

УДК 541.64:539.3

**ПРОЯВЛЕНИЕ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ В КИНЕТИКЕ
РАЗРУШЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Слуцкер А. И., Айдаров Х.

Исследована кинетика разрушения ориентированных волокон поликапролактама при 4,2—423 К и жесткоцепного полимера Кевлар-49 при 4,2—643 К. В высокотемпературной области имеет место термофлуктуационный механизм разрушения. В области 4,2—200 К условия разрушения соответствуют проявлению квантовой статистики в молекулярной динамике полимеров. Оценены «характеристические температуры разрушения» $\theta_p \approx 650$ К (для поликапролактама) и 950 К (для полимера Кевлар-49), которые лежат в области характеристических температур скелетных колебаний полимерных молекул. С учетом квантовой статистики определены энергии активации разрушения полимеров, оказавшиеся близкими энергиям деструкции. Сделан вывод о том, что низкотемпературная кинетика разрыва напряженных скелетных связей в данных полимерах обусловлена многочастичным туннелированием (или флуктуациями с участием нулевых колебаний).

Изучение кинетики механического разрушения ориентированных полимеров в области средних и повышенных температур (т. е. при температурах, близких и превышающих соответствующие характеристические температуры колебаний полимерных молекул) привело к заключению о том, что элементарными актами процесса разрушения являются разрывы напряженных макромолекул флуктуациями тепловой энергии [1, 2]. Последовательность таких актов, локализующаяся в отдельных участках нагруженного полимерного образца, приводит его к разрыву.

Возникает вопрос о характере разрушения ориентированных полимеров при низких температурах. При температурах значительно ниже характеристических, когда тепловые колебания молекул ослаблены, доминирующую роль приобретают квантовые нулевые колебания. Сохранение атомно-молекулярной динамики вплоть до $T=0$ позволяет ставить вопрос и о сохранении кинетики флуктуационного разрушения полимеров (как и для других твердых тел) при низких температурах. Относительно некоторых твердотельных химических реакций результаты обнаружения и анализа квантовофондуктуационных эффектов описаны в работе [3]. Для напряженной цепочки атомов (модель полимерной молекулы) было показано [4], что учет суперпозиции колебаний различных порядков (при этом нормальные колебания рассматривались как квантовые осцилляторы) дает приближенное выражение для среднего времени ожидания разрыва напряженной межатомной связи в цепочке, справедливое при низких и при высоких температурах

$$\tau_{cb} \approx \tau_a \exp \left[-\frac{U(\sigma)}{kTF\left(\frac{T}{\theta}\right)} \right], \quad (1)$$

где τ_a — период собственных колебаний атомов; $U(\sigma)$ — зависящий от растягивающего напряжения σ барьер разрыва связи; k — постоянная Больцмана; $F(T/\theta)$ — функция, учитывающая квантовую статистику колебательного состояния цепочки.

$$F\left(\frac{T}{\theta}\right) = \frac{1}{2} \frac{\theta}{T} N^{-2} \sum_{n=1}^N \operatorname{cthl}\left(\frac{n}{2N} \frac{\theta}{T}\right), \quad (2)$$

N — число атомов в цепочке, θ — характеристическая температура
 $(\theta = \frac{h}{k\tau_a}, \quad h — \text{постоянная Планка}).$

Начиная с $N \approx 20$, функция (2) далее мало меняется до $N \rightarrow \infty$.
 Из вида функции (2) следует

$$F\left(\frac{T}{\theta}\right) \rightarrow 1 \quad \text{при} \quad T \geq 0$$

$$F\left(\frac{T}{\theta}\right) \rightarrow \frac{1}{4} \frac{\theta}{T} \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0$$

Таким образом, при достаточно высоких температурах ($T \geq 0$) выражение (1) переходит в обычное термофлуктуационное

$$\tau_{cb} \approx \tau_a \exp\left[-\frac{U(\sigma)}{kT}\right] \quad (3)$$

При самых низких температурах ($T \rightarrow 0$)

$$\tau_{cb} \approx \tau_a \exp\left[-\frac{U(\sigma)}{k\theta/4}\right] \quad (4)$$

При $T \rightarrow 0$ сохраняется конечное время ожидания разрыва связи. В этом случае разрыв напряженных связей происходит за счет флюктуаций на нулевых колебаниях (или, как еще называют, за счет многочастичных туннельных переходов [3, 4]).

