ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXIII 1981 № 7

УДК 541(64+127):539.3

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА КИНЕТИКУ РАЗРУШЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИМЕРЕ

Зайцев М. Г., Разумовская И. В.

Предложена простая кинетическая модель, учитывающая влияние межмолекулярного взаимодействия и молекулярной подвижности на разрушения полимерных цепей. Определен параметр, характеризующий эффективность такого влияния. Показано, что предложенный механизм может приводить к образованию плато и изломов на силовой зависимости долговечности. Согласно проведенным численным оценкам, наблюдение плато на зависимости $\ln\tau(\sigma)$ возможно лишь при весьма низких температурах при выполнении очень жестких условий для параметров разрушения и молекулярной подвижности. Изломы на зависимости $\ln\tau(\sigma)$, напротив, могут легко наблюдаться при обычных условиях в экспериментах по долговечности полимеров.

При рассмотрении роли межмолекулярного взаимодействия в процессе разрушения полимеров наиболее широко обсуждались два аспекта. Во-первых, многие исследователи [1—3] отмечали, что межмолекулярное взаимодействие, влияя на процессы кристаллизации, ориентации и другие, формирует надмолекулярную структуру полимера и, в конечном счете, определяет долю несущих макромолекул и распределение нагрузки между ними. Во-вторых, в ряде работ [3, 4] высказана точка зрения, согласно которой при некоторых условиях длительная прочность полимеров лимитируется разрушением межмолекулярных, а не химических связей. Однако и в тех случаях, когда основной вклад в разрушение полимера вносят разрывы химических связей, взаимодействие с окружающими молекулами может влиять на разрушение напряженных цепей, изменяя его характеристики. Изучению этого вопроса уделялось меньше внимания.

Впервые задача о влиянии межмолекулярного взаимодействия на потенциальный барьер разрыва напряженной макромолекулы в полимере была рассмотрена в работе [5]. Задачу решали в континуальном приближении и действие окружающих цепей на данную цепь заменяли распределенной периодической силой. Такая модель может быть применима к описанию разрывов цепей в полимерном кристалле. Вместе с тем, согласно экспериментальным данным [1], процесс разрушения наиболее интенсивно проходит в неупорядоченных областях полимера. В этих областях межмолекулярное взаимодействие носит нерегулярный характер и вряд ли может быть описано с помощью модели [5]. В работе [6] исследована простая модель, отражающая нерегулярность межмолекулярного взаимодействия. Рассматривалось взаимодействие напряженной цепи с перегибом ненапряженной цепи, лежащей в этой же плоскости (рис. 1, *а*). Расчет, проведенный квазидинамическим методом моделирования на ЭВМ, показал, что в области резкого увеличения расстояния между молекулами появляется перераспределение напряжений вдоль нагруженной цепи (рис. 1, *б*), деформация некоторых связей оказывается больше средней, в результате чего энергия активации разрыва цепи существенно уменьша-

ется. Для модели, использованной в работе [6], это уменьшение составляло ~20%.

Таким образом, нерегулярность межмолекулярного взаимодействия (например, резкое увеличение расстояния до ближайших молекул на небольшом участке напряженной цепи) приводит к появлению в напряженных макромолекулах «ослабленных» связей. Энергия активации их разрыва существенно меньше, чем энергия активации разрыва напряженных связей, находящихся в более или менее однородном окружении. В свою очередь возникновение и исчезновение заметной неоднородности в окружении напряженной макромолекулы обусловлено молекулярной подвижностью близких к ней ненагруженных цепей и является термофлуктуаци-

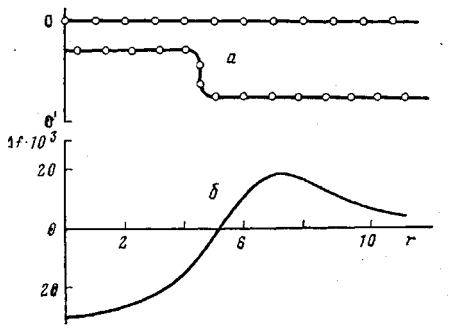

Рис. 1

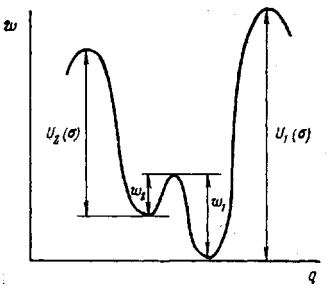

Рис. 2

Рис. 1. Модель, отражающая нерегулярность межмолекулярного взаимодействия, рассмотренная в работе [6]: *а* – атомная конфигурация (картина симметрична относительно оси 00′); *б* – изменение сил натяжения связей напряженной цепи при взаимодействии с перегибом напряженной макромолекулы. По оси абсцисс – расстояние от оси 00′ (Δf в единицах теоретической прочности связи, r в единицах межатомного расстояния)

