ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVI 1984 № 9

УДК 541.64:536.4

ФОНОННАЯ ТЕМПЕРАТУРА ПЕРЕНАПРЯЖЕННЫХ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИМЕРАХ

Абдульманов Р. Р., Веттегрень В. И., Воробьев В. М.

Спектральными методами определена локальная температура нормальных колебаний перенапряженных межатомных связей в полипиромеллитимиде, изотактическом ПП, ПЭТФ и полибутенфталате. Показано, что она в 2–5 раз превосходит среднюю температуру образца.

По современным представлениям перенапряженные межатомные связи играют важную роль в молекулярном механизме разрушения полимеров под нагрузкой. Величина их удлинения близка к теоретической разрывной; они разрываются в первую очередь, инициируя процесс разрушения на молекулярном уровне [1, 2].

В данной работе описаны результаты экспериментального изучения накачки кинетической энергии тепловых колебаний в область перенапряженных межатомных связей. Можно полагать, что накачка, вызывая дополнительное тепловое расширение таких связей, способствует их разрыву. Ранее предполагалось, что значительная величина удлинения перенапряженных связей обусловлена только высокими значениями механических перенапряжений [3], однако недавно было показано, что такие связи могут появляться в результате теплового движения. В частности, они наблюдались в ненагруженных полимерах [4]. Этот факт оказался существенным при проведении настоящей работы, поскольку весьма удобно исследовать некоторые свойства деформированных связей, используя для опытов ненагруженные образцы.

Для изучения перенапряженных связей применяли методику [5]. Она основана на известном явлении смещения частот атомных колебаний при деформации межатомных связей. Величина смещения для i-го фонона связана с деформацией связей ε известным соотношением [6]

$$\Delta\nu_i/\nu_i(0)=G_i\varepsilon, \qquad (1)$$

где $\Delta\nu_i=\nu_i(\varepsilon)-\nu_i(0)$, $\nu_i(\varepsilon)$ и $\nu_i(0)$ – частоты колебаний для деформированных и недеформированных связей; G_i – модовый коэффициент Грюнайзена.

Это соотношение было применено для интерпретации искажения формы колебательных полос полимеров. Тщательное изучение их формы показывает, что на длинноволновом крыле полос существует слабый дополнительный максимум (рис. 1). В работе [4] была предложена интерпретация этого максимума, согласно которой он приписан перенапряженным межатомным связям, деформированным под влиянием флуктуирующего теплового давления и механических перенапряжений. Согласно формуле (1), деформация таких связей ε_{ov} вызывает смещение частоты i-го фонона, равное [1]

$$\Delta\nu_i^{ov}=\int_0^{\varepsilon_{ov}} G_i(\varepsilon_{ov})=\nu_i(0)\,d\varepsilon_{ov} \qquad (2)$$

[1] При больших значениях деформации связей необходимо учитывать зависимость модового коэффициента Грюнайзена G_i от ε_{ov}.

Спектральные линии, соответствующие перенапряженным связям, накладываясь друг на друга, образуют дополнительный низкочастотный максимум. Для изучения явлений накачки в области перенапряженных связей измерялась интенсивность этого максимума в спектрах комбинационного рассеяния ИК-поглощения и излучения.

Из теории колебательных спектров [7] известно, что интенсивность колебательной полосы в стоксовой I_s и антистоксовой I_a областях спектра комбинационного рассеяния связана с числом заполнения n_i для i-го фонона соотношением

$$n_i = \left(\frac{I_s}{I_a} - 1\right)^{-1} \qquad (3)$$

Соответственно измеряя коэффициенты поглощения A и излучения U в ИК-спектрах, число заполнения можно найти при помощи соотношения [7]

$$n_i = \frac{U}{A} \qquad (4)$$

В равновесных условиях, как хорошо известно [8], числа заполнения связаны с температурой соотношением Бозе — Эйнштейна

$$n_i = \left(\exp\frac{h\nu}{kT} - 1\right)^{-1}, \qquad (5)$$

где h — постоянная Планка, ν_i — частота i-го фонона.

