

Синтез ударопрочного полистирола: влияние молекулярных параметров бутадиенового каучука

Synthesis of high impact polystyrene: the effect of butadiene rubber molecular parameters

Е.Н. ТКАЧЕВА, О.М. ТРИФОНОВА, И.Г. АХМЕТОВ

E.N. TKACHEVA, O.M. TRIFONOVA, I.G. AKHMETOV

ПАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск
PJSC Nizhnekamskneftekhim, City of Nizhnekamsk

AhmetovIG@nknh.ru

Изучено влияние молекулярных параметров бутадиеновых каучуков на конверсионные зависимости и вязкостные характеристики процесса прививочной сополимеризации стирола, микроструктуру и качественные показатели синтезированных образцов ударопрочного полистирола. Показано, что увеличение молекулярной массы эластомера не влияет на конверсию мономера, однако приводит к смещению инверсии фаз в область более низких степеней превращения стирола. При этом в сополимере наблюдается увеличение размера частиц каучука и повышение содержания гель-фракции. Установленные изменения микроструктуры коррелируют со свойствами ударопрочного полистирола.

Ключевые слова: бутадиеновый каучук, молекулярная масса, ударопрочный полистирол, микроструктура, физико-механические свойства, стойкость к растрескиванию под воздействием окружающей среды.

The effect of butadiene rubber molecular parameters on conversion dependencies and viscosity characteristics of the process of graft copolymerization of styrene, microstructure and quality indicators of the synthesized samples of impact-resistant polystyrene was studied. It is testified that an increase in the molecular mass of the elastomer does not affect the monomer conversion, however, it leads to a phase inversion shifting to the region of lower conversion degrees of styrene. In this case, an increase in the size of rubber particles and an increase in the content of the gel fraction are observed in the copolymer. The established changes in the microstructure correlate with the properties of high-impact polystyrene.

Keywords: butadiene rubber, molecular weight, high impact polystyrene, microstructure, physical and mechanical properties, environmental stress-cracking resistance.

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-5-6-20-23

Введение

Отличительной особенностью ударопрочного полистирола (УППС) являются высокие прочностные и ударные свойства, которые достигаются введением в полистирольную матрицу эластомера. Как правило, в качестве эластомера используются бутадиеновые каучуки. Марочный ассортимент производимого в РФ УППС достаточно широк, что позволяет использовать его в различных областях промышленности. Исключением является ударопрочный полистирол, обладающий стойкостью к растрескиванию под воздействием окружающей среды, химической стойкостью (ESCR). В России производство УППС ESCR, на данный момент отсутствует, несмотря на стабильный и достаточно большой внутренний объем потребления химически стойкого полистирола [1]. В связи с этим, исследования, направленные на разработку отечественной технологии получения УППС ESCR являются актуальными.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния применения бутадиеновых каучуков с различными молекулярными характеристиками и вязкостью 5,0% по массе раствора каучука в стироле (растворной вязкостью), полученных с применением литийсодержащей иницирующей системы, на параметры синтеза, степень привитой полимеризации и свойства УППС. Эта работа

является продолжением цикла исследований, посвященных созданию промышленной технологии получения УППС ESCR [2, 3].

Экспериментальная часть

Объектами исследования в данной работе являлись 7 промышленных образцов бутадиенового каучука (СКД-Л), имеющих близкую микроструктуру (содержание 1,4 цис-звеньев составляло 37–38% масс, 1,4 транс-звеньев – 50–51% масс, 1,2-звеньев – 12% масс.), но отличающихся молекулярными параметрами (таблица 1).

Вязкость по Муни исследуемых образцов СКД-Л определяли в соответствии с ASTM D-1646, растворную вязкость и микроструктуру – в соответствии с ТУ 2294-140-05766801-2007. Молекулярные параметры каучуков определяли методом гель-проникающей хроматографии, на жидкостном хроматографе Waters-Alliance GPCV-2000.

Сополимеризацию бутадиенового каучука со стиролом осуществляли в массе в присутствии 0,01% масс. органической перекиси Trigonox 22-E50 (1,1-ди(трет-бутилперокси)циклогексан).

