

Особенности силовых и термических упругих деформаций цепных молекул и их энергетики в полимерных кристаллах

© А.И. Слутскер¹, В.И. Веттегрень¹, В.Б. Кулик¹, В.Л. Гиляров¹, Ю.И. Поликарпов², Д.Д. Каров²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 15 сентября 2015 г.)

В полимерных кристаллах (в частности полиэтилене) методами рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии измерены изменения осевой и контурной длин скелетных межатомных связей в цепных молекулах как при механическом нагружении (растяжении), так и при термическом воздействии (нагревании). Проведен анализ измеренных силовых и температурных зависимостей, давший расчетные описания деформации полимерного кристалла (для механического нагружения — подтверждение литературных данных, для термического воздействия — оригинальная разработка). Определены составляющие потенциальной энергии деформированного полимерного кристалла, относящиеся как к растяжению скелетных связей, так и к изгибу цепных молекул. Установлено резкое различие соотношения этих составляющих при механическом нагружении и термическом воздействии.

1. Введение

К линейным относят полимеры, молекулы которых имеют цепное строение. Если боковые привески к цепным скелетам молекул являются сравнительно небольшими и расположены вдоль оси молекулы регулярно, то такие молекулы способны кристаллизоваться [1]. Образующиеся полимерные кристаллы строятся из распрямленных участков цепных молекул, уложенных параллельно и регулярно [2]. Полимерные кристаллы отличаются резкой анизотропией механических и термических свойств в продольном (вдоль осей распрямленных молекул) и поперечном (ортогональном осям молекул) направлениях [3]. Так, жесткости кристаллических решеток и характеристические температуры колебаний в продольном направлении значительно выше, чем в поперечном [3]. Уже это обстоятельство вызывает особенности в деформационной реакции полимерных кристаллов на механическое и термическое воздействие. Кроме того, цепное строение молекул приводит к специфическим видам жесткости: жесткости растяжения (увеличения контурной длины молекулы) и изгибной жесткости (изменения „кривизны“ участков цепной молекулы, ведущей к изменению осевой длины молекулы). Отметим, что вопрос о двух видах длины цепной молекулы (контурной и осевой) обострялся и тем, что многим цепным полимерным молекулам присущи различные формы скелета: зигзагообразная, спиралевидная, ступенчатая и др. [1], что делает скелет распрямленной полимерной молекулы отличающимся от прямой линии (при сохранении понятия о прямой оси участка молекулы — луча между концами этого участка (осевой длины участка)).

Разработке механики (описания деформационной реакции) полимерного кристалла при механическом (нагружение) и термическом (нагревание) воздействии посвящено большое число теоретических и экспериментальных исследований [2], приведших к формулированию основных положений механики и термодинамики полимерных кристаллов. В то же время вопросы, касающиеся детального поведения скелетных межатомных связей в подвергающихся воздействиям полимерных кристаллах, нуждаются в дальнейшем выяснении. Отметим, что основной метод исследования скелетной динамики молекул в полимерных кристаллах — дифрактометрия (рентгеновская, электронная, нейтронная), хотя и является весьма информативным, все же определяет не все детали динамики.

Сравнительно недавно к выяснению деталей молекулярной динамики в полимерных кристаллах стала привлекаться рамановская спектроскопия, показавшая чувствительность к влиянию воздействий на скелеты полимерных молекул [4,5]. Важным явилось установление соотношения между изменением рамановской частоты скелетных колебаний и растяжением (напряжением) скелетных С—С-связей при воздействиях на полимерные кристаллы [6].

В результате появилась возможность прямого рамановского измерения упругой деформации скелетных С—С-связей. Сочетание рентгеновского и рамановского методов исследования ведет к уточнению на молекулярном уровне механики и энергетики подвергающихся воздействиям полимерных кристаллов.

В настоящей работе продолжается детализация деформационных процессов в полимерных кристаллах, опирающаяся, как и в [6], на экспериментальные резуль-

таты по скелетным деформациям при механическом и термическом воздействиях.

2. Объекты и методы исследования

Основным объектом исследования выступал кристаллизующийся полимер — полиэтилен (ПЭ) со структурой цепной молекулы $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ [7] — в одноосно ориентированном состоянии, когда оси распрямленных цепных молекул в кристаллитах (с линейными размерами от 20 до 100 nm) направлены вдоль одной оси — оси ориентации образца.

Исследования проводились также на других ориентированных образцах кристаллизующихся полимеров (поликапроамид, полипропилен и др.).

Базовым исходным состоянием образцов ПЭ было состояние при температуре $T = 90$ К. При этой температуре тепловая молекулярная динамика в кристаллах ПЭ остается фактически невозбужденной, поскольку характеристические температуры скелетных колебаний молекул ПЭ имеют следующие значения: 340 и 750 К (поперечные колебания) и 1650 К (колебания продольного типа) [8]. Образцы подвергались воздействию двух видов:

- 1) растягивающее нагружение вдоль оси ориентации при $T = 90$ К;
- 2) нагревание свободных (без нагрузки) образцов до температуры 300–350 К.

Образцы как при механическом, так и при термическом воздействии исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (для определения изменения скелетных межатомных расстояний в полимерных кристаллах) и рамановской спектроскопии (для измерения частот скелетных колебаний молекул в кристаллах).

Методики проводимых измерений более подробно описаны в [9,10].

3. Экспериментальные результаты

3.1. Упругое растягивающее нагружение при $T = 90$ К. Растягивающая сила P прикладывалась по оси ориентации образцов и создавала напряжение $\sigma = P/S$, где S — площадь поперечного сечения образцов. Поскольку напряжения на поперечном сечении образца и на поперечном сечении молекул в кристаллитах ориентированных образцов практически совпадают [11], сила F , растягивающая полимерную молекулу в кристалле, составляет $F = \sigma S_M$, где S_M — площадь поперечного сечения молекулы. Для ПЭ $S_M = 1.8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ [12].

Методом рентгеновской дифрактометрии по регистрируемому при нагружении угловому смещению рефлекса 002 в сторону уменьшения угла [13] находилось увеличение расстояния между скелетными атомами углерода вдоль оси молекулы ПЭ. Углеродный скелет распрямленной молекулы ПЭ имеет форму плоского

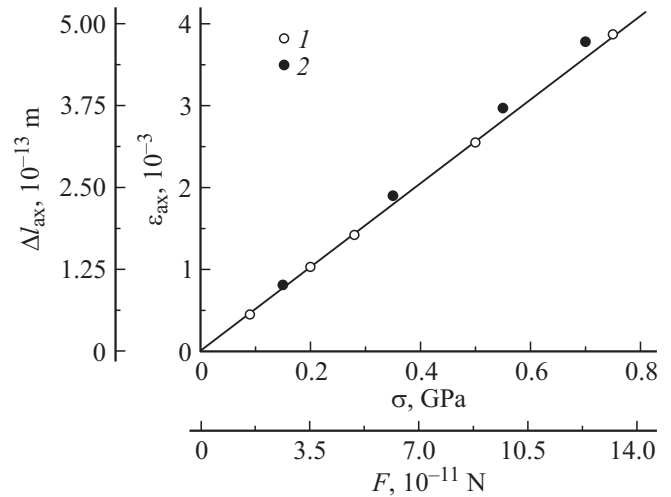
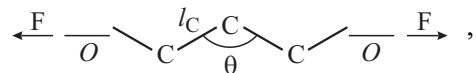


Рис. 1. Зависимость увеличения осевой длины скелетной С–С-связи в молекуле ПЭ от продольного растягивающего нагружения кристалла ПЭ. 1 — измерение методом рентгеновской дифрактометрии, 2 — расчет по выражению (2).

