

УДК 541.64:552.125

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАСШИРЕНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК НЕКОТОРЫХ
ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Дадобаев Г., Слуцкер А. И.

Измерены температурные смещения экваториальных и меридиональных рентгеновских рефлексов ПЭ, поликапроамида и ПВС в области 5–400 К. Установлено постепенное возбуждение торсионных и изгибных колебаний, приводящее к поперечному расширению и продольному сжатию решетки кристаллитов. Оценены характеристические температуры колебаний. Сопоставлены коэффициенты расширения для рассмотренных полимеров, обладающих разным межмолекулярным взаимодействием.

Исследование методом большеугловой рентгеновской дифракции кристаллических полимеров в широком диапазоне температур дает информацию о динамике распрямленных участков цепных молекул. Такие сведения требуются, в частности, при разработке вопросов термофлуктуационного механизма разрыва напряженных (а следовательно, более или менее распрямленных) линейных макромолекул, что лежит в основе процесса разрушения многих ориентированных полимеров.

В настоящей работе рассматриваются полученные методом рентгеновской дифракции данные о тепловом расширении в кристаллатах трех линейных полимеров: ПЭ, поликапроамида (ПКА) и ПВС. В этих полимерах при аналогичном строении углеродного (преимущественно) скелета молекул значительно варьируются боковые группы и за счет этого — межмолекулярное взаимодействие. Исследования проведены в диапазоне температур от гелиевой до приближающейся к температурам плавления полимеров.

Условия рентгенодифракционных измерений в области температур от 5 до ~400 К описаны в работе [1].

Для определения температурных изменений межплоскостных расстояний d использовали изменение положения рефлексов, характеризуемого углом φ_m — углом, отвечающим центру интенсивности рефлекса.

Относительное расширение решетки $\varepsilon = \Delta d/d_0$ (d_0 — постоянная решетки при $T=0$) вычисляли на основе уравнения Вульфа — Брэгга по выражению

$$\varepsilon(T) = \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\varphi_m(T)}{2} \Delta \varphi_m(T), \quad (1)$$

где $\Delta \varphi_m(T) = \varphi_m(T) - \varphi_m(0)$, $\varphi_m(T)$ и $\varphi_m(0)$ — положения рефлекса при текущей и нулевой температуре соответственно.

Объектами служили ориентированные пленки ПЭ, ПКА и ПВС. Образцы имели толщину 100–200 мкм. Дисперсия текстуры по c -оси составляла несколько градусов; по другим осям дисперсия была больше. Линейные размеры кристаллитов были обычными для ориентированных полимеров и находились в диапазоне ~10–20 нм (оценка по дифракционной ширине рефлексов при двух порядках отражения с использованием излучений Си $K\alpha$ и Мo $K\alpha$). Для ПЭ исследовали также образцы, полученные отжигом под высоким давлением предварительно ориентированного ПЭ [2]¹. Размеры кристаллитов в них были значительно больше и достигали ~100 нм.

В кристаллической решетке исследуемых полимеров скелеты молекул имеют форму прямого плоского транс-зигзага (рис. 1). Взаимное расположение молекул в поперечной плоскости показано на рис. 1 [3]. Видно различное взаиморасположение проекций плоскостей транс-зигзагов для разных полимеров. Кроме того, имеется разница во взаимосвязанности молекул. Если в ПЭ молекулы между собой связаны

¹ Данные образцы были изготовлены в НИФХИ им. Л. Я. Карпова. За любезное предоставление образцов авторы глубоко признательны Ю. А. Зубову.

только слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, то для ПКА вдоль плоскостей зигзагов проходят и более сильные водородные связи, а решетка ПВС вся густо «пропита» водородными связями.

В работе проводили измерения контуров экваториальных и меридиональных рефлексов.

Экваториальные рефлексы соответствуют рефлексам от плоскостей, проходящих параллельно осям молекул. Межплоскостные расстояния отвечают расстояниям между осями соседних молекул в поперечном направлении. На рис. 1 показаны соответствующие плоскости и приведены межплоскостные расстояния: для ПЭ — рефлекс 110, для ПКА — рефлекс 002, для ПВС — рефлекс 101.

