

© 1991 г. М. Г. Зайцев

**ПРИБЛИЖЕНИЕ «УЗКОГО ФРОНТА РАЗРУШЕНИЯ»
В МОДЕЛИ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО РАЗРУШЕНИЯ
РАЗНОДЛИННЫХ ЦЕПЕЙ**

Предложена удобная для численного анализа форма приближения «узкого фронта разрушения» при термоактивированном разрушении системы разнодлинных цепей. Показано, что имеет место хорошее совпадение результатов численного анализа точной и приближенной системы кинетических уравнений термоактивированного разрушения этой модели. Использование предложенного приближения облегчает теоретический анализ кинетики радикально-цепного разрушения и сложных случаев механодеструкции в модели разнодлинных цепей.

Важной особенностью термоактивированного разрушения ориентированных полимеров является неравномерная загруженность различных проходных полимерных цепей вследствие их разнодлинности [1]. Эта особенность может быть количественно исследована в рамках модели жесткозакрепленных квазиупругих цепей разной длины, предложенной еще в работе [2]. На основе этой модели (или ее модификаций) в ряде работ интерпретируются различные экспериментальные данные, полученные при деформировании и разрушении полимеров и находят вид распределения проходных цепей по длинам [1, 3–7].

В работах [8–11] проведен теоретический анализ кинетики термоактивированного разрушения в модели цепей разной длины. В работе [12] он распространен на полимерные системы, в макромолекулах которых имеются слабые связи. В работе [13] эта модель использована для исследования кинетики разрушения при УФ-облучении. Представляет интерес использование указанной модели при анализе радикально-цепного разрушения и различных процессов термоокислительной механодеструкции. Однако прямой численный анализ в таких случаях затруднен.

В связи с этим целесообразно развитие и проверка приближенных методов решения задач кинетики разрушения в модели разнодлинных цепей.

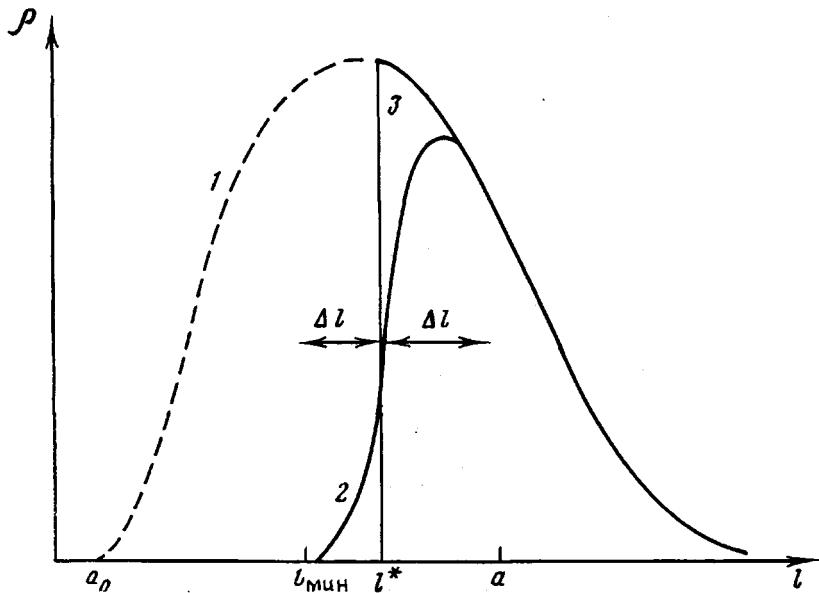
В настоящей работе рассмотрим модификацию приближения «узкого фронта разрушения», которое было предложено еще в работе [8], а в работах [11, 12] использовано для аналитической оценки активационных макропараметров термоактивированного разрушения. Следуя приведенным работам, рассмотрим систему независимых квазиупругих цепей с заданной плотностью распределения по длинам $\rho(l)$, закрепленных на двух пластинах (поверхностях кристаллитов), расстояние между которыми a . К системе приложено постоянное напряжение, под действием которого цепи распрямляются, растягиваются с силой $f(x)$ и термоактивированно разрушаются со средним временем ожидания разрыва

$$\theta = \theta_0 \exp[u(x)/RT], \quad (1)$$

где $u(x)$ – энергия активации разрыва, зависящая от деформации цепи $x = \frac{a-l}{l}$, T – температура. Наиболее интенсивно распадаются короткие

