

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СТЕКЛАХ<sup>1</sup>

© 1994 г. А. Л. Коварский, Т. Г. Феклисова, Э. Ф. Олейник

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 30.09.93 г.

Изучена кинетика изотермической рекомбинации макрорадикалов в стеклообразных поликарбонате и эпоксиаминном сетчатом полимере при 293 - 333 К. Радикалы получали  $\gamma$ -облучением  $^{60}\text{Co}$  полимеров при температуре жидкого азота. За изменением концентрации радикалов следили по спектрам ЭПР (3 см). Обнаружено, что скорости рекомбинации заметно различаются в исходном и пластически деформированных в стеклообразном состоянии образцах поликарбоната и эпоксиаминном сетчатом полимере (одноосное сжатие). Скорость процесса снижается в предварительно деформированных образцах, однако в ходе деформирования возрастает скачкообразно. Рассмотрены возможные структурные причины наблюдаемых эффектов.

### ВВЕДЕНИЕ

Механизмы и скорость химических реакций в твердой фазе вызывают интерес по крайней мере по двум причинам. Во-первых, твердофазные реакции позволяют в ряде случаев изменять характерные для тех же реагентов в жидкой фазе направленность и селективность процесса и зачастую получать с хорошим выходом продукты, нетипичные для аналогичных жидкофазных процессов. В определенных условиях реакции в твердой фазе могут протекать с огромными скоростями [1 - 4], что дает новые возможности интенсификации технологических процессов. Во-вторых, реакции в твердой фазе сопутствуют старению полимерных материалов, конструкционных пластиков, например, и очень часто существенно ускоряют потерю материалом его важнейших эксплуатационных характеристик. Так, хорошо известно, что радикальные реакции являются основным типом реакций, ответственных за термическую и термоокислительную деструкцию в полимерных материалах [5, 6], что в итоге определяет их эксплуатационную стабильность.

Твердофазные реакции всегда тесно связаны с особенностями структуры и подвижности "матрицы", в которой они протекают, типом и концентрацией дефектов в ней. Наиболее характерной особенностью твердофазных процессов

является ограниченная по сравнению с жидкофазными процессами подвижность реакционных центров (например, свободных радикалов в стеклообразных полимерах), ответственных за многие реакции [6]. Хорошо известно, что ограничения в подвижности реакционных частиц часто приводят к диффузионному контролю скорости химического процесса, как это, например, происходит при застекловывании эпоксидов при изотермическом отверждении [7 - 9].

Для интенсификации подвижности реакционных центров и реагирующих групп в твердой фазе пользуются различными приемами. Например, известным является проведение реакции вблизи фазовых переходов твердого тела [10 - 12], когда динамика частиц, составляющих твердое тело, испытывает резкое изменение (так называемые структурные и динамические эффекты предплавления или предрастекловывания).

Одним из наиболее интересных и эффективных приемов увеличения подвижности в твердых телах является внешнее механическое воздействие на них, приводящее к неупругим деформациям и пластическому течению. Пластическая деформация есть формоизменение твердого тела, т.е. процесс переноса массы в нем, перемещения его частиц под воздействием внешнего силового поля. Систематическое исследование пластического течения как фактора, сильно влияющего на твердофазные химические и физические (например, перемешивание) процессы, было

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4544).

выполнено в цикле работ Н.С. Ениколопова с сотр. [13, 14].

В указанных работах была использована экспериментальная техника наковален Бриджмена. Одна из наковален могла поворачиваться относительно другой, вызывая интенсивное пластическое течение в материале, помещенном между наковальнями.

Этот простой, но весьма эффективный прием, получивший название "реакции в условиях высокого давления в сочетании с деформацией сдвига (ВД + ДС)" [4, 15], позволил провести широкий круг твердофазных процессов и реакций, многие из которых оказались совершенно уникальными по типу получаемых в них продуктов и по скоростям химических реакций. Н.С. Ениколоповым были открыты и ясно сформулированы основные кинетические закономерности таких процессов.

