

УДК 541.64:539.3:537

## ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РАСПАДА МАКРОМОЛЕКУЛ В МЕХАНИЧЕСКОМ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЯХ

*Закревский В. А., Слуцкер А. И.*

Обсуждены начальные стадии разрушения полимеров под действием механических нагрузок и электрического поля. Рассмотрены механизмы разрыва макромолекул в механическом и электрическом полях и предложены их модели, включающие ионизацию макромолекул в результате туннельного перехода электронов и последующий распад положительных макроионов.

В настоящее время общепризнано, что в механическом и электрическом полях происходит старение полимеров, т. е. изменение (ухудшение) их свойств со временем, вызванное постепенным накоплением повреждений в результате разрушения. Выполнено много работ, посвященных исследованию кинетики и механизма разрушения полимеров под действием механической нагрузки (механическое разрушение) [1], электрического поля (электрическое разрушение — пробой) [2, 3], а также при совместном действии этих факторов [3, 4]. Показано, что время жизни полимера под нагрузкой (долговечность) приблизительно экспоненциально зависит от обратной температуры, а также от механической нагрузки или напряженности электрического поля. Установлено, что элементарными актами механического разрушения твердых полимеров являются разрывы химических связей, составляющих скелеты макромолекул. Вследствие разрыва макромолекул образуются зародышевые субмикроскопические трещины, укрупнение которых приводит к разрушению полимерных тел [1]. Имеются также указания на то, что и под действием электрического поля в полимерах возникают мельчайшие трещины (поры) [5, 6]. Это позволяет рассматривать конечную стадию электрического разрушения полимера (пробой) как результат постепенного накопления и развития в нем разрывов сплошности. Несомненно, что образование пор в полимере, находящемся в сильном электрическом поле, следует связывать, так же как и в случае действия механической нагрузки, с разрывом макромолекул. Поэтому появилась, по нашему мнению, необходимость совместного обсуждения возможных механизмов разрыва химических связей в полимерных молекулах под действием механического и электрического полей и теплового движения атомов.

**Механическое разрушение.** Обычно принимается, что при разрыве под действием напряжений и термофлуктуаций химических связей в макромолекулах в результате раздвижения и рассоединения атомов образуются электрические нейтральные свободные макрорадикалы, обладающие неспаренными электронами (гомолитический механизм разрыва связей). Активные первичные концевые радикалы инициируют вторичные цепные свободнорадикальные реакции разрыва напряженных макромолекул [7]. Вместе с тем в результате исследования механоэмиссии и механолюминесценции были получены данные, позволяющие считать, что в нагруженных полимерах происходит ионизация макромолекул [8, 9].

В работах [10, 11] на основе современных представлений об энергиях ионизированных состояний в органических молекулярных твердых телах и теоретических данных о влиянии теплового движения атомов на электронный спектр макромолекул выдвинуто и обосновано предположение о том, что в поле механических сил возможна ионизация макромолекул вследствие туннельного перехода электрона с локального флуктуационно-

го донорного уровня в глубокую ловушку. Локальный уровень возникает, отцепляясь от верхней заполненной зоны при термофлуктуационном удлинении одной из связей в напряженной макромолекуле [12]. Отщепление локального уровня означает снижение потенциала ионизации макромолекулы. Величина отщепления флуктуационного уровня  $W_{\text{лок}}$  зависит от удлинения связи, она увеличивается с ростом деформации связи. В неизнапряженной молекуле при умеренных температурах вероятность значительных (десятков процентов) флуктуационных деформаций связей мала. В напряженной же молекуле вероятность таких локальных возмущений существенно возрастает [1]. При больших (предразрывных) удлинениях связей отщепление уровня составляет несколько эВ, что и делает возможным туннелирование электрона в ловушку. Схема такого туннельного перехода показана на рис. 1, где  $I_r$  — потенциал ионизации макромолекулы.

