

УДК 541.64:539.3

## ОБ ОДНОЙ МОДЕЛИ ОБЪЕМНОГО РАЗРУШЕНИЯ ДЛЯ НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Гольдман А. Я., Гандельсман М. И., Хайкин С. Я.*

Предложена феноменологическая модель, описывающая кинетику накопления повреждений, фиксируемых методом ИК-спектроскопии по приращению концентрации концевых карбоксильных групп в неориентированном ПЭ высокой плотности. Рассмотренный подход позволяет описать влияние температуры и нагрузки на вид кинетической кривой, в частности на длительность инкубационного периода. Наряду с этим приводится простейшая оценка эффективности действия химических стабилизаторов.

Исследование особенностей процесса объемного разрушения неориентированных полимерных материалов представляет большой интерес в связи с их широким применением. В ряде работ [1–5] была изучена кинетика накопления разрушений на молекулярном уровне в образцах неориентированного ПЭ высокой плотности (ПЭВП). Методом ИК-спектроскопии, описанным в работе [5], регистрировали изменение концентрации концевых карбоксильных групп со временем при длительном нагружении в условиях ползучести. Приращение концентрации этих групп принимали за меру накопленных разрушений (повреждений), так как в условиях длительной ползучести не было обнаружено существенного изменения концентрации концевых групп других типов [3–6]. Основное внимание в работах [1–5] уделяли изучению накопления повреждений при больших длительностях и низких напряжениях, включая условия полного отсутствия внешней нагрузки (термодеструкция).

В настоящей работе предлагается простая модель объемного разрушения, позволяющая описать кинетику накопления повреждений под воздействием различных температур и нагрузок, в частности при термодеструкции в условиях отсутствия внешней нагрузки. Наряду с этим приводится простейшая оценка эффективности действия химических стабилизаторов.

В работе, однако, не рассматривается заключительная стадия разрушения, соответствующая образованию макроскопических трещин.

**Общие закономерности кинетики накопления повреждений в неориентированном ПЭВП.** Характерная зависимость концентрации накопленных повреждений от времени в ПЭВП, фиксируемых по концевым карбоксильным группам, представлена на рис. 1. Первым (малоизученным) этапом процесса накопления повреждений в неориентированных полимерах является инкубационный период, в течение которого концентрация концевых групп практически не растет. Длительность инкубационного периода  $t_i$  зависит от температуры и приложенного напряжения (рис. 2) и может составлять до 70% от долговечности. На последующей активной стадии накопления повреждений на кинетической кривой условно можно выделить два характерных участка (рис. 1): начальный участок резкого роста,

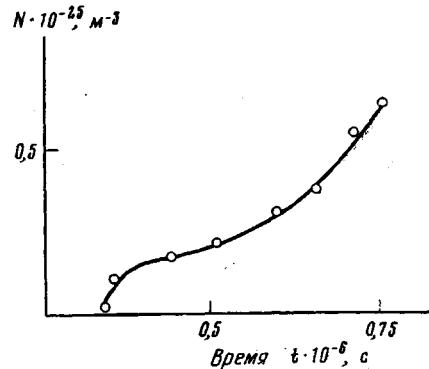


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая накопления повреждений в неориентированном ПЭВП при  $\sigma = 4 \text{ МН/м}^2$  и  $80^\circ$

