

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ $g^+tg^-$ -ТИПА В КРИСТАЛЛЕ ПОЛИЭТИЛЕНА<sup>1</sup>

© 1994 г. Н. Г. Рывкина\*, Л. И. Маневич\*\*

\*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косякова, 4

Поступила в редакцию 20.08.93 г.

Дефекты кристаллической структуры ПЭ, содержащие конформационные последовательности  $g^+tg^-$ , исследованы аналитически в рамках предложенного ранее подхода, учитывающего специфическую полимерную иерархию взаимодействий. Исследованы как двумерные (типа границ), так и точечные (локализованные преимущественно на одной цепи) дефекты. Вычислены профили и энергии указанных структурных дефектов, которые сопоставлены с имеющимися в литературе результатами численного моделирования.

Характерной особенностью полимерных кристаллов является большое количество присущих им структурных дефектов различных типов. Такие дефекты во многом определяют физико-механические свойства реальных кристаллов, что объясняет значительное внимание, уделяемое их исследованию в последние два десятилетия [1 - 3]. С этой точки зрения наиболее изучен ПЭ, обнаруживающий в кристаллическом состоянии закономерности, общие для широкого класса гибкоцепных полимеров. До недавнего времени теоретические результаты в данной области получали главным образом методами численного моделирования. Как показывает анализ, в ряде случаев характеристики дефектов оказываются зависящими от длины цепи, что не позволяет отнести их к реальным кристаллам. Этот факт является дополнительным аргументом в пользу аналитического исследования уравнений равновесия и движения полимерного кристалла, которое было начато в работах [4 - 9].

Настоящая работа является продолжением этого цикла работ, цель которых – аналитическое исследование статики и динамики кристалла ПЭ в рамках асимптотического подхода. В указанных работах локальные равновесные состояния и локализованные возбуждения изучали в терминах солитонных решений соответствующих нелинейных уравнений. Предварительно был проведен асимптотический анализ линейной динамики кристалла ПЭ [4, 5]. При этом учитывали специфическую полимерную иерархию взаимодействий: межмолекулярное взаимодействие существенно слабее внутримолекулярного; энергия,

обусловленная изменением углов внутреннего вращения, значительно меньше энергии, необходимой для сопоставимой деформации валентных углов и тем более – валентных связей. Эта иерархия взаимодействий позволила ввести естественные малые параметры, решить секулярное уравнение и построить асимптотики линейных уравнений движения для основных типов нормальных колебаний кристалла ПЭ. Были получены, в частности, линейные уравнения для нормальных мод при  $\Phi_c \rightarrow \pi$  ( $\Phi_i$  – фазовый сдвиг вдоль  $i$ -й кристаллографической оси), что соответствует продольным колебаниям вдоль длинных осей молекул и крутильным колебаниям вокруг этих осей, и при  $\Phi_c \rightarrow 0$  (изгибные колебания в кристаллографической плоскости  $ab$ ).

Путем обобщения на случай нелинейного межмолекулярного взаимодействия были получены нелинейные уравнения равновесия и движения. При помощи их статических решений описан ряд дефектов кристаллической структуры: двумерные дефекты крутильного типа, соответствующие постоянной деформации в кристаллографической плоскости  $ab$  [4, 6 - 8]; точечные – локализованные преимущественно на одной цепи (вакансии и бивакансии) [4, 8, 9]. Во всех рассмотренных случаях деформация в области, характеризуемой как дефект, предполагалась настолько плавной, что соответствующие уравнения движения (равновесия) могли быть записаны в континуальном приближении. Однако это приближение не может быть непосредственно использовано, если структурный дефект связан с локальными конформационными переходами. Наиболее простой дефект такого типа ( $g^+tg^-$ ) введен впервые В. Пекхольдом [10] и изучен до сих пор лишь методами численного моделирования [1 - 3], причем для цепей различной длины получены

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18086).

