

УДК 541.64:539(199+3)

**ВЛИЯНИЕ «СЛАБЫХ» СВЯЗЕЙ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ  
НА ВЕЛИЧИНУ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРУШЕНИЯ  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Зайцев М. Г.

Рассмотрена модель аморфной прослойки ориентированного полимера в виде системы квазипрочных цепей разной длины двух типов: «нормальных» и содержащих «слабые» химические связи. Рассчитана зависимость энергии активации разрушения  $U_0$  от доли «ослабленных» цепей. Изменить величину  $U_0$  можно, не только меняя концентрацию слабых связей в полимере, но и изменением с помощью механических и термовоздействий длины аморфной прослойки. Предсказываемые изменения  $U_0$  в этом случае могут быть обнаружены экспериментально.

В процессе полимеризации в макромолекулах, как правило, образуются разнообразные аномальные звенья, являющиеся центрами, на которых обычно начинаются реакции окисления и термической деструкции полимеров [1]. Существование таких дефектов химического строения цепи подтверждается, в частности, двухстадийностью процесса термодеструкции: при относительно низких температурах у многих полимеров термодеструкция идет с энергией активации  $D_2 \approx 105-150$  кДж/моль, а при более высоких температурах начинается интенсивный процесс распада основных связей скелета макромолекулы (например, связей C—C для карбоцепных полимеров) с энергией активации  $D_1 \approx 335-380$  кДж/моль [2-4]. Естественно предположить, что такие «слабые» связи играют важную роль в процессе механодеструкции, тем более что экстраполированная к нулевому напряжению энергия активации разрушения ориентированных полимеров  $U_0$  близка к  $D_2$  [2].

В работах [5-8] показано, что для ориентированных полимеров из-за разнодлинисти проходных цепей энергия активации разрушения  $U_0$  оказывается ниже энергии диссоциации химических связей в макромолекуле  $D$ . Как показано в работе [8], при не слишком малых разбросах по длиnam отношение  $U_0/D$  не зависит от вида распределения цепей по длинам и определяется лишь характеристиками одной цепи, в частности величиной  $D$ . Для  $D=335$  кДж/моль отношение  $U_0/D \approx 0,4-0,6$  (в зависимости от вида потенциала межатомного взаимодействия), а для  $D \approx 125$  кДж/моль  $U_0/D \approx 0,8$  [8]. Вместе с тем для многих реальных полимеров отношение  $U_0/D$  может быть  $\sim 1$  и больше [2]. Этот факт легко объяснить в модели разнодлинных цепей, использованной в работах [5-8], если учесть, что участок полимерной цепи, заключенный в аморфной прослойке (между двумя кристаллитами) может содержать или не содержать «слабые» связи. В первом случае энергия разрыва этого участка  $D_2$  (так как почти наверняка разорвется именно по «слабой» связи), во-втором —  $D_1$ . Тогда очевидно, что энергия активации разрушения аморфной прослойки  $U_0$  должна зависеть от доли  $n$  цепей в прослойке, содержащих «слабые» связи.

Целью настоящей работы и является вычисление этой концентрационной зависимости  $U_0(n)$ .

Как и в работах [6-8], будем рассматривать совокупность разнодлинных цепей, закрепленных между двумя параллельными пластинами. Причем, что имеются цепи двух сортов: «нормальные» (не содержащие слабые

бых связей) и «ослабленные» (содержащие хотя бы одну слабую связь) со следующими характеристиками:

$$f_1 = \begin{cases} \frac{F_1}{x_0} \cdot \varepsilon_1 & \text{при } \varepsilon_1 < x_0 \\ 0 & \text{при } \varepsilon_1 \geq x_0 \end{cases}, \quad u_1(f_1) = D_1(1 - f_1/F_1)^2$$

$$f_2 = \begin{cases} \frac{F_2}{x_0} \cdot \varepsilon_2 & \text{при } \varepsilon_2 < x_0 \\ 0 & \text{при } \varepsilon_2 \geq x_0 \end{cases}, \quad u_2(f_2) = D_2(1 - f_2/F_2)^2$$

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{D_1}{D_2} = v^2 > 1$$
(1)

Здесь  $f_i$  — сила натяжения связей;  $\varepsilon_i$  — их деформация;  $u_i(f_i)$  — силовая зависимость энергии активации их разрыва;  $F_i$ ,  $D_i$  и  $x_0$  — константы. Индекс 1 относится к нормальным связям, индекс 2 — к слабым. Будем различать деформацию связей  $\varepsilon$  и деформацию цепи  $x$

$$x = \begin{cases} \frac{a-l}{l} & \text{при } l < a \\ 0 & \text{при } l \geq a, \end{cases}$$

где  $a$  — расстояние между точками закрепления цепи. При этом обозначим деформацию нормальной цепи  $x_1$ , а деформацию ослабленной  $x_2$ .