Кинетика разрушения макроскопического полимерного тела определяется последовательностью флюктуационных разрывов цепных макромолекул. Показано [2], что долговечность нагруженного тела τ приближенно простым образом связана со средней долговечностью напряженной межатомной связи τ_{cb}

$$\tau = c\tau_{cb},$$

где c — коэффициент, с логарифмической точностью близкий единице.

Тогда для долговечности полимерного образца на основе выражения (1) получаем

$$\tau \approx \tau_0 \exp\left[-\frac{U(\sigma)}{kT \cdot F\left(\frac{T}{\theta}\right)}\right], \quad (5)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-13}$ с.

Возможность применения выражения (5) (опирающегося на вывод, сделанный для изолированной цепочки) к полимерному образцу в целом обусловлена тем, что скелетные колебания макромолекул в составе полимерного тела обладают известной автономностью ввиду слабости межмолекулярного взаимодействия по сравнению с силами скелетных связей.

Зависимость $U(\sigma)$ приближенно может быть принята линейной: $U(\sigma) = U_0 - \gamma\sigma$ [2], где U_0 — исходный потенциальный барьер разрыва; γ — коэффициент, включающий в себя активационный объем и показатель локальных напряжений.

Выражение (5) предсказывает определенное (соответствующее характеру функции $F(T/\theta)$) низкотемпературное отклонение от термофлуктуационной зависимости (3), что доступно экспериментальному выяснению.

Ориентированные полимеры — объекты, удобные для такого выяснения. Это определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, характеристические дебаевские температуры скелетных колебаний в молекулах достаточно высоки (400–500 К для изгибных колебаний и 1000–1500 К для продольных колебаний [5, 6]). Поэтому квантовые особенности могут проявляться и при не очень низких температурах. Во-вторых, структура ориентированных полимеров достаточно стабильна при нагружении их в широкой области температуры (нестабильность структуры объектов

значительно осложняет выявление собственно температурных отклонений в кинетике разрушения).

В настоящей работе изучали кинетико-разрывные характеристики двух ориентированных полимеров в области температур от 4,2 (жидкий гелий) до 423 для поликарбоната (ПКА) и до 643 К для жесткоцепного полимера Кевлар-49 (К-49).*

Ориентированные волокна ПКА имели диаметр 240 мкм, К-49 – 13 мкм. При средних и повышенных температурах предразрывное удлинение достигало для ПКА 25%, для К-49 3%, поэтому для поддержания структуры полимеров, одинаковой во всем диапазоне температур, образцы перед низкотемпературными опытами предварительно растягивали до удлинений, приближающихся к разрывным, а затем охлаждали и нагружали уже до разрыва. Предварительное растяжение вызывало не только дополнительную ориентацию, но и «механическое стеклование» аморфных областей ПКА, так что при высоких и при низких температурах степень застеклованности аморфных областей можно считать близкой.

Изучение кинетики разрушения путем прямого измерения температурно-силовых зависимостей долговечности полимеров при низких температурах затруднительно ввиду значительного разброса долговечности. Поэтому кинетические исследования вели в ином режиме, а именно путем измерения разрывного напряжения σ_p при линейном повышении растягивающего напряжения со скоростью $\dot{\sigma}$. В этом случае, как показано в работе [2], кинетика разрушения проявляется в зависимости σ_p от T и $\dot{\sigma}$. На основе выражения (5), используя принцип накопления поврежденности нагруженного тела со временем, получаем

$$\sigma_p(T, \dot{\sigma}) = \frac{U_0}{\gamma} + \frac{k}{\gamma} \ln \left[\frac{\gamma}{kTF(T/\theta)} \cdot \tau_0 \dot{\sigma} \right] TF \left(\frac{T}{\theta} \right) \quad (6)$$

Выражение (6) описывает линейное снижение (поскольку $\frac{\gamma}{kT} \tau_0 \dot{\sigma} \ll 1$) с ростом T

в области $T \geq 0$ и уменьшение наклона зависимости $\sigma_p(T)$ к низким температурам. Важно подчеркнуть, что выражение (6) оставляет во всем диапазоне температур линейную зависимость $\sigma_p(\ln \dot{\sigma})$ при постоянных значениях T .

