

УДК 541(127+64) : 539.3

© 1991 г. М. Г. Зайцев, С. А. Стремяков

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО  
РАЗРУШЕНИЯ СИСТЕМЫ НАГРУЖЕННЫХ  
РАЗНОДЛИННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ**

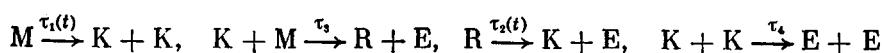
В приближении узкого фронта разрушения записаны кинетические уравнения радиально-цепного разрушения для модели разнодлинных цепей, моделирующих нагруженную аморфную прослойку ориентированного полимера. Разработан метод их численного анализа на ЭВМ и проведен расчет долговечности при различных значениях разброса проходных цепей по длинам. При значениях кинетических констант, соответствующих ПЭ, учет свободнорадикальных реакций приводит лишь к незначительному снижению эффективной энергии активации процесса разрушения  $U_0$  от 0,5  $D_1$  до 0,44  $D_1$  ( $D_1$  – энергия диссоциации связи С–С в макромолекуле).

Разрывы напряженных макромолекул в нагруженных полимерах приводят к возникновению и накоплению активных свободных радикалов, инициирующих цепные химические реакции [1]. Эти радиально-цепные реакции существенно влияют на долговечность полимера [1–7]. Простейшие схемы радиально-цепного разрушения и их анализ в приближении квазистационарных концентраций даны в работах [8–10]. В работах [11, 12] указаны границы применимости этого приближения в подобных задачах и получены выражения для долговечности в тех случаях, когда приближение квазистационарных концентраций несправедливо.

В работах [8–12] считали, что все макромолекулы находятся под одним и тем же напряжением. Вместе с тем хорошо известно, что проходные цепи в аморфных областях частично кристаллических полимеров или субцепи сетки узлов в аморфных полимерах имеют существенно различные длины и потому нагружены неодинаково. Имеется ряд экспериментальных работ [13–16] по определению вида распределения по длинам субцепей, способных нести нагрузку. Влияние разной длины на процессы разрушения и деформации полимеров не вызывает сомнений [1, 13, 14, 17].

В работах [18–20] проведен подробный теоретический анализ кинетики термоактивированного разрушения в модели разнодлинных цепей и исследована связь макроскопических активационных параметров разрушения с видом распределения цепей по длинам. Однако в этих работах не учитывали радиально-цепного характера разрушения.

Цель настоящей работы – вывод кинетических уравнений радиально-цепного разрушения для модели разнодлинных цепей и их численное решение на ЭВМ. Будем для определенности рассматривать процесс разрушения внутри аморфной прослойки ориентированного полимера. В ней имеются проходные цепи, способные нести нагрузку, и не несущие нагрузку петли и свободные концы. Примем простейшую схему радиально-цепного разрушения, предложенную в работе [8] и подробно проанализированную в работе [11] для модели полимера с однородным распределением нагрузки по несущим макромолекулам. Эта кинетическая схема разрушения включает следующие стадии:



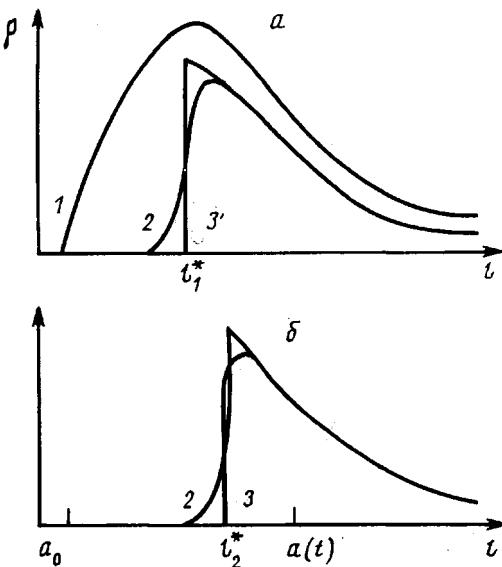


Рис. 1. Плотность распределения по длинам неповрежденных проходных цепей (а) и срединных радикалов (б): 1 –  $\rho(l)$ , 2а –  $\rho_1(l, t)$ , 2б –  $\rho_2(l, t)$ ; кривые 3 отвечают приближению узкого фронта разрушения

