

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г.

Л. И. Маневич, Н. Г. Рывкина

СОЛИТОННАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Аналитически получены асимптотики нелинейных уравнений движения, соответствующих изгибо-крутильным деформациям орторомбического кристалла ПЭ. На их основе построены солитонные модели для описания ряда структурных дефектов. Проведено сопоставление полученных результатов с данными численного моделирования.

Исследование линейной динамики полимерных кристаллов было начато еще в 1939 г. в известной работе Кирквуда [1], где получено аналитическое решение задачи о плоских колебаниях одиночной цепи кристалла ПЭ. В дальнейшем это решение было дополнено анализом изгибо-крутильных колебаний, обусловленных выходом из плоскости *транс*-зигзага [2]. Влияние межмолекулярного взаимодействия учитывали в численных расчетах спектра гармонических колебаний [3, 4] и аналитически в работе [5], где был использован асимптотический подход. Учет нелинейных эффектов из-за трудностей их аналитического исследования до настоящего времени выполнялся лишь в рамках метода молекулярной динамики, т. е. при численном интегрировании уравнений движения полимерного кристалла. Однако интерпретация результатов таких численных расчетов связана с большими трудностями, поскольку в случае сильного ангармонизма оказывается неприемлемым обычный спектральный язык, который служит для описания расчетных и экспериментальных данных в линейной теории.

В последние годы развитие нелинейной физики привело к выводу о том, что для существенно нелинейных систем характерны пространственно-локализованные режимы движения (солитоны и подобные им уединенные волны), позволяющие с максимально возможной полнотой исследовать ангармонические эффекты и интерпретировать данные численных расчетов. Но применение этих результатов к физике полимерных кристаллов затруднено ввиду сложности соответствующих уравнений движения. Между тем кристаллы полимеров имеют качественные особенности, являющиеся следствием характерной для данных кристаллов иерархии взаимодействий (межмолекулярное взаимодействие значительно слабее внутримолекулярного, изменение углов внутреннего вращения требует существенно меньших затрат энергии, чем сопоставимое изменение валентных углов, а тем более — длины валентных связей). Использование соответствующих малых параметров дает возможность построить приближенные нелинейные уравнения, описывающие различные виды деформаций и допускающие эффективное аналитическое исследование. При низких энергиях эти уравнения должны переходить в линейные уравнения работы [5].

В настоящей работе рассмотрены нелинейные эффекты, которые проявляются при изгибо-крутильных деформациях полимерных цепей. Принятое условие кооперативности выделяет режимы синфазной деформации ячеек орторомбического ПЭ. При этом решетки Браве движутся либо в фазе, либо в противофазе. Кооперативность позволяет ограничиться пространственно-одномерными уравнениями движения. Детально проанализирован статический случай, что открывает возможность моделирования структурных дефектов в кристалле ПЭ.

Для уединенной цепи в *транс*-состоянии изгибио-крутильные движения, обусловленные выходом из плоскости *транс*-зигзага, полностью определяются изменением конформационных углов. В работе [6] они были рассмотрены в рамках модели фиксированных валентных связей и углов. В этой работе показано, что конформационные колебания могут быть представлены в виде комбинации крутильной и изгибной составляющих, причем длинноволновое закручивание (вокруг оси молекулы) сопровождается коротковолновым изгибом малой амплитуды, а протяженный изгиб (из плоскости *транс*-зигзага) – коротковолновым слабым закручиванием. Малость сопровождающей деформации тем очевиднее, чем больше характерная длина волны основной деформации. В областях, близких к предельным, можно отвлечься от сопровождающей деформации и рассматривать полную деформацию как чисто крутильную и чисто изгибную. Как показано в работе [5], модель фиксированных валентных связей и углов непосредственно применима в пределе крутильных деформаций, а для изгибного движения требует модификации в связи с тем, что деформация не имеет чисто конформационного характера.

