

количественно. Это позволяет написать, подставив уравнение (7) в формулу (2), окончательное выражение для $\varepsilon = f(t)$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 RT}{[Q_0 - \alpha(0)E_0 \ln \sigma(0)/E_0]} \ln \frac{t}{\tau_0} \quad (8)$$

Предварительные результаты, полученные для широкого круга технических резин с различными основами и физико-механическими свойствами (резины 8164, 8508, 8736, 1008-6), свидетельствуют об удовлетворительной выполнимости зависимости (8) не только в опытах на растяжение, но и на сжатие. Анализ экспериментальных данных по ползучести линейных полимеров показал, что полученная зависимость также хорошо описывает их деформационные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чадек Й. Ползучесть металлических материалов/Пер. с чешск. М., 1987. 304 с.
- Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
- Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
- Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шнейман В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 246 с.
- Веттегрен В. Й., Ковалев И. М., Лазарев С. О., Петров В. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1487.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
21.02.89

УДК 541.64:536.4

© 1990 г. М. И. Фролова, Л. А. Ошмарина, В. И. Червякова,
С. М. Шмуйлович, В. В. Лисовцев

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРА 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Изучены продукты термического разложения полимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в вакууме при различных температурах. Представлены термогравиметрические кривые полимера в вакууме и на воздухе. При термической деструкции в вакууме происходит образование шестичленного имидного кольца.

Полимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПСК) находит применение в качестве диспергатора при получении акриловых сополимеров суспензионным методом, ингибитора минеральных отложений в теплообменных аппаратах, добавки к буровым растворам в процессах нефтедобычи и т. д. [1]. При использовании полимеров АМПСК при различных температурах возникают вопросы, связанные с их термической и термоокислительной стойкостью, которую ранее не изучали, и в литературе она не описана. Настоящая работа посвящена изучению термического разложения полимера АМПСК.

В работе использовали полимер АМПСК с $M_w = 1,02 \cdot 10^6$, полученный радикальной полимеризацией в воде. Продолжительность полимеризации 2 ч, 30°. Инициатором служила окислительно-восстановительная система персульфат аммония – мочевина. Полимер очищали переосаждением из воды в ацетон, сушили при 20° под вакуумом до постоянного веса и использовали в виде порошка с размерами частиц 0,3–0,5 мм.

Жидкие продукты термического разложения полимера АМПСК в вакууме (10^{-4} – 10^{-3} гПа) при 250° и при прогревании со скоростью 8 К/мин в интервале 20–450° вымораживали в ловушки жидким азотом и идентифицировали на хромато-масс-спектрометре МХ-133 с применением колонки длиной 3 м, диаметром

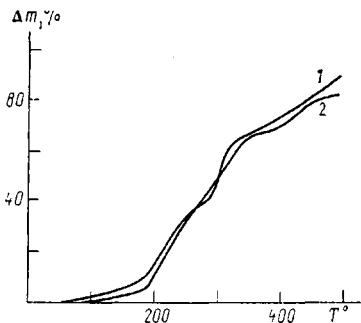


Рис. 1

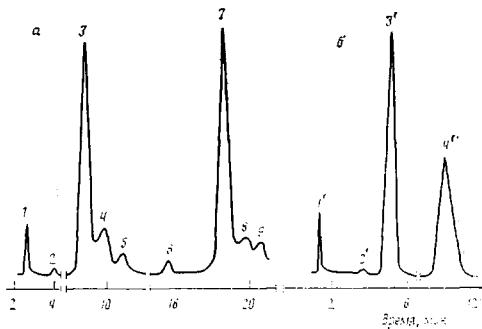


Рис. 2

Рис. 1. ТГ-кривые полимера АМПСК на воздухе (1) и в вакууме (2)

Рис. 2. Хроматограмма жидких (а) и газообразных (б) продуктов разложения полимера АМПСК: 1 – изобутилен; 2 – 2-метил-бутен; 3 – диизобутилен; 4 – 2,5-диметил-2,4-гексадиен; 5 – 2,3,4-триметил-2-пентен; 6 – ксиол; 7 – триизобутилен; 8 и 9 – не идентифицированы; 1' – диоксид углерода; 2' – пропан; 3' – сернистый газ; 4' – изобутилен

3 мм, заполненной силицированным хроматоном N 0,2–0,25 меш с 15% альфезона α. Температура колонки 60–200°. Скорость подъема температуры 8 К/мин, температура испарителя 200°, детектор ионизационно-пламенный.

Газообразные продукты разложения и воду идентифицировали на хроматографе «Цвет-530» с применением детектора по теплопроводности и колонок, заполненных полисорбом 1 или хромосорбом 104, длиной 4 и 2 м соответственно. Температура колонок 90°, испарителя 120°. Количество жидких и твердых (белый налет, черное кольцо на стеклах установки и остаток полимера) продуктов разложения определяли весовым методом, газообразных – исходя из давления и объема системы.

