

УДК 541.64:539.3

**МЕХАНИЗМ РАСПАДА МЕХАНИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННЫХ
ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКНАХ**

Барченев Г. М., Савин Е. С.

Рассматривается механизм термофлуктуационного распада напряженных химических связей в полимерной цепи, обусловленный групповым характером движения атомов. Получено выражение для долговечности цепи при условии, что с увеличением числа связей, участвующих в формировании потенциального барьера, энергия активации разрыва связи при заданном напряжении и числе атомов в цепи уменьшается. Рассмотренный механизм распада связей предлагается для объяснения «взрывообразного» возникновения субмикротреции в аморфно-кристаллических полимерах.

Было установлено [1], что при растяжении в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах процесс разрушения межатомных связей происходит особенно интенсивно в аморфных межкристаллитных областях внутри фибрилл. Данный процесс идет до разрушения всей аморфной прослойки, носит специфический «взрывообразный» характер и приводит к появлению субмикротреции. Такое же образование субмикротреции наблюдали и в аморфных полимерах [2]. Для объяснения причины взрывного появления субмикротреции нами рассматривается механизм распада напряженных связей, обусловленный групповым характером движения атомов. Отметим, что одна из сторон кооперативного характера процесса разрушения твердых тел, имеющих трещины, была косвенно отражена в флуктуационной теории прочности одного из авторов работ [3, 4]. Исходя из общих соображений для любого типа связей, было показано, что потенциальная энергия атомов, выходящих при росте трещины на ее поверхность, меняется с расстоянием между «стенками» трещины не по кривой типа кривой диссоциации, а по кривой с двумя минимумами.

Под разрывом связи в твердом теле, находящемся под действием внешних сил, будем понимать переход атома через потенциальный барьер из одного связанного состояния в другое под действием тепловых флуктуаций. На поверхности потенциальной энергии $U(R_1, \dots, R_N)$ этим состояниям отвечают два минимума, один из которых в точке $R^{(1)} = (R_1^{(1)}, \dots, R_N^{(1)})$ представляет положение равновесия атомов до разрыва связи, а второй в точке $R^{(2)} = (R_1^{(2)}, \dots, R_N^{(2)})$ отвечает равновесным положениям атомов после разрыва. Перемещение изображающей точки из $R^{(1)}$ в $R^{(2)}$, соответствующее разрыву связи, может происходить по различным кривым, связывающим эти состояния. Как это и принято, будем выбирать пути, проходящие через седловую точку R^* , где $\dot{U}^* = U(R^*)$ принимает наименьшее из всех возможных значений. Величина потенциального барьера $U = U^* - U(R^{(1)})$ соответствует энергии активации разрыва связи.

Энергия активации распада химических связей является одной из основных характеристик кинетической концепции прочности полимеров [5, 6]. Обычно считают, что энергии активации разрушения $U = U_1$ отвечают изме-

нение координат (как правило, даже только одной) одного атома в координатном пространстве всех атомов. Другими словами, полагают, что в процессе разрыва связи изменяется расстояние между атомами, составляющими данную связь, а остальные атомы релаксируют в положения равновесия. Фактически данная ситуация соответствует тому, что рассматриваются энергетические параметры распада изолированной двухатомной молекулы.

Однако может возникнуть такое положение, когда наименьшее значение активационного барьера U_c достигается при смещении группы атомов, т. е. минимальной величине $U_c < U_1$, отвечает перемещение изображающей точки в многомерном пространстве через седловую точку R_c^* , которая соответствует синхронному смещению нескольких атомов от положения равновесия.

Например, пусть речь идет о термической диссоциации молекулы типа АВА на А и ВА. Если крайние атомы А не взаимодействуют друг с другом, то можно считать, что распад молекулы происходит в тот момент, когда отклонение x длины связи АВ от ее равновесного значения достигает некоторой критической величины x_1^* независимо от того, какое значение в этот момент имеет длина связи ВА. Если моделировать взаимодействие атомов А и В ангармонической пружиной с потенциалом $U = \kappa x^2 - \eta x^3$, где κ и η – упругие постоянные, то $x_1^* = 2\kappa/3\eta$ и величина потенциального барьера распада молекулы $U_1 = 4\kappa^3/27\eta^2$. Если же крайние атомы А взаимодействуют друг с другом, то изменение длины связи ВА может оказывать влияние на критическое значение x_1^* и, следовательно, на величину потенциального барьера распада молекулы.

