

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 7

УДК 541(64+127):536.4

КИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ В МЕХАНИЧЕСКИ  
НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

*В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак,  
Л. П. Зайцева*

Методом ИК-спектроскопии изучены продукты деструкции в одноосно нагруженных ориентированных образцах полиэтилена низкого давления и изотактического полипропилена. Получены зависимости концентрации продуктов деструкции от приложенного механического напряжения и температуры опыта во времени. Показано, что концентрационные кривые могут быть с достаточной степенью точности описаны уравнением реакции первого порядка, константа которой является функцией температуры и напряжения и подчиняется уравнению Аррениуса для реакций в механическом поле. Обнаружено аномально большое влияние механического поля на константу скорости и эффективную энергию активации деструкции, что связано с неоднородностью распределения механических нагрузок в системе.

В работах [1–3] было замечено, что под действием механических нагрузок в полимерах происходит разрыв химических связей и образование свободных радикалов. Последние химически активны: они вступают в цепь последующих реакций с атмосферным кислородом и соседними молекулами, образуя стабильные химические группировки. В результате этого процесса изменяется химическая природа полимера.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей механодеструкции полимеров.

Методика ИК-спектроскопии с успехом применяется для изучения термо- и фотодеструкции полимеров [4–6]. Установлено, что под действием тепла и света, а также проникающей радиации происходит изменение химической структуры полимера, которое регистрируется по характеристическим полосам поглощения, связанным с колебаниями атомов в новых химических группировках. В [7] этот метод применен для изучения механической деструкции полимеров. Обнаружено, что в полиэтилене (ПЭ) при действии механической нагрузки интенсивность полос поглощения с частотами 1710, 1735 и 1742  $\text{см}^{-1}$  возрастает из-за появления новых кислотных, альдегидных, эфирных группировок соответственно. В работах [8, 9] при тех же условиях обнаружено изменение интенсивности полос поглощения, указывающее на появление виниленовых, винильных и метильных групп.

В данной работе метод ИК-спектроскопии используется для изучения кинетики накопления продуктов деструкции полимеров в механическом поле напряжений во времени при различных температурах.

В качестве объектов исследования использовали ПЭ низкого давления ( $M=80\,000$ ) и изотактический полипропилен (ПП), приготовленные в виде пленок. ИК-спектры снимали на спектрофотометре DS-403G.

Опыты проводили следующим образом: при заданной температуре образец выдерживали под нагрузкой определенное время, затем нагрузку снимали и производили запись спектра. После этого такую процедуру повторяли несколько раз, вплоть до разрыва образца.

Из рис. 1 видно, что под действием напряжения  $\sigma$  увеличивается интенсивность полос поглощения при 890, 910, 965, 1710, 1735 и 1745  $\text{cm}^{-1}$ . Первые три полосы характеризуют внеплоскостные колебания связей C—C в группе с двойными связями C=C, а последние относятся к колебаниям групп C=O. Образующиеся группировки и соответствующие им полосы поглощения для ПЭ и ПП представлены в табл. 1.

В работе [10] показано, что при разрыве связи C—C образуются ненасыщенные группировки типа C=O или C=C. Поэтому концен-

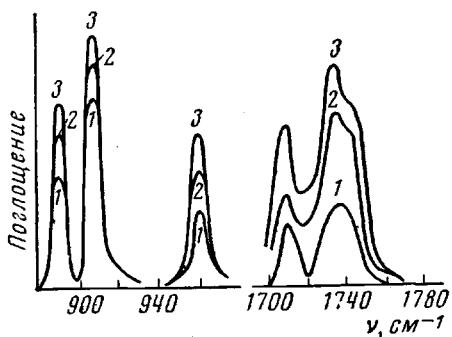


Рис. 1

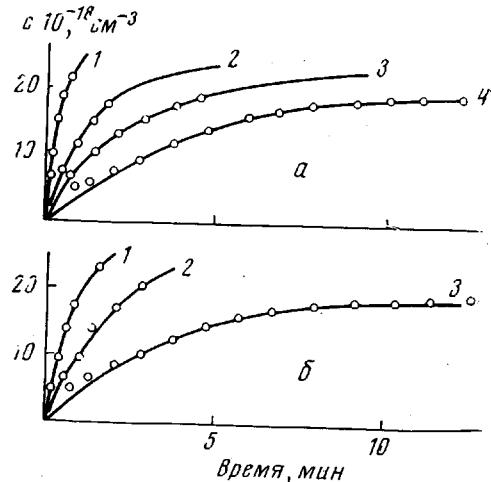


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектр поглощения ПЭ до приложения нагрузки (1) и после выдерживания под напряжением  $\sigma = 33 \text{ кГ/мм}^2$  в течение 10 (2) и 100 сек. (3)

