

На правах рукописи



Кулик Виталий Борисович

**Напряжения в полимерных кристаллах, вызываемые
внутренней атомно-молекулярной динамикой**

специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН

Научный руководитель д.ф.-м.н., проф. Веттегрень Виктор Иванович

Официальные оппоненты:

д.ф.-м.н. Марков Юрий Федорович,

д.ф.-м.н. Ельяшевич Галина Казимировна

Ведущая организация Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Защита состоится 15.10.2009 в 16 ч. 30 мин.

на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе

Автореферат разослан 10.09.2009

Ученый секретарь

диссертационного совета



Петров А.А.

Актуальность темы

Квантовые закономерности колебательной динамики характерны для всех твердых тел. Они заключаются в наличии нулевых колебаний (при $T=0$), специфических температурных зависимостях энергии колебаний, теплоемкости, термического расширения и др. Свойства полимерных нанокристаллов, построенных из распрямленных цепных молекул, резко отличаются от свойств кристаллов «обычных» низкомолекулярных веществ. Высокая продольная жесткость скелета молекул при низкой поперечной и слабое межмолекулярное взаимодействие приводят к ряду особенностей, как молекулярной динамики, так и вызываемых ею эффектов. Детальных экспериментальных исследований, направленных на выяснение квантовых закономерностей в динамике колебаний полимерных кристаллов и вызываемых ими деформаций химических и межмолекулярных связей мало. Сведения о величине деформации межатомных связей в неорганических кристаллах обычно получают методом рентгеновского рассеяния. Для полимерных нанокристаллов этот метод позволяет получить сведения только о тепловой деформации межмолекулярных связей. Сведения о деформации и напряжениях на скелете полимерных молекул могут быть получены только методами инфракрасной (ИК) и рамановской спектроскопии. Полученные до настоящей работы результаты носили разрозненный характер, и не была выявлена их природа.

Цель работы:

Экспериментальное исследование напряжений в скелете полимерных молекул, возникающих при колебаниях атомов в нанокристаллах полимеров.

Объекты исследования:

образцы более чем 30 полимеров различных классов: полиолефинов, полиамидов, полиспиртов, полиимидов и ароматических полиамидов.

Методы исследований

Инфракрасная и рамановская спектроскопия: измеряли положение максимума ν и ширину Γ полос регулярности, соответствующих колебаниям

атомов основного скелета в регулярных последовательностях полимерных молекул.

Рентгеновская дифракция: измеряли положение меридиональных и экваториальных рефлексов в угловой зависимости рассеяния рентгеновских лучей под большими углами.

Исследования проводились в интервале температур – от 90 К до температур плавления или терморазложения изучаемых полимеров.

Научная новизна

состоит в получении экспериментальных данных о деформации скелета полимерных молекул в нанокристаллитах полимеров и установлении их природы.

Научная и практическая значимость работы

заключается в том, что в ней установлены закономерности термической деформации скелета полимерных молекул. Они могут быть использованы для дальнейшего развития теплофизики и механики полимерных нанокристаллов.

На защиту выносятся:

1. Закономерности термической деформации скелета полимерных молекул и их объяснение.
2. Явление деформации скелета молекул полимеров при изменении размеров кристаллитов и его объяснение.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях, совещаниях и семинарах:

- XV Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург. 12 – 14 апреля 2005 г.
- XVIII Петербургские чтения по проблемам прочности и роста кристаллов. Санкт-Петербург. 21 – 24 октября 2008 г.
- Городской семинар по механике. Санкт-Петербург, Институт проблем машиноведения, 26 февраля 2009 г.

- Семинары в Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном политехническом университете, Институте высокомолекулярных соединений РАН.

Публикации

По материалам работы опубликовано 15 печатных работ, в том числе 13 научных статей в рецензируемых научных журналах и 2 работы в материалах международных конференций. Список приведен в конце автореферата.

Объем работы

составляет 127 страниц, включая 44 рисунка. Библиография содержит 99 наименований.