Поскольку и в нормальных, и в ослабленных цепях все связи, в том числе и слабые, «включены» последовательно, силы натяжения их одинаковы, поэтому в дальнейшем будем говорить о силах натяжения нормальных и ослабленных цепей  $f_1$  и  $f_2$ . Если цепь состоит только из нормальных связей, ее деформация однородна и равна деформации связи. Деформация ослабленной цепи, очевидно, неоднородна. Пусть такая цепь имеет на  $N$  связей одну слабую. Тогда деформацию цепи  $x_2$ , очевидно, можно записать как

$$x_2 = \frac{(N-1)\varepsilon_1' + \varepsilon_2}{N}$$

(штрих при  $\varepsilon_1'$  указывает, что речь идет о деформации нормальной связи в ослабленной цепи). Или, учитывая, что силы натяжения слабых и нормальных связей одинаковы  $\left(\frac{F_1}{x_0}\varepsilon_1' = \frac{F_2}{x_0}\varepsilon_2\right)$

$$x_2 = \left( \frac{N-1}{N} + \frac{F_1}{F_2} \cdot \frac{1}{N} \right) \varepsilon_1' \quad (2)$$

Если длины нормальной и ослабленной цепи одинаковы, то их деформации равны ( $x_1 = x_2$ ), а силу натяжения ослабленной цепи можно записать в виде

$$f = f \frac{N}{N+F_1/F_2-1} \quad (3)$$

Таким образом, зависимость силы натяжения ослабленной цепи от деформации  $f_2(x_2)$  отличается от такой же зависимости для нормальной цепи  $f_1(x_1)$  и меняется при изменении концентрации слабых связей. Однако если эта концентрация мала ( $N \gg 1$ ), а модули нормальной и слабой связи отличаются в 2–3 раза, указанным различием между  $f_1(x_1)$  и  $f_2(x_2)$ , очевидно, можно пренебречь. Именно такое приближение принято в дальнейшем.

Примем, что в начальный момент времени плотности распределения нормальных и ослабленных цепей по длинам  $\rho_1(l, 0)$  и  $\rho_2(l, 0)$  одинаковы и равны  $\rho(l)$ . Как и в работе [8], аппроксимируем эти функции в мо-

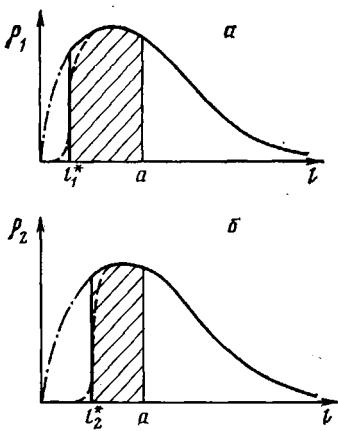


Рис. 1

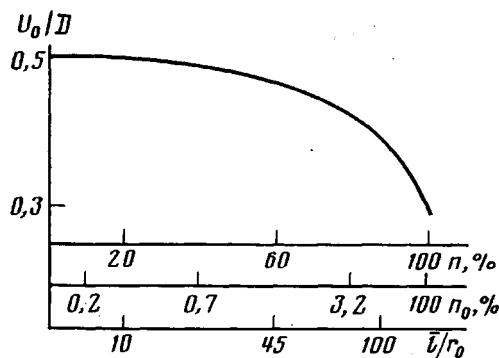


Рис. 2

Рис. 1. Плотности распределения нормальных (а) и ослабленных цепей (б) по длинам: штрих-пунктирная линия –  $\rho_1(l, 0) = \rho_2(l, 0) = \rho(l)$ ; штриховая –  $\rho_1(l, t)$  и  $\rho_2(l, t)$ ; сплошные линии – аппроксимации  $\rho_i(l, t)$  «ступенчатыми» функциями, заштрихованные участки – доля цепей, несущих нагрузку