Меридиональные рефлексы от плоскостей, проходящих перпендикулярно осям молекул через соседние (вдоль осей) атомы углерода (рис. 1): для ПЭ и ПВС — рефлекс 002, для ПКА — рефлекс 0140.

Для примера на рис. 2 приведены экваториальные и меридиональные рефлексы при двух температурах: 293 (комнатная) и ~ 100 К. Видно, что температура влияет как на угловое положение центра рефлексов φ_m , так и на их интенсивность. Вопрос об изменении интенсивности (связанном с температурным изменением амплитуды колебаний молекул) будет рассмотрен отдельно.

На рефлексе 002 крупнокристаллического ПЭ наблюдается дублетное расщепление, отвечающее компонентам CuK_{α_1} и CuK_{α_2} с их характерным соотношением интенсивности около 2 : 1. Такое расщепление является следствием большой продольной величины кристаллитов и малости искажений в них, что обусловливает малую дифракционную ширину рефлексов. Расщепление, естественно, проступает при большом угле дифракции ($\varphi_m \approx 75^\circ$). Для экваториальных рефлексов при их меньших углах ($\varphi_m \approx 20-25^\circ$) расщепление практически не наблюдается.

В связи с тем что вышеуказанные условия отсутствуют для мелкокристаллического ПЭ, ПКА и ПВС, разделение компонентов рентгеновского излучения для них не наблюдается.

Как видно из рис. 2, все экваториальные рефлексы с повышением температуры смещаются в сторону меньших углов, а все меридиональные — в сторону больших углов.

Абсолютное $\Delta\varphi_m$ и особенно относительное $\Delta\varphi_m/\varphi_m$ изменения положений экваториальных рефлексов значительно сильнее, чем меридиональных.

Измерения, подобные представленным на рис. 2, были проведены во всем температурном диапазоне (от 5 до 350—400 К) с интервалами от 5 до 50 К.

На рис. 3, а, б представлены данные по температурному смещению рефлексов, пересчитанные по выражению (1) в значения относительной деформации в поперечном и продольном направлениях. Видно, что деформации решетки в поперечном и продольном направлениях имеют разные знаки. В поперечном направлении температурные деформации к 350—400 К достигают высоких значений: от 2% у ПВС до 10% у ПКА. Продольное же сжатие составляет доли процента.

Таким образом, имеется характерная для кристаллов цепочечного строения резкая анизотропия теплового расширения по знаку и величине [4—6].

Из рис. 3, а, б видно, что температурная зависимость $\varepsilon_i(T)$ нелинейна — имеет место возрастание крутизны зависимости от температуры.

Путем дифференцирования этих зависимостей по температуре получаем линейные коэффициенты теплового расширения $\alpha(T) = d\varepsilon/dT$ (рис. 3, в, г), где отмеченная нелинейность выражается в непостоянстве коэффициентов теплового расширения. Величина α в разных температурных диапазонах ведет себя по-разному. Область быстрого роста (до ~ 100 К) сменяется областью медленного роста ($\sim 100-200$ К), а затем темп роста α опять усиливается. Ввиду того что зависимости $\alpha(T)$ получены дифференцированием зависимостей $\varepsilon(T)$, построенных по экспериментальным точкам с их неизбежным разбросом, было проведено сопо-

