

УДК 541.64:539.3

РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СЛАБЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ

Савин Е. С., Бартенев Г. М.

Рассмотрено влияние связей низкой прочности на силовые и энергетические параметры распада полимерной цепи. С учетом ангармонических эффектов получено самосогласованное уравнение для определения температуры и напряжения неустойчивости и активационного барьера распада химических связей. Наличие дефектов в структуре макромолекул может приводить к увеличению скорости разрушения полимеров.

Данные, полученные при изучении процесса термодеструкции полимеров методами пиролиза [1], масс- и ИК-спектрометрии [2], свидетельствуют о существовании в макромолекулах слабых связей — связей с более низкими силовыми и энергетическими характеристиками их распада. Так, в частности, для карбоцепных полимеров характерно существование трех стадий термодеструкции с различными значениями энергии активации разрыва связей С—С (130—140, 220 и 310 кДж/моль), которые меньше энергии разрыва изолированной связи С—С (в простых молекулах), равной 345 кДж/моль [3, 4]. О существовании слабых химических связей свидетельствуют также данные по температурно-временной зависимости прочности полимеров [5]. Во многих случаях именно наличие низкопрочных связей будет определять кинетику механодеструкции полимеров. При достаточной концентрации дефектных связей скорость разрушения полимеров определяется процессом с наименьшей энергией активации.

Существование слабых химических связей в полимерных цепях обусловлено технологическими методами получения полимеров и их тепловой обработкой. Дефектами химической структуры макромолекул являются примесные атомы, двойные связи в цепи, кислородсодержащие группировки, нарушения регулярного строения цепи, разветвления, разнозвенность и другие аномальные связи [6, 7]. В работах [8, 9] нами была разработана теория разрушения полимеров для случая, когда макромолекулы содержат примесные атомы замещения. В настоящей работе эти идеи развиваются применительно к полимерам, содержащим в цепях связи с низкой прочностью.

Простейшей моделью полимерной цепи со слабыми связями может служить линейная цепочка из $N+1$ атомов массы M , имеющая связи, силовая постоянная которых отлична от силовой постоянной основных связей. С учетом ангармонических эффектов в псевдогармоническом приближении [10] система уравнений, определяющая динамические свойства растянутой внешними силами гибкой цепочки с дефектными связями, имеет следующий вид:

$$\sum_m \{M\omega^2\delta_{nm} - F_{nm}\} G_{mk}(\omega) = \delta_{nk} \quad (1)$$

$$F_{nm} = \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}(R_n - R_m)}{\partial R_n \partial R_m}, \quad \sum_n F_{nm} = 0 \quad (2)$$

$$\tilde{\Phi} = \langle \Phi(R_n - R_m) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2/2} \Phi(R_n - R_m + x \sqrt{\langle (u_n - u_m)^2 \rangle}) \quad (3)$$

$$\langle u_n u_m \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \coth \frac{\hbar\omega}{2kT} [-\operatorname{Im} G_{mn}(\omega + i\eta)] \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{\partial \tilde{\Phi}(R_n - R_m)}{\partial R_n} \quad (5)$$

Здесь $G_{mn}(\omega)$ — фурье-образ двухвременной функции Грина; F_{nm} — силовые постоянные; $\langle(u_n - u_m)^2\rangle$ — корреляционная функция смещений атомов.

Перенормированный в результате учета ангармонических эффектов межатомный потенциал (3) находили путем усреднения исходного потенциала с распределением Гаусса по области средних отклонений атомов из положения равновесия при данной температуре T и напряжении σ . Такое усреднение приводит к смягчению исходного потенциала: глубина ямы уменьшается, а среднее расстояние между атомами увеличивается. Силовые постоянные в формуле (2) вычисляются с помощью потенциала (3) и зависят от температуры и напряжения, причем эта зависимость различна для основных и дефектных связей.

