

УДК678-19:539

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАФТСОПОЛИМЕРА НА УДАРНУЮ ПРОЧНОСТЬ АКРИЛОНИТРИЛ-БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ПЛАСТИКА*** Н.Т.Кахраманов, Р.В.Алиева, Ш.Р.Багирова****Международный научно-технический комплекс «Интергео-Тетис»**e-mail: najaf1946@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 модифицирующей добавки – графтсополимера на ударную прочность промышленных образцов акрилонитрил-бутадиен-стирольного каучука. В качестве модификатора использовали графтсополимер атактического полипропилена с привитыми звеньями стирола с акрилонитрилом. Исследовано влияние длины и частоты распределения привитых цепей на закономерность изменения ударной прочности полимерных композиций.

Ключевые слова: ударная прочность, графтсополимер, компатибилизатор, макромолекула, композиция.

Известно, что АБС-пластики широко используются в производстве изделий, применяемых в различных областях техники и технологии. Вместе с тем, постоянно растущие требования к качеству полимерных материалов и усовершенствование технологии их переработки способствовали непрерывному проведению комплекса научных разработок в направлении повышения его физико-механических характеристик [1]. Долгое время проблемы, связанные с улучшением качества этого пластика, решались в основном непосредственно в процессе синтеза или изменения состава и типа каучукового компонента АБС-пластика. Значительные изменения проводились непосредственно в самой технологии процесса синтеза, которые давали определенные преимущества по свойствам АБС-пластика. В настоящее время исследования в области синтеза АБС-пластика переживают момент, когда дальнейшие разработки в этом направлении уже не дают существенного эффекта в улучшении свойств [2].

На первое место стали выдвигаться проблемы, связанные с улучшением

свойств полимеров непосредственно в процессе их переработки. Механическое введение различных полимерных материалов или добавок в состав АБС-пластика в совокупности обеспечивали возможность получения материала с достаточно высокими прочностными характеристиками [3]. С того момента, как изменение свойств полимерных смесей с двухфазной гетерогенной структурой стали оценивать с позиции межфазного слоя и граничных областей, значительно изменились подходы к модификации промышленных полимерных материалов. Приоритетными стали научные разработки, связанные с использованием различных типов полимерных и олигомерных добавок, в результате использования которых представляется возможным существенно повысить прочностные показатели полимеров [4].

В связи с этим, цель данной работы заключается в использовании модифицирующей добавки, введение которой в состав АБС-пластика будет способствовать существенному улучшению ударной прочности образца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Графтсополимер акрилонитрила, стирола с атактическим полипропиленом (аПП) получали в растворе ароматического растворителя по методике, приведенной в работе [5]. 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 графтсополимеры поли(аПП-пр-САН) или сокращенно (ГС) с характеристиками, приведенными в таблице.

Длину привитых цепей САН определяли по степени полимеризации из соотношения скорости роста цепи к скорости инициирования. Для сравнения в качестве образцов использовали ГС с длинными ($P^* \geq 200$) и короткими ($P^* \leq 80$) привитыми цепями САН (табл.)

Характеристика синтезированных образцов поли(аПП-пр-САН)

№№	Содержание привитого компонента в ГС, %масс.	Длина привитой цепи, P^*
1	13.0	76
2	15.0	205
3	27.0	58
4	28.0	247
5	40.0	314
6	42.0	68

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

Полимерная смесь перемешивалась на вальцах при 473 К. Испытание образцов на ударную прочность определяли в соответствии с ГОСТ 4647-80.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

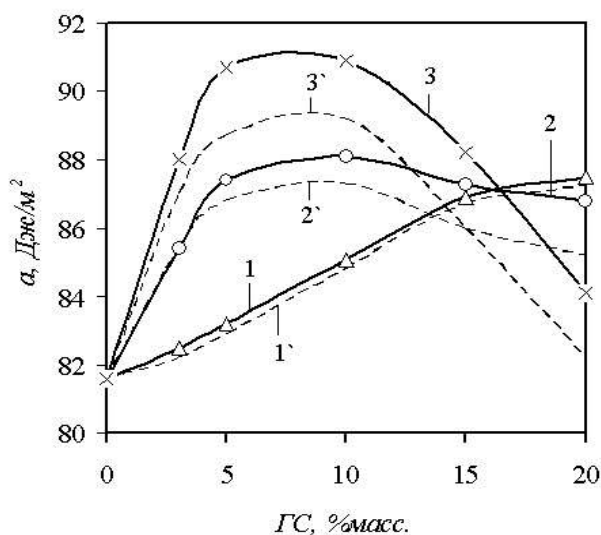
Ранее в работе [6] нами было показано, что для улучшения разрушающего напряжения и прочности на изгиб АБС-пластиков использовали компатибилизатор-графтсополимер атактического полипропилена с сополимером стирола с акрилонитрилом (САН). Представлялось интересным рассмотреть влияние этого ГС на ударную прочность промышленного образца АБС-пластика. Отметим при этом, что АБС-пластик по своему составу довольно сложный и составляет смесь 5-6% собственного привитого сополимера поли(бутадиен-пр-САН), 5-7% свободного от привитых цепей полибутадиена (ПБД) с 86-90% свободного САН. В данном случае

