

FACTORS AFFECTING THE STRUCTURE OF HAZARDOU POLYSTYRENE

Salavatova A.A.¹, Dekhtyar T.F.², Kiryukhin A.M.³ (Russian Federation)

Email: Salavatova543@scientifictext.ru

¹Salavatova Albina Azatovna - Master's Degree;

²Dekhtyar Tatyana Fedorovna - Candidate of Chemistry, Associate Professor,

DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY,

STERLITAMAK BRANCH

BASHKIR STATE UNIVERSITY,

STERLITAMAK;

³Kiryukhin Alexander Mikhailovich - Candidate of Chemistry, Head of the Laboratory,

LABORATORY OF PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCH OF POLYMERS,

LLC "SCIENTIFIC AND TECHNICAL CENTER SALAVATNEFTEORGSIINTEZ", SALAVAT

Abstract: based on the analysis of scientific research in this paper, mechanisms of hardening of impact-resistant polystyrene with rubber are considered. Several interpretations of the mechanism for increasing the impact resistance of brittle polystyrene with the introduction of rubber into it, which describes the grafting of the monomer on rubber, are given. The main factors affecting the structure of modified polystyrene, such as phase composition, size, shape of rubber particles, and others are studied. Also, special attention is paid to the degree of grafting, which significantly affects the polymerization process.

Keywords: shockproof polystyrene, rubber, biphasic, polymer structure.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТРУКТУРУ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

Салаватова А.А.¹, Дехтярь Т.Ф.², Кирюхин А.М.³ (Российская Федерация)

¹Салаватова Альбина Азатовна – магистрант;

²Дехтярь Татьяна Федоровна - кандидат химических наук, доцент,

кафедра химии и химической технологии,

Стерлитамакский филиал

Башкирский государственный университет,

г. Стерлитамак;

³Кирюхин Александр Михайлович - кандидат химических наук, начальник лаборатории,

лаборатория физико-химических исследований полимеров,

ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават

Аннотация: на основе анализа научных исследований в данной работе рассматриваются механизмы упрочнения ударопрочного полистирола каучуком. Приводятся несколько трактовок механизма повышения ударопрочности хрупкого полистирола при введении в него каучука, где описывается прививка мономера на каучук. Изучаются основные факторы, влияющие на структуру модифицированного полистирола, такие как фазовый состав, размер, форма частиц каучука и другие. Также особое внимание уделяется степени прививки, которая значительно влияет на процесс полимеризации.

Ключевые слова: ударопрочный полистирол, каучук, двухфазность, структура полимера.

Ударопрочный полистирол, упрочненный каучуком, представляет собой гетерогенный, т.е. неоднородный по химическому и физико-химическому строению материал, который состоит из двух фаз [4]:

1. непрерывная жесткая полистирольная («матрица»);
2. дискретная («микроргель»)

На сегодняшний день известно ряд трактовок механизма повышения ударопрочности хрупкого полистирола при введении в него каучука.

Одна из первых гипотез, выдвинутых для объяснения эффекта повышения ударной прочности материала частицами каучука, была основана на предложении, что каучуковая фаза поглощает энергию удара по механизму механического демпфирования. Однако она не могла полностью объяснить все эффекты, возникающие при поглощении энергии удара.

В 1965 году Мерц с соавторами сформулировал первую теорию ударной вязкости, согласно которому в основе лежала идея о том, что частицы каучука удерживают вместе противоположные грани развивающейся трещины. Следствие этого энергия, поглощаемая при ударе, расходуется на разрушение стеклообразной матрицы и разрыв частиц каучука. Данная теория хорошо объяснила большие деформации материала, но не учитывала влияние полимерной матрицы [2].

По мнению авторов работы [1], процесс прививки полимера с каучуком видят как полимеризацию мономера в растворе полимера.

В работе [7] ударопрочный полистирол также состоит из двух фаз и представляет собой термопластичный полимерный материал, в котором каучук распределен в нем в виде мелких частиц, имеющих различную форму.

Авторы работы [2] полагают, что характерной отличительной чертой всех видов полистирола, модифицированного каучуком, является общая структурная особенность – это двухфазность системы. Состав и структура каждой фазы проявляет значительное влияние на физико-механические свойства получаемого полимера, которая зависит от основных факторов:

1. содержание, тип и структура каучуковой фазы;
2. размер частиц каучук и их распределение по размерам;
3. адгезия между матрицей и каучуковой фазой, определяемая степенью прививки;
4. молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение привитого и матричного полимера, образующегося в процессе синтеза;
5. степень сшивки каучуковой фазы.

Надмолекулярная структура полистирола, упрочненного каучуком, в значительной степени определяет основные свойства полимера и изделий из него, такие, как:

1. ударная вязкость,
2. относительное удлинение,
3. термическая усадка,
4. стойкость к растрескиванию и другие.

Фазовый состав, размер, форма, распределение по размерам и по объему образца частиц каучуковой фазы являются важнейшими характеристиками надмолекулярной структуры ударопрочного полистирола, которые могут меняться как в ходе синтеза полимера, так и при его переработке в изделия [3].

Кроме того, в значительной степени изменяет технологические свойства исходных полимеров формирование двухфазной структуры в смесях полимеров. Также немаловажно, тот или иной из полимеров образует непрерывную фазу, а какой - дискретную. Именно поэтому, мощным инструментом технологов и материаловедов для создания материалов с определенными характеристиками является создание смесей полимеров, которая позволяет принципиально изменять эксплуатационные, технологические свойства материалов, их стоимость [1, 3].