цепи. При этом расстояние между пластинами увеличивается и под нагрузку становятся более длинные цепи. Кинетические уравнения имеют вид [8, 10, 11]

$$\frac{\partial \rho(l, t)}{\partial t} = -\frac{\rho(l, t)l}{\theta(x)} \quad (2)$$



Плотность распределения цепей по длинам: 1 – $\rho(l)$, 2 – $\rho(l, t)$. Кривая 3 отвечает приближению узкого фронта разрушения

$$\sigma = m \int_{l_{\min}(t)}^{a(t)} \rho(l, t) f(x) dl$$

(m – число цепей на единицу площади; $l_{\min}(t)$ – длина цепей, деформация которых достигла предельного значения x_{\max}). Полный численный анализ этой системы с нахождением $\rho(l, t)$ и $a(t)$ выполнен в работах [10, 11]. Он может быть значительно упрощен, если учесть важную особенность кинетики разрушения, отмеченную в работе [8].

Поскольку в данный момент времени t не существует цепей короче $l_{\min}(t)$, а цепи с $l \geq a(t)$ не разрушаются, функция $\rho(l, t)$ при $l < l_{\min}$ равна нулю, а при $l \geq a(t)$ равна $\rho(l)$ (рисунок). Фактически, ввиду резкой зависимости времени распада цепей от их деформации $\theta(x)$ интервал $(l^* - \Delta l, l^* + \Delta l)$, где отличие $\rho(l, t)$ от нуля и $\rho(l)$ сколь-нибудь заметно, гораздо уже, чем $a(t) - l_{\min}(t)$. Поэтому с хорошей точностью можно аппроксимировать $\rho(l, t)$ ступенчатой функцией (рисунок)

$$\rho(l, t) = \begin{cases} \rho(l), & l > l^*(t) \\ 0, & l < l^*(t), \end{cases} \quad (3)$$

и считать, что процесс термоактивированного разрушения в системе цепей разной длины сводится к движению с течением времени «узкого фронта разрушения» (с центром в l^*) в сторону больших длин [8]. Следуя работе [8], определим скорость движения фронта разрушения из условия

$$\int_{l_{\min}(t)}^{a(t)} \rho(l, t) dl = \int_{l^*(t)}^{a(t)} \rho(l) dl \quad (4)$$

Дифференцируя обе части равенства (4) по времени, получим

$$l^* \rho(l^*) = \int_{l_{\min}(t)}^{a(t)} \frac{\partial \rho(l, t)}{\partial t} dl \quad (5)$$

Для приближенного решения задачи нужно найти подходящую аппроксимацию для интеграла в правой части равенства (5). Аппроксимация, предложенная в работе [8], слишком громоздка и неудобна для целей численного анализа. Кроме того, она применима лишь в случае линейной силовой зависимости энергии активации разрыва цепи $U(x)$. Считая, что внутри узкого фронта разрушения скорость распада для цепей различной длины не слишком различается, можно написать просто

$$-\int_{l_{\min}(t)}^{a(t)} \frac{\partial \rho(l, t)}{\partial t} dl \approx \frac{\rho(l^*) l^*}{\theta(x^*)} \Delta l, \quad (6)$$

где x^* — деформация цепей на фронте разрушения.