На рис. 1 представлены температурные зависимости разрывного напряжения полимерных волокон при одной скорости нагружения. Каждая точка получена усреднением по измерению 20–30 образцов. Распределение образцов по разрывному напряжению при каждой температуре близко к гауссовому. Доверительный интервал для среднего значения разрывного напряжения при каждой температуре вычислен с использованием коэффициента Стьюдента для надежности 0,90. Видно, что зависимость $\sigma_p(T)$ в целом нелинейна, причем нелинейность имеет характер, отвечающий выражению (6). Можно наметить наклонный линейный участок в области ~200–400 К для ПКА и ~400–600 К для К-49 (высокотемпературные области). Применяя здесь выражение (6) (с учетом $F(T/\theta) \rightarrow 1$) и приняв $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с (это будет подтверждено ниже), находим

$$\begin{aligned} \text{для ПКА } U_0 &\approx 180 \text{ кДж/моль, } \gamma \approx 90 \text{ кДж/моль} \cdot \text{ГПа} \approx 0,15 \text{ нм}^3, \\ \text{для К-49 } U_0 &\approx 260 \text{ кДж/моль, } \gamma \approx 70 \text{ кДж/моль} \cdot \text{ГПа} \approx 0,12 \text{ нм}^3. \end{aligned}$$

Отметим, что значения U_0 (исходные энергии активации разрушения) близки известным значениям деструкции данных полимеров [2, 7]. Это обстоятельство и определяет элементарные акты разрушения ориентированных полимеров как разрывы скелетных связей [2]. Значения γ отвечают коэффициентам перенапряжений ~10, что также обычно для прочных ориентированных полимеров [2].

Таким образом, в высокотемпературной области наблюдается обычная термофлуктуационная кинетика разрушения. Включим теперь в рассмотрение и область низких температур. Проведем количественные функциональные сопоставления экспериментальных зависимостей $\sigma_p(T)$ и выражения (6), что позволит оценить степень их близости и найти значения θ_p («характеристических температур разрушения» полимеров, вычисляемых из данных по кинетике разрушения и имеющих смысл характеристических температур тех колебаний полимерных молекул, на основе ко-

* Отечественным аналогом К-49 служит терлон.

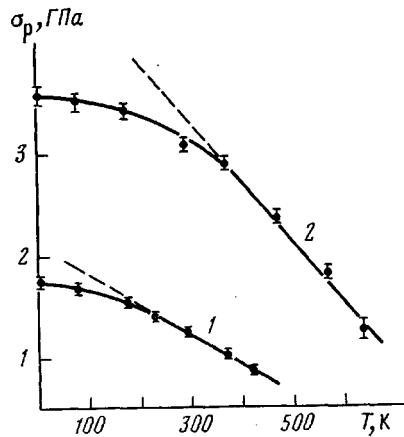


Рис. 1. Температурная зависимость разрывного напряжения σ_p волокон ПКА (1) и К-49 (2) при скорости нагружения 10^{-2} ГПа/с

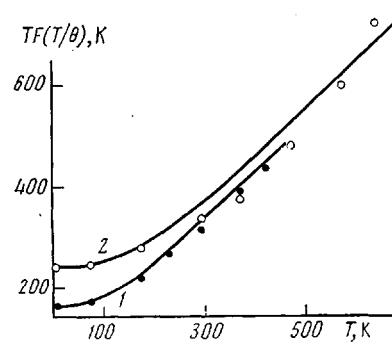


Рис. 2. Температурные зависимости σ_p (по рис. 1), пересчитанные по формуле (7) для ПКА (1) и К-49 (2). Сплошные линии построены по формуле (2) при $\theta=650$ К для ПКА и $\theta=950$ К для К-49

