

УДК 541.64:536.4

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВЫХ КОЛЕБАНИЙ НА УПРУГОСТЬ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Забашта Ю. Ф.

Предложена молекулярная модель, описывающая температурное изменение упругих свойств кристаллизующихся полимеров ниже температуры стеклования. В основу модели положено представление о локализации коротковолновых фононов, приводящей к возникновению иерархии времен релаксации и обеспечивающей тем самым возможность построения квазиравновесного ансамбля. Приведенные экспериментальные зависимости модуля упругости от температуры для ПЭ, ПП и ПОМ согласуются с расчетом.

Тензор упругих жесткостей c_{jklm} , как известно, можно представить в виде

$$c_{jklm} = \tilde{c}_{jklm} + \Delta c_{jklm},$$

где \tilde{c}_{jklm} — мгновенная жесткость, а Δc_{jklm} — приращение жесткости, связанное с изменением температуры.

Известно также, что температурная зависимость упругих свойств обусловлена тепловым движением. Виды этого движения весьма многообразны, однако, при температурах T ниже температуры стеклования T_c практически реализуется лишь единственный вид такого движения — тепловые колебания. Нас будет интересовать зависимость $\Delta c_{jklm}(T)$ при $T < T_c$, т. е. зависимость, обусловленная тепловыми колебаниями.

В ранее опубликованной работе [1] выражение для свободной колебательной энергии записывали в виде

$$F = -T \sum_n \ln T / \hbar \omega^n, \quad \text{где } \hbar = h / 2\pi,$$

\hbar — постоянная Планка, ω^n — собственная частота. Тензор упругих жесткостей, связанный с колебательной свободной энергией F , определялся известным соотношением: $b_{jklm} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{jk} \partial \varepsilon_{lm}} (\varepsilon_{jk} = \varepsilon_{lm} = 0)$, где ε_{jk} — тензор деформации, V — объем системы, характеризуемой величиной F .

Зависимость $F(\varepsilon_{jk})$ в соответствии с записанным выражением определялась функцией $\omega(\varepsilon_{jk})$. Разлагая последнюю в ряд и ограничиваясь членом первой степени, получили $\omega^n = \omega_0^n + \gamma_{lm} \varepsilon_{lm}$. При этом оказалась справедливой формула

$$b_{jklm} = -\frac{T}{V} \sum_n \frac{\gamma_{jk}^n \gamma_{lm}^n}{(\omega_0^n)^2} \quad (1)$$

Схема рассуждений, использованная нами в работе [1], правильная в своей основе, все же оставляет открытыми ряд вопросов. Неясно, например, почему эти рассуждения строятся на рассмотрении свободной энергии, а не на какой-либо другой характеристической термодинамической функции (скажем, термодинамического потенциала); почему упругие свойства характеризуются матрицей упругих жесткостей, а не податливостей; на каком основании используется равновесное значение для F , ведь при рассмотрении звука (будем считать, что модуль определяется из

акустического эксперимента) система находится в неравновесном состоянии. В связи с этим неизвестно, по каким частотам проводить суммирование, как рассчитать коэффициент γ_{jk} , каков физический смысл объема V и т. д.

В данной статье сделана попытка дать ответы на поставленные вопросы. Фактически речь идет о получении физически обоснованной формулы для модулей упругости в температурном интервале $T < T_c$.

При этом предполагается классичность поведения системы, так что рассматриваемый интервал температур считается ограниченным снизу некоторой температурой T_1 , ниже которой оказываются существенными квантовые эффекты.

В соответствии с современными воззрениями [2], кристаллизующийся полимер можно представить как совокупность упорядоченных областей размера L , разделенных слоями неупорядоченного материала. Фононы, удовлетворяющие условию $kL \gg 1$, (k – волновой вектор), испытывают сильное рассеяние на этих слоях и фактически оказываются локализованными в упорядоченных областях. Длина свободного пробега для этих фононов по порядку величины равна L , а время релаксации $\tau \sim L/c_r$, где c_r – групповая скорость. Время τ в связи с неравенством $L \ll L_1$ (L_1 – размер системы) намного меньше времени установления равновесия для длинноволновых фононов $\tau_1 \sim L_1/c$, где c – скорость звука, т. е. для локализованных фононов равновесие устанавливается гораздо быстрее, чем для длинноволновых. Введем в рассмотрение квазиравновесную функцию распределения f , описывающую поведение локализованных фононов.