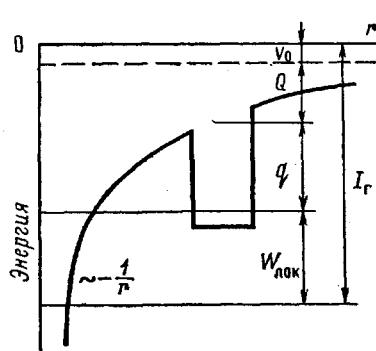


Рис. 1. Схема туннельного перехода электрона в напряженном полимере

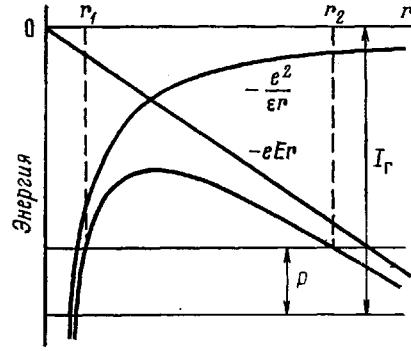


Рис. 2. Схема туннельной ионизации макромолекулы в электрическом поле

лы в газовой фазе,  $q$  — термическая глубина электронной ловушки,  $Q$  — энергия кулоновского взаимодействия зарядов,  $V_0$  — уровень квазисвободного электрона в полимере. Вероятность туннельного переноса электрона зависит от времени жизни локального уровня. Для натянутых макромолекул характерно наличие флуктуационного метастабильного сравнительно долгоживущего состояния, в котором одна из связей сильно (на десятки процентов) растянута, а деформация остальных связей меньше той деформации, какую бы они имели в стабильном состоянии, когда все связи в молекуле растянуты одинаково. Время жизни такого состояния может составлять несколько периодов колебаний связи [13].

Сопротивление ионизированной макромолекулы разрыву понижено, вследствие чего под нагрузкой она быстро распадается на макроион и свободный макрорадикал (ионизационный механизм разрыва связей).

Расстояние туннельного переноса электрона, как показывают оценки, равняется  $\sim 9 \text{ \AA}$  [11]. Следовательно, для разрыва химических связей в макромолекулах в основном по ионизационному механизму необходимо, чтобы локальная концентрация электронных ловушек равнялась  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Поскольку ловушками электронов в полимерах являются межмолекулярные полости, это условие, по-видимому, выполняется в отдельных участках наиболее разрыхленных областей, в частности в приповерхностных слоях полимера. Повышенная (по сравнению с объемом) концентрация ловушек вблизи поверхности полимера наблюдалась в работе [14].

Таков возможный механизм термофлуктуационного автоионизационного распада связей в механически нагруженном полимере (в его наименее плотных областях). Время ожидания разрыва макромолекулы в этом случае определяется вероятностью появления термофлуктуации, вызывающей значительное удлинение отдельной связи (или небольшого участка макромолекулы), при котором энергия локального уровня достаточна для туннелирования электрона. Для осуществления электронного перехода необходимо, чтобы вблизи от растянутой связи находилась ловушка или

иной достаточно низколежащий акцепторный уровень. При флюктуационном растяжении одной из связей макромолекулы изменяется не только энергия электронной системы в результате появления высоколежащего локального электронного донорного уровня, но и уменьшается энергия остава, так что общее изменение энергии не превышает значение энергии термофлуктуации.

**Электрическое разрушение.** Иногда полагают, что причиной разрушения полимеров в электрическом поле является воздействие на них частичных разрядов. Однако этот вывод следует рассматривать лишь как предположение, в общем случае не доказанное (исключение составляют те очевидные случаи, когда методика испытания полимеров в электрическом поле не предусматривала мер, направленных на предотвращение возникновения разрядов между электродами и образцом). В полимерах, как можно совершенно определенно утверждать, отсутствуют полости с линейными размерами в несколько микрон, способные пробиваться в полях с напряженностью  $\sim 10^8$  В/м [15], в которых проводится обычно изучение временной зависимости электрической прочности полимеров. Поры меньших размеров можно считать в таких полях «безопасными». Поэтому не отрицая, разумеется, большой практической важности рассмотрения электрического разрушения полимеров в условиях действия частичных разрядов, мы сосредоточимся на анализе проблемы «чисто электрического» разрушения полимеров, т. е. в отсутствие частичных разрядов. Будем также считать при последующих рассуждениях, что отсутствует и инжекция в полимер электронов из электродов, а полимер находится в постоянном поле.

Считая в соответствии с данными упоминавшихся выше работ [5, 6], что в полимерах под действием электрического поля образуются поры, мы тем самым принимаем, что скорость старения полимеров и, следовательно, их долговечность в электрическом поле определяются интенсивностью порообразования, которая в свою очередь зависит от скорости разрыва макромолекул. Поэтому выяснение механизма распада макромолекул является центральной задачей исследований, посвященных разработке физической теории разрушения полимеров в электрическом поле.

