

УДК 678.01:54

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ**

Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель

Исследование закономерностей термодеструкции полимеров включает в себя изучение кинетики процесса и определение состава продуктов деструкции. К настоящему времени имеется много публикаций по этому вопросу. В монографиях [1, 2] и многочисленных статьях приведен большой фактический материал как по кинетике процесса, так и по механизму распада макромолекул.

Обычно исследования кинетики процесса и определение состава продуктов деструкции производятся различными методами: определение скорости деструкции осуществляется либо при помощи вакуумных весов [3—5] по потере образца в весе, либо по изменению парциальных давлений соответствующих компонент при помощи специальных манометров [6, 7]. Для изучения же продуктов деструкции используются как химические методы, так и методы хроматографии и масс-спектрометрии.

Поскольку масс-спектрометр может быть использован как весьма чувствительный манометр парциальных давлений, его можно применить одновременно как для изучения кинетики явления деструкции, так и для определения состава летучих продуктов деструкции.

Методически применение масс-анализатора для подобных целей встречает ряд трудностей. Нам известны пока лишь две попытки такого использования масс-спектрометра [8, 9] для исследования термодеструкции полистирола [8] и полиэтилена [9]. В настоящей работе возможность использования масс-спектрометра для изучения термодеструкции полимеров рассмотрена на примере исследования полиметилметакрилата (ПММА).

Нами для изучения термодеструкции ПММА был использован динамический безмагнитный масс-спектрометр [10—12], подобный применявшемуся при исследовании продуктов механодеструкции [13]. В насадку, которая в [13] использовалась для разрыва полимерных образцов, помещали приспособление (термодеструктор), позволяющее нагревать образец исследуемого полимера в вакууме до заданной температуры и выдерживать при этой температуре определенное время (рис. 1). Образец помещали в небольшой тигель из никелевой фольги. Нагревание образца в тигле производили в нихромовой печи, помещавшейся в специальном зазоре так, что нихромовая спираль находилась вне вакуумного объема. Температуру тигля с образцом измеряли термопарой хромель-алюмель, приваренной контактной сваркой к тиглю.

Для увеличения чувствительности и удобства регистрации результатов измерений применен стробоскопический метод преобразования выходного сигнала времепролетного масс-спектрометра. Этот метод применительно к любым периодическим широкополосным сигналам подробно изложен в [14, 15]; в [16] описана соответствующая аппаратура для пролетного прибора.

Для использования масс-анализатора с целью количественных измерений парциальных давлений p_i тех или иных компонент i летучих продуктов деструкции необходимо время от времени проверять чувствительность прибора к этой компоненте, т. е. определять коэффициент пропорциональности C_{im} между высотой h_m соответствующего пика, регистрируемого осциллографом или записываемого после

стробоскопического преобразования на диаграммной ленте электронного потенциометра ЭПП-0,9, и давлением p_i :

$$p_i = C_{im} h_m. \quad (1)$$

Поскольку определение C_{im} для разных компонент смеси газов в процессе опыта представляет определенные трудности, можно производить градуировку чувствительности путем напуска какого-либо одного вещества, полагая, что в первом приближении изменения коэффициента C_{im} , связанные с изменением свойств прибора, для разных компонент будут пропорциональны.

В наших опытах в качестве градуировочного газа был использован азот, N_2 , $m/e = 28$. Напуская его в масс-анализатор при помощи игольчатого вентиля из специального баллона и измеряя давление в системе обычным ионизационным ма-

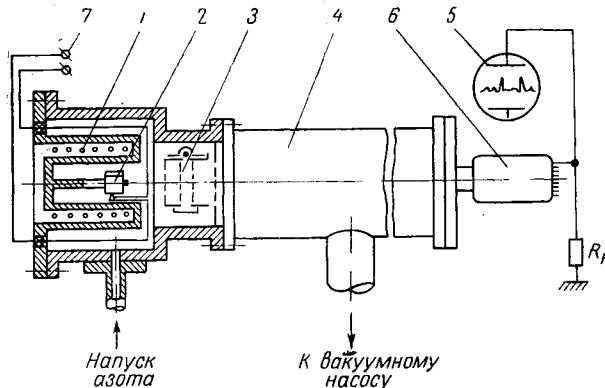


Рис. 1. Схема масс-анализатора с приставкой для термо-деструкции:

1 — никромовая печь; 2 — тигель; 3 — ионный источник; 4 — пространство дрейфа; 5 — масс-спектр; 6 — электронный умножитель; 7 — термопара

нометром, можно получить градуировочную кривую зависимости изменения высоты пика Δh_{28} от изменения давления Δp_{28} в системе. На рис. 2 представлен один из таких градуировочных графиков. Видно, что при парциальных давлениях, меньших 10^{-4} torr, связь между Δh_{28} и Δp_{28} может быть приближенно принята линейной. Наклон этого линейного участка и определяет чувствительность масс-анализатора как измерителя парциальных давлений азота. Таким методом чувствительность прибора проверялась регулярно не только перед каждым опытом, но, как правило, и несколько раз в течение одного опыта. На основе этих измерений, если чувствительность менялась, вводились соответствующие поправки.