САН выступает в качестве дисперсной среды, а свободный ПБД – дисперсной фазы. Поли(бутадиен-пр-САН) распределяется преимущественно в межфазной зоне, выполняя роль компатибилизатора смеси и способствуя тем самым улучшению совместимости ПБД с САН. При этом важно было выяснить насколько достаточно содержание поли(бутадиен-пр-САН) в составе АБС-пластика для сохранения его ударной прочности на максимальном уровне. Естественно, что для уточнения этого обстоятельства в состав промышленного образца АБС-пластика необходимо было дополнительно вводить различные концентрации

графтсополимера примерно аналогичного состава. Возможность синтеза истинно привитого сополимера, не содержащего свободный САН, имела важное теоретическое и прикладное значение, так как позволяла исследовать селективное влияние этой добавки на структуру и свойства базового полимера. Принимая во внимание, что исследования в этом направлении практически не проводились, нам предстояло впервые подойти к осмыслению и интерпретации полученных результатов исследования.

Так, например, на рисунке приводятся результаты исследования влияния содержания ГС, степени прививки САН, а также длины и частоты распределения привитых цепей САН на ударную

прочность образцов. Анализируя данные, приведенные на этом рисунке, можно установить, что в зависимости от структурных особенностей ГС и содержания привитого компонента его влияние на закономерность изменения ударной прочности существенно отличается. При относительно низком содержании привитого компонента (13-15%масс.) в ГС увеличение его концентрации в составе базового АБС-пластика до 20%масс. приводит практически к аддитивному повышению значения ударной прочности от 81.5 до 88 кДж/м². Характерно, что в этих образцах влияние длины привитых цепей ГС на прочность полимерной композиции практически не прослеживается.



Влияние концентрации ГС в составе АБС-пластика, степени прививки САН, а также длины привитых цепей на ударную прочность полимерной композиции: степень прививки - 1,1'-13-15; 2,2' - 27-28; 3,3' - 40-42 %масс. длина привитой цепи САН- 1,2 и 3 с $P^* \geq 200$; 1',2' и 3' ≤ 80 .

Если аналогичное исследование провести с ГС со степенью прививки САН 27-28%масс, то ударная прочность возрастает в сравнительно большей степени, достигая максимального значения, равного 88.3 кДж/м². Максимум ударной прочности зафиксирован при содержании ГС 7-9%масс. в составе АБС-пластика. Однако, при концентрации ГС в составе АБС-пластика свыше 10 %масс. происходит незначительное снижение ударной прочности до 86.8 кДж/м². В отличие от предыдущего образца, при концентрации ГС в составе базового полимера свыше 5.0%масс, наблюдается

отчетливое влияние длины привитых цепей на ударную прочность полимерной композиции.

Введение в состав АБС-пластика ГС с 42 %масс. содержанием привитого САН приводит к еще более резкому возрастанию ударной прочности образца. Максимальное значение ударной прочности (91.3 кДж/м²) наблюдается при содержании ГС, равном 5-8%масс. Причем влияние длины привитых цепей на ударную прочность проявляется, начиная с концентрации ГС в составе АБС-пластика в пределах 3-5%масс. Во всех случаях, наибольшее значение ударной прочности наблюдается

на образцах с длинными привитыми цепями САН, содержащими более 200 мономерных звеньев в цепи ($P^* \geq 200$). Возможно, это связано с тем, что эффект длины привитых цепей наиболее четко проявляется на тех образцах, у которых привитые цепи становятся соизмеримыми с длиной макромолекул свободного САН и ПБД. Располагаясь в межфазной области, вероятность взаимодействия привитых цепей с макромолекулами полимерных компонентов смеси возрастает настолько, что приводит к формированию граничных слоев, ответственных за улучшение их совместимости. Последнее обстоятельство, как правило, способствует существенному росту прочностных характеристик модифицированных полимеров. Следует обратить внимание и на то обстоятельство, что если в ГС степень прививки сравнительно небольшой в пределах 13-15%масс, то содержание каучукового компонента составляет, соответственно, 85-87%масс. Поэтому есть основание полагать, что с увеличением содержания ГС в составе АБС-пластика фактически происходит формирование дисперсной фазы каучука, способствующее усилению ударной прочности полимерной композиции. Однако, по мере дальнейшего увеличения степени прививки САН в ГС до 42-45%масс., введение последнего в состав АБС-пластика в количестве свыше 10-13%масс. приводит к резкому ухудшению ударной прочности полимерной композиции. Есть основание полагать, что в этих образцах доля каучукового компонента (аПП) становится сравнительно ниже, а высокополярного привитого САН – выше. В этом случае эффективность действия ГС значительно возрастает даже при незначительной ее концентрации в составе АБС-пластика.

