



DOI: 10.5862/JPM.242.2

УДК: 536.4, 539.3

*А.И. Слущер<sup>1</sup>, Ю.И. Поликарпов<sup>2</sup>, Д.Д. Каров<sup>2</sup>*<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

## ЭНЕРГЕТИКА УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ

В нанокристаллах полиэтилена методами рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии измерены изменения осевой и контурной длин скелетных межатомных связей в цепных молекулах как при механическом (растяжение), так и при термическом (нагревание) воздействиях. Проведен анализ измеренных силовых и температурных зависимостей, который позволил получить расчетные описания деформации и энергетики полимерного нанокристалла. При этом для термического воздействия получены оригинальные результаты. Определены составляющие потенциальной энергии деформированного полимерного кристалла, относящиеся как к растяжению скелетных связей, так и к изгибу цепных молекул. Установлено резкое различие между соотношениями этих составляющих при механическом нагружении и термическом воздействии.

РАСТЯЖЕНИЕ, НАГРЕВАНИЕ, ОСЕВАЯ ДЛИНА ЦЕПНОЙ МОЛЕКУЛЫ, ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ.

### Введение

Полимерные кристаллы строятся из распрямленных участков цепных молекул, уложенных параллельно вдоль оси ориентирующей их силы [1]. Линейные размеры этих участков составляют от 20 до 100 нм [2]; таким образом, эти кристаллические образования представляют собой нанокристаллы, отличительной особенностью которых является резкая анизотропия механических и термических свойств в продольном (вдоль осей распрямленных молекул) и поперечном (ортогонально осям молекул) направлениях. Так, жесткости кристаллических решеток и характеристические температуры колебаний в продольном направлении значительно выше, чем в поперечном [3]. Уже это обстоятельство обуславливает определенные особенности деформационной реакции полимерных кристаллов на механическое и термическое воздействия. Кроме того, цепное строение молекул приводит к специфическим видам жесткости полимерного материала: жесткости растяжения (увеличение контурной длины молекулы) и изгибной жесткости

(изменение «кривизны» участков цепной молекулы, ведущей к изменению ее осевой длины). Однако, несмотря на большое количество исследований [1], связанных с описанием деформационной реакции полимерных нанокристаллов на механическое (нагружение) и термическое (нагревание) воздействия, остается ряд вопросов, которые нуждаются в дальнейшем выяснении. В частности, остаются неясными детали поведения скелетных межатомных связей участков макромолекул, образующих данные нанокристаллы, когда их подвергают указанным воздействиям. Для получения необходимой информации целесообразно воспользоваться такими методами исследования молекулярной динамики, как дифрактометрия (рентгеновская, электронная, нейтронная) и рамановская спектроскопия. Последняя, как известно, чувствительна к влиянию разного рода воздействий на скелеты полимерных молекул [4, 5]. Сочетание рентгеновского и рамановского методов исследования ведет к уточнению на молекулярном уровне механики и энергетики полимерных нанокристаллов, подвергшихся указанным воздействиям.

### Объекты и методы исследования

Исследования проводились на ориентированных образцах кристаллизующихся полимеров (полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поликапроамид (найлон-6)). В данной работе представлены результаты, полученные только для ПЭ, так как для двух других полимеров они были аналогичными.

Образцы ПЭ подвергались воздействию двух видов:

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

Выбор значения  $T = 90$  К был обусловлен тем, что тепловая молекулярная динамика в нанокристаллах ПЭ при такой температуре еще остается фактически невозбужденной; она практически не возбуждается и при более низких температурах, измерения при которых требуют однако более сложного экспериментального оборудования.

При упругом растягивающем напряжении ( $T = 90$  К) с помощью метода рентгеновской дифрактометрии регистрировали угловое смещение рефлекса (002) в сторону уменьшения угла. По полученным значениям указанного углового смещения определяли увеличение расстояния между скелетными атомами углерода вдоль оси молекулы ПЭ [6]. Методом рамановской спектроскопии регистрировали смещение в сторону низких частот полосы  $\Delta\nu$ , имеющей при  $T = 90$  К частоту  $\nu = 1130 \text{ см}^{-1} \approx 3,4 \cdot 10^{13}$  Гц, которая отвечает валентным колебаниям (С-С)-связей в скелете молекулы ПЭ. Важно отметить, что изменение частоты данных колебаний обусловлено изменением только контурной длины этих связей, тогда как изменение валентного угла на результат не влияет. Таким образом, относительное изменение частоты  $\varepsilon_\nu = \Delta\nu / \nu$  этих колебаний в ПЭ от растягивающего напряжения  $\sigma$  должно свидетельствовать об относительном изменении контурной длины (С-С)-связей  $\varepsilon_C = \Delta l_C / l_C$  при нагружении. В связи с тем, что связь между этими изменениями, как было установлено в работе [8], имеет вид

