

УДК 541.64 : 539.(199+3)

**ДЕФОРМАЦИЯ СКЕЛЕТА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНА  
В ОБЛАСТИ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ  
ПЛОТНОСТИ**

***Веттегрен В. И., Титенков Л. С., Кусов А. А., Зеленев Ю. В.***

По полуширине полосы  $1130 \text{ см}^{-1}$  в спектрах комбинационного рассеяния света определены среднеквадратичные деформации  $\bar{\epsilon}$  цепей ПЭ, возникающие вследствие искажения валентных углов и связей в области флюктуаций плотности. Изучена температурная зависимость  $\bar{\epsilon}$  и показано, что для образцов ПЭ с линейными размерами кристаллитов  $\sim 15 \text{ нм}$   $\bar{\epsilon}$  больше, чем для образцов с крупными кристаллитами ( $\sim 100 \text{ нм}$ ). Вклады в  $\bar{\epsilon}$ , вызванные динамическими и статическими искажениями валентных углов и связей, сравнимы по величине.

Известно, что на форму колебательных полос в ИК-спектрах поглощения и комбинационного рассеяния (КР) оказывают влияние флюктуации межатомных расстояний [1–3]. В настоящей работе это обстоятельство используют для изучения среднеквадратичных флюктуаций плотности в ПЭ. В широком интервале температур определены величины среднеквадратичных деформаций  $\bar{\epsilon}$  основного скелета макромолекул ПЭ, возникающих вследствие искажения валентных углов и связей в области таких флюктуаций, и показано, что их величина сравнима с искажениями за счет статических напряжений.

Образцами служили пластины ПЭВП двух типов с различными размерами кристаллитов. Образцы первого типа были получены отжигом под высоким давлением предварительно ориентированного ПЭ [4] и имели кристаллиты с размерами по различным осям от 50 до 100 нм [5]<sup>1</sup>. Образцы второго типа представляли собой ориентированные пленки ПЭ, полученные одноосным растяжением в 15 раз при 380 К. Линейные размеры кристаллитов по различным осям составляли 10–20 нм. Измерение размеров кристаллитов в широком интервале температур для обоих типов исследуемых образцов проведено в работе [6].

Спектры КР возбуждались аргоновым лазером  $\text{Ar}^{++} 165.08$  («Спектра Физикс») с длиной волн 488 нм и мощностью 0,1 Вт. Рассеяние под углом  $90^\circ$  анализировали при помощи спектрометра «Рамалог-5» («Спекс»). Спектральная ширина щели составляла  $1 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку аппаратная функция спектрометра «Рамалог-5» является гауссовой [7], поправки на конечную ширину щелей проводили с использованием таблиц для контура Фойхта [8].

Для исследования была выбрана полоса  $1130 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая полносимметричным валентным колебаниям углеродного скелета макромолекул ПЭ. Эта полоса относится [9] к полосам «регулярности» и соответствует регулярно построенным участкам макромолекул ПЭ в виде *транс*-изомеров. Согласно данным работы [10] при комнатной и более высоких температурах такие участки в полимерах расположены главным образом внутри кристаллитов.

Поскольку полоса  $1130 \text{ см}^{-1}$  сильно поляризована, в процессе измерений образец устанавливали таким образом, чтобы плоскость поляризации падающего излучения была параллельна оси ориентации образца. Плоскость поляризации анализатора спектрометра была также параллельна оси ориентации образца. При всех других поляризациях падающего и рассеянного света интенсивность полосы была по крайней мере на порядок меньше.

Как видно из рис. 1, при повышении температуры полоса уширяется, а ее максимум смещается в сторону низких частот. На рис. 2 представлены зависимости полуширины Г полосы  $1130 \text{ см}^{-1}$  от температуры для образцов с размерами кристаллитов  $\sim 100$  и  $\sim 15 \text{ нм}$  вдоль оси *c*. Видно,

<sup>1</sup> Эти образцы были приготовлены и любезно предоставлены нам для исследования Ю. А. Зубовым (НИФХИ им. Л. Я. Карпова).

