

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЖАТИЯ ПОЛИМЕРНОГО КРИСТАЛЛА

© А.И.Мелькер, А.А.Иванов, Т.В.Воробьева, С.Н.Романов

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 23 ноября 1995 г.)

Методом молекулярной динамики исследовано сжатие двумерного полимерного кристалла. Исходная структура получена самоорганизацией ангармонической цепочки бусинок. Обнаружено, что диаграммы сжатия и растяжения состоят из трех участков. На первом участке происходит упругая деформация, на втором — ламинарное и турбулентное течение полимера, а на третьем участке, где полимер упрочняется, имеет место периодическое ламинарное течение. Одновременно с этим изменяется структура полимера: внутри отдельных глобул образуются полосы сброса, в результате чего глобулы дробятся на части, которые разворачиваются относительно друг друга, затем начинается распрямление и проскальзывание цепей вдоль направления растягивающей силы, а также разрыв ковалентных связей. На основании структурных изменений предложено определяющее уравнение для упрочнения полимерных кристаллов при сжатии.

Известно, что механические свойства полимерных материалов зависят не только от химического состава, но и от взаимного расположения макромолекул (надмолекулярных структур) [1–8]. Однако многочисленные попытки установить количественные связи между типом надмолекулярных структур и свойствами полимеров не привели к успеху, в основном, по двум причинам. С одной стороны, в отличие от других типов твердых тел, например металлов, нам плохо известны элементы надмолекулярной структуры, которые определяют механические свойства. С другой стороны, даже если эти элементы будут выявлены, это не решит проблему, поскольку они не являются такими же стабильными, как, например, включения в сплавах, и могут в процессе деформации легко превращаться в другие элементы, меняя тем самым надмолекулярную структуру. Однако для справедливости следует отметить, что традиционный подход, при котором постулируются некие «стабильные» элементы структуры, например сегменты Куна или энтропийные пружины, соединяющие бусинки трения (модель Рауза), и т. д., оказался полезным для понимания поведения полимеров при высоких температурах, а также в разбавленных растворах, где влияние надмолекулярной структуры сведено к минимуму. В общем случае этот подход, по-видимому, неприемлем. При современном состоянии теории и ее связи с приложениями главная задача состоит не в том, чтобы выводить следствия из постулатов, а в том, чтобы дать физическое обоснование основным понятиям и самим постулатам. Эту

задачу можно решить, применяя новый метод исследования — комбинацию анализа и компьютерного эксперимента [9,10].

Как показало компьютерное моделирование, проведенное методом молекулярной динамики [11-15], надмолекулярные структуры как кристаллических, так и аморфных полимеров образуются в процессе самоорганизации макромолекул. Обычно молекулярная динамика рассматривает атомы как классические частицы, для которых известны законы взаимодействия. Уже сейчас на имеющихся персональных компьютерах возможен полный анализ всех межатомных взаимодействий и соответственно получение надмолекулярных структур почти из «первых принципов», по крайней мере для простых полимеров, таких как, например, полиэтилен или политетрафторэтилен [16]. Однако исследования такого рода достаточно сложны, требуют больших затрат машинного времени и фактически лишь только начинаются, поэтому основные результаты по самоорганизации макромолекул в настоящее время получены на моделях следующего уровня аппроксимации.

Известно, что существует множество явлений, связанных с коллективным движением атомов [17]. Моделируя такие явления, необязательно знать все детали атомной структуры: достаточно выяснить, сколько атомов действует как единое целое, образуя кластер. У полимеров кластер обычно представляет собой небольшую группу атомов, соответствующую мономеру макромолекулы. В физике полимеров кластерная модель, в которой группы атомов играют роль взаимодействующих частиц, известна под названием «модель взаимодействующих бусинок на гибкой нити» [18, с. 270]. Переход к этой модели значительно упрощает задачу. Например, исследуя образование надмолекулярных структур и их влияние на механические свойства гомогенных полимеров [11-15], достаточно иметь всего лишь три межкластерных потенциала: потенциал взаимодействия сильно связанных ближайших мономеров цепной макромолекулы, межкластерный потенциал для слабо связанных между собой вторых соседей по цепи и межкластерный потенциал для слабого взаимодействия между каким-либо выделенным мономером и любым другим, который в процессе самоорганизации может оказаться вблизи выделенного. Этот другой мономер не является топологически ближайшим либо вторым соседом при условии, что мономеры пронумерованы вдоль цепи.

В данной работе мы использовали модель бусинок на гибкой цепи с тремя рассмотренными типами взаимодействий для изучения деформаций сжатия двумерного полимерного кристалла, образовавшегося в результате самоорганизации первоначально выпрямленной цепной макромолекулы из 500 бусинок.

1. Методика компьютерных экспериментов

Полная энергия макромолекулы включает в себя много членов [19]. Главный вклад вносит энергия ковалентных связей между ближайшими соседями, создающих скелет цепи. Это сильное взаимодействие; например, энергия одинарной связи между атомами углерода приблизительно одинакова во всех молекулах и составляет 2.6 eV [20]. Следующий член — это энергия взаимодействия соседних связей, образующих валентный угол; в механике кристаллической решетки это взаимодействие называют нецентральным взаимодействием ближайших

пар атомов [21], в молекулярной динамике полимеров — центральным взаимодействием топологических соседей [9]. Для органических молекул [22], молекулярных кристаллов [23] и полимеров [24] энергия этого взаимодействия на порядок меньше, чем энергия ковалентных связей. Энергия всех остальных взаимодействий между атомами, которые не являются первыми и вторыми топологическими соседями, а также энергия межмолекулярных взаимодействий в случае органических полимеров также на один-два порядка меньше, чем энергия ковалентных связей [24]. Следовательно, в полимерах имеются две энергетические шкалы: одна для ковалентных связей (сильные взаимодействия между топологически ближайшими соседями) и другая для всех остальных возможных связей (слабые взаимодействия). Последние иногда называют также объемными взаимодействиями [18,24]. Проведенное рассмотрение дает физическую основу для построения микроскопических моделей полимеров.

