

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1980

УДК 541(64+127):539.3

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБЪЕМНОЙ МЕХАНОТЕРМОДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИМЕРОВ ПРИ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ
СХЕМЕ**

Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П.

Для радикально-цепной кинетической схемы объемной механотермодеструкции полимеров проанализированы характер кинетических кривых конечных и промежуточных продуктов, изменения молекулярной массы, а также формы кривых долговечности в зависимости от величины напряжения и кинетических параметров модели. Проведено сопоставление результатов расчета с литературными экспериментальными данными.

В нагруженных полимерах происходит распад химических связей с образованием свободных радикалов [1]. Показано, что введение стабильных радикалов и антиоксидантов способствует увеличению долговечности полимеров при механическом нагружении [2, 3], в то время как увеличение скорости инициирования свободных радикалов различными способами понижает долговечность [4]. Эти результаты совместно с данными, полученными при сопоставлении ряда закономерностей механотермической и термической деструкций, такими, как одинаковый характер изменения ММР, близость значений энергий активации указанных процессов, тождество промежуточных и конечных продуктов [1, 5–7], свидетельствуют о радикально-цепном механизме химических реакций, приводящих к разрушению полимеров. В работе [8] впервые рассматривалась кинетика механотермодеструкции для подобной схемы, однако при этом не учитывали уменьшение концентрации макромолекул и увеличение их напряжения во времени.

Цель данной работы — теоретическое изучение закономерностей объемной механотермодеструкции, описываемой кинетической схемой радикально-цепной реакции.

Анализ кинетической модели механотермодеструкции без учета распределения макромолекул по длинам. Проведено рассмотрение кинетической модели, включающей стадии инициирования кинетической цепи путем разрыва напряженных связей макромолекул Р с образованием концевых радикалов R_k



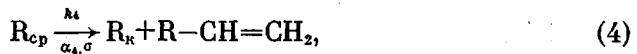
деполимеризации путем отрыва мономера P_2



передачи цепи с образованием срединного радикала R_{cp}



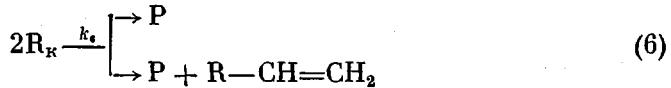
распада R_{cp} с образованием R_k и продукта, содержащего концевую двойную связь



миграции свободной валентности вдоль R_{cp}



обрыва кинетической цепи



При учете влияния растягивающего напряжения σ на скорость отдельных стадий, как и в работе [9], предполагали, что распределение натяжения f по связям одинаково для всех несущих связей и имеет форму ступеньки: связи среднего участка макромолекулы (с общим числом атомов n_0+1-2n_k) имеют натяжение f , а связи концевых участков являются ненагруженными*. Следуя работе [1], полагали, что напряжение изменяет скорость стадий 1, 4 и 5, поскольку они протекают с участием нагруженных связей, причем энергии активации указанных стадий E_i линейно зависят от f

$$E_i = E_{0i} - \alpha_i f = E_{0i} - \alpha_i \sigma [P_0] / [P], \quad (7)$$

где E_{0i} — энергия активации соответствующей стадии в отсутствие напряжений, α_i — структурно-чувствительный коэффициент соответствующей стадии, $[P_0]$ и $[P]$ — начальная и текущая концентрация макромолекул.

В соответствии с уравнениями (1)–(7) механотермодеструкция полимеров в рассматриваемом случае описывается уравнениями

$$\frac{d[P]}{dt} = -2k_1(n_0+1-2n_k)[P]\exp(\alpha_1\sigma[P_0]/RT[P]) + k_6[R]_k^2 - k_4[R]_{cp}\exp(\alpha_4\sigma[P_0]/RT[P]) \quad (8)$$

$$\frac{d[R]_k}{dt} = 2(n_0+1-2n_k)[P][2k_1\exp(\alpha_1\sigma[P_0]/RT[P]) - k_3[R]_k] - 2k_4[R]_k^2 + k_4[R]_{cp}\exp(\alpha_4\sigma[P_0]/RT[P]) + (k_5[R]_{cp}/n_0)\exp(-\alpha_5\sigma[P_0]/RT[P]) \quad (9)$$

