

Детализация деформационных процессов в полимерных кристаллах

© А.И. Слущер¹, В.И. Веттегрень¹, В.Б. Кулик¹, В.Л. Гиляров¹, Ю.И. Поликарпов², Д.Д. Каров²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 29 апреля 2015 г.)

Методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии исследованы изменения в структуре полимерных кристаллов (полиэтилена, полиимида и др.) при различных воздействиях: растягивающем нагружении вдоль оси цепных молекул и нагревании от 90 до 350 К. Методом рентгеновской дифракции установлено и измерено возрастание осевой длины молекул при нагружении и уменьшение осевой длины молекул при нагревании. Методом рамановской спектроскопии установлено и измерено уменьшение частоты скелетных колебаний как при нагружении, так и при нагревании, указывающее на возрастание контурной длины молекул в обоих случаях. Обоснована методика определения величины изменения контурной длины молекул полиэтилена в кристалле по измеряемому изменению частоты скелетных колебаний.

Проведена количественная оценка вкладов в продольную деформацию кристаллов полиэтилена двух составляющих: растяжения скелетных (углерод-углеродных) связей и изменения величины (увеличения при растяжении и уменьшения при нагревании) валентного угла между скелетными связями. Показано, что отрицательное термическое расширение (сокращение) полимерного кристалла обусловлено доминирующим вкладом уменьшения валентного угла.

1. Введение

Полимерные кристаллы построены из распрямленных участков цепных молекул, уложенных параллельно и регулярно относительно друг друга. Распрямленные цепные молекулы многих полимеров имеют углеродный скелет в форме плоского зигзага, состоящего из углеродных С–С-связей длиной $l_C \approx 1.5 \text{ \AA}$, с валентным углом между связями $\theta \approx 110^\circ$ (рис. 1). Такая форма скелета приводит к тому, что распрямленная полимерная молекула имеет две характеристики:

1) контурную длину $L_C = \sum_n l_C = l_C n$, где n — число углеродных атомов в цепи;

2) осевую длину $L_{ax} = \sum_n l_C \sin \theta / 2 = n l_C \sin \theta / 2 = n l_{ax}$, где l_{ax} — осевая длина С–С-связи (проекция контурной длины связи l_C на ось молекулы).

При различных механических воздействиях на полимерный кристалл (на цепные молекулы в нем), вызванных нагружением или нагреванием, вклад в общую деформацию дают растяжения (сокращения) С–С-связей и изменения валентных углов, что приводит к вариациям в сочетании изменений осевой и контурной длин С–С-связей.

Эффективными методами регистрации деформационных изменений в полимерных кристаллах на молекулярном уровне при воздействии на кристаллы являются рентгеновская дифракция и рамановская спектроскопия. Этими методами получены данные по вариации величины и знаков деформационной реакции полимерных кристаллов на силовые и температурные воздействия [1–4], но без достаточной детализации и количественной информации для регистрируемых изменений. Предметом

настоящей работы является дальнейшая разработка анализа экспериментальных результатов, полученных рентгенодифракционными и рамановскими спектроскопическими методами, с целью детализации деформационных изменений в структуре полимерных кристаллов при механическом и термическом воздействии на них.

2. Объекты исследования

Основным объектом исследования был выбран простейший кристаллизующийся полимер — полиэтилен (ПЭ). Его длинные молекулы имеют вид $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, и углеродный скелет распрямленной молекулы ПЭ представляет собой плоский зигзаг, показанный на рис. 1. Образцами ПЭ были ориентированные пластины и волокна, состоящие из кристаллитов с размерами от ~ 20 до $\sim 100 \text{ nm}$, оси распрямленных молекул в которых направлены вдоль одной оси — оси ориентации всего образца. Наряду с ПЭ исследования проводились и на других ориентированных образцах

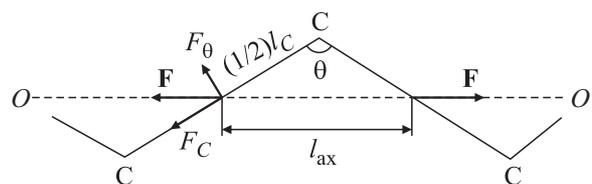


Рис. 1. Схема углеродного скелета цепной полимерной молекулы в форме плоского зигзага. Растягивающая сила F приложена по оси молекулы $O-O$.

кристаллизующихся полимеров: гибкоцепных (поликапроамид, полипропилен) и жесткоцепных (Кевлар-49, полиамидобензимидазол).

3. Методы исследования

3.1. Рентгеновская дифракция. Этим методом измерялись угловые смещения меридиональных, т.е. вдоль осей цепных молекул в кристаллах, рефлексов при варьировании растягивающего нагружения вдоль оси ориентации образцов до напряжений 2–3 GPa и варьировании температуры от 90 до 350 К. Измерения проводились на установках ДРОН-1 и ДРОН-3 с использованием фильтрованного излучения $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны $\lambda = 0.154 \text{ nm}$. Методика измерений более подробно описана в [5].

3.2. Рамановская спектроскопия. Этим методом измерялись частотные смещения полос в спектрах при варьировании растягивающего нагружения до напряжений 1.5–2 GPa и варьировании температуры от 90 до 350 К. Спектры записывались на рамановском спектрометре Ramalog 5. Методика измерений более подробно описана в [6].

4. Экспериментальные результаты

Выбор температурного режима исследований ПЭ опирался на характеристики тепловой динамики ПЭ. Температура плавления кристаллов ПЭ составляет $\sim 410 \text{ K}$. Поэтому верхней температурой экспериментов с ПЭ была $T = 350 \text{ K}$, до которой кристаллическое состояние ПЭ сохранялось.

