УДК 541.64:536.7:543.422.25

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТЕПЕНИ СШИВАНИЯ ДИСПЕРСНОЙ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ФАЗЫ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА С ПОМОЩЬЮ ПРОТОННОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

© 1993 г. Е. Р. Гасилова, В. А. Шевелев, Л. И. Гинзбург, Е. М. Таркова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 01.05.92 г.

Исследована протонная магнитная релаксация в дисперсной фазе ударопрочного ПС, а также в гелях дисперсной фазы, набухших в гексахлорбутадиене или в толуоле-d_8. Суммарное содержание окклюдированного и привитого ПС в дисперсной фазе составляет 55 - 60 масс. %. В ходе синтеза ударопрочного ПС при конверсиях мономера 50% образуется редкая сетка каучука с ММ отрезка цепи между узлами $M_c \sim 10^5$. При конверсиях ≥90% появляются густосшитые области с $M_c \sim 10^4$. С помощью экспериментов, моделирующих процесс сшивания каучука в области больших конверсий (88 - 94%), установлено, что сшивание каучука происходит путем образования коротких привитых с обоих концов цепей ПС с $M < 7 \times 10^3$.

Ударопрочный полистирол (УПС) представляет собой матрицу ПС, в которой распределены частицы сшитой каучуковой фазы, содержащей окклюдированный и привитой ПС. Эксплуатационные свойства УПС достигаются оптимизацией ряда параметров дисперсной фазы, как внешних, которые характеризуют ее распределение в матрице ПС (таких, как доля дисперсной фазы, распределение частиц по размерам и т.д.), так и внутренних, которые определяются параметрами самой дисперсной фазы (ее фазовым составом, степенью прививки ПС на каучук и густотой сетки каучука). Разнообразие кинетических, физико-химических и температурно-технологических подходов при образовании УПС широко освещалось в литературе начиная с 60-х годов и по настоящее время [1 - 3], однако ряд вопросов практически не нашли отражения ни в научной, ни в патентной литературе. К ним в первую очередь относится исследование процесса сшивания каучуковой фазы, образующейся при синтезе УПС путем термической полимеризации раствора каучука в стироле. Традиционно степень сшивания каучука в дисперсной фазе УПС оценивают с помощью индекса набухания, причем этот метод дает брутто-характеристику дисперсии в целом и применим только в области конверсий стирола больше 95%. В связи с этим в настоящей работе для оценки изменений степени сшивания в процессе синтеза УПС в области меньших конверсий стирола использовали импульсный метод ЯМР, который, как известно [4], применим и в случае редких сеток. Кроме того, на основе анализа ядерных магнитных релаксационных свойств дисперсной фазы исследована ее фазовая морфология.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УПС получали в условиях, моделирующих промышленный синтез, путем трехстадийной термической полимеризации 5%-ного раствора в стироле полибутадиенового каучука марки СКД-ПС. Значение ММ каучука составляло $2.7 \times \times 10^5$, содержание 1,2-звеньев 9.6%.

Первую стадию реакции проводили при 120°С в колбе с мешалкой до конверсии 25%. Затем раствор разливали по ампулам, которые вакуумировали, запаивали в атмосфере аргона и выдерживали сначала при 150°С, а на последней стадии реакции – при 200°С. Дисперсную фазу выделяли из УПС фракционированием в метил-этилкетоне – плохом растворителе каучука, осадок отделяли центрифугированием. Среднюю молекулярную массу ПС в дисперсной фазе определяли после окислительной деструкции каучука с помощью ГПХ, она составила 3×10^5.

