

УДК 678.01:53

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ
ИЗ ПОЛИМЕРОВ, НАХОДЯЩИХСЯ ПОД НАГРУЗКОЙ**

B. P. Регель, T. M. Муинов

В работе [1] при помощи время-пролетного масс-спектрометра было показано, что из полимеров при их механическом разрушении выделяются летучие продукты, идентичные по своему составу летучим продуктам термодеструкции тех же полимеров. Этот опытный факт, подтверждающий наличие тесной связи между процессами механического разрушения и термической деструкции, позволяет рассматривать разрушение как термическую деструкцию, активированную напряжением.

Полученные в [1] результаты ограничивались, однако, только качественной констатацией того факта, что из полимеров при их механическом разрушении выделяются такие же продукты, как и при термодеструкции.

Между тем масс-спектрометрический метод позволяет определять как состав летучих продуктов, выделяющихся из полимеров при их разрушении, так и кинетику выделения этих продуктов [2]. В работе [1] эти возможности масс-спектрометрического метода не были использованы полностью. Возможность регистрации количества летучих продуктов, выделяющихся из полимерных образцов с момента их нагружения и вплоть до разрыва, может быть использована для получения ценной информации о кинетике разрывов химических связей в процессе разрушения. Этим методом можно получить прямое доказательство справедливости важных положений флуктуационной теории разрушения о том, что разрушение развивается сразу с момента приложения нагрузки и что между скоростью разрывов химических связей и кинетикой деформирования имеется корреляция.

В настоящей работе рассматривается возможность применения время-пролетного масс-спектрометра для изучения кинетики разрушения полимеров и приводятся первые опытные данные о кинетике выделения летучих продуктов из полимерных образцов, находящихся под действием постоянного растягивающего напряжения.

Исследования проводили на время-пролетном масс-спектрометре, разработанном Ионовым и сотрудниками [3—5]. Испытуемый образец, как и в предыдущей работе [1], помещали вблизи источника ионов, в зажимах растягивающего устройства. Нагрузку к образцу прикладывали через сильфон фигурным рычагом, обеспечивающим поддержание постоянного напряжения в образце в течение опыта (рис. 1). Иначе говоря, условия испытания образцов в масс-спектрометре соответствуют обычным испытаниям на долговечность. Масс-спектр продуктов, выделяющихся из образца под нагрузкой, регистрируется либо визуально, либо путем киносъемки с экрана осциллографа. Для оценки чувствительности масс-спектрометра к потоку молекул изучаемых летучих продуктов необходимы исследования, подобные проведенным в работе [2], посвященной изучению кинетики термодеструкции полиметилметакрилата (ПММА) масс-спектрометрическим методом. Пользуясь найденным в [2] коэффициентом про-

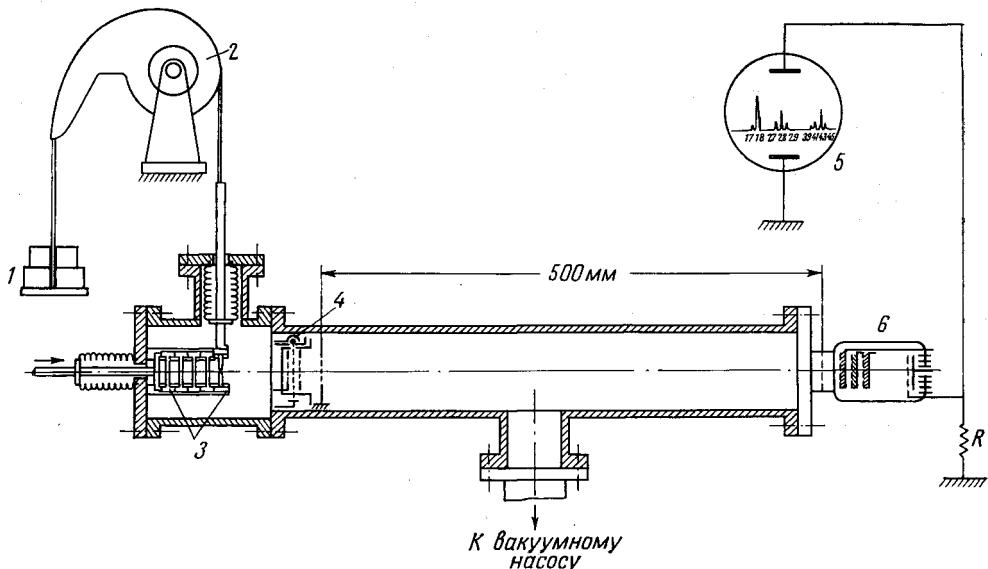


Рис. 1. Схема масс-анализатора для испытаний полимерных образцов на разрыв:
1 — нагрузка, 2 — фигурный рычаг, 3 — испытываемые образцы, 4 — ионный источник,
5 — масс-спектр, 6 — электронный умножитель

