

# Напряжения в полимерных кристаллах, вызываемые внутренней атомно-молекулярной динамикой

© В.И. Веттегрень, А.И. Слуцкер, В.Б. Кулик

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffer.ru

(Поступила в Редакцию 24 марта 2008 г.)

Для кристаллов полиэтилена и полиамида-6 в области 5–500 К методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции измерены температурные зависимости динамических растягивающих напряжений на химических связях скелета цепных молекул и связях между молекулами. Установлена связь динамических напряжений с квантовыми характеристиками вибрационной динамики полимерных молекул. Определены вклады в напряжения от нулевых и тепловых колебаний молекул. Найдено, что динамические растягивающие напряжения на межмолекулярных связях при температурах плавления кристаллов приближаются к разрывной прочности этих связей.

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

PACS: 63.20.-e, 81.05.Lg

## 1. Введение

Значительная часть полимеров относится к классу кристаллизующихся. В этом случае полимерные тела имеют, как правило, аморфно-кристаллическое строение: объем тела состоит из кристаллитов и межкристаллитных участков (прослоек). Характерные размеры кристаллитов лежат в нанометровом масштабе (10–100 nm). Кристаллиты имеют достаточно совершенную решетку, образованную распрямленными участками цепных молекул, регулярно уложенных параллельно друг другу.

Особенностью полимерных кристаллов является резкая анизотропия их механических свойств: высокая жесткость в продольном направлении (вдоль оси цепных молекул) и малая жесткость в поперечном направлении. Эта анизотропия обусловлена высокой продольной жесткостью скелетов цепных молекул, построенных на сильных ковалентных связях, и малой жесткостью сравнительно слабых поперечных межмолекулярных связей (ван-дер-ваальсовских и водородных).

Доминирующей формой внутренней динамики полимерных кристаллов является вибрационная динамика — относительно малые по амплитуде высокочастотные колебания элементов структуры цепных молекул. Слабость межмолекулярных связей обуславливает значительную автономию вибрационной динамики полимерных молекул в кристаллах. Поэтому характеристики динамики цепных молекул в кристаллах определяются собственными свойствами молекул, а межмолекулярное взаимодействие, которое обеспечивает устойчивость кристалла, существенно влияния на динамику молекул не оказывает.

Скелету распрямленной полимерной молекулы, рассматриваемой как одномерное тело, присущи две формы колебаний: продольная и поперечная. Эти колебания вызывают динамические упругие деформации скелетных

межатомных связей в цепной молекуле и тем самым напряжения на них. Кроме того, поперечные колебания цепных молекул в кристалле вызывают деформации поперечных же межмолекулярных связей и таким образом способны приводить к динамическим напряжениям и на межмолекулярных связях.

Задачами настоящей работы является рассмотрение и получение количественных оценок величины динамических напряжений как на скелетных, так и на межмолекулярных связях в полимерных кристаллах в широкой области температур от 0 до ~ 400–500 К.

## 2. Объекты и методы исследования

Объектами служили аморфно-кристаллические полимеры: полиэтилен (ПЭ) и полиамид 6 (ПА-6). Основным объектом выступал простейший по молекулярной структуре полимер — ПЭ ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ). При этом использовались образцы<sup>1</sup> с особо крупными кристаллитами (~ 100 × 50 × 50 nm).

Для получения информации о динамических напряжениях на скелетных и межмолекулярных связях применялись методы рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции.

## 3. Характеристики вибрационной динамики молекул в полимерных кристаллах

Для характеристик вибрационной динамики молекул наиболее важными являются значения частот колебаний: продольных и поперечных, которые определяют темпе-

<sup>1</sup> Авторы благодарят Ю.А. Зубова (НИФХИ им. Л.Я.Карпова) за предоставленные образцы и полезные обсуждения.

ратурные области проявления квантовой и классической статистики колебаний.

3.1. Продольные колебания. Скелеты карбоцепных молекул ПЭ и ПА-6 имеют вид плоского зигзага  $\diagup C \diagdown C \diagup C \diagdown C \diagup$ . Упругая продольная деформация таких молекул (вдоль их оси) складывается из двух составляющих: изменения валентных углов и деформации С–С-связей, каждая из которых обладает своей жесткостью. Поэтому применяется понятие эффективной продольной жесткости полимерных молекул, характеризующей коэффициентом линейной упругости „эквивалентной“ продольной связи  $f_{\parallel}$  и модулем Юнга  $E_{\parallel} \approx f_{\parallel} l_c / S_M$  (где  $S_M$  — площадь поперечного сечения молекулы,  $l_c$  — проекция длины С–С-связи на ось молекулы).

Продольными колебаниями эквивалентной связи мы называем упругие смещения скелетных атомов (с их боковыми „привесками“) по оси цепной молекулы. Произведем приближенную оценку частоты продольных колебаний эквивалентных скелетных связей для ПЭ исходя из измеренного модуля продольной упругости кристалла ПЭ. Установлено, что модуль продольной упругости полимерного кристалла совпадает с эффективным модулем продольной упругости полимерных молекул  $E_{\parallel}$  [1]. Тогда частота продольных колебаний элементов эквивалентной скелетной связи (для ПЭ — продольных колебаний группы  $\text{CH}_2$ )

$$\nu_{\parallel} \approx \frac{1}{2\pi} \left( \frac{f_{\parallel}}{m^*} \right)^{1/2} \approx \frac{1}{2\pi} \left( \frac{E_{\parallel} S_M}{m^* l_c} \right)^{1/2},$$

где  $m^*$  — приведенная масса колеблющихся элементов С–С-связи.

