

УДК 541(64+127):539.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ  
ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИЙ, ИНИЦИИРОВАННЫХ ПЕРЕКИСЬЮ  
БЕНЗОИЛА В ПОЛИКАРБОНАТЕ

*Леднева О. А., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.,  
Гаврилов Л. Б., Акутин М. С.*

Изучена кинетика расходования перекиси бензоила и кинетика накопления разрывов поликарбоната в зависимости от условий деформирования образцов под действием постоянного растягивающего напряжения. Обнаруженное ускорение распада перекиси бензоила и накопления разрывов макромолекул поликарбоната связано с изменением масштаба и формы пространственного перемещения сегментов макромолекул в деформируемых образцах. Специфика во влиянии условий деформирования на ускорение химических реакций определяется во многом физическим состоянием деформируемых образцов.

Установлено [1], что инициированная деструкция поликарбоамида и триацетата целлюлозы не ускоряется под действием механического напряжения, в то время как она заметно ускоряется при действии механического напряжения на поликарбонат [2]. В работе [2] было показано, что ускорение разрывов в этом случае обусловлено возникновением пластической деформации в нагруженных образцах. В связи с этим представляло интерес изучить влияние условий деформирования образцов на кинетические закономерности протекающих свободнорадикальных реакций.

В данной работе изучена кинетика расходования инициатора перекиси бензоила и кинетика накопления разрывов макромолекул поликарбоната в зависимости от условия деформирования образцов.

В работе использовали аморфные пленки поликарбоната марки «дифлон» М-37 000, содержащие перекись бензоила в количестве 5–20 вес.%. Разложение перекиси проводили как в условиях непрерывного деформирования образцов под действием постоянного растягивающего напряжения, так и в условиях релаксации напряжений при постоянной деформации. Опыты проводили на установке с фигурным рычагом [3] и автоматической записью деформации. Образцы обогревали потоком термостатированного  $\text{CO}_2$ .

Расход перекиси определяли иодометрически в метанольном растворе после предварительного удаления осажденного полимера. Число разрывов макромолекул в молях на килограмм рассчитывали по формуле

$$c = \left( \frac{1}{M_{n_t}} - \frac{1}{M_{n_0}} \right) \cdot 10^3,$$

где  $M_{n_0}$  и  $M_{n_t}$  – среднечисленная молекулярная масса образцов до и после испытания соответственно.  $M_{n_0}$  и  $M_{n_t}$  рассчитывали по кривым ММР, полученным на основании данных турбидиметрического титрования [4]. Термомеханические измерения проводили на пленочных образцах при действии постоянного растягивающего напряжения, равного 20  $\text{kG}/\text{cm}^2$ . По оси абсцисс откладывали величину относительного удлинения образцов в процентах, развивающегося за 6 сек. при установленной скорости ползучести. Каждую точку термомеханической кривой регистрировали на отдельных образцах.

На рис. 1 представлены кинетические кривые расходования перекиси бензоила при 90 и 98° для разных условий деформирования образцов и соответствующие кривые ползучести, обозначенные цифрами со штрихами. Кривые 1 рис. 1 характеризуют кинетику расходования перекиси бензоила в образцах, не подвергавшихся деформации, кривые 2–5 – в условиях непрерывной деформации при различной постоянной нагрузке, кривые 6 – в условиях релаксации напряжений при фиксированной деформации образцов. Исходные образцы в последнем случае растягивали до  $\epsilon = 75\%$  за 1–1,5 мин.

Из рис. 1 видно, что при любом способе деформирования образцов наблюдается ускорение расходования перекиси бензоила по сравнению с

