

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541(64+127):539.3

© 1992 г. М. Г. Зайцев, С. А. Стремяков

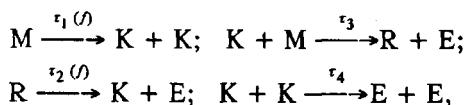
МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ КИНЕТИКИ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО
РАЗРУШЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

На основе ранее опубликованной кинетической модели радикально-цепного разрушения системы разнодлинных полимерных цепей проведено моделирование на ЭВМ этого процесса при различных величинах кинетических констант цепной реакции и при различных распределениях по длинам. Показано, что зависимость эффективной энергии активации разрушения U от напряжения σ имеет три участка: на первом и третьем участке $U(\sigma)$ может быть аппроксимирована прямыми, а средний участок — плато с $U \approx D_2$ (D_2 — энергия диссоциации ненапряженных срединных радикалов). Цепные реакции существенно понижают долговечность на первом и втором участке $U(\sigma)$. На третьем участке их роль незначительна. На первом участке модель дает заметный компенсационный эффект — уменьшение предэкспоненциального множителя τ_0 с ростом энергии активации $U(\sigma)$ и связанное с ним смещение полюса зависимостей $\ln \tau_p - 1/T$ (τ_p — долговечность, T — температура).

Долговечность нагруженных полимеров в значительной мере определяется цепными свободно-радикальными реакциями, инициированными разрывами напряженных макромолекул [1—4]. Кинетика этих реакций в ряде случаев зависит от величины внешнего напряжения [1—4] и для ее адекватного описания необходимо учитывать неравномерную нагруженность проходных полимерных цепей вследствие их разнодлинности. В работе [5] проанализирована кинетика термоактивированного разрушения в модели разнодлинных цепей без учета цепных реакций. В работе [6] этот анализ распространен на случай системы разнодлинных цепей, часть из которых содержит слабые связи [7]. В работе [8] предложена кинетическая модель радикально-цепного разрушения системы разнодлинных полимерных цепей, записаны кинетические уравнения и разработан метод их численного анализа на ЭВМ.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей кинетики радикально-цепного разрушения на основе модели [8] и выяснение влияния величины кинетических констант различных стадий цепной реакции, с одной стороны, и распределения по длинам проходных цепей, с другой, на активационные макропараметры разрушения ориентированных полимеров.

Модель, рассмотренная в работе [8], включает четыре стадии цепной реакции



M — неповрежденная проходная цепь, R и K — срединный и концевой радикалы, E — свободный неактивный и ненесущий нагрузку конец,

$\tau_k = \tau_{0k} \exp(u_k/RT)$ ($k = 1, 2, 3, 4$) — времена ожидания, u_k — энергии активации элементарных актов, соответствующих стадий реакций (T — температура, R — универсальная газовая постоянная). Для $k = 1$ и 2 u_k зависит от силы f , растягивающей данную проходную цепь или срединный радикал. Вид силовой зависимости рассмотрен в работе [8] (формулы (14) — (16)).

Следуя работе [8], считаем, что радикально-цепное разрушение развивается внутри аморфных областей ориентированного частично-кристаллического полимера, содержащих проходные цепи с заданной плотностью распределения по длинам $\rho(l)$, а также петли и свободные концы. Для $\rho(l)$ принимаем Г-распределение [8], среднеквадратичное уклонение δ которого считаем свободным параметром. Разрушение происходит в условиях постоянного напряжения σ , приложенного к кристаллитам, ограничивающим аморфную область.

Для полного описания кинетики радикально-цепного разрушения необходимо знание плотностей распределения по длинам для проходных цепей $\rho_1(l, t)$ и проходных срединных радикалов $\rho_2(l, t)$ в любой момент времени, а также временных зависимостей концентрации концевых радикалов $[K(t)]$ и толщины аморфной области $a(t)$.

В работе [8] для $\rho_1(l, t)$ и $\rho_2(l, t)$ принято приближение «узкого фронта разрушения» [9], согласно которому

$$\rho_k(l, t) = \begin{cases} \rho(l) & \text{при } l > l_k^* \\ 0 & \text{при } l \leq l_k^*, \end{cases} \quad (1)$$

где «фронты разрушения» $l^*(t)$ движутся в сторону больших длин со скоростями

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

($x = (a-l)/l$ — деформация полностью распрямленных проходных цепей и срединных радикалов; x_k — их деформация на «фронтах разрушения»).

