

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО РАЗРУШЕНИЯ В ГОМОГЕННОЙ МОДЕЛИ ПОЛИМЕРА

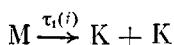
Зайцев М. Г., Громыко А. В., Разумовская И. В.

Многочисленные экспериментальные данные [1–5] свидетельствуют о том, что в нагруженных полимерах в результате разрыва напряженных макромолекул образуются свободные радикалы, способные инициировать цепные реакции распада полимерных цепей и тем самым ускорять процесс разрушения и оказывать влияние на его активационные характеристики. Простейшая схема радикально-цепного разрушения рассмотрена в работе [6]. Ее усложненные и модифицированные варианты обсуждали в работах [7–9]. При этом использовали приближение метода «квазистационарных концентраций» для решения системы уравнений кинетики разрушения. Однако вопрос о справедливости этого приближения в данном случае требует отдельного анализа.

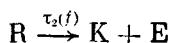
В настоящей работе установлены границы применимости метода квазистационарных концентраций для схемы радикально-цепного разрушения, рассмотренной в работах [1, 6], которые определяются значениями кинетических констант отдельных стадий цепной реакции. Проведено численное интегрирование системы кинетических уравнений, описывающих принятую схему радикально-цепного разрушения, и получено ее приближенное аналитическое решение для случая, когда метод квазистационарных концентраций неприменим.

Рассмотренная кинетическая схема разрушения включает следующие стадии.

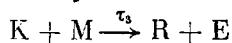
1. Инициирование кинетической цепи вследствие разрыва напряженной макромолекулы M . При этом образуются свободные концевые радикалы K



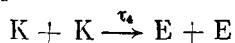
2. Разрыв напряженного срединного радикала R с образованием концевого радикала K и свободного, неактивного и не несущего нагрузку конца цепи E



3. Отрыв атома водорода от боковой группы макромолекулы в результате ее взаимодействия с концевым радикалом. При этом образуется срединный радикал R и свободный, не несущий нагрузку конец цепи



4. Обрыв кинетической цепи в результате диспропорционирования [1] при встрече двух концевых радикалов



Система кинетических уравнений, описывающих эту схему, имеет вид

$$\frac{d[M]}{dt} = -\frac{[M]}{\tau_1} - \frac{[K][M]}{\tau_3} \quad (1a)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = -\frac{[R]}{\tau_2} + \frac{[K][M]}{\tau_3} \quad (1b)$$

$$\frac{d[K]}{dt} = \frac{2[M]}{\tau_1} + \frac{[R]}{\tau_2} - \frac{[K][M]}{\tau_3} - \frac{2[K]^2}{\tau_4}, \quad (1c)$$

где $[M]$, $[R]$ и $[K]$ — доли соответственно напряженных макромолекул, срединных и концевых радикалов; $1/\tau_m$ ($m=1, 2, 3, 4$) — кинетические константы соответствующих стадий реакции

$$\tau_m = \tau_{0m} \exp(U_m/RT) \quad (2)$$

Энергии активации первой и второй стадий считаем линейно зависящими от растягивающей силы

$$U_{1,2} = U_{1,2}^0(1-f), \quad 0 \leq f \leq 1, \quad (3)$$

где f — растягивающая сила, выраженная в единицах теоретической прочности макромолекулы (теоретическую прочность макромолекулы и срединного радикала для простоты считаем одинаковыми).

В этой работе, так же как в работах [6–9], мы рассматриваем пространственно неограниченную однородную модель полимера с однородным распределением нагрузки по несущим макромолекулам. Возрастание нагрузки на несущих цепях по мере их разрушения не учитываем. Как показано в работах [1, 10], учет возрастания нагрузки оказывается лишь на величине предэкспоненциального множителя в выражении для долговечности и не влияет на эффективную (валовую) энергию активации процесса разрушения. Кроме того, в модели разнодлинных цепей [10, 11] возрастание нагрузки на цепь вообще имеет место лишь на заключительной стадии разрушения.