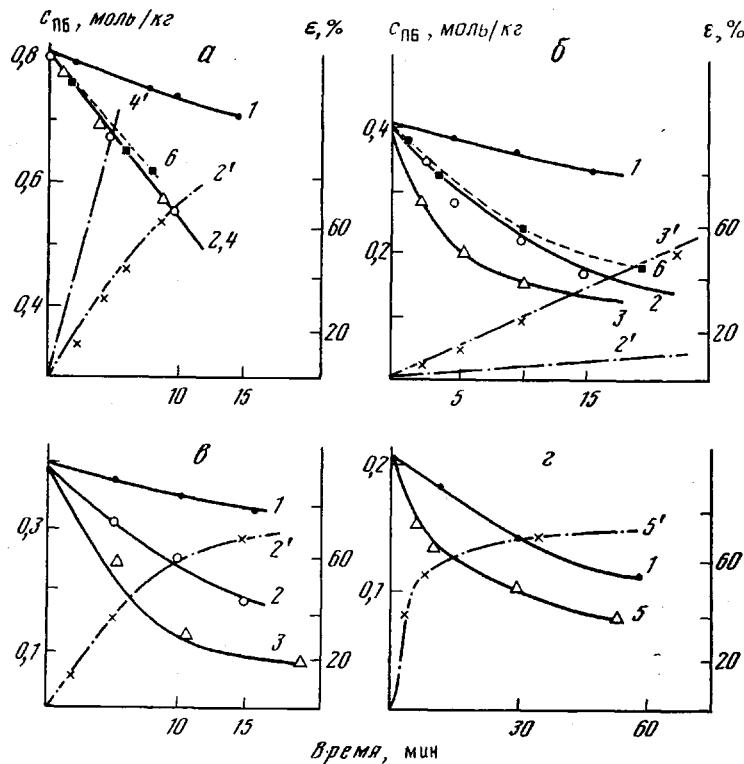


Рис. 1. Кинетические кривые расходования перекиси бензоила и изменения деформации  $\epsilon$  при 90 (а, б) и 98° (в, г) и содержании перекиси бензоила 0,82 (а), 0,41 (б, в) и 0,21 моль/л (г) при значениях  $\sigma=0$  (1), 0,3 (2, 2'), 0,75 (3, 3'), 1,2 (4, 4') и 3 кГ/мм<sup>2</sup> (5, 5'); 6 – кривые расходования перекиси бензоила в релаксирующих образцах

недеформированными образцами. Кинетические кривые расходования перекиси бензоила в недеформированных образцах, как это было установлено раньше, описываются суммой цепного и мономолекулярного распадов перекиси бензоила [5]. Кривые расходования перекиси бензоила в деформированных образцах при разных нагрузках не описываются простыми кинетическими уравнениями. Поэтому для оценки эффективности распада инициатора в зависимости от условий деформирования пользовались величинами начальных скоростей  $w_0$ , определенными по наклону начальных участков кинетических кривых рис. 1. В табл. 1 приведена зависимость  $w_0$  от напряжения, скорости деформирования и температуры. Из данных табл. 1 видно, что возрастание величины  $w_0$  однозначно не определяется ни действующим напряжением, ни скоростью деформирования, ни температурой. Так, при концентрации перекиси бензоила

Таблица 1

Зависимость скорости распада перекиси бензоила от напряжения, скорости деформирования, температуры и начальной концентрации перекиси бензоила (ПБ)

T, °C	[ПБ], моль/кг	$\sigma, \text{кг}/\text{мм}^2$	$\varepsilon^*, \text{сек}^{-1}$	$w_0 * \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$
90	0,41	0	0	0,6
		0,3	$5,5 \cdot 10^{-3}$	4,4
		0,75	$3 \cdot 10^{-2}$	9
		0,3 **	—	4,4
90	0,82	0	0	1,15
		0,3	$12 \cdot 10^{-2}$	4,7
		1,2	0,8	4,7
		0,3 **	—	4,7
98	0,41	0	0	0,83
		0,3	$15 \cdot 10^{-2}$	3,3
		0,75	2,3	6
98	0,21	0	0	0,35
		3	$24 \cdot 10^{-2}$	4,67

\* Погрешность в определении скоростей составляет 10%.

\*\* Скорость расходования в релаксирующих образцах ( $\varepsilon^* = 75\%$ ).

Таблица 2

Зависимость  $M_n$  и функции ММР от деформирующей нагрузки при  $90^\circ$

Время, мин.	$[\text{ПБ}]_0 = 0,82 \text{ моль/кг}$ при $\sigma, \text{кг}/\text{мм}^2$						$[\text{ПБ}]_0 = 0,41 \text{ моль/кг}$ при $\sigma, \text{кг}/\text{мм}^2$					
	0		0,3		1,2		0		0,3		0,75	
	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w/M_n$	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w/M_n$
0	16	2	25	1,5	16	2	25	1,5	25	1,5	25	1,5
5	—	—	21	1,8	10,5	1,8	23	1,6	22	1,5	17,5	1,7
15	11,5	2	18	2	8,3	2,2	—	—	19,4	1,6	43	1,8
30	10,5	2	—	—	—	—	17,5	1,6	16	1,8	11	2,9
60	9,8	2	—	—	—	—	14,5	1,7	12	3	—	—

0,82 моль/кг и  $90^\circ$  значение  $w_0$  не зависит ни от величины действующего напряжения, ни от скорости деформирования, тогда как при концентрации 0,41 моль/кг и температурах  $90-98^\circ$  значение  $w_0$  увеличивается с увеличением действующего напряжения, но не возрастает с температурой в противоположность недеформированным образцам. При концентрации перекиси бензоила 0,21 моль/кг  $w_0$  увеличивается лишь при больших деформирующих напряжениях. При этом оказалось, что непрерывный характер деформирования не оказывает существенного влияния на изменение величины  $w_0$ . Так, отжиг образцов поликарбоната, предварительно растянутых до  $\varepsilon = 75\%$ , приводит к той же величине  $w_0$  (табл. 1, рис. 1, кривые 6), которая характерна для непрерывно деформируемых образцов. Этот факт исключает возможность тривиального объяснения процесса ускорения распада перекиси бензоила только за счет выделения тепла в деформируемых образцах. Наблюдаемое возрастание скорости распада инициатора с точки зрения химических представлений можно связать либо с возрастанием выхода из клетки радикалов инициатора, либо с изменением скорости цепной реакции распада перекиси бензоила. Причину для такого изменения в условиях механического силового воздействия следует искать, по-видимому, в изменении масштаба и формы пространственного перемещения как сегментов макромолекул, так и молекул перекиси

