

УДК 541.64:536.4:547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
ПРОЧНОСТИ И ПРОЦЕССА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ОБЛУЧЕННОГО  
 $\gamma$ -ЛУЧАМИ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И  $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА

*Т. М. Муинов, А. М. Мавлянов*

В [1—3] показано, что для выявления изменений, которые вносит в полимер ионизирующая радиация, помимо других методов, полезными оказываются исследования особенностей процесса термодеструкции (состава летучих продуктов и кинетики их выделения) облученных полимеров по сравнению с необлученными, а также особенности их механических свойств.

Подобные исследования полезны не только для накопления сведений о влиянии ионизирующих излучений на структуру и механические свойства полимеров, но и для дальнейшего развития кинетической концепции разрушения [4]. В качестве объекта настоящего исследования выбран сополимер стирола (70%) и  $\alpha$ -метилстирола (30%) (СМ), имеющий практическое применение как теплостойкий диэлектрик.

Методика испытаний не отличалась от описанной в работах [5—8]. Механические испытания состояли в определении долговечности облученных и необлученных полимеров при разных температурах (50, 17, —20°) на установке, обеспечивающей поддержание постоянного напряжения в течение опыта [9].

Термическую деструкцию исследовали с помощью масс-спектрометра МИ-1305, как это описано в работах [5, 6]. Образец полимера  $\approx 10 \text{ mg}$  помещали в стаканчик из нержавеющей стали вблизи от источника ионов и ступенчато нагревали. На каждой температурной ступени регистрировали спектр масс летучих продуктов деструкции. По изменению интенсивности пиков масс-спектра летучих продуктов в зависимости от температуры нагревания определяли изменение состава летучих продуктов, а также скорость выхода летучих продуктов.

**Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 приведены экспериментальные данные по зависимости логарифма долговечности  $\lg \tau$  от растягивающего напряжения  $\sigma$  для исходного и облученного  $\gamma$ -лучами сополимера СМ. На рис. 2 по данным рис. 1 построены зависимости  $\lg \tau$  от обратной температуры.

Видно, что облучение заметно изменяет прочность испытуемого полимера. Так, например, при 50° прочность (при  $\lg \tau = 0$ ) изменяется от 8,2  $\text{kG/mm}^2$  для исходного сополимера до 6,8 и 6,5  $\text{kG/mm}^2$  при облучении  $\gamma$ -лучами дозами  $10^6$  и  $10^7 \text{ r}$  соответственно. Из рис. 2 можно сделать вывод, что как для исходного, так и для облученного сополимера СМ наблюдается так называемый эффект смещения полюса [10—12], т. е. полюс вееров прямых  $\lg \tau = f(1/T)$  не сходится на оси ординат при  $1/T = 0$ , а смещен вправо от оси ординат. Видно, что по мере увеличения дозы облучения координата полюса постепенно увеличивается: для исходного полимера  $10^3/T_n = 1,4$ , а для облученного дозой  $10^7 \text{ r}$   $10^3/T_n = 2,0$ .

Данные, представленные на рис. 1 и 2, позволяют определить энергию активации процесса разрушения. При наличии эффекта смещения полюса

энергия активации процесса разрушения, как это указано в [11–13], может быть определена двумя методами:  $U_{01}$  — в предположении, что эффект смещения полюса объясняется зависимостью  $\tau_0 = \tau_0(\sigma)$  и  $U_{02}$  — в предположении, что этот эффект связан с зависимостью  $\gamma = \gamma(\sigma, T)$  при условии постоянства предэкспоненциального множителя  $\tau_0 = 10^{-13}$  сек. В последнем случае  $U_{02}$  определяют путем экстраполяции к  $\sigma = 0$  значений