Если $\tau_1 \gg \tau_2$ и $\tau_1 \gg \tau_3$, то можно предположить, что при каждом значении $[M]$ величины $[R]$ и $[K]$ за очень малое время достигают своих «квазиравновесных» значений

$$\left(\frac{d[R]}{dt} \approx 0, \quad \frac{d[K]}{dt} \approx 0 \right)$$

$$[R]_e = \frac{\tau_2}{\tau_3} [K]_e [M], \quad [K]_e = \sqrt{\frac{\tau_4}{\tau_1} [M]} \quad (4)$$

Это предположение составляет суть метода квазистационарных концентраций. Тогда, подставляя в уравнение (1а) «квазистационарное» значение $[K]_e$ и интегрируя (1а) в пределах от $[M]=1$ (в начальный момент времени $t=0$) до $[M]=[M]_c < 1$ (в момент разрушения образца $t=t_f$), получим оценку долговечности t_f в нашей модели в этом приближении

$$t_f = 2\tau_1 \ln \frac{1 + \sqrt{\frac{\tau_1 \tau_4}{\tau_3^2}} V[M]_c}{\left(1 + \sqrt{\frac{\tau_1 \tau_4}{\tau_3^2}}\right) V[M]_c} \approx \begin{cases} \sqrt{\frac{\tau_1 \tau_3^2}{\tau_4}} \left(\frac{1}{V[M]_c} - 1 \right), & f < f_0 \quad (5a) \\ \tau_1 \ln \left(1/V[M]_c \right), & f \geq f_0 \quad (5b) \end{cases}$$

Величина f_0 определяется из условия $\sqrt{\frac{\tau_1 \tau_4}{\tau_3^2}} = 1$. Выражения для t_f , аналогичные (5а), получены в работах [7, 8].

В момент приложения нагрузки ($t=0$) концентрации радикалов $[K]=[R]=0$. Для релаксации значений $[K]$ и $[R]$ к их квазиравновесным значениям (4) требуется некоторое время t_e . Если окажется, что это время сравнимо или больше долговечности t_f , определяемой формулой (5), пользоваться приближением квазистационарных концентраций, очевидно, нельзя.

Для оценки характерной скорости стремления долей концевых и срединных радикалов к их «квазиравновесным» значениям решим подси-

систему уравнений (1б) и (1в) при $[M] \approx 1$ и $[K]^2/\tau_4 \approx 0$. Получим

$$\frac{\tau_1}{\tau_3} [K] \approx \frac{2t}{\tau_2 + \tau_3} + \frac{2}{(1 + \tau_3/\tau_2)^2} (1 - e^{-t/\tau_{23}}) \quad (6)$$

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} [R] \approx \frac{2t}{\tau_2 + \tau_3} - \frac{2}{\tau_2/\tau_3 (1 + \tau_3/\tau_2)^2} (1 - e^{-t/\tau_{23}})$$

$\left(\frac{1}{\tau_{23}} = \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3}\right)$. Поскольку искомое время релаксации, очевидно, больше, чем τ_{23} , вторым слагаемым в выражении (6) нужно пренебречь и характерную скорость релаксации оценить как

$$V \approx \frac{\tau_3}{\tau_1 (\tau_2 + \tau_3)} \quad (7)$$

Тогда, для времени релаксации $[K]$ и $[R]$ к их квазистационарным значениям $[K]_e$ и $[R]_e$ получим

$$t_e \approx \frac{[K]_e}{V} \approx \frac{[R]_e}{V} \approx \frac{\tau_1 (\tau_2 + \tau_3)}{\tau_3} [K]_e \approx \left(\frac{\tau_2 + \tau_3}{\tau_3}\right) V \sqrt{\tau_1 \tau_4} \quad (8)$$

Метод квазистационарных концентраций применим, если $t_e \ll t_f$. Критерий применимости этого метода получим в виде

$$C = \frac{t_e}{t_f} = \begin{cases} \frac{(\tau_2 + \tau_3) \tau_4}{\tau_3^2} < 1, & f < f_0 \\ \frac{\tau_2 + \tau_3}{\tau_3} \sqrt{\frac{\tau_4}{\tau_1}}, & f \geq f_0 \end{cases} \quad (9a)$$

$$(9b)$$

Для проверки полученного критерия (9) было проведено численное интегрирование системы (1). Трудность численного интегрирования этой системы стандартными методами состоит в том, что обычно τ_m сильно различаются по величине. Для преодоления этой трудности в настоящей работе использовали следующий прием. Шаг интегрирования Δt выбирали таким, чтобы изменения $[M]$ и $[K]^2/\tau_4$ были малы. При этом могло быть $\Delta t \gg \tau_2$ или $\Delta t \gg \tau_3$. Значения $[R(t+\Delta t)]$ и $[K(t+\Delta t)]$ получали, решая точно подсистему уравнений (1а) и (1б) в предложении $[M] \approx \approx \text{const}$ и $[K]^2/\tau_4 \approx \text{const}$. Значение $[M](t+\Delta t)$ находили по схеме Эйлера с итерациями. Аналогичные методы в разных вариантах нередко используют для решения задач химической кинетики [12]. Поскольку решение системы (1) устойчиво, описанная простая схема обеспечивала приемлемые точность и эффективность.