Здесь М – проходная цепь; R и K – проходной срединный и концевой радикалы; Е – несущий нагрузку и неактивный конец цепи.

$$\tau_k = \tau_{0k} \exp[u_k/RT] \quad (1)$$

( $t_3=1, 2, 3, 4$  – времена ожидания элементарных актов соответствующих стадий цепной реакции). Энергии активации  $u_1$  и  $u_2$  зависят от силы  $f$ , растягивающей данную проходную цепь или срединный радикал;  $u_3$  и  $u_4$  считаем постоянными.

Внешняя нагрузка падает прежде всего на короткие цепи, длина  $l$  которых меньше толщины растянутой аморфной прослойки  $a$  (ее толщина в нерастянутом состоянии  $a_0$ ). Цепи с  $l > a$  не напряжены (энтропийной упругостью пренебрежем). Из-за термоактивированных разрывов коротких цепей и развития цепных реакций разрушения плотность распределения по длинам меняется со временем. Нагрузка переходит на более длинные цепи, в результате чего толщина аморфной прослойки возрастает  $a(t)$ .

В задаче о радикально-цепном разрушении помимо плотности распределения по длинам неповрежденных проходных цепей  $\rho_1(l, t)$  фигурирует плотность распределения по длинам проходных срединных радикалов  $\rho_2(l, t)$ . Для каждой из них примем приближение «узкого фронта разрушения», согласно которому  $\rho_k(l, t)$  ( $k=1, 2$ ) в силу резкой зависимости времени ожидания термоактивированного разрыва цепи от ее деформации может быть заменена ступенчатой функцией (рис. 1)

$$\rho_k(l, t) = \begin{cases} \rho(l), & l > l_k^* \\ 0, & l < l_k^*, \quad k=1, 2 \end{cases} \quad (2)$$

С течением времени фронты разрушения, проходящие через неповрежденные проходные цепи длиной  $l_1^*$  и срединные радикалы длиной  $l_2^*$ , смещаются в сторону более длинных цепей:  $l_k^*(t)$ . Это приближение было предложено в работе [18] и использовано в работах [19, 20] для аналитической оценки активационных макропараметров термоактивированного разрушения. В работе [21] обоснована аппроксимация для скорости движения фронта разрушения, используемая в этой работе

$$l_k^* = \frac{l_k^{*3}}{a\tau_k(x^*)} \cdot \frac{RT}{\left(\frac{\partial u_k}{\partial x}\right)_{x=x_k^*}}, \quad k=1, 2, \quad (3)$$

где

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

Здесь  $x$  — деформация проходной цепи (или проходного срединного радикала);  $x_k^*$  — их деформация на фронтах разрушения  $l_k^*$ .

При радикально-цепном разрушении функции  $\rho_1(l, t)$  и  $\rho_2(l, t)$  меняются не только вследствие разрыва цепей на фронте разрушения  $l_k^*$ , но и за счет превращения неповрежденных проходных цепей в срединные радикалы. Однако, поскольку концевые радикалы с равной вероятностью атакуют проходные цепи любой длины, эти превращения влияют не на форму распределения  $\rho_1(l, t)$ , а только на ее нормировку. Поэтому же причине форма распределений по длинам срединных радикалов при  $l \geq l_2^*$  совпадает с  $\rho(l)$  (формула (2)).

Тогда доли неповрежденных проходных цепей [M] и проходных срединных радикалов [R] могут быть записаны в виде

$$[M] = C_1(t) \int_{l_1^*(t)}^{\infty} \rho(l) dl \quad (4)$$

$$[R] = C_2(t) = \int_{l_2^*(t)}^{\infty} \rho(l) dl \quad (5)$$

При этом

$$\int_{a_0}^{\infty} \rho(l) dl = 1 \quad (6)$$

В начальный момент  $C_1$  равна доле проходных цепей в аморфной прослойке, а  $C_2(0) = 0$ , так как при  $t=0$  в системе нет срединных радикалов ( $\rho_2(l, 0) = 0$ ). Дифференцируя выражение (4) по времени, имеем:

$$\frac{d[M]}{dt} = -C_1(t)\rho(l_1^*)l_1^* + \frac{dC_1}{dt} \int_{l_1^*}^{\infty} \rho(l) dl \quad (7)$$

Очевидно, что  $\frac{dl_1}{dt} < 0$ .

