

УДК 541.64:536.7:547.538.141

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА С ПОЛИБУТАДИЕНОМ

Носкова Н. А., Енальев В. Д., Булатова В. М., Таркова Е. М., Егорова Е. И.

Изучена морфология ударопрочного полистирола в зависимости от степени прививки в процессе сополимеризации стирола с полибутадиеном при варьировании интенсивности перемешивания форполимера. Показано, что при содержании на начальной стадии в реакционной массе химически связанного полистирола в количестве, превышающем его совместимость с полибутадиеном при данных условиях полимеризации (скорости сдвига, температуры, ММ и концентрации полибутадиена), каучуковая фаза еще до инверсии переходит в метастабильное состояние. Это обуславливает сохранение привитых цепей в объеме каучуковой фазы в ходе ее диспергирования и формирование полистирольных окклюзий. Высокая скорость сдвига в этот период способствует конформационным изменениям сополимерных макромолекул и влияет на тип образующихся каучуковых частиц.

В настоящее время взаимосвязь морфологии композиционных материалов с их физико-механическими показателями уже не вызывает сомнения. Многочисленные публикации по этому вопросу обобщены в книгах [1, 2]. Общепризнано, что высокое сопротивление ударным нагрузкам в ударопрочном полистироле (УПС) обеспечивается достаточным объемом каучуковой фазы ($V_x \sim 20-30\%$) с оптимальным размером дисперсных частиц ($d \sim 1 \text{ мкм}$). В то же время показано, что достижение такого размера частиц путем увеличения интенсивности перемешивания реакционной массы при сополимеризации стирола с полибутадиеновым каучуком (ПБД) приводит к уменьшению объема дисперсной фазы, в ряде случаев весьма значительному. Поэтому изучению влияния рецептуры и условий синтеза УПС на упомянутые параметры микроструктуры с целью установления закономерностей ее формирования посвящены и последующие исследования [3, 4]. Отмечаются основные факторы, влияющие на размер каучуковых частиц: вязкость непрерывной фазы, соотношение вязкостей фаз, межфазное натяжение, зависящее от наличия полимерного эмульгатора – привитого сополимера, и величина сдвиговых напряжений на стадии перемешивания. Причем перемешивание рассматривали в основном как способ стимулирования инверсии фаз и доведения частиц до необходимого размера непосредственно после нее. Что касается внутренней структуры каучуковой фазы, отмечено влияние интенсивности перемешивания лишь на освобождение окклюдированного ПС. Привитому сополимеру отводили роль эмульгатора, способствующего инверсии фаз и стабилизирующего внешние размеры дисперсных частиц. Только в работах [4-6] показано, что привитый ПС существенно влияет на образование окклюзий и формирование типа каучуковых частиц.

Цель настоящей работы – изучение механизма формирования микроструктуры УПС на ранней стадии сополимеризации стирола с полибутадиеном в зависимости от структуры привитого сополимера (средней длины и числа боковых цепей) в совокупности с различной интенсивностью перемешивания реакционной массы.

Исследовали полимеризацию 8%-ного раствора ПБД в стироле. Структуру привитого сополимера варьировали за счет метода инициирования (термический или применение перекисных инициаторов) и добавки регулятора длины цепи – *n*-лаурилмеркаптана (НЛМ). В ряде опытов в качестве модели привитого сополимера использовали три-блок-сополимеры с различной длиной цепи. Сополимеризацию осуществляли периодическим блочным методом в две стадии: в колбе с механическим перемешиванием при фиксированном числе оборотов мешалки до конверсии мономера 19–22% и последующей дополнительной полимеризацией в запаянных ампулах. Пробы полимера, отобранные на стадии форполимеризации, после осаждения метанолом количествен-