Для ПЭ  $m^* = m_{\text{CH}_2}/2 = 1.1 \cdot 10^{-26}$  kg,  $S_M \approx 0.18$  nm<sup>2</sup> [2],  $l_c = 0.124$  nm,  $E_{\parallel} = 240$  GPa (рентгеновские измерения при нагружении образцов ПЭ) [1]. Тогда для ПЭ  $\nu_{\parallel} \approx 2.8 \cdot 10^{13}$  Hz. Подобная расчетная оценка для ПА-6 дает близкое значение  $\nu_{\parallel}$ . Подтверждением надежности количественной оценки  $\nu_{\parallel}$  служат данные спектроскопических измерений (ИК- и рамановской спектроскопии) [3]. Полосы в этих спектрах, отвечающие валентным колебаниям для ПЭ и ПА-6, лежат в узком интервале частот в области  $\nu_s \approx 3 \cdot 10^{13}$  Hz [3]. Поскольку валентные колебания в полимерных молекулах включают и деформации С–С-связей, и изменения валентных углов (т. е. как и при продольной деформации молекул), близость обеих величин ( $\nu_{\parallel} \approx \nu_s$ ) свидетельствует о том, что оценка  $\nu_{\parallel} \approx 3 \cdot 10^{13}$  Hz является реалистичной.

По полученному значению частоты продольных колебаний эквивалентных скелетных связей  $\nu_{\parallel}$  найдем важные квантовые характеристики этих колебаний: 1) энергию нулевых продольных колебаний (т. е. энергию колебаний при  $T = 0$ )  $W_{\parallel} = h\nu_{\parallel}/2 = k\Theta_{\parallel}/2 \approx 6 \cdot 10^{-2}$  eV ( $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана); 2) характеристическую температуру продольных колебаний  $\theta_{\parallel} = h\nu_{\parallel}/k \approx 1500$  K.

Как известно, заметное возбуждение тепловых колебаний начинается при  $T_{\text{ex}} \approx \Theta/3$ , где  $\Theta$  — характери-

стическая температура колебаний [4]. Для продольных колебаний ПЭ и ПА-6  $T_{\text{ex}} \approx 500$  K. Это означает, что при температурах вплоть до температур плавления полимерных кристаллов (ПЭ — 410 K; ПА-6 — 490 K [5]) тепловые продольные колебания в молекулах практически не возбуждены.

Таким образом, в скелете полимерных молекул, находящихся в кристаллах, динамические напряжения могут возникать только за счет нулевых продольных колебаний. Вклад тепловых продольных колебаний в скелетные напряжения практически отсутствует.

3.2. Поперечные колебания. Поперечными колебаниями полимерной молекулы мы называем колебания, при которых происходит смещение атомов перпендикулярно оси молекулы.

В квазигармоническом приближении поперечные колебания углеродного скелета полимерных молекул могут быть представлены двумя модами: торсионной (крутильной) — циркулярно поляризованными поперечными смещениями скелетных атомов — и изгибной (деформационной) — линейно поляризованными поперечными смещениями скелетных атомов. Произведены приближенные оценки жесткости поперечных колебаний молекулы ПЭ: для торсионных колебаний  $f_{\perp}^t \approx 7.5$  N/m; для изгибных колебаний  $f_{\perp}^b \approx 35$  N/m [6]. Грубая оценка частот поперечных колебаний группы  $\text{CH}_2$  по расчетным значениям  $f_{\perp}^t$  и  $f_{\perp}^b$  дает  $\nu_{\perp}^t \approx 0.4 \cdot 10^{13}$  Hz;  $\nu_{\perp}^b \approx 0.9 \cdot 10^{13}$  Hz. Более надежными значениями частот поперечных колебаний молекул следует считать результаты, полученные методом неупругого рассеяния нейтронов [7]. Для ПЭ найдено:  $\nu_{\perp}^t \approx 0.6 \cdot 10^{13}$  Hz ( $200$  cm<sup>-1</sup>);  $\nu_{\perp}^b \approx 1.56 \cdot 10^{13}$  Hz ( $520$  cm<sup>-1</sup>). Как видно, частоты поперечных колебаний ПЭ ниже, чем частоты валентных.

Характеристические температуры поперечных колебаний составляют  $\Theta_{\perp}^t \approx 290$  K,  $\Theta_{\perp}^b \approx 750$  K. Температуры заметного возбуждения тепловых поперечных колебаний равны соответственно  $\sim 100$  и  $\sim 250$  K. Следовательно, до температуры плавления кристаллов ПЭ (410 K) и торсионные, и изгибные тепловые поперечные колебания оказываются возбужденными и тем самым могут вызывать тепловые динамические напряжения на скелетных связях.

Значения энергии нулевых поперечных колебаний молекул ПЭ составляют для торсионных колебаний  $W_{\perp}^t(0) \approx 1.3 \cdot 10^{-2}$  eV, а для изгибных —  $W_{\perp}^b(0) \approx 3.2 \cdot 10^{-2}$  eV. Нулевые поперечные колебания могут вызывать соответствующие „нулевые“ динамические напряжения на скелетных связях.

#### 4. Динамические напряжения на скелетных связях молекул в полимерных кристаллах

4.1. Динамические напряжения, вызываемые продольными колебаниями. Как отмеча-

## Динамические растягивающие напряжения в кристалле полиэтилена

Источник динамических напряжений	Растягивающие напряжения на скелетных связях $\sigma_{\perp}$ , GPa	Растягивающие напряжения на межмолекулярных связях $\sigma_{\perp}$ , GPa
Нулевые продольные колебания	$\sim 1.5$	
Нулевые поперечные колебания	$\sim 0.9$	$\sim 0.06$
Тепловые поперечные колебания при $T = 350$ К	$\sim 0.6$	$\sim 0.12$
Суммарно при $T = 350$ К	$\sim 3$	$\sim 0.2$

лось выше, продольные тепловые колебания в полимерных кристаллах вплоть до их плавления практически не возбуждены. Поэтому остаются динамические напряжения под влиянием только продольных нулевых колебаний. Экспериментальной возможности зарегистрировать напряжения на скелетных связях в молекулах, вызываемые продольными нулевыми колебаниями, пока не имеется. Произведем расчетную оценку динамических напряжений с учетом ангармоничности продольных колебаний скелетных связей.