Динамика кристаллической решетки ПЭ в диапазоне от 0 до $T \approx 400 \text{ K}$ определяется тремя видами скелетных колебаний молекул. Первые имеют частоту $\nu \approx 3.3 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$; это валентные колебания углерод-углеродных связей, при которых атомы смещаются вдоль С–С-связей. Кроме того, имеются изгибные и торсионные колебания с частотами $\nu \approx 1.56 \cdot 10^{13}$ и $\approx 0.72 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, при которых атомы смещаются поперек оси молекулы, поэтому далее будем их называть поперечными [7]. Характеристические температуры скелетных колебаний $T_{\text{ch}} = h\nu/k$ (h и k — постоянные Планка и Больцмана) имеют значения ~ 1650 , ~ 750 и $\sim 340 \text{ K}$ соответственно. Тепловое возбуждение колебаний заметно начинается при $T \approx T_{\text{ch}}/3$ [8], т.е. при ~ 550 , ~ 250 и $\sim 110 \text{ K}$ соответственно. Следовательно, до 90–100 К тепловая динамика молекул ПЭ практически отсутствует (имеют место только „нулевые колебания“). Отметим, что при повышении температуры ПЭ до 350 К поперечные колебания молекул последовательно возбуждаются: сначала торсионные, затем изгибные. Валентные так и останутся невозбужденными.

В наших экспериментах механическое нагружение образцов ПЭ проводилось при $T = 90 \text{ K}$, а нагревание — в диапазоне от 90 до 350 К.

Таким образом, можно было сравнить деформационные изменения в кристаллах ПЭ исходя из одного и того же состояния ненагруженных образцов (при 90 К), но при разных типах воздействия: нагружении и нагревании.

4.1. Влияние упругого растягивающего нагружения. Растягивающая сила P прикладывалась по оси ориентации образцов и создавала напряжение $\sigma = P/S$, где S — площадь поперечного сечения образцов. Известно, что в достаточно высоко ориентированных полимерных образцах напряжения на поперечном сечении образца и на поперечном сечении полимерных молекул в кристаллах S_M практически совпадают [9]. Поэтому сила F , растягивающая молекулу в кристалле (рис. 1), составляет

$$F = \sigma S_M = P \frac{S_M}{S}.$$

4.1.1. Рентгеновская дифракция. Для образцов ПЭ измерялось изменение под нагрузкой углового положения φ_m меридионального рефлекса 002. Угол φ_m , согласно уравнению Брэгга, отвечает в кристаллической решетке ПЭ расстоянию между скелетными атомами углерода вдоль оси цепной молекулы, т.е. осевой длине С–С-связи: $l_{\text{ax}} = \lambda (2 \sin(\varphi_m/2))^{-1} = 0.127 \text{ nm}$ при $T = 90 \text{ K}$. При растягивающем нагружении ПЭ регистрировалось смещение рефлекса к меньшему углу ($\Delta\varphi < 0$) [10], что означало увеличение осевой длины С–С-связи

$$\Delta l_{\text{ax}} = -(1/2)l_{\text{ax}} \text{ctg}(\varphi_m/2)\Delta\varphi_m$$

или в относительном измерении

$$\varepsilon_{\text{ax}} = \Delta l_{\text{ax}}/l_{\text{ax}} = -0.65 \Delta\varphi_m.$$

Исходя из измеренной зависимости смещения рефлекса от прикладываемого напряжения $\Delta\varphi_m(\sigma)$ находим зависимость Δl_{ax} и ε_{ax} от σ и $F = \sigma S_M$, приведенную на рис. 2.

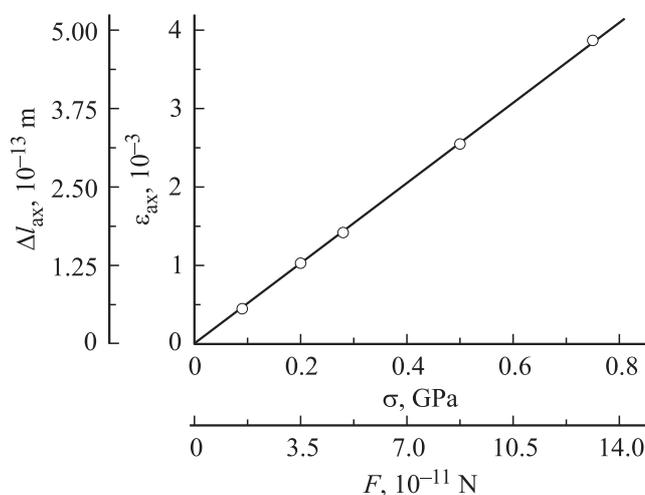


Рис. 2. Зависимость увеличения осевой длины скелетной С–С-связи в молекуле ПЭ от продольного растягивающего нагружения кристалла ПЭ.

Из рис. 2 следует пропорциональность осевого растяжения цепных молекул ПЭ прилагаемой продольной нагрузке. Отсюда находим модуль Юнга продольной упругости кристалла $E_{\parallel} = \sigma/\varepsilon_{ax} = 19.3 \text{ GPa}$ и силовую постоянную осевого растяжения С–С-связи $f_{ax} = F/\Delta l_{ax} = 280 \text{ N/m}$ (отметим, что соотношение между E_{\parallel} и f_{ax} имеет вид $f_{ax} = E_{\parallel} S_M/l_{ax}$).

Найденные значения E_{\parallel} и f_{ax} близки к этим же характеристикам ПЭ, полученным в экспериментальных работах [1,9].

4.1.2. Рамановская спектроскопия. В этих же образцах ПЭ измерялось изменение под нагрузкой частоты полосы в рамановском спектре, имеющей при $T = 90 \text{ K}$ частоту $\nu = 1130 \text{ cm}^{-1} \approx 3.4 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Данная полоса соответствует валентным колебаниям углеродного скелета молекулы ПЭ. При этом изменение частоты данных колебаний определяется только изменением длины С–С-связей без влияния изменений валентного угла [11].

Измеренная зависимость относительного изменения частоты $\varepsilon_{\nu}(\sigma) = \Delta\nu(\sigma)/\nu(\sigma = 0) = (\nu(\sigma) - \nu(\sigma = 0))/\nu(\sigma = 0)$ от растягивающего напряжения σ представлена на рис. 3.

Снижение частоты колебаний звеньев в скелете молекулы ПЭ при упругом растяжении обусловлено ангармоничностью колебаний, вызванной нелинейностью сил межатомного взаимодействия (см. далее). Важно подчеркнуть, что именно снижение частоты свидетельствует об увеличении длины С–С-связей и, следовательно, о контурном растяжении осей молекулы ПЭ. Количественное определение величины этого контурного растяжения является предметом дальнейшего анализа.