Рис. 2. Зависимость концентрации с альдегидных групп от времени при 293° К (а) и при  $\sigma = 28 \text{ кГ/мм}^2$  (б):

$a — \sigma, \text{ кГ/мм}^2: 1 — 36; 2 — 35; 3 — 33; 4 — 28; b — T, \text{ }^\circ\text{К}: 1 — 340; 2 — 320; 3 — 293$

трацию разрывов с оценивали по концентрации образующихся стабильных химических групп.

Отметим, что после снятия нагрузки интенсивность полос сохраняется. Поэтому кривая накопления, полученная вышеуказанным способом, отражает кинетику накопления новых химических группировок только во время действия напряжения.

Из рис. 2 видно, что в первые моменты времени концентрация разрывов быстро увеличивается, а затем скорость нарастания разрывов замедляется. Такая закономерность качественно сохраняется при всех исследованных температурах и напряжениях. При повышении нагрузки, приложенной к образцу, скорость нарастания указанных групп увеличивается.

Формально для скорости реакции получения какого-либо продукта можно написать соотношение

$$w = \frac{d[c]}{dt} = k[c^* - c]^n, \quad (1)$$

где  $c^*$  — концентрация в момент времени  $t = \infty$ ;  $c$  — текущая концентрация образовавшихся продуктов;  $k$  — константа скорости реакции;  $n$  — порядок реакции. Или в логарифмической форме то же соотношение запишется в виде

$$\lg w = \lg k + n \lg [c^* - c], \quad (2)$$

$w$  определяется графическим дифференцированием зависимости концентрации от времени. Из рис. 3 видно, что для двух явно затухающих кинетических кривых (альдегидные группировки) тангенс угла наклона касательной в пределах разброса равен единице, что указывает на вероятность первого порядка реакции. Будем считать, что кинетические кривые

без явно выраженного насыщения также описываются уравнением первого порядка реакции, т. е. концентрация образующихся продуктов  $c(t)$  описывается следующим уравнением:

$$c(t) = c^* [1 - e^{-kt}] \quad (3)$$

Для определения параметров  $c^*$  и  $k$ , описывающих реакцию первого порядка, можно применить метод наименьших квадратов.

Для каждого значения времени  $t_i$  составим выражение

$$\sum_i |c^T(t_i) - c(t_i)|^2 \equiv \sum_i \delta_i^2, \quad (4)$$

где  $c^T(t_i)$  — расчетное значение концентрации, определенное из уравнения (3) при произвольно заданных значениях параметров  $c^*$  и  $k$ ;  $c(t_i)$  — экспериментальное значение концентрации в тот же момент времени. Далее меняли значения параметров  $c^*$  и  $k$  так, чтобы сумма  $\sum \delta_i^2$  была минимальной. Задачу решали численным методом на ЭВМ. По найденным

Таблица 1

Химические группировки, образующиеся в полимерах под нагрузкой

Химическая группа	Частота, см <sup>-1</sup>		Химическая группа	Частота, см <sup>-1</sup>	
	пэ	пп		пэ	пп
$R_1-C-R_1$ $\quad \diagdown$ $\quad CH_2$	890	890	$G=C$ $\quad \diagup$ $\quad O$	1642	1645
$RHC=CH_2$	940	910	$R-C$ $\quad \diagup$ $\quad OH$ $\quad \diagdown$ $\quad O$	1710	1710
$R_1$ $\diagdown$ $C=C$ $\diagup$ $H$	965	—	$R-C$ $\quad \diagup$ $\quad H$ $\quad \diagdown$ $\quad O$	1735	1735
$R-CH_3$	1369	—	$R_1-C$ $\quad \diagup$ $\quad OR_2$	1742	1742

