

УДК 541.64 : 539.3

ДИНАМИЧЕСКИЕ ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА СТИРОЛ-АКРИЛОНИТРИЛ-БУТИЛАКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Павлюченко В. Н., Холоднова Л. В., Канаун С. К.,
Бырдина Н. А., Алексеева З. М., Кудрявцева Л. Т.,
Вишневская И. Н., Гольдман А. Я., Иванчев С. С.

Рассчитаны и измерены вязкоупругие свойства пластиков, полученных прививкой сополимера стирола с акрилонитрилом на частицы пероксидного бутилакрилатного каучука или путем образования взаимопроникающих сеток каучука и указанного сополимера, а также модельных систем, полученных комбинацией указанных компонентов. Оценены характеристики переходного слоя и степень связывания фаз в композитах. Выявлены предпосылки для прогнозирования эксплуатационных характеристик материалов на основе анализа их вязкоупругих свойств.

Акрилат-стирол-акрилонитрильные сополимеры (АСА-пластики) представляют собой ударопрочные атмосферостойкие материалы, в которых включения алкилакрилатного каучука распределены в матрице сополимера стирола с акрилонитрилом (САН). АСА-пластики получают путем эмульсионной сополимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии затравочных латексных частиц каучука. Для реализации оптимальных физико-механических свойств сополимера, как известно, необходимо вынужденное совмещение каучуковых включений с матричным САН. Это достигается частичной прививкой стирола и акрилонитрила по специально вводимым в структуру каучука центрам прививки или путем создания взаимопроникающих сеток. Характеристики возникающего переходного слоя во многом определяют свойства полученных сополимеров. В реальной системе оценить эти характеристики прямыми экспериментальными методами практически невозможно из-за трудности фракционирования многокомпонентной системы, а также сложности электронно-микроскопических исследований АСА-пластиков. Поэтому создание модельных систем, экспериментальное исследование их вязкоупругих характеристик и последующая проверка действия теоретических моделей, описание эффективных свойств композитов в реальных объектах с целью прогнозирования их свойств представляется актуальной задачей.

В настоящей работе исследованы вязкоупругие свойства АСА-пластиков, полученных прививкой сополимера САН на частицы пероксидного бутилакрилатного каучука (БАКИ) или путем образования взаимопроникающих сеток каучука и САН. Рассмотрены модельные системы, полученные смешением латексов САН и каучука, содержащего привитой САН (графт-каучук), или совмещением САН с каучуком с помощью латексной взаимопроникающей сетки (ЛВПС).

Графт-каучук получали сополимеризацией стирола и акрилонитрила в весовом соотношении 75 : 25 в присутствии заранее синтезированного латекса БАКП, полученного на основе бутилакрилата, акрилонитрила и пероксидного мономера (ПМ) — метакрилового эфира α -оксизтил-гид-бутилпероксида. Бутилакрилатный каучук (БАК) синтезировали низкотемпературной эмульсионной полимеризацией в присутствии окислительно-восстановительной инициирующей системы на основе персульфата калия и метабисульфита натрия и алкилсульфоната (C_{12} – C_{18}) натрия (Е-30) в качестве эмульгатора [1]. Таким же способом получали латекс пероксидного САН (САНП) на основе стирола, акрилонитрила и ПМ.

Синтез ЛВПС осуществляли двухстадийной эмульсионной полимеризацией. На

Параметры синтеза и свойства АСА-сополимеров и характеристики используемых объектов

