

УДК 541(127+64):539.3

М. Г. Зайцев

СТАТИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАКОПЛЕНИЯ СУБМИКРОТРЕЩИН И СТАБИЛЬНЫХ КОНЦЕВЫХ ГРУПП В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ ПОД НАГРУЗКОЙ

Методом Монте-Карло исследована кинетика накопления субмикротрецчин и стабильных концевых групп в модели ориентированного полимера, представляющей собой ансамбль статистически независимых аморфных прослоек. Каждую аморфную прослойку моделировали системой нормально распределенных разнодлиниых жесткозакрепленных цепей. Даже без учета радикально-цепного характера разрушения и неизбежного распределения аморфных прослоек по напряжению модель качественно верно описывает наблюдаемые экспериментально особенности кинетики накопления субмикротрецчин и концевых групп в некоторых ориентированных полимерах под нагрузкой.

В ряде случаев разрушению полимера предшествует образование множества микротрецчин. Экспериментальные исследования кинетики накопления субмикротрецчин, свободных радикалов и стабильных концевых групп в некоторых ориентированных полимерах под нагрузкой, результаты которых представлены в работах [1–6], показывают, что характерные времена этих процессов как функции напряжения σ и температуры T описываются формулами, аналогичными формуле Журкова для долговечности [4] с примерно одинаковыми (для данного полимера) значениями активационных параметров U_0 и γ . Сходство кинетических кривых накопления различных продуктов распада полимерных цепей и субмикротрецчин и близость активационных параметров для различных процессов послужили основой для предположения о взрывоподобности образования субмикротрецчин в полимерах [1–6]. Последнее означает, что время ожидания образования микротрецчины практически совпадает со временем ожидания первой и единственной разрушающей тепловой флуктуации. В качестве механизма, обеспечивающего такую взрывоподобность, обсуждались цепные свободнорадикальные реакции [1, 4, 5], выжигающие все цепи в аморфной прослойке после разрыва первой же макромолекулы, а также гипотетические крупномасштабные отрицательные флуктуации плотности – дилатоны [7–10].

Теоретические расчеты прочности аморфной прослойки и среднего времени ожидания образования на ее месте субмикротрецчины проведены в модели разнодлиниых жесткозакрепленных цепей [11–13]. В этой модели образование субмикротрецчины рассматривают как процесс последовательного термоактивированного разрыва наиболее коротких цепей с перераспределением нагрузки на более длинные цепи. Прочность, долговечность и некоторые другие характеристики, рассчитанные в модели разнодлиниых цепей, неплохо коррелируют с экспериментальными данными по ориентированному ПА [14–16]. В работе [17] методом Монте-Карло получена функция статистического распределения времени жизни аморфной прослойки с учетом разнодлиниости проходных цепей и конечности их числа. Эта функция описывает кинетику накопления субмикротрецчин в нагруженном полимере (без учета их кластеризации). При этом было показано, что, даже если не учитывать разброс различных аморфных прослоек по

напряжениям, учет структурных и тепловых флуктуаций обеспечивает разброс для времен их жизни в несколько десятичных порядков, а вид функции распределения сходен с наблюдаемым в эксперименте.

Цель настоящей работы — статистическое моделирование на ЭВМ кинетики накопления субмикротрещин и стабильных концевых групп в ориентированном полимере, а также сопоставление соответствующих этим процессам кинетических кривых и активационных характеристик. Неоднородность свойств полимера по объему и свободнорадикальные реакции не учитываются. Результаты моделирования помогут ответить на вопрос: способна ли модель разнодлинных цепей качественно описать имеющиеся экспериментальные данные по кинетике накопления субмикротрещин и других продуктов распада макромолекул?