оптимальным значениям параметров строили теоретические кривые. На рис. 3 оптимальные кривые показаны сплошными линиями. Экспериментальные точки хорошо укладываются на эти теоретические кривые как для явно затухающих, так и для неявно затухающих кинетических кривых, т. е. все исследуемые кинетические кривые можно описать уравнением реакции первого порядка. Из табл. 2 видно, что при изменении  $\sigma$  от 13,5 до 55 кГ/мм<sup>2</sup> и температуры от 223 до 320° К константа скорости реакций изменяется на пять порядков, а  $c^*$  изменяется лишь в пределах одного порядка. Причем значения эффективной концентрации связей  $c^*$ , участвующих в реакции, лежат в пределах  $10 < c^* < 88$ , т. е.  $c^*$  составляет долю процента от общего числа связей C—C, способных разорваться. Как оказалось, логарифм константы скорости линейно увеличивается с ростом приложенного напряжения (рис. 4, а).

Для каждой фиксированной нагрузки напишем аррениусовское соотношение для константы скорости реакции

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E(\sigma)}{RT}\right) \quad (5)$$

Зафиксируем напряжение и отложим значения  $\lg k$  от обратной температуры. Из рис. 4, б видно, что, во-первых, зависимости  $\lg k$  от обратной температуры для каждого напряжения прямолинейны и, следовательно, можно определить эффективную энергию активации разрывов цепей  $E$ .

Во-вторых, чем больше внешнее напряжение  $\sigma$ , тем меньше тангенс угла наклона в аррениусовских координатах и тем меньше  $E$ . При экстраполяции на нулевое значение  $1/T$  прямая  $\lg k$  от  $1/T$  пересекает ось ординат в области  $\lg k_0 = 12 \pm 2$ . Аналогичные зависимости для ПП дают значения  $\lg k_0 = 13 \pm 2$ . Из рис. 5 видно, что зависимость  $E$  от  $\sigma$  линейна. При экстраполяции на нулевое напряжение получим значения начальной энергии активации  $E_0 = 27 \pm 5$  ккал/моль для ПЭ и  $31 \pm 5$  ккал/моль — для ПП.

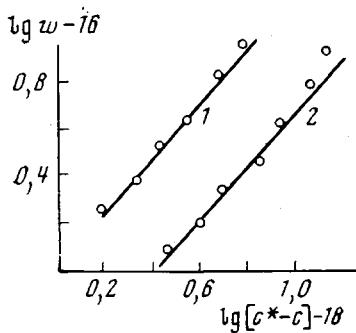


Рис. 3

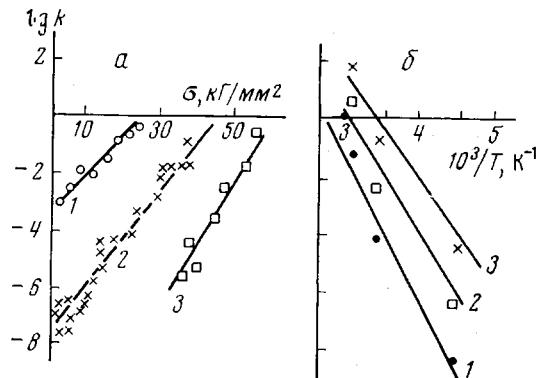


Рис. 4

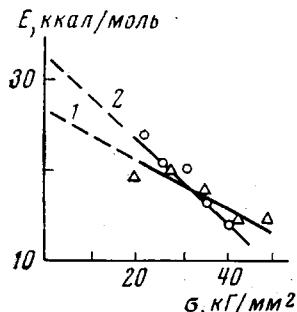


Рис. 5

Рис. 3. Определение порядка реакции в ПЭ при 293° К и  $\sigma = 37$  (1) и 35 кГ/мм² (2)

Рис. 4. Зависимость константы скорости накопления разрывов цепей в ПЭ от  $\sigma$  (а) и температуры (б):

а —  $T$ , °К: 1 — 320; 2 — 293; 3 — 223; б —  $\sigma$ , кГ/мм²: 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40

Рис. 5. Зависимость эффективной энергии активации разрыва макромолекул от  $\sigma$  для ПЭ (1) и ПП (2)

Зависимость энергии активации разрывов цепей от напряжения, как видно из рис. 5, подчиняется соотношению

$$E = E_0 - \alpha\sigma, \quad (6)$$

где  $\alpha$  — активационный объем реакции.