Композиция	Компоненты композиции	Радиус каучуковых частиц заграничного латекса, м	Степень набухания граffт-каучука и ЛВПС, вес. %	Способ приготовления композиций	Условия проведения затравочной полимеризации			T°	Ударная вязкость по Изоду с надрезом АСА-сополимера, Дж/м ²		
					концентрация, вес. %						
					персульфат калия	E-30	ТДДМ				
I	Графт-каучук+САН	62	5420	Смешение латексов					—		
II	ЛВПС+САН	66	1720	То же	0	2,0	0	50	3,0		
III	САНП+бутилакрилат-НМ	75	—	Сополимеризация					—		
IV	Графт-каучук стирол - акрилонитрил	62	5420	То же	0,24	2,0	0,28	65	46,2		
V	БАКП+стирол - акрилонитрил	60	—	»	0	2,0	0,10	65	26,8		
VI	ЛВПС+стирол - акрилонитрил	66	1720	»	0,24	2,0	0,38	65	3,4		

первой стадии синтезировали латекс смешанного бутилакрилатного каучука (в качестве сшивающего агента использовали диметакриловый эфир триэтиленгликоля — ТГМ-3) с весовым соотношением компонентов бутилакрилат : акрилонитрил : ТГМ-3 = 91,5 : 7 : 1,5. На второй стадии полимеризации к БАК добавляли мономерную смесь, содержащую сшивающий агент, с весовым соотношением компонентов стирол : акрилонитрил : ТГМ-3 = 73,9 : 24,6 : 1,5.

Как при синтезе граffт-каучука, так и при синтезе ЛВПС сополимеризацию стирола с акрилонитрилом в присутствии латекса каучука проводили без дополнительного введения эмульгатора и регулятора ММ, чтобы мономеры с наибольшей вероятностью полимеризовались на уже сформированных каучуковых частицах и образования новых частиц САН не происходило. В обоих случаях весовое соотношение БАКП (БАК) : САН составляло 75 : 25.

Композиции для дальнейших исследований готовили сокоагуляцией латексов САН и граffт-каучука или ЛВПС 5%-ным раствором хлористого кальция, а также сополимеризацией стирола с акрилонитрилом в присутствии латексом граffт-каучука, БАКП и ЛВПС (таблица) с последующей коагуляцией полученных латексов. Выделенные сополимеры АСА неоднократно промывали дистиллированной водой, сушили в вакуум-сушильном шкафу при 30° до постоянного веса. Содержание БАК в композициях составляло 23 вес. %. Латекс САН ($M_1=1,6 \cdot 10^5$) синтезировали путем эмульсионной сополимеризации 75 вес. ч. стирола и 25 вес. ч. акрилонитрила в присутствии 0,24 вес. ч. персульфата калия; 0,15 вес. ч. третичного додецилмеркаптана (ТДДМ), 2,0 вес. ч. канифольного мыла, 250 вес. ч. дистиллированной воды в атмосфере аргона.

Параметры синтеза и характеристики исследуемых объектов представлены в таблице.

Для динамических механических исследований образцы готовили в виде пластин толщиной 1 мм прессованием в формах. Режимы прессования подбирали в зависимости от структуры материала. Динамический модуль упругости Юнга E и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ сополимеров изучены в интервале температур -150 — $+80^\circ$. Относительная ошибка в определении E составляла $<4\%$, $\tan \delta < 5\%$. Использовали метод вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного образца [2]. В процессе измерений частота колебаний образца изменялась от 240 Гц при -150° до 4 Гц при $+80^\circ$.

Ударную вязкость по Изоду определяли на литьевых образцах размером ($3,2 \times 12,7 \times 63,5$) мм (ГОСТ 19109-73). Структуру частиц латексов БАК с ядром САНП наблюдали на электронных микрофотографиях срезов. Контрастирование проводили, выдерживая латекс, нанесенный на медную сетку с угольной подложкой, в парах гидразингидрата с последующей обработкой OsO_4 . Степень набухания граffт-каучуков и ЛВПС определяли в ацетоне при выдержке в течение 50 ч.

Для моделирования свойств полученных смесей использовали ранее описанный метод расчета эффективных вязкоупругих свойств композитов с включениями сложной структуры [3, 4]. Метод основан на решении задачи теории вязкоупругости для изолированного сферически-слоистого включения в однородной среде; взаимодействие между включениями учитывалось с помощью метода самосогласованного поля.