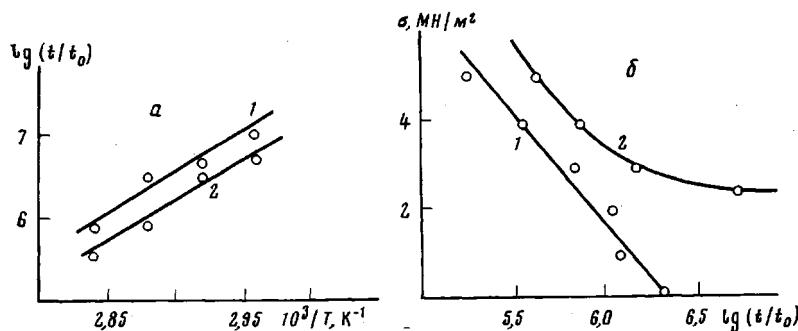


Рис. 2. Зависимость длительности инкубационного периода (1) и долговечности (2) от температуры (а) и нагрузки (б); а –  $\sigma = 4 \text{ MN/m}^2$ , б –  $T = 80^\circ$  ( $t_0 = 1 \text{ с}$ )

быстро достигающего насыщения («ступенька»), и участок растянутого во времени самоускоренного роста.

Согласно существующим представлениям, процесс образования повреждений включает в себя ряд этапов [7–10]. Исходным является термофлуктуационный разрыв связей с образованием пар первичных свободных радикалов. Далее развивается цепочка вторичных реакций, приводящих к образованию гидроперекиси, которая способна распадаться, вызывая, таким образом, разветвления, или превращаться в неактивные продукты с фиксируемыми концевыми группами. Наряду с размножением радикалов необходимо учитывать рекомбинацию и другие процессы их гибели. Некоторые возможные кинетические схемы механодеструкции полимера в присутствии стабилизатора исследованы в работах [8–10]. Феноменологический подход с точки зрения механики сплошной среды изложен в работах [11–13], где, однако, не учитываются вторичные реакции. Кроме того, как показывает анализ, имеющиеся в литературе теоретические модели не позволяют описать длительный инкубационный период, наблюдавшийся в экспериментах [1–5].

Инкубационный период у нестабилизированного ПЭВП может быть объяснен, если предположить, что в полимере существуют собственные центры физической или химической природы, способные активно поглощать радикалы. Будем условно называть их ловушками. Встречаясь с ловушкой, мигрирующий радикал гибнет, а сама ловушка теряет способность захватывать новые радикалы. Гибель радикала на разных стадиях прерывает цепочку вторичных реакций, и повреждения не успевают образовываться. Таким образом, предполагаемый механизм действия ловушек в основном аналогичен механизму действия стабилизатора [10].

**Зависимость длительности инкубационного периода от температуры и нагрузки.** Пусть  $F(t)$ ,  $N(t)$  и  $L(t)$  – концентрации в момент времени  $t$  радикалов, фиксируемых концевых групп и незаполненных ловушек соответственно;  $L_0$  – начальная концентрация ловушек, а  $c$  – общее количество связей в единице объема полимера, способных разрушаться. Известно, что в частично-кристаллических полимерах связи, наиболее подверженные разрушению, расположены в основном в аморфных областях материала. В условиях наших экспериментов [1–5] максимальное количество повреждений в образце ПЭВП оставалось в  $10^3$ – $10^4$  раз меньше общего количества С–С-связей в аморфных областях ПЭВП. Поэтому в процессе накопления повреждений значение  $c$  можно считать постоянной величиной, а также можно не учитывать перераспределение напряжения на связях за счет разрыва некоторой их доли. Обозначим через  $W$  вероятность спонтанного термофлуктуационного разрыва С–С-связи за единицу времени. В рамках термофлуктуационной концепции

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{U - \gamma\sigma}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $\sigma$  — приложенное напряжение,  $T$  — абсолютная температура,  $U$  — эффективная энергия активации,  $\gamma$  — параметр материала,  $R$  — газовая постоянная. Обозначим далее через  $q$  константу скорости «реакции захвата», т. е. вероятность захвата за единицу времени данной ловушкой данного радикала, через  $r$  — константу скорости рекомбинации радикалов, и через  $m$  — фактор автокатализа. Тогда [10]

$$\frac{dF}{dt} = 2Wc + mF - qLF - rF^2 \quad (2)$$

$$\frac{dL}{dt} = -qLF \quad (3)$$

Введем эффективную константу скорости  $z$  суммарной реакции образования повреждений в результате атаки радикалами еще не разорванных связей

