

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МАКРОМОЛЕКУЛ НА РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

*Барченев Г. М., Савин Е. С.*

Механические свойства твердых тел во многом определяются наличием в них тех или иных дефектов. Влияние на прочность и разрушение таких дефектов, как микро- и макротрешины, дислокации, дефекты упаковки и т. д. в достаточной степени хорошо изучено как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Менее исследовано влияние на кинетику разрушения точечных дефектов: примесей внедрения и замещения, вакансий, дислоцированных атомов. Хотя дефекты атомных размеров и не создают в нагруженном теле значительных перенапряжений, в полимерах они, по-видимому, играют определяющую роль в разрыве полимерных цепей и зарождении субмикроскопических разрывов сплошности.

Дефекты химической структуры макромолекул (гетероатомы, двойные связи в цепи, кислородсодержащие группировки, нарушения регулярного строения цепи, разветвления, «разнозвенность» и др. аномальные («слабые») связи [1]) характеризует достаточно сильная пространственная локализация, и поэтому их можно отнести к классу точечных дефектов. Из разных видов «слабых» связей рассмотрим далее точечные дефекты типа примесей замещения и, кроме того, не будем учитывать пространственный характер строения макромолекулы. Таким образом, линейная цепочка атомов, содержащая примесь замещения, является в нашей задаче моделью полимерной цепи с одним из возможных дефектов в ее химической структуре.

Присутствие в твердом теле точечных дефектов может приводить к появлению особенностей в фононном спектре — возникновению локальных и резонансных колебаний, амплитуда которых отлична от нуля лишь в некоторой окрестности вблизи точечного дефекта. Данное обстоятельство может приводить к значительному изменению энергетических параметров разрыва связей. В работе [2] рассмотрен распад механически напряженных макромолекул полимера, содержащих легкий примесный атом замещения. Было показано, что появление высокочастотных локальных колебаний, связанное с внедрением легкой примеси, приводит к уменьшению энергии активации разрыва полимерной цепи и ее зависимости от температуры. С ростом температуры энергия активации уменьшается тем больше, чем меньше масса примесного атома. При этом температурную зависимость энергии активации можно аппроксимировать линейной функцией:  $U=U_0-qT$ , где  $U_0$  — энергия активации цепочки без примеси, коэффициент  $q$  зависит от дефекта массы и принимает значения от  $\sim 2$  кал/моль·град при  $m=M$  ( $m$  и  $M$  — масса примесного и основного атома соответственно) до  $\sim 10$  кал/моль·град при  $m=0,15 M$ . В настоящей работе рассматривается влияние тяжелых примесных атомов замещения на энергию активации распада межатомных связей.

Пусть в линейной цепочке из  $N+1$  атомов массы  $M$ , находящейся под действием внешних сил  $\sigma$ , центральный атом в узле  $n=0$  замещается изотопическим атомом с большей массой  $m=(1-\varepsilon)M$ . Будем учитывать взаимодействие только ближайших соседей, для описания которого используем потенциал Морзе с параметрами  $D$ ,  $r_0$  и  $a$  ( $D$  — глубина потенциальной ямы,  $r_0$  — среднее расстояние между атомами при  $T=0\text{K}$ ,  $1/a$  — ширина ямы). В случае высоких температур или больших внешних напряжений смещение атомов из их средних положений не является малым по сравнению с постоянной решетки, и при нахождении колебательного спектра необходимо учитывать ангармонические члены в разложении потенциальной энергии атомов решетки. Как и в работе [2], мы будем использовать

псевдогармоническое приближение [3], которое учитывает все члены четной степени в разложении потенциальной энергии и описывает распространение самосогласованных фононов без затухания.

Метод самосогласованного определения частот колебаний атомов [4] позволяет рассмотреть вопрос о динамической устойчивости растянутой полимерной цепи и определить условия, при которых наступает ее распад, обусловленный ангармонизмом колебаний атомов. В гармоническом приближении при условии, что внешнее напряжение приложенное к цепи, меньше ее прочности, термофлуктуационный распад связей произойти не может. Действительно, в этом приближении, согласно вириальной теореме [5], выполняется условие равенства средней кинетической и потенциальной энергии колебаний решетки, которое обеспечивает финитное движение атомов вблизи положений равновесия. При учете ангармонических членов в разложении потенциальной энергии энергия связи атомов в самосогласованном поле уменьшается с ростом температуры. Когда средняя кинетическая энергия станет больше потенциальной, движение атомов становится нелокализованным и система теряет устойчивость, что означает распад цепочки. Роль ангармонизма межатомных сил в механизме термофлуктуационного разрыва связей отмечена также в работе [6].