Рис. 2. Схема потенциального рельефа в конфигурационном пространстве напряженной цепи и ее окружения, соответствующего принятой кинетической модели: w – потенциальная энергия системы, q – обобщенная реакционная координата

онным актом. В настоящей работе исследуется кинетика разрушения напряженных цепей с учетом образования (и исчезновения) в них «ослабленных» связей в результате термофлуктуационного возникновения (и исчезновения) неоднородности в молекулярном окружении напряженной макромолекулы.

В реальном полимере в окружении какой-либо напряженной цепи возможны различные отклонения от однородности. В зависимости от характера и величины этих отклонений потенциальные барьеры их возникновения (и исчезновения), так же как и вызванное ими уменьшение энергии активации разрыва напряженной цепи, могут быть весьма различны. Мы, однако, не будем учитывать этого обстоятельства и, следуя работе [7], рассмотрим упрощенную кинетическую модель, в которой напряженная цепь может находиться только в двух дискретных состояниях. В состоянии I окружение цепи однородно, и энергия активации ее разрыва равна $U_1(\sigma)$ (σ – напряжение). В состоянии II окружение цепи неоднородно, и энергия активации ее разрыва $U_2(\sigma) < U_1(\sigma)$. Переход из состояния I в состояние II связан с преодолением потенциального барьера w_1. Обратному переходу соответствует потенциальный барьер w_2. Потенциальный рельеф в конфигурационном пространстве подсистемы, включающей напряженную цепь и ее ближайшее окружение, соответствующий рассмотренной кинетической модели, схематично изображен на рис. 2. Так как переход от конфигурации однородного окружения к неоднородной конфигурации и обратно связан с подвижностью ненагруженных макромолекул, окружающих данную напряженную цепь, предполагаем, что w_1 и w_2 не

зависят от напряжения. Кроме того, поскольку энергия подсистемы в неоднородной конфигурации, очевидно, выше, чем в однородной, $w_2<w_1$. Подчеркнем, что снижение энергии активации разрыва цепи в неоднородном окружении не равно увеличению энергии системы при переходе от однородной конфигурации к неоднородной, т. е. $U_1(\sigma)-U_2(\sigma)\neq w_1-w_2$.

Основной вклад в снижение энергии активации разрыва цепи вносит работа сил, действующих на разрываемую связь непосредственно в процессе ее разрыва со стороны остальных атомов напряженной цепи и со стороны окружающих макромолекул. В случае неоднородной конфигурации подсистемы дополнительная (по отношению к процессу разрыва цепи в однородном окружении) работа может быть как положительной, так и отрицательной, в зависимости от характера и величины отклонений от однородности. Поэтому разность $U_1(\sigma)-U_2(\sigma)$ может быть как больше, так и меньше, чем w_1-w_2.

Таким образом, предлагаемая кинетическая модель характеризуется четырьмя временами релаксации

$$\tau_1\sim\exp\left[\frac{U_1-\gamma_1\sigma}{kT}\right]\quad \tau_2\sim\exp\left[\frac{U_2-\gamma_2\sigma}{kT}\right]$$
$$\tau_3\sim\exp\left[\frac{w_1}{kT}\right]\quad \tau_4\sim\exp\left[\frac{w_2}{kT}\right], \tag{1}$$

где τ_1 и τ_2 — соответственно средние времена жизни напряженной цепи в однородном и неоднородном окружениях (для энергий активации $U_1(\sigma)$ и $U_2(\sigma)$ примем линейную зависимость от напряжения), τ_3 и τ_4 — средние времена ожидания перехода из состояния I в состояние II и обратно (рис. 2). Учитывая введенные соотношения между энергиями активации, будем в дальнейшем считать, что $\tau_1\gg\tau_2$ и $\tau_3\gg\tau_4$.