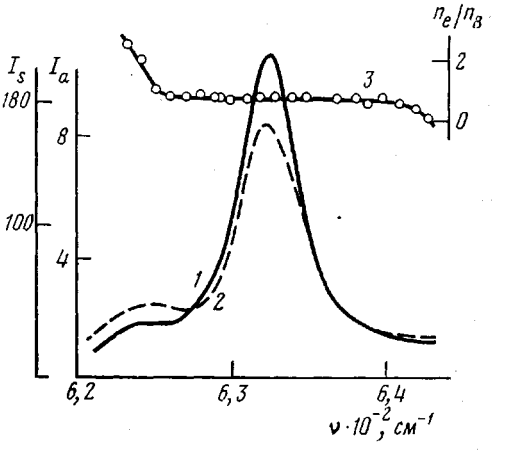

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния ПЭТФ в стоксовой (*1*) и антистоксовой областях (*2*) для полосы 632 см$^{-1}$; *3* — величина отношения n_e/n_B

Таким образом, измеряя на опыте интенсивности полос в стоксовой и антистоксовой областях спектра комбинационного рассеяния или коэффициенты поглощения и излучения в ИК-спектрах, при помощи формул (3) и (4) можно найти значения чисел заполнения, а затем по уравнению (5) — величину локальной температуры перенапряженных межатомных связей. Эти факты были положены в основу настоящей работы.

Спектры комбинационного рассеяния возбуждали аргоновым лазером Ar++ 165 08 (фирмы «Спектра физикс») с мощностью 0,1 Вт в линии 488 нм. Рассеяние под углом 180° анализировали при помощи спектрометра «Рамалог 5». Образцами служили пленки ПЭТФ, полибутенфталата (ПБТ) и изотактического ПП. Для измерений были отобраны полосы с частотой основного максимума 400 см$^{-1}$ в ПП и 632 см$^{-1}$ в ПЭТФ и ПБТ. Эти полосы в достаточной степени изолированы от соседних полос, что позволило с хорошей точностью измерить форму их контура. Для примера на рис. 1 показана полоса 632 см$^{-1}$ в стоксовой и антистоксовой областях спектра комбинационного рассеяния для ПЭТФ. Видно, что с низкочастотной стороны полосы наблюдается слабый максимум, соответствующий перенапряженным связям. Существенно, что интенсивность этого максимума по отношению к основному в антистоксовой области спектра больше, чем в стоксовой. На этом же рисунке показана величина отношения n_e/n_B, где n_e — число заполнения, найденное из соотношения (3) по интенсивности в стоксовой и антистоксовой областях спектра, а n_B — равновесное число заполнения, рассчитанное по соотношению Бозе — Эйнштейна. Из рис. 1 следует, что в окрестности основного максимума, соответствующего недеформированным межатомным связям, число заполнения в пределах погрешности совпадает с равновесным. В области низкочастотного максимума, где рассеивают свет перенапряженные растянутые межатомные связи, число заполнения превышает равновесное. Наконец, с высокочастотной стороны от максимума, где расположены сжатые межатомные связи, число заполнения меньше равновесного. Такие же результаты были получены для полос 632 см$^{-1}$ в ПБТ и 400 см$^{-1}$ в ПП: для недеформированных связей число заполнения совпало с равновесным, для растянутых оказалось больше его и для сжатых — меньше. Эти данные показывают, что существует накачка фононов в область растянутых перенапряженных межатомных связей и отток их из областей сжатых связей.

Однако после получения таких данных возникли сомнения: не связан ли наблюдаемый эффект с действием поля мощной световой волны лазера, который использовали при получении спектров комбинационного рассеяния? Поэтому в дальней-

шем отказались от этих спектров и обратились к ИК-спектрам поглощения и излучения. Необходимо отметить, что измерения при помощи ИК-спектроскопии не так точны и намного более трудоемки, но не требуют внешних источников радиации. Поэтому результаты, полученные этим методом, дают достоверный ответ на вопрос — в какой мере эффекты накачки могут быть связаны в нашем случае с действием электромагнитных полей.

ИК-спектры записывали на спектрофотометре DS-403G. Поскольку температура приемника излучения в спектрофотометре составляет 308 К, для получения достаточно интенсивных спектров излучения полимерные образцы приходилось нагревать до 500 К и выше. С этой целью использовали нагревательную кювету, схематически изображенную на рис. 2. Она представляла собой полый латунный цилиндр, покрытый слюдой, с намотанной на нем нихромовой спиралью. С двух сторон цилиндра вставлены окошки из KBr, прозрачного в ИК-области спектра. Внутренний диаметр цилиндра и окошек составлял 5 см и был выбран так, чтобы не срезать лучи, идущие в кюветном отделении от глобара к входному окну спектрофотометра. В центре цилиндра сделана прорезь, в которую вставляли держатель с полимерной пленкой. Температуру внутри кюветы измеряли термопарой и поддерживали с точностью ±1°. После установления выбранной температуры записывали спектр пропускания кюветы с образцом. Затем луч источника перед кюветой перекрывали заслонкой и записывали спектр излучения. Образец вынимали из кюветы и вместо него вставляли алюминиевую пластинку, поверхность которой была закопчена в пламени спичек. Специальные измерения показали, что такая пластинка является хорошей моделью абсолютно черного тела. Ее светимость в выбранных нами областях спектра (около 10 и 17 мкм) отличается от светимости абсолютно черного тела не более чем на 10%. При расчетах вводили поправки на это различие. После получения спектра кюветы с пластинкой ее вынимали и записывали спектры пропускания и излучения пустой кюветы.