Изначально 18,9 г бутадиенового каучука растворяли в 251 г стирола при комнатной температуре в течение 8 часов с использованием встряхивающего устройства. 250 г приготовленного раствора каучука в стироле помещали в стеклянный реактор периодического дей-

Таблица 1. Качественные показатели образцов СКД-Л.

Наименование показателя	СКД-Л-1	СКД-Л-2	СКД-Л-3	СКД-Л-4	СКД-Л-5	СКД-Л-6	СКД-Л-7
Вязкость по Муни, (1+4) 100°C, ед. Муни	47	57	58	62	65	72	77
Динамическая вязкость (5,0 % по массе раствора каучука в стироле), мПа·с	133	168	179	210	223	247	270
Молекулярно-массовые характеристики							
$M_n \cdot 10^{-3}$	94	141	146	155	167	179	199
$M_w \cdot 10^{-3}$	272	295	306	339	357	376	408
$M_z \cdot 10^{-3}$	765	553	640	736	704	759	854
M_w/M_n	2,9	2,1	2,1	2,2	2,1	2,1	2,1

ствия, добавляли 10,7 г этилбензола, 0,06 г 50% раствора Trigonox 22-E50 в минеральном масле, 5,3 г минерального масла Plastic Oil 330 и 0,18 г стабилизатора Irganox 1076. Для равномерного распределения всех компонентов осуществляли предварительное перемешивание реакционной массы в течение 30 минут при комнатной температуре.

Сополимеризацию проводили в две стадии: первая – при температуре 120°C в течение 2 часов с постоянной скоростью перемешивания реакционной массы – 167 об./мин (контроль конверсии мономера осуществлялся каждый час). Далее для достижения высоких степеней превращения мономера реакционную смесь переносили в ампулы, продували азотом, запаивали и проводили вторую стадию сополимеризации при температуре 130°C в течение 5 часов.

Конверсию мономера оценивали гравиметрически без учета массы каучука. Вязкостно-температурные характеристики реакционной массы в процессе полимеризации изучали на ротационном вискозиметре Брукфильда RVDV-II+PRO с использованием шпинделя SC4-27 при скорости вращения 30 об./мин. до достижения динамической вязкости 7500 Па·с.

Определение размера частиц каучука (РЧК) осуществлялось методом, основанным на измерении интенсивности света, рассеянного разбавленным раствором пластика в метилэтилкетоне, на анализаторе размера частиц Mastersizer 2000 фирмы Malvern [4, 5]. Массовую долю гель-фракции, гомополимера, индекс набухания определяли с использованием метода селективного фракционирования. В качестве растворителя-осадителя использовали метилэтилкетон [6]. Молекулярно-массовые характеристики исследуемых образцов УППС также определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Waters-Alliance GPCV-2000. Ударную вязкость по Изоду, с надрезом – по ASTM D-256, глянец под углом 60° – по ASTM D-523.

Определение химической стойкости синтезированных образцов УППС осуществлялось следующим образом: из синтезированных образцов прессованием были изготовлены пластины толщиной 4 мм (температура прессования составляла 180°C, время выдержки 5 мин, давление 3,5 МПа). Из пластины выпиливались образцы размером 30×70 мм. Далее образцы погружались на 1/4 высоты в циклопентан и выдерживались в течение 5 часов при температуре 25°C. В результате экспозиции происходила деформация части образца, погруженного в растворитель. Показатель «Стойкость к циклопентану» рассчитывался как отношение высоты недеформированной части к исходной высоте пластины.

Микроскопический анализ образцов проводили с использованием электронного сканирующего микроскопа Merlin CarlZeiss при ускоряющем напряжении 30 кВ и разрешением 0,8 нм. При подготовке срезов исследуемых образцов использовали микротом LKB III. Далее срезы выдерживали в 1%-ном растворе оксида осмия в фосфатном буфере для избирательного окрашивания макромолекул, содержащих двойные углерод-углеродные связи. Изображения микроснимков обрабатывали в формате TIF с помощью специальной программы по работе с изображениями.

