

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ
НА ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ
ПОЛИКАРБОНАТА**

O. A. Леднева, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин

Исследовано изменение долговечности поликарбоната (ПК) в условиях инициирования свободных радикалов (СР). Обнаружено, что инициирование СР в нагруженном ПК приводит к значительному снижению долговечности; установлено, что наблюдаемое снижение долговечности отражает закономерности протекающих радикальных реакций.

Зарождение свободных радикалов (СР) в твердом поликарбонате (ПК) термораспадом перекиси бензоила (ПБ) и фотолизом FeCl_3 , приводит к деструкции полимера [1–3]. Можно ожидать, что протекающие под действием СР радикальные реакции разрыва макромолекул приведут к изменению прочностных свойств полимера.

Представляло интерес выяснить влияние условий проведения процесса радикально-инициированной деструкции на изменение прочностных свойств ПК. В данной работе исследовано влияние способа инициирования, структуры полимера, среды, скорости инициирования на изотермы долговечности радикально-инициированного разрушения ПК.

В работе использовали ПК «дифлон» с $M=30\,000$. СР в полимере «зарождали» термо- и фотодиссоциацией специально введенных добавок ПБ и FeCl_3 . Пленки толщиной 25–30 μm , содержащие ПБ 5–20 вес.% и FeCl_3 0,34 вес.% по Fe^{3+} , готовили из совместного раствора добавки и полимера в метиленхлориде испарением растворителя на стеклянной подложке. Частично закристаллизованные образцы, содержащие FeCl_3 , готовили по методике [4] из раствора в метиленхлориде, содержащего не более 0,5% полимера. Пленки сушили в вакууме в течение суток. Для уменьшения вынужденной высокозластической деформации при измерении долговечности незакристаллизованные образцы ПК подвергали холодной вытяжке в 1,5 раза. Испытания на долговечность проводили по стандартной методике [5, 6] в условиях действия постоянного напряжения и одновременного инициирования СР. ПБ в нагруженных образцах разлагали на воздухе в термостате при $20\text{--}100^\circ$ с точностью $\pm 2^\circ$.

Хлорное железо в нагруженных образцах фотолизовали фильтрованным светом лампы ДРШ-500 с $\lambda > 290 \text{ nm}$, который преимущественно поглощался только добавкой FeCl_3 . Для поддержания заданной температуры при УФ-облучении нагруженные образцы обдували струей воздуха или CO_2 с температурой 6–50°. Точность поддержания температуры составляла $\pm 2^\circ$.

Измерение молекулярного веса M при фотолизе FeCl_3 в ненапряженном состоянии проводили по характеристической вязкости. Число разрывов макромолекул рассчитывали по формуле

$$c = 1,91 \left(\frac{1}{M_{v_f}} - \frac{1}{M_{v_0}} \right) \cdot 10^3 \text{ моль/кг}$$

так же, как в работе [3].

Изотермы разрушения ПК с добавками инициаторов, представляющие собой зависимость τ от σ приведены на рис. 1. В отсутствие распада инициатора изотермы разрушения можно описать уравнением Журкова со

смещенным полюсом

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U_0 - \gamma \sigma}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right) \right), \quad (1)$$

где U_0 — экстраполированная при $\sigma=0$ энергия активации механического разрушения образца, T_n — температура полюса.

Инициирование СР в нагруженных образцах приводит к изменению вида изотермы долговечности таким образом, что наряду с участком I, удовлетворяющим параметрам уравнения (1), появляется участок II, рез-

