

УДК 678-19:539

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НА ИЗГИБ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ АКРИЛОНИТРИЛ-БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ПЛАСТИКА****\*Н.Т.Кахраманов, Р.В.Алиева, Ш.Р.Багирова**

\*Международный научно-технический комплекс «Интергео-Тетис»

*e-mail: najaf-ibo@rambler.ru**Институт нефтехимических процессов Национальной АН Азербайджана**AZ 1025, Баку, пр.Ходжалы,30; e-mail: anipch@casc.science.az*

*В работе представлены результаты исследования влияния модификатора-компатибилизатора на предел прочности на изгиб промышленных образцов акрилонитрил-бутадиен-стирольного пластика. В качестве компатибилизатора использовали графтсополимер атактического полипропилена с акрилонитрилом и стиролом. Исследовано влияние длины и частоты распределения привитых цепей сополимера стирола с акрилонитрилом на закономерность изменения прочности на изгиб.*

**Ключевые слова:** *прочность на изгиб, графтсополимер, компатибилизатор, макроцепь, композиция.*

В последние годы исследования вокруг модификации структуры и свойств полимеров стирола направлены, в основном на использование различных типов модификаторов, способных в определенной мере решить вопросы, связанные с повышением их прочностных характеристик [1]. В этом смысле, наиболее перспективными модификаторами или, как сейчас их называют, компатибилизаторами, оказались графтсополимеры или блок-сополимеры, позво-

ляющие за счет особого строения и состава макроцепи вплотную приблизиться к получению высокопрочных композиционных материалов [2].

В связи с этим, целью данной работы являлось на примере промышленных образцов АБС-пластика и модификатора - графтсополимера показать особенности формирования структуры и прочности на изгиб модифицированных композиционных материалов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Графтсополимер акрилонитрила, стирола с атактическим полипропиленом (аПП) получали в растворе ароматического растворителя по методике, приведенной в работе [3]. Синтезированный привитой сополимер представлял собой чистый графтсополимер, в составе которого отсутствовал свободный сополимер стирола с акрилонитрилом (САН). Концентрацию привитого САН определяли весовым методом, т.е. взвешиванием до и после привитой сополимеризации. В процессе графтсополимеризации были получены графтсополимер поли(аПП-пр-САН) или

сокращенно (ГС) со следующим содержанием привитого САН: образец 1 – 15% масс.; образец 2 – 28% масс. и образец 3 – 42% масс.

Длину привитых цепей САН определяли по степени полимеризации. Для сравнения в качестве образцов исследования использовали ГС с длинными с  $P^* \geq 200$  и короткими –  $P^* \leq 80$  привитыми цепями САН.

Синтезированные образцы ГС вводили в промышленный образец – АБС-пластик, представляющий собой сополимер бутадиенового каучука со стиролом и НАК.

Эта полимерная смесь в шнековом цилиндре интенсивно и равномерно перемешивалась. Испытание образцов на

прочность на изгиб проводили в соответствии с ГОСТ 19109-84.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Промышленный АБС-пластик представляет собой смесь привитого сополимера акрилонитрила, стирола и бутадиенового синтетического каучука с образовавшимся несвязанным сополимером стирола с акрилонитрилом (САН) и непрореагировавшим бутадиеновым каучуком [4]. Иначе говоря, промышленный образец АБС-пластика - это тройной композиционный полимерный материал с несовместимыми компонентами в смеси. Возможно, что именно эта особенность его состава сегодня и предопределяет его относительную хрупкость в сравнении с полиолефинами. И в то же время, если сравнивать с полистиролом, наличие в составе АБС-пластика привитого сополимера (примерно 20-25% масс.) в какой-то мере снимает хрупкость композиционного материала. Это определяется тем, что привитой сополимер в композиции играет своеобразную роль модификатора-компатибилизатора, улучшающего совместимость компонентов смеси [5,6]. В данном случае речь идет об отсутствии совместимости несвязанного САН и привитого сополимера с непрореагировавшим бутадиеновым каучуком (матрицей). Мы не исключаем, что основные резервы для повышения прочности на изгиб связаны именно с концентрацией привитого компонента и, в частности, с длиной и частотой распределения привитых цепей. Можно сказать, что в литературе исследованию этого вопроса практически не уделено достаточного внимания, хотя именно эта структурная особенность привитых сополимеров оказывает существенное влияние на основные физико-механические характеристики композиционных материалов.