Так, если моделировать в молекуле АВА взаимодействие атомов А и В ангармоническими пружинами, а атомов А и В гармонической пружиной с отрицательной жесткостью κ_1 (согласно работе [7], можно построить систему, для которой некоторые связи будут иметь отрицательные жесткости), то при одинаковом изменении длии связей АВ и ВА потенциальная энергия молекулы будет $U = 2(\kappa x^2 - \eta x^3) - 4\kappa_1 x^2$. В данном случае сед-

ловая точка $x_c^* = \frac{2(\kappa - 2\kappa_1)}{3\eta} \neq x_1^*$, а потенциальный барьер распада

$$U_c = \frac{(2\kappa - 4\kappa_1)^3}{27\eta^2} \text{ и если } \kappa_1 > 0,1\kappa, \text{ то } U_c < U_1.$$

Таким образом, может случиться так, что значение U_1 не является наименьшим из всех возможных значений U во всем координатном пространстве и минимальная величина потенциального барьера $U_c < U_1$ достигается, когда наряду со смещением одного выделенного атома одновременно (синхронно) испытывают смещения и окружающие атомы. Уменьшение энергии активации от U_1 до U_c , однако, не означает, что скорость процесса разрушения будет всегда расти, поскольку вероятность синхронного смещения падает с ростом числа атомов [8].

Рассмотрим распад натянутой полимерной цепи для случая высоких температур, когда распределение скоростей атомов становится независимым от распределения их координат и можно не учитывать диссиpации, возникающей вследствие нерегулярного взаимодействия с окружающими молекулами. Закон распределения колебательных координат x_i будем считать гауссовым.

Согласно работе [9], выражение для среднего времени жизни натянутой цепочки можно представить в виде $\tau = \tau_0 p^{-1}$, где $\tau_0 \sim 10^{-3}$ с, а p – вероятность разрыва цепочки. Рассмотрим случай, когда для распада полимерной цепи необходимо растяжение лишь одной связи. За условие разрыва примем достижение на этой связи критической деформации $x_i \geq a_1$ или, что то же, критического натяжения $f + \kappa x_i \geq f_1$, где f – натяжение связи в результате действия внешнего напряжения, κx_i – натяжение связи за счет

ее флуктуационного удлинения. С учетом нормального распределения координаты x_i легко определить вероятность $p(x_i \geq a_i)$, и для долговечности натянутой цепочки получим [9]

$$\tau_i = \tau_0 \left[\frac{4\pi U_i(f)}{kT} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{U_i(f)}{kT} \right], \quad (1)$$

где $U_i = \frac{(f_i - f)^2}{2\kappa}$ — энергетический барьер для разрыва связи, f_i — прочность связи. Величины f_i , f и κ можно выразить через макроскопические характеристики: $\kappa = Es/a$, $f = \sigma s$, $f = \sigma_1 s$, где E — модуль Юнга, s — площадь, приходящаяся на одну связь, a — длина связи. При $\sigma \ll \sigma_1$ (это условие обычно выполняется в опытах по измерению долговечности полимеров, поскольку $\sigma \sim 10 \text{ кГ/мм}^2$, а $\sigma_1 \sim 10^3 \text{ кГ/мм}^2$) из уравнения (1) следует формула Журкова [5], при этом роль энергии активации химической связи играет максимальная упругая энергия, которая может быть запасена в объеме одной связи: $U_i = \sigma_1^2 sa/2E$.

Рассмотрим теперь синхронный механизм распада полимерной цепи, который осуществляется при одновременном изменении всех n связей. Будем считать все n связей одинаковыми, а их координаты статистически независимыми величинами. Распад цепочки будет тогда определяться условиями: $x_1 \geq a_1$, $x_2 \geq a_2$, ..., $x_n \geq a_n$ или $f + \kappa x_1 \geq f_1$, $f + \kappa x_2 \geq f_2$, ..., $f + \kappa x_n \geq f_n$. Предположим, что все $a_i = a$ и, следовательно, $f_i = f_c$ ($i = 1, \dots, n$). Учитывая, что функция распределения координат x_1, x_2, \dots, x_n является функцией Гаусса, найдем вероятность $p(x_i \geq a_i, x_2 \geq a_2, \dots, x_n \geq a_n)$ и для среднего времени жизни натянутой цепочки получим

$$\tau_c = \tau_0 \left[\frac{4\pi U_c(f)}{nkT} \right]^{n/2} \exp \left[-\frac{U_c(f)}{kT} \right], \quad (2)$$

где $U_c = \frac{n(f_c - f)^2}{2\kappa}$ — потенциальный барьер распада цепочки.