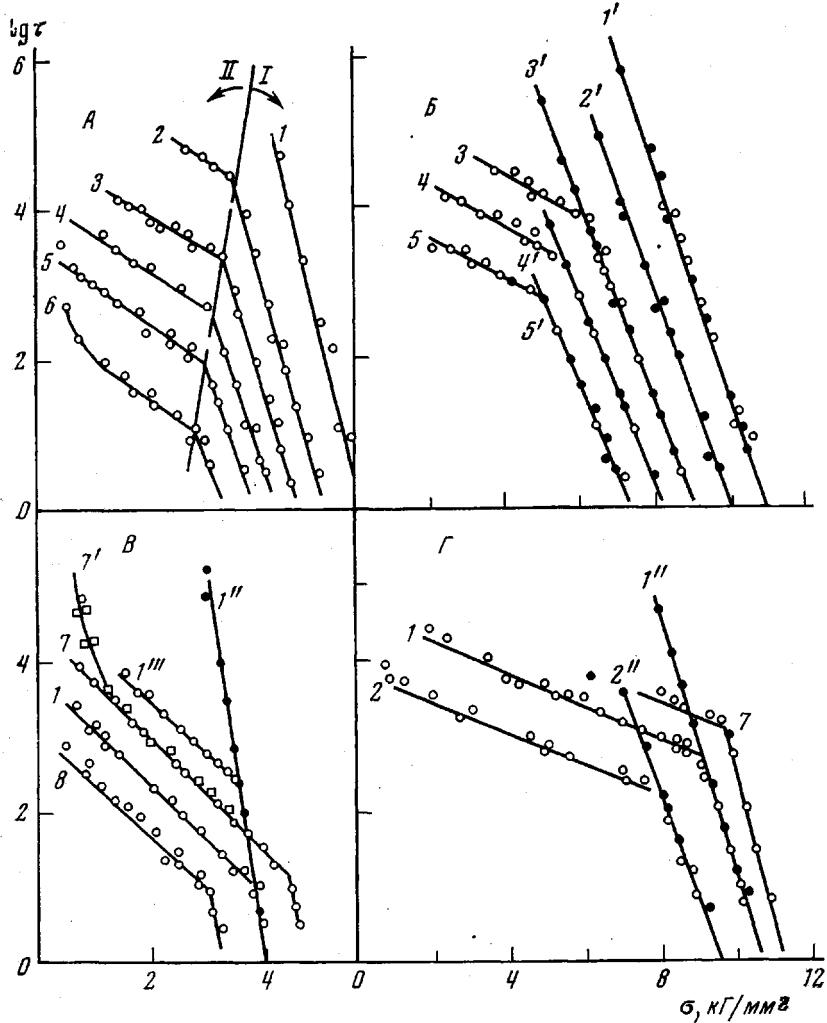


Рис. 1. Изотермы долговечности образцов А–Г и ПК без добавок ($1'-5'$) при 20 ($1-1''$); 50 ($2-2''$); 70 ($3, 3'$); 80 ($4, 4'$); 90 ($5, 5'$); 100 (6); 6 ($7, 7'$) и 55° (8)

B, Г: $1 \cdot 10^{-17} = 2$ ($1, 2, 7, 7', 8$); 0 ($1'', 2''$) и $0,32 \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ ($1'''$); $7'$ измерена в атмосфере CO_2

ко отклоняющийся от изотерм, описываемых уравнением (1). Аналогичные закономерности характерны для разрушения нагруженных полимеров под действием УФ-света и ионизирующих излучений [6–9]. Изотермы долговечности в этом случае также имеют излом, разделяющий их на два прямолинейных участка. По аналогии с представлениями, развиваемыми в работах [6–9], можно предположить, что в условиях радикально-инициированного разрушения скорость процесса разрушения образца под

нагрузкой определяется скоростями двух процессов разрыва макромолекул: $v_{\text{сум}} = v_t + v_p$, где v_t — скорость термофлуктуационного разрыва и v_p — скорость деструкции под действием СР. В таком случае участок I, по-видимому, отражает тот факт, что зарождение СР не влияет на характер термофлуктуационного процесса разрушения ПК, т. е. $v_p \ll v_t$, и этот участок совпадает со значением долговечности для ПК в отсутствие инициирования СР. На участке II v_t падает с уменьшением σ значительно быстрее, чем v_p , и долговечность в основном определяется v_p .

Прямолинейные участки II для изотерм радикально-инициированного разрушения на рис. 1 можно описать эмпирическим уравнением

$$\tau = A_{II} \exp(-\alpha_{II}\sigma), \quad (2)$$

где A_{II} — величина τ , экстраполированная на $\sigma=0$, α_{II} — величина наклона прямой в координатах $\ln \tau - \sigma$.

