

УДК 541.64:536.4

## ОСОБЕННОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ТЕРМОУПРУГОГО ЭФФЕКТА В ПОЛИМЕРАХ<sup>1</sup>

© 2005 г. **Л. А. Лайус, А. И. Слуцкер\*, И. В. Гофман\*\*,  
В. Л. Гиляров\*, Ю. И. Поликарпов\*\*\***

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

\*\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*\*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет  
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

Поступила в редакцию 24.01.2005 г.  
Принята в печать 01.04.2005 г.

Определены изменения температуры при продольном и поперечном упругом адиабатическом нагружении (термоупругие эффекты) ориентированных полимеров: жесткоцепного (полиимид) и гибкоцепного (ПЭ). Измерены коэффициенты термического расширения и модули Юнга в продольном и поперечном направлениях. Выявлено анизотропия характеристик термоупругости и термического расширения по знаку и величине. Установлены различные механизмы термического расширения и силовой деформации, на основе которых проведены расчеты тепловой энергетики полимеров при их нагружении. Определены различные механизмы термоупругости для ориентированных полимеров разной структуры и при различных взаимонаправлениях осей нагрузки и ориентации.

Термоупругий эффект является общим для твердых тел и выражается в обратном изменении температуры при адиабатическом упругом деформировании тела. Термодинамическая теория эффекта построена Кельвином [1]. Для случая одноосного нагружения изменение температуры  $\Delta T$  нагруженого при температуре  $T$  тела описывается формулой Кельвина

$$\Delta T = -\frac{\alpha T}{C} \sigma, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – одноосное напряжение, принимаемое положительным при растяжении и отрицательным при сжатии;  $\alpha$  – коэффициент линейного термического расширения тела вдоль оси нагрузки;  $C$  – удельная (на единицу объема) теплоемкость.

Как видно из выражения (1), знак эффекта определяется знаками напряжения и  $\alpha$ , а величина эффекта существенно зависит от величины  $\alpha$ .

<sup>1</sup> Работа подготовлена к 100-летнему юбилею Евгения Васильевича Кувшинского.

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

Термодинамическое описание, естественно, не раскрывает механизма термоупругости. Однако наличие  $\alpha$  в формуле (1) указывает на связь этого эффекта с механизмом термического расширения тела.

Изменение удельной тепловой энергии тела  $\Delta Q = C \Delta T$ , согласно формуле (1), линейно зависит от  $\sigma$ . Удельная работа упругого деформирования тела  $\Delta A$  является квадратичной функцией от  $\sigma$ :  $\Delta A = 1/2E^{-1}\sigma^2$  ( $E$  – модуль Юнга). Это означает, что в области невысоких  $\sigma$  значение  $\Delta Q$  по величине превосходит  $\Delta A$ . Работа  $\Delta A$  всегда положительна. При положительном знаке  $\Delta Q$  происходит прирост тепловой энергии тела из иного источника, чем работа внешней силы. При отрицательном  $\Delta Q$ , несмотря на работу внешней силы, тепловая энергия тела “куда-то” уходит.

Таким образом, термоупругий эффект выступает интересным физическим явлением. Хотя масштабы этого эффекта для реальных тел невелики (изменения температуры лежат, как правило, в пределах десятых долей градуса), экспериментальное исследование термоупругости ведет к получению информации о структурно-динамиче-

ском состоянии и о процессах, протекающих в нагружаемых телах.

Термоупругий эффект в низкомолекулярных телах – металлах был обнаружен и описан Joule [2]. Характерной формой внутренней динамики в низкомолекулярных телах является вибрационная динамика атомов. Ангармоничность межатомного взаимодействия ведет и к термическому расширению (как правило – положительному), и к изменению колебательной энергии атомов при нагружении тела, что и вызывает изменение его температуры. Анализ термоупрогого эффекта на микроскопическом уровне на основе модели нагружаемых возбужденных ангармонических осцилляторов приведен в работах [3, 4]. Показано, что при адиабатическом упругом нагружении низкомолекулярных тел происходит перераспределение составляющих внутренней колебательной энергии: при растяжении часть кинетической энергии переходит в потенциальную (температура тела падает), а при сжатии часть потенциальной энергии переходит в кинетическую (температура тела возрастает). При этом перераспределяемые порции энергии могут намного превышать работу нагружающей силы.

Таким образом, для низкомолекулярных тел с их характерной формой динамики действует единый вибрационно-ангармонический механизм, приводящий к термическому расширению и к появлению термоупрогого эффекта.

Особенности атомно-молекулярной структуры полимерных тел приводят к существенным отличиям их свойств от свойств низкомолекулярных тел. Цепное молекулярное строение линейных полимеров при сильных внутрицепных связях и сравнительно слабых межмолекулярных связях обуславливает реализацию целого набора форм вибрационной подвижности макроцепей (продольные, изгибные, торсионные колебания) и специфическую конформационную форму динамики (“скачковые” гош-транс- и транс-гош-переходы). В результате для полимеров в различных температурно-силовых условиях проявляются разные механизмы как деформирования, так и термического расширения (вибрационно-ангармонический, мембранный, конформационный [5, 6]). Соответственно и термоупругие эффекты в полимерах весьма многообразны по знаку и по величине.

Обстоятельный обзор экспериментальных данных, а также весьма детальный анализ термоудеформационных эффектов в полимерах содержится в монографии [5]. Этому же вопросу посвящен, например, специальный выпуск журнала “Thermochimica Acta” [7]. В то же время вопросы дальнейшей детализации многообразной термоупругости полимеров, особенно в отношении механизмов этого эффекта, нуждаются в продолжении экспериментальных и аналитических разработок.

Настоящая работа посвящена изложению результатов исследований термоупругости полимеров и их анализу с целью выяснения различных механизмов термоупрогого эффекта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты*

Исследования проводили на одноосно ориентированных образцах. Такое состояние, когда оси цепных макромолекул достаточно остро направлены вдоль оси образца, создает благоприятные возможности для выявления и анализа различных механизмов термоупругости в силу резкой анизотропии термических и механических свойств полимерных образцов в продольном (т.е. вдоль оси ориентации) и поперечном направлениях. Были выбраны полимеры двух типов: жесткоцепной и гибкоцепной, обладающие при комнатной температуре разными формами молекулярной динамики.

Жесткоцепной полимер – поли-4,4'-оксидифениленпиromеллит-имид (ПМ). Гетероциклические группы в его скелете обеспечивают высокую жесткость макромолекул, что приводит к высокой температуре стеклования ПМ (более 600 К). Поэтому при комнатной температуре указанный полимер находится в застеклованном состоянии, т.е. конформационные переходы в нем не наблюдаются.

