

УДК 541.64:542.952

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА АБС-СОПОЛИМЕРОВ ЭМУЛЬСИОННЫМ МЕТОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНОГО ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНА

Павлюченко В. Н., Колосова Т. О., Громов Е. В.,
Кержковская В. В., Блащук А. Л., Лозовская Т. А.,
Манусевич Е. Е., Егорова Е. И., Иванчев С. С.

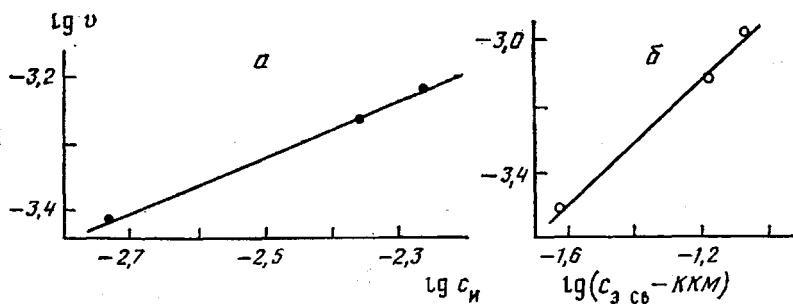
Особенности синтеза АБС-сополимеров в присутствии персульфата калия и третичного додецилмеркаптана в эмульсии, стабилизированной калиевым мылом диспропорционированной канифоли, определяются протеканием сополимеризации стирола и акрилонитрила как в затравочных полибутидановых частицах, так и во вновь образующихся частицах. Показано, что порядок реакции по инициатору (0,44) и по эмульгатору (0,97) зависит только от скорости сополимеризации в новых частицах. Высокий порядок по эмульгатору обусловлен влиянием его концентрации не только на число новых частиц, но и на среднее число радикалов в них. Наличие в системе третичного додецилмеркаптана смещает процесс в новые частицы, что приводит к перекачке мономеров из затравочных в новые частицы и к снижению эффективности прививки мономеров на каучук. Предложены подходы к повышению эффективности прививки АБС-сополимеров, основанные на разделении во времени процессов образования привитого и матричного сополимеров.

Эмульсионный метод — один из наиболее распространенных способов синтеза АБС-сополимеров. Несмотря на это, исследований, посвященных изучению кинетических закономерностей эмульсионной прививочной сополимеризации стирола и акрилонитрила (АН) на полибутидановый каучук, опубликовано сравнительно немного. Наиболее подробное рассмотрение кинетических особенностей этой реакции дано в работе [1], где констатируются обычные зависимости скорости сополимеризации от концентрации эмульгатора и инициатора с учетом наличия в реакционной системе частиц затравочного латекса. Однако в данном исследовании использовали системы без агентов передачи цепи, наличие которых в промышленных рецептурах синтеза АБС-сополимеров обязательно для получения пластиков с необходимыми реологическими характеристиками. Цель настоящей работы — изучение основных кинетических зависимостей синтеза АБС-сополимеров в присутствии эффективного регулятора ММ — третичного додецилмеркаптана (ТДМ).

Эмульсионную затравочную сополимеризацию проводили в атмосфере инертного газа при 65° и весовом соотношении мономеры : каучук : вода = 0,8 : 0,2 : 2,0. Привитой сополимер — графт-каучук — для смешивания с сополимером стирол — АН получали при соотношении компонентов мономеры : каучук : вода = 0,5 : 0,5 : 2,0. Синтез сополимера стирол — АН осуществлялся при весовом соотношении стирол : АН : вода = 0,7 : 0,3 : 2,0. В качестве затравочного использовали полибутидановый латекс со среднечисленным диаметром каучуковых частиц 170 нм, что соответствует концентрации частиц $2,8 \cdot 10^{16}$ на 1 л эмульсии. Инициировали реакцию персульфатом калия при концентрациях от 1,8 до $5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л эмульсии. ТДМ применяли при концентрации $3,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л эмульсии. Концентрацию эмульгатора — калиевого мыла диспропорционированной канифоли варьировали в пределах (1,1—3,1) · 10^{-2} моль/л эмульсии.

Кинетику прививочной сополимеризации стирола и АН на полибутидан исследовали гравиметрическим методом.

