

Полученные данные показывают, что у образовавшейся аксиально-плоскостной текстуры основная ось совпадает с кристаллографической осью кристаллитов $\langle 010 \rangle$, а плоскость текстуры — с плоскостью $\{001\}$.

Интересно отметить, что переход аксиальной текстуры в аксиально-плоскостную в пленке ПК-4 практически не приводит к изменению параметров кристаллической решетки.

Выводы

1. Экспериментально установлены условия перехода аксиальной текстуры в аксиально-плоскостную в поликарбонатной пленке ПК-4.

2. Основными факторами, обусловливающими образование аксиально-плоскостной текстуры в пленке ПК-4, являются одноосное растяжение образцов вдоль волокна, вымывание бензином мономера и низкомолекулярных фракций ϵ -капролактама, а также тепловые колебания молекул в кристаллитах.

Научно-исследовательский
институт по транспорту и хранению
нефти и нефтепродуктов

Поступила в редакцию
10 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Dunn, E. V. Gagneg, Proc. Roy. Soc., A189, 39, 1947.
2. Д. Я. Цвакин, Высокомолек. соед., 5, 123, 1963.
3. А. Ш. Гойхман, Т. П. Танциора, Высокомолек. соед., A10, 724, 1968.
4. К. М. Ямалеев, Пласт массы., 1968, № 10, 105.
5. К. А. Москатов, Д. Я. Цвакин, Высокомолек. соед., 4, 201, 1962.

УДК 678.01:54:678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА, ОБЛУЧЕННОГО γ -ЛУЧАМИ И НЕЙТРОНАМИ, МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

**Т. М. Муинов, Б. Н. Нарзулаев, А. В. Амелин,
Ю. А. Глаголева**

Как известно, согласно кинетической концепции, механическое разрушение полимеров можно рассматривать как процесс термической деструкции, активированный напряжением. Между процессами механического разрушения и термической деструкцией полимеров, в соответствии с этими представлениями, должна наблюдаться тесная связь [1, 2].

В связи с такими представлениями кинетической концепции разрушения получили развитие исследования, в которых производится сопоставление составов летучих продуктов, выделяющихся из полимеров при механической и термической деструкции, и кинетики выделения этих продуктов [2—8]. Методика этих исследований основана на применении масс-спектрометров, которые позволяют регистрировать как состав летучих продуктов, так и кинетику их выделения [9].

В настоящей работе методика масс-спектрометрии использована для изучения процесса термической деструкции полистирола (ПС), облученного γ -лучами и нейtronами с целью получить таким способом информацию об изменениях, произошедших в ПС при облучении, и сопоставить изменения в процессе термодеструкции, вызванные облучением, с наблюдаемыми на опыте изменениями механических свойств. До настоящего времени во многих исследованиях уже изучался процесс термодеструкции ПС [10, 11], в том числе и методом масс-спектрометрии [12, 13], но влияние облучения на процесс термодеструкции ПС, насколько нам известно, не изучалось ни методом масс-спектрометрии, ни другими методами.

Методика эксперимента

Для изучения процесса термодеструкции ПС был применен масс-спектрометр МИ-1305 с источником ионов от прибора МХ-1306 и трубчатым термодеструктором с тиглем из нержавеющей стали (рис. 1).

Аппаратура для исследования и методика определения параметров, характеризующих кинетику термодеструкции ПС, подробно описаны в [7, 9].

Для характеристики кинетики процесса деструкции в данной серии опытов регистрировали изменение одного пика с массовым числом 104 а.е.м., соответствующего ионизированным молекулам мономера стирола. Измерения состояли в определении зависимости высоты пика h_{104} от температуры испытуемого образца, которая изменялась ступенчатым образом, как и в [7, 9].