Ориентированные образцы готовили из пленки ПМ путем ориентационной вытяжки при 670 К до степени вытяжки  $\lambda \sim 3$ . Эффективный угол разориентации молекул относительно оси вытяжки оказывался достаточно малым ( $\sim 5^\circ$  по данным рентгенодифракционных измерений). Ориентированные образцы ПМ имели длину 200, ширину  $\sim 15$  мм, толщину  $\sim 70$  мкм. Такие образцы позво-

ляли проводить упругие поперечное растяжение и сжатие и упругое продольное растяжение, а также измерять изменение температуры при указанном механическом воздействии. Для этих образцов также измеряли анизотропию термического расширения и упругости (модуля Юнга).

Гибкоцепной полимер – ПЭ имел плотность 919 кг/м<sup>3</sup>, степень кристалличности ~60%. Цилиндрические образцы подвергали ориентационной вытяжке при комнатной температуре до степени вытяжки  $\lambda \sim 5.5$ . Диаметр ориентированных образцов составлял 5.7 мм. Такие образцы позволяли проводить упругое продольное растяжение и сжатие. Для поперечного сжатия из цилиндрической части образца вырезали бруски с размерами 4 × 4 × 15 мм. При различных условиях нагружения измеряли изменение температуры, а также анизотропию термического расширения и упругости.

Подчеркнем, что при комнатной температуре аморфные области в образцах ПЭ находятся в расстеклованном состоянии, т.е. характеризуются достаточно развитой конформационной динамикой.

#### *Методика измерений*

Для надежного выявления термоупругого эффекта требовалось выполнение ряда условий.

Условие адиабатичности включало два положения: теплообмен образца с окружающей средой должен отсутствовать; скорость нагружения образца должна быть достаточно малой, чтобы не вызывать волновых процессов в теле.

Условие упругости подразумевает отсутствие необратимых пластических процессов при деформировании тела.

Выполнение перечисленных требований обеспечивалось специальной конструкцией системы измерения изменений температуры и подбором режимов нагружения (деформирования) образцов.

Для регистрации температурных эффектов использовали дифференциальные термопары из проволок манганина и константана диаметром 40 мкм. Один спай помещали либо внутри, либо на поверхности нагружаемого образца, другой вводили в элементы нагружающего устройства,

отделенные от образца. Изменения температуры регистрировали с точностью 0.01 К. Для обеспечения термоизоляции образцов их либо помещали в вакуумную камеру (давление ~1 Па), либо окружали толстым слоем материала с низкой теплопроводностью. Контроль температурной адиабатичности осуществляли, определяя время удержания скачка температуры после нагружения образца. Обычно оно составляло ~2 мин, что было удовлетворительно для обеспечения необходимой точности эксперимента.

Для выполнения условия упругости нагружающие напряжения (и соответственно вызываемые ими деформации) были достаточно малыми. Соблюдение условия упругости проверяли путем контроля обратимости диаграмм растяжения (сжатия) образцов.

Скорость упругого деформирования лежала в диапазоне 10<sup>-2</sup>–10<sup>-1</sup> мм/с, что гарантировало отсутствие волновых процессов. Нагружение проводили в ступенчатом режиме, и на каждой ступени вели измерение изменений температуры в течение ~60 с.

Базовой температурой при измерениях термоупругости являлась комнатная (293 К).

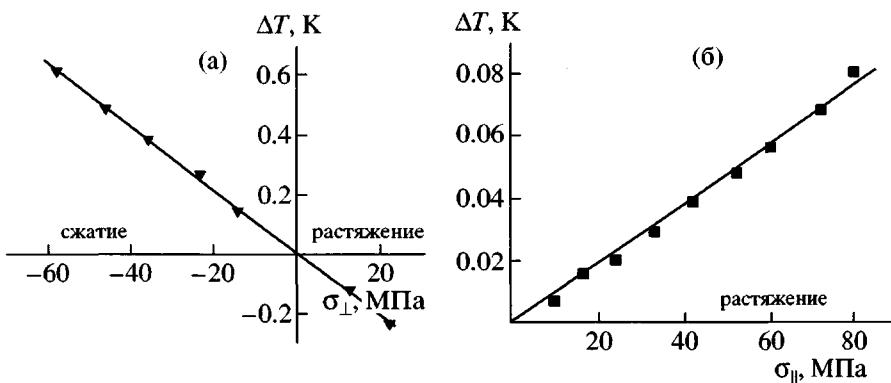
Регистрацию термического расширения (для определения  $\alpha$ ) и механической деформации (для определения модуля Юнга) проводили на лабораторных установках с чувствительностью по деформации 3 мкм.

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

##### *Термоупругость ориентированного жесткоцепного полимера ПМ*

Изменение температуры при упругом нагружении образцов ПМ в поперечном (относительно оси ориентации) направлении показано на рис. 1а, а при нагружении в продольном направлении – на рис. 1б. Хорошо видна анизотропия силовой зависимости термоупругости как по знаку (что представляет первоочередной интерес), так и по величине.

На рис. 2 представлено термическое расширение образцов ПМ в поперечном и продольном направлениях. Здесь также видны разные знаки и величины расширения в различных направлениях. По наклону графиков на рис. 2 определены



**Рис. 1.** Термоупругий эффект при нагружении ориентированного образца ПМ при поперечном относительно оси ориентации (а) и продольном нагружении (б). Точки – результат измерений, прямые – расчет по формуле Кельвина (1).

значения коэффициента термического расширения ПМ в поперечном  $\alpha_{\perp}$  и продольном  $\alpha_{\parallel}$  направлениях, приведенные в таблице.

Пользуясь полученными значениями  $\alpha_{\perp}$  и  $\alpha_{\parallel}$  ПМ и значением удельной теплоемкости полимера  $C = 1.54 \text{ МДж}/\text{м}^3\text{К}$  [8], проверим соответствие полученных данных по термоупругости ПМ формуле Кельвина (1). Сплошные линии на зависимостях  $\Delta T(\sigma)$  (рис. 1) являются расчетными кривыми, построенными по выражению (1). Видна достаточно хорошая близость экспериментальных и расчетных зависимостей. Это подтверждает надежность экспериментальных результатов по термоупругости ПМ.

Силовые зависимости упругой деформации образцов ПМ в обоих направлениях приведены на рис. 3. По их наклону определены значения модулей Юнга ориентированной пленки ПМ в поперечном  $E_{\perp}$  и продольном  $E_{\parallel}$  направлениях (таблица). Как следует из таблицы, имеет место обычная и характерная для ориентированных полимеров анизотропия термических и механических (упругих) характеристик.