Установим общее соотношение между средним (по времени) растягивающим напряжением  $\sigma$  и энергией колебаний  $W$  для нелинейной связи. При ангармонических колебаниях выражение для среднего (по времени) относительного растяжения связи имеет вид [8]

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{g}{f} \frac{1}{l} \langle \delta^2 \rangle, \quad (1)$$

где  $f$  и  $g$  — коэффициенты линейной упругости и нелинейности межчастичного взаимодействия,  $l$  — длина связи,  $\langle \delta^2 \rangle$  — средний (по времени) квадрат смещения колеблющейся частицы.

Введем следующие обозначения: модуль упругости связи  $E = f l / S$ , где  $S$  — поперечное сечение колеблющейся частицы;  $D$  — энергия диссоциации связи;  $W \approx f \langle \delta^2 \rangle$ .

При описании взаимодействия частиц потенциал Морзе имеет место соотношение [9]

$$D \approx \frac{9}{8} f \left( \frac{f}{g} \right)^2. \quad (2)$$

В итоге на основе (1) и (2) получаем выражение для среднего (по времени) динамического растягивающего напряжения на связи

$$\sigma = E \varepsilon \approx \left( \frac{9E}{8DSl} \right)^{1/2} W. \quad (3)$$

Выражение (3) используем для оценки динамического напряжения на эквивалентной скелетной связи в полимерной молекуле вследствие продольных нулевых колебаний. В этом случае  $W = W_{\parallel}(0) \approx 6 \cdot 10^{-2}$  eV (см. выше). Для ПЭ, подставляя в (3) значения  $E_{\parallel}$ ,  $S_M$ ,  $l_c$ ,  $D \approx 4$  eV [10], находим  $\sigma_{\parallel}(0) \approx 1.5$  GPa.

Таким образом, мы оценили значение динамического растягивающего напряжения на эквивалентных скелетных связях в молекуле ПЭ, возникающего за счет

нулевых продольных колебаний. Значение  $\sigma_{\parallel}(0)$  для ПЭ внесено в таблицу. Подобная оценка для ПА-6 дала близкое значение  $\sigma_{\parallel}(0)$ .

4.2. Динамические напряжения, вызываемые поперечными колебаниями. Поскольку поперечные (торсионные и изгибные) тепловые колебания полимерных молекул в области температур начиная от  $\sim 100$  К и выше возбуждаются, имеются экспериментальные возможности выяснения вопроса о появлении динамических напряжений на скелетных связях за счет поперечных колебаний. Эти возможности основаны на том, что частоты валентных колебаний смещаются под напряжением, действующим вдоль осей молекул. Это смещение является своеобразным динамометром для измерения напряженного состояния молекул.

Измерения рамановских спектров при статическом растягивающем нагружении одноосно ориентированных образцов ПЭ и ПА-6 позволили установить, что полосы, отвечающие валентным колебаниям полимерных молекул ПЭ  $\nu_s = 1129 \text{ cm}^{-1} \approx 3.4 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$  и ПА-6  $\nu_s = 930 \text{ cm}^{-1} \approx 2.8 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ , смещаются в длинноволновую сторону [11]. Зависимость смещения полосы с исходной частотой  $\nu_s = 1129 \text{ cm}^{-1}$  от растягивающего напряжения  $\sigma_{\parallel}$  для ПЭ показана на рис. 1. Подобная линейная зависимость  $\nu_s(\sigma_{\parallel})$  получена и для ПА-6 [11].

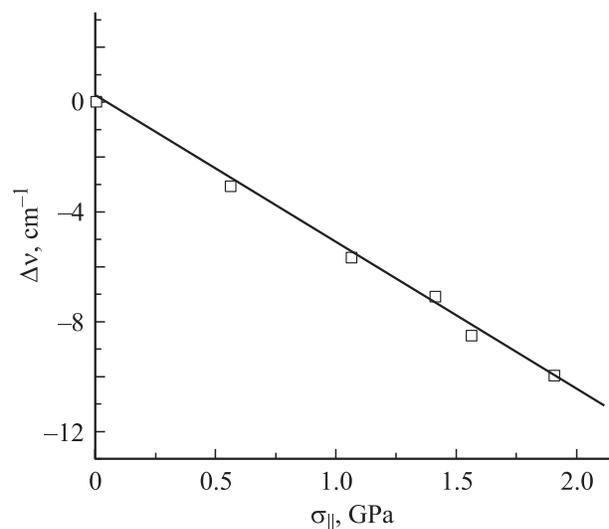


Рис. 1. Изменение частоты валентных колебаний (полоса  $1129 \text{ cm}^{-1}$ ) при механическом растягивающем напряжении скелета молекул ПЭ.

Данные полосы принадлежат к так называемым полосам регулярности, т.е. приписаны к колебаниям распрямленных участков длиной  $\approx 1-2$  nm полимерных молекул, имеющих вид плоского зигзага [3]. Такие участки располагаются главным образом в кристаллических областях полимера. Растягивающее напряжение на молекулах в кристаллитах практически совпадает с напряжением на образце (доказано рентгеновскими измерениями при растягивающем нагружении [1]). Поэтому регистрируемое снижение частоты отвечает снижению частоты валентных колебаний под влиянием растягивающего напряжения на полимерных молекулах. Тем самым устанавливается связь изменения частоты валентных колебаний молекул в кристаллах с растягивающим напряжением на молекулах. Влияние напряжения на частоту валентных колебаний обусловлено их ангармоничностью [12].

