

УДК 541.64 : 539(3+2)

© 1990 М. Е. Соловьев, В. А. Капранов, В. И. Иржак

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАГРУЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЦЕПИ
НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРОЯТНОСТИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИ
ИНИЦИИРОВАННОГО РАСПАДА ПО ЕЕ ДЛИНЕ**

Исследована вероятность разрыва различных звеньев углеводородной цепи при приложении постоянных сил к ее концам и при распределении нагрузки по звеньям в зависимости от средней энергии и средней деформации молекулы в поле силы. Вероятность разрыва цепи в поле распределенной нагрузки растет гораздо сильнее с ростом средней деформации молекулы и средней энергии поля, чем в случае нагружения за концы цепи. При этом в первом случае преимущественным путем распада молекулы является разрыв центрального звена и реализуется большая средняя деформация цепи при одинаковой средней энергии поля, а во втором — разрыв конечного звена цепи.

Моделирование процесса термомеханического распада углеводородной цепи позволяет оценить влияние внешней нагрузки на этот процесс и методом машинного эксперимента оценивать справедливость тех или иных соображений относительно вклада различных факторов в долговечность ВМС.

Ранее [1] было исследовано влияние корреляций между координатами звеньев на распределение вероятности термомеханически инициированного распада по длине углеводородной цепи. Цепь моделировали последовательностью жестких звеньев с фиксированными углами свободного вращения. Нагружение осуществляли путем приложения сил к концам цепи. Данный способ нагружения может моделировать растяжение сетчатого полимера при постоянной нагрузке. При этом предполагали, что нагружение осуществляется достаточно медленно, так что влияние соседних цепей оказывается лишь через узлы сетки. Возможен также и другой случай, когда влияние окружающей среды на цепь осуществляется не только через концевые звенья, но и через все остальные, серединные. Этот способ нагружения может быть реализован, например, для раствора полимера в гидродинамическом потоке или при нагружении блочного полимера в поле двухосной деформации.

Представляло интерес сопоставить эти два способа в отношении влияния на распределение вероятности разрыва по длине цепи. Условия нагружения моделировали как поле постоянной силы, приложенное к концам цепи (рис. 1, а), $U = -FR$ (R — вектор расстояния между концами цепи)

и поле нагрузки, распределенной по звеньям цепи (рис. 1, б), $U = -\kappa \sum_{i=1}^N x_i y_i$

(κ — коэффициент, характеризующий взаимодействие сегментов цепи со средой; x_i , y_i — координаты звеньев цепи; N — количество звеньев). По описанному в работе [1] алгоритму на ЭВМ рассчитывали статсуммы по вращательным степеням свободы цепи для основного и переходного состояний при различных значениях параметров поля F и κ .

$$Q = \frac{1}{\sigma h^N} (2\pi kT)^{N/2} \int_{\alpha_1}^{\beta_1} \dots \int_{\alpha_N}^{\beta_N} \sqrt{\det(a_{ij})} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\varphi_1 \dots d\varphi_N,$$

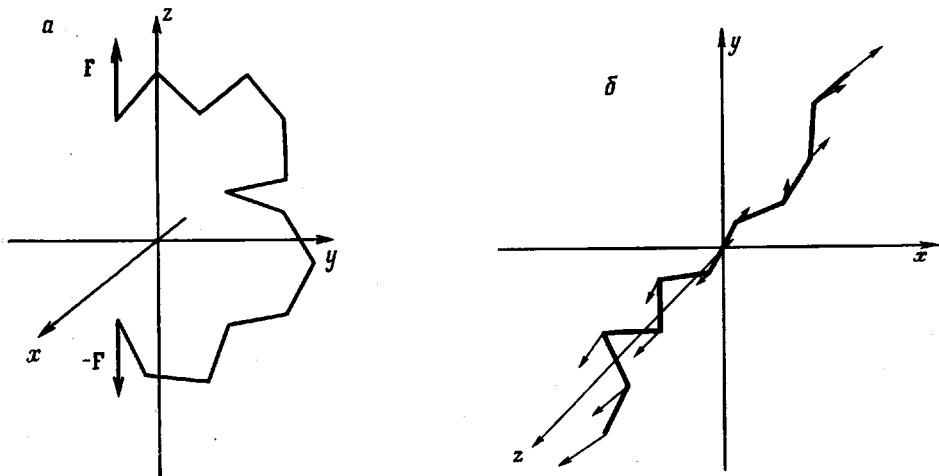


Рис. 1. Способы нагружения цепи: $F_x, F_y=0, F_z=F$ (а) и $F_z=0, F_y=\kappa x, F_x=\kappa y$ (б).