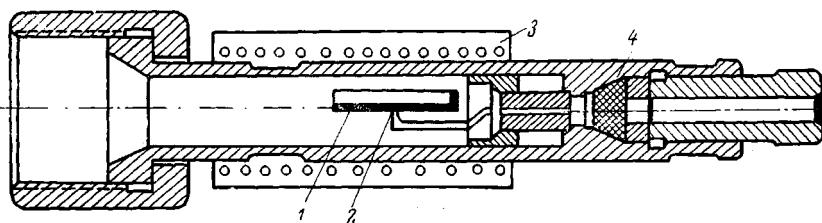


Рис. 1. Трубчатый термодеструктор:

1 — тигель с образцом; 2 — термопара X/A; 3 — электронагреватель; 4 — тefлоновое уплотнение

Сравнительные испытания были проведены на исходных образцах ПС и на образцах, подвергавшихся действию облучения быстрыми нейтронами при дозе 10^{15} нейтр./см² и тепловыми нейтронами при дозе 10^{14} нейтр./см², а также на образцах, подвергавшихся облучению γ -лучами при дозе $5 \cdot 10^7$ р. Механические свойства образцов ПС, подвергавшихся облучению нейтронами и γ -лучами с такими же дозами, были исследованы в работах, проведенных недавно в проблемной лаборатории Таджикского государственного университета им. Ленина Нарзулаевым и Каримовым, поэтому имелась возможность сопоставить опытные данные о кинетике термической деструкции и механическом разрушении одних и тех же образцов.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерения кинетики деструкции облученных образцов представлены на рис. 2 и 3.

По данным рис. 2 на рис. 3 построен график зависимости $\lg h_{104}$ от обратной температуры $1/T$. По наклону прямой $\lg h_{104} = f(1/T)$ можно определить энергию активации процесса термодеструкции на различных стадиях потери веса образца и выяснить, остается ли она постоянной по мере уменьшения образца в весе или изменяется подобно тому, как это было обнаружено в работах [7, 9] для полиметилметакрилата (ПММА) и ПС.

В исходных образцах ПС, как и в [7, 9], были обнаружены две стадии процесса термодеструкции. На первой, начальной стадии, при потере веса образца примерно до 10%, энергия активации процесса термодеструкции оказалась равной ~ 30 ккал/моль. Эта стадия связывается в [7] с разрывами слабых связей, которые в ПС могут быть разного происхождения. На второй стадии, соответствующей разрывам основных связей в макромолекулах, энергия активации повышается и достигает значения 45 ккал/моль.

Кинетика термодеструкции облученных образцов ПС существенно отличалась от кинетики деструкции исходных образцов. Если исходный образец при ступенчатом повышении температуры до 340° разлагается практически на 100%, то образец, облученный нейтронами, после такого же режима нагревания разложился всего на 30%. Вместе с тем, энергия активации процесса термодеструкции этих 30% оказывается сравнительно небольшой (~ 32 ккал/моль), соответствующей разрывам слабых связей.

Такое же низкое значение энергии активации (~ 33 ккал/моль) наблюдается и у образцов, облученных γ -лучами не только в самом начале процесса термодеструкции, но и после значительной потери веса образца (30%), при которой в исходном образце наступает уже вторая стадия деструкции с энергией, приближающейся к 45 ккал/моль.

При обсуждении полученных результатов следует учесть опытные данные о температурно-временной зависимости прочности исходного и облученного ПС, полученные Нарзулаевым и Каримовым.

По данным работы [7] для ПС (как и для ПММА) энергия активации процесса механического разрушения определяется разрывами слабых связей и поэтому равна ~ 35 ккал/моль. Полученные значения энергии активации механического разрушения облученного полимера коррелируют с энергией активации процесса термодеструкции на первой стадии процесса.