Из уравнений (1) и (2) следует, что при заданном внешнем напряжении синхронный механизм разрушения, под которым мы понимаем уменьшение энергии активации за счет одновременного изменения колебательных координат группы атомов, будет эффективным, если он обладает меньшей энергией активации, т. е. должно быть $U_c < U_i$. Долговечность τ_c будет меньше τ_i , если уменьшение энергии активации $U_i - U_c = \Delta U$ удовлетворяет условию

$$\frac{\Delta U}{kT} + \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{\Delta U}{U_c} \right) > \frac{n-1}{2} \ln \frac{4\pi U_c}{kT} - \frac{n}{2} \ln n \quad (3)$$

Вычисление U_c и U_i требует решения многочастичной задачи и представляет значительные трудности; будем считать их заданными величинами, подлежащими определению из эксперимента.

Оценим, насколько эффективным может быть синхронный механизм разрушения. Пусть, например, $U_i(f) = 40 \text{ ккал/моль}$, $U_c(f) = 20 \text{ ккал/моль}$, $n = 5$, $T = 300 \text{ К}$. Тогда из уравнений (1) и (2) находим $\tau_c \approx \tau_i \cdot 10^{-10}$. По сравнению со случаем независимого распада связи долговечность при синхронном механизме уменьшилась на 10 порядков (при данных U_i и U_c долговечность τ_c будет меньше τ_i вплоть до $n = 25$). Естественно, что при таком условии распад ограниченного числа межатомных связей (соответствующих числу связей, разорванных при образовании субмикротрешины) будет носить взрывной характер. Таким образом, если окажется, что $U_c < U_i$, синхронный механизм образования субмикротрешин в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах будет эффективным при выполнении неравенства (3).

Предложенный механизм распада механически напряженных межатомных связей может быть использован также для объяснения образования субмикротрещин в деформированных кристаллах каменной соли [10, 11] и в металлах [12–14].

Институт физической
химии АН СССР
Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
18 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 14, 413, 1972.
2. В. С. Рыскин, М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 13, 784, 1971.
3. Г. М. Бартенев, Изв. АН СССР, Отделение технических наук, 1955, № 9, 53.
4. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964.
5. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1968, № 3, 46.
6. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
7. И. А. Кунин, Теория упругих сред с микроструктурой, «Наука», 1975.
8. И. В. Александров, Ж. теорет. и эксперим. химии, 12, 274, 1976.
9. Р. Л. Салганик, Физика твердого тела, 12, 1336, 1970.
10. Р. И. Гарбер, И. В. Обреимов, Л. М. Поляков, Докл. АН СССР, 108, 425, 1956.
11. Р. И. Гарбер, Л. И. Поляков, Физика твердого тела, 2, 974, 1960.
12. И. А. Одинг, Ю. П. Либеров, Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 1964, № 2, 85.
13. И. А. Одинг, Ю. П. Либеров, Изв. АН СССР, Металлургия и топливо, 1964, № 6, 125.
14. В. П. Северденко, Э. И. Точицкий, В. И. Елин, Докл. АН СССР, 158, 1318, 1964.

A MECHANISM OF DEGRADATION OF MECHANICALLY STRESSED CHEMICAL BONDS IN POLYMER FIBERS

Bartenev G. M., Savin Ye. S.

Summary

The mechanism of thermal fluctuational degradation of stressed chemical bonds in polymeric chains stipulated for group-character of atoms motion, have been considered. A relationship for long term life was obtained under the following conditions: if the number of bonds participating in formation of a potential barrier grows, then the activation energy of a bond scission decreases at given stretching and the given number of chain atoms. The mechanism of bonds scission is proposed to explain an «explosive» rise of submicrocracks in amorphous-crystalline polymers.