На рис. 1 представлены результаты численного интегрирования системы (1) при различных значениях τ_m . Видно, что в случае (б) метод квазистационарных концентраций явно неприменим; при этом $C \gg 1$. Многочисленные расчеты, проведенные нами при различных τ_m во всех случаях, подтверждают справедливость критерия (9).

Заметим, что в работах [7, 8] оценивали применимость метода квазистационарных концентраций для схожей схемы. Однако, полученная в работах [7, 8] оценка времени t_e , как показывают проведенные нами численные расчеты, неточна. Кроме того, авторы работ [7, 8] сравнивали t_e не с долговечностью t_f , а с характерным временем инициации τ_1 . Полученный в работах [7, 8] критерий применимости приближения квазистационарных концентраций ($\tau_4 \ll \tau_1$) содержится как частный случай в формуле (9б) при $\tau_2 \ll \tau_3$. Важно подчеркнуть, что критерий (9а, б), в отличие от работ [7, 8], ограничивает применимость метода квазистационарных концентраций для рассматриваемой схемы разрушения не только в области высоких, но и в области малых нагрузок (даже при $f=0$). Как видно из выражений (9а, б), если $\tau_4 > \tau_3$, то $C > 1$ во всем интервале

$0 < f < 1$, и метод квазистационарных концентраций неприменим (рис. 1, б). Если $\tau_4 < \tau_3$, то $C < 1$, если $f_1 < f < f_0$, где f_1 определяется из условия $\frac{\tau_2 \tau_4}{\tau_3^2} \approx 1$. При $f < f_1$, $C > 1$, и это приближение также несправедливо. Разумеется, при некоторых значениях U_2° , U_3 и U_4 , f_1 может оказаться меньше 0, и метод квазистационарных концентраций окажется применим во всем интервале сил $0 < f < f_0$.

Представляет интерес получение приближенного выражения для t_f в случаях, когда метод квазистационарных концентраций неприменим при низких f (например, при $f < f_1$ и $\tau_4 < \tau_3$). Как видно из формулы (6), между долями концевых [K] и срединных [R] радикалов на начальных стадиях

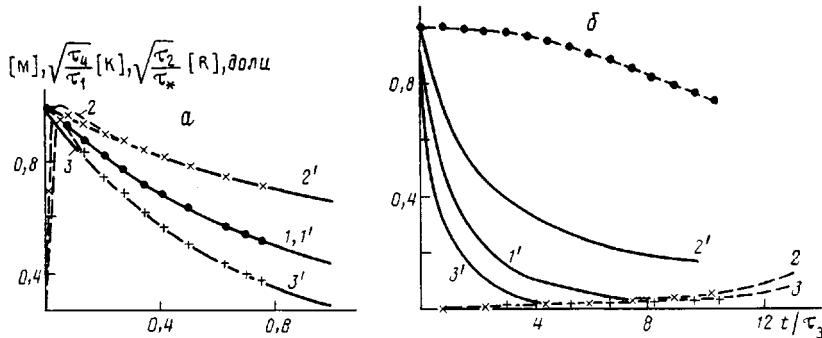


Рис. 1. Временные зависимости долей компонент радикально-цепной схемы: 1 – напряженные макромолекулы $[M]$; 2 и 3 – концевые $\sqrt{\frac{\tau_4}{\tau_1}} [K]$ и срединные $\sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_*}} [R]$ радикалы соответственно; 1'–3' – соответствующие зависимости в приближении квазистационарных концентраций. $f=0,5$ (а) и $0,3$ (б). $T=300^\circ$; $U_1^\circ=248$, $U_2^\circ=124$, $U_3^\circ=33$, $U_4^\circ=21$ кДж/моль; $\tau_{03}=\tau_{04}=10^{-8}$, $\tau_{01}=\tau_{02}=10^{-13}$ с