Таким образом, при продольном упругом растяжении и осевая, и контурная длина молекулы ПЭ в кристаллах увеличиваются

4.2. Влияние изменения (повышения) температуры. Нагревание тех же образцов ПЭ в свобод-

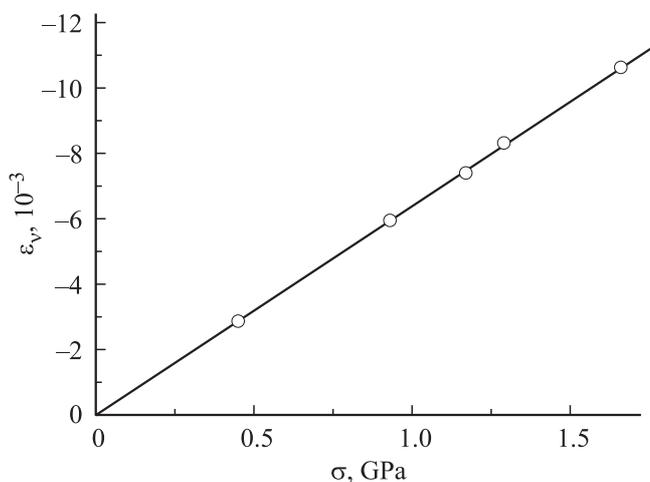


Рис. 3. Зависимость уменьшения частоты валентных колебаний молекулы ПЭ от продольного растягивающего нагружения кристалла ПЭ.

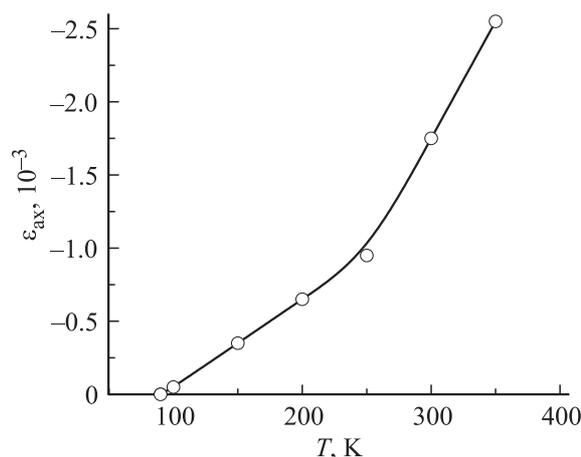


Рис. 4. Уменьшение осевой длины скелетной С–С-связи в молекуле ПЭ при нагревании кристалла ПЭ.

ном (ненагруженном) состоянии проводилось при температурах от 90 до 350 К. Повышение температуры осуществлялось ступенчато: с выдерживанием при каждом значении температуры в течение некоторого времени, достаточного для установления теплового равновесия и проведения рентгеновских и рамановских измерений.

4.2.1. Рентгеновская дифрактометрия. Измерялось угловое положение рефлекса 002 при нагревании ПЭ, откуда находилась зависимость смещения рефлекса от температуры: $\Delta\varphi_m(T)$. В отличие от смещения рефлекса в сторону уменьшения дифракционного угла φ_m при продольном растягивающем нагружении образцов ПЭ смещение рефлекса при нагревании этих же образцов происходило в противоположную сторону — в сторону возрастания угла φ_m , т. е. $\Delta\varphi_m > 0$ [10].

Это означало, что с ростом температуры осевая длина С–С-связи уменьшается (!). Исходя из зависимости $\Delta\varphi_m(T)$ находим зависимость $\varepsilon_{ax} = \Delta l_{ax}/l_{ax}$ от температуры, показанную на рис. 4. Из этого рисунка можно видеть хорошо известное сокращение продольной величины полимерных кристаллов при их нагревании, носящее название отрицательного теплового расширения [12]. Причиной такой аномалии по сравнению с тепловым расширением большинства низкомолекулярных твердых тел с положительным коэффициентом теплового расширения является доминирование поперечных тепловых колебаний в решетке полимерных кристаллов [13]. Этот эффект будет играть решающую роль в последующем анализе.

4.2.2. Рамановская спектроскопия. Измерялось изменение частоты максимума $\Delta\nu$ полосы 1130 cm^{-1} ($\sim 3.4 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$) в рамановском спектре при повышении температуры от 90 до 350 К и находилась зависимость относительного изменения $\varepsilon_{\nu} = \Delta\nu/\nu$ от температуры, представленная на рис. 5. Видно, что изменение частоты колебаний молекулы ПЭ при повышении температуры имеет тот же знак, что и при

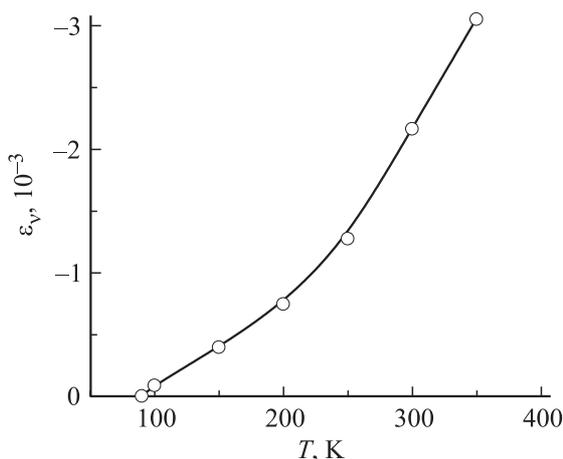


Рис. 5. Уменьшение частоты скелетных колебаний молекул ПЭ при нагревании кристалла ПЭ.

растягивающем нагружении ПЭ (рис. 3). Это, как и при нагружении ПЭ, свидетельствует о том, что происходит увеличение контурной длины С–С-связей.

Таким образом, при нагревании кристалла ПЭ в отличие от одинакового знака изменения осевой и контурной длины С–С-связей под действием продольного растягивающего нагружения кристаллов ПЭ наблюдаются противоположные знаки изменения осевой и контурной длины С–С-связей.

