

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОГО
РАЗРЫВА НАПРЯЖЕННОЙ ЦЕПОЧКИ**

Зайцев М.Г., Разумовская И.В.

Элементарным актом разрушения аморфно-кристаллического полимера является термоактивированный разрыв напряженной макромолекулы [1, 2]. В работах [3, 4] энергию активации этого процесса рассчитывали как разность энергий атомной цепочки в седловой точке конфигурационного пространства и в нормальном состоянии $\Delta\varphi$ в соответствии с общей теорией [5]. Вместе с тем основное допущение [5] о том, что термоактивационные атомные перестройки не нарушают статистического равновесия системы, не всегда выполняется [6, 7]. В частности, в работах [4, 8] предполагалось, что при разрыве цепочки из-за динамических эффектов система может не пройти через седловину. В работе [8] методом динамического моделирования на ЭВМ вычисляли пороговые энергии разрыва цепочки при локальном возбуждении, которые оказались значительно больше, чем $\Delta\varphi$. Однако использованный в работе [8] способ возбуждения цепочки характерен для разрушения при радиационном воздействии [2], и полученные результаты не могут быть распространены на термоактивационный разрыв.

В настоящей работе на ЭВМ БЭСМ-6 динамическим методом [9] моделировали тепловые колебания напряженной цепочки. Флуктуация энергии, приводящая к разрыву последней, возникала в системе естественным образом без какого-либо возбуждения извне. Рассматривали цепочку, содержащую $N=30$ одинаковых атомов, к концам которой приложена постоянная сила F . Потенциал межатомного взаимодействия

$$\varphi = D [e^{-2b(r-r_0)} - 2e^{-b(r-r_0)}]; \quad b = 5/r_0 \quad (1)$$

D , r_0 и m (масса атомов) приняты за единицы измерения. Радиус обрезания потенциала принят равным $2,8 r_0$.

В начальный момент времени все связи в цепочке растянуты одинаково. Начальные скорости атомов в соответствии с работой [7] задавали с помощью генератора псевдослучайных чисел с нормальным распределением с дисперсией \sqrt{kT} (T — температура), после чего осуществляли переход в систему центра масс, и начальные скорости домножали на одинаковый для всех множитель так, чтобы кинетическая энергия системы в момент $t=0$ точно равнялась NkT . Равновесного уровня $NkT/2$ кинетическая энергия достигала через $1-2\tau_0$ (τ_0 — эйнштейновский период колебаний атома в цепочке), что согласуется с работой [7]. Отсчет времени жизни цепочки начинали после установления равновесия с момента $t=2\tau_0$. Уравнения движения интегрировали на ЭВМ методом центральных разностей с шагом $\delta t=1/200\tau_0$, при котором полная энергия системы сохраняется с точностью 0,1 %. Считали, что разрыв цепочки произошел, если длина рвущейся связи превышала радиус обрезания потенциала.

По серии из n испытаний, отличающихся начальными условиями, при

данных T и F , определяли среднее время жизни цепочки $\bar{t} = 1/n \sum_{i=1}^n t_i$.

Так как t_i распределено по закону $f(t)=1/\tau e^{-t/\tau}$ (τ — среднее время жизни, которое определяется из серии $n \rightarrow \infty$ испытаний), плотность распределения $\psi(\bar{t})$ имеет вид

$$\psi(\bar{t}) = \frac{1}{\tau} \frac{n}{(n-1)!} \left(\frac{n\bar{t}}{\tau} \right)^{n-1} e^{-n\bar{t}/\tau} \quad (2)$$

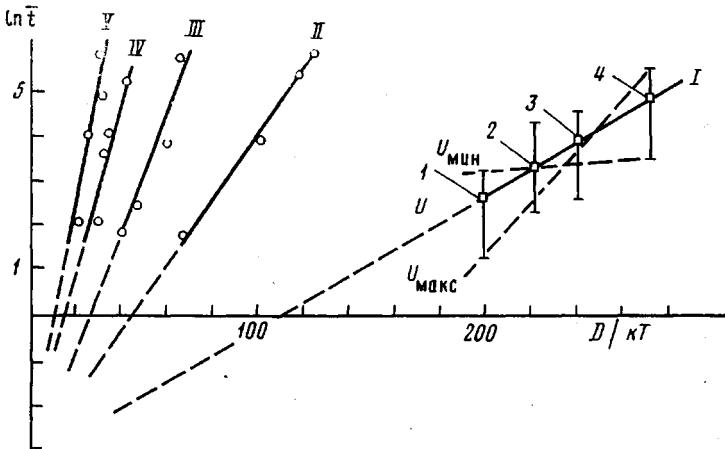
В работе выбрано $n=8$. При этом из уравнения (2) следует, что $0,5 < \bar{t}/\tau < 2$ с вероятностью $\sim 94\%$.

