

# Возможные проявления квантового эффекта (туннелирование) в элементарных актах кинетики разрушения полимеров

© А.И. Слуцкер<sup>1</sup>, В.Л. Гиляров<sup>1</sup>, Ю.И. Поликарпов<sup>2</sup>, Д.Д. Каров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 декабря 2009 г.)

Элементарный акт кинетики разрушения полимера — разрыв напряженной скелетной связи в цепной молекуле — моделируется распадом нагруженного квантового ангармонического осциллятора. Произведен расчет вероятности и среднего времени ожидания выхода частицы из потенциальной ямы в потенциале Морзе при действии растягивающей силы в широком диапазоне температур. Показано, что при низких и средних температурах доминирует туннельный механизм выхода частицы, а при высоких температурах действует комбинация туннельного (подбарьерного) и надбарьерного (термофлуктуационного) механизмов при соизмеримых вкладах обоих механизмов. Расчетом показано, что участие туннельного механизма в кинетике разрушения полимеров проявляется в низкотемпературном атермическом плато на кривой температурной зависимости разрывной прочности. Проведено сопоставление расчетной и экспериментальной температурных зависимостей разрывной прочности ориентированного полимера — поликапроамида, установившее качественное и количественное согласование результатов, что позволяет сделать вывод о возможности участия туннельного механизма в разрушении полимеров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00148-а).

## 1. Введение

Многочисленными исследованиями установлено, что механическое разрушение полимеров (как и других твердых тел) представляет собой явление не критического, а кинетического характера. При приложении к полимерному телу некоторой, как правило, растягивающей нагрузки развивается процесс последовательных разрывов напряженных межатомных связей (элементарных актов кинетики разрушения), приводящий за соответствующее время (долговечность) к макроскопическому разрыву [1]. В области высоких температур такие элементарные акты осуществляются локальными флуктуациями тепловой энергии в полимерном теле, обеспечивающими преодоление потенциального барьера разрыва связей путем надбарьерного перехода. Вероятность разрыва связей по механизму надбарьерного перехода экспоненциально зависит от температуры. Поэтому среднее время ожидания термофлуктуационных разрывов, которому с логарифмической точностью равна обусловленная такими разрывами долговечность полимерного тела [1], экспоненциально возрастает при понижении температуры и при температурах  $T < 100$  К уходит к астрономическим значениям.

В то же время было высказано предположение, что разрыв межатомной связи, на которую действует растягивающее напряжение меньше теоретической (предельной) прочности (предельное напряжение вызывало бы „мгновенный“ разрыв связи), может происходить по двум механизмам. Выше был назван один из этих механизмов: надбарьерный переход за счет флуктуаций

энергии. Но, как известно, имеется еще один механизм преодоления барьера — туннельный, подбарьерный переход [2]. Такие переходы могут происходить при самых низких температурах вплоть до  $T = 0$  (при  $T = 0$  остается нулевая динамика атомов, обуславливающая возможность туннелирования).

При обсуждении участия квантовых, туннельных эффектов в кинетике разрушения полимеров (и других твердых тел) производились теоретические оценки вероятности туннельного разрыва напряженных межатомных связей [3–6]. Рассматривались экспериментальные данные, в которых особенности прочностных характеристик полимеров при низких (вплоть до температуры жидкого гелия) температурах могли, как предполагалось, служить свидетельством проявления туннельных эффектов в разрушении [7,8].

В то же время теоретическая разработка вопроса о туннельном механизме разрыва напряженной межатомной связи была недостаточно детализирована, что мешало сделать заключение о проявлении туннелирования при анализе экспериментальных результатов по разрушению полимеров.

Задачей настоящей работы является проведение более тщательного и детального расчетно-теоретического рассмотрения туннельного механизма разрыва напряженной межатомной связи в скелете цепной полимерной молекулы и сопоставление расчетных результатов с экспериментальными данными с целью выявления возможности проявления туннельного механизма в кинетике разрушения полимеров.

## 2. Распад осциллятора Морзе, включающий туннелирование, в условиях нагружения при различных температурах (расчет)

Разрыв межатомной связи в скелете нагруженной полимерной молекулы рассматриваем в модели двухатомного фрагмента одномерной цепочки атомов при действии растягивающей силы вдоль оси цепочки.

Взаимодействие атомов задаем в виде потенциала Морзе (кривая 1 на рис. 1)

$$U(x) = D(\exp(-2\alpha x) - 2\exp(-\alpha x)), \quad (1)$$

где  $D$  — энергия диссоциации межатомной связи,  $x = r - r_0$  ( $r_0$  — равновесное расстояние между атомами).