$$\frac{d[R]_{cp}}{dt} = 2k_3(n_0+1-2n_k)[P][R]_k - k_4[R]_{cp}\exp(\alpha_4\sigma[P_0]/RT[P]) - (k_5[R]_{cp}/n_0)\exp(-\alpha_5\sigma[P_0]/RT[P]) \quad (10)$$

$$\frac{d[P]_2}{dt} = k_2[R]_k, \quad (11)$$

где $k_i = k_{0i}\exp(-E_{0i}/RT)$ — константа скорости соответствующей стадии термодеструкции, k_{0i} — предэкспоненциальный множитель; $[P]_2$, $[R]_k$, $[R]_{cp}$ — текущая концентрация мономера, концентрация концевых и срединных радикалов соответственно, T — температура, t — время.

Анализ уравнений (8)–(11) с использованием метода квазистационарных концентраций показал существование в общем случае трех режимов механотермодеструкции. При относительно небольших σ в ходе большей части процесса концентрация радикалов остается практически постоян-

* n_0 — максимальное число атомов основной цепи, n_k — число атомов концевых участков основной цепи ($n_0 \gg n_k$).

ной. Выражения для квазистационарных концентраций имеют вид

$$[R]_k \approx [2k_1 n_0 [P] \exp(\alpha_1 \sigma / RT)]^{0.5} / k_6^{0.5} \quad (12)$$

$$[R]_{cp} \approx (2k_3 n_0 [P] [R]_k) / [(k_5/n_0) \exp(-\alpha_5 \sigma / RT) + k_4 \exp(\alpha_4 \sigma / RT)] \quad (13)$$

При $\sigma \ll RT \ln(k_5/k_4 n_0) / (\alpha_4 + \alpha_5)$ (режим I) из уравнений (8), (12), (13) следует, что

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{k_1^{0.5} k_3 k_4}{k_5 k_6^{0.5}} (2n_0 [P])^{1.5} n_0 = \exp[(0.5\alpha_1 + \alpha_4 + \alpha_5)\sigma / RT [P]] \quad (14)$$

При $\sigma \gg RT \ln(k_5/k_4 n_0) / (\alpha_4 + \alpha_5)$ (режим II) из уравнений (8), (12), (13) следует, что

$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{k_1^{0.5} k_3}{k_6^{0.5}} (2n_0 [P])^{1.5} \exp(0.5\alpha_1 \sigma [P]_0 / RT [P]) \quad (15)$$

Введением безразмерных переменных $\Pi = 1 - [P]/[P]_0$ и $\tau = \mu^{0.5} [P]_0^{0.5} kt$ выражения (14), (15) могут быть преобразованы

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = (1 - \Pi)^{1.5} \mu^{-0.5} \exp[\mu / (1 - \Pi)] \quad (16)$$

Интегрирование уравнения (16) приводит к следующей зависимости безразмерного времени разрушения τ_p от интенсивности механического поля

$$\tau_p = \pi^{0.5} [1 - \Phi(\mu^{0.5})], \quad (17)$$

где $\Phi(x) = \pi^{-0.5} \int_0^{x^2} x^{-0.5} \exp(-x) dx$ — интеграл ошибок.

В уравнениях (16), (17) $\mu = (0.5\alpha_1 + \alpha_4 + \alpha_5)\sigma / RT$, $k = 2^{1.5} n_0^{2.5} (k_1/k_6)^{0.5} \cdot (k_3 k_4 / k_5)$ (режим I); $\mu = 0.5\alpha_1 \sigma / RT$, $k = 2^{1.5} n_0^{1.5} (k_1/k_6)^{0.5} k_3$ (режим II).

Кривая $\ln \tau_p(\mu)$, рассчитанная по уравнению (17), нелинейна при малых значениях параметра μ , а при $\mu > 2$ с хорошей точностью описывается уравнением прямой, т. е. для временной зависимости прочности при $\mu > 2$ в размерном виде справедливо выражение

$$t_p = t_0 \exp[(U_0 - \gamma \sigma) / RT], \quad (18)$$

где t_p — долговечность, значения параметров которого t_0 , U_0 и γ приведены в табл. 1.