В компьютерных экспериментах все три типа взаимодействий между бусинками описывали с помощью ангармонического потенциала Морзе

$$\varphi(r) = \varphi_0(e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)}), \quad (1)$$

где φ_0 — глубина потенциальной ямы (энергия диссоциации связи), α — параметр, характеризующий жесткость связи (ширину потенциальной ямы), r — расстояние между бусинками, a — равновесное расстояние между бусинками (параметр исходной прямолинейной цепи). Для ковалентно связанных бусинок (сильное взаимодействие) глубина потенциальной ямы была в 25 раз больше, чем для всех остальных типов взаимодействий. В то же время равновесные расстояния для всех взаимодействий, включая и ковалентные, между любой парой бусинок принимались одинаковыми: $a = r_1 = r_2 = \dots$

Следует подчеркнуть, что выбор потенциала взаимодействия между бусинками (межкластерный потенциал) и межатомного потенциала в моделях, различающих атомы кластера, не является критическим моментом. Многочисленные исследования молекулярных кристаллов [23] показали, что ни упаковка молекул, ни молекулярные конформации не зависят от точной формы потенциала взаимодействия. Факторы, которые имеют решающее значение для структуры, — это равновесное межатомное расстояние и глубина потенциальной ямы. Другими словами, для моделирования можно взять любые потенциалы, например потенциалы Ми, Морзе, Леннард-Джонса, Букингема и т. п. [12]. Если указанные выше критические параметры этих потенциалов выбраны одинаковыми, то и результаты компьютерного моделирования будут также одинаковыми. Причина заключается в том, что при таком выборе параметры ангармоничности этих потенциалов практически совпадают [25]. Более того, все взаимодействия между бусинками в гомополимерах можно описать с помощью хорошо апробированных межатомных потенциалов, упомянутых выше: при этом точная форма потенциалов не оказывает существенного влияния на конформации макромолекул [9]. Однако, моделируя самоорганизацию гетерополимеров, например протеинов и ДНК, даже на кластерном уровне приходится конструировать более сложные потенциалы [9].

Следующее обстоятельство, на котором необходимо остановиться, связано с визуализацией результатов структурных исследований. По нашему мнению, изучение таких сложных явлений, как структурные изменения в процессе самоорганизации и деформации следует проводить в два этапа. На первом этапе лучше исследовать двумерные системы, в которых элементы структуры имеют только две степени свободы. Это избавляет от необходимости использовать специальные косвенные макроскопические критерии (такие как парная корреляционная функция, структурный фактор и т. п.) для того, чтобы различать, например, аморфное и кристаллическое состояния, поскольку ближний или дальний порядки, а также различного рода дефекты непосредственно видны на компьютерных «снимках». И лишь после этого, на втором этапе, можно переходить к трехмерным системам, где указанные критерии абсолютно необходимы. Но даже с помощью этих критериев не всегда удается понять трехмерную структуру, и здесь, как правило, очень помогают предварительно полученные двумерные снимки. По этим причинам в данной работе мы исследовали деформацию двумерной системы.

Исходную двумерную кристаллическую структуру, полученную в результате сворачивания свободной полимерной цепи, помещали между параллельными горизонтальными линиями (границами) и делили на пять равных по толщине слоев. Толщина слоев не была постоянной и монотонно уменьшалась в ходе деформации, которую задавали следующим образом. Нижняя граница (основная) была неподвижна, верхняя перемещалась вниз с постоянной скоростью $\dot{\epsilon} = 0.001a/\Delta t$, создавая сжатие. Здесь a — параметр цепи, Δt — временной шаг, равный $1/22$ от периода колебаний бусинки. В каждом из крайних слоев выделяли пограничный слой толщиной a . Граница взаимодействовала только с бусинками своего пограничного слоя. В качестве потенциала взаимодействия был выбран потенциал Морзе (1), где $r = \Delta y$, причем $\Delta y \leq a$. Здесь Δy — расстояние от бусинки, находящейся в пограничном слое, до соответствующей границы.

С целью подробного анализа деформированной системы вычисляли следующие величины.

1) Средние значения за 1000 временных шагов (~ 50 периодов колебаний) абсолютных величин проекций сил $|f_x|$, $|f_y|$, действующих на каждую бусинку. Затем эти величины усредняли еще раз по числу бусинок в слое или во всей системе. Найденные значения являются дважды усредненными (по времени и по ансамблю). Такой способ усреднения позволяет эффективно исключать высокочастотные флуктуации.

2) Аналогично находили средние значения абсолютных величин проекций скоростей $|v_x|$, $|v_y|$ бусинок, а также кинетическую энергию $E_k = mv^2/2$ бусинок. Здесь m — масса кластера, состоящего в нашем случае из мономера CH_2 . Температуру слоев и всего образца вычисляли по формуле

$$E_k = Nk_B T, \quad (2)$$

где N — число бусинок в слое (или системе), k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

3) Координаты каждой бусинки через 1000 временных шагов. Затем эти координаты усредняли по числу бусинок в слое. В отличие от

предыдущих величин координаты меньше подвержены флуктуациям, поэтому здесь достаточно только одного усреднения по ансамблю.

Отметим, что временная зависимость величин $|f_x|$, $|f_y|$ позволяет получить диаграммы растяжения и сжатия. Ранее ^[9,11] мы вычисляли диаграммы растяжения через силы, действующие только на бусинки пограничных слоев. Это не очень удобно, особенно в случае криволинейных границ. Кроме того, обычно пограничный слой составляет лишь небольшую долю крайнего слоя, поэтому величины, найденные с помощью элементов, входящих только в пограничный слой, подвержены большим флуктуациям.