Примем, что все напряженные цепи находятся под одинаковым напряжением σ. При этом считаем, как уже указывалось, что вокруг каждой напряженной цепи имеется значительное число ненагруженных макромолекул, которые и обусловливают различие между состояниями I и II. Тогда процесс накопления разрывов химических связей в рассматриваемой модели полимера опишется следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{dN(t)}{dt}=-\frac{N(t)-n(t)}{\tau_1}-\frac{n(t)}{\tau_2}$$
$$\frac{dn(t)}{dt}=-\frac{n(t)}{\tau_2}-\frac{n(t)}{\tau_4}+\frac{N(t)-n(t)}{\tau_3}, \tag{2}$$

где $N(t)$ — полное число напряженных цепей, а $n(t)$ — число напряженных цепей, находящихся в неоднородном окружении (состояние II). Обозначим соответственно N_0 и n_0 полное число напряженных цепей и ослабленных напряженных цепей в момент приложения нагрузки. Примем также, что в этот момент времени $(N_0-n_0)/\tau_3=n_0/\tau_4$, поскольку до приложения нагрузки скорости образования и исчезновения нерегулярностей межмолекулярного взаимодействия в условиях теплового равновесия должны быть равны. Тогда

$$N(0)=N_0 \tag{3}$$
$$n(0)=N_0\frac{\tau_4}{\tau_3+\tau_4}$$

В предыдущей работе [6] авторы рассматривали аналогичную систему кинетических уравнений, однако считали, что нерегулярность межмолекулярного взаимодействия, раз возникнув, существует бесконечно долго, т. е. предполагали $\tau_4\gg\tau_3$. Кроме того, принимали $n_0=0$, что соответствует крайне неравновесной ситуации. Эти предположения носят несколько искусственный характер и поэтому в настоящей работе не используются.

Общее решение системы (2) имеет вид

$$N(t)=C_1e^{k_1t}+C_2e^{-k_2t} \tag{4}$$

$$n(t)=-\frac{C_1(k_1+1/\tau_1)e^{k_1t}+C_2(k_2+1/\tau_1)e^{k_2t}}{1/\tau_2-1/\tau_1},$$

где

$$k_{1,2}=-\frac{1}{2\tau_S}(1\pm\sqrt{1-4\tau_S^2/\tau_p^2}),$$

$$\frac{1}{\tau_S}=\frac{1}{\tau_1}+\frac{1}{\tau_2}+\frac{1}{\tau_3}+\frac{1}{\tau_4},\quad \frac{1}{\tau_p^2}=\frac{1}{\tau_1\tau_2}+\frac{1}{\tau_1\tau_4}+\frac{1}{\tau_2\tau_3} \tag{4а}$$

Используя начальные условия (3), для констант C_1 и C_2 получим

$$C_1=N_0\cdot\frac{k_2+1/\tau_1\left(1+\frac{\tau_4}{\tau_2}\cdot\frac{\tau_1-\tau_2}{\tau_3+\tau_4}\right)}{k_2-k_1}$$

$$C_2=N_0-C_1 \tag{4б}$$

Анализ полученного решения показывает, что его поведение определяется величиной параметра $p=\tau_1\tau_4/\tau_2\tau_3$. Если $p\gg1$, можно выделить три области напряжений с различной кинетикой. Эти области характеризуются различными соотношениями между τ_1, τ_2, τ_3 и τ_4, поскольку для первых двух времен характерна ярко выраженная силовая зависимость, а последние два времени не зависят от напряжения.

Область «низких» напряжений определяется неравенствами

$$\tau_1\gg\tau_3\ \tau_2\gg\tau_4 \tag{5}$$

Как следует из принятых выше температурно-силовых зависимостей для характерных времен термофлуктуационных актов (1) эти условия выполняются соответственно при напряжениях $\sigma<\sigma_1$ и $\sigma<\sigma_2$:

$$\sigma_1=\frac{U_1-w_1}{\gamma_1}$$

$$\sigma_2=\frac{U_2-w_2}{\gamma_2} \tag{6}$$

Ниже будет показано, что если при напряжениях σ_1 и σ_2 $p>1$, то $\sigma_1>\sigma_2$. Таким образом, в конечном счете, область низких напряжений определяется неравенством $\sigma<\sigma_2$. Используя условия (5) и пренебрегая всеми малыми отношениями типа τ_2/τ_1, τ_4/τ_3, τ_3/τ_1 и прочее, из общего решения (4) можно получить, что в этой области напряжений кинетика накопления разорванных химических связей приближенно описывается уравнением

$$N(t)\simeq N_0e^{-\frac{t\tau_4}{\tau_2\tau_3}} \tag{7}$$

В области «высоких» напряжений, напротив, справедливы неравенства $\tau_1\ll\tau_3$, $\tau_2\ll\tau_4$. Эта область существует при $\sigma>\sigma_1$ и, как следует из уравнения (4), описывается уравнением