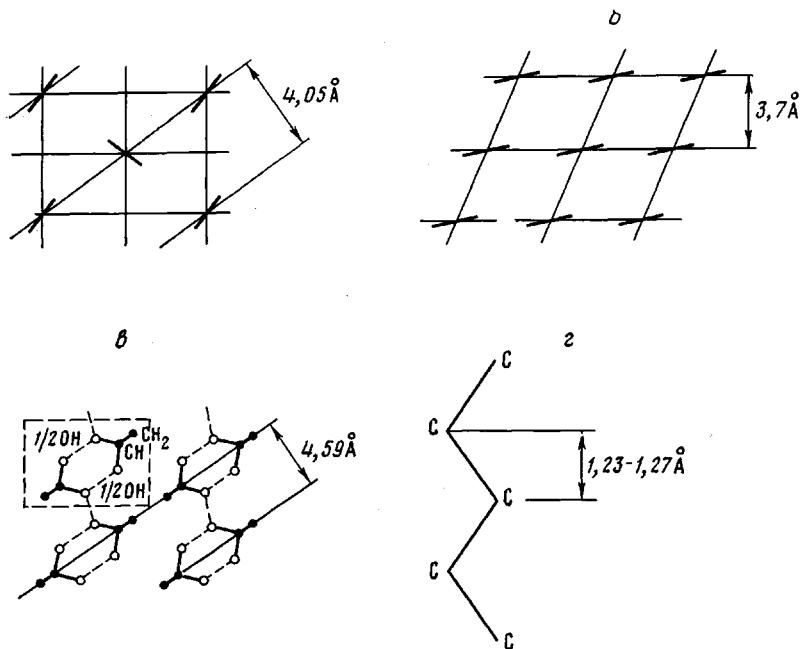


Рис. 1. Схемы элементарных ячеек кристаллических решеток ПЭ (а), ПВА (б) и ПВС (в). а, б, в – проекции плоских скелетных *транс*-зигзагов на плоскость, перпендикулярную осям молекул (значения межплоскостных расстояний указаны для комнатной температуры); в – плоский *транс*-зигзаг скелета молекул

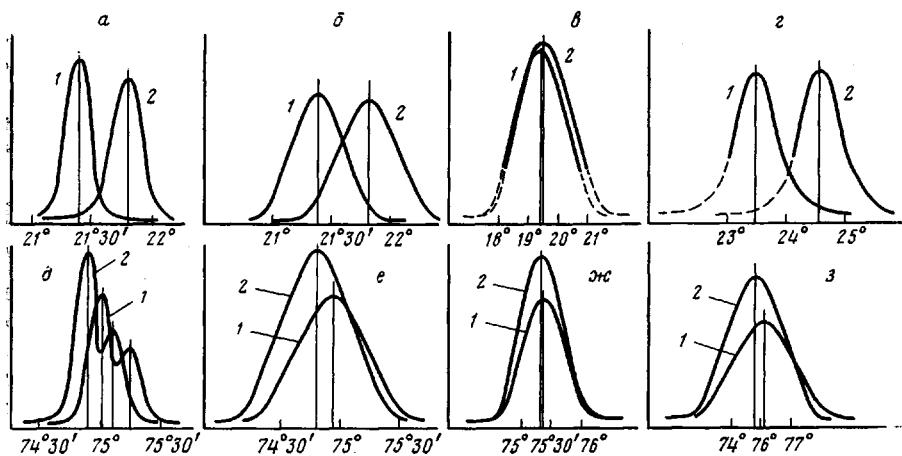


Рис. 2. Рентгеновские рефлексы ПЭ (а, б, д, е), ПВС (в, ж) и ПВА (г, з) при 293 (1) и 100 К (2). а – крупно-, б – мелкокристаллический образец ПЭ. Экваториальные рефлексы 110 (а, б), 101 (д) и 002 (е); меридиональные рефлексы 002 (ж–ж) и 0140 (з)

ставление зависимости $\alpha(T)$ с температурной зависимостью теплоемкости при постоянном объеме $C_v(T)$ для кристаллического ПЭ [4] (рис. 4).

Можно видеть, что у зависимости $C_v(T)$ имеются те же характерные перегибы и примерно в тех же областях температуры, что и для $\alpha(T)$. Так как существует приблизительная пропорциональность между $\alpha(T)$ и $C_v(T)$ [7], то форма зависимости $C_v(T)$ может служить подтверждением зависимостей $\alpha(T)$.

Рассмотрим общий ход зависимостей $\alpha(T)$. Остановимся вначале на зависимостях $\alpha(T)$ в поперечном направлении (рис. 3, в).

Вблизи $T=0$ точность измерения $\epsilon(T)$ недостаточно высока для того, чтобы уверенно провести здесь зависимость $\alpha(T)$. Очевидно, в области от 0 до нескольких градусов Кельвина эта зависимость должна иметь вид