Полученные результаты исследования позволяют считать, что при небольшой степени прививки САН в ГС (10-15%масс.) последние ведут себя не как компатибилизатор, а как каучук, усиливающий ударную прочность стирольного пластика. Но если вводить в состав АБС-пластика ГС со степенью прививки 27-28%масс. и выше, то появление максимального значения ударной прочности однозначно свидетельствует в пользу того, что используемые модификаторы являются компатибилизаторами полимерной композиции. При концентрациях ГС в этих образцах свыше 10%масс. способствует тому, что сформировавшийся в межфазной области граничный слой утолщается до такой степени, что происходит ее расслоение с образованием самостоятельной фазы. По всей видимости, при таком соотношении полимерных компонентов в смеси адгезия в зоне контакта граничных слоев сводится до минимума, что естественным образом сказывается на ухудшении ударной прочности АБС-пластика.

На основании вышеизложенного можно прийти к такому заключению, что подбор компатибилизаторов из числа графтсополимеров должен основываться, прежде всего, на определенных принципах, характерных для такого типа модификаторов. Прежде всего, должно приниматься во внимание наличие аналогичных или подобных мономерных звеньев в макроцепи ГС, характерных для базового полимера (АБС-пластика). Как мы убедились, весьма серьезный вклад в формирование тонких граничных слоев в межфазной области вносит степень прививки, а также длина и частота распределения привитых цепей. Без учета этих факторов вряд ли можно говорить о получении высокопрочных материалов с заранее заданными структурой и свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Элиасов Б.П., Могнонов Д.М. Сравнительный анализ реологических свойств отечественного и импортного АБС-пластика. //Пластические массы. 2001. №12. С.10-11.
2. Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики. Л.:Химия. 1981. 327с.
3. Нестеров А.Е., Лебедев Е.В. Модификация полимеров полимерными добавками. //Успехи химии. 1989. №8. С.1384-1403.
4. Малышева Т.Л., Лебедев Е.В. и др. Блочные олигомеры – компатибилизаторы полимерных смесей на основе поливинилхлорида и полиуретана. //Пластические массы. 1999. №4. С.36-37.
5. Патент İ 2007 0173. 17.10.2007.
6. Кахраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. Свойства композиционных материалов на основе ударопрочного полистирола. //Пластические массы. 2010. №11. С.20-24.

**AKRİLONİTRİL-BUTADIEN-STİROL PLASTİKİN ZƏRBƏ
DAVAMLILIĞINA QRAFTSOPOLİMERİN TƏSİRİNİN TƏDQIQI**

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

Akrilonitril-butadien-stirol plastikinin sənaye nümunələrinin zərbə davamlılığına modifikasiya əlavənin – qraftsopolimerin təsiri öyrənilib. Akrilonitril və stirol ilə calaq zəncirləri olan ataktik polipropilenin qraftsopolimerindən modifikator kimi istifadə edilmişdir. Polimer kompozisiyalarının zərbə davamlılığının dəyişmə qanunauyğunluğuna calaq zəncirlərin uzunluğunun və tezliyin paylanması təsiri öyrənilmişdir.

Açar sözlər: zərbə davamlılığı, qraftsopolimer, kompabilizator, makromolekul, kompozisiya.

**RESEARCH OF GRAFTCOPOLYMER'S EFFECT ON SHOCK RESISTANCE OF
ACRYLONITRILE-BUTADIEN-STYRENE PLASTICS**

N.T.Kahramanov, R.V.Alieva, Sh.R.Bagirova

The work provides results of research of influence of modifying additive - graftcopolymer on shock resistance of industrial samples of akrylonitrile-butadien-styrene plastics. As the modifier, there has been used the graftcopolymer of atactic polypropylene with imparted links of styrene with acrylonitrile. Influence of the length and frequency of distribution of imparted chains on regularity of changes in the shock resistance of polymeric compositions has been studied.

Keywords: shock resistance, graftcopolymer, compatibilizator, macromolecule, composition.

Поступила в редакцию 18.10.2011