$$N(t)\simeq N_0e^{-t/\tau_1} \tag{8}$$

Область «средних» напряжений характеризуется неравенствами

$$\tau_1\gg\tau_3\ \tau_2\ll\tau_4 \tag{9}$$

и существует при $\sigma_2<\sigma<\sigma_1$. Заметим, что неравенства (9) согласуются с условием $p\gg1$ ($\tau_1\tau_4\gg\tau_2\tau_3$). В этом случае из уравнения (4) имеем

$$N(t)\approx N_0e^{-t/\tau_3} \tag{10}$$

Таким образом, если параметр $p \gg 1$, нерегулярности межмолекулярного взаимодействия оказывают существенное влияние на кинетику накопления разорванных химических связей в полимере в области низких и средних напряжений (формулы (7) и (10)). Скорость этого процесса зависит от параметров молекулярной подвижности, причем по-разному при различных напряжениях. Если же принять параметр $p<1$, то из уравнения (4) вытекает, что кинетика накопления разрывов химических связей не зависит от межмолекулярного взаимодействия и молекулярной подвижности и при любых напряжениях описывается уравнением (8).

Следует заметить, что значение параметра p зависит от напряжения σ. Действительно, из условия $p \gg 1$ с учетом уравнений (1) следует

$$(U_1-\gamma_1\sigma)-(U_2-\gamma_2\sigma)+w_2-w_1>0 \qquad (11)$$

В работе [6] было показано, что нерегулярность межмолекулярного взаимодействия гораздо сильнее влияет на величину потенциального барьера разрыва цепи, чем на ее прочность (напряжение безактивационного разрушения), и поэтому γ_1 и γ_2 представлялись в виде

$$\gamma_1 \approx U_1/\sigma_{\text{макс}}, \quad \gamma_2 \approx U_2/\sigma_{\text{макс}}, \qquad (12)$$

где $\sigma_{\text{макс}}$ — напряжение безактивационного разрушения образца.

Следовательно, микромеханизм влияния межмолекулярного взаимодействия на разрушение напряженной цепи (рассмотренный в работе [6]) обеспечивает неравенство $\gamma_2<\gamma_1$. Тогда, если неравенство (11) не выполняется при $\sigma=0$, то оно не выполняется и при любых σ, т. е. $p<1$ при всех σ, и рассматриваемый механизм влияния межмолекулярного взаимодействия на кинетику разрушения не проявляется. Если неравенство (11) выполняется при $\sigma=0$, т. е. если

$$U_1-U_2+w_2-w_1>0, \qquad (13)$$

то параметр p будет больше единицы вплоть до напряжения

$$\sigma_c=\frac{U_1-U_2-w_1+w_2}{\gamma_1-\gamma_2}, \qquad (14)$$

которое определяется из уравнения $(U_1-\gamma_1\sigma_c)-(U_2-\gamma_2\sigma_c)+w_2-w_1=0$. С учетом формул (12)

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_{\text{макс}}}=1-\frac{w_1-w_2}{U_1-U_2} \qquad (14а)$$

Для того чтобы могли проявиться все три отмеченные выше области с различной кинетикой накопления разрывов, необходимо, чтобы напряжение σ_c было больше σ_1 и σ_2. Легко проверить, что из обоих неравенств $\sigma_c>\sigma_1$ и $\sigma_c>\sigma_2$ следует (с использованием уравнений (6) и (14))

$$\frac{U_1-w_1}{\gamma_1}>\frac{U_2-w_2}{\gamma_2}, \qquad (15)$$

что и доказывает высказанное выше утверждение о том, что $\sigma_1>\sigma_2$ при $p>1$. Напротив, если $\sigma_c<\sigma_1$, получим, что $\sigma_1<\sigma_2$. В последнем случае существуют только две области напряжений с различной кинетикой: если $\sigma<\sigma_c$, накопление разорванных связей описывается уравнением (7), если же $\sigma>\sigma_c$, рассматриваемый механизм влияния межмолекулярного взаимодействия на разрушение становится неэффективным ($p<1$), основной вклад в разрушение вносят связи, среднее время жизни которых τ_1, и кинетика накопления разрывов опишется уравнением (8).