Приложение постоянной растягивающей силы  $F$ , потенциал которой имеет вид  $U_F = -Fx$  (линия 2 на рис. 1), приводит в результате суммирования потенциалов  $U(x) + U_F$  к образованию потенциального барьера конечной ширины и высоты (линия 3 на рис. 1). Преодоление этого барьера колеблющейся частицей (атомом) — покидание потенциальной ямы — принимаем за акт разрыва межатомной связи, что и можно назвать „распадом осциллятора“. Далее проведем рассмотрение возможностей выхода частицы из потенциальной ямы, включающих как подбарьерный (туннельный), так и надбарьерный механизм преодоления барьера.

Для вероятности туннельного выхода частицы из потенциальной ямы сквозь барьер используем квазиклассическую формулу Гамова — формулу прозрачности

барьера [9].

$$Q(E) \approx \exp\left[-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - W)} dx\right], \quad (2)$$

где  $W$  — колебательная энергия частицы (отсчитывается от дна ямы, рис. 1),  $m$  — приведенная масса частицы, равная половине массы атома для двухатомной молекулы, состоящей из одинаковых атомов,  $x_1, x_2$  — координаты начала и конца пути туннелирования (координаты поворота:  $\xi_1$  и  $\xi_2$  на рис. 1 в безразмерном виде).

Вероятность туннельного выхода частицы из ямы в единицу времени

$$w_{\text{tun},1}(F) = \nu(F)Q(W),$$

где  $\nu(F)$  — основная частота колебаний (частота атак частицей „стенок“ ямы), зависящая от растягивающей силы  $F$  вследствие ангармонизма потенциала взаимодействия частиц.

Тогда среднее время  $\tau$  ожидания туннельного выхода частицы из ямы определяется условием

$$w_{\text{tun},1}(F)\tau \approx 1. \quad (3)$$

Это условие отвечает переходу от вероятности к наступлению случайного события — выхода частицы из ямы. Из (3) следует, что  $\tau \approx [w_{\text{tun},1}(F)]^{-1}$ . Отметим, что  $\tau^{-1} \approx w_{\text{tun},1}(F)$  является широко используемым понятием константы скорости процесса, которым в настоящем случае является туннельное покидание потенциальных ям частицами в ансамбле нагруженных осцилляторов.

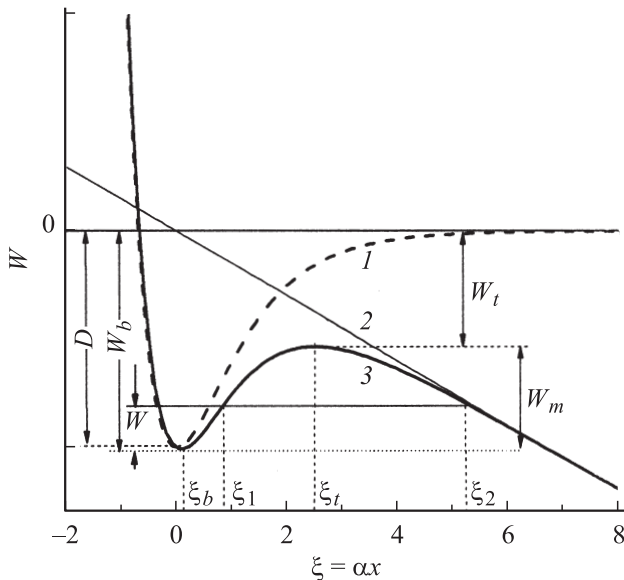
Далее принимаем, что осцилляторы являются квантовыми с дискретными уровнями колебательной энергии  $W_n$ . Как следует из (2) и рис. 1, туннельная прозрачность барьера зависит от уровня энергии осциллятора, который определяет координаты  $\xi_1$  и  $\xi_2$  и тем самым длину туннелирования и преодолеваемую высоту барьера. Поэтому среднее время ожидания туннельных выходов из ямы в ансамбле осцилляторов и соответственно константа скорости процесса выходов будут зависеть от заселенности уровней, определяемой температурой.

Принимаем, что в ансамбле квантовых осцилляторов действует распределение Максвелла-Больцмана, определяющее вероятность того, что осциллирующая частица имеет энергию  $W_n$ ,

$$w_T(W_n) = \frac{N(W_n)}{N_0} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{W_n}{kT}\right),$$

где статистическая сумма  $Z = \sum_n \exp(-W_n/kT)$ ,  $N_0$  — число осцилляторов в ансамбле, а суммирование производится по всем уровням энергии в потенциальной яме. Тогда вероятность туннельного распада осциллятора с энергией  $W_n$  в ансамбле в единицу времени составит

$$w_{\text{tun},1}(F)w_T(W_n).$$



**Рис. 1.** Трансформация потенциала Морзе растягивающей силой. 1 — исходный потенциал Морзе, 2 — потенциал растягивающей силы, 3 — потенциальный рельеф для нагруженного осциллятора. По оси абсцисс отложена безразмерная величина  $\xi = \alpha x$ .