порциональности между потоком молекул метилметакрилата (ММА) и высотой пика в масс-спектре h_{100} , соответствующим массовому числу $m/e = 100$, и проверяя перед каждым опытом, как и в [2], чувствительность масс-спектрометра путем напуска азота, можно оценить количество молекул мономера MMA, выделяющегося из образца ПММА при его разрыве в масс-спектрометре.

На рис. 2 приведены результаты обработки кинофленок, снятых с экрана осциллографа в процессе испытания на разрыв двух образцов ПММА в масс-спектрометре. По оси ординат на рис. 2 отложена высота пика h_{100} , а по оси абсцисс — время с момента нагружения образца (в секундах).

Перед испытанием образцы выдерживали в вакууме в прогретом состоянии (при 150—170°) в течение нескольких суток. Масс-спектрометром регистрировали удаление существовавшего в полимере свободного мономера. Опыты по разрыву, проводившиеся при 40°, были начаты после того как масс-спектрометр при максимальной чувствительности переставал регистрировать выход свободного мономера из образца при температурах 150° и ниже.

Рис. 2 прежде всего показывает, что выделение мономера из образцов началось не с момента разрыва, а сразу с момента нагружения образца. Кривая зависимости количества выделенного мономера от времени аналогична по форме кривой ползучести. Подробные же кривые были получены на образцах полистирола (ПС) и поливинилового спирта (ПВС) (рис. 3). Этот факт представляет большой интерес, так как его можно рассматривать как прямое доказательство справедливости предположения, что процесс разрушения действительно начинается сразу с момента приложения нагрузки.

Помимо этого весьма важного качественного вывода, графики, приведенные на рис. 2 и 3, позволяют оценить количество летучих, выделившихся из испытуемых образцов как в течение всего опыта по разрушению, так и за отдельные интервалы времени. Градуировка чувствительности масс-анализатора к потоку молекул мономера MMA [2] показала, что при высоте пика $h_{100} = 1 \text{ мм}$ за 1 сек. через источник ионов пролетает $6 \cdot 10^{11}$ молекул. На основании этого по площадям кривых на рис. 2 можно определить, что в опыте по разрыву образца ПММА при напряжении $\sigma = 4,6 \text{ кГ/мм}^2$ (рис. 2, а) выделилось $\sim 3,5 \cdot 10^{14}$ молекул MMA, а в опыте при $\sigma = 2,4 \text{ кГ/мм}^2 \sim 6 \cdot 10^{14}$ молекул (рис. 2, б).

При обсуждении этого результата прежде всего обращает на себя внимание большая чувствительность метода, оказавшаяся значительно боль-

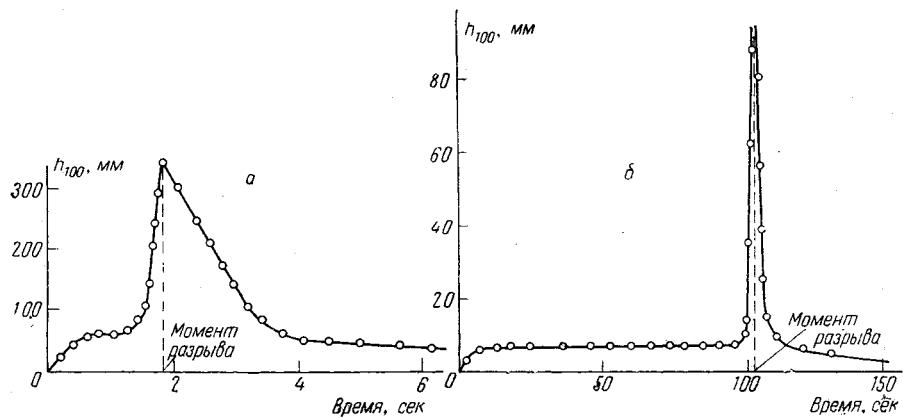


Рис. 2. Зависимость от времени высоты пика h_{100} масс-спектра продуктов, выделяющихся из образцов ПММА под нагрузкой: $a - \sigma = 4,6 \text{ кГ/мм}^2$, $b - \sigma = 2,4 \text{ кГ/мм}^2$ (к моменту разрыва напряжение увеличено)

