

УДК 541.64 ÷ 539.199

МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Зархин Л. С., Шеберстов С. В., Панфилович Н. В.,
Маневич Л. И.

Обсуждены экспериментальные результаты в области механодеструкции полимеров, указывающие на существенные отличия этого процесса от термодеструкции; проведен сравнительный анализ механизмов обоих процессов. Рассмотрены основные результаты, полученные методом молекулярной динамики при исследовании таких родственных процессов как механодеструкция и действие ударных волн. Основное внимание уделено механизмам разрывов, образованию возбужденных низкомолекулярных продуктов и энергетике процесса. Обсуждены перспективы дальнейших исследований.

Библиография — 30 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	644
II. Применение метода молекулярной динамики	646
III. Закономерности процесса механодеструкции полимерных цепей	651
IV. Основные результаты и перспективы	661

I. ВВЕДЕНИЕ

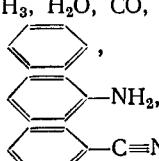
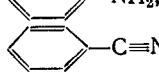
Механодеструкция — один из основных химических процессов, протекающих в полимерах как в ходе переработки, так и при их эксплуатации под нагрузкой. Наиболее эффективным физическим методом исследования молекулярных продуктов механодеструкции является масс-спектрометрия [1—5].

В настоящее время в области исследования механодеструкции полимеров можно выделить две группы экспериментальных фактов, от объяснения которых в значительной степени зависит понимание механизма этого процесса. К первой группе относятся результаты, свидетельствующие о существенном различии в составе молекулярных продуктов термо- и механодеструкции (табл. 1). Для ряда полимеров, исследованных разными авторами [1—3] методом масс-спектрометрии установлено, что в продуктах механодеструкции полностью отсутствуют тяжелые осколки, характерные для термической деструкции. Образование при механодеструкции только легких продуктов свидетельствует, по-видимому, о том, что колебательная энергия при механодеструкции распределена существенно неравномерно и локализована в областях размером менее 10 Å. Этот результат трудно понять в рамках общепринятой термофлуктуационной концепции [6].

Вторая группа экспериментальных фактов, не укладывающихся в термофлуктуационную концепцию — обнаружение высокозенергетических молекулярных продуктов механодеструкции ряда полимерных материалов (табл. 2) [5]. Были исследованы линейный полимер — полиметилметакрилат (ПММА), сетчатый эпоксидный полимер на основе диглицидилового эфира резорцина и метафенилендиамина (ДГЭР — МФДА) и композиционный материал — эбонит. Как видно из табл. 2, молекулярные продукты механодеструкции — и основные (ММА, ацетальдегид), и окклюдиированная вода — имеют чрезвычайно высокие значения кинетической энергии поступательного движения от 0,25 до 0,70 эВ, что соответствует значениям трансляционной температуры от 2000 до 5400 K.

Таблица 1

Молекулярные продукты термо- и механодеструкции полимеров

Полимер	Летучие продукты термодеструкции	Летучие продукты механодеструкции	Совпадение состава продуктов	Ссылки
Полиметилметакрилат (ПММА)	мономер	мономер	есть	[1]
Полистирол (ПС)	мономер, олигомеры	мономер, димер	нет	[1]
Поли- α -метилстирол(изотактический) (П- α -МС)	мономер	мономер	есть	[1]
Полиформальдегид (ПФА)	мономер	мономер, неидентифицированные продукты	нет	[1]
Полиэтилен (ПЭ)	низкомолекулярные предельные и не-предельные углеводороды	низкомолекулярные предельные и не-предельные углеводороды	?	[1]
Полипропилен (ПП)	низкомолекулярные предельные и не-предельные углеводороды	низкомолекулярные предельные и не-предельные углеводороды	?	[1]
Полиакрилонитрил (ПАН)	HC≡N, мономер	неидентифицированные продукты	нет	[1]
Нитроцеллюлоза (НЦ)	CO, CO ₂ , H ₂ O, NO, NO ₂ , CH ₂ O	CO, CO ₂ , H ₂ O, CH ₂ O	нет	[1]
Поликапрамид (ПКА)	H ₂ O, CO ₂ , NH ₃ , углеводороды	CO ₂ , NH ₃ , углеводороды	нет	[1]
Полиэпоксид	H ₂ , CO, CH ₄ , C ₆ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₆ H ₆ , C ₈ H ₈	H ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₆	нет	[1]
ДГЭР—МФДА	CH ₃ CHO, H ₂ O, резорцин, разл. ароматика	CH ₃ CHO, H ₂ O, H, CH ₄ , HC≡N, CH=CH	нет	[2]
Полиметафениленизофталамид (ПМФИА) (номекс, фенилон); Полипарафенилентерефтalamид (ПФТА) (кевлар, аренка); Полипараабензамид; Полиамидбензимидазол (ПАБИ)	NH ₃ , H ₂ O, CO, CO ₂ ,  NH ₂ , 	NH ₃ , H ₂ O, CO, CO ₂	нет	[3]

Невозможность объяснения изложенных выше результатов в рамках термофлуктуационной концепции обусловливает необходимость проведения теоретического исследования механодеструкции полимеров таким методом, который был бы свободен от априорных постулатов, подобных положенным в основу термофлуктуационной концепции. Если ограничиться изучением механодеструкции макромолекулы только в рамках классической механики, то можно ожидать, что наиболее адекватным существенно нелинейному характеру процесса механодеструкции и наиболее эффективным будет в данном случае метод молекулярной динамики (МД).

Таблица 2

Высокоэнергетические молекулярные продукты
механодеструкции полимерных материалов [5]

Полимер	Продукты	$V, \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$	$E_{\text{пост}}, \text{ эВ}$	$T_{\text{тр}}, \text{ К}$
ПММА	MMA	1160^{+160}	$0,70^{+0,21}$	5410^{+1530}
	H ₂ O	1580^{+335}	$0,23^{+0,11}$	2190^{+460}
ДГЭР—МФДА	CH ₃ CHO	1210^{+100}	$0,33^{+0,06}$	2570^{+450}
	H ₂ O	1680^{+305}_{-100}	$0,26^{+0,11}_{-0,03}$	2040^{+810}_{-230}
Эбонит	H ₂ O	1690	0,27	2065

Примечания: V — скорость поступательного движения молекул; $E_{\text{пост}} = mV^2/2$ — кинетическая энергия поступательного движения молекул; $T_{\text{тр}}$ — трансляционная температура (для значений V , $E_{\text{пост}}$ и $T_{\text{тр}}$ указаны их экспериментальные ошибки (\pm), обусловленные точностью метода).

В настоящее время этот метод интенсивно развивается на базе современной вычислительной техники. При помощи метода МД удается детально исследовать молекулярную динамику различных процессов в диапазоне времен 10^{-14} — 10^{-11} с.

II. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

1. Механодеструкция

Процесс распада растянутой цепочки атомов методом МД впервые исследовал Тода с соавт. [7] на одномерной модели. Взаимодействие между соседними атомами задавалось потенциалом специального вида:

$$\Phi(r) = \begin{cases} e^{-r} + r + \text{const}, & r < r_{\text{кр}} \\ \text{const}, & r > r_{\text{кр}}, \end{cases}$$

так как для цепочки с таким потенциалом известны простые аналитические решения уравнений движения: $f_n = \Omega^2 \operatorname{sech}^2(kn \mp \Omega t)$, где f_n — сила сжатия n -й связи, $\Omega = m^{-1/2} \sin nk$, r — отклонение положения атома от равновесного значения (деформация связи), m — масса атома, k — константа, t — время. Эти решения представляют собой распространяющиеся по цепочке атомов уединенные волны сжатия — солитоны.

В работе [7] отмечена следующая последовательность событий после разрыва однородно растянутой цепи: 1) сразу после разрыва формируется волна напряжений, которая распространяется по направлению к закрепленному концу; 2) после отражения от него волна превращается в последовательность импульсов сжатия (солитонов), 3) каждый солитон, достигая свободного конца цепи, приводит к растяжению крайней связи, на несколько процентов превышающему начальное растяжение, $r_{\text{нач}}$. Но поскольку критическая деформация растяжения связи $r_{\text{кр}}$ всегда задавалась авторами [7] в диапазоне $(1,015 \div 1,07)r_{\text{нач}}$, то такое растяжение всегда приводит к отрыву крайнего атома цепочки. Таким образом, на начальной стадии деструкции происходит последовательное отщепление атомов от свободного конца, а затем случайные разрывы цепи в разных местах. Указанная последовательность деструкции имеет место для широкого диапазона начальных растяжений цепи.

Дробление равномерно растянутой одномерной цепочки атомов методом МД изучено также в работах [8, 9]. В отличие от [7], авторы [8, 9] для описания взаимодействия между соседними атомами цепочки использовали потенциал Морзе. Отмечено образование импульсов сжатия большой амплитуды при отражении волны разгрузки от закреплен-

ногого конца, аналогичных наблюдавшимся в [7]. Однако в отличие от [7], при отражении импульсов сжатия от свободного конца не наблюдался разрыв крайней связи, несмотря на то что деформация растяжения превышала ϵ_{kp} ¹. Кинетическая энергия движения центров масс осколков значительна и составляла 25% от полной энергии системы. Деформация отдельных связей в осколках достигала $2,2\epsilon_{kp}$, хотя дальнейшего дробления не наблюдалось.