Обратимся к температурным исследованиям. На рис. 2 показана зависимость смещения полосы  $1129\text{ cm}^{-1}$ , но уже не от силового растяжения, а от температуры. Условия спектроскопических измерений подробно изложены в [13]. Видно систематическое снижение частоты с ростом температуры. Используя данные рис. 1 по связи смещения частоты с напряжением, переходим от зависимости  $\Delta\nu_s(T)$  к зависимости напряжения  $\sigma_{||}$  от температуры (рис. 3). Зависимость  $\sigma_{||}(T)$ , очевидно, можно трактовать как появление тепловых динамических растягивающих напряжений, действующих вдоль осей цепных молекул в кристалле, на скелетных связях. Как видно из рис. 3, при  $T = 350\text{ K}$   $\sigma_{||}(T)$  достигает значения  $\sim 0.6\text{ GPa}$ .

Обсудим вопросы появления этих тепловых напряжений. Связывать их с продольными колебаниями молекул оснований нет, поскольку, как отмечалось выше, в данной области температур возбуждение тепловых продольных колебаний практически отсутствует. Следовательно, регистрируемые напряжения могут быть связаны только с поперечными колебаниями молекул, тепловое возбуждение которых при данных температурах происходит. Такое заключение подтверждается видом зависимости

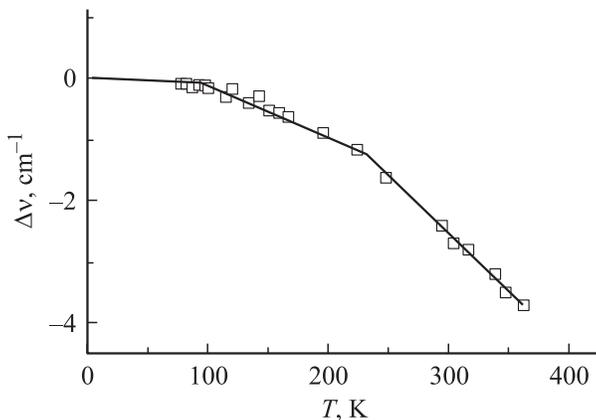


Рис. 2. Изменение частоты валентных колебаний (полоса  $1129\text{ cm}^{-1}$ ) в зависимости от температуры.

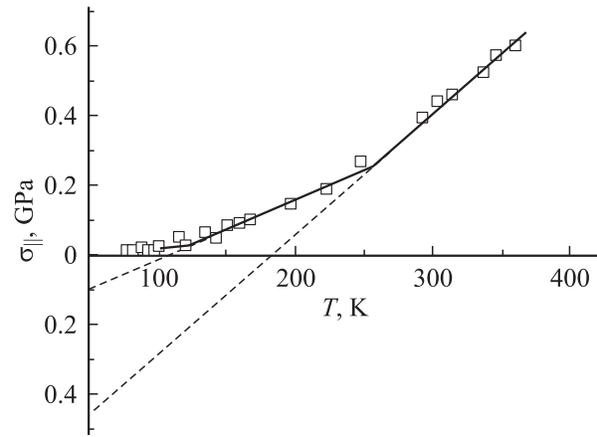


Рис. 3. Зависимость от температуры динамических (термических) растягивающих напряжений скелета молекул ПЭ.

$\sigma_{||}(T)$  на рис. 3. Эта зависимость состоит из трех участков, на которых можно наметить два „излома“: при  $\sim 100$  и  $\sim 250\text{ K}$ . От  $T = 0$  до  $\sim 100\text{ K}$  напряжения пренебрежимо малы. От  $\sim 100$  до  $\sim 250\text{ K}$  идет примерно линейное нарастание  $\sigma_{||}$ . Затем от  $\sim 250\text{ K}$  также происходит линейное нарастание  $\sigma_{||}$  с увеличенным наклоном. Важно отметить, что температуры „излома“ на зависимости  $\sigma_{||}(T)$  весьма близки к указанным выше температурам возбуждения поперечных колебаний: сначала — торсионных ( $\Theta_{\perp}^t/3 \sim 100\text{ K}$ ), затем — изгибных ( $\Theta_{\perp}^b/3 \sim 250\text{ K}$ ). Таким образом, именно последовательное по температуре возбуждение тепловых поперечных колебаний и вызывает регистрируемые тепловые динамические напряжения на скелетных связях полимерных молекул в кристалле.

Общая зависимость  $\sigma_{||}(T)$  может быть представлена суммой  $\sigma_{||}(T) = \sigma_{||}^t(T) + \sigma_{||}^b(T)$ , где  $\sigma_{||}^t(T)$  и  $\sigma_{||}^b(T)$  — напряжения, вызываемые поперечными торсионными и изгибными колебаниями соответственно.

Линейность участков „ломанной“ зависимости  $\sigma_{||}(T)$  и значения температур „изломов“ ( $\Theta_{\perp}^t/3$  и  $\Theta_{\perp}^b/3$ ) ведут к следующей аппроксимации  $\sigma_{||}(T)$ :

на участке  $\sim 100-250\text{ K}$

$$\sigma_{||}(T) \approx \sigma_{||}^t(T) \approx \left( \frac{\Delta\sigma_{||}^t}{\Delta T} \right) \left( T - \frac{1}{3} \Theta_{\perp}^t \right), \quad (4)$$

на участке  $\sim 250-350\text{ K}$

$$\sigma_{||}(T) \approx \sigma_{||}^t(T) + \left( \frac{\Delta\sigma_{||}^b}{\Delta T} \right) \left( T - \frac{1}{3} \Theta_{\perp}^b \right), \quad (5)$$

где  $\Delta\sigma_{||}^b = \Delta\sigma_{||} - \Delta\sigma_{||}^t$ .

