

УДК 541.64:547(538.141+39)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ В ПРОЦЕССЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕННОВОГО КАУЧУКА

Иванчев С. С., Гавриченкова Э. А., Докукина Л. Ф.,
Вылегжанина К. А., Манусевич Е. Е.

Формирование микрогетерогенности в системе стирол – акрилонитрил – этиленпропилендиеновый каучук осложняется исходной гетерогенностью системы, наличием дополнительной стадии перехода гетерогенной смеси в гомогенную с последующим разделением на фазы. Рассмотрены особенности формирования структуры АБС-пластиков с использованием диеновых и насыщенных каучуков и возможные подходы к регулированию процесса образования микрогетерогенности. Преодоление несовместимости компонентов и получение оптимальной структуры полимера для исследованной системы достигается введением растворителей.

Одним из основных методов модификации сополимеров стирола является их упрочнение эластомерами. При этом в зависимости от предполагаемых областей применения используются либо ненасыщенные бутадиеновые, либо насыщенные олефиновые каучуки. В последнем случае получаемый полимер обладает помимо высокой ударной прочности также высокой стойкостью к атмосферным воздействиям. Комплекс физико-механических свойств ударопрочных пластиков в значительной степени определяется структурными характеристиками системы. Поэтому исследование процессов структурообразования является одним из наиболее важных моментов при разработке технологии получения ударопрочных композиционных материалов.

Формирование микрогетерогенности в полимеризующейся системе определяется параметрами совместимости фаз системы [1], которая в свою очередь определяется как природой компонентов, образующих фазы, так и межфазным слоем.

Для ударопрочных сополимеров стирола межфазный слой образуется привитыми сополимерами стирола на каучук. Проблема совместимости в случае получения ударопрочных сополимеров стирола имеет два аспекта. Первый – это обеспечение достаточной совместимости эластомера с мономерами для образования исходной гомогенной полимеризационной системы. Второй – необходимость образования и совместимости возникающей позднее микрогетерогенной системы, состоящей из диспергированных частиц каучука и полимерной (сополимерной) матрицы.

В зависимости от химической природы исходного эластомера и мономеров может иметь место и негомогенность исходного раствора каучука в мономерах. Так, исходная реакционная смесь, содержащая в качестве эластомера СКД и мономеры стирол или его смесь с акрилонитрилом (АН), гомогенна при комнатной температуре. При использовании этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ) и смеси стирола и АН в соотношении 60 : 40 мол. %, вследствие несовместимости этого эластомера с АН возникает негомогенность исходного раствора каучука в мономерах при температурах <80°.

Ранее нами было показано, что только при образовании определенного количества привитого сополимера реакционная смесь становится устой-

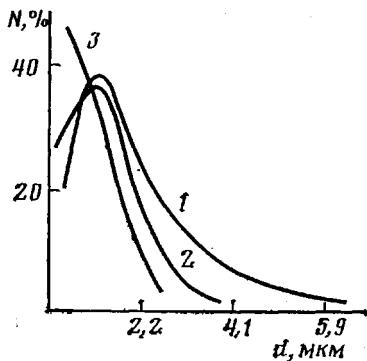


Рис. 1

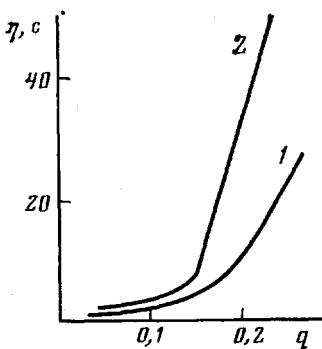


Рис. 2

Рис. 1. Распределение каучуковых частиц по размерам (эластомер - СКД) при $[АН]=0$ (1); 1,7 (2) и 2,7 моль/л (3)

Рис. 2. Зависимость вязкости η от реакционной смеси стирол - АН - СКЭПТ при 80° от конверсии мономеров при $[АН]=1,78$ (1) и 2,94 моль/л (2)