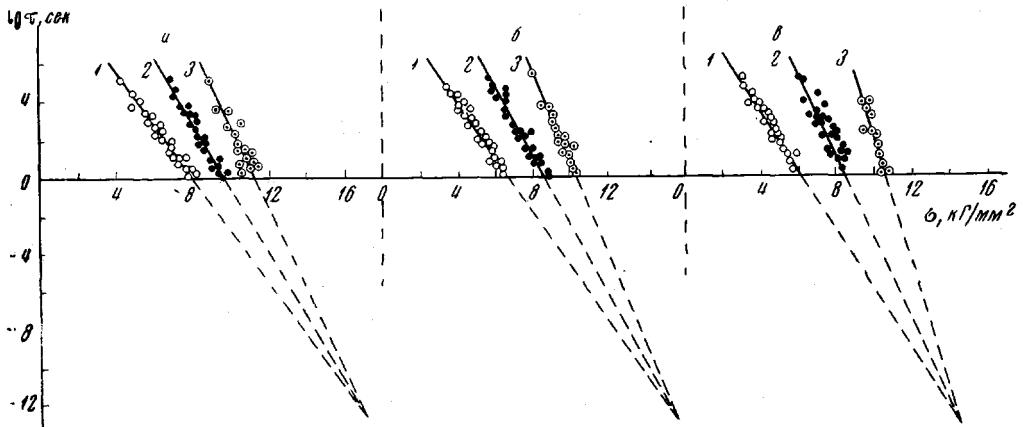


Рис. 1. Температурно-временная зависимость прочности сополимера СМ  $\sigma$  от  $\lg \tau$ :  
а — исходный; б, в — облученный  $\gamma$ -лучами, доза  $10^6$  и  $10^7$  р соответственно: 1 — 50; 2 — 20;  
3 —  $-20^\circ$

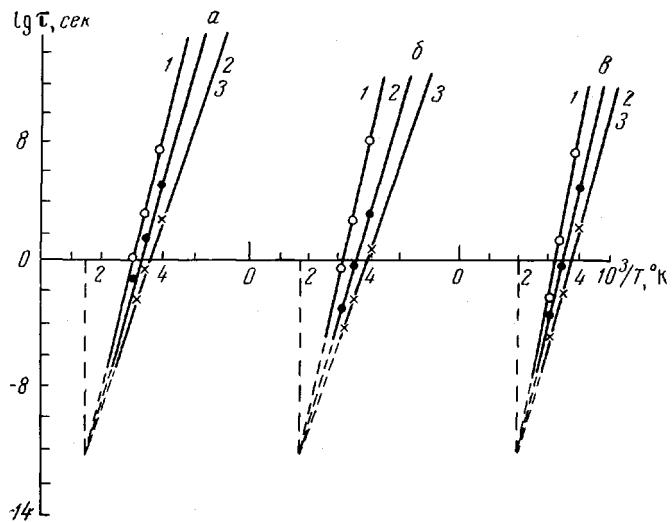


Рис. 2. Зависимость логарифма долговечности от обратной температуры сополимера СМ:  
а — исходный; б, в — облученный дозой  $10^6$  и  $10^7$  р соответственно

$U(\sigma)$ , рассчитываемых по формуле  $U(\sigma) = 4,6 T (\lg \tau + 13)$  ккал/моль. На рис. 3 приведена зависимость  $U(\sigma)$ , рассчитанная по этой формуле. Экстраполяция  $U(\sigma)$  на значение  $\sigma = 0$  дает величину  $U_{02}$ . Данные по энергиям активации процесса механического разрушения исследованных полимеров, рассчитанные обоими способами, приведены в таблице вместе с данными по энергии активации процесса термодеструкции тех же полимеров.

На рис. 4 приведена зависимость логарифма интенсивностей пиков  $\lg h_{104}$  и  $\lg h_{118}$  от обратной температуры для определения энергии активации процесса термодеструкции сополимера СМ в исходном и облученном состоянии. Пики  $h_{104}$  и  $h_{118}$  соответствуют ионизированным ионам мономерных молекул стирола и  $\alpha$ -метилстирола. Поэтому зависимости  $\lg h_{104} = f(1/T)$  и  $\lg h_{118} = f(1/T)$  характеризуют кинетику выхода этих мономеров при термодеструкции сополимера. Энергия активации процесса

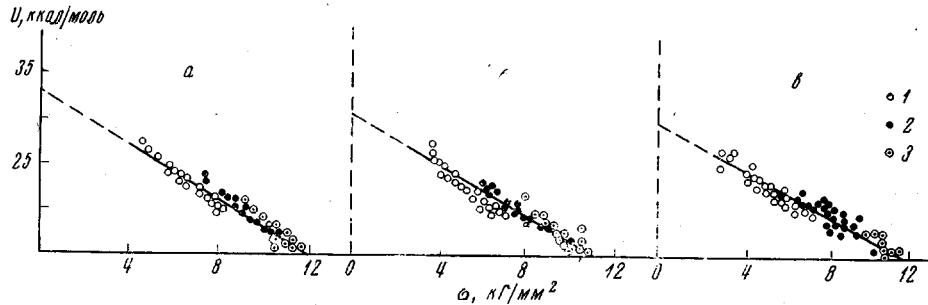


Рис. 3. Зависимость энергии активации  $U$  от напряжения  $\sigma$ :  
а — исходный; б, в — облученный дозой  $10^6$  и  $10^7$  р соответственно: 1 — 50; 2 — 17; 3 —  $-20^\circ$

