

05

Деформационные дефекты в полиэтилене. Угловые дилатоны

© А.И. Мелькер, Д.В. Соловьев

С.-Петербургский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 6 ноября 1997 г.

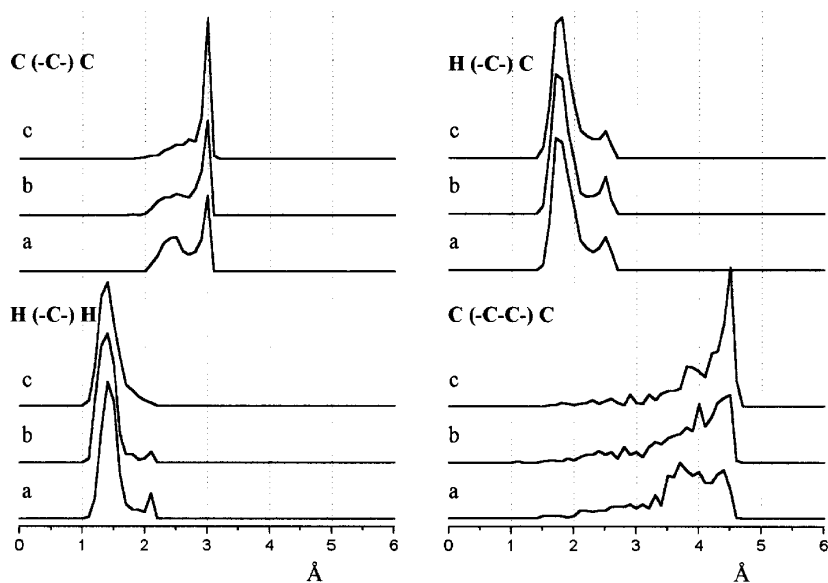
Иллюстрируются результаты расчета поведения модели молекулы полиэтилена при одноосном сжатии. Обнаружено, что при увеличении деформации часть валентных углов между атомами углерода увеличивается. Такая конфигурация молекулы обладает устойчивостью и была названа авторами "угловым дилатоном".

Концепция дефектов широко используется в физике макромолекул для объяснения свойств полимеров, при этом представления о микроскопической структуре самих дефектов остаются умозрительными [1,2]. Некоторый прогресс в этой области был достигнут с помощью динамических компьютерных экспериментов, выполненных на довольно простых двумерных моделях полимеров [3-6]. При этом остался открытым вопрос, как относятся обнаруженные в двумерных компьютерных экспериментах дефекты к существующим в реальных трехмерных полимерах.

В данной работе мы исследовали пространственную атомную структуру макромолекулы полиэтилена во время сжатия. Исходная макромолекула в форме глобулы состояла из 500 звеньев CH_2 . Способ получения равновесной полимерной глобулы, потенциалы межатомного взаимодействия, а также методика компьютерного эксперимента подробно рассмотрены в [7,8]. Эту глобулу помещали между двумя жесткими параллельными пластинами, которые двигались навстречу друг другу с постоянной скоростью.

Чтобы понять характер деформации полимерной глобулы мы рассмотрели эволюцию парных корреляционных функций для разных групп атомов (см. рисунок). Эти функции мы будем обозначать следующими символами:





Изменение парных корреляционных функций для различных типов пар атомов в процессе деформирования полимерной глобулы (см. пояснения в тексте). Кривые (a) соответствуют началу процесса, кривые (b) и (c) — промежуточной и конечной стадиям деформации.

Здесь крайние символы соответствуют атомам, для которых вычисляется парная корреляционная функция, символы в скобках указывают на путь в пространстве ковалентных связей, который соединяет атомные пары.

Из рисунка следует, что больше всего изменяется парная корреляционная функция $C(-C-)C$. Вначале она состоит из двух пиков, при этом центр тяжести первого (размытого) пика с координатой 0.251 nm отвечает равновесному расстоянию между вторыми углеродными соседями в идеальной зигзагообразной прямолинейной цепи. Второй (острый) пик (~ 0.3) соответствует увеличению валентного угла между $C-C$ связями примерно на 20%. По мере деформации доля связей с увеличенным валентным углом между ними растёт и к концу процесса почти все валентные углы оказываются растянутыми.

Изменения парной корреляционной функции $C-(-C-C-)-C$ также указывают на частичное распрямление зигзагообразной цепи и стремление растянутых зигзагов лечь в одну плоскость.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Ранее было показано, что в растянутых ангармонических цепочках атомов существует метастабильная (статическая [9] и динамическая [10]) конфигурация атомов, в которой одно из межатомных расстояний значительно больше других на определенную величину. Такие аномально растянутые связи, получившие названия дилатонов [11], играют роль статических и динамических дефектов в деформированных одномерных, квазиодномерных и даже двумерных дискретных моделях твердых тел [3,4,12–14].

В случае полиэтилена мы имеем дело с растянутыми валентными углами. Математически это эквивалентно образованию аномально растянутых связей между атомами углерода, не находящимися в вершине валентного угла, поэтому обнаруженные нами деформационные дефекты можно назвать угловыми дилатонами.

Список литературы

- [1] Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1996. 623 с.
- [2] Бартенев Г.М. Прочность и механика разрушения полимеров. М.: Химия, 1984 г.
- [3] Мелькер А.И., Иванов А.В. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 1. С. 1556–1559.
- [4] Мелькер А.И., Иванов А.В., Говоров С.В. Механика композитных материалов. 1988. В. 6. С. 1007–1011.
- [5] Мелькер А.И., Иванов А.В., Воробьева Т.В., Романов С.Н. // ФТТ. 1996. Т. 38. В. 8. С. 2558–2573.
- [6] Melker A.I., Ivanov A.V., Romanov S.N. Computer modeling of electronic and atomic processes in solids / Eds R.C. Tennyson and A.E. Kiv. Kluwer Academic Publishers, NATO ASI. Series 3. 1977. V. 22. P. 97–106.
- [7] Соловьев Д.В. Применение метода молекулярной динамики для исследования эволюции структур макромолекул. Магистерская диссертация. С.-Петербургский государственный технический университет, 1995.
- [8] Soloviev D.V. Nondestructive testing and computer simulations in materials science and engineering. Program & Abstracts of International Workshop on New Approaches to Hi-tech materials. 9–13 June 1997. St. Petersburg, Russia.
- [9] Орлов А.Н., Плишкин Ю.М., Шепелева И.М. // ФММ. 1957. Т. 4. В. 3. С. 540–542.

- [10] Мелькер А.И., Кузнецова Т.Е. // ФТТ. 1986. Т. 22. В. 11. С. 3336–3402.
- [11] Мелькер А.И. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 11. С. 3396–3402.
- [12] Михайлин А.И., Мелькер А.И. // ФТТ. 1985. Химическая физика. Т. 4. В. 1. С. 15–20.
- [13] Иванов А.В., Милькер А.И. // ФТТ. 1986. Т. 28. В. 12. С. 3637–3641.
- [14] Baiguzin E.Ya., Melker A.I., Mikhailin A.I. // Phys. Stat. Solidi (a). 1988. V. 108. N 1. P. 205–218.