Крутильная деформация рассматривается в настоящей работе как закручивание молекулы ПЭ вокруг длинной оси, описываемое переменной φ (рис. 1). Межмолекулярная энергия кристалла учитывается как сумма попарных взаимодействий соседних молекул. Каждая группа CH_2 молекулы взаимодействует с тремя ближайшими группами CH_2 соседней в соответствии с потенциалом Ленинтарда – Джонса

$$V = 2\varepsilon (r^*/r)^9 - 3\varepsilon (r^*/r)^6,$$

где $r^* = 4,4 \text{ \AA}$.

Эффективная масса группы CH_2 $m_{\text{эфф}} = 33,38 \text{ а. е.}$, эффективный энергетический параметр потенциала $\varepsilon_{\text{эфф}} = 5,72 \text{ кДж/моль}$. В работе [5] были использованы значения $m_{\text{эфф}} = 23,5 \text{ а. е.}$, $\varepsilon_{\text{эфф}} = 3,08 \text{ кДж/моль}$. Процедура вычисления эффективных параметров, примененная в настоящей работе, аналогична использованной в работе [5], но деформация описана не как смещение по переменной Y , а как закручивание по φ , что приводит к различным значениям отношения смещений атомов углерода и водорода в группе CH_2 . Сопоставление спектральных щелей гармонических крутильных колебаний, полученных при описании движения как Y -колебания с параметрами, приведенными в работе [5], и как φ -колебания с параметрами настоящей работы, дано ниже.

Способ описания движения	Y	φ
Колебание в фазе, см^{-1}	115	108
Колебание в противофазе, см^{-1}	131	133

Экспериментальные значения частот спектральных щелей составляют 108 см^{-1} для колебания в фазе и 136 см^{-1} для колебания в противофазе [3]. Энергия межмолекулярного взаимодействия может быть представлена в виде ряда [6]

$$V_i = -A_1 \cos 2\varphi_i - A_2 \cos 4\varphi_i - A_3 \cos 6\varphi_i - A_4 \cos 8\varphi_i - \dots, \quad (1)$$

где i – порядковый номер группы CH_2 в цепи.

Для синфазного движения решеток Браве получены следующие значения параметров потенциала ряда (1) в кДж/моль:

$$A_1 = 0,58; A_2 = 1,45; A_3 = -3 \cdot 10^{-3}; A_4 = -4 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

Таким образом, $A_1 \sim A_2$, и уравнение движения принимает вид:

$$I\ddot{\varphi} - C\varphi'' + 2A_1 \sin 2\varphi + 4A_2 \sin 4\varphi = 0, \quad (3)$$

где $I = 6,11 \text{ а. е. \AA}^2$ – момент инерции, $C = 115,94 \text{ кДж \cdot \AA}^2/\text{моль}$ – крутильная жесткость [6].

Это уравнение более точно, чем приведенное в работе [6], где при вычислении коэффициентов ряда (1) движение рассматривали как смещение по оси Y (в нелинейном случае такое приближение приводит к существенной погрешности).

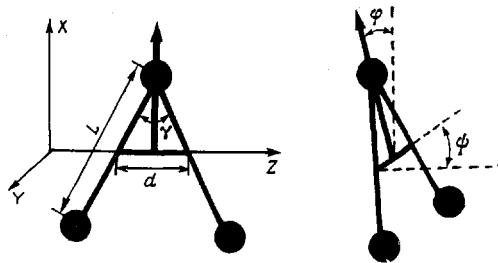


Рис. 1. Фрагменты молекулы ПЭ. XZ – плоскость транс-зигзага невозмущенной цепи. Крутильная и изгибная составляющие изгибо-крутильной деформации могут быть описаны переменными ϕ и ψ соответственно

Статическое решение уравнения (3), описывающее структурный дефект, имеет вид

$$\varphi = \arccos \left(\sqrt{\xi} \operatorname{shart} \left(\frac{1}{\sqrt{1+\xi}} \operatorname{th}(-\eta z) \right) \right), \quad (4)$$

где $\xi = A_1/4A_2 = 0,10$; $\eta = 4\sqrt{(1+\xi)A_2/C} = 0,47 \text{ \AA}^{-1}$. Решение такого типа описывает перекрутку цепей на 180° . Энергия дефекта

$$E = 4\sqrt{A_2 C} \left(\lambda + \frac{\xi}{2} \ln \frac{\lambda+1}{\lambda-1} \right) / d = 50,49 \text{ кДж/моль}, \quad \lambda = \sqrt{1+\xi}$$

В работах [7, 8] было проведено машинное моделирование дефектов кристаллической структуры орторомбического ПЭ. Один из рассчитанных в этих работах дефектов может быть сопоставлен с дефектом, описываемым уравнением (4), причем соответствие длин дефектов хорошее (рис. 2); энергия дефекта согласно работе [8] $E = 62,17 \text{ кДж/моль}$.

