

УДК 541.64:547.458.82

**НИВЕЛИРОВКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
ПОЛИКАРБОНАТА И ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПЕРОКСИДОМ БЕНЗОИЛА**

**Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Гаврилов Л. Б.,  
Михеева Л. Е., Топтыгин Д. Я.**

Изучена кинетика инициированной деструкции поликарбоната разной ММ. Деструкция определяется кинетикой разложения инициатора — пероксида бензоила так же, как и в случае триацетата целлюлозы. Разрушение полимеров обусловлено одинаковой по эффективности реакцией переноса свободной валентности на макромолекулы. Образующиеся макrorадикалы не принимают участия в цепной реакции разложения ПБ. Совпадение кинетических закономерностей процесса для обоих полимеров в стеклообразном состоянии объясняется с позиций представлений о микрогетерогенной структуре этих полимеров.

Скорость разложения пероксида бензоила (ПБ) в жидких средах зависит от химической природы растворителя [1—3]. В ароматических углеводородах скорость разложения ниже, чем в уксусной кислоте, уксусном ангидриде, этилацетате, спиртах и простых эфирах. Это обусловлено различиями в соотношении скоростей индуцированного распада ПБ, переноса и гибели свободной валентности.

В связи с тем что кинетика расходования ПБ служит источником информации о химизме превращений молекул растворителя, ее можно использовать и для изучения особенностей превращения твердых полимеров, различающихся между собой по химическому строению.

В данной работе сопоставлена кинетика превращения ПБ и деструкции твердых поликарбоната (ПК) и триацетата целлюлозы (ТАЦ), которые можно считать полимерными аналогами жидких ароматических углеводородов и неароматических карбонилсодержащих соединений.

Использовали препараты ПК на основе бисфенола А с разной ММ и  $M_v/M_n=2$ . Образцы полимера марки «Дифлон» имели средневязкостную массу  $M_v=128\,000$ , 113 500, 100 000, 64 000 и 35 500. Полимер «Макролон» имел  $M_v=25\,500$ . Препараты «Дифлон» готовили из порошка ПК с  $M_v=128\,000$  гидролитическим расщеплением в метаноле при 40—50° [4, с. 51, 125].

Методика приготовления образцов и проведения опытов описана в работах [5, 6]. Процесс деструкции проводили при 353 и 371 К в вакуумированных запаянных стеклянных ампулах, а также на воздухе. Количество ПБ определяли с помощью фотометрического анализа иода, выделяющегося в среде метиленхлорида с избытком иодида калия в присутствии уксусной кислоты.

При вискозиметрических исследованиях учитывали потерю веса пленок за счет выделения летучих соединений в ходе нагревания, составляющую в зависимости от условий 1,5—3%. Вязкость «Дифлона» с  $M_v=35\,500$  измеряли в свежеперегнанном ТГФ. При этом использовали соотношения  $[\eta]=3,99 \cdot 10^{-4} M_v^{0,70}$  дL/g [4, с. 137],  $M_v/M_n=1,86$  [7] и формулу для определения концентрации разрывов ( $S$ , моль/кг)

$$S=1,86 \cdot 10^3 g \left( \frac{1}{M_v} - \frac{1}{M_{v0}} \right),$$

где  $M_{v0}$  и  $M_v$  — значения средневязкостной ММ в начальный и текущий моменты времени,  $g$  — доля полимера в пленке. В остальных случаях вязкость измеряли в метиленхлориде, используя соотношения:  $[\eta]=1,11 \cdot 10^{-4} M_v^{0,82}$  дL/g [4, с. 137],  $M_v/M_n=1,91$  [7] и  $S=1,91 \cdot 10^3 g (1/M_v - 1/M_{v0})$ .

Ранее на полимере с уширенным ММР была обнаружена весьма высокая эффективность деструкции [8]. Возможно, это было связано с «неподходящим» для вискозиметрии характером ММР или с тем, что не был учтен процесс гидролиза в ходе хранения ПК.

