

УДК 541.64:536.7

СОВМЕСТИМОСТЬ ДИВИНИЛСТИРОЛЬНОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА С АКРИЛАТНЫМИ МОНОМЕРАМИ

**Шибанов В. В., Никольский В. Г., Мервинский Р. И.,
Горбачева С. В.**

Радиотермолюминесцентным, термомеханическим и оптическим методами исследована совместимость акрилатных мономеров и олигомеров с бутадиен-стирольными блок-сополимерами. Диметакриловые эфиры этиленгликоля и триэтиленгликоля преимущественно аккумулируются в ПС-доменах. При высоком содержании этих мономеров, например при содержании ТГМ-3 выше 50 вес.%, по-видимому, происходит их частичное выделение в виде отдельной фазы. Монометакриловый эфир этиленгликоля несовместим с термоэластопластом, образуя при смешении с ним гетерогенные смеси во всем исследованном интервале концентраций.

В последнее десятилетие все большее практическое применение находит способ модификации свойств синтетических каучуков и пластмасс, предусматривающий введение в модифицируемые полимеры реакционноспособных мономеров или олигомеров в качестве временных пластификаторов [1, 2]. Результаты выполненных в связи с этим обширных исследований совместимости каучуков и других полимеров с олигоэфиракрилатами, а также свойства полученных материалов представлены в обзорах [3, 4]. Интересными в научном и практическом аспектах объектами исследования, объем производства которых постоянно возрастает, являются термоэластопласти, в частности, бутадиен- и изопрен-стирольные блок-сополимеры [5], применяемые в последнее время для изготовления эластичных светочувствительных материалов [6, 7]. Применение этих материалов вместо специальных сортов флексографской резины значительно улучшило качество и упростило технологию изготовления флексографских печатных форм [8]. Модификация физико-химических и физико-механических свойств диен-стирольных термоэластопластов часто достигается введением акрилатных моно- и олигомеров, которые, выполняя функцию временного пластификатора, на определенной стадии переработки обеспечивают необходимое структурирование материала в результате термо- или фотоинициированной радикальной полимеризации. Поэтому свойства модифицированного материала на основе диен-стирольного термоэластопласта определяются также, в частности, совместимостью реакционноспособных мономеров и олигомеров.

Цель настоящей работы — исследование совместимости бутадиен-стирольного блок-сополимера с акрилатными мономерами и олигомерами, вступающими в реакцию фотоинициированной радикальной полимеризации.

Совместимость блок-сополимера с олигомерами определяли радиотермолюминесцентным, термомеханическим и оптическим методами. Исследовали дивинил-стирольный блок-сополимер (ДСТ-30) со следующими характеристиками: соотношение ПС : полибутидацетата по весу 30 : 70; ММ блоков ПС $10 \cdot 10^3$; ММ блоков полибутидацетена $50 \cdot 10^3$; содержание изомеров бутадиена 45 вес. % 1,4-транс и 10 вес. % 1,2-изомера; характеристическая вязкость 0,9 дL/g.

Образцы блок-сополимеров очищали двукратным переосаждением. Мономеры и олигомеры очищали перегонкой либо хроматографическим способом по известным методикам [9]. Акриловую кислоту и растворители (хлороформ, толуол) использовали квалификации х. ч. без дополнительной очистки.

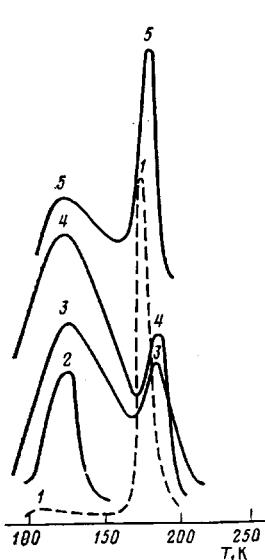


Рис. 1

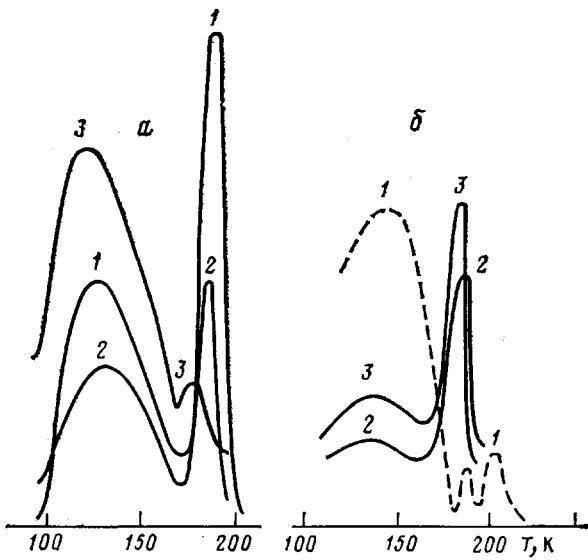


Рис. 2

Рис. 1. Кривые высвечивания образцов пленок, отлитых из хлороформа, СКД-ЛРП (1), ПС (2), ДСТ-30М (3). 4 и 5 – см. пояснения в тексте