Функцию Грина $G(\omega)$ решетки с дефектными связями можно определить через функцию Грина $g(\omega)$ идеальной решетки

$$G = (1 - g\delta L)^{-1}g, \quad (6)$$

где

$$g_{mn}(\omega) = -\frac{2i}{M\omega^2} \frac{\exp[i|m-n|\varphi]}{\sin \varphi} \\ \varphi = \begin{cases} 2\arcsin(\omega/\omega_m), & \omega/\omega_m \leq 1 \\ \pi + 2i\operatorname{Arch}(\omega/\omega_m), & \omega/\omega_m > 1, \end{cases} \quad (7)$$

а элементы матрицы возмущения δL имеют вид

$$\delta L_{mn} = -(F_{nm}^0 - F_{nm}) \quad (8)$$

(F_{nm}^0 — силовые постоянные идеальной решетки, ω_m — максимальная частота ее колебаний).

Система уравнений (1)–(5) самосогласованная, ее вещественное решение возможно не при всех значениях напряжения σ и температуры T . Существуют критические значения σ_c и T_c , выше которых решение относительно частот колебаний атомов будет комплексным, означающим неустойчивость решетки относительно распространения фононов.

Для решения системы уравнений (1)–(5) в качестве исходного потенциала взаимодействия атомов в идеальной решетке используем потенциал Морзе с параметрами D_0 , r_0 и α_0 (D_0 — глубина потенциальной ямы; r_0 — среднее расстояние между атомами при 0 К; $1/\alpha_0$ — ширина ямы). При учете взаимодействия только ближайших соседей для перенормированного потенциала в точке минимума, силовой постоянной и среднего межатомного расстояния получим

$$\tilde{\Phi}_0(T, \sigma) = -\frac{1}{2} D_0 e^{-y_0} \left(1 + \frac{1}{2} \sigma^* e^{y_0} + \sqrt{1 - \sigma^* e^{y_0}} \right) \quad (9)$$

$$F^0(T, \sigma) = \frac{1}{2} f_0 e^{-y_0} \sqrt{1 - \sigma^* e^{y_0}} (1 + \sqrt{1 - \sigma^* e^{y_0}}) \quad (10)$$

$$l_0(T, \sigma) = r_0 + \frac{1}{\alpha_0} \left[\frac{3}{2} y_0 - \ln \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - \sigma^* e^{y_0}}) \right], \quad (11)$$

где $y_0 = \alpha_0^2 \langle (u_n - u_{n-1})^2 \rangle$; $\sigma^* = \sigma/\sigma_m$; $f_0 = \alpha_0^2 D_0$ и $\sigma_m = \alpha_0 D_0 / 2$ — силовая постоянная и прочность связи соответственно при 0 К.

С ростом температуры и напряжения частоты колебаний атомов $\omega(k) = \omega_m \sin(kl_0/2)$ уменьшаются согласно зависимости $\omega_m^2(T, \sigma) = 4F^0(T, \sigma)/M$.

Заменим в линейной цепочке одну связь между атомами, находящимися в узлах решетки 0 и 1, на дефектную. Будем считать, что взаимо-

действие этих атомов также описывается потенциалом Морзе, но с другими значениями параметров D , r и α . Для силовой постоянной дефектной связи, среднего расстояния между атомами 0 и 1 и глубины ямы получим

$$F(T, \sigma) = \frac{1}{2} f e^{-y} \sqrt{1 - k_0 \sigma^* e^y} (1 + \sqrt{1 - k_0 \sigma^* e^y}) \quad (12)$$

$$l(T, \sigma) = r + \frac{1}{\alpha} \left[\frac{3}{2} y - \ln \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - k_0 \sigma^* e^y}) \right] \quad (13)$$

$$\tilde{\Phi}(T, \sigma) = -\frac{1}{2} D e^{-y} \left(1 + \frac{1}{2} k_0 \sigma^* e^y + \sqrt{1 - k_0 \sigma^* e^y} \right), \quad (14)$$

где $k_0 = \alpha_0 D_0 / \alpha D$, $f = \alpha^2 D$, $y = \alpha^2 \langle (u_0 - u_1)^2 \rangle$. В дальнейшем будем полагать, что силовая постоянная дефектной связи $f < f_0$.

