

Характеристики элементарных актов в кинетике механического разрушения полимеров

© А.И. Слущер, В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, Ю.И. Поликарпов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 26 декабря 2006 г.
В окончательной редакции 12 января 2007 г.)

Определены основные характеристики элементарных актов в кинетике механического разрушения ориентированных полимеров: исходный потенциальный барьер U_0 и активационный объем V_A . Значения U_0 и V_A получены путем анализа температурно-силовых зависимостей долговечности с учетом истинных напряжений (перенапряжений) на цепных молекулах, найденных методом ИК-спектроскопии. Полученные значения $U_0 \approx 4 \text{ eV}$ и $V_A \approx 0.03 \text{ nm}^3$ удовлетворительно согласуются с энергией диссоциации и активационным объемом флуктуационного разрыва ковалентных скелетных связей в полимерных молекулах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33290).

PACS: 62.20.-x, 61.41.+e

1. Введение

Понятие элементарных актов разрушения твердых тел, в том числе и полимеров, вошло в физику разрушения в результате установления кинетической природы механического разрушения. Многочисленные систематические исследования показали, что разрушение представляет собой кинетическое явление, когда с момента приложения нагрузки в полимерном теле развивается достаточно длительный процесс, завершающийся макроскопическим разрывом [1–4].

Интегральной характеристикой темпа процесса, ведущего к разрыву тела, является „долговечность“ (τ) — время между моментом приложения нагрузки и моментом разрыва тела. Измеренные значения долговечности различных полимерных объектов лежат в широком диапазоне — от 10^{-3} до 10^7 s (в зависимости от приложенного напряжения σ и температуры T) [4]. Поскольку такое время на порядок превышает время распространения акустических волн в полимерных образцах, утвердилось представление о том, что процесс разрушения состоит из последовательности неких дискретных элементарных актов. Если появление таких актов носит вероятностный характер, то долговечность полимерного тела под нагрузкой логарифмически близка среднему времени ожидания одного акта [4].

Для полимеров (как и для других твердых тел) была установлена резкая экспоненциальная зависимость долговечности от T в классической области температур и от σ [1–4]. Это послужило основой для выяснения механизма элементарных актов процесса, ведущего к разрушению. Подобные температурные зависимости долговечности наблюдаются для всех полимеров с их различной химической структурой и морфологией.

Наиболее же удобными объектами исследования кинетики разрушения и ее анализа выступают одноосно ориентированные линейные полимеры. Такие полимеры обладают достаточно стабильной надмолекулярной структурой фибриллярного типа в широкой области температур и напряжений. Важным фактором является также квазиодномерность структуры на молекулярном и надмолекулярном уровне: высокая ориентация осей цепных макромолекул и фибрилл по направлению ориентации полимерного тела. Поскольку значения энергетических и силовых характеристик межмолекулярного взаимодействия малы по сравнению с характеристиками внутрицепного взаимодействия, полимерные молекулы обладают значительной автономией в отношении тепловой динамики и механических свойств. Поэтому именно для ориентированных полимеров удается связывать данные, получаемые на макрообразце, с закономерностями температурно-силового поведения отдельных „распрямленных“ полимерных молекул. В силу этих соображений рассматриваемыми объектами будут достаточно высокоориентированные полимерные образцы.

Целью настоящей работы является определение основных характеристик элементарных актов в кинетике механического разрушения полимеров: потенциального барьера и активационного объема.

2. Проблемы анализа кинетики механического разрушения полимеров

Примеры температурно-силовых зависимостей долговечности ориентированных полимеров $\tau(\sigma, T)$ показаны на рис. 1. Растягивающее напряжение, действующее

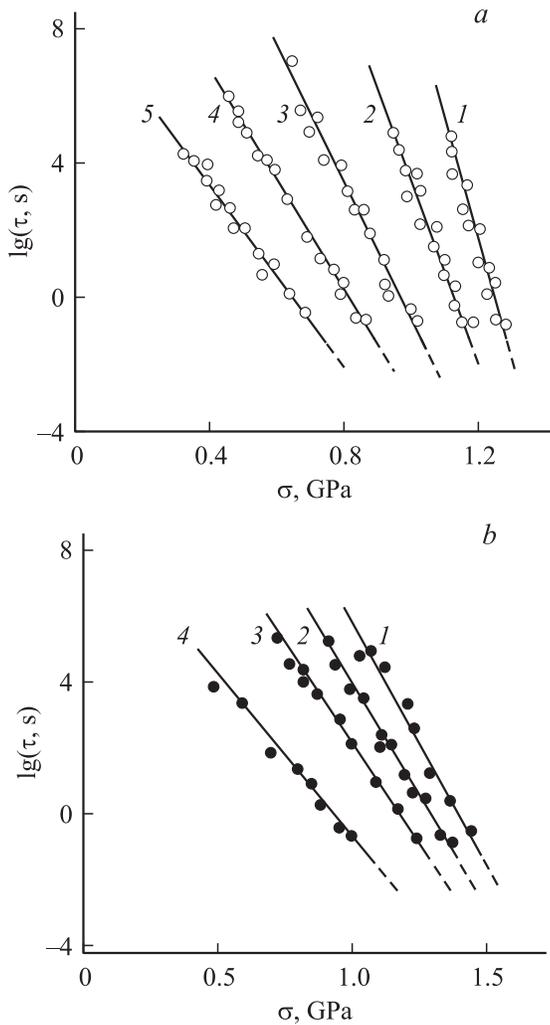


Рис. 1. Зависимость долговечности ориентированных полимеров от приложенного к образцам (среднего) напряжения при ряде температур. *a* — поликапроамид (капрон) — ПКА [5], T, K : 1 — 163, 2 — 213, 3 — 291, 4 — 353, 5 — 403; *b* — полипропилен — ПП [6], T, K : 1 — 193, 2 — 213, 3 — 243, 4 — 291.

вдоль оси ориентации образцов, и температура поддерживались постоянными при измерении долговечности каждого образца. Подобные зависимости были получены и для других ориентированных полимеров [4–6].

Важный результат следует из перестроения данных рис. 1 к температурным зависимостям долговечности при ряде напряжений (рис. 2). Из линейности зависимостей $\lg \tau(1/T)$ следует их описание (формула Журкова)

$$\tau(\sigma, T) = \tau_0 \exp \frac{U(\sigma)}{kT}, \quad (1)$$

где $k = 8.6 \cdot 10^{-5}$ eV/K — постоянная Больцмана.

Важной особенностью выражения (1), связанной с „полусом“ при $1/T = 0$ (рис. 2), является общее для ориентированных полимеров (как и для других твердых тел [4]) значение предэкспоненты $\tau_0 \approx (10^{-13} - 10^{-12})$ s,

близкое к среднему периоду колебаний атомов в скелете полимерных молекул (или периоду колебаний максимальной частоты в дебаевском спектре) [7]. Выражение (1) сопоставляется с фундаментальной формулой Френкеля для среднего времени ожидания локальной флуктуации энергии E_{fl} [8]

$$\tau(\sigma, T) = \tau_0 \exp \frac{E_{fl}}{kT}, \quad (2)$$

где величина τ_0 — то же, что и в (1).