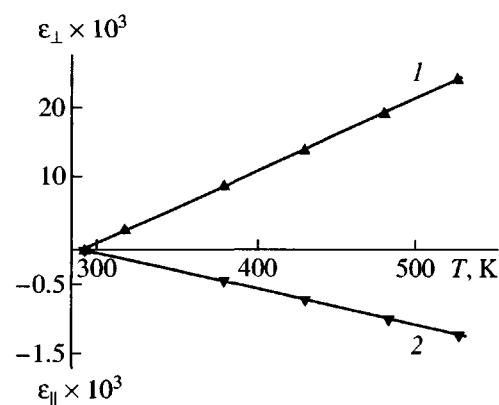
Используя данные по термоупругости (рис. 1) и по упругому деформированию (рис. 3), определим изменения удельной тепловой энергии  $\Delta Q = C\Delta T$  и введенную в образец удельную механическую энергию (работу деформирования)  $\Delta A = 1/2\sigma^2/E$ . Зависимости  $\Delta Q$  и  $\Delta A$  от напряжения  $\sigma$  для деформирования в обоих направлениях представлены на рис. 4, где видны характерные для термоупругости соотношения  $\Delta Q$  и  $\Delta A$ : при положительных  $\Delta Q$  (нагревание образцов ПМ)  $\Delta Q > \Delta A$ ; наблюдается

также случай (рис. 4а), когда  $\Delta Q < 0$  ( $\Delta A$  – всегда положительная величина).

Обсудим полученные результаты по анизотропии термоупругости ориентированных образцов ПМ.

Скелеты полимерных молекул, построенные на сильных ковалентных связях, обладают высокой продольной жесткостью. Поэтому значения собственных продольных колебаний высоки и соответственно высоки характеристические температуры продольных колебаний ( $\theta_{\parallel} \approx 1000–1500 \text{ К}$  [5]). Это означает, что при комнатной температуре собственные тепловые продольные колебания макромолекул практически не возбуждены.

Поперечные колебания полимерных молекул (торсионные и изгибные) являются значительно



**Рис. 2.** Термическая деформация ориентированного образца ПМ при поперечном расширении (1) и продольном сокращении (2).

## Термические и упругие характеристики ориентированных полимеров в области комнатной температуры

Полимер	$\alpha_{\perp} \times 10^4$ , К $^{-1}$	$\alpha_{\parallel} \times 10^4$ , К $^{-1}$	$E_{\perp}$ , ГПа	$E_{\parallel}$ , ГПа
ПМ	1.0	-0.05	2.6	110
ПЭ	4.8	-2.1	0.19	0.42
Кристалл ПЭ [16]	2.0	-0.12	~4	~200

более мягкими и при комнатной температуре возбуждены достаточно сильно [5].

Таким образом, в молекулах ПМ при комнатной температуре (293 К) в вибрационной динамике доминируют поперечные колебания и, следовательно, в ориентированных образцах ПМ доминируют колебания в поперечном относительно оси ориентации образцов направлении.

**Нагружение образцов ПМ в направлении, поперечном к оси ориентации.** Характер зависимости  $\Delta T(\sigma)$  (рис. 1а) в этом случае такой же, как и для упругих низкомолекулярных тел: охлаждение при растяжении и нагревание при сжатии.

Поперечное термическое расширение образцов (рис. 2) вызывается поперечными колебаниями молекул ПМ при ангармоничности межмолекулярного взаимодействия. Такое заключение подтверждается оценкой связи между поперечным коэффициентом термического расширения  $\alpha_{\perp}$  и поперечным модулем Юнга  $E_{\perp}$ .

Для простейшей трехчастичной модели твердого тела (колебания частицы между двумя соседями) имеет место приближенное выражение для

$\alpha$  вдоль линии, соединяющей частицы, ангармонические связи между которыми обладают модулем Юнга  $E$  [9]:

$$\alpha \approx \frac{k}{2EV_p}, \quad (2)$$

где  $V_p$  – объем частиц,  $k$  – постоянная Больцмана.

Для поперечных колебаний молекулы ПМ за объем “колеблющейся частицы” примем объем участка молекулы длиной в одну ковалентную связь скелета молекулы  $l \approx 0.13-0.15$  нм и поперечным сечением  $S_m \approx 0.2$  нм $^2$  [8]. Тогда  $V_p = lS_m \approx 0.03$  нм $^3$ . Пользуясь экспериментально определенным значением  $E_{\perp} \approx 2.6$  ГПа и выражением (2), находим

$$\alpha_{\perp} \approx \frac{k}{2E_{\perp}V_p} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$$

Полученное расчетное значение  $\alpha_{\perp}$  совпало с экспериментальным, измеренным по поперечно-му термическому расширению образцов ПМ. Такое совпадение свидетельствует о том, что поперечное расширение образцов ПМ действительно

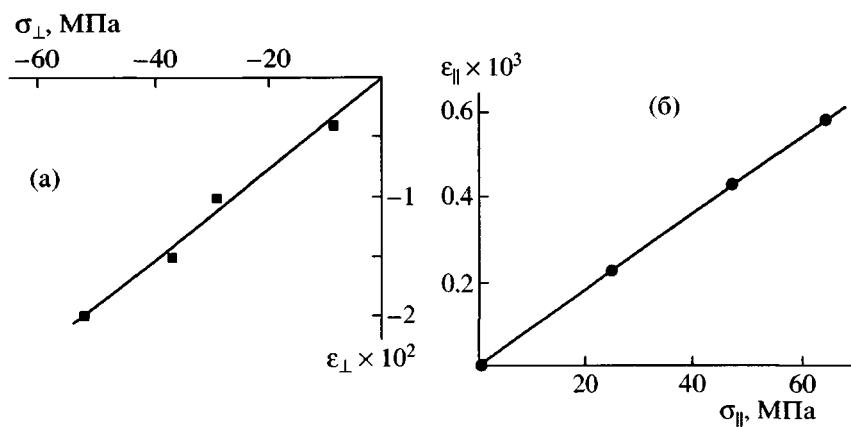
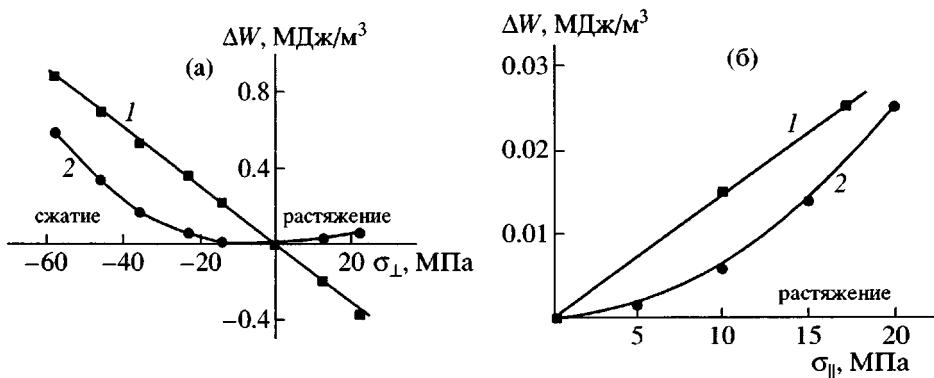


Рис. 3. Упругая деформация ориентированного образца ПМ при 293 К в условиях поперечного сжатия (а) и продольного растяжения (б).