Содержание работы

Во введении обсуждается актуальность работы, сформулированы задачи и цели исследований, оценивается научная новизна и практическая значимость работы, приводятся основные положения, выносимые на защиту, и дается краткое содержание диссертации.

В первой главе проводится анализ состояния вопроса в области проводимых исследований.

Во второй главе приводится описание методики исследований при помощи ИК- и рамановской спектроскопии. Описаны кюветы для получения ИК- и рамановских спектров при высоких и низких температурах. Описана методика учета искажений ИК-спектров, обусловленных излучением образца и кюветы при высоких и низких температурах. Уделено внимание способу проведения «базовых линий», позволяющему корректно учесть потери за счет наложения на изучаемую полосу крыльев других полос, отражения и рассеяния. Описаны методы определения смещения максимумов полос с погрешностью $0,2 \text{ см}^{-1}$ и ширины полос регулярности с погрешностью $0,2 - 0,3 \text{ см}^{-1}$.

В третьей главе описаны результаты исследований деформации и напряжений в полимерных кристаллах при тепловых и нулевых колебаниях.

На рис. 1. представлена температурная зависимость положения максимума полосы регулярности с частотой в области 972 см^{-1} в ИК-спектре полиэтилентерефталата (ПЭТФ), отнесенной к валентным колебаниям химических связей в скелете молекул в транс-конформации [1, 2].

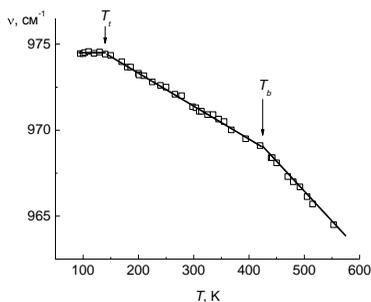


Рис. 1. Температурная зависимость положения максимума полосы регулярности 972 см^{-1} в рамановском спектре ПЭТФ

Известно, что величина смещения $\Delta\nu(T)$ частоты связана с напряжением $\sigma_c(T)$ на скелете молекул полимеров уравнением [3, 4]

$$\Delta\nu(T) \equiv \nu(T) - \nu(0) = -\alpha\sigma_c(T), \quad (1)$$

где $\nu(T)$ и $\nu(0)$ - частота колебаний при температуре T и $T \rightarrow 0 \text{ K}$, α – механоспектроскопический коэффициент, который был определен из зависимости положения максимума полос регулярности от растягивающего напряжения. Пользуясь данным выражением, из смещений максимума полосы регулярности рассчитали температурные напряжения на скелете молекул $\sigma_c(T)$. Пример зависимости напряжения на скелете молекул ПЭТФ от температуры представлен на рис. 2.

Как известно, все колебания регулярно построенных участков полимерных молекул могут быть разделены на торсионные изгибные и валентные моды с максимальными частотами ν_t , ν_b и ν_s , соответственно. Для колебаний скелета молекулы полиэтилена (ПЭ) [1, 5]: $\nu_t \sim 200 \text{ см}^{-1}$, $\nu_b \sim 500 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s \sim 1200 \text{ см}^{-1}$. Эффективное термическое возбуждение соответствующей мо-

ды наступает при температурах $T_{eff} \approx h\nu_{t,b,s}/3k$, где h и k – постоянные Планка и Больцмана (при $T \geq T_{eff}$ энергия колебаний отличается от классической не более, чем на 20%). Для ПЭ эффективные температуры имеют следующие значения: для торсионной моды $T_t \sim 100$ К, для изгибной - $T_b \sim 230$ К и для валентной - $T_s \sim 570$ К. Таким образом, при температурах до температуры плавления ПЭ (~420 К) термически возбуждены только торсионные и изгибные колебания. Указанные особенности характерны не только для гибкоцепных (полиолефинов, полиамидов, полиэфиров и полиспиртов), но и для жесткоцепных полимеров (ароматических полиамидов и полиимидов).