Уравнения движения интегрировали численным методом Нордсика пятого порядка точности ^[26]. Этот метод относится к классу методов предсказания и коррекции, его главное отличие от других методов состоит в том, что значения координат, скоростей, ускорений и высших производных координат вычисляются для одного и того же момента времени. Для сокращения времени расчетов использовали следующие приемы. При вычислении сил, действующих на бусинки, а также потенциальной энергии бусинок использовали заранее составленные таблицы сил и энергии, что сокращает время расчетов по сравнению с вычислением по формулам. Другим приемом, позволяющим экономить машинное время, является табличный метод расчета взаимодействий каждой бусинки. В специально выделенный массив для каждой бусинки заносятся номера бусинок, находящихся от нее на расстоянии, не превышающем радиус формирования таблицы соседей. Эта таблица обновляется в процессе счета через определенное число шагов интегрирования. Все вычисления проводили на персональном компьютере РС/АТ-486, при этом одна эволюционная история охватывала около 1000 периодов колебаний бусинки. В остальном методика компьютерных экспериментов не отличалась от использованной ранее ^[9-15].

2. Статистически средние величины

На рис. 1 показаны зависимость от времени усредненной силы, действующей на бусинки вдоль направления сжатия, и аналогичная зависимость растягивающей силы, действующей в перпендикулярном направлении. Поскольку сжатие полимерного кристалла проводится с постоянной скоростью, мы будем называть эти зависимости диаграммой сжатия и диаграммой растяжения соответственно. Для различных слоев эти диаграммы имеют следующий вид (рис. 2). Во всех случаях на диаграммах есть три участка, которые наблюдаются в реальных экспериментах с кристаллическими полимерами ^[1]. Считается ^[1], что на первом участке полимер испытывает упругую деформацию, на втором — происходит течение и при растяжении неориентированный полимер превращается в ориентированный, а на третьем участке идет упрочнение ориентированного полимера. Отметим, что при одной и той же деформации сила растяжения всегда больше силы сжатия (рис. 1). Это означает, что наша модель кристаллического полимера позволяет наблюдать также и эффект Баушингера ^[4].

Известно ^[1-4], что на деформацию полимера очень сильно влияет температура, поэтому мы попытались прежде всего связать диаграммы сжатия (растяжения) с температурой. На рис. 3 показано изменение температуры различных слоев в процессе деформирования.

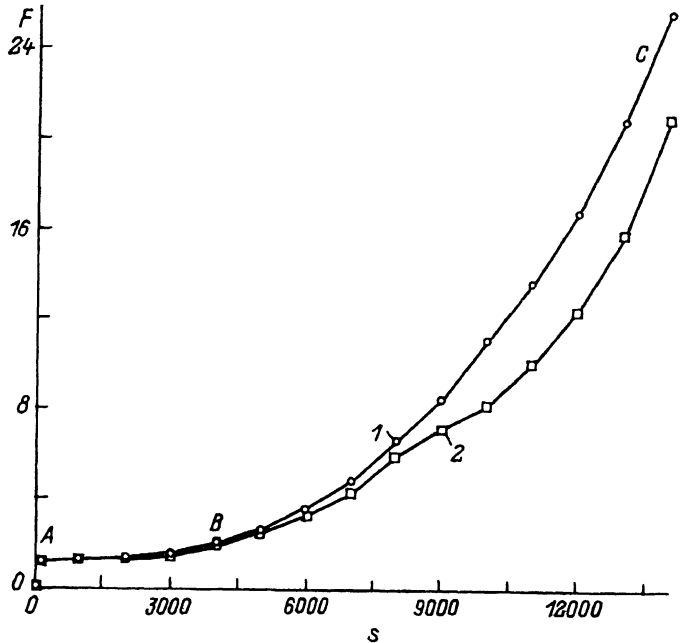


Рис. 1. Диаграммы растяжения (1) и сжатия (2) кристаллического полимера. Буквами обозначены участки упругой деформации (A), течения (B) и упрочнения (C). Здесь и далее время выражено в шагах интегрирования.

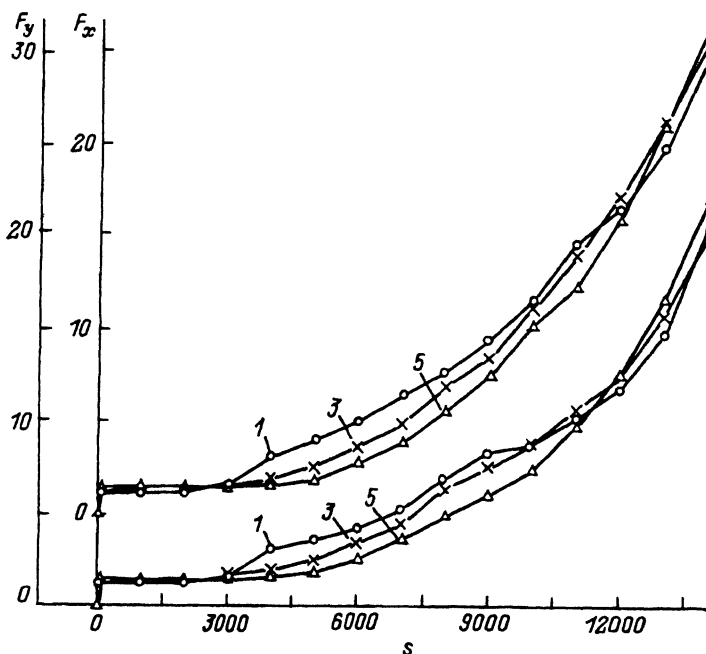


Рис. 2. Диаграмма растяжения (вверху) и сжатия (внизу) слоев кристаллического полимера.

Здесь и далее нумерация слоев идет от подвижной границы к неподвижному основанию.

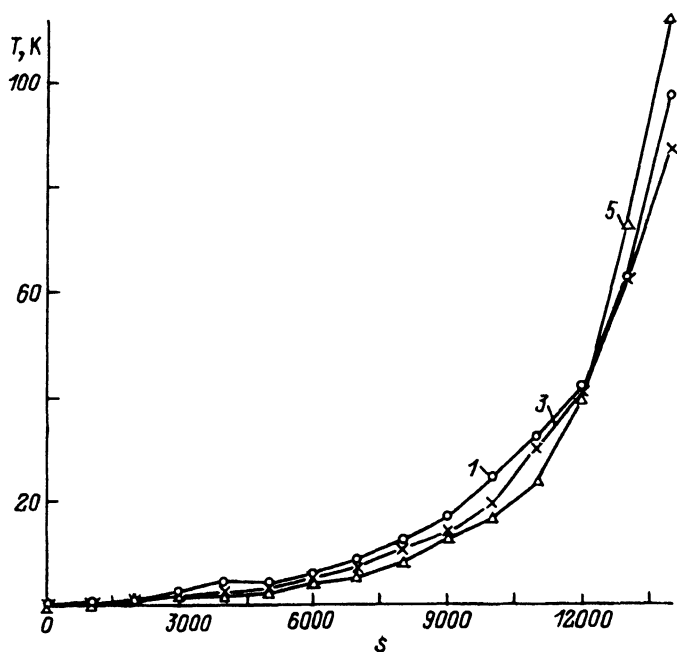


Рис. 3. Зависимость температуры слоев кристаллического полимера от времени.