чивой при комнатной температуре. Таким образом, дополнительным интересным эффектом в системе стирол - АН - СКЭПТ является переход гетерогенной исходной реакционной смеси на определенной стадии в гомогенную с последующим разделением на фазы. Если для ударопрочных сополимеров типа сополимера стирола и акрилонитрила с использованием в качестве эластомера бутадиенового каучука возможно получение достаточно стабильной микрогетерогенной структуры и в отсутствие привитого сополимера [2], то при использовании СКЭПТ наличие привитого сополимера является необходимым условием формирования устойчивой структуры полимерной системы. В отсутствие привитого сополимера происходят процессы нарушения устойчивости с образованием крупных каучуковых частиц, неравномерно распределенных в сополимерной матрице.

В связи с отмеченными различиями полимеризационной системы стирол - АН - СКЭПТ от аналогичной системы, содержащей СКД, была поставлена задача изучить особенности процесса структурообразования в системе, содержащей СКЭПТ.

Исследование процессов формирования дисперсии каучука СКЭПТ в сополимере стирола и акрилонитрила проводили при сополимеризации стирола с АН в присутствии СКЭПТ с добавкой растворителя в количестве 25 об. %. Сополимеризацию проводили в колбах, снабженных мешалкой, термометром и обратным холодильником и терmostатируемыми в масляной бане. СКЭПТ, использованный в исследованиях, имел следующие параметры: характеристическую вязкость в толуоле при 30° 1,7 дL/g; содержание пропилена 40 мол. %, этиленорборнена (ЭНБ) - от 1,3 до 2,7 мол. %. В качестве инициатора использовали перекись бензоила (концентрация $1,84 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Температура полимеризации 83° .

Вязкость реакционной среды η измеряли в секундах по скорости перемещения пузырька воздуха в пробирке (метод Фордука). Скорость полимеризации определяли по изменению содержания полимера в реакционной массе. Полимеризацию проводили до конверсии мономеров 20-25 %. Структуру реакционной системы исследовали методом фазово-контрастной микроскопии по методикам, описанным в работе [3].

В ходе сополимеризации определяли скорость процесса, содержание привитого сополимера методом селективного растворения, изменение структуры реакционной системы. Стадию инверсии фаз контролировали как по данным оптической микроскопии, так и по скачкообразному изменению вязкости системы.

Исследование процессов структурообразования в системе стирол - АН - СКЭПТ показало, что в отличие от системы, содержащей СКД, формирование структуры делится не на три, как в случае АБС, а на четыре этапа. Первый этап, отсутствующий в системе с СКД, сводится к переходу гетерогенной полимеризационной системы в гомогенную. На втором этапе происходит выделение сополимера стирола с акрилонитрилом в виде отдельной фазы. Третий этап - инверсия фаз. После прохождения

инверсии фаз благодаря образующемуся привитому сополимеру происходит повышение совместимости системы, реакционная смесь становится устойчивой при комнатной температуре. Последний этап – формирование окончательной структуры полимера.

Высокая термодинамическая несовместимость каучука СКЭПТ с АН не только приводит к первичной гетерогенности, исчезающей по мере образования привитого сополимера, но и является причиной более раннего по сравнению с системой, содержащей СКД, разделения на фазы, более интенсивного прохождения процесса разделения фаз, что проявляется в большем количестве выделяющихся частиц сополимера стирола и акрилонитрила. Инверсия фаз в системе, содержащей СКЭПТ, начинается при пониженных по сравнению с системой, содержащей СКД, конверсиях мономеров. Стабилизация дисперсных каучуковых частиц завершается при более высоких конверсиях мономеров вследствие меньшего по сравнению с системой, содержащей СКД, количества привитого сополимера.