Фононы, локализованные в некоторой упорядоченной области, не взаимодействуют с локализованными фононами других областей. Поэтому функция f распадается на произведение функций f_i , каждая из которых относится к определенной упорядоченной области.

Локализованные колебания не распространяются за пределы области локализации, т. е. границы области оказываются неподвижными (при заданной деформации звукового поля) в данной точке r , окрестностью которой или бесконечно малым (в смысле континуальной теории) математическим объемом $d\Gamma$, прилегающим к данной точке является рассматриваемая упорядоченная область. Следовательно, функция f каноническая, т. е. имеет вид

$$f = \exp\left(\frac{F - W}{T}\right), \quad \text{где } F = -T \ln \int e^{-W/\tau} d\Gamma;$$

W – энергия, причем $d\Gamma$ – элемент фазового объема, связанный с локализованными фононами. Выполняя интегрирование в последнем равенстве, приходим к предыдущей формуле для F , записанной через собственные частоты.

Теперь мы уже имеем ответы на некоторые поставленные вопросы, а именно: выбор свободной энергии в качестве характеристической функции обусловлен тем, что квазиравновесная функция распределения соответствует каноническому ансамблю; использование равновесного выражения для F связано с квазиравновесностью функции распределения; величины ω_ν^n в формуле (1) представляют собой частоты локализованных фононов; под объемом V следует понимать объем локализации; формула (1) является результатом усреднения с помощью распределения f динамической функции – тензора напряжений, из чего следует, что выбор в формуле (1) жесткости (а не податливости) для характеристики упругих свойств не является произвольным, но диктуется видом статистического квазиравновесного ансамбля (в нашем случае канонического).

Фактически только после введения представления о локализованных фонах мы приходим к молекулярной модели, обоснованной с точки зрения неравновесной статистической термодинамики [3].

Рассчитаем коэффициенты γ_{jk}^n , для чего введем обозначения U_{jn} и v_{jn} для j -х составляющих векторов теплового смещения и смещения, вызванного распространением звуковой волны (n – индекс узла, в котором распо-

лагается звено), запишем потенциальную энергию системы в виде

$$U = \frac{1}{2} \alpha_{jk}^{mn} U_j^m U_k^n + \frac{1}{c} \beta_{jkl}^{mnp} U_j^m U_k^n v_l^p,$$

где α_{jk}^{mn} и β_{jkl}^{mnp} – вторые и третьи производные от энергии по смещениям при равновесном расположении звеньев.

Подсистема локализованных фонон в каждый момент времени находится в равновесии, если рассматривать временную шкалу с промежутком $\Delta t \gg t$.

Состояние этой подсистемы не зависит от перемещения области локализации как целого, но должно зависеть от деформации области, описываемой тензором ε_{jk} . Поскольку рассматриваемая подсистема считается равновесной, деформированное состояние обязано быть однородным.

Примем центр масс области за начало координат, тогда $v_j^p = \varepsilon_{jk} r_k^p$, где r^p – радиус-вектор, определяющий равновесное положение p -го звена.

Потенциальная энергия приобретает с учетом этого разложения вид

$$U = \frac{1}{2} \left[\alpha_{jk}^{mn} + \frac{1}{3} \beta_{jkl}^{mnp} \varepsilon_{ls} r_s^p \right] U_j^m U_k^n \quad (2)$$

Представим U_j^m в виде

$$U_j^m = \frac{q_k l_j(\mathbf{k})}{N^{l_2}} \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}^m], \quad (3)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор, q_k – нормальная координата, $l(\mathbf{k})$ – вектор поляризации, N – число звеньев в области локализации.