В условиях ВД + ДС реагирующее твердое тело испытывает сильные и сложные воздействия, что приводит к глубоким перестройкам его структуры как до реакции, так и в ее ходе. Именно поэтому множественные механизмы реакционной способности твердых тел, реализующиеся в них, поняты пока далеко не полностью.

Нам кажется очень важным для углубления в природу обсуждаемых твердотельных процессов разделить, по возможности, влияние на них гидростатического давления и сдвига. В связи с этим одной из целей настоящей работы явилось выяснение роли собственно деформирования (сдвиговых деформаций в твердом теле) на характер химических реакций.

Для такого анализа сейчас появились новые возможности. Недавно был подробно проанализирован отклик стеклообразных полимеров на внешнюю механическую нагрузку, структурные, энергетические и динамические превращения в стекле, происходящие при деформировании [16, 17]. Результаты этих исследований в сочетании с анализом кинетики достаточно подробно изученной химической реакции, могут позволить выяснить влияние структурных превращений и изменений в подвижности при деформировании стеклообразных полимеров на механизм химических реакций в нем.

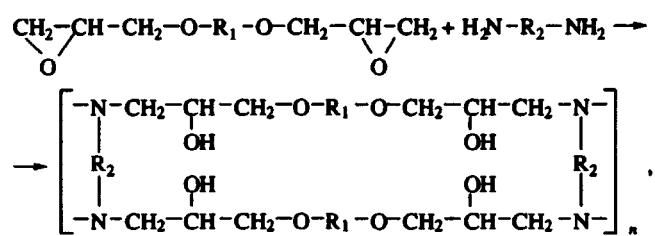
Настоящая работа посвящена анализу этих вопросов по данным, полученным при рекомбинации макрорадикалов в пластически деформированных ПК и эпоксиаминном сетчатом полимере (ЭАСП). Такой тип реакций достаточно хорошо изучен. Известно, что лимитирующей стадией рекомбинации макрорадикалов в стеклообразных полимерах является миграция свободной валентности, которая происходит путем химической эстафеты – последовательных реакций

переноса атома водорода [6, 18]. Поскольку пластическая деформация приводит к насыщению стекла мелкомасштабными локальными дефектами, так называемыми пластическими сдвигами [16, 17], росту внутренней энергии полимера и изменению подвижности в нем, представляется возможным прояснить роль всех этих превращений на химическую рекомбинацию радикалов.

Здесь еще раз хотелось бы подчеркнуть, что задачи, сформулированные в настоящей работе, возникли при многочисленных обсуждениях проблем твердофазных химических реакций с Н.С. Ениколоповым при его жизни и в решающей степени были инициированы и поставлены им.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

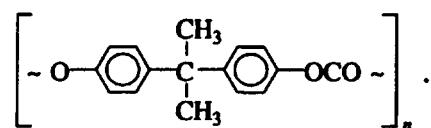
Исследования проводили на ЭАСП и поликарбонате. ЭАСП получали реакцией диглицидилового эфира резорцина с *m*-фенилендиамином при стехиометрическом соотношении реагентов (молярное соотношение функциональных групп)



где  $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ .

Образцы ЭАСП имели следующие характеристики: концентрация поперечных связей  $\approx 10^{27} \text{ м}^{-3}$ , плотность  $1.3 \text{ г}/\text{см}^3$ , температура стеклования  $428 \text{ К}$ .

ПК – промышленный продукт на основе полиэфира угольной кислоты и дифенилпропана с характеристиками:  $M = 30000$ ,  $\rho = 1.2 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $T_c = 428 \text{ К}$ .