термодеструкции  $E$ , определяемая по наклону прямых  $\lg h = f(1/T)$ , как показал опыт, в начальной стадии деструкции оказалась для исходного и облученного полимера сравнительно небольшой  $E_1 = 32 \pm 2$  ккал/моль. После испарения некоторой части образца энергия активации термодеструкции  $E_2$  повышается и становится равной примерно  $55 \pm 2$  ккал/моль. Такое изменение энергии активации по мере убывания образца в весе при

**Сравнение энергий активации механического разрушения  
и процесса термодеструкции сополимера стирола и  $\alpha$ -метилстирола**  
(Точность определения энергии активации допускает ошибку  
в пределах  $\pm 2$  ккал/моль)

Сополимер	$U_{01}$	$U_{02}$	$E_1$	$E_2$	$10^3/T_{II}$
	ккал/моль				
Исходный	66	33	35	55	1,4
Облученный $\gamma$ -лучами, доза $10^6$ р	74	31	35	55	1,7
То же, доза $10^7$ р	88	30	35	55	2,0

термодеструкции для СМ оказывается аналогичным обнаруживаемому и для чистого полистирола, а также для полиметилметакрилата. В [7, 8] такую двухстадийность термодеструкции связывали с наличием в этих полимерах слабых связей. В нашем случае также естественно предположить, что первая стадия термодеструкции, протекающая с низкой энергией активации  $E_1$ , соответствует распаду слабых связей.

Интересно отметить, что в облученных полимерах доля образца, распадающаяся с низкой энергией активации, оказывается несколько больше, чем в исходном полимере. Это может означать, что облучение увеличивает относительное количество слабых связей в полимерах. Выяснение этого эффекта заслуживает специального изучения, поэтому здесь мы ограничимся лишь качественной констатацией этого факта.

Энергии активации процесса термодеструкции сополимера на обеих стадиях процесса ( $E_1$  и  $E_2$ ), определенные по скорости выхода стирола (по

интенсивности пика  $h_{104}$ ) и  $\alpha$ -метилстирола (по высоте пика  $h_{118}$ ), оказываются одинаковыми.

Результаты измерений энергии активации для исходного и облученного сополимера приведены в той же таблице, что и энергия активации процесса механического разрушения. Здесь же приведены данные по влиянию облучения на эффект смещения полюса (на координату  $10^3 / T_n$ ).

Сравнение энергий активации процессов механического разрушения и термической деструкции, приведенных в таблице, показывает, что во

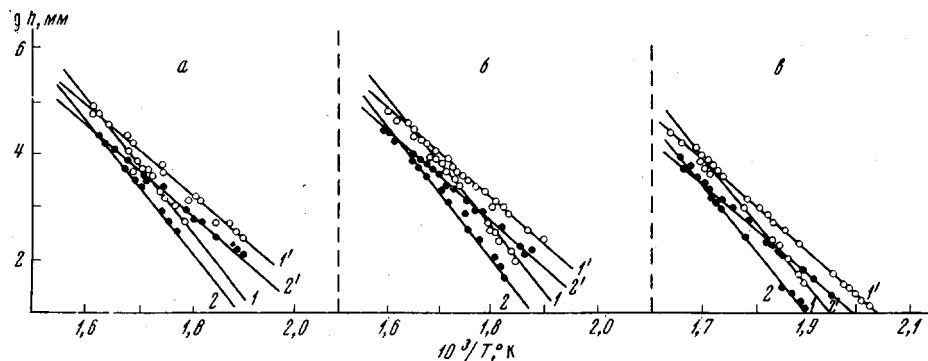


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости выделения мономеров стирола и  $\alpha$ -метилстирола от обратной температуры на разных стадиях термодеструкции:  
а — исходный; б, в — облученный дозой  $10^6$  и  $10^7$  р соответственно. 1, 1' —  $\lg h_{104}$ ; 2, 2' —  $\lg h_{118}$ ;  
1'', 2'' — первая; 1, 2 — вторая стадии деструкции

