

УДК 539.375

© 1991

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*А. И. Мелькер, Т. В. Воробьева, С. В. Говоров*

Методом молекулярной динамики исследовали сворачиваемость ангармонических цепочек атомов с сильным взаимодействием между ближайшими соседями и слабым — между атомами, не являющимися ближайшими соседями. Обнаружено, что надмолекулярная структура формируется в две стадии: вначале исходная прямая цепочка принимает зигзагообразную форму, а затем макромолекула складывается в правильную кристаллическую структуру. Деформация такой структуры идет за счет разрыва слабых связей и разматывания кристаллизованного клубка.

В настоящее время считают, что механические свойства полимеров во многом определяются их надмолекулярной структурой [1]. В то же время достоверной информации о структуре полимеров не так уж много. Единственным проявлением механических свойств, которое удается описать в рамках молекулярной теории, является высокоэластичность. Кинетическая (или статистическая) теория высокоэластичности рассматривает изолированные цепные молекулы и их молекулярные сетки. При этом, чтобы довести результаты до числа, реальную макромолекулу заменяют математической абстракцией — свободно-сочлененной цепью. Такие упрощенные модели позволяют рассчитать диаграммы растяжения и сравнивать их с аналогичными экспериментальными зависимостями для реальных полимеров. Однако свободно-сочлененная цепь представляет собой слишком упрощенную модель макромолекулы. С развитием ЭВМ и методов компьютерного моделирования появилась возможность перейти к более сложным, чем свободно-сочлененная цепь, моделям макромолекул, например к связанным параллельным ангармоническим цепочкам атомов [2]. Тем не менее даже такие модели позволяют описать динамику деформации и разрушения лишь одного класса реальных полимеров — предельно ориентированных, структура которых очень близка к кристаллической. Другим недостатком модели связанных параллельных ангармонических цепочек является то, что исходная структура задается заранее. Чтобы исключить эти недостатки, в данной работе мы исследовали деформацию полимеров на другой модели, в которой надмолекулярная структура не задается заранее, а возникает автоматически в процессе сворачиваемости макромолекулы.

### 1. Методика машинных экспериментов

В машинных экспериментах изучали сворачиваемость ангармонической цепочки из 40 атомов с сильным взаимодействием между ближайшими соседями, которое описывали потенциалом Морзе. Парное взаимодействие между атомами, не являющимися ближайшими соседями, было слабым, для чего глубину потенциальной ямы уменьшали в 25 раз. Все атомы, кроме одного граничного, могли перемещаться в одной плоскости (XY). Один конец цепочки (на рисунках — правый) был жестко закреп-

лен. В исходном состоянии выпрямленную цепочку приводили в термодинамическое равновесие при  $T=10$  К, а затем наблюдали зарождение и эволюцию надмолекулярной структуры. В остальном методика машинных экспериментов не отличалась от использованной ранее [2].

## 2. Результаты моделирования

На рис. 1 показана динамика сворачиваемости исходной прямой ангармонической цепочки атомов, которая начинает сворачиваться со стороны свободного (левого) конца. Видно, что надмолекулярная структура формируется в две стадии. Вначале (рис. 1, *a—г*) исходная прямая цепочка принимает зигзагообразную форму и превращается в ленту путем изгиба отдельных участков и образования петель. Часть таких процессов выделена на рисунке (например, *A—A'*, *B—B'*). На этой стадии кинетическая энергия системы быстро увеличивается. Затем лента начи-