Те из образовавшихся срединных радикалов, длина которых лежит в интервале  $l_1^* < l < l_2^*$ , в силу аппроксимации (2) не могут существовать и должны немедленно распасться на концевой радикал и стабильный конец цепи. Фактически это происходит потому, что при деформации  $x > x_2^*$  скорость распада срединных радикалов очень велика. Скорость появления концевых радикалов за счет этого процесса, очевидно, равна

$$\Delta = -\frac{dC_1}{dt} \int_{l_1^*(t)}^{l_2^*(t)} \rho(l) dl \quad (8)$$

Полное выражение для скорости изменения доли концевых радикалов имеет вид

$$\frac{d[K]}{dt} = 2C_1(t)\rho(l_1^*)l_1^* + C_2(t)\rho(l_2^*)l_2^* + \Delta - \frac{[K]}{\tau_3} - \frac{[K]^2}{\tau_4} \quad (9)$$

Первые два члена в этом выражении — это скорость прибыли радикалов соответственно за счет распада проходных неповрежденных цепей и проходных срединных радикалов; два последних члена — скорость убы-

ли концевых радикалов за счет соответственно присоединения атомов водорода (стадия 3) и диспропорционирования (стадия 4).

Присоединение к концевому радикалу атома водорода может произойти в результате его отрыва не обязательно от неповрежденной проходной цепи, но и от не несущих нагрузку петель или свободных концов, а также от проходных и непроходных срединных радикалов. Рядом с данным концевым радикалом всегда найдется объект атаки. Этим объясняется вид четвертого члена в выражении (9). Однако убыль неповрежденных проходных цепей, конечно, должна зависеть как от концентрации концевых радикалов  $[K]$ , так и от концентрации самих этих цепей  $[M]$ . Учитывая уравнение (7), запишем

$$\frac{dC_1}{dt} \int_{l_1^*(t)}^{\infty} \rho(l) dl = -\frac{[K(t)][M(t)]}{\tau_3} \quad (10)$$

Если пренебречь возможностью распада ненапряженных срединных радикалов, то с учетом выражений (4), (5) и (8) можно записать

$$\frac{dC_2}{dt} = -\frac{dC_1}{dt} \quad (11)$$

Наконец, запишем условие постоянства напряжения  $\sigma$ , приложенного к аморфной прослойке. Напряжение держат неповрежденные проходные цепи и проходные срединные радикалы

$$\frac{\sigma}{m} = C_1(t) \int_{l_1^*(t)}^{a(t)} f_1(x) \rho(l) dl + C_2(t) \int_{l_2^*(t)}^{a(t)} f_2(x) \rho(l) dl \quad (12)$$

( $m$  — количество цепей на единицу площади в кристаллите). Дифференцируя уравнение (12) по времени, с учетом выражения (11) имеем

$$\begin{aligned} \dot{a}(t) &= \\ &= \frac{-C_1[F_1(a) - F_1(l_1^*) - F_2(a) + F_2(l_2^*)] + l_1 f_1(x_1^*) \rho(l_1^*) + C_2 f_2(x_2^*) \rho(l_2^*) l_2^*}{C_1[S_1(a) - S_1(l_1^*)] + C_2[S_2(a) - S_2(l_2^*)]} \\ F_k(y) &= \int_{a_0}^y f_k(x) \rho(l) dl \end{aligned} \quad (13)$$

$$S_k(y) = \int_{a_0}^y \frac{\partial f_k}{\partial l} dl$$

Выражения (3), (7)–(11), (13) представляют собой замкнутую систему кинетических уравнений радикально-цепного разрушения в модели разнодлинных цепей при постоянном напряжении в приближении узкого фронта разрушения. Для решения записанных кинетических уравнений необходимо конкретизировать вид зависимостей  $f_k(x)$  и  $u_k(x)$  для неповрежденных цепей и срединных радикалов. Примем

$$f_k(x) = \begin{cases} \frac{F_{km}}{x_{km}} x, & x < x_{km} \\ 0, & x > x_{km}, \end{cases} \quad (14)$$

