

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО - ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИМЕРА

Айтуаров М.А.

Полистирол пластмассасының физика – химиялық және физика – механикалық қасиеттерін жақсарту үшін стирол мономеріне жасанды каучук және басқа стирол туындыларын қолданамыз.

Осының нәтижесінде соққыға, температураға төзімді полистирол аламыз. Оның физика – химиялық қасиеттерін зерттеп баға береміз.

For elimination of lacks inherent polysterol, the large jobs on development of new kinds polysterol with the improved thermal, chemical and physics-mechanical properties are conducted. It is necessary to note, that the improvement of one properties often entails deterioration others.

Apply various ways of updating homopolymerization sterols: overlapping with synthetic kautschuk, polymerization with other monomeasures, polymerization derivative sterols (replaced in a nucleus).

Для устранения недостатков, присущих полистиролу, ведутся большие работы по разработке новых видов полистирольных пластиков с улучшенными тепловыми, химическими и физико-механическими свойствами. Необходимо отметить, что улучшение одних свойств часто влечет за собой ухудшение других.

Применяют различные способы модификации гомополимера стирола: совмещение с синтетическими каучуками, сополимеризация с другими мономерами, полимеризация производных стирола (замещенных в ядре).

Ударопрочный полистирол. Повышенная хрупкость полистирола ограничивает его применение в изделиях, которые подвергаются ударным нагрузкам при эксплуатации. [1]

Ударопрочный полистирол получают совмещением (блок-сополимеризацией) полистирола с синтетическими каучуками или прививкой к каучукам. Оба метода повышают ударную прочность при сохранении определенной жесткости материала и без заметного снижения температуры размягчения. Блок-сополимеризация - это один из методов получения сополимеров, приводящий к изменению степени полимеризации. Макромолекулы блок-сополимера представляют собой длинные участки (блоки) из звеньев одного мономера (или сополимера), которые чередуются с блоками звеньев другого мономера. Получаемые таким образом сополимеры, состоящие из разнородных рядов, не обязательно равных, сочетают свойства участвующих в реакции полимеров и мономеров. Совмещение можно осуществить простым смешением суспензионного полистирола с каучуками в смесителях Бенбери и экструзионных машинах. Гомогенная масса получается в смесителе при температуре 180 - 190°С в течение 10 мин и экструдирована при температуре 180 - 230°С.

При смешении полистирола с акрилонитрилбутадиеновым (нитрильным) каучуком повышаются не только ударопрочность, но и стойкость к маслам и

растворителям. Совместимость нитрильного каучука с полистиролом ограничена, поэтому последний для приготовления смесей заменяют сополимером стирола с акрилонитрилом, который при содержании 10-15% обеспечивает хорошее совмещение сополимера с 10-25% нитрильного каучука. Чтобы избежать растворения каучука в сополимере, снижающего теплостойкость материала, применяют разветвленный каучук, способный к дисперсному распределению в сополимере. Разветвленность в структуре макромолекулы каучука получают при добавлении в процессе перемешивания перекиси. [2]

Физико-механические свойства такого блок-сополимера (СНП) зависят от содержания акрилонитрила в сополимере его со стиролом и в каучуке, а также от соотношения сополимера и каучука в смеси. Материал СНП выпускают нескольких марок, различающихся соотношением компонентов.

Привитые сополимеры имеют своеобразную разветвленную структуру макромолекулы, в которой к основной цепи одного мономера (или сополимера) присоединяются в виде боковых ветвей полимерные цепи другого мономера (или сополимера). Таким образом, звенья основной цепи и звенья боковых цепей имеют различный химический состав. Присоединение боковых ветвей в отдельных звеньях линейных макромолекул происходит по месту свободных валентностей. Последние образуются при отщеплении непрочных связанных отдельных атомов или групп в результате термического воздействия, облучения и т. д. Прививка сополимера стирола к каучуку происходит по месту двойных связей. За счет образования разветвленной структуры привитых сополимеров значительно увеличивается их молекулярная масса. Процесс прививки полистирола к каучукам может осуществляться путем блочной или эмульсионной сополимеризации. В первом случае стирол или смесь стирола с акрилонитрилом сополимеризуется с растворенным в мономере стиролбутадиеновым или полибутадиеновым каучуком. В случае эмульсионной полимеризации указанные каучуки применяются в виде латексов, причем используется и латекс нитрильного каучука. [3]

В реакционную смесь, содержащую не менее 25% синтетического каучука (СКН или СК.С), перед полимеризацией вводят стабилизатор, смазку и другие ингредиенты. Привитую сополимеризацию по блочному методу осуществляют с применением инициатора или без него при ступенчатом повышении температуры, которая, как и продолжительность процесса, зависит от состава исходной смеси и типа применяемого оборудования. Привитой сополимер, получаемый этими способами в смеси с гомополимером стирола, образующимся при полимеризации, представляет собой ударопрочный полистирол (семи различных марок) с ударной вязкостью до 70-80 кДж/м², т.е. в 3-5 раз превышающей прочность на удар гомополимера стирола.