Доли проходных цепей $[M]$ и проходных срединных радикалов $[R]$ в этом приближении имеют вид [8]

$$[M(t)] = C_1(t) \int_1^\infty \rho(l) dl \quad (3)$$

$$[R(t)] = C_2(t) \int_{l_2^*}^\infty \rho(l) dl \quad (4)$$

и меняются не только за счет движения фронтов разрушения, но и за счет изменения коэффициентов $C_1(t)$ и $C_2(t)$ вследствие протекания цепных радикальных реакций (стадия $k = 3$).

В настоящей работе при моделировании радикально-цепного разрушения широко варьируем энергию диссоциации срединных радикалов D_2 . Если D_2 достаточно мала (например, меньше 80 кДж/моль), то уже при комнатных температурах будут интенсивно разрушаться ненапряженные срединные радикалы, что ускорит протекание цепной реакции разрушения. Для учета этого обстоятельства необходимо дополнить кинетические уравнения, записанные в работе [8] (формулы (3), (7)–(11), (13)), уравнением для

концентрации срединных радикалов, образованных не на проходных цепях, а на петлях или свободных концах $[R'(t)]$. Оно, очевидно, имеет вид

$$\frac{d[R']}{dt} = \frac{[K]}{\tau_3} (1 - [M(t)]) - \frac{[R']}{\tau_2(0)} \quad (5)$$

Кроме того, учет распада ненапряженных срединных радикалов, вызовет очевидные изменения в уравнениях (9), (11) и (13) работы [8]. Модифицированная система кинетических уравнений (помимо уравнений (2) и (5) настоящей работы) имеет вид

$$\frac{d[M]}{dt} = -C_1 \rho(l_1^*) \dot{l}_1^* + \dot{C}_1 [1 - \Phi(l_1^*)] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[K]}{dt} &= 2C_1 \rho(l_1^*) \dot{l}_1^* + C_2 \rho(l_2^*) \dot{l}_2^* + C_1 [\Phi(l_2^*) - \Phi(l_1^*)] - \\ &- \frac{[K]}{\tau_3} - \frac{[K^2]}{\tau_4} + \frac{C_2}{\tau_2(0)} [1 - \Phi(l_2^*)] + \frac{[R']}{\tau_2} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\dot{C}_1 = \frac{[K][M]}{\tau_3 [1 - \Phi(l_1^*)]} \quad (8)$$

$$\dot{C}_2 = -\dot{C}_1 \frac{C_2}{\tau_2(0)} [1 - \Phi(l_2^*)] \quad (9)$$

$$a = \frac{-C_1 [F_1(a) - F_1(l_1^*)] - C_2 [F_2(a) - F_2(l_2^*)] + C_1 f_1(x^*) \rho(l_1^*) l_1^* + C_2 f_2(x_2^*) \rho(l_2^*) l_2^*}{C_1 [S_1(a) - S_1(l_1^*)] + C_2 [S_2(a) - S_2(l_2^*)]}, \quad (10)$$

где

$$\Phi(y) = \int_{a_0}^y \rho(l) dl \quad (11)$$

$$F_k(y) = \int_{a_0}^y f_k(x) \rho(l) dl$$

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

Решая численно систему кинетических уравнений (2), (5)–(10), можно получить все неизвестные функции и определить долговечность τ_p системы при заданных температуре T и напряжении σ . Спустя время τ_p после приложения напряжения система разнодлинных цепей теряет механическую устойчивость ($a \rightarrow \infty$).