Термогравиметрические кривые (ТГ-кривые) на воздухе получены на дериватографе системы «Паулик – Паулик – Эрдей» на тарельчатых платиновых тиглях при скорости нагревания 4,7 К/мин и навеске 20 мг. При той же скорости нагревания и навеске получены ТГ-кривые в вакууме с помощью спиральных кварцевых весов. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 с применением таблеток образцов с бромистым калием.

На рис. 1 представлены ТГ-кривые полимера АМПСК на воздухе и в вакууме. Потери веса полимером наблюдаются при ~100°, по-видимому, вследствие удаления летучих примесей и частичного разложения полимера. Скорость термического и термоокислительного разложения полимера заметно возрастает примерно при одной и той же температуре ~180°. Выше этой температуры можно отметить две стадии разложения: 180–390 и >390° в вакууме и 180–290° и >290° на воздухе.

Хроматограмма жидких органических соединений и газообразных продуктов разложения полимера АМПСК представлена на рис. 2. В жидких продуктах термического разложения полимера АМПСК в вакууме при 250° в течение 2 ч обнаружена в значительном количестве вода, а также органические соединения: изобутилен; 2-метил-2-бутен; диизобутилен; 2,5-диметил-2,4-гексадиен; 2,3,4-триметил-2-пентен; ксиол; триизобутилен. В газообразных продуктах разложения в тех же условиях идентифицированы метан, этилен, этан, пропилен, пропан, оксид и диоксид углерода, изобутилен и сернистый газ. Сернистый газ и изобутилен – основные продукты разложения.

На хроматограмме газообразных продуктов разложения метан, этилен, этан, пропилен и оксид углерода не видны, так как их содержание мало и они обнаруживаются только при очень высокой чувствительности вектора.

Анализ твердых продуктов разложения, конденсирующихся на стеклах установки в процессе деструкции в виде белого налета и черного кольца, показал, что белый налет представляет собой сернистокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ИК-спектр: 3170, 1400 и 1110 cm^{-1} . Найдено, %: H 5,85; S 23,5; N 20,75. Вычислено, %: H 7,46; S 23,88; N 20,90).

Черное кольцо образуется на границе горячей и холодной зоны установки при деструкции полимера не сразу. Сначала появляются капли светлой вязкой жидкости, летучей при температуре разложения полимера и нелетучей при комнатной температуре, которая быстро темнеет и затвердевает. По-видимому, выделяющиеся первоначально фрагменты цепей полимера притягиваются на границе горячей зоны дальнейшие превращения с образованием черной твердой смолы нерастворимой в воде и органических растворителях. Элементный состав смолы характеризуется повышенным содержанием углерода и пониженным содержанием водорода и серы по сравнению с исходным полимером (черная смола — найдено, %: C 68,19; H 4,9; S 2,45; N 7,65; исходный полимер — вычислено, %: C 40,6; H 6,3; S 15,5; N 6,8).

Количество газов, воды, органических жидкостей, сернисто-кислого аммония, черной смолы и остатка полимера, образующихся в вакууме при 250° в течение 2 ч, составляет 21,9; 4,9; 13,9; 3,4; 2,9 и 52,0% соответственно. При программированном прогревании полимера АМПСК в вакууме со скоростью нагревания 8 К/мин было показано, что сернистый газ начинает выделяться до 160°, когда жидкие продукты еще не образуются. При прогревании до 200° обнаружены сернистый газ, изобутилен, диоксид углерода и вода. При прогревании до 220° наряду с указанными выше соединениями определены диизобутилен, триизобутилен и трет-бутиловый спирт. Последний в изотермических условиях разложения не обнаружен. При температуре до 270° в жидких продуктах найден ксилол. При более высоких температурах наблюдается выделение значительного количества газообразных продуктов в том числе этилена, этана, пропилена и пропана.