Среднечисленный диаметр латексных частиц определяли при полной конверсии мономеров методом электронной микроскопии. Для того чтобы на электронных



Зависимость скорости сополимеризации от концентрации инициатора c_i (а) и мицеллярного эмульгатора $c_3 c_6 - KKM$ (б) при $[TDM] = 3,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. а: [эмульгатор] = $1,96 \cdot 10^{-2}$; б: [инициатор] = $2,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
Все концентрации даны в расчете на 1 л эмульсии

микрофотографиях различить частицы, образовавшиеся на затравке, и новые частицы, проводили контрастирование водным раствором OsO_4 [2].

Сополимер из латекса выделяли коагуляцией 5%-ным раствором алюмокалиевых квасцов.

Содержание гель-фракции в АБС-сополимерах определяли путем отделения сополимера стирол – АН, не привитого к каучуку, центрифугированием ацетонового раствора [2].

ММ непривитого сополимера стирола и акрилонитрила определяли вискозиметрически в МЭК при 25° [3].

Для изучения физико-механических свойств синтезированные АБС-сополимеры подвергали гранулированию и из полученного гранулята изготавливали образцы методом литья под давлением таким образом, чтобы они находились в равнонапряженном состоянии (термическая усадка 30–35% на образцах, выдержанных в течение 30 мин при 150°).

Показатель текучести расплава определяли по ГОСТ 11262-73 при 220° и нагрузке 10 кг.

Предел текучести при растяжении определяли по ГОСТ 11262-76 при скорости растяжения 5 мм/мин.

Ударную вязкость по Изоду с надрезом определяли на образцах $3,2 \times 12,7 \times 63,5$ (мм) по ГОСТ 19109-73.

Ранее [4] было показано, что введение в реакционную систему ТДМ вызывает значительное снижение скорости процесса, обусловленное выходом свободных радикалов из частиц, образующихся в результате акта передачи цепи на регулятор ММ, и, как следствие, уменьшением среднего числа радикалов в полимерно-мономерных частицах. Как видно из представленных на рисунке логарифмических анаморфоз зависимостей скорости процесса от концентрации персульфата калия и канифольного мыла, порядок скорости реакции по концентрации инициатора (0,44) близок к величине, предсказываемой теорией Смита – Эварта, тогда как порядок по эмульгатору имеет аномально высокую величину (0,97).

В традиционных рецептурах синтеза АБС-сополимеров содержание эмульгатора превышает количество, необходимое для образования насыщенного мономолекулярного слоя на поверхности равновесно набухших в мономерах частиц затравочного полибутиданового латекса. По этой причине сополимеризация развивается как в затравочных, так и во вновь образовавшихся частицах, при этом общая скорость реакции зависит от вклада процессов, протекающих в двух типах частиц. Если допустить, что скорости процесса в затравочных частицах v_1 и в новых частицах v_2 пропорциональны количествам сополимера Q_1 и Q_2 , образовавшегося в соответствующих частицах, то из общей скорости реакции v можно вычислить величины v_1 и v_2 , а затем и среднее число радикалов в каждом виде частиц \bar{n}_1 и \bar{n}_2 . Величины Q_1 и Q_2 , а также число новых частиц N_2 с учетом того, что число затравочных частиц N_1 в ходе сополимеризации не изменяется и определяется количеством латекса полибутидана, вычислены на основании измерений диаметра частиц, выросших на затравке \bar{d}_1 , и диаметра новых частиц \bar{d}_2 .

При проведении сополимеризации в отсутствие ТДМ величина v , практически не зависит от наличия в реакционной системе мицеллярного эмульгатора. Скорости реакции в затравочных частицах при наличии

и отсутствии мицеллярного мыла почти одинаковы [4], т. е. зависимость скорости процесса от концентрации эмульгатора (с учетом величины ККМ и количества эмульгатора, адсорбированного на набухших затравочных частицах) обусловлена только влиянием эмульгатора на величину v_2 . Картина резко изменяется, если в реакционной системе присутствует ТДМ. Появление мицеллярного мыла, как видно из табл. 1, снижает v_1 почти в 5 раз, что обусловлено резким уменьшением величины \bar{n}_1 . Величины \bar{n}_1 и \bar{n}_2 рассчитывали из уравнения скорости эмульсионной полимеризации, как в работе [4]. Тем не менее скорость реакции в затравочных частицах после достижения адсорбционной насыщенности частиц и, следовательно, величина \bar{n}_1 практически не зависит от концентрации эмульгатора.