В отсутствие звуковой волны ($\varepsilon_{lm}=0$) подстановка выражения (3) в выражение (2) диагонализирует матрицу α_{jk}^{mn} , так что выражение (2) принимает вид $U = \frac{1}{2} m \omega_0^2(\mathbf{k}) q_k^2$, где m – масса звена. В первом порядке теории возмущений [4] получаем (возмущением является второй член в квадратных скобках формулы (2))

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \omega_0^2(\mathbf{k}) + \frac{1}{3} \varepsilon_{ls} \frac{l_j(\mathbf{k}) l_k(\mathbf{k})}{m N} \sum_{m,n,p} \beta_{jkl}^{mnp} r_s^p \quad (4)$$

Считая, что для упорядоченных областей с известным приближением сохраняется трансляционная симметрия, приходим к формуле

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \omega_0^2(\mathbf{k}) + \frac{1}{3} \varepsilon_{ls} \frac{l_j(\mathbf{k}) l_k(\mathbf{k})}{m} \sum_h \beta_{jkl}(h) h_s, \quad (4a)$$

где h – расстояние между звеньями, суммирование Σ проводится по ближайшим соседям.

Можно показать, что в связи со значительной анизотропией упругих свойств одна из трех ветвей локализованных фонон (высокочастотная) обладает предельной частотой, примерно на порядок большей предельной частоты двух других (низкочастотных). При этом колебания высокочастотной ветви практически происходят в направлении, параллельном, а колебания низкочастотных в направлении, перпендикулярном осям цепей в упорядоченной области. Таким образом, для колебаний j -й ветви имеем

$$\omega^2(\mathbf{k}, j) = \omega_0^2(\mathbf{k}, j) + \frac{1}{3} \frac{\varepsilon_{ls}}{m} \sum_h \beta_{jkl}(h) h_s,$$

откуда получается искомая формула

$$\gamma_{ls}^n = \frac{1}{6 \omega_0^2 m} \sum_h \beta_{jkl}(h) h_s \quad (5)$$

Оценим порядок коэффициентов γ_{ls} . Принимая $\beta \sim f/a$, $h \sim a$, $\omega_0^2 \sim f/m$, где f — силовая постоянная, a — расстояние между звеньями, получаем $\gamma^n \sim \omega_0^n$.

Локальное значение $b_{jklm}(\mathbf{r})$ определяется фононами, локализованными в области, составляющей окрестность точки \mathbf{r}

$$b_{jklm}(r) = -TB_{jklm}(\mathbf{r}) = -\frac{T}{V(\mathbf{r})} \sum_{n(r)} \frac{\gamma_{jh}^n(\mathbf{r}) \gamma_{lm}^n(\mathbf{r})}{\omega_0^n(\mathbf{r})^2} \quad (6)$$

Порядок постоянной B в связи с ранее полученной оценкой для γ составляет $B \sim N_n/V$, где N_n — число колебаний, локализованных в данной области.

Величину Δc_{jklm} получаем в результате усреднения b_{jklm} по всем областям локализации

$$\Delta c_{jklm} = -T \langle B_{jklm} \rangle,$$

причем, поскольку локализованные фононы не взаимодействуют друг с другом и, следовательно, величины, имеющие различный индекс, не коррелируют, справедлива формула

$$\langle B \rangle = \frac{1}{N_0} \sum_r B(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где N_0 — число упорядоченных областей в системе.

Вводя по известному правилу матричные элементы и их обозначения для тензоров четвертого ранга, получим матрицу упругих жесткостей $C = \bar{C} + \Delta C$. Величины M , обычно определяемые в опыте (модули Юнга и модули сдвига), обратны диагональным элементам матрицы упругих податливостей $S = \bar{C}^{-1}$.