Рис. 2. Кривые высвечивания образцов пленок ДСТ-30М (хлороформ). а: [ДМЭГ] = 10 (1), 30 (2) и 50% (3); б: [ТГМ-3] = 50 (1), [МЭГ] = 10 (2) и 50% (3)

Кривые высвечивания образцов пленок записывали на приборе ТЛГ-69 при скорости разогревания 12–15 град/мин. Образцы готовили из пленок толщиной 500–600 мкм, тщательно вакуумированных перед облучением. Пленки готовили поливом из 20%-ного раствора полимера или полимер-олигомерной смеси в чашке Петри. Термомеханические кривые сжатия сняты при постоянной нагрузке образцов пленок 0,2 МПа и скорости разогревания 2 град/мин. Оптическую плотность пленок определяли на приборе СР-25 М в области пропускания нейтрального серого фильтра.

Кривые люминесценции пленок дивинил-стирольного блок-сополимера, отлитых из различных растворителей (толуол и хлороформ), имеют два максимума: низкотемпературный при 130 К и высокотемпературный при 185–189 К (рис. 1, кривые 3, 4). Высокотемпературный максимум расположен в области температуры стеклования полибутадиеновой фазы. Существование низкотемпературного максимума для бутадиен-стирольных блок-сополимеров автор работы [10] объясняет люминесценцией, возникающей вследствие рекомбинации зарядов при вращении звеньев цепи ПС-фазы. Это подтверждается также тем, что смесь полимеров каучука СКД-ЛРП и ПС, содержащая 30 вес.% последнего, имеет кривую высвечивания (рис. 1, кривая 5), почти соответствующую аналогичной кривой блок-сополимера ДСТ-30М. Этот термоэластопласт предназначен для медицинских целей, в отличие от ДСТ-30 содержит меньше примесей, индекс расплава при 190° в 1,5 раз меньше, характеристическая вязкость 0,98 дл / г.

Кривые высвечивания образцов пленок ДСТ-30, отлитых из различных растворителей (хлороформ, толуол), различаются соотношением интенсивностей низко- и высокотемпературного максимумов, что согласуется с результатами, опубликованными ранее [11, с. 213], полученными при исследовании модуля потерь в зависимости от природы растворителя блок-сополимера, аналогичного ДСТ-30М.

Введение в пленку ДСТ-30М диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) или акриловой кислоты каждого в отдельности в количестве 10–50 вес.% вызывает небольшое понижение температуры стеклования полибутадиенового блока и перераспределение интенсивностей максимумов люминесценции (рис. 2). Наблюдается сильное уменьшение интенсивности свечения высокотемпературного максимума при 185 К и соответствующее увеличение интенсивности низкотемпературного пика

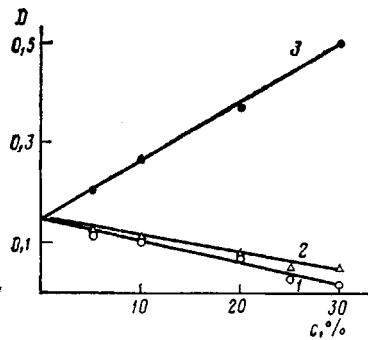


Рис. 3

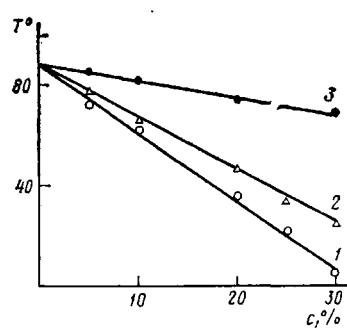


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость оптической плотности пленок ДСТ-30М (толщина 500 мкм) от содержания мономеров или олигомеров ТГМ-3 (1), ДМЭГ (2) и МЭГ (3)

Рис. 4. Изменение температур стеклования ПС-фазы блок-сополимера ДСТ-30М в зависимости от природы и концентрации мономеров или олигомеров: 1 – ТГМ-3, 2 – ДМЭГ, 3 – МЭГ

при 130 К. Это можно объяснить увеличением скорости рекомбинации электронов в области низкотемпературного максимума, обусловленной увеличением подвижности полистирольной фазы. Добавка в ДСТ-30 ТГМ-3 в количестве 50 вес.% приводит к появлению на кривой высовчивания третьего максимума при 201 К (рис. 2, б), что, вероятнее всего, обусловлено выделением олигоэфиракрилата в виде отдельной фазы в матрице блок-сополимера. В отличие от сказанного выше введение в ДСТ-30М монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ) в количестве 10 и 50 вес.% (рис. 2, б, кривые 2, 3) не вызывает перераспределения интенсивностей максимумов и не сказывается на их положении, что свидетельствует о плохом совмещении МЭГ с блок-сополимером.