Результаты и их обсуждение

Свойства ударопрочного полистирола, а также параметры процесса прививочной сополимеризации стирола во многом зависят от свойств применяемого эластомера. Одним из основных параметров последнего, оказывающих влияние на морфологию УППС, является молекулярная масса (ММ) каучука. В работе [7] изучено влияние молекулярных масс и молекулярно-массового распределения (ММР) бутадиеновых каучуков на ударопрочность полистиролов и сделан вывод, что использование каучука с большей молекулярной массой позволяет получить сополимеры с повышенной ударной вязкостью. Также установлено [8], что высоковязкий полибутадиен вызывает образование частиц большего размера, обуславливающих увеличение химической стойкости УППС.

Промышленные синтетические бутадиеновые каучуки обычно характеризуются значениями вязкости по Муни, которая определяется как деформация образца от погружения в него вращающегося ротора [9] и молекулярными параметрами, определяемыми методом ГПХ. В случае использования полибутадиенов для производства ударопрочного полистирола вводится дополнительный показатель – растворная вязкость каучука (вязкость 5% раствора каучука в стироле). При этом для производителей полистиролов растворная вязкость является более важной, так как определяет вязкость реакционной массы и таким образом влияет на размер и распределение частиц каучука в матрице полистирола [10].

В настоящей работе оценивалось влияние бутадиеновых каучуков с различными молекулярной массой и, соответственно, разной растворной вязкостью на конверсионные зависимости, вязкостные характеристики процесса синтеза ударопрочного полистирола, качественные показатели синтезированного полимера, в том числе показатели «Ударная вязкость по Изоду, с надрезом», «Глянец под углом 60°» и «Стойкость к циклопентану». Следует отметить, что образцы полибутадиена имели преимущественно линейную

Таблица 2. Результаты исследований процесса полимеризации.

Наименование образца	Наименование применяемого каучука	Конверсия мономера на первой стадии синтеза, % масс		Конверсия мономера после второй стадии синтеза, % масс.	Время изменения вязкости реакционной массы в процессе синтеза на ротационном вискозиметре, мин						Время инверсии фаз, мин
		60 мин	120 мин		2000 мПа·с	3000 мПа·с	4000 мПа·с	5000 мПа·с	6000 мПа·с	7500 мПа·с	
УППС-1	СКД-L-1	19,0	35,0	79,0	117	131	146	156	163	172	120
УППС-2	СКД-L-2	22,0	37,7	79,3	70	83	95	105	114	127	70
УППС-3	СКД-L-3	23,5	39,6	81,4	61	74	86	95	103	116	60
УППС-4	СКД-L-4	22,5	41,0	82,0	57	77	88	95	105	117	55
УППС-5	СКД-L-5	19,8	36,3	82,4	55	72	87	96	103	115	55
УППС-6	СКД-L-6	20,3	35,1	85,5	57	76	86	97	103	115	53
УППС-7	СКД-L-7	21,1	42,2	82,7	55	72	82	90	99	109	50

Таблица 3. Параметры каучуковой фазы и качественные показатели УППС.