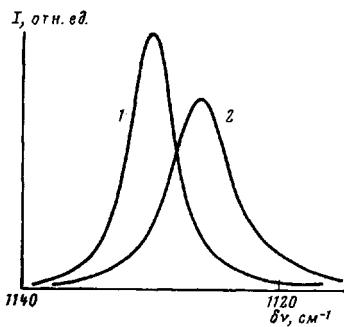


Рис. 1

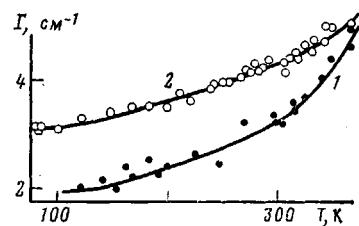


Рис. 2

Рис. 1. Интенсивность  $I$  полосы  $1130 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР ориентированного ПЭ при  $80$  (1) и  $330$  К (2)

Рис. 2. Температурная зависимость полуширины полосы  $1130 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР для образцов ПЭ со средними размерами кристаллитов  $100$  (1) и  $15$  нм (2)

что при  $100$  К полуширина полосы с малыми размерами кристаллитов в  $1,9$  раза больше, чем для образца с крупными кристаллитами. Однако при увеличении температуры полуширина полосы для образца с крупными кристаллитами растет быстрее, и при  $T > 420$  К различие между полуширинами этих двух образцов практически исчезает.

По современным представлениям [1–3, 11] уширение колебательных полос происходит по двум причинам. Первая обусловлена конечным временем жизни  $\tau$  оптического фонона  $v_i$  вследствие ангармонических взаимодействий его с другими фононами [11], что приводит к появлению в спектре элементарных полос  $I_a(v)$ , имеющих форму дисперсионной кривой с полушириной, обратно пропорциональной времени жизни  $\tau$  оптического фонона.

Вторая причина — статические и динамические (флуктуационные) неоднородности в образце. Вследствие искажения валентных углов и связей, нарушения регулярности макромолекул, изменения расстояний между макромолекулярными цепями и т. д. возникает смещение частот скелетных колебаний [12]. Величина смещения  $\Delta v_i$  связана с изменением межатомных расстояний в  $k$ -м направлении следующим соотношением:

$$\frac{\Delta v_i}{v_i(0)} = \sum_k G_{ik} = \epsilon_k, \quad (1)$$

где  $\Delta v_i = v_i(\epsilon) - v_i(0)$ ,  $v_i(\epsilon)$  и  $v_i(0)$  — частоты колебаний в искаженной и неискаженной решетках полимера соответственно;  $G_{ik}$  — компонента тензора модового параметра Грюнайзена, относящаяся к  $i$ -му колебанию при деформации  $\epsilon_k$  в  $k$ -м направлении.

В работе [9] показано, что для колебания с частотой  $v = 1130 \text{ см}^{-1}$  в ПЭ изменение расстояния между макромолекулами приводит к смещению частоты  $\lesssim 0,2\text{--}0,3 \text{ см}^{-1}$ , что на порядок меньше уширения, наблюдаемого в эксперименте. Следовательно, основной вклад в смещение частоты дает деформация валентных углов и связей скелета макромолекул. Поэтому вместо формулы (1) можно записать следующее выражение:

$$\frac{\Delta v}{v(0)} = -G\epsilon, \quad (2)$$

где  $G$  — модовый параметр Грюнайзена, соответствующий деформации в направлении оси макромолекулы ПЭ;  $\epsilon$  — деформация макромолекулы в этом направлении, обусловленная искажением валентных углов и связей. Из опытов при одноосном растяжении нами было найдено, что для колебаний с частотой  $1130 \text{ см}^{-1}$  в ПЭ  $G = 0,53$ .