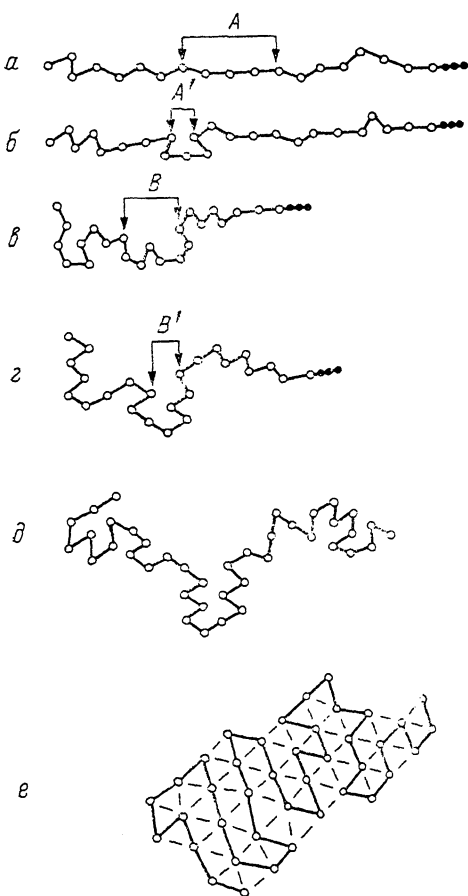


Рис. 1. Стадии формирования клубка из одиночной цепочки атомов.

*e*: штрихами обозначены слабые связи

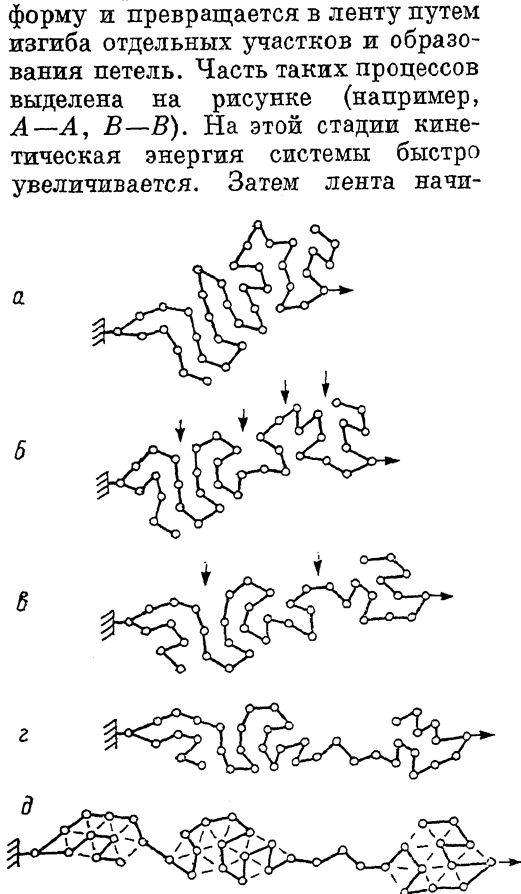


Рис. 2. Деформация клубка из одной молекулы полимера.

нает изгибаться, а степень зигзагообразности становится максимальной (рис. 1, *г*). Этот процесс продолжается и на второй стадии, когда скорость роста кинетической энергии снижается. Однако внешне он выглядит так, как будто изгибается и сворачивается вся плоская лента (рис. 1, *г—e*). В результате слабого взаимодействия между ближайшими соседями (которое моделирует межмолекулярное взаимодействие внутри сворачивающейся цепочки) макромолекула складывается и возникает правильная кристаллическая структура (рис. 1, *e*) с треугольной решеткой.

Процесс деформации свернутой одномерной цепочки моделировали следующим образом. Один из атомов в левой части образовавшегося в ре-

зультате сворачивания клубка был жестко закреплен. Одному из атомов в правой части клубка задавали постоянную скорость в положительном направлении оси  $X$  (рис. 2, *a*). В процессе растяжения контролировали силу, действующую на закрепленный атом, зависимость которой от времени представлена на рис. 3. Скорость растяжения составила  $v_0 = a_0/12\tau_0$ , где  $a_0$  — равновесное межатомное расстояние,  $\tau_0$  — период собственных атомных колебаний. При выбранной величине скорости растяжения через время  $t = 25\tau_0$  система развернулась в направлении растяжения и образовала ослабленные сечения (рис. 2, *b*). Эти сечения, перпендикулярные приложенной нагрузке (обозначены стрелками на рис. 2, *b—e*), характерны наличием лишь одной сильной связи, препятствующей разрушению. В момент времени  $t = 50\tau_0$  (рис. 2, *e*) в месте одного из ослабленных сечений произошел разрыв слабых связей, что привело к разделению клубка

