

УДК 541.64:539.199

## ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ КРИСТАЛЛА ПОЛИЭТИЛЕНА И МАКРОМОЛЕКУЛ В НЕМ<sup>1</sup>

© 2002 г. А. И. Слуцкер\*, В. И. Веттегрень\*, В. Л. Гиляров\*, Г. Дадобаев\*,  
В. Б. Кулик\*, Л. С. Титенков\*\*

\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

\*\*Московский государственный текстильный университет  
119991 Москва, М. Калужская ул., 1

Поступила в редакцию 11.09.2001 г.  
Принята в печать 09.01.2002 г.

Методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния исследован крупнокристаллический (размеры кристаллитов  $100 \times 50 \times 50$  нм) ПЭ в диапазоне 5–380 К. Измерена температурная зависимость отрицательного продольного (вдоль оси *c*) расширения решетки кристаллитов ( $\epsilon_{||}$ ) и положительного расширения скелета молекул ( $\epsilon_{CC}$ ). Установлена связь данных явлений с измеренной среднеквадратичной амплитудой поперечных колебаний молекул ( $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle$ ). На основе сопоставления  $\epsilon_{||}$ ,  $\epsilon_{CC}$  и  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle$  произведена оценка характерной длины волны поперечных колебаний.

Теплофизические свойства кристаллических решеток линейных полимеров имеют ярко выраженные особенности, обусловленные чрезвычайно резкой анизотропией их упругих характеристик. Продольная жесткость скелета цепных молекул существенно превышает его изгибную жесткость и жесткость межмолекулярных связей. Это обстоятельство порождает разницу в дебаевских температурах продольных и поперечных колебаний, обуславливает различия в знаке коэффициента теплового расширения (КТР) в продольном и поперечном кристаллографических направлениях, выражается в необычных значениях коэффициентов Пуассона и т.д. [1, 2].

В классической области температур ( $T \geq \vartheta_D$ , где  $\vartheta_D \sim 1500$  К – температура Дебая для валентных колебаний карбоцепного скелета макромолекул) КТР скелета за счет продольных колеба-

ний положителен и весьма мал ( $\sim 3 \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>), а в области комнатных температур – значительно меньше [1]. Поэтому распространено представление [3–5], что в температурной области существования кристалла ПЭ (от 0 до ~400 К) тепловое продольное расширение скелета макромолекул практически отсутствует. Наблюдаемый отрицательный КТР кристаллических решеток в направлении осей макромолекул связывают с поперечными колебаниями “нерастяжимых” макромолекул [3–5].

Однако измерения, выполненные методами оптической спектроскопии [6–9], показали, что тепловое расширение скелета макромолекул в кристаллах вполне ощутимо и КТР при комнатных температурах достигает больших величин ( $1–5 \times 10^{-5}$  К<sup>-1</sup>).

В настоящей работе проводится более детальное, чем ранее, исследование расширения кристаллической решетки ПЭ и макромолекул в ней в широкой области температур (5–380 К).

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33064а).

E-mail: Alexander.Slutsker@pop.ioffe.rssi.ru (Слуцкер Александр Ильич).

## ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на ориентированных образцах ПЭ, которые получали при помощи отжига под высоким давлением предварительно ориентированных пластин. Образцы имели высокую кристалличность (~95%). Важными особенностями образцов являлись большие размеры кристаллитов и малая искаженность их решетки. Из рентгенодифракционных измерений следовало, что кристаллиты имели следующие размеры: 90–100 нм вдоль осей молекул и 50–60 нм в поперечном направлении. Искажения составляли меньше  $1 \times 10^{-4}$  и  $\sim 4 \times 10^{-3}$  в продольном и поперечном направлениях соответственно. Перечисленные свойства кристаллической решетки оказались весьма удобными для однозначной интерпретации результатов исследований методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили при помощи двух методов.

Рентгеновскую дифракцию под большими углами использовали для определения положения, интенсивности и ширины меридиональных и экваториальных рефлексов при 5–350 К. Измерения проводили на установках ДРОН-1 и ДРОН-3. Использовали фильтрованное излучение  $\text{Cu}K_{\alpha}$  и  $\text{Mo}K_{\alpha}$  с длиной волн 0.154 и 0.071 нм соответственно. Инструментальная угловая ширина коллимации 2 мин.