На рисунке представлены зависимости $\ln \bar{t} - 1/T$ при разных F . Они не обнаруживают заметных отклонений от прямолинейности и могут быть аппроксимированы формулой

$$\bar{t} = t_{\text{ef}} \exp \left[\frac{U(F)}{kT} \right] \quad (3)$$

В таблице для разных F сопоставлены наивероятнейшее значение энергии активации U_m и высота потенциального барьера $\Delta\varphi$. Видно, что U_m близки к $\Delta\varphi$, хотя во всех случаях выше последних.

Ввиду малости статистики необходимо наряду с определением U_m оценить, с какой вероятностью $P(U > \Delta\varphi)$ из данных численного эксперимента



Зависимость среднего времени жизни цепочки от обратной температуры

Значения F : I — 0,9109, II — 0,8170, III — 0,7223, IV — 0,6272, V — 0,5318 (\bar{t} — в единицах t_0 , F — в единицах теоретической прочности цепочки). Вертикальные отрезки на прямой I соответствуют интервалу $[\ln 0,3\bar{t}, \ln 2\bar{t}]$; 1 — Δp_i ; 2 — Δp_j ; 3 — Δp_k ; 4 — Δp_e

следует, что энергия активации разрыва цепочки $U > \Delta\varphi$. Так как плотность распределения U не выражается аналитически, $P(U > \Delta\varphi)$ оценивали численно (рисунок, прямая I). Считалось, что $U_{\min} < U < U_{\max}$ с вероятностью 100%, т. е. вероятностью выхода $\ln t$ за пределы интервала $\ln t_{\min}$, $\ln t_{\max}$ пренебрегали. Этот интервал разбивали на m равных участков, для каждого из которых по формуле (2) вычисляли вероятность Δp_i того, что он накрывает $\ln t$. Прямой $\ln t - 1/T$ с коэффициентом наклона U приписывали вероятность $p(U) = \Delta p_i \Delta p_j \Delta p_k \Delta p_e$ (рисунок).

Тогда

$$P(U > \Delta\varphi) = \frac{\sum_{\Delta\varphi < U < U_{\max}} p(U)}{\sum_{U_{\min} < U < U_{\max}} p(U)} \quad (4)$$

Расчет $P(U > \Delta\varphi)$ проводили для интервала $\ln 0,3\bar{t}$, $\ln 2\bar{t}$ и $m=100$, а также для интервала $\ln 0,2\bar{t}$, $\ln 3\bar{t}$ и $m=250$. Различие $P(U > \Delta\varphi)$ в этих двух случаях не превышает 1%. Рассчитанные вероятности $P(U > \Delta\varphi)$ (таблица) весьма велики (отметим, что $P(U > U_m)$ во всех случаях близки к 50%). Это позволяет утверждать, что отличие U_m от $\Delta\varphi$ не случайно. При обсуждении причин неравенства $U_m > \Delta\varphi$ следует учесть, что в работе [5]

Энергии активации U_m и потенциальный барьер $\Delta\Phi$ разрыва цепочки *

F	U_m	$\Delta\Phi$	$P(U > \Delta\Phi)$, %
0,9109	0,028	0,020	94
0,8470	0,074	0,058	97
0,7223	0,158	0,111	99
0,6272	0,213	0,177	87
0,5318	0,335	0,258	98

* U_m и $\Delta\Phi$ в единицах D .

рассматривали систему при $T=\text{const}$, в то время как в настоящей работе изучали систему при постоянной энергии. Влияние этого различия на полученные результаты требует отдельного рассмотрения.

Значения t_{ef} в уравнении (3) в пределах ошибок численного эксперимента не отличаются от предэкспоненциального множителя в работе [5].

Авторы выражают глубокую благодарность А. Н. Орлову за полезные замечания.

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
23 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.
2. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
3. А. И. Губанов, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 4, 928, 1962.
4. Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 12, 3202, 1970.
5. G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids, 3, 121, 1957.
6. В. Л. Инденбом, А. Н. Орлов, В кн. Термически активированные процессы в кристаллах, «Наука», 1973, стр. 3.
7. D. H. Tsai, R. Bullough, R. C. Perrin, J. Phys. C3, 2022, 1970.
8. И. В. Разумовская, М. Г. Зайцев, Физика твердого тела, 20, 248, 1978.
9. J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G. H. Vineyard, Phys. Rev., 120, 1229, 1960.

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИИМИДОВ

Сазанов Ю. Н., Флоринский Ф. С., Федорова Г. Н.,
Котон М. М.

Повышение требований к термостабильности полииimidов (ПИ) с одновременным сохранением высоких показателей упругости и прочности привело к синтезу ПИ на основе «безшарнирных» диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот [1–3]. Полученные на основе этих ПИ пленки и волокна обладают комплексом ценных физико-механических свойств, в особенности по температурным зависимостям прочности, а на примере некоторых образцов показана зависимость этих свойств от химического строения полимера [4–8]. Представляет несомненный интерес рассмотрение термической и термоокислительной стабильности гомологических рядов жестких ПИ в зависимости от химического строения диаминной и диагидридной компоненты. С этой целью исследована термическая и термоокис-