

УДК 541.124:539.434

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Б. МАНЕЛИС, Л. П. СМИРНОВ, Е. В. ПОЛИАНЧИК  
**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 17 XII 1973)

Значительный прогресс в изучении особенностей протекания химических реакций под воздействием механической энергии, достигнутый в последние годы, тесно связан с развитием кинетической теории прочности, согласно которой разрушение тела наступает в результате разрывов под влиянием тепловых флуктуаций механически напряженных химических связей (<sup>1, 2</sup>). Рядом исследователей выполнен расчет величины энергетического барьера для элементарного акта распада межатомной связи в зависимости от величины растягивающей силы (<sup>3-5</sup>), однако достаточно полный анализ кинетических закономерностей деструкции в механическом поле отсутствует (<sup>6, 7</sup>).

Исследования механизма реакций, протекающих в высокомолекулярных соединениях под действием постоянного растягивающего напряжения, показывают, что во многих изученных случаях между чисто термической деструкцией и механодеструкцией существует глубокая аналогия (<sup>8-10</sup>). Это позволяет предположить, что при идентичности химизма обоих процессов их основные кинетические закономерности будут однапаковы.

При условии линейного характера зависимости энергии активации от напряжения (<sup>11</sup>), подтвержденного экспериментально (<sup>2, 10</sup>), можно записать, что скорость химической реакции в рассматриваемом случае описывается уравнением

$$\frac{dn}{dt} = k \exp \left[ \frac{\alpha \sigma}{RT(1-n/n_p)} \right] \varphi(n), \quad (1)$$

где  $\sigma/(1-n/n_p)$  — истинное напряжение,  $\alpha$  — активационный объем реакции,  $k=k_0 \exp(-E/RT)$  — константа скорости термической деструкции,  $n$  — текущая концентрация разорванных связей,  $n_p$  — концентрация разорванных связей в момент разрушения  $t_p$ ,  $\varphi(n)$  — кипетический закон реакции.

Введя степень накопления повреждений  $\Pi=n/n_p$ , безразмерный параметр  $\mu=\alpha\sigma/RT$  и безразмерное время  $\tau=kt n_p^{1-m}$  ( $m$  — порядок реакции), можно переписать (1) в безразмерном виде:

$$d\Pi/d\tau = \exp(\mu/(1-\Pi)) \varphi(\Pi), \quad (2)$$

причем при  $\tau=0$   $\Pi=0$ , а при  $\tau=\tau_p$   $\Pi=1$ .

Отметим, что это выражение становится аналогичным уравнениям, описывающим протекание теплового взрыва в адиабатических условиях (<sup>12</sup>):

$$\begin{aligned} d\theta/d\tau' &= \exp(\theta/(1+\beta\theta)) \varphi(\eta), \\ d\eta/d\tau' &= \gamma \exp(\eta/(\gamma+\beta\eta)) \varphi(\eta), \end{aligned}$$

если  $\mu=1/\gamma=-1/\beta$ ,  $\Pi=\eta=\theta/\mu$  и  $\tau=\mu^{-1}e^{-\mu}\tau'$ . Однако в теории теплового взрыва обычно рассматривается случай малых положительных  $\beta$  и  $\gamma$ , в то время как в нашем случае представляет интерес анализ основных законо-

мерностей процесса при изменении  $\mu$  в широких пределах, начиная от нуля.

Интегрирование уравнения (2) при постоянном  $\mu$  приводит к следующим зависимостям  $\tau$  ( $\mu, \Pi$ ), (табл. 1).