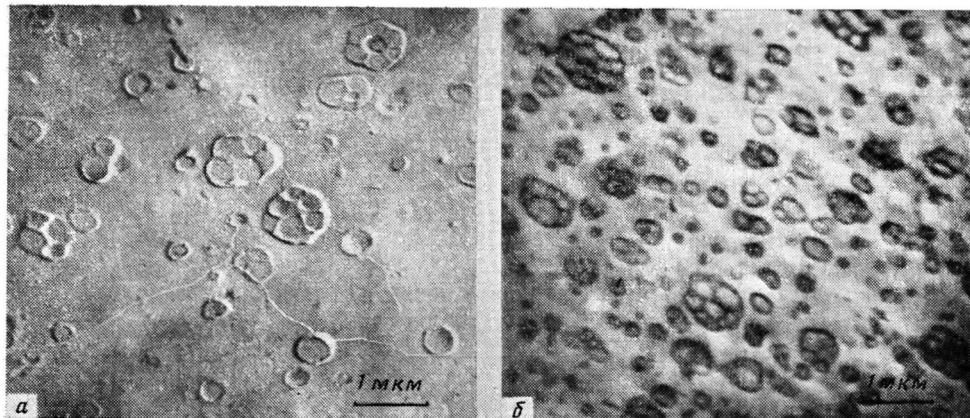


Рис. 1

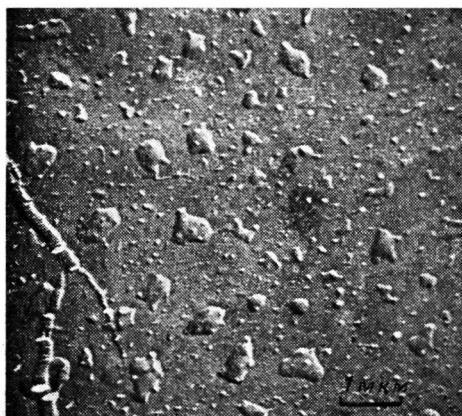


Рис. 2

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образца 3с: *а* – реплика, *б* – ультратонкий срез

Рис. 2. Морфология УПС, полученного при интенсивном перемешивании на стадии формирования (образец 5в)

но разделяли на гомополистирол и каучук с привитым сополимером методом селективного растворения смесью МЭК с метанолом (10 : 1). При этом разделение полимера с невысокой конверсией практически полное. Полибутиленовую основу сополимера и свободный каучук окисляли по двойным связям гидрошерекисью изопропилбензола в присутствии тетраоксида осмия и бензилового спирта [7]. ММ свободного и привитого полистирола, а также ПБД определяли вискозиметрически. Морфологию готового продукта исследовали электронно-микроскопически по методу реплик и ультратонких срезов, контрастированных OsO_4 .

Результаты исследования для ряда образцов приведены в табл. 1. Здесь же указаны рецептура и условия синтеза, подобранные таким образом, чтобы гомополистирол имел достаточно высокое значение ММ и влияние изменения соотношения вязкостей фаз на морфологию УПС сводилось к минимуму. Интенсивность перемешивания варьируемых пределах исключила захват мельчайших капель полистирольного раствора в период инверсии фаз и образование окклюзий первого рода, что видно на рис. 1–4. Поэтому особенности морфологии УПС в каждом конкретном случае можно связать в основном с количеством и длиной цепей полистирола, привитых на каучук на начальной стадии полимеризации – плотностью прививки *n*. Количественную оценку этой величины в молях привитого ПС на 1 моль ПБД нужно считать приближенной, поскольку при расчете использованы средневязкостные значения молекулярных масс. Конверсия мономера *S* = 5 и 10 %, для которой в табл. 1 приведено значение *n*, в большинстве случаев отражает период инверсии фаз.

