

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 180, 315.
2. Ivanov V. B., Burlatsky S. F., Rozenboym N. A., Shlyapintokh V. Ya. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 1, p. 65.
3. Тарасова З. Н., Донцов А. А., Шершнев В. А., Ходжаева И. Д. Каучук и резина, 1977, № 6, с. 16.
4. Кошелев Ф. Ф., Корнек А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. М.: Химия, 1978, с. 173.
5. Tkac A., Kello V. Rubber Chem. and Technol., 1955, v. 28, № 3, p. 383.
6. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978, с. 246.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2.VII.1981

УДК 541.64:539(199+3)

РАЗРЫВ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТЯГИВАЮЩЕГО НАПРЯЖЕНИЯ И ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ

Бартенев Г. М., Савин Е. С.

Теоретическое изучение силовых и энергетических характеристик разрыва напряженной полимерной цепи было проведено в работах [1–3] без учета тепловых колебаний и в гармоническом приближении в работе [4]. Ангармонические эффекты рассматривали аналитически в работах [5–7] и методами машинного моделирования в работах [8, 9]. Однако процессы распада фононных возбуждений не учитывали. В настоящей работе разрушение напряженной макромолекулы рассматривается с учетом затухания фононов.

В качестве модели реальной полимерной цепи, ориентированной вдоль оси волокна, рассматривали линейную цепочку из $N+1$ одинаковых атомов массы M , к концам которой приложена растягивающая сила F . Учитывали взаимодействие только ближайших соседей; для описания использовали потенциал Морзе с параметрами D , r_0 и a (D – глубина потенциальной ямы, r_0 – среднее расстояние между атомами, $1/a$ – ширина ямы). В эффективном кубическом приближении [10, 11], учитывающем неупругие трехфоновые процессы, в случае высоких температур ($kT \gg \hbar\omega_L$, k – постоянная Больцмана, ω_L – максимальная псевдогармоническая частота) корреляционная функция смещений атомов $y = a^2 \bar{u}^2(l)$ ($\bar{u}^2 = \langle (u_n - u_{n-1})^2 \rangle$ – средний квадрат относительного смещения соседних атомов), среднее расстояние между атомами l , ренормированные частоты фононов ε_k и их затухание Γ_k определяются выражениями

$$kT = \frac{AD}{4y} e^{-v} (1 - fe^v + \sqrt{1 - fe^v}) (3y + A \pm \sqrt{y^2 + 6Ay + A^2}) \quad (1)$$

$$\varepsilon_k^2 = \omega_L^2 \left[1 - \frac{kT}{AD} e^v (1 - fe^v + \sqrt{1 - fe^v})^{-1} \right] \sin^2 \frac{kl}{2} \quad (2)$$

$$\Gamma_k(\omega_k) = \frac{kT}{4AD} e^v (1 - fe^v + \sqrt{1 - fe^v})^{-1} \omega_L, \quad (kl < \pi) \quad (3)$$

$$l = r_0 + \frac{1}{a} [1,5y - \ln 0,5(1 - \sqrt{1 - fe^v})]$$

Здесь $A = 2[2 + (1 - fe^v)^{-1}]^{-2}$, $\omega_L^2 = 4a^2 D e^{-v} (1 - fe^v + \sqrt{1 - fe^v}) / M$, $f = F/F_m$ ($F_m = aD/2$ – прочность цепи).

Правая часть уравнения (1) $F(y)$ в зависимости от знака перед корнем ведет себя следующим образом: функция $F^+(y)$ монотонная и с ростом y убывает. При $y \rightarrow 0$ $F^+(y) \rightarrow \infty$, а при $y \rightarrow \infty$ она стремится к нулю. Функция $F^-(y)$ равна нулю при $y=0$. С ростом y она возрастает, достигает при $y=y_c$ максимума и затем падает, при $y \rightarrow \infty$ $F^-(y) \rightarrow 0$. Таким образом, при $T < T_c$ (T_c — температура распада цепи при $f=0$ [11]) и $f < f_c$ существует три действительных решения $0 < y_1 < y_2 < y_3$ (физический смысл имеет наименьшее решение y_1) уравнения $kT = F(y)$. С увеличением внешнего натяжения y_1 возрастает, а y_2 убывает. При некотором натяжении f_c эти решения совпадают, а при значении $f > f_c$ становятся комплексно сопряженными. Натяжение f_c , определяемое условием $y_1(f_c) = y_2(f_c)$, можно найти из решения системы уравнений: $kT = F^-(y)$, $0 = F'-(y)$. Вычисления дают

$$y_c \approx \left[\frac{kT}{2D} \left(1 + \frac{kT}{4D} - \sqrt{\frac{2kT}{D}} \right)^{-1} \right]^{1/2}, \quad f_c \approx \frac{4}{3} \left(1 - \frac{27}{4} \frac{kT}{D} - \sqrt{\frac{2kT}{D}} \right)$$

При $f \leq f_c$ и $T \ll T_c$ решение имеет вид $y \approx y_c - [B(f_c - f)]^{1/2}$, где $B \approx 1,5y_c^3(1+y_c)^3[kT/D + 3kTy_c(1+y_c)/D - y_c^3(2-kT/2D)]^{-1}$. Частота колебаний атомов, согласно уравнению (2)

$$\varepsilon_h^2 \approx \frac{8a^2 D}{M} \left[1 - y_c + \sqrt{B(f_c - f)} - \frac{3}{4} f_c - \frac{9kT}{4D} \right] \sin^2 \frac{kl}{2}$$

при $f > f_c$ становится комплексной, что приводит к неустойчивости полимерной цепи относительно распространения фононов и разрушению исходного состояния. Согласно уравнению (1), потеря устойчивости происходит, когда средняя кинетическая энергия атома совпадает с максимальным значением энергии связи атомов в самосогласованном поле. Величина f_c характеризует, очевидно, максимальную прочность макромолекулы при данной температуре.