существенно различающиеся результаты. В настоящей работе построена аналитическая модель дефекта с ядром  $g^+tg^-$ .

Дефект такой структуры вызывает сжатие цепи в направлении длинной оси на  $\sim c/2$  ( $c$  – период решетки вдоль длинной оси) за счет изгиба цепи. Появление дефекта в молекуле не приводит к изменению направления оси цепи, однако вызывает ее смещение из равновесного положения в плоскости  $ab$  кристаллической решетки. В результате дефект не может быть встроен в кристалл без дополнительных искажений периферийной области. Целесообразно моделировать эти искажения при помощи статических решений континуальных нелинейных уравнений равновесия для крутильно-изгибных деформаций. Так как ядро  $g^+tg^-$  (элементарный изгиб) не дает крутильных искажений, периферийная область дефекта соответствует изгибу. Поэтому в настоящей работе исследовали точечный дефект с ядром  $g^+tg^-$  и изгибно-продольной континуальной составляющей (кинк Пекхольда [10]), а также двумерные  $g^+tg^-$ -границы с изгибной деформацией на периферии. Асимптотики, соответствующие периферийной области, найденные как решения соответствующих уравнений равновесия, “сшивали” с ядром, в котором группы  $\text{CH}_2$  испытывают малые отклонения от  $g^+tg^-$ -конфигурации.

### Потенциалы взаимодействия

Рассматривали ромбический кристалл ПЭ. Каждую  $\text{CH}_2$ -группу заменяли точечной массой. Энергии, связанные с деформациями валентной связи и валентного угла, имеют следующий вид [11, 12]:

$$E_L = K_1(L - L_0)^2/2, \quad K_1 = 2720 \text{ кДж/(моль } \text{\AA}^2\text{)},$$

$$E_\gamma = K_2(\gamma - \gamma_0)^2/2, \quad K_2 = 420 \text{ кДж/(моль рад}^2\text{)},$$

где  $L$  – длина валентной связи,  $\gamma$  – валентный угол.

Конформационный потенциал вычислен в работе [13]. Методом PCILo рассчитаны энергии  $t$ - и  $g$ -состояний, а также значения соответствующих гармонических коэффициентов в зависимости от состояния соседней группы  $\text{CH}_2$ . Если записать конформационную энергию в гармоническом приближении  $E_\theta = V_{ij} + \kappa_i(\theta - \theta_i)^2/2$  ( $\theta$  – конформационный угол), то константы, полученные по данным работы [13], имеют значения

$$V_u = 0, V_{tg} = 2.05 \text{ кДж/моль}, V_{gg} = 3.89 \text{ кДж/моль},$$

$$\kappa_t = 53.88 \text{ кДж/(моль рад}^2\text{)},$$

$$\kappa_g = 19.80 \text{ кДж/(моль рад}^2\text{)}.$$

Приведенные в работе [13] результаты не позволяют, однако, судить о величинах энергетических барьеров, поэтому в случае, если при минимизации приходилось существенно удаляться от локальных равновесных конфигураций (например, при моделировании уединенного  $g^+tg^-$ -дефекта),

использовали модельный потенциал [14], представляющий собой полином пятой степени от  $\cos\theta$ :

$$V(\theta) = (1.116 + 1.462\cos\theta - 1.578\cos^2\theta - 0.368\cos^3\theta + 3.156\cos^4\theta - 3.788\cos^5\theta)k \times 10^3,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана. Достоинствами этого потенциала являются простота, а также реалистичные значения энергетических минимумов и барьеров.

Межмолекулярное взаимодействие рассчитывали как сумму попарных взаимодействий данной цепи с четырьмя ближайшими соседями в кристаллической решетке на основе потенциала Леннарда–Джонса

$$V = 2\epsilon_0(r^*/r)^6 - 3\epsilon_0(r^*/r)^9.$$

Параметры  $\epsilon_0 = 0.535 \text{ кДж/моль}$  и  $r^* = 4.4 \text{ \AA}$  находятся в пределах значений, приведенных в работе [15]. Учитывали также в линейном приближении взаимодействие  $n$ -й группы  $\text{CH}_2$  данной цепи с  $(n-1)$ -й,  $n$ -й и  $(n+1)$ -й группами соседних цепей.