Надо сказать, что предположение о разрыве полимерных молекул под действием электрического поля высказывалось ранее (например в работе [16]). При этом предполагалось, что разрыв связей в макромолекулах происходит по термофлуктуационному механизму и инициируется механическими напряжениями, возникающими в полимерном диэлектрике при помещении его в электрическое поле. Однако известно, что растягивающее напряжение в диэлектрике вдоль направления поля равно  $\sigma_0 = \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 E^2$ ,

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость полимера,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная. Следовательно, в полимерах при  $E = 10^8$  В/м значение  $\sigma_0 \approx 0,1$  МПа. Поскольку прочность химических связей составляет  $\sim 10^4$  МПа, ясно, что столь малые напряжения не могут инициировать (заметно ускорять) разрыв макромолекул.

При рассмотрении воздействия электрического поля на макромолекулы прежде всего следует отметить, что вследствие гетерогенности строения полимеров, а именно наличия в них областей с разными плотностями и с разной степенью упорядоченности во взаимном расположении макромолекул, т. е. из-за присутствия участков с разными проводимостями, в полимерах должны быть области, где напряженность электрического поля существенно превосходит среднюю напряженность, равную  $E_{cp} = U/d$  ( $U$  — напряжение, приложенное к полимерному образцу,  $d$  — его толщина). Проводимости различных областей полимерных образцов из-за различия в плотностях и уровнях развития молекулярной подвижности могут отличаться в сотни раз вследствие разной «проницаемости» этих областей для ионов [17].

В сильных электрических полях может происходить ионизация молекул вследствие туннелирования электронов сквозь пониженный потен-

циальный барьер. Схема туннельного преодоления барьера электроном в электрическом поле показана на рис. 2, где  $P$  — энергия поляризации полимера единичным зарядом. Этот барьер образуется в результате сложения трех потенциалов: кулоновского, действующего на электрон со стороны окружающих ядер и электронов, потенциала внешнего электрического поля и потенциала поляризационного происхождения, учитывающего влияния среды. В связи с последним при рассмотрении задачи об ионизации молекул в электрическом поле вблизи поверхности твердого тела учитывается потенциал сил изображения [18]. В нашем случае наличие среды приближенно учтем введением постоянного потенциала  $P$ , равного энергии поляризации полимера единичным зарядом (для получения более точного решения задачи необходимо учитывать энергию поляризации полимера парой зарядов, возрастающую с расстоянием от нуля до  $2P$ ). Прозрачность барьера при туннельном переносе электрона определяется формулой [19]

$$D_1 \approx \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m|U_1(r)-\epsilon|} dr \right],$$

где  $m$  — масса электрона,  $U_1(r)$  — функция, задающая форму барьера,  $\epsilon$  — энергия электрона,  $(r_2-r_1)$  — ширина барьера.

В рассматриваемом случае, если принять для упрощения, что кулоновский потенциал создается единичным зарядом,  $|U_1(r)-\epsilon|=I_r-P-\frac{e^2}{er}-eEr$ .

Здесь  $I_r$  — потенциал ионизации макромолекулы в газовой фазе,  $e$  — заряд электрона. Проведя численное интегрирование при  $I_r-P=7,5$  эВ,  $\epsilon=2,5$  и  $E=3 \cdot 10^9$  В/м, получим, что константа скорости перехода  $k_1=v_0 D_1 = 10^{-1}$  с<sup>-1</sup> при частоте соударений электрона с барьером  $v_0=10^{16}$  с<sup>-1</sup>. Отсюда следует, что ионизация макромолекул возможна, если в отдельных микрообластях полимера локальная напряженность электрического поля в ~10 раз превосходит среднюю (при  $E_{cp} \approx 10^8$  В/м). Такое усиление поля представляется нам вполне реальным.

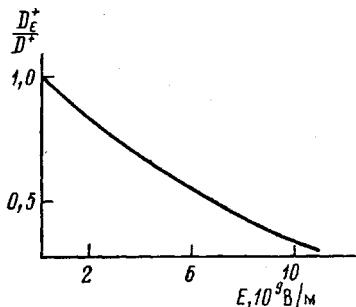
В заключение отметим, что указания на ионизацию макромолекул содержатся в работе [20], где наблюдалось образование в полимерах, находящихся в сильном электрическом поле, локализованных электронов, захваченных ловушками.

