

личности и соотношение теплот кристаллизации ПЭО в обоих интервалах не зависят от фазового состояния ПА.

Интересные результаты были получены при изучении зависимости кристаллизации ПЭО от времени предварительного отжига расплава. Оказалось, что тридцатиминутный отжиг при 500 К приводит к возрастанию степени кристалличности ПЭО, причем происходит оно только вследствие увеличения низкотемпературной кристаллизации. Как видно из рис. 2 (кривая 2), наибольший рост кристалличности наблюдается в образцах с содержанием ПЭО 25 вес.%. Достигнутая степень кристалличности ПЭО не меняется при любой последующей термообработке. Исходное кристаллическое состояние ПЭО-блока может быть достигнуто только при переосаждении блок-сополимеров. Вероятно, при высокотемпературном отжиге возникают устойчивые изменения во взаимодействии между блоками ПА и ПЭО, что и приводит к увеличению низкотемпературной кристаллизации ПЭО. В литературе такие эффекты не описаны, и для выяснения их природы требуются дополнительные структурные исследования.

Таким образом, на основании представленных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что исследованные полиблочные блок-сополимеры являются сложными гетерогенными системами, кристаллизующиеся компоненты которых взаимно нерастворимы в исследованной области составов и температур. Тем не менее при их кристаллизации наблюдается сильное взаимное влияние компонентов. Наибольшие изменения наблюдаются в ПЭО, что выражается в появлении низкотемпературной, нетипичной для гомополимера области кристаллизации, а также в зависимости его кристалличности от термообработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980.
2. Pedemonte E., Leva M. Polymer. 1985. V. 26. № 8. P. 1202.
3. Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 990.
4. Bornchlegl E., Goldbach G., Meyer K. // Progr. Colloid and Polymer Sci. 1985. V. 71. № 2. P. 119.
5. Candia F., Petrocelli V., Pusso R. // Polymer. 1986. V. 27. № 5. P. 797.
6. Януль Н. А., Бессонова Н. П., Годовский Ю. К., Золотарева А. В., Сторожук И. П., Валецкий П. М., Саутин Б. В. // Кожевенно-обувная пром-сть. 1984. № 11. С. 40.
7. O'Malley Y. Y., Crystal R. G., Erhard P. F. Block Polymers/Ed. by Aggarwal S. L. N. Y., 1970. P. 180.
8. Годовский Ю. К., Волегова И. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2056.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27.XI.1986

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА РАЗРЫВ НАГРУЖЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Савин Е. С.

Теоретически влияние межмолекулярного взаимодействия на флуктуационный разрыв химических связей в напряженных макромолекулах рассматривали в работах [1–4]. С использованием методов теории твердого тела, развитых для описания кристаллического состояния, в работе [1] было показано, что в классической области температур влияние межмолекулярного взаимодействия оказывается значительным лишь при

малых напряжениях, приводя к увеличению потенциального барьера разрыва макромолекулы. Однако, как было отмечено в работе [2], разрыв напряженных связей в кристаллах и полимерах может оказаться существенно различным, особенно при низких температурах. Дело в том, что в отличие от кристалла, взаимодействие атомов в котором можно описывать потенциальной функцией, в полимерах межмолекулярное взаимодействие крайне нерегулярно и носит диссипативный характер. Наличие процессов диссипации приводит к появлению при движении атомов цепи дополнительных сил трения, линейно зависящих от скоростей атомов. В связи с этим в работе [2] рассмотрена задача о флуктуационном разрыве цепи с учетом квантовых эффектов и диссипации. Показано, что влияние окружающих молекул на разрыв цепи существенно только в квантовой области, пока имеется статистическая связь между смещениями и скоростями атомов цепи.

В работах [3, 4] в качестве модели, отражающей нерегулярность межмолекулярного взаимодействия, рассматривали взаимодействие напряженной цепи с перегибом соседней ненапряженной цепи, лежащей в той же плоскости. В области высоких температур предложенный механизм такого влияния приводит к уменьшению энергии разрыва цепи по сравнению с энергией химических связей и появлению изломов на силовой зависимости долговечности. В настоящей работе рассматривается флуктуационный разрыв напряженной полимерной цепи в широкой области температур в условиях, когда межмолекулярное взаимодействие сводится к вязкому трению.

