. Y.-L.: Plenum Press, 1983, p. 31.
8. Енальев В. Д., Носкова Н. А., Шмелева О. П., Кузнецов А. А. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы, Деп. № 636 ХП-Д82. Опубл. в РЖХим, 1982, 17C254.
9. Monaresi P., Passalacqua V., Pilati F. Polymer, 1975, v. 16, № 7, p. 520.
10. Ошмян В. Г., Вольфсон С. А., Новиков Д. Д. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 6, с. 1424.
11. Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. М., Беляев В. М., Кислов Е. Н., Джалиашвили Ю. М. Пласт. массы, 1975, № 2, с. 33.
12. Hui A. W., Hamielec A. E. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 16, № 3, p. 749.
13. Soh S. K., Sundberg P. C. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 5, p. 1299.

Донецкий государственный университет

Поступила в редакцию  
15.VII.1983