В сравнении с ударопрочным полистиролом на основе смесей (марки СНП) привитой сополимер (марка УП) обладает меньшей плотностью (1020 - 1040 кг/м³) и пониженной прочностью при растяжении (25 - 32 МПа). Но основное их отличие заключается в поведении при низкой температуре: так, ударная вязкость СНП снижается при температуре - 20°C с 15 - 40 кДж/м² до 1 - 2 кДж/м², в то время как сополимер марки УП не теряет прочности на удар даже при - 30°C.

Теплостойкий полистирол. Увеличение теплостойкости полистирола достигается полимеризацией замещенных в ядре стиролов или получением сополимеров стирола. Наибольшее применение в технике нашли полимеры хлорпроизводных стирола (полимонохлорстирол, 2,5-полидихлорстирол и др.). Полидихлорстирол, получаемый эмульсионной полимеризацией мономера, имеет теплостойкость (по Мартенсу) не ниже 110°C и сохраняет большую часть других ценных свойств полистирола. Он неспособен к горению благодаря высокому содержанию хлора.

Более удачным способом модифицирования стирола для повышения теплостойкости полимера является сополимеризация его с небольшим количеством других винильных мономеров (акрилонитрилом, дивинилбензолом, α -метилстиролом и др.). Сополимеры стирола с акрилонитрилом получают в растворе эмульсии, но чаще всего суспензионным методом. Акрилонитрил вводят в цепь полистирола в количестве 10-30%, что обеспечивает повышение теплостойкости, ударной прочности и стойкости к старению. Повышается также, особенно с увеличением содержания акрилонитрила, термостабильность полимера, более устойчивого к деструкции при 180°C по сравнению с полистиролом.

Эти сополимеры (СН) выпускаются в виде бесцветных (слегка желтоватых) порошков или гранул, применяемых главным образом для литья под давлением. Они также используются, как отмечалось выше, для получения ударопрочного пластика (СНП) методом механохимии. Сополимеры стирола с акрилонитрилом растворяются в ацетоне, хлороформе, метилэтилкетоне, циклогексаноне, этилацетате и других органических растворителях. Они более стойки, чем полистирол, к действию бензина, керосина, смазочных масел, четыреххлористого углерода, щелочей и неокисляющих кислот. Сополимеры СН обладают высокой атмосферостойкостью, сохраняя первоначальный блеск и механическую прочность при длительной (2 года) выдержке на свету. Применяют также и трехкомпонентный сополимер стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом. Его физико-механические свойства, химическая стойкость (к бензину, маслу) и светостойкость лучше, чем у полистирола; он может быть использован для производства пленок и лаков.

Сополимеры стирола с дивинилбензолом имеют в результате сшивки последним длинных полистирольных цепей трехмерную структуру, чем и отличаются от других полистирольных пластиков. Такое строение макромолекул обеспечивает этим сополимерам повышенную теплостойкость (не ниже 110°C), зависящую от количества введенного дивинилбензола, нерастворимость и неплавкость. Учитывая последнее свойство, переработка их в изделия может производиться только из заготовок механическими способами. Заготовки сополимера получают блочной полимеризацией 7%-ного раствора дивинилбензола в стироле. Механические свойства сополимера изменяются в зависимости от содержания дивинилбензола. Так, ударная вязкость и предел прочности при растяжении достигают максимального значения при некоторых оптимальных количествах дивинилбензола (5% для показателя предела прочности при растяжении). Слишком большое (выше 30%) содержание дивинилбензола придает сополимерам излишнюю хрупкость.

Сополимеризация может также осуществляться и суспензионным методом, для чего в реакторе готовят смесь, которую нагревают в течение 9 ч до 90°C при непрерывном перемешивании. По окончании полимеризации сополимер в виде гранул отделяют от дисперсионной среды, промывают теплой водой и сушат. [1]

Смесь состоит из следующих компонентов: водного раствора (0,7%-ного) натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы - 77,2%; смеси мономеров (64% стирола, 10% дивинилбензола и 26% этилвинилбензола) - 22,6%; перекиси бензоила - 0,2%. Сополимеры стирола с α -метилстиролом (САМ), получаемые методом эмульсионной сополимеризации мономеров, содержат одну или две метилные группы в фенильном ядре. Они отличаются от полистирола повышенной теплостойкостью, которая имеет величину не ниже 100°C и достигает в некоторых случаях 125°C.

Заключение

Механические свойства сополимера изменяются в зависимости от содержания дивинилбензола. Так, ударная вязкость и предел прочности при растяжении достигают максимального значения при некоторых оптимальных количествах дивинилбензола (5% для показателя предела прочности при растяжении).

Большое количество полимерных материалов не отвечают предъявляемым требованиям в этом отношении, и главной причиной для получения полимерных смесей является стремление исправить этот недостаток - как правило, путем введения каучуковой фазы в матрицу жесткого термопласта или реактопласта (отсюда термин «упрочнение каучуком»).

Литература:

1. Под ред. В. В. Коршака Технология пластических масс М. Химия 1976 ст. 606.
2. L.A. Utracki, Commercial Polymer Blen
3. ds, Chapman and Hall, London, 1998.
4. Кулезнев В.Н. "Основы физики и химий полимеров" - М.В.Школа 1977.
- 5.