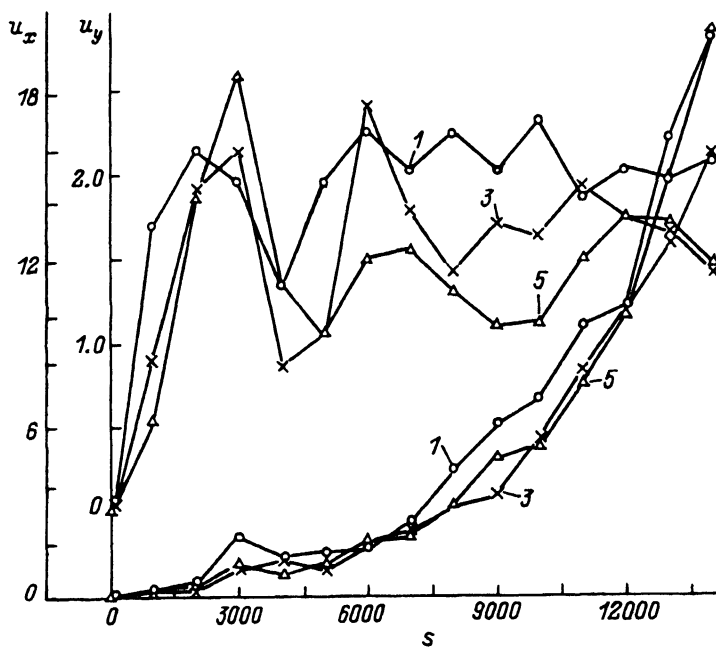


Рис. 4. Зависимость от времени смещений статистически средних бусинок разных слоев вдоль направления сжатия (вверху) и вдоль направления вытяжки (внизу).

Если сопоставить рис. 1-3, то можно заметить, что температура начинает расти экспоненциально в момент перехода к третьему участку диаграмм деформирования и что временная зависимость силы сжатия (растяжения) и температуры одинакова. Это дает основание считать, что форма диаграмм сжатия (растяжения) задается энтропийной составляющей силы, которая прямо пропорциональна температуре $[1-4]$. Отметим, что для реальных кристаллических полимеров третий участок наблюдается только в том случае, если температура испытания превышает некоторую критическую; при этом, как считается, происходит распад исходной надмолекулярной структуры $[1]$.

Кроме температуры и традиционных механических свойств (диаграмм деформирования) мы вычислили также величины, которые связаны с течением материала и характерны, скорее, для жидкости, чем для твердого тела. На рис. 4 (внизу) показано, как смещаются статистически средние бусинки разных слоев в направлении, перпендикулярном сжатию, во время деформирования. Видно, что монотонное смещение бусинок вдоль этого направления хорошо коррелирует с изменением температуры (рис. 3). Совершенно по-другому смещаются статистически средние бусинки вдоль направления сжатия (рис. 4, сверху). Все зависимости смещений бусинок от времени имеют один-два пика, за которыми следует осциллирующий хвост. При этом время появления первого пика совпадает с временем перехода к третьему участку диаграмм деформирования (рис. 1, 2).

Предположим, что немонотонное смещение бусинок в области за первым пиком вызвано изменением механизма деформации полимерного кристалла. При этом будем считать, что если время деформирования меньше времени максимального смещения статистически средней бусинки вдоль оси сжатия, то кристалл деформируется по механизму ламинарного течения, когда частицы различных слоев движутся с разными скоростями, не перемешиваясь друг с другом. Затем после первого максимального смещения статистически средних бусинок вдоль направления сжатия становится возможным локальное перемешивание частиц разных слоев и даже переход к локальной турбулентности. В пользу такого предположения свидетельствует вид траекторий статистически средних бусинок (рис. 5). Видно, что в области между первым и вторым пиком на рис. 4 (сверху) бусинки движутся хаотически, а затем их движение становится квазипериодическим (рис. 5). Развивая гидродинамическую аналогию, можно сказать, что переход от ламинарного течения на втором участке диаграмм деформирования к ламинарному периодическому движению в конце третьего участка проходит через короткий турбулентный период. В гидродинамике такое явление называют переходом через перемежаемость $[27, 28]$.

В заключение рассмотрим скорости статистически средних бусинок (рис. 6). В начале деформирования средняя скорость вдоль направления сжатия больше, чем в перпендикулярном направлении, затем, после перехода к ламинарному периодическому движению, картина меняется на противоположную. В статистической физике средняя скорость характеризует распределение кинетической энергии по степеням свободы системы, причем в изотропной системе средняя скорость вдоль осей x и y одинакова $[29]$. Для малых колебаний по теореме вириала $[30]$ средние значения кинетической и потенциальной энергий