В работе Мелькера и Кузнецовой [10] обнаружено существование в растянутой цепочке низкочастотных колебаний, которые авторы связывают с «двуихъямностью» потенциала для любого внутреннего атома цепи [11]. Двуихъямный вид потенциала обусловливает существование устойчивых удлиненных связей, способных мигрировать. Авторы [10] предлагают рассматривать их как квазичастицы — дилатоны, и в работе [12] разрыв растянутой цепочки интерпретируют как результат слияния дилатонов.

Исследованию механизма разрыва межатомной связи в растянутой цепочке атомов посвящен цикл работ Мелькера с соавт. [13–15]. Выделены два типа разрывов. Первый тип разрыва — одноступенчатый — связан с образованием разрывной флюктуации энергии, охватывающей приблизительно 10 атомов. В области флюктуации деформация межатомных связей превышает среднее значение, а движение атомов коррелировано [13]. При разрыве энергия флюктуации концентрируется на одной связи, которая быстро и монотонно удлиняется вплоть до разрыва. Этот тип разрыва характерен для относительно высокой плотности энергии в деформированной цепочке атомов, когда ее долговечность не превышала 10^3 периодов атомных колебаний. В [14, 15] был обнаружен и исследован второй тип разрыва межатомной связи — двухступенчатый, вероятность которого растет при уменьшении плотности энергии в цепочке. Межатомная связь быстро удлиняется до значений $\epsilon = (2—4)\epsilon_{kp}$ и колеблется около достигнутого уровня в течение $(2—7)\tau_0$. Затем происходит быстрое завершение разрыва связи.

Долговечность полимерной цепи под нагрузкой при заданной температуре исследовали Зайцев и Разумовская [16]. В качестве модели использовали одномерную цепочку атомов, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Морзе. Отмечено возникновение двух областей сжатия (решеточных солитонов), разбегающихся от места разрыва цепи со сверхзвуковыми скоростями.

Принимая во внимание тот факт, что основные закономерности процесса механодеструкции полимерной цепи обусловлены сильным ангармонизмом колебательно-волновых возбуждений, возникающих на различных его стадиях, целесообразно проанализировать случаи интенсивного ударного взаимодействия многоатомных систем, для которых ангармонизм играет определяющую роль.

2. Ударные волны

Численному моделированию процесса распространения ударной волны в одномерной цепочке посвящена работа Беттхса и Пауэлла [17]. В результате проведенного исследования установлено, что развитие процесса колебаний частиц за фронтом ударной волны на ранней стадии определяется дисперсией, а затем все более существенными становятся нелинейные эффекты. В процессе распространения ударной волны затухающие колебания превращаются в последовательность четко выраженных импульсов — солитонов (рис. 1, а). Устойчивость солитонов (A, B, C) по отношению к столкновениям и тепловому фону (рис. 1, б) приводит к тому, что отсутствует тенденция к «разупорядочению» энергии, т. е. к достижению теплового равновесия. За фронтом ударной

¹ Деформация связи $\epsilon \equiv (r - r_0)/r_0$, где r — расстояние между атомами, r_0 — равновесное расстояние между атомами. Критическая деформация связи $\epsilon_{kp} = \ln 2/\alpha r_0$ соответствует пределу прочности межатомной связи $F_m = \alpha U_0/2$, где α и U_0 — параметры потенциала Морзе.

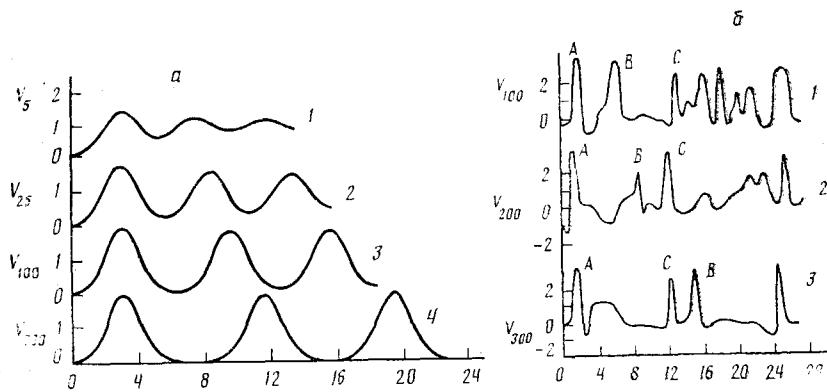


Рис. 1. Зависимость от времени t скоростей V различных частиц (5-й, 25-й, 100-й и 700-й) в цепочке [17]: a — первоначально не возмущенной, b — при ненулевой начальной температуре, t_0 (произв. един.) — момент воздействия ударной волны на каждую частицу (a): 1 — $t_0=5,6$; 2 — 36,5; 3 — 148,9; 4 — 1041,0; (b): 1 — $t_0=73$; 2 — 140; 3 — 209

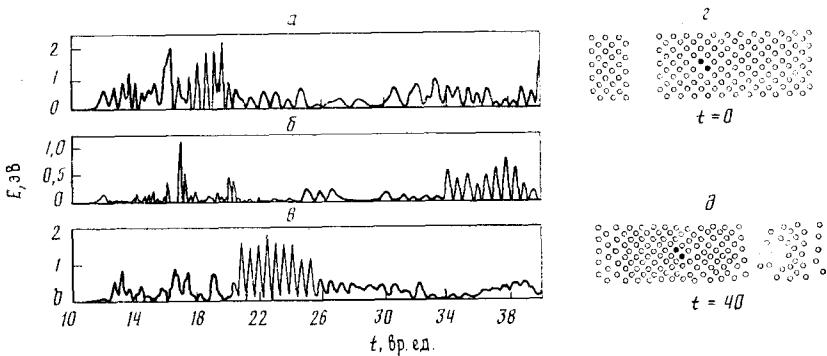


Рис. 2. Изменение во времени энергии E (a — поступательной, b — вращательной, c — колебательной) молекулы-зонда H_2 в решетке Fe при прохождении фронта ударной волны; c — расположение атомов в системе до удара; d — расположение атомов в системе в момент времени 40 вр. ед. (1 вр. ед. = 10^{-14} с), соответствующий достижению ударной волной конца бруска; атомы Fe изображены кружками, а атомы молекулы-зonda H_2 — точками [18]

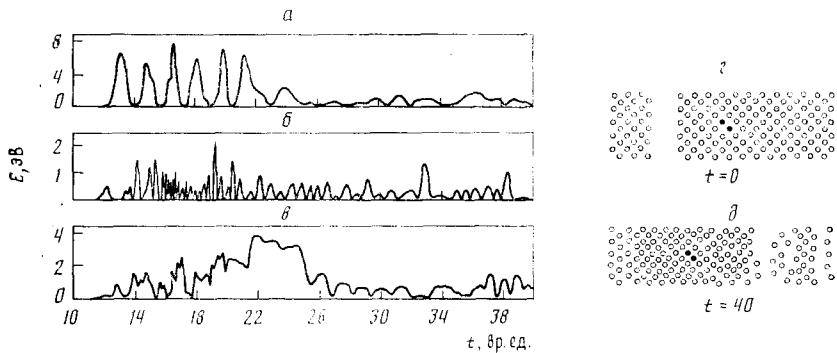


Рис. 3. См. подпись рис. 2; молекулярный зонд $C-H$ в решетке Fe [18]

волны не происходит термализации энергии и, следовательно, температура не возрастает.

Распространение ударной волны в кристалле железа изучали Уолкер и соавт. [18]. Методом МД исследовалось поведение примесных двухатомных молекулярных частиц (зондов) H_2 и $C-H$ в трехмерной решетке железа при прохождении фронта ударной волны. На рис. 2 и 3 показано изменение во времени поступательной (a), вращательной (b) и колебательной (c) энергии молекул-зондов H_2 и $C-H$ соответственно,

а также расположение атомов железа и молекул-зондов в системе до удара (г) пластины по бруски и в момент времени 40 вр. ед. (1 вр. ед. = 10^{-14} с) (д), соответствующий достижению ударной волны конца бруска. Атомы железа изображены кружками, а атомы молекул-зондов — точками. Как видно из рис. 2 и 3, изменение кинетической энергии поступательного движения двухатомных молекул-зондов достигает 6 эВ и имеет вид последовательности уединенных кратковременных ($\sim 10^{-14}$ с) импульсов типа солитонов. Аналогичный вид имеют изменения энергии вращательного и колебательного движения (б) и (в), достигающие нескольких эВ. Столь большие значения энергии колебательного движения приводят к диссоциации молекул: кратковременной, если молекула находится в «клетке», и необратимой, если молекула находится на границе со свободным объемом.