процесса существует соотношение

$$\frac{d[R]}{dt} = \frac{\tau_2}{\tau_3} \frac{d[K]}{dt} \quad (10)$$

Если пренебречь слабой зависимостью $[M]$ от t , такое же соотношение существует и на стадии квазистационарных концентраций (формула (4)). Численный расчет показывает, что соотношение (10) приближенно выполняется на всех этапах процесса. Принимая (10), из уравнений (16) и (1в) получим

$$\left(1 + \frac{\tau_2}{\tau_3}\right) \frac{d[K]}{dt} \approx \frac{2[M]}{\tau_1} - \frac{2[K]^2}{\tau_4} \quad (11)$$

Вдали от квазистационарных концентраций (4) вторым слагаемым в правой части выражения (11) нужно пренебречь. Тогда, подставляя (11) в формулу (1а), получим

$$\frac{d^2(\ln[M])}{dt^2} = - \frac{2[M]}{\tau_1(\tau_2 + \tau_3)} \quad (12)$$

Уравнение (12) легко интегрируется, и для долговечности t_f в этих условиях имеем

$$t_f = -\frac{1}{\sqrt{A}} \ln \frac{\left(1 - \sqrt{1 - \frac{B}{A}} [M]_c\right) \left(1 + \sqrt{1 - \frac{B}{A}}\right)}{\left(1 + \sqrt{1 - \frac{B}{A}} [M]_c\right) \left(1 - \sqrt{1 - \frac{B}{A}}\right)}, \quad (13)$$

где $A = \frac{1}{\tau_1^2} + \frac{4}{\tau_*^2}$, $B = \frac{4}{\tau_*^2}$, $\tau_*^2 = \tau_1\tau_2 + \tau_1\tau_3$.

При $\tau_1 \gg \tau_*$.

$$t_i \approx \frac{1}{2} \sqrt{\tau_1\tau_2 + \tau_1\tau_3} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - [M]_c}}{1 - \sqrt{1 - [M]_c}} \quad (14a)$$

При $\tau_1 \ll \tau_*$.

$$t_i \approx \tau_i \ln(1/\sqrt{[M]_c})$$

Уравнения (5а), (5б) и (14а) приближенно определяют долговечность полимера в рамках рассматриваемой модели при любых значениях констант τ_m . Как следует из этих уравнений, силовая зависимость долговечности в этой модели представляет собой ломаную линию, содержащую, вообще говоря, три участка с разными энергиями активации.

На рис. 2 представлена зависимость $\ln \tau(f)$ при $\tau_4 < \tau_3$ (кривая 1). В этом случае эффективную энергию активации процесса разрушения $U(f)$ на трех различных участках можно представить в виде

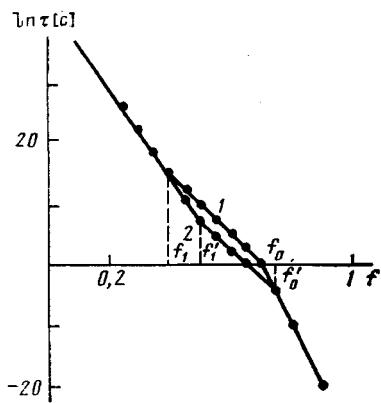


Рис. 2. Силовые зависимости (15а-в) (1) и (16а-в) (2) долговечности $\ln \tau(f)$. Точки — численный расчет. $U_1 = 248$, $U_2 = 124$, $U_3 = 33$ кДж/моль; $\tau_{01} = \tau_2 = 10^{-13}$, $\tau_{03} = \tau_{04} = 10^{-8}$ с. $U_4 = 21$ (1) и 84 кДж/моль (2)

$$U(f) = \begin{cases} U_1(f), & f > f_0' \\ U_3 + \frac{U_1(f) - U_4}{2}, & f_1' < f < f_0 \\ \frac{U_1(f) + U_2(f)}{2}, & f < f_1' \end{cases} \quad (15a)$$

$$(15b)$$

$$(15c)$$

В случае $\tau_4 > \tau_3$ (кривая 2, рис. 2) также могут наблюдаться три участка