В критической точке деформация полимерной цепи, согласно уравнению (4), и среднеквадратичное относительное смещение соседних атомов малы

$$(l_c - l_0)/l_0 = -\ln [0,5(1 + \sqrt{1 - f_c e^{y_c}})] / (ar_0 + 1,5y_c) \approx 0,06;$$

$$\sqrt{\overline{u^2(l_c)}}/l_c \approx 0,03$$

Затухание колебаний, согласно уравнению (3), вблизи натяжения неустойчивости f_c будет незначительным: $\Gamma_k/\varepsilon_L \approx 0,1$ ($\varepsilon_L = \varepsilon_k (k_l = \pi)$). При вычислениях мы положим $ar_0 = 6$, $kT = 0,05D$.

При $f < f_c$ возможен термофлуктуационный распад цепи, для этого атому необходимо преодолеть барьер $U = F^-(y_c) - kT$. В случае малых натяжений ($F < F_m$) получим $U = U_0 - \gamma F$, где $U_0 \approx 0,1D - kT$, $\gamma = 1/5a$. Сравнение с результатами, полученными в псевдогармоническом приближении ($U_0 \approx 0,7D - kT$, $\gamma \approx 3/2a$), показывает, что учет процессов затухания фононов приводит к уменьшению энергии активации распада U_0 и «структурного» коэффициента γ .

Как известно, в большинстве случаев опытное значение энергии активации U , определяемое из температурно-временной зависимости прочности полимеров, составляет величину порядка $(0,3 - 0,5)D$. Полученное нами значение энергии активации ($U_0 \approx 0,1D$) меньше этой величины. Можно допустить, что это связано с тем, что мы не рассматривали групповой механизм разрыва связей и не учитывали межмолекулярное взаимодействие, а также геометрическую форму реальной полимерной молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губанов А. И., Чевычелов А. Д. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 4, с. 928.
2. Чевычелов А. Д. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 1, с. 49.
3. Томашевский Э. Е. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 11, с. 3202.
4. Салганик Р. Л. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 5, с. 1336.
5. Бартенев Г. М., Савин Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 710.
6. Журков С. Н., Петров В. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 6, с. 1316.
7. Bartenev G. M., Savin E. S. Acta Polymerica, 1980, B. 31, № 10, S. 641.
8. Мелькер А. И., Михайлин А. И., Золотаревский Н. Ю. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 5, с. 1545.
9. Зайцев М. Г., Разумовская И. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 6, с. 461.
10. Plakida N. M., Siklos T. Phys. Stat. Sol., 1969, v. 33, p. 113.
11. Шиклош Т., Аксенов В. Л. Об устойчивости линейной цепочки. Дубна: 1971. 11 с. (Препринт / Объединенный ин-т ядерных исследований, Р4-5831).

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

Поступила в редакцию
4.VI.1981

УДК 541.64:542.943

ОКИСЛЕНИЕ γ -ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ АНТИОКСИДАНТА АМИННОГО ТИПА

Плешанов В. П., Берляйт С. М., Богаевская Т. А.,
Шляпников Ю. А.

Радиационная модификация ПЭ приводит к значительному повышению его теплостойкости: материал сохраняет приданную ему до облучения форму при температурах, значительно превышающих температуру плавления необлученного ПЭ. Однако практическое применение модифицированного ПЭ при повышенных температурах ограничивается низкой его устойчивостью к термоокислению.

Вопросам стабилизации радиационно-модифицированного ПЭ посвящен ряд исследований [1, 2], однако кинетические закономерности расходования антиоксидантов в ходе облучения и последующего за облучением окисления изучены недостаточно. Ранее мы показали [3], что в облученном ПЭ сильно понижается эффективность фенольного антиоксиданта. Это выражается в повышении его критической (неработающей) концентрации $i_{kp\ 1}$, в появлении и последующем понижении с поглощенной дозой излучения верхней критической концентрации $i_{kp\ 2}$, а также в увеличении эффективной константы скорости расходования антиоксиданта.

Представляло интерес исследовать кинетику окисления облученного ПЭ в присутствии антиоксиданта, принадлежащего к классу ароматических аминов.

В настоящей работе изучено окисление линейного ПЭ, содержащего меньше одной группы CH_2 на 1000 мономерных звеньев, полученного по методу [4] ($[\eta] = 1,2 \text{ дL/g}$ (декалин, 403 К)). Полимер облучали γ -излучением ^{60}Co до поглощенных доз от 0,1 до 2,0 МГр, мощность излучения 4,5 Гр/с. Окисление проводили при 473 К и давлении кислорода 400 ГПа. Антиоксидантами служили N-фенил-N-циклогексиль-n-фенилендиамин (ФЦГА) и его смесь с дилаурилтиодипропионатом (ДЛТП). Методы приготовления смесей и изучение процесса окисления описаны в работе [5].

При облучении ПЭ внесенные в него антиоксиданты расходуются. Изменение концентрации ФЦГА во время облучения ПЭ при двух разных начальных концентрациях (0,02 и 0,04 моль/кг) показано на рис. 1. На кривых рисунка можно выделить два участка: в начале облучения антиоксидант расходуется с высокой скоростью, а при некоторой дозе облучения скорость расходования антиоксиданта резко понижается (от $8 \cdot 10^{-2}$