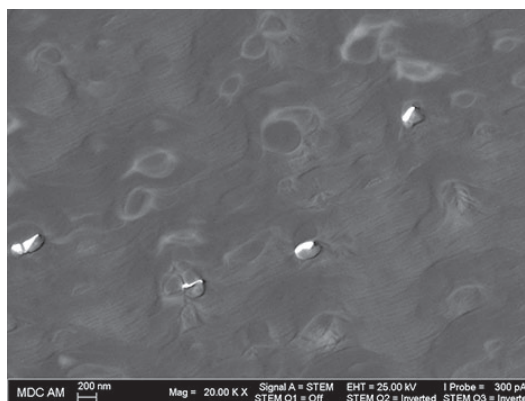
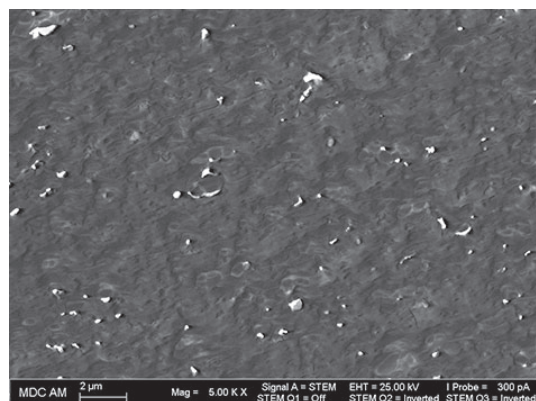
Наименование образца	Наименование каучука	Размер частиц каучука, мкм	Содержание гель-фракции, % масс	Индекс набухания гель-фракции, %	Молекулярно-массовые характеристики полистирольной матрицы				Ударная вязкость по Изоду, Дж/м	Глянец под углом 60°, ед.	Стойкость к циклопентану, %
					$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_z \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n			
УППС-1	СКД-L-1	3,3	8,3	8,7	179	336	549	1,88	58	88	18
УППС-2	СКД-L-2	4,7	9,5	10,6	189	361	580	1,91	164	85	20
УППС-3	СКД-L-3	5,1	9,3	9,9	169	351	518	2,08	171	84	23
УППС-4	СКД-L-4	6,8	9,5	8,8	189	342	577	1,81	189	83	23
УППС-5	СКД-L-5	7,0	10,3	9,1	167	321	509	1,92	231	81	35
УППС-6	СКД-L-6	7,4	10,5	8,1	168	354	506	2,11	330	80	50
УППС-7	СКД-L-7	9,2	10,4	7,8	186	368	575	1,97	322	78	50

структуру, поэтому для них было характерно монотонное увеличение растворной вязкости при повышении молекулярной массы каучука.

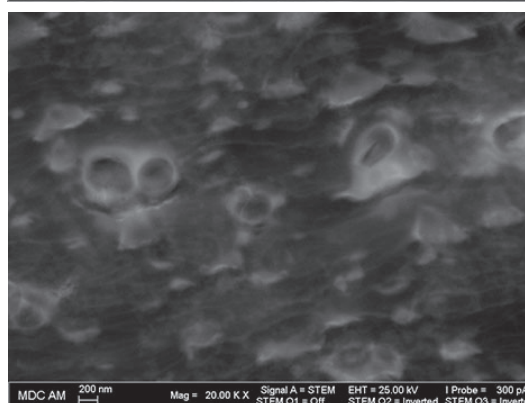
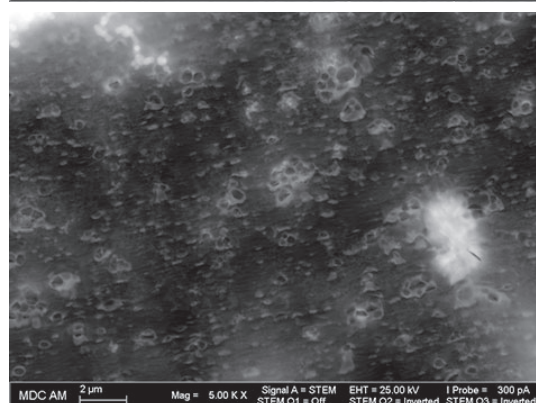
Результаты изучения процесса прививочной сополимеризации показали, что растворная вязкость каучука в исследуемом диапазоне заметного влияния на конверсию мономера не оказывает. Так, конверсия стирола находилась в интервале 35–42 и 79–86% после первой и второй стадий синтеза соответственно. В то же время анализ изменения вязкости реакционной массы от времени полимеризации выявил закономерную тенденцию к ее повышению с увеличением растворной вязкости применяемого каучука (таблица 2). При этом наиболее заметное изменение зафиксировано при «переходе» от СКД-L-1 к СКД-L-2, далее, несмотря на сохранение тенденции,

влияние молекулярной массы каучука на вязкость системы менее выражено. В то же время, независимо от характеристик эластомера, инверсия фаз, наблюдаемая как колебание вязкости реакционной массы, определяемой ротационным вискозиметром, находилась в достаточно узком диапазоне, соответствующем ~2000 мПа·с. Это в совокупности с данными конверсии стирола свидетельствует, что инверсия фаз для низковязких каучуков протекает при более высоких степенях превращения мономера и наоборот.