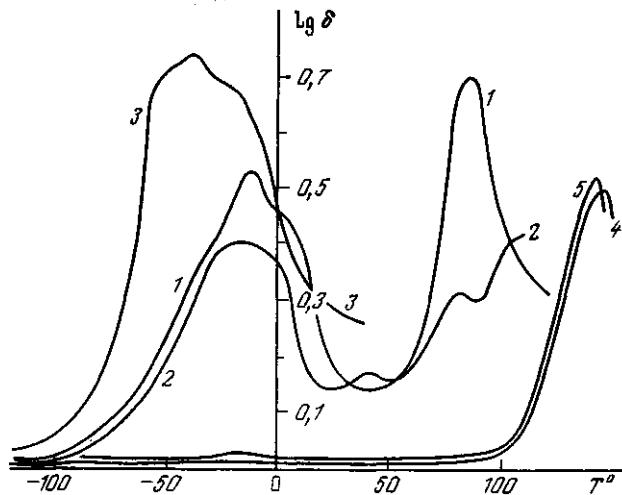


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь для граffт-каучука (1), ЛВПС (2), БАКП (3), САН (4), САНП (5)

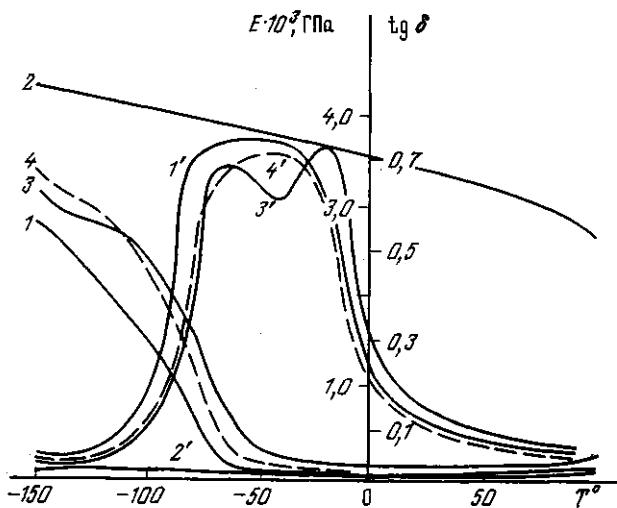


Рис. 2. Температурные зависимости модуля упругости (1, 2) и тангенса угла механических потерь (1', 2') для БАКП (1, 1'), САН (2, 2'). Построены также экспериментальные (3, 3') и теоретические (4, 4') зависимости $E_*(t)$ и $\operatorname{tg} \delta(t)$ для композиции III

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ граffт-каучука, ЛВПС, а также индивидуальных БАКП, САН и САНП. Как видно, граffт-каучук и ЛВПС представляют собой двухфазные системы с некоторой вынужденной совместимостью. О появлении частичной совместимости свидетельствует сдвиг максимумов пиков, соответствующих САН и БАК, навстречу друг другу, а также повышенное по сравнению с механической смесью значение $\operatorname{tg} \delta$ в области, расположенной между этими никами. Наличие совместимости обусловлено некоторым проникновением САН в объем каучуковых частиц. Возможность такого проникновения определяется технологией синтеза и свойствами компонентов. Учитывая, что прививку стирола и акрилонитрила на БАКП проводили при температуре, значительно выше температуры стеклования БАКП, процессы проникновения мономеров в частицы БАКП легко осуществимы.