Полная вероятность туннельного распада осциллятора в единицу времени получается суммированием вероятностей туннелирования с каждого из уровней  $W_n$

$$w_{\text{tun}} = \sum_n w_{\text{tun},1}(F) w_T(W_n) = \frac{\nu}{Z} \sum_n \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - W_n)} dx \right] \exp \left( -\frac{W_n}{kT} \right). \quad (4)$$

Величина  $w_{\text{tun}}$  является, как и выше, константой скорости процесса распада осцилляторов, т.е. разрыва межатомных связей.

Для нахождения вероятности туннелирования  $w_{\text{tun},1}$  нужно определить уровни энергии  $W_n$  осцилляторов при различных значениях нагружающей силы  $F$ . Далее будем пользоваться безразмерным выражением силы  $P = \frac{F}{F_m}$ , где  $F_m = \frac{D\alpha}{2}$  — максимальная сила при статическом упругом растяжении связи с потенциалом Морзе (следует из условия  $d^2U(x)/dx^2 = 0$ ).

Будем также использовать безразмерную координату  $\xi = \alpha x$  и безразмерную энергию, относя  $U$  и  $W$  к  $D$ .

Для каждого значения механической нагрузки  $P$  определяем координаты дна  $\xi_b$  и вершины  $\xi_t$  потенциала (рис. 1) по известным формулам [10]

$$\xi_b = -\ln \left( \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1-P}) \right), \quad \xi_t = -\ln \left( \frac{1}{2} (1 - \sqrt{1-P}) \right).$$

По этим значениям координат определяем энергии дна ямы  $E_b$ , вершины барьера  $E_t$  и энергии барьера  $E_m = E_t - E_b$  ( $W_b$ ,  $W_t$  и  $W_m = W_t - W_b$  соответственно в размерном виде на рис. 1)

$$E_b = \left( \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{1-P}}{2} \right)^2 - 1 - \sqrt{1-P} + \frac{1}{2} P \ln \left( \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{1-P}}{2} \right),$$

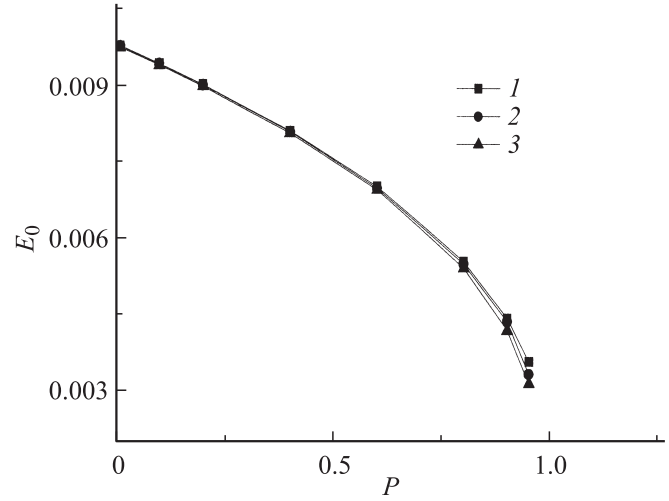
$$E_t = \left( \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{1-P}}{2} \right)^2 - 1 + \sqrt{1-P} + \frac{1}{2} P \ln \left( \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{1-P}}{2} \right),$$

$$E_m = \sqrt{1-P} + \frac{P}{2} \ln(1 - \sqrt{1-P}) - \frac{P}{2} \ln(1 + \sqrt{1-P}).$$

После определения положения дна ямы и величины барьера выхода частицы из ямы требуется найти уровни энергии в яме  $E_n = W_n/D$  при различных нагрузках  $P$ .

Спектр энергии потенциала Морзе известен [11]

$$E_n = 1 - \left( 1 - \frac{\alpha \hbar (n + \frac{1}{2})}{\sqrt{2mD}} \right)^2 = 1 - \left( 1 - \frac{\hbar \omega (n + \frac{1}{2})}{2D} \right)^2 \quad (5)$$



**Рис. 2.** Силовая зависимость нулевой энергии осциллятора. 1 — расчет по формуле (7), 2 — расчет по формуле  $W_0 \approx \hbar \omega(P)/2$ , 3 — расчет методом конечных элементов.