$$\varepsilon_C \approx -0,3\varepsilon_\nu, \quad (1)$$

то измеренная линейная зависимость относительного изменения (а именно уменьшения) частоты  $\varepsilon_\nu$  от растягивающего напряжения  $\sigma$  в диапазоне от 0,4 до 1,8 ГПа (коэффициент пропорциональности  $\sim 5 \cdot 10^{-3} (\text{ГПа})^{-1}$ ) свидетельствует о контурном растяжении (С-С)-связей под воздействием приложенного напряжения, причем с тем же самым коэффициентом пропорциональности.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно [7], что углеродный скелет распрямленной молекулы ПЭ, имеет форму плоского зигзага (рис. 1). Здесь  $O-O$  является осью молекулы,  $l_C = 0,154$  нм – 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) выражается как

$$l_{ax} = l_C \sin \theta / 2;$$

при  $T = 90$  К  $l_{ax} = 0,127$  нм.

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

При нагревании ПЭ из измеренной методом рентгеновской дифрактометрии зависимости смещения рефлекса (002) от температуры было установлено, что осевая длина (С-С)-связи уменьшается с повышением  $T$ . Ее относительное изменение описывается выражением

$$\varepsilon_\Sigma = \Delta l_\Sigma / l_\Sigma,$$

где  $l_\Sigma$ ,  $\Delta l_\Sigma$  – осевая длина (С-С)-связи и ее изменение в новых обозначениях.

Введение новых обозначений обусловлено тем, что при термическом воздействии изменяется также наклон оси молекулы, в силу чего дополнительно изменяется и проекция длины (С-С)-связи на ось ориентации ПЭ. Подчеркнем, что при  $T = 90$  К справедливо выражение

$$l_\Sigma = l_{ax} = l_C \sin \theta / 2.$$

Методом рамановской спектроскопии

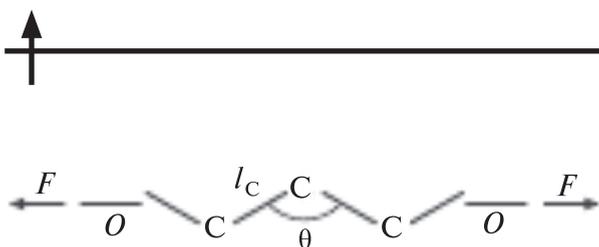


Рис. 1. Схема скелета распрявленной молекулы полиэтилена:  $O-O$  – ось молекулы,  $l_c$  – собственная (контурная) длина  $(C-C)$ -связи;  $F$  – растягивающие силы

ПЭ по изменению частоты с помощью соотношения (1) было установлено, что контурная длина  $(C-C)$ -связи возрастает при нагревании полимера.

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

Полученные экспериментальные данные по деформации (изменение осевой и

контурной длины) цепных молекул в нанокристаллах ПЭ позволили детально проанализировать процессы, происходящие в этих структурных образованиях. Для указанного анализа использовались модели влияния воздействий на данный объект (рис. 2), с помощью которых и удалось извлечь из полученных данных детальную количественную информацию о деформационных процессах и распределении энергии в деформирующихся молекулах в полимерном кристалле.