Анализ данных табл. 1 показывает, что при слабой прививке в доинверсионный период (образец 3) уменьшение размера дисперсных частиц с ростом сдвиговых усилий приводит к резкому понижению в готовом про-

Таблица 1

Физико-химические и структурные показатели УПС в зависимости от рецептуры и условий синтеза

Образец, №	Перемешивание, об/мин	T°	Инициатор, моль/л	[НЛМ], моль/л	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$ блока ПС в блок-сополимере	Структура		P_g , %	$M_v \cdot 10^{-5}$ при S=5%		n, моль/моль при S=5% S=10%	S, % в начале инверсии
						\bar{d} , мкм	V_χ , %		свободного ПС	привитого ПС		
1a	200	120	—	—	—	0,56	12,4	25,5	2,2	3,0	0,20	0,25
1b	200	—	—	—	0,21	0,85	21,6	28,4	—	—	0,41	0,46
1c	200	—	—	—	0,45	0,65	16,7	28,3	—	—	0,32	0,37
2a *	240	120	—	—	—	1,09	26,2	27,1	2,4	3,2	0,40	0,21
2b	200	—	—	—	0,21	0,91	24,4	27,7	—	—	0,31	0,42
2c	200	—	—	—	0,45	1,09	31,5	29,6	—	—	0,22	0,33
3a	200	110	—	$4,42 \cdot 10^{-4}$	—	1,20	23,8	28,9	1,4	1,7	0,09	0,16
3b	350	—	—	—	—	0,70	14,1	26,4	—	—	—	—
3c	500	—	—	—	—	0,34	9,5	23,9	—	—	—	—
4a	100	100	ТБПБ, $0,8 \cdot 10^{-2}$	—	—	0,73	33,3	29,4	1,8	2,1	0,41	0,64
4b	200	—	—	—	—	0,35	22,7	28,9	—	—	—	—
4c	500	—	—	—	—	0,1	—	30,5	—	—	—	—
5a	200	75	ПБ, $0,7 \cdot 10^{-2}$	—	—	0,82	37,3	29,8	1,0	1,6	0,36	0,51
5b	500	—	—	—	—	0,1	—	29,0	—	—	—	—
6	200	90	ПБ, $0,7 \cdot 10^{-2}$	—	—	0,46	23,4	27,6	0,7	0,9	0,87	1,3

* При синтезе использован каучук марки СКД-ПС (92% цис-изомера), во всех остальных образцах СКД-ППР (36% цис- и 52% транс-структур).

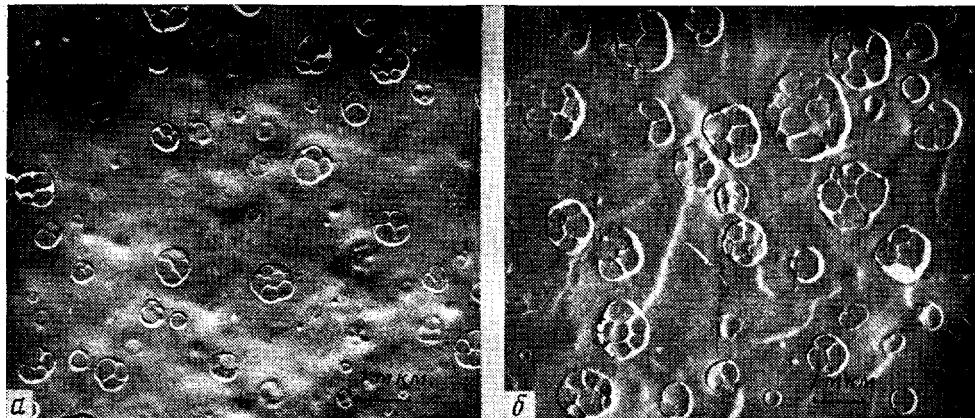


Рис. 3. Морфология УПС при синтезе: *а* – в отсутствие блок-сополимера (образец 1а), *б* – с добавкой 0,5% ДСТ-30 (образец 1в)