Во всех рассмотренных случаях зависимость $\ln \tau_p$ от $1/T$ при $\sigma = \text{const}$ прямолинейна. Это позволяет определить макроскопическую эффективную энергию активации радикально-цепного разрушения $U(\sigma)$. На рис. 1 представлены зависимости $U(\sigma)$, рассчитанные для разных значений D_2 . Имея в виду возможности реального эксперимента, на рисунок нанесли лишь те части зависимостей $U(\sigma)$, которые попадают в интервал $0,2D_1 < U < 0,35D_1$ ($D_1 = 335$ кДж/моль — энергия диссоциации связи С—С в неповрежденной макромолекуле). При комнатной температуре это соответствует интервалу долговечностей $10^{-2} \text{ с} < \tau_p < 10^8 \text{ с}$. С учетом данного обстоятельства ясно, что зависимость $U(\sigma)$ имеет три участка. На среднем участке энергия активации практически совпадает с D_2 и не зависит от напряжения. Небольшое (менее, чем в 2–3 раза) уменьшение долговечности на этом

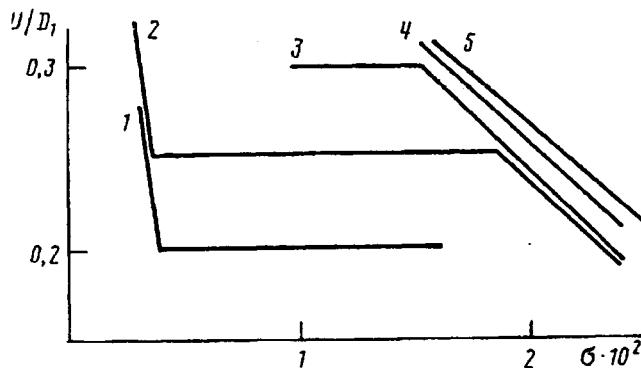


Рис. 1. Зависимость эффективной энергии активации радикально-цепного разрушения U от напряжения σ

$D_1 = 335$ кДж/моль; $u_3 = 0,05 D_1$; $u_4 = 0,1 D_1$, $D_2/D_1 = 0,2$ (1); $0,25$ (2); $0,3$ (3); $0,5$ (4); $0,7$ (5) $\delta = 30\%$ (разброс проходных цепей по длинам)

весьма значительном интервале напряжений (рис. 1), обусловлено слабым убыванием с σ предэкспоненциального множителя τ_0 в аррениусовой зависимости долговечности $\tau_p \approx \tau_0 \exp(U(\sigma)/kT)$. Если $0,2D_1 < D_2 < 0,3D_1$, в эксперименте должны проявиться все три участка. Если $D_2 > 0,3D_1$, проявится только третий участок, если $D_2 < 0,2D_1$ — только первый.

Рассмотрим область высоких напряжений или больших значений D_2 — третий участок зависимости $U(\sigma)$. На данном участке $U(\sigma)$ может быть аппроксимирована прямой

$$U(\sigma) \approx U_{03} - \gamma_3 \sigma \quad (12)$$

При этом предэкспоненциальный множитель долговечности τ_{03} лишь очень слабо уменьшается с σ так, что «полюс» прямых $\ln \tau_p(1/T)$ практически находится на оси ординат. Таким образом, на данном участке долговечность τ_p удовлетворяет формуле Журкова [1]. Все входящие в нее активационные макропараметры U_{03} , γ_3 и τ_{03} зависят от величины разброса по длинам проходных цепей δ . Причем указанные зависимости вполне аналогичны тем, что имеют место в отсутствие цепных свободно-радикальных реакций [5]. Типичная зависимость $U_{03}(\delta)$ приведена в работе [8].

Значения U_{03} , γ_3 и τ_{03} весьма близки к активационным параметрам разрушения в отсутствие цепных реакций. Это объясняется тем, что цепная реакция тормозится при образовании ненапряженного срединного радикала, поскольку время его распада сильно превышает долговечность τ_p при этих напряжениях. Вероятность же «атаки» концевым радикалом именно ненапряженной цепи в системе разнодлинных цепей подавляюще велика. Эти качественные соображения подтверждаются количественной оценкой «выхода» цепной реакции, определяемого как

$$VR = \frac{\dot{C}_1 [1 - \Phi(l_i^*)]}{C\rho(l_i^*) l_i^*}, \quad (13)$$

где числитель есть скорость убыли проходных цепей за счет третьей стадии цепной реакции, а знаменатель — скорость термоактивированных разрывов (см. формулу (6)). На стадии стационарной ползучести ($\dot{a} \approx \text{const}$, рис. 2), эта величина не превышает 2—5. Заметим, что длительность стадии стационарной ползучести вносит максимальный вклад в долговечность на третьем участке зависимости $U(\sigma)$. При этом в величину скорости стацио-

