

УДК 541.64:539 (2+199)

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ НА РАВНОВЕСНОЕ
МЕЖАТОМНОЕ РАССТОЯНИЕ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ
ПОЛИЭТИЛЕНА**

Титенков Л. С., Веттегрень В. И., Кусов А. А., Зеленев Ю. В.

Изучены температурные зависимости смещения частоты оптического фонона 1130 см^{-1} для образцов ПЭ с различными размерами кристаллитов. Обнаружено, что во всем диапазоне температур $100\text{--}400 \text{ K}$ частота фонона в образцах с размерами кристаллитов $\sim 100 \text{ нм}$ на $1,5\text{--}2 \text{ см}^{-1}$ выше, чем в образцах с кристаллитами $\sim 15 \text{ нм}$. Наблюдаемое смещение частоты фонона свидетельствует о том, что в образцах с мелкими кристаллитами межатомное расстояние больше, чем в образцах с крупными кристаллитами. Это явление объясняется рассеянием акустических фононов на границах кристаллитов, вследствие чего изменение размеров кристаллитов приводит к изменению равновесных межатомных расстояний.

Известно, что изменение равновесных межатомных расстояний скелета полимерных макромолекул под влиянием температуры или силы вызывает смещение максимума колебательных полос [1, 2]. В настоящей работе это явление используют для изучения изменений равновесных межатомных расстояний в образцах ПЭ с различными размерами кристаллитов. Показано, что увеличение размеров кристаллитов приводит к уменьшению равновесных межатомных расстояний и одновременному уменьшению коэффициента теплового расширения мономерных звеньев макромолекул ПЭ.

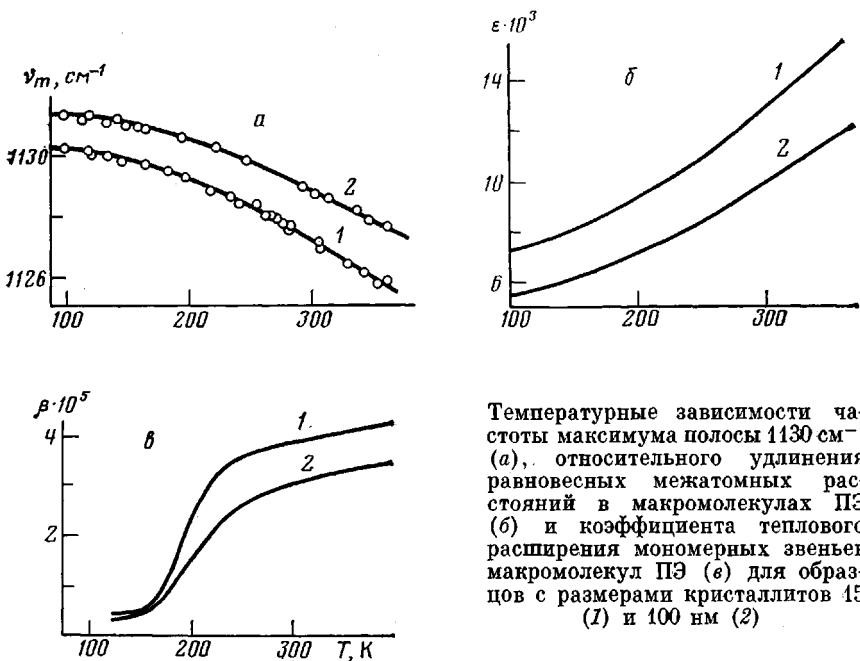
Образцами служили пластины ПЭ высокой плотности двух типов с различными размерами кристаллитов. Образцы первого типа были получены отжигом под высоким давлением предварительно ориентированного ПЭ [3] и имели размеры кристаллитов вдоль направления макромолекулярных цепей 100 нм и более [4]¹. Образцы второго типа были получены одноосным растяжением в 15 раз при 380 K . Линейные размеры кристаллитов в них составляли $10\text{--}20 \text{ нм}$. Измерения размеров кристаллитов в образцах обоих типов проведены в работе [5].