Форполимеры с каучуком СКЭПТ по сравнению с форполимерами на СКД содержат более крупные каучуковые частицы с более широким распределением по размерам. С целью определения влияния концентрации компонентов реакционной смеси на совместимость и структуру сополимера изучено влияние содержания АН и добавок различных растворителей на процесс структурообразования в системе, содержащей СКЭПТ. С увеличением содержания АН в системе с СКД разделение системы на фазы, начало и продолжительность инверсии фаз, а также стабилизация каучуковых частиц по размерам сдвигаются в область низких конверсий мономеров. От концентрации АН зависит распределение частиц каучуковой фазы по размерам – с увеличением содержания АН снижается средний размер каучуковых частиц и сужается их распределение по размерам (рис. 1). Снижение размера частиц в этом случае может быть объяснено как уплотнением каучукового клубка при увеличении содержания осадителя (АН), так и ростом содержания привитого сополимера в системе с большим количеством АН. Увеличение содержания АН в системе, содержащей СКЭПТ, приводит к повышению вязкости реакционной среды (рис. 2), увеличению среднего размера \bar{d} и дисперсности D каучуковых частиц на стадии форполимеризации (табл. 1). Такая зависимость структурных параметров может быть объяснена как повышением несовместимости исходной системы с ростом содержания АН, так и диффузионными

Таблица 1

Зависимость структурных параметров форполимеров от содержания АН в реакционной смеси

(Разбавитель – этилбензол; непредельность СКЭПТ 1,5 мол. %; конверсия 20 вес. %)

Стирол : АН, вес. %	АН		СКЭПТ		\bar{d} , мкм	D , мкм ²	Стирол : АН, вес. %	АН		СКЭПТ		\bar{d} , мкм	D , мкм ²
	мол/л	моль/л	мол/л	моль/л				мол/л	моль/л	мол/л	моль/л		
85 : 15	1,78	0,9	7,0	10,0	15,0	50,0	85 : 15	1,7	1,8	15,0	73,0		
75 : 25	2,94	0,9	15,0	23,0	2,7	1,8	75 : 25	2,7	2,7	23,0	229,0		

Таблица 2

Зависимость структурных параметров форполимеров от содержания привитого сополимера

(Разбавитель – этилбензол; [СКЭПТ]=1,8 моль/л; конверсия 25 вес. %)

ЭНБ, мол. %	Содержание привитого сополимера, вес. %	\bar{d} , мкм	D , мкм ²	ЭНБ, мол. %	Содержание привитого сополимера, вес. %	\bar{d} , мкм	D , мкм ²
1,3	1,25	26	215	2,4	4,3	11	47
1,5	3,35	19	133	2,7	5,67	10	35

Примечание. Стирол : АН=75 : 25 вес. %: содержание АН в реакционной смеси 2,7 моль/л.

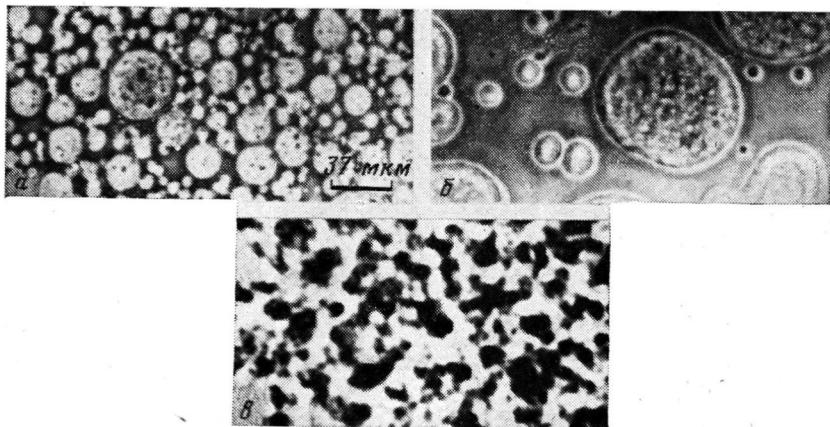


Рис. 3. Микрофотографии форполимеров стирола и АН в присутствии каучука СКЭПТ (конверсия мономеров 25 вес.%) в этилбензоле (а), бензole (б) и гептане (с)

затруднениями вследствие увеличения вязкости среды. Повышение содержания привитого сополимера при этом, очевидно, не столь значительно, как в системе с СКД. Фактор несовместимости в данном случае преувеличивает над эмульгирующим действием привитого сополимера, хотя при исследовании влияния количества привитого сополимера на размер каучуковых частиц и дисперсность имеет место зависимость, аналогичная наблюдаваемой для АБС.