В псевдогармоническом приближении из решения самосогласованной системы уравнений, приведенной в работе [2], для энергии активации флуктуационного распада напряженных межатомных связей в примесном центре получим

$$U_n(\sigma, T) = D e^{-\alpha \bar{u}_n^2} \left[ \sqrt{1 - \frac{\sigma}{\sigma_1}} - \frac{\sigma}{2\sigma_1} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \sigma/\sigma_1}}{1 - \sqrt{1 - \sigma/\sigma_1}} \right], \quad (1)$$

где  $\bar{u}_n^2 = \langle (u_0 - u_1)^2 \rangle$  — средний квадрат относительного смещения примесного атома и его соседей,  $\sigma_1 = \sigma_0 \exp(-a^2 \bar{u}_n^2)$ ,  $\sigma_0 = \frac{1}{2} a D$  — прочность связи в гармоническом приближении. Согласно уравнению (1), силовая зависимость  $U_n(\sigma)$  является нелинейной; при заданном внешнем растяжении зависимость энергии активации от температуры определяется характером температурного поведения амплитуды колебаний примесного атома.

В случае  $\sigma=0$  определение энергии активации значительно упрощается. Следуя работе [7] при вычислении коррелятора  $\langle u_n u_m \rangle$ , где  $u_n$  — смещение  $n$ -го атома из его статического положения равновесия, для среднеквадратичного относительного смещения примесного атома получим

$$\bar{u}_n^2 = \frac{\hbar \omega_L}{\pi F} \int_0^1 dx \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_L x}{2kT} \left\{ \frac{x^3}{B(x) \sqrt{1-x^2}} \frac{B(x)}{A^2(x) + B^2(x)} + \frac{x \sqrt{1-x^2}}{(1+\gamma)^2 - 4\gamma x^2} \right\} \quad (2)$$

Здесь  $x = \omega / \omega_L$ ,  $\omega_L(T)$  и  $F(T)$  — максимальная частота колебаний и силая постоянная решетки без примеси,  $f(T) = [1 + \gamma(T)]F(T)$  — силая постоянная между примесным атомом и его соседом.

$$A(x) = \frac{1 + \gamma}{\varepsilon - 1} - 2\gamma x^2, \quad B(x) = \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} \left[ \frac{\varepsilon + \gamma}{\varepsilon - 1} + \gamma(1 - 2x^2) \right]$$

Известно [8], что при учете взаимодействия только ближайших соседей в одномерной гармонической решетке с примесью резонансные колебания не возникают. Однако в ангармонической решетке поведение даже изотопического дефекта может быть существенно иным, чем в гармонической решетке, поскольку из-за ангармонизма колебаний изменение массы влечет за собой изменение эффективных силовых постоянных. Данное обстоятельство приводит к тому, что в ангармонической одномерной решетке с тяжелым примесным атомом в частотном спектре появляется

резонансное колебание с частотой

$$x_0 = \frac{\omega_0}{\omega_L} = \left[ \frac{1 + \gamma}{2\gamma(\epsilon - 1)} \right]^{1/2} \quad (3)$$

которая определяется из решения уравнения  $A(x) = 0$ .

В этом случае первый член в подынтегральном выражении (2) имеет резонансную форму. Для  $|\epsilon| \gg 1$  ( $\epsilon < 0$ ) в области  $x \ll 1$  (область низкочастотных колебаний), содержащей точку  $x_0$ , функция

$$\frac{B(x)}{A^2(x) + B^2(x)} = \frac{1}{4x_0\gamma} \frac{B(x)/4x_0\gamma}{(x - x_0)^2 + [B(x)/4x_0\gamma]^2}$$

имеет δ-образный вид ( $B(x) \ll 1$ ). Используя это, а также принимая во внимание, что для решетки без примеси в случае низких температур ( $kT \ll \hbar\omega_L$ )  $\bar{u}_0^2 = \langle (u_0 - u_i)^2 \rangle = \hbar\omega_L/\pi F$ , для разности квадратов относительных смещений примесного атома и атома чистой решетки при  $T \sim T_0$  ( $kT_0 = x_0\hbar\omega_L$ ) получим

$$\begin{aligned} \bar{u}_{\text{п}}^2 - \bar{u}_0^2 &= \frac{\hbar\omega_L}{\pi F} \left[ \frac{\pi}{2} \frac{1}{\sqrt{2(-\gamma_0)^3(1 + \gamma_0)(1 - \epsilon)}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4\gamma_0} \left( 1 - \frac{1}{2} \frac{1 - \gamma_0}{\sqrt{-\gamma_0}} \ln \frac{1 + \sqrt{-\gamma_0}}{1 - \sqrt{-\gamma_0}} \right) - 1 \right], \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\gamma_0 = \gamma(T_0) < 0$  и находится из уравнения согласования

$$\ln(1 + \gamma_0) = -a^2 [\bar{u}_{\text{п}}^2(\epsilon, \gamma_0) - \bar{u}_0^2]$$

Для энергии активации при температуре  $T_0$  находим

$$U_{\text{п}}(T_0) = (1 + \gamma_0) U_0(T_0), \quad (5)$$

где  $U_0(T_0)$  — энергия активации разрыва цепочки без примеси.