Пусть  $dW$  — число сегментов макромолекул, имеющих деформацию от  $\epsilon$  до  $\epsilon + d\epsilon$ , т. е.  $dW = W(\epsilon) d\epsilon$ . Определим функцию  $v(\Delta v) d(\Delta v)$  как число

элементарных полос, частота которых под влиянием деформации  $\varepsilon + d\varepsilon$  смещена на величину  $\Delta v$ . В соответствии с уравнением (2) имеем

$$v(\Delta v) = \frac{W(\varepsilon)}{v(0)G}$$

Форма полосы определяется сверткой функций  $I_a(v)$  и  $v(\Delta v)$

$$I(v) = \int_{-\infty}^{\infty} I_a(v - \Delta v) \frac{W(\varepsilon)}{v(0)G} d(\Delta v)$$

Ограничимся гауссовым приближением. Тогда [13]

$$W(\varepsilon) \sim \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\langle\varepsilon^2\rangle}\right),$$

где  $\langle\varepsilon^2\rangle$  – среднее значение квадрата деформации цепи. В таком случае  $I(v)$  представляет собой контур Фойхта [8]. Если известна полуширина  $\Gamma_a$ , обусловленная ангармоническими взаимодействиями, то с помощью таблиц для контура Фойхта [8] можно определить полуширину  $\Gamma_n$ , возникающую вследствие изменения деформации скелета макромолекул в области неоднородностей. В свою очередь, как следует из выражения (2), полуширина  $\Gamma_n$  связана с полушириной  $\varepsilon^*$  функции распределения  $W(\varepsilon)$  соотношением

$$\Gamma_n = Gv\varepsilon^*$$

Для функции Гаусса  $\varepsilon^* = \sqrt{2 \ln 2 \langle\varepsilon^2\rangle}$ . Таким образом, если из спектров определить  $\Gamma_n$ , то из предыдущих соотношений можно найти среднеквадратичную деформацию межатомных связей  $\varepsilon$  в области неоднородностей

$$\varepsilon = \sqrt{\langle\varepsilon^2\rangle} = \frac{\Gamma_n}{\sqrt{2 \ln 2 Gv}} \quad (3)$$

Для определения  $\Gamma_n$  были использованы температурные зависимости  $\Gamma = f(T)$ , приведенные на рис. 2. Методика расчетов состоит в следующем. Согласно работе [11], полуширина  $\Gamma_a$ , обусловленная ангармоническими взаимодействиями фононов, определяется выражением

$$\Gamma_a = \Gamma_a^0 \left( \frac{1}{\exp \frac{hv_a}{kT} - 1} + 1 \right), \quad (4)$$

где  $h$  и  $k$  – постоянные Планка и Больцмана;  $\Gamma_a^0$  – значение полуширины, обусловленное ангармоническими взаимодействиями фононов при 0 К;  $v_a$  – средневзвешенная частота акустических фононов, участвующих в ангармонических взаимодействиях с оптическим фононом  $v$ . При  $T > hv_a/k$  выражение (4) может быть заменено приближенным соотношением

$$\Gamma_a = \Gamma_a^0 \frac{kT}{hv_a},$$

из которого следует, что при высоких температурах  $\Gamma_a$  растет линейно с температурой. Из рис. 2 видно, что при  $150 \leq T \leq 300$  К экспериментальные значения полуширины растут линейно с температурой. Это не случайно. Как было показано в работе [11], основной вклад в уширение полосы в этом диапазоне температур дают ангармонические взаимодействия фононов. Экстраполируя до пересечения с осью ординат экспериментальную кривую  $\Gamma(T)$  и участок линейного возрастания  $\Gamma$  (рис. 3), получим приближенные значения  $\Gamma_a^0$  и  $\Gamma_n^0$ . Используя полученные таким образом приближенные значения  $\Gamma_a^0/\Gamma_0$  и  $\Gamma_n^0/\Gamma_0$ , с помощью таблиц контура Фойхта определяем более точные значения  $\Gamma_a^0$  и  $\Gamma_n^0$ . Затем по методике, предложенной в работе [11], определяем  $v_a$  и по формуле (4) рассчитываем зна-

