

## АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУТИЛАКРИЛАТНОГО КАУЧУКА

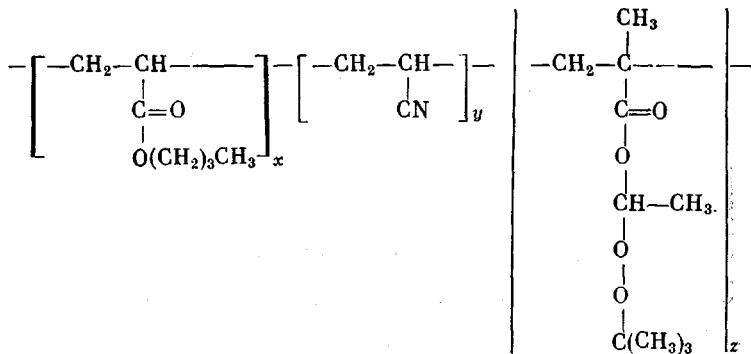
*Гольдман А. Я., Иванчев С. С., Павлюченко В. Н.,  
Перепечко И. И., Пессина З. М., Сошина О. А.,  
Текутьева З. Е.*

В последнее время бутилакрилатный каучук успешно применяется как компонент в ударопрочных сополимерах типа АБС-пластиков. На основе бутилакрилатных каучуков прививкой на них стирола и акрилонитрила получены ударопрочные сополимеры типа АБС-пластиков, которые, в отличие от аналогичных пластиков, синтезированных на основе диеновых эластомеров, имеют повышенную атмосферостойкость [1, 2]. При прогнозировании свойств АБС-пластиков по свойствам исходных компонентов необходимо знать вязкоупругие свойства основных компонентов. Между тем динамические вязкоупругие свойства и молекулярная подвижность в бутилакрилатных каучуках практически не изучены. В связи с этим нами были изучены динамические вязкоупругие свойства: динамический модуль Юнга  $E'$ , низкочастотная скорость продольных волн  $C$  и тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  в бутилакрилатном каучуке в интервале температур  $-150 - +80^\circ$ . Относительная ошибка в определении  $E'$  составляла не более 4%,  $C$  — не более 2%,  $\tan \delta$  — 5%. Для измерений использовали метод вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного образца [3]. В процессе измерений частота колебаний образца изменялась от 240 Гц при  $-150^\circ$  до 4 Гц при  $80^\circ$ .

Исследовали два вида бутилакрилатных каучуков. Каучук БАК-I получен методом радиационной эмульсионной сополимеризации бутилакрилата и акрилонитрила при весовом соотношении мономеров 88:12 [1]. Плотность БАК-I составляла 1,0545 г/см<sup>3</sup>.

Каучук БАК-II получен при вещественном инициировании эмульсионной сополимеризации бутилакрилата, акрилонитрила и 1-метакрилат-1-трит-бутилпероксиэтина при весовом соотношении мономеров 88:7:5 [2]. Плотность БАК-II составляла 1,0967 г/см<sup>3</sup>.

Каучуки имели следующее химическое строение:



Для каучука БАК-I:  $x=81,5$ ,  $y=18,5$ ,  $z=0$  мол.%; для БАК-II:  $x=81,5$ ,  $y=15,6$ ,  $z=2,9$  мол.%.

Образцы для исследования готовили в виде пластин толщиной ~1 мм прессованием при давлении 250 кГ/см<sup>2</sup> и температуре 120° в течение 5 мин. Во избежание вулканизации БАК-II в процессе приготовления образцов перед выделением каучука из латекса перекисные группы, входящие в структуру БАК-II, разлагали при 60° в присутствии ронгалита, FeSO<sub>4</sub> и акцептора свободных радикалов ( $\alpha$ -метилстирола).

Поскольку выполненные измерения охватывали широкий интервал температур, включая область высокоэластического состояния, то по результатам измерений  $E'$  в области высокой эластичности была рассчитана молекулярная масса  $M_c$  среднего участка полимерной цепи, заключенного

между двумя узлами пространственной сетки зацеплений. Оказалось, что у каучука БАК-I, полученного методом эмульсионной радиационной полимеризации,  $M_c=4860$ , в то время как у БАК-II, полученного путем полимеризации с участием перекисного мономера,  $M_c=4390$ . Динамический модуль Юнга, измеренный в области плато высокой эластичности, у БАК-I ниже, чем у БАК-II.