Записывая матрицу C в виде $C = \bar{C}(I + \bar{C}^{-1}\Delta C)$, где I — единичная матрица, получаем $S = \bar{C}^{-1}(I + \bar{C}^{-1}\Delta C)^{-1}$. Разложение в ряд матрицы, содержащейся в круглых скобках предыдущего выражения, приводит к результату $S = \bar{C}^{-1}(I - \bar{C}^{-1}\Delta C)$. Диагональные компоненты матрицы S составляют $s_{jj} = \tilde{s}_{jj} - \tilde{s}_{jm}\tilde{s}_{mk}\Delta c_{kj}$, где $\tilde{s} = \bar{C}^{-1}$ — матрица мгновенных податливостей. Соответственно, модули $M_{jj} = \frac{1}{s_{jj}}$ составляют $M_{jj} = \tilde{M}_{jj} + \tilde{M}_{jj}^2 \tilde{s}_{jm}\tilde{s}_{mk}\Delta c_{kj}$, где

$\tilde{M}_{jj} = 1/\tilde{s}_{jj}$ — мгновенный модуль. Таким образом, для модулей упругости справедлива формула

$$M = \tilde{M} - T \tilde{M}^2 \tilde{s}_{jm}\tilde{s}_{mk} \langle B_{kj} \rangle, \quad (8)$$

в которой B_{kj} определяется в соответствии с формулами (5) — (7).

Выражение (8) в совокупности с соотношениями (5) — (7) решает поставленную задачу о выводе физически обоснованной формулы для модуля упругости в интервале температур $T < T_c$.

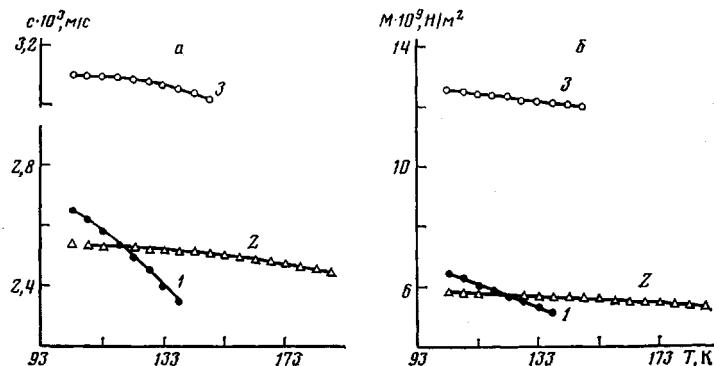
Физические гипотезы, как правило [2], апробируются на так называемых «классических» (по удачному выражению, приведенному в работе [2]) полимерах, в число которых входят ПЭ, ПП, полиоксиметилен и др. Следуя установившейся традиции, для проверки формулы (1) будем использовать экспериментальные данные для перечисленных веществ.

В нашем распоряжении нет сведений о матрице \tilde{S} , отсутствуют точные данные также о коэффициентах β_{jkl} и точной структуре упорядоченных областей, т. е. складывается довольно обычная для физики ситуация, когда о многих параметрах задачи мы имеем весьма приближенное представление.

В этих условиях говорить о точном количественном сравнении эксперимента с теорией не приходится, согласие же эксперимента и теории, как это часто принимают в физике (например, [5]), будет означать, что рассчитанные и экспериментально определенные величины имеют одинаковый порядок. В нашем случае речь идет о сопоставлении расчетной и экспериментально определяемой величине dM/dT .

Поскольку матрица \tilde{S} нам неизвестна, для сравнения с теорией логичнее брать неориентированные полимеры, так как в этом случае величина $M^2 \tilde{s}_{jk} \tilde{s}_{mk} \sim 1$. При этом оказывается справедливо соотношение $dM/dT \sim B$.

Размер упорядоченной области по порядку величины равен 10^{-6} см, так что $V \sim 10^{-18}$ см³. Число локализованных колебаний N_L расчетом не определяется. Известна верхняя граница для N_L , составляющая $V/a^3 \sim 10^6$. Эта величина соответствует полному числу нормальных колебаний, заключенных в объеме V . Количество локализованных колебаний, естественно, меньше последней величины. Для определенности примем, что верхняя граница для N_L на порядок меньше отношения V/a^3 .