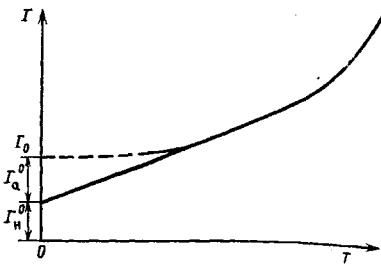


Рис. 3

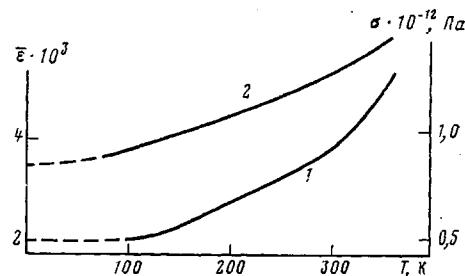
Рис. 3. К определению  $\Gamma_a^0$ 

Рис. 4

Рис. 4. Температурные зависимости среднеквадратичной деформации макромолекуларных цепей  $\bar{\varepsilon}$  и условного механического напряжения  $\sigma$  в образцах ПЭ с размерами кристаллитов 100 (1) и 15 нм (2)

чения  $\Gamma_a$  во всем диапазоне температур. Наконец, воспользовавшись снова таблицами контура Фойхта, определяем  $\Gamma_a(T)$ .

Найденные таким образом значения  $\Gamma_a$  использовали для расчета при помощи соотношения (3) среднеквадратичных деформаций скелета макромолекул ПЭ, обусловленных искажениями валентных углов и связей. Из рис. 4 видно, что для образца ПЭ с размерами кристаллитов  $\sim 100$  нм во всем диапазоне температур  $\bar{\varepsilon}$  меньше, чем для образца с линейными размерами кристаллитов  $\sim 15$  нм. При  $T < 200$  К  $\bar{\varepsilon}$  слабо зависит от температуры, а при более высоких температурах быстро увеличивается.

Для выяснения причин, обуславливающих полученные нами температурные зависимости  $\bar{\varepsilon}$ , были проведены расчеты среднеквадратичных деформаций макромолекуларных цепей, вызванных тепловыми флюктуациями плотности, для двух моделей — одномерной моноатомной цепочки и трехмерного изотропного тела. На основании флюктуационно-диссипативной теоремы [13] получено для одномерной моноатомной цепочки

$$\bar{\varepsilon} = \left\{ \frac{2kT}{\pi f r_0 \Lambda} \operatorname{arctg} \left( \frac{\Lambda kT}{r_0 h v_a^m} \right) + \frac{hc}{\pi^2 f r_0 \Lambda^2} \ln \left( \frac{h v_a^m}{kT} \right) \right\}^{0.5} \quad (5)$$

для трехмерного изотропного тела

$$\bar{\varepsilon} = \left\{ \frac{4kT}{\pi (9\lambda + 6G^*) \Lambda^3} \operatorname{arctg} \left( \frac{\Lambda kT}{r_0 h v_a^m} \right) + \frac{2h\bar{c}}{\pi^2 (9\lambda + 6G^*) \Lambda^4} \ln \left( \frac{h v_a^m}{kT} \right) \right\}^{0.5}, \quad (6)$$

где  $f$  — коэффициент упругости цепи;  $r_0$  — равновесное межатомное расстояние;  $\Lambda$  — средняя длина свободного пробега акустических фонаов;  $c$  — скорость звука вдоль моноатомной цепи;  $v_a^m$  — максимально возможная для данной системы частота акустических фонаов;  $\lambda$  — коэффициент Ляме;  $G^*$  — модуль сдвига;  $\bar{c}$  — средняя скорость звука в трехмерной среде.

Первые члены в этих выражениях описывают область высоких температур ( $T \geq h v_a^m / k$ ). Учитывая, что в этой температурной области  $\Lambda \sim 1/T$  [12], из (5), (6) получим, что при высоких температурах для одномерной моноатомной цепи  $\bar{\varepsilon}$  растет линейно с температурой, а для трехмерного изотропного тела  $\bar{\varepsilon} \sim T^2$ . Поскольку тепловые флюктуации плотности охватывают некоторый объем образца, но, с другой стороны, в области флюктуаций плотности полимеры представляют собой существенно анизотропные среды, по всей вероятности, в реальных полимерных образцах имеют место температурные зависимости  $\bar{\varepsilon}(T)$ , занимающие промежуточное положение между линейной и квадратичной зависимостями.