Средняя амплитуда колебаний атомов 0 и 1 отличается от средней амплитуды колебаний основных атомов вследствие различия исходных силовых постоянных и среднего межатомного расстояния. Меньшее значение f приводит к делокализации атомов 0 и 1, т. е. к возрастанию коррелятора $y(\sigma, T)$, что ведет к уменьшению эффективных силовых постоянных (12). Возрастание коррелятора y вызывает уменьшение глубины эффективной ямы дефектной связи (14), что может привести к потере устойчивости на слабой связи при тех значениях T и σ , при которых идеальная решетка еще устойчива.

Полагая, что введение дефектной связи не меняет силовых постоянных других связей, матрицу возмущения можно записать в виде

$$\delta L = \begin{pmatrix} \gamma F^0 & -\gamma F^0 \\ -\gamma F^0 & \gamma F^0 \end{pmatrix}, \quad (15)$$

где $\gamma = (F - F^0) / F^0$.

Условие обращения в нуль детерминанта матрицы $(1 - g\delta L)$

$$1 + \gamma - \gamma M \omega^2 g_{00}(\omega) = 0 \quad (16)$$

определяет полюса функции Грина (6) и, следовательно, частоты спектра колебаний дефектной цепочки. Заметим, что в данном случае спектр колебаний не имеет локальных частот, поскольку для $\omega > \omega_m$ уравнение (16) не имеет действительного решения.

Используя соотношения (6), (10), (12) и (15), систему уравнений (1)–(5) можно привести к одному самосогласованному уравнению относительно $y(T, \sigma)$

$$y = \frac{\alpha^2 \hbar \omega_m}{\pi F^0} \int_0^1 dx \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega_m x}{2kT} \frac{x \sqrt{1 - x^2}}{[(1 + \gamma)^2 - (1 + 2\gamma)x^2]}, \quad (17)$$

где $x = \omega / \omega_m$.

Рассмотрим далее случай только высоких температур ($kT \gg \hbar \omega_m$; для полимеров этому условию соответствуют $T > 200$ К). Уравнение (17) принимает вид

$$y = \frac{\alpha^2 k T F^0}{F (2F - F^0)} \quad (18)$$

Согласно уравнению (18), с ростом температуры и внешнего напряжения коррелятор $y = \alpha^2 \langle (u_0 - u_1)^2 \rangle$ растет. Существует критическое значение y_k , при котором уравнение (18) еще имеет действительное решение. При $y > y_k$ среднеквадратичные относительные смещения атомов $\langle (u_0 - u_1)^2 \rangle$ превысят ширину области локализации, определяемую параметром α , и решетка потеряет устойчивость. При $\sigma = 0$ уравнение согласования (18), определяющее область температурной устойчивости, будет иметь вид

$$y f(2f - f_0) = \alpha^2 k T f_0 e^y \quad (19)$$

Дифференцируя уравнение (19) по y и решая полученное уравнение совместно с уравнением (19), для температуры неустойчивости получа-

Энергетические параметры распада полимерных цепей

Полимер *	E_1 [2]	E_2 [2]	$\frac{T_K}{\theta_K}$	$\frac{\sigma_d}{\sigma_i}$	Дж/моль·град
	кДж/моль				
ПММА	126	210	0,12	0,24	42
ПС	147	235	0,15	0,37	34
Поли- α -метилстирол-А	155	273	0,08	0,17	59
ПС-А	130	201	0,19	0,39	29
Сополимер стирола и α -метил-стирола	147	231	0,17	0,38	31
ПММА-А	117	189	0,15	0,28	34

* Индексом А обозначены полимеры, полученные методом анионной полимеризации.

ем выражение

$$T_K = \frac{f(2f - f_0)}{\alpha^2 f_0 e} \quad (20)$$

Учитывая, что температура неустойчивости идеальной цепочки $\theta_K = f_0/\alpha^2 e$, и полагая $\alpha = \alpha_0$, выражение (20) можно представить в виде

$$\frac{T_K}{\theta_K} = \frac{D}{D_0} \left(2 \frac{D}{D_0} - 1 \right) \quad (21)$$

Отсюда следует, что, поскольку $D < D_0$ (так как $f < f_0$), температура неустойчивости дефектной цепочки может уменьшаться весьма значительно.