**Рис. 4.** Сравнение изменения удельной тепловой энергии и удельной механической работы при нагружении ориентированного образца ПМ в условиях поперечного (а) и продольного нагружения (б). 1 – тепловая энергия (из данных рис. 1), 2 – механическая работа (из данных рис. 3).

обусловлено ангармоничностью межмолекулярных связей (подчеркнем, что  $E_\perp$ , естественно, характеризует упругость именно этих связей).

Тогда для описания воздействия поперечного нагружения на образцы ПМ можно применить ту же модель одномерного нагруженного ангармонического осциллятора, которую использовали при анализе термоупругости низкомолекулярных тел [3, 4].

В соответствии с результатами работ [3, 4] можно заключить, что изменение температуры образцов ПМ при их поперечном упругом нагружении вызвано изменением средней кинетической энергии поперечных колебаний. При растягивающем нагружении эта энергия уменьшается (образец охлаждается) и возрастает средняя динамическая потенциальная энергия. При сжатии средняя кинетическая энергия увеличивается (образец нагревается) и уменьшается средняя динамическая потенциальная энергия. Такие изменения в энергетике можно назвать влиянием нагружения на отступление от теоремы вириала в ангармонической системе [10]. Таким образом, изменение тепловой энергии в нагруженных образцах ПМ не измеряется совершенной над образом работой, а обусловлено специфическими для ангармонической системы энергетическими процессами – перераспределением составляющих внутренней энергии (кинетической и потенциальной).

В итоге и механизм поперечного термического расширения, и механизм термоупругого эффекта при поперечном нагружении ориентиро-

ванного ПМ может быть назван “вибрационно-ангармоническим”, имея в виду ангармонизм межмолекулярного взаимодействия.

**Нагружение образцов ПМ в продольном направлении – вдоль оси ориентации.** Характер зависимости  $\Delta T(\sigma)$  (рис. 1б) в данном случае является “обратным” по сравнению с предыдущим и по сравнению с поведением низкомолекулярных тел: при продольном растяжении образцы ПМ не охлаждаются, а нагреваются. Такая “инверсия” указывает на отличия механизма термоупругости ПМ при продольном нагружении по сравнению с поперечным.

Эта инверсия термоупругости, как видно из рис. 2, коррелирует и с инверсией в термическом расширении – при нагревании ориентированных образцов ПМ они не расширяются в продольном направлении, а сокращаются.

Широко известен отрицательный коэффициент  $\alpha$  в продольном (т.е. вдоль осей цепных молекул) направлении у полимерных кристаллов [5]. Механизм этого аномального по знаку термического расширения носит название “мембранныго” [5, 11]. Причиной такого явления выступает опять-таки доминирование поперечных колебаний в вибрационной динамике распрямленных (кристалл) полимерных молекул. Теория мембранныго механизма разработана в статьях [11–13]. Одноосно ориентированный образец жесткоцепного полимера ПМ можно считать подобным полимерному кристаллу в том, что в таком образце оси распрямленных цепных молекул с достаточным приближением параллельны друг другу

(наблюдается подобие нематического ЖК-состояния).

Как отмечалось выше, поперечное термическое расширение образцов ПМ обусловлено ангармоничностью межмолекулярного взаимодействия, т. е. является следствием присутствия “соседей” около каждой цепной молекулы. Для продольного термического расширения ситуация иная. Из анализа продольного термического расширения полимерного кристалла следовало, что это аномальное по знаку расширение обусловлено продольным осевым сокращением самих цепных молекул вследствие их поперечных колебаний [11–13]. Таким образом, по существу продольное сокращение полимерного кристалла сводится к сокращению одиночной распрымленной молекулы, при котором наличие “соседей” принципиальной роли не играет (в отличие от поперечного расширения кристалла).

Анализ продольной термической деформации распрымленной цепной молекулы при действии только поперечных колебаний привел к выяснению роли ангармоничности в этой деформации [11, 14].

Поперечные колебания атомов в цепной молекуле, вследствие скелетных и межатомных связей, вызывают колебательные продольные смещения соседних атомов. Таким образом, вследствие поперечных колебаний возникают вынужденные (в отличие от собственных продольных колебаний, которые, как отмечалось выше, по квантовым условиям при комнатной температуре не возбуждены) продольные колебания атомов. Частота вынужденных продольных колебаний равна частоте поперечных колебаний, а амплитуда продольных колебаний зависит от амплитуды поперечных.

Расчеты показали [12, 14], что и при гармоничности межатомных взаимодействий в выражении для потенциальной энергии (в гамильтониане) наряду с квадратичными по смещениям членами появляется кубический член:

$$U = \sum \frac{1}{2} f_i \delta_i^2 + \frac{1}{2l_0} f_{\parallel} \delta_{\perp}^2 \delta_{\parallel}, \quad (3)$$

где  $f_i$  и  $\delta_i$  – упругие постоянные и смещения атомов по разным направлениям. Смещения атомов

принимаются малыми:  $\delta_i/l_0 \ll 1$  ( $l_0$  – длина межатомной связи в скелете цепной молекулы).

Появление кубичного члена в выражении (3) является показателем ангармоничности колебаний. Важно подчеркнуть, что кубичный член положителен. В этом проявляется отличие рассматриваемого случая от влияния ангармоничности межатомного взаимодействия, где в кубическом приближении потенциал описывается выражением

$$U(\delta_i) = \frac{1}{2} f_i \delta_i^2 - \frac{1}{3} g_i \delta_i^3,$$

и кубичный член отрицателен.

Именно отрицательный знак кубичного члена в потенциале межатомного взаимодействия приводит к положительному расширению межатомной связи [9].