На атомах  $C_1$  и  $C_2$  (рис. 2,а) показано разложение растягивающей силы  $F$  (параллельна оси молекулы  $O-O$ ) на две составляющие: вдоль  $(C_1-C_2)$ -связи действует сила  $F_c$ , которая выражается формулой

$$F_c = F \sin(\theta/2),$$

а ортогонально линии связи приложена сила  $F_\theta$ , равная

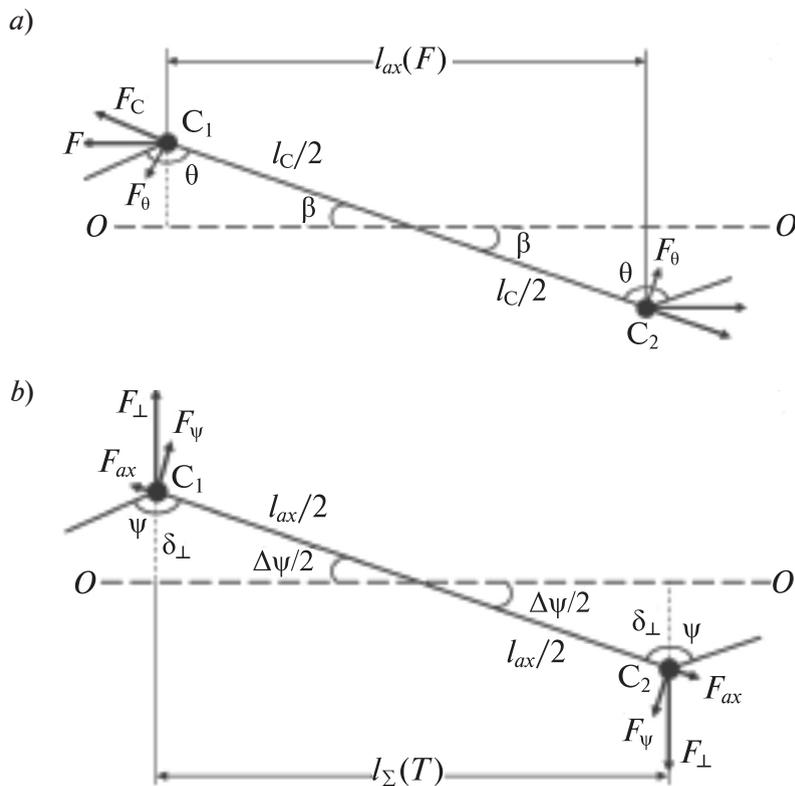


Рис. 2. Модель воздействия на молекулу ПЭ в кристалле ПЭ:  $a$  – растягивающее продольное нагружение исходного зигзагообразного скелета молекулы ПЭ;  $b$  – возбуждение поперечных колебаний в молекуле ПЭ при нагревании.

$C_1, C_2$  – атомы углерода,  $O-O$  – ось молекулы (обозначения даны в тексте)

$$F_{\theta} = F \cos(\theta/2),$$

где валентный угол у вершин зигзага  $\theta = 109^{\circ}$  при  $T = 90$  К [7].

Силы  $F_C$  вызывают удлинение  $(C_1-C_2)$ -связи величиной

$$\Delta l_C = F_C / f_C,$$

где  $l_C = 0,154$  нм – исходная длина  $(C_1-C_2)$ -связи при  $T = 90$  К,  $f_C$  – силовая постоянная растяжения  $(C_1-C_2)$ -связи.

Силы  $F_{\theta}$ , приложенные к соседствующим атомам  $C_1$  и  $C_2$ , образуют пару с крутящим моментом

$$M = F_{\theta} l_C / 2 = (F \cos(\theta/2)) l_C / 2$$

на плечах  $l_C/2$ .

Действие этой пары вызывает уменьшение угла наклона  $(C_1-C_2)$ -связи к оси молекулы на величину

$$\delta\beta = -M / f_{\beta},$$

а это приводит к изменению валентного угла  $\theta$  на величину

$$\delta\theta = -2\delta\beta = 2M / f_{\beta} \approx [F \cos(\theta/2)] l_C / f_{\beta} \approx [F \cos(\theta/2)] l_C / 2f_{\theta},$$

где  $f_{\beta}$ ,  $f_{\theta} = f_{\beta}/2$  – силовые постоянные изменения соответственно углов  $\beta$  и  $\theta$ .

В итоге было получено выражение, связывающее изменение осевой длины молекулы с приложенной силой  $F$ :

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

Данное выражение показывает, что в осевое растяжение молекулы вносят вклад разные виды деформации молекулы:

1) растяжение самих  $(C-C)$ -связей (слагаемое, включающее силовую постоянную  $f_C = 4,4 \cdot 10^2$  Н/м для ПЭ [9]);

2) увеличение валентного угла (слагаемое, включающее силовую постоянную  $f_{\theta} = 8,2 \cdot 10^{-19}$  Н/м для ПЭ [9]).