Напротив, когда бутилакрилат в тех же условиях полимеризовался в присутствии пероксидного САНП (его температура стеклования выше температуры процесса), проникновение мономера в частицы САНП и об-

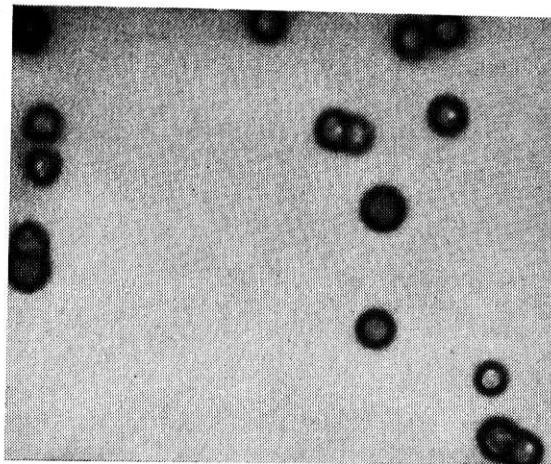


Рис. 3. Электронная микрофотография каучуковых частиц ($d=190$ нм), состоящих из ядра САНП ($d=120$ нм) и оболочки БАК (композиция III).
×25 000

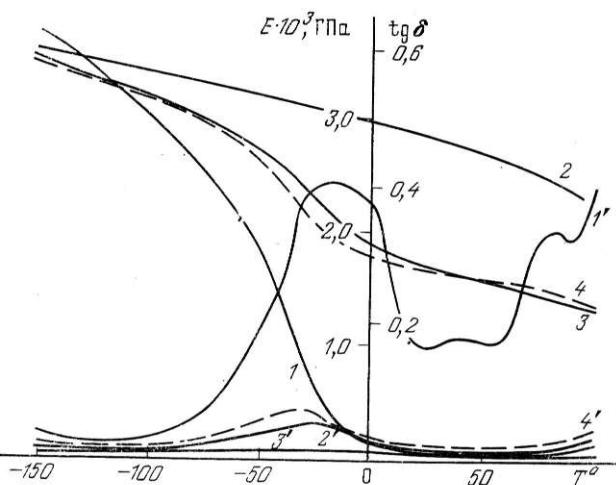


Рис. 4. Температурные зависимости модуля упругости (1, 2) и тангенса угла механических потерь (1', 2') для граffт-каучука (1, 1'), САН (2, 2'). Построены также экспериментальные (3, 3') и теоретические (4, 4') зависимости $E_*(t)$ и $\operatorname{tg} \delta_*(t)$ для композиции I

разование смешанной фазы было затруднено, о чем свидетельствуют эффективные вязкоупругие свойства этой системы (рис. 2) и совпадение экспериментально определенных (кривые 3, 3') и рассчитанных (кривые 4, 4') величин $\operatorname{tg} \delta$ и E . Расчет производился при допущении, что композиция состоит из двух компонентов, причем матрицей является БАК, а включениями САНП. Образованию такой морфологии способствует структура исходных частиц, в которых ядро — САНП, а оболочка — БАК, что можно видеть на электронной микрофотографии такой системы (рис. 3).

При совмещении граffт-каучука или ЛВПС с САН совместимость обеспечивается наличием САН, связанного с каучуком, хотя прочность связывания матричного сополимера с включениями зависит от способа получения композиции. Из рис. 4 видно, что экспериментально полученные зависимости $E_*(t)$ и $\operatorname{tg} \delta_*(t)$ (кривые 3, 3') удовлетворительно соглашаются с расчетными (кривые 4, 4'), если принять, что вязкоупругие свойства включений совпадают со свойствами граffт-каучука или ЛВПС,