зигзага [12]



где $O-O$ — ось молекулы, $l_C = 0.154 \text{ nm}$ — собственная (контурная) длина С–С-связи, $\theta = 109^\circ$ — валентный угол между С–С-связями. Проекция С–С-связи на ось молекулы — осевая длина С–С-связи $l_{ax} = l_C \sin \theta/2$. При $T = 90$ К $l_{ax} = 0.127 \text{ nm}$. Поэтому дифрактометрически измеряемое изменение расстояния между скелетными углеродными атомами вдоль оси молекулы (при действии силы F вдоль оси молекулы) являлось изменением осевой длины С–С-связи Δl_{ax} . Из измеренной зависимости смещения рефлекса от напряжения, пользуясь уравнением Брэгга, находим зависимость Δl_{ax} и $\epsilon_{ax} = \Delta l_{ax}/l_{ax}$ от σ и $F = \sigma S_M$, приведенную на рис. 1. По данным рис. 1 определяем важную характеристику цепной молекулы ПЭ — силовую постоянную осевого растяжения С–С-связи: $f_{ax} = F/\Delta l_{ax} \approx 2.8 \cdot 10^2 \text{ N/m}$, что близко к значению этой характеристики ПЭ, найденному в работах [11,14].

Методом рамановской спектроскопии регистрировалось смещение $\Delta \nu$ в сторону низких частот полосы, имеющей при $T = 90$ К частоту $\nu = 1130 \text{ cm}^{-1} \approx 3.4 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$, которая отвечает валентным колебаниям С–С-связей в скелете молекулы ПЭ. Важно отметить, что изменение частоты данных колебаний обусловлено изменением только контурной длины С–С-связей без влияния изменения валентного угла [15].

Измеренная зависимость относительного изменения (а именно уменьшения) частоты $\epsilon_\nu(\sigma) = \Delta \nu(\sigma)/\nu(\sigma=0)$ от растягивающего напряжения представлена на рис. 2, а.

В [6] установлено соотношение между изменением частоты данных колебаний в ПЭ и относительным изменением контурной длины С–С-связей ε_C , которое позволяет из измеренного изменения частоты колебаний находить изменение контурной, т.е. собственной длины С–С-связей в ПЭ:

$$\varepsilon_C \approx -0.3\varepsilon_v. \quad (1)$$

Из (1) следует, что уменьшение частоты колебаний означает контурное растяжение С–С-связи.

Из зависимости $\varepsilon_v(\sigma)$, приведенной на рис. 2, а, пользуясь (1), находим зависимость контурного растяжения С–С-связей от приложенного напряжения, представленную на рис. 2, б.

Таким образом, при продольном упругом растяжении и осевая, и контурная длина молекулы ПЭ в кристаллах возрастают.

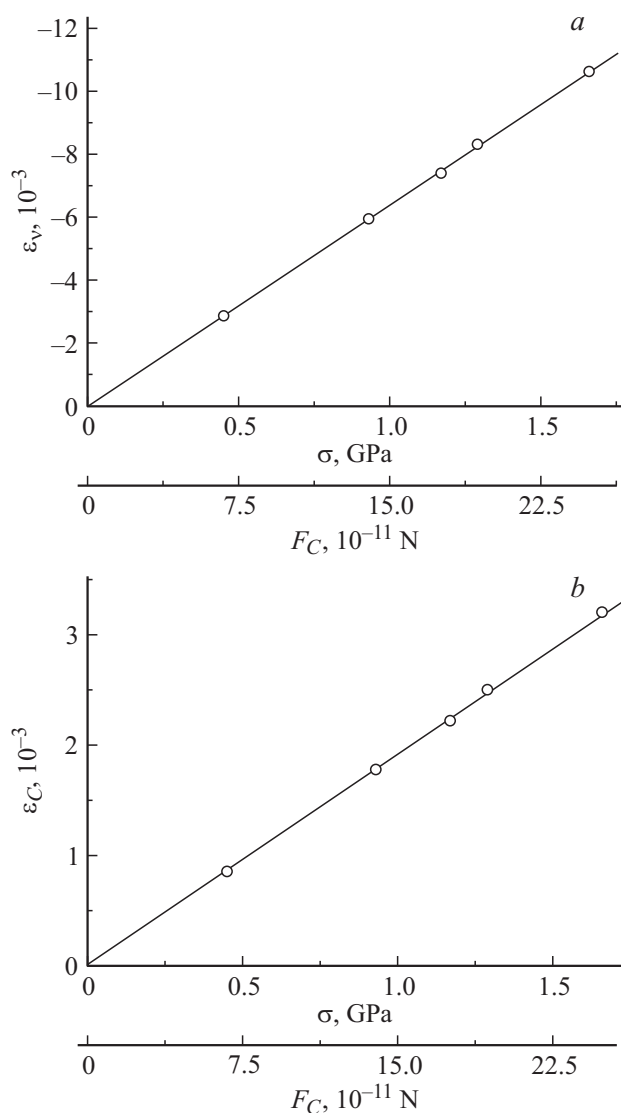


Рис. 2. Зависимость от продольного растягивающего нагружения кристалла ПЭ уменьшения частоты валентных колебаний молекулы ПЭ (а) и растяжения скелетной С–С-связи в молекуле ПЭ (б).

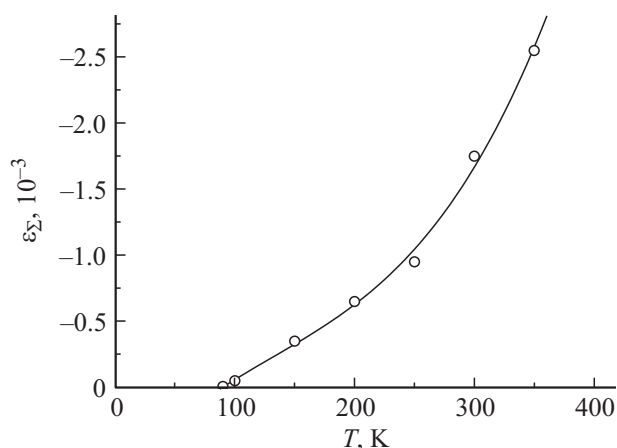


Рис. 3. Уменьшение осевой длины скелетной С–С связи в молекуле ПЭ при нагревании кристалла ПЭ.

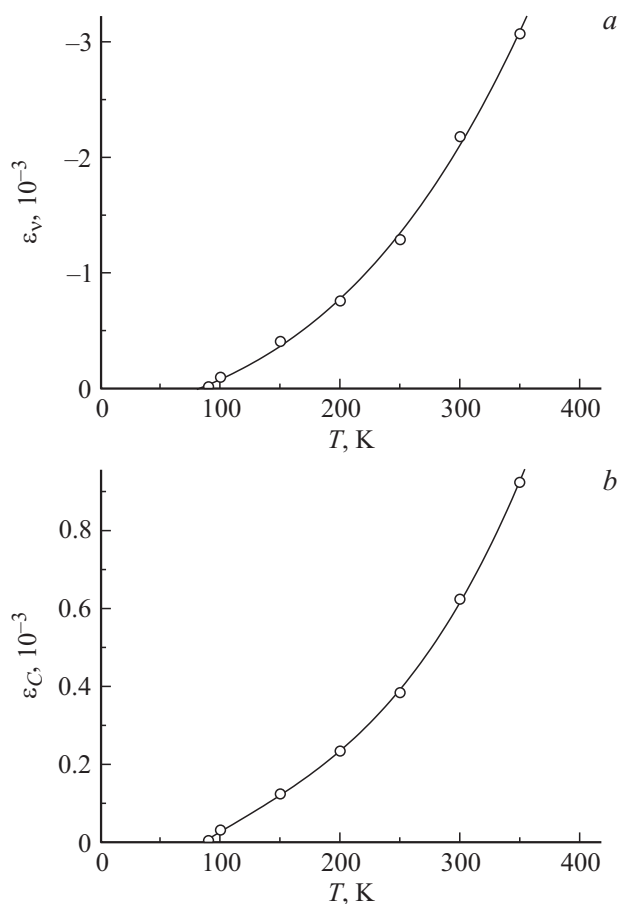


Рис. 4. Влияние нагревания кристалла ПЭ на уменьшение частоты валентных колебаний молекулы ПЭ (а) и на растяжение скелетной С–С-связи в молекуле ПЭ (б).