Следует принять во внимание и то обстоятельство, что в процессе синтеза промышленных АБС-пластиков в

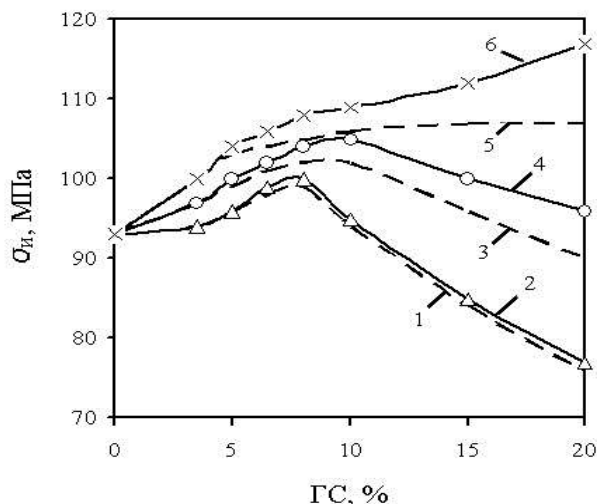
реакционной среде под действием иницирующих систем - перекисных радикалов или температуры протекают побочные реакции в направлении сшивания диеновых групп в эластомерной фазе. В результате протекания сшивки по диеновым группам практически все потенциальные активные центры для прививки САН в эластомерной фазе сводятся до минимума, и процесс протекает преимущественно в направлении образования несвязанного (свободного) индивидуального сополимера САН. Этим, собственно, и объясняется сложность состава АБС-пластика, которая определенным образом влияет на формирование многофазной структуры и комплекса свойств. Может быть, именно поэтому дополнительное введение модификатора (графтсополимера) в виде чистого АБС-сополимера (без свободного САН) в состав промышленного АБС-пластика в определенной степени способствует регулированию его структуры на макро- и микроуровнях и тем самым улучшению свойств.

Сополимеры могут характеризоваться длинными и реже расположенными привитыми цепями или же короткими, но чаще расположенными. Именно эта структурная особенность привитых сополимеров вносит существенные коррективы в понимание самого механизма формирования многофазной полимерной системы. В связи с этим, представлялось интересным более подробно остановиться на исследовании влияния концентрации чистого (без гомополимеров) графтсополимера (ГС) с различным содержанием привитого компонента и длинами привитых цепей на конечные свойства модифицированного АБС-пластика.

На рис. 1 представлены результаты исследования предела прочности на изгиб

( $\sigma_{и}$ ) модифицированного привитым сополимером атактического полипропилена (аПП) со стиролом и акрилонитрилом (ГС) промышленного образца АБС-пластика. Анализируя данные, приведенные на этом рисунке, можно констатировать, что введение даже незначительной концентрации ГС приводит к возрастанию  $\sigma_{и}$  модифицированного образца АБС-пластика. Однако, в зависимости от содержания привитого компонента и размера привитых цепей, закономерности изменения  $\sigma_{и}$  в определенной степени могут отличаться. Так, например, при использовании ГС со степенью прививки САН в пределах 15% масс., длина привитой цепи практически не оказывает влияние на закономерность изменения предела

прочности на изгиб. При этом отмечено некоторое возрастание  $\sigma_{и}$  при небольших концентрациях ГС в составе АБС-пластика (до 8% масс) (кривая 1). Дальнейшее повышение содержания привитого компонента приводит уже к снижению величины этого показателя. Это может быть связано с незначительной концентрацией привитого САН в составе ГС (15% масс.) и относительно большим содержанием аПП (85% масс.). С увеличением относительного содержания эластомерного компонента (аПП) в составе АБС-сополимера наступает момент, когда прочностные свойства начинают снижаться. И, как было показано выше, этот момент наступает при концентрации графтсополимера в составе АБС-пластика свыше 8% масс.



Влияние концентрации графтсополимеров (ГС) с различной степенью прививки: 1.2 -15 % масс.; 3.4 – 28 % масс.; 5.6 – 42 % масс., а также с длинными ( $P \geq 200$ ) (кривые 2,4,6) и короткими ( $P \leq 80$ ) (кривые 1,3,5) привитыми цепями САН на прочность АБС-пластика на изгиб.

Подтверждением вышесказанному является то, что при использовании графтсополимера с содержанием привитого САН в пределах 28% масс. максимальное значение прочности на изгиб достигается при концентрации последнего в составе АБС-пластика в пределах 10% масс. (кривая 4). Наблюдается также некоторое различие в закономерности изменения  $\sigma_{и}$  в зависимости от размера привитого САН. В данном случае прочность образцов с относительно длинными привитыми

цепями САН выше, чем у образцов с короткими привитыми цепями. Возможно, это связано с тем, что когда длина привитых цепей становится соизмеримой с молекулярной массой полимерной матрицы, эффект их воздействия становится наиболее заметным. Причем, в зависимости от длины привитых цепей, существенные различия в закономерности изменения прочности образцов проявляются при содержании ГС свыше 6% масс. Следует обратить внимание также на

то обстоятельство, что, в отличие от первого образца, снижение величины этого показателя в зависимости от содержания ГС в композиции происходит в сравнительно меньшей степени. Так, например, если в первом образце прочность снижается от 100 МПа (при 8% масс. ГС) до 77 МПа (кривые 1 и 2), то во втором образце она уменьшается от 105 МПа (при 10% масс. ГС) до 98 МПа (кривая 4). При этом в случае ГС с короткими привитыми цепями прочность на изгиб снижается от 102 до 90 МПа (кривая 3).