где  $x_{1m}$  и  $x_{2m}$  — предельные деформации, а  $F_{1m}$  и  $F_{2m}$  — прочности соответственно неповрежденных цепей и срединных радикалов. Причем коэффициенты упругости распрямленной макромолекулы радикала будем

считать одинаковыми

$$\frac{F_{1m}}{x_{1m}} = \frac{F_{2m}}{x_{2m}} \quad (15)$$

Если зависимость силы  $f$  от деформации  $x$  определяется формулой (14), то силовая зависимость энергий активации разрыва макромолекулы и срединного радикала имеет вид [19]

$$u_k = D_k (1 - x/x_{km})^2, \quad D_k = 1/2 F_{km} x_{km}, \quad k=1, 2 \quad (16)$$

( $D_k$  — энергия активации разрыва при нулевой силе растяжения). С учетом соотношения (15)

$$\frac{D_2}{D_1} = \left( \frac{x_{2m}}{x_{1m}} \right)^2 \quad (17)$$

В работе [22] проведен квантово-химический расчет прочности и энергии разрыва срединного радикала ПЭ. Получено, что  $F_2/F_1=0,7-0,8$ , а  $D_2/D_1=0,5-0,6$ . Соотношение  $(F_{2m}/F_{1m})^2=D_2/D_1$ , вытекающее из формул (15), (17), хорошо отвечает этим данным. Принимаем для расчета  $D_2=0,5D_1$ . Для остальных кинетических констант, руководствуясь экспериментальными данными, приведенными в работах [1, 10] и имея в виду их приложение к ПЭ, принятые следующие значения:  $D_1=335$  кДж/моль,  $u_3=0,1D_1$ ,  $u_4=0,2D_1$ ,  $\tau_{01} \approx \tau_{02} = 10^{-14}$  с,  $\tau_{03} \approx \tau_{04} \approx 10^{-10}$  с.

Плотность распределения проходных цепей по длинам в начальный момент  $\rho(l)$  принята в виде

$$\rho(l) = \frac{\lambda^\mu}{\Gamma(\mu)} (l-a_0)^{\mu-1} \exp[-\lambda(l-a_0)] \quad (18)$$

( $\Gamma(\mu)$  — гамма-функция;  $\lambda$  и  $\mu$  — параметры). В работах [23—25] показано, что формула (18) удовлетворительно описывает распределения проходных цепей по длинам в различных теоретических моделях. Нередко и экспериментальные данные [13, 16] могут быть описаны этим соотношением. Доля проходных цепей в аморфной прослойке ориентированного полимера в начальный момент времени примем в соответствии с теорией [25] в виде

$$C_1(0) = \frac{C + d_a/d_c a_0}{C + a_0} \cdot \frac{R}{L}, \quad \frac{R}{L} > 0,2, \quad (19)$$

где  $R$  — расстояние между концами, а  $L$  — контурная длина макромолекулы в момент формирования фибрillлярной структуры аморфно-кристаллического полимера;  $C$  — размер кристаллитов;  $d_a/d_c$  — отношение плотностей аморфной области и кристаллита. Имея в виду приложение к ориентированному ПЭ, принимаем  $R/L=0,6-0,9$ ,  $d_a/d_c=0,9$ ,  $C=100$  Å,  $a_0=80$  Å. Тогда  $0,57 < C_1(0) < 0,86$ . Заметим, что скорости движения фронтов разрушения  $l_1^*$  и  $l_2^*$  могут значительно различаться лишь в начале процесса. В стадии стационарной ползучести ( $\dot{a} \approx \text{const}$ ) (как детально обосновано в работе [20] применительно к системе полимерных цепей со слабыми связями) должно быть  $\tau_1(x_1^*) = \tau_2(x_2^*)$ . Вместе с тем, согласно данным, приведенным в работе [10], при всех разумных долговечностях  $\tau_3 \ll \tau_1$ . Таким образом,  $\tau_3/\tau_1$  — малый параметр. Если ввести новую переменную