Поскольку безразмерная долговечность  $\tau_p$  определяется только параметром  $\mu$  и кинетическим законом реакции, зависимость  $\tau_p(\mu)$  для данного вида  $\varphi(\Pi)$  имеет универсальный характер. Как видно из рис. 1, кривые  $\lg \tau_p - \mu$ , построенные для разных кинетических законов реакции, имеют много общего: они нелинейны при малых значениях  $\mu$ , а при  $\mu > 2$  с хоро-

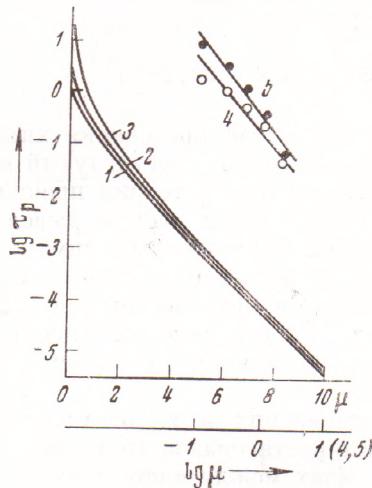


Рис. 1

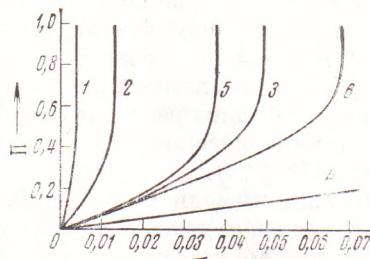


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость долговечности  $\tau_p$  от параметра  $\mu$ . 1 —  $\varphi(\Pi) = 1$ , 2 —  $\varphi(\Pi) = 1 - \Pi$ , 3 —  $\varphi(\Pi) = (1 - \Pi)^2$ , 4 —  $\varphi(\Pi) = 1 - \Pi$ , 5 —  $\varphi(\Pi) = (1 - \Pi)^2$

Рис. 2. Кинетические кривые накопления повреждений.  $\varphi(\Pi) = 1 - \Pi$ : 1 —  $\mu = 4$ , 2 —  $\mu = 3$ , 3 —  $\mu = 2$ , 4 —  $\mu = 1$ , 5 —  $\varphi(\Pi) = 1$ ,  $\mu = 2$ , 6 —  $\varphi(\Pi) = (1 - \Pi)^2$ ,  $\mu = 2$

шой точностью описываются уравнением прямой, что приводит к выражению для временной зависимости прочности, имеющему вид:

$$t_p = t_0 \exp((E - a\alpha\sigma)/RT), \quad (3)$$

значения параметров  $t_0$  и  $a$  которого даны в табл. 1. Уравнение (3) совпадает с экспериментально установленной на многих материалах с различной структурой и характером сил связей зависимостью между долговечностью тела, растягивающим напряжением и температурой (1, 2). Отмеченное выше отклонение зависимости  $\lg \tau_p - \mu$  от прямолинейности в сторону завышения долговечности в области малых  $\mu$  на опыте наблюдается во всех изученных случаях и обычно объясняется наличием рекомбинационных и других процессов (2).

Таблица 1

Зависимость  $\tau$  ( $\mu, \Pi$ )

$m$	$\varphi(\Pi)$	$\tau$	$\tau_p$	$t_0$	$a$
0	1	$\mu [Ei(-\mu) - Ei(-\mu/(1-\Pi))] + e^{-\mu} - (1-\Pi)e^{-\mu/(1-\Pi)}$	$\mu Ei(-\mu) + e^{-\mu}$	$0,4/k_0 n_p$	1,17
1	$1 - \Pi$	$Ei(-\mu/(1-\Pi)) - Ei(-\mu)$	$-Ei(-\mu)$	$0,44/k_0$	1,17
2	$(1 - \Pi)^2$	$\mu^{-1}(e^{-\mu} - e^{-\mu/(1-\Pi)})$	$\mu^{-1}e^{-\mu}$	$0,5n_p/k_0$	1,17
	$(\Pi + \Pi_0)(1 - \Pi)$	$\frac{Ei[-\mu(\Pi + \Pi_0)/(1 - \Pi)(1 + \Pi_0)] - Ei[-\mu\Pi_0/(1 + \Pi_0)]}{(1 + \Pi_0)e^{\mu/(1 + \Pi_0)}}$	$\frac{Ei(-\mu\Pi_0/(1 + \Pi_0))}{(1 + \Pi_0)e^{\mu/(1 + \Pi_0)}}$		