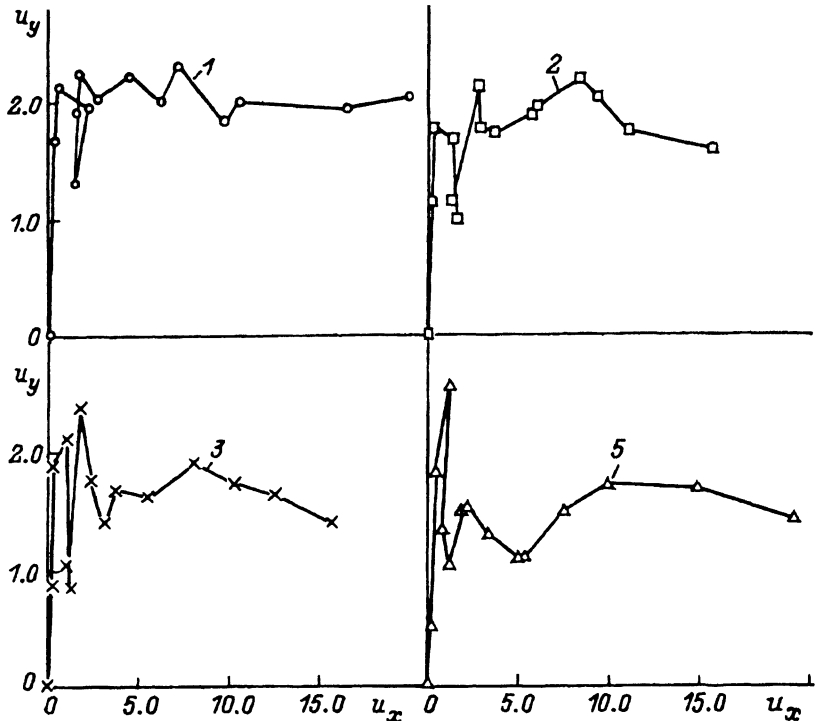


Рис. 5. Траектории статистически средних бусинок разных слоев. Номера слоев указаны цифрами.

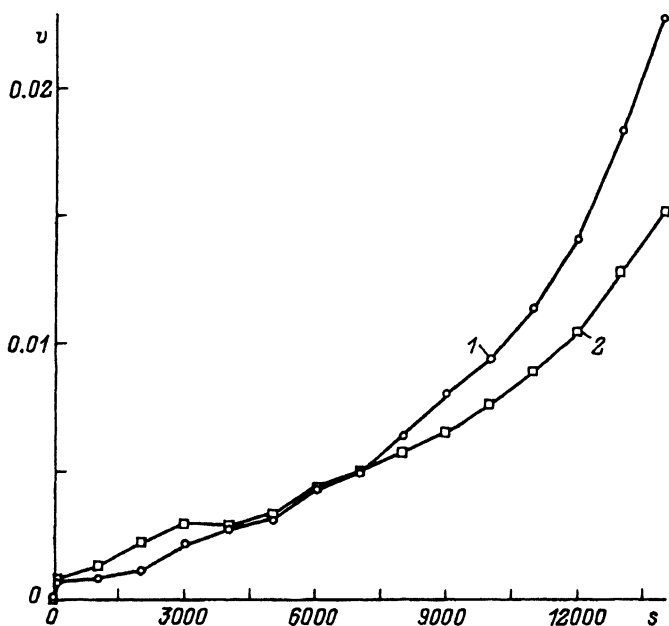


Рис. 6. Зависимость скоростей статистически средней бусинки вдоль направлений вытяжки (1) и сжатия (2). В отличие от предыдущих рисунков здесь бусинка эквивалентна всему образцу.

равны, последняя имеет вид

$$U = k(\delta r)^2, \quad (3)$$

где k — постоянная упругости, δr — отклонение осциллятора от положения равновесия. Следовательно,

$$k_y/k_x = (\langle |v_y| \rangle / \langle |v_x| \rangle)^2. \quad (4)$$

Это соотношение позволяет вычислить анизотропию упругих свойств полимерного кристалла. В нашем случае максимальная деформация сжатия соответствует степени вытяжки ~ 3.5 , при этом $\langle |v_x| \rangle / \langle |v_y| \rangle \sim 1.4$, что дает $k_x/k_y \sim 2$. Последнее значение хорошо согласуется с экспериментальными измерениями продольного E_0 и поперечного E_{g0} модулей упругости полиэтилена [3]. Более того, на зависимостях, полученных методом молекулярной динамики (рис. 6), наблюдается тот же самый «неожиданный» эффект, что и на экспериментальных кривых [3]. Этот эффект заключается в том, что с ростом степени вытяжки E_0 сначала падает, так что $E_{g0} > E_0$, затем кривые пересекаются, так что E_0 становится больше E_{g0} . Однако при вычислении соответствующих зависимостей и по схеме Рейсса, и по схеме Фойхта подобный эффект не получается [3]. Таким образом, и в этом случае молекулярная динамика лучше учитывает условия реального эксперимента.

Рассмотрим возможные причины появления эффекта пересечения. В гидродинамике [27] различают крупномасштабное движение и мелкомасштабные флуктуации. Внешний источник энергии передает ее крупномасштабному движению, затем кинетическая энергия переходит в тепло, диссипируясь в мелкомасштабных флуктуациях. В начале деформирования кристаллического полимера крупномасштабное движение происходит вдоль оси сжатия, о чем свидетельствуют пики на траекториях статистически средних бусинок (рис. 5). Эта поперечная (по отношению к направлению вытяжки) мода движения и аккумулирует энергию внешней сжимающей силы. Затем главную роль в крупномасштабном движении начинает играть продольная мода (рис. 5), соответственно меняется и распределение кинетической энергии по степеням свободы системы (рис. 6).

3. Микроструктурные превращения

Рассмотренная феноменологическая модель позволяет, по крайней мере качественно, объяснить свойства деформируемого полимерного кристалла. Однако в этой гидродинамической модели, опирающейся на статистически средние величины, используются различные предположения, которые сами нуждаются в проверке, например предположение о смене механизма деформации в турбулентный период. С целью микроскопического обоснования гидродинамической модели мы подробно изучили, как меняется структура полимерного кристалла во время сжатия.