В табл. 2 представлены данные, иллюстрирующие зависимость размера \bar{d} и дисперсности D каучуковых частиц от содержания привитого сополимера. Увеличение содержания привитого сополимера в данном случае является следствием использования в качестве объекта прививки каучука СКЭПТ с повышенным содержанием непредельности (от 1,3 до 2,7 мол.%) при одинаковом содержании АН в реакционной массе. Из приведенных данных видно, что повышение содержания привитого сополимера приводит к снижению размера каучуковых частиц и сужению дисперсности.

Однако такой путь повышения содержания привитого сополимера и тем самым стабилизации структуры (использование каучуков СКЭПТ повышенной ненасыщенности) ограничивается тем, что увеличение содержания ненасыщенного мономера в эластомерной цепи приводит к значительному снижению атмосферостойкости конечного пластика [4]. Более приемлемым представляется использование подходящего разбавителя с точки зрения как улучшения совместимости исходной смеси, так и повышения выхода привитого сополимера. В качестве добавки растворителя были рассмотрены кроме этилбензола, бензол и гептан. Во всех опытах содержание растворителя составляло 25 об. %.

Совместимость исходной смеси оценивали по минимальной величине температуры T_{kp} , при которой исходная реакционная смесь становится гомогенной. В табл. 3 представлены значения T_{kp} для разных растворителей и структурные параметры форполимеров, а на рис. 3 — микрофотографии этих формолимеров. Таким образом, решение проблемы создания

Таблица 3

Зависимость структурных параметров форполимеров от типа растворителя
([СКЭПТ]=1,8 моль/л; непредельность 1,6 мол.%; конверсия 25 вес.%)

Растворитель	T_{kp}°	\bar{d} , мкм	D , мкм ²	Содержание привитого сополимера, %
Этилбензол	75	11	53,5	4,7
Бензол	85	23	367	—
Гептан	50	Губчатая структура		5,55

ния ударопрочных сополимеров с повышенной атмосферостойкостью на основе насыщенного СКЭПТ состоит в преодолении несовместимости компонентов реакционной смеси, создании оптимальной микрогетерогенности путем использования добавки определенных растворителей и увеличении выхода привитого сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981, с. 17.
2. Носкова Н. А., Енальев В. Д., Булатова В. М., Журавель Ю. Н. Пласт. массы, 1982, № 11, с. 14.
3. Вылегжанина К. А., Мартынов М. А., Манусевич Е. Е. В кн.: Методы исследования ударопрочных полистиролов. Л.: Химия, 1975, с. 60.
4. Cesca S. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev., 1975, v. 10, p. 1.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
16.IV.1985

FEATURES OF FORMATION OF MICROHETEROGENEITY IN THE COURSE OF COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND ACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE RUBBER

Ivanchev S. S., Gavrichenkova E. A., Dokukina L. F.,
Vylegzhanova K. A., Manusevich Ye. Ye.

S u m m a r y

Formation of microheterogeneity in styrene – acrylonitrile – ethylene-propylene-diene rubber system is complicated by initial heterogeneity of the system and existence of the additional stage of transition of the heterogeneous mixture into the homogeneous one with subsequent phase separation. The features of formation of the structure of ABC-plastics using diene and unsaturated rubbers and possible approaches to regulation of formation of microheterogeneity are discussed. Incompatibility of components can be got over and the optimal structure of a polymer for the system under study can be obtained by introducing of solvents.