3.2. Повышение температуры (нагревание). Методом рентгеновской дифрактометрии при нагревании ПЭ регистрировалось смещение, но уже к большому (!) значению угла того же рефлекса 002 [13]. Из измеренной зависимости смещения рефлекса от тем-

пературы находим зависимость изменения осевой длины С–С-связи $\varepsilon_{\Sigma} = \Delta l_{\Sigma}/l_{\Sigma}$ от T , приведенную на рис. 3 и показывающую уменьшение (сокращение) осевой длины С–С-связи при нагревании.

Здесь вводим иное обозначение осевой длины С–С-связи и ее изменения: l_{Σ} и Δl_{Σ} . Это обусловлено тем, что при термическом воздействии изменяется наклон оси молекулы (чего не было при продольном механическом нагружении), в силу этого дополнительно изменяется и проекция длины С–С-связи на ось ориентации ПЭ (см. далее подраздел 4.2). Подчеркнем, что $l_{\Sigma}(T = 90\text{ К}) = l_{ax}(T = 90\text{ К}) = l_C/\sin \theta/2$.

Методом рамановской спектроскопии ПЭ для той же полосы 1130 см^{-1} при нагревании регистрировалось смещение $\Delta\nu$ так же, как и при растягивающем нагружении, к меньшему значению частоты. Измеренная зависимость $\varepsilon(T) = \Delta\nu(T)/\nu$ представлена на рис. 4, а. Из этой зависимости, пользуясь (1), находим температурную зависимость увеличения контурной длины С–С-связи.

Таким образом, при нагревании ПЭ в отличие от изменений при растягивающем нагружении имеет место наличие противоположных знаков изменения осевой и контурной длины молекулы ПЭ в кристаллах.

4. Анализ экспериментальных результатов

Анализ проводится на основе полученных экспериментальных данных по деформации цепных молекул в кристаллах ПЭ при двух типах воздействия: продольного (вдоль осей молекул) растяжения и нагревания в свободном (ненагруженном) состоянии.

Для обоих типов воздействия проведены следующие измерения:

- 1) изменения осевой длины скелетных С–С-связей в молекулах ПЭ методом рентгеновской дифрактометрии;
- 2) изменения контурной (собственной) длины тех же связей методом рамановской спектроскопии.

Задачей анализа является извлечение из этих данных детальной количественной информации о деформационных процессах и распределении энергии в деформирующихся молекулах в полимерном кристалле.

Для анализа вводятся модели влияния воздействия на цепные молекулы в полимерном кристалле.

4.1. Продольное растягивающее нагружение. Анализ такого воздействия на цепную молекулу ПЭ в кристалле был успешно проведен в [16].

На рис. 5, а представлена модель фрагмента исходного зигзагообразного плоского углеродного скелета молекулы ПЭ, подвергнутого растяжению силой F . Модель имеет несколько другие, чем приводимые в [6,16] точки приложения силы F , что более наглядно объясняет вызываемые напряжением изменения. Кроме того, модель именно такого типа будет использоваться далее при анализе термического воздействия.

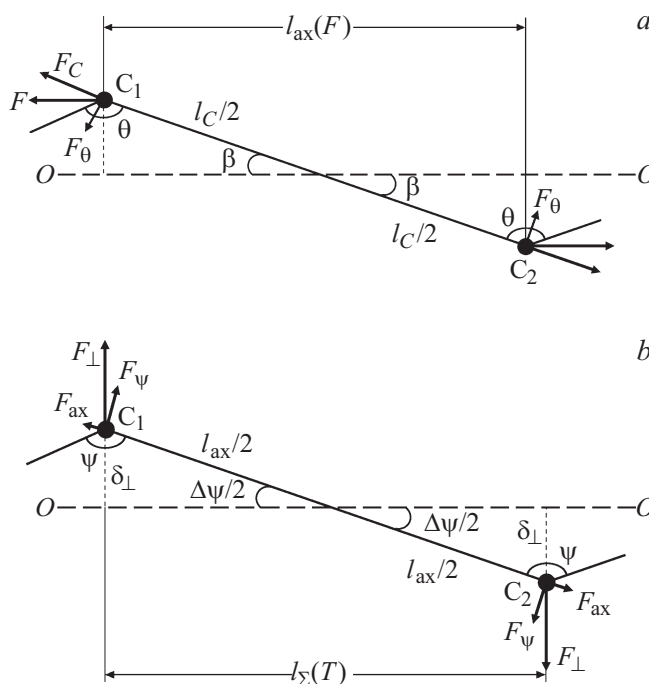


Рис. 5. Модель воздействия на молекулу ПЭ в кристалле ПЭ. а — растягивающее продольное нагружение исходного зигзагообразного скелета молекулы ПЭ, б — возбуждение поперечных колебаний в молекуле ПЭ при нагревании.

На атомах C_1 и C_2 показано разложение параллельной оси молекулы $O-O$ растягивающей силы на составляющие: вдоль C_1-C_2 -связи — $F_C = F \sin \theta/2$, ортогонально линии связи — $F_{\theta} = F \cos \theta/2$, где валентный угол у вершин зигзага $\theta = 109^\circ$ при $T = 90\text{ К}$ [12].

Сразу становятся очевидными изменения, происходящие при растягивающем нагружении молекулы. Равные и противоположно направленные силы F_C вызывают удлинение C_1-C_2 -связи величиной $\Delta l_C = F_C/f_C$, где $l_C = 0.154\text{ нм}$ — исходная длина C_1-C_2 -связи при $T = 90\text{ К}$, f_C — силовая постоянная растяжения C_1-C_2 -связи. Силы F_{θ} , приложенные к соседствующим атомам C_1 и C_2 , образуют пару сил (равных, параллельных и противоположно направленных), в которой каждая из сил на плече $l_C/2$ создает крутящий момент $M = F_{\theta}l_C/2 = F \cos \theta/2 \cdot l_C/2$. Действие этой пары моментов приводит к повороту всей C_1-C_2 -связи против часовой стрелки вокруг точки середины С–С-связи, что вызывает уменьшение угла наклона C_1-C_2 -связи к оси молекулы. Поскольку угол наклона β и валентный угол θ связаны соотношением $\beta = \pi/2 - \theta/2$, при котором изменения углов β и θ имеют противоположный знак: $\delta\theta = -2\delta\beta$, уменьшение угла β означает возрастание угла θ , т.е. „естественное“ раскрытие валентного угла при растягивающем нагружении. Изменение угла $\delta\beta = -M/f_{\beta}$, где f_{β} — силовая постоянная изменения угла β . Тогда для изменения валентного угла θ с учетом $f_{\theta} = f_{\beta}/2$ (где f_{θ} — силовая постоянная изменения

угла θ) получаем

$$\delta\theta = -2\delta\beta = 2M/f_\beta \approx (F \cos \theta/2 \cdot l_C)/2f_\theta.$$

В итоге в [16] получено выражение зависимости изменения осевой длины молекулы от приложенной силы F

$$\Delta l_{ax}(F) = F \left[\frac{\sin^2 \theta/2}{f_C} + \frac{l_C^2 \cos^2 \theta/2}{4f_\theta} \right]. \quad (2)$$

Подчеркнем, что в эксперименте методом рентгеновской дифрактометрии измеряется именно зависимость $\Delta l_{ax}(F)$.