Поскольку в обсуждаемой модели долговечность полимерного тела пропорциональна характерным временам в уравнениях (7), (8) и (10), отмеченные особенности кинетики разрушения при учете межмолекулярного

взаимодействия и молекулярной подвижности проявятся и в силовой зависимости долговечности. Если выполнено условие (15) или с учетом приближений (12)

$$w_2/U_2>w_1/U_1 \qquad (15а)$$

(что равносильно, как было указано, условию $\sigma_c>\sigma_1$), силовая зависимость долговечности имеет вид, показанный на рис. 3, *а*. При $\sigma<\sigma_2$ долговечность $\tau\sim\tau_2\tau_3/\tau_4$, а энергия активации разрушения (с учетом формул (1)) выразится формулой

$$U_{эф}=U_2+w_1-w_2 \qquad (16)$$

При $\sigma_2<\sigma<\sigma_1$ долговечность τ пропорциональна τ_3, энергия активации разрушения совпадает с w_1 и не зависит от напряжения. При $\sigma>\sigma_1$ процесс разрушения идет с энергией активации U_1, характерной и для того

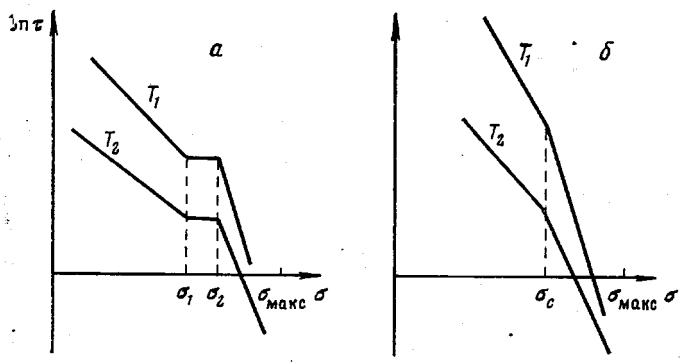

Рис. 3. Вид силовой зависимости долговечности полимера при учете влияния межмолекулярного взаимодействия и молекулярной подвижности ($T_2>T_1$): *а* – параметры процесса удовлетворяют условию (15); *б* – параметры процесса удовлетворяют неравенству (13), но не удовлетворяют условию (15)

случая, когда влияние межмолекулярного взаимодействия на разрушение не проявляется.

Для случая, когда условие (15) не выполняется, но условие (13) справедливо, т. е. существуют напряжения, при которых $p\gg1$, силовая зависимость долговечности показана на рис. 3, *б*. В этом случае при $\sigma<\sigma_c$ разрушение характеризуется энергией активации $U_{эф}$, а при $\sigma>\sigma_c$ предлагаемый механизм становится неэффективным ($p<1$) и процесс идет с энергией активации U_1.

Приведем теперь несколько численных оценок для конкретизации представлений об условиях проявления и величине рассмотренных эффектов. Примем для энергии активации разрыва напряженной цепи в условиях однородного окружения характерное экспериментальное значение $U_1\simeq170$ кДж/моль. Пусть энергия активации разрушения в присутствии нерегулярности межмолекулярного взаимодействия $U_2=nU_1$, где (принимая во внимание результаты работы [6]) n положим равным 0,7. Барьер для исчезновения нерегулярности межмолекулярного взаимодействия определяется, по-видимому, барьером внутримолекулярного вращения и энергией межцепного взаимодействия, приходящейся на одну связь (звено). Поэтому примем $w_2\simeq21$ кДж/моль. Что касается энергии активации образования неоднородности в молекулярном окружении напряженной связи w_1, то она должна быть больше w_2. С другой стороны, для наблюдения плато на силовой зависимости логарифма долговечности (рис. 3, *а*) необходимо выполнение условия (15) или (15а). Подставляя в выражение (15а) принятые значения U_1, U_2 и w_2, получим $w_1\simeq29$ кДж/моль. Заметим, что если положить $w_1=27$ кДж/моль, то условие $\tau_3\gg\tau_4$ может выполняться

только при весьма низких температурах ($\leqslant$200 К). Таким образом, условие $\tau_3 \gg \tau_4$, при котором только и справедливы полученные в работе выводы, и условие (15а) в совокупности налагают очень жесткие ограничения на значение $w_1 : w_2 < w_1 < w_2 U_1/U_2$. При этом протяженность плато

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{\text{макс}}} \simeq \frac{w_2}{U_2} - \frac{w_1}{U_1} \tag{17}$$

крайне незначительна (для принятых значений параметров $\Delta\sigma/\sigma_{\text{макс}} \simeq \simeq 1{,}6\%$), а для того чтобы оно лежало в области заметных долговечностей ($\tau_{\text{плато}} \sim 10^2$ с) необходимы температуры $\leqslant$100 К.