Свободные радикалы в образцах получали  $\gamma$ -облучением в источнике  $^{60}\text{Co}$  при температуре жидкого азота. Суммарная доза облучения не превышала 6 Мрад. Концентрация парамагнитных центров в обоих полимерах составляли  $(3.0 \pm 0.6) \times 10^{19}$  спин/г. Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра РЭ-1306, в диапазоне длин волн 3 см. Температурный режим при записи кинетики гибели радикалов поддерживался с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

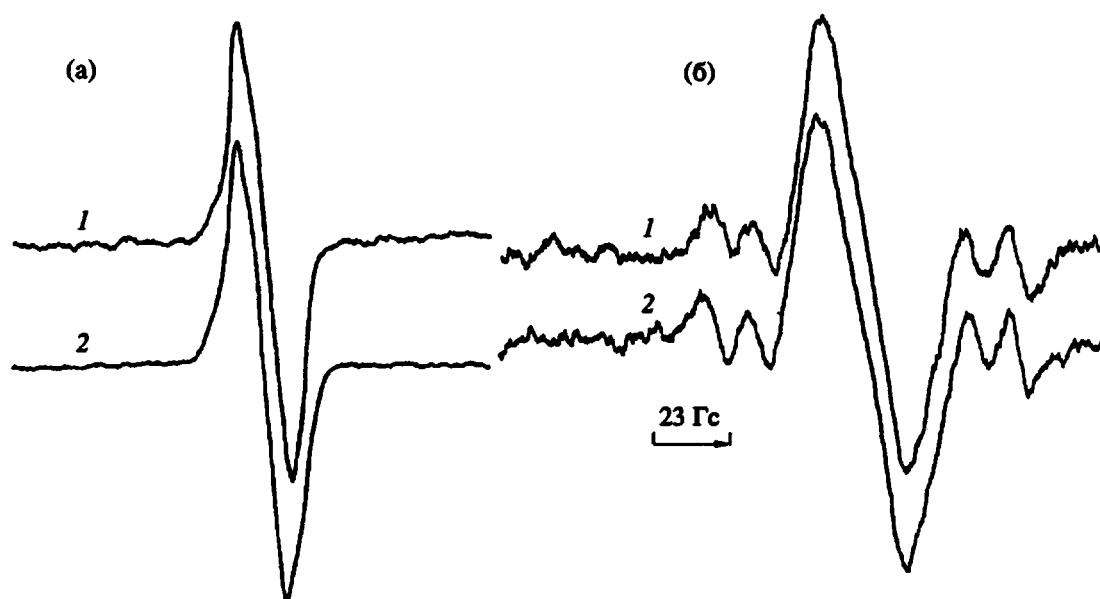


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов в ПК (а) и ЭАСП (б) до деформации (1) и после деформации сжатия (2).

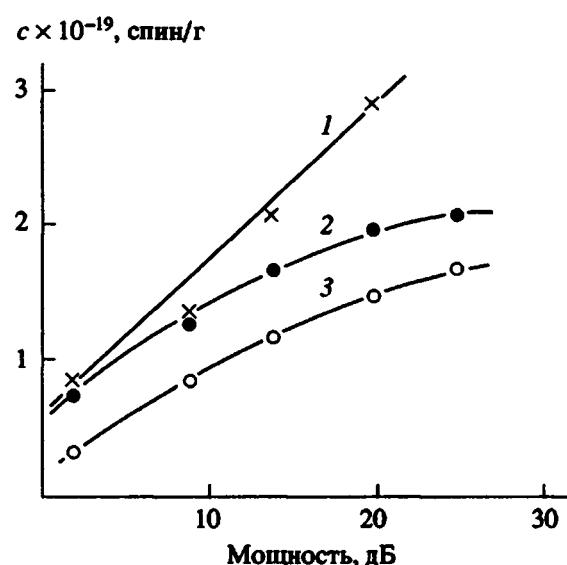


Рис. 2. Кривые насыщения спектров ЭПР в не-деформированном ПК (1), недеформированном ЭАСП (2) и деформированном ЭАСП (3).

Кинетику гибели радикалов исследовали по изменению интенсивности спектров ЭПР при отжиге образцов в течение 1.5 - 2 ч в интервале температур 293 - 333 К. Для повышения точности кинетического анализа использовали эталоны  $\text{Cu}^{2+}$ . Регистрацию кинетических кривых осуществляли 3 - 5 раз при одинаковых условиях, чтобы избежать ошибок в определении констант скоростей гибели.