3. Элементарные тепловые возбуждения

Анализируя при помощи приема, описанного в [17], тепловые колебания в одномерной цепочке из 500 атомов, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Морзе, Жуков [19] показал, что в термализованной цепочке существуют два типа решеточных возбуждений: солитоны и фононы. Причем носителями высокой энергии являются именно солитоны, а их вклад в общую тепловую энергию термализованной решетки составляет десятки процентов и с ростом температуры увеличивается. На рис. 4 изображены мгновенные значения скоростей атомов средней части 500-атомной цепочки. В начальный момент времени (а) «нагрета» только малая зона в середине цепочки — 20 атомов (с 250-го до 270-го), вся остальная цепочка «холодная». Миграция энергии из «горячей» зоны в «холодную» осуществляется как фононами, так и солитонами. Но так как скорость солитонов больше скорости звука, то солитоны выбегают из нагретой зоны, обгоняя фононы. На рис. 4 (б) и (в) изображены мгновенные значения скоростей атомов через 2000 и 4000 временных шагов соответственно, а выбежавшие солитоны обозначены вертикальными стрелками.

Существование устойчивых элементарных возбуждений солитонного типа в закрепленной на краях цепочке атомов, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Морзе, аналитически показано в работе [20] и численно в [21]. Авторы [21] не только доказали возможность существования солитонов в одномерных цепочках с различными потенциалами межатомного взаимодействия: Морзе, Леннарда-Джонса 6–12 и 16–32, но и установили, что отражение солитонов от закрепленного и свободного концов, а также столкновение солитонов друг с другом для всех рассмотренных потенциалов аналогично поведению солитонов в цепочке Тода.

Возникновение таких возбуждений в процессе механодеструкции равномерно растянутой одномерной цепочки осцилляторов Морзе и взаимодействие солитонов разных энергий с растянутой связью описаны в [22, 23]. Кроме того, в [22] изучена зависимость масс-спектра продуктов механодеструкции от длины и степени растяжения цепочки.

Исследуя свойства элементарных тепловых возбуждений в сильно нагретой цепочке атомов, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннарда-Джонса, Лагунов [24] установил, что они, как и в случае потенциала Морзе, адекватны решеточным солитонам, существующим в цепочке Тода [25]. Основываясь на этом выводе, автор [24] рассматривает термофлуктуационный разрыв однородно растянутой цепочки либо как результат взаимодействия встречных потоков солитонов и антисолитонов, либо как взаимодействие дилатонов с антидилатонами. В качестве дилатона как элементарного носителя деформации растяжения предлагается рассматривать крупномасштабные области между центрами солитонов, перемещающиеся вместе с ними, а не сильно растянутые связи как в [12]. Анализ акта разрыва автор [24] проводит только в терминах «дилатон» и «антидилатон», называя, одна-

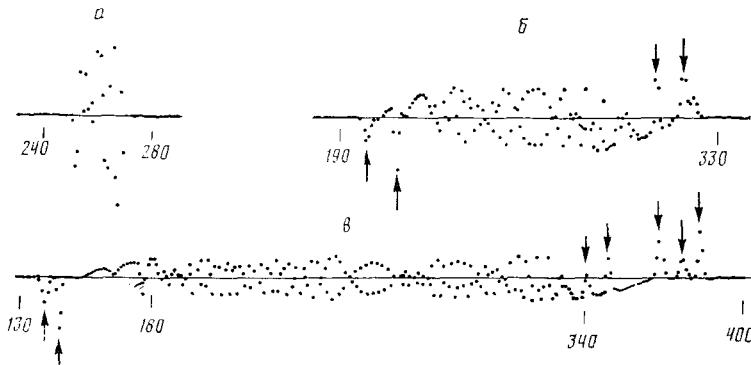


Рис. 4. Мгновенные значения скоростей атомов в цепочке: *a* — в начальный момент времени, *b* — через 2000 временных шагов, *c* — через 4000 шагов [19]; цифрами обозначены номера атомов

ко, сам механизм разрыва «солитонным». Кроме того, в [24] отмечено, что от места разрыва «разбегается» пара из кинка и антикинка (т. е. пара солитонов топологического типа), что приводит к постепенной разгрузке цепочки.

К сожалению на основании имеющихся к настоящему времени отдельных результатов экспериментальных [1–5] и теоретических [7–24] исследований в области механодеструкции полимеров невозможно составить ясное понимание механизма этого процесса. Теоретические результаты разных авторов противоречивы и оторваны от имеющихся экспериментальных данных. Следует, однако, отметить, что наблюдаемые разными исследователями интенсивные ангармонические возбуждения типа солитонов играют несомненно важную роль. Указанная сложная ситуация в области механодеструкции полимеров, имеющей большое практическое значение, побудила авторов настоящей работы провести более детальное исследование этого процесса [26, 27].

Методом молекулярной динамики изучались процесс растяжения (вплоть до разрыва) и последующая механодеструкция проходной полимерной цепи в аморфной прослойке линейно ориентированного полимера фибрillлярной структуры. В качестве объектов исследования были выбраны одномерные цепочки из 50 и 100 атомов. Массы всех атомов одинаковы и равны массе атома углерода $2 \cdot 10^{-23}$ г. Межатомное взаимодействие описывали потенциалом Морзе с параметрами, характерными для С–С-связи в полиэтилене. Учитывалось только взаимодействие между ближайшими соседними атомами. Для численного решения системы дифференциальных уравнений движения атомов цепочки использовалась программа RKF 45 [28] с автоматическим выбором шага интегрирования, основанная на модифицированном методе Рунге–Кутта четвертого – пятого порядка. Во избежание неоправданного уменьшения шага при резком обрезании потенциала было произведено «сглаженное» обрезание с помощью кубического многочлена. Таким образом, используемый потенциал имел следующий вид:

$$U(r) = \begin{cases} D[e^{-2b(r-r_0)} - 2e^{-b(r-r_0)}], & r \leq r_1, \\ C_1(r-r_2)^2 + C_2(r-r_2)^3, & r_1 \leq r \leq r_2, \\ 0, & r_2 \leq r. \end{cases}$$

Параметры потенциала Морзе: $D=3,5$ эВ; $b=2 \text{ \AA}^{-1}$; $r_0=1,54 \text{ \AA}$. Для радиусов обрезания были приняты значения $r_1=5,04 \text{ \AA}$ и $r_2=5,54 \text{ \AA}$.

Постоянные C_1 и C_2 подбирали из условия непрерывности потенциала и его первой производной в точке r_1 .

В начальный момент времени расстояния между соседними атомами равны r_0 , скорости всех атомов равны нулю (цепочка находится при температуре 0 К). Первый атом закреплен неподвижно. Растяжение цепочки задавали движением последнего атома в положительном направ-

лении с постоянной скоростью V . Расчеты проводили для двух значений скорости растяжения: $V=0,1V_{\text{зв}}$ и $V=0,05V_{\text{зв}}$, где $V_{\text{зв}}=r_0b(2D/m)^{1/2}=23,08 \cdot 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \approx 231 \text{ \AA} \cdot \text{пс}^{-1}$ — скорость звука. Растяжение цепей со столь большими скоростями происходит в вершине магистральной трещины на завершающей стадии ее роста с околозвуковой скоростью. При экспериментальном исследовании именно этой стадии процесса разрушения в работе [5] удалось обнаружить высокоэнергетические молекулярные продукты механодеструкции полимеров (табл. 2).

Время наблюдения за траекториями движения атомов составляло $3,5 \div 7 \text{ пс}$.

III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

1. Механизмы разрывов

Рассмотрим основные закономерности процесса механодеструкции на примере 50-атомной цепочки, растягиваемой со скоростью $23 \text{ \AA} \cdot \text{пс}^{-1} \approx 0,1V_{\text{зв}}$. В начальный момент времени скорости всех атомов равны нулю, т. е. цепочка находится при температуре 0 К.

На рис. 5 представлены траектории движения всех 50 атомов цепочки. По левой оси ординат отложены координаты $X_i(t)$ ($i=1 \div 50$) всех атомов в \AA , а по оси абсцисс — время (t) в вр. ед. (1 вр. ед. $= 10^{-14} \text{ с}$). На правой оси ординат нанесены деления с шагом в 1 \AA для удобства анализа процесса. Верхняя прямая изображает траекторию движения последнего (51-го) атома с постоянной скоростью $V_{\text{з}}=23 \text{ \AA} \cdot \text{пс}^{-1}$. На этом рисунке хорошо видны места и моменты всех разрывов. Некоторые разрывы «затечиваются», т. е. происходит рекомбинация, что связано с наличием двух границ: одной — неподвижной и другой — движущейся с постоянной скоростью, которые в силу одномерности модели препятствуют свободному движению продуктов деструкции. Можно считать, что первые четыре разрыва, отмеченные на рисунке жирными точками, произошли без влияния границ (если не учитывать отражение от неподвижной границы волны растяжения, которая, как будет показано ниже, инициирует первый разрыв цепи). Первая стадия процесса растяжения цепи полностью обусловлена распространением волны растяжения (рис. 6). Каждая кривая изображает распределение деформации связей по цепи в фиксированный момент времени. По оси абсцисс отложены