При действии внешнего силового поля эту формулу следует модифицировать с учетом зависимости от нагрузки энергии диссоциации  $E_m(P)$  и основной частоты  $\omega(P) = 2\pi\nu(P)$ . Изменение (уменьшение) частоты при растягивающей нагрузке рассчитывалось путем разложения потенциала (1) в ряд по смещениям с точностью до второго порядка включительно.

$$\omega \approx \sqrt{\frac{2D\alpha^2}{m}} \cdot \sqrt{(1 + \sqrt{1-P})^2 - 1 - \sqrt{1-P}}. \quad (6)$$

С учетом (6) выражение для уровней энергии в яме нагруженного осциллятора может быть представлено в виде

$$E_n(P) = E_m(P) - E_m(P) \left[ 1 - \frac{\hbar \omega(P)}{2DE_m(P)} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right]^2. \quad (7)$$

В системе уровней энергии в потенциальной яме осциллятора большое значение имеет нижний уровень (отвечающий условию  $n = 0$ ), который носит название уровня основного состояния. Этот уровень отвечает нулевой энергии осциллятора  $E_0(P)$ . При  $T = 0$  у всех осцилляторов ансамбля одинаковая энергия — нулевая, и туннелирование происходит только с этого уровня. Найденная зависимость уровня нулевой энергии от нагрузки  $E_0(P)$  представлена на рис. 2.

При расчете были использованы значения характеристик для скелетной связи в цепной молекуле полиэтилена ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ):  $D = 6.4 \cdot 10^{-19}$  J,  $m_{\text{CH}_2} = 1.16 \cdot 10^{-26}$  kg (приведенная масса, см. выше),  $\alpha = 1.6 \cdot 10^{10}$  m<sup>-1</sup> [12]. Расчеты  $E_0(P)$  были произведены тремя способами: по формуле (7), по известному выражению для нулевой энергии гармонического осциллятора  $W_0 \approx \hbar \omega(P)/2$ , а также методом конечных элементов (приравнивается к нулю волновая функция под барьером) аналогично тому, как это было сделано

в [13]. Следует отметить, что, поскольку состояние частицы, локализованной в потенциальной яме конечной высоты, является метастабильным (распадным), уровни энергии такой системы комплексны (размыты на величину  $\sim w_{\text{tun},1}(F)$ ).

Как видно из рис. 2, проведенные различными способами расчеты  $E_0(P)$  дали близкие результаты, что свидетельствует о надежности определения нулевой энергии и ее зависимости от нагрузки. Аналогичная близость значений энергий уровней наблюдается для других низколежащих уровней при расчете по формуле (5) методом конечных элементов. Для высоких уровней расхождение значений энергии уровней, рассчитанное этими двумя способами, увеличивается, однако в силу того, что расстояние между уровнями уменьшается по мере увеличения номера уровня и размытие увеличивается, эта ошибка оказывается несущественной. Энергетические уровни в (5) отсчитываются от дна потенциальной ямы, что отвечает отсчету энергии в (4). Исходя из найденных по формуле (5) значений энергии уровней  $E_n(P)$  рассчитывались координаты начала и конца туннелирования для нагруженного осциллятора (рис. 1) путем численного решения уравнения

$$\frac{U(\xi)}{D} - E_n = 0.$$

По этим координатам для каждого уровня были рассчитаны вероятности (2) в зависимости от нагрузки ( $P$ ). Найденные таким способом вероятности подставлялись в выражение (4), куда включалась и определенная в зависимости от нагрузки и температуры статистическая сумма  $Z = \sum_n \exp(-W_n/kT)$ .

В результате была найдена вероятность туннельного распада осциллятора в единицу времени, или, что то же самое, константа скорости процесса туннельных распадов (разрывов напряженных межатомных связей) в ансамбле осцилляторов, в зависимости от нагрузки и температуры. Пример зависимости  $w_{\text{tun}}(T)$  при значении  $P = 0.85$  приведен на рис. 3 (кривая 1).

Таким образом, найдена вероятность в единицу времени — константа скорости процесса разрывов напряженных межатомных связей путем туннелирования.

Интересно отметить, что вероятность туннельных выходов частицы из ямы с ростом температуры резко увеличивается. Такое явление носит название „термостимулированного туннелирования“ [14] и объясняется экспоненциальным с температурой ростом заселенности тепловых уровней, туннелирование с которых происходит при меньших значениях ширины и высоты барьера, что резко повышает его туннельную прозрачность. В результате оказывается, что вероятность туннельных подбарьерных выходов частицы из ямы превышает вероятность надбарьерных выходов до достаточно высоких температур.