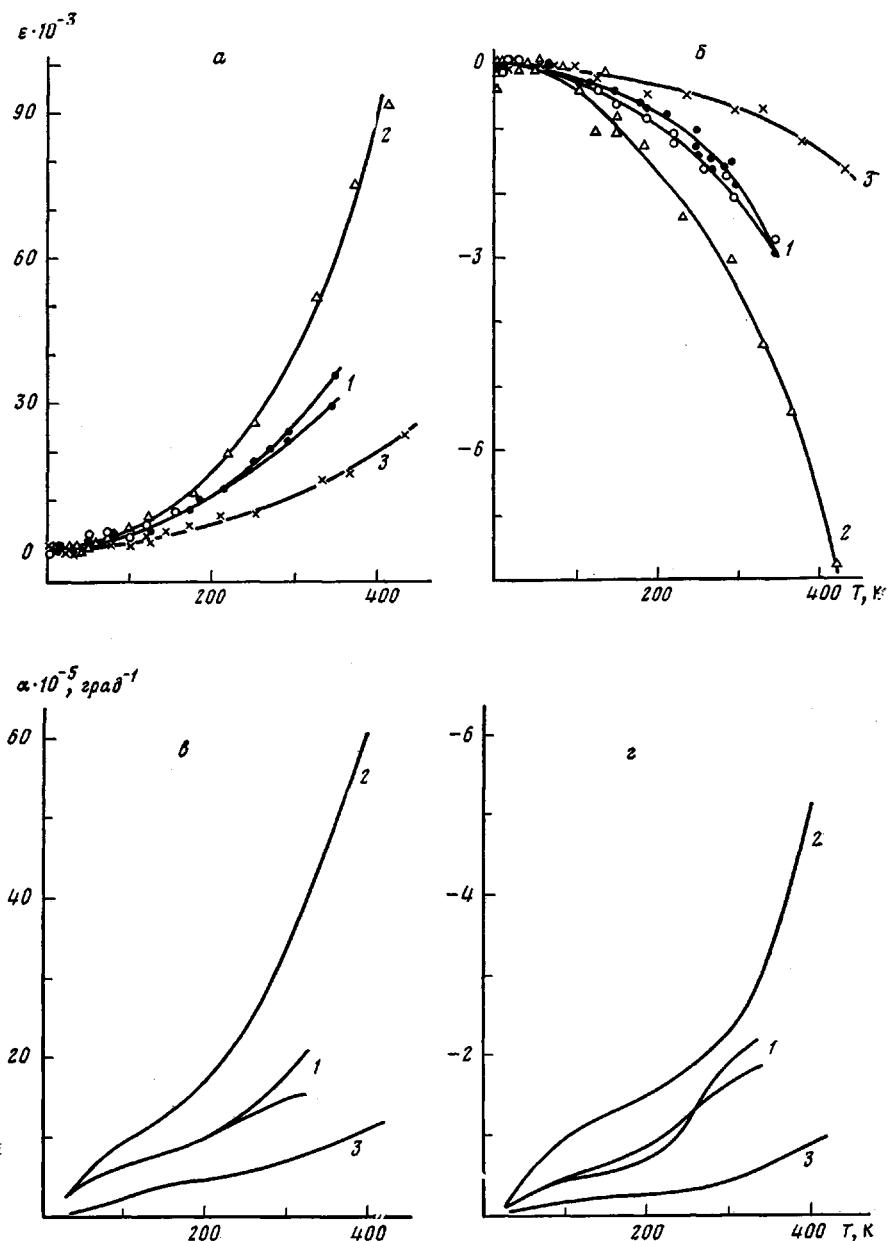


Рис. 3. Относительные изменения межплоскостных расстояний (а, б) и температурные зависимости линейных коэффициентов расширения (в, г). ПЭ (1), ПКА (2) и ПВС (3). а, в – поперечное расширение; б, г – продольное сжатие

$\sim T^3$ [4, 6]. Далее (рис. 3, в) идет близкий к линейному росту $\alpha(T)$ до $T \sim 100$ К.

Согласно теоретическим расчетам [4], в цепных молекулах, имеющих форму плоского зигзага, прежде всего возбуждаются торсионные колебания (вращательные колебания плоскости зигзага вокруг оси молекулы). Характеристическая температура этих колебаний оценивается от 100 до 200 К [4]. Можно полагать, что близкий к линейному росту $\alpha(T)$ в области температур от ~ 10 до ~ 100 К связан с постепенным «размораживанием» торсионных колебаний, т. е. с проявлением квантования колебательных состояний решетки.