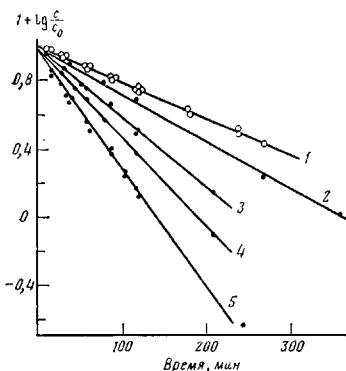


Рис. 1

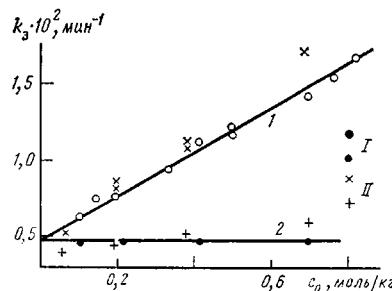


Рис. 2

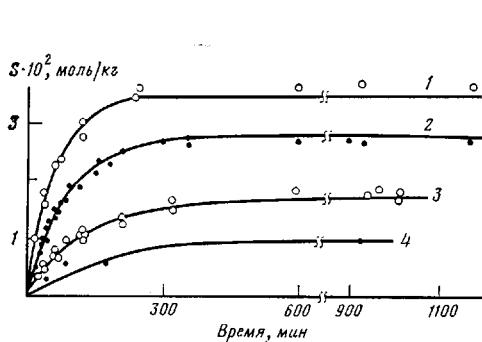


Рис. 3

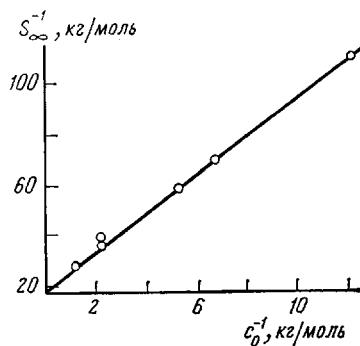


Рис. 4

Рис. 1. Линейные анаморфозы кинетических кривых расходования ПБ при 371 К в присутствии воздуха (I) и в вакууме (2-5).  $c_0$ , моль/кг: 1 - 0,12; 0,21; 0,41; 0,70; 0,83; 2 - 0,1; 3 - 0,33; 4 - 0,50; 5 - 0,83

Рис. 2. Зависимости величины  $k_a$  от  $c_0$  при 371 К в вакууме (1) и на воздухе (2). I - ПК, II - ТАЦ

Рис. 3. Кинетика инициированной деструкции ПК при 371 К в вакууме.  $c_0$ , моль/кг: 1 - 0,83 ( $M_v=128\ 000$ ; 35 500); 2 - 0,45 ( $M_v=128\ 000$ ; 100 000; 64 500; 35 500); 3 - 0,19 ( $M_v=64\ 500$ , 35 500); 4 - 0,083 ( $M_v=35\ 500$ )

Рис. 4. Зависимость обратной величины предельного числа разрывов молекул ПК при 371 К в вакууме от обратной величины исходной концентрации ПБ

Кривые расходования ПБ при 371 К (рис. 1) в отсутствие кислорода соответствуют кинетическому уравнению первого порядка. Эффективная константа скорости  $k_a$  линейно зависит от начальной концентрации пероксида  $c_0$  (рис. 2). В ходе процесса разложения величина  $k_a$  сохраняется неизменной практически до полного разложения ПБ. Экстраполяция прямой (рис. 2) на нулевую концентрацию ПБ приводит к значению константы, практически совпадающему со значением константы скорости разложения ПБ на воздухе.

Таким образом, в отсутствие кислорода эффективная константа скорости соответствует сумме констант мономолекулярной реакции и цепной реакции

$$k_a = k_o + k_n c_0 \quad (1)$$

и при 371 и 353 К  $k_o = (0,48 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$  и  $(7 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>, а  $k_n = (1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$  и  $(10 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  кг/моль·мин.