Соответствие формул (1) и (2) при условии $U(\sigma) = E_{fl}$ и трактовка долговечности $\tau(\sigma, T)$ как среднего времени ожидания элементарных актов разрушения полимеров приводят к выводу о термофлуктуационной природе этих актов, в которых потенциальный барьер $U(\sigma)$ преодолевается за счет локальных флуктуаций энергии. Тогда барьер $U(\sigma)$, именуемый часто „энергией активации разрушения“, выступает важнейшей характеристикой элементарного акта процесса, ведущего к разрушению полимерного тела.

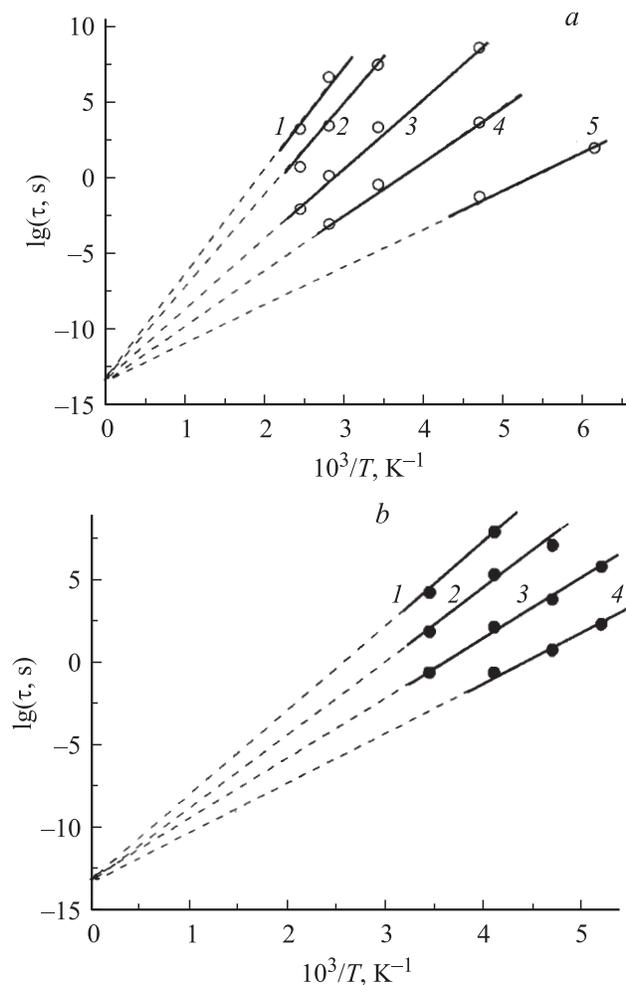


Рис. 2. Температурные зависимости долговечности при ряде приложенных напряжений, полученные методом сечений по данным рис. 1. *a* — ПКА, σ , GPa: 1 — 0.4, 2 — 0.6, 3 — 0.8, 4 — 1.0, 5 — 1.2; *b* — ПП, σ , GPa: 1 — 0.5, 2 — 0.75, 3 — 1.0, 4 — 1.25.

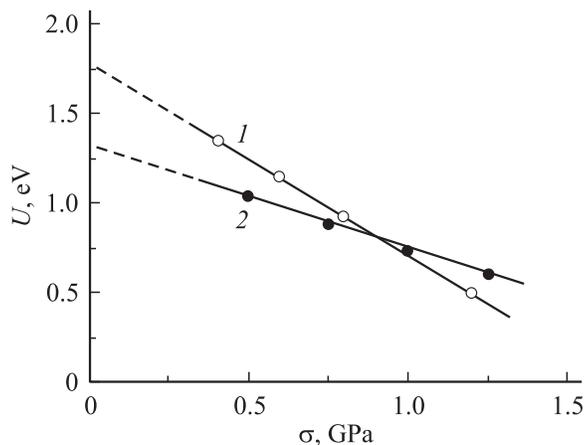


Рис. 3. Зависимость потенциального барьера в элементарных актах разрушения (энергии активации разрушения) от приложенного напряжения, полученные по данным рис. 2. 1 — ПКА, 2 — ПП.

Из экспериментальных данных типа рис. 2 были найдены зависимости $U(\sigma)$ для многих ориентированных полимеров [4]. Примеры таких зависимостей, полученные из данных рис. 2, приведены на рис. 3. Они имеют вид, близкий к линейному. Это обстоятельство стимулировало описание зависимости $U(\sigma)$ выражением

$$U(\sigma) \approx U_0 - \gamma\sigma, \quad (3)$$

где U_0 получается линейной экстраполяцией $U(\sigma)$ к $\sigma = 0$ при допущении $\gamma = \text{const}$. В качественном отношении выражение (3) имеет простой смысл: элементарный акт разрушения полимеров характеризуется начальным (исходным) барьером U_0 , и этот барьер закономерно снижается при возрастании приложенного к полимерному образцу растягивающего напряжения σ . Коэффициент γ в (3) имеет размерность объема, его значение определяет интенсивность влияния напряжения на снижение барьера.

Свойства U_0 и γ оказались различными. Исследования показали, что барьер U_0 является достаточно устойчивой характеристикой данного полимера. При вариации его структуры (степени ориентации, молекулярной массы, пластифицирования, степени кристалличности и т.п.) значение U_0 остается практически постоянным [4]. В отличие от U_0 коэффициент γ при вариации структуры полимера изменяется достаточно сильно (до порядка) [4].

Таким образом, при анализе элементарных актов разрушения полимеров встала задача выяснения физического смысла характеристик U_0 и γ . И здесь следует подчеркнуть, что наряду с отмеченным ясным с качественной стороны смыслом выражения (3) возникли серьезные проблемы в отношении количественной стороны этих характеристик.

Прежде всего это касается полученных путем линейной экстраполяции $U(\sigma)$ к $\sigma = 0$ значений начального (исходного) барьера U_0 . Из зависимостей, приведенных

на рис. 3, и данных для многих ориентированных полимеров [3,4] следовало, что значение U_0 лежит в интервале 1–2 eV. Сразу же было отмечено, что такое значение достаточно резко отличается от энергии диссоциации ковалентных скелетных связей, которая имеет существенно большее значение — около 4 eV [9]. Высказывалось соображение, что кинетику разрушения контролируют не разрывы химических связей в скелете молекул, а разрывы значительно более слабых межмолекулярных связей, что ведет к проскальзыванию или „растаскиванию“ остающихся целыми полимерных молекул и в конце концов — к распаду на части (разрыву) полимерного тела под действием растягивающей силы [2]. Однако большим комплексом прямых физических методов (электронного парамагнитного резонанса, ИК-спектроскопии, малоугловой рентгеновской дифракции, электронной эмиссии, механолюминесценции, масс-спектроскопии) было показано, что при нагружении ориентированных полимеров происходят разрывы химических связей в скелете молекул и именно кинетика накопления этих разрывов определяет кинетику разрушения полимеров [4].