где σ — число симметрии макромолекулы; a_{ij} — матрица квадратичной формы кинетической энергии цепи в обобщенных координатах.

Рассчитывали также средние значения энергии $\langle -U \rangle$ поля, средние расстояния между концами цепи и средние компоненты тензора инерции цепи. В переходном состоянии с разрывающейся связью длину соответствующего звена принимали равной $l' = \delta l$, где l — равновесная длина звена; $\delta = 1,3-1,6$. Вероятность распада i -го звена W_i пропорциональна отношению статсумм переходного и основного состояний: $W_i \sim Q^*/Q$, где Q^* — статсумма молекулы в переходном комплексе.

Поскольку при одинаковой величине параметров F и κ условия нагружения цепи различаются существенным образом, целесообразно сравнивать результаты при одинаковой средней энергии и средней деформации $\lambda = \langle R \rangle / \langle R \rangle_0$, где $\langle R \rangle_0$ — среднее расстояние между концами ненагруженной цепи.

На рис. 2 представлены зависимости геометрических характеристик цепей: средней деформации λ и средних значений главных компонент тензора инерции I_{ij} от средней энергии. Как видно, при одинаковой средней энергии цепь с приложенной распределенной нагрузкой оказывается деформированной в большей степени, чем цепь, растягиваемая за концы. В последнем случае форма молекулы симметрична — цепь вытянута вдоль оси приложения нагрузки (в рассматриваемом случае ось z) и симметрично сжата относительно двух других осей: $I_{33} < I_{11} = I_{22}$. Молекула с распределенной нагрузкой также вытянута вдоль оси приложения нагрузки (в данном случае оси x), однако в большей степени и при этом не является телом вращения.

На рис. 3, а показаны зависимости Q^*/Q от средней энергии для центрального и концевого звеньев цепи. Ранее было показано [1], что в отсутствие внешней нагрузки концевые звенья цепи оказываются более реакционноспособными в отношении термически инициированного распада. Как видно из рис. 3, в случае силы, приложенной к концам цепи, эта закономерность сохраняется с увеличением нагрузки. Иная картина наблюдается в случае нагрузки, распределенной по длине цепи. Реакционная способность среднего звена, первоначально более низкая по сравнению с концевым, по мере приложения нагрузки начинает быстро возрастать и в дальнейшем намного превосходит концевую. Следует отметить также, что для распределенной нагрузки зависимость реакционной способности концевых звеньев от средней энергии выражена в более сильной степени, чем в случае нагрузки, приложенной к концам.

В то же время при одинаковой деформации (рис. 3, б) реакционная способность концевых звеньев практически не зависит от способа нагружения. Для центрального звена зависимость вероятности распада от дефор-