Согласно распределению Максвелла–Больцмана, должны появляться частицы с высокими значениями

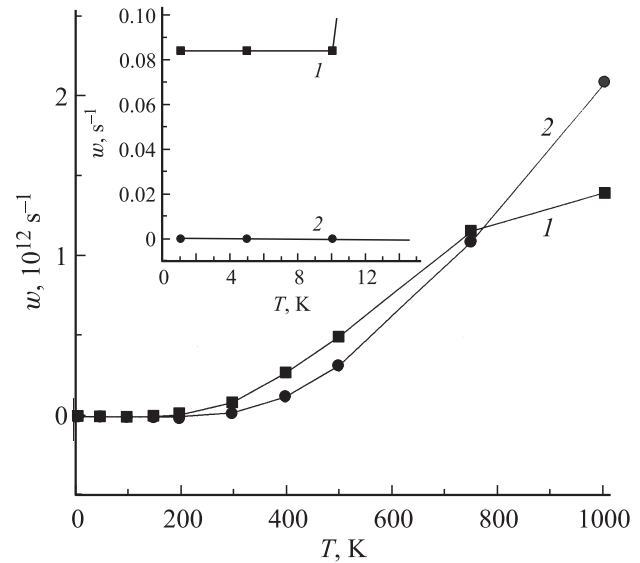


Рис. 3. Температурные зависимости вероятностей распада нагруженного осциллятора при  $P = 0.85$ . 1 — туннельный механизм распада, 2 — надбарьерный механизм распада. На вставке — фрагмент зависимости при самых низких температурах.

энергии  $W$ , и частица, „получившая“ энергию  $W \geq U_m$  (больше высоты барьера), может выполнить надбарьерный выход из ямы.

Вероятность того, что частица имеет энергию  $W \geq U_m$ , выражается формулой

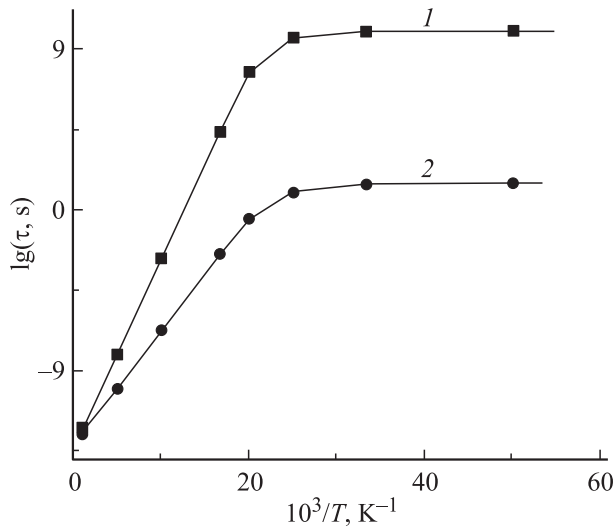
$$w_{\text{therm}} \approx \frac{1}{kT} \int_{U_m}^{\infty} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dW = \exp\left(-\frac{U_m}{kT}\right).$$

Тогда вероятность надбарьерного выхода частицы в единицу времени — константа скорости процесса надбарьерных переходов

$$w_{\text{up}} = \nu w_{\text{therm}} \approx \nu \exp\left(-\frac{U_m}{kT}\right). \tag{8}$$

При наличии потенциального барьера имеется не только „подбарьерная“, но и „надбарьерная“ прозрачность. При прохождении над барьером (т.е. когда энергия частицы больше высоты барьера) по классическим представлениям частица движется беспрепятственно. При учете же квантовых (волновых) свойств частицы имеется вероятность отражения частицы [15]. Правда, уменьшение надбарьерной прозрачности за счет „квантового отражения“ невелико, и поэтому данным фактором можно пренебречь. Прямой учет надбарьерного отражения частицы для рассматриваемой задачи (преодоление барьера в нагруженном внешней силой осцилляторе Морзе) был проделан нами при аппроксимации формы барьера параболой, и это предположение о малости надбарьерного отражения было подтверждено.

Пример зависимости вероятности процесса надбарьерных распадов в ансамбле осцилляторов в единицу



**Рис. 4.** Температурная зависимость среднего времени жизни (долговечности) осцилляторов.  $P = 0.8$  (1) и  $0.85$  (2).

времени константы скорости распада от температуры приведен на рис. 3 (кривая 2) при значении  $P = 0.85$ .

Из рис. 3 видно, что при самых низких температурах доминирует туннельная составляющая; в широкой области промежуточных температур обе составляющие сравнимы, и только при высоких по сравнению с комнатными температурами надбарьерная составляющая превышает туннельную.