Для движения решеток Браве в противофазе, значения коэффициентов ряда (1) следующие:

$$A_1 = 0, A_2 = 2,41 \text{ кДж/моль}, A_3 = 0, A_4 = -3 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

Уравнение движения принимает вид

$$I\ddot{\varphi} - C\varphi'' + 4A_2 \sin 4\varphi = 0 \quad (6)$$

Его статическое решение

$$\varphi = \operatorname{arcctg} \exp(z/\sigma), \quad (7)$$

$$\text{где } \sigma = \frac{1}{4} \sqrt{C/A_2} = 1,74 \text{ \AA}. \text{ Энергия дефекта } E = 2\sqrt{CA_2}/d = 26,33 \text{ кДж/моль.}$$

Этот дефект описывает кооперативную перекрутку цепей на 90° и также может быть сопоставлен с одним из дефектов, полученных в работах [7, 8] методом машинного моделирования. Сопоставление формы дефектов приведено на рис. 3; энергия дефекта по работе [8] $E = 32,70 \text{ кДж/моль}$.

Согласно работам [7, 8], дефекты типа (4) и (7) могут существовать в кристаллах с вытянутыми цепями. В работе [7] описан предположительный механизм их образования при формировании кристаллов с вытянутыми цепями из складчатых кристаллов.

Выше были получены статические решения, соответствующие структурным дефектам кристалла ПЭ. Однако инвариантность уравнений движения относительно группы преобразований Лоренца позволяет сопоставить каждому из этих решений динамические волновые процессы

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \arccos \left(\sqrt{\xi} \operatorname{shart} \left(\frac{1}{\sqrt{1+\xi}} \operatorname{th} \left(-\frac{\eta(z \pm vt)}{\sqrt{1-v^2/c_0^2}} \right) \right) \right) \\ \varphi_2 &= \operatorname{arcctg} \exp \left(\frac{z \pm vt}{\sigma \sqrt{1-v^2/c_0^2}} \right), \quad c_0^2 = C/L \end{aligned}$$

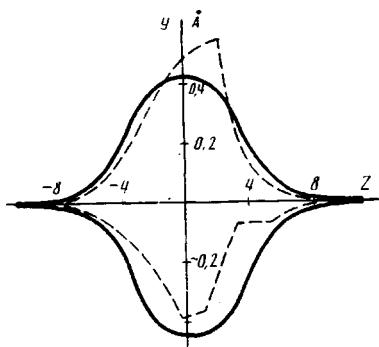


Рис. 2

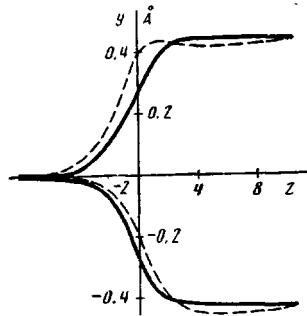


Рис. 3

Рис. 2. Дефект закручивания цепи на 180° . Здесь и на рис. 3 и 5 сплошная кривая соответствует результатам настоящей работы, штриховая — результатам работы [8]. Масштаб по оси Z $d=1,27 \text{ \AA}$

Рис. 3. Дефект закручивания цепи на 90°

Перейдем теперь к рассмотрению изгибной деформации. Как следует из теории групп [3] и из результатов асимптотической линейной теории [5], деформации такого типа соответствует изгиб в направлении кристаллографических осей a и b . Такая деформация может обеспечивать встраивание в кристалл структурных дефектов, обусловленных конформационными переходами. Рассмотрим в качестве примера дефект g^+tg^- . При появлении такого дефекта в невозмущенной цепи направление ее оси изменяется, и дефект не может быть встроен в кристалл без дополнительных искажений вне дефектной области. Целесообразно моделировать эти искажения при помощи статических решений континуальных нелинейных уравнений, соответствующих изгибо-крутильным деформациям. Крутильные деформации не могут дать достаточных для этого смещений, следовательно, периферийные области должны быть деформированы по типу изгиба.