Проведенный нами расчет показал, что при продольном растягивающем нагружении доля вклада от удлинения  $(C-C)$ -связи составляет 0,39, а доля вклада от увеличения валентного угла – 0,61. Нетрудно видеть, что вклады соизмеримы по своей величине.

Характер же термического воздействия на цепные молекулы в кристалле отличается от действия сосредоточенной постоянной силы, оказываемого в процессе продольного растяжения при  $T = 90$  К, когда практически отсутствует тепловая колебательная динамика молекул. С повышением температуры от 90 К возбуждаются поперечные колебания в цепных молекулах. Такие смещения приближенно можно представить как результаты «силовых ударов» по скелетным атомам в поперечном направлении. Модель термического воздействия на молекулы мы также представляем в виде поперечных «ударов», наносимых по скелетным атомам с разных сторон. Принимаем, что все удары одинаковы по величине. Допускаем также, что удары по соседствующим атомам производятся в противоположных направлениях, но по одной оси, ортогональной оси молекулы. Тогда, если исходно модель молекулы была прямолинейной (без зигзагообразности), то в результате поперечных ударов модель цепной молекулы становится зигзагообразной (рис. 2, б). Поступаем теперь по аналогии с анализом механического продольного растяжения молекул ПЭ: производим разложение сил на составляющие вдоль оси молекулы (но не вдоль  $(C-C)$ -связи, как в предыдущем случае) и ортогонально оси молекулы (а не ортогонально  $(C-C)$ -связи). Сила удара  $F_{\perp}$  одинаково действует с двух сторон (и слева, и справа) на прилегающие к ударяемому атому 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. 2, б). Образующееся подобие валентного угла обозначаем как

$$\psi = \pi - \Delta\psi$$

(уточним, что до удара  $\psi = \pi$ ). Угол наклона «нагретой» оси к исходной оси молекулы имеет величину  $\Delta\psi/2$ . Тогда составляющая силы  $F_{\perp}/2$  вдоль оси молекулы следует выражению

$$F_{ax} = [F_{\perp} \sin(\Delta\psi/2)]/2 \approx F_{\perp} \Delta\psi / 4$$

(так как  $\Delta\psi$  мало). Составляющая силы  $F_{\perp}/2$ , ортогональная оси молекулы, будет равна

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

Каждая из сил  $F_{\psi}$ , приложенных к соседствующим атомам, создает на плече  $l_{ax}/2$  крутящий момент  $M = F_{\psi}l_{ax}/2$ . Действие этой пары сил приводит к повороту всего участка молекулы ( $C_1-C_2$ ) по часовой стрелке вокруг центральной точки данного 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  $O-O$  молекулы.

Проекция длины такого участка  $C_1-C_2$  обозначается как  $l_{\Sigma}(T)$  и показана на рис. 2, *b*. Еще раз отметим, что до нагревания  $l_{\Sigma} = l_{ax}$  при  $T = 90$  К. Изменение проекции осевой длины участка молекулы  $C_1-C_2$  на ось  $O-O$   $\Delta l_{\Sigma}(T)$  из-за действия двух факторов (увеличение как осевой длины ( $C_1-C_2$ )-связи, так и угла наклона участка  $C_1-C_2$  к оси  $O-O$  ( $\Delta\psi(T)/2$ ) составляет при малом значении угла  $\Delta\psi$

$$\Delta l_{\Sigma}(T) = l_{\Sigma}(T) - l_{\Sigma}(T = 90 \text{ К}) = \\ = l_{ax}(T) \cos(\Delta\psi/2) - l_{ax}(T = 90 \text{ К}) \approx \quad (3) \\ \approx F_{ax}(T)/f_{ax} - l_{ax}\Delta\psi^2(T)/8.$$

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»  $\psi$ .