бензоила. Следует отметить, что расходование инициатора при фиксированной деформации замедляется несколько раньше, чем в непрерывно деформируемых образцах, что, по-видимому, и отражает замедление сегментальной подвижности в ходе релаксации напряжений.

Можно ожидать, что сопоставление процесса расходования перекиси бензоила и инициированной деструкции поликарбоната в деформируемых образцах позволит более полно характеризовать протекающие превращения в исследуемой системе. Данные об изменении  $M_n$  и ММР в зависимости от деформирующего напряжения приведены в табл. 2, а кинетиче-

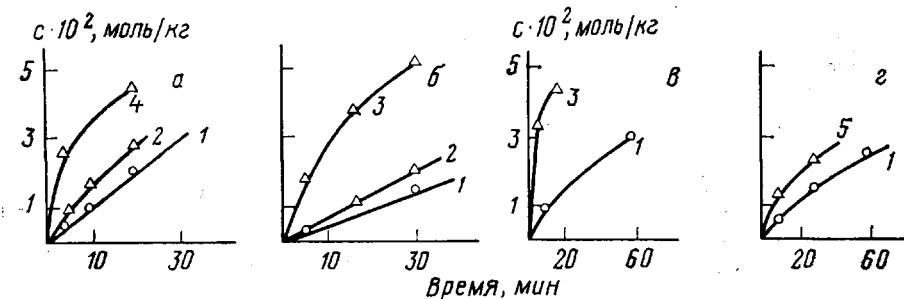


Рис. 2. Накопление разрывов макромолекул поликарбоната при 90 (а, б) и 98° (с, д) и содержании перекиси бензоила в количестве 0,82 (а); 0,41 (б, с) и 0,21 моль/кг (д) при значениях  $\sigma=0$  (1); 0,3 (2); 0,75 (3); 1,2 (4) и 3 кГ/мм<sup>2</sup> (5)

ские кривые накопления разрывов на рис. 2. В соответствии с рис. 2 деформация под действием небольших напряжений (0,3 кГ/мм<sup>2</sup>) приводит к незначительному возрастанию начальной скорости деструкции  $w_d$  (определенной по касательным к начальным участкам кривых рис. 2), при этом  $w_d$  увеличивается в 1,3–1,5 раза, в то время как  $w_0$  в тех же условиях возрастает в 4–7 раз. При увеличении напряжения и соответственно скорости деформирования наблюдается значительное возрастание  $w_d$ , причем для температур 90 (0,82 моль/кг перекиси бензоила) и 98° (0,41 моль/кг перекиси бензоила) наблюдается пропорциональность в изменении величин  $w_d$  и  $w_0$ .

Можно отметить, что при концентрации перекиси бензоила 0,82 моль/кг и температуре 90° как в деформированных, так и в недеформированных образцах не наблюдается значительного расширения функции ММР, в то время как при той же температуре, но меньшей концентрации (0,41 моль/кг) деформирование вызывает заметное расширение функции ММР (от 1,5–3).

Совокупность полученных данных свидетельствует о значительной сложности процесса радикальных превращений в деформируемых образцах, который трудно понять без привлечения дополнительных данных об изменении физического состояния системы. Для характеристики физического состояния деформируемых образцов были получены термомеханические кривые образцов поликарбоната с добавками 5, 12 и 20% перекиси бензоила, представленные на рис. 3. Из рисунка видно, что при введении

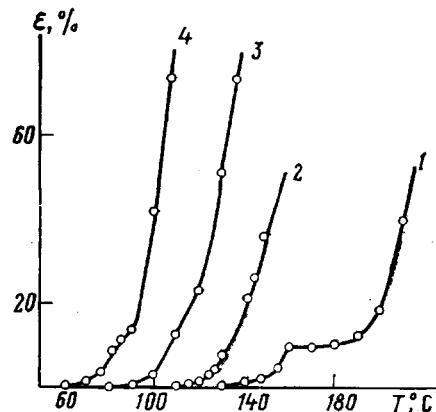


Рис. 3. Термомеханические кривые образцов поликарбоната с добавками перекиси бензоила: 1 – без добавок, 2 – 5, 3 – 12, 4 – 20% ПБ

перекиси в полимер меняется форма термомеханической кривой, а именно исчезает область высокоэластической деформации, присущая поликарбонату без добавок, и снижается температура текучести. Хотя введение перекиси в поликарбонат и изменяет физическое состояние образцов, но в отсутствие деформирования как расходование инициатора так и деструкция поликарбоната протекают согласно установленному ранее механизму, несмотря на то что в ряде опытов температура близка к температуре текучести [5, 6]. Характерно, что изменение скорости распада перекиси бензоила наблюдается только при возникновении деформации, даже очень незначительной (рис. 1).