### Общая схема решения

Дефект рассматривали как антисимметричный, следовательно, центральный конформационный угол считали точно соответствующим  $t$ -минимуму. Значения соседних с ним конформационных углов:  $\theta_1 = -\theta_2 = \theta$ .

Свободные переменные континуальных “хвостов” выражали через значение конформационного угла  $\theta$  в ядре. При этих расчетах пренебрегли отклонениями валентных углов и валентной длины от их равновесных значений.

Значения валентных углов в ядре и длину центральной валентной связи выражали через свободные переменные, соответствующие периферийной области, и, следовательно, в конечном итоге через  $\theta$ .

Значение  $\theta$  определяли минимизацией полной энергии дефекта.

Точечный дефект изучали в приближении неподвижных соседей. Основанием для этого являются результаты работ [2, 3], где методом численного моделирования получены пренебрежимо малые значения смещений групп  $\text{CH}_2$  для молекул, соседних с молекулой, содержащей дефект.

### Соотношения, связывающие $\theta$ с параметрами ядра и деформациями периферийных областей цепи

Соотношения, определяющие связь угла  $\theta$  с параметрами ядра и деформациями периферийных областей цепи, могут быть получены из геометрических соображений. Сдвиг цепи вдоль кристаллографической оси “ $c$ ” из-за наличия ядра

$g^+tg^-$  можно записать следующим образом:

$$\Delta Z = -L_0(1 - \cos\theta)\sin\gamma\cos\gamma/2.$$

Используя условие антисимметрии, а также то, что в периферийной области реализуется изгибная деформация и допустимо континуальное описание [4], получаем

$$\begin{aligned} \cos\theta = 1 - 2\vartheta^2((2u - du_z - 3d^2u_{zz}/2 - \\ - 7d^3u_z^{III}/6 - 5d^4u_z^{IV}/8)^2 + (2v - dv_z - \\ - 3d^2v_{zz}/2 - 7d^3v_z^{III}/6 - \\ - 5d^4v_z^{IV}/8)^2 + \Delta Z^2) + \dots \end{aligned} \quad (1)$$

Соотношения, связывающие угол  $\gamma$  и длину связи  $L$  с координатами групп  $\text{CH}_2$ , имеют вид

$$\begin{aligned} \sin\gamma = ((2u + du_z + d^2u_{zz}/2)^2 + \\ + (2v + dv_z + 3d^2v_{zz}/2)^2 + (c + \Delta Z)^2)^{1/2}/(2L_0), \end{aligned} \quad (2)$$

$$L = ((a_0 + 2u)^2 + 4v^2 + (d + \Delta Z)^2)^{1/2}. \quad (3)$$

Здесь  $c = 1.27 \text{ \AA}$ ,  $d = c/2$ ,  $\vartheta = (2L\sin\gamma)^{-1}$ ,  $a_0 = 0.87 \text{ \AA}$ ;  $L$  – длина валентной связи,  $\gamma$  – валентный угол,  $u$  и  $v$  – смещения в направлениях осей  $x$  и  $y$  соответственно. Так как континуальная деформация растяжения изменяется существенно медленнее крутильно-изгибных деформаций вследствие малости отношения соответствующих силовых констант, континуальной деформацией растяжения в ядре дефекта пренебрегаем.

### Двумерные дефекты

В настоящем разделе рассматриваются кооперативные деформации цепей. Условие кооперативности выделяет синфазную деформацию ячеек ромбического ПЭ, при этом решетки Браве могут находиться либо в фазе, либо в противофазе. Данное условие приводит к пространственно-одномерным уравнениям равновесия.