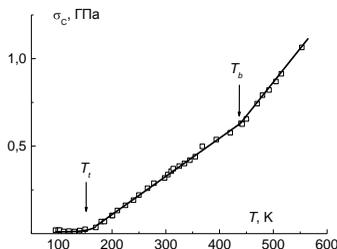


Рис. 2. Температурные зависимости тепловых растягивающих напряжений на скелете молекул ПЭТФ

Был предложен следующий механизм растяжения углеродного скелета из-за торсионных и изгибных колебаний:

Известно, что в силу нелинейности межатомных сил различные колебания непрерывно обмениваются энергией друг с другом и существуют ограниченное время τ_r [6, 7]. За это время кванты колебаний – фононы успевают пробежать вдоль участка молекулы расстояние $\Lambda \approx s\tau_r$, где s – скорость звука. «Поперечное» смещение атомов при колебаниях ограниченного участка цепи вызывает «сопротивление» продольному сдвигу соседних «мертвых» участков молекулы и ведет к появлению растягивающего напряжения. Такой механизм растяжения скелета цепной молекулы был назван «квазиструнным» (по аналогии с тем, что струна с закрепленными концами должна растяги-

ваться при поперечном смещении ее среднего участка). В этом механизме «нагрузки» скелетных связей ангармоничность «поперечных» колебаний в растянутом участке молекулы существенной роли не играет.

Теоретический расчет для деформации атомной цепочки при поперечных колебаниях дал следующее выражение для оценки средней величины деформации С-С связи:

$$\langle \varepsilon_c \rangle \approx \frac{2kT}{K_s} \quad (2)$$

где K_s – коэффициент упругости связей в цепочке; T – температура. Согласно (2), при $T = 300$ К: $\langle \varepsilon_c \rangle \approx 1,5 \cdot 10^{-3}$. Экспериментальное значение термического «растяжения» углеродного скелета молекул ПЭ при $T = 300$ К, вычисленное из смещения частоты максимума полосы дало близкое значение $\approx 1,7 \cdot 10^{-3}$.

Для оценки напряжений на межмолекулярных связях, были использованы данные по угловому смещению рефлексов [110] рентгеновской дифракции, отвечающих направлению в кристаллической решетке полимера перпендикулярному осям макромолекул. Используя уравнение Брэгга-Вульфа

$$\sigma_{\perp} = -E_{\perp} \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\varphi_{\perp}}{2} \cdot \Delta\varphi_{\perp},$$

где E_{\perp} - поперечный модуль упругости и φ_{\perp} - угловое положение рефлекса, были получены температурные зависимости напряжений на межмолекулярных связях $\sigma_{\perp}(T)$ (рис. 3) в кристаллической решетке ПЭ.

Все полученные температурные зависимости (рис. 1 – 3) демонстрируют наличие квазиизломов в окрестности эффективных температур T_t и T_b , в которых изменяется статистика атомных колебаний. Чтобы убедиться, что изменение наклона температурных зависимостей напряжения вызвано изменением статистики, они были сопоставлены с температурными зависимостями ширины (на половине высоты) полос регулярности Γ . Известно, что величина

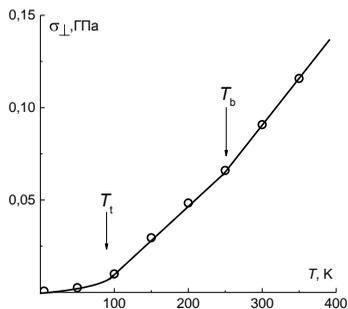


Рис. 3. Зависимость от температуры тепловых растягивающих напряжений межмолекулярных связей в кристаллах ПЭ

ширины линейна среднему квадрату амплитуды колебаний в полимерном кристалле [6]. Типичные зависимости $\Gamma(T)$ показаны на рис. 4. Видно, что они также имеют квазиизломы при таких же эффективных температурах T_t и T_b . (см. табл. 1). Такое совпадение позволяет сделать следующий вывод: последовательное возбуждение тепловых, сначала торсионных (при T_t), а затем изгибных (при T_b) мод колебаний вызывает изменение наклона температурных зависимостей растяжения скелета полимерных молекул и межмолекулярных связей. Тепловые валентные колебания во всем температурном диапазоне измерений остаются «замороженными».