Используя для описания взаимодействия атомов в цепи парный потенциал, данную задачу можно свести к исследованию разрыва парной связи, находящейся в термостате типа вязкой среды. Пусть x — координата связи, а β — феноменологический коэффициент трения, являющийся характеристикой взаимодействия связи с термостатом. Парный потенциал выберем в виде кубической параболы $V(x) = k_2 x^2/2 - k_3 x^3/3$, где k_2 — упругая постоянная, k_3 — константа ангармонизма третьего порядка. При растяжении связи силой f потенциал становится равным $U(x, f) = V(x) - fx$. С целью исключения из этого выражения силового члена разложим $U(x, f)$ в ряд Тейлора около нового положения равновесия, которое определяется из условия $\partial U(x, f)/\partial x = 0$. Потенциал $U(x, f)$ принимает вид

$$U^*(x, f) = \frac{1}{2} k_2^* x^2 - \frac{1}{3} k_3 x^3, \quad (1)$$

где $k_2^* = k_2(1 - f/f_m)^{1/2}$, $f_m = k_2^2/4k_3$ — прочность связи. Таким образом, внешняя нагрузка учитывается перенормировкой силовой постоянной в потенциале взаимодействия.

В классической области температур движение атома в потенциале (1) при наличии вязкой среды будем описывать уравнением Ланжевена

$$m\ddot{x} = -m\beta\dot{x} - \partial U^*(x, f)/\partial x + \eta(t), \quad (2)$$

где m — масса атома, $\eta(t)$ — случайная сила, коррелятор которой удовлетворяет флуктуационно-диссипативной теореме $\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2m\beta kT\delta(t-t')$.

В случае $f=0$ уравнение (2), описывающее движение броуновской частицы, было использовано Крамерсом [5] для построения теории абсолютных скоростей химических реакций. При этом предполагалось, что термической диссоциации молекулы отвечает процесс выхода броуновской частицы из потенциальной ямы. В нашем случае $f \neq 0$, но благодаря тому, что силовое поле было исключено, в уравнении (2) величина f является параметром. В связи с этим предположим, что разрыв связи в силовом поле также аналогичен процессу выхода броуновской частицы из потенциальной ямы и перейдем от уравнения (2) к эквивалентному ему уравнению Фоккера — Планка для функции распределения $f(p, x)$ по импуль-

с у $p=m\dot{x}$ и координате x атома. Полагая, что глубина ямы $U_0(1-f/f_m)^{1/2} \gg kT$ ($U_0=k_2^2/6k_3^2$), воспользуемся квазистационарным приближением, т. е. будем считать распределение атомов в яме равновесным, а поток через барьер — установившимся. В глубине ямы (вблизи $x=0$) $f(p, x)$ должна иметь большинский вид и, кроме того, будем считать функцию $f(p, x)$ нормированной на единицу, что отвечает наличию в яме в начальный момент времени одного атома. Также должно выполняться условие $f(p, x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$.

Решая уравнение Фоккера — Планка методом Крамерса [5], для среднего времени жизни атома в яме (долговечности связи) получим выражение

$$\tau(f, T) = \frac{\tau_0}{[(1-f/f_m)^{1/2} + \beta^2/4\omega_0^2]^{1/2} - \beta/2\omega_0} \exp \left[\frac{U_0}{kT} \left(1 - \frac{f}{f_m} \right)^{1/2} \right], \quad (3)$$

где $\tau_0 = 2\pi/\omega_0$, $\omega_0^2 = k_2/m$ — частота колебаний атома, отвечающая минимуму потенциальной энергии в ненапряженной цепи. Как следует из формулы (3), в высокотемпературной области вязкость изменяет предэкспоненциальный множитель и не влияет на энергию активации разрыва связи. Эксперименты работы [6] показали, что изменения состояния полимеров путем пластификации, ориентации молекулярных цепей и облучения, влияющих на межмолекулярное взаимодействие, а с ним и на вязкость, практически не изменяют величины начальной энергии активации разрушения.

Из выражения (3) следует, что влияние межмолекулярного взаимодействия растет с увеличением нагрузки (здесь не учитывается увеличение межмолекулярного взаимодействия вследствие уменьшения расстояния между цепями). Так, при $(kT/U_0)^{1/2} \ll (1-f/f_m)^{1/2} \ll \beta^2/4\omega_0^2$ из формулы (3) находим

$$\tau = \frac{\tau_0 \beta}{\omega_0 (1-f/f_m)^{1/2}} \exp \left[\frac{U_0}{kT} \left(1 - \frac{f}{f_m} \right)^{1/2} \right] \quad (4)$$

Рассмотрим случай малых внешних сил ($f \ll f_m$). В пределе малой вязкости ($\beta \ll \omega_0$, но $\beta \gg \omega_0 kT/U_0 (1-f/f_m)^{1/2}$, чтобы было применимо квазистационарное приближение [5]) из выражения (3) следует

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \right], \quad (5)$$

где введено обозначение $k_2 f / k_3 = \gamma\sigma$ (σ — растягивающее напряжение, γ — активационный объем). Таким образом, при $\beta \ll \omega_0$ в первом приближении вязкость не влияет на время разрыва связи, аналогичный результат был получен в работе [2].