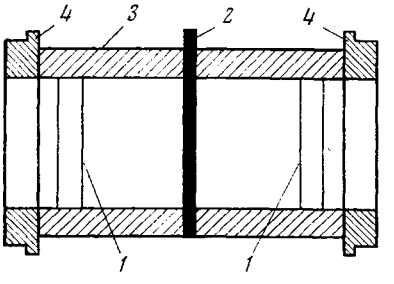

Рис. 2. Нагревательная кювета: *1* — окошко, *2* — образец, *3* — корпус, *4* — крышки

Значения коэффициента поглощения A рассчитывали при помощи выражения

$$A=1-\frac{I_t^s-I_r^s}{I_t^k-I_r^k}\cdot\frac{1}{1-R_t^s}, \qquad (6)$$

где I_t^s и I_t^k — интенсивности в спектре пропускания кюветы с образцом и без него, I_r^s и I_r^k — соответствующие интенсивности в спектре излучения, R_t^s — коэффициент отражения образца.

Чтобы определить отношение n_e/n_B, оказалось удобным из спектра излучения найти значение коэффициента поглощения A^*. Тогда величина n_e/n_B рассчитывается из соотношения

$$\frac{n_e}{n_B}=\frac{A^*}{A} \qquad (7)$$

Значение A^* определяли из экспериментальных данных при помощи выражения

$$A^*=\frac{I_r^s-I_r^k\left[\dfrac{(1-A)\,(1-R_t^k)^2\cdot(1-R_t^s)^2+1}{(1-R_t^k)^2+1}\right]}{I_r^B-I_r^k\left[\dfrac{1}{(1-R_t^k)^2+1}\right]}, \qquad (8)$$

где R_t^k — коэффициент отражения окошек кюветы, I_r^B — интенсивность спектра излучения абсолютно черного тела.

Для исследований использовали пленки полипиромеллитимида (ПМ) промышленного производства толщиной ~20 мкм. Выбор этого материала обусловлен его способностью выдерживать высокие температуры (до 700 К) без заметной деструкции. Для измерений использованы полосы 603 и 1014 $см^{-1}$.

Результаты измерений показаны на рис. 3 на примере полосы 1014 $см^{-1}$. Видно, что для основного максимума значения коэффициентов поглощения A и A^*, найденных из спектров поглощения и излучения в пределах экспериментальной погрешности, совпадают. В то же время на длинноволновом крыле значения A^* больше, чем A, а в коротковолновом — меньше. На этом же рисунке приведены значения n_e/n_B, из которого следует, что на длинноволновом крыле, где расположены растянутые перенапряженные связи, числа заполнения больше равновесного, а в коротковолновой области спектра, соответствующей сжатым связям,— мень-

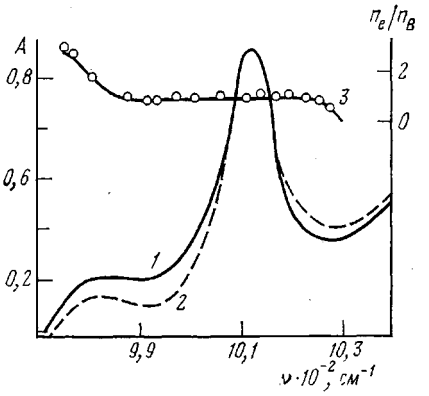

Рис. 3. Значения A (1) и A^* (2), n_e/n_B (3) для полосы 1014 см$^{-1}$ в ПМ при 350°

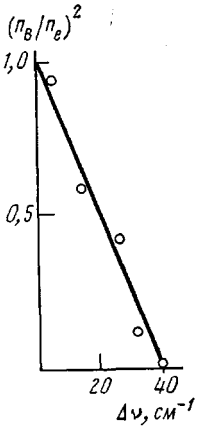

Рис. 4. Зависимость $(n_B/n_e)^2$ от величины смещения низкочастотного максимума

ше. Аналогичный результат был получен и для полосы 603 см$^{-1}$; числа заполнения для растянутых перенапряженных связей больше равновесного, а для сжатых — меньше.