шей, чем чувствительность методов, основанных на измерении молекулярного веса и на ЭПР-спектрометрии. Только методом масс-спектрометрии удается зарегистрировать результаты радикальных реакций после разрыва образца со сравнительно небольшим поперечным сечением. В опыте с ПММА (рис. 2, a) поперечное сечение разорванного образца составляло $\sim 15 \text{ мм}^2$. Если учесть, что метод имеет большой запас неиспользованной нами чувствительности, то ясно, что методом масс-спектрометрии можно регистрировать радикальные реакции, возникающие при разрыве образцов с гораздо меньшими сечениями.

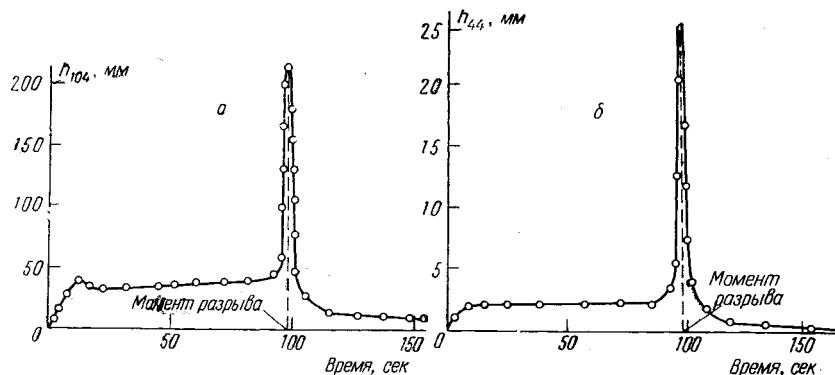


Рис. 3. Зависимость от времени высоты пиков масс-спектров продуктов, выделяющихся под нагрузкой: a — из образцов ПС (пик h_{104}), b — из образцов ПВС (пик h_{44})

Возможность регистрации количества молекул, выделившихся вследствие радикальных реакций, позволяет определить количество радикалов, вызвавших эти реакции, т. е. количество химических связей, разорвавшихся в данном сечении образца. Наиболее надежно такую оценку можно делать, если на каждую разорванную связь в результате последующей реакции выделяется всего одна молекула или боковая группа. В случае ПММА и ПС, как известно, за образованием одного активного радикала на конце разорванной молекулы следует катастрофический развал этой молекулы. От молекулы начинают отваливаться мономерные осколки, развивается процесс деполимеризации. Длина кинетической цепи процесса

деполимеризации может достигать сотен и даже тысяч звеньев цепи. Это обстоятельство увеличивает чувствительность метода масс-спектрометрии в случае разрыва полимеров, сопровождающегося процессом деполимеризации. С другой стороны, в этих случаях по количеству выделенных летучих нельзя с определенностью судить о количестве разорванных связей. Количество N зарегистрированных молекул мономера ММА в нашем случае равно произведению количества разорванных связей n на длину кинетической цепи z процесса деполимеризации $N = nz$.

Ввиду того, что величина z неопределенна, мы не можем с достоверностью определить n . К этому еще следует добавить, что если z достаточно велико, то образовавшиеся в глубине от поверхности разрыва мономерные молекулы должны еще продиффундировать на поверхность, на что при низких температурах ($\sim 40^\circ$) требуется значительное время. Этим можно объяснить затянувшийся «хвост» кривой на рис. 2 и 3.