Рис. 2. Зависимость параметра  $U_0$  от доли ослабленных цепей  $n$ , концентрации «слабых» связей в полимере  $n_0$  при  $\bar{l}/r_0 = 50$  и от средней длины цепей в аморфной прослойке  $\bar{l}/r_0$  при  $n_0 = 5\%$ .  $D_1 = 340$  кДж/моль,  $D_2 = 112$  кДж/моль

мент времени  $t \neq 0$  ступенчатой функцией

$$\rho_i(l, t) = \begin{cases} \rho(l), & \text{при } l \geq l_i^*(t) \\ 0, & \text{при } l < l_i^*(t) \end{cases}, \quad i=1, 2 \quad (4)$$

так что их эволюция сводится к перемещению ступенек в точках  $l_i^*$  (по терминологии работы [8] – «фронтов разрушения») в сторону больших длин. Скорость этих перемещений определяется соответственно средним временем ожидания разрыва нормальных цепей с длиной  $l_1^*$  и ослабленных цепей с длиной  $l_2^*$ . Поскольку ослабленные цепи рвутся преимущественно при меньших деформациях, их фронт разрушения  $l_2^*(t)$  должен при  $t > 0$  опережать фронт разрушения нормальных цепей  $l_1^*(t)$  (рис. 1). Тогда напряжение на системе разнодлинных нормальных и ослабленных цепей запишем в виде

$$\sigma = (1-n) \int_{l_1^*(t)}^{a(t)} \rho(l) f_1(x_1) dl + n \int_{l_2^*(t)}^{a(t)} \rho(l) f_2(x_2) dl \quad (5)$$

Считая  $f_1(x_1) \approx f_2(x_2)$ , при больших разбросах по длинам это выражение можно (аналогично работе [8]) преобразовать к виду

$$\sigma \approx \frac{1}{2} \frac{F_1}{x_0} [(1-n) A_1 x_1^{-2} + n A_2 x_2^{-2}], \quad (5a)$$

где  $x_1^*$  и  $x_2^*$  – деформации цепей на фронтах разрушения  $l_1^*$  и  $l_2^*$ ,  $A_i = \rho(l_i^*) \cdot l_i^*$  ( $i=1, 2$ ). Эти деформации определяют времена разрыва цепей на фронтах разрушения, а значит, и скорости движения последних. Если  $\dot{x}_i^* > 0$ , то скорость движения фронтов разрушения увеличивается, соответственно увеличивается и скорость ползучести. Если  $\dot{x}_i^* < 0$ , то скорость ползучести уменьшается. На стационарном участке ползучести фронты разрушения должны двигаться равномерно, для чего достаточно (так же как в работе [8]), чтобы

$$\dot{x}_1^* = \dot{x}_2^* = 0$$

Отсюда для скоростей перемещения фронтов разрушения на стационарном участке найдем

$$l_{01} = \frac{\dot{a}}{1+x_1^*}, \quad l_{02} = \frac{\dot{a}}{1+x_2^*}$$

Поскольку  $x_1^*$  и  $x_2^*$  малы и мало отличаются друг от друга, можно приблизительно считать

$$l_{01} \approx l_{02}$$

В свою очередь из этого равенства сразу следует равенство средних времен ожидания разрыва нормальных и ослабленных цепей, лежащих на фронтах разрушения при минимуме скорости ползучести

$$\theta_1(f_{01}) \approx \theta_2(f_{02}) = \theta \quad (6)$$

$(\theta_i = \theta_0 \exp \left[ \frac{u_i(f_{0i})}{kT} \right], f_{01} \text{ и } f_{02} - \text{ силы натяжения этих цепей}).$  В соответствии с предположением 2 работы [8],  $\theta$  пропорционально долговечности системы  $t$ , которая при разбросах по длинам  $\geq 5\%$  может быть аппроксимирована формулой Журкова с энергией активации  $U_0$ , равной (формула (12) работы [8])

$$U_0 = U' + (u_0 - U') \cdot \frac{\sigma'}{f' \left( \frac{d\sigma}{df_0} \right)_{f_0=f'}} \quad (7)$$