Режим III, при котором концентрации радикалов являются нестационарными в течение всего процесса, имеет место при высоких напряжениях. При этом скорость механотермодеструкции описывается уравнением для скорости реакции первого порядка

$$\frac{d[P]}{dt} = -2k_1 n_0 [P] \exp(\alpha_1 \sigma [P]_0 / RT [P]), \quad (19)$$

в связи с чем параметры U_0 , t_0 и γ , входящие в соотношение (18), при режиме III определяются только стадией инициирования (табл. 1).

Таким образом, исследование системы уравнений (8)–(11) приводит к сложной форме зависимости $\ln \tau_p(\mu)$, которую в определенном интервале напряжений можно разбить на три участка (рис. 1), каждый из которых описывается уравнением (18), но с различными значениями параметров U_0 , t_0 и γ , причем эти параметры представляют собой комбинацию констант соответствующих элементарных стадий. Нижняя граница этой области определяется из условия $\sigma > 2RT/\gamma_1$, а верхняя — обусловлена тем,

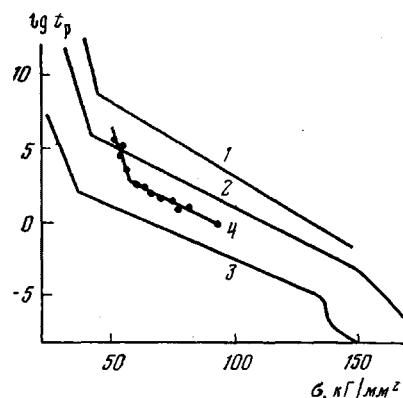
Таблица 1

Связь параметров уравнения временной зависимости прочности (18) с константами элементарных стадий механотермодеструкции, протекающей по радикально-цепному механизму

Режим	U_0	t_0	γ
I	$\frac{E_{01} - E_{06}}{2} + E_{03} + E_{04} - E_{05}$	$\frac{RT k_{05} k_{06}^{0.5}}{\sigma k_{01}^{0.5} k_{03} k_{04} [P]_0^{0.5} n_0^{2.5} (0.5\alpha_1 + \alpha_4)}$	$\frac{\alpha_1}{2} + \alpha_4$
II	$\frac{E_{01} - E_{06}}{2} + E_{03}$	$\frac{2RT k_{06}^{0.5}}{\sigma k_{01}^{0.5} k_{03} [P]_0^{0.5} n_0^{1.5} \alpha_1}$	$\frac{\alpha_1}{2}$
III	E_{01}	$\frac{RT}{\sigma k_{01} n_0 \alpha_1}$	α_1

что скорость разрушения должна быть меньше скорости звука. Подтверждение существования трех режимов разрушения можно найти в целом ряде работ [10–18], причем отмечались оба вида изломов зависимости $\lg t_p (\mu)$, показанные на рис. 1. Наличие изломов графика $\lg t_p (\mu)$ обычно приписывается существованию функциональной зависимости коэффициента γ от σ и T , обусловленной резким изменением подвижности боковых групп макромолекул [10, 12].

Рис. 1. Зависимость $\lg t_p (\sigma)$ при механотермодеструкции ориентированного полипропилена при 250 (1), 300 (2) и 400 К (3); 1–3 – расчет по данным табл. 1 и 2 и по уравнениям (18), (20) – (22); 4 – экспериментальные данные при комнатной температуре [1]