Тогда с учетом того, что получаемые значения U_0 реальны, была предложена концепция „слабых связей“ [10], где полагалось, что в скелетах полимерных молекул наряду с „нормальными“ ковалентными связями имеются ослабленные связи с энергией диссоциации $\sim 1\text{--}2\text{ eV}$, и разрывы макромолекул по этим „слабым связям“ и определяют кинетику разрушения полимерного тела. Назывались различные возможные причины существования „слабых связей“ [11].

Аргументом в обосновании реальности таких связей принимались результаты исследования кинетики термодеструкции полимеров. Так, для многих полимеров методом масс-спектроскопии, регистрирующей эмиссию летучих продуктов (осколков макромолекул), были получены значения энергии термодеструкции $\sim 1.0\text{--}1.5\text{ eV}$ [10,12]. Однако такие значения следовали из аррениусовских зависимостей скорости эмиссии без учета предэкспонент, имевших необъяснимо малую величину. Поэтому, безусловно, интересные данные по термодеструкции полимеров нуждаются в дальнейшем анализе, что не позволяет считать их убедительным свидетельством реальности „слабых связей“ и тем самым свидетельством роли „слабых связей“ в кинетике механического разрушения полимеров. Таким образом, вопрос о величине начального барьера элементарных актов в кинетике механического разрушения полимеров требует дальнейшей разработки. Следует подчеркнуть при этом, что полученные значения U_0 , лежащие в районе $\sim 1\text{--}2\text{ eV}$, хотя и не согласуются с энергиями диссоциации скелетных ковалентных связей, но несомненно указывают на „элементарный“ характер акта разрушения, отвечая разрыву одной связи, т.е. атомному масштабу элементарного акта разрушения.

Вторая проблема связана с величиной и смыслом коэффициента γ в выражении (3). Из зависимостей на

рис. 3 и по данным для многих ориентированных полимеров следовало, что значения коэффициента γ лежат в интервале $0.1-0.2 \text{ nm}^3$ [4]. Размерность коэффициента γ (объем) и его позиция в выражении (3) вели к связыванию этого коэффициента с понятием „активационного объема“ в элементарном акте разрушения полимеров.

По принятому определению, активационным объемом V_A в элементарном акте разрыва межатомной связи является приращение объема, на котором работа приложенного напряжения, действующего на разрываемую межатомную связь, совместно с энергией флуктуации обеспечивает преодоление барьера диссоциации связи [13]. В выражении (3) член $\gamma\sigma$ как раз и отвечает вкладу работы приложенного к образцу напряжения в элементарный акт разрушения. Характерные значения активационного объема разрыва межатомных связей составляют $V_A \sim 0.01-0.02 \text{ nm}^3$, т.е. имеют атомный масштаб [13]. Как видно, получаемые значения коэффициента γ примерно на порядок превышают значения активационного объема разрыва связей.

Таким образом, сложилась противоречивая ситуация: барьер элементарного акта разрушения полимеров U_0 имеет „атомный“ масштаб, а значение коэффициента γ , если его трактовать как „активационный объем“, имеет масштаб много больше атомного. Тем не менее нередко коэффициент γ называют „активационным объемом“ и относят его к объему некоей „крупной частицы“, совершающей перескок через барьер в элементарном акте разрушения [14].

В то же время было выдвинуто и более реалистичное объяснение высоких значений коэффициента γ . Это объяснение основывалось на том, что истинное, локальное напряжение Σ , вызывающее разрывы связей, и среднее по сечению образцов напряжение σ , фигурирующее в (1) и (3), могут достаточно резко различаться. Вследствие гетерогенности структуры полимеров возможны значительные локальные концентрации напряжения, действующего на отдельные макромолекулы, т.е. $\Sigma \gg \sigma$ [4]. Если принять $\Sigma = q\sigma$, где q — коэффициент перенапряжения, то для таких молекул $\gamma\sigma \cong V_A\Sigma = V_Aq\sigma$, и тогда $\gamma = qV_A$. Высокие локальные перенапряжения на молекулах в нагруженных ориентированных полимерах были зарегистрированы экспериментально [15], что и будет использовано в последующем анализе. Таким образом, и вопрос об активационном объеме в элементарных актах разрушения полимеров, что связано с выяснением локальных условий этих актов, также нуждается в детальной разработке.

Есть еще одна проблема в анализе кинетики разрушения, которая фактически связана с первыми двумя. Повторим, что получаемые низкие значения начального барьера U_0 являются следствием линейной экстраполяции зависимости $U(\sigma)$ к $\sigma = 0$ (см. (3)), при которой принимается, что $\gamma = dU(\sigma)/d\sigma = \text{const}$. Таким образом, и полученные значения U_0 и γ связаны с определенным видом (линейностью) принимаемой зависимости барьера элементарного акта от напряжения (σ).

Возникает вопрос о теоретической оправданности такой линейной зависимости, на которой „висят“ получаемые значения U_0 и γ .

С учетом названных проблем интерпретации результатов экспериментальных исследований кинетики механического разрушения полимеров задачей настоящей работы является более детальное, чем раньше, рассмотрение основных характеристик элементарных актов кинетики разрушения полимеров.

3. Расчетная силовая зависимость потенциального барьера разрыва цепной молекулы

Для анализа экспериментальных данных по кинетике разрушения ориентированных полимеров требуется иметь опорные расчетно-теоретические результаты по кинетике флуктуационного разрыва отдельной нагруженной полимерной молекулы.

Точное описание влияния нагружения на реальную полимерную молекулу является весьма сложным. Действительно, скелеты даже простейших карбоцепных полимерных молекул состоят из зигзагообразной последовательности углерод-углеродных связей. Поэтому для описания поведения при нагружении используют одномерную модель (С—С—С) с эффективным модулем упругости. Поскольку разрыв реальной молекулы происходит при разрыве одной из С—С-связей, энергию диссоциации связей в модельной молекуле полагают равной энергии диссоциации связей в реальной цепной молекуле. Разумеется, такая одномерная модель, цепочки является весьма грубым приближением реальной полимерной молекулы, но получаемые на ее основе расчетные результаты по кинетике разрыва цепочки служат важными опорными данными при анализе кинетики разрыва ориентированных полимеров.

Первым этапом является нахождение зависимости барьера разрыва одиночной С—С связи от действующего на нее растягивающего напряжения Σ в двухатомной молекуле. Такая зависимость, исходя из описания межатомного взаимодействия потенциалом Морзе с энергией диссоциации D , была получена в работах [16–19]. Зависимость $U/D(\Sigma/\Sigma_{\text{th}})$ (Σ_{th} — предельное напряжение на упруго растягиваемой ангармонической связи: теоретическая прочность межатомной связи) является нелинейной и достаточно сложной. Но имеется удовлетворительная аппроксимация этой зависимости

$$\frac{U(\Sigma)}{D} \approx 1 - \left(\frac{\Sigma}{\Sigma_{\text{th}}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

что видно из графика на рис. 4, построенного в координатах, спрямляющих зависимость (4).