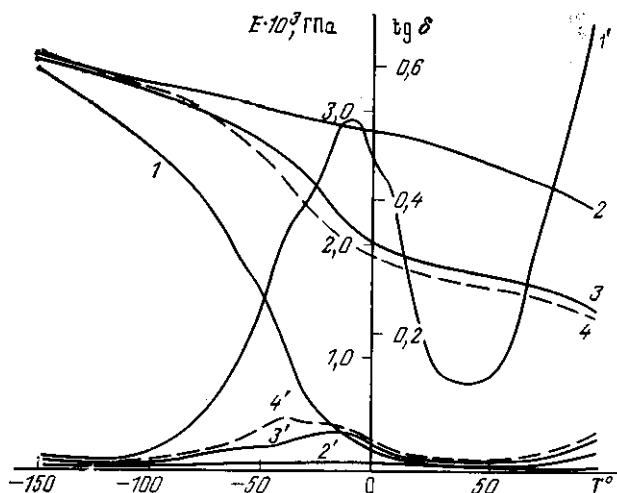


Рис. 5. Температурные зависимости модуля упругости (1, 2) и тангенса угла механических потерь (1', 2') для ЛВПС (1, 1'), САН (2, 2'). Построены также экспериментальные (3, 3') и теоретические (4, 4') зависимости $E(t)$ и $\operatorname{tg} \delta(t)$ для композиции II

а не БАК, как это было сделано при расчете вязкоупругих свойств композиции III.

На рис. 5 представлены экспериментально определенные зависимости $E(t)$ и $\operatorname{tg} \delta(t)$ для композиции II (кривые 3, 3'). Интересной особенностью данной системы является аномальное поведение зависимости $E(t)$ в области низких температур (кривые 3, 4). Как видно из рис. 5, график зависимости $E(t)$ при $t < -120^\circ$ выходит за пределы области, ограниченной кривыми, соответствующими зависимостям $E(t)$ для исходных компонентов (САН и граffт-каучук). Наиболее вероятной причиной указанного аномального поведения рассматриваемой композиции является наличие ослабленного переходного слоя на границе между матрицей и включениями. По сравнению с граffт-каучуками, получаемыми прививкой мономеров по цероксидным группам, локализующим процесс полимеризации в поверхностной зоне латексных частиц, в случае ЛВПС сополимеризация мономеров осуществляется во всем объеме частиц, что ухудшает средство полимерных поверхностей матрицы и включений.

Ослаблению связи между ними способствует также большая степень сшивки ЛВПС по сравнению с граffт-каучуком (таблица). При понижении температуры в системе возникают температурные напряжения, которые являются причиной разрушения ослабленных связей на границе между матрицей и включениями. При этом на указанных границах формируются тонкие переходные слои, модули упругости которых существенно меньше модулей упругости исходных компонентов.

Задачи моделирования свойств композита при наличии переходного слоя на границе между включениями и матрицей рассматривались в работах [3, 4]. Пусть h — толщина переходного слоя, a — радиус включения, E_h и E_a — модули упругости материалов слоя и включения соответственно. Можно показать [5], что при соотношениях h/a и $E_h/E_a \ll 1$ параметры переходного слоя входят в выражение для эффективного модуля упругости композита в форме только одного безразмерного комплекса $d = (h/a)(E_a/E_h)$. Для рассматриваемой системы этот параметр оказался равным 0,2. Расчетная и экспериментальная зависимости $E(t)$ при этом хорошо согласуются между собой (рис. 3, кривые 3, 4).

Рассмотрение вязкоупругих свойств композиции V (рис. 6, кривые 3, 3'), полученной полимеризационным путем, показывает, что ее характеристики близки к свойствам композиции I (рис. 4, кривые 3, 3'), представляющей собой комбинацию отдельно синтезированных граffт-каучука и САН. При этом совпадение экспериментальных и расчетных зависи-