Поскольку в случае кооперативных изгибных деформаций  $|u| = |v| = |U|/\sqrt{2}$  (изгиб в кристаллографических направлениях  $a$  и  $b$  [4, 5],  $U$  – полное смещение), соотношения (1) – (3) могут быть записаны как

$$\begin{aligned} \cos\theta = 1 - 2\vartheta^2((2U - dU_z - 3d^2U_{zz}/27 - \\ - d^3U_z^{III}/6 - 5d^4U_z^{IV}/8)^2 + \Delta Z^2), \end{aligned}$$

$$\sin\gamma = ((2U + dU_z + d^2U_{zz}/2)^2 + (c + \Delta Z)^2)^{1/2}/(2L_0),$$

$$L = ((a_0 + 2U/\sqrt{2})^2 + 2U^2 + (d + \Delta Z)^2)^{1/2}.$$

Линейные уравнения равновесия, соответствующие кооперативным изгибным деформациям, имеют вид

$$GU_{zz} - DU_z^{IV} = 0 \quad (4)$$

в случае синфазных изгибов в направлениях кристаллографических осей  $a$  или  $b$  и

$$GU_{zz} + DU_z^{IV} + CU = 0 \quad (5)$$

в случае антифазных изгибов в направлениях кристаллографических осей  $a$  или  $b$ . Их вывод (исходя из анализа секулярного уравнения для случая  $\varphi_a = 0$ ;  $\varphi_c \rightarrow 0$ ) приведен в работах [4, 5]. Значения констант, входящих в уравнения (4) и (5), для четырех возможных типов изгиба представлены в таблице. Возможность использования линеаризованных уравнений определяется относительной малостью смещений в периферийной области. Решения уравнений (4) и (5) при положительных  $z$  (решение при отрицательных  $z$  антисимметрично относительно точки  $z = -0.5d$ ,  $U = 0$ ) таковы:

$$u = \pm v = U/\sqrt{2} = A \exp(-\alpha z), \quad (6)$$

$$u = \pm v = U/\sqrt{2} = \exp(-\alpha z)(A \cos\beta z + B \sin\beta z). \quad (7)$$

Рассмотрим вначале синфазный двумерный дефект. Соответствующие перемещения определяются выражением (6). Тогда

$$A = -\frac{\sqrt{((1 - \cos\theta)/(2\vartheta^2) - \Delta Z^2)/2}}{2 + \alpha d - 3\alpha^2 d^2/2},$$

так что

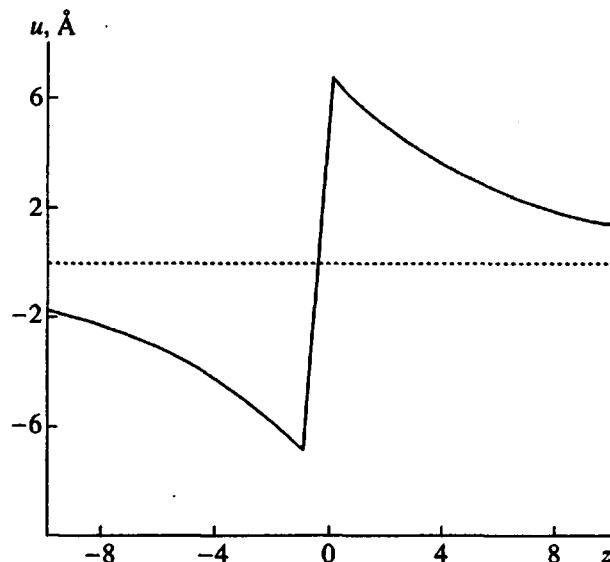
$$\sin\gamma = ((2A - d\alpha A + d^2\alpha^2 A/2)^2 + (c + \Delta Z)^2)^{1/2}/(2L_0),$$