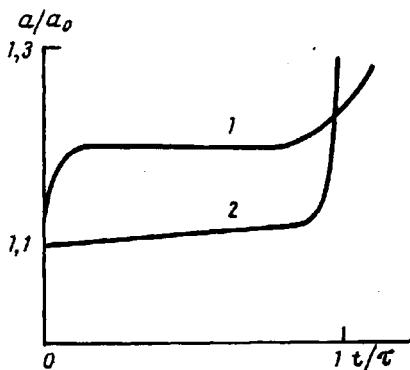


Рис. 2. Зависимость от времени толщины аморфной прослойки: 1 — на третьем участке зависимости $U - \sigma$; 2 — на первом участке.

нарной ползучести \dot{a} подавляющий вклад вносит член, связанный с движением фронта разрушения $\tilde{\eta}$ (см. формулу (10)).

Небольшое понижение энергии активации U_{03} и увеличение γ_{03} в 1,5—2 раза по сравнению со случаем отсутствия цепных реакций обусловлено наличием к началу стадии стационарной ползучести, некоторой доли срединных радикалов, которые можно рассматривать как проходные цепи со слабыми связями. В работе [6] найдена зависимость эффективной энергии активации разрушения системы разнодлинных цепей U_0 от концентрации слабых связей. Разумеется, чем выше эта концентрация и чем ниже энергия их распада D_2 , тем ниже U_0 [6].

В области малых напряжений или низких значений D_2 — на первом участке зависимости $U(\sigma)$, она вновь может быть аппроксимирована прямой

$$U(\sigma) = U_{01} - \gamma_1 \sigma \quad (14)$$

Величина эффективной энергии активации U_{01} совершенно не зависит от значений D_2 , u_3 , u_4 и практически совпадает с эффективной энергией активации термоактивированного разрушения без цепных радикальных реакций. При выбранных зависимостях $f(x)$ и $u_k(f)$ ($k = 1, 2$) [8] и $\delta = 30\%$ $U_{01} \approx 0,55 D_1$. Вместе с тем коэффициент γ_1 очень сильно (в 15—20 раз) превышает то значение, которое имеет место в отсутствие радикальных реакций (при выбранных $f(x)$ и $u(f)$ и $\delta = 30\%$ $\gamma \approx 8 \frac{u_0}{nF_m}$, где F_m — теоретическая прочность цепи, n — число цепей на единицу площади в кристаллите [5]).

Следует заметить, что на первом участке зависимости $U(\sigma)$ в отличие от третьего участка процесс ползучести (вызванной разрушением цепей) является ускоренным с самого начала, на что указывает вид зависимости $a(t)$ (рис. 2). В отличие от третьего участка, на первом участке зависимости $U(\sigma)$ чрезвычайно велик «выход» цепной реакции VR . На начальной стадии ползучести (вносящей максимальный вклад в долговечность на данном участке) эта величина составляет 10^3 — 10^4 . Причина столь большого значения VR , очевидно, в том, что при напряжениях, характерных для первого участка, время распада ненагруженных срединных радикалов $\tau_2(0)$ много меньше долговечности τ_p , так что они нисколько не тормозят цепную реакцию.

Совокупность перечисленных данных позволяет утверждать, что лимитирующим процессом на первом участке зависимости $U(\sigma)$ является термоактивированный разрыв кратчайших, наиболее напряженных цепей. Отсюда чрезвычайно большое значение коэффициента γ_1 . Появившиеся в результате этих разрывов концевые радикалы порождают беспрепятственно распространяющуюся цепную реакцию, в результате которой резко возра-

стает эффективное напряжение на несущих цепях и происходит быстрый «дорыв» аморфной прослойки. Разнодлинность не может затормозить цепную реакцию, но при этом полностью определяет активационные параметры U_{01} и γ_1 . Ее влияние проявляется через нелинейность зависимости $\sigma(f)$ (f — сила натяжения цепей на «фронте разрушения»), что и приводит к понижению экстраполяционного значения U_{01} по сравнению с D_1 [5].