В соответствии с термомеханическими кривыми полученные экспериментальные данные можно условно разделить на две группы. С одной стороны, когда деформирование протекает вблизи области вязкого течения зависимость  $w_0$  от величины деформирующего напряжения отсутствует, ширина ММР практически не изменяется, а при достаточно высоких нагрузках достигается пропорциональность между  $w_d$  и  $w_0$ . С другой стороны, когда деформирование протекает в условиях, соответствующих вынужденно-эластической деформации образцов, наблюдается зависимость величины  $w_0$  от деформирующей нагрузки, заметное расширение функции ММР и отсутствует пропорциональность между  $w_d$  и  $w_0$ . По характеру изменения кинетических характеристик система в этом случае соответствует переходу от вязкотекучей структуры к стеклообразной.

Необходимо отметить, что величина  $w_0$  более чувствительна к перемещению сегментов макромолекул, чем величина  $w_d$ . Как уже отмечалось, независимо от условий деформирования при небольших нагрузках в обеих температурных группах величина  $w_0$  быстро возрастает и достигает примерно близких значений (табл. 1), в то время как  $w_d$  возрастает со значительным отставанием и не пропорциональна  $w_0$ . Такое отставание в увеличении величины  $w_d$  по сравнению с  $w_0$  не позволяет объяснить ускорение распада перекиси бензоила только за счет выхода радикалов из клетки. В последнем случае соблюдалась бы пропорциональность между  $w_d$  и  $w_0$ . Значительные различия в изменении величин  $w_d$  и  $w_0$  свидетельствуют о том, что ускорение разложения перекиси бензоила, по-видимому, в основном связано с возрастанием скорости ее цепного распада. Возможно, что в условиях перемещения сегментов макромолекул развивается структурная неоднородность в образцах, связанная с образованием в ходе вытяжки фибриллярной структуры [7] и перемещением перекиси бензоила в межфибриллярную область. Процесс перемещения молекул инициатора, вероятно, и увеличивает эффективность его цепного распада, а возросшая структурная гетерогенность в деформированных образцах приводит к наблюдаемому расширению функции ММР. Обнаруженное отсутствие влияния температуры на величину  $w_0$  в деформированных образцах при переходе от 90 к 98° (0,41 моль/кг перекиси) может быть связано с переходом при этом от вынужденно-эластического состояния к вязкотекучему, для которого при больших нагрузках достигается наблюдаемая пропорциональность между  $w_0$  и  $w_d$ . Необходимо отметить, что учет физического состояния исследуемых образцов, позволяя выделить некоторую специфику во влиянии условий деформирования на химические реакции, в целом не объясняет самого факта ускорения этих реакций. В связи с этим особый интерес представляет изучение различия в формах молекулярного движения в релаксирующй и нерелаксирующей полимерной матрице.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
28 VII 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Гусева, Ю. А. Михеев, Л. С. Рогова, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 226, 863, 1976.
  2. О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, В. М. Карасев, Л. Б. Гаврилов, О. В. Шаталова, Л. Л. Разумова, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., А20, 1989, 1978.
  3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
  4. Ю. П. Вырский, О. А. Клаповская, Н. В. Андрианов, Высокомолек. соед., А10, 1688, 1968.
  5. Ю. А. Михеев, О. А. Леднева, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А13, 931, 1971.
  6. О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А15, 2355, 1973.
  7. А. Л. Волынский, Г. М. Луковкин, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А19, 785, 1977.
- 

## THE EFFECT OF DEFORMATION ON THE KINETIC REGULARITIES OF REACTIONS INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE IN POLYCARBONATE

*Ledneva O. A., Mikheev Yu. A., Toptygin D. Ya., Gavrilov L. B.,  
Akutin M. S.*

### S u m m a r y

The kinetics of benzoyl peroxide consumption and that of the storage of polycarbonate breaks are studied depending on the conditions of deformation of specimens under the action of a constant extending stress. The found acceleration of benzoyl peroxide degradation and that of the storage of polycarbonate macromolecule breaks are related to the variation of a scale and form of the spatial displacement of macromolecular segments in the specimens under deformation. The specific effect of deformation conditions on the acceleration of chemical reactions is defined mainly by a physical state of the specimens under deformation.

---