Из рис. 1 видно, что величина наклона участка II α_{II} для изотермы радикально-инициированного разрушения не зависит от скорости иниции-

Зависимость наклонов изотерм радикально-инициированного разрушения изученных образцов ПК

Образец	Инициатор	Концентрация инициатора, вес. %	$T, ^\circ\text{C}$	α		α_I/α_{II}
				α_I $\text{мм}^2/\text{кГ}$	α_{II} $\text{мм}^2/\text{кГ}$	
A	ПБ	20	70	6,0	1,15	5,2
Б	ПБ	5	70	3,0	0,57	5,2
В *	Fe^{3+}	0,34	20	11,5	1,50	7,6
Г	Fe^{3+}	0,34	20	4,2	0,56	7,5

* Частично закристаллизован.

рования, температуры и природы инициатора в той области концентраций инициатора, где его пластифицирующий эффект незначителен.

Величина α_{II} чувствительна только к физической структуре образца (кристаллизация, пластификация, ориентация) (таблица). Изменение физической структуры образца приводит также к изменению величины α_I изотермы долговечности в отсутствие инициирования СР. Соотношение наклонов α_I/α_{II} при этом остается величиной постоянной (таблица).

Аналогичное влияние физической структуры образцов с соблюдением пропорциональности между величинами наклонов α_I и α_{II} было получено при прямом фотолизе нагруженных полимеров [8].

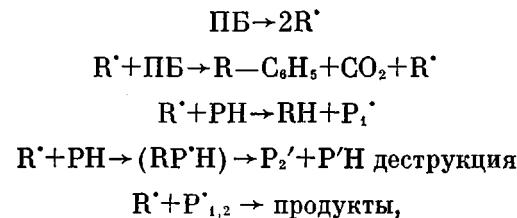
Обнаруженное сходство закономерностей радикально-инициированного разрушения напряженного ПК с закономерностями разрушения нагруженных полимеров при прямом действии УФ-света [6–8] и жесткой радиации [9] может свидетельствовать о сходстве наиболее общих черт процесса разрушения, который в любом случае можно представить в виде суммы двух процессов.

При обсуждении механизма воздействия УФ-света и жесткой радиации на нагруженные полимеры полагают, что дополнительно к термофлуктуационным разрывам связей протекают разрывы за счет высокотемпературных вспышек [10] или за счет диссоциационного присоединения электронов к напряженным связям [11, 12].

Подтверждением этих представлений обычно считают экспериментальный факт о незначительности величины активации E_a фото- или радиа-

ционного разрушения, определяемой из аррениусовой зависимости величины $1/A_{II}$, которая пропорциональна средней скорости разрывов макромолекул. Величина E_a для исследованных полимеров (ПК, полистирол, ПВХ, триацетат, натуральный шелк, капрон) составляет 2–3 ккал/моль.

Аналогичным образом рассчитанная величина E_a для инициированного разрушения нагруженного ПК, по данным рис. 1, составила 37 ± 3 ккал/моль для системы с ПБ и 9 ± 2 ккал/моль для системы с FeCl_3 . Отсутствие какой бы то ни было радиации при инициированном разрушении ПК под действием ПБ и высокая величина E_a для инициированного разрушения при фотолизе FeCl_3 дает возможность считать, что разрушение ПК в данных условиях протекает без участия электронов и высокотемпературных вспышек. Естественно предположить, что процесс разрушения ПК в условиях инициирования СР связан с разрывом макромолекул по свободно-радикальному механизму. Изучение механизма деструкции ПК в ненапряженном состоянии под действием ПБ показало, что разрыв макромолекул протекает с промежуточным формированием радикалов присоединения $\text{R}'\text{H}$ по схеме [1, 3]



где PH – макромолекула, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}'$.

Эффективная энергия активации разрыва макромолекул E_{eff} , определенная по данным вискозиметрических измерений, составила 37 ± 3 ккал/моль. В системе ненапряженного ПК с FeCl_3 деструкция также протекает по радикальному механизму [2]. E_{eff} для ненапряженного ПК при фотолизе добавки FeCl_3 , рассчитанная по начальным участкам кривых накопления разрывов (рис. 2), составила 8 ± 2 ккал/моль. Полученные E_{eff} деструкции в ненапряженном состоянии совпадают с E_a , рассчитанной по изотермам долговечности.