Поскольку у всех трех полимеров углеродный скелет почти одинаковый, характеристические (дебаевские) температуры торсионных колебаний должны быть практически одинаковы. По графикам $\alpha(T)$ можно

приблизительно оценить эту температуру, которая оказывается равной ~ 150 К. Таким образом, в области ~ 150 К в решетке полимеров постепенно возбуждаются торсионные колебания молекул.

Затем от ~ 200 до $350\text{--}400$ К идет дальнейшее нарастание α . Это вызывается двумя причинами: влиянием ангармонизма высоких порядков для уже возбужденных торсионных колебаний и постепенным возбуждением поперечных изгибных колебаний молекул. Характеристическая температура этих колебаний равна $450\text{--}500$ К [4].

Сделанные выводы о постепенном размораживании торсионных и изгибных колебаний подтверждаются оценками значений «классических» коэффициентов расширения (т. е. при температурах выше характеристических). Согласно работе [8], имеет место приближенное соотношение

$$\alpha = k/D^3 E,$$

где k — постоянная Больцмана, E — модуль упругости, D — линейные размеры колеблющейся «частицы».

Из работы [9] поперечные модули упругости решеток составляют для ПЭ $\sim 4 \cdot 10^3$ МПа, для ПВС $\sim 9 \cdot 10^3$. Принимая $D \approx (3\text{--}4) \cdot 10^{-10}$ м, получаем для ПЭ $\alpha \approx 10 \cdot 10^{-5}$, для ПВС $\alpha \approx 5 \cdot 10^{-5}$.

Рис. 4. Температурная зависимость удельной теплоемкости кристаллического ПЭ [4]

Из рис. 3, в видно, что значения α в области $T \sim 200$ К для данных полимеров приближаются к оценочным.

Обратимся к данным по температурной зависимости продольного сокращения решетки. Продольные коротковолновые колебания в углеродном скелете являются самыми жесткими. Их характеристическая температура оценивается в $1500\text{--}2000$ К [4]. При комнатной и более низких температурах такие колебания практически не возбуждены. Действительно, продольное расширение молекул не наблюдается. Более того, как видно из рис. 3, б, имеет место продольное сжатие молекул. Причиной наблюдаемого продольного температурного сокращения, как отмечалось в теоретических [6] и экспериментальных [4, 5] работах, являются рассмотренные выше колебания поперечного типа: торсионные и изгибные.

Такие колебания при практической нерастяжимости молекул приводят к уменьшению проекции длины связей С—С на направление оси молекулы. Единообразность формы зависимостей $\varepsilon(T)$ и $\alpha(T)$ в поперечном и в продольном направлениях (рис. 3) подтверждает, что в продольном направлении проявляются не самостоятельные продольные колебания, а результат поперечных колебаний.

Перейдем к рассмотрению значений ε и α для разных полимеров. Из рис. 3 видно, что при единообразии формы температурных зависимостей $\varepsilon(T)$ и $\alpha(T)$ наблюдается значительное различие в величине теплового расширения (в 4–5 раз при переходе от ПВС к ПКА). ПЭ занимает в этом отношении промежуточное положение. С каким фактором связано такое различие? С разницей в амплитудах колебаний или же в показателе ангармонизма (ангармонизм колебания является причиной теплового расширения вообще)? При двучленном представлении упругосилового взаимодействия $F(\Delta d) = f\Delta d - g\Delta d^2$ [8] среднее тепловое расширение

$$\alpha = \frac{\overline{\Delta d}}{d} \approx \frac{g}{f} \frac{\overline{\Delta d^2}}{d}$$

где f и g — гармонический и ангармонический коэффициенты, характеризующие нелинейную упругость межмолекулярных связей, $\overline{\Delta d^2}$ — средний квадрат отклонения «частицы» от положения равновесия.

Таким образом, различия в значениях ε могут вызываться как фактом g/f , так и Δd^2 . Измерение одного лишь поперечного расширения для разных полимеров не дало бы возможности выделить доминирующий фактор. Однако данные по продольному сокращению позволяют это сделать. Действительно, как отмечалось выше, продольное сокращение молекул является прямым следствием колебаний поперечного типа и от ангармонизма взаимодействия молекул не зависит, так как определяется степенью закрученности или изогнутости молекул. Из рис. 3 видно, что продольное сокращение для разных полимеров различно и изменяется по величине примерно так же, как и поперечное расширение. Это позволяет заключить, что в разных полимерах амплитуды поперечных колебаний молекул оказываются различными; именно этот фактор играет доминирующую роль в определении поперечного расширения решеток. Вариация степени ангармоничности межмолекулярного взаимодействия, если и имеет место, влияет менее значительно.