$$[k] = [K] \frac{\tau_1(x_1^*)}{\tau_3}, \quad (20)$$

то из всех уравнений, кроме уравнения (9),  $\tau_3$  исчезает. Следовательно,  $[M]$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $l_1^*$ ,  $l_2^*$  и  $a$  изменяются со временем медленно по сравнению с изменением  $[k]$ . В таком случае уравнение (9) можно решить незави-

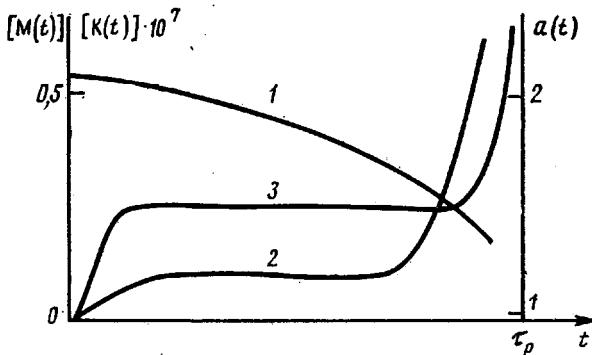


Рис. 2. Зависимости от времени доли неповрежденных проходных цепей  $[M(t)]$  (1), концевых радикалов  $[K(t)]$  (2) и толщины аморфной прослойки  $a(t)$  (3). Разброс цепей по длинам  $\delta=0,55; 285$  К;  $\sigma/mF_{1m}=0,0135$

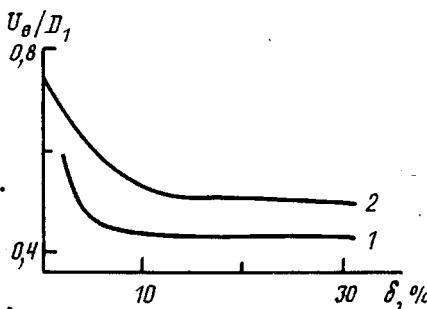


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации процесса разрушения  $U_a$  от разброса проходных цепей по длинам  $\delta$  с учетом (1) и без учета свободнорадикальных реакций по данным работы [19] (2)

симио от остальных, считая эти медленно изменяющиеся величины постоянными в течение времени  $\Delta t \sim \tau_3$ . При этом квазистационарное значение  $[K]$  равно

$$\begin{aligned} [K(t)] &= -B + \sqrt{B^2 - C_0 \tau_4} & (21) \\ B &= \frac{\tau_4}{2\tau_4} \left[ 1 - \frac{\Phi(l_2^*) - \Phi(l_1^*)}{1 - \Phi(l_1^*)} [M(t)] \right] \\ C_0 &= 2C_1 \rho(l_1^*) l_1^*(t) + C_2 \rho(l_2^*) l_2^*(t) \\ \Phi(y) &= \int_{a_0}^y \rho(l) dl \end{aligned}$$

Время выхода на это квазистационарное значение  $\sim \tau_3$  (если  $\tau_3 \ll \tau_4$ ) или  $\sim \tau_4 \sqrt{\tau_4 / \tau_1(x_1^*)}$  (если  $\tau_4 \ll \tau_3$ ), т. е. очень мало. С учетом соотношения (21) оставшиеся дифференциальные кинетические уравнения (3), (7), (8), (10), (11), (13) могут быть решены численно на ЭВМ с помощью стандартных методов. В настоящей работе для решения использовали метод Эйлера с итерациями.

На рис. 2 изображены временные зависимости долей  $[M(t)]$  и  $[K(t)]$ , а также толщины аморфной области. Интересно отметить, что доля концевых радикалов растет в течение всего процесса. Этот результат типичен для модели разнодлинных цепей с разными распределениями по длинам. Он опровергает приближение квазистационарных концентраций в модели однородно нагруженных цепей [8–10], при котором доля концевых радикалов

$$[K(t)] = \sqrt{\frac{\tau_4}{\tau_1} [M(t)]}$$

и должна убывать с  $t$ .