В общем процесс покидания частицами потенциальных ям — процесс распада осцилляторов (разрыва межатомных связей) — управляется суммой скоростей (суммой вероятностей) туннельных и надбарьерных переходов. Таким образом, суммарная константа скорости распада осцилляторов  $w_{\Sigma} = w_{\text{тун}} + w_{\text{уп}}$ .

Тогда среднее время ожидания распада осциллятора (среднее время жизни осциллятора под нагрузкой — среднее время жизни напряженной скелетной межатомной связи) имеет вид

$$\begin{aligned} \tau(P, T) &= (w_{\text{тун}} + w_{\text{уп}})^{-1} \\ &\approx \left\{ v \left\{ \frac{1}{Z} \sum_n \left[ \exp \left[ -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x) - W_n)} dx \right] \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \exp \left( -\frac{W_n}{kT} \right) \right] + \exp \left( -\frac{U_{n1}}{kT} \right) \right\} \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Рассчитанная по формуле (9) температурная зависимость среднего времени жизни (долговечности осциллятора) в аррениусовских координатах при нагружающих силах  $P = 0.8$  и  $0.85$  представлена на рис. 4. При высоких температурах „долговечность“ осциллятора  $\tau$  определяется экспоненциальной „больцмановской“ зависимостью надбарьерной составляющей, спрямляющейся в полулогарифмических координатах. При низких температурах проявляется отступление от „больцмановской“

зависимости, и долговечность выходит на атермическое „плато“, характерное для туннельного механизма преодоления потенциального барьера.

Как отмечалось выше, среднее время жизни осциллятора под нагрузкой с логарифмической точностью равно времени жизни всего ансамбля осцилляторов. В отношении нагруженного полимера это отвечает тому, что долговечность (время разрыва) нагруженного полимерного тела равна среднему времени жизни нагруженных скелетных связей в цепных молекулах полимера.

### 3. Сопоставление экспериментальной и расчетной температурных зависимостей разрывной прочности полимера

Обратимся к сопоставлению экспериментальных данных по кинетике разрушения полимеров с результатами расчетов для ответа на вопрос, проявляется ли в кинетике разрушения полимеров туннельный механизм разрыва напряженных скелетных связей в полимерных цепных молекулах. Используем экспериментальные данные по температурной зависимости разрывной прочности ориентированных полимеров при растягивающем нагружении с постоянной скоростью в широкой области температур: от 4.2 до 400 К. Расчет температурной зависимости разрывной прочности (разрывной силы или напряжения) для ансамбля нагруженных осцилляторов проводился исходя из уже полученной температурно-силовой зависимости среднего времени жизни нагруженных осцилляторов  $\tau(P, T)$  с использованием известного „принципа Бейли“ [16] — суммирования накопления повреждений до критической концентрации. Такое суммирование осуществляется с использованием интеграла Бейли [16].

$$\int_0^{t_r} \frac{dt}{\tau[P(t), T]} = 1,$$

где  $t_r$  — время от начала нагружения до разрушения тела.

В экспериментах обычно устанавливается постоянная скорость нагружения  $dp/dt = \dot{P} = \text{const}$ . Тогда от интегрирования по времени можно перейти к интегрированию по силе

$$\frac{1}{\dot{P}} \int_0^{P_r} \frac{dP}{\tau(P, T)} = 1, \quad (10)$$

где  $P_r$  — разрывная нагрузка. Решение уравнения (10) позволяет при заданной скорости нагружения найти зависимость от температуры разрывной силы  $P_r(t)$  или разрывного растягивающего напряжения (разрывной прочности).

С учетом общей температурно-силовой зависимости времени жизни нагруженных осцилляторов (выражение (9)) численным интегрированием при заданной скорости нагружения и параметрах осциллятора ( $D, \alpha, m$ )



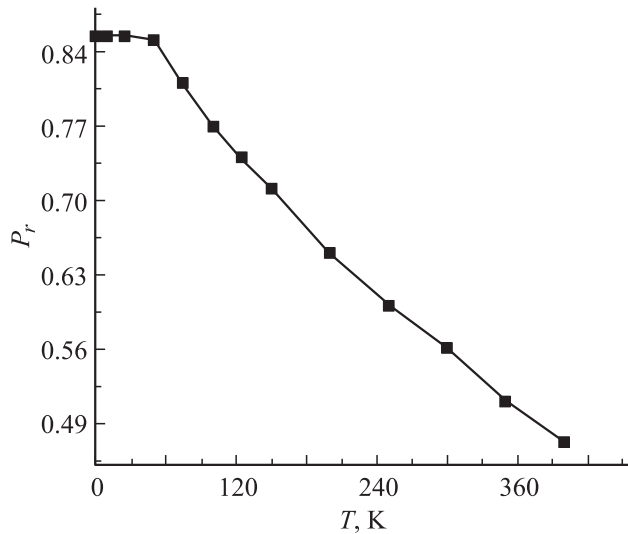


Рис. 5. Расчетная температурная зависимость разрывной силы при нагружении осциллятора с постоянной скоростью.

