

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXV

1983

№ 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539(199+3)

МЕХАНО- И ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ ЦЕПОЧКИ АТОМОВ

Мелькер А. И., Михайлин А. И.

Один из центральных моментов кинетической теории разрушения полимеров — механизм разрыва межатомной связи [1, 2]. Для исследования этого механизма широко применяют упрощенную модель полимера — ангармоническую цепочку атомов [3—7]. При этом изучают главным образом механодеструкцию, т. е. разрыв межатомной связи в поле механических сил. Механизм же разрыва связи при термодеструкции до сих пор не исследован. В то же время анализ структуры разрывных флуктуаций энергии, развитый в работах [5, 6], позволяет с единых позиций рассмотреть механо- и термодеструкцию.

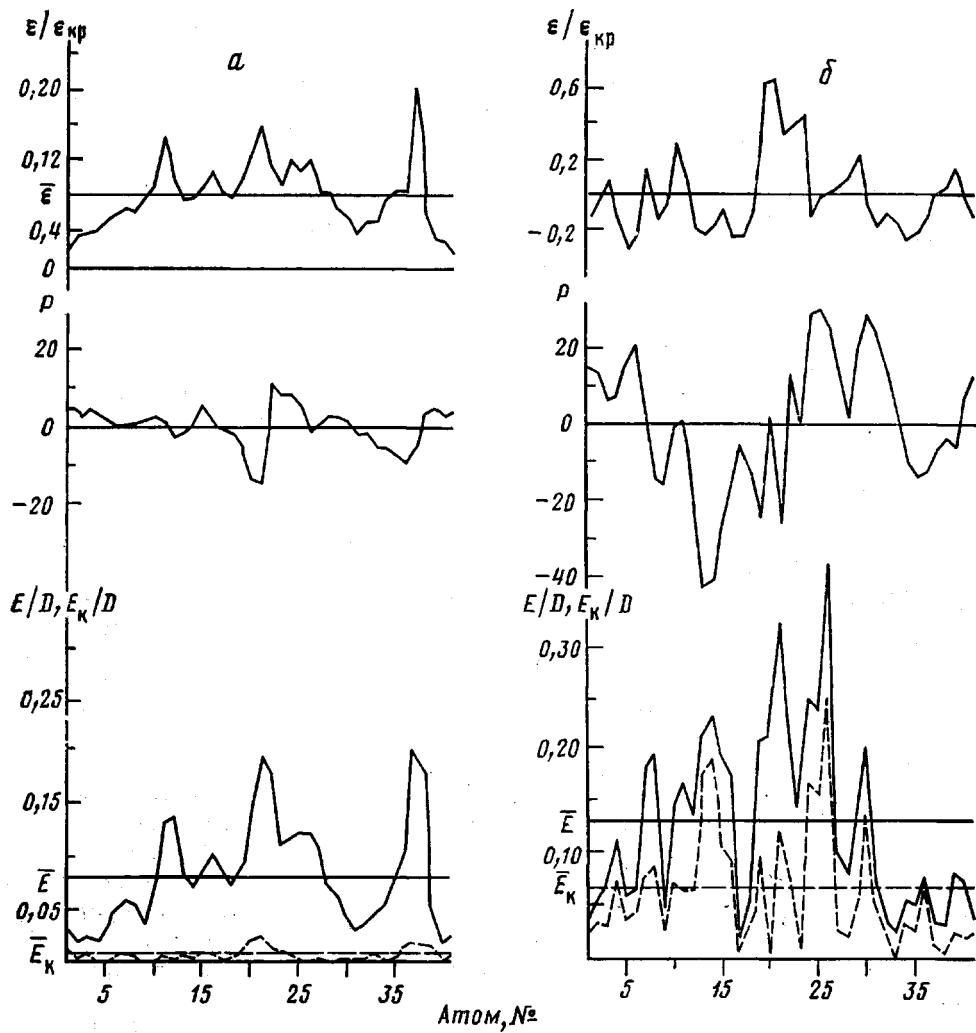
Машинные эксперименты показали [5], что разрыв межатомной связи в ангармонической цепочке атомов при механодеструкции вызывает разрывная флуктуация энергии, во время образования которой в протяженной области, охватывающей место будущего разрыва, локализуется энергия и атомы движутся коррелированно. В настоящей работе методом молекулярной динамики исследованы особенности разрыва межатомной связи при механо- и термодеструкции. Методика машинных экспериментов полностью аналогична применявшейся ранее [5].

На рисунке показаны распределения деформаций межатомных связей, а также импульсов, кинетических и полных энергий атомов в ангармонической цепочке из 40 атомов с потенциалом межатомного взаимодействия Морзе. Все распределения усреднены по периоду атомных колебаний перед разрывом межатомной связи. Разрывы цепочки исследовали при двух различных внешних условиях: $kT/D=0,018$, $f/F_m=0,7$ и $kT/D=0,117$, $f/F_m=0,02$. Здесь k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; D — энергия диссоциации; f и F_m — соответственно внешняя сила и предел прочности межатомной связи. Первые внешние условия отвечают механодеструкции, вторые — термодеструкции. В первом случае (рисунок, а) вклад кинетической энергии во флуктуацию энергии не превышает 8%, во втором (рисунок, б) он достигает 41%.

