

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

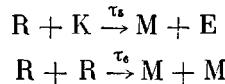
Зайцев М. Г.

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

этих реакций может существенно изменить как характер решений в приближении квазистационарных концентраций, так и границы применимости этих решений¹. Цель настоящей работы — исследование кинетики радикально-цепного разрушения и установление границ применимости приближения квазистационарных концентраций в случае участия срединных радикалов в реакциях обрыва цепи. Так же как в работах [2—5], рассмотрен случай пространственно неограниченной однородной модели полимера с однородным распределением нагрузки по несущим макромолекулам.

Кинетическая схема, рассмотренная в настоящей работе, включает дополнительно к четырем стадиям схемы, исследованным в работе [5], две новых реакции обрыва цепи



Здесь М — напряженная макромолекула; R и K — срединный и концевой радикалы соответственно; Е — неактивный и не несущий нагрузку конец цепи; $1/\tau_5$ и $1/\tau_6$ — кинетические константы скорости реакций. Описание первых четырех стадий схемы разрушения и соответствующих констант $1/\tau_m$ ($m=1, 2, 3, 4$) дано в работе [5]. Заметим, что при предполагаемом взаимодействии двух срединных радикалов K образуется сшивка между двумя макромолекулами M. Однако мы считаем, что этот факт не отражается на кинетике разрушения. Аналогично, в данной модели кинетика разрушения не изменится, если считать, что при взаимодействии R и K концевой радикал «пришивается» к макромолекуле M и свободного конца не образуется.

Система кинетических уравнений, описывающих эту схему радикально-цепного разрушения, имеет вид

$$\frac{d[M]}{dt} = -\frac{[M]}{\tau_1} - \frac{[K][M]}{\tau_3} + \frac{[K][R]}{\tau_5} + \frac{2[R]^2}{\tau_6} \quad (1a)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = -\frac{[R]}{\tau_2} + \frac{[K][M]}{\tau_3} - \frac{[K][R]}{\tau_5} - \frac{2[R]^2}{\tau_6} \quad (1b)$$

$$\frac{d[K]}{dt} = \frac{2[M]}{\tau_1} - \frac{[K][M]}{\tau_3} + \frac{[R]}{\tau_2} - \frac{[K][R]}{\tau_5} - \frac{2[K]^2}{\tau_4}, \quad (1c)$$

где [M], [R], [K] — доли напряженных макромолекул, срединных и концевых радикалов.

Несмотря на отличие этих уравнений от соответствующих уравнений работы [5], время релаксации t_e к квазистационарным значениям долей $[K]_e$ и $[R]_e$ можно оценить так же, как в работе [5] (формула (8))

$$t_e \approx (\tau_2 + \tau_3) \frac{\tau_1}{\tau_3} [K]_e \quad (2)$$

Это объясняется тем, что вид оценки (2) определяется только линейными по K и R членами, которые одинаковы в схемах радикально-цепного разрушения настоящей работы и работы [5].

Общий анализ системы уравнений (1) выглядит очень громоздко даже в приближении квазистационарных концентраций. Проведем его для некоторых частных случаев. Примем, во-первых, что

$$\frac{[R]}{\tau_5} \ll \frac{[M]}{\tau_3}, \quad \frac{2[R]^2}{\tau_6} \ll \frac{[R]}{\tau_2} \quad (3)$$

¹ Это соображение было высказано Е. В. Полианчиком при обсуждении работы [5].

Эти соотношения выполняются, по-видимому, во всех практически интересных случаях. Для их выполнения требуется, чтобы доля срединных радикалов в течение всего времени была много меньше единицы. Тогда, для квазистационарных значений долей $[K]_e$ и $[R]_e$ получим

$$[R]_e \approx \frac{\tau_2}{\tau_3} [K]_e [M] \quad (4a)$$

$$[K]_e^2 \approx \frac{\tau_4}{\tau_1} [M] \frac{1}{1 + \frac{\tau_2 \tau_4}{\tau_3 \tau_5} [M] + \frac{\tau_2^2 \tau_4}{\tau_3^2 \tau_6} [M]^2} \quad (4b)$$

В случае $\tau_4 \ll \tau_5 \sim \tau_6$ задача сводится к рассмотренной в работе [5]. Пусть теперь $\tau_4 \sim \tau_5 \ll \tau_6$. Тогда имеем

$$[K]_e = \begin{cases} \sqrt{\frac{\tau_4}{\tau_1} [M]} & \text{при } \tau_2 \ll \tau_3 \\ \sqrt{\frac{\tau_3 \tau_5}{\tau_1 \tau_2}} & \text{при } \tau_2 \gg \tau_3 \end{cases} \quad (5a)$$