Качественное совпадение результатов, полученных при помощи ИК-спектроскопии и спектров комбинационного рассеяния, показывает, что отличие чисел заполнения от равновесных в области деформированных межатомных связей не может быть объяснено особенностями методик.

Эффект изменения чисел заполнения фононов при деформации межатомных связей был теоретически предсказан в работах [1, 2]. Согласно этим работам, он вызван изменением скорости свободного пробега фононов при деформации связей. Соотношение между скоростью пробега i-го фонона V_i и деформацией ε записывается следующим образом:

$$V_i=\left[\frac{f_r^0 r_0^3}{m}(1-2G\varepsilon)\right]^{1/2}=V_i^0(1-2G\varepsilon)^{1/2}, \qquad (9)$$

где $f_i^0=\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial r^2}$, f_r^0 — эффективная силовая постоянная, φ — потенциал межатомного взаимодействия, r_0 — межатомное расстояние, m — масса атомов, $V_i^0=\sqrt{\dfrac{f^0 r_0^3}{m}}$ — скорость свободного пробега фононов в недеформированном теле. Для простоты будем полагать, что выполняются условия локального равновесия: число фононов n_i^+, втекающих в область деформированных связей, равно числу фононов n_i^-, вытекающих из нее [2]

$$n_i^+=n_i^-=n_i^e V_i^e=n_i^0 V_i^0, \qquad (10)$$

где V_i^e и V_i^0 — скорости пробега, а n_i и n_i^0 — числа заполнения фононов в области деформированных и недеформированных связей соответственно. Комбинируя соотношения (9) и (10), получаем

$$n_i^e=n_i^0\frac{V_i^0}{V_i^e}=\frac{n_i^0}{\sqrt{1-2G_i\varepsilon}} \qquad (11)$$

В настоящей работе исследовались фононы, имеющие положительные значения коэффициентов Грюнайзена ($G_i>0$). Из формулы (11) следует, что при растяжении связей, когда $\varepsilon>0$, следует ожидать увеличе-

[2] Учет влияния конечной скорости релаксации деформации межатомных связей на числа заполнения сделан в работе [1]. Согласно этой работе, он не должен качественно изменить сделанных здесь выводов.

ния числа заполнения, а при сжатии — уменьшения. Из рис. 1 и 3 видно, что эти предсказания оправдались на опыте: в области растянутых связей числа заполнения растут, а в окрестности сжатых связей — уменьшаются.

Перепишем выражение (11) с учетом соотношения (1) следующим образом:

$$\left(\frac{n_i^0}{n_i^\varepsilon}\right)^2 = 1 - 2G_i\varepsilon = 1 - 2\frac{\Delta\nu_i}{\nu_{i(0)}} \qquad (12)$$

Это соотношение показывает, что по мере увеличения растяжения межатомных связей и роста соответствующего ему смещения частот атомных колебаний интенсивность накачки фононов должна увеличиваться. Для проверки этого вывода были определены числа заполнения фононов в области перенапряженных межатомных связей в ПМ при повышении температуры. Для этого воспользовались результатами работы [4], согласно которым повышение температуры вызывает смещение дополнительного низкочастотного максимума. Обнаруженное смещение было объяснено ростом деформации перенапряженных связей [5]. Как видно из рис. 4, одновременно с увеличением смещения низкочастотного максимума наблюдается уменьшение величины отношения n_i^0/n_i^ε. Эти данные, перестроенные в координатах $\left(\frac{n_i^0}{n_i^\varepsilon}\right)^2 = f\left(\frac{\Delta\nu^{ov}}{\nu_{i(0)}}\right)$, показывают, что экспериментальные точки укладываются на теоретическую прямую линию. Таким образом, опыт подтверждает вывод о том, что с ростом деформации перенапряженных связей увеличивается интенсивность накачки фононов в них.