При исследовании влияния растягивающего нагружения и нагревания на другие полимерные объекты экспериментальные результаты были подобными полученным для кристаллов ПЭ.

Из представленных экспериментальных результатов видно, что получены вполне определенные количественные данные по изменению осевой длины С–С-связей в скелете цепных молекул ПЭ как при действии продольного растягивающего напряжения, так и при нагревании кристаллов ПЭ.

Для поведения контурной длины Δl_C получены сведения об увеличении этой длины при обоих видах воздействия, но без количественного определения значения Δl_C или $\epsilon_C = \Delta l_C / l_C$.

Определение величины изменения собственной длины (т.е. контурной длины) С–С-связей и, следовательно, всей контурной длины молекулы ПЭ в кристалле является предметом дальнейшего анализа.

5. Анализ экспериментальных результатов

5.1. Продольное растягивающее нагружение молекулы ПЭ. Здесь решающую роль играет исходная зигзагообразность углеродного скелета молекулы ПЭ. Схема плоского зигзага — распрямленного участка молекулы ПЭ — с осью молекулы (линия $O-O$) представлена на рис. 1. Собственную (контурную) длину

С–С связи обозначаем l_C , и осевая длина С–С-связи имеет величину $l_{ax} = l_C \sin \theta/2$.

Тогда изменение осевой длины связи (проекция l_C на ось $O-O$ на рис. 1)

$$\Delta l_{ax} = \Delta l_C \sin \frac{\theta}{2} + \left[l_C \Delta \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] \cos \frac{\theta}{2}.$$

Анализ ситуации, когда изменение осевой длины С–С-связи вызывалось действием растягивающей силы F по оси полимерной молекулы (рис. 1), проведен в [14]. При анализе проводилось разложение действующей силы F на две составляющие (рис. 1). Первая ($F_C = F \sin \theta/2$) — по направлению С–С-связи (по стороне зигзага) — вызывает растяжение связи. Вторая ($F_\theta = F \cos \theta/2$) — ортогонально линии С–С-связи — на плече $l_C/2$ создает крутящий момент, приводящий к изменению (увеличению) валентного угла θ .

Была получена зависимость осевого растяжения С–С-связи от силы, включающая силовые зависимости составляющих осевого растяжения за счет увеличения С–С-связи и за счет расширения валентного угла:

$$\Delta l_{ax}(F) = F \frac{\sin^2 \theta/2}{f_C} + F \frac{l_C^2 \cos^2 \theta/2}{4f_\theta}, \quad (1)$$

где f_C — силовая постоянная растяжения С–С-связи, а f_θ — силовая постоянная расширения валентного угла.

Напомним, что величина $\Delta l_{ax}(F)$ измеряется методом рентгеновской дифракции. Доля этой величины, обусловленная растяжением С–С-связей, в соответствии с (1) имеет вид

$$\frac{F(\sin^2 \theta/2)/f_C}{\Delta l_{ax}} = \frac{1}{1 + l_C^2 (f_C/4f_\theta) \operatorname{ctg}^2 \theta/2}. \quad (2)$$

Поскольку удлинение С–С-связи $\Delta l_C = F_C/f_C = (F \sin \theta/2)/f_C$, из (2) следует, что упругое удлинение С–С-связи при действии осевой силы F составляет

$$\Delta l_C(F) = \Delta l_{ax}(F) \left[\sin \frac{\theta}{2} \left(1 + l_C^2 \frac{f_C}{4f_\theta} \operatorname{ctg}^2 \theta/2 \right) \right]^{-1}. \quad (3)$$

Как видно, выражение (3) наряду с хорошо определяемыми величинами $l_C = 1.53 \cdot 10^{-10}$ м и $\theta = 109^\circ 28'$ включает силовые постоянные f_C и f_θ , отношение которых f_C/f_θ и играет решающую роль в нахождении растяжения С–С-связи.

Для С–С-связей в молекуле ПЭ значения f_C и f_θ приведены в [15]: $f_C = 440$ Н/м и $f_\theta = 8.2 \cdot 10^{-19}$ Н · м. На основе этих значений рассчитаем силовую постоянную растяжения молекулы ПЭ $f_{ax} = F/\Delta l_{ax}(F)$ и сравним полученное значение с экспериментальным $f_{ax} \approx 2.8 \cdot 10^2$ Н/м, определенным по измеренной зависимости Δl_{ax} от F (рис. 2).

Из (1) следует, что $f_{ax} = [(\sin^2 \theta/2)/f_C + (l_C^2 \cos^2 \theta/2)/4f_\theta]^{-1}$, при найденных значениях f_C и

f_θ это приводит к величине $f_{ax} \approx 2.6 \cdot 10^2$ N/m. Как видно, расчетное и экспериментальное значения f_{ax} достаточно близки (разница составляет несколько процентов). Это свидетельствует о реальности значений f_C и f_θ и, следовательно, о реальности значений упругого удлинения С–С-связей, определенных по измеренному осевому удлинению молекулы ПЭ при задаваемых значениях напряжения продольного растягивающего нагружения.

Из (3), пользуясь значениями l_C , θ , f_C , f_θ , получаем простое соотношение между изменениями контурной $\Delta l_C(F)$ и осевой $\Delta l_{ax}(F)$ длин С–С-связи

$$\Delta l_C(F) \approx 0.48 \Delta l_{ax}(F). \quad (4)$$

Для относительных значений получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_C(F) &= \frac{\Delta l_C}{l_C} = 0.48 \frac{\Delta l_{ax}}{l_C} = 0.48 \frac{\Delta l_{ax}}{l_{ax}} \frac{l_{ax}}{l_C} \\ &= 0.48 \varepsilon_{ax} \sin \frac{\theta}{2} \approx 0.4 \varepsilon_{ax}(F). \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, исходя из результатов рентгенодифракционных измерений и полученных значений осевого растяжения молекулы ПЭ находим собственное растяжение скелетных С–С-связей.

Обратимся к спектроскопическим (рамановским) измерениям изменения частоты скелетных колебаний молекул при растягивающем нагружении кристаллов ПЭ. Физической причиной изменения частоты колебаний атомов при нагружении твердых тел является нелинейность сил межатомного взаимодействия, вызывающая ангармоничность колебаний [16].