В выражении (2) все входящие в него величины являются известными, а в выражении (3) ситуация оказывается несколько иной. Из входящих в него величин исходно известны только две: осевая длина ( $C-C$ )-связи  $l_{ax} = 0,127$  нм при  $T = 90$  К и силовая постоянная осевого растяжения ( $C-C$ )-связи  $f_{ax} = 2,8 \cdot 10^2$  Н/м. Сила осе-

вого растяжения ( $C-C$ )-связи  $F_{ax}$  и изменение  $\Delta\psi$  «валентного» угла в вершинах «квазизигзага», образующегося в результате боковых тепловых ударов, известны только при исходной температуре  $T = 90$  К:

$$F_{ax} \sim 0, \quad \Delta\psi \sim 0.$$

При повышенных температурах ( $T > 90$  К) значения  $F_{ax}$  и  $\Delta\psi$  необходимо найти. Проведенный несложный теоретический анализ показал, что

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

и, следовательно, этот угол можно рассчитать.

Сила  $F_{ax}$ , приложенная к участку  $C_1-C_2$  молекулы ПЭ (рис. 2, *b*), приводит к удлинению этого участка, а значит к увеличению контурной длины ( $C-C$ )-связи  $\varepsilon_C(T)$  с температурой. Как было показано в работе [8],  $\varepsilon_C(T)$  связано с  $\varepsilon_{ax}$  и  $\varepsilon_v$  соотношением

$$\varepsilon_{ax} \approx 2,5\varepsilon_C \approx -2,5 \cdot 0,3\varepsilon_v.$$

Тогда легко рассчитать

$$\Delta l_{ax}(T) = l_{ax}\varepsilon_{ax}(T),$$

а, следовательно, также

$$F_{ax} = f_{ax}\Delta l_{ax}(T), \quad F_{\perp} \approx 4F_{ax}/\Delta\psi$$

и по формуле (3) – значение  $\Delta l_{\Sigma}(T)$ .

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 этих видов 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 изгиба  $W_{bend}$ :

$$W_{pot} = W_{bend} + W_{str}.$$

Оценим соотношение этих составляющих потенциальной энергии, приходящейся на одно звено в цепной молекуле ПЭ (группу  $CH_2$ ):

$$W_{str} / W_{pot}; W_{bend} / W_{pot}.$$

При механическом растяжении из соотношения (2) следует, что доли энергии растяжения и «изгибания» в потенциальной энергии натянутого звена молекулы ПЭ относятся так же, как и доли соответствующих деформаций.

Из выражения (3) можно также оценить отношение долей данных деформаций при нагревании; оно составило 2,1 при  $T = 300$  К. Отношение же

$$W_{bend} / W_{str} \sim 6 \cdot 10^2$$

при нагревании кристалла ПЭ до  $T = 300$  К.

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

### Заключение

Результатом работы явилась детализация с использованием рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии деформационных процессов, про-

исходящих в полимерном кристалле при двух различных видах воздействия: механическом нагружении и нагревании. Для случая механического нагружения при низкой температуре, когда все скелетные колебания заморожены, особенности деформационных процессов обусловлены зигзагообразной формой скелета цепных молекул.

При нагревании решающую роль в возникающей деформации полимерных нанокристаллов играет возбуждение тепловых поперечных колебаний, приводящее к резкому отличию силовых и энергетических характеристик от наблюдаемых при механическом нагружении.

Экспериментальные данные по силовым и температурным зависимостям осевых и контурных деформаций в нанокристаллах поликапроамида и полипропилена подобны аналогичным данным, приведенным в настоящей работе для нанокристаллов полиэтилена. Таким образом, приводимый здесь анализ экспериментальных результатов и оценка энергетики упругих деформаций для ПЭ вполне справедливы и для других полимерных нанокристаллов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968. 426 с.
- [2] Энциклопедия полимеров. Под ред. Кабанова В.А. М.: Сов. энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 100.
- [3] Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров: М.: Химия, 1982. 322 с.
- [4] Журков С.Н., Веттегрень В.И., Новак И.И., Кашинцева К.Н. Изучение механически напряженных связей в полимере методом инфракрасной спектроскопии // ДАН СССР. 1967. Т. 176. № 3. С. 623–626.
- [5] Vettegren V.I., Titenkov L.S., Bronnikov S.V. Thermophysical properties of macromolecules in the block state // J. Thermal Anal. 1992. Vol. 38. No. 5. Pp. 1031–1045.
- [6] Слуцкер А.И., Гиляров В.Л., Дадобаев Г., Лайус Л.А., Гофман И.В., Поликарпов Ю.И. Отрицательное продольное расширение и амплитуда продольных колебаний в кристаллах полиэтилена // ФТТ. 2002. Т. 44. № 5. С. 923–929.
- [7] Bunn C.W. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The 'shape' of the  $>CH_2$  group // Trans. Faraday Soc. 1939. Vol. 35. Pp. 482–491.
- [8] Слуцкер А.И., Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Гиляров В.Л., Поликарпов Ю.И., Каров Д.Д. Детализация деформационных процессов в полимерных кристаллах // ФТТ. 2015. Т. 57. № 11. С. 2236–2244.
- [9] Rasmusen R.S. Vibrational frequency assignments for paraffin hydrocarbons; infra-red absorption spectra of the butanes and pentanes // J. Chem. Phys. 1948. Vol. 16. No. 7. Pp. 712–722.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**СЛУЦКЕР Александр Ильич** — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, профессор кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