$$\frac{dN}{dt} = zcF \quad (4)$$

Анализ системы (2)–(4) показывает, что ловушки способны эффективно тормозить процесс накопления повреждений при выполнении следующих условий:

$$qL_0 \gg m, \quad qL_0^2 \gg Wc, \quad (5)$$

означающих, что гибель радикалов на ловушках происходит быстрее, чем их размножение, и скорость накопления радикалов мала по сравнению со скоростью накопления термофлуктуационных разрывов (также за счет быстрой гибели радикалов на ловушках). Тогда во время инкубационного периода применимо приближение квазистационарности  $dF/dt \approx 0$  и, кроме того, можно пренебречь рекомбинацией радикалов. При этом из соотношений (2) и (3) следует

$$F(t) \approx \frac{2Wc}{qL(t) - m} \quad (6)$$

$$L_0 - L(t) - \frac{m}{q} \ln \frac{L_0}{L(t)} \approx 2Wct \quad (7)$$

Концентрация радикалов и соответственно концентрация повреждений начинают резко возрастать лишь при условии

$$L(t) \approx m/q \quad (8)$$

или, согласно выражению (5), когда

$$L(t)/L_0 \approx 0, \quad (9)$$

т. е. к моменту почти полного исчерпания ловушек. Предполагая, что условие (8) определяет момент окончания инкубационного периода, из соотношения (7) с учетом условия (5) получим

$$L_0 \approx 2Wct_i \text{ или } t_i \approx \frac{L_0}{2Wc} \quad (10)$$

Оценка (10) справедлива, если предположить активность ловушек столь высокой, что радикалы уничтожаются ими почти сразу после возникновения, не успевая принять участия ни в процессе размножения, ни в создании повреждений.

Из оценки (10) и соотношения (1) следует, что длительность инкубационного периода  $t_i$  должна зависеть экспоненциально от обратной температуры и нагрузки

$$t_i \approx \frac{L_0}{2W_0 c} \exp \left( \frac{U - \gamma\sigma}{RT} \right) \quad (11)$$

Это подтверждается данными, представленными на рис. 2. При этом из экспериментальных зависимостей следует, что  $\gamma \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/моль,  $U \approx$

$\approx 170$  кДж/моль. Найденное значение энергии активации несколько превышает известную из литературы величину характерной энергии активации разрушения ориентированного ПЭ [14]. Это различие может быть связано как с влиянием ориентации материала, так и с некоторой условностью способа определения энергии активации из представленных на рис. 2 данных. Вполне возможно, что увеличение количества экспериментальных данных приведет к выводу о целесообразности более точной нелинейной аппроксимации логарифмической зависимости не только долговечности, но и длительности инкубационного периода от приложенного напряжения. Подобные отклонения от простых линейных зависимостей характерны для малых напряжений. Учет соответствующих поправок привел бы к несколько иным значениям энергии активации (например, 130 кДж/моль).

Оценка эффективной концентрации ловушек  $L_0$  может быть получена из данных об изменении длительности инкубационного периода при добавлении в полимер дозированного количества стабилизатора<sup>1</sup>. Если действие стабилизатора сводится лишь к уничтожению радикалов, то кинетическая схема процесса может быть описана той же системой уравнений (2)–(4). Пусть эффективная концентрация стабилизатора равна  $L'$ . Согласно соотношению (10),

$$t_i' \approx \frac{L_0 + L'}{2Wc} \quad (12)$$

Тогда

$$\frac{t_i'}{t_i} \approx \frac{L_0 + L'}{L_0}$$

После измерения длительностей соответствующих инкубационных периодов может быть определена эффективная концентрация ловушек. Экспериментально установлено, что  $L_0 \approx (0,5-1) \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>  $\approx 10^{-7}$  с, где с количеством С–С-связей в аморфных областях ПЭВП в расчете на 1 см<sup>3</sup>. Далее, пользуясь соотношением (10), можно оценить величину предэкспоненциального множителя в формуле (1):  $W_0 \approx 10^{12}$  с<sup>-1</sup>, что по порядку величины близко к характерной частоте тепловых колебаний атомов [14].