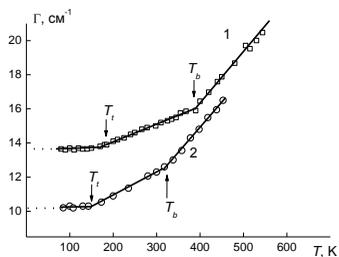


Рис.4. Температурные зависимости ширины полос ИК-спектрах полиэтилентерефталата - 972 см^{-1} (1) и поливинилового спирта - 1146 см^{-1} (2).

Из рис. 4 видно, что при $T \rightarrow 0$ ширина полос имеет конечное значение. Данный эффект обусловлен наличием «нулевых колебаний», связанных с

принципом неопределенности. «Нулевые колебания» также приводят к напряжению на скелете молекул.

Таблица 2

Значения температур T_t и T_b для некоторых полимеров

Полимер	T_t , К	T_b , К	T_t , К	T_b , К
	$T_{t,b} = h\nu_{t,b}/3k$		из $\sigma_C(T)$ и $\Gamma(T)$	
Полиэтилен	100	250	100	250
Полиамид 6	160	390	170	420
Полиэтилентерефталат	130	380	170	380
Поливиниловый спирт	180	360	180	360
Полипиромеллитимид	380	640	390	630
Политерефталамид	200	580	180	550
Полиамидбензиимидазол	280	610	230	570

Чтобы величину эффективного напряжения, возникающего из-за «нулевых колебаний», продолжим линейные участки зависимостей из $\sigma_C(T)$ и $\sigma_{\perp}(T)$ до пересечения с осью ординат (рис. 5), Полученные значения эффективного напряжения $\sigma_{C,\perp}(0)$ приведены в таблице 2. Там же даны термические напряжения при температуре 350 К.

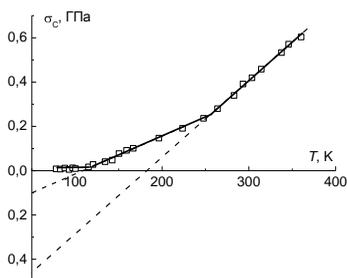


Рис. 5. Зависимость от температуры растягивающих напряжений скелета молекул ПЭ.

Из таблицы 2 видно, что напряжения за счет нулевых и тепловых торсионных и изгибных колебаний при $T=350$ К близки. Они значительно меньше прочности углерод-углеродной связи в полиэтилене ~ 30 ГПа. В тоже время, напряжения на межмолекулярных связях при температуре, близкой к темпе-

ратуре плавления ~ 420 К кристаллов ПЭ сравнимы с теоретической прочностью межмолекулярных связей. Это позволяет предположить, что плавление кристалла происходит при напряжениях близких к теоретической прочности межмолекулярных связей.

Таблица 2

Растягивающие напряжения в кристалле полиэтилена из-за торсионных и изгибных колебаний

	На скелетных связях. σ_c , ГПа	На межмолекулярных связях. σ_{\perp} , ГПа
От «нулевых» колебаний	~ 0,9	~ 0,06
От тепловых колебаний при $T=350$ К.	~ 0,6	~ 0,12
Суммарно при $T=350$ К	~ 3	~ 0,2

В четвертой главе описаны результаты исследований влияния размеров кристаллитов на напряжения на скелете полимеров молекул. На рис. 6 показаны температурные зависимости ширины полосы 1129 см^{-1} в рамановском спектре ПЭ и напряжений на скелете молекул ПЭ для образцов с продольными размерами кристаллитов 100 и 15 нм. Из рисунков видно, что во всем температурном диапазоне ширина (линейно связанная со средним квадратом амплитуды колебаний) и напряжения на скелете молекул в мелких кристаллитах больше, чем в крупных. Этот результат был объяснен рассеянием нулевых валентных фононов на границах мелких кристаллитов. Оказалось, что величина напряжений, возникающих из-за рассеяния фононов на границах кристаллитов, совпадает с теоретически рассчитанной на основе флуктуационно-диссипативной теоремы:

$$\sigma_c \approx \frac{C}{\ell}$$

где C – коэффициент, зависящий от силовых постоянных и параметра Грюнайзена, а ℓ – размер кристаллита.