Выражение (2) показывает, что в осевое растяжение молекулы вносят вклад разные виды деформации молекулы:

- 1) вклад растяжения самих С–С-связей (слагаемое в (2), включающее силовую постоянную f_C);
- 2) вклад увеличения валентного угла (слагаемое в (2), включающее силовую постоянную f_θ).

Значения обеих силовых постоянных для ПЭ были приведены в [17]: $f_C = 4.4 \cdot 10^2$ N/m, $f_\theta = 8.2 \cdot 10^{-19}$ N · m.

Реальность таких значений постоянных f_C и f_θ подтверждается тем, что расчетная величина силовой постоянной продольного осевого растяжения молекулы ПЭ по формуле (2) составляет $f_{ax} = F/\Delta l_{ax}(F) = 2.6 \cdot 10^2$ N/m, т.е. практически совпадает с приведенным выше экспериментальным значением $f_{ax} \sim 2.8 \cdot 10^2$ N/m.

Поэтому значения растяжения С–С-связей и увеличения валентного угла при продольном нагружении молекулы ПЭ, получаемые по выражениям, включающим силовые постоянные,

$$\varepsilon_C(F) = \frac{\Delta l_C(F)}{l_C} = \frac{F_C}{l_C f_C} = \frac{F \sin \frac{\theta}{2}}{l_C f_C},$$

$$\Delta\theta(F) = \frac{F l_C \cos \frac{\theta}{2}}{2f_\theta},$$

следует считать надежными.

Для молекулы ПЭ исходя из известных значений l_C , θ , f_C и f_θ , пользуясь выражением (2), получаем, что вклады в осевое удлинение молекулы при продольном растягивающем нагружении от удлинения С–С-связи составляет 0.39, а вклад от увеличения валентного угла — 0.61.

Видно, что вклады являются соизмеримыми по величине.

Отметим, что их соотношение (некоторое доминирование вклада от раскрытия валентного угла) справедливо для сравнительно небольших растягивающих напряжений молекулы ПЭ (до ~ 2 – 3 ГПа). При увеличении напряжения относительный вклад удлинения С–С-связей будет возрастать.

В [6] именно на основе использования расчетной (исходя из (2)) зависимости $\varepsilon_C(F)$ было установлено

приведенное в разделе 3 соотношение (1) между растяжением скелетной С–С-связи $\varepsilon_C(F) = \Delta l_C(F)/l_C$ и измеряемым уменьшением частоты скелетных колебаний продольного типа $\varepsilon_\nu(F) = \Delta\nu(F)/\nu$ при нагружении молекулы ПЭ.

Наличие этого соотношения ($\varepsilon_C \approx -0.3\varepsilon_\nu$) определит форму проведения анализа результатов термического воздействия на полимерный кристалл.

4.2. Нагревание кристалла ПЭ. Столь детальной разработки скелетной деформации при термическом воздействии на полимерный кристалл, как в случае механического нагружения (см. подраздел 4.1), ранее не проводилось. В [6] была начата разработка описания результатов термического воздействия, но с недостаточно обоснованными допущениями, что давало разумные качественные результаты при весьма ненадежных количественных. В настоящей работе вводится несколько иная модель „термического нагружения“ цепной молекулы ПЭ, что приводит к более уверенному описанию скелетной термической деформации при нагревании кристалла ПЭ.

Разумеется, характер термического воздействия на цепные молекулы в кристалле отличается от действия сосредоточенной постоянной силы (см. предыдущий случай). В рассмотренном выше случае при температуре 90 К тепловая колебательная динамика молекул практически отсутствует (в силу высоких характеристических температур колебаний молекул). Скелеты молекул ПЭ представляют собой статические, „замороженные“ зигзаги, подверженные статическому же воздействию силы, что вызывает также статическое деформирование зигзага.

С повышением температуры от 90 К возбуждаются поперечные колебания в цепных молекулах, отличающиеся тем, что колебательные смещения атомов в скелетах молекул происходят в ортогональных относительно оси молекул направлениях. Такие смещения приближенно можно представлять как результаты „силовых ударов“ по скелетным атомам в поперечном направлении. Буквальный силовой аспект такого „удара“ условен. Старт скелетного атома в поперечном направлении происходит не от непосредственного силового воздействия, а от появления на атоме кинетической энергии (скорости движения в поперечном направлении), и в первый момент „толкающей“ силы не имеется. Но затем (после начала движения атома) появляется упругое сопротивление этому движению, и возникающую упругую деформацию связей данного атома с окружающими можно уподобить результату действия некой статической силы, равной по величине „возвращающей“ силе упругой деформации, но направленной в сторону от оси молекулы. Такое представление „силового“ воздействия позволяет вести построение модели деформации полимерной молекулы при термическом воздействии по схеме, схожей с приведенной для случая механического воздействия: разложение сил на составляющие (рис. 5, а).

Вследствие хаотичности теплового движения в полимерном кристалле поперечные „удары“ могут наноситься в любом азимутальном направлении относительно оси цепной молекулы. Форма плоского зигзага скелета выпрямленной молекулы ПЭ в кристалле приводит к тому, что „удары“ по разным азимутальным направлениям будут вызывать разную деформационную реакцию. Поэтому для построения расчета применяем переход к усреднениям. Реальные молекулы с зигзагообразным плоским скелетом и „виртуальной“ осью молекулы представляем цепочками атомов, находящихся на прямой оси, и поэтому они являются азимутально изотропными (в отличие от реальной молекулы ПЭ). Отметим, что подобная модель успешно использовалась при анализе динамики в полимерном кристалле в [18]. Модель термического воздействия на молекулы представляем в виде поперечных „ударов“, наносимых по скелетным атомам с разных сторон. Принимаем, что все „удары“ по величине одинаковы. Делаем также допущение, что „удары“ по соседствующим атомам производятся в противоположных направлениях, но по одной оси, ортогональной оси молекулы (т.е. направления „ударов“ лежат в одной плоскости, рис. 5, *b*). Тогда если исходно модель молекулы была прямолинейной (без зигзагообразности), то в результате поперечных „ударов“ модель становится подобием зигзагообразной (рис. 5, *b*). Здесь имеется существенное отличие от ситуации продольного механического нагружения молекулы. В указанном случае исходная ось молекулы была прямолинейной и при продольном нагружении форма оси молекулы не менялась: она оставалась прямолинейной. В случае термического воздействия исходная ось молекулы в модели также была прямолинейной, но затем в результате поперечных „ударов“ ось молекулы меняла свою форму: ось становилась зигзагообразной.

Модель, где стрелки символизируют „удары“ с порожденной ими „зигзагообразностью“, показана на рис. 5, *b*. Эта модель отличается большей детализацией, чем модель в [6], что дает более простое и ясное понимание изменений, вызванных нагреванием полимерного кристалла. Поступаем по аналогии с анализом механического продольного растяжения молекул ПЭ: производим разложение сил на составляющие вдоль оси молекулы (но не вдоль С–С-связи, как в предыдущем случае) и ортогонально оси молекулы (а не ортогонально С–С-связи). Отметим, что здесь имеются и другие особенности по сравнению с разложением сил в предыдущем „механическом“ случае.

Дело в том, что сила „удара“ F_{\perp} равноправно действует на прилегающие к ударяемому атому с двух сторон (и слева, и справа) половины межатомного участка молекулы (по $l_{ax}/2$). Поэтому на каждый (из двух) прилегающий участок молекулы „приходится“ $F_{\perp}/2$. Именно такую силу и разложим для атомов C_1 и C_2 (с одной стороны у каждого) на составляющие (рис. 5, *b*).