При использовании в качестве модификатора ГС с содержанием привитого САН, равным 42% масс., эффект воздействия длины привитых цепей становится еще более чувствительным (кривые 5 и 6). Достаточно отметить, что в этих образцах эффект длины привитых цепей проявляется уже при концентрации ГС в АБС-пластике свыше 3% масс. Отличительная особенность данного модифицированного образца АБС-пластика в том, что с ростом концентрации ГС до 20% масс. значение  $\sigma_{и}$  постоянно растет независимо от длины привитых цепей САН в модификаторе. Все это наводит на мысль о том, что не только длина, но и частота распределения привитых цепей вносит определенный вклад в закономерность изменения предела прочности на изгиб рассматриваемых образцов. Согласно данным, приведенным на рис. (кривая б), с увеличением концентрации привитого

компонента или частоты распределения длинных привитых цепей с  $P^* \geq 200$  прочность на изгиб постоянно увеличивается и достигает величины 117 МПа (при 20% масс. содержания ГС). Однако, с увеличением частоты распределения коротких привитых цепей с  $P \leq 80$  повышение  $\sigma_{и}$  замедляется (кривая 5) уже при концентрации ГС свыше 10 % масс. Максимальное значение  $\sigma_{и}$  у этих образцов составляет 109 МПа. Таким образом, только в случае введения ГС со степенью прививки САН 28 и 42% масс. наблюдается различие в закономерности изменения  $\sigma_{и}$  образцов с длинными и короткими привитыми цепями.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что прочностные свойства АБС-пластика напрямую связаны со структурными особенностями вводимого графтсополимера, который, распределяясь в межфазной области полимерных смесей, способствует формированию тонких граничных слоев, обладающих сравнительно высокой адгезией. В процессе использования графтсополимеров в качестве компатибилизатора необходимо учитывать их структурные особенности – длину и частоту распределения привитых цепей, которые, как было показано в данной работе, вносят существенный вклад на характер формирования граничных слоев в межфазной области.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нестеров А.Е., Лебедев Е.В. Модификация полимеров полимерными добавками. //Успехи химии. 1989. т.18. вып.8. С.1384-1403.
2. Кахраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш. Р. Свойства композиционных материалов на основе ударопрочного полистирола. //Пластические массы. 2010. №11. С.20-24.
3. Патент i2007 0173 C08F 291/02, 30.03. 2007. Н.Т. Кахраманов, Р.В. Алиева, А.Г.Азизов.
4. Полимерные смеси. / Под ред. Д.Пола и С.Ньюмена. 1981. 453с.
5. Кахраманов Н.Т., Аббасов А.М. Химическая модификация полимеров. Баку:Элм. 2005. 334с.
6. Кахраманов Н.Т., Алиева Р.В. Старение и стабилизация полимеров. Баку:Элм. 2007. 260с.

**AKRILONİTRİL-BUTADİYEN-STİROL PLASTİKİN MODİFİKASIYA OLUNMUŞ NÜMUNƏLƏRİN ƏYRİLMƏYƏ QARŞI MÖHKƏMLİYİNİN TƏDQIQI**

*N.T.Qəhrəmanov, R.V.Əliyeva, Ş.R.Bağirova*

*İşdə modifikatorun - kompatibilizatorun akrilonitril-butadien-stirol plastiklərin sənaye nümunələrinin əyrilməyə qarşı möhkəmliyinə təsiri öyrənilmişdir. Kompatibilizator kimi ataktik polipropilənə akrilonitril və stirohun qraftsopolimeri istifadə edilmişdir. Calaq olunmuş akrilonitril stirol sopolimerin əyrilməyə qarşı möhkəmliyə zəncirin uzunluğunun və tezliyinin təsiri öyrənilmişdir.*

*Açar sözlər: əyriliyə davamlılıq, qraftsopolimer, kompatibilizator, makrozəncir, kompozisiya.*

**DURABILITY RESEARCH ON BEND OF MODIFIED SAMPLES  
ACRYLONITRILE-BUTADIEN-STYRENE OF PLASTIC**

*N.T.Kakhramanov, R.V.Alieva, S.R.Bagirova*

*The work presents the results of research of influence of modifier - compatibility on bending strength of industrial samples of acrylonitrile-butadien-styrene plastic. As compatibility, graft copolymer atactic polypropylene with acrylonitrile and styrene has been used. Influence of length and frequency of distribution of imparted chains of copolymer of styrene with acrylonitrile on bending strength change regularities has been studied.*

*Keywords: breaking stress, graft polymer, compatibilizator, macrochain, composition.*

*Поступило в редакцию 18.03.2011*