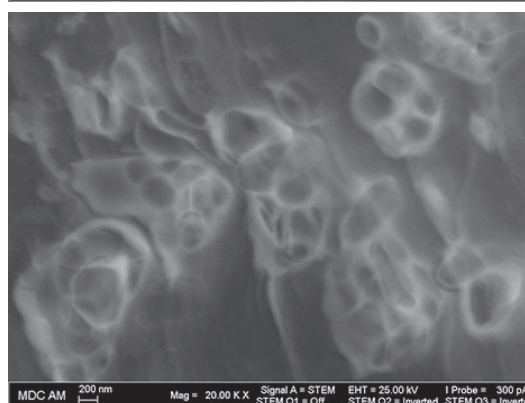
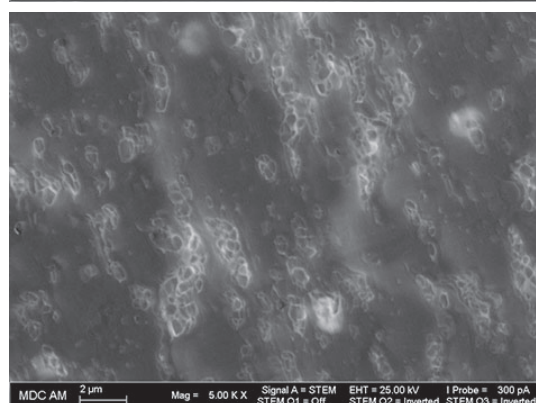
Известно, что свойства УППС определяются характеристиками каучуковой фазы и полистирольной матрицы, а именно: размером каучуковых частиц, эффективностью прививки, оцениваемой по содержанию гель-фракции, индексом набухания гель-фракции и молекулярными параметрами матрицы [11]. В связи с этим, на



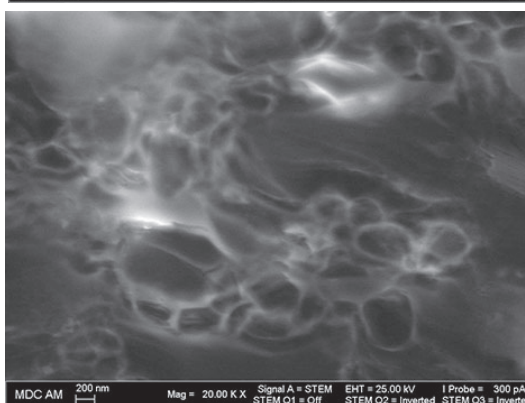
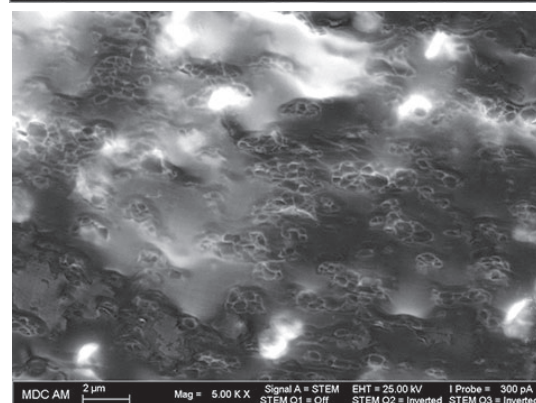
УППС-1



УППС-3



УППС-5



УППС-7

Рис. 1. Микроснимки образцов УППС.

следующем этапе исследований нами были определены микро- и макро-свойства синтезированных образцов ударопрочного полистирола и проведена оценка влияния характеристик каучука на показатели качества УППС (таблица 3).