$$L = ((a_0 + 2A)^2 + 2A^2 + (d + \Delta Z)^2)^{1/2}.$$

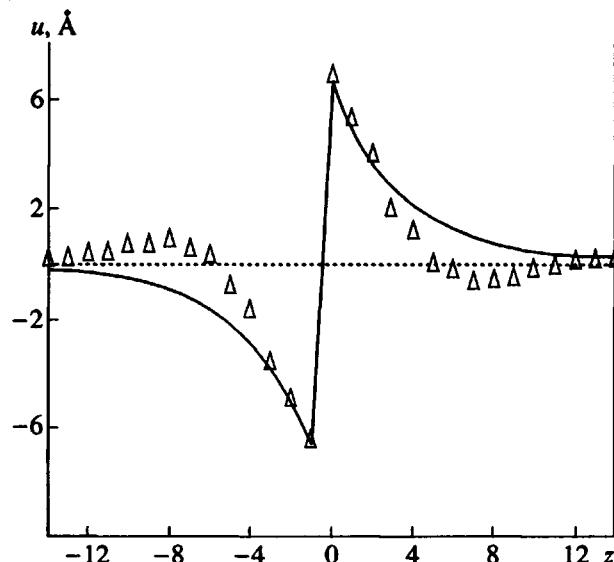
Смещения, соответствующие периферийным областям этого дефекта, описываются изгибами в кристаллографических направлениях  $a$  и  $b$ . Результаты анализа хорошо согласуются с данными численного моделирования [1, 2]. Профили дефектов приведены на рис. 1, 2. Коэффициенты, входящие в соотношение (6), имеют следующие значения:  $A = 0.68 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0.121 \text{ \AA}^{-1}$  и  $A = 0.66 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0.218 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $\theta_{\min} = 107^\circ$  и  $106^\circ$ , энергии дефектов: 16.7 кДж/моль (18.8 кДж/моль [2]) и 31.8 кДж/моль

Значения констант линейных уравнений, отвечающих кооперативным изгибным деформациям

Тип изгиба	$G$ , кДж/моль	$D$ , кДж $\times$ $\text{\AA}^2/\text{моль}$	$C$ , кДж/(моль $\text{\AA}^2$ )
Синфазный $b$ -изгиб	6.73	473.73	–
Синфазный $a$ -изгиб	21.82	473.73	–
Антифазный $b$ -изгиб	3.64	473.73	26.76
Антифазный $a$ -изгиб	15.54	473.73	60.24



**Рис. 1.** Профиль двумерного дефекта с периферийными областями, соответствующими синфазному изгибу в кристаллографическом направлении  $b$ . По оси ординат отложено смещение в плоскости, перпендикулярной длинной оси молекулы  $u = v$  (Å); по оси абсцисс – номер группы  $\text{CH}_2$ .



**Рис. 2.** Профиль двумерного дефекта с периферийными областями, соответствующими синфазному изгибу в кристаллографическом направлении  $a$ . Сплошная кривая – результат аналитического расчета, проведенного в настоящей работе; точки – результаты численного моделирования [1]. Оси – как на рис. 1.

(31.8 кДж/моль [1]) соответственно для изгибов в направлениях  $a$  и  $b$ .

Анализ зависимости энергии дефекта от  $\theta$  для антифазных двумерных дефектов показывает отсутствие локальных энергетических минимумов, и единственное решение (7), таким образом, соответствует исходной конформации.

#### Точечные дефекты

Линейные уравнения равновесия в плоскости  $ab$  имеют вид

$$C_1 u_z^{\text{IV}} + Tu + Qv = 0,$$

$$C_2 v_z^{\text{IV}} + Tv + Qu = 0,$$

где  $u$  и  $v$  –  $x$ - и  $y$ -смещения,  $C_1 = 676.6$  кДж  $\text{Å}^2/\text{моль}$ ,  $C_2 = 270.9$  кДж  $\text{Å}^2/\text{моль}$ ,  $T = 11.6$  кДж/(\mathring{A}^2 \text{ моль}) $, Q = 4.5$  кДж/(\mathring{A}^2 \text{ моль}). Эти уравнения могут быть получены на основе приведенного в работе [4] анализа секулярного уравнения для случая  $\Phi_a = \pi/2$ ,  $\Phi_c \rightarrow 0$ . Соответствующие решения можно записать следующим образом:

$$u = \exp(-\alpha z) (a_1 \cos \alpha z + a_2 \sin \alpha z), \quad (8)$$

$$v = \exp(-\alpha z) (b_1 \cos \alpha z + b_2 \sin \alpha z).$$

В направлении длинной оси цепи молекула, содержащая дефект, претерпевает сжатие на  $\Delta Z = -L_0(1 - \cos \theta) \sin \gamma \cos \psi / 2$ . Это сжатие должно

быть компенсировано континуальной деформацией растяжения вне ядра.

Уравнение равновесия для деформации растяжения может быть записано в виде

$$C_3 \psi_{zz} - F \sin \psi = 0, \quad (9)$$

где  $C_3 = 469$  кДж/моль,  $F = 0.737$  кДж/моль [4],  $\psi = 2\pi w/c$ ,  $w$  – смещение растяжения. Решение уравнения (9) с граничными условиями  $w(0) = \Delta Z/2$ ;  $w(\infty) = 0$ :

$$\psi = -4 \operatorname{arctg} \exp(-\sigma(z + z_0))$$

или

$$w = -2c/\pi \operatorname{arctg} \exp(-\sigma(z + z_0)), \quad (10)$$

где  $z_0 = -1/\sigma \ln \operatorname{tg}(\Delta Z \pi/4c)$ .

Профиль дефекта представлен на рис. 3. Как следует из рисунка, дефект имеет большую протяженность (примерно 100 групп  $\text{CH}_2$ ). Большая длина вообще характерна для дефектов, связанных с растяжением цепи, так как при этом неизбежна деформация валентных углов, более “жестких”, чем конформационные [1, 8]. Коэффициенты, входящие в соотношения (8) и (10), принимают значения:  $a_1 = 0.11 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 0.028 \text{ \AA}$ ,  $b_1 = -0.51 \text{ \AA}$ ,  $b_2 = 0.12 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0.327 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\sigma = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $z_0 = 59.4 \text{ \AA}$ .

Энергия дефекта составляет 42.3 кДж/моль, что хорошо согласуется с результатами работ [2, 3]. Конформационный угол, соответствующий минимуму энергии,  $\theta_{\min} = 52^\circ$ , т.е. не только далек