Кинетическая схема процесса накопления повреждений. Переходим к рассмотрению активной стадии накопления повреждений. Будем предполагать, что к моменту начала этой стадии ловушки уже исчерпались, а концентрации радикалов и концевых групп равны нулю. При высокой активности ловушек эти предположения выполняются с большой точностью. Решая уравнение (2) при  $L=0$ , получим

$$F(t) = \frac{m}{2r} + \sqrt{\frac{s}{r}} \operatorname{th}(\sqrt{sr} t - \delta), \quad (13)$$

где

$$s = 2Wc + \frac{m^2}{4r}, \quad \operatorname{th} \delta = \frac{m}{2\sqrt{rs}}$$

Тогда, согласно выражению (4),

$$N(t) = zc \left[ \frac{m}{2r} t + \sqrt{\frac{s}{r}} \ln \left( \frac{ch(\sqrt{sr} t - \delta)}{ch \delta} \right) \right] \quad (14)$$

Отсчет времени в соотношении (14) ведется с момента окончания инкубационного периода. На начальной стадии процесса накопления повреждений эффекты размножения радикалов и рекомбинации еще несущественны, и из выражения (14) имеем

$$N(t) \approx zc^2 W t^2 \quad (15)$$

Соотношение (14) или даже более простое соотношение (15) удовлетворительно описывают самоускоренный характер кинетической кривой накопления повреждений. Однако эти выражения не предсказывают началь-

<sup>1</sup> Использовали ди-(*N*-β-нафтил)-*n*-фенилендиамин.

ный резкий подъем кинетической кривой («ступеньку»), наблюдавшийся в экспериментах [1–5].

Ступенька на кинетической кривой может возникать за счет какого-либо «быстрого» канала вторичных реакций образования повреждений, отличного от основного, рассмотренного ранее. Будем считать, что «слабые» в химическом отношении связи превращаются в повреждения практически моментально после окончания инкубационного периода, а их начальная концентрация равна  $N_0$ . Величина  $N_0$  определяет высоту ступеньки и, как следует из экспериментальных данных [1–3], мало зависит от

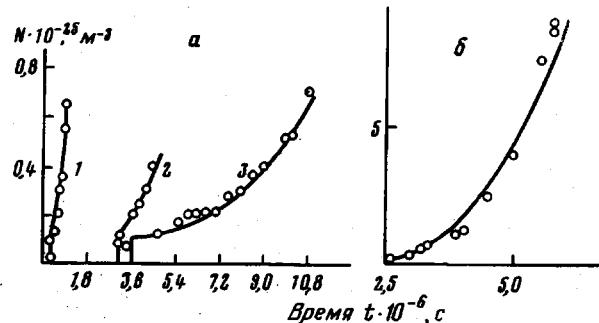


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальных кинетических кривых накопления повреждений [3] с помощью квадратичной функции (14): *a* –  $\sigma=4 \text{ MN/m}^2$ ,  $T=80$  (1), 70 (2) и 65° (3); *b* –  $\sigma=2,5 \text{ MN/m}^2$ ,  $T=80^\circ$ ; точки – экспериментальные, кривая – расчетные данные