всех случаях как для исходного, так и для облученного сополимера наблюдается хорошая корреляция между величинами  $E_1$  и  $U_{02}$ . Это означает, что для сополимера процесс механического разрушения, как и для полистирола и полиметилметакрилата [7, 8], определяется разрывами слабых связей. Небольшое изменение энергии активации механического разрушения  $U_{02}$  для облученных полимеров по сравнению с необлученными (от 30 до 33 ккал/моль) как будто не оказывается на величине энергии активации процесса термодеструкции  $E_1$ . Впрочем, точность определения величин  $E_1$  и  $U_{02}$  не позволяет судить об этом с уверенностью, и этот факт должен быть еще раз проверен последующими опытами. Дополнительных подтверждений требует и обнаруженная корреляция между дозой облучения, эффектом смещения полюса (координатой  $10^3 / T_n$ ) и долей образца, распадающейся в начальной стадии термодеструкции с низкой энергией активации  $E_1$ . Из полученных в настоящей работе данных следует, что по мере увеличения дозы облучения увеличивается доля образца, распадающаяся при деструкции с энергией активации  $E_1$ , и одновременно увеличивается координата  $10^3 / T_n$ .

В дальнейших опытах необходимо будет проверить справедливость этих выводов и выяснить, относятся ли они только к сополимерам или справедливы и для гомополимеров.

Авторы благодарят В. Р. Регеля за интерес к работе и участие в обсуждении результатов.

#### Выводы

1. Исследована температурно-временная зависимость прочности сополимера стирола и  $\alpha$ -метилстирола до и после облучения  $\gamma$ -лучами дозой  $10^6$  и  $10^7$  р. Обнаружено, что для сополимера существует эффект смещения полюса; после облучения координата полюса  $10^3 / T_n$  увеличивается тем больше, чем большее доза облучения.

2. Обнаружено, что для исходного и облученного сополимера стирола и  $\alpha$ -метилстирола имеется две стадии процесса термодеструкции (первой

стадии соответствует значение энергии активации  $E_1 = 35$ , а второй  $E_2 = 55 \text{ ккал/моль}$ .

3. Сопоставлены значения энергий активации процесса механического разрушения  $U_{01}$  и  $U_{02}$ , определенных двумя методами, с энергией активации термодеструкции  $E_1$  и  $E_2$ . Сравнение показало, что значение  $U_{02}$  коррелируют с  $E_1$ , а между величинами  $U_{01}$ ,  $E_1$  и  $E_2$  корреляции не наблюдается.

Таджикский государственный университет  
им. В. И. Ленина  
Физико-технический институт  
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию  
23 III 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Муинов, Б. Н. Нарзуллаев, А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, Высокомолек. соед., Б10, 771, 1969.
2. Т. М. Муинов, А. М. Мавлянов, Р. М. Марупов, Высокомолек. соед., А12, 1724, 1970.
3. Б. Н. Нарзуллаев, С. Н. Каримов, Докл. ТаджССР, 7, 145, 1964.
4. С. Н. Журков, Неорганич. материалы, 3, 46, 1968.
5. Г. С. Ануфриев, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., 8, 834, 1966.
6. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 4, 152.
7. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Механика полимеров, 1967, 467.
8. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., А11, 1226, 1969.
9. А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Заводск. лаб., 29, 934, 1963.
10. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964.
11. М. П. Вершинина, К. В. Конт, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., А9, 1608, 1967.
12. В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Механика полимеров, 1969, 250.
13. С. Н. Журков, Физика твердого тела, 4, 3352, 1962.

#### INVESTIGATION OF THE TIME-TEMPERATURE DEPENDENCE OF STRENGTH AND THERMAL DEGRADATION OF $\gamma$ -IRRADIATED COPOLYMER OF STYRENE AND $\alpha$ -METHYLSTYRENE

*T. M. Mutnov, A. M. Mavlyanov*

#### Summary

The time-temperature dependence of strength and thermal degradation of  $\gamma$ -irradiated (doses  $10^6$  and  $10^7$  roentgen) SM copolymer has been studied by mass-spectrometry. Both initial and irradiated copolymers exhibit «the pole shift effect», with rising radiation dose the pole coordinate  $10^3 / T_n$  increasing gradually. Irradiation diminishes the strength of SM copolymer. Thermal degradation both of irradiated and initial copolymer involves two stages of decomposition. At the first stage decomposition occurs with a lower activation energy  $E_1 = 35 \pm 2 \text{ Kcal/mole}$  than at the second  $E_2 = 55 \pm 2 \text{ Kcal/mole}$ . Comparison of the activation energies of the mechanical destruction and thermal degradation processes shows that in all cases, both for initial and irradiated SM copolymers, there is good correlation between  $E_1$  and  $U_{02}$ . After irradiation the proportion of weak bonds increases somewhat and this leads to poorer strength properties of the polymer.