Зависимость скорости звука (а) и модуля упругости (б) от температуры для неориентированных ПЭ (1), ПП (2) и ПОМ (3)

Кроме того, поскольку рассматривается статистический ансамбль локализованных фононов, справедливо неравенство $N_L \gg 1$. Принимая в качестве нижней границы величину 10^3 и учитывая оценку для B , получаем $10^{21} < dM/dT < 10^{23}$ (см⁻³).

Учитывая предыдущее замечание о том, что мы условились понимать под согласием теории и эксперимента, можно утверждать, что теория оправдывается, если величина dM/dT попадает в указанный интервал значений.

На рисунке изображены температурные зависимости скорости звука с для неориентированных полимеров, заимствованные из наших работ [6–8]. (Подробная характеристика объектов исследования здесь не приводится, так как она содержится в упомянутых работах.)

В отличие от формулы (1), где приведена температура T в энергетических единицах, при построении графиков рассматривали температуру \bar{T} , измеряемую в градусах Кельвина. Величины T и \bar{T} связаны соотношением $\bar{T} = T/k_B$ (где k_B – постоянная Больцмана). Погрешности в измерении с составляли 2%, температуру T определяли с точностью ± 1 К. Верхнюю границу температурного интервала выбирали с таким расчетом, чтобы при этой температуре значение коэффициента поглощения, связанное с релаксационным процессом стеклования, обращалось (в пределах точности эксперимента) в нуль после вычета фона. Можно поэтому утверждать, что температурные зависимости скорости звука (рисунок, а) и модуля Юнга $M = \rho c^2$ (рисунок, б), где ρ – плотность, обусловлены исключительно тепловыми колебаниями.

Как видно из рисунка, б, зависимости $M(T)$ в пределах погрешности эксперимента представляют собой прямые линии, как это должно быть в соответствии с формулой (1). Определенные из графиков значения dM/dT оказались равными $2,7 \cdot 10^{22}$ для ПЭ, $0,4 \cdot 10^{22}$ для ПП и 10^{22} см⁻³ для ПОМ, т. е. по порядку совпадающими с теоретическим значением dM/dT .

Оба обнаруженных экспериментальных факта (линейность экспериментальной зависимости $M(T)$ и совпадение теоретического и эксперимен-

тальных значений dM/dT) представляют, на наш взгляд, весомые аргументы в пользу высказанной в данной статье гипотезы о том, что температурная зависимость модулей упругости в интервале определяется локализованными фононами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голик А. З., Забашта Ю. Ф., Лаврентович О. Д. Механика полимеров, 1978, № 6, с. 993.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, с. 574.
3. Куни Ф. М. Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981, с. 351.
4. Беллман Р. Введение в теорию матриц. М.: Наука, 1969, с. 367.
5. Мигдал А. Б. Поиски истины. М.: Знание, 1978, с. 79.
6. Генина М. А., Голик А. З., Забашта Ю. Ф., Зубович К. А. Акуст. журн., 1975, № 1, с. 33.
7. Голик А. З., Забашта Ю. Ф., Генина М. А. Укр. физ. журн., 1975, т. 20, № 7, с. 1191.
8. Голик А. З., Генина М. А., Забашта Ю. Ф., Исаева В. И. Укр. физ. журн., 1976, т. 21, № 8, с. 1365.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
8.XII.1983

INFLUENCE OF THERMAL VIBRATIONS ON ELASTICITY OF CRYSTALLIZABLE POLYMERS

Zabashta Yu. F.

Summary

The molecular model describing the temperature change of elastic properties of crystallizable polymers below T_g is proposed. This model is based on the concept about localization of short-wave phonons resulting in appearance of hierarchy of relaxation times and thus providing the possibility of deriving of quasiequilibrium ensemble. The presented dependences of modulus of elasticity on temperature for PE, PP and polyoxymethylene coincide with the calculation.