Ингибирирование цепной реакции кислородом не сопровождается заметным накоплением полимерных титруемых пероксидов.

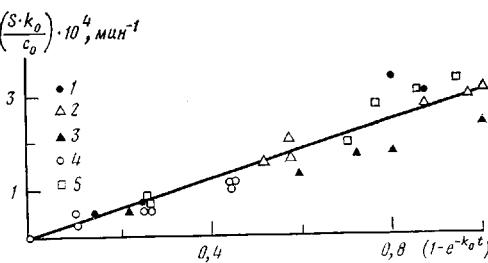


Рис. 5. Линейные анаморфозы кривых инициированной деструкции ПК на воздухе.  $c_0$ , моль/кг: 1 – 0,43; 2 – 0,33; 3 – 0,65 ( $M_v=25\ 500$ ); 4 – 0,2 ( $M_v=100\ 000, 35\ 500$ ); 5 – 0,45 ( $M_v=128\ 000$ )

Установленные закономерности разложения ПБ, как и разрушения ПК, не зависят от величины  $M_v$  и марки полимера.

На рис. 3 приведены данные по кинетике накопления инициированных разрывов макромолекул в вакууме при 371 К, полученные для ПК с различными значениями  $M_v$  и  $c_0$ . Кинетику деструкции можно описать уравнениями

$$dS/dt = k_d c \quad (2)$$

$$S = S_\infty (1 - e^{-k_d t}), \quad (3)$$

где

$$S_\infty = k_d c_0 / k_a, \quad (4)$$

$k_d$  – параметр, характеризующий эффективность деструкции;  $c$  – текущая концентрация ПБ;  $S_\infty$  – предельный выход разрывов.

Согласно уравнению (4), между предельным выходом разрывов макромолекул и исходной концентрацией ПБ существует взаимосвязь

$$1/S_\infty = k_a/k_d + k_0/k_d (1/c_0) \quad (5)$$

О выполнении соотношения (5) свидетельствуют данные, полученные на образцах «Дифлон» с  $M_v=113\ 500$  (рис. 4). Вычисленное по отрезку, отсекаемому на оси ординат, значение  $k_d$  составляет  $7,4 \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>, а по тангенсу угла наклона  $k_d = 6,4 \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>. Для построения расчетных кривых накопления разрывов макромолекул в образцах с другими значениями  $M_v$  была использована средняя величина  $k_d = 6,9 \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>. Удовлетворительное совпадение расчетных кривых (рис. 3) и экспериментальных точек (ПК с  $M_v=128\ 000, 100\ 000, 64\ 500, 35\ 500$ ) так же, как и рис. 4, свидетельствует о том, что параметр  $k_a$  одинаково характеризует кинетику разложения ПБ и кинетику деструкции полимера.

В присутствии воздуха деструкция ПК соответствует уравнениям

$$dS/dt = k_d^B c \quad (6)$$

$$S = S_\infty^B (1 - e^{-k_d^B t}) \quad (7)$$

$$S_\infty^B = \frac{k_d^B c_0}{k_0} \quad (8)$$

На рис. 5 экспериментальные точки представлены в координатах уравнения (9), полученного преобразованием уравнения (7)

$$Sk_0/c_0 = k_d^B (1 - e^{-k_d^B t}) \quad (9)$$

Видно, что прямая пропорциональность удовлетворительно выполняется и тангенс угла наклона соответствует  $k_d^B = (3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  мин<sup>-1</sup>.

Установленные закономерности деструкции ПК, характеризуемые независимыми от  $c_0$  константами скорости  $k_0$ ,  $k_d$ ,  $k_d^B$ , свидетельствуют о том, что в системе образуются серединные макрорадикалы, способные участвовать только в актах разрыва молекулярной цепочки и не взаимодействующие ни с ПБ, ни с радикалами инициатора.