Исходный монокристалл состоит из двух глобул одинаковой кристаллической ориентации (рис. 7, сверху), левая глобула содержит

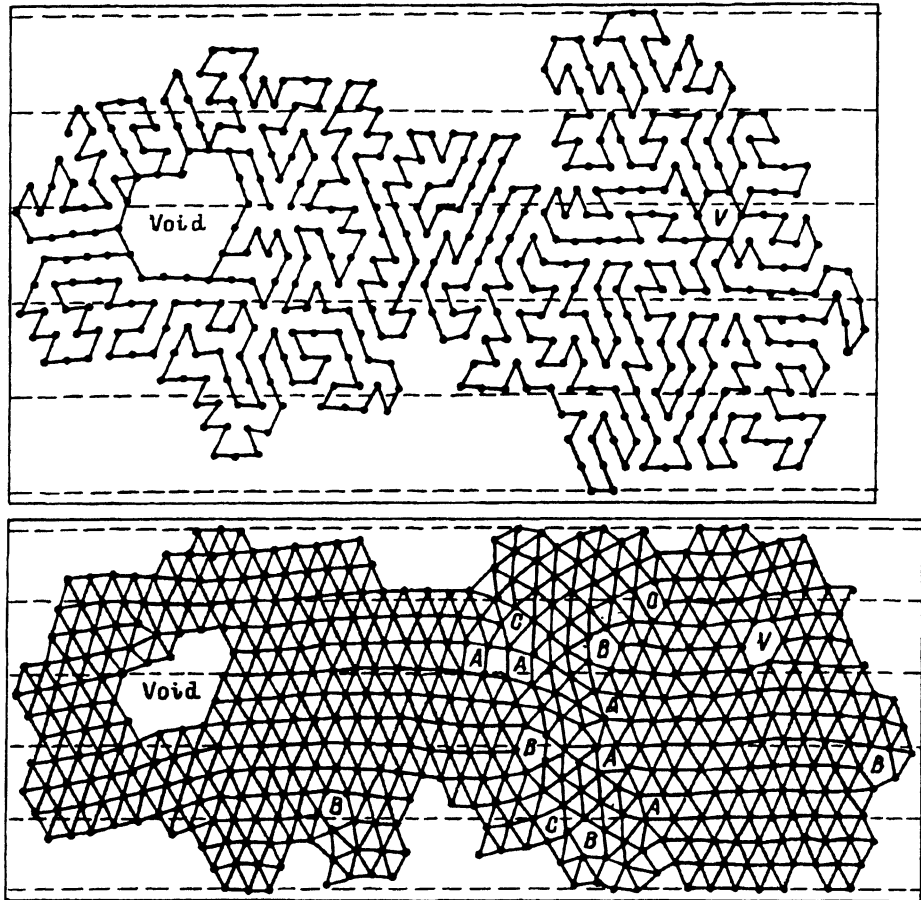


Рис. 7. Исходная структура кристаллического полимера (вверху) и образование полосы сброса в правой глобуле кристаллического полимера (внизу).

Символами *A*, *B*, *C* обозначены различные типы дислокаций [31], символом *V* — вакансия, символом *Void* — пóra. Границы слоев указаны штриховыми линиями.

пору, правая — вакансию, обе глобулы соединены перемычкой. В первый момент на левую глобулу, высота которой меньше, не действуют никакие силы, поэтому вначале начинает деформироваться правая, более высокая, глобула. Деформация почти совершенной кристаллической структуры правой глобулы проходит следующим образом: правильная структура искажается и в ней появляется большое количество дефектов, которые представляют собой вакансии и дислокации различного вида (рис. 7, внизу). Анализ и классификация этих дефектов даны в [31–33], поэтому мы не будем их подробно рассматривать. Отметим лишь, что в полимерах, так же как и в аморфных материалах, эти дефекты обладают непривычными свойствами. Например, дислокации не всегда могут скользить, но могут неожиданно появляться в одном месте и исчезать в другом; в какой-то мере эти дефекты напоминают виртуальные состояния. В нашем случае эти дефекты располагаются почти параллельно направлению сжимающей силы в узкой полосе

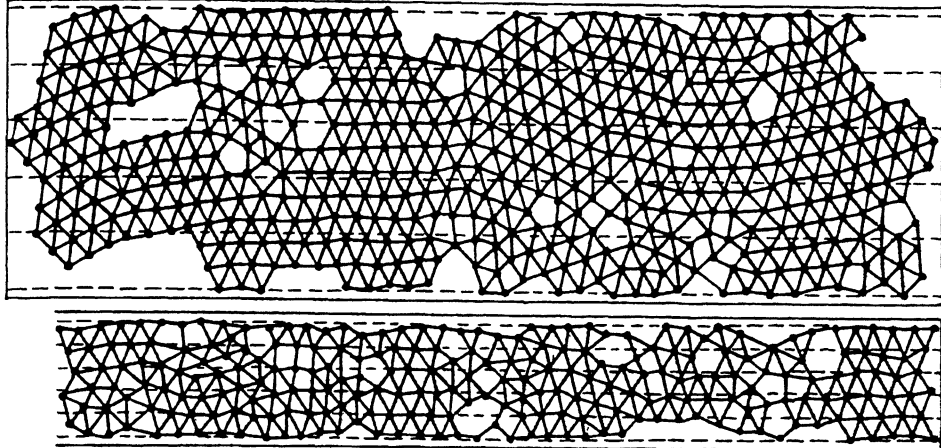


Рис. 8. Разворот фрагментов глобул относительно полос сброса (вверху) и периодическая аморфно-кристаллическая структура деформированного полимерного монокристалла (внизу, показана только часть образца).

посередине глобулы и сильно искажают структуру, в результате чего полоса аморфизуется. Затем обе части правой глобулы, которые находятся по разные стороны от полосы дефектов, разворачиваются таким образом, что часть материала сбрасывается в дефектную полосу. Как следствие глобула делится на две части, отличающиеся друг от друга кристаллической ориентацией (рис. 8, вверху). Примерно так же деформируется левая глобула, но здесь образование дефектной полосы маскируется захлопыванием поры.

Мы уже наблюдали подобный механизм деформирования при все-стороннем сжатии полимерных кристаллов [15], когда в центре бездефектной глобулы возникало много дефектов, а затем в эту область сбрасывалась часть материала. По-видимому, реализация такого механизма не зависит от вида напряженного состояния.