Итак, и на первом и на третьем участке зависимости $U(\sigma)$ эффективная энергия активации процесса разрушения (U_{01} или U_{03}) в основном определяется разнодлинностью полимерных цепей, а не цепными радикальными реакциями. Выводы упрощенных моделей с однородным распределением нагрузки по цепям [10–12] относительно энергии активации U_0 в более реалистичной модели разнодлинных цепей не оправдываются. Разница между первым и третьим участком в том, что на первом участке долговечность лимитируется разрывами самых коротких цепей с длиной $l \approx a_0$ (размер аморфной прослойки), а на третьем участке — разрывами более длинных и менее напряженных цепей с длиной $l_0^* > a_0$ [5].

При средних напряжениях на втором участке зависимости $U(\sigma)$ «выход» цепной реакции по-прежнему остается весьма велик ($\sim 10^3$). Зависимость $a(t)$ не успевает выйти на стадию стационарной ползучести, и разрушение является ускоренным с самого начала. Однако если время ожидания разрыва неповрежденных коротких проходных цепей $\tau_1(x_1^*)$ становится меньше времени ожидания разрыва ненапряженных срединных радикалов $\tau_2(0)$, то именно последнее время вносит основной вклад в долговечность, а энергия активации $U \approx D_2$ не зависит от напряжения. При дальнейшем увеличении напряжения, возрастает скорость движения фронта разрушения l , и соответственно падает эффективность цепных реакций. Когда время ожидания разрыва неповрежденных цепей с длиной l_1^* (на стационарной стадии ползучести) станет меньше $\tau_2(0)$, произойдет переход к третьему участку зависимости $U(\sigma)$.

В работе [3] при исследовании разрушения ПП в среде кислорода получена зависимость долговечности от напряжения, соответствующая первым двум участкам, зависимости $U(\sigma)$. Авторы этой работы предложили сходную с нашей трактовку такой зависимости: при низких напряжениях стадией, лимитирующей долговечность, является инициирование кинетической цепи (разрыв кратчайших наиболее напряженных полимерных цепей), а при более высоких напряжениях — передача кинетической цепи. В работе [3] в качестве механизма, лимитирующего передачу кинетической цепи, рассматривали миграцию валентности вдоль макромолекулы. Однако, как показывают результаты настоящей работы, для появления плато на зависимости $U(\sigma)$ совершенно неважно, какой именно механизм лимитирует передачу цепи. В нашей модели (на первых двух участках зависимости $U(\sigma)$) — это разрыв ненапряженных срединных радикалов. Можно себе представить, что если срединный радикал нестабилен, лимитирующим механизмом передачи цепи окажется отрыв концевым радикалом атома водорода от боковой группы макромолекулы. При этом, если энергия активации данного процесса u_0 окажется достаточно велика, долговечность на втором участке $U(\sigma)$ попадет в измеримый интервал, и этот участок проявится в эксперименте. Интересной особенностью кинетики радикально-цепного разрушения на первом участке зависимости $U(\sigma)$ является наличие так называемого компенсационного эффекта [13–15], т. е. увеличение предэкспоненциального множителя τ_{01} долговечности τ , с уменьшением энергии активации $U(\sigma)$. На рис. 3, а представлены зависимости $\ln \tau_{01} — U$. Видно, что τ_{01} на небольшом