Оптическая плотность образцов пленок ДСТ-30М уменьшается при введении диметакрилового эфира этиленгликоля (ДМЭГ) и ТГМ-3 (рис. 3, кривые 1, 2). Напротив, добавка МЭГ даже в небольших количествах значительно увеличивает оптическую плотность. Наблюдаемые явления могут быть обусловлены изменением размера гетерофазных включений или выравниванием показателей преломления полибутиадиеновой и ПС-фазы (n_p^{20} равны соответственно 1,518 и 1,586) [12, с. 315] в результате селективного растворения ДМЭГ или ТГМ-3 в одной из них. Из сопоставления параметров растворимости (выраженных в (кДж/м³)^{1/2}) ДМЭГ, ТГМ-3 и МЭГ, а также полибутиадиена и полистирола, которые равны соответственно 20,1; 20,8 [13] и 22,6 (рассчитано по работе [14, с. 228]), 17,2 и 18,4, видно, что ДМЭГ и ТГМ-3 должны лучше растворяться в ПС-фазе термоэластопласта, чем МЭГ. Хорошо иллюстрируют это данные по набуханию полимеров в различных мономерах, представленные в таблице.

Введение ДМЭГ и ТГМ-3 в пленки ДСТ-30М вызывает линейное уменьшение температуры стеклования ПС-фазы (рис. 4), что характерно

Набухание полимеров в мономерах 24 ч при 20°

| Полимер | Степень набухания в мономерах, % | | |
|---------------|----------------------------------|--------------|-----|
| | ДМЭГ | ТГМ-3 | МЭГ |
| Полистирол | Растворяется | Растворяется | 2,4 |
| Полибутиадиен | 43,2 | 12,7 | 1,7 |
| ДСТ-30М | 21,4 | 36,6 | 2,4 |

для молекулярной пластификации. Добавка МЭГ оказывает значительно меньшее влияние на изменение температур стеклования ПС-фазы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исследованных смесях с термоэластопластами такие мономеры, как ДМЭГ и ТГМ-3, преимущественно аккумулируются в ПС-доменах. Лишь при высоком содержании этих мономеров, например, ТГМ-3 выше 50 вес.%, по-видимому, происходит их частичное выделение в виде отдельной фазы. В известной степени это позволяет рассматривать ДМЭГ и ТГМ-3 как совместимые с термоэластопластом. По-видимому, это одна из основных причин, обусловивших широкое применение смеси ДМЭГ и ТГМ-3 с термоэластопластом при изготовлении светочувствительных фотополимеризующихся композиций, а также эластичных резиноподобных материалов. В отличие от ДМЭГ и ТГМ-3 МЭГ несовместим с термоэластопластом, образуя при смещении с ним заведомо гетерогенные системы во всем исследованном интервале концентрации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьминский А. С., Берлин А. А., Аркина С. Н. // Успехи химии и физики полимеров. М., 1973. С. 239.
2. Френкель Р. Ш., Кириллова Т. И., Межиковский С. М., Питкевич Н. А. // Каучук и резина. 1983. № 2. С. 7.
3. Задонцев Б. Г., Ярошевский С. А., Межиковский С. М. // Пласт. массы. 1984. № 5. С. 9.
4. Межиковский С. М. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по химии и физике полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка. 1977. С. 362.
5. Аскадский А. А., Андрющенко Т. А., Зубов В. П. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 8. С. 1380.
6. Пат. 4266005 США // РЖХим. 1982. ЗН257П.
7. Заявка 2623801 ФРГ // РЖХим. 1980. 23Н286П.
8. Schiffenhaus L. C., Jr. // Flexo. 1984. № 7. Р. 193.
9. Берлин А. А., Кефели Т. Я.. Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. Л., 1967.
10. Karasz F. E. // Kemija i industriji. 1982. V. 31. № 4. Р. 193.
11. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
12. Чашеску Е. Новые исследования в области высокомолекулярных соединений. М., 1983. 391 с.
13. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 464.
14. Аскадский Л. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.

Украинский полиграфический
институт им. Ивана Федорова

Поступила в редакцию
10.II.1986

COMPATIBILITY OF DIVINYLSTYRENE THERMOELASTOPLASTIC WITH ACRYLATE MONOMERS

Shibanov V. V., Nikol'skii V. G., Mervinskii R. I.,
Gorbacheva S. V.

Summary

Compatibility of acrylate monomers and oligomers with butadiene-styrene block copolymers has been studied by radiothermoluminescent, thermomechanical and optical methods. Dimethacrylic esters on ethylene and triethylene glycols are accumulated predominantly in polystyrene domains. For high content of these monomers (>50 weight %) apparently their partial separation into the particular phase proceeds. Monomethacrylic ester of ethylene glycol is incompatible with thermoelastoplastic forming the heterogeneous blends with it in all the range of concentrations under study.