Как же можно объяснить температурные зависимости  $\sigma_{||}$  с их „изломами“ и линейными участками? Как известно, температурная зависимость средней тепловой энергии в ансамбле квантовых осцилляторов с характеристической температурой  $\Theta$  имеет вид  $\langle W_T \rangle(T) = k\Theta[\exp(\Theta/T) - 1]^{-1}$  [4]. Такая зависимость на

участке при  $T > \Theta/3$  удовлетворительно аппроксимируется соотношением

$$\langle W_T \rangle(T) \approx k \left[ T - \frac{1}{3} \Theta \right]. \quad (6)$$

Отметим, единообразие температурных зависимостей  $\sigma_{\parallel}^i(T)$ ,  $\sigma_{\parallel}^b = \sigma_{\parallel}(T) - \sigma_{\parallel}^i(T)$  и зависимости  $\langle W_T \rangle(T)$  для соответствующих значений  $\Theta$ :  $\Theta_{\perp}^i$  и  $\Theta_{\perp}^b$ . Это позволяет объяснить линейность участков на зависимости  $\sigma_{\parallel}(T)$  закономерностью теплового возбуждения квантовых осцилляторов (6) и свидетельствует о пропорциональности тепловых динамических напряжений  $\sigma_{\parallel}(T)$  средней тепловой энергии поперечных колебаний: торсионных и изгибных соответственно.

Из сопоставления зависимостей (4) и (5) для напряжений с зависимостью (6) для энергии колебаний следуют соотношения (для торсионных колебаний —  $\sigma_{\parallel}^i(T) \approx (1/k)(\Delta\sigma_{\parallel}^i/\Delta T)\langle W_T^i \rangle(T)$ , а для изгибных —  $\sigma_{\parallel}^b(T) \approx (1/k)(\Delta\sigma_{\parallel}^b/\Delta T)\langle W_T^b \rangle(T)$ ), связывающие напряжение с энергией колебаний. Из этих соотношений можно оценить динамические напряжения на скелете молекул, вызываемые нулевыми поперечными колебаниями.

Полагаем связь „нулевых“ напряжений  $\sigma_{\parallel}(0)$  с „нулевыми“ энергиями  $W_{\perp}(0)$  также пропорциональной с теми же коэффициентами пропорциональности, что и для тепловых напряжений и энергий. Тогда из рис. 3 следует для торсионных колебаний  $(1/k)(\Delta\sigma_{\parallel}^i/\Delta T) \approx 21 \text{ GPa/eV}$ , а для изгибных —  $(1/k)(\Delta\sigma_{\parallel}^b/\Delta T) \approx 24 \text{ GPa/eV}$ .

Используя приведенные выше значения „нулевых“ энергий  $W_{\perp}^i(0) \approx 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ ,  $W_{\perp}^b(0) \approx 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ , с помощью соотношения  $\sigma_{\parallel}^i(0) \approx (1/k)(\Delta\sigma_{\parallel}^i/\Delta T)\langle W_{\perp}^i \rangle(0)$  получаем  $\sigma_{\parallel}^i(0) \approx 0.2 \text{ GPa}$  и  $\sigma_{\parallel}^b(0) \approx 0.7 \text{ GPa}$ . Суммарное динамическое напряжение на скелетных связях ПЭ за счет нулевых поперечных колебаний  $\sigma_{\parallel}(0) = \sigma_{\parallel}^i(0) + \sigma_{\parallel}^b(0) \approx 0.9 \text{ GPa}$ .

Оценку  $\sigma_{\parallel}(0)$  можно получить и другим способом. Приближенная линейная температурная зависимость средней тепловой энергии квантового осциллятора (см. (6)) позволяет путем экстраполяции к  $T = 0$  получить оценочные значения нулевой энергии. Соответственно экстраполяция линейных участков зависимости  $\sigma_{\parallel}(T)$  к  $T = 0$ , показанная на рис. 3, приводит к оценке значений  $\sigma_{\parallel}^i(0)$  и  $\sigma_{\parallel}^b(0)$ . Из рис. 3 следует  $\sigma_{\parallel}^i(0) \approx 0.1 \text{ GPa}$ ,  $\sigma_{\parallel}^b(0) \approx 0.4 \text{ GPa}$ . Тогда экстраполяционное суммарное значение  $\sigma_{\parallel}(0) = \sigma_{\parallel}^i(0) + \sigma_{\parallel}^b(0) \approx 0.5 \text{ GPa}$ . Учитывая все приближения, согласие расчетного (0.9 GPa) и экстраполяционного (0.5 GPa) значений динамического напряжения  $\sigma_{\parallel}(0)$  за счет нулевых поперечных колебаний можно считать удовлетворительным.

Таким образом, найдены значения продольных растягивающих скелетных напряжений, вызываемых поперечными колебаниями полимерных молекул в кристалле — как тепловыми, так и нулевыми. Эти значения приведены в таблице (для тепловых колебаний при  $T = 350 \text{ K}$ ).

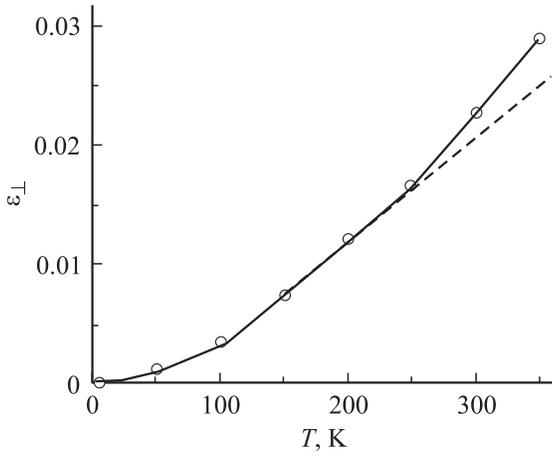
Какова же физическая причина появления продольных растягивающих напряжений из-за поперечных колебаний в полимерной молекуле? Дело в том, что поперечное смещение какого-либо атома в скелете вызывает „сопротивление“ продольному сдвигу соседних и следующих по цепочке атомов, что и ведет к появлению растягивающего напряжения. Другими словами, имеет место „несвобода“ продольного перемещения атомов, когда их соседи смещаются в поперечном направлении. Подобный механизм растяжения скелета цепной молекулы можно назвать „квизиструнным“ (по аналогии с тем, что струна с закрепленными концами обязательно должна растягиваться при поперечном смещении ее среднего участка). При таком механизме нагружения скелетных связей ангармоничность их колебаний роли не играет.