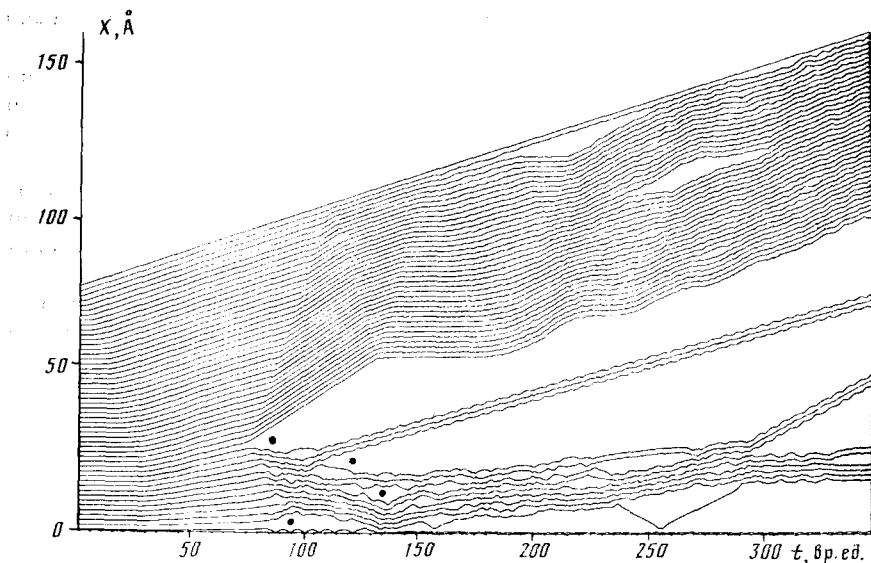


Рис. 5. Зависимость от времени координат атомов 50-атомной цепочки, растягиваемой со скоростью $V_{\text{раст}}=0,1 V_{\text{зв}}$ [27]; в начальный момент времени температура цепочки равна 0 К

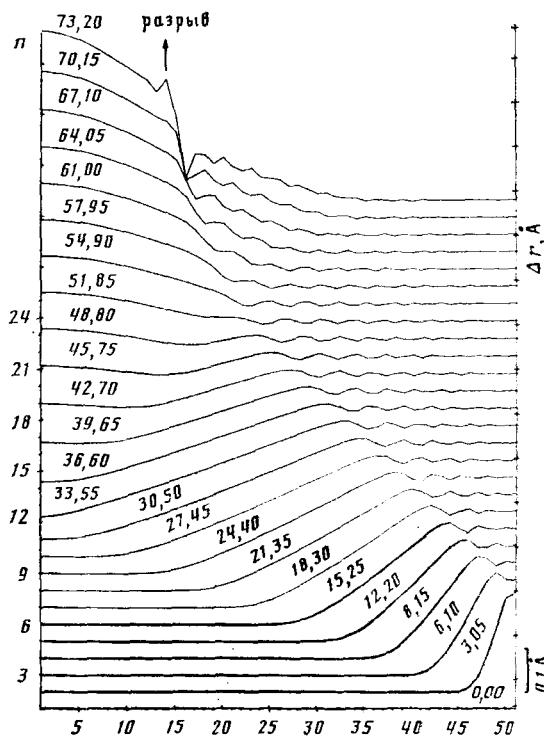


Рис. 6. Изменение во времени распределения деформаций связей $\Delta r = r - r_0$ по цепи с начального момента времени до момента первого разрыва [27]; i — номер связи, n — номер атома

номера связей, по левой оси ординат — номер кривой (положение номера на оси ординат задает нулевой уровень деформации для соответствующей кривой), слева над каждой кривой указано время в вр. ед., прошедшее с момента начала растяжения, на правой оси ординат дан масштаб деформации в 10^{-1} Å. Волна растяжения распространяется по цепочке справа налево, т. е. от крайнего (51-го) атома, движущегося с постоянной скоростью, к закрепленному концу. Скорость фронта волны растяжения составляет $245 \text{ Å} \cdot \text{пс}^{-1}$ — близка к скорости звука, вычисленной по формуле $V_{\text{зв}} = r_0 b (2D/m)^{1/2} \approx 231 \text{ Å} \cdot \text{пс}^{-1}$.

В силу дисперсионности рассматриваемой системы за фронтом волны наблюдаются затухающие колебания атомов, которые также распространяются по цепочке в виде волны. Однако волна колебаний распространяется уже в растянутой цепочке (эффективные силовые постоянные которой меньше, чем в нерастянутой) и поэтому имеет скорость меньшую скорости звука. Это обстоятельство приводит к «размыванию» фронта волны растяжения. В момент времени, равный 31 вр. ед., фронт достигает закрепленного конца и отражается от него в виде волны большей амплитуды. Начиная с этого момента, навстречу волне колебаний распространяется волна растяжения большей амплитуды. Столкновение этих двух волн происходит в момент $t \approx 50$ вр. ед. на 22-й связи. Далее скорость волны колебаний уменьшается по мере продвижения ее во все более растянутые области фронта волны растяжения. При достижении фронтом волны колебаний области с деформацией $\varepsilon > \varepsilon_{\text{кр}} = 0,224$ происходит разрыв цепи (в данном случае рвется 14-я связь).

Таким образом, механизм первого разрыва «холодной» цепочки, растягиваемой со скоростью $V = 0,1 \cdot V_{\text{зв}}$, обусловлен столкновением дисперсионной волны колебаний с встречной волной растяжения, причем сам акт разрыва происходит в том месте, где к моменту прихода первого колебания выполнены одновременно следующие два условия: $\varepsilon > \varepsilon_{\text{кр}}$ и $\dot{\varepsilon} > 0$.

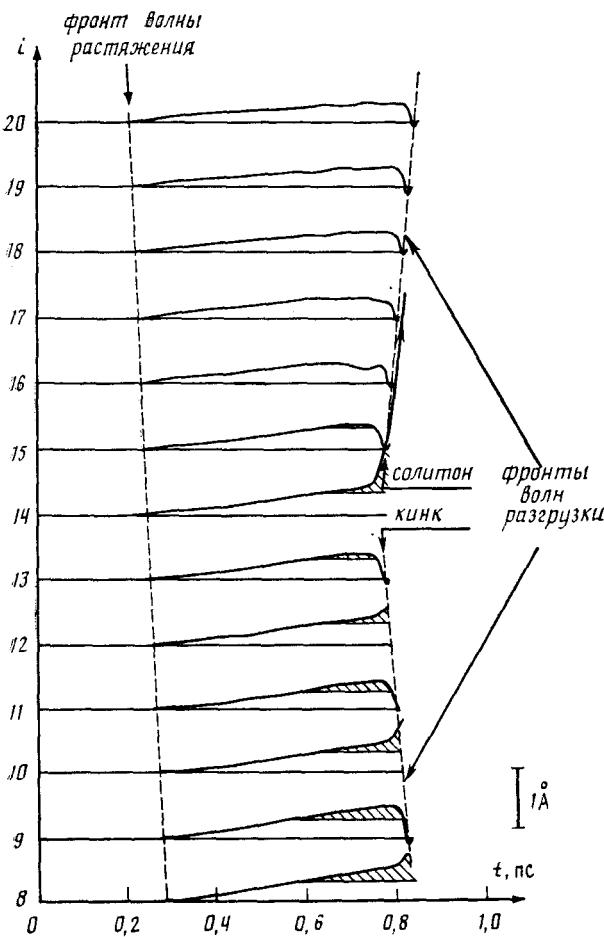


Рис. 7. Изменение во времени деформаций связей в окрестности первого разрыва; качественное различие волн разгрузки, распространяющихся от места первого разрыва в сильно растянутом ($\epsilon > \epsilon_{kp}$) фрагменте 1—13 и в слабо растянутом ($\epsilon < \epsilon_{kp}$) фрагменте 14—51 [27]; i — номер связи

В момент разрыва (73 вр. ед.) распределение деформации по цепи оказывается существенно неравномерным: для 1—14 связей $\epsilon > \epsilon_{kp}$, а для 15—50 связей $\epsilon < \epsilon_{kp}$. Поэтому вид волн разгрузки, распространяющихся от места разрыва, в фрагментах цепи 1—13 и 14—51 различен (рис. 7). Фронт волны разгрузки в фрагменте 1—13 ($\epsilon > \epsilon_{kp}$) представляет собой кинк (топологический солитон), а в фрагменте 14—51 — решеточный солитон. Распространение кинков от места разрыва отмечено также в работе [23].

При более медленном ($V_{раст} = 0,05 V_{зв}$) растяжении холодной цепочки наблюдается другой механизм разрыва, который связан со структурным переходом в наиболее растянутом участке цепи. При достижении деформацией растяжения значения $\epsilon_{kp} = 0,224$ происходит скачкообразный переход атомов цепи в новые равновесные состояния. При этом структура цепи изменяется таким образом, что вместо равномерно растянутых связей возникает последовательность чередующихся вдоль цепи длинных (L) и нормальных (N) связей: ...LNLNLNLN...