Положительный же знак в выражении (3) обуславливает реализацию отрицательного продольного расширения (т. е. сокращение) цепочки атомов под действием поперечных колебаний (по двум поперечным осям) [14]:

$$\frac{\langle \delta_{\parallel} \rangle}{l_0} \approx -\frac{2 \langle \delta_{\perp}^2 \rangle}{l_0^2} \quad (4)$$

Используя формулу (4), определим  $\alpha_{\parallel}$  цепочки [14]

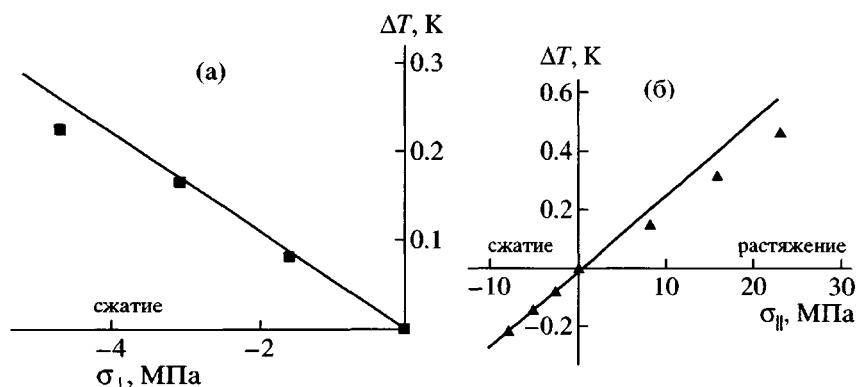
$$\alpha_{\parallel} = \frac{1}{l_0} \frac{d \langle \delta_{\parallel} \rangle}{dT} \approx -\frac{k}{4l_0^2 f_{\perp}} \quad (5)$$

( $f_{\perp}$  – изгибная упругая постоянная).

Оценим расчетное значение  $\alpha_{\parallel}$  для ориентированных образцов ПМ. Примем для молекул ПМ величину  $f_{\perp} = 35$  н/м, что характерно для изгибной жесткости карбоцепного скелета [12].  $l_0 \approx 0.13$  нм.

Тогда из выражения (5)  $\alpha_{\parallel} \approx -4 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .

Как видно, расчетное значение  $\alpha_{\parallel}$  для ПМ достаточно близко к измеренному значению ( $-5.1 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ), что подтверждает правильность учета поперечных колебаний при рассмотрении продольного термического расширения ориентированного ПМ.



**Рис. 5.** Термоупругий эффект при деформировании ориентированного образца ПЭ в условиях поперечного (а) и продольного нагружения (б).

Точки – результат измерений, прямые – расчет по формуле Кельвина (1).

Таким образом, вынужденные (поперечными колебаниями) продольные колебания цепных молекул могут быть описаны моделью возбужденного ангармонического осциллятора, но только с ангармоничностью иного знака, чем для обычного межчастичного взаимодействия.

Поэтому для расчета влияния продольного нагружения на динамику цепной молекулы (влияния на частоты колебаний и на колебательную энергию) можно применить методику [3].

Введя в выражение (3) потенциал приложенной вдоль оси молекулы силы  $F$

$$U_F = -F\delta_{\parallel},$$

получим изменение колебательной энергии осциллятора [14]

$$\Delta E \approx E_0 \frac{1}{4f_{\perp}l_0} F \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что при растягивающем нагружении колебательная энергия возрастает (а при сжатии соответственно падает). Такое изменение колебательной энергии противоположно тому, которое происходит при нагружении межчастичной связи с ее обычным ангармонизмом, и обусловлено именно знаком ангармоничности для вынужденных продольных колебаний цепочки.

Увеличение колебательной энергии при растяжении означает рост кинетической составляю-

щей энергии и, следовательно, ведет к повышению температуры нагружаемого тела.

Прирост тепловой энергии при нагружении (который превышает совершенную работу – рис. 4б) обусловлен характерным для ангармонического осциллятора перераспределением составляющих энергии: переходом части средней динамической потенциальной энергии в среднюю кинетическую энергию.

В итоге и механизм продольного термического расширения, и механизм термоупрогого эффекта при продольном нагружении ориентированного ПМ также может быть назван “вибрационно-ангармоническим”, но ангармоничность в этом случае не является следствием нелинейности межчастичного взаимодействия, а порождается резкой анизотропией упругих свойств ориентированной полимерной системы. Анизотропия приводит к доминированию поперечных колебаний, которые вызывают специфическую ангармоничность вынужденных продольных колебаний.

#### *Термоупругость ориентированного гибкоцепного полимера ПЭ в расстеклованном состоянии*

Изменение температуры при упругом нагружении (сжатии) образцов ПЭ в поперечном направлении показано на рис. 5а, а при нагружении (сжатии и растяжении) в продольном направлении – на рис. 5б. Видна анизотропия силовой зависимости термоупругости по знаку.

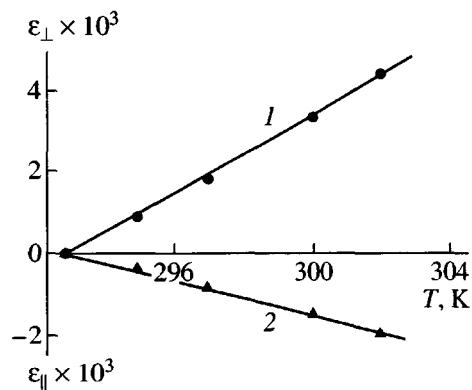


Рис. 6. Термическая деформация ориентированного образца ПЭ при поперечном расширении (1) и продольном сокращении (2).

Термическое расширение образцов ПЭ в поперечном и продольном направлениях приведено на рис. 6. Здесь также видны различные знаки расширения в различных направлениях. По наклону графиков на рис. 6 определены значения  $\alpha_{\perp}$  и  $\alpha_{\parallel}$  ПЭ (таблица).

Пользуясь полученными значениями  $\alpha_{\perp}$  и  $\alpha_{\parallel}$  ПЭ и значением его удельной теплоемкости  $C = 2.3 \text{ МДж}/\text{м}^3\text{К}$ , проверим соответствие экспериментальных данных по термоупругости ПЭ общей формуле Кельвина (1). Сплошные линии на рис. 5а и 5б представляют расчетные зависимости  $\Delta T(\sigma)$ , построенные по выражению (1). Наблюдается удовлетворительная близость экспериментальных и расчетных зависимостей.

На рис. 7 приведены силовые зависимости упругой деформации образцов ПЭ в обоих направлениях. По наклону графиков определены значе-

ния модулей Юнга ориентированных образцов ПЭ  $E_{\perp}$  и  $E_{\parallel}$  (таблица). Данные таблицы свидетельствуют об анизотропии термических и упругих характеристик ориентированных образцов ПЭ. Для последующего сравнения в таблице приведены также результаты, полученные для кристалла ПЭ.