Поскольку  $\gamma_0 < 0$ , из уравнения (5) следует важный результат: при низких температурах энергия активации распада полимерной цепи в примесном атоме  $U_{\text{п}}(T_0)$  меньше энергии активации распада на основных атомах цепи  $U_0(T_0)$ . Следовательно, при  $T \sim T_0$  скорость разрушения должна быть большей у дефектной макромолекулы.

Этот эффект, обусловленный возникновением резонансных колебаний, имеет ту же природу, что и установленное ранее аномальное поведение низкотемпературной теплоемкости [9] и значительное уменьшение суммарного спонтанного магнитного момента ферромагнетика [10]. Движение тяжелого примесного атома, согласно уравнению (2), определяется узкой областью частот в окрестности  $x_0$  и носит резонансный характер. Частота  $\omega_0$  и ширина резонансного колебания  $B(x)/4x_0\gamma$  в этом случае убывает с возрастанием массы примеси, а амплитуда резонансного колебания, наоборот, увеличивается (см., также [11]). Следовательно, для частот, близких к  $\omega_0$  (уравнение (3)), переход к классическому пределу происходит гораздо раньше, чем для основной части фонового спектра, что и обуславливает при низких температурах уменьшение энергии активации разрыва цепи с тяжелым примесным атомом. При температурах  $T \gg T_0$  величина  $\gamma(T) \rightarrow 0$  и потенциальный барьер распада одинаков для примесного атома и основных атомов решетки.

Приведем численный пример влияния резонансных колебаний, появляющихся при внедрении тяжелого примесного атома, на энергию активации разрыва цепочки. Пусть масса примесного атома  $m = 9M$  и отношение глубины ямы  $D$  к энергии колебания максимальной частоты  $\pi D/\hbar\omega_L = 10$ . Тогда из уравнения (4) находим  $\gamma = -0,25$  и, следовательно, согласно уравнению (5), энергия активации распада на примесном атоме

на 25% меньше энергии активации на основных атомах. Заметим, что в аналогичном случае при низких температурах будет иметь место аномалия и для прочности.

Разумеется, рассмотренная в настоящей работе модель распада дефектной макромолекулы весьма приближена. Можно надеяться, однако, что полученные с ее помощью результаты позволят в некоторых случаях определить степень влияния «слабых» связей на разрушение полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Успехи химии, 42, 695, 1973.
2. Г. М. Бартенев, Е. С. Савин, Высокомолек. соед., Б19, 710, 1977.
3. Н. М. Плакида, Т. Шилклош, Сообщения ОИЯИ, Р4-5706, Дубна, 1968.
4. Н. М. Плакида, В сб. Статистическая физика и квантовая теория поля, под ред. Н. Н. Боголюбова, «Наука», 1973.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, «Наука», 1965.
6. С. Н. Журков, В. А. Петров, Докл. АН СССР, 239, 1316, 1978.
7. К. Парлиньски, Сообщения ОИЯИ, Р4-4031, Дубна, 1968.
8. А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, «Мир», 1968.
9. Ю. Каган, Я. И. Иосилевский, Ж. эксперим. и теорет. физики, 45, 819, 1963.
10. Ю. А. Изюмов, М. В. Медведев, Ж. эксперим. и теорет. физики, 49, 1887, 1965.
11. C. Schmid, Colloid Polymer Sci., 257, 561, 1979.

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

Поступила в редакцию  
14.III.1980

УДК 541.64:547(313.4+562.1)

#### О МЕХАНИЗМЕ СИНЕРГИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛА И СПИРТА ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

*Мурачев В. Б., Ежкова Е. А., Гузенко С. И.,  
Быригин В. С., Коцарева Н. С., Курносова Л. К.,  
Забористов В. Н., Аносов В. И., Коноваленко Н. А.,  
Праведников А. Н.*

Известно, что для инициирования полимеризации изобутилена в присутствии трехфтористого бора необходимо введение соинициаторов — гидроксилсодержащих агентов, являющихся фактическими донорами протонов. При этом активность инициирующей системы будет зависеть от

Влияние активаторов на полимеризацию изобутилена  
( $[C_4H_8]=2,79$  моль/л,  $[BF_3]=2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  
полимеризация в жидком этилене)

| $[Hg-2246] \cdot 10^3$<br>моль/л | $[CH_3OH] \cdot 10^3$ | Время, с | Выход, % |
|----------------------------------|-----------------------|----------|----------|
| —                                | —                     | 271      | 40,5     |
| 0,022                            | —                     | 174      | 75,3     |
| 0,044                            | —                     | 143      | 85,4     |
| 0,088                            | —                     | 125      | 81,5     |
| —                                | 0,0382                | 150      | 82,0     |
| —                                | 0,308                 | 84       | 88,2     |
| —                                | 1,849                 | 22       | 93,0     |
| 0,022                            | 0,0382                | 64       | 94,3     |
| 0,022                            | 0,080                 | 29       | 96,2     |
| 0,022                            | 0,154                 | 16       | 98,7     |
| 0,022                            | 0,308                 | 7        | 99,4     |
| 0,022                            | 0,925                 | 8        | 98,4     |