Разрывную флуктуацию можно охарактеризовать следующими параметрами [5]: ΔE и N_E , $\Delta \varepsilon$ и N_ε , P и N_P , где ΔE , $\Delta \varepsilon$ и P — величины флуктуации энергии, флуктуации деформации и суммарного коррелированного импульса. Параметры N_E , N_ε , N_P — соответственно размеры этих флуктуаций и области коррелированного движения. Например, на рисунке, а $\Delta E =$

$$= \sum_{i=19}^{27} (E_i - \bar{E}), \quad \Delta \varepsilon = \sum_{i=19}^{27} (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon}), \quad P = \sum_{i=16}^{25} |P_i|. \quad \text{Здесь } E_i, P_i \text{ — энергия и}$$

импульс i -го атома; ε_i — деформация межатомной связи между атомами i и $i+1$; \bar{E} и $\bar{\varepsilon}$ — средние значения энергии атома и деформации межатомной связи в цепочке.



Деформации межатомных связей ε , импульсы P , кинетические E_K (штриховые линии) и полные E (сплошные линии) энергии атомов перед разрывом, при механо-
(а) и термодеструкции (б). Импульсы в произвольных единицах. Распределения смешены так, что разрыв приходится на центр рисунка

Параметры разрывных флуктуаций, усредненные по 16 реализациям разрывов, для выбранных выше условий механо- и термодеструкции соответственно равны: $\Delta E/D = 0,49$ и $0,85$, $N_E = 7,2$ и $6,3$; $\Delta \varepsilon/\varepsilon_{kr} = 1,6$ и $2,6$, $N_\varepsilon = 7,4$ и $6,4$; $P = 84,2$ и $259,0$, $N_P = 13,3$ и $10,7$, где ε_{kr} — деформация, отвечающая пределу прочности F_m межатомной связи.

Таким образом, в том и в другом случае структура разрывной флуктуации качественно одинакова. Количественное отличие заключается в том, что при переходе от механо- к термодеструкции на порядок возрастает коррелированный импульс P . Одновременно увеличивается флуктуация энергии. Это связано с тем, что в поле внешних сил энергия активации разрыва межатомной связи меньше. Увеличение флуктуации деформации связано с изменением уровня отсчета. Флуктуация деформации отсчитывается от уровня $\bar{\varepsilon}$, разного в этих двух случаях. При термодеструкции $\bar{\varepsilon} \approx 0$, а при механодеструкции $0,42\varepsilon_{kr}$. Если отсчитывать флуктуацию деформации в последнем случае от нулевого уровня, то она составит $4,37\varepsilon_{kr}$, т. е. возрастает по сравнению с величиной флуктуации деформации при термодеструкции.

Согласно работе [5], можно выделить два механизма разрыва ангармонической цепочки атомов: релаксационный (за счет уменьшения N_e при $\Delta\epsilon = \text{const}$, т. е. за счет дальнейшей локализации деформации (в конечном итоге на одной связи) и соответственно релаксации окружающих связей) и корреляционный (за счет коррелированного движения групп атомов, окружающих разрываемую связь и служащих захватами, растягивающими эту связь).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что механо- и термодеструкция имеют одну и ту же природу и отличаются только степенью участия рассмотренных механизмов. При этом чем меньше внешняя сила, тем больше вклад корреляционного механизма.

Размер области коррелированного движения N_p в среднем превышает размер флуктуации энергии N_e в 1,5–2 раза. Поэтому в разрыве связи могут участвовать и атомы, находящиеся за пределами области локализации энергии. Вклад кинетической энергии этих атомов в энергию разрывной флуктуации растет с повышением температуры и при термодеструкции достигает 30% от энергии диссоциации межатомной связи.

Смена механизма изменяет и длительность разрыва. Так, при переходе от механо- к термодеструкции время разрыва связи уменьшается от 4,0 до 1,5 τ_0 , где τ_0 — период атомных колебаний в недеформированной цепочке. Разрыв межатомной связи длится всего лишь несколько периодов атомных колебаний. Поэтому в него успевает включиться лишь малая доля атомов $\sim N_p$. В результате внешняя сила не принимает непосредственного участия в процессе разрыва, который в основном идет за счет внутренних ресурсов разрывной флуктуации. Однако влияя на параметры разрывной флуктуации, внешняя сила определяет вероятность ее появления и, в конечном итоге, долговечность цепочки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
2. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981. 440 с.
3. Разумовская И. В., Зайцев М. Г. Физика твердого тела, 1978, т. 20, № 1, с. 248.
4. Кусов А. А. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 10, с. 3095.
5. Мелькер А. И., Михайлин А. И. Физика твердого тела, 1981, т. 23, № 6, с. 1746.
6. Мелькер А. И., Михайлин А. И., Атрошенко Ю. И. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 12, с. 887.
7. Бартенев Г. М., Савин Е. С., Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1420.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
12.IV.1982

УДК 541(64+515+24)

ВЛИЯНИЕ ПРОТОКА РЕАГЕНТОВ НА МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Жирков П. В.

Расчетам ММР посвящены многочисленные статьи. Этот вопрос рассматривается в ряде монографий [1–3]. Намного менее изучено влияние макрокинетических факторов на ММР. Как правило [4], даже при исследовании полимеризации в конкретном реакторе роль температуры и протока реагентов не анализируется. Ранее исследовали влияние температур-