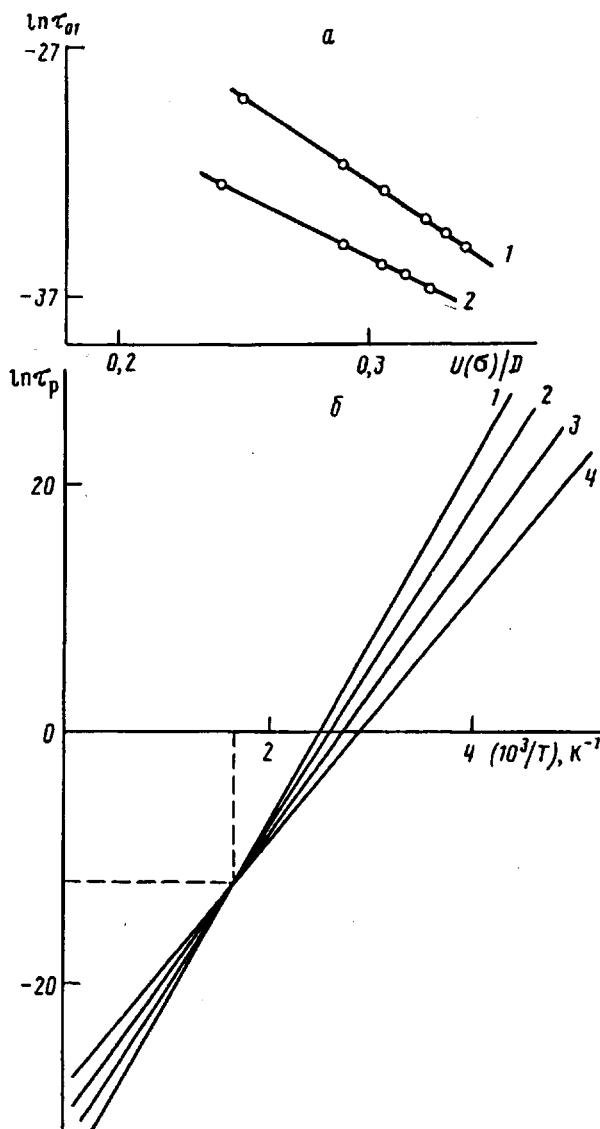


Рис. 3. «Компенсационный эффект» и «смещение полюса»
а: зависимость предэкспоненциального множителя $\ln \tau_{01}$ от энергии активации $U(\sigma)$, из $= 0,05D_1$; из $= 0,05D_1 D_2/D_1 = 0,25$ (1); 0,2 D_1 (2).

б: Зависимости $\ln \tau_p = 1/T$ при $D_2 = 0,25$ $D_1 \frac{\sigma \cdot 10^3}{nF} = 2,7$ (1); 3 (2); 3,5 (3) и 5,2 (4).

интервале напряжений изменяется в тысячу раз, причем зависимости $\ln \tau_{01}$ от U могут быть аппроксимированы прямой

$$\ln \tau_{01}(\sigma) \approx \ln \tau_n - \frac{U(\sigma)}{RT_n} \quad (15)$$

Это приводит к возникновению эффекта «смещения полюса» [1, 14, 15], состоящего в том, что прямые $\ln \tau_p = 1/T$ сходятся не на оси ординат, а при некоторой температуре полюса T_n в точке с ординатой $\ln \tau_n$ (рис. 3, б). Для различных исследованных наборов кинетических параметров D_2 , u_3 , u_4 и различных распределений по длинам $\rho(l)$ координаты полюса

попадают в интервал $T_n = (550—700)$ К и $\tau_n = (10^{-5}—10^{-8})$ с. Не во всех случаях аппроксимация зависимости $\ln \tau_{01} — U$ прямой хорошо описывает данные компьютерного эксперимента. При этом «полюс» оказывается сильно размыт, и точное определение его координат затруднительно. Вместе с тем само наличие «компенсационного эффекта» и вызванное им «смещение полюса» несомненны. Полученные температуры полюса T_n являются типичными для квазихрупкого разрушения различных полимеров [15]. Что касается величины τ_n , то согласно работе [15], она весьма сильно варьирует в зависимости от вида нагружения. При срезе τ_n может быть 10^{-5} с и выше [15]. При растяжении в области квазихрупкого разрушения для карбоцепных полимеров τ_n обычно равна 10^{-12} с [15].

Более высокие значения τ_n , полученные при моделировании возможно, обусловлены неучетом кооперативного характера разрушения. Дело в том, что мы рассматриваем фактически разрушение одной аморфной прослойки, в то время как реально под нагрузкой находятся многие. Если предположить, что свободные радикалы, возникшие в результате развития процесса разрушения в одной из них, могут проникать в другие, еще не затронутые этим процессом (например, за счет миграции валентности вдоль макромолекулы [3]), предэкспоненциальный множитель $\tau_0(\sigma)$ для долговечности τ_p может резко уменьшиться, что приведет и к уменьшению τ_n .