Простейшим приближенным описанием этой нелинейности является зависимость силы упругости F_{el} от удлинения связи Δl_C в форме квадратичного двучлена при малых Δl_C ($\Delta l_C/l_C \ll 1$)

$$F_{el} \approx f_C \Delta l_C - g (\Delta l_C)^2,$$

где f_C — коэффициент линейной упругости С–С-связи, g — коэффициент ангармоничности первого порядка. Отметим, что при малых Δl_C коэффициент f_C приближенно представляет собой силовую постоянную упругого растяжения С–С-связи.

Тогда зависимость упругости $f_{\Delta C}$ от величины растяжения связи имеет вид

$$f_{\Delta C} = \frac{dF_{el}}{d(\Delta l_C)} \approx f_C - 2g \Delta l_C \approx f_C \left(1 - \frac{2g}{f_C} \Delta l_C \right).$$

Частота валентных (вдоль С–С-связи) колебаний звена CH_2 в молекулах ПЭ при малых Δl_C

$$\begin{aligned} \nu_{\Delta C} &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_{\Delta C}}{m_{\text{CH}_2}^*}} \approx \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_C}{m_{\text{CH}_2}^*} \left(1 - \frac{2g}{f_C} \Delta l_C \right)} \\ &\approx \nu(\Delta l_C = 0) \left(1 - \frac{g}{f_C} \Delta l_C \right), \end{aligned}$$

где $m_{\text{CH}_2}^*$ — приведенная масса звена CH_2 , $\nu(\Delta l_C = 0) = \nu_0$ — частота колебаний недеформированной связи.

Отсюда

$$\varepsilon_\nu = \frac{\Delta \nu}{\nu} = \frac{\nu_{\Delta C} - \nu_0}{\nu_0} \approx -\frac{g}{f_C} \Delta l_C \approx -\frac{g}{f_C} l_C \varepsilon_C, \quad (6)$$

где $\varepsilon_C = \frac{\Delta l_C}{l_C}$ — относительное растяжение С–С-связи.

Проведем приближенную оценку величины $\frac{g}{f_C} l_C$.

При описании потенциала С–С-связи формулой Морзе [17] выражение для энергии связи имеет вид [18]

$$D_C \approx \frac{g}{8} \frac{f_C^3}{g^2}.$$

Для ПЭ $D_C \approx 3.6$ eV $\approx 5.8 \cdot 10^{-19}$ J [19]. Тогда при известных значениях $f_C = 440$ N/m и $l_C = 1.53 \cdot 10^{-10}$ m получаем величину $\frac{g}{f_C} l_C \approx 4.5$. Отсюда в соответствии с (6) следует

$$\varepsilon_\nu \approx -4.5 \varepsilon_C. \quad (7)$$

Таким образом, видно, что при возрастании длины С–С-связи ($\varepsilon_C > 0$) частота колебаний С–С-связей уменьшается.

Следовательно, если регистрируется уменьшение частоты колебаний, это и означает растяжение С–С-связи (что отмечалось выше), и приближенная оценка величины растяжения исходя из (7) составляет

$$\varepsilon_C \approx -0.23 \varepsilon_\nu. \quad (8)$$

Теперь следует выяснить степень согласования расчетных (по (8)) и экспериментальных (полученных из измеренной зависимости $\varepsilon_\nu(\sigma)$) значений удлинения С–С-связи.

Рассмотрим экспериментальные данные по изменению частоты колебаний при растягивающем нагружении ПЭ (рис. 3).

Из пропорциональной зависимости $\varepsilon_\nu(\sigma) = \Delta \nu(\sigma)/\nu(\sigma = 0)$ от σ следует выражение $\varepsilon_\nu(\sigma) = -6.7 \cdot 10^{-3} \sigma$ (σ — в GPa).

Из пропорциональной зависимости осевого растяжения С–С-связи ε_{ax} от σ (рис. 2) следует выражение $\varepsilon_{ax} = 5.1 \cdot 10^{-3} \sigma$ (σ — в GPa).

Из сопоставления зависимостей $\varepsilon_\nu(\sigma)$ и $\varepsilon_{ax}(\sigma)$ находим связь между ε_ν и ε_{ax} : $\varepsilon_\nu = -1.3 \varepsilon_{ax}$.

Используем соотношение между осевым и контурным удлинением С–С-связи (5) и получим $\varepsilon_{ax} = 2.5 \varepsilon_C$.

Тогда получим прямую зависимость изменения частоты скелетных колебаний ПЭ от растяжения С–С-связей

$$\varepsilon_\nu \approx -3.3 \varepsilon_C. \quad (9)$$

Видим, что экспериментальная зависимость изменения частоты от растяжения связи $\varepsilon_\nu(\varepsilon_C)$ количественно находится в разумной близости (с учетом всех приближений и допущений) с оценочно-расчетным значением (7).

Это обстоятельство повышает доверие к значениям растяжения скелетных С–С-связей в ПЭ, полученным по измеряемым изменениям частоты скелетных колебаний с помощью следующего из (9) соотношения

$$\varepsilon_C \approx -0.3\varepsilon_v. \quad (10)$$

5.2. Нагревание кристалла ПЭ. Особенность реакции полимерного кристалла на нагревание заключается в следующем: отрицательное продольное термическое расширение (т.е. сжатие) обусловлено доминирующей ролью поперечных скелетных колебаний (смещением скелетных атомов ортогонально оси полимерных молекул [13]). Об активном влиянии поперечных колебаний свидетельствует положительный по знаку и большой по величине коэффициент поперечного термического расширения полимерного кристалла для ПЭ в области $T = 300\text{ К}$: $\alpha \approx +2.0 \cdot 10^{-4}\text{ К}^{-1}$ [20].

Разумеется, воздействие тепловой динамики на полимерные молекулы в кристалле является сложным и отличается от действия сосредоточенных постоянных сил. Поэтому для анализа изменений, происходящих с молекулами при нагревании, выбираем упрощенную модель, имеющую подобие с рассмотренной в подразделе 5.1 моделью действия продольной растягивающей силы, но с существенной разницей в моделировании самой формы цепной молекулы.