Результаты расчета по формулам табл. 1 значений U_0 и t_0 для ряда полимеров приведены в табл. 2. При расчете величину энергии активации разрыва C–C-связи E_{01} для ПВХ и ПММА принимали равной 70 ккал/моль, а для остальных соединений брали в соответствии с работой [19]. Температурную зависимость k_3 , согласно работам [20–22], описывали уравнением $k_3 = 10^{-(15-17)} \exp [-(4.0-10.0)/RT] \text{ см}^3/\text{с}$. Кроме того, полагали $E_{05} \approx E_{03}$, $E_{04} \approx E_{01}/3$ и $E_{06} \approx 20-30 \text{ ккал/моль}$ [24–25], $k_{04} = k_{05} = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и $k_{06} = 10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$, $n_0 = 10^{4-5}$ и $[P]_0 = 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Как видно из табл. 2, результаты расчета (приводятся в скобках) в большинстве случаев удовлетворительно согласуются с величинами U_0 и t_0 , определенными экспериментально [1, 14, 15, 26]. Таким образом, различие значений U_0 , получаемых при изучении долговечности одного и того же полимера, может быть объяснено сменой определяющих стадий механотермодеструкции, протекающей по радикально-цепному механизму, при изменении напряжения. В связи с этим следует отметить, что сопоставление суммарных энергий активации механотермо- и термодеструкции при $\sigma > \sigma_{I-II}$ является довольно условным.

Таблица 2
Параметры уравнения временной зависимости прочности (18)

Полимер	U_{0I}	$-\lg t_{0I}$	U_{0II}	$-\lg t_{0II}$	U_{0III}	$-\lg t_{0III}$
ПЭ	— (45–65)	— (15–19)	28–34 (32–41)	12 (11–14)	— (~74–83)	— (16–18)
ПП	48–56 (45–60)	13 * (15–19)	29–35 (32–38)	12 (11–14)	70 (~74)	— (16–18)
ПВХ	55 (43–56)	— * (15–19)	35 (30–36)	12 (11–14)	— (~70)	— (16–18)
ПС	53 (38–50)	13 * (15–19)	26 (26–32)	13 (11–14)	— (~63)	— (16–18)
ПММА **	55 (43–55)	13 * (21–25)	30–35 (30–36)	13 (11–14)	— (~70)	— (16–18)
ПАН	40–48 (44–55)	13 * (15–19)	— (30–36)	— (11–14)	— (~71)	— (16–18)

* Эффект «смещения полюса».

** Отсутствует стадия (5) из-за пространственных препятствий.

Заметим, что согласно работе [1], величина t_0 для полимеров равна $10^{-12}–10^{-13}$ с, что связывается с временем тепловых колебаний атомов [27]. Таким образом, зависимость $t_p(\sigma, T)$ по существу включает только две константы (\bar{U}_0 , γ), характеризующие полимер. Как показывают результаты анализа, приведенные в табл. 1–2, подобная универсальность значений t_0 не должна иметь место в случае деструкции полимеров по радикально-цепному механизму. По-видимому, в ряде случаев величина t_0 с целью облегчения процедуры расчетов заранее полагается равной $10^{-12}–10^{-13}$ с [1]. Следует также указать, что использование для определения t_0 рекомендуемого в работе [1] метода секущих связано с далекой экстраполяцией экспериментальных данных при построении зависимостей $\lg t_p(T^{-1})$ при $\sigma = \text{const}$. Судя по графикам, приводимым, например, в работах [28, 29], значения t_p , обычно получаемые в диапазоне $t_p = 10^{-1}–10^0$ с, в области малых времен при этом экстраполируются до 10^{-6} , а в области больших времен – до 10^{14} с ($3 \cdot 10^6$ лет). По-видимому, эти же причины приводят нередко (табл. 2) к эффекту «смещения полюса», заключающемуся в том, что прямые $\lg t_p(T^{-1})_{\sigma=\text{const}}$ пересекаются в точке с ординатой $t_p = 10^{-12}–10^{-13}$ и абсциссой, отличной от нуля.

Напряжение σ_{I-II} , при котором происходит переход от режима I к режиму II, можно найти из условия равенства в этой точке соотношений (14) и (15), определяющих скорость разрушения в режимах I и II соответственно

$$\sigma_{I-II} = \{E_{04} - E_{05} - RT \ln(k_{04}n_0[1+2(\alpha_4+\alpha_5)/\alpha_1]/k_{05})\}/(\alpha_4+\alpha_5) \quad (20)$$

Оценка показывает, что $k_{04}n_0[1+2(\alpha_4+\alpha_5)/\alpha_1]/k_{05} > 1$, т. е. при увеличении температуры σ_{I-II} смещается в область меньших напряжений. Если $\sigma_{I-II} < 2RT/\gamma_1$, то зависимость $\lg t_p(\sigma)$ имеет только два прямолинейных участка, соответствующих режимам II и III.