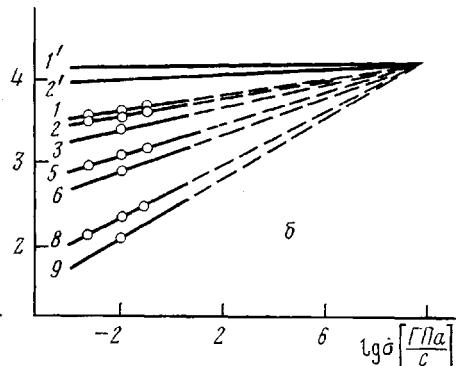
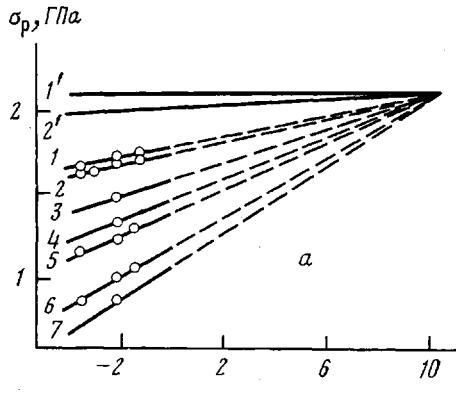


Рис. 3. Зависимость разрывного напряжения от скорости нагружения для ПКА (а) и К-49 (б) при $T=4.2$ (1), 77 (2), 173 (3), 233 (4), 293 (5), 373 (6), 423 (7), 473 (8) и 573 К (9); $1'$ и $2'$ – расчет без учета квантовой статистики для 4.2 (1') и 77 К (2')

торых возникают разрывные флюктуации). Для этого получим из выражения (6)

$$TF\left(\frac{T}{\theta}\right) = \frac{\sigma_p(T) - U_0/\gamma}{k/\gamma \ln \left[\frac{\gamma}{kTF(T/\theta)} \cdot \tau_0 \dot{\sigma} \right]} \approx \left[1 - \frac{\sigma_p(T)}{U_0/\gamma} \right] T_{\sigma=0} \quad (7)$$

Последний переход допустим, поскольку логарифмическая зависимость знаменателя от $TF(T/\theta)$ существенно слабее самой функции $TF(T/\theta)$.

На рис. 2 представлено перестроение данных рис. 1 с найденными значениями U_0 и γ в функцию $TF(T/\theta)$. При $T=0$ в соответствии с выражением (2) приходим к значению $\theta/4$. Получаем для ПКА $\theta_p \approx 650$ К, для К-49 $\theta_p \approx 950$ К, т. е. значения θ_p оказались в области характеристических температур скелетных колебаний полимерных молекул (500–1500 К).

На рис. 2 приведены построенные по выражению (2) при $\theta=650$ К и $\theta=950$ К функции $TF\left(\frac{T}{\theta}\right)$. Можно видеть удовлетворительное со-

гласие экспериментальных и теоретических температурных зависимостей.

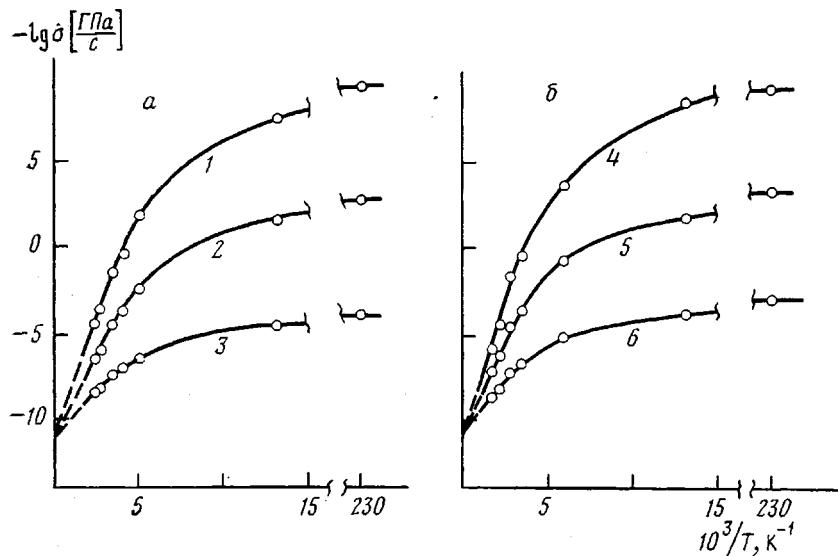


Рис. 4. Связь скорости нагружения с температурой для разных значений разрывного напряжения (рассчитано из данных рис. 3) для ПКА (а) и К-49 (б) при $\sigma_p = 1,5$ (1), 1,7 (2), 1,9 (3), 3,2 (4), 3,5 (5) и 3,8 ГПа (6)