С помощью спектроскопии КР измеряли смещение полосы  $1129 \text{ cm}^{-1}$  (при 293 К), при варьировании температуры от 90 до 380 К. Спектры КР возбуждали аргоновым лазером  $16508 \text{ Ar}^{++}$  (линия 488 нм, мощность в линии 0.1 Вт) и записывали на спектрометре "Рамалог-5". Спектральная ширина щели в области  $1090$ – $1160 \text{ cm}^{-1}$  составляла  $1 \text{ cm}^{-1}$  и не превышала  $\sim 0.25$  от полуширины полосы при 90 К. По этой причине искажение формы полосы за счет спектральной ширины щели было не более 10%. Для минимизации динамических искажений скорость сканирования выбиралась достаточно малой ( $<1 \text{ cm}^{-1}/\text{мин}$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Измеряли смещение меридионального (002) и экваториального (110) рефлексов при повышении температуры от 5 до 350 К, используя для по-

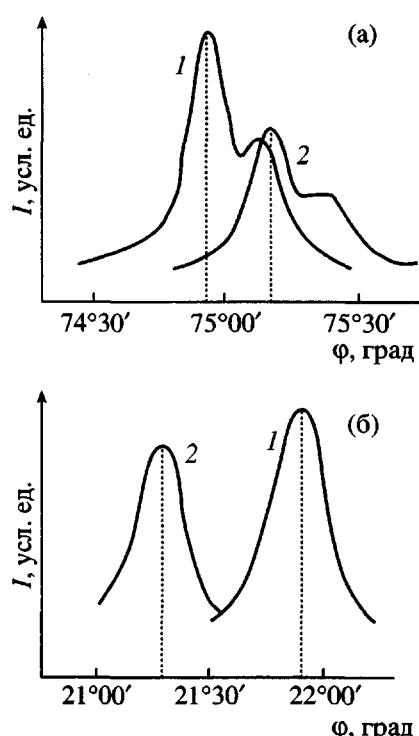


Рис. 1. Меридиональный 002 (а) и экваториальный 110 (б) рентгеновские рефлексы ПЭ, полученные при 5 (1) и 350 К (2). Излучение  $\text{Cu}K_{\alpha}$ .

лучения более надежных данных два порядка отражения.

Для демонстрации на рис. 1 приведены угловые контуры меридионального (002) и экваториального (110) рефлексов при двух температурах. Видно, что повышение температуры вызывает смещение рефлексов и уменьшение их интенсивности. Существенно, что рефлексы смещаются в разные стороны: меридиональный рефлекс – в сторону больших углов, а экваториальный – в сторону меньших. Подобное изменение положения и интенсивности рефлексов было зарегистрировано и при других температурах для обоих видов излучения и двух порядков отражения.

Зависимости углового положения рефлексов от температуры были использованы для определения расширения кристаллической решетки ПЭ в продольном и поперечном направлениях. Расширение определяли на основе дифференцирования уравнение Брэгга

$$\varepsilon(T) = \frac{\Delta d(T)}{d} = -\frac{\Delta \phi_m(T)}{2 \operatorname{tg} \frac{\phi_m}{2}}, \quad (1)$$

где  $d$  и  $\Delta d(T)$  – межплоскостное расстояние и его изменение, а  $\phi_m$  и  $\Delta \phi_m(T)$  – угловое положение рефлекса и его изменение при повышении темпера-

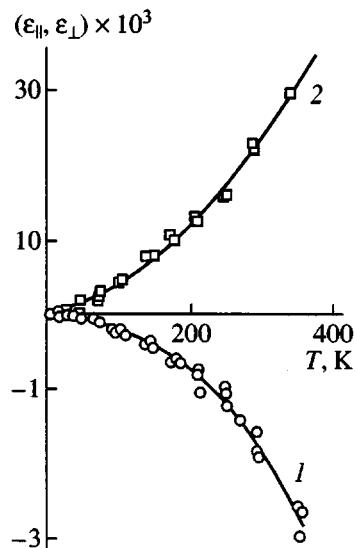


Рис. 2. Температурная зависимость расширения решетки ПЭ в продольном (1) и поперечном (2) направлениях. На графиках сведены данные по двум порядкам отражения и для двух излучений.