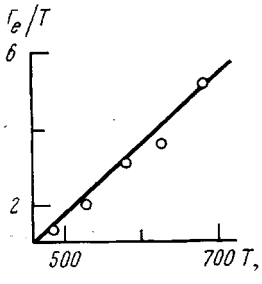

Рис. 5. Значения T_e/T в зависимости от температуры тела

Можно полагать, что явление накачки играет важную роль в механизме разрушения перенапряженных межатомных связей. Накачка, увеличивая кинетическую энергию атомов и изменяя фононный спектр в области перенапряженных связей, тем самым способствует их разрыву [1].

Для наглядности кинетическую энергию атомов количественно можно выразить, как это часто делается [8], при помощи эффективной фононной температуры. Под ней принято понимать значение температуры T_e, определенное по измеренному на опыте значению числа заполнения n_e при помощи соотошения Бозе — Эйнштейна (5). С этой целью его удобно представить в виде

$$T_e = T\frac{\ln\left(1+\frac{1}{n_e}\right)}{\ln\left(1+\frac{1}{n_B}\right)} \qquad (13)$$

Значения T_e/T, измеренные на частоте 975 см$^{-1}$, соответствующей деформации связей $\varepsilon_f = \Delta\nu_i/\nu_i(0)\cdot G_i = 39/1014\cdot 0{,}35 = 10\%$ для полосы 1014 см$^{-1}$ в ПМ, приведены на рис. 5.

Видно, что в области перенапряженных связей в исследованном температурном интервале эффективная фононная температура в ~2—5 раз превосходит температуру тела. Необходимо сразу же отметить, что полученные таким образом значения могут не совпадать с термодинамической температурой перенапряженных связей. Действительно, уже само отличие чисел заполнения от равновесных означает, что числа заполнения фононов в области таких связей не подчиняются соотношению (5). Хорошо известно, что среднетермодинамический коэффициент Грюнайзена $G>0$. Согласно формуле (11), следует заключить, что в растянутой области общее число заполнения всех фононов должно быть больше, чем в остальных частях образца. Иными словами, можно полагать, что термодинами-

ческая температура перенапряженных связей выше, чем в окружении. Очевидно, что увеличение локальной температуры должно вызывать дополнительное расширение перенапряженных связей, способствуя их разрыву.

Другая причина, вызывающая дополнительное тепловое расширение, заключается в перестройке фононного спектра вследствие накачки. Известно, что значение коэффициента теплового расширения α связано с термодинамическим коэффициентом Грюнайзена G_i соотношением [9]

$$\alpha = \frac{GK}{Er_0^3} \tag{14}$$

В свою очередь термодинамический коэффициент Грюнайзена G выражается через модовые коэффициенты G_i следующим образом:

$$G = \frac{\sum C_i G_i}{\sum C_i}, \tag{15}$$

где G_i — теплоемкость i-той моды колебаний

$$C_i = h\nu \cdot \frac{\partial n_i^e}{\partial T} \tag{16}$$

Из формулы (11) следует, что накачка в область перенапряженных связей зависит от величины и знака модового коэффициента Грюнайзена. Так, для мод с $G<0$ числа заполнения растут, а для мод с $G>0$ — уменьшаются. Согласно соотношениям (15) и (16), это должно привести к росту значения термодинамического коэффициента Грюнайзена и, как видно из формулы (14), к увеличению коэффициента теплового расширения. Кроме того, по современным представлениям [9] перенапряженные связи должны иметь меньшую величину модуля упругости E_e, чем ненапряженные, что также, согласно формуле (14), вызывает рост коэффициента теплового расширения α_e.

Упомянутые обстоятельства должны приводить к дополнительному удлинению перенапряженных межатомных связей и тем самым способствовать их разрыву.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кусов А. А.* Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 10, с. 3095.
2. *Кусов А. А., Веттегрень В. И.* Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3350.
3. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
4. *Веттегрень В. И., Кусов А. А.* Физика твердого тела, 1982, т. 24, № 6, с. 1598.
5. *Веттегрень В. И., Новак И. И.* Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 5, с. 1417.
6. *Ансельм А. И.* Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978, с. 615.
7. *Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962, с. 892.
8. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966, с. 472.
9. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.: Физматгиз, 1963, с. 312.

Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина

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

Поступила в редакцию 9.II.1983

LOCAL TEMPERATURE OF OVERSTRESSED INTERATOMIC BONDS IN POLYMERS

Abdul'manov R. R., Vettegren' V. I., Vorob'ev V. M.

Summary

Local temperature of normal vibrations of overstressed interatomic bonds in polypyromellitimide, isotactic PP, PETP and polybutenephthalate has been determined by spectral methods. This temperature is shown to be in 2-5 times higher, than average temperature of a sample.