Образующееся подобие валентного угла обозначаем $\psi = \pi - \Delta\psi$ (уточним, что до „удара“ $\psi = \pi$); угол на-

клона „нагретой“ оси к исходной оси молекулы имеет величину $\Delta\psi/2$. Тогда составляющая силы $F_{\perp}/2$ вдоль оси молекулы $F_{ax} = F_{\perp} \sin(\Delta\psi/2)/2 \sim F_{\perp} \Delta\psi/4$ (далее показано, что $\Delta\psi \ll 1 \text{ rad}$).

Составляющая силы $F_{\perp}/2$, ортогональная оси молекулы,

$$F_{\psi} = \frac{1}{2} F_{\perp} \cos(\Delta\psi/2) \approx \frac{1}{2} F_{\perp} \left[1 - \left(\frac{\Delta\theta}{2} \right)^2 \right] \approx \frac{1}{2} F_{\perp}.$$

На соседнем атоме углерода (атоме C_2) производим такие же разложения силы. На рис. 5, *b* показаны те составляющие силы каждого „удара“ $F_{\perp}/2$, которые действуют на участок молекулы ПЭ между атомами C_1 и C_2 . Здесь становятся очевидными изменения, происходящие при нагревании молекулы. Равные и противоположно направленные силы F_{ax} вызывают растяжение молекулы величиной $\Delta l_{ax} = F_{ax}/f_{ax}$ (f_{ax} — силовая постоянная осевого растяжения молекулы). Силы F_{ψ} , приложенные к соседствующим атомам, образуют пару сил, в которой каждая из сил на плече $l_{ax}/2$ создает крутящий момент $M = F_{\psi} l_{ax}/2$. Действие пары сил приводит к повороту всего участка молекулы C_1 – C_2 по часовой стрелке вокруг точки середины этого участка, что вызывает увеличение наклона оси молекулы к исходному (до нагревания) направлению оси. Соответственно происходит уменьшение проекции осевой длины C_1 – C_2 -связи $l_{ax}(T)$ на исходную ось молекулы O – O .

Напомним, что рентгеновская дифрактометрия определяет именно проекцию расстояния между соседними атомами на исходное (до воздействий) направление оси цепной молекулы (ось O – O на рис. 5, *b*). Проекция длины такого участка (C_1 – C_2) обозначается как $l_{\Sigma}(T)$ и показана на рис. 5, *b*. Еще раз отметим, что до нагревания $l_{\Sigma}(T = 90 \text{ K}) = l_{ax}$ (l_{ax} — обычная осевая длина С–С-связи в зигзагообразном скелете полимерной молекулы ПЭ).

Изменение проекции осевой длины участка молекулы C_1 – C_2 на ось O – O $\Delta l_{\Sigma}(T)$ из-за действия двух факторов (увеличения осевой длины C_1 – C_2 -связи $\Delta l_{ax}(T) = F_{ax}(T)/f_{ax}$ и увеличения угла наклона участка C_1 – C_2 к оси O – O $\Delta\theta(T)/2$) составляет при малом значении угла $\Delta\theta$

$$\begin{aligned} \Delta l_{\Sigma}(T) &= \Delta l_{\Sigma}(t) - \Delta l_{\Sigma}(T = 90 \text{ K}) \\ &= l_{ax}(T) \cos\left(\frac{\Delta\theta}{2}\right) - l_{ax}(T = 90 \text{ K}) \\ &\approx \frac{F_{ax}(T)}{f_{ax}} - \frac{1}{8} l_{ax} \Delta\psi^2(T). \end{aligned} \quad (3)$$

Структура выражения (3) для случая нагревания кристалла ПЭ имеет тот же смысл, что и структура выражения (2) для механического нагружения. Действительно, первое слагаемое является вкладом в $\Delta l_{\Sigma}(T)$ изменения (возрастания) осевой длины C_1 – C_2 -связи (т.е. растяжения осевой длины C_1 – C_2 -связи); второе

(отрицательное) слагаемое является вкладом в $\Delta l_{\Sigma}(T)$ изменения (уменьшения) „валентного угла“ ψ .

Однако существует разница в возможности использования выражений (3) и (2).

В выражении (2) все входящие в него величины являются известными: силу F мы задаем; длина С–С-связи l_C и валентный угол θ являются известными структурными характеристиками молекулы ПЭ; силовые постоянные f_C и f_{θ} также являются определенными. Поэтому выражение (2) „готово“ к описанию влияния продольного механического напряжения на цепную молекулу в кристалле ПЭ, что и было использовано в подразделе 4.1.

С выражением (3) ситуация иная. Из входящих в него величин исходно известны только две: осевая длина С–С-связи $l_{ax} = 0.128 \text{ nm}$ при $T = 90 \text{ K}$ и силовая постоянная осевого растяжения С–С-связи $f_{ax} = 2.8 \cdot 10^2 \text{ N/m}$. Сила осевого растяжения С–С-связи F_{ax} и изменение $\Delta\psi$ „валентного“ угла в вершинах „квизигзага“, образующегося в результате боковых тепловых „ударов“, известны только при исходной температуре $T = 90 \text{ K}$: $F_{ax} \sim 0$, $\Delta\psi \sim 0$. При повышенных температурах $T > 90 \text{ K}$ значения F_{ax} и $\Delta\psi$ необходимо найти.

Напомним, что $F_{ax} \sim F_{\perp} \Delta\psi/4$, где F_{\perp} — сила бокового „теплового удара“ по углеродному атому.

Таким образом, требуется найти величины $\Delta\psi(T)$ и $F_{\perp}(T)$.

Это можно сделать, используя приведенные в разделе 3 экспериментальные данные по ПЭ, полученные методами рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии.

По изменению рамановской частоты скелетных колебаний с температурой $\varepsilon_{\nu}(T)$ (рис. 4, а), при использовании выражения (1) была найдена зависимость увеличения контурной длины С–С-связи с температурой: $\varepsilon_C(T) \sim -\varepsilon_{\nu}(T)$. Это контурное растяжение С–С-связи было вызвано действием силы $F_{ax}(T)$, приложенной к участку С₁–С₂ молекулы ПЭ (рис. 5, б) и приводящей к увеличению длины этого участка, т. е. к увеличению исходной (обусловленной зигзагообразной формой скелета молекулы ПЭ) осевой длины С–С-связи $\varepsilon_{ax}(T)$. Действие силы $F_{ax}(T)$ является подобным продольному растягивающему нагружению молекулы ПЭ, рассмотренному в работе [6], где было установлено соотношение между изменением исходной осевой длины С–С-связи и изменением ее контурной длины ε_C : $\varepsilon_{ax} \sim 2.5\varepsilon_C$. Таким образом, как относительное увеличение осевой длины С–С-связи $\varepsilon_{ax}(T)$, так и линейное растяжение этой связи $\Delta l_{ax} = l_{ax}\varepsilon_{ax}(T)$ в зависимости от температуры становятся известными.

Для осевой длины „нагретой“ С–С-связи имеем соотношение

$$l_{ax}(T) = l_{ax}(90 \text{ K})[1 + \varepsilon_{ax}(T)],$$

которое будет использовано далее.

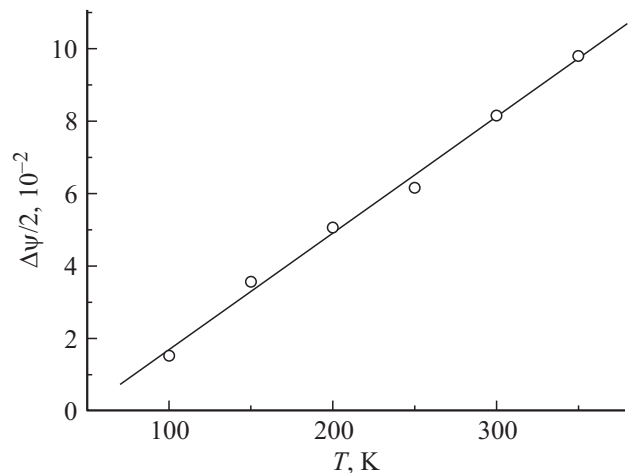


Рис. 6. Зависимость возрастания угла наклона оси молекулы ПЭ к оси ориентации кристалла ПЭ от температуры нагрева.