Проведенная оценка показывает, что экспериментально обнаружить плато на зависимости $\ln\tau(\sigma)$ (рис. 3, *а*) чрезвычайно трудно. Иначе обстоит дело с обнаружением излома на силовой зависимости долговечности (рис. 3, *б*). В этом случае выполнения условия (15) не требуется и на значение w_1 нет жестких ограничений. Будем характеризовать излом параметром $\alpha = U_{\text{эф}}/U_1$. Чем меньше α, тем больше различаются наклоны зависимости $\ln\tau(\sigma)$ до и после излома. Из уравнений (14а), (16) и принимая во внимание, что $U_2 = nU_1$, получим

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_{\text{макс}}} = \frac{1-\alpha}{1-n}, \tag{18}$$

т. е. чем меньше напряжение, при котором наблюдается излом, тем менее он заметен. Значительное изменение наклона зависимости $\ln\tau(\sigma)$ в точке излома должно наблюдаться при высоких напряжениях. Положим $\alpha \simeq 0{,}85$ (тогда, если $U_1 = 170$ кДж/моль, $U_{\text{эф}} \simeq 145$ кДж/моль, и излом достаточно хорошо заметен). При этом, используя принятые выше параметры, получим, что напряжения излома $\sigma_c = 0{,}5\sigma_{\text{макс}}$. Для того чтобы излом находился в хорошо наблюдаемой области долговечностей ($\tau \sim 10^2$ с) необходима температура $\simeq$280 К. Использованное для оценки значение α, как следует из уравнений (16), осуществляется при $w_1 = 46$ кДж/моль.

Таким образом, влияние межмолекулярного взаимодействия и молекулярной подвижности на кинетику разрушения может приводить к образованию изломов на силовой зависимости долговечности, вполне доступных для экспериментального наблюдения. Такие изломы, как известно, действительно нередко наблюдаются. Однако считать это подтверждением рассмотренной теоретической схемы представляется преждевременным. Весьма возможно, что подобные изломы зависимости $\ln\tau(\sigma)$ обусловлены другими причинами. Так, в работе [7] при теоретическом рассмотрении параллельного протекания процессов разрушения и деформации также обнаружена возможность образования плато и изломов на силовой зависимости долговечности (правда, существенно отличающихся от полученных в настоящей работе). Поэтому для четкой идентификации механизмов, приводящих к рассмотренным и другим отклонениям от известной формулы Журкова для долговечности, необходимо как дальнейшее исследование конкретных теоретических моделей, так и специально организованные эксперименты (макроскопические и с использованием прямых методов).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ревель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
2. *Бернштейн В. А., Песчанская М. Н., Степанов В. А.* Межмолекулярное взаимодействие и разрушение аморфных полимеров.— Механика полимеров, 1977, № 6, с. 963.
3. *Гуль В. Е.* Структура и прочность полимеров. М.: Химия, 1971, с. 344.
4. *Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Казанцева В. В.* К вопросу о механизме разрушений твердых полимеров.— Механика полимеров, 1977, № 5, с. 775.

5. *Губанов А. И., Чевычелов А. Д.* Влияние межмолекулярного взаимодействия на прочность стеклообразных полимеров.— Физика твердого тела, 1963, т. 5, с. 2599.
6. *Разумовская И. В., Зайцев М. Г.* О влиянии межмолекулярного взаимодействия на активационный разрыв напряженной макромолекулы.— Физико-химич. механика материалов, 1979, № 4, с. 68.
7. *Готлиб Ю. Я., Добродумов А. В.* Кинетическая модель деформации и разрушения твердых полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 854.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
2.VI.1980

INFLUENCE OF INTERMOLECULAR INTERACTION AND MOLECULAR MOBILITY ON KINETICS OF THE RUPTURE OF CHEMICAL BONDS IN A POLYMER

Zaitsev M. G., Razumovskaya I. V.

Summary

A simple kinetic model taking into account the influence of intermolecular interaction and molecular mobility on the rupture of polymer chains is proposed. The parameter characterizing the efficiency of this influence is determined. It is shown that the mechanism proposed can result in the formation of plateau and bends on the force dependence of durability. According numerical estimations the appearence of a plateau on the $\ln\tau(\sigma)$ dependence is possible only at very low temperatures and keeping the strong conditions for rupture parameters and molecular mobility. On the contrary the bends on this dependence can be easily observed in experiments on polymers durability at usual conditions.