Вследствие того что выход разрывов  $S_\infty/c_0 = k_d/k_s$  уменьшается при увеличении выхода цепного разложения ПБ  $k_{\text{ц}}c_0/k_0$ , можно заключить, что образующиеся при деструкции концевые макрорадикалы тоже неактивны в актах индуцированного распада ПБ.

Аналогичные закономерности были обнаружены нами ранее для системы с ТАЦ [5, 6]. На рис. 2 звездочками обозначены величины  $k_s$ , характеризующие процесс разложения ПБ и разрушения макромолекул в стеклообразном ТАЦ.

Совпадение кинетических законов и кинетических параметров для этих полимеров, невозможное с точки зрения жидких растворов, свидетельствует об одинаковом химизме разложения ПБ и указывает на то, что макромолекулы и макрорадикалы не могут принимать участия в актах индуцированного распада. В обеих системах акты индуцированного распада и гибели свободной валентности, по-видимому, имеют одинаковую природу и не зависят от химической структуры ПК и ТАЦ.

Для жидких аналогов ПК и ТАЦ цепная реакция разложения ПБ описывается кинетическим полуторным порядком, поскольку ее ведут радикалы растворителя, участвующие одновременно в актах гибели свободной валентности [2]. В ароматических растворителях эффективность цепного разложения ниже, чем в неароматических, причем бензольные производные оказывают замедляющее действие на процесс разложения в неароматических аналогах ТАЦ [1, 2]. Так, например, вычисленная по данным работы [2] для начального момента разложения эффективность цепной реакции ( $k_{\text{ц}}c_0^{0,5}/k_0$  для  $c_0=0,4$  моль/кг, 352,8 К) равна соответственно для бензола, толуола и нитробензола 0,8; для этилацетата 2,6; для уксусной кислоты 3,9; для уксусного ангидрида 2,6; для уксусного ангидрида с продуктами разложения ПБ 0,84.

Эффективность цепной реакции в твердых ПК и ТАЦ, вычисленная для 353 К по данным настоящей работы и работ [5, 9], близка к 1. При повышении температуры до 371 К она увеличивается в 2–2,5 раза, в то время как в жидких аналогах уменьшается вследствие присущей им зависимости  $k_s \sim k_0^{0,5}$ . Таким образом, несмотря на громадное различие макроскопической вязкости полимеров и жидкостей (более чем в  $10^4$  раз), скорость цепной реакции распада ПБ при 371 К в твердых полимерах соответствует жидким аналогам ТАЦ.

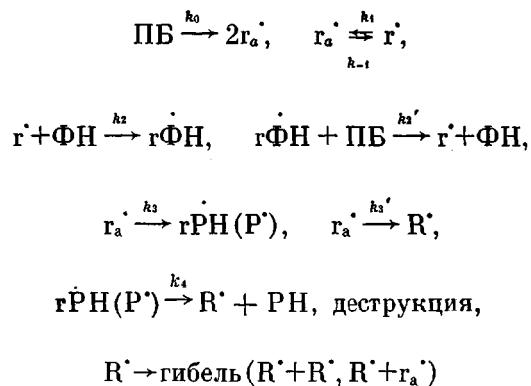
Отметим, что постоянство значений  $k_{\text{ц}}$  и  $k_d$  в ходе опыта свидетельствует об отсутствии полихроматичности констант скорости инициирования и гибели свободных радикалов и, следовательно, об отсутствии тех особенностей твердофазных реакций, которые обычно связывают с динамикой молекулярно-сегментальных движений в жестких полимерах [10]. На отсутствие полихроматичности констант скорости, как и отсутствие микродиффузионных препятствий в изученных жестких полимерах, указывает также прямо пропорциональная зависимость между  $k_{\text{ц}}$  и константой скорости инициирования, показанная в опытах по фотолизу ПБ в ПК и ТАЦ при комнатной температуре [11, 12].