Для численных оценок используем результаты, полученные в работе [2] при изучении процесса термодеструкции полимеров. Было обнаружено две стадии термодеструкции: первая с энергией активации E_1 , связанная с распадом слабых связей, и вторая с энергией активации $E_2 > E_1$, обусловленная разрывом основных связей в цепях (таблица). Поскольку для исследованных полимеров отсутствуют данные о силовых постоянных и энергии слабых связей, в формуле (21) положим $D = E_1$ и $D_0 = E_2$. Результаты вычислений, приведенные в таблице, показывают, что температура неустойчивости дефектных цепей в несколько раз меньше температуры неустойчивости бездефектных цепей. Отметим, что выражение (21) получено в приближении сильной локализации дефекта и справедливо для $D/D_0 > 0,5$ (для исследованных полимеров $D/D_0 = 0,57 - 0,64$). Для ПЭ (согласно работе [2], для него отношение $D/D_0 = 0,36$) необходимо учитывать изменение силовых постоянных (и энергии связи) соседних с дефектом связей. Для сравнения заметим, что согласно расчетам, проведенным в приближении сильной локализации для ПЭ в работе [11], энергия ослабленной связи составляет 50–62% энергии обычной связи, а в эксперименте с парафином [12] наблюдали уменьшение энергии связи до 40%.

Наличие в полимерных цепях слабых связей должно сказываться и на их прочности. При $kT \ll D$ уравнение согласования (18)

$$yD \sqrt{1 - k_0 \sigma^* e^y} \left[\frac{2f}{f_0} \cdot \frac{\sqrt{1 - k_0 \sigma^* e^y}}{\sqrt{1 - \sigma^* e^y}} - 1 \right] = 2kT e^y \quad (22)$$

будет иметь действительное решение для $\sigma^* \leq \sigma_d^*$, где σ_d^* – напряжение неустойчивости

$$\sigma_d^* = \frac{f}{f_0} \left[1 - \frac{6\alpha^2 k T}{f(2f/f_0 - 1)} \right] \quad (23)$$

Учитывая, что напряжение неустойчивости бездефектной цепи

$$\sigma_i^* = 1 - \frac{6\alpha_0^2 k T}{f_0},$$

выражение (23) можно представить в виде

$$\frac{\sigma_d^*}{\sigma_i^*} = \frac{D}{D_0} \left[1 - \frac{6kT}{D_0} \frac{\theta_K}{T_K} \right] \quad (24)$$

Из формулы (24) следует, что у дефектной цепи напряжение неустойчивости меньше, чем у бездефектной (результаты вычислений при 300 К приведены в таблице). При испытаниях на прочность в первую очередь должны разрушаться полимерные цепи, содержащие слабые связи. Уменьшение разрывного напряжения и его температурную зависимость для полимеров с ослабленными химическими связями наблюдали на опыте в работе [13].

Согласно экспериментальным данным по долговечности [5], можно сделать вывод о существовании ПММА и ПС двух видов: для одного вида характерна значительная концентрация слабых связей, для другого — практическое их отсутствие. Для ПММА первого типа долговечность определяется разрывом слабых связей с энергией активации $U_0=134$ кДж/моль, практически совпадающей с энергией активации термодеструкции на первой стадии ($E_1=125-134$ кДж/моль). Для ПММА второго типа долговечность определяется разрывом прочных связей С—С с $U_0=225-230$ кДж/моль, практически совпадающей с энергией активации термодеструкции на второй стадии ($E_2=206-217$ кДж/моль). Для ПС наблюдается та же картина: имеется ПС с $U_0=138-142$ кДж/моль, что соответствует $E_1=125-146$ кДж/моль, и ПС, у которого отсутствуют слабые связи и $U_0=220$ кДж/моль ($E_2=230$ кДж/моль). Таким образом, в ПММА и ПС, по-видимому, существуют структуры полимерных цепей двух типов. В первом случае слабые связи имеются в достаточной концентрации, обеспечивающей разрушение образца, во втором случае — разрушение может произойти только при разрыве прочных связей.

