

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

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

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

атомов, $\Phi(x)$ – интеграл вероятности. Полагая $(f_m - f)^2 \gg \delta^2 u^2$ (это условие соответствует тому, что критическое удлинение связи значительно больше ее среднеквадратичного отклонения) и используя для интеграла вероятности его асимптотическое представление, для долговечности τ находим

$$\tau = \tau_0 \left[\frac{2\pi (f_m - f)^2}{\delta^2 u^2} \right]^{1/2} \exp \left[\frac{(f_m - f)^2}{2\delta^2 u^2} \right] \quad (1)$$

Это выражение отличается от полученного в работе [6] тем, что при вычислении дисперсии \bar{u}^2 в формуле (1) необходимо принимать во внимание помимо акустических также и оптические колебания. В остальном все необходимые условия применимости схемы, которая привела к выражению (1), остаются такими же, как и в работе [6].

Средний квадрат относительного смещения соседних атомов в формуле (1), определяющий температурную зависимость τ , может быть найден при помощи спектральной теоремы [10]

$$\langle u_s u_{s'} \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} [-\text{Im } G_{ss'}(\omega + i\epsilon)], \quad (2)$$

где $G_{ss'}(\omega)$ – функция Грина двухатомной цепочки

$$G_{ss'}(\omega) = \frac{1}{N(m_k m_{k'})^{1/2}} \sum_{k, j} \frac{e_k^{j*}(k) e_k^j(k)}{\omega^2 - \omega_j^2(k)} e^{-ik(x_s - x_{s'})} \quad (3)$$

Здесь k – квазимпульс; j – номер моды нормального колебания, равный 1, 2. Частоты $\omega_j(k)$ и вектора поляризации $e_k^j(k)$, входящие в формулу (3), определяются из уравнения на собственные значения

$$\omega_j^2(k) e_k^j(k) = \sum_{k' s'} \frac{e_k^{j*}(k)}{(m_k m_{k'})^{1/2}} \Phi^{ss'} e^{ik(x_s - x_{s'})} \quad (4)$$

($\Phi^{ss'}$ – матрица силовых постоянных).

При учете взаимодействия только ближайших соседей закон дисперсии, следующий из выражения (4), имеет вид

$$\omega_{1,2}^2(k) = \frac{1}{2} [\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2 \pm (\omega_{01}^4 + \omega_{02}^4 + 2\omega_{01}^2\omega_{02}^2 \cos ka)^{1/2}], \quad (5)$$

где $\omega_{01} = (2\delta/m_1)^{1/2}$, $\omega_{02} = (2\delta/m_2)^{1/2}$ – значения акустических и оптических колебаний при $k = \pi/a$.

Из условия ортонормированности векторов поляризации находим

$$\begin{aligned} e_1^{j*}(k) e_1^j(k) &= \frac{1}{A} [\omega_j^2(k) - \omega_{02}^2], \quad e_2^{j*}(k) e_2^j(k) = \frac{1}{A} [\omega_j^2(k) - \omega_{01}^2], \\ e_1^{j*}(k) e_2^j(k) &= -\frac{1}{2A} \omega_{01} \omega_{02} \cos(ak/2), \end{aligned} \quad (6)$$

где $A = 2\omega_j^2(k) - (\omega_{01}^2 + \omega_{02}^2)$.

Используя соотношения (2)–(6), для дисперсии относительного смещения соседних атомов получим

$$\bar{u}^2 = \frac{1}{2N\delta} \sum_{k, j} \frac{\hbar\omega_j(k)}{2} \coth \frac{\hbar\omega_j(k)}{2kT} \quad (7)$$

Рассмотрим различные области температур. В случае $T \gg \theta_a, \theta_0$, где $\theta_a = \hbar\omega_{01}/k$, $\theta_0 = \hbar\omega_{02}/k$, используя для $\coth(x)$ в выражении (7) его высокотемпературное разложение, найдем, что вклад различных ветвей возбуждений в \bar{u}^2 одинаков, и из выражения (1) получаем обычное термофлуктуа-

ционное выражение для долговечности

$$\tau = \tau_0 * \exp \left[\frac{U(\sigma)}{kT} \right], \quad (8)$$

где потенциальный барьер разрыва связи

$$U(\sigma) = \frac{(\sigma_m - \sigma)^2 V_0}{2E}$$

Натяжения f и f_m заменены на σs и $\sigma_m s$ (σ и σ_m — напряжения, s — площадь поперечного сечения); V_0 — объем, приходящийся на одну связь, равный $sa/2$; E — модуль упругости, равный $da/2s$.