Решение (5a) совпадает с решением, полученным в работе [5]. Пусть условию $\tau_2 = \tau_3$ соответствует сила растяжения f^* . Таким образом, при высоких силах $f > f^*(\tau_2 \ll \tau_3)$ мы возвращаемся к схеме разрушения, рассмотренной в работе [5]. При $f < f^*(\tau_2 \gg \tau_3)$ получаем новый результат (5b). Разумеется, если $\tau_2 \ll \tau_3$ даже при нулевой силе, решение (5b) никогда не имеет места. Подставляя (5b) и (4a) в уравнение (1a) и интегрируя последнее, оценим долговечность полимера t_f в этих условиях

$$t_f \simeq \sqrt{\tau_1 \tau_2} \sqrt{\frac{\tau_3}{\tau_5}} \quad (6)$$

Согласно работе [5], решение (6), полученное методом квазистационарных концентраций, применимо, если

$$C = \frac{t_e}{t_f} < 1$$

Используя выражения (2) и (6), найдем

$$C = \frac{(\tau_2 + \tau_3) \tau_5}{\tau_2 \tau_3}$$

Видно, что если $\tau_5 > \tau_3$, то $C > 1$ при любых силах. В этом случае решение (6) неприменимо и следует пользоваться решением (1a) работы [5]. Если, напротив, $\tau_3 < \tau_5$, то $C < 1$ (поскольку по предложению $\tau_2 \gg \tau_3$) и ограничений на квазистационарное решение (6) в области малых значений ($f < f^*$) нет.

Перейдем к случаю $\tau_4 \sim \tau_5 \sim \tau_6$. Тогда имеем

$$[K]_e = \begin{cases} \sqrt{\frac{\tau_4}{\tau_1} [M]} & \text{при } \tau_2 \ll \tau_3 \quad (7a) \text{ (то же, что и (5a))} \\ \frac{\tau_3}{\tau_2} \sqrt{\frac{\tau_6}{\tau_1 [M]}} & \text{при } \tau_2 \gg \tau_3 \end{cases} \quad (7b)$$

(в случае (7b) пренебрегли членом τ_2/τ_3 по сравнению с τ_2^2/τ_3^2). Вновь при высоких силах ($f > f^*$) действует схема радикально-цепного разрушения работы [5], а при низких силах решающий вклад в установление квазистационарного состояния вносит рекомбинация срединных радикалов.

Подставляя выражения (4a) и (7b) в выражение (1a), оценим долго-

вечность t_f

$$t_f \approx \tau_2 \sqrt{\frac{\tau_1}{\tau_6}} \quad (8)$$

Критерий применимости метода квазистационарных концентраций в этом случае получим в виде

$$C = \frac{t_e}{t_f} \approx \frac{(\tau_2 + \tau_s) \tau_6}{\tau_2^2} < 1 \quad (9)$$

Из формулы (9) видно, что на применимость этого метода в области малых сил ($f \rightarrow 0$) ограничения нет. Он неприменим лишь при условии

$$\tau_6 > \tau_2, \quad (10)$$

т. е. при силе $f > f^{**}$ (f^{**} определим из условия $\tau_2 \approx \tau_6$). Если $\tau_6 > \tau_2$, то f^{**} может оказаться меньше f^* , и в интервале $f^{**} < f < f^*$ будут наблюдаться отклонения от квазистационарного решения (8).

Проведенный анализ показывает, что реакции обрыва кинетической цепи с участием срединных радикалов ослабляют, но не снимают полностью ограничения на применимость метода квазистационарных концентраций при анализе радикально-цепного разрушения в области средних и низких нагрузок. К этому следует добавить, что из-за низкой подвижности срединных радикалов и стерических препятствий эти реакции должны идти существенно медленнее, чем рекомбинация (или диспропорционирование) концевых радикалов. Поэтому в реальных случаях, по-видимому, $\tau_4 \ll \tau_5 \ll \tau_6$.

Отметим, что в работе [5] и в настоящей работе выявлены ограничения на применимость метода квазистационарных концентраций, обусловленные химической кинетикой процесса радикально-цепного разрушения. Вместе с тем на время релаксации долей радикалов к их квазистационарным значениям могут существенно влиять и физические факторы: гетерогенность полимерного тела и неоднородности распределения нагрузки по проходным цепям. Как указывалось в работах [1, 7], гетерогенность структуры, например, в случае ориентированного аморфно-кристаллического полимера приводит к локализации разрушения в наиболее напряженных аморфных прослойках. В этом случае достижение квазистационарных концентраций может быть затруднено из-за небольшого числа макромолекул в прослойке. Неоднородность распределения нагрузки по макромолекулам также, очевидно, существенно замедлит радикально-цепное разрушение и изменит условия выхода на квазистационарное состояние. Рассмотрение кинетики разрушения и проверка применимости метода квазистационарных концентраций с учетом отмеченных факторов будут проведены в следующих работах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
2. Закревский В. Л. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 2, с. 105.
3. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 4, с. 859.
4. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1558.
5. Зайцев М. Г., Громыко А. В., Разумовская И. В. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 10, с. 748.
6. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 6, с. 1412.
7. Петров А. И., Бетехтин В. И., Закревский В. А. Механика полимеров, 1978, № 5, с. 788.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
20.XII.1985