Скорость сополимеризации в новых частицах при повышении концентрации эмульгатора существенно возрастает, что обусловлено увеличением как числа частиц N_2 , так и содержанием в них свободных радикалов \bar{n}_2 . Именно последний фактор определяет высокий порядок реакции в новых частицах по эмульгатору, поскольку зависимость v_2 от концентрации эмульгатора выражена значительно сильнее, чем соответствующая зависимость для N_2 . Зависимость величины \bar{n}_2 от концентрации эмульгатора можно объяснить влиянием на этот параметр адсорбционной насыщенности поверхности частиц. Вероятно, адсорбционный слой эмульгатора создает стерический барьер, препятствующий выходу радикалов из частиц. Следует отметить, что адсорбционная насыщенность новых частиц, как видно из табл. 1, при повышении концентрации эмульгатора увеличивается при одновременном увеличении N_2 , т. е. при уменьшении диаметра новых частиц. Последнее обстоятельство приводит к тому, что частицы меньшего диаметра содержат большее число свободных радикалов.

Необходимо обратить внимание также на то, что в некоторых случаях $\bar{n}_2 > \bar{n}_1$, хотя \bar{d}_1 значительно больше \bar{d}_2 , а величина адсорбционной насыщенности затравочных частиц по крайней мере не ниже насыщенности новых частиц. Как известно, увеличение объема частицы обычно способствует увеличению числа содержащихся в ней радикалов. Наблюдаемый нами обратный эффект может быть объяснен малым локальным объемом затравочной частицы, в котором развивается полимеризационный процесс. В основном это оболочка частицы, что обусловлено термодинамической несовместимостью полимера затравки (полибутиадиена) и сополимера стирол — АН, а также сравнительно высокой полярностью последнего, что должно способствовать выходу сополимера на поверхность частицы, даже если он образуется в ее объеме [5].

О малом объеме реакционной зоны в затравочной частице свидетельствует относительно небольшая величина Q_1 . При этом Q_1 будет меньше количества мономеров, находящихся в затравочной частице при ее равновесном набухании в мономерах, что объясняется меньшей скоростью про-

Таблица 1

Кинетические параметры затравочной эмульсионной сополимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии различных количеств эмульгатора

$c_E \cdot 10^2$, моль/л	\bar{d}_1	\bar{d}_2	Q_1	Q_2	$N_1 \cdot 10^{-16}$	$N_2 \cdot 10^{-17}$	$v \cdot 10^4$	$v_1 \cdot 10^4$	$v_2 \cdot 10^4$	\bar{n}_1	\bar{n}_2	A_1^*	A_2^{**}	a^{***} , вес. %
	нм	нм	моль/л	л ⁻¹	моль/л	л ⁻¹	моль/л·с	моль/л	моль/л	%				
1,18	240	—	2,35	—	2,8	—	1,1	1,1	—	0,86	—	85	73	31,0
1,58	184	113	0,24	2,11	2,8	3,19	1,9	0,2	1,7	0,14	0,12	109	30	20,5
1,96	182	110	0,18	2,17	2,8	3,56	3,2	0,25	2,95	0,18	0,18	132	35	18,0
3,14	172	96	0,06	2,29	2,8	5,7	9,75	0,26	9,49	0,19	0,36	202	46	14,1

* Адсорбционная насыщенность набухших в мономерах затравочных частиц.

** Адсорбционная насыщенность частиц латекса АБС-сополимера при полной конверсии мономеров.

*** Отношение привитой сополимер — стирол — акрилонитрил : каучук.

Таблица 2

**Свойства сополимеров, полученных при смешивании латексов АБС
(граffт-каучуков) и латекса сополимера стирол – АН (САН) с $M = 2 \cdot 10^5$**

Материал	Каучук	Гель-фракция	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Ударная вязкость по Изоду, Дж/м	Относительное удлинение, %	Предел текучести при растяжении, МПа
	вес. %					
АБС-стандарт	20	21	4,5	250	15	39,0
АБС : САН = 40 : 60	20	25,6	1,4	750	33	44,9
АБС : САН = 35 : 65	17,5	22,4	2,5	680	27	48,7
АБС : САН = 30 : 70	15	19,6	3,5	550	20	52,0
АБС : САН = 20 : 80	10	12,8	8,4	220	14	58,6

цесса в затравочных частицах по сравнению со скоростью реакции во вновь образовавшихся частицах. Данное обстоятельство приводит к перекачке мономеров из затравочных в новые частицы после исчезновения мономерных капель, происходящего, как показывает расчет, при конверсии мономеров $\sim 30\%$. Величина Q_1 при увеличении концентрации эмульгатора понижается только за счет повышения v_2 , поскольку v_1 при адсорбционной насыщенности затравочных частиц от концентрации эмульгатора практически не зависит.