Оценим активационный объем (V_A) флуктуационного разрыва межатомной связи. В соответствии с определением этого объема, данным выше, условие разрыва связи

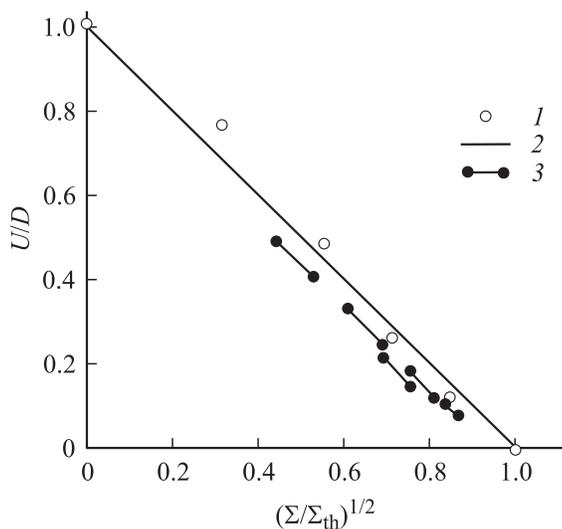


Рис. 4. Зависимость потенциального барьера флуктуационного разрыва от локального напряжения, непосредственно действующего на связь. 1 — расчет для одиночной связи [19], 2 — аппроксимация функцией (4), 3 — на основе анализа модельных данных рис. 5 для флуктуационного разрыва цепочки атомов.

с энергией диссоциации D имеет вид $D = U(\Sigma) + V_A \Sigma$. Тогда с учетом (4)

$$V_A \approx \frac{1}{\Sigma} [D - U(\Sigma)] = \frac{D}{\Sigma_{th}} \left(\frac{\Sigma}{\Sigma_{th}} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

Из (5) следует, что активационный объем V_A не является постоянной величиной и в интервале $\Sigma/\Sigma_{th} \approx 0.2-1.0$ изменяется от $\approx 2(D/\Sigma_{th})$ до $\approx (D/\Sigma_{th})$, т.е. примерно в 2 раза.

Зависимости (4) и (5) относятся к одиночной связи и характеризуют силовую зависимость барьера и активационного объема при флуктуационном разрыве одиночной нагруженной связи. Естественно, возникает вопрос о силовой зависимости барьера и активационного объема акта разрыва не одиночной связи в двухатомной молекуле, а многоатомной цепной молекулы. В выяснении этого вопроса важную роль сыграло компьютерное моделирование атомной динамики. В [20,21] проводилось моделирование флуктуационного разрыва нагруженной цепочки атомов. Межатомное взаимодействие задавалось также потенциалом Морзе. Определялись долговечность (время ожидания разрыва) такой цепочки и зависимость долговечности от растягивающей (вдоль оси цепочки) силы и температуры. Результаты компьютерных экспериментов представлены на рис. 5, *a*.

Адекватность модельно-компьютерных результатов натурным следует из сравнения данных рис. 5, *a* с измеренными температурно-силовыми зависимостями долговечности ориентированных полимеров (рис. 1). Можно видеть функциональную однотипность модельных и натурных зависимостей. Разница лишь в том, что в

модельных данных фигурирует истинное напряжение (сила, действующая на цепочку) Σ , а в натуральных экспериментах — среднее напряжение, действующее на образец σ . Последнее обстоятельство является весьма важным (см. далее).

Данные на рис. 5, *a* перестраиваем в координатах аррениусовского типа: $\ln(\tau/\tau_0) = f(D/kT)$ (рис. 5, *b*). Видно, что они образуют веер прямых с полюсом при $D/kT = 0$, отвечающему $\tau = \tau_0$. И здесь отметим, что веер на рис. 5, *b* однотипен с веерами экспериментальных зависимостей $\lg \tau(1/T)$ для ориентированных полимеров (рис. 2) с той же оговоркой о разнице напряжений в модельно-компьютерных и натуральных экспериментах. Вид веера на рис. 5, *b* ведет к описанию температурно-силовой зависимости долговечности модельной цепочки в форме $\ln \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{U(\Sigma)}{D} \frac{D}{kT} = \frac{U(\Sigma)}{kT}$.

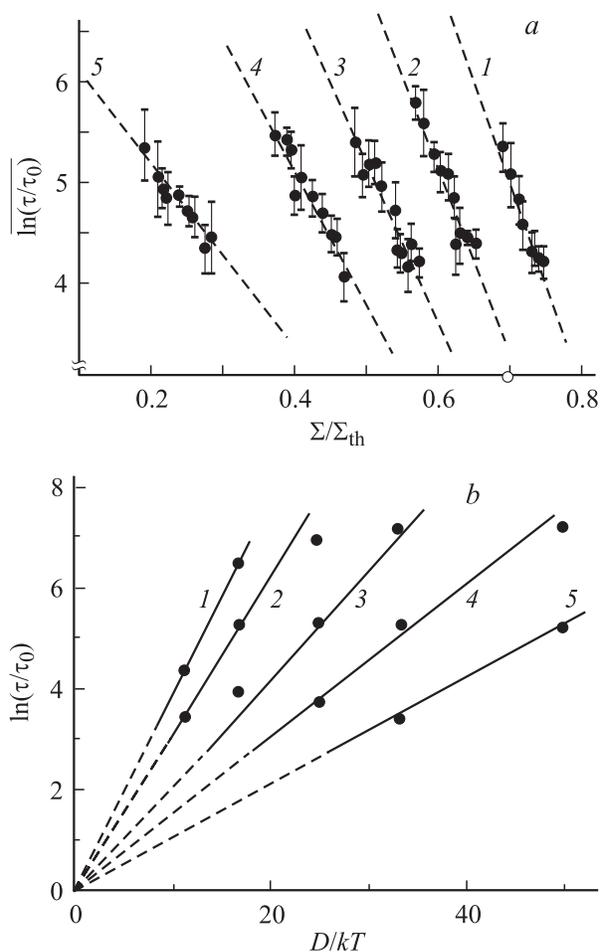


Рис. 5. Результаты компьютерного моделирования флуктуационного разрыва нагруженной цепочки (одномерная модель, 40 атомов, потенциал Морзе) [21]. *a* — зависимость долговечности (времени до разрыва) цепочки от растягивающего напряжения при ряде температур, kT/D : 1 — 0.02, 2 — 0.03, 3 — 0.04, 4 — 0.06, 5 — 0.09; *b* — температурные зависимости долговечности цепочки при ряде напряжений, полученные методом сечений по данным, приведенным на части *a*. Σ/Σ_{th} : 1 — 0.3, 2 — 0.4, 3 — 0.5, 4 — 0.6, 5 — 0.7.