была получена характерная форма зависимости  $P_r(T)$ , вид которой показан на рис. 5. Зависимость  $P_r(T)$  представлена в безразмерных единицах — относительно статической разрывной силы  $F_m = D\alpha/2$  (т.е. классической прочности межатомных скелетных связей). Видно, что при повышенных температурах, отвечающих классической области, имеет место „квазилинейное“ снижение разрывной прочности тела (ансамбля осцилляторов) с температурой. С понижением температуры происходит уменьшение наклона  $P_r(T)$  с выходом на атермическое плато при приближении к  $T = 0$ . Такой характер зависимости  $P_r(T)$  в области низких температур является явным свидетельством проявления туннельного механизма при распаде нагруженных осцилляторов — разрыве напряженных межатомных связей.

Экспериментальные данные по температурной зависимости разрывной прочности полимерных образцов представлены на рис. 6.

Объектом служили высокоориентированные образцы поликапроамида (Nylon-6), основная часть цепной молекулы которого совпадает с молекулой полиэтилена [17]. Одноосная ориентация образцов, при которой оси цепных молекул достаточно плотно ориентированы вдоль одного направления — оси ориентации образца, создает благоприятную ситуацию одномерного нагружения и разрыва межатомных связей.

Нагружение образцов производилось со скоростью 0.06 GPa/s. Следует отметить, что нагружение не должно быть слишком быстрым (подобным ударному нагружению), чтобы не нарушать квазиравновесного состояния образца в процессе доведения его до макро-разрыва. Это означает, что характерные релаксационные процессы (такие как пластическая деформация, вязкое течение, теплопроводность) должны успевать проходить по мере нагружения образца.

Как видно из рис. 6, экспериментально полученная зависимость разрывной прочности полимерных образцов от температуры имеет такой же характерный вид, как и расчетная зависимость на рис. 5: „квазилинейное“ спадание в области высоких температур и „выполаживание“ с приближением к плато при низких температурах. Таким образом, форма экспериментальной зависимости от  $\sigma_r(T)$  в низкотемпературной области соответствует проявлению туннельного механизма в элементарных актах кинетики разрушения полимеров, т.е. отвечает участию туннельных переходов в разрушении.

Для выяснения степени количественного соответствия экспериментальных данных участию туннельного механизма был произведен численный расчет зависимости  $P_r(T)$  при задании характеристик скелетных связей в молекуле полиэтилена и скорости нагружения, отвечающей молекулам с высокими локальными напряжениями в образцах, разрыв которых (молекул) контролирует разрушение образцов (рис. 7).

Для сравнения экспериментальной зависимости  $\sigma_r(T)$  с расчетной  $P_r(T)$  был произведен перерасчет экспериментальной зависимости. Для этого линейная зависимость  $\sigma_r(T)$  при высоких температурах экстраполировалась к  $T = 0$  и определялась величина  $\sigma_r(0) \approx 2.1$  GPa (рис. 6). Высокие локальные напряжения на молекулах  $\sigma_{loc}$  примерно пропорциональны средним по сечению образцов напряжениям  $\sigma$ :  $\sigma_{loc} = q\sigma$ , где  $q$  — коэффициент концентрации напряжений, имеющий для ориентированного поликапроамида величину  $\sim 10-12$  [12]. Экстраполированное к  $T = 0$  значение среднего разрывного напряжения  $\sigma_r(0)$  отвечает предельному локальному разрывному напряжению полимерной молекулы. Тогда относительная разрывная прочность образца при разных температурах составит  $\sigma_r(T)/\sigma_r(0)$ , и температурную