В результате ионизации резко снижается сопротивление макромолекул разрыву вследствие понижения прочности связей в ионизированном фрагменте по сравнению с прочностью связей в неповрежденной нейтральной молекуле. Как показано в работе [21], в ионизированной макромолекуле заряд локализован на четырех—пяти связях скелета, которые и являются ослабленными. В ионах небольших молекул заряд распределен по всем атомам и поэтому все связи в них ослабляются в той или иной степени [18]. В молекулярном ионе пропионового ангидрида ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=O$ )<sup>+</sup> энергия разрыва центральной C—C-связи на 20% меньше энергии разрыва этой же связи в нейтральной молекуле. В электрических полях с  $E \approx 10^9$  В/м на единичный заряд действуют силы, сравнимые с силой межатомного взаимодействия. Поэтому в электрическом поле потенциальные кривые связей в молекулярных ионах изменяются, причем глубины потенциальных ям, т. е. энергии разрыва связей, уменьшаются [18]. Таким образом, действие электрического поля на потенциальные кривые связей в молекулярных ионах аналогично действию механической силы на потенциальные кривые связей в нейтральных молекулах, которое подробно рассмотрено в работе [1]. Подобно тому как уменьшается, спадая до нуля при некотором значении внешней механической силы, называемой теоретической прочностью связи, энергия диссоциации связи в нейтральной молекуле, уменьшается и энергия диссоциации связей в ионах, находящихся в электрическом поле. На рис. 3 для примера представлена зависимость энергии диссоциации  $D_e^+$  центральной C—C-связи иона пропионового альдегида от напряженности электрического поля, взятая из работы [18].

Как видно из рис. 3, эту зависимость приближенно (при небольших изменениях напряженности электрического поля) можно описать формулой  $D_E^+ = D^+ - \kappa E$ , причем  $D^+ < D$ , если  $D$  — энергия диссоциации связи в молекуле. Здесь следует заметить, что электрическое поле не оказывает влияния на энергию связей в нейтральных молекулах. Следовательно, константа скорости распада макроионов в электрическом поле  $k_2 = k_{0,2} e^{-(D^+ - \kappa E)/kT}$ .

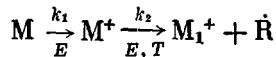
Итак, разрыв макромолекул в полимерах, подвергнутых воздействию электрического поля, является двухступенчатым процессом, на первой стадии которого происходит ионизация макромолекул вследствие туннельного перехода электронов, а на второй — термофлуктуационный разрыв химиче-

Рис. 3. Зависимость энергии диссоциации центральной C—C-связи в ионе пропионового альдегида от напряженности электрического поля [18]



ских связей в образовавшемся молекулярном макроионе  $M^+$ . При этом образуются новый макроион  $M_1^+$  и свободный макрорадикал  $R$ .

Следовательно, схема этого процесса состоит из двух последовательных мономолекулярных реакций



Мы пренебрегаем рекомбинацией зарядов, полагая, что в электрическом поле они расходятся на «безопасное» расстояние. Скорость распада макромолекул в этом случае (без учета возможной роли радикальных и ион-молекулярных реакций), согласно работе [22], выражается формулой

$$w = \frac{k_1 k_2 c}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}),$$

где  $c$  — концентрация связей, составляющих скелет макромолекулы и ориентированных вдоль поля,  $t$  — время.

Если  $k_1 > k_2$ , то  $w \approx k_2 c e^{-k_2 t}$  и, следовательно, время образования полости в результате разрыва макромолекул в области высоких локальных напряженностей электрического поля  $\tau_s$  можно считать равным  $\sim k_2^{-1}$ , т. е.

$$\tau_s \sim k_{0,2}^{-1} e^{(D^+ - \kappa E)/kT},$$

где  $k_{0,2}^{-1} \approx 10^{-13}$  с.

Эта формула аналогична полученной в работах [3, 4] для описания «электрической» долговечности полимеров. Следовательно, время жизни образца в электрическом поле, так же, кстати говоря, как и в случае механического разрушения [23], пропорционально времени образования зародышевых (начальных) трещин.