Времена спин-решеточной релаксации протонов определяли на частоте ЯМР 18.6 МГц с помощью последовательности радиочастотных импульсов $\pi - t - \pi / 2$, где t – временной интервал между импульсами. Затухание поперечной намагниченности определяли методом спинового эха на частоте 16 МГц. Параметры сетки каучука оценивали согласно работе [4] по формуле

$$M_c = T_{2n}\, 0.18\, S\, M_0\, \gamma(\overline{\Delta H^2})^{1/2}, \qquad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение, $\overline{\Delta H^2}$ – второй момент резонансной линии твердого тела, S – число мономерных звеньев в статистическом сегменте Куна, M_0 – ММ мономерного звена полимера, M_c – ММ отрезка цепи между узлами сетки, T_{2n} – время спин-спиновой релаксации в области высокотемпературного плато в сшитых полимерах. Для ПБ значения параметров, входящих в расчет, следующие: $M_0 = 54$, $S = 7$ [5], $\overline{\Delta H^2} = 20$ Гс^2 [6]. Необходимо отметить, что с целью ослабления влияния на величину T_{2n} узлов сетки зацеплений, как правило, для оценки степени сшивания исследуют магнитную релаксацию в гелях сшитых полимеров. Однако при оценке степени сшивания сложных композиционных сеток, которыми по существу и являются исследуемые дисперсные фазы, особое значение приобретает выбор растворителя. В настоящей работе проведено сравнение динамических свойств гелей в двух растворителях: гексахлорбутадиене (селективном растворителе каучука) и толуоле-d_8 – хорошем растворителе ПБ и ПС. В связи с необходимостью выделения сигнала каучукового компонента из общего затухания намагниченности геля при оценке степени сшивания каучука в дисперсной фазе, помимо обычных гелей (ПБ–ПС) исследовали гели с дейтерированным ПС-компонентом (ПБ–ПС-d_8).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости времен T_1 индивидуальных полимеров ПС и ПБ, а также дисперсной фазы. Видно, что для последней зависимость T_1 от температуры обладает двумя минимумами. Сравнение положения областей релаксации в дисперсной фазе и в индивидуальных полимерах на температурной шкале показывает, что минимумы T_1 в дисперсии обусловлены сегментальной подвижностью ПБ- и ПС-компонентов. Таким образом, полимеры в дисперсной фазе сегрегированы, и это было показано на сходных системах, например, с помощью классических электронно-микроскопических исследований [3]. Релаксационные данные свидетельствуют о взаимном влиянии сегрегированных компонентов. Так, например, смещение минимума T_1 ПС-компоненты на 15°С в сторону низких температур относительно области релаксации индивидуального ПС указывает на пластифицирующее влияние на ПС каучукового компонента.

Исходя из отношения величин T_1 в минимумах ПС-компонента и индивидуального ПС, рассчитали долю ПС-компонента в дисперсной фазе, которая для разных образцов составляла 50 - 70 масс.%. Относительно каучукового компонента подобные оценки затруднительны, так как область минимума T_1, наблюдающаяся при –30°С в исходном СКД-ПС, искажена вследствие его кристаллизации.

На рис. 1 представлена также зависимость времени T_1 от температуры в области релаксации ПС-компонента для композиции ПБ–ПС, выделенной из дисперсной фазы после десятиминутной ультразвуковой обработки (таким путем пытались удалить окклюдированный ПС, не связанный химически с сеткой каучука). На рис. 1 видно, что значение T_1 в минимуме ПС-компонента в данной системе существенно больше, чем в исходной дисперсной фазе. Рассчитанная по значению $(T_1)_{мин}$ доля ПС составляет 12 масс. %. Если предположить, что после обработки ультразвуком удалось удалить весь окклюдированный ПС, то в исходной дисперсной фазе из 55 масс. % ПС на долю окклюдированного приходится 49%, привитого – всего 6%.

На рис. 2 представлены данные по затуханию поперечной намагниченности индивидуальных ПБ, ПС, а также дисперсной фазы при 40°С. Поскольку при этой температуре ПС находится в стеклообразном состоянии, его затухание описывается гауссовой функцией: $A(t)/A_0 = \exp(-t^2\gamma^2\Delta H^2/2)$, где $A(t)$ и A_0 – амплитуды поперечной намагниченности в текущий и начальный моменты времени. Для каучука затухание описывается функцией $\exp(-t/T^2)$. В дисперсной фазе УПС затухание поперечной намагниченности может быть представлено в виде суммы двух составляющих, отвечающих релаксации каучукового и ПС-компонента

$$A(t)/A_0 = p\exp(-t/T_2) + (1-p)\exp(-t^2\gamma^2\overline{\Delta H^2}/2), \quad (2)$$