В момент  $\tau_p \dot{a}(t)$  стремится к бесконечности. Это соответствует потере механической устойчивости модели цепей разной длины;  $\tau_p$  — это и есть долговечность аморфной прослойки в этой модели. Величину  $\tau_p$  вычисляли при разных температурах и напряжениях для различных распределений по длинам (6). Зависимость  $\ln \tau_p$  от  $1/T$  всегда оказывается прямой, что позволяет определить макроскопическую энергию активации радикально-цепного разрушения  $U(\sigma)$ . В интервале значений долговечности, доступном эксперименту,  $U(\sigma)$  вполне аппроксимируется прямой, т. е. долговечность подчиняется формуле Журкова

$$\tau_p \approx \tau_0 \exp \left[ \frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT} \right], \quad (22)$$

при  $\delta > 5\%$   $\tau_0 \approx 10^{-13} - 10^{-14}$  с и слабо зависит от напряжения так, что заметного смещения полюса прямых  $\ln \tau_p(1/T)$  не наблюдается.

На рис. 3 изображена зависимость  $U_0$  от величины среднеквадратичного уклона длины цепей (разброса)  $\delta$ . Видно, что кривая  $U_0(\delta)$  аналогична такой же зависимости, полученной в работе [19], для той же модели, но без учета радикально-цепного разрушения (стадии 2–4). Роль радикально-цепного разрушения (во всяком случае, для принятых значений кинетических констант) сводится лишь к незначительному понижению  $U_0$  на плато зависимости  $U_0(\delta)$ . Если согласно работе [19], учет разной длины проходных цепей и нелинейности силовой зависимости энергии активации элементарного акта разрушения (16) снижает  $U_0$  до  $0,5D_1$ , то учет радикальных реакций дает дополнительное снижение  $U_0$  всего на  $0,06D_1$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
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., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 546.
5. Рапопорт Н. Я. Проблемы старения и стабилизации полимерных материалов. Душанбе, 1986. С. 7.
6. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Зайков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1640.
7. Денисов Е. Т. // Докл АН СССР. 1982. Т. 266. № 4. С. 900.
8. Закревский В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 2. С. 105.
9. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 859.
10. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. С. 1558.
11. Зайцев М. Г., Громыко А. В., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 748.
12. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 753.
13. De Vries K. L., Lloyd B. A., Williams M. L. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 12. P. 4644.
14. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куксенко В. С. Структура и свойства полимерных материалов. Рига, 1979. С. 144.
15. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Механика композитных материалов. 1985. № 2. С. 354.
16. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ганин Л. А., Будтов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1637.
17. Пахомов П. М., Шалыгин М. В., Цобкалло Е. С., Чеголия А. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 558.
18. Чевычлов А. Д. // Механика полимеров. 1967. № 1. С. 68.
19. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2495.
20. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 392.
21. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 450.
22. Губанов А. И. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 12. С. 3684.
23. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2394.
24. Варюхин С. Е., Егоров Е. А., Зайцев М. Г., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1695.
25. Зайцев М. Г., Варюхин С. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1044.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
18.10.90

M. G. Zaitsev, S. A. Stremyakov

KINETIC MODEL OF THE RADICAL-CHAIN DEGRADATION  
OF THE SYSTEM OF LOADED POLYMER CHAINS  
OF VARIOUS LENGTH

S u m m a r y

Kinetic equations of the radical-chain degradation for the model of chains of various length simulating the loaded amorphous layer of the oriented polymer have been derived in the narrow degradation front approximation. The method of their numerical analysis with computer has been worked out and the durability has been calculated for various values of length deviations of communicating chains. For the values of kinetic constants corresponding to PE the account of free-radical reactions results only in the slight decrease of the effective energy of activation of the degradation process  $U_0$  from  $0.5 D_1$  down to  $0.44 D_1$  ( $D_1$  is the energy of the C-C bond dissociation in a macromolecule).