Было установлено, что в главной релаксационной области оба каучука обнаруживают два температурных перехода. Известно, что скорость звука в полимерах как правило линейно зависит от температуры, а температурный коэффициент скорости звука изменяется скачкообразно при изменении характера молекулярной подвижности. Таким образом, по излому на

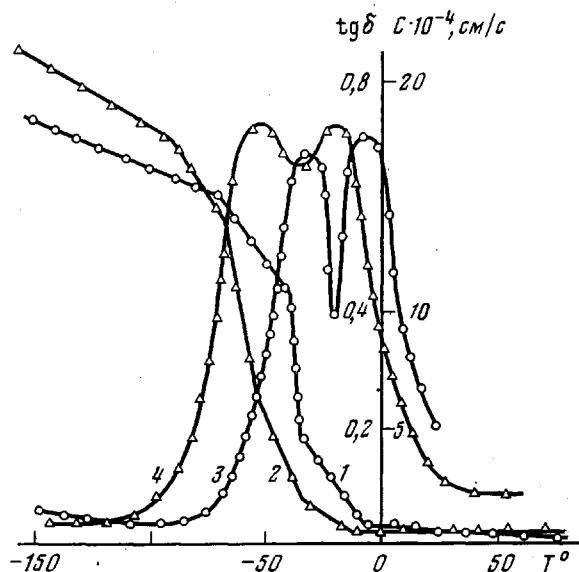


Рис. 1. Температурная зависимость скорости звука для каучука БАК-I (1) и БАК-II (2) и тангенса угла механических потерь для БАК-I (3) и БАК-II (4)

температурной зависимости скорости звука можно судить о размораживании различных видов молекулярной подвижности. Действительно (рис. 1), у обоих каучуков в области стеклования наблюдаются два излома. У БАК-I температурные переходы, обнаруженные таким образом, находятся соответственно при температурах -69 и -42°. Наиболее сильно температурный коэффициент скорости звука  $|\Delta C/\Delta T|$  изменяется при температуре, превышающей -40°. Если ниже этой температуры  $|\Delta C/\Delta T| = -14 \text{ м/с·град}$ , то выше ее уже 104  $\text{м/с·град}$ .

Ранее указывалось [4], что двойной переход, наблюдаемый на температурной зависимости скорости звука в области стеклования, связан с двумя уровнями надмолекулярной организации в аморфных полимерах. В связи с этим можно ожидать, что температурный переход на графике зависимости  $C=f(T)$  при -69° связан с размораживанием молекулярной подвижности в неупорядоченных областях БАК-I, а температурный переход, наблюдаемый на этом же графике при -40°, связан с размораживанием сегментального движения в упорядоченных областях этого полимера. Известно, что температурные переходы такого типа, обнаруживаемые при акустических измерениях, согласуются с температурами стеклования, найденными другими методами [3]. В связи с этим можно ожидать, что температура стеклования каучука БАК-I, измеренная на частоте 135 гц, равна -40°.

У каучука БАК-II температура стеклования, найденная таким же образом, равна  $-68^\circ$ , а температура второго перехода, обусловленного размораживанием сегментального движения в неупорядоченных областях, составляет  $-90^\circ$ .