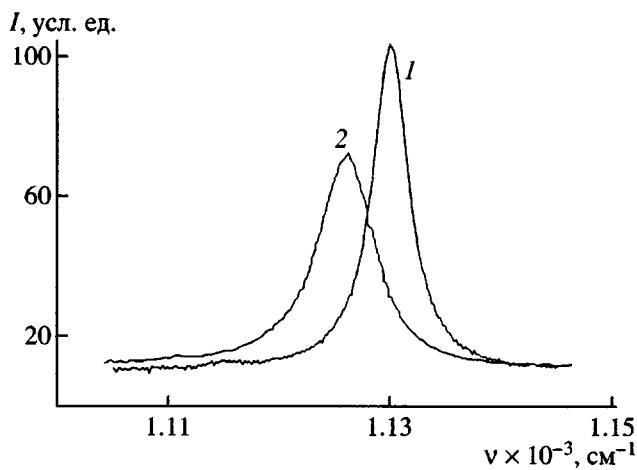


Рис. 3. Полоса  $1129 \text{ см}^{-1}$  в КР-спектре ПЭ при 90 (1) и 293 К (2).

туры. Значение  $\Delta\phi_m(T)$  отсчитывается от  $\phi_m$  при  $T = 0$ .

Межплоскостное расстояние  $d_{||}$  в продольном направлении (т.е. вдоль осей молекул) является проекцией связи С–С на направление оси молекулы ( $d_{||} = 0.127 \text{ нм}$  при 300 К), а  $d_{\perp}$  – расстоянием между осями молекул по разным экваториальным направлениям (среднее значение  $d_{\perp} \sim 0.4 \text{ нм}$  при 300 К).

$$\text{Зависимости } \varepsilon_{||}(T) \equiv \frac{\Delta d_{||}(T)}{d_{||}} \text{ и } \varepsilon_{\perp}(T) \equiv \frac{\Delta d_{\perp}(T)}{d_{\perp}}$$

приведены на рис. 2. Они имеют разные знаки: если с повышением температуры в поперечном направлении кристаллическая решетка ПЭ расширяется, то в продольном она сокращается. Сокращение продольных размеров кристалла ПЭ означает, что проекция контурной длины скелета макромолекул на кристаллографическое направление 002, т.е. осевая длина макромолекул, уменьшается.

Обе зависимости нелинейные: при низких температурах  $\varepsilon_{||}(T)$  и  $\varepsilon_{\perp}(T)$  с повышением температуры изменяются слабо, при высоких – начинают расти быстрее.

### РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

КР-спектр ПЭ в диапазоне 1050–1150  $\text{см}^{-1}$  при 90 и 300 К показан на рис. 3. Полоса регулярности  $1129 \text{ см}^{-1}$  приписана симметричным валентным колебаниям С–С в последовательностях *транс*-изомеров длиной не менее 12 мономерных звеньев  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  т.е.  $\sim 1.5 \text{ нм}$  [10]. Поскольку исследуемые образцы имели степень кристалличности больше 95% и кристаллиты слабо искажены, участки молекул, расширение которых было зарегистрировано, находятся в кристаллах ПЭ.

Из рис. 3 видно, что повышение температуры вызывает смещение максимума полосы  $1129 \text{ см}^{-1}$  в сторону низких частот и увеличение ее полуширины.

Температурная зависимость  $v(T)$  частоты максимума полосы нелинейная (рис. 4): при  $T \rightarrow 0$  наклон зависимости стремится к нулю, а при повышении температуры растет. Это позволяет путем экстраполяции к  $T = 0$  определить значение  $v(0) = (1131.3 \pm 0.1) \text{ см}^{-1}$ .

В работах [6–9] уменьшение частот полос регулярности при увеличении температуры было объяснено расширением скелета макромолекул (увеличением равновесных значений валентных углов ССС и длины валентных связей С–С в скелете макромолекул). Величина смещения частоты  $\Delta v$  связана с относительным изменением длины  $\varepsilon_{\text{CC}}$  скелета уравнением

$$\Delta v \equiv v(T) - v(0) = -Gv(0)\varepsilon_{\text{CC}}, \quad (2)$$

где  $v(T)$  и  $v(0)$  – частота колебаний при данной температуре  $T$  и при  $T \rightarrow 0 \text{ К}$ .