Спектры комбинационного рассеяния возбуждали аргоновым лазером $\text{Ar}^{++} 165\ 08$ (Спектра Физикс), линия 488 нм с мощностью $0,1 \text{ Вт}$ в линии. Рассеяние под углом 90° анализировали при помощи спектрометра Рамалог-5 (Спекс). Воспроизводимость спектрометра по частоте $0,15 \text{ см}^{-1}$, однако погрешность поддержания частоты составляла $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Поэтому для уменьшения погрешности в определении смещений частоты одновременно с регистрацией спектра ПЭ записывали линии излучения неоновой лампы, которые служили реферарами.

Для исследований была выбрана полоса 1130 см^{-1} , соответствующая полносимметричным валентным колебаниям углеродного скелета макромолекул ПЭ. Эта полоса относится к полосам «регулярности» и соответствует регулярно построенным участкам макромолекул ПЭ в виде *транс*-зигзагов [6]. Согласно работе [7], при комнатной и более высоких температурах такие участки расположены главным образом внутри кристаллитов. Полуширина полосы составляет $2\text{--}5 \text{ см}^{-1}$ для разных образцов ПЭ. По этой причине для точного определения положения максимума применяли следующий прием. Отступив на $2\text{--}3\%$ от максимума, проводили линию, параллельную базовой линии. Полученный отрезок делили пополам, середину отрезка принимали за частоту максимума полосы.

На рисунке, *a* показана зависимость частоты максимума полосы 1130 см^{-1} от температуры для обоих типов образцов ПЭ. Для образца с крупными кристаллитами ($\sim 100 \text{ нм}$) при 100 K частота полосы на

¹ Образцы были получены в НИФХИ им. Л. Я. Карпова Ю. А. Зубовым и любезно предоставлены нам для изучения.



Температурные зависимости частоты максимума полосы 1130 см^{-1} (а), относительного удлинения равновесных межатомных расстояний в макромолекулах ПЭ (б) и коэффициента теплового расширения мономерных звеньев макромолекул ПЭ (в) для образцов с размерами кристаллитов 15 (1) и 100 нм (2)

$\sim 1,5 \text{ см}^{-1}$ выше, чем для образца с мелкими кристаллитами ($\sim 15 \text{ нм}$). При повышении температуры различие в частотах максимума несколько увеличивается и при 350 К составляет 2 см^{-1} .

По современным представлениям смещение частоты максимума полос с ростом температуры происходит по двум причинам [4, 8]. Первая причина — тепловое расширение мономерных звеньев скелета полимерных молекул. В этом случае величина смещения частоты $\Delta\nu_i$ для i -й колебательной моды связана с удлинением мономерного звена ε_k следующим соотношением:

$$\frac{\Delta\nu_i}{\nu_i(0)} = - \sum_k G_{ik} \varepsilon_k, \quad (1)$$

где $\Delta\nu_i = \nu_i(\varepsilon) - \nu_i(0)$; $\nu_i(0)$ и $\nu_i(\varepsilon)$ — частоты колебаний до и после теплового расширения соответственно; G_{ik} — компонента тензора модового коэффициента Грюнайзена, соответствующая смещению частоты i -й моды при деформации в k -м направлении.

Согласно работе [9], для колебаний с частотой 1130 см^{-1} в ПЭ при удалении макромолекул друг от друга на бесконечное расстояние смещение частоты не превышает $0,2\text{--}0,3 \text{ см}^{-1}$, что на порядок меньше смещения, наблюдаемого в эксперименте. Следовательно, основной вклад в смещение частоты дает изменение равновесных значений валентных углов и длин углерод-углеродных связей скелета макромолекул ПЭ вследствие теплового расширения. Поэтому вместо уравнения (1) можно написать следующее выражение:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu(0)} = - G \varepsilon, \quad (2)$$

где G — модовый параметр Грюнайзена, соответствующий деформации ε в направлении оси макромолекул ПЭ за счет изменения равновесных значений длин связей и валентных углов. Из опытов при одноосном растяжении было установлено, что для колебания 1130 см^{-1} в ПЭ величина $G = -0,53$.