где p – доля протонов каучукового компонента. Двухкомпонентность затухания подтверждает вывод о сегрегации ПБ и ПС в композиции, сделанный выше на основе данных спин-решеточной релаксации. Параметры поперечной магнитной релаксации компонентов и индивидуальных полимеров отличаются: T_2 каучукового компонента (90 мкс) существенно меньше, чем исходного СКД-ПС (340 мкс); $\overline{\Delta H^2}$ ПС-компонента (7.6 Гс^2) немного меньше, чем индивидуального ПС (8.5 Гс^2). Эти данные свидетельствуют о пластификации ПС-компонента в дисперсной фазе и о заторможенности движения сегментов ПБ-компонента в композиции. Молярная доля каучукового компонента рассчитана по величине p и составляет 0.32, что совпадает со значением 0.31, полученным методом титрования по двойным связям.

Перейдем к анализу данных спин-спиновой релаксации в гелях дисперсной фазы, набухших в гексахлорбутадиене и в толуоле-d_8. Поскольку зависимости $A(t)$ в гелях криволинейны, оцени-

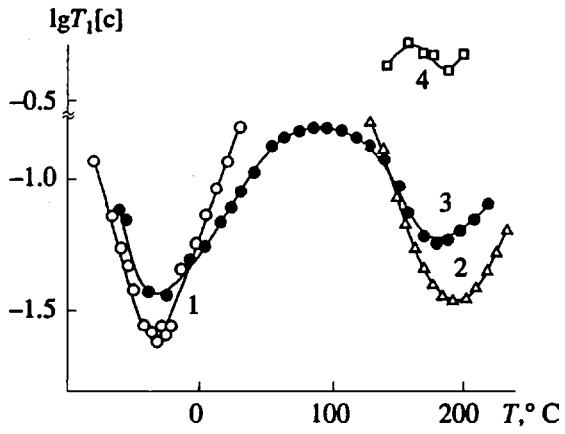

Рис. 1. *Температурные зависимости времен протонной спин-решеточной релаксации индивидуальных полимеров СКД-ПС (1), ПС (2), а также дисперсной фазы (3) и дисперсной фазы, из которой после десятиминутной ультразвуковой обработки удален окклюдированный ПС (4). Частота ЯМР 18.6 МГц.*

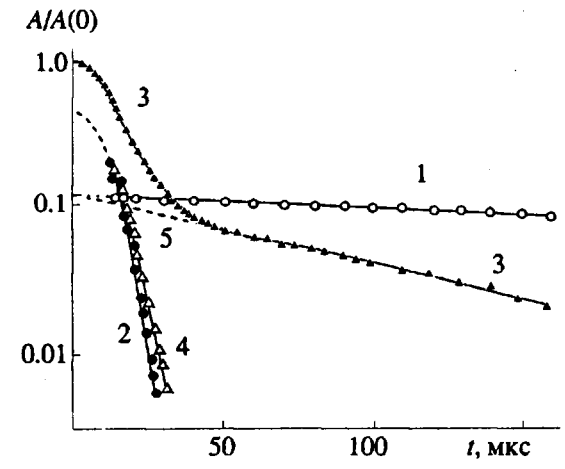

Рис. 2. *Затухание поперечной намагниченности при 40°С в СКД-ПС (1), ПС (2), в дисперсной фазе (3), ее быстро- (4) и медленноспадающих компонентах (5). Частота ЯМР 16 МГц.*

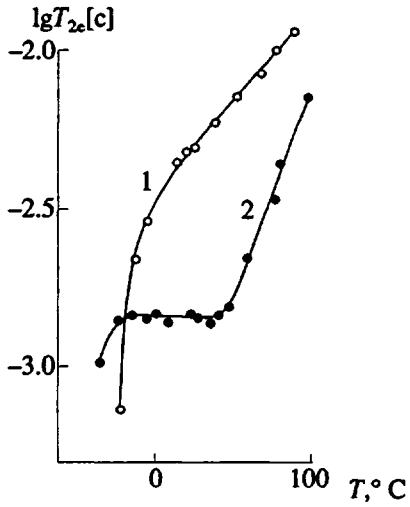

Рис. 3. *Температурные зависимости эффективного времени спин-спиновой релаксации гелей дисперсной фазы, набухших в толуоле-d_8 (1) и гексахлорбутадиене (2). Концентрации растворителей 70 масс. %. Частота ЯМР 18.6 МГц.*