Исходя из данных по термоупругости и по упругому деформированию ПЭ (рис. 5 и 6 соответственно), находим зависимости удельной тепловой энергии  $\Delta Q$  и удельной механической работы  $\Delta A$  от напряжения  $\sigma$  (рис. 8). Видны те же характерные соотношения  $\Delta Q$  и  $\Delta A$ , которые отмечались выше.

Обсудим полученные результаты по термоупругости ориентированных образцов ПЭ. Этот полимер является аморфно-кристаллическим: в исследованных образцах ПЭ ~60% объема занято кристаллитами и соответственно ~40% объема занимают аморфные области, насыщенные гомизомерами. С-оси кристаллов ориентированы близко к оси ориентации образцов, и цепные молекулы ПЭ в аморфных областях также обладают преимущественной ориентацией, хотя, разумеется, не столь строгой, как в кристаллитах. Поскольку температура стеклования ПЭ близка к 150 К, при базовой температуре измерений термоупругости (293 К) аморфные области ПЭ расстеклованы: они обладают достаточно интенсивной конформационной динамикой. Данное обстоятельство сильно влияет на термические, механические и термоупругие свойства образцов ПЭ.

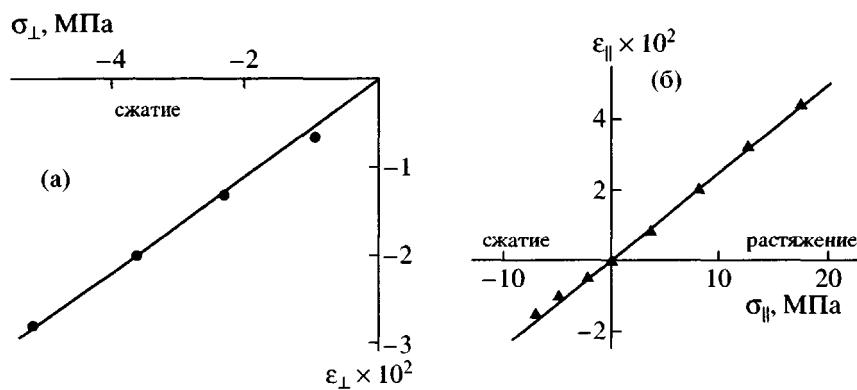
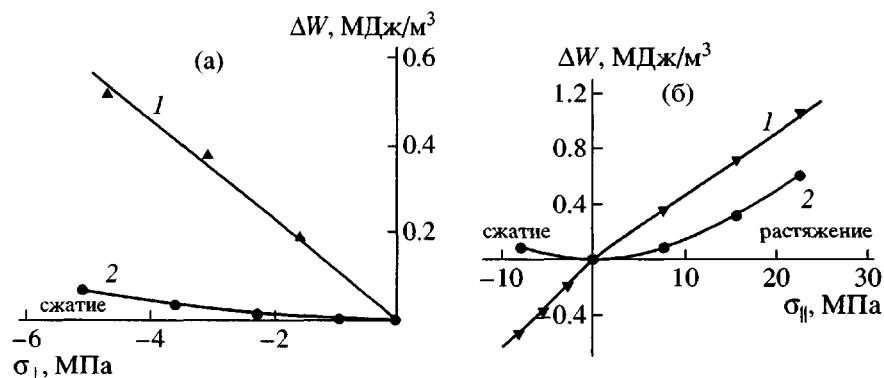


Рис. 7. Упругая деформация ориентированного образца ПЭ при 293 К в условиях поперечного сжатия (а), а также продольного сжатия и растяжения (б).



**Рис. 8.** Сравнение изменений удельной тепловой энергии и удельной механической работы при деформировании ориентированного образца ПЭ в условиях поперечного (а) и продольного нагружения (б): 1 – тепловая энергия (из данных рис. 5), 2 – механическая работа (из данных рис. 7).

**Нагружение ориентированных образцов ПЭ в продольном направлении.** Характер зависимости  $\Delta T(\sigma)$  (рис. 5б) в этом случае такой же, как и при продольном нагружении ПМ (рис. 1б): нагревание при растяжении и охлаждение при сжатии. Однако распространить на ПЭ действие такого же, как описанный выше для ПМ, вибрационно-ангармонического механизма затруднительно. Основания для такого заключения дают значения продольных коэффициента термического расширения и модуля упругости образцов ПЭ. Из таблицы видно, что величины  $\alpha_{\parallel}$  и  $E_{\parallel}$  для образцов ПМ и кристалла ПЭ сравнимы (достаточно близки). Это, кстати, подтверждает отмеченное выше “кристаллоподобие” ориентированного ПМ. Значения же  $\alpha_{\parallel}$  и  $E_{\parallel}$  для образцов ПЭ по величине на порядки отличаются ( $\alpha_{\parallel}$  выше, а  $E_{\parallel}$  – ниже) от указанных характеристик для кристалла ПЭ и для образцов ПМ.

Такая разница свидетельствует о том, что механизмы силовой и термической деформации (термического расширения) ПЭ отличаются от фигурировавших выше упругих деформаций межчастичных связей и вибрационно-ангармонического характера термического расширения. Тогда и механизм термоупругости при продольном нагружении ПЭ должен быть иным.

Расстеклованное состояние ПЭ обуславливает возможность и силовых, и термических деформаций образцов за счет конформационных переходов. Осевая длина “свернутого” гош-изомера меньше, чем у транс-изомера. Поэтому осевая длина ориентированной цепной молекулы будет

зависеть от соотношения концентраций гош- и транс-изомеров в цепи.

Приближенная оценка изменения осевой длины молекул при изменении указанного соотношения вследствие термического и силового воздействия на образец приведена в работах [6, 15, 16]. За основу принято выражение для равновесной концентрации транс-изомеров  $N_{tr}$ , которая определяется разностью потенциальных энергий гош- и транс-изомеров  $\delta U$  [17]:

$$N_{tr}(T) = N \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\delta U}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (7)$$

( $N$  – общая концентрация изомеров).

Относительное изменение общей длины цепной молекулы определяется выражением

$$\Delta \varepsilon_{\parallel}^{\text{mol}} \approx \left( \frac{\delta l}{l_{tr}} \right) \frac{\Delta N_{tr}}{N}, \quad (8)$$

где  $l_{tr}$  – осевая длина транс-изомера,  $\delta l$  – разность осевой длины транс- и гош-изомеров.