**ПОЛИКАРПОВ Юрий Иванович** – кандидат физико-математических наук, инженер кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
yuryi.polikarpov@yandex.ru

**КАРОВ ДМИТРИЙ ДМИТРИЕВИЧ** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры интегральной электроники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
dmkarov@yandex.ru

## *Slutsker A.I., Polikarpov Yu.I., Karov D.D.* ELASTIC STRAIN ENERGY BEHAVIOR IN THE POLYMER NANOCRYSTALS.

In the paper, the changes in the axial and the contour lengths of skeletal interatomic bonds in the chain molecules of polyethylene nanocrystals have been measured using X-ray diffractometry and Raman spectrometry. In the course of the measurements the samples were subjected to stretching and heating (mechanical and thermal actions). The measured force and temperature dependences were analyzed and the calculated description of the polymer nanocrystal's strain was inferred from them. In so doing the original results were obtained for the thermal action. The potential energy components related to both the skeletal-bond stretching and the chain-molecule bending were determined for the strained polymer crystal. The sharp distinction between the ratios of these components for the object under mechanical and thermal actions was found.

STRETCHING, HEATING, AXIAL LENGTH OF CHAIN MOLECULE, POTENTIAL ENERGY.

### REFERENCES

- [1] **F.Kh. DzheyI**, Polimernyye monokristally [Polymer monocrystals], Leningrad, Khimiya, 1968.
- [2] Entsiklopediya polimerov [Encyclopedia of polymer], Moscow, Sov. entsiklopediya, 1974. Vol. 2. P. 100
- [3] **Yu.K. Godovskiy**, Teplofizika polimerov [Thermophysics of polymer], Moscow, Khimiya, 1982.
- [4] **S.N. Zhurkov, V.I. Vettegren, I.I. Novak, K.N. Kashintseva**, Izucheniye mekhanicheski napryazhennykh svyazey v polimere metodom infrakrasnoy spektroskopii [The study of mechanical stressed bonds in the polymer using infrared spectroscopy], DAN SSSR. 176(3) (1967) 623– 626.
- [5] **V.I. Vettegren, L.S. Titenkov, S.V. Bronnikov**, Thermophysical properties of macromolecules in the block state, J. Thermal Analys. 38 (5) (1992) 1031–1045.
- [6] **A.I. Slutsker, V.L. Gilyarov, G. Dadobayev, et al.**, Negative longitudinal expansion and the amplitude of longitudinal vibrations in poly(ethylene) crystals, Physics of Solid State. 44 (5) (2002) 964– 971.
- [7] **C.W. Bunn**, The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The 'shape' of the >CH<sub>2</sub> group, Trans. Faraday Soc. 35 (1939) 482–491.
- [8] **A.I. Slutsker, V.I. Vettegren', V.B. Kulik, et al.**, Detailing of deformation processes in polymeric crystals, Physics of Solid State. 57 (11) (2015) 2305–2313.
- [9] **R.S. Rasmusen**, Vibrational frequency assignments for paraffin hydrocarbons; infra-red absorption spectra of the butanes and pentanes, J. Chem. Phys. 16 (7) (1948) 712–722.

### THE AUTHORS

#### **SLUTSKER Alexander I.**

*Ioffe Physical Technical Institute of RAS*

26 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 194021, Russian Federation  
Alexander.Slutsker@mail.ioffe.ru

#### **POLIKARPOV Yuri I.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation  
yuryi.polikarpov@yandex.ru

**KAROV Dmitry D.**

*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University*

29 Politekhnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

dmkarov@yandex.ru