## 5. Динамические напряжения на межмолекулярных связях в полимерных кристаллах

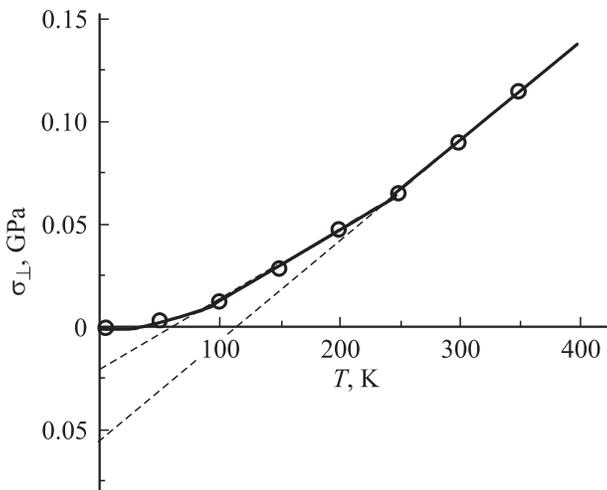
С помощью рентгенодифракционных измерений при статическом растягивающем нагружении одноосно ориентированных образцов ПЭ, ПА-6 и др. в направлении, перпендикулярном оси ориентации (т.е. в поперечном направлении), регистрируется сдвиг ( $\Delta\varphi$ ) экваториальных рефлексов ([110] — для ПЭ, [200] — для ПА-6) в сторону меньших углов [1]. С учетом сравнительно небольших углов дифракции  $\varphi_m \approx 15\text{--}20^\circ$  для данных рефлексов и в соответствии с уравнением Брэгга относительно смещение рефлекса  $\varepsilon_{\perp} = -\Delta\varphi/\varphi_m \approx \Delta d_{\perp}/d_{\perp}$ , где  $d_{\perp}$  и  $\Delta d_{\perp}$  — расстояние между осями полимерных молекул и его увеличение при нагружении образцов. Было найдено, что величина  $\varepsilon_{\perp} = -\Delta\varphi/\varphi_m$  пропорциональна прикладываемому поперечному растягивающему напряжению  $\sigma_{\perp}$ . Это позволило определить модули поперечной упругости полимерных кристаллов  $E_{\perp} = \sigma_{\perp}/\varepsilon_{\perp}$ . Так, для ПЭ  $E_{\perp} \approx 4 \text{ GPa}$  [1].

Увеличение расстояния между осями молекул при поперечном растягивающем нагружении, естественно, происходит с растяжением межмолекулярных связей, которые в полимерных кристаллах фактически могут рассматриваться как поперечные. Следовательно, при увеличении расстояния между осями молекул межмолекулярные связи оказываются напряженными в меру  $\sigma_{\perp} = E_{\perp}\varepsilon_{\perp}$ . Таким образом, регистрируемые смещения рентгеновских экваториальных рефлексов свидетельствуют о напряжениях на межмолекулярных связях.

Обратимся к температурным исследованиям. На рис. 4 показана зависимость смещения того же рефлекса [110] для ПЭ, но уже не от силового растяжения, а от температуры. Условия рентгеновских измерений подробно изложены в [13]. Видно систематическое смещение рефлекса в сторону меньших углов с ростом температуры. Используя соотношение  $\sigma_{\perp} = E_{\perp}\varepsilon_{\perp}$  и значение модуля поперечной упругости кристалла ПЭ  $E_{\perp} \approx 4 \text{ GPa}$ , переходим от зависимости  $\varepsilon_{\perp}(T)$ , показанной на рис. 4,



**Рис. 4.** Температурная зависимость расширения кристаллической решетки ПЭ в поперечном направлении. Значения  $\varepsilon_{\perp}(T)$  усреднены по данным рентгеновских измерений на излучениях  $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{MoK}\alpha$ .



**Рис. 5.** Зависимость от температуры динамических (термических) растягивающих напряжений межмолекулярных поперечных связей в кристаллах ПЭ.

к зависимости напряжения на межмолекулярных связях от температуры —  $\sigma_{\perp}(T)$  (рис. 5). Зависимость  $\sigma_{\perp}(T)$ , очевидно, можно трактовать как появление тепловых динамических растягивающих напряжений на межмолекулярных связях в полимерном кристалле.

Видно, что зависимость  $\sigma_{\perp}(T)$  подобна зависимости  $\sigma_{\parallel}(T)$  на рис. 3, так как состоит из таких же трех участков с характерными „изломами“ при  $\sim 100$  и  $250$  К, отвечающими температурам возбуждения торсионных и изгибных поперечных колебаний. Такая зависимость  $\sigma_{\perp}(T)$  подтверждает естественное заключение о том, что динамические напряжения на межмолекулярных связях вызваны именно поперечными колебаниями полимерных молекул в кристалле. Подобные зависимости  $\sigma_{\perp}(T)$  были получены и для ПА-6.

Из рис. 5 следует, что к температуре  $350$  К (т.е. приближающейся к температуре плавления кристаллов

ПЭ —  $410$  К) тепловые напряжения достигают значения  $\sigma_{\perp} \approx 0.12$  ГПа. Если экстраполировать линейные участки зависимости  $\sigma_{\perp}(T)$  к  $T = 0$  (так же делали выше для зависимости  $\sigma_{\parallel}(T)$ ), то получаем динамические напряжения на межмолекулярных связях, вызванные нулевыми поперечными колебаниями, суммарная величина которых составляет  $\sigma_{\perp}(0) \approx 0.06$  ГПа.