Описанный нами характер кинетических зависимостей определяет свойства АБС-сополимеров и подходы к их регулированию. Важнейшей характеристикой, определяющей физико-механические свойства АБС-сополимеров, является эффективность прививки мономеров на каучук. Как видно из табл. 1, увеличение концентрации эмульгатора и наличие в реакционной системе ТДМ снижают эффективность прививки, что обусловлено следующими причинами: образованием новых частиц; уменьшением величины \bar{n}_1 и, как следствие, v_1 при появлении в системе мицеллярного мыла; перекачкой мономеров из затравочных частиц в новые. Приведенные выводы свидетельствуют о возможности повышения физико-механических свойств АБС-сополимеров при сохранении или даже улучшении способности к переработке путем увеличения эффективности прививки за счет проведения процесса в отсутствие ТДМ и свободного эмульгатора и последующего смешивания привитого сополимера с заранее синтезированным сополимером стирол – АН с заданными реологическими характеристиками.

В табл. 2 приведены характеристики материалов, полученных различными способами. Стандартный АБС-сополимер синтезирован в присутствии мицеллярного эмульгатора и ТДМ по описанной выше технологии. Остальные материалы получены смешиванием при различных соотношениях латекса сополимера стирол – АН и латекса сополимера АБС, синтезированного в отсутствие мицеллярного мыла при весовом отношении полибутиадиен : мономеры = 0,5 : 0,5. Из представленных данных видно, что проведение процесса в соответствии с последним способом позволяет заметно повысить в материале содержание гель-фракции при сохранении на достаточно высоком уровне величины показателя текучести расплава, характеризующей перерабатываемость материала. Указанное обстоятельство обеспечивает получение материалов даже при меньшем содержании каучука с физико-механическими свойствами, превышающими соответствующие характеристики АБС-сополимеров, получаемых при обычном варианте проведения процесса.

Таким образом, предлагаемый подход фактически позволяет разделить стадии образования привитого и матричного сополимеров, что обеспечивает улучшение свойств АБС-сополимеров и управление процессом, так как содержание гель-фракции в сополимере и его показатель текучести расплава могут регулироваться независимо друг от друга.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bulle H., Musick I.* // Faserforsch. und Textiltechn. 1977. V. 32. № 5. S. 199.
2. Методы исследования ударопрочных полистиролов/Под ред. Гальперина В. М. Л., 1975.
3. *Shimura H., Mita I., Kambe I.* // J. Polymer Sci. B. 1964. V. 2, № 4, P. 403.
4. Павлюченко В. Н., Колосова Т. О., Лозегина И. Д., Кержковская В. В., Громов Е. В., Вылегжанина К. А., Егорова Е. И., Иванчев С. С. // Acta Polymerica. 1983. V. 34. № 7. S. 399.
5. Елисеева В. И., Титова Н. В., Геворкян А. В., Назарян Л. Н., Чалых А. Е., Матвеев В. В. // Докл. АН ССР. 1981. Т. 261. № 2. С. 402.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
30.IX.1985

FEATURES OF SYNTHESIS OF ABS-COPOLYMERS BY EMULSION METHOD IN THE PRESENCE OF TERTIARY DODECYLMERCAPTAN

Pavlyuchenko V. N., Kolosova T. O., Gromov Ye. V.,
Kerzhkovskaya V. V., Blashchuk A. L., Lozovskaya T. A.,
Manusevich Ye. Ye., Yegorova Ye. I., Ivanchev S. S.

Summary

Features of synthesis of ABS-copolymers in the presence of potassium persulfate and tertiary dodecylmercaptan in emulsion stabilized by potassium soap of disproportionated rosin are related with proceeding of copolymerization of styrene with acrylonitrile both in seeding polybutadiene particles and in new formed particles. The reaction order towards initiator (0.44) and towards emulsifier (0.97) is shown to depend only on the rate of copolymerization in new particles. The high order towards emulsifier is a result of the effect of its concentration not only on the number of new particles, but also on the average number of radicals in them. Presence of tertiary mercaptan displaces the process into the new particles and results in the pumping over monomers from the seeding particles into the new ones and decreasing of efficiency of grafting of monomers to rubber. The approaches to enhancing of grafting efficiency are proposed based on separation in time of processes of formation of graft and matrix copolymers.