В ИК-спектре остатка полимера после деструкции в вакууме при программированном прогревании до 250° и в изотермических условиях при 280° в течение 1 ч появляются полосы поглощения при 1700 и 1620 см⁻¹, что свидетельствует о образовании шестичленного имидного кольца и двойных связей соответственно. Образование циклических имидных групп подробно изучено для полиакриламида и некоторых его производных [2—4]. Появление двойных связей в полимерных цепях и фрагментов цепей характерно для распада полиакриламида [5]. Полимерный остаток после прогревания до 250° в вакууме и на воздухе темнеет и становится нерастворимым в воде и других растворителях. Нерастворимость полимера, возможно, обусловлена как протеканием межмолекулярных реакций имидизации, так и реакциями переноса с участием атома водорода у третичного углеродного атома. После прогревания до 320° в вакууме и на воздухе остаток полимера приобретает темно-коричневую окраску и элементный состав его значительно отличается от исходного (найдено после прогревания в вакууме, %: C 57,63; H 5,45; S 4,90; N 11,88; после прогревания на воздухе, %: C 61,61; H 3,92; S 2,72; N 14,37). Состав летучих жидких и газообразных продуктов термического разложения полимера АМПСК можно объяснить распадом амидной группы. Трет-бутиловый спирт, обнаруживаемый при термическом разложении полимера только при программированном прогревании, можно рассматривать как промежуточное соединение, при дегидратации которого образуется изобутилен. Олигомеризация изобутилена приводит к появлению в продуктах разложения диизобутилена; 2,5-диметил-2,4-гексадиена; 2,3,4-тримети-2-пентена; ксилола и триизобутилена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисовцев В. В., Ростокин Г. А., Куликова А. Е. (Со)полимеры на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты: Обзор. информ. Сер. Акрилаты и поливинилхлорид. М., 1984. 23 с.
2. Staudinger H., Urech F. // Helv. Chim. Acta. 1929. В. 12. S. 1107.
3. Бреслер С. Е., Котон М. М., Осьминская А. Т., Попов А. Г., Савицкая М. Н. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 7. С. 1070.

4. Четыркина Г. Т., Соколова Т. А., Котон М. М. // Карбоцепные высокомолекулярные соединения. М., 1963. С. 213.
5. Leung W. M., Axelson D. E., VanDyke J. D. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1987. V. 25. № 7. P. 1825.

Поступила в редакцию
28.02.89

УДК 541.64:536.7

© 1990 г. Н. М. Хасилов, А. Д. Вилесов, В. П. Володин,
Л. В. Виноградова, Ю. Я. Готлиб, А. А. Даринский,
В. Н. Згонник, И. В. Кенунен, Ю. Н. Панов

О РОЛИ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ В ДИНАМИЧЕСКОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Изучен вклад объемной доли межфазного слоя в вязкоупругий отклик блок-сополимеров ПС и ПБ с ламелярной микродоменной структурой. Увеличение межфазного слоя приводит к повышению уровня механических потерь в области между температурами стеклования отдельных компонентов и сближению положений главных релаксационных максимумов. Но абсолютный уровень потерь у блок-сополимера оказывается намного выше, чем у смесей. Наблюдаемое расхождение динамического поведения, по-видимому, связано с тем, что характеристики материала в ламели существенно отличаются от этих же характеристик материала в массе.

Изучению вязкоупругого отклика композиционных систем посвящено довольно большое число работ [1]. В ряде из них рассматриваются не только полимерные смеси, но и блок-сополимеры (БСПЛ) как системы, в которых вследствие вынужденной совместимости наиболее ярко проявляются особенности композиционного состояния [2]. Различие вязкоупругого поведения БСПЛ и смесей тех же самых компонентов часто объясняют неодинаковой объемной долей межфазного слоя ϕ , однако четких представлений по этому поводу нет, хотя естественно предположить, что в смесях ϕ должно быть меньшим, чем в БСПЛ.

Для выявления роли ϕ в настоящей работе проведено изучение вязкоупругого поведения БСПЛ ПС и полибутадиена (ПБ), у которых ϕ арьериовали двумя путями: «естественному», путем изменений условий формирования образцов, и «искусственным» — введением при синтезе третьего промежуточного блока — статистического сополимера (ССПЛ) стирола и бутадиена. Чтобы при прочих равных условиях достичь наибольшего значения ϕ , содержание компонентов в системе выбирали близким к 1 : 1. При этом составе у БСПЛ реализовалась ламелярная микродоменная структура [3].

БСПЛ синтезировали методом последовательной анионной полимеризации бутадиена и стирола в растворе в бензоле. В качестве инициатора использовали олигостириллитий, в качестве электронодонора — тетраметилендиамин при их соотношении 1 : 1. Детали методики описаны в работе [4]. Молекулярные характеристики образцов (по данным ГПХ) приведены в таблице.

Динамическое механическое поведение БСПЛ изучали с помощью автоматического обратного крутильного маятника на пленках размером 15×5×1 мм³ при частоте собственных колебаний системы ~0,5 Гц.

Рассмотрим первый вариант регулирования ϕ , для чего сопоставим образцы БСПЛ-1 и БСПЛ-2 (таблица). Они различаются не только молекулярными характеристиками, но и способом формирования пленок. При $M \leq 10^4$ существенно возрастает совместимость компонентов БСПЛ [5], что соответствует случаю БСПЛ-2. К тому же этот образец формировали термопрессованием при 140° и давлении 50 атм. В таких условиях трудно