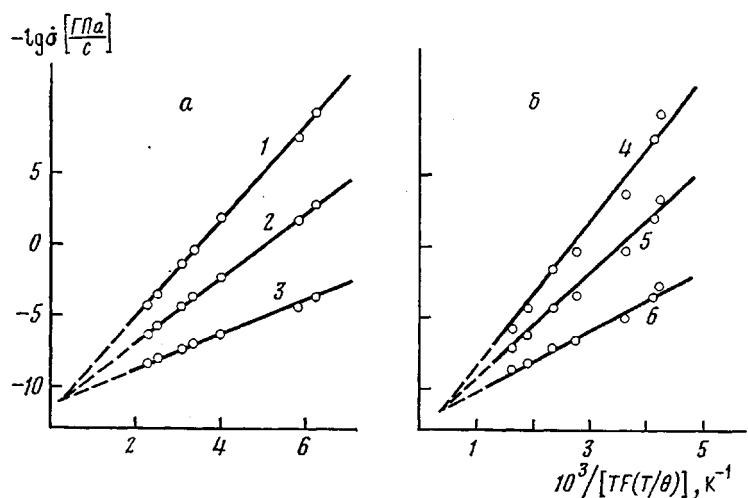


Рис. 5. Связь скорости нагружения с температурной квантовостатистической функцией для ПКА (а) и К-49 (б) при $\sigma_p = 1,5$ (1), 1,7 (2), 1,9 (3), 3,2 (4), 3,5 (5) и 3,8 ГПа (6)

Если справедливы намечающиеся заключения о проявлении квантово-флуктуационных особенностей разрушения исследуемых полимеров, то должны наблюдаться зависимости $\sigma_p(\ln \dot{\sigma})$ вплоть до самых низких температур. Соответствующие измерения проводили при вариации скорости нагружения $\dot{\sigma}$ в диапазоне около трех десятичных порядков. На рис. 3 показаны зависимости $\sigma_p(\lg \dot{\sigma})$ полимерных волокон для ряда температур. Можно видеть, что в области низких температур (азотных и гелиевых) сохраняются заметные наклоны $\sigma_p(\lg \dot{\sigma})$. В целом же зависимости $\sigma_p(\lg \dot{\sigma})$ образуют веерообразные семейства с полюсом около $\lg \dot{\sigma}_n \approx 10-11$ (значения $\dot{\sigma}$ выражены в ГПа/с). По данному значению $\dot{\sigma}_n$ и выражению (6) находим $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с (поскольку выражение (6) описывает веерообразное семейство с полюсом при $\frac{\gamma}{kTF(T/\theta)}\tau_0\dot{\sigma}_n \approx 1$); таким образом, использованное выше значение $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с подтверждено данными рис. 3.

Если бы и для низких температур выполнялось выражение, отвечающее отсутствию квантовых эффектов (т. е. выражение (6) при $F(T/\theta) \rightarrow 1$), то зависимости σ_p ($\lg \sigma$) должны были бы пройти заметно выше и с гораздо меньшим наклоном (рис. 3, кривые 1' и 2'). Следовательно, экспериментальные данные соответствуют именно общему выражению (6),

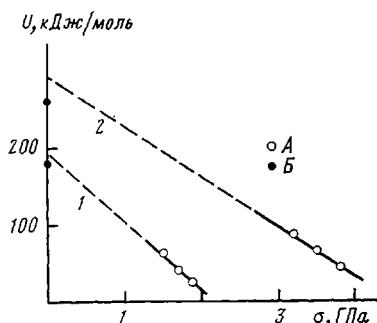


Рис. 6. Силовая зависимость энергии активации разрушения ПКА (1) и К-49 (2), найденная из рис. 1 линейной экстраполяцией к $\sigma_p=0$ (Б) и из рис. 5 (А)

люсом вблизи оси ординат и при значении $\lg \sigma \approx 10-11$, как того требует выражение (6) при $F(T/\theta) \rightarrow 1$. При переходе к низким температурам графики $\lg \sigma(1/T)$ резко искривляются, их наклоны уменьшаются.