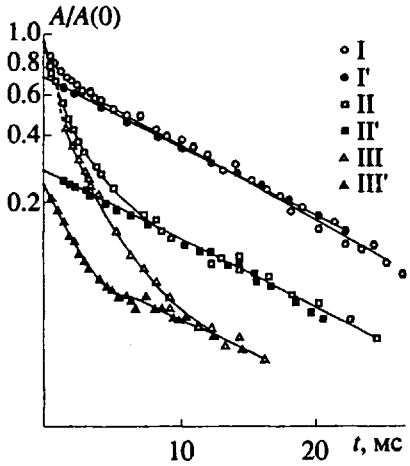

Рис. 4. *Затухание поперечной намагниченности при –10°С в гелях дисперсной фазы, набухших в 80 масс.% гексахлорбутадиена. Гели дисперсных фаз, выделенных при конверсиях стирола 53, 69 и 90%, обозначены соответственно I, II, III; при тех же конверсиях стирола-d_8 I', II', III'. Частота ЯМР 16 МГц.*

вали эффективное время спин-спиновой релаксации, за которое начальное значение A_0 уменьшится в e раз. На рис. 3 представлены типичные зависимости времен T_{2e} от температуры в гелях. Видно, насколько резко меняется релаксационное поведение при изменении качества растворителя. В гексахлорбутадиене (селективном растворителе каучука) на температурной зависимости времени T_{2e} геля видны два участка: низкотемпературный, связанный с увеличением конформационной подвижности ПБ-компонента с температурой; высокотемпературный, отражающий рост сегментальной подвижности ПС-компонента геля. Эти два участка разделены областью плато, которая может свидетельствовать об анизотропии подвижности каучукового компонента. Однако область плато, как правило, плохо разрешима даже в селективном растворителе из-за наложения областей релаксации ПБ- и ПС-компонентов гелей. В хорошем растворителе обоих полимеров (толуоле-d_8) рост подвижности ПС-компонента вообще не позволяет следить за релаксационным поведением каучука в геле.

В связи с этим для определения параметров сетки каучука была исследована спин-спиновая

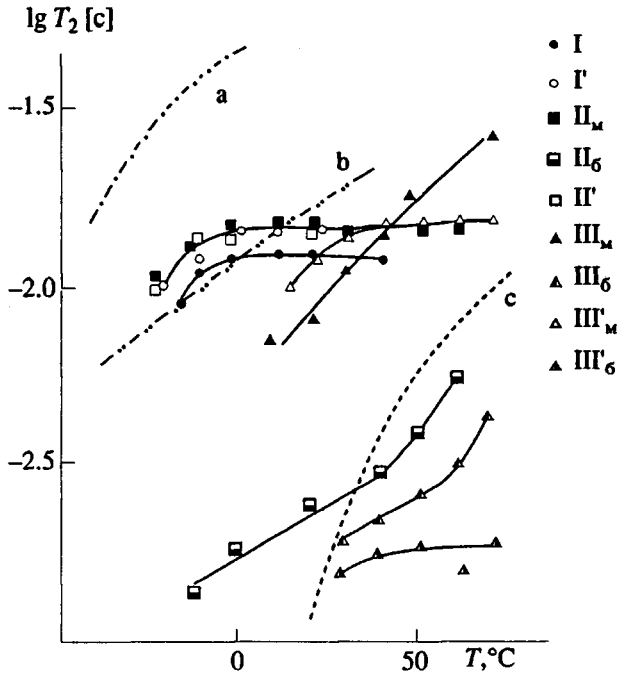

Рис. 5. *Температурные зависимости времени спин-спиновой протонной релаксации гелей I - III и I' - III', а также индивидуальных набухших полимеров СКД-ПС (a, b) и ПС (c). Концентрация гексахлорбутадиена в образце a составляет 90 масс. %, в остальных 80 масс. %. Индексы "б" и "м" соответствуют временам $T_{2б}$ и $T_{2м}$.*