Различие в амплитудах поперечных колебаний хорошо согласуется с особенностями взаиморасположения и взаимодействия молекул в решетке. Так, из схемы на рис. 1 видно, что наиболее свободны молекулы ПКА: плоскости зигзагов параллельны друг другу, а водородные связи следуют вдоль длины молекулы с разрывом в семь звеньев [3]. В такой квазислоевой структуре и наблюдается самое сильное межслоевое расширение.

Для ПЭ, у которого хотя и нет водородных связей, плоскости скелетов молекул расположены крестообразно (рис. 1). Очевидно, наиболее активно влияют на увеличение межплоскостного расстояния те молекулы, плоскости зигзагов которых близки к плоскости 110. Это половина всех молекул, и поэтому расширение решетки ПЭ оказывается в ~ 2 раза меньше расширения решетки ПКА (рис. 3, а, в).

Наблюдающееся некоторое различие в расширении для крупных и мелких кристаллитов ПЭ связано, очевидно, с повышенным влиянием аморфных областей, окружающих кристаллиты (для мелких кристаллитов).

В решетке ПВС, хотя все плоскости зигзагов и параллельны друг другу (рис. 1), сетка водородных связей столь густа (на каждом атоме кислорода), что амплитуды колебаний поперечного типа (и торсионных и изгибных) оказываются сравнительно малыми.

Еще раз отметим, что величины поперечного расширения (например, коэффициенты расширения при комнатной температуре) оказываются в достаточной мере пропорциональными обратным модулям поперечной упругости кристаллитов полимеров (так как оправдывается зависимость $\alpha \approx k/D^3 E$, см. выше), что хорошо согласуется с обсужденным влиянием величины и «густоты» межмолекулярного взаимодействия на значение теплового расширения.

Итогом настоящей работы является экспериментальное доказательство доминирующей роли колебаний поперечного типа (торсионных и изгибных) в динамике распрямленных молекул ряда полимеров (ПЭ, ПКА, ПВС) для области температур 0–400 К, наблюдение постепенного возбуждения этих колебаний и оценка их характеристических температур.

Наличие поперечных колебаний при практическом отсутствии продольных в области 0–400 К ставит вопрос о дальнейшей детализации флюктуационного разрыва напряженных (и тем самым распрямленных) полимерных молекул, который до сих пор рассматривался на основе только лишь продольных колебаний [10]. Поскольку результаты настоящей работы показывают, что в области температур 0–400 К динамика полимерных молекул оказывается в значительной мере неклассической, вопрос об учете квантовых эффектов в построении флюктуационной теории разрушения цепных молекул, поднятый в работе [11], приобретает реальный смысл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 30.
2. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Коробко А. П., Белов Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 8, с. 570.

3. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 552.
4. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 238.
5. Kavesh S., Shultz J. M. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 2, p. 243.
6. Либшиц И. М. Ж. эксперим. и теор. физ., 1952, т. 22, вып. 4, с. 475.
7. Ландau Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976, с. 584.
8. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. Л.-М.: ГИТТЛ, 1948, с. 291.
9. Сакурада И., Ито Т., Накамае К. Химия и технология полимеров, 1964, № 10, с. 19.
10. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
11. Салганик Р. Л. Физика твердого тела, 1970, т. 12, № 5, с. 1336.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
30.I.1981

TEMPERATURE DEPENDENCE OF EXPANSION OF CRYSTALLINE LATTICES OF SOME FLEXIBLE POLYMERS

Dadobaev G., Slutsker A. I.

Summary

The temperature displacements of equatorial and meridional X-ray reflexes of PE, polycaproamide and PVA have been measured in the 5-400K range. The gradual excitement of torsion and bend vibrations resulting in the crosswise expansion and longitudinal compression of crystallites lattices was established. The characteristic temperatures of vibrations were evaluated. The coefficients of expansion of polymers under study with various intermolecular interaction were compared.