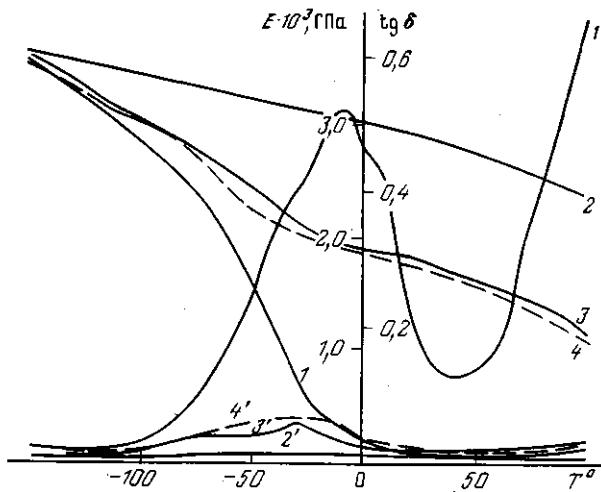


Рис. 6. Температурные зависимости модуля упругости (1, 2) и тангенса угла механических потерь (1', 2') для граffт-каучука (1, 1'), САН (2, 2'). Построены также экспериментальные (3, 3') и теоретические (4, 4') зависимости $E(t)$ и $\operatorname{tg} \delta(t)$ для композиции V

мостей $E(t)$ и $\operatorname{tg} \delta(t)$ для композиции V имеет место только в том случае, если в расчеты закладывать вязкоупругие свойства не исходного БАК, использованного для синтеза АСА-сополимера, а привитого сополимера, содержащего 25% САН, т. е. свойства включения близки к характеристикам граffт-каучука.

Приведенные результаты указывают на то, что при получении АСА-сополимеров в процессе эмульсионной полимеризации образуется привитой сополимер с составом, соответствующим составу граffт-каучука, полученного в настоящей работе. Таким образом, анализ зависимостей $E(t)$ и $\operatorname{tg} \delta(t)$ и сопоставление их с расчетными данными для модельных систем позволяет оценить свойства и состав переходного слоя.

Анализ вязкоупругих свойств АСА-сополимеров свидетельствует также о хорошей совместимости компонентов и прочном связывании фаз, что является необходимым (хотя и недостаточным) фактором для реализации высоких эксплуатационных свойств материала. Действительно, ударная вязкость сополимеров, как видно из таблицы, достигает сравнительно высоких величин (композиции IV и V). АСА-сополимеры на основе ЛВПС (композиции II и VI), независимо от способа получения, имеют крайне низкую ударную вязкость, что, как указывалось выше, может быть обусловлено наличием ослабленного переходного слоя на границах фаз, а присутствие аномального эффекта на зависимости $E(t)$ может служить указанием на невозможность получения материала с высокими физико-механическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлюченко В. Н., Пессина З. М., Васильева Е. Д., Иванчев С. С. А. с. 943247 СССР // Б. И. 1982. № 26. С. 119.
2. Гольдман А. Я., Перепечко И. И., Текутьева З. И., Иванчев С. С., Павлюченко В. Н., Сошина О. А., Садиков Б. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 864.
3. Гольдман А. Я., Иванчев С. С., Канаун С. К., Кудрявцева Л. Т., Павлюченко В. Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1142.
4. Канаун С. К., Кудрявцева Л. Т. // Прикл. математика и механика. 1986. Т. 50. № 4. С. 633.
5. Канаун С. К. // Прикл. математика и механика. 1984. Т. 48. № 1. С. 81.

**DYNAMIC VISCOELASTIC PROPERTIES
OF STYRENE — ACRYLONITRILE — BUTYL ACRYLATE COPOLYMERS**

Pavlyuchenko V. N., Kholodnova L. V., Kanaun S. K., Byrdina N. A.,
Alekseeva Z. M., Kudryavtseva L. T., Vishnevskaya I. N.,
Gol'dman A. Ya., Ivanchev S. S.

S u m m a r y

Viscoelastic properties of plastics obtained by grafting of styrene-acrylonitrile copolymer to peroxide butyl acrylate rubber particles or by the formation of interpenetrating polymer networks of the rubber and this copolymer as well as of the model systems obtained by the combination of these components have been calculated and measured. The characteristics of the interface and the degree of phases binding in compositions were evaluated. The possibilities of prediction of operational characteristics of materials on the basis of analysis of their viscoelastic properties are shown.