Зависимость  $\tau_p(\mu)$  при  $\mu < 2$  удовлетворительно описывается уравнением  $t_p = A\sigma^{-s} \exp(E/RT)$  (рис. 1), предложенным для временной зависимости прочности спищих эластомеров<sup>(13, 14)</sup>. Авторы указанных работ приходят к заключению, что у эластомеров, в отличие от твердых полимеров, напряжение не влияет на энергию активации, но изменяет величину предэкспоненциального члена. Вполне возможно, что подобный характер временной зависимости прочности спищих эластомеров связан не с какими-то особенностями их поведения при разрушении по сравнению с поведением остальных изученных материалов, а с отмеченной выше нелинейностью зависимости  $\lg \tau_p - \mu$  при  $\mu < 2$ . Действительно, если константа скорости термической деструкции велика, то уже при небольших напряжениях времени разрушения  $t_p$  будут достаточно малыми. Если при этом интервал изменения  $\sigma$  невелик, то экспериментальные данные могут целиком оказаться лежащими в области  $\mu < 2$ . В пользу приведенных соображений говорят полученные в последнее время данные о том, что и для спищих эластомеров энергия активации разрушения зависит от напряжения<sup>(15)</sup>.

В ряде работ<sup>(2, 10)</sup> показано, что энергии активации термической деструкции полимеров, протекающей по радикально-цепному механизму, и механодеструкции совпадают с хорошей точностью. Это свидетельствует о том, что процесс разрушения высокомолекулярных соединений связан не только с элементарной стадией инициирования, приводящей к разрыву полимерной цепи, но и со стадиями роста, передачи и обрыва кинетической цепи. Таким образом, при механодеструкции полимеров предэкспоненциальный множитель  $t_0 \sim k_0^{-1}$  (табл. 1) не является средним периодом тепловых колебаний атомов<sup>(2, 10)</sup>, он определяется соотношением предэкспоненциальных членов элементарных стадий процесса термической деструкции.

Как видно из рис. 2, на котором приведены кинетические кривые накопления повреждений, во всех рассмотренных случаях разрушение с самого начала развивается самоускоренно; причем качественно можно различить две стадии протекания разрушения: сравнительно медленное накопление повреждений вначале, идущее почти с постоянной скоростью, и очень быстрое лавинообразное накопление повреждений в конце процесса. Чем большие величина параметра  $\mu$ , тем меньшая степень накопления повреждения, при которой происходит переход от первой стадии ко второй.

Отделение Института химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
23 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед. т. 4, 1485 (1962). <sup>2</sup> В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, УФН, т. 106, 193 (1972). <sup>3</sup> J. H. de Boer, Trans. Farad. Soc., v. 32, 10 (1936). <sup>4</sup> W. Kauzman, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., v. 62, 3113 (1940). <sup>5</sup> Э. Е. Томашевский, ФТТ, т. 12, 3202 (1970). <sup>6</sup> П. Ю. Бутягин, Усп. хим., т. 40, 1935 (1971). <sup>7</sup> В. П. Тамуж, П. В. Тихомиров, Механика полимеров, № 2, 227 (1973). <sup>8</sup> А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков и др., ФТТ, т. 12, 2528 (1970). <sup>9</sup> В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., т. A14, 955 (1972). <sup>10</sup> С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, ФТТ, т. 15, 2071 (1973). <sup>11</sup> С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М., 1948. <sup>12</sup> Е. Г. Зеликман, ЖФХ, т. 43, 236 (1968). <sup>13</sup> Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, ЖТФ, т. 28, 288 (1958). <sup>14</sup> Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомолекулярных материалов, М.-Л., 1964. <sup>15</sup> Ю. С. Зуев, С. А. Иванова, Н. Л. Новикова, Каучук и резина, № 10 (1969).