Поскольку $\Delta l_{ax}(T) = F_{ax}(T)/f_{ax}$, становится известной и температурная зависимость $F_{ax}(T) = f_{ax}\Delta l_{ax}(T)$.

Обратимся к определению величины $\Delta\psi(T)$.

Методом рентгеновской дифрактометрии была найдена температурная зависимость проекции участка „нагретой“ молекулы С₁–С₂ на исходную ось молекулы О–О: $\Delta l_{\Sigma}(T)$. Относительное изменение (уменьшение!) величины $l_{\Sigma}(T)$: $\varepsilon_{\Sigma}(T) = \Delta l_{\Sigma}(T)/l_{\Sigma}(90 \text{ K})$ — показано на рис. 3.

Для температурной зависимости $l_{\Sigma}(T)$ имеем соотношение (поскольку $l_{\Sigma}(90 \text{ K}) = l_{ax}(90 \text{ K})$)

$$l_{\Sigma}(T) = l_{ax}(90 \text{ K})[1 + \varepsilon_{\Sigma}(T)].$$

Тогда в соответствии с рис. 5, б с учетом малости величины ε_{ax} и ε_{Σ} (рис. 3 и 4, б) находим

$$\begin{aligned} \cos\left(\frac{\Delta\psi(T)}{2}\right) &= \frac{l_{\Sigma}(T)}{l_{ax}(T)} = \frac{[1 + \varepsilon_{\Sigma}(T)]}{[1 + \varepsilon_{ax}(T)]} \\ &\approx 1 + \varepsilon_{\Sigma}(T) - \varepsilon_{ax}(T). \end{aligned}$$

Поскольку при малом $\Delta\psi(T) \cos(\Delta\psi(T)/2) \sim 1 - (\Delta\psi(T)/2)^2/2$, имеем

$$\varepsilon_{\Sigma}(T) - \varepsilon_{ax}(T) \sim -(\Delta\psi(T)/2)^2/2,$$

откуда следует $\Delta\psi(T)/2 = [\varepsilon_{ax}(T) - \varepsilon_{\Sigma}(T)]^{1/2}$.

Полученная зависимость $\Delta\psi(T)/2$ построена на рис. 6. Видно, что от $T \sim 100 \text{ K}$ идет практически линейное по температуре возрастание угла наклона $\Delta\psi(T)/2$. При этом вплоть до $T = 300\text{--}350 \text{ K}$ величина $\Delta\psi(T)/2$ остается достаточно малой (менее $\sim 0.1 \text{ rad}$), что и оправдывает предшествующие приближения.

Сила бокового „теплового удара“ F_{\perp} , естественно, определяется тепловой энергией атомов или, иными словами, температурой. Нахождение зависимости $\Delta\psi(T)/2$ позволяет найти зависимость $F_{\perp}(T)$, поскольку

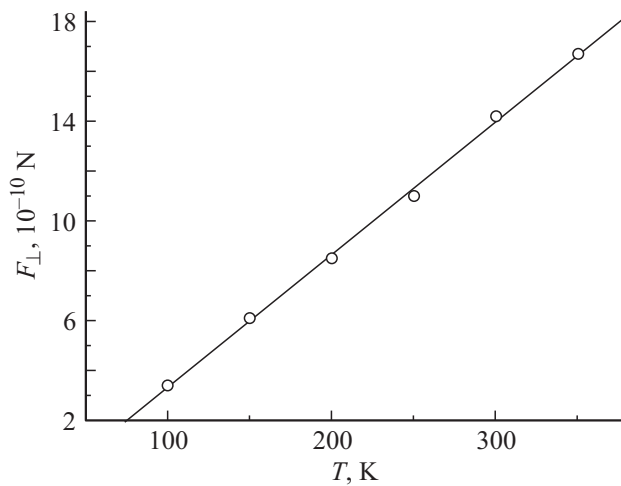


Рис. 7. Зависимость эффективной силы поперечного „теплого удара“ от температуры нагревания кристалла ПЭ.

$F_{\perp}(T) \sim 2F_{ax}(T)/[\Delta\psi(T)/2]$, а зависимость $F_{ax}(T)$ стала уже известной. Полученная зависимость $F_{\perp}(T)$ приведена на рис. 7.

Таким образом, все входящие в соотношение (3) величины, относящиеся к нагреваемому ПЭ, определены, что позволяет использовать (3) для описания температурного поведения кристалла ПЭ.

Но, естественно, требуется проверка правильности результатов анализа термического воздействия на кристалл ПЭ, при котором был сделан ряд допущений и приближений.

Для выражения (2), описывающего механическое воздействие на кристалл ПЭ, такая проверка уже проводилась. Она заключалась в сравнении расчетных зависимостей $l_{ax}(F)$ и силовой постоянной растяжения молекулы ПЭ с полученными экспериментально и показала хорошее совпадение (рис. 1). Также успешным оказалось сравнение работы приложенной механической силы с расчетным возрастанием потенциальной энергии нагружаемой молекулы ПЭ.

Для случая нагревания кристалла ПЭ задача сравнения расчетных и экспериментальных результатов является более сложной из-за выбора независимых экспериментальных величин, с которыми и следует сопоставлять расчетные, поскольку введенные воздействующие на молекулы ПЭ силы, естественно, не измерялись (в отличие от задаваемой, прямо измеренной силы в случае механического нагружения кристалла).

Проведенное успешное сравнение расчетных и экспериментальных энергетических характеристик при механическом нагружении кристалла послужило примером для проведения сравнения в случае нагревания полимерного кристалла.

Схему на рис. 5, b можно трактовать следующим образом: приложенная сила $F_{\perp}(T)$ (и к атому C_1 , и к атому C_2) вызвала перемещение атомов от исходного положения на оси $O-O$ к „вер-

шинам“ образовавшихся зигзагов на „высоту“ $\delta_{\perp}(T)$ (рис. 5, b). Величина этой „высоты“ составляет $\delta_{\perp}(T) \approx (l_{ax}(T)/2) \sin(\Delta\psi(T)/2)$. Вследствие малой величины $\Delta\psi/2$ имеем $\delta_{\perp}(T) \approx (l_{ax}(90\text{ K})/2)\Delta\psi(T)/2$.

Тогда работа силы F_{\perp} на пути длиной δ_{\perp} составит

$$A(T) \approx \frac{1}{2}F_{\perp}(T)\delta_{\perp}(T) \approx \frac{1}{4}F_{\perp}(T)\frac{\Delta\psi}{2}(T)l_{ax},$$

$A(T)$ — работа, которая совершена над атомом C_1 и, очевидно, привела к появлению у атома C_1 потенциальной энергии $U_{calc}(T) = A(T)$. Атом C_2 приобрел такую же потенциальную энергию. Полученная расчетная зависимость $U_{calc}(T) = A(T)$ представлена на рис. 8.

С чем же сравнить эту расчетную порцию полученной атомами потенциальной энергии?

Отметим, что модель на рис. 5, b опирается на данные, полученные рентгеновским и рамановским методами, из которых следовали значения $l_{\Sigma}(T)$, $l_{ax}(T)$, а исходя из них и значения $\Delta\psi(T)/2$, $\delta_{\perp}(T)$. Эти значения характеризуют статическую картину образовавшейся в результате нагревания зигзагообразной формы полимерной молекулы. Отсюда и суждение именно о потенциальной энергии атома при деформационных процессах на участке молекулы, относящемся к одному скелетному атому (одному звену CH_2).