на две части. Необходимо отметить, что в месте образования перемычки система потеряла жесткость. Теперь процесс увеличения персистентной длины может идти за счет «разматывания» звеньев цепи полимера, причем для каждого акта удлинения необходим разрыв лишь одной слабой

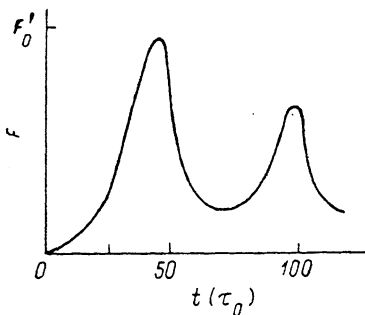


Рис. 3. Зависимость силы, действующей на закрепленный атом от времени.

$F'_0$  — предел прочности слабой связи.

межмолекулярной связи. Это наглядно иллюстрируется падением силы на рис. 3. Одновременно с разделением клубка в обеих его частях прошли процессы релаксации, что привело к перераспределению ослабленных сечений (рис. 2, *e*). Дальнейшее растяжение образца привело к «разматыванию» цепи полимера из двух клубков и разрыву слабых связей в области ослабленных сечений (рис. 2, *e*). В момент времени  $t = 100\tau_0$  (рис. 2, *g*) произошло очередное деление клубка в области ослабленных сечений. Далее процесс растяжения образца шел по пути «разматывания» цепи полимера.

Кроме клубка, образованного одной молекулой полимера, нами было рассмотрено поведение клубка, состоящего из двух цепочек атомов. Процесс сворачивания двух цепей в клубок проводили, расположив цепи в начальном положении параллельно друг другу на расстоянии  $4a_0$  и закрепив в направлении оси  $X$  правые крайние атомы. В остальном методика не отличалась от примененной в случае одной цепочки. Процесс формирования надмолекулярной структуры протекал примерно так же, как и для одной цепочки, однако потребовал втрое большего времени. Конфигурация сформировавшегося клубка показана на рис. 4, *a*.

Деформацию клубка, образованного двумя цепочками атомов, исследовали аналогично деформации клубка из одной цепочки. Отличие заключалось в том, что закрепленный атом и атом, перемещавшийся с постоянной скоростью, принадлежали разным цепям. Структура, полученная через время  $t = 25\tau_0$  после начала растяжения, показана на рис. 4, *b*. Обращает на себя внимание наличие нескольких областей, где кристаллическая структура, соответствующая треугольной решетке, нарушена. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что приложенная к образцу нагрузка не является одноосной, а носит сдвиговый характер. С течением времени образец постепенно разворачивается так, чтобы закрепленный атом находился на одной прямой с направлением растяжения. Тем самым вклад сдвиговых напряжений уменьшается. Из рис. 4, *e* видно, что центральная часть образца имеет значительно более упорядоченную структуру, чем на предыдущем рисунке, однако наблюдается образование вакансий в периферийной области. При дальнейшей деформации образца (рис. 4, *g*, *d*) начинается разматывание цепочки со стороны закрепленного

атома, что можно объяснить тем, что данная область является охлажденной, т. е. имеет температуру ниже температуры стеклования. На рис. 4, *e* показана структура через время  $t=250 \tau_0$ . В этот момент, когда действующее растяжение стало практически одноосным, наблюдается полная кристаллизация клубка. Процесс растяжения продолжается за счет разматывания двойной цепочки со стороны закрепленного атома. Необходимо отметить, что в процессе разматывания уже участвуют обе первоначаль-