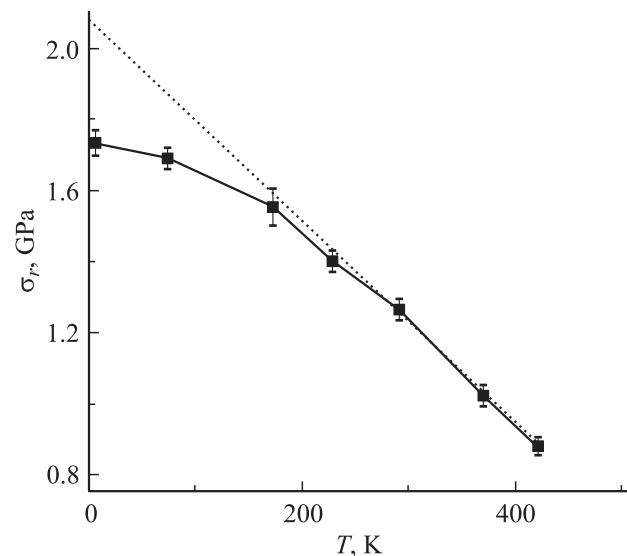
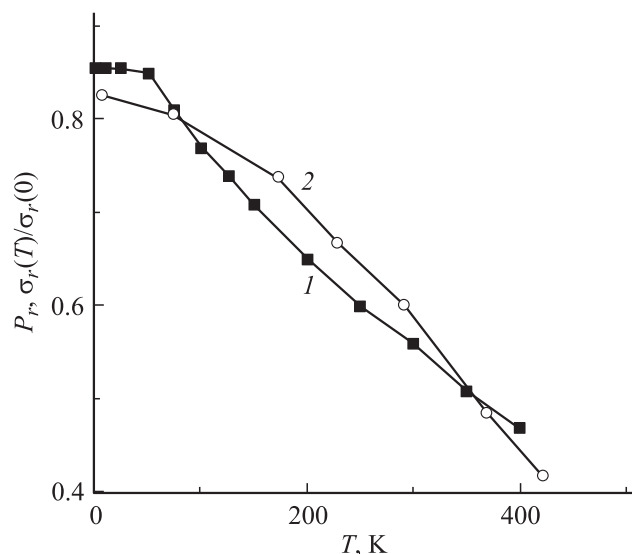


Рис. 6. Измеренная температурная зависимость разрывного напряжения при растяжении ориентированного поликапроамида со скоростью 0.06 GPa/s. Точки — эксперимент, пунктирная линия — экстраполяция линейной зависимости  $\sigma_r(T)$  к  $T = 0$ .



**Рис. 7.** Сопоставление расчетной (1) и экспериментальной (2) зависимостей разрывных характеристик полиакриламида. 1 — относительная разрывная сила для молекулы  $P_r(T)$ , 2 — относительное разрывное напряжение образца  $\sigma_r(T)/\sigma_r(0)$ .

зависимость относительной разрывной прочности можно сопоставить с расчетной температурной зависимостью относительной разрывной силы  $P_r(T)$ . Экспериментальная зависимость  $\sigma_r(T)/\sigma_r(0)$  построена на рис. 7 в сопоставлении с расчетной зависимостью  $P_r(T)$ .

В области высоких температур (в классической области) наклоны квазилинейных участков близки. Участки атермического плато при низких температурах также близки по величине относительной разрывной силы (напряжения) (0.82–0.85) и ширине плато ( $\sim 50$  К).

Поскольку именно эта часть температурной зависимости разрывной прочности (0– $\sim 100$  К) содержит явную информацию о туннельном механизме элементарных актов в кинетике разрушения, близость экспериментальных и расчетных значений низкотемпературной прочности дает основания для вывода об участии туннельного механизма в кинетике разрушения полимера.

## Список литературы

- [1] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 560 с.
- [2] R.P. Bell. The tunnel effect in chemistry. Chapman and Hall, London (1980). 222 p.
- [3] Р.Л. Салганик. ФТТ **12**, 5, 1336 (1970).
- [4] J.J. Gilman, H.C. Tong. J. Appl. Phys. **42**, 9, 3479 (1971).
- [5] Б.М. Тулинов, В.В. Тулинова. Физ.-хим. механика материалов **3 b**, 116 (1979).
- [6] М.И. Дьяконов. ФТТ **29**, 9, 2587 (1987).
- [7] Р.Л. Салганик, А.И. Слуцкер, Х. Айдаров. ДАН **274**, 6, 1362 (1984).

- [8] А.И. Слуцкер, Х. Айдаров. Высокомолекуляр. соединения А **26**, 9, 1833 (1984).
- [9] G. Gamow. Z. Phys. **51**, 204 (1928).
- [10] Э.Е. Томашевский. ФТТ **12**, 11, 3202 (1970).
- [11] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Наука, М. (1989). 768 с.
- [12] А.И. Слуцкер, В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, Ю.И. Поликарпов. ФТТ **49**, 9, 1608 (2007).
- [13] В.Л. Гиляров, А.И. Слуцкер. ФТТ **52**, 3, 540 (2010).
- [14] В.В. Махро. ФТТ **42**, 2, 273 (2000).
- [15] А.Б. Мигдал. Качественные методы в квантовой теории. Наука, М. (1975). 336 с.
- [16] J. Bailey. Glass Industry **20**, 21 (1939).
- [17] Энциклопедия полимеров. Сов. энциклопедия, М. (1977). Т. 3. 1152 с.