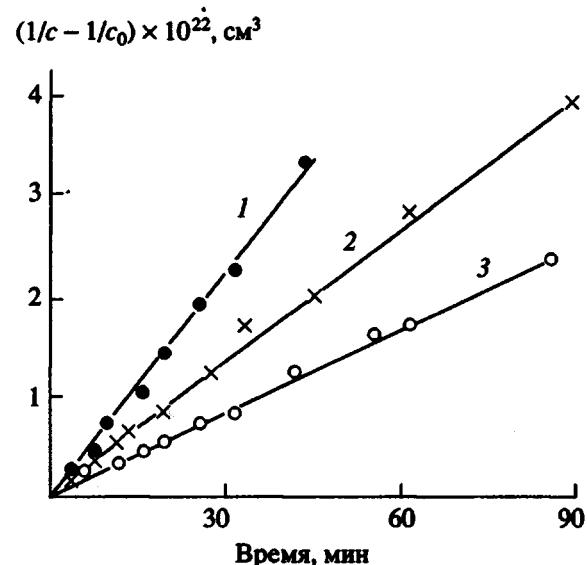


Рис. 3. Кинетика гибели свободных радикалов в ПК недеформированном (1), деформированном на 37% до облучения (2), деформированном на 37% после облучения (3).  $T = 333$  К.

Деформирование образцов, изготовленных в виде столбиков диаметром 2 - 3 и высотой 3 - 4 мм проводили в режиме одноосного сжатия при комнатной температуре до относительной деформации 10 - 40%. Деформацию определяли с точностью 1%. Изменение концентрации радикалов при деформировании образцов определяли по изменению интенсивности сигнала ЭПР с ошибкой в 5%.

## СПЕКТРЫ ЭПР И КИНЕТИКА ГИБЕЛИ РАДИКАЛОВ

Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного ПК представляет собой синглет с шириной 18 Гц (рис. 1а). В соответствии с литературными данными [19], спектр относится к фенильным или феноксильным радикалам. Зависимость концентрации парамагнитных частиц от мощности СВЧ-поля линейна (рис. 2), что свидетельствует об отсутствии суперпозиций различных сигналов.

Более сложный спектр ЭПР наблюдается в  $\gamma$ -облученном ЭАСП. Он состоит из нескольких компонент – интенсивной центральной с шириной 26 Гц и шести более слабых линий (рис. 1б). Соотношение интенсивностей центральной и боковых линий близко к 6 : 1. Кривая насыщения нелинейна, что указывает на суперпозицию линий от радикалов по крайней мере двух типов. По расстоянию между линиями боковые компоненты могут быть отнесены к радикалам алкильного типа [19]. Центральная компонента, по-видимому, как и в ПК, связана с фенилсодержащими радикалами.

Отжиг образцов ПК при постоянной температуре приводит к гибели радикалов без изменения параметров спектра ЭПР. Спектр ЭПР образцов ЭАСП в процессе отжига видоизменяется – уменьшается соотношение интенсивностей центральной и боковых линий. Из этого следует, что реакционная способность радикалов, дающих суперпозицию линий в спектре ЭПР, различна. Радикалы, дающие среднюю линию в спектре, гибнут быстрее.

Кинетические кривые гибели радикалов в ПК и ЭАСП приведены на рис. 3 и 4. Видно, что гибель радикалов ПК подчиняется уравнению второго порядка, т.е. является бимолекулярной. Таким образом, основным механизмом гибели является рекомбинация радикалов. Температурная зависимость констант скорости рекомбинации (рис. 5) описывается уравнением Аррениуса:  $\lg k = -11.4 - 68.8 \text{ (кДж/моль})/RT$ .