С уменьшением температуры начинает проявляться зависимость корреляционной функции от массы атомов. В случае малого различия m_1 и $m_2 = m_1 - \Delta m$, где $\Delta m \ll m_1$, закон дисперсии имеет вид

$$\begin{aligned} \omega_1(k) &= \omega_{01} \sqrt{2 \left(1 + \frac{\Delta m}{2m_1} \right)} \sin \frac{ka}{4}, \\ \omega_2(k) &= \omega_{02} \sqrt{2 \left(1 - \frac{\Delta m}{2m_1} \right)} \cos \frac{ka}{4} \end{aligned}$$

и в области температур $T \ll \theta_a, \theta_0$ для долговечности получим

$$\tau = \tau_0 * \exp \left[\frac{U(\sigma)}{Ak\theta_a + Bk\theta_0} \right], \quad (9)$$

где

$$A = \frac{1}{\pi} \sqrt{1 + \frac{\Delta m}{2m_1}} \left[\frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{\theta_a} \right)^2 \right], \quad B = \frac{1}{\pi} \sqrt{1 - \frac{\Delta m}{2m_1}}$$

В выражении (9) первое слагаемое в знаменателе показателя экспоненты определяет вклад акустических, а второе — оптических (нулевых) колебаний, причем вклад последних больше. Отметим, что температурная зависимость долговечности при $T \ll \theta_a, \theta_0$ определяется акустическими колебаниями, поскольку оптическая ветвь дает в $\langle u^2(T) \rangle$ экспоненциально малый вклад. При $T \rightarrow 0$ сохраняется конечное время ожидания разрыва связи

$$\tau = \tau_0 * \exp \left[\frac{U(\sigma)}{k\theta_0/\pi} \left(1 + \frac{\Delta m}{4m_1} \right) \right] \quad (10)$$

При большом различии в массах атомов ($m_1 \gg m_2$) закон дисперсии имеет вид

$$\omega_1(k) = \omega_{01} \sin \frac{ka}{2}, \quad \omega_2(k) = \omega_{02} \left(1 + \frac{m_2}{2m_1} \cos^2 \frac{ka}{2} \right),$$

и обе ветви колебаний сильно разделены. Поэтому возможен температурный интервал в котором для оптических возбуждений уже становятся существенными квантовые эффекты, а акустические колебания возбуждены при этом еще классически. Учитывая, что частота оптических колебаний практически не зависит от волнового вектора ($\omega_2(k) \approx \omega_{02}$), в области температур $\theta_a < T < \theta_0$ для долговечности получим

$$\tau = \tau_0 * \exp \left[\frac{U(\sigma)}{kT/2 + k\theta_0/4} \right] \quad (11)$$

Отметим, что при $\theta_0/2 < T < \theta_0$ из формулы (11) следует общепринятая температурная зависимость долговечности (8). Таким образом, при большом различии в массах атомов цепочки высокотемпературная зависимость долговечности ($\lg \tau \sim 1/T$) справедлива не только в обычной области $T \gg$

$\gg \theta_a$, θ_0 , но и распространяется в область низких температур вплоть до $T \sim \theta_0/2$.

В области температур $T \ll \theta_a$, θ_0 квантовые эффекты существенны для всех видов колебаний, при этом наибольший вклад в корреляционную функцию u^2 дают нулевые оптические колебания, а ее температурная зависимость определяется акустическими возбуждениями. При $T \rightarrow 0$

$$\tau = \tau_0 * \exp \left[\frac{U(\sigma)}{k\theta_0/4} \left(1 - \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \right) \right] \quad (12)$$

Существенно, что в данном случае время ожидания разрыва связи определяется характеристической температурой оптических колебаний θ_0 . Учет только акустических колебаний [6] дает для долговечности выражение вида (12), определяемое характеристической температурой θ_a . Поскольку $\theta_0 > \theta_a$ это приводит к завышенным значениям долговечности.

Используя функцию распределения частот и переходя в формуле (7) от суммирования по k к интегрированию по ω , в случае произвольного отношения масс атомов для корреляционной функции при $T \rightarrow 0$ получим

$$\langle u^2 \rangle = \frac{k\theta_0}{\pi\delta} \left\{ \frac{1}{2} (1 - p^2) [F(\beta, p) - K(p)] + (1 + p^2) E(p) - E(\beta, p) + p \sqrt{1 + p^2} \right\}, \quad (13)$$

где $p = (m_2/m_1)^{1/2}$, $\beta = \arcsin p$; $F(\beta, p)$ и $E(\beta, p)$ – эллиптические интегралы первого и второго рода соответственно; $K(p)$ и $E(p)$ – полные эллиптические интегралы. Подставляя выражение (13) в формулу (1), можно найти выражение для долговечности, переходящее в предельных случаях малого ($p \rightarrow 1$) и большого ($p \rightarrow 0$) различия масс атомов в выражения (10) и (12) соответственно.