Вторые члены в выражениях (5) и (6) соответствуют области низких температур ( $T < h v_a^m / k$ ), где существенную роль могут играть квантовые эффекты, связанные с нулевыми колебаниями. Из литературы [14] известно, что температура Дебая  $\theta$  для ПЭ превышает 1000 К, т. е. температуры опыта лежат в квантовой области. Оценить вклад нулевых колебаний в  $\bar{\varepsilon}$  можно, анализируя отношения вторичных членов выражений под знаком

радикала в выражениях (5) и (6) к первым. Для обоих случаев — одномерного и трехмерного — эти отношения имеют одинаковый вид

$$\delta = \left( \frac{hc}{\pi kT\Lambda} \ln \frac{hv_a^m}{kT} \right) / \operatorname{arctg} \frac{\Lambda kT}{r_0 h v_a^m} \quad (7)$$

Для определения длины свободного пробега фононов  $\Lambda$  использовали соотношение

$$\Lambda = \frac{Er_0^4}{k\theta GVe} e^{\theta/2T}, \quad (8)$$

полученное путем спивки классического [12] и квантового [15] выражений для  $\Lambda$  при  $T=0$  ( $E$  — модуль Юнга).

Проведенные оценки показали, что для ПЭ значение  $\delta$  при 100 К не превышает 0,3 и при повышении температуры уменьшается. Следовательно, нулевые колебания не играют существенной роли в закономерностях изменения  $\varepsilon$  с температурой.

Как видно из выражения (8), при понижении температуры длина свободного пробега фононов  $\Lambda$  растет и при некоторой температуре может достичь величины, равной среднему расстоянию  $l$  между дефектами в образце. При дальнейшем понижении температуры вследствие рассеяния фононов на дефектах значение  $\Lambda$  перестает изменяться, оставаясь равным  $l$ . Расчеты показывают, что для образца ПЭ с крупными размерами кристаллитов такая ситуация возникает при  $T \leq 140$  К (при 140 К  $\Lambda \approx 100$  нм), а для образца с малыми размерами кристаллитов она имеет место во всем экспериментальном диапазоне температур. Это обстоятельство отражается на температурных зависимостях  $\varepsilon$ .

Действительно, для крупнокристаллического ПЭ при  $T \leq 140$  К можно записать для одномерной модели

$$\varepsilon = A \sqrt{T} e^{-\theta/4T}, \quad (9)$$

где

$$A = \left( \frac{2k^2 \theta G^2 V e}{\pi r_0^5 E} \operatorname{arctg} \frac{\Lambda kT}{r_0 h v_a^m} \right)^{0.5},$$

для трехмерной модели

$$\varepsilon = A' \sqrt{T} e^{-3\theta/4T}, \quad (10)$$

где

$$A' = \left[ \frac{4k^2 \theta^3 G^6 V e^3}{\pi (9\lambda + 6G^*) E^3 r_0^{12}} \operatorname{arctg} \frac{\Lambda kT}{r_0 h v_a^m} \right]^{0.5}$$

Для мелкокристаллического ПЭ во всем экспериментальном диапазоне температур

$$\varepsilon \approx B \sqrt{T},$$

где  $B \sim 1/l^{0.5}$  в одномерной модели и  $B \sim 1/l^{1/2}$  в трехмерной модели.

При использовании этих соотношений для сравнения с экспериментом возникает ряд трудностей, связанных с тем, что, как известно [14], цепочка ПЭ одновременно участвует в нескольких видах акустических колебаний — изгибных, крутильных и продольных с максимальными частотами 240, 700 и 1160 см<sup>-1</sup>, которым отвечают значения  $\theta = 340, 1000$  и 1600 К. Относительно изгибных колебаний цепочка находится в классической области, в то время как относительно крутильных — в квантовой. Таким образом, действительная зависимость  $\varepsilon = f(T)$  получается как результат наложения классических зависимостей  $\varepsilon \sim T$  (для одномерного случая) и  $\varepsilon \sim T^2$  (для трехмерного случая) и квантовых — типа (9) — (11).

В соответствии с формулами (9) — (11) для мелкокристаллического ПЭ зависимость  $\varepsilon = f(T)$  должна иметь более пологий вид, чем для крупнокристаллического, что хорошо согласуется с экспериментом (рис. 4). Таким образом, учет рассеяния фононов на границах кристаллитов позволяет

объяснить особенности температурных зависимостей  $\bar{\varepsilon}$  для образцов ПЭ с различными размерами кристаллитов.