Априорная оценка ширины фронта разрушения Δl может быть весьма условна. Примем, что на границах фронта разрушения времена ожидания разрыва цепей различаются на 1–2 десятичных порядка

$$\Delta \ln \frac{\theta(x)}{\tau_0} = \Delta L \approx 2-4$$

С учетом формулы (1) имеем

$$\Delta \ln \frac{\theta(x)}{\tau_0} = \frac{\Delta u(x)}{RT} \approx \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial u(x)}{\partial x} \right)_{x=x^*} \cdot \Delta x \quad (7)$$

(Δx — разность деформаций цепей на границах фронта разрушения). Считая Δl и Δx малыми, из определения деформации x запишем

$$|\Delta x| = \frac{2a}{l^*} \Delta l \quad (8)$$

Тогда

$$\Delta l = \frac{l^*}{2a} \frac{RT}{(\partial u / \partial x)_{x=x^*}} \Delta L \quad (9)$$

Наконец, объединяя формулы (5), (6) и (9), имеем для скорости движения фронта разрушения

$$l^* = \frac{l^*}{a(t)\theta(x^*)} \cdot \frac{RT}{(\partial u / \partial x)_{x=x^*}} \cdot \frac{\Delta L}{2} \quad (10)$$

Для получения замкнутой системы кинетических уравнений в приближении узкого фронта разрушения, продифференцируем второе уравнение системы (2) по времени. Учитывая, что $\sigma=\text{const}$, получим

$$\frac{da}{dt} = l^* \frac{f(x^*) \rho(l^*)}{S(a) - S(l^*)}, \quad (11)$$

где

$$S(y) = \int_{a_0}^y \frac{df}{dx} \frac{\rho(l)}{l} \quad (12)$$

(a_0 — толщина аморфной прослойки в начальный момент времени, которую можно принять за единицу измерения длины). С целью использования приближения узкого фронта разрушения для решения более сложных задач кинетики разрушения в модели цепей разной длины сопоставим решение системы уравнений (10)–(12) с численным решением точной системы уравнений (2), полученным в работах [10, 11]. При этом величину ΔL будем рассматривать как свободный параметр, регулирующий точность приближения. Для численного расчета примем линейную зависимость силы натяжения цепи f от деформации x (энтропийной

Активационные макропараметры разрушения в модели цепей разной длины
(сопоставление решений точной и приближенной системы кинетических уравнений)

$\rho(l)$			U_0/D			ν/mF_m			$\ln \tau_0(C)$		
λ	μ	$\delta, \%$	точное	$\Delta L = 2$	$\Delta L = 4$	точное	$\Delta L = 2$	$\Delta L = 4$	точное	$\Delta L = 2$	$\Delta L = 4$
140	2	0,9	0,68	0,67	—	1,02	0,98	—	-34,1	-33,5	—
70	2	1,8	0,62	0,63	0,64	1,04	1,08	1,09	-32,5	-32,5	-33,1
30	2	4,1	0,55	0,55	0,56	1,28	1,34	1,37	-31,8	-31,3	-32,5
15	2	8,2	0,53	0,53	0,53	2,14	2,17	2,15	-31,0	-30,9	-31,7
8	2	15,5	0,51	0,51	0,51	3,46	3,47	3,47	-30,1	-29,8	-30,5

упругостью пренебрегаем)

$$f = \begin{cases} \frac{F_{\max}}{x_{\max}} x, & x < x_{\max} \\ 0, & x > x_{\max} \end{cases} \quad (13)$$

(x_{\max} – предельная деформация связей в макромолекуле). Соответствующая этой зависимости $f(x)$ силовая зависимость энергии активации разрыва цепи $u(x)$ имеет вид

$$u(x) = D(1-x/x_{\max})^2, \quad D = \frac{1}{2} F_{\max} x \quad (14)$$

В качестве примера плотности распределения проходных цепей по длинам выберем Г-распределение

$$\rho(l) = \frac{(l-a_0)^\mu}{\Gamma(\mu)} \exp[-\lambda(l-a_0)] \quad (15)$$

(μ и λ – параметры, $\Gamma(\mu)$ – гамма-функция). Такое распределение рассматривалось (среди прочих) в работе [11], где получено численное решение точной системы кинетических уравнений (2). В этой работе также показано, что если относительный разброс цепей по длинам $\delta > 5\%$, то активационные макропараметры разрушения, соответствующие различным распределениям $\rho(l)$, не слишком различаются.