Тогда зависимости $\ln(\tau/\tau_0) = f(\Sigma/\Sigma_{th})$ можно переписать в зависимости $\frac{U(\Sigma)}{D} = \frac{kT}{D} \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)$ от $(\Sigma/\Sigma_{th})^{1/2}$. Результаты пересчета показаны на рис. 4, где нанесены значения $U(\Sigma)/D$, отвечающие крайним приведенным точкам на каждом из линейных отрезков силовой зависимости $\ln(\tau/\tau_0)$ при разных температурах на рис. 5, а. Видно, что отрезки „сшились“ в одну близкую к линейной зависимость $U(\Sigma)/D$ от $(\Sigma/\Sigma_{th})^{1/2}$. Важным результатом здесь является удовлетворительная близость зависимостей $U(\Sigma)/D = f(\Sigma/\Sigma_{th})$ для цепочки и одиночной связи (двухатомной молекулы). Это свидетельствует о том, что многоатомность модели не внесла радикальных изменений в энергетику флуктуационного разрыва по сравнению с двухатомным случаем. Следовательно, и для оценки активационного объема элементарного акта разрыва цепочки атомов можно пользоваться выражением (5) для одиночной связи.

Исходя из компьютерно-модельных результатов, произведем количественную оценку активационного объема, задав атомной цепочке характеристики молекулы простейшего по структуре полимера — полиэтилена (ПЭ) $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$. Для расчетов используем потенциал Морзе $U(\varepsilon) = D[\exp(-2\alpha r_0\varepsilon) - 2\exp(-\alpha r_0\varepsilon)]$, где $D \approx 4 \text{ eV}$ — энергия диссоциации C—C-связи в молекуле ПЭ [9], $r_0 \approx 0.127 \text{ nm}$ — проекция длины C—C-связи на ось молекулы, $\varepsilon = (r-r_0)/r_0$ — относительное растяжение проекции связи, α — параметр потенциала Морзе.

Выражение для напряжения при растяжении атомной цепочки с таким потенциалом в области небольших ε имеет вид

$$\Sigma(\varepsilon) = \frac{1}{r_0 S_M} \frac{dU(\varepsilon)}{d\varepsilon} \approx 2D \frac{\alpha^2 r_0}{S_M} \varepsilon, \quad (6)$$

где $S_M = 0.18 \text{ nm}^2$ — площадь поперечного сечения молекулы ПЭ [22]. Поскольку при одноосном упругом растяжении $\Sigma(\varepsilon) \approx E\varepsilon$ (где E — модуль Юнга), пользуясь (6), находим

$$\alpha \approx \left(\frac{ES_M}{2Dr_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

Модуль Юнга молекулы ПЭ, измеренный методом рентгеновской дифракции под большими углами при нагружении кристаллитов ПЭ, равен $\approx 220 \text{ GPa}$ [23]. Прочность связи для потенциала Морзе — $\Sigma_{th} = D\alpha/2S_M$ (следует из условия $d\Sigma/d\varepsilon = 0$), и в соответствии с (7) активационный объем $V_A = \frac{D}{\Sigma_{th}} \left(\frac{\Sigma}{\Sigma_{th}} \right)^{-\frac{1}{2}} \approx \left(\frac{8DS_M r_0}{E} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Sigma}{\Sigma_{th}} \right)^{-\frac{1}{2}}$. Подставляя приведенные значения D , r_0 , S_M и E , получим $V_A \approx 0.023 \left(\frac{\Sigma}{\Sigma_{th}} \right)^{-\frac{1}{2}} \text{ nm}^3$. Для интервала напряжений Σ/Σ_{th} 0.2–1.0 находим $V_A \approx (2-4) \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$. Как видно, рассчитанные значения активационного объема разрыва цепочки имеют атомный масштаб, т.е. близки к объему, приходящемуся на звено CH_2 в молекуле ПЭ — 0.023 nm^3 .

Приведем также значение предельного напряжения (теоретической прочности Σ_{th}) для молекулы ПЭ: $\Sigma_{th} = \frac{1}{2} \frac{D\alpha}{S_M} \approx \left(\frac{DE}{8S_M r_0} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 28 \text{ GPa}$.

Таким образом, результатами расчета являются: 1) установление нелинейности зависимости барьера разрыва цепной молекулы от растягивающего ее напряжения; 2) активационный объем разрыва цепной молекулы, будучи зависимым от напряжения (хотя и сравнительно слабо), имеет величину „атомного масштаба“ — $\approx 0.02-0.04 \text{ nm}^3$.

В очередной раз подчеркнем, что в расчетах фигурировало растягивающее напряжение (сила), непосредственно действующее на цепную молекулу.

4. Напряжения, действующие на цепные молекулы в реальных нагруженных образцах ориентированных полимеров

Как уже отмечалось, соображения о том, что в нагруженных реальных телах разнообразные дефекты их структуры приводят к локальным перенапряжениям, были высказаны давно [24,25]. Такие перенапряжения были установлены в кристаллических телах [26–29].

Ориентированные аморфно-кристаллические полимеры (ПЭ, поликапроамид (ПКА, капрон), полиэтилен-



Рис. 6. Схема строения ориентированного аморфно-кристаллического полимера. O—O — ось ориентации образца. Штриховые линии — приблизительные границы между фибриллами. K — кристаллит, A — аморфная область (межкристаллитная прослойка).

рефталат (лавсан) и др.) с присущим им гетерогенным строением фибрилл (схема на рис. 6) выступили весьма благоприятными объектами для регистрации распределения напряжения по цепным молекулам. Кристаллиты в такой структуре оказываются своеобразными реперными „микродинамометрами“, в которых напряжения на молекулах можно измерить методом рентгеновской дифракции по угловому смещению соответствующих рефлексов при нагружении полимерных образцов [23]. Аморфные межкристаллитные прослойки, состоящие из „проходных“ цепных молекул, являются очевидными местами достаточно резкого распределения растягивающего напряжения по молекулам из-за разной длины межкристаллитных участков проходных молекул.

Высокие локальные перенапряжения были зарегистрированы непосредственно на цепных молекулах в нагруженных ориентированных полимерах методами ИК- и рамановской спектроскопии [30–35] путем анализа смещения и изменения формы полос регулярности в спектрах поглощения. Эти полосы соответствуют колебаниям участков полимерных молекул длиной ≈ 1 nm, построенных путем регулярного чередования транс- и цис-изомеров. Смещение $\Delta\nu$ частоты колебаний такого участка пропорционально величине действующего на него локального растягивающего напряжения Σ [31]:

$$\Delta\nu = \nu(0) - \nu(\Sigma) = \beta\Sigma, \quad (8)$$

где $\nu(\Sigma)$ и $\nu(0)$ — частоты колебаний напряженного и ненапряженного участков соответственно, а β — тензовибрационный коэффициент.

Полосы поглощения в ИК-спектрах образуются путем суммирования элементарных полос. Неравномерность распределения напряжений по участкам полимерных молекул обуславливает различное смещение элементарных полос, и в результате их наложения формируется неоднородно уширенная полоса для напряженного образца полимера. Анализируя уширение и пользуясь выражением (8), можно найти распределение напряжений по участкам полимерных молекул [31]. При таком анализе требуется учитывать, что, как правило, форма полос в спектрах искажена за счет наложения крыльев соседних полос. Однако нет необходимости учитывать наложение на низко- и высокочастотное крылья полосы. Действительно, из (8) следует, что элементарные полосы, соответствующие наиболее напряженным участкам молекул, располагаются в низкочастотном крыле полос.