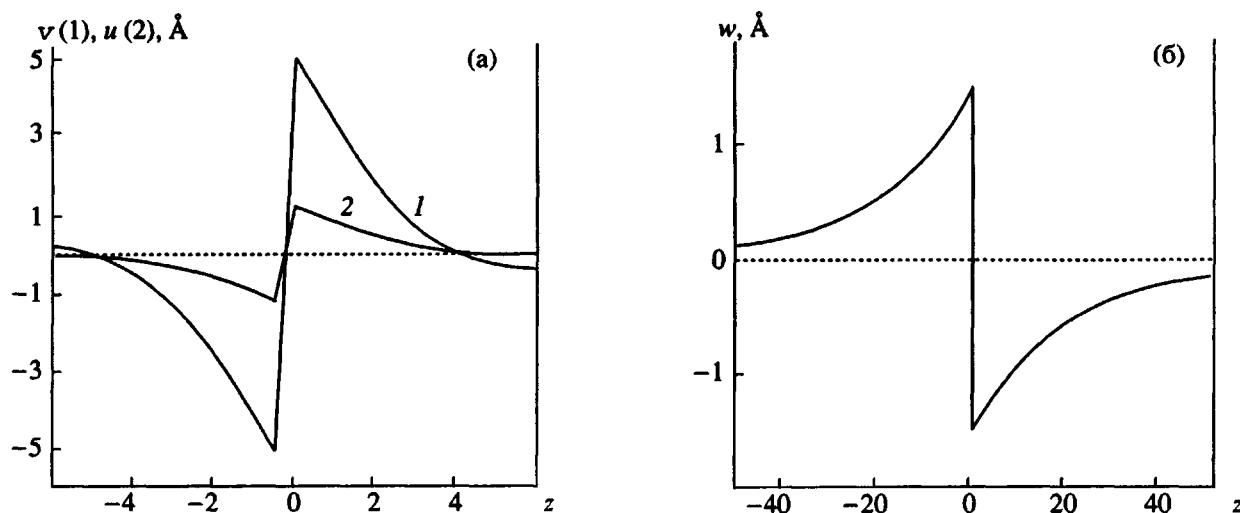


Рис. 3. Профиль точечного дефекта (по оси абсцисс – номер группы  $\text{CH}_2$ ): а – смещение изгиба (в плоскости, перпендикулярной длиной оси молекулы); б – смещение растяжения (в направлении длиной оси молекулы).

от энергетического  $g$ -минимума, но даже лежит вне формально определенной потенциальной  $g$ -ямы. По данным работы [3] (компьютерное моделирование на цепи длиной 14 групп  $\text{CH}_2$ ),  $\theta_{\min} \sim 115^\circ$ , что с хорошей точностью соответствует значению  $g$ -минимума. Однако из данных работы [2] (компьютерное моделирование на цепях длиной 24 группы  $\text{CH}_2$ ) следует значение  $\theta_{\min} \approx 70^\circ$ . Различие значений  $\theta_{\min}$ , вероятно, связано с большой равновесной длиной дефекта, вследствие чего строение дефектов на коротких цепях должно существенно зависеть от длины цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reneker D.H., Mazur J. // Polymer. 1988. V. 29. № 3. P. 3.
2. Scberr H., Hagele P.C., Grossman H.P. // Colloid and Polymer Sci. 1974. V. 252. P. 871.
3. Boyd R.H. // J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed. 1975. V. 13. № 12. P. 2345.
4. Рывкина Н.Г. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1990.
5. Гинзбург В.В., Маневич Л.И., Рывкина Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1149.
6. Manevitch L.I., Ryvkina N.G. // Progr. in Colloid and Polym. Sci. 1989. V. 80. № 1. P. 78.
7. Маневич Л.И., Рывкина Н.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 548.
8. Manevitch L.I., Ryvkina N.G. // Proc. of the 4th Intern. Workshop on Nonlinear and Turbulent Processes in Physics. Kiev, 1989. V. 1. P. 151.
9. Manevitch L.I., Ryvkina N.G. // Mechanical Modellings of New Electromagnetic Material / Ed. by Hsieh R.K.T. Amsterdam; N.Y.; Oxford; Tokyo: Elsevier, 1990. P. 155.
10. Pechhold W. // Kolloid Z. und Z. für Polymere. 1968. V. 228. P. 1.
11. Пейнтер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии: Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986.
12. Вундерлих Б. Физика макромолекул: Структура, морфология, дефекты. М.: Мир, 1976. Т. 1.
13. Boyle F., Taylor P.L., Hopfinger A.J., Simha R. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. P. 4218.
14. Ryckaert J.P., Bellemans A. // Chem. Phys. Let. 1975. V. 30. № 1. P. 123.
15. Weber T.A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 6. P. 2347.

# The Kinks of $g^+tg^-$ Type in Polyethylene Crystals

N. G. Ryvkina\* and L. I. Manevich\*\*

\*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract** – Imperfections of the crystalline structure of PE with conformation sequences  $g^+tg^-$  have been theoretically studied in terms of the earlier approach, which takes into account the polymeric hierarchy of interactions. We investigated both two-dimensional (the type of boundary) and point defects (localized on one chain). The profiles and energies of these structural defects have been calculated, and a comparison made with the known results of numerical simulations.