Напряжение σ_{II-III} , при котором происходит переход от режима II к режиму III, определяется из условия равенства времени выхода концентрации радикалов на квазистационарность $t_{\text{кв}} \approx 1/k_b[R]_k$ времени разрушения, определяемого соотношением (19), что дает

$$\sigma_{II-III} \approx \{E_{04} - E_{06} + RT \ln[k_{06}[P]_0/2k_{01}(n_0 - n_k)]\}/\alpha_1 \quad (21)$$

При высоких температурах значение t_p при переходе II–III меняется скачком, причем в точке σ_{II-III} скорость разрушения в режиме II меньше,

чем в режиме III. Однако так как $U_{\text{III}} > U_{\text{II}}$, при уменьшении температуры величина скачка будет уменьшаться. Значение температуры T^* , при которой достигается равенство скоростей разрушения в режимах II и III в точке $\sigma_{\text{II-III}}$, может быть оценено из выражения $k_6/2k_3(n_0 - n_k) \approx 1$. При температурах, меньших T^* , переходу II-II^{*} соответствует излом графика $\lg t_p(\sigma)$ при напряжении $\sigma_{\text{II-III}}$, определяемом из равенства соотношений (15) и (19)

$$\sigma_{\text{II-III}}^* = \{E_{01} + E_{08} - 2E_{03} + RT \ln [k_{03}^2 [P]_0 (n_0 - n_k) / k_{01} k_{06}] \} / \alpha_1 \quad (22)$$

Из формулы (22) следует, что при увеличении температуры $\sigma_{\text{II-III}}$ смещается в область меньших σ , поскольку $k_{03}^2 [P]_0 (n_0 - n_k) / k_{01} k_{06} < 1$, что ка-

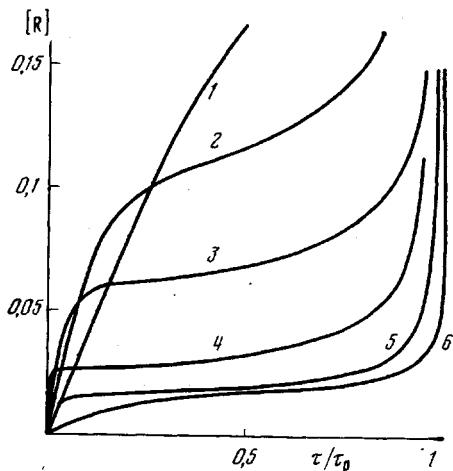


Рис. 2

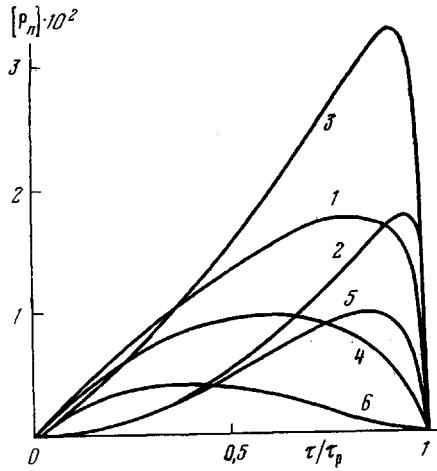


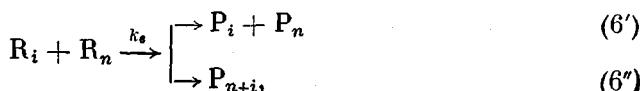
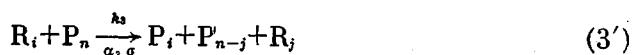
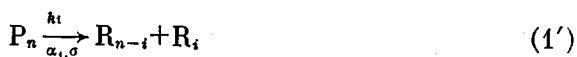
Рис. 3

Рис. 2. Кинетика изменения концентрации свободных радикалов: $n_0 = 100$ (1-3, 5, 6), 200 (4); $n_k = 10$; $g = 1$; $\kappa_2 = 100$; $\kappa_3 = 10$ (1-5), 10^3 (6); $\kappa_6 = 10^6$ (1-3), 10^8 (4-6); $\mu = 3$ (3), 4 (2), 5 (1, 4-6)