На основании сказанного следует полагать, что установленные кинетические особенности для полимерных стекол обусловлены не спецификой их молекулярно-сегментальных движений, а морфологическим сходством их микрогетерогенной надмолекулярной структуры [5, 6]. Микрогетерогенность оптически гомогенных пленок ПК проявляется, например, по влиянию ПБ на структурно-механические свойства полимера, подобному влиянию дисперсных наполнителей [13, 14] и легирующих соединений [15]. Макромолекулы ПК и ТАЦ в растворах имеют примерно одинаковую жесткость и при одинаковом способе приготовления пленок (испарением растворителя — метиленхлорида) образуют, по-видимому, матрицы со сходными элементами структуры, построенными из глобул, между которыми микрогетерогенно распределяются молекулы примеси [15, 16]. При этом во всем изученном интервале концентраций подвижность молекул ПБ и образующихся из него радикалов в межзеренных областях — микрореакторах высока настолько, что и при температуре значительно ниже  $T_c$  матри-

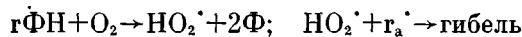
цы в них обеспечивается квазижидкофазная скорость бимолекулярных реакций. Даже в условиях воздействия давления 8000 атм, значительно понижающего сегментальную подвижность молекул ПК, процесс разложения ПБ протекает с высокой скоростью [17].

В микрогетерогенной системе соотношение концентрации ПБ в объеме микрореакторов и на границе макромолекулярных структурных элементов может существенно повлиять на кинетические закономерности реакции. Это недавно было показано на препаратах ТАЦ, приготовленных из растворов в присутствии жидкостей – осадителей [18]. Оказалось, что в зависимости от способа приготовления образцов одного и того же полимера в разном структурно-физическом состоянии наблюдаются разные кинетические закономерности изучаемой реакции. Вместе с тем настоящая работа свидетельствует о том, что даже у химически разных полимеров ПК и ТАЦ могут наблюдаться одинаковые кинетические закономерности изучаемой реакции при одинаковых условиях формирования матрицы.

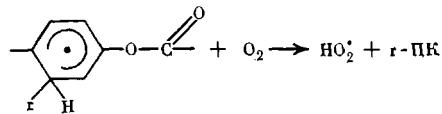
Для данных структурно-физических условий закономерности превращения в ПК и ТАЦ [4, 18] можно представить следующей схемой реакций:



В этой схеме символами  $r^{\cdot}$  и  $r_a^{\cdot}$  обозначены первичные бензоилоксильные радикалы в двух разных состояниях:  $r^{\cdot}$  – «свободно» движется в объеме микрореактора,  $r_a^{\cdot}$  – адсорбирован на его стенке. Акты с  $k_1$  и  $k_{-1}$  обеспечивают обмен между обоими состояниями.  $\Phi\text{H}$  – бензольные фрагменты низкомолекулярных соединений: ПБ и продуктов разложения (бензойной кислоты и фенилбензоата). Эти соединения, локализованные внутри микрореакторов, выступают в роли катализатора цепной реакции разложения ПБ, который конкурентно актам иммобилизации акцептирует подвижные первичные радикалы с образованием циклогексадиенильных радикалов  $r\dot{\text{P}}\text{H}$ . Последние способны не только инициировать цепное разложение ПБ, но и окисляться кислородом, обусловливая возможность ингибиции цепной реакции



Макрорадикалы  $\text{P}^{\cdot}$ ,  $R^{\cdot}$  и  $r\dot{\text{P}}\text{H}$  образуются в результате отрыва атома водорода от макромолекулы и в результате присоединения к бензольным кольцам полимера соответственно. Макрорадикалы  $r\dot{\text{P}}\text{H}$  ответственны за деструкцию ПК и образование концевых феноксильных и изопропилбензольных радикалов [17]. Они способны быстро окисляться кислородом по реакции [19]



Эта реакция ответственна, по-видимому, за уменьшение эффективности деструкции ПК в опытах на воздухе.