В работах [14, 15] упоминается, что τ_n близко среднему геометрическому из обратных кинетических констант первой и второй стадий термодеструкции: $\tau_n \approx \sqrt{\frac{1}{k_{01} \cdot k_{02}}}$. Тогда, по-видимому, для получения правильных значений τ_n нужно учесть роль «слабых связей» [1, 7] в радикально-цепном разрушении.

В любом случае вопрос о координатах полюса T_n и $\ln \tau_n$ и проблема качественного объяснения его природы требуют дополнительных теоретических исследований.

В настоящей работе рассмотрена модель хрупкого разрушения частично-кристаллического полимера. Вытяжка цепей из кристаллитов, обуславливающая небольшие пластические деформации полимера, рассмотрена в работах [16, 17] (без учета радикально-цепного разрушения). При этом теоретически показано, что помимо сужения распределения проходных цепей по длинам в ходе деформации (которое не должно изменить качественные выводы настоящей работы), указанный процесс приводит к аморфизации кристаллитов за счет накопления в них дефектов и коренной реорганизации структуры полимера. Экспериментальные свидетельства подобных процессов широко известны [18—21]. Высокие пластические деформации и перестройка структуры полимера в ходе деформации могут, с одной стороны, способствовать быстрому распространению активных радикалов, а с другой — тормозить процесс разрушения за счет релаксации напряжений. Разумеется, что в таких случаях выводы настоящей работы могут претерпеть существенные изменения. Для прогнозирования долговечности полимера в этих условиях требуется существенное развитие модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 560.
2. Эмануэль Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2624.
3. Рапорт, Н. Я. // Тез. докл. 10 Юбилейного всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ростов-на-Дону, 1986. С. 108.

4. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Денисов Е. Т.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 226. № 4. С. 900.
5. Зайцев М. Г.//Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2495.
6. Зайцев М. Г.//Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 392.
7. Коршак В. В.//Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1179.
8. Зайцев М. Г., Стремяков С. А.//Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1931.
9. Зайцев М. Г.//Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 450.
10. Закревский В. А.//Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 2. С. 105.
11. Деюн Е. В., Манелис Г. Б., Смирнов Л. П.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 859.
12. Зайцев М. Г., Громыко А. В., Разумовская И. В.//Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 748.
13. Van-Crevelen D. V., Hoflyzer P. J. Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structures. Amsterdam, 1976. Р. 543.
14. Ратнер С. Б.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 680.
15. Ратнер С. Б., Ярцев В. П. Работоспособность пластмасс под нагрузкой и пути ее прогноза и повышения. М., 1979. С. 68.
16. Зайцев М. Г., Стремяков С. А., Разумовская И. В.//Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1391.
17. Зайцев М. Г., Стремяков С. А.//Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1835.
18. Марихин В. А., Мещерякова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 240.
19. Кауш Г. Разрушение полимеров. М., 1981. С. 406.
20. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П.//Механика композит. материалов. 1985. № 2. С. 354.
21. Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Занегин В. Д.//Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6.

Московский педагогический
государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
04.10.91

M. G. Zaitsev, S. A. Stremyakov

**COMPUTER SIMULATION OF KINETICS OF RADICAL-CHAIN
FRACTURE OF ORIENTED POLYMERS**

S u m m a r y

Basing on the kinetic model of radical-chain fracture of the system of polymer chains of various length published earlier this process has been simulated with computer for various values of kinetic constants of the chain reaction and for various length distributions. The dependence of the effective energy of fracture activation U on the stress σ is shown to have three parts: on the first and third ones $U(\sigma)$ can be approximated by straight lines, the second part is a plateau with $U \approx D_2$ (D_2 is the dissociation energy of unstressed middle radicals). Chain reactions decrease essentially the durability on the first and second parts of $U(\sigma)$. On the third part their role is not essential. On the first part the model shows the sufficient compensational effect, i. e. the decrease of preexponent τ_0 with an increase of the activation energy $U(\sigma)$ and related displacement of the pole the $\ln \tau_f - 1/T$ dependences (τ_f is the longevity, T is temperature).