температуры и приложенного напряжения ( $N_0 \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Тогда вместо выражений (14) и (15) можно записать

$$N(t)=N_0+z c \left[ \frac{m}{2r} t + \sqrt{\frac{s}{r}} \ln \left( \frac{ch(\sqrt{sr}t-\delta)}{ch \delta} \right) \right] \quad (16)$$

$$N(t) \approx N_0 + z W c^2 t^2 \quad (17)$$

Для определения параметров  $m$ ,  $z$  и  $r$  введем целевую функцию

$$S(m, z, r) = \sum_{(j)} (N_i(t_j) - N(t_j))^2,$$

где  $t_j$  –  $j$ -тый выбранный момент времени,  $N_i(t_j)$  – экспериментальное значение концентрации накопленных повреждений в образце в момент  $t_j$ ,  $N(t_j)$  – концентрация повреждений, рассчитанных по соотношению (16) при  $N_0=10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Из требования минимальности этой функции следует

$$\frac{\partial S}{\partial m} = \frac{\partial S}{\partial r} = \frac{\partial S}{\partial z} = 0 \quad (18)$$

Параметры  $m$ ,  $z$ ,  $r$  для аппроксимируемой кинетической кривой определяли путем численного решения уравнений (18). Расчеты, проведенные на ЭВМ, показали, что для рассматриваемых интервалов времени во всех случаях  $\sqrt{sr} t \ll 1$ . Поэтому с хорошей степенью точности можно использовать соотношение (17).

На рис. 3 в качестве примера представлена аппроксимация нескольких кинетических кривых с помощью простейшей квадратичной зависимости (17). Таким образом, оказалось, что размножением и рекомбинацией радикалов в соотношении (8) можно пренебречь. Величину  $W$  оценивали по формуле (1), и из аппроксимационной процедуры определяли эффективную константу скорости вторичных реакций  $z$ . Расчеты показали, что величина  $z$  зависит от температуры и нагрузки. К сожалению, интерпретация этих зависимостей в настоящее время затруднительна, так как эффективная константа  $z$  отражает целый комплекс еще недостаточно изученных химических процессов.

Таким образом, простейшая кинетическая схема, предложенная в настоящей работе, позволяет на феноменологическом уровне описать основные особенности процесса накопления повреждений в неориентированном ПЭВП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдман А. Я. Прочность конструкционных пластмасс. Л.: Машиностроение, 1979. 319 с.
2. Гольдман А. Я., Щербак В. В., Хайкин С. Я. Механика композитных материалов, 1979, № 1, с. 158.
3. Гольдман А. Я., Щербак В. В., Хайкин С. Я. Механика полимеров, 1978, № 4, с. 730.
4. Гольдман А. Я., Щербак В. В., Хайкин С. Я. Проблемы прочности, 1975, № 7, с. 85.
5. Гольдман А. Я., Хайкин С. Я. Механика полимеров, 1976, № 2, с. 263.
6. Хайкин С. Я., Гольдман А. Я., Беляев В. М., Щербак В. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 840.
7. Журков С. Н., Закревский В. А., Корсуков В. Е., Куксенко В. С. Физика твердого тела, 1971, т. 13, № 7, с. 2004.
8. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1090.
9. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 6, с. 1412.
10. Строение и стабилизация полимеров/Под ред. Наймана М. Б. М.: Химия, 1964. 320 с.
11. Тамуж В. П., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978. 500 с.
12. Тихомиров П. В., Юшанов С. П. Механика полимеров, 1978, № 4, с. 637.
13. Тамуж В. П., Тихомиров П. В. Механика полимеров, 1973, № 2, с. 227.
14. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.

Научно-производственное  
объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
26.IX.1980

#### ON ONE MODEL OF VOLUME RUPTURE FOR NON-ORIENTED POLYMERS<sup>1</sup>

*Gol'dman A. Ya., Gandel'sman M. I., Khaikin S. Ya.*

#### Summary

The phenomenological model describing the kinetics of the accumulation of damages registered by IR-spectroscopy method from an increment in the concentration of the end carboxyl groups in non-oriented HDPE is proposed. This approach permits to describe the effect of temperature and load on the type of the kinetic curve, particularly on the induction time. Besides the simplest evaluation of the efficiency of the action of chemical stabilizers is given.