Поэтому были отобраны полосы, низкочастотное крыло которых искажено в наименьшей степени. В ИК-спектрах ПКА этому условию удовлетворяла полоса 930 cm^{-1} . Она приписана валентным колебаниям СС- и СN-связей в транс-конформерах молекул ПКА длиной ≥ 2 nm [36]. В ИК-спектрах изотактического (степень изотактичности 98%) полипропилена (ПП) была выбрана полоса 975 cm^{-1} . Она приписана валентным колебаниям СС-связей, смешанным с маятниковыми колебаниями СН₃-группировок в изотактической спирали ТГ молекул ПП длиной ≥ 0.6 nm [36,37].

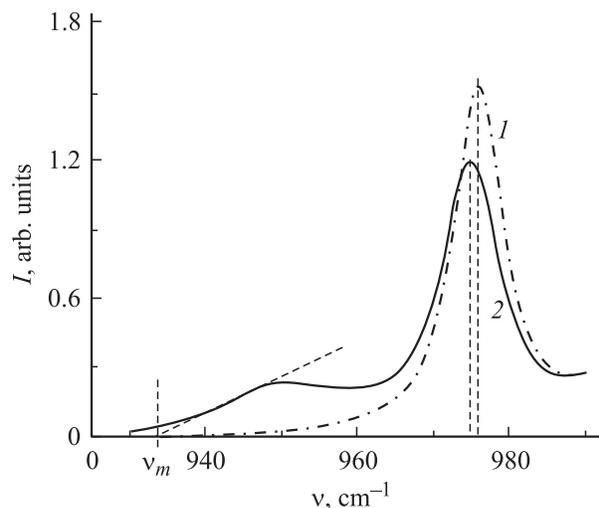


Рис. 7. Изменения положения и формы полосы поглощения в ИК-спектре ориентированного ПП, вызываемые действием растягивающего образец напряжения. σ , GPa: 1 — 0, 2 — 0.53. $T = 293$ K.

ИК-спектры записывали на спектрофотометрах DS-403G и Specord-75IR. Для вариации температуры использовали кюветы без оптических окон. Учет искажений, вызванных излучением образца и стенок кюветы, проводили в согласии с ранее разработанной методикой [30–31]. Спектральная ширина щели в области $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ составляла 1 cm^{-1} — меньше 0.3 от полуширины самой узкой из выбранных полос — 975 cm^{-1} при 130 K в ИК-спектре ПП. По этой причине искажение формы полосы за счет спектральной ширины щели не превышало 10%. Для минимизации динамических искажений скорость сканирования не превышала $1\text{ cm}^{-1}/\text{min}$. Для исследований использовали ориентированные пленки полимеров, которые нагружали в кюветном отделении спектрофотометров. Нагружение осуществляли при помощи устройства, которое обеспечивало постоянство напряжения на образце в течение всего времени измерений. Поскольку, как было установлено ранее [15,30], наиболее напряженные участки полимерных молекул ориентированы параллельно оси ориентации образцов, спектры записывали в свете, поляризованном вдоль оси ориентации (степень поляризации света 98%). Выбор такой поляризации важен еще и потому, что в свете, поляризованном перпендикулярно оси ориентации, на низкочастотное крыло полосы 975 cm^{-1} в ИК-спектре ПП налагается перпендикулярно поляризованная полоса 940 cm^{-1} .

На рис. 7 для примера показана выбранная для анализа напряжений полоса в образцах ПП. Видно, что нагружение приводит к смещению основного максимума полосы и, что особенно важно, увеличению асимметрии со стороны низкочастотного крыла.

Основной максимум полос в ИК-спектрах аморфно-кристаллических полимеров относится к участкам мо-

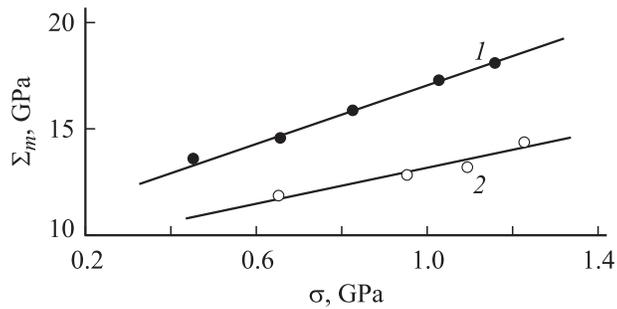


Рис. 8. Зависимость максимальных локальных напряжений на молекулах в ориентированных полимерах от напряжений, приложенных к образцам. 1 — ПКА, 2 — ПП.

лекул в кристаллитах. По угловому положению меридиональных рентгеновских рефлексов при нагружении таких же ориентированных полимеров было установлено, что напряжение Σ , действующее на молекулы в кристаллитах, близко к среднему напряжению σ , приложенному к образцу. Это позволило определить величину коэффициента β в формуле (8): для колебания с частотой 930 см^{-1} в спектре ПКА $\beta = 3.7 \text{ см}^{-1}/\text{GPa}$, а для колебания 975 см^{-1} в спектре ПП $\beta = 2.6 \text{ см}^{-1}/\text{GPa}$ [31].

Увеличение асимметрии со стороны низкочастотного крыла полос было объяснено [15] образованием участков полимерных молекул, растянутых значительно больше, чем остальные. Разлагая неоднородно уширенную полосу на элементарные, можно найти распределение их максимумов, а затем, пользуясь уравнением (8), определить распределение локальных напряжений Σ по регулярно построенным участкам полимерных молекул [31].

Для кинетики разрушения главный интерес представляют наиболее напряженные участки молекул, так как они разрываются в первую очередь. Действительно, ранее [15] было обнаружено, что после приложения к образцу растягивающего напряжения концентрация таких участков уменьшается из-за их распада под действием тепловых флуктуаций.

Прямой путь для нахождения распределения напряжений по участкам полимерных молекул чрезвычайно трудоемок, поскольку требует корректного учета влияния температуры на полуширину и коэффициент поглощения элементарных полос, а также наложения крыльев соседних полос на изучаемую [31]. Однако величину максимальных напряжений Σ_m на участках можно оценить следующим упрощенным способом. При заданном приложенном напряжении σ проводим касательную к склону низкочастотного края полосы поглощения, относящегося к наиболее напряженным участкам молекул, до пересечения с осью частот в точке $\nu(\Sigma_m)$ (рис. 7) и находим максимальное действующее напряжение на участках молекул как $\Sigma_m = \frac{\nu(0) - \nu(\Sigma_m) - \Gamma}{\beta}$, где $\nu(0)$ — положение максимума полосы, Γ — полуширина элементарной полосы.