Как уже отмечалось выше, в случае механического нагружения молекулы силой F действительно возникает статическое деформационное состояние, и рентгеновский, и рамановский методы отражают это буквальное статическое состояние (растянутые скелетные связи, возросший скелетный угол).

В случае же термического воздействия состояние молекул в полимерном кристалле существенно иное:

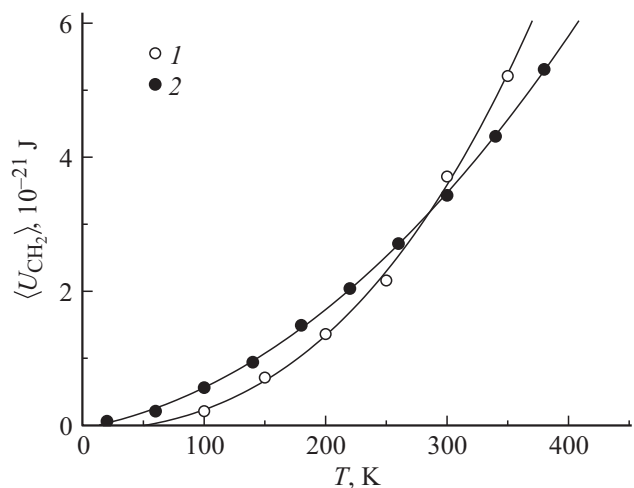


Рис. 8. Температурные зависимости энергетических характеристик тепловых колебаний звеньев CH_2 молекулы ПЭ при нагревании кристалла ПЭ. 1 — расчет температурной зависимости средней потенциальной энергии тепловых поперечных колебаний звена CH_2 по выражению (3), 2 — температурная зависимость половины средней тепловой энергии звена CH_2 , следующая из измеренной теплоемкости ПЭ [19].

не статическое, а сугубо динамическое. Схематически следует представить, что скелетные атомы (C_1 и C_2) совершают колебания по осям, ортогональным относительно исходной оси молекулы $O-O$ (что и называют поперечными колебаниями).

Выражением этих колебаний выступает зависимость от времени „высоты“ зигзага $\delta_{\perp}(t)$. Эти колебания полагаем симметричными с амплитудой колебаний от $+\delta_{\perp,m}$ до $-\delta_{\perp,m}$. Именно эти колебания вызывают колебательные изменения таких величин, как $l_C(t)$ и $l_{\Sigma}(t)$ во времени на периоде их колебаний.

Следует подчеркнуть, что колебания названных величин, вызванные колебаниями $\delta_{\perp}(t)$, являются асимметричными: происходят изменения только одного знака ($l_C(t)$ изменяется от l_C до $l_C + \Delta l_C$; $l_{\Sigma}(t)$ — от l_{Σ} до $l_{\Sigma} - \Delta l_{\Sigma}$), так что средние по времени значения этих величин являются ненулевыми.

Рентгеновский и рамановский методы непосредственно регистрируют величины $\varepsilon_C(t) = \Delta l_C(t)/l_C$ и $\varepsilon_{\Sigma}(t) = \Delta l_{\Sigma}(t)/l_{\Sigma}$ при постоянной температуре в виде постоянных значений. Это означает, что используемые методы определяют не мгновенные, а средние по времени значения: $\langle \varepsilon_C(T) \rangle_t$ и $\langle \varepsilon_{\Sigma}(T) \rangle_t$. Соответственно и значения остальных величин, получаемых из непосредственно измеряемых (ε_C и ε_{Σ}), являются также средними. Поэтому расчетное значение работы силы $F_{\perp}(t)$ является средним, и соответственно появившаяся у осциллирующего атома энергия также является средней по времени потенциальной энергией.

Как известно, общим положением является то, что у возбужденного гармонического осциллятора его колебательная энергия состоит из кинетической и потенциальной составляющих, переходящих одна в другую на разных фазах колебания. Средние по времени значения кинетической и потенциальной энергии равны друг другу, так что каждый из видов средней энергии составляет половину полной энергии осциллятора.

Можно принять, что симметричные поперечные колебания скелетных атомов в кристалле ПЭ $\delta_{\perp}(t)$ являются квазигармоническими. Тогда расчетная средняя потенциальная энергия поперечных колебаний близка к половине всей энергии поперечных колебаний.

Таким образом, для проверки правильности расчета следует сопоставить рассчитанное среднее значение потенциальной энергии атома в кристалле с половиной полной тепловой энергии скелетного атома углерода (вернее, группы CH_2) в ПЭ.

Измеренная температурная зависимость теплоемкости ПЭ имеет характерный вид монотонного возрастания теплоемкости $C_v(T)$ практически от нуля [19], присущий квантовым осцилляторам с постепенным „размораживанием“ колебаний. Для ПЭ выше 90 К основной вклад в температурную зависимость теплоемкости вносит „размораживание“ поперечных колебаний [8]. Интегрированием $C_v(T)$ определена температурная зависимость средней тепловой энергии группы CH_2 в ПЭ: $\langle W \rangle_{CH_2}(T)$. Отметим, что не вызывающее сомнений

выполнение для ПЭ условия эргодичности [20] приводит к равенству средних энергий по времени и по ансамблю. Таким образом, температурная зависимость половины средней тепловой энергии является температурной зависимостью средней потенциальной энергии группы CH_2 в ПЭ: $\langle U \rangle_{CH_2}(T) = \langle W \rangle_{CH_2}(T)/2$. Экспериментальная зависимость $\langle U \rangle_{CH_2}(T)$ приведена на рис. 8 вместе с расчетной зависимостью средней потенциальной энергии $\langle U \rangle_{calc}(T)$.

Как видно, сопоставление расчетной и экспериментальной температурных зависимостей демонстрирует вполне удовлетворительную близость $\langle U \rangle_{CH_2}(T)$ и $\langle U \rangle_{calc}(T)$.

Такой результат свидетельствует о „работоспособности“ принятой модели термического воздействия на молекулу ПЭ в кристалле (рис. 5, б), ведущей к получению правильного описания тепловых деформаций молекул ПЭ.

5. Потенциальная энергетика в кристалле ПЭ при механическом и термическом воздействии

Как следует из рассмотрения реакции полимерного кристалла на механическое и термическое воздействия, в цепных молекулах возникают два вида деформации: растяжение элементов структуры цепных молекул и изменение кривизны этих элементов. Каждый из видов деформации характеризуется соответствующей величиной потенциальной энергии. Таким образом, наступившее в результате воздействий возрастание потенциальной энергии полимерного кристалла W_{pot} состоит из суммы двух составляющих: энергии растяжения W_{str} и энергии „изгибания“ W_{bend} : $W_{pot} = W_{str} + W_{bend}$. Оценим соотношение этих составляющих в величине потенциальной энергии, приходящейся на одно звено в цепной молекуле ПЭ (группу CH_2): W_{str}/W_{pot} и W_{bend}/W_{pot} .

5.1. Механическое продольное нагружение кристалла ПЭ. Выражение (2) показывало доли вкладов — контурного растяжения $C-C$ связей и „изгибания“ скелета молекулы ПЭ (увеличения валентного угла θ) — в увеличение осевой длины $C-C$ связи при растягивающем нагружении. Эти доли имели величину 0.39 и 0.61 соответственно.

Обратимся к соотношению энергий.