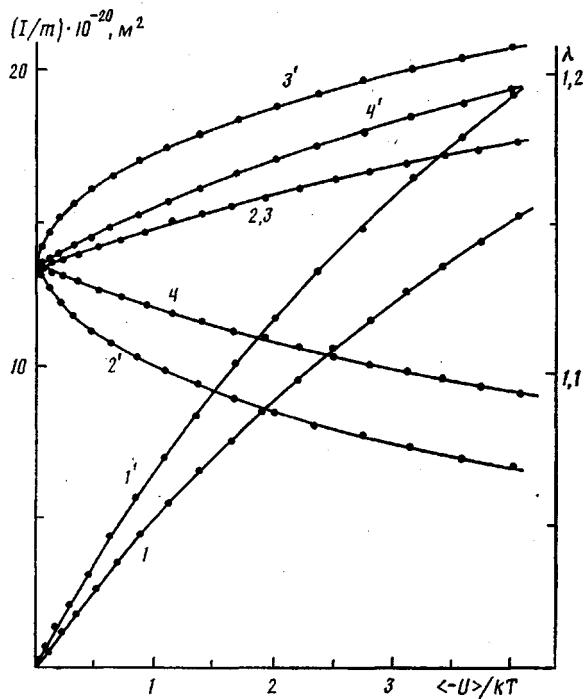


Рис. 2. Зависимость средней деформации ($1, 1'$) и средних компонент тензора инерции цепи I_{11} ($2, 2'$), I_{22} ($3, 3'$), I_{33} ($4, 4'$) от средней энергии. Относительная погрешность вычислений $<3\%$. $U=-FR$ ($1-4$) и

$$-\chi \sum_i x_i y_i (1' - 4')$$

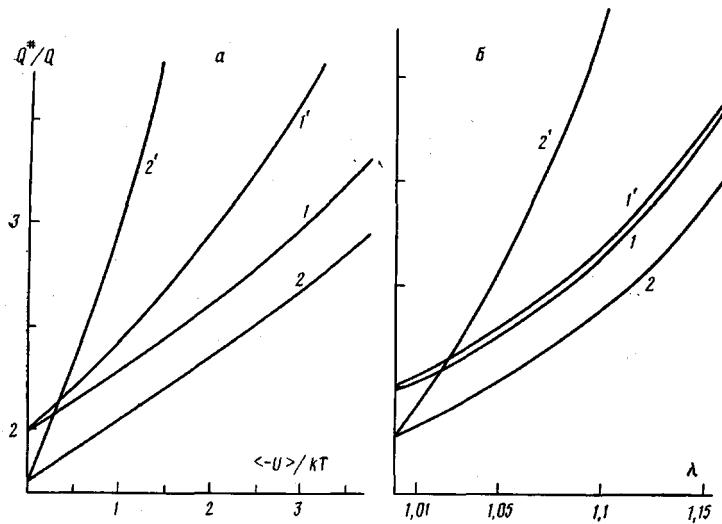


Рис. 3. Зависимость отношения статсумм цепи в активированном и основном состояниях от средней энергии (а) и средней деформации (б) при $\delta=1,6$ для активированного концевого ($1, 1'$) или центрального звена ($2, 2'$): $U=-FR$ ($1, 2$) и $-\chi \sum_i x_i y_i (1', 2')$

мации аналогична зависимости от средней энергии: в случае распределенной нагрузки с увеличением λ реакционная способность резко возрастает и быстро превышает соответствующее значение для среднего звена цепи. Эта зависимость качественно соответствует экспериментально наблюдае-

мым результатам. Так, при термодеструкции полиолефинов в отсутствие внешней механической нагрузки распространенным видом распада является деполимеризация концевых звеньев [2]. В то же время при обработке макромолекул в высокоскоростном сдвиговом механическом поле в растворе преимущественным является распад центрального звена [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев М. Е., Капранов В. А., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 124.
2. Кузьминский А. С., Седов В. В. Химические превращения эластомеров. М., 1984.
3. Merrill E. W., Horn A. F. // Polymer Commun. 1984. V. 25. № 5. P. 144.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
22.07.88

Отделение Института химической физики
АН СССР

M. Ye. Solov'ev, V. A. Kapranov, V. I. Irzhak

EFFECT OF CONDITIONS OF A HYDROCARBON CHAIN LOADING ON THE DISTRIBUTION OF A PROBABILITY OF THE THERMOMECHANICALLY INITIATED DECAY ALONG ITS LENGTH

Summary

A probability of the rupture of various units of the hydrocarbon chain for applying of constant forces at its ends and for the stress distribution among units dependent on the average energy and average strain of a molecule in the force field has been studied. In the field of the distributed stress this probability is increased with increase of the average strain of a molecule and average energy of a field much more intensively, than in the case of chain ends loading. In the first case the rupture of a central unit is presumable and the higher average strain of a chain is attained for the same average energy of a field, than in the second case when ruptures of end units take place.