Согласно полученным результатам, видно, что увеличение растворной вязкости применяемого эластомера приводит к увеличению РЧК, что согласуется с данными литературы [12, 13]. Зависимость содержания гель-фракции в УППС от характеристик каучука выражена менее ярко. Так, при практически двукратном изменении параметров СКД-Л (молекулярная масса, растворная вязкость) содержание гель-фракции повышается с 8,3 до 10,5% масс., что также соответствует литературным данным [14]. Анализ индекса набухания гель-фракции, характеризующего «сшивку» макромолекул полибутадиена и определяемого микроструктурой эластомера, свидетельствует об отсутствии влияния молекулярной массы каучука на данный показатель. Независимо от вязкости СКД-Л значения индекса набухания находились в диапазоне 7,8–10,6 %.

Изучение зависимости молекулярных параметров полистирольной матрицы от растворной вязкости применяемого каучука каких-либо закономерностей не выявило. Все анализируемые образцы УППС характеризуются сопоставимыми значениями ММ и узким молекулярно-массовым распределением. Это наблюдение явилось неожиданным, так как в литературе описано определенное увеличение молекулярной массы полистирольной матрицы с повышением молекулярной массы полибутадиена [11]. По нашему мнению, молекулярные параметры эластомера, в первую очередь, оказывают влияние на характеристики гель-фракции, практически не воздействуя на параметры полистирольной матрицы.

Как уже было отмечено, физико-механические свойства УППС определяются его микроструктурой (РЧК, содержание гель-фракции, индекс набухания гель-фракции и ММР полистирольной матрицы). В настоящем исследовании изменения индекса набухания гель-фракции и молекулярных параметров матрицы не выявлено. Поэтому основное влияние на изменение физико-механических свойств УППС оказало РЧК и содержание гель-фракции. Так, увеличение размера частиц каучука с 3,3 до 9,2 мкм привело к существенному, с 58 до 330 Дж/м, повышению показателя «Ударная вязкость по Изоду, с надрезом». Повышение содержания гель-фракции также коррелирует с увеличением ударной вязкости. Максимальной ударопрочностью характеризуется образец с РЧК 7,4 мкм и содержанием гель-фракции 10,5% масс. При этом показатель «Глянец под углом 60°» монотонно уменьшается с увеличением РЧК.

Анализ химической стойкости образцов УППС выявил тенденцию увеличения последней с повышением растворной вязкости применяемого полибутадиена и соответствующим изменением микроструктуры УППС. Признаками химически стойкого полистирола обладают образцы полистирола, синтезированные на основе СКД-Л с динамической вязкостью 247 и 270 мПа·с. К масло-жиростойким можно отнести образец УППС-5.

На рис. 1 представлены микроснимки синтезированных образцов УППС-1, УППС-3, УППС-5 и УППС-7, полученные просвечивающей электронной микроскопией. Изучение микроснимков показало, что каучуковые частицы всех образцов имеют тип морфологии «салиями». Количество окклюзий для исследуемых полистиролов различно, но прослеживается тенденция увеличения окклюзий и размера каучуковых частиц при повышении растворной вязкости используемого СКД-Л. Так, для УППС-1 характерно минимальное количество окклюзий первого (присутствие полистирола внутри каучуковой частицы) и второго (привитый к каучуковой частице полистирол на границе раздела фаз) порядков, что коррелирует с параметрами микроструктуры и свойствами полистирола. Для образца УППС-3 характерно увеличение окклюзий первого порядка, но отмечено присутствие непривитого каучука. Максимальное количество окклюзий, указывающее на высокую степень прививки, имеют лабораторные образцы УППС-5 и УППС-7, полученные с применением СКД-Л с растворной вязкостью 247 и 270 мПа·с. Это согласуется с данными по РЧК и содержанию гель-фракции, повышенный уровень указанных показателей сопровождается увеличением ударных свойств, химической стойкости материала и снижением глянца.