Рис. 3. Кинетика образования продуктов механотермодеструкции $[P]_{60}$ (1-3), $[P]_{90}$ (4, 5), $[P]_{190}$ (6): $n_0 = 100$ (1, 2, 4, 5), 200 (3, 6); $n_k = 10$; $g = 1$; $\kappa_2 = 100$; $\kappa_3 = 10$; $\kappa_6 = 10^8$; $\mu = 3$ (1, 4), 5 (2, 3, 5, 6)

чественно согласуется с результатами работы [12]. В соответствии с экспериментальными данными находится и соотношение наклонов различных участков графика $\lg t_p(\sigma)$: $\gamma_1/\gamma_{11} \approx 5$, $\gamma_{11}/\gamma_{12} = 2$ [1, 15, 16].

Анализ механотермодеструкции с учетом распределения макромолекул по длинам проведен для кинетической схемы [9]



основное отличие которой от модели (1)-(6) заключается в том, что для упрощения расчета стадии (3) и (4) объединены в одну стадию (3'), а стадия (5) не учитывается. Система кинетических уравнений, записан-

ная в соответствии с выбранной схемой реакции, в основных чертах совпадает с системой, рассмотренной при анализе термодеструкции полимеров [30], при этом, как и выше, предполагалось, что энергии активации стадий (1') и (3') линейно зависят от f . Система уравнений была приведена к безразмерному виду введением (аналогично работе [9]) безразмерных переменных (время τ , концентрации макромолекул $[P]_n$ и радикалов $[R]_n$, степень накопления повреждений Π , среднечисленная ММ W) и параметров (безразмерные константы скорости $\kappa_2, \kappa_3, \kappa_6$; константы $\mu = \alpha_1 \sigma / RT$ и $g = \alpha_3 / \alpha_1$, характеризующие интенсивность механического поля

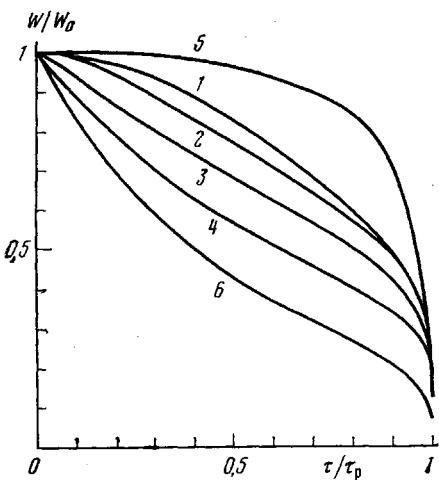


Рис. 4

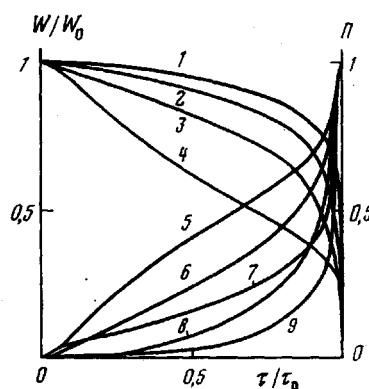


Рис. 5

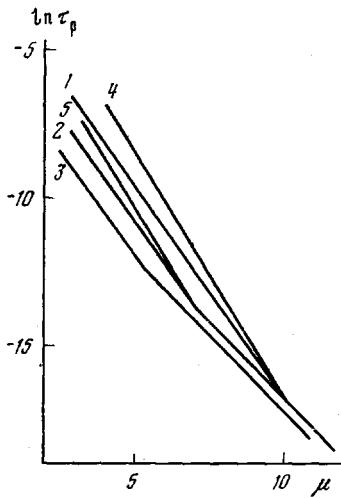


Рис. 6

Рис. 4. Кинетика изменения среднечисленной ММ при механотермодеструкции в случае обрыва цепи путем диспропорционирования: $n_0=100$; $n_k=10$; $g=1$; $\kappa_2=100$; $\kappa_3=10$ (1-4), 100 (5, 6); $\kappa_6=10^6$; $\mu=3$ (1, 6), 4 (2), 5 (3), 7 (4, 5)