Очевидно, что наряду с динамическими искажениями в полимерах существуют искажения, обусловленные статическими напряжениями. Их величину можно оценить, экстраполируя кривые  $\varepsilon=f(T)$  к  $T=0$  К. Такая оценка дает величину  $\varepsilon^{st} \approx 2 \cdot 10^{-3}$  в крупнокристаллическом образце и  $\varepsilon^{st} \approx 3 \cdot 10^{-3}$  в мелкокристаллическом. Следовательно, образцы ПЭ, полученные путем отжига под высоким давлением, имеют в 1,5 раза меньшие статические искажения валентных углов основного скелета макромолекул, чем образцы ориентированного при высокой температуре ПЭ. Из рис. 4 видно, что прирост  $\bar{\varepsilon}$  вследствие динамических искажений при 300 К составляет  $\sim 1,8 \cdot 10^{-3}$  для крупнокристаллического и  $\sim 2,2 \cdot 10^{-3}$  для мелкокристаллического образцов. Таким образом, динамические и статические искажения вносят в  $\bar{\varepsilon}$  вклады, сравнимые по величине.

В некоторых случаях представляет интерес перевести значения  $\bar{\varepsilon}$  в условные механические напряжения  $\sigma$ . Значения  $\sigma$ , рассчитанные по формуле  $\sigma=E\varepsilon$  ( $E=2,4 \cdot 10^{11}$  Па [16]), приведены на рис. 4. Видно, что они достигают величины  $\sim 10^{12}$  Па, т. е. сравнимы с пределом прочности ПЭ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ландсберг Г. С., Барышанская Ф. С. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1946, т. 10, № 5–6, с. 192.
2. Иванов М. А., Кривоглаз М. А., Мирлин Д. Н., Решина Н. Н. Физика твердого тела, 1966, т. 8, № 1, с. 192.
3. Ландсберг Г. С. Оптика. 5-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1976. 928 с.
4. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Е., Коробко А. П., Белов Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 3, с. 570.
5. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
6. Даудбаев Г., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 30.
7. Хамдамов Б. Г., Веттегрен В. И., Новак И. И. Физика твердого тела, 1980, т. 22, вып. 11, с. 3242.
8. Pozener D. W. Austral. J. Phys., 1959, v. 12, № 2, p. 184.
9. Tasumi M., Shimanouchi T. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 4, p. 1245.
10. Веттегрен В. И., Титенков Л. С., Зеленев Ю. В., Жиженков В. В., Егоров Е. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2101.
11. Веттегрен В. И., Кособукин В. А. Оптика и спектроскопия, 1971, т. 31, № 4, с. 589.
12. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966. 416 с.
13. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч. 1. 370 с.
14. Вундерлих Б., Баур Б. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 238 с.
15. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.–Л.: Физматгиз, 1963, с. 288.
16. Сакурада Н., Ито Т., Накамае К. Химия и технология полимеров, 1964, № 10, с. 19.

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

Поступила в редакцию  
20.IV.1984

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косыгина

Ленинградское научно-производственное  
объединение «Буревестник»

#### DEFORMATION OF THE SKELETON OF POLYETHYLENE MACROMOLECULES IN THE REGION OF MEAN-SQUARE FLUCTUATIONS OF DENSITY

Vetegren' V. I., Titenkov L. S., Kusov A. A., Zelenev Yu. V.

#### Summary

The mean-square deformations  $\bar{\varepsilon}$  of PE chains appearing as a result of distortion of valent angles and bonds in the region of density fluctuations have been determined from the halfwidth of the  $1130 \text{ cm}^{-1}$  band in the Raman spectra. The temperature dependence of  $\bar{\varepsilon}$  was studied. For PE samples having the dimensions of crystallites  $\sim 15 \text{ nm}$   $\bar{\varepsilon}$  was shown to be more, than for the samples with large crystallites ( $\sim 100 \text{ nm}$ ) in all the temperature range under study. The contributions of dynamic and static distortions of valent angles and bonds into  $\varepsilon$  were found to have the close values.