Чтобы найти величину параметра Грюнайзена  $G$ , изучали смещение полосы  $1129 \text{ см}^{-1}$  и рентгеновского рефлекса 002 под действием одноосного растягивающего напряжения. Нагружение осуществляли при помощи устройства, которое обеспечивало постоянство напряжения на образце в течение времени записи спектра и рентгеновской дифракции. Из смещения рефлекса вычисляли деформацию скелета макромолекул  $\epsilon_{\text{CC}}$  и сопоставляли с ней частоту полосы  $1129 \text{ см}^{-1}$ . Как видно из рис. 5, частота уменьшается пропорционально относительному удлинению скелета полимерной молекулы. Из наклона прямой нашли, что параметр Грюнайзена  $G$  для колебания  $1130 \text{ см}^{-1}$  равен 1.3.

Смещение частоты валентных колебаний С–С под действием одноосного растягивающего напряжения теоретически и экспериментально было изучено в работах [11–15]. Установлено, что частота уменьшается пропорционально напряжению  $\sigma$

$$\Delta v(\sigma) = -\alpha\sigma = -\alpha E_C \epsilon_{\text{CC}} \quad (3)$$

( $E_C$  – модуль Юнга макромолекулы ПЭ). Анализ этих работ показал, что наиболее надежные значения  $\alpha$  составляют  $5.8\text{--}5.9 (\text{см ГПа})^{-1}$  [11, 15]. Из сравнения выражений (2) и (3) следует, что параметр Грюнайзена  $G$  связан с коэффициентом  $\alpha$  следующим образом:

$$G = \frac{\alpha E_C}{v(0)} \quad (4)$$

Подставив в формулу (4) значения  $\alpha$ ,  $E_C \sim 240 \text{ ГПа}$  [16], нашли, что параметр Грюнайзена для колебания  $1129 \text{ см}^{-1}$  имеет значение 1.3, с которым совпадает полученное в настоящей работе.

Подставив его в выражение (2), приходим к температурной зависимости расширения углеродного скелета макромолекул ПЭ (рис. 6)

$$\epsilon_{\text{CC}}(T) = -\frac{\Delta v(T)}{G v(0)} \quad (5)$$

Из рис. 6 видно, что зависимость  $\epsilon(T)$  нелинейная: до  $\sim 130 \text{ K}$  длина скелета молекулы ПЭ практически не изменяется ( $\epsilon_{\text{CC}} < 10^{-4}$ ), а при более высоких температурах появляется расширение углеродного скелета, которое быстро нарастает с повышением температуры и при  $350 \text{ K}$  достигает величины  $\sim 2 \times 10^{-3}$ , сравнимой по абсолютной величине с сокращением продольного размера кристалла ПЭ (т.е. с сокращением осевой длины макромолекулы).

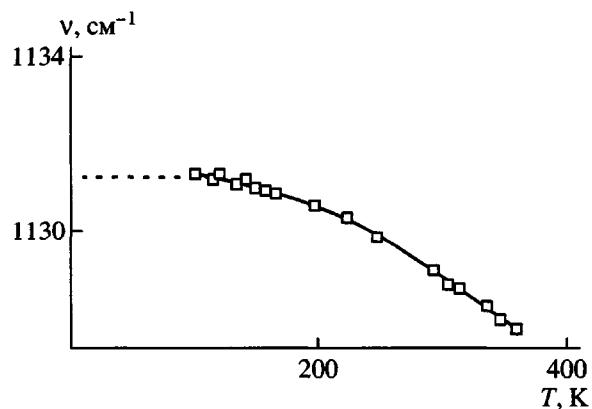


Рис. 4. Температурная зависимость частоты валентных колебаний С–С.