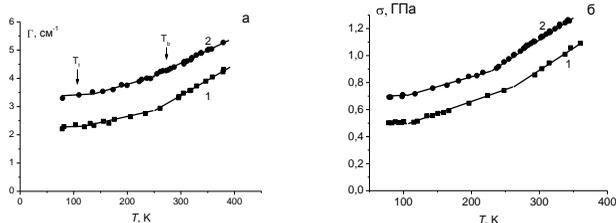


Рис. 6. Температурная зависимость ширины полосы 1129 см^{-1} в рамановском спектре (а) и напряжений на скелете макромолекул (б) ПЭ в кристаллитах с размерами, нм: 1 – 100; 2 – 15.

В пятой главе приведены результаты исследований тепловых и флуктуационных деформаций химических связей в поверхностных и граничных слоях полимеров методами ИК- и рамановской спектроскопии. Оказалось, что в поверхностных слоях межатомные связи растянуты, а в граничных слоях с металлами – сжаты. Полученные результаты объяснены перестройкой спектра атомных колебаний в поверхностных и граничных слоях полимеров.

Основные результаты работы:

1. Получены температурные зависимости деформаций скелета молекул полимеров при тепловых и нулевых колебаниях. Они оказались нелинейными: ниже эффективной температуры T_i деформация постоянна, в диапазоне $T_i < T < T_b$ она изменяется линейно с температурой, а выше T_b линейность остается, но наклон зависимости увеличивается. Этот эффект обусловлен "размораживанием" торсионных и изгибных мод колебаний. Ниже T_i , оба колебания «заморожены» и напряжения отсутствуют, выше T_i «размораживаются» торсионные колебания и деформация начинает расти линейно с температурой, при T_b «размораживаются» изгибные колебания, и наклон зависимости напряжений от температуры увеличивается. Предложен новый механизм деформации полимерных молекул при изменении температуры, названный «квазиструнным», при котором «поперечное» смещение атомов при колеба-

ниях ограниченного участка цепи вызывает «сопротивление» продольному сдвигу соседних «мертвых» участков молекулы и ведет к появлению растягивающего напряжения. В «квазиструнном» механизме деформации связей в скелете молекул анагармонизм колебаний существенной роли не играет.

2. Оценены величины вкладов в напряжения за счет «нулевых» торсионных и изгибных колебаний. Они оказались близкими к напряжениям за счет тепловых колебаний при комнатной температуре и на порядок меньше прочности углерод-углеродной связи. Величина динамических напряжений на межмолекулярных связях при температуре плавления близка к теоретической прочности межмолекулярных связей. Это позволяет предположить, что плавление кристалла происходит, когда напряжения на межмолекулярных связях достигают их теоретической прочности.

3. Установлено, что при уменьшении размеров кристаллитов деформация скелета полимерных молекул увеличивается. Это явление объяснено рассеянием нулевых валентных фононов на границах кристаллитов

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1 Веттегрень В.И., Кулик В. Б., Титенков Л.С., Заалишвили Н.Л. Тепловое и квантовое расширение транс-конформеров в молекулах полиэтилена // Высокомолекулярные соединения (А). 2002. Т.44, №6. С. 933-939.

2 Слуцкер А.И., Веттегрень В.И., Гиляров В.Л., Дадобаев Г., Кулик В.Б., Титенков Л.С. Тепловое расширение кристалла полиэтилена и макромолекул в нем // Высокомолекулярные Соединения (А). 2002. Т. 44 №7. С. 1168-1174.