Техника моделирования и обработки результатов описана в работе [17]. Так же как в этой работе, аморфную прослойку моделировали случайным набором из N чисел $\{l_i\}$ — длин проходных цепей, распределенных по нормальному закону со среднеквадратичным уклонением δ . Зависимости силы натяжения цепи от ее деформации и энергии активации от силы считали линейными [17]. При розыгрыше с помощью датчика случайных чисел термоактивированных разрывов цепей напряжение σ , приложенное к прослойке в целом, поддерживали постоянным вплоть до момента безактивационного разрыва оставшихся в прослойке цепей. Этот момент τ (случайная величина) — время жизни данной аморфной прослойки. Функция распределения времени жизни аморфной прослойки $C(\tau)$ и наугад выбранной цепи $b(\tau)$ (кинетические кривые накопления субмикротрещин и стабильных концевых групп) строили по 100 реализациям процесса разрыва аморфной прослойки. При этом каждый раз заново разыгрывали набор длин проходных цепей $\{l_i\}$.

На рис. 1 представлены характерные кривые накопления $C(\ln \tau)$ и $b(\ln \tau)$. Как отмечено в работе [17], ширина этих функций увеличивается с ростом σ и $1/T$ (T — температура) и для значений $\langle \ln \tau \rangle$, попадающих в интервал, доступный для реального эксперимента, может составлять несколько десятичных порядков. В своей средней части распределения $C(\ln \tau)$ и $b(\ln \tau)$ линейны, что позволяет использовать для их обработки логарифмический закон накопления [18]

$$C(\tau) = \frac{kT}{\Delta \gamma_c \sigma} \ln \left(\frac{\tau \alpha}{\tau_c} \right); \quad b(\tau) = \frac{kT}{\Delta \gamma_b \sigma} \ln \left(\frac{\tau \alpha}{\tau_b} \right) \quad (1)$$

($\ln \alpha$ — постоянная Эйлера). В работе [18] при выводе распределения (1) предполагали, что оно обусловлено равномерным распределением элементов микрогетерогенной структуры твердого тела по величине γ (входящего в формулу Журкова) в интервале $(\gamma_{\min}, \gamma_{\min} + \Delta \gamma)$. В модели разнодлинных цепей $\Delta \gamma$ характеризует эффективный разброс, обусловленный как тепловыми, так и структурными флуктуациями (различным набором длин цепей $\{l_i\}$ [17]). $\Delta \gamma_c$ характеризует эффективный разброс аморфных прослоек по структурно-чувствительному параметру [4]; $\Delta \gamma_b$ — аналогичный эффективный разброс для проходных цепей. Параметры τ_c и τ_b , входящие в формулы (1), имеют смысл долговечности соответственно аморфных прослоек и проходных цепей с эффективными значениями структурно-чувствительных параметров $(\gamma_{\min}^c + \Delta \gamma_c)$ и $(\gamma_{\min}^b + \Delta \gamma_b)$.

Заметим, что в работе [5] в отличие от работ [2, 3] указано, что экспериментальные кинетические кривые накопления различных продуктов распада макромолекул не описываются кривой первого порядка и в полулогарифмических координатах имеют длительный (более 2–3 десятичных порядков по времени) линейный участок, как и в настоящем машинном эксперименте.

Проводя машинный эксперимент при различных напряжениях σ и температурах T , можно получить зависимости $\ln \tau_c(\sigma, T)$ и $\ln \tau_b(\sigma, T)$. В интервале значений $\ln \tau_c$ и $\ln \tau_b$, доступных в реальном эксперименте,