Здесь  $U'$  – значение энергии, вблизи которой производится линеаризация нелинейной силовой зависимости энергии активации разрушения системы цепей  $U(\sigma) \approx U_0 - \gamma\sigma$ . Это значение при напряжениях и температурах, типичных для испытания полимеров на долговечность, составляет около 85 кДж/моль. Если вблизи этого же значения  $U'$  линеаризовать силовую зависимость энергии активации элементарного акта, то получим  $u(f) \approx u_0 - \beta f$ , причем  $u_0 \neq U_0$  [8].  $\sigma'$  и  $f'$  – значения напряжения и силы натяжения одной цепи, соответствующие энергии  $U'$  (рис. 2 работы [8]).

Выражение (7) получено для системы одинаковых цепей. В отличие от этого, в настоящей модели фигурирует две группы цепей и соответственно два набора параметров:  $u_{01}, f_{01}, f'_1$  и  $u_{02}, f_{02}, f'_2$ . Однако формула (6) устанавливает связь между силами натяжения нормальных и ослабленных цепей на участке минимальной скорости ползучести (который и лимитирует долговечность системы [8]) и позволяет выразить макроскопическое напряжение на системе цепей либо как функцию  $f_{01}$ , либо как функцию  $f_{02}$ . В зависимости от того, какой из этих двух способов выбран, необходимо использовать либо первый, либо второй из упомянутых наборов параметров. При этом с помощью непосредственного расчета можно убедиться в идентичности результатов.

Подставляя в уравнение (6) выражения для  $u_i$  из формулы (1), найдем

$$\frac{f_{02}}{F_2} = v \frac{f_{01}}{F_1} - v + 1 \quad (8)$$

Вспоминая, что зависимости  $f_1(x_1)$  и  $f_2(x_2)$  примерно одинаковы, выражение для напряжения (5а) можно переписать в виде

$$\sigma \approx \frac{1}{9} \frac{x_0}{F} [(1-n) A_1 f_{01}^2 + n A_2 f_{02}^2]$$

Поскольку  $l_1^*$  и  $l_2^*$  мало отличаются друг от друга, без большой ошибки можно считать  $A_1 \approx A_2$ . Тогда, подставляя сюда формулу (8), получим

$$\sigma \approx \frac{1}{9} A_1 x_0 F_1 \left[ (1-n) \left( \frac{f_{01}}{F_1} \right)^2 + \frac{n}{v^4} \left( v \frac{f_{01}}{F_1} - v + 1 \right)^2 \right]$$

Подставляя это выражение и его производную по  $f_{01}$  при  $f_{01}=f'_1$  в уравнение (7), получим окончательно

$$U_0(n, v) = U' + \frac{u_{01} - U'}{2} \frac{(1-n) \left( \frac{f'}{F_1} \right)^2 + \frac{n}{v^4} \left( v \frac{f'}{F_1} - v + 1 \right)^2}{(1-n) \left( \frac{f'}{F_1} \right)^2 + \frac{n}{v^3} \frac{f'}{F_1} \left( v \frac{f'}{F_1} - v + 1 \right)} \quad (9)$$

При  $D_1=340$  кДж/моль и  $U'=85$  кДж/моль из формулы (1) нетрудно найти, что  $n_0/D_1 \approx 0,75$ ,  $f'/F_1 \approx 0,5$ . На рис. 2 приведена зависимость  $U_0(n)$ , вычисленная при этих значениях параметров и  $v^2=3$ . Видно, что при  $n=0$ ,  $U_0/D_1=0,5$ , а при  $n=1$   $U_0/D_1 \approx 0,87$  в соответствии с результатами работы [8].

Полученную зависимость (9) следует рассматривать как простую интерполяционную формулу, пригодную для оценок эффектов, связанных с изменением концентрации ослабленных цепей. Разумеется, изменение вида характеристик слабых связей (1), уточнение расчетов в случае больших их концентраций ( $N \geq 1$ ) и т. п. несколько изменит выражение (9). Поскольку достижимая в настоящее время точность экспериментального определения  $U_0$  невысока, это вряд ли имеет большое значение. Вместе с тем все необходимые изменения и уточнения могут быть сделаны в рамках изложенного в работе метода.