В современной научной литературе доля полибутадиенового каучука составляет от 3 до 10% по массе, однако объем привитого сополимера как составной части каучуковой фазы в ударопрочной композиции, равен 10–40%. Оставшаяся часть объема – гомополимер стирола.

В первую очередь в целом являлось, то что прививание проходит из-за результата разрыва непредельных связей в молекулах каучука, однако позднее было установлено, что двойные связи расходуются в небольшой степени и что прививка, по всей вероятности, протекает как полимеризация стирола, иницируемая радикальными активными центрами, образующимися при передаче растущих цепей на макромолекулы каучука за счет отрыва подвижных атомов водорода в α -положении N-двойной связи [2].

Прививка стирола к полибутадиену разъяснялась также тем, что макромолекулы каучука имеют аллильные звенья, которые из-за высокой подвижности метиленового водорода способны принимать участие в реакции передачи цепи на полимер [2, 4].

При конверсии стирола приблизительно 8–14% (в зависимости от начального содержания каучука) объемы фаз сравниваются. В этот момент при активном перемешивании происходит инверсия фаз, т.е. дискретной становится фаза каучука в стироле, непрерывной – полистирол в стироле.

Это явление было обнаружено в середине 50-х годов XX столетия. Имеет важное значение для формирования структуры конечного продукта. В данный момент вызывает большую заинтересованность исследователей.

Структура и свойства УПП, полученного полимеризацией в массе, определяется следующими характеристиками, которые могут варьироваться в большом диапазоне: размером, формой и структурой частиц эластомера, молекулярной массой матричного полимера и типом прививок.

На структуру готового полимера значительно влияет степень прививки в процессе полимеризации. Ее можно регулировать например, добавлением гомополимера стирола к исходной шихте. В результате происходит перестановка фаз при более низком содержании привитого сополимера и образуются крупные частицы эластомера [5]. Обратный результат достигается при замене всего или части полибутадиена блок-сополимером бутадиена и стирола. Прививка оказывает влияние на морфологию системы, также и на химическую структуру эластомера, следовательно, и на его релаксационное поведение. Длинные привитые боковые цепи полистирола проявляют сравнительно слабое влияние, однако короткие цепи, которые образуются на завершающей стадии полимеризации, совместимы с эластомером, что может послужить к существенному повышению его температуры стеклования.

В течение всего процесса форполимеризации на вязкость каучуковой фазы оказывает влияние молекулярная масса эластомера [6]. Если вязкость системы довольно высока, то время, которое необходимо

для достижения инверсии фаз, увеличивается, но в основном не наблюдается никакого воздействия на структуру полученного полимера.

Температура полимеризации, совместно с концентрациями инициатора и агента передачи цепи, определяет молекулярную массу получаемого полистирола и ход реакции прививки. Данные факторы оказывают в свою очередь существенное влияние на морфологию и свойства конечного продукта.

В ходе форполимеризации наибольшее влияние на увеличение степени прививки, а, следовательно, на уменьшение размера частиц, оказывает повышение температуры процесса. Степень прививки увеличивается из-за присутствия перекисных инициаторов и снижается при введении агентов передачи цепи. Рост температуры и скорости иницирования приводит к уменьшению длины цепи полистирола. Результирующее снижение вязкости раствора полистирола приводит к увеличению размера частиц каучука.

При высоких температурах, необходимых для завершения полимеризации в массе, образуются продукты с очень низкой молекулярной массой, включая олигомеры стирола и короткие привитые цепи.

Исследование разнообразных методов ведения процесса полимеризации дает важную информацию о молекулярной структуре образующегося продукта, в том числе стереорегулярность, разветвленность, молекулярно-массовое распределение по длинам цепей и т.п. В значительной степени на свойства полимера в процессах переработки и эксплуатации влияет его молекулярная структура [2].

Ударопрочный полистирол (модифицированный полистирол) - это сополимер стирола с бутадиеновым и бутадиен-стирольным каучуком, повышающими его прочность и вязкость. Увеличивается ударопрочность полистирола в несколько раз. Материал утрачивает прозрачность. Значительно понижаются электроизоляционные свойства. Повышается стойкость материала к образованию трещин под воздействием внешней среды. Улучшается термоформуемость. Полученный продукт обладает повышенной морозо-, химо- и влагостойкостью. С введением каучука понижается устойчивость к окислению и УФ-излучению из-за наличия непредельных связей; материал стабилизируют добавлением антиоксидантов фенольного типа, двуокиси титана.

Список литературы / References

1. *Егорова Е.И., Коптенармусов В.Б.* Основы технологии полистирольных пластиков. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. 272 с.
2. *Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н., Файдель Г.И.* Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М. Химия, 1975, 288 с.
3. Методы исследования ударопрочных полистиролов. Под ред. канд. хим. наук В.М. Гальперина. Л. «Химия», 1975.
4. *Рупышев В.Г., Гинзбург Л.И.* Производство ударопрочного полистирола непрерывным методом полимеризации в массе. Москва, 1990. 65 с.
5. *Baer M.* // J. Appl. Polymer Sci., 1971. V. 12. P. 1109.
6. *Ward Gregory F., Deptford N.J.* Pat. 3548032 United States, Int. Cl. C 08f 41/12. Shell Oil Company, N.Y.; filed 20.07.1967; release 15.12.1970.
7. *Ward I.M.* Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley&Sons Ltd London, 1975. 350 p.