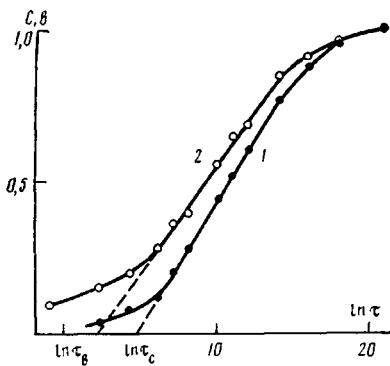


Рис. 1

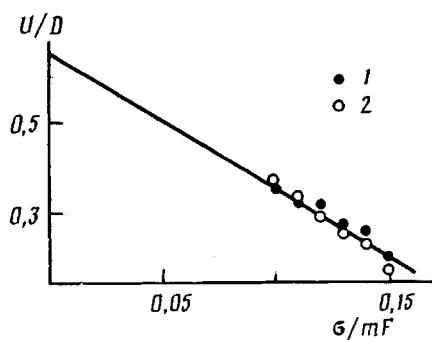


Рис. 2

Рис. 1. Функции распределения времени жизни аморфной прослойки (1) и наугад выбранной полимерной цепи (2). $N=250$; $\delta=0,1$; $\sigma/mF=0,14$; $D/RT=150$

Рис. 2. Силовые зависимости энергий активации $U_c(\sigma)$ (1) и $U_b(\sigma)$ (2), характеризующих кинетику накопления субмикротрецин и концевых групп $N=500$; $\delta=0,1$

эти зависимости являются аррениусовскими

$$\ln \tau_c = \text{const} + \frac{U_c(\sigma)}{RT}, \quad \ln \tau_b = \text{const} + \frac{U_b(\sigma)}{RT} \quad (2)$$

На рис. 2 представлены зависимости энергий активации $U_c(\sigma)$ и $U_b(\sigma)$. Видно, что они практически идентичны и линейны (разброс в значениях энергий активации обусловлен статистическими ошибками вычислительного эксперимента). Вследствие этого можно ввести начальные энергии активации U_0^c и U_0^b и коэффициенты γ_b и γ_c . По результатам статистической имитации

$$U_0^c \approx U_0^b \approx 0,65D$$

$$\gamma_b \approx \gamma_c \approx 3,1 \frac{D}{mF} \quad (3)$$

(D — энергия диссоциации связи С—С в полимерной цепи; F — ее теоретическая прочность; m — количество проходных цепей на единицу площади). По данным работы [13], среднее время жизни аморфной прослойки в пределе бесконечного числа цепей в ней при том же разбросе цепей по длинам характеризуется активационными параметрами $U_0 \approx 0,62D$ и $\gamma \approx 3,0D/mF$. Экспериментальные данные и теоретические расчеты [5, 6, 18–20] показывают, что это время по порядку величины близко к долговечности образца, если последняя лимитируется стадией накопления и кластеризации субмикротрецин без значительных концентрированных напряжений.

Таким образом, можно утверждать, что в модели разнодлинных цепей, так же как в реальном эксперименте, активационные параметры U_0 и γ , характеризующие долговечность полимера, кинетику накопления субмикротрецин и концевых групп, практически совпадают. При этом никакого сколько-нибудь заметного латентного периода в кинетике накопления субмикротрецин нет. Вместе с тем, хотя кинетические кривые накопления субмикротрецин и концевых групп вполне подобны друг другу, модель предсказывает небольшие различия между ними. Эти различия отражаются неравенствами (рис. 1 и формулы (1))

$$\Delta\gamma_c < \Delta\gamma_b; \quad \ln \tau_c > \ln \tau_b \quad (4)$$

Величины $\Delta\gamma_c$ и $\Delta\gamma_b$ практически не зависят от температуры и слабо падают с напряжением. Интересно, что отношение $\Delta\gamma_b/\Delta\gamma_c \approx 1,3$ остается примерно постоянным при всех исследованных σ , T , N (количество проходных цепей) и δ (их разброс по длинам) (рис. 3). Разброс значений отношения $\Delta\gamma_b/\Delta\gamma_c$ дает представление о статистических ошибках вычислительного эксперимента. И без того небольшое отношение $\Delta\gamma_b/\Delta\gamma_c$ должно