Фрагментация глобул по этому механизму продолжается до конца турбулентного периода, при этом возникает много фрагментов, отделенных друг от друга полосами сброса. И фрагменты, и полосы сброса содержат так много дефектов, что исходный совершенный кристалл становится частично кристаллическим полимером (рис. 8, внизу). Появление аморфных областей (и соответственно увеличение свободного объема) приводит к смене механизма деформирования. Вместо поворота фрагментов как целого, их зигзагообразные цепи распрямляются и вытягиваются вдоль направления растягивающей силы, при этом иногда рвутся сильные связи. Разорванные цепи проскальзывают между цельми, вызывая локальную аморфизацию (рис.8, внизу), однако количество разорванных связей не очень велико, так как к моменту окончания сжатия было порвано пятнадцать сильных связей, что составляет 3%. За исключением разрыва сильных связей аналогичные процессы легче проходят в аморфных полосах сброса. Финальная структура деформированного кристаллического полимера представляет собой чередующуюся периодическую последовательность из кристаллических фрагментов с почти полностью выпрямленными вдоль направле-

ния растягивающей силы цепями и менее упорядоченных полос сброса, где выпрямленные или зигзагообразные цепи расположены под углом порядка 45° к растягивающей силе. В изотропных материалах по этому направлению действует максимальное касательное напряжение.

Таким образом, исследование микроструктуры деформируемого полимерного кристалла подтверждает высказанную в разделе 2 гипотезу о смене механизма деформирования. Кроме того, изучение микроструктуры позволяет придать ясный физический смысл феноменологическим понятиям, введенным в разделе 2, таким как, например, турбулентное и периодически ламинарное течение деформируемых полимеров.

4. Механизмы деформации

Впервые полосы сброса были обнаружены в металлах и кристаллах солей [34]. При малых деформациях в пластичных монокристаллах происходит ламинарное течение под углом, близким к 45° , к оси растяжения. По мере роста деформации кристалл поворачивается относительно оси растяжения, однако у концов образца захваты препятствуют сдвигу. Неравномерность сдвига по длине образца вызывает его пластический изгиб. Если изгиб достаточно велик, то возникает полоса сброса. Считается, что в процессе деформации возникают дислокации, которые затем концентрируются в зоне большой кривизны, образуя конфигурацию с минимальной энергией. Эта зона и представляет из себя полосу сброса. При испытании на сжатие образцы короче, чем при растяжении, поэтому полосы сброса находятся ближе друг к другу, при этом может образоваться двойная полоса сброса, в которой дислокации разных знаков располагаются таким образом, что в образце возникает перегиб.

Полосы сброса наблюдаются и в полимерах, особенно в полимерных кристаллах, полученных при кристаллизации под давлением [35], однако детальный механизм образования полос сброса на микроскопическом уровне до сих пор неизвестен. В нашем случае полоса сброса проходит через середину глобулы от ее верхней границы к нижней параллельно сжимающей силе (рис. 7, внизу). Этим она отличается от двойных полос сброса в пластичных кристаллах, которые направлены перпендикулярно сжимающей (растягивающей) силе.

Рассмотрим механизм образования полос сброса в полимерах. На рис. 7 (вверху) видно, что в первый момент правую глобулу деформирует сосредоточенная сила f , которая действует вдоль диаметра глобулы, параллельного оси y . Выделим в глобуле центральную полосу, симметричную относительно этого диаметра, и будем считать ее сжатым стержнем (колонной). В такой постановке задача восходит к Эйлеру, обнаружившему, что существует критическая нагрузка f_n^c , при которой стержень теряет устойчивость и изгибается [36]. Гармонический анализ поведения стержня, который взаимодействует с упругим основанием, показывает, что критическая нагрузка равна [36]

$$f_n^c = [EI(\pi n/h)^4 + K] / (\pi n/h)^2. \quad (5)$$

Здесь EI — изгибная жесткость стержня, представляющая собой произведение модуля Юнга E на момент инерции I поперечного сечения,

h — высота стержня (колонны), n — номер гармоники, K — жесткость основания.

Чтобы упростить задачу, сохраним только две первые гармоники. Такой подход уже применялся нами при построении теории образования зигзагов на первой стадии самоорганизации цепных макромолекул [12,13]. При этом первая гармоника, представляющая собой половину синусоиды, описывает симметричный изгиб стержня и эквивалентна в нашем случае одиночной полосе сброса; вторая гармоника — полная синусоида — описывает антисимметричный изгиб стержня, приводящий в конечном итоге к образованию двойной полосы сброса.

Помимо объяснения причины образования полос сброса такой подход позволяет получить зависимость сжимающей силы от степени деформации. В нашем случае

$$h(t) = h_0 - \dot{\epsilon}t, \quad (6)$$

где h_0 — начальная высота стержня (исходный диаметр глобулы), $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации, t — время. Это означает, что закон упрочнения на третьем участке диаграммы деформирования имеет вид

$$f(t) = EI(2\pi/h(t))^2 + K(h(t)/2\pi)^2. \quad (7)$$

Если пренебречь изменением объема при деформации, то можно записать следующее равенство:

$$h_0 l_0 = h(t)l(t), \quad h_0/h(t) = l(t)/l_0 = \lambda, \quad (8)$$

где l — размер (длина) образца вдоль оси x , λ — относительное изменение длины. Теперь уже нетрудно получить определяющее уравнение, которое связывает сжимающую силу со степенью вытяжки в перпендикулярном направлении,

$$f = EI(2\pi/h_0)^2 \lambda^2 + K(h_0/2\pi)^2 / \lambda^2. \quad (9)$$

Учитывая, что момент инерции стержня с прямоугольным сечением в нашем случае равен [37]

$$I = h_0^3 l_0 / 12, \quad (10)$$

получим двухпараметрическое определяющее уравнение

$$f = E(\pi^2 S/3)\lambda^2 + K(h_0/2\pi)^2 / \lambda^2 = C_1 + C_2 / \lambda^2, \quad (11)$$

где S — площадь сечения, C_1, C_2 — постоянные.

Главное отличие этого уравнения от других определяющих уравнений [1,3,6] состоит в том, что оно относится к сжатию, при этом в него входят как константа упругости материала, так и константа упругости прибора. Кроме того, здесь со степенью вытяжки связана сжимающая сила, а не напряжения, распределение которых при сжатии имеет более сложный вид [38], чем в случае растяжения или сдвига [1,3,6]. Сжимающая сила непосредственно связана с давлением, которое является одним из основных факторов в технологии полимеров, и его нетрудно измерить [39].