С учетом последнего равенства (6) соотношение (5) можно представить в виде

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_0 - \alpha\sigma}{RT}\right) \quad (7)$$

Это уравнение имеет вид кинетического уравнения Аррениуса; отличие заключается в том, что энергия активации линейно падает с ростом внешнего напряжения.

Следовательно, мы имеем дело с термодеструкцией, энергия активации которой сильно зависит от внешнего напряжения. Интересно отметить, что значения энергии активации термодеструкции, согласно работе [11], равны 25 ккал/моль для ПЭ и 29 ккал/моль для ПП, т. е. практически совпадают с экстраполяционными значениями на нулевое напряжение эффективной энергии активации разрывов полимерных цепочек.

До сих пор было принято считать, что напряжение не может изменить энергию активации термодеструкции на большую величину. Действитель-

но, прочность химической связи на порядок больше используемых в данной работе напряжений. Полученный результат объясняется тем, что внешнее напряжение по отдельным химическим связям распределяется неравномерно. Действительно, в работе [12] была определена функция распределения внешней нагрузки по химическим связям и показано, что она обладает значительной неоднородностью. Экспериментально было обнаружено существование связей, нагрузка на которых значительно пре-

Таблица 2

Зависимость  $k$  и  $c^*$  от напряжения и температуры в ПЭ

$\sigma, \text{ кГ/мм}^2$	$k (\text{сек}^{-1})$ при $T, ^\circ\text{C}$			$c^* \cdot 10^{-18} (\text{см}^{-3})$ при $T, ^\circ\text{C}$		
	223	293	320	223	293	320
13,5	—	—	0,03	—	—	26
16	—	—	0,01	—	—	18
18,5	—	—	0,05	—	—	18
20	—	$0,13 \cdot 10^{-3}$	0,2	—	40	36
22	—	$0,96 \cdot 10^{-4}$	0,5	—	24	19
25	—	$0,33 \cdot 10^{-3}$	0,32	—	25	28
27	—	$0,2 \cdot 10^{-3}$	—	—	52	—
30	—	$0,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	88	—
32	—	$0,9 \cdot 10^{-3}$	—	—	86	—
37	$0,1 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	—	10	79	—
42	$0,2 \cdot 10^{-4}$	—	—	15	—	—
43	$0,5 \cdot 10^{-3}$	—	—	20	—	—
47	$0,3 \cdot 10^{-2}$	—	—	22	—	—
52	$0,8 \cdot 10^{-2}$	—	—	31	—	—
55	$0,8 \cdot 10^{-1}$	—	—	32	—	—

вышает внешнюю и близка к теоретической прочности связи. Энергия диссоциации таких связей понижена до величины, при которой возможен их распад при комнатной температуре. Существование максимально напряженных связей объясняет аномально большое значение активационного объема реакции.

Таким образом, новые химические группировки появляются в результате термодеструкции напряженных полимерных молекул. Роль механического напряжения заключается в том, что оно активирует этот процесс.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
1 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Каэбеков, Е. М. Соминский, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физики, 29, 358, 1959.
2. С. Н. Журков, Е. Е. Томашевский, Physical Basis of Yield and Fracture, Conference Proceeding, 1966, p. 200.
3. H. H. Kaush-Blecken von Achtmeling, J. Macromolec. Sci., C4(2), 243, 1970.
4. J. P. Luongo, J. Polymer Sci., 42, 139, 1960.
5. D. L. Wood, J. P. Luongo, Mod. Plast., 38, 66, 1961.
6. R. M. Black, B. J. Lyons, Proc. Roy. Soc., 253, 322, 1959.
7. С. Н. Журков, И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Докл. АН СССР, 157, 1434, 1964.
8. В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Plaste und Kautschuk, 19, 86, 1972.
9. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, Л. Ф. Шалаева, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, 387.
10. С. Н. Журков, В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 13, 2289, 1971.
11. В. Р. Редель, А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, Т. П. Санфирова, International Symposium on Macromolecules, Helsinki, 1972, v. 5, p. 163.
12. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.