$$U(f) = \begin{cases} U_1(f), & f > f_0' \\ \frac{U_1(f) + U_3}{2}, & f_1' < f < f_0' \\ \frac{U_1(f) + U_2(f)}{2}, & f < f_1' \end{cases} \quad (16a)$$

$$(16b)$$

$$(16c)$$

Точки излома f_0' и f_1' определяются соответственно из условий $\tau_1(f_0') = \tau^*(f_0')$ и $\tau_2(f_1') = \tau_3(f_1')$. Видно, что приближенные формулы (15а-в) и (16а-в) хорошо оправдываются результатами численных расчетов. Разумеется, возможны такие значения параметров τ_m , при которых один или два участка зависимости $\ln \tau(f)$ вырождаются. Излом зависимости $\ln \tau(f)$ при высоких нагрузках был предсказан в работах [7, 8]. Там же обсуждался излом зависимости $\ln t_i(f)$ при низких значениях f . Однако в отличие от результатов настоящей работы в работах [7, 8] этот излом связывали с дополнительной стадией цепной реакции — передачей валентности вдоль цепи. При этом зависимость $\ln \tau(f)$ ниже точки излома, по данным работ [7, 8], существенно отличается от выражения (15в). На экспериментальных зависимостях долговечности полимеров от напряжения нередко наблюдаются изломы обоих типов [1]. Однако необходимо учитывать, что похожие изломы могут быть обусловлены и другими причинами, не связанными с цепными радикальными реакциями [13, 14]. Для идентификации молекулярного механизма разрушения, обуславливающего тот или иной ход силовой зависимости долговечности, необходимы как данные прямых физических экспериментов, так и более детальная разработка

теоретических моделей, в частности учет структурных факторов в кинетике радикально-цепного разрушения.

Отметим, что принятые при выводе формул (5) и (14) предположение о том, что разрушение происходит при достижении некоторого определенного значения $[M]_c$, не вполне корректно. По смыслу модели нагрузку должны держать не только макромолекулы, но и срединные радикалы. Правильнее было бы считать [7, 9], что критической величины достигает сумма $[P]_c = [M]_c + [R]_c$. Однако нетрудно проверить, что если $\tau_2 \ll \tau_1$, $[M]_c \geq 0,1$, то $[R]_c \ll 1$, и эта поправка несущественна. Не приведет к изменению активационных параметров разрушения (15а–в), (16а–в) и учет зависимости $[R]_c$ от приложенной силы f .

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
2. Эмануэль Н. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2624.
3. Мальчевский В. А., Закревский В. А. Механика полимеров, 1978, № 2, с. 362.
4. Леднева О. А., Мухеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 546.
5. Петров А. И., Бетехтин В. И., Закревский В. А. Механика полимеров, 1978, № 5, с. 788.
6. Закревский В. А. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 12, с. 105.
7. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 4, с. 859.
8. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 22, № 7, с. 1558.
9. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 6, с. 1412.
10. Зайцев М. Г. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 1104.
11. Зайцев М. Г. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 12, с. 2495.
12. Калинкин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978, с. 620.
13. Гоглиб Ю. Я., Добродумов А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 854.
14. Зайцев М. Г., Разумовская И. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1618.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
20.XII.1985

УДК 541(127+64) : 539.3

УЧЕТ ГИБЕЛИ СРЕДИННЫХ РАДИКАЛОВ В КИНЕТИКЕ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Зайцев М. Г.

Схемы радикально-цепного разрушения полимеров, проанализированные в работах [1–5], включали в качестве стадии обрыва кинетической цепи рекомбинацию (диспропорционирование) концевых радикалов. В работе [6] рассмотрена возможность гибели концевых радикалов по реакции первого порядка при взаимодействии с ингибитором. Для анализа кинетики радикально-цепного разрушения в работах [2–4] использовали приближение квазистационарных концентраций. В работе [5] для схемы, включающей диспропорционирование концевых радикалов, установлены границы применимости приближения квазистационарных концентраций, которые определяются значениями кинетических констант отдельных стадий цепной реакции. При этом в отличие от работ [3, 4] показано, что это приближение может нарушаться не только при высоких, но и при низких нагрузках.

Наряду с рекомбинацией (или диспропорционированием) концевых радикалов обрыв кинетической цепи могут обеспечивать реакции между концевым и средним или между двумя средними радикалами. Учет