Рис. 5. Кинетика изменения среднечисленной $MM W$ (1-4) и степени накопления повреждений Π (5-9): $n_0=100$; $n_k=10$; $g=1$; $\kappa_2=10^2$; $\kappa_3=10$; $\kappa_6=10^6$ (1-5, 7-9), 10^3 (6); $\mu=3$ (3-5, 7), 6 (2, 6, 8), 9 (1, 9). Обрыв цепи с помощью рекомбинации (1-3, 5, 6, 8, 9) и диспропорционирования (4, 7)

Рис. 6. Зависимость $\ln \tau_p(\mu)$ при механотермодеструкции в случае обрыва цепи путем диспропорционирования (1-3) и рекомбинации (4, 5): $\kappa_2=10^2$; $\kappa_3=10$ (1, 2, 4, 5); 10^2 (3); $\kappa_6=10^6$ (2, 3, 5), 10^8 (1, 4)

и соотношение структурно-чувствительных коэффициентов). Решение системы уравнений проводили численным методом; рассматривали механотермодеструкцию монодисперсного полимера ($[P]_{n=n_0}=0$). В результате решения определяли зависимости $[P]_n(\tau)$, $[R]_n(\tau)$, $\Pi(\tau)$, $W(\tau)$, а также τ_p .

Кинетические кривые суммарной концентрации радикалов $[R](\tau)=\sum [R]_n(\tau)$ имеют довольно сложную форму (рис. 2). В некоторой области значений параметров, определяемой соотношением

$$[\mu \kappa_3 (n_0 - 2n_k) (g + 0,5) \exp g\mu] / 4\kappa_6 \ll 1, \quad (23)$$

на кривых $[R](\tau)$ можно выделить участок, на котором концентрация радикалов остается практически постоянной. Продолжительность этого участка тем больше, чем лучше выполняется неравенство (23). Переход к кривым $[R](\tau)$ без квазистационарного участка по мере увеличения происходит достаточно резко, что связано с наличием в выражении (23) экспоненциального члена. Величина квазистационарной концентрации радикалов хорошо описывается выражением (12). Отметим, что полученные при расчете кривые $[R](\tau)$ качественно согласуются с закономерностями накопления радикалов, наблюдаемыми при механодеструкции [31].

Форма кинетических кривых $[P]_n(\tau)$ главным образом зависит от n : если n невелико, индукционный период соответствующей кривой $[P]_n(\tau)$ выражен наиболее отчетливо и все изменение концентрации этого промежуточного продукта происходит практически вблизи τ_p (рис. 3). Величина максимальной концентрации слабо зависит от параметров процесса и в основном определяется значением n . Скорость образования мономера при $\kappa_2 \neq 0$ постоянно увеличивается. Выход мономера $[P]_2(\tau_p)$ возрастает по мере уменьшения параметров μ , g и κ_3 , а также увеличения κ_2 ; от остальных параметров величина $[P]_2(\tau_p)$ практически не зависит.

В случае обрыва цепи путем диспропорционирования при достаточно малых μ (в смысле выполнения условия (23)) кинетические кривые $W(\tau)$ имеют три участка: на первом уменьшение W происходит с постепенно возрастающей скоростью, на втором эта скорость падает и наконец вблизи τ_p снова возрастает (рис. 4). Если неравенство (23) не выполняется, то, начиная с μ_* , где μ_* определяется из уравнения

$$[\mu_* \kappa_3 (n_0 - 2n_k) (g + 0,5) \exp g \mu_*] / 4 \kappa_6 = 1, \quad (24)$$

скорость изменения W в течение всего процесса увеличивается; одновременно становится более резко выраженным индукционный период, а кинетические кривые $W(\tau)$ перестают зависеть от κ_6 . Параметр κ_2 оказывает заметное влияние на изменение W только при $\mu \rightarrow 0$. В случае обрыва цепи путем рекомбинации уменьшение W происходит с постоянно возрастающей скоростью при всех значениях μ (рис. 5). Кинетические кривые $\Pi(\tau)$, по форме аналогичны кривым $W(\tau)$.