Из выражения (7) следует

$$\frac{\Delta N_{tr}}{N} \approx \exp\left(-\frac{\delta U}{kT}\right) \left[ 1 + \exp\left(-\frac{\delta U}{kT}\right) \right]^{-2} \Delta \left( \frac{\delta U}{kT} \right) \quad (9)$$

Тогда из уравнений (8) и (9) получаем осевой (продольный) коэффициент термического расширения молекулы:

$$\alpha_{\parallel}^{\text{mol}} = \frac{\Delta \varepsilon_{\parallel}^{\text{mol}}}{\Delta T} \approx -\left(\frac{\delta l}{l_{\text{tr}}} \frac{\delta U}{kT^2}\right) \exp\left(-\frac{\delta U}{kT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{\delta U}{kT}\right)\right]^{-2} \quad (10)$$

Осьное нагружение вызывает изменение разности потенциальных энергий *гоши-* и *транс*-изомеров

$$\delta U_{\sigma} \approx \delta U_0 + \sigma S_m \delta l, \quad (11)$$

где  $\sigma$  – напряжение,  $S_m$  – поперечное сечение цепной молекулы.

Тогда из выражений (8), (9) и (11) получаем осьевой (продольный) модуль упругости молекулы

$$(E_{\parallel}^{\text{mol}})^{-1} = \frac{\Delta \varepsilon_{\parallel}^{\text{mol}}}{\Delta \sigma} \approx -\left(\frac{\delta l}{l_{\text{tr}}} \frac{S_m \delta l}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\delta U}{kT}\right) \left[1 + \exp\left(-\frac{\delta U}{kT}\right)\right]^{-2} \quad (12)$$

Произведем количественные оценки, при которых принимаем для ПЭ:  $\delta U = 3.5 \times 10^{-21}$  Дж [5];  $S_m \approx 2 \times 10^{-19}$  м<sup>2</sup> [18]; параметры минимального *транс*-изомера из четырех звеньев –CH<sub>2</sub>–:  $l_{\text{tr}} \approx 5 \times 10^{-10}$  м,  $\delta l \approx 2 \times 10^{-10}$  м.

Используя выражения (10) и (12), получим характеристики осьевой термической и силовой деформаций молекулы ПЭ, происходящих вследствие конформационных переходов:

$$\alpha_{\parallel}^{\text{mol}} \approx -2 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}; \quad E_{\parallel}^{\text{mol}} \approx 1 \text{ ГПа}$$

Видно, что величины  $\alpha_{\parallel}^{\text{mol}}$  и  $E_{\parallel}^{\text{mol}}$  сравнимы со значениями  $\alpha_{\parallel}$  и  $E_{\parallel}$  для ориентированных образцов ПЭ (таблица). Разумеется, близость указанных величин является весьма приближенной. Ориентированный ПЭ представляет собой сложную систему из кристаллических и аморфных участков [5]. В соответствии с термическими и механическими характеристиками кристаллитов (таблица) кристаллические участки вносят малый вклад в деформацию образца, но их присутствие (объемная доля) влияет на значения  $\alpha$  и модуля упругости всего образца. Поэтому сравнение характеристик ( $\alpha_{\parallel}$  и  $E_{\parallel}$ ) ориентированного образ-

ца с характеристиками осевой конформационной деформации молекулы ПЭ (находящейся, по смыслу, в аморфной области образца) не вполне строго. Однако близость значений  $\alpha_{\parallel}$  и  $\alpha_{\parallel}^{\text{mol}}$  по знаку и величине так же, как близость  $E_{\parallel}$  и  $E_{\parallel}^{\text{mol}}$ , позволяет утверждать, что конформационный механизм играет доминирующую роль в реализации и термической, и силовой продольной деформации ориентированного ПЭ.

При таком механизме термоупругость ПЭ может быть связана с энергетикой конформационных переходов, поскольку потенциальная энергия *гоши*-изомера выше, чем потенциальная энергия *транс*-изомера [5].

При *гоши*-*транс*-переходах, инициированных нагружением, потенциальная энергия изомеров уменьшается (на величину  $\delta U$ ) – переходит в кинетическую энергию, что ведет к повышению температуры. *Транс*-*гоши*-переходы вызывают понижение температуры.

Изменение тепловой энергии из-за конформационных переходов определяется следующим выражением:

$$\Delta Q = \delta U \Delta N_{\text{tr}}$$

Комбинируя формулы (9), (10) и (11), получаем

$$\Delta Q = T \Delta \sigma (N l_{\text{tr}} S_m) \quad (13)$$

Приближенно  $N l_{\text{tr}} S_m \approx V_a$  – объем аморфной части образца.

Если  $q$  – объемная степень кристалличности, то  $V_a = V(1 - q)$ , где  $V$  – объем образца.

Учет присутствия в объеме образца слаборасширяющейся кристаллической доли позволяет приблизенно определить  $\alpha_{\parallel}$  образца:

$$\alpha_{\parallel} \approx \alpha_{\parallel}^{\text{mol}} (1 - q)$$

Тогда из выражения (13) получаем следующее уравнение, описывающее изменение удельной тепловой энергии образца при нагружении:

$$\frac{\Delta Q}{V} = -\alpha_{\parallel} T \Delta \sigma \quad (14)$$

Таким образом, сравнение соотношений (14) и (1) показывает, что рассмотрение конформационного механизма деформации полимера привело для термоупругости к формуле Кельвина. Это подтверждает обоснованность привлечения конформационной динамики к анализу термоупругости расстеклованного полимера.

В итоге можно заключить, что эффекты, наблюдаемые при продольном нагружении ориентированного расстеклованного полимера ПЭ, определяются действием конформационного механизма. Следует подчеркнуть, что в этом случае ангармоничность колебаний заметной роли не играет.

**Нагружение ориентированных образцов ПЭ в поперечном направлении.** Характер зависимости  $\Delta T(\sigma)$  (рис. 5а) в данном случае такой же, как и при поперечном нагружении ПМ (рис. 1а). Разница в значениях  $\alpha_{\perp}$  и  $E_{\perp}$  ПЭ по сравнению с такими же характеристиками ПМ и кристалла ПЭ (таблица) имеется, хотя и не столь значительная, как для “продольных” характеристик. В поперечном направлении действует комбинированный механизм термической и силовой деформации ориентированного ПЭ. Если в продольном направлении деформация полимера определяется конформационным изменением осевой длины молекул без существенного влияния межмолекулярного взаимодействия, то в поперечном направлении ситуация иная. Конформационные переходы изменяют средние поперечные размеры цепных молекул: возрастание концентрации *гоши*-изомеров увеличивает, а понижение концентрации последних уменьшает среднюю “толщину” молекулы. Это обстоятельство само по себе приводит к поперечной деформации ориентированного образца, состоящего из примерно параллельных друг другу молекул.

В то же время и поперечные колебания молекул при обычном ангармонизме межмолекулярного взаимодействия являются причиной поперечного термического расширения ориентированного образца, а поперечное нагружение, деформируя межмолекулярные связи, вызывает упругую силовую деформацию образца. Значения  $\alpha_{\perp}$  и  $E_{\perp}$  для ПМ и кристаллов ПЭ (таблица) характеризуют эти виды поперечной деформации.