Как видно из рис. 4, в областях A и B цепь близка к транс-зигзагу. Это — периферия дефекта; область C — его «ядро». Группы CH_2 , обозначенные как 0 и -1 — точки стыка ядра и периферии.

Линейное уравнение, описывающее изгибные деформации [5] имеет вид

$$m\ddot{u} + Gu'' + Du^{IV} + Bu = 0 \quad (8)$$

Исходя из периодичности решетки по направлениям a и b , можно сделать вывод о том, что выражение для межмолекулярной энергии может быть представлено как ряд

$$V = -B_1 \cos \kappa u - B_2 \cos 2\kappa u - \dots,$$

где $\kappa = 2\pi/a$ для изгиба в a -направлении и $\kappa = 2\pi/b$ для изгиба в b -направлении. Ограничевшись первым членом этого ряда, получим нелинейное уравнение

$$m\ddot{u} + Gu'' + Du^{IV} + Bu - Qu^3 = 0 \quad (9)$$

Будем искать его решение при положительных z . Решение при отрицательных z может быть найдено из условия антисимметрии относительно точки $z = -0,5d$.

Границными условиями для уравнения (9) является условие затухания деформации и ее производной на бесконечности и равенство сил и моментов на стыке ядра и периферии дефекта. Прежде чем записать эти условия в явном виде, проведем некоторые преобразования конформационного потенциала, определяющего поведение ядра дефекта. Конформационный потенциал берем в простейшем виде

$$V = A(1 - \cos 3\theta)$$

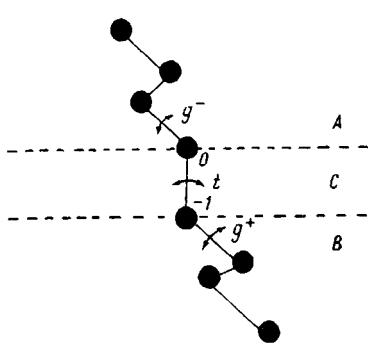


Рис. 4. Фрагмент молекулы ПЭ, содержащей дефект g^+tg^-

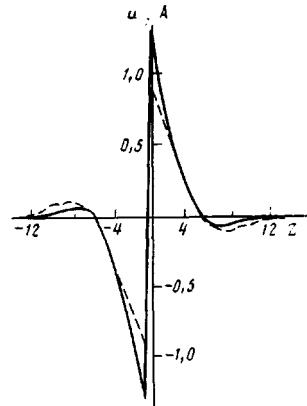


Рис. 5. Дефект с ядром g^+tg^- и изгибной периферией

Рассмотрим стык 0 (рис. 4). Из геометрических соображений можно получить

$$\cos \theta = 1 - 2\delta^2 ((x_0 - x_{-1} - x_{-2} + x_{-3})^2 + (y_0 - y_{-1} - y_{-2} + y_{-3})^2 + (z_0 - z_{-1} - z_{-2} + z_{-3})^2),$$

где $\delta = \frac{1}{2}L \sin \gamma$.

Используя условие антисимметрии, а также то, что в периферийной области реализуется изгибная деформация и допустимо континуальное описание, получим

$$\begin{aligned} \cos \theta &\approx 1 - 2\delta^2 (u_0 - u_{-1} - u_{-2} + u_{-3})^2 = 1 - 2\delta^2 \left(2u - du' + \frac{3d^2}{2} u'' \right)^2 \Big|_0 \\ \sin \theta &\approx \delta \left(2u - du' + \frac{3d^2}{2} u'' \right) \Big|_0 \end{aligned}$$

Тогда граничные условия уравнения (9)