Используем полученные результаты для оценки долговечности при низких температурах реальных цепных молекул, образующих, к примеру, линейные ориентированные полимеры ПАН и ПВС. Поскольку в названных полимерах основную цепь составляют связи С–С, будем считать потенциальные барьеры разрыва молекул (при одном и том же напряжении) одинаковыми. Принимая в качестве m_1 и m_2 сумму масс атомов групп НС–ОН и СН₂ для ПВС и групп НС–CN и СН₂ для ПАН и учитывая, что в обоих случаях температура θ_0 определяется массой группы СН₂, из выражения (12) находим $\lg(\tau_{\text{ПАН}}/\tau_0) = 1,1 \lg(\tau_{\text{ПВС}}/\tau_0)$. Отсюда следует, что при $\tau_0 = 10^{-13}$ с и $\tau_{\text{ПВС}} = 10^7$ с долговечность $\tau_{\text{ПАН}} = 10^9$ с, т. е. увеличение массы атомов боковых привесков приводит к возрастанию долговечности полимерной молекулы.

Кинетика разрушения макроскопического полимерного образца определяется последовательностью флюктуационных разрывов макромолекул. Полученные нами выражения для $\tau(\sigma, T)$, определяющие время ожидания разрыва полимерной цепи, согласно соображениям, приведенным в работе [11], с логарифмической точностью применимы для анализа кинетики разрушения образцов.

Автор признателен Р. Л. Салганику за советы и обсуждения.

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., 1974. 560 с.
3. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1616.
4. Слуцкер А. И., Савицкий А. В., Дадобаев Г., Исманкулов К., Сидорович А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1306.
5. Салганик Р. Л. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 1. С. 76.

6. Салганик Р. Л. // Физика твердого тела. 1970. Т. 12. № 5. С. 1336.
7. Бартенев Г. М., Савин Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2757.
8. Гиляров В. Л., Петров В. А. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 2. С. 472.
9. Мелькер А. И., Михайлин А. И., Атрошенко Ю. К. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 12. С. 887.
10. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., 1971. С. 415.
11. Салганик Р. Л., Случкер А. И., Айдаров Х. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27.XI.1986

УДК 541.64:620.193.91

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОГНОЗНЫХ ФУНКЦИЙ ПРИ СТАРЕНИИ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ В ГРУНТЕ

Дементьев А. Г., Тараканов О. Г., Гуров Е. А.,
Орлов В. А., Пригожин М. И., Прусакова И. М.

Исследование механизма старения полимеров и связи его с изменением физико-механических характеристик уделяют большое внимание [1]. В этой проблеме особое значение имеет так называемое физическое старение, вызванное влиянием физических процессов на стабильность свойств полимеров [2, 3]. Менее изучены особенности физического старения вспененных полимеров на уровне ячеистой структуры применительно к различным условиям использования. В частности, применение пенополиуретанов (ППУ) в грунте, например, для теплоизоляции тепловых сетей и магистральных трубопроводов при бесканальной прокладке, делает важной задачу прогнозирования поведения ППУ при длительном старении в рассматриваемых условиях [4, 5]. Однако в литературе такие данные весьма ограничены [4–6]. Поэтому цель настоящей работы – исследование стабильности ППУ при старении в грунте и моделирование прогнозных функций изменения прочности пенопластов на требуемый для практики срок до 30–60 лет.

Исследовали жесткий пенополиуретан ППУ-17Н, получаемый на основе полиэфиров, воды, полизиозианата в присутствии катализаторов, эмульгаторов и других необходимых добавок. Получение исследованного ППУ и его характеристика приведены в работах [4, 6]. Старение пенопласта изучали в торфяно-болотистом, глинистом, песчаном водонасыщенном грунте по методике, описанной в работе [6]. Испытания на старение проводили в климатических камерах типа КТВ-0,4-155. Экспонирование ППУ проводили стандартными образцами в форме куба размерами 30×30×30 мм³ для контроля прочности при сжатии, а также в форме двойной лопаточки с размерами в рабочей части 3×13×50 и 15×15×50 мм³ для контроля прочности при растяжении. Механические характеристики ППУ определяли на универсальной разрывной машине БРП-5-3. Каждая экспериментальная точка вычислялась как среднее для 3–5 образцов; ошибка не превышала 6% при доверительной вероятности 0,95. Обработку кинетических кривых проводили минимизацией методом конфигураций на ЭВМ. При старении в различных грунтах были получены близкие результаты, поэтому в статье представлены данные по старению ППУ-17Н только в водонасыщенном глинистом грунте.

Экспонирование ППУ в естественных условиях старения проводили в пойме реки Клязьмы брусками размером 170×70×40 мм³ с сохранением поверхностной технологической пленки на лицевой стороне. Образцы закладывали на глубину 1,2 м. Глубина промерзания грунта на всех полиграх не превышала 1,0 м. Грунтовые воды на всех полиграх ежегодно в течение 6–12 месяцев располагались на уровне не ниже 1 м.

На рис. 1 представлена кинетика изменения прочности при сжатии σ_c и растяжении σ_p ППУ-17Н с кажущейся плотностью 70 кг/м³ при старе-