Кинетическая кривая гибели свободных радикалов в ЭАСП в координатах уравнения второго порядка представляет собой два линейных участка, различающихся угловыми коэффициентами и, следовательно, константами скорости. Начальный участок соответствует степени конверсии радикалов около 20% и характеризуется более высокими значениями константы скорости (табл. 1). Как следует из табл. 1, константы скорости  $k_1$  и  $k_2$  в ЭАСП ниже, чем в ПК. По-видимому, это связано с повышенной плотностью молекулярной упаковки сетчатого ЭАСП [9], что затрудняет молекулярную подвижность. Известно, что константа скорости гибели радикалов в стеклообразных по-

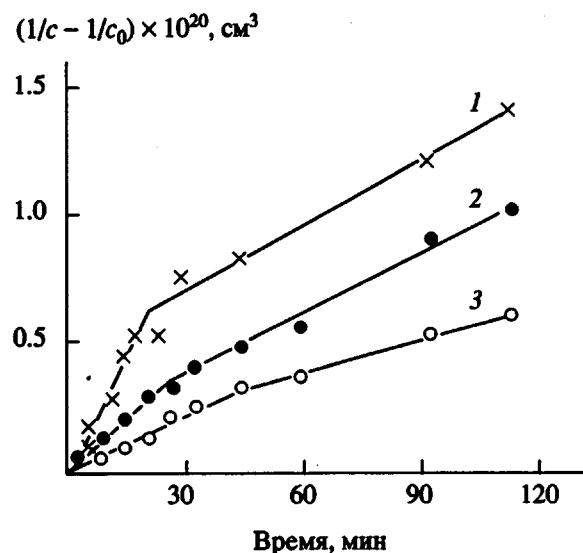


Рис. 4. Кинетика гибели свободных радикалов в ЭАСП недеформированном (1), деформированном на 37% до облучения (2), деформированном на 37% после облучения (3).  $T = 333 \text{ K}$ .

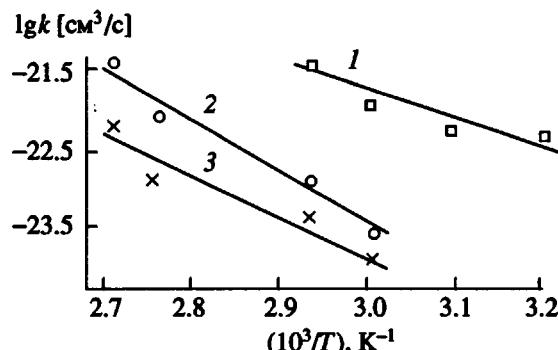


Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости гибели радикалов в ПК (1) и в ЭАСП (2, 3). 2 –  $k_1$ , 3 –  $k_2$ .

лимерах тесно связана с частотой мелкомасштабных молекулярных движений в них [20].

Температурные зависимости констант скорости гибели радикалов в ЭАСП (рис. 5) описываются уравнениями Аррениуса с параметрами:  $\lg k_1 = -7.3 - 105 \text{ (кДж/моль})/RT$  и  $\lg k_2 = -9.6 - 92.6 \text{ (кДж/моль})/RT$  соответственно.

Рассмотрим возможные причины существования двух констант скорости гибели радикалов в ЭАСП. Одна из них – структурно-динамическая неоднородность ЭАСП. В микрообластях различного состава и плотности и, как следствие, разной подвижности, скорости рекомбинации радикалов должны быть различны, что является причиной существования двух констант скорости рекомбинации.

**Таблица 1.** Константы скорости гибели свободных радикалов в недеформированных ( $\epsilon = 0$ ) и деформированных полимерах ( $\epsilon = 37\%$ )

T, K	Значения $k \times 10^{23}$ (см <sup>3</sup> /с) для			
	ПК		ЭАСП*	
	$\epsilon = 0\%$	$\epsilon = 37\%$	$\epsilon = 0\%$	$\epsilon = 37\%$
273	2.3	-	-	-
313	4.2	-	-	-
333	13	6.7	0.43/0.19	0.28/0.15
343	30	24	1.5 /0.38	0.89/0.36
363	-	-	6.9 /1.5	-
373	-	-	29.2 /4.3	-

\* В числителе приведены значения  $k_1$ , в знаменателе –  $k_2$ .