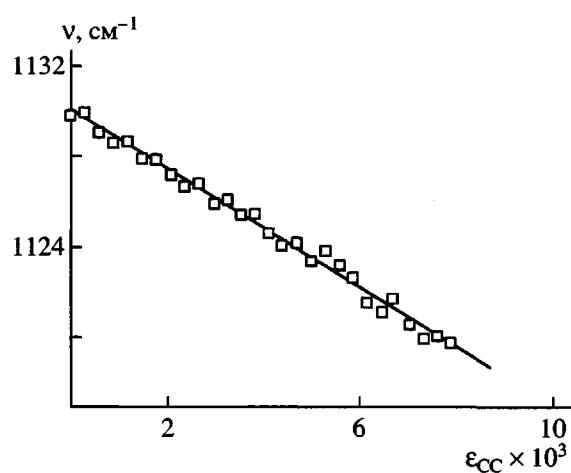


Рис. 5. Зависимость частоты валентных колебаний С–С от растяжения углеродного скелета молекул ПЭ под нагрузкой.

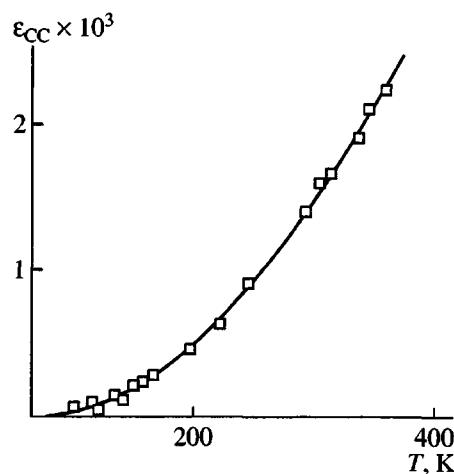


Рис. 6. Температурная зависимость расширения углеродного скелета молекул ПЭ.

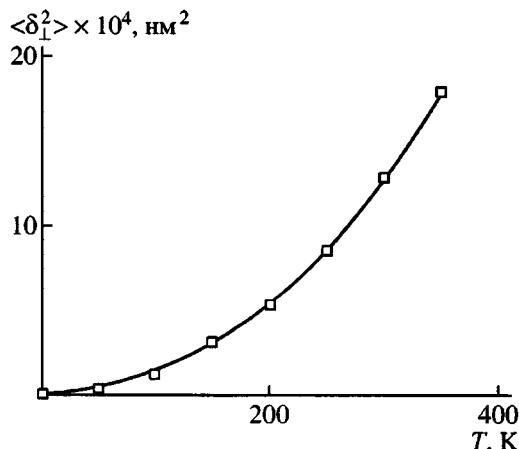


Рис. 7. Температурная зависимость среднеквадратичной амплитуды поперечных колебаний молекул в кристалле ПЭ.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанные выше результаты исследований показали, что при нагревании продольные размеры кристаллита сокращаются, а длина скелета полимерной молекулы увеличивается.

Учтем, что в квазигармоническом приближении все колебания углеродного скелета макромолекул ПЭ могут быть разбиты на отдельные моды: две поперечные – крутильную  $v_t$ , деформационную  $v_b$  и одну продольную – валентную  $v_s$ . Их максимальные частоты составляют [10, 17] 240, 520 и 1200 см<sup>-1</sup> для крутильных, деформационных и валентных колебаний. Термически возбуждены только те моды, максимальная частота  $v_{i,\max}$  которых подчиняется условию  $v_{i,\max} \leq \frac{3kT}{h}$ . Темп-

ратура  $T_i \equiv \frac{h v_{i,\max}}{3k}$ , при которой термически возбуждаются крутильные колебания,  $T_t \sim 100$ , деформационные –  $T_b \sim 250$ , и валентные –  $T_s \sim 570$  К.

Таким образом, в области температур наших исследований (от 5 до 380 К) термически возбуждены только “поперечные” моды колебаний. Следовательно, продольное сокращение решетки кристаллита  $\epsilon_{\parallel}$  и увеличение длины углеродного скелета макромолекул  $\epsilon_{CC}$  вызваны термическим возбуждением поперечных колебаний.

Чтобы найти связь между  $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{CC}$  и поперечными колебаниями, определим зависимость среднеквадратичной амплитуды поперечных колебаний от температуры  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T)$ .