При исследовании кинетики деструкции масс-анализатор используется как измеритель потока газа с целью определения скорости выделения летучих продуктов из исследуемого образца.

Легко показать, что в случае напуска газа с некоторой постоянной скоростью в систему, из которой ведется непрерывная откачка, парциальное давление p_i напускаемого газа, измеряемое в системе, будет пропорционально потоку I_i :

$$I_i = k p_i = C^i_{im} \cdot h_m. \quad (2)$$

Опыт показал, что в нашем случае при парциальных давлениях, меньших 10^{-4} torr, коэффициент C^i_{im} действительно может считаться независимым от p_i .

Таким образом, можно говорить о чувствительности масс-анализатора к парциальным давлениям отдельных компонент смеси газа и о чувствительности к потоку. Обозначим соответствующие коэффициенты через C^p_{im} и C^i_{im} .

Исследования время-пролетного масс-анализатора* со стробоскопическим преобразованием выходного сигнала показали, что он может обеспечить достаточно большие чувствительности C^p_{im} и C^i_{im} [16]. Чувствительность прибора, при которой получены приведенные ниже результаты, характеризуется следующими цифрами: скорость улетучивания образца ПММА $C^{i_w}_{\text{ПММА}100} = 4 \cdot 10^{-11}$ г/сек на единицу высоты пика с массовым числом, равным 100 при записи этого пика на ленте самописца в течение 3 сек.; это соответствует $C^i_{im} = 2 \cdot 10^{11}$ молекул/сек. Хотя полученные цифры из-за сравнительно высокого давления остаточных газов в системе ($\sim 10^{-7}$ torr) на несколько порядков хуже максимально возможных для нашей уста-

* О применении метода масс-спектрометрии для определения состава летучих смесей органических продуктов см. [17].

новки, тем не менее мы полагаем, что чувствительность нашей методики на несколько порядков лучше чувствительности методик, описанных в работах [3—7]. Точное сравнение методик по чувствительности затруднено из-за неполноты сведений в упомянутых работах, однако возможно качественное сравнение, которое показывает, что в нашей установке регистрируется выход мономера из образца ПММА, начиная с более низких температур, а полученные нами графики (рис. 3) для определения энергии активации перекрывают диапазон скоростей деструкции, на несколько порядков больший, чем на аналогичных графиках в работах [4, 6, 7].

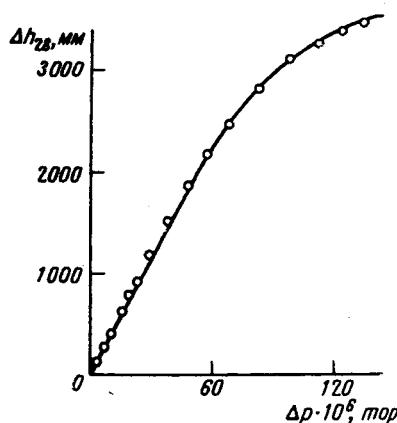


Рис. 2

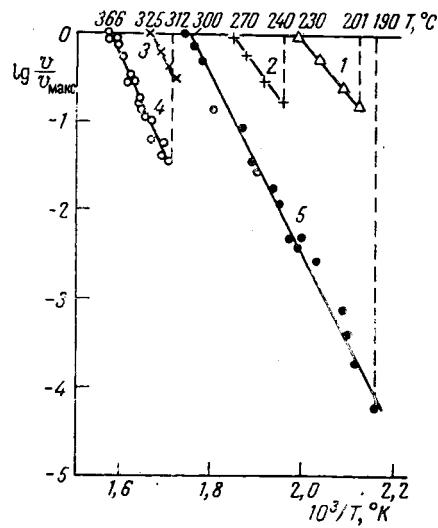


Рис. 3

Рис. 2. График градуировки чувствительности масс-анализатора по азоту
Рис. 3. Зависимость $\lg v / v_m$ от $10^3 / T, ^\circ\text{К}$ для определения энергии активации термодеструкции ПММА:

1 — по данным работы Грасси и Мелвила [6]; 2 — по данным работ Мадорского [3—5]; $M = 0,15 \cdot 10^6$; $U = 30 \text{ ккал/моль}$; 3 — по данным работ Мадорского [3—5]; $M = 5,1 \cdot 10^6$; $U = 52 \text{ ккал/моль}$; 4 — по данным работы Бреслера и др. [7]; $M = 3,7 \cdot 10^6$; $U = 53 \text{ ккал/моль}$; 5 — по данным одного из наших опытов $M = 2,8 \cdot 10^6$; $U = 50 \text{ ккал/моль}$

Ниже приводятся результаты исследования термодеструкции ПММА с молекулярным весом $2,8 \cdot 10^6$, проведенного на таком приборе.

Для характеристики состава летучих продуктов термодеструкции нами были сопоставлены спектры продуктов деструкции со спектром мономера MMA. В таблице приведен пример такого сопоставления.

Сопоставление масс-спектров продуктов деструкции ПММА и мономера MMA

$\frac{m}{e}$	Относительная высота пиков (%) при 250°		$\frac{m}{e}$	Относительная высота пиков (%) при 250°	
	ПММА	MMA		ПММА	MMA
14	3	2	39	60	59
15	27	29	40	12	10
16	4	4	41	100	100
26	5	3	43	10	9
27	10	4	55	5	2
28	9	11	59	5	5
29	11	9	69	40	42
31	—	5	100	20	22
38	2	4			

Видно, что летучие продукты термодеструкции ПММА действительно в основном состоят из мономера MMA, как это известно и из литератур-

ных данных. Причины небольших отклонений от нормального состава продуктов деструкции, замеченные нами в ряде случаев, здесь мы обсуждать не будем. Определение количества летучих продуктов, выделяемых в единицу времени из нагреваемого в термодеструкторе образца, производилось нами по высоте пика h_{100} , соответствующего попаданию на первый динод умножителя ионизированных молекул мономера с массой $m = 100$.

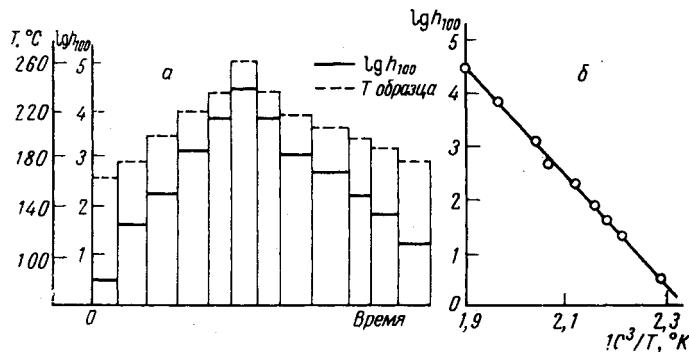


Рис. 4. а — Связь между изменением $\lg h_{100}$ и T образца со временем; б — зависимость $\lg h_{100}$ от $1/T$ по данным рис. 4, а

Как говорилось выше, поток I_{MMA} молекул мономера MMA, выделяющихся при деструкции, пропорционален высоте пика h_{100} , причем коэффициент пропорциональности, характеризующий чувствительность прибора к измерению потока $C_{\text{MMA}}^{I_w} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ г/сек} \cdot \text{мм}$ или $C_{\text{MMA}100}^{I_n} = 2 \cdot 10^{11} \text{ молекул/сек} \cdot \text{мм}$ *.

Измеряя высоту пика h_{100} при разных температурах T образца в термодеструкторе, можно определить соответствующие скорости деструкции (скорости потери в весе dw/dt деструктирующего образца):

$$I_{\text{MMA}}(T) = \frac{dw}{dt} = C_{\text{MMA}100}^{I_w} \cdot h_{100}(T). \quad (3)$$

Измерение зависимости h_{100} от T производится непосредственно с диаграммной ленты ЭПП-09. Откладывая в полулогарифмических координатах зависимость $\lg h_{100}$ от обратной температуры $1/T$, по наклону соответствующих кривых можно определить энергию активации термодеструкции.