3 Слуцкер А.И., Веттегрень В.И., Гиляров В.Л., Дадобаев Г., Кулик В.Б., Титенков Л.С. Проявление квантовой статистики в колебательной динамике кристаллов полиэтилена // Физика твердого тела. 2002. Т. 44, № 10. С. 1847–1854.

4 Веттегрень В.И., Марихин В.А., Кулик В. Б., Титенков Л.С. Расширение мономерных звеньев в молекулах полиэтилентерефталата под влияни-

ем тепловых и нулевых колебаний атомов // Физика твердого тела. 2002. Т. 44, вып. 12. С. 2234-2239.

5 Титенков Л.С., Веттегрень В.И., Кулик В.Б. Теплофизические параметры макромолекул волокнообразующих полимеров. Обзор // Химические волокна. 2002. № 5. С. 54-61.

6 Веттегрень В.И., Марихин В.А., Кулик В.Б., Титенков Л.С. Влияние размеров наноструктурных образований на рассеяние оптических фононов в полиэтилентерефталате // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, вып. 4. С. 748-752.

7 Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Кулик В.Б., Титенков Л.С. Термическое расширение скелета цепных молекул в кристаллах полимеров // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, вып. 8. С. 1528-1534.

8 Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Башкарев А.Я., Лебедев А.А., Сытов В.А. Температурная зависимость прочности адгезионной связи эпоксилаучковых клеев и полиамидов в высокоэластическом состоянии со сталями // Письма в Журнал технической физики. Т. 30, вып. 20. 2004. С. 42-48.

9 Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Новак И.И. Тепловые и флуктуационные деформации химических связей в поверхностных и граничных слоях полимеров // Физика твердого тела Т. 47, вып. 5. 2005, С. 893-898.

10 Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Бронников С.В. Температурная зависимость прочности полимеров и металлов в области высоких температур // Письма в Журнал технической физики. Т. 31, вып. 22. 2005. С. 47-55.

11 Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Кулик В.Б., Гиляров В.Л. Возможности прямой оценки характеристик нулевой динамики в кристаллах полиэтилена // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, вып. 2. С. 227-233.

12 Веттегрень В.И., Слуцкер А.И., Кулик В.Б. Напряжения в полимерных кристаллах, вызываемые внутренней атомно-молекулярной динамикой // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, вып.1. С. 198-205.

13 Веттегрень В.И., Кулик В.Б. Квантовая вибрационная динамика и деформация скелета полимерных молекул. Высокомолекулярные соединения (А). 2009. Т. 51, № 8. С. 1-10.

14 Кулик В.Б., Веттегрень В.И. Проявление статистики атомных колебаний в разрушении. XV Петербургские чтения по проблемам прочности. Санкт-Петербург, 12-14 апреля 2005 г.: сборник тезисов. СПб. 2005. С. 12.

15 Кулик В.Б., Веттегрень В.И. Закалочные напряжения в аморфном полимере. XVIII Петербургские чтения по проблемам прочности и роста кристаллов. Санкт-Петербург, 21-24 октября 2008 г.: сборник тезисов. СПб. 2005. Ч. II. С. 87.

Список использованных источников

1 Painter P.C., Coleman M., Koenig J.L. The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to the Polymeric Materials. New York: John Willey and Sons Inc., 1986. 580 p.

2 Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspectroscopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie Verlag, 1972. 474 p.

3 Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Ya. Description of thermal and mechanical properties of drawn polymers over a wide temperature range // Polymer Engineering and Science. 1992. V. 32. P. 1204 – 1208.

4 Vettegren V.I., Titenkov L.S., Bronnikov S.V. Thermophysical Properties of Macromolecules in the Block State: Spectroscopic Investigation // J. Thermal Anal. 1992. V. 38. P. 1031–1045.

5 Safford G.J., Naumann A.W. Low Frequency Motions in Polymers as Measured by Neutron Inelastic Scattering // Adv. Polymer Sci. 1967. V. 5, H. 1. P. 1–27.

6 Madelung O. Festkopertheorie – Berlin: Springer Verlag, 1972. 418 p.

7 Марадудин А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир, 1968. 432 с.