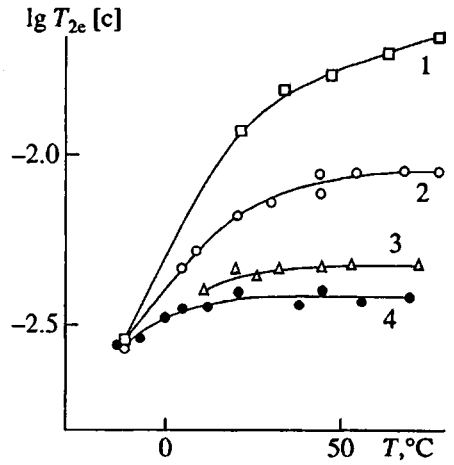

Рис. 6. *Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации набухших в C_4Cl_6 каучуков, предварительно прогретых в течение 60 мин при 200°C в присутствии 0 (1), 6 (2), 8 (3) и 12 масс. % (4) стирола. Концентрация C_4Cl_6 в гелях 70 масс. %.*

релаксация в гелях дисперсной фазы ПБ–ПС и ПБ–ПС-d_8, набухших в гексахлорбутадиене. Содержание растворителя в гелях составляло 80 масс.%. Дисперсные фазы выделены в процессе получения УПС при конверсиях 55, 69 на второй стадии реакции и 93% на третьей стадии, соответственно, I, II и III (ПБ–ПС) и I', II' и III" (ПБ–ПС-d_8). На рис. 4 приведены для примера кривые затухания этих гелей при –10°C. Для гелей II, III и III' затухание является суммой двух экспонент

$$A(t)/A_0 = p\exp(-t/T_{2м}) + (1-p)\exp(-t/T_{2б}), \quad (3)$$

где индексы "б" и "м" относятся к быстро- и медленноспадающим составляющим кривой затухания. Для остальных гелей затухание экспоненциально. Из сравнения кривых затухания гелей II и II' на рис. 4 следует, что медленноспадающий компонент образца II относится к релаксации ПБ, тогда как быстроспадающий компонент отражает спин-спиновую релаксацию ПС в геле II. Появление быстроспадающей составляющей затухания при релаксации ПБ в геле III' свидетельствует о кинетической неоднородности звеньев каучука. Из этого следует, что в быстроспадающий компонент затухания геля III дают вклад не только ПС-компонент, но и заторможенные звенья ПБ.

Температурные зависимости времен T_2, $T_{2м}$ и $T_{2б}$ гелей представлены на рис. 5. Видно, что в большинстве случаев (кроме времен $T_{2б}$ гелей II и III) наблюдается область высокотемпературного плато, которая, согласно работе [4], характерна для сшитых набухших систем. Значения времен T_2 в области плато для гелей I и II, а также времени $T_{2м}$ гелей II и III примерно совпадают. Рассчитанная по этим значениям по формуле (1) величина $M_м \sim 10^5$. Следовательно, уже на ранних стадиях получения УПС в дисперсной фазе образуется редкая сетка каучука, в которой на одну макромолекулу ПБ приходится в среднем два узла. Оценка величины M_c густосшитых участков сетки каучука, возникающих в области больших конверсий, по значению времени $T_{2б}$ в области плато геля III', дает $M_c \sim 3 \times 10^4$. Таким образом, на последней стадии реакции получения УПС сетка каучука в дисперсной фазе становится неоднородной.

На рис. 5 видно, что рост подвижностей каучукового и ПС-компонентов гелей I и II, выражающийся в увеличении соответствующих времен T_2 с температурой, происходит примерно в тех же температурных областях, что и в индивидуальных набухших полиметрах. Это указывает на сегрегацию компонентов в гелях, набухших в селективном растворителе. Однако на самом деле области релаксации каучуковых компонент гелей I' и II' смещены в сторону меньших температур по отношению к исходному набухшему каучуку при той же концентрации растворителя. Если это смещение обусловлено перераспределением селективного растворителя между каучуковой и ПС-фазами в геле в пользу первой, то зависимости времен T_2 от температуры ПС-компонента гелей должны быть смещены в сторону высоких температур по сравнению с индивидуальным набухшим ПС. В действительности картина релаксационно-