Если же (рис. 5), пользуясь найденными выше значениями θ_p , перестроить данные рис. 4, в координатах $\lg \sigma \left(\frac{1}{TF(T/\theta)} \right)$ (что соответствует общему выражению (6)), то получаются линейные графики, образующие продолжение высокотемпературных «вееров» на рис. 4. Из наклонов графиков $\lg \sigma \left(\frac{1}{TF(T/\theta)} \right)$ на основе выражения (6) находим значения энергии активации $U(\sigma_p)$ (рис. 6). Видно, что зависимости $U(\sigma_p)$, действительно, имеют близкий к линейному характер, а при экстраполяции к $\sigma_p=0$ дают значения исходной энергии активации, согласующиеся с найденными выше по зависимостям $\sigma_p(T)$ в области только высоких температур. Теперь же исходные энергии активации разрушения найдены из экспериментальных данных для всей температурной области от $T \approx 0$ до 400–600 К. Такое приблизительное постоянство значений барьера разрушения (известно, что температурная зависимость барьеров у химических связей достаточно слаба [8]) при высоких и при низких температурах хорошо соответствует общей картине напряженных полимерных молекул, разрываемых при высоких температурах термическими, а при низких температурах квантовыми флуктуациями. В области средних температур имеет место совместное участие тепловых и нулевых колебаний в образовании разрывных флуктуаций, что и учитывается общим выражением (6).

Таким образом, полученные данные по кинетике разрушения ориентированных полимеров демонстрируют особенности, отвечающие проявлению квантовой статистики в молекулярной динамике полимеров. Ввиду достаточно высоких характеристических температур скелетных колебаний молекул эти особенности становятся заметными и при неглубоких охлаждениях (даже вблизи комнатных температур). Как уже отмечалось, «характеристические температуры разрушения» θ_p оказались в разумной области – области характеристических температур скелетных колебаний θ . По сопоставлению θ_p и θ можно было бы судить о том, какой вид колебаний (продольные или изгибные) вносит доминирующий вклад в формирование разрывных флуктуаций, что было бы существенной дета-

учитывающему квантовую статистику. Особенно очевидным это становится при перестроении данных рис. 3 в координаты $\lg \sigma(1/T)$ при ряде значений σ_p . Результаты перестройки представлены на рис. 4. Эти графики, разумеется, являются не зависимостями скорости нагружения (которые задаются) от температуры (которая тоже задается), а устанавливают те значения скоростей нагружения, которые обеспечивают разрыв образцов при той или иной температуре для ряда постоянных значений разрывного напряжения. Поэтому используется термин – «связь $\lg \sigma$ и $1/T$ ». Из рис. 4 видно, что графики $\lg \sigma(1/T)$ только в области высоких температур имеют приблизительно линейный характер и также образуют «веер» с по-

люсом вблизи оси ординат и при значении $\lg \sigma \approx 10-11$, как того требует выражение (6) при $F(T/\theta) \rightarrow 1$. При переходе к низким температурам гра-

фики $\lg \sigma(1/T)$ резко искривляются, их наклоны уменьшаются.

Если же (рис. 5), пользуясь найденными выше значениями θ_p , пере-

строить данные рис. 4, в координатах $\lg \sigma \left(\frac{1}{TF(T/\theta)} \right)$ (что соответствует

общему выражению (6)), то получаются линейные графики, образующие продолжение высокотемпературных «вееров» на рис. 4. Из наклонов гра-

фиких $\lg \sigma \left(\frac{1}{TF(T/\theta)} \right)$ на основе выражения (6) находим значения эн-