Выводы

Применение СКД-Л с различной молекулярной массой и, соответственно, растворной вязкостью, в процессе прививочной сополимеризации стирола на конверсию мономера влияния не оказывает, но определяет вязкость реакционной массы. При этом инверсия фаз для низковязких каучуков протекает при более высоких степенях превращения мономера и наоборот. Повышение молекулярной массы эластомера приводит к увеличению РЧК и содержанию гель-фракции в УППС, что сопровождается улучшением ударных свойств и снижением глянца материала. Признаками химически стойкого полистирола обладают образцы, синтезированные на основе СКД-Л с динамической вязкостью 247 и 270 мПа·с. Для них, согласно результатам микроскопического анализа, характерно максимальное количество окклюзий первого и второго порядка.

Авторы работы выражают благодарность специалистам Научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим» за помощь в проведении исследований, а также сотрудникам Казанского Федерального университета за предоставленные микрофотографии исследуемых образцов.

Литература

1. Полистирол в России – 2018. Ежегодный обзор. URL: <http://www.mrcplast.ru/>
2. Ткачева, Е.Н. Химически стойкий ударопрочный полистирол, предпосылки создания производства в РФ / Ткачева Е.Н., Трифонова О.М., Ахметов И.Г. // Пластические массы. – 2018. – № 5–6. – С.61–64.
3. Ткачева, Е.Н. Изучение свойств, состава и структуры полистиролов, стойких к растрескиванию под воздействием окружающей среды / Ткачева Е.Н., Трифонова О.М., Ахметов И.Г. // Пластические массы. – 2019. – № 1–2. – С.9–12.
4. Pat.3243481 US, Int/ Cl.7 C08F2/02. Process for making graft copolymers of vinyl aromatic compounds and stereospecific rubbers / Norman R. Ruffing, Bernie A. Kozakiewicz [et al.]; Dow Chemical Company. - № 164,728 08.01.1962; date of patent 29.03.1966.- 20 p.
5. Seong, J. LEE. The evolution of the size distribution of rubber particles over time during the mass polymerization of high-impact polystyrene / Journal of Chemical Engineering of Japan. – 2004. – Vol. 37. № 2. P. 217–223.
6. The influence of small rubber particles on the resistance to cracking of impact polystyrene under the action of stresses in aggressive environments. URL: <http://www.wileyonlinelibrary.com/>
7. Рязанцев, В.И. Блок-сополимеры стирола с каучуками / Рязанцев В.И., Минскер К.С., Дановская Е.Е. // Пластические массы. – 1976. – № 7. – С.64–65.
8. Echte, A. Teilchenbildung bei der Herstellung von kautschukmodifiziertem Polystyrol / Die Angewandte Makromolekulare Chemie 58/59.-1977.- Nr. 846. P. 175 - 198.
9. ASTM D 1646-17. Стандартные методы испытания каучуков – определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик поддувки с использованием вискозиметра Муни, 2005. – 39 с.
10. Коротнева, Л.А. Каучуки, применяемые в производстве ударопрочных сополимеров стирола / НИИТЭХИМ. – М., 1979. – 23 с.
11. Егорова, Е.И. Основы технологии полистирольных пластиков / Егорова Е.И., Коптенармусов В.Б. – СПб.: Химиздат, 2005. – 300 с.
12. Бакнелл, К.Б. Ударопрочные пластики / К.Б.Бакнелл; пер. с англ. под ред. Лишанского И.С. – Л.: Химия, 1981. – 328 с.
13. Пат. 2222554 Российская федерация, МПК⁷ C08L 25/06. Флонстойкая композиция модифицированного каучуком полистирола / Ковано Кодзи, Мацуба Кенитиро; заявитель и патентообладатель Toyo Engineering Corporation. – № 20011286501/04; заявл. 23.10.2001; опубл. 20.06.2003, Бюл. № 3. – 12 с.
14. Баллова, Г.Д. Влияние показателей бутадиенового каучука на прививочную сополимеризацию стирола / Баллова Г.Д. Вылегжанина К.А. Егорова Е.И. и др. // Пластические массы. – 1972. – № 7. – С.52–54.