Следует заметить, что в линейных аморфных полимерах двойной температурный переход, наблюдаемый в области стеклования, обычно фиксируется на графике  $C=f(T)$  и не наблюдается на температурной зависимости  $\tan \delta$ . В исследуемых каучуках в области стеклования были обнаружены два пика механических потерь, которые расположены соответственно у БАК-I при  $-30$  и  $-8^\circ$ , а у БАК-II при  $-20$  и  $-50^\circ$ . Температуры макси-

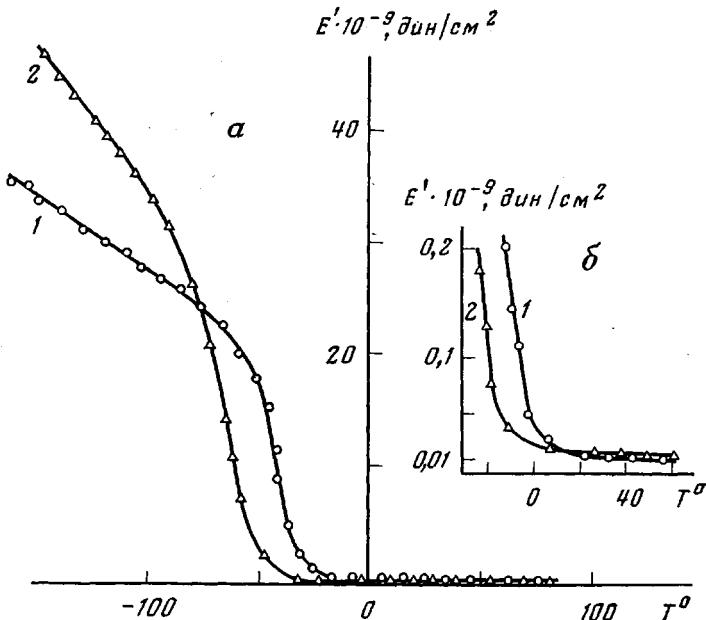


Рис. 2. Температурная зависимость динамического модуля Юнга  $E'$  в БАК-I (1) и БАК-II (2) (а); высокотемпературный участок графика зависимости  $E'=f(T)$  для БАК-I (1) и БАК-II (2) (б)

мумов механических потерь хорошо согласуются с температурами переходов, найденными по графикам  $C=f(T)$  (рис. 1).

Кажется несколько странным, что БАК-I обладает более высокой температурой стеклования, чем БАК-II. Это, возможно, связано с тем, что наличие остатков перекисного мономера в цепи каучука БАК-II приводит к внутренней химической пластификации этого полимера. Такая пластификация, по-видимому, приводит к уменьшению температуры стеклования БАК-II.

Если остатки перекисного мономера, содержащиеся в цепях каучука БАК-II, приводят к уменьшению температуры стеклования, то можно было ожидать, что в стеклообразном состоянии должно наблюдаться явление «антипластификации», которое заключается, в частности, в том, что в стеклообразном состоянии модуль упругости и скорость звука должны возрастать при введении в полимер соответствующего пластификатора. Действительно, на графиках  $C=f(T)$  (рис. 1) и  $E'=f(T)$  (рис. 2) видно, что в стеклообразном состоянии динамический модуль Юнга  $E'$  и скорость звука  $C$  в каучуке БАК-II существенно выше, чем в БАК-I. В остальном вязкоупругое поведение каучука БАК-II аналогично поведению каучука БАК-I.

В заключение отметим, что в отличие от аморфных полимеров типа полиметилметакрилата или полистирола у бутилакрилатного каучука на-

блюдается двойной температурный переход в области стеклования на зависимости  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ , что свидетельствует о размораживании сегментального движения в неупорядоченных и упорядоченных областях материала.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Московский автомеханический  
институт

Поступила в редакцию  
16 X 1979

#### Литература

1. T. V. Kudriyvtseva, S. S. Ivanchev, E. I. Kirillova, L. M. Emel'yanova, S. V. Kuznetsova, V. N. Pavlyuchenko, O. S. Romanova, A. M. Antonova, E. N. Eremina, V. V. Aref'eva, Intern. Polymer Sci. and Technol., 5, 41, 1978.
2. Т. В. Кудрявцева, С. С. Иванчев, Е. И. Кириллова, Л. М. Емельянова, С. В. Кузнецова, В. Н. Павлюченко, О. С. Романова, А. М. Антонова, Е. Н. Еремина, В. Н. Арефьева, Пласт. массы, 1977, № 9, 45.
3. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 60.
4. И. И. Перепечко, О. Д. Старцев, Высокомолек. соед., Б15, 321, 1973.