В работах [8, 9] исследовали влияние одного из возможных дефектов в химической структуре макромолекул (примесных атомов замещения) на активационные параметры распада полимерной цепи. Было показано [8], что появление высокочастотных локальных колебаний, связанное с внедрением легкой примеси, приводит к уменьшению энергии активации разрыва цепи и ее зависимости от температуры, которую можно аппроксимировать линейной функцией: $U=U_0-qT$, при этом температурный коэффициент q зависит от дефекта массы и принимает значения 7–34 Дж/моль·К для $m/M=1-0,15$, где m и M — массы примесного и основного атома соответственно. Следует отметить, что для дефекта массы температурное изменение энергии активации наиболее значительно для очень легкой примеси. Однако достижение такой ситуации в реальном полимере связано с трудностями. Существенно иное положение возникает при изменении силовой постоянной.

Следуя идеям работы [8], из системы уравнений (1)–(5) для потенциального барьера распада дефектных связей получим выражение

$$U(T, \sigma) = De^{-y} \left[\sqrt{1 - k_0\sigma^*e^y} - \frac{k_0\sigma^*}{2} e^y \ln \frac{1 + \sqrt{1 - k_0\sigma^*e^y}}{1 - \sqrt{1 - k_0\sigma^*e^y}} \right] \quad (25)$$

Отсюда следует, что силовая зависимость энергии активации нелинейна, и при заданном внешнем растяжении величина барьера тем меньше, чем выше температура, так как коррелятор $y(T, \sigma)$ с ростом температуры увеличивается. В случае $\sigma=0$ из выражения (25) находим

$$U(T) = D - \frac{kT}{2f/f_0 - 1}$$

Следовательно, температурный коэффициент энергии активации

$$q = \frac{k}{2D/D_0 - 1} \quad (26)$$

Вычисления по этой формуле для полимеров, приведенных в таблице, показывают, что значения коэффициента q лежат в интервале 31–59 Дж/моль·град. Таким образом, по сравнению с дефектом массы дефект силовой постоянной приводит к более значительному проявлению ангармонических эффектов и, как следствие, более сильной температурной зависимости энергии активации.

В работах [14, 15] температурный коэффициент энергии активации вычисляли по известным экспериментальным данным температурно-временной зависимости прочности полимерных материалов. Согласно последним оценкам, для хрупкого разрушения ПММА $q=40-50$ Дж/моль·град [15], что хорошо согласуется с результатом наших вычислений.

Здесь не рассматривались процессы затухания фононов, их учет приведет к уменьшению температуры и напряжения неустойчивости, а также энергии активации распада полимерных цепей со слабыми связями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980. 292 с.
2. Регель В. Р., Поздняков О. Ф., Амелин А. В. Механика полимеров, 1975, № 1, с. 16.
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров/Пер. с англ. под ред. Рафикова С. Р. М.: Мир, 1967. 328 с.
4. Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1660.
5. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 279 с.
6. Бутягин П. Ю., Дубинская А. Н., Радциг В. А. Успехи химии, 1969, т. 38, № 4, с. 593.
7. Коршак В. В. Успехи химии, 1973, т. 42, № 4, с. 695.
8. Бартенев Г. М., Савин Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 710.
9. Бартенев Г. М., Савин Е. С. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 305.
10. Плакида Н. М. В кн.: Статистическая физика и квантовая теория поля/Под ред. Боголюбова Н. Н. М.: Наука, 1973. с. 205.
11. Губанов А. И. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 12, с. 2684.
12. Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. 291 с.
13. Нарзуллаев Б. Б. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1983. 17 с.
14. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М.: Химия, 1964. 238 с.
15. Карташов Э. М., Бартенев Г. М. Физ-хим. механика материалов, 1980, т. 1, № 5, с. 3.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
4.IV.1985

FRACTURE OF POLYMERS CONTAINING WEAK CHEMICAL BONDS

Savin Ye. S., Bartenev G. M.

Summary

The effect of weak bonds on the force and energetic parameters of degradation of a polymer chain is discussed. The self-consistent equation for the determination of temperature and stress of instability and activation barrier of decay of chemical bonds is derived taking into account the anharmonical effects. The effects in the macromolecule structure can result in increase of the rate of polymers fracture.