Поперечные колебания распрямленных цепных молекул характеризуются тем, что смещения скелетных атомов при колебаниях происходят ортогонально оси полимерной молекулы. Тогда представляется возможным моделировать тепловое возникновение поперечных колебаний „ударами“ сил по скелетным атомам, направленными ортогонально оси молекулы. При этом вследствие хаотичности тепловой динамики удары могут наноситься с любого азимутального направления (как в плоскости зигзага, так и ортогонально этой плоскости и под любыми другими углами). Реакции изменения формы молекул от разных поперечных ударов, естественно, будут различными. Поэтому перейдем к усреднению и будем представлять ансамбль реальных скелетно-зигзагообразных молекул в кристалле параллельными прямыми цепочками атомов — без исходной зигзагообразности скелета — подобно модели в [21]. А поперечные удары по скелетным атомам в такой модели приводят к появлению своеобразного зигзагообразного искажения, но уже не контурной, а осевой линии молекулы (рис. 6). И тогда можно производить разложение силы удара на составляющие (подобно разложению при рассмотрении растягивающей силы в подразделе 5.1). На рис. 6 показано разложение силы поперечного удара F_{\perp} на такие же составляющие: F_{\perp}^C — вдоль стороны зигзага (вызывает увеличение осевой длины скелетных межатомных связей), F_{\perp}^{θ} — ортогонально первой составляющей (создает крутящий момент на плече (осевой длине С–С-связи), что приводит к изменению валентного угла θ). Этот угол в данном случае

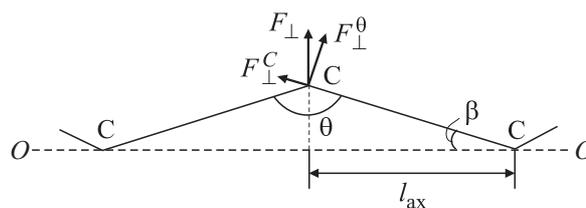


Рис. 6. Схема придания оси молекулы $O-O$ формы зигзага за счет ударов в поперечном относительно оси направлении силой F_{\perp} , порожденной тепловой динамикой в кристалле ПЭ.

исходно составляет $\theta = \pi$ и под действием силы удара уменьшается. При этом соответственно возникает угол наклона сторон зигзага к оси молекулы: $\beta = (\pi - \theta)/2$ (рис. 6).

Оценим величину угла β . Как уже отмечалось, в ПЭ до $T = 350\text{ К}$ вся тепловая энергия фактически является энергией поперечных колебаний. Средняя тепловая энергия колеблющейся группы CH_2 при 350 К составляет $Q = 8.1 \cdot 10^{-21}\text{ Дж}$ [13]. Исходя из указанных выше частот поперечных колебаний $0.72 \cdot 10^{13}$ и $1.56 \cdot 10^{13}\text{ Гц}$ за среднюю частоту можно принять $\nu_{\perp} \approx 1.2 \cdot 10^{13}\text{ Гц}$. Силовая постоянная для таких колебаний имеет величину $f_{\perp} = 4\pi^2\nu_{\perp}^2 m_{\text{CH}_2}^* \approx 60\text{ Н/м}$ ($m_{\text{CH}_2}^*$ — приведенная масса группы CH_2). Тогда амплитуда поперечных колебаний $\delta_{\perp} \approx (2Q/f_{\perp})^{1/2} \approx 10^{-11}\text{ м}$. В соответствии с данными рис. 6 угол $\beta \approx \delta_{\perp}/l_{\text{ax}}$, и при $T = 350\text{ К}$ $\beta \lesssim 10^{-1}$. Таким образом, к температуре $T = 350\text{ К}$ изменения угла β (при $T = 90\text{ К}$ $\beta \approx 0$) и соответственно угла θ являются малыми.

При сделанном разложении „силы теплового удара“ F_{\perp} (рис. 2) и с учетом малости угла наклона β приближенно получаем следующее.

1. Сила осевого растяжения С–С-связи $F_{\perp}^C = F_{\perp} \sin \beta \approx F_{\perp} \beta$.
2. Осевое растяжение С–С-связи $\delta l_{\text{ax}} \approx F_{\perp} \beta / f_{\text{ax}}$, где силовая постоянная осевого растяжения С–С-связи $f_{\text{ax}} = 2.8 \cdot 10^2\text{ Н/м}$ (исходя из рис. 2).
3. Проекция осевого растяжения С–С-связи на исходную ось молекулы составляет

$$\Delta l_{\text{ax}} = \delta l_{\text{ax}} \cos \beta \approx \delta l_{\text{ax}} \left(1 - \frac{1}{2}\beta^2\right) \approx \delta l_{\text{ax}} \approx \frac{F_{\perp} \beta}{f_{\text{ax}}}.$$

Отметим, что именно величина Δl_{ax} входит в качестве составляющей в измеряемое методом рентгеновской дифракции изменение осевой длины молекулы ПЭ при изменении температуры.

4. Сила, создающая вращательный момент на плече Δl_{ax} , приводит к изменению валентного угла θ : $F_{\theta} = F_{\perp} \cos \beta \approx F_{\perp} (1 - \beta^2/2) \simeq F_{\perp}$. Тогда вращательный момент $M \cong -F_{\theta} l_{\text{ax}} \approx -F_{\perp} l_{\text{ax}}$. Вызванное действием момента M изменение валентного угла θ составит $\delta \theta = M / f_{\theta}$, где f_{θ} — силовая постоянная изменения угла.

В принятой модели величина валентного угла θ связана с величиной наклона оси молекулы β : $\theta = \pi - 2\beta$. Отсюда следует $\delta\theta = -2\delta\beta$.

Тогда для угла β получаем

$$\beta = -\delta\theta/2 = -M/2f_\theta \approx F_\perp l_{ax}/2f_\theta.$$

5. Смещение конца осевой С–С-связи в результате ее поворота на угол β составляет $\delta l_\theta \approx l_{ax}\beta = F_\perp l_{ax}^2/(2f_\theta)$.