При обрыве цепи путем рекомбинации долговечность выше, чем при обрыве с помощью диспропорционирования, однако в обоих случаях характер кривых $\lg \tau_p(\mu)$ остается одинаковым (рис. 6): в пределах изменения μ от 2 до 11 зависимость $\lg \tau_p(\mu)$ изображается ломаной линией, состоящей из двух отрезков, причем область перехода с одной ветви временной зависимости прочности на другую является довольно узкой, так что практически можно выделить точку перехода при значении параметра $\mu = \mu_*$. Если $\mu > \mu_*$, то величина τ_p определяется в основном параметром μ , т. е. долговечность определяется величиной σ и кинетическими параметрами стадии инициирования цепи. При $\mu < \mu_*$ существенное влияние на τ_p оказывают остальные параметры задачи, в частности наклон левой ветви графика $\lg \tau_p(\mu)$ увеличивается по мере роста g .

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
12 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
2. А. М. Лексовский, Б. Гаффаров, С. С. Хилькис, Пласт. массы, 1978, № 10, 34.
3. В. А. Мальцевский, В. А. Закревский, Механика полимеров, 1978, 342.
4. О. А. Лебнева, Ю. А. Милгеев, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A17, 546, 1975.
5. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, Л. Ф. Шалаева, Механика полимеров, 1977, 344.
6. М. А. Нагов, С. В. Василева, В. С. Кабаиванов, Высокомолек. соед., A11, 1291, 1969.
7. В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., A14, 955, 1972.
8. В. А. Закревский, Высокомолек. соед., B13, 105, 1971.
9. Е. В. Деюн, Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Докл. АН СССР, 237, 859, 1977.

10. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 7, 2962, 1965.
 11. Н. Шерматов, У. Султанов, В. С. Куксенко, А. И. Случкер, Высокомолек. соед., А18, 1613, 1976.
 12. Е. А. Егоров, Н. Н. Песчанская, В. В. Степанов, Физика твердого тела, 11, 1325, 1969.
 13. М. А. Натов, Ст. В. Василева, Высокомолек. соед., А11, 1906, 1969.
 14. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., А11, 2341, 1969.
 15. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, И. С. Ляхович, Механика полимеров, 1971, 886.
 16. А. Я. Гольдман, В. В. Матвеев, Высокомолек. соед., Б19, 156, 1977.
 17. Г. М. Бартенев, Б. Н. Нарзуллаев, В. А. Мирзоева, С. Ю. Мирзоев, Высокомолек. соед., А14, 2022, 1972.
 18. П. Г. Эрфан, Г. М. Бартенев, Б. Н. Нарзуллаев, Б. М. Тулинов, Высокомолек. соед., А19, 1528, 1977.
 19. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
 20. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., А9, 2549, 1967.
 21. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А17, 2122, 1975.
 22. В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Успехи химии, 39, 130, 1970.
 23. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., Б9, 525, 1967.
 24. А. Д. Степухович, В. И. Бабаян, Успехи химии, 41, 1610, 1972.
 25. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
 26. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964.
 27. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.
 28. К. В. Нельсон, Д. Сайдов, Высокомолек. соед., А14, 268, 1972.
 29. С. Н. Журков, В. И. Етегхин, А. И. Петров, Физика металлов и металловедение, 24, 338, 1967.
 30. R. Simha, L. A. Wall, P. J. Blatz, J. Polymer Sci., 5, 615, 1950.
 31. В. А. Закревский, В. С. Куксенко, Физика твердого тела, 11, 1940, 1969.
-

THE REGULARITIES OF THREEDIMENSIONAL MECHANODESTRUCTION OF POLYMERS AT RADICAL-CHAIN SCHEME

Deyun Ye. V., Manelis G. B., Smirnov L. P.

Summary

For the radical-chain kinetic scheme of threedimensional polymer mechanodestruction on the kinetic curves of final and intermediate products formation, of molecular mass variation and the shapes of durability curves have been analysed in dependence on the stress magnitude and kinetic parameters of a model. The results of calculations are compared with the experimental data reported in the literature.