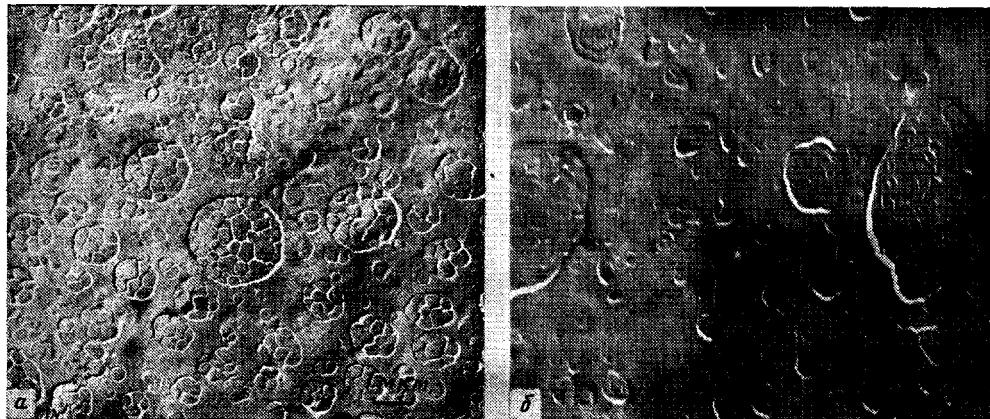


Рис. 4. Строение каучуковых частиц в зависимости от содержания в них полистирольных цепей в период инверсии фаз: *а* – 34% (образец 5а); *б* – 56% (образец 6)

дукте объема каучуковой фазы V_x , в то время как количество сополимера P_g меняется незначительно. В работе [6] было показано, что примерное равенство этих величин, а тем более меньшее значение V_x по сравнению с P_g , как это наблюдается у образца 3 (табл. 1) даже при минимально принятых оборотах мешалки, свидетельствует о наличии в окклюзиях лишь химически связанных с ПБД полистирольных цепей. Поэтому уменьшение объема каучуковой фазы в данном случае не может быть объяснено освобождением из окклюзий свободного ПС. Причина различного влияния интенсивности перемешивания на изменение количества сополимера и объем сополимерной фазы становится ясной при изучении морфологии УПС двумя методами: рецлик и ультратонких срезов. На микрофотографии среза, полученного по методу Като, образца 3с (рис. 1, б) в отличие от электронно-микроскопического снимка с реплики (рис. 1, а) наряду с традиционными ячеистыми частицами видно большое количество мелких частиц глобулярного строения с плотным полибутидановым ядром. Поскольку известно, что в готовом продукте свободный полибутидан практически отсутствует [8], можно утверждать, что привитые цепи таких частиц полностью направлены в полистирольную матрицу. При воздействии на скол образца селективного растворителя (этилацетата) они в большинстве случаев сливаются с матрицей (рис. 1, а) и в расчет не попадают. Формирование подобной структуры приводит к тому, что значительная доля реакций прививки на средних и глубоких стадиях процесса осуществляется на сильно развитой поверхности дисперсной фазы. Наблюдаемое некоторое

понижение степени прививки в данном случае, как видно из табл. 2, вызвано уменьшением ММ боковых цепей вплоть до величины, сравнимой с ММ гомополистирольных макромолекул, так как их рост и обрыв в основном осуществляется в условиях одной фазы — полистирольной. Отсюда видно, что при изучении морфологии УПС по методу реплик степень уменьшения V_x относительно P_g может дать представление о количестве глобуллярных частиц в материале.

Увеличение содержания в реакционной массе привитого сополимера в результате инициирования процесса перекисями (образцы 4, 5) или же введения в рецептуру блок-сополимеров (образцы 1 и 2), приводит к уменьшению разницы между значениями P_g и V_x при равной степени дисперсности каучуковой фазы, т. е. при этом повышается вероятность образования окклюдированных частиц. В то же время вследствие проявления эмульгирующих свойств привитого сополимера равный размер частиц достигается при значительно меньших числах оборотов мешалки. При максимальной интенсивности перемешивания у образцов 4 и 5 (табл. 1) каучуковая фаза полностью переходит в глобуллярное состояние, как это видно на рис. 2.