ергии активации $U(\sigma_p)$ (рис. 6). Видно, что зависимости $U(\sigma_p)$, действительно, имеют близкий к линейному характер, а при экстраполяции к $\sigma_p=0$ дают значения исходной энергии активации, согласующиеся с найденными выше по зависимостям $\sigma_p(T)$ в области только высоких температур. Теперь же исходные энергии активации разрушения найдены из экспериментальных данных для всей температурной области от $T \approx 0$ до 400–600 К. Такое приблизительное постоянство значений барьеров разрушения (известно, что температурная зависимость барьеров у химических связей достаточно слаба [8]) при высоких и при низких температурах хорошо соответствует общей картине напряженных полимерных молекул, разрываемых при высоких температурах термическими, а при низких температурах квантовыми флуктуациями. В области средних температур имеет место совместное участие тепловых и нулевых колебаний в образовании разрывных флуктуаций, что и учитывается общим выражением (6).

Таким образом, полученные данные по кинетике разрушения ориентированных полимеров демонстрируют особенности, отвечающие проявлению квантовой статистики в молекулярной динамике полимеров. Ввиду достаточно высоких характеристических температур скелетных колебаний молекул эти особенности становятся заметными и при неглубоких охлаждениях (даже вблизи комнатных температур). Как уже отмечалось, «характеристические температуры разрушения» θ_p оказались в разумной области – области характеристических температур скелетных колебаний θ . По сопоставлению θ_p и θ можно было бы судить о том, какой вид колебаний (продольные или изгибные) вносит доминирующий вклад в формирование разрывных флуктуаций, что было бы существенной дета-

лизацией физики флуктуационного разрушения полимеров. Полученные результаты, где θ_p оказались между значениями θ , отвечающими изгибным и продольным колебаниям, пока не позволяют определенно ответить на этот вопрос. Здесь могут быть варианты сравнимого участия обоих видов колебаний или же доминирования продольных колебаний, характеристическая температура которых может быть снижена достаточно высоким растягивающим напряжением [4].

Во всяком случае, есть основания полагать, что область проявления кинетической природы разрушения полимеров начинается от $T=0$, где разрывные флуктуации (или многочастичные туннельные переходы) возникают за счет нулевых колебаний, а затем по мере роста температуры в формировании флуктуаций энергии все большую роль приобретают тепловые колебания. Такое заключение, имеющее общий характер, должно в той или иной степени относиться ко всем твердым телам. Результаты, свидетельствующие о проявлении квантовой статистики, получены и для низкотемпературной кинетики разрушения волокон бора (также отличающегося высокой дебаевской температурой $\theta=1300$ К) [9].

Авторы искренне признательны Э. Е. Томашевскому и А. В. Савицкому за методическую помощь и Р. Л. Салганику за обсуждение работы и советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 441.
2. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
3. Бендерский В. А., Дахновский Ю. И., Очинников А. А., Филиппов П. Г. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 653.
4. Салганик Р. Л. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 5, с. 1336.
5. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 238.
6. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1616.
7. Савицкий А. В., Фролова И. Л., Демичева В. П., Шмикк Г. Н. Хим. волокна, 1982, № 4, с. 36.
8. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 460.
9. Слуцкер А. И., Айдаров Х. В кн.: Тез. докл. VIII Всес. совещания по кинетике и механизму хим. реакций в твердых телах. Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1982, с. 296.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
6.II.1983

MANIFESTATION OF QUANTUM STATISTICS IN KINETICS OF FRACTURE OF ORIENTED POLYMERS

Slutsker A. I., Aidarov Kh.

Summary

Kinetics of fracture of oriented fibers of polycaproamide at 4.2-423 K and rigid polymer Kevlar-49 at 4.2-643 K has been studied. In high-temperature region the thermofluctuation mechanism of fracture takes place, while at 4.2-200 K the quantum statistics in molecular dynamics of polymers is manifested. «The characteristic temperatures of fracture» are evaluated $\theta_p \approx 650$ K for polycaproamide and 950 K for Kevlar-49. These temperatures are in the region of characteristic temperatures of skeleton vibrations of polymer molecules. Using quantum statistics the activation energies of fracture of polymers are determined being close to degradation energies. The relation of low-temperature kinetics of rupture of stressed skeleton bonds in these polymers with multidimensional tunnelling (or fluctuations with participation of zero vibrations) is concluded.