Вообще следует отметить, что эффекты диффузии мономера и других продуктов механической деструкции, накапливающихся в объеме образца и выделяющихся через поверхности вновь возникающих и постепенно расступающихся трещин, усложняют расшифровку количественных данных о скорости разрывов связей по скорости выхода летучих. Вследствие этих эффектов иногда существенно усложняется и форма кривых $h = f(t)$. В некоторых случаях, при длительных испытаниях образцов ПММА и ПС начальный участок кривой $h = f(t)$ имеет сильно выраженные максимумы со спадами, иногда имеющими скачкообразный характер, что, видимо, отражает кинетику явления растрескивания. На кривой рис. 3 этот максимум плавный и выражен сравнительно слабо.

Из сказанного ясно, что метод масс-спектрометрии обладает большим преимуществом перед другими методами регистрации разрыва химических связей благодаря своей огромной чувствительности. С другой стороны, то обстоятельство, что метод масс-спектрометрии регистрирует продукты радикальных реакций, а не сами радикалы или концы разорванных молекул, является недостатком по сравнению с таким прямым методом регистрации радикалов, как ЭПР-спектрометрия. Этот недостаток влечет за собой необходимость предусматривать специальные меры по удалению остатков летучих продуктов деструкции из толщи испытуемых образцов перед разрывом образцов в масс-спектрометре. Вследствие этого необходимы специальные опыты, доказывающие, что выделившиеся при разрушении летучие продукты не содержались в толще образца до разрыва.

Несмотря на указанные недостатки, применение метода масс-спектрометрии для исследования количества и состава летучих продуктов, выделившихся из полимеров при их механическом разрушении, весьма перспективно для развития представлений о механизме разрушения полимеров и исследований связи между процессами механической и термической деструкции.

В дополнение к сказанному выше здесь можно подчеркнуть еще возможность исследования разработанным методом зависимости скорости выхода летучих продуктов механодеструкции на установившейся стадии ползучести от величины приложенного к образцу напряжения. Как видно из рис. 2 и 3, установившейся стадии ползучести соответствует установившаяся скорость выхода летучих продуктов, характеризующаяся соответствующей установившейся высотой пика масс-спектра $h_{\text{уст}}$.

Как показывает опыт, $h_{\text{уст}}$ экспоненциально зависит от приложенного напряжения σ . Из рис. 2 видно, например, что изменение напряжения от 4,6 до 2,4 $\text{kG}/\text{м}^2$ привело к изменению $h_{\text{уст}}$ от 60 до 5 мм , т. е. в 12 раз. Более детальное исследование подобных зависимостей, в частности, на образцах, более тонких чем применявшиеся в наших опытах, позволит изучить зависимость кинетики разрывов химических связей от напряжения и сопоставить ее с зависимостью долговечности от напряжения.

Выходы

1. Разработан масс-спектрометрический метод изучения кинетики выделения летучих продуктов из полимерных образцов, находящихся под нагрузкой. Этим методом удается зарегистрировать выделение 10^{11} и менее молекул за секунду.

2. Летучие продукты выделяются с момента приложения нагрузки, а не только после разрыва образца. Это доказывает, что разрушение также развивается с момента приложения нагрузки.

3. Исследована зависимость скорости выхода летучих от времени из образцов ПММА, ПС, ПВС, находящихся под действием постоянного напряжения. Полученная зависимость аналогична соответствующей зависимости для скорости ползучести. Это указывает на тесную связь между процессами деформирования и разрушения.

4. Установившаяся скорость выхода летучих экспоненциально зависит от приложенного напряжения.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
3 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, Физика твердого тела, 4, 2468, 1962.
2. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., 8, 834, 1966.
3. Н. И. Ионов, Б. А. Мамырин, Ж. техн. физ., 23, 2101, 1953.
4. Е. И. Агишев, Диссертация, 1956.
5. Е. И. Агишев, Н. И. Ионов, Ж. техн. физ., 28, 1775, 1958.

APPLICATION OF MASS-SPECTROMETRY METHOD TO THE STUDY OF KINETICS OF VOLATILE PRODUCTS EVOLUTION FROM LOADED POLYMERS

V. R. Regel, T. M. Muinov

Summary

By means of time-transient mass-spectrometer it was studied the kinetics of volatile products evolution from polymer samples (polymethylmethacrylate, polystyrene, polyvinylalkohol) under load. The volatile products evolute from the moment of force application and not only after breakage. It proves that breakage is the process developed from the moment of force application. It was discovered that kinetics of volatile products evolution is analogous to the kinetics of deformation that points out their close relation.