Вторая причина смещения частоты максимума полос связана с конечным временем жизни оптических фононов из-за ангармонических взаимо-

действий с другими фононами [8]. Однако, как показали измерения полуширины полосы 1130 см^{-1} и проведенные на основании флуктуационно-диссипативной теоремы [10] расчеты, величина этого смещения не превышает 30% от наблюдаемого на опыте, поэтому в дальнейшем мы будем им пренебрегать.

Соотношение (2) было использовано для расчетов относительного удлинения ε и коэффициента теплового расширения $\beta = \partial\varepsilon/\partial T$ мономерных звеньев макромолекул ПЭ при изменении температуры (рисунок б, в)². Из рисунка, б видно, что при 100 К относительное удлинение мономерных звеньев в ПЭ с мелкими кристаллитами в $\sim 1,5$ раза больше, чем в ПЭ с крупными кристаллитами. При увеличении температуры различие между длинами мономерных звеньев в этих образцах ПЭ увеличивается вследствие большей величины коэффициента теплового расширения ПЭ с мелкими кристаллитами.

Для выяснения причин, обусловливающих полученные результаты, были проведены расчеты величины теплового удлинения межатомных расстояний на модели линейной моноатомной цепочки. Используя флуктуационно-диссипативную теорему и теорему Крамерса – Кронига [10], выражение, связывающее относительное удлинение равновесного межатомного расстояния с температурой, можно записать в следующем виде:

$$\varepsilon = A \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \beta'(\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} d\omega, \quad (3)$$

где ω – частота колебаний; \hbar и k – постоянные Планка и Больцмана; T – температура; A – константа; $\beta'(\omega)$ – действительная часть обобщенной восприимчивости $\beta(\omega) = \beta'(\omega) - i\beta''(\omega)$; ω_{\min} и ω_{\max} – минимальная и максимальная частоты колебаний, которые могут существовать в атомной цепочке [11]

$$\omega_{\min} = \frac{\pi}{l} \sqrt{\frac{Er_0^3}{M}}, \quad \omega_{\max} = 2 \sqrt{\frac{Er_0}{M}} = \frac{k\theta_D}{\hbar},$$

θ_D – температура Дебая; M – масса атомов; r_0 – значение межатомного расстояния при $T=0$ К; E – модуль упругости цепочки; l – ее длина.

Обобщенная восприимчивость может быть выражена через функцию

$$\beta(t) = \beta_0 e^{-t/\tau}$$

(β_0 – постоянный коэффициент, t – текущее время, τ – время релаксации), описывающую релаксационные свойства цепочки, следующим образом:

$$\beta(\omega) = \int_0^\infty \beta(t) e^{i\omega t} dt$$

Произведя вычисления, имеем

$$\beta'(\omega) = \frac{\beta_0}{1 + (\omega\tau)^2}$$

Подставив это выражение в уравнение (3), получим для относительного

² Отметим, что в отличие от метода рентгеновского рассеяния спектроскопический метод измеряет действительные удлинения полимерных цепей, а не их проекции на ось с кристаллитом. Поэтому полученные нами значения коэффициента теплового расширения мономерных звеньев макромолекул ПЭ положительны, в то время как измеряемые рентгеновским методом коэффициенты теплового расширения кристаллитов вдоль полимерных цепей, как правило, отрицательны.

удлинения линейной цепочки атомов

$$\epsilon = B \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \frac{c \operatorname{th} \frac{\hbar \omega}{2kT}}{1 + (\omega \tau)^2} d\omega \quad (4)$$