Длина L-связей равна $l_L \approx r_0 + 2\epsilon_{kp}r_0 = (1 + 2\epsilon_{kp})r_0$, где $\epsilon_{kp} \approx 0,224$, а длина N-связей $l_N \approx r_0$. Этот структурный переход связан с тем, что при достижении деформацией растяжения критической величины ϵ_{kp} происходит качественное изменение формы эффективного потенциала для каждого внутреннего атома цепочки: потенциал превращается из одноямного в двухъямный. Аналогичное изменение вида потенциала для

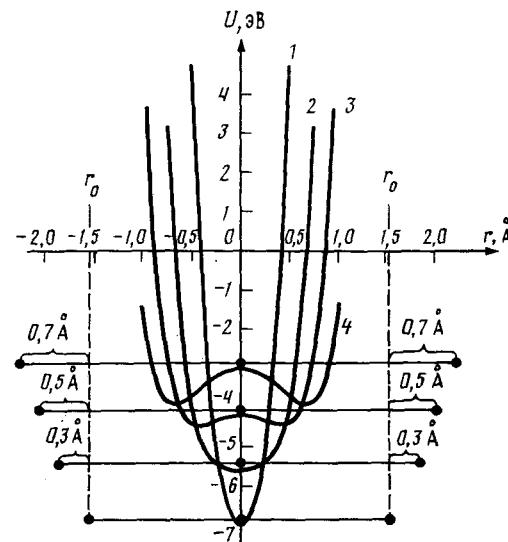


Рис. 8. Изменение формы потенциала для внутреннего атома цепи при ее растяжении: 1 — $\Delta r = r - r_0 = 0$; 2 — 0,3; 3 — 0,5; 4 — 0,7 Å [27]

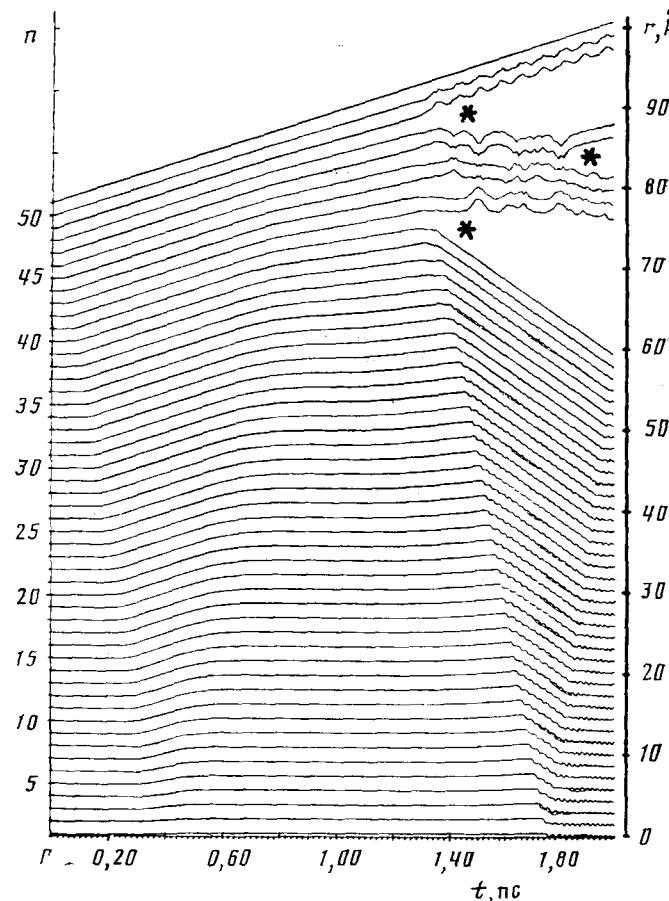


Рис. 9. Траектории движения атомов 50-атомной цепочки, растягиваемой со скоростью $V_{раст} = 0,05 V_{зв}$. Разрывы помечены звездочкой (*). [27]; n — номер атома, t — время, r — координата атома

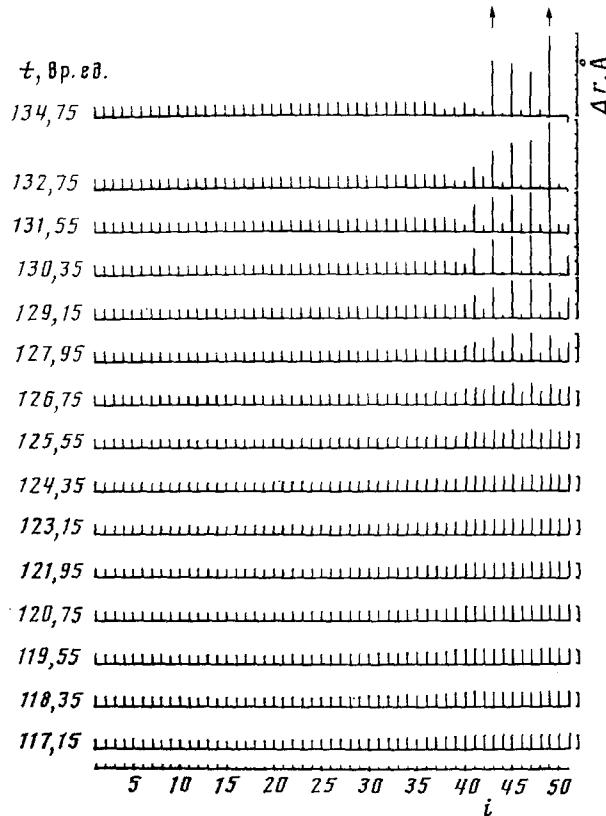


Рис. 10. Структурный переход в 50-атомной цепочке, растягиваемой со скоростью $V_{раст}=0,05 V_{зв}$, на предразрывной стадии [27]: i — номер связи в цепи; $\Delta r=r-r_0$ — деформация растяжения в Å; 1 деление = 0,3 Å, t — время в вр. ед. (1 вр. ед. = 10^{-14} с)

внутреннего атома цепи при ее растяжении исследовалось ранее в работе [11]. На рис. 8 показано как меняется вид потенциала для внутреннего атома в трехатомной одномерной системе при раздвижении крайних атомов на 0,3; 0,5 и 0,7 Å. Видно, что переход от одноячмного потенциала к двухъчмному происходит при значениях деформации растяжения от 0,3 до 0,5 Å.

На рис. 9 и 10 представлено медленное растяжение 50-атомной цепочки, при котором на участке значительной протяженности происходит структурный переход, завершающийся двумя разрывами цепи. На рис. 9 изображены траектории движения всех 50 атомов. По левой оси ординат отложены номера атомов, по правой — координаты атомов (r) в Å, а по оси абсцисс — время в пс. В интервале времен 1,20–1,35 пс на участке от 40-го до 50-го атома достигается критическая деформация растяжения $\epsilon_{кр}=0,224$, приводящая к структурному переходу с последующими разрывами 43-й и 49-й связей и образованием свободного 6-атомного фрагмента 43–48. Более детально этот структурный переход на предразрывной стадии изображен на рис. 10. Здесь представлено изменение деформаций всех связей цепи во времени через каждые 1,2 вр. ед.

Рассмотрим особенности быстрого растяжения полимерной цепи ($V_{раст}=0,1 V_{зв}$). Возникающий при быстром растяжении цепи волновой процесс приводит к существенно неравномерному распределению деформаций и энергии по цепи. В работах [7–9, 22], посвященных исследованию деструкции «холодных» растянутых одномерных цепей, этот факт не учитывался. Предполагалось, что к моменту первого разрыва все связи цепи, кроме разываемой, растянуты одинаково. На рис. 11 представлено распределение потенциальной (кривая 1) и кинетической (кри-

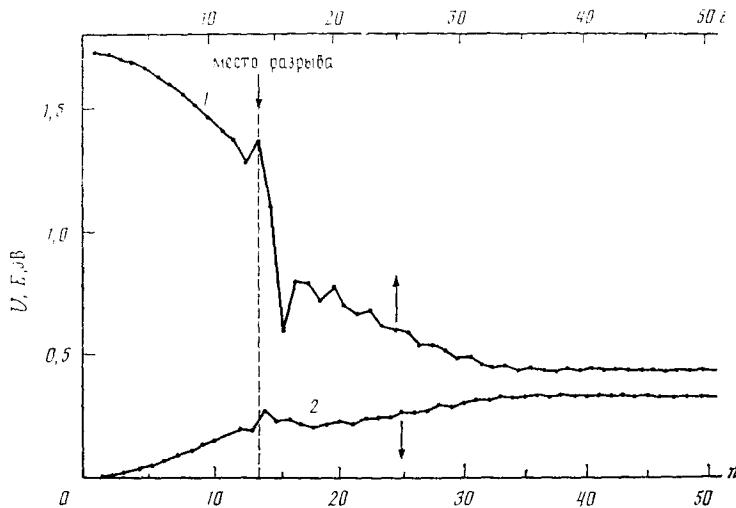


Рис. 11. Распределение потенциальной U (кривая 1) и кинетической E (2) энергии по цепи к моменту первого разрыва ($t=0,73$ пс) 50-атомной цепочки, растягиваемой со скоростью $V_{раст}=0,1 V_{зв}$ [27]; n — номер атома, i — номер связи

вая 2) энергии вдоль цепи в момент времени 0,73 пс, т. е. непосредственно перед 1-м разрывом 50-атомной цепочки, изображенной на рис. 5. Неравномерность распределения энергии в предразрывный момент в этом случае столь значительна, что для образовавшихся после 1-го разрыва фрагментов цепи характерны существенно различные уровни возбуждения: так плотность энергии в фрагменте 1—13 составляет 1,66 эВ/связь, а в фрагменте 14—50 — 0,83 эВ/связь. Этот факт определяет не только различный характер волновых процессов в обоих этих фрагментах (рис. 7), но и приводит к более быстрой и интенсивной деструкции фрагмента 1—13 (три разрыва за $\sim 0,5$ пс) по сравнению с медленной деструкцией фрагмента 14—50 (два разрыва за ~ 3 пс).