Таким образом, поперечные деформации ориентированных образцов ПЭ являются комбина-

рованными, т. е. складываются из двух составляющих – вибрационно-ангармонической и конформационной.

Судя по соотношению значений  $\alpha_{\perp}$  и  $E_{\perp}$  для образца ПЭ и для кристаллов ПЭ (таблица), можно заключить, что вклад конформационной составляющей в поперечную деформацию весьма значителен.

Растягивающее поперечное нагружение полимерных молекул в расстеклованных аморфных областях ориентированного ПЭ вызывает увеличение концентрации *гоши*-изомеров и тем самым ведет к охлаждению образца (наряду с охлаждением, вызванным упругим растяжением ангармонических межмолекулярных связей). Сжимающее поперечное нагружение, уменьшая концентрацию *гоши*-изомеров, приводит к нагреванию образца (рис. 5а). Вибрационно-ангармонический механизм вносит свой вклад в изменение температуры при поперечном нагружении ориентированного ПЭ.

Оценим долю изменения тепловой энергии при поперечном нагружении ПЭ, приходящуюся на действие конформационного механизма  $\Delta Q^{\text{conf}}$ . Поперечный вибрационно-ангармонический коэффициент термического расширения в кристаллических и аморфных областях ПЭ примерно одинаков. Это следует из данных по величине  $\alpha$  кристаллов и образцов ПЭ при низких (~100 K) температурах, когда конформационная динамика еще не возбуждена [19]. Тогда, принимая  $\alpha_{\perp}^{\text{cr}} \approx 2.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  (таблица) и пользуясь формулой Кельвина (1), получим

$$\frac{\Delta Q^{\text{conf}}}{\Delta Q} \approx \frac{\alpha_{\perp} - \alpha_{\perp}^{\text{cr}}}{\alpha_{\perp}} \approx 0.6,$$

где  $\Delta Q$  – общее изменение тепловой энергии.

Таким образом, можно прийти к выводу о том, что и при поперечном нагружении ориентированного ПЭ значительная часть изменения тепловой энергии, а, следовательно, и температуры, обусловлена конформационными переходами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разнообразные по знаку и величине эффекты термоупругости в полимерах связаны с различ-

ными механизмами термической и силовой деформации этих полимеров. Были выявлены три возможных механизма термоупругости, действующие в соответствии со структурно-динамическим состоянием полимерных образцов и условиями их нагружения: вибрационно-ангармонический, обусловленный ангармонизмом межмолекулярного взаимодействия; вибрационно-ангармонический, определяемый ангармонизмом продольных колебаний цепных молекул, которые в свою очередь вызваны их поперечными колебаниями (ангармонизм межчастичного взаимодействия не играет при этом принципиальной роли); конформационный, связанный с инициированным нагружением изомерными переходами, причем в этом случае ангармоничность любого вида не играет принципиальной роли.

Установлено, что изменение температуры полимера при упругом адиабатическом нагружении (термоупругий эффект) во всех случаях обусловлено перераспределением составляющих внутренней энергии: переходами между потенциальной и кинетической энергией. В области сравнимо малых нагрузок перебрасываемые из одной формы в другую порции энергии намного превышают работу деформирования полимерных образцов.

Авторы хотят отметить, что проф. Евгений Васильевич Кувшинский проявлял большой интерес к термоупругости полимеров, сам вел исследования в этой области [20], а главное – стимулировал и активно поддерживал развитие работ по термоупругости полимеров в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР и в Ленинградском политехническом институте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-32467а и 00-03-33064а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomson W. (Lord Kelvin) // Mathematical and Physical Papers. London; Cambridge: C.J. Clay and son Univ. Press, 1890. P. 592.
2. Joule J.P. // Proc. Roy. Soc. 1857. V. 8. P. 564.
3. Гиляров В.Л., Слуцкер А.И., Володин В.П., Лайус Л.А. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 1. С. 153.
4. Гиляров В.Л., Слуцкер А.И., Володин В.П., Лайус Л.А. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 8. С. 1548.
5. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Наука, 1982.
6. Слуцкер А.И., Лайус Л.А., Гофман И.В., Гиляров В.Л., Поликарпов Ю.И. // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 7. С. 1327.
7. Thermochim. Acta. Special Issue "Deformation Calorimetry of Polymers". 1994. V. 247. № 17.
8. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимииды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.
9. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1975.
10. Ландау Л.Д., Лишиц Е.М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1973. Т. 1.
11. Лишиц Е.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т. 22. № 4. С. 475.
12. Chen F.C., Choy C.L., Young K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1980. V. 18. № 12. P. 2313.
13. Chen F.C., Choy C.L., Wong S.P., Young K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. № 6. P. 971.
14. Слуцкер А.И., Лайус Л.А., Гиляров В.Л., Гофман И.В. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1543.
15. Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Лайус Л.А., Гофман И.В., Поликарпов Ю.И., Аверкин Б.А. // Нелинейные проблемы механики и физики деформируемого твердого тела. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2002. Вып. 5. С. 155.
16. Slutsker A.I., Hilarov V.L., Layus L.A., Gofman I.V. // Int. J. Polym. Mater. 2004. V. 53. № 2. P. 173.
17. Волькенштейн М.В. Конформационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
18. Bunn K. // Trans. Faraday Soc. 1939. V. 35. P. 482.
19. Choi C.L., Chen F.C., Young K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. № 2. P. 335.
20. Кувшинский Е.В., Вотинов М.П., Сульженко Л.Л. // Приборы и техника эксперимента. 1957. № 6. С. 92.

**Specifics and Mechanism of Thermoelastic Effect in Polymers****L. A. Laius, A. I. Slutsker\*, I. V. Gofman\*\*, V. L. Gilyarov\*, and Yu. I. Polikarpov\*\*\***

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

\*\**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

\*\*\**St. Petersburg, State Polytechnic University,  
Politekhnicheskaya ul. 29, St. Petersburg, 195251 Russia*

**Abstract**—Temperature changes upon longitudinal and transversal adiabatic loading (thermoelastic effects) of oriented rigid-chain (polyimide) and flexible-chain (PE) polymers were determined. The coefficient of thermal expansion and Young moduli in the longitudinal and lateral direction were measured. The anisotropy of thermoelasticity and thermal-expansion characteristics in sign and magnitude was revealed. Different mechanisms of thermal expansion and forced deformation were established, and heat and energy balance for the polymers upon their loading was calculated on the basis of these mechanisms. Different mechanisms of thermoelasticity were revealed for oriented polymers having different structures and different directions of loading and orientation axes.