Обсудим вопросы появления динамических напряжений на межмолекулярных связях за счет поперечных колебаний молекул в кристалле. Механизм появления этих напряжений существенно отличается от механизма появления динамических напряжений за счет поперечных колебаний на скелетных связях в молекулах, в которых нелинейность межатомных сил в скелете существенной роли не играла. Здесь же нелинейности, но уже не скелетных, а межмолекулярных взаимодействий принадлежит решающая роль.

Взаимодействия между группами  $\text{CH}_2$  соседних цепных молекул в кристалле ПЭ весьма сложны в силу геометрической сложности решетки ПЭ [2]. Поэтому будем пользоваться приближениями. Представим взаимодействие группы  $\text{CH}_2$  с окружающими цепными молекулами в виде четырех эквивалентных поперечных межмолекулярных связей. Измеренный модуль упругости при одноосном поперечном нагружении  $E_{\perp} \approx 4$  ГПа [1] отвечает тогда упругости одной эквивалентной связи. При колебаниях эквивалентной межмолекулярной связи за счет ее нелинейности возникает среднее (по времени) растяжение  $\varepsilon_{\perp}$  и соответственно растягивающее напряжение  $\sigma_{\perp} = E_{\perp} \varepsilon_{\perp}$ .

Расчет  $\sigma_{\perp}$  основываем на общем выражении (1) для растяжения колеблющейся нелинейной связи с учетом специфики упругих характеристик, определяющих энергию поперечных колебаний молекул в полимерных кристаллах. Для поперечных колебаний коэффициент линейной упругости эквивалентной межмолекулярной поперечной связи  $f_{\perp} = E_{\perp} l_c$ . Тогда для ПЭ  $f_{\perp} \approx 0.5$  Н/м.

Расчетные коэффициенты линейной упругости (жесткости), отвечающие поперечным колебаниям молекул ПЭ, приведены выше. Поскольку они значительно превышают  $f_{\perp}$ , амплитуды поперечных колебаний определяются величинами  $f_{\perp}^i$  и  $f_{\perp}^b$ , а малая жесткость межмолекулярной связи фактически не влияет на поперечные колебания молекул. Поэтому в выражении (1) при применении его к поперечным колебаниям молекул в кристалле имеет место соотношение  $\langle \delta^2 \rangle_i \approx W_{\perp}^i / f_{\perp}^i$ , где индекс  $i$  относится соответственно к торсионным ( $i$ ) или изгибным ( $b$ ) колебаниям.

Используя для описания межмолекулярного взаимодействия потенциал Морзе с его соотношениями величин  $D_{\perp}$ ,  $f_{\perp}$  и  $g_{\perp}$  [9], относящихся к межмолекулярной связи, и исходя из зависимостей (1) и (2), получаем для динамического напряжения на эквивалентной межмолекулярной связи

$$\sigma_{\perp}^i = E_{\perp} \varepsilon_{\perp}^i \approx \left( \frac{9E_{\perp}^3 l}{8D_{\perp} d_{\perp}^2} \right)^{1/2} \frac{W_{\perp}^i}{f_{\perp}^i}. \quad (7)$$

Для получения требуемого значения энергии диссоциации  $D_{\perp}$  одной эквивалентной поперечной межмолекулярной связи используем величину энергии когезии молекул в решетке ПЭ. Полная энергия когезии в расчете на одну группу  $\text{CH}_2$  составляет  $\sim 4.3 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$  [14]. Тогда для каждой из четырех эквивалентных поперечных связей  $D_{\perp} \approx 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ . Для ПЭ среднее расстояние между осями полимерных молекул в кристалле  $d_{\perp} \approx 0.42 \text{ nm}$  [2].

Произведем расчетную оценку тепловых растягивающих напряжений на эквивалентных межмолекулярных связях в кристалле ПЭ при температуре  $T = 350 \text{ K}$ . В соответствии с приближенным выражением (6) средняя энергия поперечных колебаний группы  $\text{CH}_2$  при  $T = 350 \text{ K}$  составит для торсионных колебаний  $W_{\perp}^t(350) \approx 2.2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ , а для изгибных  $W_{\perp}^b(350) \approx 0.9 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ . Тогда, подставляя все значения величин в выражение (7), получаем динамические напряжения: из-за торсионных колебаний  $\sigma_{\perp}^t(350) \approx 0.1 \text{ GPa}$ , а из-за изгибных  $\sigma_{\perp}^b(350) \approx 0.01 \text{ GPa}$ . Суммарно  $\sigma_{\perp}(350) = \sigma_{\perp}^t(350) + \sigma_{\perp}^b(350) \approx 0.11 \text{ GPa}$ .

Найденное расчетное значение  $\sigma_{\perp}(350)$  оказалось весьма близким к экспериментальному значению  $\sigma_{\perp}(350) \approx 0.12 \text{ GPa}$ , следующему из рис. 5. Такое согласие свидетельствует об адекватности принятой модели и надежности значений тепловых растягивающих напряжений на межмолекулярных связях в кристалле ПЭ.

Сделаем расчетную оценку напряжений на межмолекулярных связях, вызываемых нулевыми поперечными колебаниями. Для этого в выражение (7) подставим значения нулевой энергии колебаний: торсионных  $W_{\perp}^t(0) \approx 1.3 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$  и изгибных  $W_{\perp}^b(0) \approx 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$ . В результате получаем суммарное динамическое „нулевое“ напряжение на межмолекулярных связях  $\sigma_{\perp}(0) \approx 0.06 \text{ GPa}$ . Эта расчетная оценка достаточно удовлетворительно согласуется со значением  $\sigma_{\perp}(0)$ , полученным экстраполяцией зависимости  $\sigma_{\perp}(T)$  к  $T = 0$ :  $\sigma_{\perp}(0) \approx 0.04 \text{ GPa}$  (рис. 5).

Таким образом, к температуре  $T = 350 \text{ K}$  общее динамическое растягивающее напряжение на межмолекулярных связях достигает значения  $\sigma_{\perp}(0) + \sigma_{\perp}(350) \approx 0.2 \text{ GPa}$ .