Рассмотрим волновые процессы, развивающиеся после первого разрыва цепи, растягиваемой со скоростью $0,1 V_{зв}$. На рис. 12 изображено изменение во времени кинетической энергии всех атомов цепи (см. также рис. 5). По осям ординат отложены номера атомов цепи (слева) и масштаб кинетической энергии 1 деление — 1 эв (справа), а по оси абсцисс — время в вр. ед. Здесь, по-прежнему, внизу — закрепленный конец цепи, а вверху — движущийся с постоянной скоростью.

После 1-го разрыва цепочки ($t_1=76$ вр. ед.) в фрагменте 1—13 возникают отдельные нерегулярные высокоэнергетические (более 3 эВ) локализованные волны типа солитонов, тогда как в фрагменте 14—50 формируется регулярная последовательность первичных солитонов, распространяющихся от места 1-го разрыва к перемещающемуся с постоянной скоростью верхнему концу цепи. Достигая верхнего конца цепи, солитоны отражаются и движутся навстречу набегающему потоку первичных солитонов. При этом возникает интерференция между набегающим и отраженным потоками солитонов, которая приводит к амплитудной модуляции солитонной последовательности. Таким образом, мы видим, что процесс, развивающийся после 1-го разрыва в обеих частях разорванной цепи, происходит совсем не так, как можно было бы ожидать, исходя из существующих представлений о термофлуктуационном характере процесса деструкции [6]. Вместо ожидаемого перехода упругой энергии в тепловую и последующего появления больших тепловых флуктуаций в условиях хаотического движения, на начальных стадиях процесса деструкции наблюдаются высокоупорядоченные моды в форме локализованных бегущих волн — солитонов. Протяженность солитона слабо зависит от степени растяжения (сжатия) той области цепи, в которой он

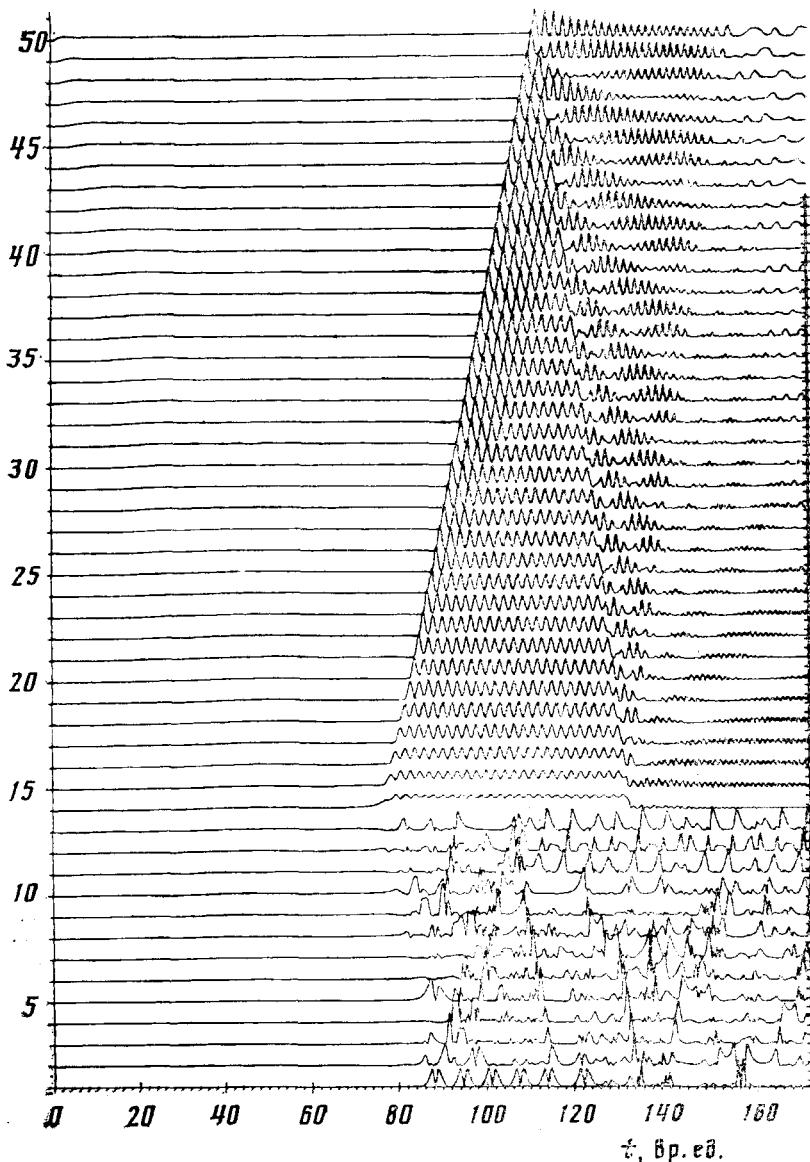


Рис. 12. Изменение во времени кинетической энергии атомов 50-атомной цепи, растягиваемой со скоростью $V_{раст}=0,1 V_{зв}$; справа 1 деление=1 эВ, n — номер атома, t — время в вр. ед. (1 вр. ед.= 10^{-14} с)

в данный момент находится и составляет два-три звена. В момент выхода солитона на свободный конец цепочки вся его энергия переходит в потенциальную энергию растяжения крайней связи. Таким способом можно точно определять энергию солитона.

При анализе наблюдавшихся вторичных разрывов и их последующем сравнении удалось выделить два наиболее характерных механизма разрывов.

Первый механизм, характерный для отрыва коротких фрагментов (от свободных концов более крупных фрагментов), обусловлен выходом на этот свободный конец пакета солитонов, движущихся в одном направлении. При этом соблюдается закономерность: пакет, содержащий N солитонов, отрывает фрагмент, содержащий N атомов. Этот механизм можно кратко записать в виде: $N_{\text{сол}} + \text{свободный конец} \rightarrow N_{\text{атом. фраг.}}$. Рассмотрим, например, отрыв трехатомного фрагмента 20—22 от 14-атомного свободнолетающего фрагмента 9—22 (рис. 13) — одного из промежуточных продуктов механодеструкции 100-атомной цепочки. На рис. 13, а

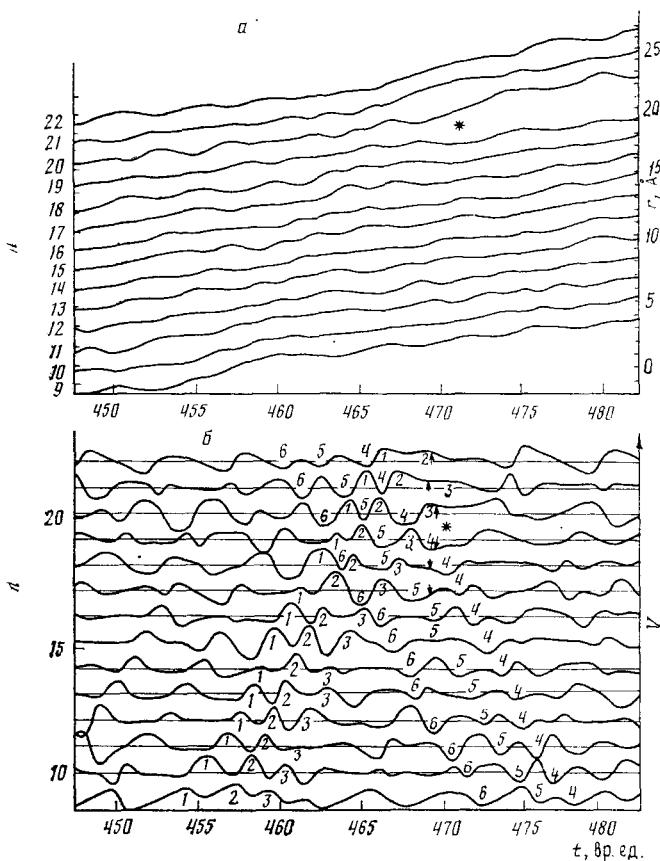


Рис. 13. Отрыв трехатомного фрагмента трехсолитонным пакетом: *а* — траектории движения атомов в диссоциирующем фрагменте 9—22, *б* — изменение во времени скоростей атомов в диссоциирующем фрагменте 9—22 [27]; *n* — номер атома, *r* — координата атома в Å (1 деление = 1 Å), *V* — скорость атома (произв. ед.), *t* — время в вр. ед.