6. Проекция этого смещения на ось молекулы

$$\Delta l_\theta = -\delta l_\theta \sin \beta \approx -\delta l_\theta \beta \approx -F_\perp \beta \frac{l_{ax}^2}{2f_\theta}.$$

Отметим, что Δl_θ есть вторая составляющая измеряемого изменения осевой длины молекулы ПЭ.

Таким образом, измеряемое при изменении температуры суммарное изменение проекции осевой длины молекулы ПЭ на ось молекулы имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta l_\Sigma(T) &= \Delta l_{ax}(T) + \Delta l_\theta(T) \\ &= (F_\perp \beta)(T) \left[\frac{1}{f_{ax}} - \frac{l_{ax}^2}{2f_\theta} \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

Тогда вызванное действием температуры осевое растяжение С–С-связи по отношению ко всей измеренной рентгеновским методом осевой деформации $\Delta l_\Sigma(T)$ составит

$$\Delta l_{ax}(T) = \Delta l_\Sigma(T) \left(1 - \frac{l_{ax}^2}{2} \frac{f_{ax}}{f_\theta} \right)^{-1}. \quad (12)$$

В принятой модели тепловые поперечные удары вызывают появление растягивающей силы F_\perp^C , действующей по направлению оси молекулы и создающей осевое растяжение С–С-связей. Эта сила аналогична растягивающей силе вдоль оси молекулы, вызванной внешним нагружением, которая рассматривалась в подразделе 5.1.

В рассматриваемом здесь случае в соответствии с малой величиной наклона β осевое растяжение С–С-связи и его проекция на исходную ось молекулы практически совпадают и составляют Δl_{ax} . Поэтому фигурирующую в (12) величину $\Delta l_{ax}(T)$ можно считать осевым растяжением С–С-связи под действием продольной (вдоль оси молекулы) силы F_\perp^C .

Тогда, пользуясь приведенным в подразделе 5.1 соотношением между растяжением контурной длины С–С-связи Δl_C и увеличением ее осевой длины Δl_{ex} (см. (4)), можем найти величину растяжения самих С–С-связей в скелете молекулы ПЭ, вызванного нагреванием кристалла ПЭ:

$$\begin{aligned} \Delta l_C(T) &= 0.48 \Delta l_{ax}(T) \\ &= 0.48 \Delta l_\Sigma(T) \left(1 - \frac{l_{ax}^2}{2} \frac{f_{ax}}{f_\theta} \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (13)$$

Как следует из (13), определение значения $\Delta l_C(T)$ решающим образом зависит от значений силовых постоянных f_C и f_θ , так же как и в соответствующей формуле (3) из подраздела 5.1 для случая действия приложенной продольной растягивающей силы.

Но видны и различия формул (3) и (13) в связи с разным характером силового воздействия на молекулы в кристалле ПЭ: в (13) вместо l_C входит l_{ax} ; и вместо f_C фигурирует f_{ax} , т.е. имеет место переход от одних известных величин (l_C, f_C) к другим известным величинам (l_{ax}, f_{ax}).

Но с одной из характеристик — силовой постоянной изменения валентного угла f_θ — ситуация более сложная.

В подразделе 5.1 использовалось значение f_θ , установленное именно для изменения (увеличения) уже имеющегося валентного угла (величиной в ~ 2 rad) на сравнительно небольшую величину $\Delta\theta \approx 10^{-2}$ rad.

В модели же для описания влияния на полимерную молекулу изменения температуры речь идет об исходном валентном угле в π rad, который затем изменяется (уменьшается (!)) на такую же небольшую величину ($\sim 10^{-2}$ rad). Но данных по силовым постоянным для подобного случая в литературе нет. Поэтому, учитывая определенную близость характеристик в обоих случаях (большие значения валентных углов: 110 и 180°; малые соизмеримые изменения этих углов), мы приняли допущение о сохранении и для теплового случая того же, что в [15], значения силовой постоянной: $f_\theta = 8.2 \cdot 10^{-19}$ N · m.

Тогда, пользуясь значениями l_{ax}, f_{ax} и f_θ , из (13) получаем простое соотношение между Δl_C и Δl_Σ

$$\Delta l_C(T) = -0.28 \Delta l_\Sigma(T).$$

Для относительных значений получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_C(T) &= \frac{\Delta l_C}{l_C} = -0.28 \frac{\Delta l_\Sigma}{l_C} = -0.28 \frac{\Delta l_\Sigma}{l_\Sigma} \frac{l_\Sigma}{l_C} \\ &= -0.23 \varepsilon_\Sigma, \end{aligned} \quad (14)$$

где $\varepsilon_\Sigma = \Delta l_\Sigma/l_\Sigma$.

Таким образом, из измеренного методом рентгеновской дифракции изменения значения осевой длины скелетной С–С-связи ε_Σ , пользуясь соотношением (14), можем найти величину изменения длины С–С-связи ε_C при нагревании кристалла ПЭ. А по измеренному изменению частоты ε_ν колебаний скелетных атомов, сцепленных этой же связью, пользуясь установленным в подразделе 5.1 соотношением для изменения частоты колебаний с изменением длины С–С-связи (10), можем также найти изменение длины С–С-связи ε_C при нагревании кристалла ПЭ и выяснить степень согласования количественных значений ε_C , получаемых разными методами: с помощью рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии.

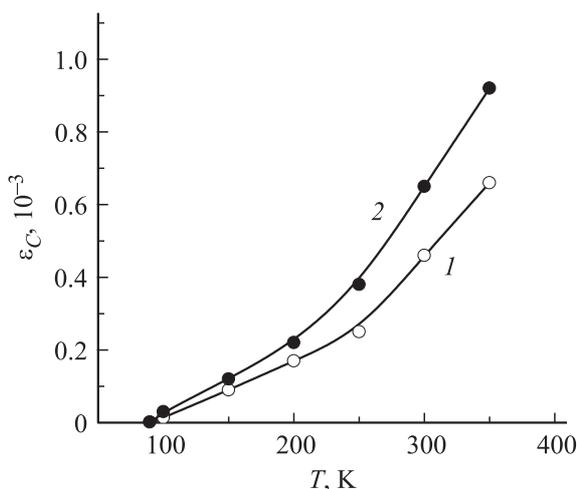


Рис. 7. Сравнение температурной зависимости удлинения контурной С–С-связи цепной молекулы в кристалле ПЭ, полученной с помощью применения методов рентгеновской дифракции (1) и рамановской спектроскопии (2).