При численном решении системы уравнений (10)–(12) с заданной парой значений σ и T , при некотором $t=\tau$, $\frac{da}{dt} \rightarrow \infty$; τ – это долговечность

системы цепей разной длины. Результаты расчетов при различных σ и T показывают, что зависимость $\ln \tau(1/T)$ – прямая, что позволяет определить макроскопическую энергию активации $U(\sigma)$. В свою очередь в доступном для эксперимента интервале значений долговечности $U(\sigma)$ может быть аппроксимирована линейной зависимостью $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$. Таким образом, долговечность системы разнодлинных цепей удовлетворительно описывается формулой Журкова [1]. Эти результаты полностью аналогичны результатам численного анализа точной системы кинетических уравнений (2), проведенным в работах [10, 11].

В таблице сопоставлены значения активационных параметров γ и $\ln \tau_0$ для точной системы кинетических уравнений (2), полученные в работе [10], и приближенной системы уравнений (10)–(12) при различных распределениях $\rho(l)$ и двух разных параметрах ΔL . Видно, что согласие вполне удовлетворительное, причем не только в области больших разбросов по длинам δ , где приближение узкого фронта разрушения вполне обоснованно, но и в области $\delta < 5\%$, где, казалось бы, следовало ожидать существенных отклонений от него [11]. Значение ΔL почти не сказывается на активационных параметрах U_0 и γ , лишь слабо сдвигая $\ln \tau_0$, причем при различных значениях это сдвиг примерно на одну и ту же величину.

Применения рассмотренного приближения облегчит теоретическое исследование кинетики радикально-цепного разрушения и более сложных случаев механодеструкции в модели цепей разной длины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
2. Регель В. Р., Черный Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1963. Т. 5. № 6. С. 925.
3. De Vries K. L., Lloyd B. A., Williams M. L. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 12. Р. 4644.
4. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Кукусенко В. С. // Структура и свойства полимерных материалов. Рига, 1979. 144 с.
5. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Механика композит. материалов. 1985. № 2. С. 354.
6. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ганн Л. А., Будгов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1637.
7. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Цобкалло Е. С., Чеголя А. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 558.
8. Чевычелов А. Д. // Механика полимеров. 1967. № 1. С. 68.
9. Манелис Г. Б., Полианчик Е. В., Смирнов Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 125.
10. Зайцев М. Г. // Механика композит. материалов. 1981. № 6. С. 1104.
11. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2495.
12. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 392.
13. Зайцев М. Г., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1246.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
18.10.90

УДК 541.64 : 536.7

© 1991 г. Ю. М. Лотменцев, В. Р. Синев
**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ РАСПАД
СИСТЕМ СШИТЫЙ ПОЛИМЕР — ПЛАСТИФИКАТОР**

Изучено влияние способа формирования вулканизационной сетки на фазовый распад пластифицированных вулканизатов. Обнаружено влияние упругих напряжений на степень фазового распада. В зависимости от способа формирования сетчатого пластифицированного полимера эти напряжения могут как способствовать, так и препятствовать процессу фазового распада.

Цель настоящей работы — изучение особенностей выделения фазы кристаллического пластификатора при потере термодинамической устойчивости шитого пластифицированного полимера. Имеются многочисленные данные о влиянии густоты сетки на термодинамику смешения и предел совместимости пластификатора с полимером [1]. Термодинамическая совместимость пластификаторов с сетчатым полимером снижается по мере увеличения плотности сетки. Эти данные, однако, относятся к так называемым напряженным сеткам, формируемым путем предварительного сшивания с последующим набуханием вулканизата в пластификаторе. Напряжения, возникающие в результате набухания шитого полимера, приводят к уменьшению термодинамического сродства компонентов. В работах [2, 3] показано, что в подобных системах также имеет место значительное ускорение фазового распада.

Принципиально иная картина должна наблюдаться в случаях получения пластифицированного шитого полимера путем предварительного совмещения линейного полимера с пластификатором с последующей вул-