Для определения константы $B=A\beta_0$ вычислим интеграл в правой части выражения (4) в области высоких температур ($T > \theta_D$) и приравняем результат известному классическому выражению [12]

$$\epsilon = \frac{GkT}{Er_0^3} \quad (5)$$

Полагая при этом $\tau=\Lambda/c$ (c — скорость звука, Λ — длина свободного пробега фононов), получим явное выражение для константы B ³

$$B = \frac{\hbar G}{2Er_0^3 \ln(l/\pi\Lambda)}$$

Рассмотрим случай низких температур: $T < \theta_D$. В этом случае разобьем правую часть уравнения (4) на два интеграла с пределами интегрирования от ω_{\min} до kT/\hbar и от kT/\hbar до ω_{\max} соответственно. Первый интеграл дает классическое выражение (5). Заменяя во втором интеграле

$$\operatorname{ctg} \frac{\hbar \omega}{2kT} \approx 1 \quad \text{и проводя вычисления, получим, объединяя этот член с выражением (5),}$$

$$\epsilon = \frac{GkT}{Er_0^3} + \frac{\hbar Gc}{2Er_0^3 \Lambda \ln(l/\pi\Lambda)} \left(\operatorname{arctg} \frac{k\theta_D \Lambda}{\hbar c} - \operatorname{arctg} \frac{kT \Lambda}{\hbar c} \right) \quad (6)$$

Из литературы известно [13], что для цепочки ПЭ температура Дебая составляет ~ 1500 К, т. е. весь экспериментальный интервал температур лежит в квантовой области. Из выражения (6) следует, что относительное удлинение межатомного расстояния при низких температурах ($T < \theta_D$) зависит от размеров тела l и связано с длиной свободного пробега фононов Λ . Для определения Λ использовали следующее выражение:

$$\Lambda = \frac{Er_0^4}{k\theta_D G^2} e^{\frac{\theta_D}{2T}},$$

полученное нами путем «спивания» классического [14] и квантового [15] выражений при $T = \theta_D$. При понижении температуры, как известно, длина свободного пробега фононов растет и достигает размеров кристаллитов. При дальнейшем понижении температуры вследствие эффекта рассеяния на границах длина свободного пробега фононов остается неизменной и равной размерам кристаллитов. Расчеты показывают, что для образца ПЭ с большими размерами кристаллитов (~ 100 нм) такая ситуация возникает при $T \leq 140$ К, а для образца с мелкими кристаллитами (~ 15 нм) она имеет место во всем экспериментальном интервале температур. Следовательно, в то время как для крупнокристаллического ПЭ при $T > 140$ К эффектами рассеяния на границах кристаллитов можно пренебречь и отбросить второй член в выражении (6), рассеяние играет существенную роль во всем экспериментальном интервале температур в мелкокристаллическом ПЭ, поэтому во всем диапазоне температур необходимо учитывать вклад второго члена. Таким образом, наблюдаемое на опыте более высокое значение коэффициента теплового расширения для мелкокристаллического

³ Отметим, что при таком способе определения B относительное удлинение, вызванное пульевыми колебаниями, не учитывается.

ПЭ (рисунок, в) может быть объяснено дополнительным вкладом, обусловленным эффектом рассеяния фононов на границах кристаллитов.

Из уравнения (6) видно, что в предельном случае при $T=0$ К первый член обращается в нуль, второй же член и при $T=0$ К имеет конечное значение. Следовательно, даже при $T=0$ К имеет место относительное удлинение межатомных расстояний вследствие эффекта рассеяния на границах структурных образований. Оценим величину второго члена выражения (6) при $T=0$ К. Из литературы известно [16], что цепочка ПЭ имеет 4 типа акустических колебаний: крутильное ($v_{\max}=190$ см $^{-1}$, $\theta_D \approx 270$ К), два изгибных ($v_{\max}=140$ см $^{-1}$, $\theta_D \approx 200$ К и $v_{\max}=240$ см $^{-1}$, $\theta_D \approx 350$ К) и продольное ($v_{\max}=1180$ см $^{-1}$, $\theta_D \approx 1700$ К). Очевидно, что наибольший вклад в $\varepsilon_{T=0}$ дают изгибные и крутильные колебания, имеющие наименьшие значения температуры Дебая.