В предельном случае большой вязкости ($\beta \gg \omega_0$) из формулы (3) получим

$$\tau = \tau_0 \frac{\beta}{\omega_0} \exp \left[\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \right] \quad (6)$$

откуда следует, что вязкость приводит к увеличению долговечности.

Выражения (3) — (6) соответствуют случаю высоких температур, когда барьер преодолевается по классическому активационному механизму. При низких температурах распад связи более вероятен путем туннелирования атома через потенциальный барьер. Для одномерной частицы влияние диссипативных процессов на вероятность квантовомеханического туннелирования рассматривали в работах [7—9]. В экспоненциальном приближении показано, что диссипация уменьшает вероятность туннелирования. В случае малой вязкости ($\beta \ll \omega_0$), согласно работе [7], при $T=0$ К это уменьшение характеризуется множителем $\exp[-m\beta(\Delta x)^2/\hbar]$, где Δx — ширина барьера, а при $T>0$ К учет влияния тепловых флуктуаций

ций [8] приводит к дополнительному множителю $\exp \left[(8\pi\beta m(\Delta x)^2/3\hbar) \times (kT/\hbar\omega_0)^2 \right]$. Учитывая это и вычисляя вероятность туннелирования через барьер (1) в квазиклассическом приближении при $T=0$ и $\beta=0$, для долговечности связи в случае малого внешнего напряжения получим выражение

$$\tau = \tau_0 \exp \left\{ \frac{U_0 - \gamma\sigma}{k\theta/9} \left[\frac{4}{5} + \frac{3\beta}{2\omega_0} - \frac{4\pi\beta}{\omega_0} \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \right] \right\}, \quad (7)$$

где $\theta = \hbar\omega_0/k$. Приближенно температуру перехода от классического разрыва к квантовому определим из условия $\tau(T \gg \theta) = \tau(T \ll \theta)$, что дает

$$T_c = \frac{\theta}{7} \left(1 - \frac{\gamma\sigma}{6U_0} - \frac{15\beta}{8\omega_0} \right) \quad (8)$$

В пределе большой вязкости ($\beta \gg \omega_0$), следуя работе [9], для долговечности найдем

$$\tau = \tau_0 \exp \left\{ \frac{\beta(U_0 - 2\gamma\sigma/3)}{\omega_0 k\theta/3\pi} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\frac{\pi\beta T}{\omega_0 \theta} \right)^2 \right] \right\} \quad (9)$$

Температура перехода в этом случае будет равна

$$T_c = \frac{\theta\omega_0}{3\pi\beta} \left(1 - \frac{\gamma\sigma}{3U_0} \right) \quad (10)$$

Согласно формулам (7) и (9), диссипативные процессы увеличивают долговечность, а из выражений (8) и (10) следует, что с ростом напряжения и вязкости температура перехода уменьшается, что приводит к расширению интервала температур, в котором должна наблюдаться классическая зависимость долговечности.

Учитывая, что долговечность макроскопического образца с логарифмической точностью определяется средним временем ожидания разрыва напряженных связей [10], и имея возможность каким-либо способом (введением пластификатора, облучением, ориентацией и т. п.) влиять на межмолекулярное взаимодействие в полимерах, можно попытаться проверить экспериментальным путем справедливость полученных результатов.

Приведем численный пример, иллюстрирующий влияние вида межмолекулярного взаимодействия на долговечность полимеров. Рассмотрим карбоцепные полимеры ПЭ и ПВС, для которых характерна соответственно ган-дер-ваальсова и водородная связь между цепями. Считая, что в обоих случаях разрушение определяется одной и той же величиной потенциального барьера $U(\sigma)$ (равны также τ_0 и θ) и полагая $\tau_0 = 10^{-13}$ с, $\beta_{\text{ПЭ}}/\omega_0 = 0,01$ и $\beta_{\text{ПВС}}/\omega_0 = 0,1$, из выражения (7) находим $\lg \tau_{\text{ПВС}} = -1,17 \lg \tau_{\text{ПЭ}} + 2,21$, и если $\tau_{\text{ПЭ}} = 10^5$ с, то $\tau_{\text{ПВС}} \approx 10^8$ с. Таким образом, несмотря на то что энергии межмолекулярного взаимодействия в ПЭ и ПВС отличаются на порядок, при $T \rightarrow 0$ долговечность ПВС увеличивается на три порядка по сравнению с ПЭ. При тех же условиях температуры перехода ПЭ и ПВС от классического разрушения к квантовому, согласно выражению (8), связаны соотношением $T_c(\text{ПЭ}) = 1,2 T_c(\text{ПВС})$.