Нагрев образца в тигле термодеструктора производился ступенями. При этом, как показали опыты, установлению в термодеструкторе постоянной температуры соответствовало установление постоянной высоты пика h_{100} . На рис. 4, а приведены графики изменения $\lg h_{100}$ и температуры образца со временем. На графике нанесены только области установившейся температуры. По данным (рис. 4, а) на рис. 4, б нанесена зависимость $\lg h_{100}$ от $1/T$. Видно, что эта зависимость оказывается линейной. Энергия активации термодеструкции, определенная по наклону прямой на рис. 4, б, оказалась равной 48 ккал/моль.

Следует подчеркнуть, что применение масс-спектрометра позволило изменять диапазон скоростей деструкции в пределах одного опыта на четыре порядка и более, что, как уже говорилось, значительно больше, чем было достигнуто в работах других авторов [3—7], использовавших другие методики (рис. 3). В этом проявилось одно из преимуществ нашего мето-

* Коэффициент $C_{i_m}^{I_w}$ при определении потока по потере образца в весе обозначен через $C_{I_w i_m}^{I_w}$, а при определении потока по количеству пролетающих молекул dn/dt через $C_{I_n i_m}^{I_n}$.

да, так как мы имели возможность надежно определять скорости деструкции, в сотни раз меньшие, чем удается определять другими методами.

Это же преимущество позволяет производить измерение энергии активации термодеструкции с затратой очень малой навески полимера. Опыты показали, что на измерение энергии активации при диапазоне скоростей деструкции в 3—4 порядка достаточно затратить всего 0,5 мг ПММА. Количество затрачиваемого вещества при этом в основном зависит от инерционности нагревательной системы термодеструктора. Замена применявшегося нами термодеструктора на менее инерционный должна существенно уменьшить затрату полимера на один опыт по определению энергии активации термодеструкции. Это приведет к уменьшению общего веса

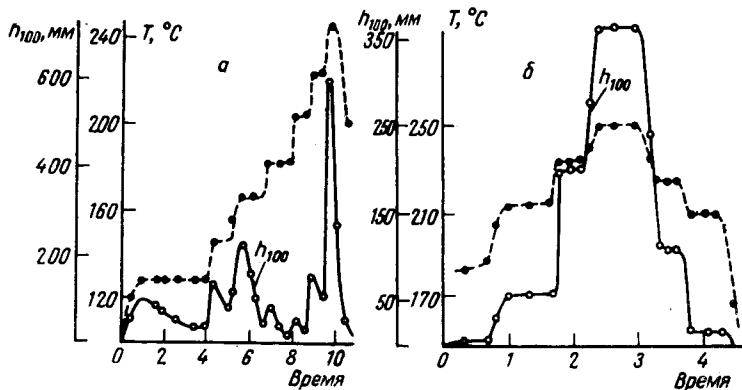


Рис. 5. а — Кинетика выделения мономера ММА при первом нагреве образца; б — то же при повторном нагреве

испытываемого образца, к уменьшению его толщины, а следовательно, к исключению влияния процессов диффузии, за счет которой летучие продукты термодеструкции поступают из толщи образца на поверхность.

Небольшое количество полимера, необходимое для одного измерения энергии активации термодеструкции U , позволяет производить несколько последовательных измерений энергии U на одном и том же образце небольшого веса без учета уменьшения веса образца в одном опыте. Эта возможность была использована нами для определения зависимости U от относительной потери в весе $\Delta w / w$ исследуемого образца.

Образцы изготавливали в виде тонкой стружки на токарном или фрезерном станке. При первом нагреве образца из него вначале выделяется мономер, по-видимому, существовавший в исходном куске материала и образовавшийся при изготовлении стружки. На рис. 5, а приведен график, характеризующий выделение мономера на этой предварительной стадии нагрева образца. Видно, что ступенчатой кривой изменения температуры в данном случае не соответствует подобная же ступенчатая кривая изменения h_{100} .

При достижении установившейся температуры высота пика h_{100} не остается постоянной, а довольно быстро падает. Из рис. 5 следует, что зависимость $h_{100} = f(t)$ имеет две области. В первой области (температуры от ~ 100 до $\sim 180^\circ$) по мере перехода от одной температурной ступени к другой максимальная высота соответствующего пика не монотонно растет с повышением температуры. При 182° максимальная высота h_{100} оказалась значительно меньше, чем при 167 , 145 и 127° . Во второй области (от 180° и выше) при повышении температуры высота пика h_{100} снова начинает расти. При охлаждении образца (после первого нагрева до температуры порядка 250°) выделение мономера уже не регистрируется при температурах ниже $\sim 180^\circ$. При повторных нагревах образца выделение мономера регистрируется только начиная с температуры порядка 180° .