го поведения ПС-компонента гелей сложнее. На рис. 5 видно, что для гелей II и III наблюдаются два участка зависимостей времен $T_{2б}$ от температуры, которые обладают разными наклонами. Более пологий участок роста времени T_2 ПС-компонента геля II начинается в промежутке между областями релаксации индивидуальных набухших полимеров. По-видимому, он обусловлен существованием низкомолекулярных фракций ПС, которые могут образовывать области смешения с каучуковым компонентом геля. При повышении температуры наклон зависимости $T_{2б}$ от температуры в геле II резко возрастает и становится таким же, как и у индивидуального набухшего ПС. Этот участок смещен в сторону высоких температур по сравнению с зависимостью времени T_2 от температуры для индивидуального набухшего ПС с $M = 3 \times 10^5$, что и должно наблюдаться при перераспределении гексахлорбутадиена между фазами каучука и ПС в геле. Зависимость времени $T_{2б}$ геля III от температуры симбатна аналогичной зависимости геля II и еще больше смещена в сторону высоких температур относительно исходного набухшего ПС.

Для установления природы сшивания каучука на последней стадии полимеризации были исследованы модельные системы, синтезированные в условиях, имитирующих указанную стадию. С этой целью СКД-ПС, предварительно набухший в 0, 6, 8 и 12 масс. % стирола, был прогрет при 200°C в течение 1 ч. На рис. 6 представлены температурные зависимости времен T_2 гелей этих образцов, набухших в 70 масс. % C_4Cl_6. Видно, что в геле исходного прогретого ПБ время T_2 увеличивается с температурой, в остальных гелях наблюдаются области высокотемпературного плато. Рассчитанные, согласно формуле (1), величины M_c для каучуков, прогретых в присутствии 6, 8 и 12 масс. % стирола, составляют соответственно 7×10^4, 4×10^4 и 3×10^4. Полагая, что все цепи ПС участвуют в сшивании каучука, т.е. что нет подвешенных и свободных цепей, получили верхнюю оценку ММ сшивающих цепей ПС, равную 7×10^3.

Возвращаясь к рис. 6, отметим, что сшивание каучука короткими цепями ПС не приводит к смещению областей релаксации каучука в геле. В то же время из рис. 5 следует, что в гелях III и III' области релаксации медленноспадающих компонентов затухания смещены в сторону высоких температур относительно геля II на 40°C. По-видимому, это смещение обусловлено образованием областей вынужденной совместимости компонентов в дисперсной фазе на последней стадии реакции получения УПС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stein D.J., Fahrbach G., Adler H.* // Angew. Makromol. Chem. 1974. B. 38. N 1. S. 67.
2. *Saam I.C., Mettler C.M., Falender J.R., Dill T.J.* // J. App. Polym. Sci. 1979. V. 24. N. 1. P. 187.
3. *Бакнелл К.Б.* // Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981.
4. *Готлиб Ю.Я., Лифшиц М.И., Шевелев В.А., Лишанский И.С., Баланина И.В.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
5. *Brandrup I., Immergut E.H.* // Polymer Handbook. 2nd ed. New York: Willey, 1975.
6. *Слоним И.Я., Любимов А.Н.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966. С. 205.

Study of Phase Composition and Crosslinking in Dispersed Strengthening Phase of High Impact Strength Polystyrene by ^1H Magnetic Relaxation

E. R. Gasilova, V. A. Shevelev, L. I. Ginzburg, and E. M. Tarkova

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – ^1H magnetic relaxation in the dispersed phase of high impact strength polystyrene (PS), as well as in gels of the dispersed phase swollen in toluene-D_8, was studied. The total mass content of occluded and grafted PS in the dispersed phase was 55 - 60%. In the course of synthesis of high impact strength PS, at 50% of monomer conversion, a low-density rubber network is formed with the molecular mass of chains between crosslinks $M_c \sim 10^5$. At conversions ≥90%, regions with a higher network density appear with $M_c \sim 10^4$. Experiments modelling rubber network formation showed that at a high conversion (88 - 94%) the crosslinking proceeds via formation of short PS chains grafted from both ends with $M_c < 7 \times 10^3$.