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial u'} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial H}{\partial u''} \right) \Big|_0 &= \frac{\partial V}{\partial u'} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial V}{\partial u''} \right) \Big|_0 \\ \frac{\partial H}{\partial u''} \Big|_0 &= \frac{\partial V}{\partial u''} \Big|_0, \\ u_{z \rightarrow \infty} &= 0, \quad u'_{z \rightarrow \infty} = 0 \end{aligned} \tag{10}$$

где H -гамильтониан, соответствующий уравнению (9); $\frac{\partial V}{\partial u'}$ и $\frac{\partial V}{\partial u''}$ —

производные интегрального функционала

$$V = \int \frac{dz}{d} P \left(d \left(2u - du' + \frac{3d^2}{2} u'' \right) - \sin 60^\circ \right)^2$$

Статическое решение уравнения (8)

$$u = a_1 \exp(-\alpha z) \cos \beta z + a_2 \exp(-\alpha z) \sin \beta z \tag{11}$$

Статическое решение уравнения (9), представленное в виде ряда по степеням функции (11)

$$\begin{aligned} u &= \exp(-\alpha z) (a_3 \cos \beta z + a_4 \sin \beta z) + \\ &+ \exp(-3\alpha z) (b_1 \cos \beta z + b_2 \sin \beta z + c_1 \cos 3\beta z + c_2 \sin 3\beta z) \end{aligned} \tag{12}$$

Параметры уравнения (9) и коэффициенты его решения (12) с граничными условиями (10) для изгибов в направлении осей a и b приведены в таблице.

Полученные расчетные данные для структурного дефекта, связанного с изгибом в направлении b , могут быть сопоставлены с результатами ма-

Параметры уравнений (9), (10), (12)

Тип движения — изгиб в направлении	$B_{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{\AA}^2$	$D_{\text{Дж}} \cdot \text{\AA}^2 / \text{моль}$	$G_{\text{Дж}} / \text{моль}$	$Q_{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{\AA}^4$	$P_{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{\AA}^2$	a_3	a_4	b_1	b_2
						\AA	\AA		
a	27,46	413,62	10,56	7,63	391,70	1,22	1,00	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$-1,9 \cdot 10^{-2}$
b	60,34	413,62	22,01	7,74	391,70	1,22	$8,3 \cdot 10^{-1}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$-8,5 \cdot 10^{-3}$

Тип движения — изгиб в направлении	$B_{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{\AA}^2$	$D_{\text{Дж}} \cdot \text{\AA}^2 / \text{моль}$	$G_{\text{Дж}} / \text{моль}$	$Q_{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{\AA}^4$	$P_{\text{Дж}} / \text{моль} \cdot \text{\AA}^2$	c_1	c_2	α	β
						\AA	\AA^{-1}		
a	27,46	413,62	10,56	7,63	391,70	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$-3,0 \cdot 10^{-3}$	0,350	0,368
b	60,34	413,62	22,01	7,74	391,70	$5,05 \cdot 10^{-5}$	$-1,2 \cdot 10^{-3}$	0,442	0,453

шаблонного моделирования [8]. Сопоставление формы дефектов приведено на рис. 5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirkwood J. G. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 7. P. 506.
2. Pitzer K. S. // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. № 9. P. 711.
3. Пейнтер П., Коулмен М., Кёниг Дж. // Теория колебательной спектроскопии. Применение к полимерным материалам. М., 1986. 580 с.
4. Вундерлих Б., Баур Г. // Теплоемкость линейных полимеров. М., 1982. 238 с.
5. Гинзбург Б. В., Маневич Л. И., Рыбкина Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1149.
6. Маневич Л. И., Рыбкина Н. Г. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 12. С. 1620.
7. Reneker D. H., Mazur J. // Polymer. 1983. V. 24. № 11. P. 1387.
8. Reneker D. H., Mazur J. // Polymer. 1988. V. 29. № 1. P. 3.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
03.11.88

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР

L. I. Manevich, N. G. Ryvkinia

SOLITON MODEL OF STRUCTURAL DEFECTS IN A POLYETHYLENE CRYSTAL

Summary

Asymptotics of nonlinear motion equations corresponding to the bend-twist strains of the orthorhombic PE crystal have been analytically derived. On their basis the soliton models for description of some structural defects are obtained. Results of the calculation are compared with the data of the numeric simulation.