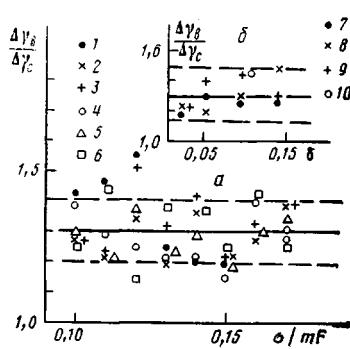


Рис. 3

Рис. 3. Отношение эффективных разбросов по структурно-чувствительному параметру для проходных цепей и аморфных прослоек $\Delta\gamma_b/\Delta\gamma_c$ в зависимости от σ (а) и δ (б). а: $\delta=0,1$; $N=500$ (1-3) и 100 (4-6); $D/RT=100$ (1, 4); 120 (2, 5) и 140 (3, 6); б: $\sigma/mF=0,14$; $D/RT=120$; $N=100$ (7), 250 (8), 500 (9) и 1000 (10)

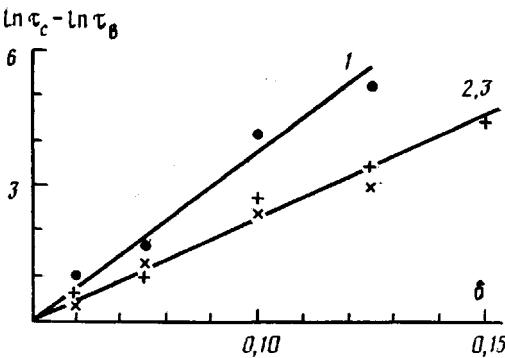


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость разности $\ln \tau_c - \ln \tau_b$ от разброса проходных цепей по длинам δ . $\sigma/mF=0,14$; $D/RT=120$; $N=100$ (1), 250 (2) и 500 (3)

уменьшиться, если учесть неизбежные неоднородности в распределении напряжений по различным аморфным прослойкам. Действительно, из формулы Журкова следует, что разброс долговечностей элементов микрогетерогенной структуры с одинаковыми U_0 и γ , обусловленный разбросом локальных напряжений $\Delta\sigma$, равен

$$\Delta \ln \tau = \frac{\gamma \sigma}{RT} \frac{\Delta \sigma}{\sigma} \quad (5)$$

При $\delta=0,1$ характерные значения в вычислительном эксперименте $\sigma=(0,1-0,15)mF$. Принимая $\gamma=3D/mF$ и характерное для реального и вычислительного экспериментов отношение $D/RT \approx 100-150$, получим

$$\Delta \ln \tau \approx (30-70) \frac{\Delta \sigma}{\sigma}$$

Отсюда следует, что ничтожный разброс напряжений $\Delta\sigma/\sigma \approx 0,1$ приводит к дополнительному уширению кривых $C(\ln \tau)$ и $b(\ln \tau)$ на 2-3 десятичных порядка. Соответственно $\Delta\gamma_b$ и $\Delta\gamma_c$ сильно возрастают, а их отношение уменьшится.

Разность $(\ln \tau_c - \ln \tau_b)$ также невелика. Она практически не зависит от σ и T , но растет с увеличением δ (рис. 4). Зависимость этой разности от количества проходных цепей в прослойке заметна лишь при малых N ($N < 250$). При типичных для ориентированного ПА значениях разброса проходных цепей по длинам $\delta \approx 0,1-0,2$ [14, 15, 21] $(\ln \tau_c - \ln \tau_b) \approx 2-4$. Представляется, что распределение аморфных прослоек по напряжению не должно привести к уменьшению этой разности. Напротив, учет цепных свободнорадикальных реакций ее уменьшит. Однако, если разрушение не носит взрывоподобного характера (т. е. если время ожидания первого разрыва существенно меньше времени ожидания разрушения прослойки), неравенство $\ln \tau_c > \ln \tau_b$ должно выполняться.