представлены траектории движения всех атомов свободнолетящего фрагмента 9—22. В момент $t \approx 469$ вр. ед. происходит разрыв 20-й связи и отрывается 3-атомный фрагмент 20—22. На рис. 13, б изображены изменения во времени скоростей всех атомов фрагмента 9—22. Хорошо виден пакет из трех солитонов (на рис. 13, б они занумерованы 1, 2 и 3), распространяющихся от 9-го атома к 22-му. Достигнув свободного конца, первый солитон резко меняет траекторию движения крайнего (22-го) атома. Второй солитон, непосредственно следующий за первым, также резко меняет траекторию 21-го атома. В результате этого двухатомный фрагмент 21—22 начинает удаляться, а 21-я связь удлиняется. Немного запаздывающий третий солитон, достигнув 20-го атома, передает ему импульс и «перебрасывает» его к удаляющемуся фрагменту 21—22. В результате 21-я связь восстанавливается, а 20-я удлиняется вплоть до разрыва. В предразрывном состоянии ($t \approx 469$ вр. ед.) в области будущего разрыва наблюдается коррелированное движение атомов в противоположные стороны от места будущего разрыва. На факт коррелированного движения атомов в предразрывной момент указывал Мелькер с соавт. [13—15]. Однако причины возникновения такого коррелированного движения атомов не рассматривались. Мы полагаем, что такой причиной является встречное движение пакетов солитонов 1—3 и 4—6 (рис. 13, б), приводящее к разрыву. Протяженность пакета солитонов определяет протяженность области коррелированного движения атомов.

Второй механизм разрыва связан с попаданием солитона в растягивающуюся область цепи, т. е. в зону, для которой выполнены одновре-

менно два следующих условия: $\varepsilon > \varepsilon_{kp}$ и $\dot{\varepsilon} > 0$. Этот механизм аналогичен рассмотренному выше механизму первого разрыва (рис. 6), и поэтому не требует специальных иллюстраций.

2. Образование двойных $C=C$ -связей и возбужденных продуктов

При наблюдаемом после первого разрыва цепи интенсивном ее возбуждении наряду с деструкцией возможно образование кратных связей (двойных $C=C$ и даже тройных $C\equiv C$). Так как солитон является зоной сжатых связей и, одновременно, зоной большой кинетической энергии (импульса), то при движении высокоэнергетических (1—3 эВ) солитонов может происходить сжатие связей до длин, равных и даже меньших длины двойной $C=C$ -связи, и одновременно передача боковым атомам импульса, достаточного для их отрыва. На рис. 14 для первого молекулярного продукта (2—13) механодеструкции 50-атомной цепочки (процесс растяжения и деструкции которой представлен на рис. 5) показано изменение во времени только тех деформаций сжатия, которые превышают $0,2 \text{ \AA}$, что соответствует образованию двойной $C=C$ -связи. Из рис. 14 видно, что даже за столь короткое время жизни свободного фрагмента все его связи под действием высокоэнергетических солитонов неоднократно испытывают сильные сжатия. Таким образом, можно ожидать, что распространение высокоэнергетических солитонов в реальной макромолекуле будет приводить к образованию двойных $C=C$ -связей и «сбрасыванию» боковых групп. Аналогичный результат был получен в работе [29] при квантовомеханическом исследовании поведения концевых алкильных радикалов при сильном сжатии C_a-C_b .

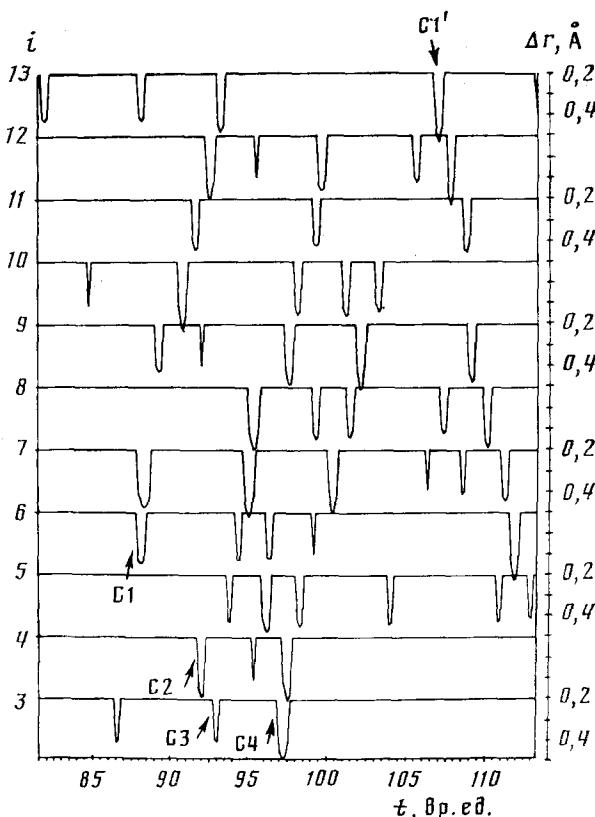


Рис. 14. Сжатие $C-C$ -связей мощными солитонами ($\sim 3 \text{ эВ}$) до длины меньших длины двойной $C=C$ -связи [27]; Δr — деформация сжатия в \AA , превышающая $0,2 \text{ \AA}$ (1 деление = 1 \AA); $C1, C2, C3, C4$ и $C1'$ — мощные солитоны; i — номер связи; t — время в вр. ед. ($1 \text{ вр. ед.} = 10^{-14} \text{ с}$)

Таблица 3
Информация о молекулярных продуктах механодеструкции цепей при 0 К

<i>N</i>	<i>V_p</i>	Исходное по- ложение фраг- мента в цепи	<i>τ</i> , вр. ед.	<i>n'</i>	<i>E_{пост}</i> , эВ	<i>E_{кол}</i> , эВ	<i>E_{кол}/(n'-1)</i> , эВ
50	0,1 <i>V_{зв}</i>	2—13	93,977	12	0,001	17,364	1,58
		11—43	119,25	3	0,764	2,024	1,01
		8—10	136,971	3	0,001	3,261	1,63
50	0,05 <i>V_{зв}</i>	43—48	148,881	6	0,516	5,20	1,04
		43—46	201,026	4	0,656	1,438	0,48
		47—48	201,026	2	0,028	0,096	0,096
100	0,1 <i>V_{зв}</i>	10—27	157,741	18	0,016	21,40	1,26
		5—27	180,691	23	0,040	20,97	0,95
		5—22	182,579	18	0,312	13,52	0,80
		23—27	182,579	5	2,22	1,07	0,27
		15—22	217,149	8	0,295	7,49	1,07
		19—22	307,930	4	0,259	2,20	0,73

Примечание: *N* — количество атомов в цепи; *V_p* — скорость растяжения цепи; *τ* — момент образования продукта; *n'* — количество атомов в продукте; *E_{пост}* — кинетическая энергия поступательного движения продукта; *E_{кол}* — колебательная энергия продукта; *n'* — количество связей в продукте; *E_{кол}/(n'-1)* — плотность колебательной энергии в продукте.

Другим важным результатом является образование в ходе механодеструкции цепи возбужденных низкомолекулярных продуктов, обладающих избыточной энергией колебательного (до 1,0—1,5 эВ/связь) и поступательного (единицы эВ) движения *E_{пост}* (табл. 3), и способных вследствие этого при столкновениях с окружающими полимерными цепями инициировать их распад. Особое значение имеет тот факт, что при разрыве и последующем распаде одной полимерной цепи образуется несколько «горячих», т. е. сильно возбужденных молекулярных продуктов, каждый из которых способен передать возбуждение и инициировать разрыв одной из соседних напряженных цепей. Таким образом, возможно разветвление процесса механического разрушения. Аналогичные сопротивления высказаны Мелькером и Кузнецовой [8].

Предложенный разветвленный цепной механизм разрушения полимерных цепей может объяснить известный взрывной характер образования субмикро- и микротрещин.

3. Энергетика процесса механодеструкции

Для определения выходов механодеструкции рассмотрим энергетику всего процесса. Представим баланс энергии в виде уравнения

$$U_0 = nD + \sum_{i=2}^{n-1} E_i + E_1 + E_n,$$

где *U₀* — упругая (потенциальная) энергия, запасенная в исходной полимерной цепи к моменту первого разрыва, *n* — число разрывов, *D* — энергия диссоциации С—С-связи, *E_i* — полная энергия *i*-го молекулярного продукта (*E_i* = *E_{кол}* + *E_{пост}*), *E₁* и *E_n* — полная энергия двух оставшихся после механодеструкции и связанных с полимерной матрицей концов цепи.

Первый член (*nD*) правой части уравнения представляет собой «чистые» энергетические затраты на механодеструкцию. Назовем отношение *nD/U₀* энергетическим выходом механодеструкции и обозначим его буквой *Y*. Введем также следующие величины: *Y'* — выход механодеструкции по разрывам, определяемый как количество разрывов на 10 эВ запасенной упругой энергии, и *Y''* — выход механодеструкции по молекулярным продуктам, определяемый как количество молекулярных про-

Таблица 4

Значения выходов механодеструкции

N	$V_p, \text{ \AA} \cdot \text{пс}^{-1}$	$U_0, \text{ эВ}$	n	Y	$Y', \frac{n}{10 \text{ эВ}}$	$n-1$	$Y'', \frac{n-1}{10 \text{ эВ}}$
50	23	42,5	3	0,247	0,7	2	0,47
50	11,5	30,0	3	0,350	1,0	2	0,66
100	23	76,0	4	0,184	0,5	3	0,40

Примечание: $T = 0 \text{ К}$; U_0 — потенциальная энергия, запасенная в цепи к моменту первого разрыва; n — количество продуктов.