Особо следует остановиться на влиянии на морфологию УПС добавок блок-сополимеров. Как видно на примере образцов 1 (табл. 1), может создаться условие, при котором блок-сополимер не проявляет себя как полимерный эмульгатор. В случае образца 1в, в отличие от 2в, когда в синтезе УПС использовали один и тот же сополимер, наблюдается заметное увеличение размера частиц с одновременным резким возрастанием содержания привитого ПС в объеме каучуковой фазы, что наглядно иллюстрируется представленными на рис. 3 микрофотографиями.

Исходя из того, что в первом случае прививка на начальной стадии в ~ 2 раза выше (табл. 1), а совместимость каучука марки СКД-ЛПР с ПС, вероятно, вследствие его разветвленности, ниже (установлено, что предельная концентрация ПС с $M_w = 2,7 \cdot 10^5$ в 8%-ном растворе исследуемых партий ПБД в стироле, когда система еще остается однофазной при 120° , соответственно равна 0,06 и 0,11%), можно предположить, что таким условием является метастабильное состояние каучукового раствора перед инверсией фаз. Подобное состояние раствора двух полимеров наблюдается при увеличении концентрации одного из них до величины C , равной C_1 , и отличается избыточной ассоциацией макромолекул, увеличивающейся вплоть до концентрации C_2 , при которой ассоциаты достигают такого размера и плотности, что между разнородными ассоциатами образуется граница раздела и раствор разделяется в микрообъемах на две фазы [9].

Еще в работе [8] было отмечено резкое сокращение в этот период относительного содержания в полимеризационной смеси свободного полибутадиена. Нами также было замечено, что реакции инициирования прививки предпочтительнее протекают со свободными макромолекулами, так как наличие боковых ветвей полимера другой природы приводит к стерическим затруднениям при передаче цепи на каучук. Поэтому на ранней стадии полимеризации можно допустить, что количественное значение плотности прививки соответствует относительному содержанию сополимер-

Таблица 2

Характеристика привитого и свободного полистирола в УПС в зависимости от интенсивности перемешивания на стадии форполимеризации

Обозначение образца по табл. 1	V_x/P_g	$n \cdot 10^5$ моль г ПБД	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	M_z/M_w
3а	0,82	2,4	0,72/1,09	2,31/3,49	1,9/2,5
3б	0,53	2,5	0,73/0,89	2,33/3,19	1,9/2,5
3с	0,40	2,5	0,73/0,78	2,40/3,10	2,0/2,8

* Для расчета значения n здесь взята величина M_n .

Примечание. В числителе — для свободного, в знаменателе — для привитого ПС.

ных макромолекул. Когда оно незначительно (у образцов 1а, 2а, 3 не превышает 10–20%), практически весь сополимер локализуется на поверхности раздела между дискретной полистирольной и непрерывной эластомерной фазами [10]. После инверсии они стабилизируют обращенную эмульсию. В результате гомогенности каучукового раствора в этой эмульсии свободный ПС, образующийся в дисперсных частицах, диффундирует за их пределы, объем частиц при дальнейшей полимеризации сокращается. При данных условиях диспергирования увеличение в системе количества химически связанных с ПБД полистирола путем инициированной прививки или добавкой блок-сополимеров часть сополимерных макромолекул после насыщения поверхности раздела фаз остается в объеме каучукового раствора. Если при этом концентрация химически связанных ПС попадает в интервал $C_1 - C_2$, который для рассматриваемой системы является функцией температуры, ММ обоих полимеров и сдвигового напряжения [9], непрерывная каучуковая фаза находится в метастабильном состоянии. Образование ассоциатов ПС с устойчивым зацеплением макромолекул исключает переход их на поверхность в ходе инверсии. В результате этого значительная доля привитых ветвей остается в объеме частиц, способствуя зарождению окклюзий при более низких конверсиях мономера и более полной аккумуляции в них привитого и свободного ПС в ходе дальнейшей полимеризации.