В результате получаем зависимость максимальных локальных напряжений, действующих на молекулы Σ_m от средних приложенных к образцу напряжений σ , которые для ПКА и ПП представлены на рис. 8. Важно подчеркнуть, что зависимости $\Sigma_m(\sigma)$, будучи близкими к линейным, не являются прямо пропорциональными. Это означает, что коэффициент перенапряжений $q \equiv \Sigma_m/\sigma$ не остается постоянным при изменении приложенного к образцу напряжения. Следует отметить, что непостоянство коэффициента перенапряжений, его уменьшение с ростом среднего напряжения было предсказано в [38], где была теоретически рассмотрена микромеханика аморфных прослоек в ориентированном аморфнокристаллическом полимере. В принятой модели разная длина участков молекул, проходящих в аморфной прослойке из кристаллита в кристаллит, приводит к их неравномерному нагружению. При возрастании среднего напряжения возрастает число несущих нагрузку молекул, что и уменьшает величину коэффициента перенапряжения.

Таким образом, установлено, что в нагруженном ориентированном полимере имеются участки молекул, напряжение на которых значительно превышает среднее напряжение в образце. Оценены значения максимальных напряжений на таких участках. Это позволяет перейти к анализу кинетики разрушения полимеров на основе не средних, а локальных максимальных напряжений.

5. Оценка характеристик элементарных актов в кинетике разрушения ориентированных полимеров

Из экспериментальных данных по долговечности ориентированных полимеров (рис. 1, 2) следовало выражение (3), откуда находится величина барьера разрушения $U(\sigma) = kT \ln(\tau/\tau_0)$. Отметим, что компьютерно-модельные данные по долговечности нагруженной цепочки (рис. 5) приводили к подобному выражению для барьера разрыва $U(\Sigma) = kT \ln(\tau/\tau_0)$, отличающемуся зависимостью от напряжения Σ , непосредственно действующего на цепочку.

В реальном нагруженном ориентированном полимере, как следует из предыдущего раздела, установлено значительное распределение напряжений на цепных молекулах. Естественно, наиболее уязвимыми для флуктуационного разрыва будут молекулы, находящиеся под максимальными локальными напряжениями, т. е. с наиболее сниженными барьерами диссоциации. Именно разрывы таких молекул, являющиеся инициаторами образования очагов разрушения в полимерах [4], будут определять общую кинетику разрушения полимерного образца. Поэтому приобретает смысл рассмотрение зависимости барьера элементарных актов разрушения полимера не от среднего напряжения в образце σ , а от максимальных локальных напряжений Σ_m . Значения Σ_m ,

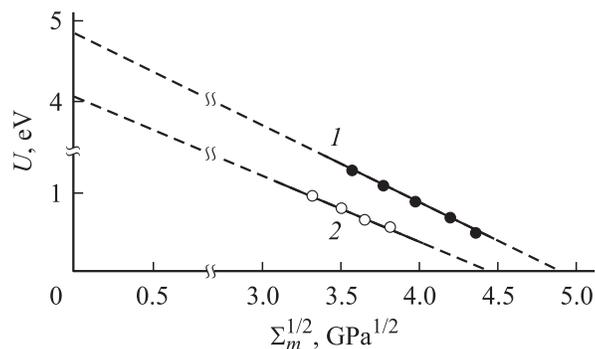


Рис. 9. Зависимость потенциального барьера в элементарных актах флуктуационного разрушения ориентированных полимеров от максимальных локальных напряжений. 1 — ПКА, 2 — ПП.

отвечающие различным значениям σ , фигурирующих в данных рис. 1, 2 для ПКА и ПП, находим по зависимостям $\Sigma_m(\sigma)$ на рис. 8.

В соответствии с положениями раздела 3 теоретическая зависимость $U(\Sigma_m)$ для термофлуктуационного разрыва цепной молекулы является нелинейной и приближенно имеет вид $U(\Sigma_m) = D[1 - (\Sigma_m/\Sigma_{th})^{1/2}]$. Это дает основание для построения экспериментальных данных по зависимости $U(\Sigma_m)$ в координатах $U(\Sigma_m) - \Sigma_m^{1/2}$, что и представлено на рис. 9. Видно, что зависимости $U(\Sigma_m^{1/2})$ и для ПКА, и для ПП оказываются близкими к линейным, что отвечает теоретической зависимости $U(\Sigma^{1/2})$.

Далее важны экстраполяционные значения зависимости $U(\Sigma_m^{1/2})$, которые при $\Sigma_m = 0$ дают значение энергии диссоциации молекулы D , а при $U(\Sigma_m^{1/2}) = 0$ приводят к $\Sigma_{th}^{1/2}$ и отсюда — к предельному напряжению Σ_{th} . Как видно, экстраполяция к $\Sigma_m = 0$ дает для ПКА и ПП значения $D \approx 4-5$ eV. Такие значения D достаточно близки к значениям энергии диссоциации „нормальных“ С—С-связей.

Разумеется, вся совокупность факторов, влияющих на такую оценку величины D (приближенность описания взаимодействия атомов в реальной полимерной молекуле потенциалом Морзе и определения максимальных напряжений на участках молекул, дальность экстраполяции и т.д.), обуславливает ее оценочный характер. Тем не менее представляется обоснованным считать, что „начальные“ активационные барьеры U_0 в элементарных актах разрушения полимеров имеют величину ≈ 4 eV, а не $\approx 1-2$ eV, которая следовала из линейной зависимости $U(\sigma)$ (рис. 3), т.е. от приложенных к телу напряжений.

Надежность заключения о высоком значении $U_0 \approx 4$ eV укрепляется рассмотрением и второй экстраполяционной величины Σ_{th} (теоретической прочности полимерных молекул). Как следует из рис. 9, при экстраполяции $U(\Sigma_m^{1/2}) \rightarrow 0$ получаем для ПКА $\Sigma_{th} \approx 24$ GPa, для ПП $\Sigma_{th} \approx 20$ GPa. Расчеты при ис-

пользовании потенциала Морзе дают следующие оценки Σ_{th} : для ПКА $\Sigma_{th} \approx 29$ GPa, для ПП $\Sigma_{th} \approx 21$ GPa. Значительная разница расчетных значений Σ_{th} между ПКА и ПП обусловлена разницей в поперечных сечениях молекул: у ПКА $S_M \approx 0.17$ nm², а ПП — $S_M \approx 0.29$ nm². Поскольку на определение Σ_{th} влияют те же факторы, что и на оценку энергии диссоциации D , согласие экспериментальных и расчетных значений „теоретической“ прочности молекул ПКА и ПП можно считать удовлетворительным.

Произведем оценку активационных объемов V_A в элементарных актах кинетики разрушения ПКА и ПП. Как следует из рис. 9, середины экспериментальных участков зависимостей $U(\Sigma_m^{1/2})$ и для ПКА, и для ПП лежат вблизи $\Sigma_m/\Sigma_{th} \approx 0.8$. Исходя из выражения (5) $V_A \approx \frac{D}{\Sigma_{th}} \left(\frac{\Sigma_m}{\Sigma_{th}}\right)^{1/2}$ и экстраполяционных значений D и Σ_{th} для ПКА и ПП на рис. 9 получаем для обоих полимеров $V_A \approx 0.03$ nm³. Как видно, активационный объем имеет „элементарный“ размер, соответствующий акту разрыва цепной молекулы.