Учитывая возможное сопоставление с экспериментом, свяжем долю ослабленных цепей в прослойке  $n$  с долей слабых связей в полимере  $n_0$ . Очевидно, что

$$n_0 = \frac{1}{N} = \frac{r_0}{R_0},$$

где  $r_0$  — длина одной связи, а  $R_0$  — среднее расстояние между слабыми связями в цепи. Тогда вероятность того, что цепь длиной  $l$  в аморфной прослойке ослаблена, очевидно, равна

$$p(l) = 1 - \exp(-l/R_0) = 1 - \exp\left(-\frac{n_0 l}{r_0}\right)$$

Поскольку вероятность встретить ослабленную цепь зависит от ее длины, сделанное в работе допущение о совпадении в начальный момент времени плотностей распределения нормальных и ослабленных цепей не вполне справедливо. Однако для высокоориентированных полимеров этим обстоятельством при приближенном рассмотрении можно пренебречь. Тогда запишем

$$n \approx p(\bar{l}) \approx 1 - \exp\left(-\frac{\bar{l} n_0}{r_0}\right), \quad (10)$$

где  $\bar{l}$  — средняя длина цепи в прослойке. Формула (10) совместно с выражением (9) иллюстрирует основное экспериментальное следствие рассмотренной модели. Поскольку доля ослабленных цепей определяется не только концентрацией слабых связей  $n_0$ , но и средней длиной цепей в аморфной прослойке  $\bar{l}$ , изменение  $U_0$  возможно не только химическими методами (затрагивающими величину  $n_0$ ), но и с помощью физических воздействий (термообработки, вытяжки), изменяющих  $\bar{l}/r_0$ .

Приведем некоторые численные оценки. Если длина аморфной прослойки  $\bar{l}/r_0 \approx 50$ , то при концентрации слабых связей  $n_0 \leq 3\%$  изменение  $U_0/D_1$  (при принятом значении  $v^2=3$ ) незначительно. При увеличении  $n_0$  от 3% до  $\sim 10\%$   $U_0/D_1$  уменьшается в 1,5 раза (рис. 2). При этом для  $n_0=10\%$ ,  $n=99\%$ , и дальнейшее увеличение концентрации слабых связей в рамках данной модели не изменяет отношения  $U_0/D_1$ . Если фиксировать концентрацию слабых связей  $n_0 \approx 5\%$ , то при изменении  $\bar{l}/r_0$  от 100 до 50 отношение  $U_0/D_1$  меняется от 0,32 до 0,42 (рис. 2), что при  $D_1=340$  кДж/моль составит 34 кДж/моль. При  $n_0 \approx 2\%$  и аналогичном изменении  $\bar{l}/r_0$  изменение отношения  $U_0/D_1$  составит около 14 кДж/моль. Хотя эти изменения и невелики, они вполне доступны наблюдению в специально поставленном эксперименте.

Автор благодарит Г. Л. Слонимского и Г. М. Бартенева за полезное обсуждение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1179.
2. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
3. Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1660.

4. Амелин А. В., Поздняков О. Ф., Регель В. Р., Санфирова Т. П. Физика твердого тела, 1970, т. 12, с. 2528.
5. Чевычелов А. Д. Механика полимеров, 1967, № 1, с. 8.
6. Зайцев М. Г., Разумовская И. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 198.
7. Зайцев М. Г. Механика композит. материалов, 1981, № 6, с. 1104.
8. Зайцев М. Г. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 12, с. 2495.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
16.VI.1984

INFLUENCE OF «WEAK» BONDS IN MACROMOLECULES  
ON THE VALUE OF ACTIVATION ENERGY OF FRACTURE  
OF ORIENTED POLYMERS

Zaitsev M. G.

Summary

The model of the amorphous layer of an oriented polymer is proposed as a system of quasielastic chains of various length and of two types: «normal» having the energy of dissociation of chemical bonds  $D_1$  and containing the «weak» chemical bonds with the energy of dissociation  $D_2$ . The dependence of the activation energy of fracture  $U_0$  on the fraction of «weaker» chains is calculated. The  $U_0$  value in this model can be changed not only by the change of the concentration of weak bonds in a polymer, but also by the change of the length of the amorphous layer under mechanical or thermal action. The predicted changes of  $U_0$  in this case are rather small, but can be detected experimentally.