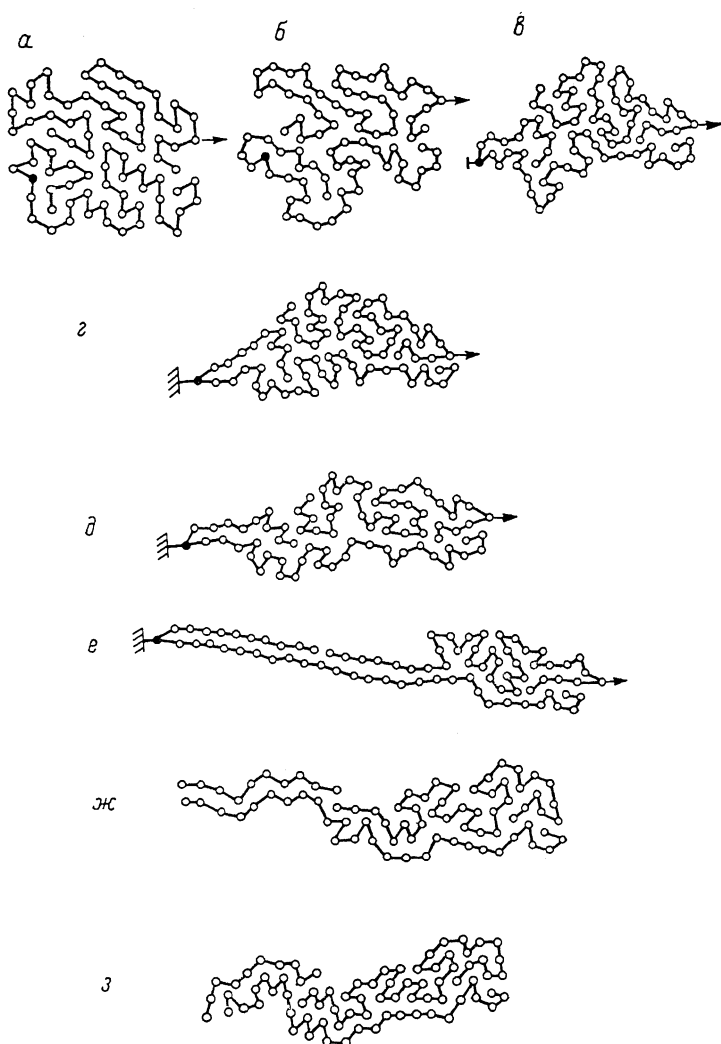


Рис. 4. Деформация клубка, образованного двумя молекулами полимера.

ные цепочки — на верхней цепочке атомов наблюдается разрыв. Однако разрушение образца происходит не в этом месте, где прочность определяется лишь одной сильной связью, а в районе наибольшего охлаждения. Так, на рис. 4, *ж* ( $t=325 \tau_0$ ) показана атомная конфигурация через время  $t_1=5 \tau_0$  после отрыва закрепленного атома. В это время растянутая часть клубка в виде двойной цепи атомов начинает сворачиваться и происходит формирование нового клубка. Однако теперь этот процесс сильно отличается от процесса сворачивания одиночной цепи атомов (рис. 1). Степень зигзагообразности сворачивающейся ленты в этом случае намного ниже, а наблюдавшиеся на рис. 1, *e*, *г* петли здесь не появляются вообще. Различие этих двух процессов сворачивания, по-видимому, объясняется значительно большей жесткостью на изгиб двойной цепи атомов.

Дальнейшее формирование клубка (рис. 4, з) идет за счет увеличения ширины ленты, которое обусловлено процессами проскальзывания двух цепей атомов относительно друг друга. Необходимо отметить, что такой процесс формирования клубка идет значительно медленнее, чем в случае двух отдельных цепочек атомов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

[1] Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. 312 с.

[2] Мелькер А. И., Иванов А. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1556—1559.

Ленинградский технический университет

Поступило в Редакцию  
8 июня 1990 г.

---