Деструкция ПК на воздухе может быть связана с распадом полимерных циклогексадиенильных радикалов иного строения



В пределах ошибки эксперимента отношение  $k_d^{\text{в}} : k_d$  составляет 2 : 6, т. е. все шесть позиций бензольного кольца молекулы ПК в отсутствие кислорода выступают в качестве центров, ответственных за разрушение полимера.

В связи с тем, что эффективность образования концевых макрорадикалов значительно меньше эффективности зарождения бензоилоксильных радикалов, последние должны реагировать либо с метильными группами ПК, либо друг с другом. Рассмотренный вариант схемы не раскрывает деталей процесса превращения, но позволяет объяснить причину совпадения кинетических закономерностей деструкции ПК и ТАЦ следующим образом.

Морфологически сходная физическая структура стеклообразных ПК и ТАЦ может предопределить одинаковую прямо пропорциональную зависимость локальной концентрации ПБ в микрореакторах от расчетной величины  $c_0 = 1/2$  [ФН]. В таком случае, согласно схеме реакций, для ПК и ТАЦ действительно выражение

$$k_d = \frac{2k_0 k_1 k_2}{k_{-1}(k_s + k'_s)}$$

с одинаковыми константами  $k_0$  распада ПБ. Сходное структурно-физическое состояние границ микроячеек для ПК и ТАЦ может обеспечить близкую подвижность бензоилоксильных радикалов (отношение  $k_1/k_{-1}$ ) и аналогичную динамику их превращения в макрорадикалы. Перенос свободной валентности на макромолекулы через границу микрореакторов является для обоих полимеров лимитирующей стадией акта гибели ( $k_s + k'_s$ ) цепной реакции распада ПБ и по своему физическому смыслу не может быть элементарной реакцией. Этот процесс должен быть сопряжен с определенным, по-видимому, одинаковым для ПК и ТАЦ структурно-физическими механизмом перестройки границы с участием кооперативных, «надмолекулярных» форм движения твердого тела.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Cass W. E. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 10, p. 1976.
2. Nozaki K., Bartlett P. D. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 9, p. 1686.
3. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966, с. 42.
4. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967.
5. Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2006.
6. Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1373.
7. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 133.
8. Леднева О. А., Топтыгин Д. Я., Михеев Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 10, с. 2355.
9. Михеев Ю. А., Леднева О. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 931.
10. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 114.
11. Леднева О. А., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Известия АН СССР. Сер. хим., 1977, № 1, с. 66.
12. Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, с. 360.
13. Леднева О. А., Михеев Ю. А., Гаврилов Л. Б., Шаталова О. В., Разумова Л. Л., Топтыгин Д. Я., Акутин М. С. Пласт. массы, 1981, № 5, с. 59.

14. Гаврилов Л. Б., Звонкова Е. М., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я., Кербер М. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1552.
15. Зацепин А. Г., Неймарк Н. И., Демина А. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 561.
16. Ruland W. Progr. Colloid and Polymer Sci., 1975, v. 57, p. 192.
17. Plaček J., Szűcs F., Borsig E. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 6, p. 1549.
18. Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 1, с. 41.
19. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 832.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13.VI.1983

## LEVELLING OF REACTIVITY OF POLYCARBONATE AND CELLULOSE TRIACETATE DURING INTERACTION WITH BENZOYL PEROXIDE

*Mikheev Yu. A., Guseva L. N., Gavrilov L. B., Mikheeva L. Ye.,  
Toptygin D. Ya.*

### Summary

Kinetics of initiated degradation of polycarbonate of various MM has been studied. The predominant role of kinetics of decay of the initiator – benzoyl peroxide – as well as in the case of cellulose triacetate is shown. Fracture of polymers is related with reaction of transfer of free valency to macromolecules. The formed macroradicals do not participate in the chain reaction of decay of benzoyl peroxide. Coincidence of kinetic regularities of degradation of both polymers in glassy state is explained from the viewpoint of concept of microheterogeneous structure of these polymers.