Два других механизма упрочнения (проскальзывание цепей и разрыв связей) подробно исследованы в [15,40,41]. Установлено, что вклад обоих механизмов в упрочнение экспоненциально падает с ростом температуры, поэтому в нашем случае, когда температура образца в процессе сжатия все время растет, эти механизмы не играют существенной роли.

Изучение различных явлений методом молекулярной динамики включает в себя использование нескольких уровней аппроксимации [9]. В нашем случае использованные уровни соответствуют трем типам частиц (под частицей, как известно [27,30], в механике понимают либо тело, либо малый элемент объема, размерами которого можно пренебречь при описании его движения). На микроскопическом уровне это частицы атомных размеров, представляющие собой группы атомов (мономеры), что позволяет изучать структурные превращения и проверять различные предположения, сделанные на более грубых уровнях аппроксимации. Следующий уровень аппроксимации — мезоскопический (иначе его называют гидродинамическим). Здесь частицы представляют собой элементы объема сплошной среды; в нашем случае это слои, что позволяет описать течение материала в терминах гидродинамики. Последний уровень аппроксимации — макроскопический, где частица представляет собой весь образец. Это дает возможность получать механические и термодинамические характеристики всей системы (материала). Таким образом, использование различных масштабов (разных по размеру частиц) как нельзя лучше соответствует природе полимеров — этих удивительных материалов, которые одновременно обладают свойствами газов, жидкости и твердого тела [29].

Список литературы

- [1] А.А. Аскадский. Деформация полимеров. Химия. М. (1973). 448 с.
- [2] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука. М. (1974). 560 с.
- [3] И. Уорд. Механические свойства твердых полимеров. Химия. М. (1975). 360 с.
- [4] В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. Структура и механические свойства полимеров. Высшая школа. М. (1979). 328 с.
- [5] Г. Кауш. Разрушение полимеров. Мир. М. (1981). 440 с.
- [6] Г.М. Бартнев, Ю.В. Зеленев. Физика и механика полимеров. Высшая школа. М. (1983). 392 с.
- [7] В.П. Привалко. Молекулярное строение и свойства полимеров. Химия. Л. (1986). 240 с.
- [8] Г.Г. Элиас. Макромолекулы. Химия. Л. (1990). 272 с.
- [9] А.И. Мелькер. Моделирование эксперимента. Знание. Сер. Физика, 10 (1991) 64 с.
- [10] А.И. Мелькер. Введение в современную физику конденсированных сред. СПб. (1994). 32 с.
- [11] А.И. Мелькер, С.В. Говоров, Т.В. Воробьева. ФТТ **33**, 1, 76 (1991).
- [12] A.I. Melker, T.V. Vorobyeva. Z. f.Naturforschung **49a**, 12, 1045 (1994).
- [13] А.И. Мелькер, Т.В. Воробьева. ФТТ **37**, 1, 224 (1995).
- [14] A.I. Melker, T.V. Vorobyeva. Nanobiology. In press.
- [15] A.I. Melker, T.V. Vorobyeva. Polym. Eng. Sci. **36**, 2 (1996).
- [16] A.I. Melker, D.V. Solovyev, S.N. Romanov. Solvents and Self-Organization in Polymers. Abstracts. NATO Advanced Study Institute. Antalya. Turkey (August 1995).
- [17] Н. Марч, М. Паринелло. Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях. Мир. М. (1986). 320 с.
- [18] И.М. Лившиц. Избранные труды. Наука. М. (1994). 442 с.
- [19] A. Eglsaeter, K.D. Kundsén, A. Mikkelsen. Polymer Physics. An Introduction. University of Trondheim (1993). 232 p.
- [20] Дж. Марелл, С. Кеттл, Дж. Теддер. Теория валентности. Мир. М. (1968). 520 с.

- [21] А.М. Косевич. Основы механики кристаллической решетки. Наука. М. (1972). 280 с.
- [22] М.В. Волкенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Эльяшевич, В.И. Степанов. Колебания молекул. Наука. М. (1972). 700 с.
- [23] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука. М. (1989). 424 с.
- [24] А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. Физика в мире полимеров. Наука. М. (1989). 208 с.
- [25] А.И. Михайлин, А.И. Мелькер. Хим. физика **4**, *1*, 15 (1985).
- [26] A. Nordsieck. Math. Comput. **16**, *1*, 22 (1962).
- [27] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Гидродинамика. Наука. М. (1988). 736 с.
- [28] А. Лихтенберг, М. Либерман. Регулярная и стохастическая динамика. Мир. М. (1984). 528 с.
- [29] А. Исихара. Статистическая физика. Мир. М. (1973). 472 с.
- [30] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Механика. Наука. М. (1988). 245 с.
- [31] А.И. Мелькер, С.В. Говоров. ФТТ **30**, *12*, 3597 (1988).
- [32] А.И. Мелькер, А.А. Иванов, С.В. Говоров. В кн.: Моделирование на ЭВМ дефектов и процессов в металлах / Под ред. Н.П. Лиходедова и Ю.В. Трушина. ФТИ АН СССР. Л. (1990). С. 93.
- [33] А.И. Мелькер, А.А. Иванов. Там же. С. 95.
- [34] Ж. Фридель. Дислокации. Мир. М. (1967). 644 с.
- [35] Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Мир. М. (1967). 624 с.
- [36] Дж.М.Т. Томпсон. Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. Мир.М. (1976). 254 с.
- [37] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. Теория упругости. Наука. М. (1987). 246 с.
- [38] С.П. Тимошенко. История науки о сопротивлении материалов. ГИТТЛ. М. (1957). 536 с.
- [39] R. Blane, J.F. Agassant, M. Vincent. Polym. Eng. Sci. **32**, *19*, 1440 (1992).
- [40] А.И. Мелькер, А.В. Иванов. ФТТ **29**, *5*, 1556 (1987).
- [41] А.И. Мелькер, А.В. Иванов, С.В. Говоров. Механика композиционных материалов **6**, 1007 (1988).