Для нахождения  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T)$  были использованы температурные зависимости поперечного термического расширения  $\epsilon_{\perp}$  кристаллической решетки ПЭ. Углеродный скелет молекулы ПЭ представляет собой “плоский” транс-зигзаг, а в элементарной ячейке решетки плоскости транс-зигзагов приблизительно перпендикулярны друг другу. Такое строение решетки обусловливает азимутальную анизотропию поперечных колебаний и, как следствие, анизотропию термического расширения в поперечном направлении. Величина расширения по “диагональному” направлению [110] ячейки приблизительно равна значению расширения, усредненному по поперечным направлениям [200] и [020]. Поэтому для оценки среднеквадратичной амплитуды поперечных колебаний  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T)$  использовали температурные зависимости поперечного термического расширения  $\epsilon_{\perp}(T)$ , найденные из температурной зависимости смещения рефлекса [110] (рис. 2б). Для оценки величины  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T)$  применяли следующее приближенное выражение [18]:

$$\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T) \sim \epsilon_{\perp}(T) d_{\perp}^2,$$

где  $d_{\perp} = d_{110} = 0.405$  нм [19] (такое же значение найдено из положения рефлекса на рис. 1).

Зависимость  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T)$  приведена на рис. 7.

Если поперечные колебания являются причиной продольного сокращения кристалла и расширения скелета молекул, то можно ожидать однозначной связи между  $\epsilon_{\parallel}$ ,  $\epsilon_{CC}$  и  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle$ . Действительно, рис. 8 показывает, что  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{CC}$  прямо пропорциональны  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle$ :

$$\epsilon_{\parallel}(T) \sim -0.5 \langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T) \quad (6)$$

$$\epsilon_{CC}(T) \sim 0.4 \langle \delta_{\perp}^2 \rangle(T) \quad (7)$$

В формулах (6) и (7) величина  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle$  выражена в нм<sup>2</sup>.

Таким образом, продольное сокращение кристалла и расширение скелета молекул действительно обусловлены поперечными колебаниями.

Продольное сокращение кристалла  $\epsilon_{\parallel}$  объясняется уменьшением проекции углерод-углеродных связей при поперечных колебаниях. Такая интерпретация сокращения была предложена в работах [3–5, 20, 21] и не вызывает сомнений. Наряду с ней существует и феноменологическое

описание, основанное на выражении Грюнайзена для КТР

$$\beta = \frac{G C_V}{V} S^T \quad (8)$$

Здесь параметр Грюнайзена, усредненный по всем  $n$  нормальным колебаниям молекул  $G \equiv \sum_{m=1}^n G_m / n$ ,  $C_V$  – теплоемкость при постоянном объеме,  $V$  – объем мономерного звена молекулы ПЭ,  $S^T$  – изотермическая податливость. Известно, что “поперечные” колебания, в том числе крутильные и деформационные, имеют отрицательные значения параметра Грюнайзена [22]. Так как в продольном направлении колебания не возбуждены, усредненный параметр Грюнайзена отрицателен. Поэтому КТР кристаллитов ПЭ в продольном направлении тоже имеет отрицательное значение.

Оценим среднюю длину волны поперечных колебаний  $\lambda$  молекул с учетом теплового расширения углеродного скелета макромолекул. Прием, что она имеет вид синусоиды. Пусть  $l_0$  – длина участка молекулы ПЭ в отсутствие колебаний. При  $\delta_{\perp}''/\lambda \ll 1$  ( $\delta_{\perp}''$  – максимальная амплитуда колебаний) с учетом теплового расширения  $\epsilon_{CC}$ , связь между  $l_0$  и  $\lambda$  имеет вид

$$l_0 \sim \lambda \left( 1 + \frac{\pi^2 \delta_{\perp}^2}{\lambda^2} - \epsilon_{CC} \right) \quad (9)$$

Для синусоидального колебания среднеквадратичная амплитуда  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle = \frac{(\delta_{\perp}'')^2}{2}$ , т.е. для сокращения продольного размера

$$\epsilon_{||} = \frac{\lambda - l_0}{l_0} = -2\pi^2 \frac{\langle \delta_{\perp}^2 \rangle}{\lambda^2} + \epsilon_{CC} \quad (10)$$

Решив это уравнение относительно  $\lambda$  и подставив в него эмпирические выражения (6) и (7), находим значение длины волны поперечных колебаний, вносящих наибольший вклад в тепловое сокращение продольного размера кристаллита и растяжение углеродного скелета молекул –  $\lambda \sim 4.7$  нм.