6. Сравнение результатов рентгеновских и рамановских исследований

Зависимость осевого сокращения С–С-связи в кристалле ПЭ от температуры, полученная методом рентгеновской дифракции $\varepsilon_{\Sigma}(T)$, приведена на рис. 4. Пользуясь соотношением (14), из зависимости $\varepsilon_{\Sigma}(T)$ находим температурное удлинение С–С-связи: $\varepsilon_C(T) = -0.23\varepsilon_{\Sigma}$, которое представлено на рис. 7 кривой 1.

Зависимость частоты скелетных валентных колебаний в кристалле ПЭ от температуры, полученная методом рамановской спектроскопии $\varepsilon_{\nu}(T)$, приведена на рис. 5. Пользуясь соотношением (10), из зависимости $\varepsilon_{\nu}(T)$ находим температурное удлинение С–С-связи $\varepsilon_C(T) \approx -0.3\varepsilon_{\nu}(T)$, которое представлено на рис. 7 кривой 2.

Видна близость зависимостей 1 и 2 на рис. 7. Степень этой близости удовлетворительно объясняется совокупностью допущений и приближений при выводе выражений (10) и (14).

7. Заключение

Проведено рассмотрение и дано объяснение интегральной ситуации, когда воздействие на полимерный кристалл (механическое нагружение или нагревание) вызывает приложение к одному и тому же элементу структуры распрямленной цепной молекулы (группы CH_2 для полиэтилена) двух сил: вдоль оси межатомных скелетных связей (что вызывает изменение их длины) и ортогонально этой оси (что вызывает изменение валентного угла между скелетными связями — угла наклона связей к оси распрямленной цепной молекулы).

Для случая приложения при низкой температуре механической растягивающей силы вдоль оси распрямленных цепных молекул в полимерном кристалле рассмотрено разложение силы на ортогональные составляющие, вызванное исходной зигзагообразностью скелета цепных молекул — зигзагообразностью контурной длины молекул.

Для случая нагревания полимерного кристалла решающую роль играет возбуждение тепловых поперечных колебаний в цепных молекулах, создающих эффективные силы, ударно действующие в поперечном относительно осей цепных молекул направлении. Эти силы порождают подобие зигзагообразной формы осевой (а не контурной) длины молекул, что ведет и здесь к разложению действующих сил на ортогональные составляющие.

В результате анализа экспериментальных (рентгеновских и рамановских) данных в случае полиэтилена определены для обоих видов воздействия (растяжения и нагревания) значения величины растяжения скелетных С–С-связей и изменения валентных углов (увеличение при растяжении, уменьшение при нагревании), вызывающие изменения разного знака для осевой длины молекул.

Таким образом, для полиэтилена осуществлена отсутствовавшая ранее количественная детализация деформационных процессов при механическом и термическом воздействиях на кристаллы.

Экспериментальные результаты (рентгеновские и рамановские) для других исследованных полимеров имели тот же характер, что и для полиэтилена. Получение количественных данных о деталях деформационных процессов для этих полимеров затруднено ввиду отсутствия экспериментальных значений таких характеристик, как силовые константы изменения длины и валентных углов в скелетах молекул.

Но можно полагать, что подобие экспериментальных данных по характеру изменения осевой длины молекул в рентгеновских исследованиях и изменения частоты валентных колебаний в рамановских исследованиях при механических и термических воздействиях свидетельствует о механизмах деформации элементов кристаллической решетки в этих полимерах, совпадающих с механизмами, отмечаемыми для полиэтилена.

Список литературы

- [1] W.J. Dulmage, L.E. Contis. J. Polymer Sci. **28**, 275 (1958).
- [2] E.A. Cole, D.R. Holmes. J. Polymer Sci. **46**, 245 (1960).
- [3] С.Н. Журков, В.И. Веттегрень, И.И. Новак, К.Н. Кашинцева. ДАН СССР **3**, 623 (1967).
- [4] V.I. Vettegren, L.S. Titenkov, S.V. Bronnikov. J. Thermal Analys. **38**, 1031 (1992).
- [5] А.И. Слущер, В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков. Высокомолекуляр. соединения А **44**, 7, 1168 (2002).
- [6] В.И. Веттегрень, А.И. Слущер, В.Л. Гиляров, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков. ФТТ **45**, 8, 1528 (2003).

- [7] P.C. Painter, M. Coleman, J.L. Koenig. The theory of vibrational spectroscopy and its application to the polymeric materials. John Willey & Sons, Inc., N. Y. (1986). 424 p.
- [8] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1982). 280 с.
- [9] I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae. J. Polymer Sci. C **15**, 75 (1966).
- [10] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, Л.А. Лайус, И.В. Гофман, Ю.И. Поликарпов. ФТТ **44**, 5, 923 (2002).
- [11] S. Krimm. Adv. Polymer Sci. **2**, 51 (1960).
- [12] J. Kobajashi, A. Keller. Polymer **11**, 114 (1970).
- [13] Б. Вундерлих, Г. Баур. Теплоемкость линейных полимеров. Мир, М. (1972). 216 с.
- [14] L.R.G. Treloar. Polymer **1**, 95 (1960).
- [15] R.S. Rasmusen. J. Chem. Phys. **16**, 712, (1948).
- [16] М.В. Волькенштейн, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов. Колебания молекул. ГИТТЛ, М.—Л. (1949). Т. 1. 602 с.
- [17] P.M. Morse. Phys. Rev. **34**, 57 (1929).
- [18] А.И. Слуцкер. ФТТ **46**, 9, 1606 (2004).
- [19] В.А. Пальм. Введение в теоретическую органическую химию. Высш. шк., М. (1974). 446 с.
- [20] A.I. Slutsker, V.L. Hilarov, L.A. Layus, I.V. Gofman. Int. J. Polymuk. Mater. **52**, 173 (2004).
- [21] F.C. Chen, C.L. Choy, K. Young. J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. **18**, 2313 (1980).