Возьмем для оценок параметры, характерные для цепочки ПЭ: $E=4 \cdot 10^9$ Па (средний модуль Юнга вдоль осей *a* и *в* [17]), $r_0 \approx 1,27 \cdot 10^{-10}$ м, $c \approx 10^4$ м/с (средняя скорость звука вдоль осей *a* и *в*), $\theta_D \approx 270$ К, $G \approx 2$. Положим, что длина линейной моноатомной цепочки близка к линейным размерам образца ПЭ, используемого для измерений, т. е. $l \approx 10^{-2}$ м. Рассмотрим два случая. В первом случае примем, что длина свободного пробега фононов равна линейным размерам кристаллитов в крупнокристаллическом ПЭ ($\Lambda \approx 10^{-7}$ м). Тогда получим $\varepsilon_{T=0} \approx 2 \cdot 10^{-4}$. Во втором случае, принимая, что длина свободного пробега фононов равна линейным размерам кристаллитов в мелкокристаллическом ПЭ ($\Lambda \approx 10^{-8}$ м), находим $\varepsilon_{T=0} \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Сравним эти значения с величиной первого члена уравнения (6) при 100 К. Расчеты показывают, что первый член $\approx 3 \cdot 10^{-3}$. Таким образом, начальное удлинение межатомных расстояний, вызванное рассеянием на границах кристаллитов, в мелкокристаллическом образце сравнимо с удлинением, вызванным тепловым расширением при 100 К. Для образца с крупными кристаллитами оно составляет $\sim 10\%$ от теплового.

Эти оценки позволяют объяснить большее значение удлинения межатомных расстояний при $T \rightarrow 0$ К в мелкокристаллическом ПЭ по сравнению с крупнокристаллическим эффектами рассеяния фононов на границах кристаллитов.

Таким образом, учет рассеяния фононов на границах кристаллитов позволяет объяснить как наблюдаемое различие значений равновесных удлинений цепочек ПЭ при $T \rightarrow 0$ К, так и изменение коэффициента теплового расширения мономерных звеньев ПЭ в зависимости от размеров кристаллитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cochran W., Cowley R. A. Encyclopedia der Physik. Licht und Materie. Berlin: Springer Verlag, 1967, Bd. XXV/2a, 3385.
2. Vettegren V. I., Novak I. I., Friedland K.-J. Intern. J. Fracture, 1975, v. 11, № 5, p. 789.
3. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Коробко А. П., Белов Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 3, с. 570.
4. Зубов Ю. А., Селихов В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
5. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 30.
6. Snyder R. G. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 4, p. 1316.
7. Веттегрен В. И., Титенков Л. С., Зеленев Ю. В., Жиженков В. В., Егоров Е. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2101.
8. Иванов М. А., Кривоглаз М. А., Мирлин Д. Н., Решина И. И. Физика твердого тела, 1966, т. 8, № 1, с. 192.
9. Tasumi M., Shimanouchi T. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 4, p. 1245.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976, ч. 1. 370 с.
11. Маделунг О. Теория твердого тела. М.: Наука, 1980. 416 с.
12. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М.-Л.: Гостехтеориздат, 1950. 383 с.
13. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
14. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966. 416 с.
15. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.-Л.: Физматгиз, 1963. 312 с.

16. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
17. Сакурада И., Ито Т., Накамае К. Химия и технология полимеров, 1964, № 10, с. 19.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
3.XI.1983

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

INFLUENCE OF CRYSTALLITES DIMENSIONS ON THE EQUILIBRIUM INTERATOMIC DISTANCE IN POLYETHYLENE MACROMOLECULES

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

Summary

The temperature dependences of displacement of the frequency of optical phonone 1130 cm^{-1} for PE samples having various crystallites dimensions have been studied. In all the temperature range 100-400 K the phonone frequency in samples with $\sim 100 \text{ nm}$ crystallites dimensions is $1.5\text{-}2 \text{ cm}^{-1}$ higher, than in samples with $\sim 15 \text{ nm}$ crystallites. This displacement is related with bigger interatomic distance in the samples with small crystallites. This phenomenon is explained by scattering of acoustic phonones on crystallites boundaries, therefore the change of crystallites dimensions results in the change of equilibrium interatomic distances.