Таким образом, тепловое сокращение продольного размера кристаллитов и расширение скелета макромолекул вызваны ростом амплитуды поперечных колебаний.

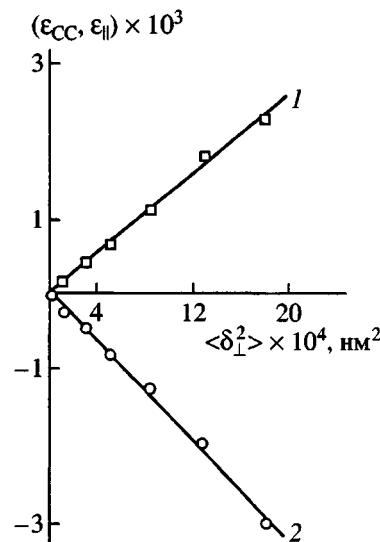


Рис. 8. Связь расширения углеродного скелета молекул (1) и продольного сокращения кристалла ПЭ (2) со среднеквадратичной амплитудой поперечных колебаний.

Авторы благодарны Ю.А. Зубову (НИФХИ им. Л.Я. Карпова) за предоставление образцов и полезные обсуждения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
- Слуцкер А.И., Савицкий А.В., Исмонкулов К., Сидорович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 978.
- Кан Н.Н. Вопросы теплового расширения полимеров. Л.: ЛГУ, 1975.
- Лифшиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т. 22. № 4. С. 475.
- Chen F.C., Choy C.L., Young K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. № 12. P. 2313.
- Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Ya. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. № 4. P. 1204.
- Vettegren V.I., Titakov L.S., Bronnikov S.V. // J. Thermal Analysis. 1992. V. 38. № 5. P. 1031.
- Веттегрен В.И. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1987.
- Vettegren V.I., Prokopchuk N.R., Korzavin L.N., Koton M.M., Frenkel S.Ja. // J. Macromol. Sci., Phys.. 1979. V. 16. № 1. P. 163
- Painter P.C., Coleman M., Koenig J.L. // The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to the Polymeric Materials. New York: Wiley, 1986.

11. Wool R.P., Bretzlaaff R.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. N. 4. P. 1039.
12. Grubb D.T., Li Z.-F. // Polymer. 1992. V. 33. № 11. P. 2587.
13. Meier R.J., Vansweefelt H. // Polymer. 1995. V. 36. № 12. P. 3825.
14. Tashiro K., Wu G., Kobayashi M. // Polymer. 1988. V. 29. № 8. P. 1768.
15. Berger L. P. D. Techn. Lausanne, 1997.
16. Sakurada I., Ito T., Nakamae K. // J. Polym. Sci. C. 1966. V. 15. № 1. P. 75.
17. Safford G.J., Neumann A.W. // Adv. Polym. Sci. 1967. V.5. № 1. P.1.
18. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд.-во АН СССР, 1975.
19. Bunn K. // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. P. 482.
20. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. Механика сплошных сред. М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1944.
21. Chen F.C., Thoy C.L., Wong S.P., Young K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 6. P. 971.
22. Губанов А.И., Кособукин В.А. // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 33.

## Thermal Expansion of a Polyethylene Crystal and Macromolecules Inside It

**A. I. Slutsker\*, V. I. Vettegren\*, V. L. Gilyarov\*, G. Dadobaev\*,  
V. B. Kulik\*, and L. S. Titenko\*\***

\*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

\*\*Moscow State Textile University,  
Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 119941 Russia

**Abstract**—Macrocristalline PE (crystallite dimensions  $100 \times 50 \times 50$  nm) was studied by X-ray diffraction and Raman spectroscopy techniques over the range 5–380 K. The temperature dependence of the negative longitudinal (along the *c* axis) expansion of the crystallite lattice ( $\varepsilon_{||}$ ) and positive expansion of the molecular backbone ( $\varepsilon_{CC}$ ) was measured. These phenomena were correlated with the measured mean square amplitude of transverse vibrations of molecules ( $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle$ ). Based on the comparison of  $\varepsilon_{||}$ ,  $\varepsilon_{CC}$ , and  $\langle \delta_{\perp}^2 \rangle$ , the characteristic wavelength of transverse vibrations was estimated.