Экспериментальное обнаружение предсказанных различий в кинетике накопления субмикротрешин и концевых групп возможно при сравнении временных зависимостей их концентрации, полученных в идентичных условиях на одних и тех же образцах (опубликованные на эту тему материалы [1-6] таких экспериментальных данных не содержат). Наиболее просто при этом проверить неравенство $\ln \tau_c > \ln \tau_b$. Оценка отношения $\Delta\gamma_b/\Delta\gamma_c$ из эксперимента более сложна. Дело в том, что в опыте измеряется концентрация субмикротрешин и концевых групп, а не доля разорванных к данному времени аморфных прослоек и цепей. Причем резервуар цепей и прослоек, которые могут быть разорваны (иными словами, уровень пла-

то на зависимости $C(\ln \tau)$, может быть оценен лишь весьма грубо [5]. Поэтому для получения величины $\Delta\gamma_b/\Delta\gamma_c$ требуется более или менее точное значение числа проходных цепей в аморфной прослойке.

В целом сопоставление имеющихся экспериментальных данных и данных вычислительного эксперимента позволяет сделать вывод о том, что простая модель жесткозакрепленных разнодлинных цепей, даже без учета свободнорадикальных реакций и распределения аморфных прослоек по напряжению, успешно описывает основные особенности кинетики накопления субмикротрешин и концевых групп в некоторых ориентированных полимерах под нагрузкой. Разумеется, это не снимает задачи оценки вклада радикально-цепных реакций, структурных неоднородностей надмолекулярного уровня и других факторов (в частности, пластической деформации) в кинетику разрушения полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журков С. Н., Закревский В. А., Корсунов В. Е., Куксенко В. С. // Физика твердого тела. 1971. Т. 13, № 7. С. 2004.
2. Журков С. Н., Куксенко В. С. // Механика полимеров. 1974. № 5. С. 792.
3. Журков С. Н., Корсунов В. Е. // Физика твердого тела. 1973. Т. 15, № 7. С. 2071.
4. Слуцкер А. И., Куксенко В. С. // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 84.
5. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 560.
6. Тамуж В. П., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига, 1978. С. 294.
7. Журков С. Н. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25, № 10. С. 3119.
8. Кусов А. А. // Физика твердого тела. 1979. Т. 21, № 10. С. 3095.
9. Веттегрен В. И., Кусов А. А. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24, № 6. С. 1598.
10. Петров В. А. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25, № 10. С. 3124.
11. Чевычелов А. Д. // Механика полимеров. 1967. № 1. С. 18.
12. Манелис Г. Б., Полианчик Е. В., Смирнов А. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20, № 1. С. 125.
13. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27, № 12. С. 2495.
14. Жиженков В. В., Егоров Е. А. // Механика композитных материалов. 1985. № 2. С. 354.
15. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Цобкало Е. С., Чеголя А. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28, № 3. С. 558.
16. Зайцев М. Г., Егоров Е. А., Жиженков В. В., Стремяков С. А., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28, № 1. С. 202.
17. Зайцев М. Г., Стремяков С. А. // Механика композитных материалов. 1986. № 3. С. 539.
18. Петров В. А. // Физика твердого тела. 1979. Т. 21, № 12. С. 3681.
19. Готлиб Ю. Я., Добродумов А. В., Ельяшевич А. М., Светлов Ю. Е. // Физика твердого тела. 1973. Т. 15, № 3. С. 801.
20. Зайцев М. Г. // Физика твердого тела. 1985. Т. 27, № 12. С. 3653.
21. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 284.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
18.05.88

M. G. Zaitsev

STATISTICAL SIMULATION OF KINETICS OF ACCUMULATION OF MICROCRAZES AND STABLE END GROUPS IN ORIENTED POLYMERS UNDER LOADING

Summary

Kinetics of accumulation of microcrazes and stable end groups in the model of oriented polymer being an ensemble of statistically independent amorphous layers has been studied by Monte Carlo method. Each amorphous layer was simulated as a system of normally distributed rigid-connected chains of various length. Even without the consideration of radical-chain character of fracture and necessary stress distribution of amorphous layers the model describes qualitatively the experimentally observed features of kinetics of accumulation of microcrazes and end groups in some oriented polymers under loading.