Такая кинетика выделения мономера позволяет утверждать, что при первом нагреве из образца за счет диффузии вначале выделяется существовавший в образце свободный мономер и только начиная с температуры $\sim 180^\circ$ регистрируется интенсивное выделение продуктов, образовавшихся при термодеструкции.

Количество выделившегося из образца свободного мономера, по нашим расчетам, составляло $\sim 1,5\%$ от общего веса исследуемого образца. Рас-

чет этот легко произвести по площади кривой $S = \int_0^t h_{100} \cdot dt$, зная коэффициент $C_{\text{ММА} 100}^{Iw}$. При повторных опытах с нагревом того же образца от 180° и выше характер зависимости $h_{100} = f(T)$ отличается от изображенной на рис. 5, а. Для этих опытов характерно ступенчатое изменение высоты пиков в соответствии со ступенчатым повышением температуры (рис. 5, б).

Нами было проведено около 20 измерений энергий активации процесса термодеструкции U на разных стадиях потери веса образца. Опыты показали, что после потери в весе образца порядка 10% и более энергия активации оказывается постоянной, равной, по нашим данным, ~ 50 ккал/моль.

На начальной стадии испарения образца (потеря в весе до 10%) энергия активации была значительно ниже 50 ккал/моль. Ее точное значение трудно определить из-за нестационарности процесса образования летучих продуктов на этой стадии. Грубое определение дает ~ 30 ккал/моль.

Полученные результаты качественно согласуются с данными других авторов [6, 7] о характере изменения U по мере изменения $\Delta w / w$. Абсолютные значения энергий активации U на первой стадии процесса деструкции и после исчерпания мест легкого инициирования деструкции также удовлетворительно согласуются с литературными данными.

Хорошее согласие полученных нами результатов с имеющимися в литературе данными показывает, что применение метода масс-спектрометрии с успехом позволяет совмещать исследование состава продуктов деструкции и кинетики процесса. Более того, из изложенного следует, что метод масс-спектрометрии обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами изучения процессов деструкции.

Авторы благодарят Б. А. Мамырина за помощь в работе и участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Разработан метод изучения состава летучих продуктов термодеструкции полимеров и кинетики термодеструкции при помощи времязапоминающего масс-спектрометра со стробоскопическим преобразователем выходного сигнала.

2. На примере исследования процесса термодеструкции ПММА показаны преимущества разработанной методики.

3. Получены масс-спектры летучих продуктов термодеструкции ПММА и мономера ММА.

4. Определена энергия активации процесса термодеструкции ПММА на начальной стадии ($U \approx 30$ ккал/моль) и при последующем нагреве ($U = 50$ ккал/моль).

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
3 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. иностр. лит., 1959 г.
2. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963 г.
3. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 9, 133, 1952.
4. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 11, 491, 1953.
5. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 13, 185, 1954.

6. N. Gvassie, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., **199**, 1, 1949.
 7. С. Е. Бреслер, А. Т. Осминская, А. Г. Попов, Е. М. Саминский, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., **20**, 403, 1958.
 8. Р. D. Zemany, Nature, **171**, 394, 1953.
 9. K Nakagawa, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 741, 1961.
 10. Н. И. Ионов, Б. А. Мамырин, Ж. техн. физ., **23**, 2101, 1953.
 11. Е. И. Агашев, Н. И. Ионов, Ж. техн. физ., **28**, 1775, 1958.
 12. Е. И. Агашев, Диссертация, 1956.
 13. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, Физика твердого тела, **4**, 2468, 1962.
 14. Г. С. Ануфриев, Б. А. Мамырин, Радиотехника, **16**, 10, 1961.
 15. Б. А. Мамырин, Радиотехника, **16**, 47, 1961.
 16. Г. С. Ануфриев, Б. А. Мамырин, Приборы и техника эксперимента, 1964, № 5, 150.
 17. Дж. Бейнон, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, Изд. «Мир», М., 1964.
-

APPLICATION OF MASS-SPECTROMETRY TO THE STUDY OF POLYMERS DEGRADATION

G. S. Anufriev, O. F. Pozdnyakov, V. R. Regel

Summary

Time-transient mass-spectrometer with stroboscopic transformer of outgoing signal was used for studying the composition and the kinetics of liberation of volatile products of polymethylmethacrylate (PMMA) thermodegradation. It were demonstrated the advantages of the method to the other ones. The mass-spectra of the monomer and of the products of PMMA thermodegradation were recorded. The activation energy of the PMMA thermodegradation on the initial stage is found equal to 30 Kcal/mol and at following heating to 50 Kcal/mol.