Некоторые разногласия в определении энергий активации процесса механического разрушения ПС по наклонам графи-

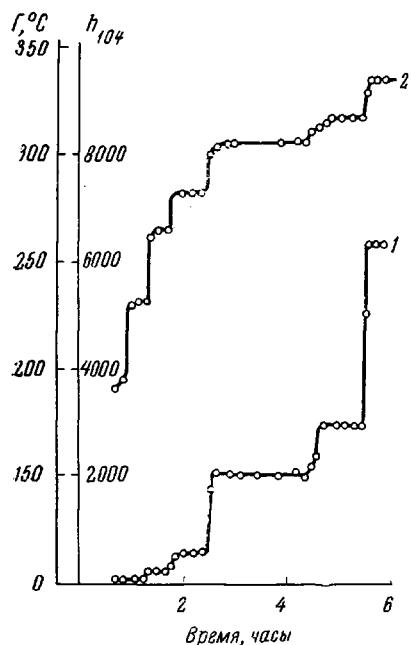


Рис. 2. Зависимость скорости вылета мономера (1) при ступенчатом изменении температуры (2) со временем в опыте по термодеструкции ПС, облученного нейтронами

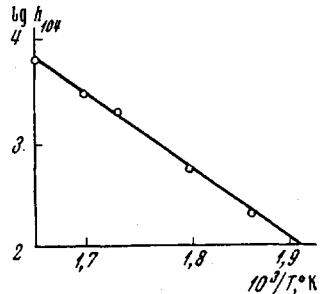


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости выхода мономера от обратной температуры при термодеструкции ПС, облученного нейтронами

ков $\lg \tau = f(1/T)$ в разных работах связаны с усложнениями, которые возникают в случаях, когда имеет место эффект смешения полюса, и мы их здесь обсуждать не будем. При определении же энергии активации процесса механического разрушения в предположении о постоянстве предэкспоненциального множителя $\tau_0 = \text{const}$ для облученных образцов ПС, получается значение, близкое к 35 ккал/моль.

Таким образом, мы пришли к выводу, что в исследованном случае для ПС, облученного нейтронами и γ -лучами, как и для исходного ПС обнаруживается взаимосвязь между кинетикой начальной стадии термодеструкции и кинетикой механического разрушения. Тот факт, что энергия активации термодеструкции облученного полимера оказалась несколько ниже энергии разрыва основных связей исходного полимера и оставалась постоянной до полного обуглероживания образца, говорит о том, что образующиеся при облучении поперечные связи могут либо ослаблять основную цепь, либо сами служить источниками начального разрыва. С другой стороны, возможно предположение, что при механическом разрушении облученного полимера ответственными за разрыв являются те же самые слабые

связи, которые имелись в основной цепи макромолекул исходного ПС и облучение их не уничтожило.

Проведенные исследования показывают, что метод масс-спектрометрии целесообразно использовать для дальнейших исследований особенностей термодеструкции облученных ионизирующим излучением полимеров. Эти исследования могут дать ценную информацию об изменениях в строении полимеров, вызываемых облучением.

Авторы благодарят В. Р. Регель и О. Ф. Позднякова за помощь в работе и участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Методом масс-спектрометрии исследована кинетика начальной стадии термодеструкции полистирола, облученного γ -лучами и нейтронами, и сопоставлена с кинетикой термодеструкции необлученного полистирола.

2. Показано, что энергия активации начальной стадии термодеструкции облученного полистирола вплоть до испарения 20—30% образца, оказывается низкой (порядка 32—33 ккал/моль), что соответствует распаду слабых связей.

Физико-технический институт
им. С. У. Умарова АН ТаджССР
Таджикский государственный университет
им. Ленина
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
16 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
2. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, Физика твердого тела, 4, 2468, 1962.
3. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Высокомолек. соед., 8, 841, 1966.
4. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Физика твердого тела, 8, 2364, 1966.
5. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, Physical basis of yield and fracture, conference proceeding University Oxford, 1966, p. 194.
6. А. В. Амелин, Т. М. Муинов, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Механика полимеров, 1967, 80.
7. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., A11, 1926, 1969.
8. Т. М. Муинов. Диссертация, 1966.
9. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., 8, 834, 1966.
10. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
11. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, изд-во «Мир», 1967.
12. P. D. Zemany, Nature, 171, 391, 1953.
13. P. Bradt, V. H. Dibeler, F. L. Mohler, J. Res. Nat. Bur. Standarts, 50, 201, 1953.