Из данных рис. 1, В и 2, видно, что замена инертной атмосферы (CO_2 или вакуум) на воздушную одинаково сказывается на прочностных и вискозиметрических измерениях. При малых временах фотолиза добавки FeCl_3 присутствие воздуха не отражается на кинетике накопления разрывов макромолекул и величине τ_{II} . В области малых напряжений величина τ_{II} на воздухе меньше, чем в атмосфере CO_2 . Это связано с тем, что длительное освещение образцов на воздухе приводит к увеличению числа разрывов макромолекул относительно опытов, проведенных в отсутствие кислорода (рис. 2), когда разрывы молекул прекращаются после расходования всего FeCl_3 . Образование дополнительных разрывов макромолекул

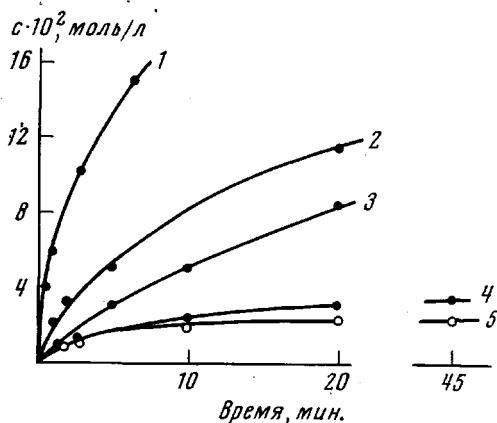


Рис. 2. Накопление числа разрывов макромолекул ПК в ненапряженном состоянии в ходе освещения с $I=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}\text{сек}^{-1}$ на воздухе (1–4) и в вакууме (5) при 60 (1), 20 (2, 4, 5) и 2° (3); $[\text{Fe}^{3+}] = 0,34$ (1–3) и 0,25 вес. % (4, 5)

на воздухе обусловлено участием кислородсодержащих форм Fe^{3+} в инициировании СР [13]. Наблюданное отличие в величинах E_{af} деструкции макромолекул ПК в системе с FeCl_3 и с ПБ легко связать с различием в наборе элементарных стадий процесса радикальных превращений в обеих системах. В частности, для FeCl_3 энергия активации инициирования радикалов E_0 , по-видимому, близка к нулю, поскольку эта реакция фотохимическая, в то время как для ПБ $E_0=30 \text{ ккал/моль}$.

Совпадение энергетических параметров радикально-инициированного разрушения механически напряженных и ненапряженных образцов ПК, а также независимость коэффициента α (уравнение 2) от температуры, по-видимому, отражает тот факт, что активирующее влияние механического напряжения в данном случае проявляется не по уравнению Журкова, согласно которому $\alpha=\gamma/RT$ и $E_a=E_a^0-\gamma\sigma$. Наблюданное ускорение разрушения образцов ПК с ростом σ (уравнение 2, условие $|\alpha|>0$) с одновременной деструкцией может быть связано с физическими процессами, сопутствующими химическим реакциям.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Михеев, О. А. Леднева, Л. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A13, 931, 1971.
2. Д. Я. Топтыгин, Г. Б. Парийский, Е. Я. Давыдов, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Высокомолек. соед., A14, 1531, 1972.
3. О. А. Леднева, Д. Я. Топтыгин, Ю. А. Михеев, Высокомолек. соед., A15, 2355, 1973.
4. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967.
5. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 411, 1961.
6. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Химич. волокна, 1965, № 6, 50.
7. В. Р. Регель, Т. Б. Бобоев, Механика полимеров, 1969, № 3, 442.
8. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Механика полимеров, 1969, № 4, 636.
9. А. А. Великовский, Л. Н. Тынный, В. С. Карасев, Физико-химич. механика материалов, 5, 374, 1959.
10. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 1729, 1968.
11. С. Э. Вайсберг, В. П. Сичкарь, В. Ф. Степанов, Высокомолек. соед., A11, 2577, 1969.
12. С. Э. Вайсберг, В. Ф. Степанов, В. П. Сичкарь, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A14, 899, 1972.
13. Л. Н. Гусева, Ю. А. Михеев, Л. С. Рогова, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., B16, 11, 1974.