**Таблица 2.** Константы скорости ( $k \times 10^{23}$  см<sup>3</sup>/с) гибели радикалов в полимерах, деформированных ( $\epsilon = 37\%$ ) до и после радиолиза.  $T = 333$  K

Полимер	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$
	до радиолиза		после радиолиза	
ЭАСП	0.28	0.15	0.18	0.052
ПК	6.7	-	3.0	-

нации. Измерение токов термостимулированной деполяризации (ТСД) [21] подтверждает возможность существования пространственных структурно-динамических неоднородностей в ЭАСП. В области стеклования ЭАСП наблюдаются два пика ТСД, причем энергии активации низкотемпературных пиков составляют 80 - 100 кДж/моль, что согласуется с величиной  $E$  для гибели радикалов.

Другой возможной причиной сложной кинетической кривой является существование в ЭАСП двух химически различных типов радикалов, различающихся по реакционной способности. Отметим, что обе причины имеют достаточно веские экспериментальные подтверждения и, возможно, эти оба фактора взаимосвязаны, т.е. более реакционноспособные радикалы локализованы в наиболее подвижных областях полимерного стекла.

## ДЕФОРМАЦИЯ И КИНЕТИКА ГИБЕЛИ РАДИКАЛОВ

Деформация ПК и ЭАСП не вызывает изменений в спектрах ЭПР (рис. 1). Кинетика гибели радикалов в деформированных и недеформированных образцах различна. Хотя кинетический закон (реакция второго порядка) сохраняется, однако константы скорости гибели в пластически деформированных и затем разгруженных образцах уменьшаются.

Коэффициент торможения рекомбинации радикалов в ПК (соотношение констант гибели в недеформированном и деформированном образцах) зависит от температуры. При 333 K он составляет 1.9, а при 343 K уменьшается до 1.25 (табл. 1). Причина уменьшения коэффициента торможения состоит в том, что с ростом температуры происходит частичное восстановление размеров образца (уменьшение остаточной деформации, рис. 6) и структурные различия между деформированным и недеформированным образцами уменьшаются.

Деформация ЭАСП вызывает уменьшение констант скорости гибели радикалов  $k_1$  в 1.5 - 1.7 раз (333 - 343 K). Константа скорости  $k_2$  практически не изменяется.

Рассмотрим возможные причины наблюдаемых эффектов. Хорошо известно, что в полимерах радикальные реакции, в том числе реакции рекомбинации, тормозятся гидростатическим давлением [4, 20]. Уменьшение констант скорости рекомбинации в 2 раза требует приложения давлений около 100 МПа. В этом случае торможение рекомбинации связано с ограничением молекулярной подвижности (как правило, частоты  $\beta$ -релаксационного процесса) из-за уменьшения свободного объема полимера. Однако в деформированных, но разгруженных образцах шаровая компонента тензора напряжений (гидростатическое давление) отсутствует. Деформация сжатия  $\epsilon = -20 - 40\%$  не приводит к увеличению плотности образцов [22], т.е. к уменьшению свободного объема. Это означает, что должна существовать иная причина замедления рекомбинации радикалов.

Структурные изменения, происходящие в полимерных стеклах при деформировании, установлены [16, 17]. В образцах запасается значительная внутренняя энергия, которая локализуется в упругих полях вокруг мелкомасштабных сдвигов (пластических сдвиговых деформаций (ПСТ)). Эти же ПСТ ответственны за остаточную деформацию в стекле. Насыщенность полимера ПСТ избыточной энергией делает его более жестким, ограничивает сегментальную подвижность макромолекул, что и приводит к снижению скорости рекомбинации радикалов. Таким образом, причи-

на торможения реакции заключается не в уменьшении свободного объема, а в изменении частот сегментальных движений в напряженных, несущих избыточную энергию областях полимерного стекла.