Автор благодарит Р. Л. Салганика, обратившего внимание на вопросы, затронутые в статье.

ЛИТЕРАТУРА

- Губанов А. Н., Чевычелов А. Д. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 9. С. 2599.
- Салганик Р. Л. // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. № 5. С. 1336.
- Разумовская И. В., Зайцев М. Г. // Физ.-хим. механика материалов. 1979. № 4. С. 68.
- Зайцев М. Г., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1618.
- Kramers H. A. // Physica. 1940. V. 7. P. 284.
- Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 560.

7. Coldeira A. O., Leggett A. J. // Phys. Rev. Letters. 1981. V. 46. № 4. P. 211.
 8. Grabert H., Weiss U. // Phys. Rev. Letters. 1984. V. 52. № 25. P. 2193.
 9. Ларкин А. И., Овчинников Ю. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 7. С. 322.
 10. Слуцкер А. И., Айдаров Х. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1823.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27.XI.1986

УДК 541.64:539.3

ВКЛАД ОПТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В РАЗРЫВ НАГРУЖЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Савин Е. С.

Согласно экспериментальным данным [1, 2], в основе процесса разрушения многих ориентированных полимеров лежит разрыв напряженных линейных макромолекул энергетическими флуктуациями. Поскольку флуктуации возникают на основе колебательного движения атомов, для физики флуктуационного разрушения важно изучить виды колебаний, которые вносят существенный вклад в разрыв макромолекул. Экспериментальное изучение этого вопроса начато в работах [3, 4]. В теоретических исследованиях [5–8] рассматривали только продольные флуктуации, обусловленные акустическими колебаниями атомов. Методом молекулярной динамики в работе [9] исследован разрыв цепочки атомов, в которой допускали как продольные, так и поперечные колебания. В настоящей работе учитывается вклад продольных оптических возбуждений в формирование разрушающих флуктуаций.

В качестве модели макромолекулы, позволяющей сделать необходимые оценки, рассмотрим идеальную двухатомную цепочку из $2N$ атомов с массами m_1 и m_2 , находящихся на расстоянии $a/2$ (a – постоянная решетки). Мгновенные координаты атомов запишем в виде $R_s(t) = \langle R_s \rangle + u_s(t)$, где u_s – продольное смещение атома из равновесного положения $\langle R_s \rangle = x_s = R_i + x_k$; R_i – координата элементарной ячейки; x_k – координата атома сорта k ($k=1, 2$). Следя за работе [6], будем полагать, что среднее время жизни τ цепочки (ее долговечность), натянутой силой f , определяется выражением $\tau = \tau_0 w^{-1}$, где τ_0 – характерный период колебаний атомов (порядка 10^{-13} с), а w – вероятность разрыва межатомной связи. В качестве критерия разрыва связи примем условие превышения величины суммарного натяжения $f + f_c$, где $f_c = \delta(u_{l,1} - u_{l,2})$ (δ – силовая постоянная) – возбуждаемые флуктуациями случайные напряжения, связанные с продольными акустическими и оптическими колебаниями некоторого критического значения f_m , и будем считать разрыв необратимым. Вероятность этого события вычислим, полагая, что u_s подчиняются линейным уравнениям, пренебрегая ангармонизмом.

Смещения u_s тогда можно представить в виде разложения по нормальным координатам, функция распределения которых является гауссовой. Закон распределения величин $u_s - u_s'$, линейно зависящих от нормальных координат, также является гауссовым. Для вероятности распада связи получим выражение

$$w[f + \delta(u_{l,1} - u_{l,2}) \geq f_m] = \frac{1}{2} \left[1 - \Phi \left(\sqrt{\frac{(f_m - f)^2}{2\delta^2 u^2}} \right) \right],$$

где $\overline{u^2} = \langle (u_{l,1} - u_{l,2})^2 \rangle$ – дисперсия относительного смещения соседних