Внутреннее строение частиц определяется соотношением в них обоих полимеров. Если количество привитых цепей составляет 20–40%, формируются высоконаполненные ячеистые частицы, т. е. полистирольная фаза в них дискретна (рис. 4, образец 5а). При увеличении относительного содержания цепей ПС нарушается прерывность полистирольных окклюзий. Наблюдается полная аналогия с макросистемой, в настоящее время хорошо изученной: в равновесном состоянии в отсутствие посторонних эмульгаторов обращение фаз осуществляется при изменении объема первоначально дисперсной фазы от 35 до 65%. На микроуровне в пределах одной капли каучукового раствора инверсия выражается в образовании частиц ламелярной структуры (рис. 4, б, образец 7). Полное обращение фаз на микроравнине с образованием частиц глобулярного строения с плотным каучуковым ядром происходит даже в отсутствие механического перемешивания при высокой скорости прививки в присутствии β -бромбензола [4].

В системах со сравнительно невысоким содержанием сополимера указанный эффект наблюдается, когда напряжение сдвига при перемешивании достигает такой величины, при которой наступает вынужденная взаимная растворимость полимеров, несовместимых в статических условиях [9]. Иными словами, возрастает значение величины C_1 для ПС, что исключает микрофазовое расслоение полибутиданового раствора в доинверсионный период и облегчает диффузию сополимерных макромолекул на межфазную поверхность. В стремлении предельно увеличить эту поверхность каучуковая фаза диспергируется до уровня отдельных молекул или их ассоциатов, предопределяя в зависимости от содержания сополимера полное или частичное формирование глобулярной структуры частиц каучуковой фазы.

Таким образом, видно, что интенсивность перемешивания на начальной стадии полимеризации в совокупности с количеством химически связанных полистирола при прочих равных условиях определяют не только дисперсность каучуковой фазы, но ее внутреннее строение и тип образующихся частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л., 1981. 328 с.
2. Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. Т. 2. М., 1981. 454 с.
3. Echte A. // Angew. Makromolek. Chem. 1977. В. 58/59. S. 175.
4. Keskkula H. // Plast. and Rubber. Mater. and Appl. 1979. V. 4. № 2. Р. 66.
5. Енальев В. Д., Кравченко Б. В., Носкова Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 2. С. 129.
6. Носкова Н. А., Енальев В. Д., Булатова В. М., Журавель Ю. Н. // Пласт. массы. 1982. № 11. С. 14.

7. Енальев В. Д., Носкова Н. А., Шмелева О. П., Подосенова Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 422.
8. Баллова Г. Д., Булатова В. М., Вылегжанина К. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1827.
9. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 303 с.
10. Носкова Н. А., Мельниченко В. И., Енальев В. Д. // Композиц. полимер. материалы. 1983. № 5. С. 27.

Донецкий государственный
университет

Поступила в редакцию
27.VII.1985

**REGULARITIES OF FORMATION OF PHASE STRUCTURE
OF HIGH-IMPACT POLYSTYRENE ON THE INITIAL STAGE
OF COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH POLYBUTADIENE**

**Noskova N. A., Yenal'ev V. D., Bulatova V. M., Tarkova Ye. M.,
Yegorova Ye. I.**

S u m m a r y

Morphology of high-impact polystyrene has been studied for various degrees of grafting in the course of copolymerization of styrene with polybutadiene under variation of intensity of prepolymer mixing. When the content of chemically bound polystyrene in reactive mass at the initial stage exceeds its amount for compatibility with polybutadiene for given polymerization conditions (the shear rate, temperature, MM and polybutadiene concentration) the rubber phase is shown to transit into the metastable state yet before inversion. That results in remaining of grafted chains in the rubber phase volume in the course of dispersion and formation of polystyrene occlusions. The high shear rate promotes the conformational changes of copolymer macromolecules and affects the type of formed rubber particles.