С другой стороны, если  $k_2 > k_1$  (при низких температурах или в относительно слабых полях), то  $\tau_s \sim 1/k_1$ , т. е. не зависит от температуры, а зависит от  $E$  и  $I_r$ .

Проведенное рассмотрение позволяет сделать заключение о «перекрестном» влиянии механических и электрических полей. Действительно, приложение электрического поля к механически нагруженному полимеру должно ускорять стадию туннельной ионизации макромолекул, а механическое нагружение — стадию флуктуационного распада макроионов в электрическом поле. Экспериментально такие перекрестные эффекты обнаружены в работах [3, 4]. Механическая прочность (или долговечность) снижается в электрическом поле, а электрическая прочность уменьшается под действием механической нагрузки.

В настоящей статье основное внимание уделено рассмотрению элементарных актов разрушения полимеров в механических и электрических полях — разрывов макромолекул. Общий процесс разрушения полимера, по-видимому, в обоих случаях включает в себя и более крупномасштабные стадии. Это — появление и развитие пор (трещин), экспериментальное изучение которых в случае механического разрушения продвинулось уже достаточно далеко, а для электрического разрушения, по существу, только начинается. Как и при механическом разрушении, конечные стадии электрического разрушения, вероятно, связаны с развитием (уменьшением) пор, образовавшихся в результате разрыва макромолекул. Однако в настоящее время неясно, как осуществляется переход от стадии накопления мельчайших пор к конечной стадии — пробою полимера. Изучение этой стадии электрического разрушения — важная задача последующих исследований, выходящая за рамки настоящей статьи, посвященной главным образом рассмотрению механизмов разрыва макромолекул и выявлению общих черт механического и электрического разрушения полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 46, 112, 460.
  2. Койков С. Н., Цикин А. Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.: Энергия, 1968, с. 18.
  3. Абасов С. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Баку: Аз. гос. ун-т, 1975, 35 с.
  4. Багиров М. А., Джабарова П. Н., Абасов С. А. Докл. АН АзССР, 1976, т. 32, № 3, с. 22.
  5. Shibuja J., Zoledzowski S., Colderwood J. H. IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, 1977, v. PAS-96, № 1, p. 198.
  6. Робежко А. Л., Важов В. Ф., Ефремова Г. В., Лебедев С. М., Ушаков В. Я. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 11, с. 3360.
  7. Закревский В. А. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 2, с. 105.
  8. Мисров С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Душанбе: Таджик. гос. ун-т, 1975, 18 с.
  9. Закревский В. А., Пахотин В. А. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 2, с. 371.
  10. Закревский В. А., Пахотин В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 658.
  11. Закревский В. А., Пахотин В. А. Механика композитных материалов, 1981, № 1, с. 139.
  12. Губанов А. И. Механика полимеров, 1978, № 5, с. 771.
  13. Михайлин А. И., Мелькер А. И. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 8, с. 2518.
  14. Ванников А. В., Лиховидов В. С., Сичкарь В. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 10, с. 742.
  15. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область сильных полей). М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1958, с. 840.
  16. Воробьев А. А., Дмитриевский В. С. Тез. докл. IV Всес. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. (Иркутск, 1973). М.: Наука, 1973, с. 64.
  17. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. 2-е изд. перераб. Л.: Химия, 1977, с. 31.
  18. Физические основы полевой масс-спектрометрии/ Под ред. Короля Э. Н. Киев: Наукова думка, 1978, с. 39, 86, 152.
  19. Ландау Л. Д., Лишин Е. М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963, с. 209.
  20. Гезалов Х. Б., Керимов М. К. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 598.
  21. Овчинников А. А. Ж. структ. химии, 1965, т. 6, № 2, с. 291.
  22. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1969, с. 194.
  23. Гоглиб Ю. Я., Светлов Ю. Е. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 9, с. 2732.
- Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
11.X.1982

#### POSSIBLE MECHANISMS OF DEGRADATION OF MACROMOLECULES IN MECHANICAL AND ELECTRICAL FIELDS

Zakrevskii V. A., Slutsker A. I.

#### Summary

The initial stages of fracture of polymers under the action of mechanical loading and electrical field are discussed. The mechanisms of rupture of macromolecules in mechanical and electrical fields are considered. The models of the rupture are proposed including ionization of macromolecules as a result of tunnel transition of electrons and following decay of positive macroions.