### ГИБЕЛЬ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Приведенные выше результаты относились к полимерам, деформацию которых проводили до облучения. Теперь рассмотрим результаты, полученные при деформировании предварительно облученных ПК и ЭАСП. Деформация таких образцов вызывает дополнительную гибель образовавшихся в них свободных радикалов. Концентрация радикалов в ЭАСП уменьшается на ~20% при деформировании образцов на 37%. В ПК при той же степени деформации концентрация радикалов падает на 10%. Ранее было показано [16, 17], что пластическая деформация сопровождается заметным увеличением молекулярной подвижности в ходе деформирования. Важно отметить, что это повышение наблюдается в период действия силы и пластического течения. Прекращение течения, наоборот, приводит к снижению подвижности. Таким образом, существуют различия в механизмах гибели радикалов при отжиге и деформировании. Если в первом случае гибель радикалов связана только с тепловым движением молекул, то во втором появляется дополнительная молекулярная подвижность, вызванная механическим воздействием на образец и его пластическим течением.

Можно представить также другую причину гибели радикалов, а именно, растрескивание образца при деформации. Возникающие при этом на поверхности трещин радикалы могли бы рекомбинировать со свободными радикалами, образовавшимися при радиолизе и привести к наблюдаемым эффектам. Установлено, однако, что при степенях деформации, используемых в настоящей работе, не происходит растрескивания образцов ни на микро-, ни на макроуровне. Что касается различий в количестве погибших радикалов для двух полимеров, то они объясняются разницей во внутренней энергии, запасенной при деформировании. Из рис. 7 следует, что количество энергии, запасенной при деформации ЭАСП в стационарном режиме течения (~30%), в ~2 раза больше, чем в ПК [23]. Поскольку запасенная энергия связана с концентрацией ПСТ, представленные данные показывают, что эта концентрация в ЭАСП выше, чем в ПК.

Константы скорости гибели радикалов при отжиге образцов, деформированных после облучения, ниже, чем в образцах, деформация которых проводилась до облучения (табл. 2). По сравне-

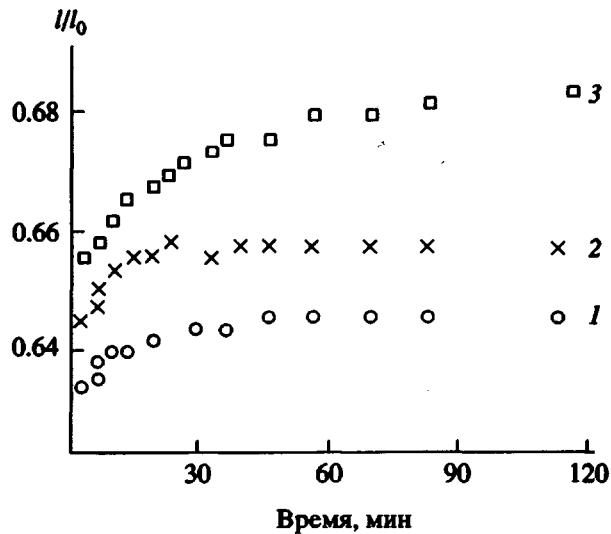


Рис. 6. Кинетика восстановления размеров  $l$  деформированных образцов ЭАСП (1) и ПК (2, 3) при отжиге. Температура деформирования 343 (1, 3) и 333 К (2).

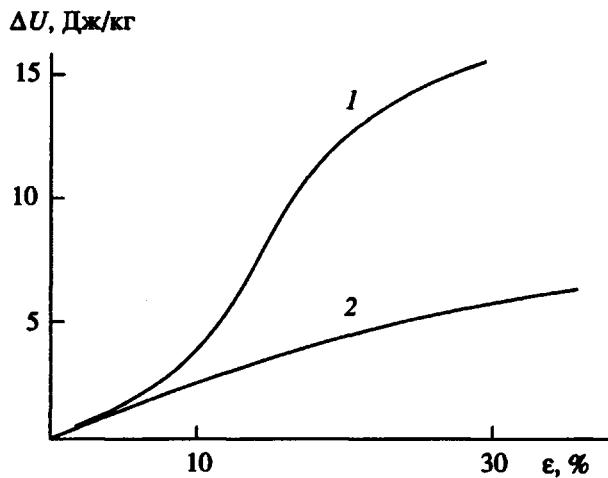


Рис. 7. Кривые запасания внутренней энергии при деформировании ЭАСП (1) и ПК (2).