В соответствии с (2) работа силы F_M , вызвавшей осевое растяжение $C-C$ связи, составляет

$$\begin{aligned} A(F_M) &= W_{pot}(F_M) = \frac{1}{2} F_M \Delta l_{ax} \\ &= \frac{1}{2} F_M^2 \frac{\sin^2(\theta/2)}{f_C} + \frac{1}{2} F_M^2 \frac{\cos^2(\theta/2)}{f_{\theta}} \\ &= W_{str}(F_M) + W_{bend}(F_M). \end{aligned}$$

Отсюда следует

$$\frac{W_{\text{str}}(F_M)}{W_{\text{pot}}(F_M)} = \frac{1}{1 + \text{ctg}^2 \theta/2 \cdot (l_c f_c / 4 f_\theta)} = 0.39,$$

$$\frac{W_{\text{bend}}(F_M)}{W_{\text{pot}}(F_M)} = 1 - \frac{W_{\text{str}}(F_M)}{W_{\text{pot}}(F_M)} = 0.61.$$

Видно, что доли энергии растяжения и „изгибания“ в потенциальной энергии натянутого звена молекулы ПЭ такие же, как и приведенные в разделе 4 доли в осевом удлинении звена деформации от растяжения С–С-связи и от „изгибания“. Подчеркнем, что для энергии (как и для деформации) эти доли соизмеримы: их отношение $W_{\text{bend}}(F_M)/W_{\text{str}}(F_M) \sim 1.6$.

5.2. Нагревание кристалла ПЭ. Выражение (3) для изменения продольной длины кристалла ПЭ при нагревании $\Delta l_\Sigma(T)$ показывает вклады в это изменение осевого удлинения С–С-связи $\Delta l_{\text{ax}}(T) = F_{\text{ax}}(T)/f_{\text{ax}}$ и изгибания оси С–С-связи $l_{\text{ax}}(\Delta\psi/2)^2(T)/2$, имеющих разные знаки, что и приводит к отрицательной величине $\Delta l_\Sigma(T)$ (продольному сокращению кристалла ПЭ). Поэтому суждение здесь об относительных вкладах этих составляющих в изменение продольной длины кристалла осложнено их знаками. Но можно оценить отношение абсолютных значений этих составляющих

$$\frac{|l_{\text{ax}}(\Delta\psi/2)^2(T)/2|}{|F_{\text{ax}}(T)/f_{\text{ax}}|} = \frac{l_{\text{ax}}(\Delta\psi/2)(T)f_{\text{ax}}}{F_{\perp}(T)}.$$

Это отношение при $T = 300$ К приводит к величине 2.1.

Таким образом, деформационные вклады от осевого растяжения С–С-связи и ее „осевого изгибания“ при нагревании кристалла ПЭ по абсолютной величине соизмеримы (подобно соотношению деформационных вкладов при механическом продольном нагружении кристалла ПЭ).

Обратимся к соотношению составляющих потенциальной энергии.

Потенциальная энергия осевого удлинения С–С-связи:

$$W_{\text{str}}(T) \approx \frac{1}{2} f_{\text{ax}} l_{\text{ax}}^2 \varepsilon_{\text{ax}}^2(T).$$

При $T = 300$ К $W_{\text{str}} \approx 0.6 \cdot 10^{-23}$ Дж.

Потенциальная энергия „изгибания“ оси С–С-связи

$$W_{\text{bend}}(T) \approx \frac{1}{2} F_{\psi}(T) \frac{1}{2} l_{\text{ax}} \frac{\Delta\psi}{2}(T) \approx \frac{1}{4} F_{\perp}(T) l_{\text{ax}} \frac{\Delta\psi}{2}(T).$$

При $T = 300$ К $W_{\text{bend}} \approx 3.7 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Теперь становится видна резкая разница соотношений энергий в случае нагревания и при механических нагружениях кристалла, когда W_{str} и W_{bend} были соизмеримы.

При нагревании кристалла ПЭ до $T = 300$ К

$$\frac{W_{\text{bend}}}{W_{\text{str}}} \sim \frac{3.7 \cdot 10^{-21}}{0.6 \cdot 10^{-23}} \sim 6 \cdot 10^2.$$

Тогда вся потенциальная энергия теплового происхождения нагретого до 300 К кристалла имеет величину

$$W_{\text{pot}} = W_{\text{bend}} + W_{\text{str}} = W_{\text{bend}} \left(1 + \frac{W_{\text{bend}}}{W_{\text{str}}} \right) \approx W_{\text{bend}} (1 + 2 \cdot 10^{-3}).$$

Таким образом, для нагретого кристалла ПЭ потенциальная энергия теплового происхождения главным образом представляет собой энергию „изгибания“ молекулы ПЭ, происходящего вследствие поперечных колебаний цепных молекул.

6. Заключение

Результатом работы является детализация специфики деформационных процессов, происходящих в полимерном кристалле при двух различных видах воздействия (механическом нагружении и нагревании), основанная на экспериментальных данных рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии.

Для случая механического нагружения при низкой температуре (когда по квантовым причинам „заморожены“ все скелетные колебания) специфика обусловлена зигзагообразной формой скелета цепных молекул.

Для случая нагревания решающую роль в специфике играет возбуждение тепловых поперечных колебаний, приводящее к резкому отличию силовых и энергетических характеристик от наблюдаемых при механическом нагружении.

В настоящей работе детализация деформационных процессов подробно выполнена для одного полимера — полиэтилена. Экспериментальные данные по силовым и температурным зависимостям осевых и контурных деформаций в кристаллах для других полимеров (поликапроамид, полипропилен, полиимиды) подобны аналогичным данным для полиэтилена. Это позволяет полагать, что приводимые здесь результаты для ПЭ являются общими и для других полимерных кристаллов.

Список литературы

- [1] Энциклопедия полимеров. Сов. энциклопедия, М. (1972). Т. 1. С. 548.
- [2] Ф.Х. Джейл. Полимерные монокристаллы. Химия, Л. (1968). 426 с.
- [3] Ю.К. Годовский. Теплофизика полимеров. Химия, М. (1982). 322 с.
- [4] С.Н. Журков, В.И. Веттегрень, И.И. Новак, К.Н. Кашинцева. ДАН СССР 3, 623 (1967).
- [5] V.I. Vettegren, L.S. Titenkov, S.V. Bronnikov. J. Thermal Analys. 38, 1031 (1992).
- [6] А.И. Слуцкер, В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик, В.Л. Гиляров, Ю.И. Поликарпов, Д.Д. Каров. ФТТ 57, 11, 2236 (2015).
- [7] Энциклопедия полимеров. Сов. энциклопедия, М. (1974). Т. 2. С. 100.

- [8] P.C. Painter, M. Coleman, J.L. Koenig. The theory of vibrational spectroscopy and its application to the polymeric materials. John Willey & Sons Inc., N.Y. (1986). 424 p.
- [9] А.И. Слуцкер, В.И. Веттегрень, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков. Высокомолекулярные соединения А **44**, 7, 1168 (2002).
- [10] В.И. Веттегрень, А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, В.Б. Кулик, Л.С. Титенков. ФТТ **45**, 8, 1528 (2003).
- [11] I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae. J. Polymer Sci. C **15**, 75 (1966).
- [12] K. Bunn. Trans. Faraday Soc. **35**, 482 (1939).
- [13] А.И. Слуцкер, В.Л. Гиляров, Г. Дадобаев, Л.А. Лайус, И.В. Гофман, Ю.И. Поликарпов. ФТТ **44**, 5, 923 (2002).
- [14] W.J. Dulmage, L.E. Contis. J. Polymer Sci. C 28, 275 (1958).
- [15] S. Krimm. Adv. Polymer Sci. **2**, 51 (1960).
- [16] L.R.G. Treloar. Polymer. **1**, 95 (1960).
- [17] R.S. Rasmusen. J. Chem. Phys. **16**, 712 (1948).
- [18] F.C. Chen, C.L. Choy, K. Young. J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. **18**, 2313 (1980).
- [19] Б. Вундерлих, Г. Баур. Теплоемкость линейных полимеров. Мир, М. (1972). 216 с.
- [20] Физический энциклопедический словарь. Сов. энциклопедия, М. (1984). С. 905.