Разумеется, сделанные оценки характеристик элементарных актов носят приближенный характер, но полученные значения U_0 и V_A представляются достаточно реалистичными.

6. Заключение

Анализ экспериментальных данных по кинетике разрушения ориентированных полимеров, проведенный с учетом максимальных локальных напряжений, действующих на молекулы в нагруженных полимерах, привел к более обоснованной, чем ранее, оценке характеристик элементарных актов в этой кинетике.

Показано, что начальный барьер элементарного акта близок к 4 eV, что отвечает энергии диссоциации ковалентных скелетных связей в карбоцепных молекулах. Тем самым соображения о неких „ослабленных“ скелетных связях, разрыв которых может контролировать кинетику разрушения, следует считать необоснованными.

Активационный объем в элементарных актах имеет величину ~ 0.03 nm³, т.е. атомный масштаб. Тем самым трактовку коэффициента γ в эмпирическом выражении $\tau \approx \tau_0 \exp(U_0 - \gamma\sigma/kT)$ с характерной величиной $0.1-0.2$ nm³ как активационного объема также следует считать необоснованной. Тем более нет оснований приписывать коэффициенту γ объем некоей „крупной многоатомной частицы“, совершающей перескоки через барьер в элементарных актах. Подчеркнем, что трактовка коэффициента γ как активационного объема ведет, по существу, к игнорированию или отрицанию локальных перенапряжений на цепных молекулах в нагруженном полимере, что нельзя считать правильным, особенно после прямой экспериментальной регистрации перенапряженных полимерных молекул.

Оценка характеристик элементарных актов в кинетике разрушения ведет к выяснению прочностных ресурсов

полимеров и путей решения задач повышения прочности реальных ориентированных полимеров вплоть до приближения к теоретической прочности.

Список литературы

- [1] R.N. Howard. *Trans. Faraday Soc.* **38**, 394 (1942).
- [2] A.V. Tobolsky, H. Eyring. *J. Chem. Phys.* **11**, 125 (1943).
- [3] С.Н. Журков, Б.Н. Нарзуллаев. *ЖТФ* **23**, 1677 (1953).
- [4] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. *Кинетическая природа прочности твердых тел.* Наука, М. (1974). 560 с.
- [5] С.Н. Журков, В.Р. Регель, Т.П. Санфирова. *Высокомолекуляр. соединения* **7**, 1339 (1965).
- [6] Б.Я. Быльский, О.Ф. Поздняков, В.Р. Регель, Б.П. Редков. *Механика полимеров* **2**, 835 (1973).
- [7] И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. *Инфракрасная спектроскопия полимеров.* Химия, М. (1976). 472 с.
- [8] Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей.* Наука, М. (1975). 460 с.
- [9] В.И. Веденеев, Л.В. Гуревич, В.Н. Кондратьев, В.А. Медведев, Е.Л. Франкевич. *Энергии разрыва химических связей.* Изд-во АН СССР, М. (1962). 216 с.
- [10] А.В. Амелин, О.Ф. Поздняков, В.Р. Регель, Т.П. Санфирова. *ФТТ* **12**, 2528 (1970).
- [11] В.В. Коршак, С.В. Виноградова. *Успехи химии* **37**, 2024 (1968).
- [12] А.В. Амелин, Ю.А. Елаголева, О.Ф. Поздняков, В.Р. Регель. *Высокомолекуляр. соединения А* **9**, 1296 (1969).
- [13] Е. Эйринг, С.Е. Лин, С.М. Лин. *Основы химической кинетики.* Мир, М. (1983). 528 с.
- [14] Е.М. Баргенов, Ю.С. Зуев. *Прочность и разрушение высокоэластичных материалов.* Химия, М.–Л. (1964). 272 с.
- [15] S.N. Zhurkov, V.I. Vettegren, I.I. Novak, V.E. Korsukov. *Proc. Sec. Int. Conf. Fracture „Fracture 1969“ / Ed. P.E. Pratt. Chapman & Hall, London (1969).* P. 545.
- [16] E. Poncelet. *Colloid Chem.* **6**, 77 (1946).
- [17] W. Kanzmann, H. Eyring. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 3113 (1940).
- [18] А.И. Губанов, А.Д. Чевычелов. *ФТТ* **4**, 928 (1962).
- [19] Э.Е. Томашевский. *ФТТ* **12**, 3220 (1970).
- [20] М.Е. Зайцев, И.В. Разумовская. *Высокомолекуляр. соединения Б* **21**, 461 (1979).
- [21] А.И. Мелькер, А.И. Михайлин. *ФТТ* **26**, 1236 (1984).
- [22] K. Bunn. *Trans. Faraday Soc.* **35**, 482 (1939).
- [23] I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae. *J. Polymer Sci. C* **15**, 75 (1966).
- [24] A.A. Griffith. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **221** A, 163 (1921).
- [25] А.Ф. Иоффе, М.В. Кирпичева, М.А. Левитская. *ЖРФХО. Ч. физ.* **56**, 489 (1924).
- [26] V.A. Zakrevskii, A.V. Shuldiner. *Phil. Mag. B* **71**, 127 (1995).
- [27] A.V. Shuldiner, V.A. Zakrevskii. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 9555 (2002).
- [28] И.И. Афанасьев, О.Л. Волкова, К.В. Наумов, Б.И. Смирнов. *ФТТ* **27**, 2826 (1985).
- [29] F. Appel, H. Bethge, U. Messerschmidt. *Phys. Stat. Sol. (a)* **38**, 103 (1976).
- [30] V.I. Vettegren, I.I. Novak. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **11**, 2135 (1973).
- [31] V.I. Vettegren, I.I. Novak, K.Ju. Friedland. *Int. J. Fracture* **11**, 789 (1975).
- [32] V.I. Vettegren, L.N. Korzhavin, N.V. Prokopchuk, M.M. Koton, S.Ja. Frenkel. *J. Macromol. Sci. Phys.* **16**, 163 (1979).
- [33] R.P. Wool, W.O. Statton. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **12**, 1575 (1974).
- [34] D.T. Grubb, Li Zong-Fu. *Polymer* **33**, 2587 (1992).
- [35] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. *Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов.* Политехника, СПб. (1993). 475 с.
- [36] J. Dechant, R. Danz, W. Kimmer, R. Schmolke. *Ultraspectroscopische Untersuchungen an Polymeren* Akademie Verlag, Berlin (1972). 474 p.
- [37] P.C. Painter, M. Coleman, J.L. Koenig. *The theory of vibrational spectroscopy and its application to the polymeric materials.* John Willey and Sons Inc., N.Y. (1986). 580 p.
- [38] А.Д. Чевычелов. *Механика полимеров* **5**, 664 (1966).