нию с исходным недеформированным образцом в деформированном после облучения образце константы скорости рекомбинации падают в ПК в 3.6 раза, а в ЭАСП в 2.4 и 3.6 раз для констант  $k_1$  и  $k_2$ , соответственно (333 К).

Возможно, что этот эффект связан с тем, что при облучении деформированного образца значительная часть радикалов образуется вне зон с повышенной избыточной энергией, тогда как при деформировании облученного образца в эти зоны вовлекается большее число радикалов и их гибель идет с меньшей скоростью за счет ограничений в подвижности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящей работе результаты показывают, что образование сдвиговых дефектов при пластической деформации односторонне сжимаемых образцов приводит к двум противоположным эффектам в реакциях гибели свободных радикалов. В ходе деформации наблюдается ускоренная гибель радикалов, связанная, по-видимому, с возрастанием молекулярной подвижности при структурной реорганизации полимера под действием внешней нагрузки. Константы же скорости гибели радикалов в предварительно деформированных (до облучения) образцах ниже, чем в недеформированных, что обусловлено увеличением жесткости стекла за счет появления в нем локальных сдвиговых дефектов, окруженных зоной повышенных упругих напряжений.

Авторы выражают благодарность Н.Н. Бурлуке и В.Б. Ильясовой за помощь в проведении экспериментов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гоникберг М.Г. Химическое равновесие и скорости реакций при высоких давлениях. М.: Химия, 1969. С. 80.
2. Соловьев А.Б., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 3. С. 717.
3. Ениколопян Н.С. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2289.
4. High Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by Kovarskii A.L. Boca Raton: CRC-Press, 1994.
5. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. Неймана М.Б. М.: Наука, 1964.
6. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
7. Dusek K. // Rubber-Modified Thermosets Resins. Adv. in Chemistry Series, Washington: ACS, 1984. V. 208. P. 3.
8. Horie K., Hura H., Savada M., Mita I., Kambe H. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. № 6. P. 1357.
9. Oleinik E. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 80. P. 49.
10. Баграмянц Б.А., Бонецкая А.К., Ениколопян Н.С., Скуратов С.М. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 9. С. 1964.
11. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 265.
12. Баркалов И.М., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С., Терехова С.Ф., Трофимова Г.М. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 1. С. 98.
13. Соловьева Н.Б., Жорин В.А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 125.
14. Жорин В.А., Кушнеров М.Я., Шашкин Д.П., Нагорный В.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 3. С. 665.
15. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
16. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
17. Oleinik E.F. // Progr. in Coll. Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 140.
18. Милинчук В.К., Клинишонкт Э.Р., Пищежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
19. Ranby B., Rabek J.F. EPR-Spectroscopy in Polymer Radicals. Berlin: Springer-Verlag, 1977.
20. Kovarskii A.L. // Polymer Yearbook / Ed. by Pethric R.A. Chur: Harwood, 1992. V. 9. P. 107.
21. Руднев С.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1982.
22. Гусев А.А., Бешенко С.И., Олейник Э.Ф. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 1143.
23. Oleinik E.F. // Polym. J. 1987. V. 19. № 1. P. 105.

# The Effect of Plastic Strain on the Chemical Reactions in Polymer Glasses

A. L. Kovarskii, T. G. Feklisova, and E. F. Oleinik

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract** – The kinetics of isothermal macroradical coupling in glassy polycarbonate and epoxyamine-based network polymer was studied at 293 - 333 K. The radicals were produced by  $\gamma$ -irradiation at the temperature of liquid nitrogen using a  $^{60}\text{Co}$  source. The concentrations of radicals were monitored using ESR spectrometry (3-cm range). The coupling rates were found to be markedly different in the initial and plastically deformed glassy polycarbonate and cross-linked epoxyamine polymer samples (uniaxial compression). The rate of the process decreased in preliminarily deformed samples; however, it sustained a jumpwise increase during the deformation. Structural causes of the observed effects are discussed.