## 6. Заключение

Найденные оценки значений динамических растягивающих напряжений на связях (скелетных и межмолекулярных) в кристаллах ПЭ, вызываемых нулевыми и тепловыми колебаниями цепных молекул (продольных и поперечных), сведены в таблице.

Обсудим роль динамических напряжений. На скелетных связях суммарные растягивающие напряжения за счет нулевых продольных, а также нулевых и тепловых поперечных колебаний при температуре, приближающейся к температуре плавления кристалла ПЭ

( $\sim 410 \text{ K}$ ), достигает значения  $\sigma_{\parallel} \approx 3 \text{ GPa}$ . Такие напряжения, являющиеся сами по себе достаточно высокими, в то же время невелики по сравнению с разрывным напряжением (теоретической прочностью) скелетных С–С-связей  $\sigma_{\text{th}}$ . Действительно, теоретическая прочность полимерной молекулы (при описании взаимодействия в С–С-связи потенциалом Морзе) рассчитывается по формуле [9]

$$\sigma_{\text{th}}^{\text{C-C}} \approx \left( \frac{E_{\parallel} D_{\text{C-C}}}{8 S M l_c} \right)^{1/2}.$$

Подставляя в эту формулу значения всех величин, приведенных выше, получаем для молекулы ПЭ  $\sigma_{\text{th}}^{\text{C-C}} \approx 28 \text{ GPa}$ . Такое значение  $\sigma_{\text{th}}^{\text{C-C}}$  для ПЭ согласуется с оценками, имеющимися в литературе [5].

Таким образом, динамические растягивающие напряжения на скелетных связях достигают примерно 10% от разрывной прочности этих связей. Такие напряжения вызвать разрыв скелетных С–С-связей, т.е. деструкцию полимерных молекул, не могут. Однако если цепная молекула уже достаточно сильно напряжена внешней силой, то „динамическая добавка“ растягивающего напряжения может заметно ускорить деструкцию молекул в силу экспоненциальной зависимости времени ожидания флуктуационного разрыва от напряжения [15].

Для межмолекулярных связей в полимерном кристалле роль динамических напряжений оказывается существенно иной. На этих связях суммарные растягивающие напряжения за счет нулевых и тепловых поперечных (торсионных и изгибных) колебаний при температуре около температуры плавления кристалла ПЭ достигают значения  $\sigma_{\perp} \approx 0.2 \text{ GPa}$ . Такие напряжения примерно на порядок меньше, чем динамические напряжения на скелетных связях, но действуют они на значительно более слабые связи.

Разрывная (теоретическая) прочность эквивалентных межмолекулярных связей (также при использовании потенциала Морзе) рассчитывается по формуле [9]

$$\sigma_{\text{th}}^{\text{im}} \approx \left( \frac{E_{\perp} D_{\perp}}{8 d_{\perp}^2 l} \right)^{1/2}.$$

Подставляя в эту формулу значения всех величин, приведенных выше, получаем для межмолекулярных связей в кристалле ПЭ  $\sigma_{\text{th}}^{\text{im}} \approx 0.2 \text{ GPa}$ . Таким образом, динамические растягивающие напряжения на межмолекулярных связях при температурах около температуры плавления кристалла ПЭ достигают значений, практически совпадающих с разрывным напряжением этих связей.

Соотношение  $\sigma_{\perp} \approx \sigma_{\text{th}}^{\text{im}}$  означает, что при температуре плавления кристалла происходят разрывы межмолекулярных связей, вызванные динамическими напряжениями из-за поперечных колебаний молекул. Поскольку плавление полимерного кристалла происходит при нарушении именно межмолекулярного взаимодействия (при сохранении целостности самих цепных макромолекул), следует сделать вывод о важной роли динамических напряжений в плавлении полимерного кристалла.

Отметим, что разрывы межмолекулярных связей за счет поперечной вибрационной динамики в кристалле происходят при сохранении присущей полимерному кристаллу транс-изомерной конформации цепных молекул. Нарушения транс-изомерной структуры молекулы (появление гош-изомеров) происходят уже при переходе в расплав.

## Список литературы

- [1] I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae. *J. Polymer Sci. C* **15**, 75 (1966).
- [2] K. Bann. *Trans. Farad. Soc.* **35**, 482 (1939).
- [3] P.C. Painter, M. Coleman, J.L. Koenig. *The theory of vibrational spectroscopy and its application to the polymeric materials*. John Wiley & Sons Inc., N.Y. (1986). 590 p.
- [4] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1982). 280 с.
- [5] Ю.К. Годовский. *Теплофизика полимеров*. Химия, М. (1982). 280 с.
- [6] F.C. Chen, C.L. Choy, S.P. Wong, K. Young. *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* **19**, 971 (1981).
- [7] G.J. Safford, A.W. Neumann. *Adv. Polymer. Sci.* **5**, 1 (1967).
- [8] Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Наука, М. (1975). 460 с.
- [9] А.И. Слуцкер. *ФТТ* **46**, 1606 (2004).
- [10] В.И. Веденеев, Л.В. Гуревич, В.Н. Кондратьев, В.А. Медведев, Е.Л. Франкевич. *Энергия разрыва химических связей*. Изд-во АН СССР, М. (1962). 216 с.
- [11] V.I. Vettegren, I.I. Novak. *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.* **11**, 2135 (1973).
- [12] А.И. Губанов, В.А. Кособукин. *Механика полимеров* **1**, 33 (1975).
- [13] В.И. Веттегрень, А.И. Слуцкер, Л.С. Титенков, В.Б. Кулик, В.Л. Гиляров. *ФТТ* **49**, 227 (2007).
- [14] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Л. (1990). 256 с.
- [15] А.И. Слуцкер, В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, Ю.И. Поликарпов. *ФТТ* **49**, 1608 (2007).