дуктов, образовавшихся в результате механодеструкции, на 10 эВ запасенной упругой энергии.

Введение величин Y' и Y'' связано с тем, что они могут быть определены в физическом эксперименте, например, методом ЭПР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, и сопоставлены с результатами численного моделирования. В табл. 4 приведены значения выходов Y , Y' и Y'' для исследованных случаев.

Энергия молекулярных продуктов механодеструкции $\left(\text{сумма } E_1 + \sum_{i=2}^{n-1} E_i + E_n \right)$ за времена $\sim 10^{-12} \text{ с}$ передается ближайшим к месту разрыва макромолекулам и далее уже в виде волн типа солитонов распространяется в глубь полимера. Высокая стабильность солитонов позволяет предположить, что для рассеяния их энергии требуется значительное количество рассеивающих центров, вследствие чего термализация энергии волны разгрузки происходит на большом ансамбле атомов, и поэтому нагрев полимера в окрестности разрыва оказывается недостаточным для протекания вторичных реакций термодеструкции. Это обстоятельство, по-видимому, и является причиной различия в составах молекулярных продуктов термодеструкции и механодеструкции, экспериментально установленного разными исследователями для различных полимеров (табл. 1).

IV. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Исследование процесса механодеструкции одномерной модели полимерной цепи методом молекулярной динамики и анализ полученных результатов в терминах теории нелинейных волн показали, что определяющую роль в механодеструкции играют уединенные нелинейные волны типа солитонов, которые являются единственными высокозэнергетическими агентами процесса. В течение длительного времени ($\sim 10 \text{ пс}$) после разрыва растянутой цепи существенной термализации запасенной в ней упругой энергии не происходит, и никаких тепловых флуктуаций в общепринятом понимании [6] не наблюдается. Обнаруженные экспериментально в работе [5] высокозэнергетические молекулярные продукты механодеструкции образуются только на начальной стадии деструкции полимерной цепи в диапазоне времен 10^{-2} —1 пс после ее первого разрыва.

В результате сравнительного анализа всех наблюдавшихся разрывов установлено, что разрывы происходят по трем основным механизмам. Первый механизм, характерный только для первичных разрывов, связан со структурным переходом в наиболее растянутом участке полимерной цепи. Второй механизм, характерный только для вторичных разрывов на начальной стадии механодеструкции в тех участках полимерной цепи, в которых очень велика плотность энергии ($\sim 1 \text{ эВ/звено}$), обусловлен выходом на свободный конец цепи (или крупного фрагмента) пакета из N солитонов, движущихся в одном направлении. Установлена законо-

мерность: пакет, содержащий N солитонов, отрывает фрагмент, содержащий N атомов. Третий механизм, характерный как для первичных, так и для вторичных разрывов в участках полимерной цепи с малой плотностью энергии ($\sim 0,1$ эВ/звено), связан с попаданием солитона в растягивающуюся область цепи, т. е. в зону, для которой выполнены одновременно два следующих условия: $\varepsilon > \varepsilon_{kp}$ и $\varepsilon > 0$.

Показано, что высокоэнергетические солитоны, являясь локализованными волнами сжатия и высокой кинетической энергии (импульса), могут приводить к условиям, при которых возможно образование двойных $C=C$ -связей и сбрасывание боковых атомов.

Обнаружено, что при разрыве одной цепи может образовываться несколько высокоэнергетических молекулярных продуктов, каждый из которых способен «повредить» окружающие полимерные цепи. Таким образом, разрыв одной цепи может быть причиной разветвленного цепного процесса, приводящего к взрывному образованию субмикро- и микротрешин.

Установлено, что на деструкцию цепи расходуется значительная доля (десятки процентов) запасенной в ней упругой энергии.

Несмотря на хорошее совпадение результатов МД расчетов кинетической энергии поступательного движения молекулярных продуктов механодеструкции (табл. 3) с экспериментальными данными (табл. 2), необходимы дальнейшие теоретические исследования по следующим причинам.

Во-первых, одномерность модели не позволяет установить вклад в внутримолекулярную динамику деформации валентных углов и конформационных перестроек, движения боковых атомов и групп и межмолекулярного взаимодействия.

Во-вторых, «жесткое» закрепление цепочки на границах приводит к нереалистичной ее изолированности. Полное (100%-ное) отражение от границ волн нагружения и разгрузки, а также солитонов завышает энергетический уровень всего процесса механодеструкции. Уменьшения влияния границ можно ожидать при разрыве «горячих» и более длинных цепочек.

В-третьих, рассмотрение макромолекулы только в рамках классической механики не позволяет непосредственно обнаружить квантовомеханические пути изменений ее структуры (например, гибридизации) при значительных деформациях.

При более полном рассмотрении макромолекулы как квантовомеханического объекта необходимо учесть возможное превращение части запасенной при растяжении упругой энергии в энергию электронного возбуждения и ионизации, которое может, как показано в работе [30], наблюдаться при значительных деформациях макромолекулы как на стадии ее растяжения, так и после разрыва — на стадии интенсивной внутримолекулярной динамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Поздняков О. Ф., Амелин А. В. и др.//Материалы I Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии. Л.: ЛИЯФ, 1972. С. 198.
2. Зархин Л. С.//Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.
3. Галь А. Э., Перепелкин К. Е., Поздняков О. Ф. и др. Препринты 3-го Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин: ВНИИСВ, 1981, т. 5. С. 69.
4. Грейсон М., Вольф К.//Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Дж. Кенинга. М.: Мир, 1982. С. 58–88.
5. Enikolopian N. S., Zarkhin L. S., Prut E. V.//J. of Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 2291.
6. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.//Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. С. 540.
7. Toda M., Hirota R., Satsuma J.//Supplement of the Progress of Theoretical Physics. 1976. № 59. P. 148–162.
8. Мелькер А. И., Михайлин А. И., Кузнецова Т. Е.//Мех. композ. матер. 1979. № 4. С. 720.
9. Григорян Г. А., Зархин Л. С., Маневич Л. И.//Тез. докл. VIII Всесоюз. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Таллин: Моск. лесотехн. ин-т, 1981. С. 80.

10. Мелькер А. И., Кузнецова Т. Е.//Физ. тверд. тела. 1980. Т. 22. № 4. С. 1039.
11. Мелькер А. И., Кузнецова Т. Е.//Там же. 1977. Т. 19. № 8. С. 1531.
12. Мелькер А. И., Кузнецова Т. Е., Владимиров А. Е.//Мех. композит. матер. 1980. № 3. С. 387.
13. Мелькер А. И., Михайлин А. И.//Физ. тверд. тела. 1981. Т. 23. № 6. С. 1746.
14. Михайлин А. И., Мелькер А. И.//Там же. 1980. Т. 22. № 8. С. 2518.
15. Михайлин А. И., Мелькер А. И.//Хим. физика. 1985. Т. 4. № 1. С. 15.
16. Зайцев М. Г., Разумовская И. В.//Высокомолек. соедин. 1979. Т. 21Б. № 6. С. 461.
17. Беттех Дж., Паузелл Дж.//Солитоны в действии/Под ред. Лонгрина К. и Скотта Э. М.: Мир, 1981. С. 269.
18. Walker F. E., Karo A. M., Hardy J. R.//Non-equilibrium Cooperat. Phenomena in Physics and Related Fields/Ed. M. G. Velarde. Madrid: Elsiner, 1983. P. 363.
19. Жуков В. С.//Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. Вып. 11. С. 523.
20. Collins M. A.//Advances in Chemical Physics. 1983. V. 53. P. 225.
21. Rolfe T. J., Rice S. A., Dancz J.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 1. P. 26.
22. Григорян Г. А., Зархин Л. С., Маневич Л. И.//Доклады VIII Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Ч. II. Таллин: Валгус, 1986. С. 63.
23. Григорян Г. А., Зархин Л. С., Маневич Л. И.//Там же. С. 69.
24. Лагунов В. А.//Физ. тверд. тела. 1985. Т. 27. Вып. 7. С. 2175.
25. Toda M.//Phys. Lett. 1975. V. 18C. № 1. P. 1.
26. Зархин Л. С., Шеберстов С. В., Панфилович Н. В., Маневич Л. И. Тез. докл. X юбилейного Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Москва: Моск. Лесотехнич. ин-т, 1986. С. 88.
27. Zarkhin L. S., Manevich L. I., Enikolopian N. S.//Makromolekulare Chemie. In press.
28. Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.//Машинные методы математических вычислений/Пер. с англ. под ред. Икрамова Х. Д. М.: Мир, 1980. С. 280.
29. Зархин Л. С., Бурштейн К. Я.//Высокомолек. соединен. 1982. Т. 24Б. № 9. С. 695.
30. Зархин Л. С., Бурштейн К. Я., Ениколопян Н. С.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 133.

Институт химической физики
АН СССР, Москва