

УДК 541.64:539(2+3)

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА ПОЛИЭТИЛЕНА

*Л. А. Осинцева, Л. Ю. Златкевич,
М. Б. Константинопольская, В. Г. Никольский,
В. А. Сокольский, А. В. Крюков*

Исследованы структура и свойства образцов ПЭ «Rigidex», полученных кристаллизацией из расплава при нормальных условиях, под высоким давлением и из раствора. Релаксационные γ - и β -переходы этих образцов, а также энергия активации релаксации исследованы в интервале 100—270° К методом радиотермолюминесценции. Положение β -перехода у различных образцов меняется от 200 до 225° К. При более низких температурах наблюдают переходы около 190, 170 и 150° К и в области 125° К. Положение и интенсивность этих переходов существенно зависят от тонкой структуры образцов.

С повышением давления при кристаллизации наблюдается постепенное ослабление β -перехода. У тех же образцов зарегистрированы интенсивные максимумы при 150 и 190° К. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения особенностей коллективных релаксационных процессов. Рассмотрены также различные типы локальных релаксационных процессов в области дефектов кристаллической структуры.

В большинстве случаев релаксационный спектр полимера, в частности полиэтилена (ПЭ), включает α -, β -, γ - и δ -релаксационные процессы [1—6]. Показано, что α - и γ -процессы имеют у ПЭ сложную структуру, т. е. состоят из нескольких процессов с близкими значениями энергии активации. Это проявляется в наличии тонкой структуры α - и γ -максимумов на кривых механических потерь [3, 4] и на кривых высвечивания радиотермолюминесценции (РТЛ) [7, 8].

Существенный интерес представляет выяснение механизма молекулярной релаксации, установление взаимосвязи между особенностями релаксационных процессов и надмолекулярной организацией ПЭ. Исследования подобного рода целесообразно проводить на образцах, полученных из одного и того же исходного ПЭ, поскольку молекулярная релаксация определяется как условиями кристаллизации полимера, так и МВР, концентрацией боковых групп и целым рядом других факторов. В данной работе исследованы структура и релаксационные переходы образцов ПЭ, полученных кристаллизацией из расплава при нормальном и высоком давлении, а также кристаллизацией из раствора.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали ПЭ марки «Rigidex» с молекулярным весом 80 000. Отмечено, что гранулированный ПЭ (образцы А или исходные) практически не отличается по структуре от образцов, полученных охлаждением из расплава со скоростью 30—50 град/сек. Монокристаллы ПЭ (образцы Б) получали из 0,1%-ного раствора полимера в ТХЭ, охлаждаемом со скоростью 1 град/мин. При 77° С сuspensionю кристаллов отфильтровывали на стеклянном фильтре и затем откачивали под вакуумом до постоянного веса. В откаченном образце концентрация растворителя по данным ИК-спектроскопии не превышала 0,02 вес. %.

Полученные монокристаллы отжигали в герметических кюветах при 120° (образец Б-1) и 132° (образец Б-2), после чего медленно охлаждали до 20°.

К статье В. В. Коршака и др.



Рис. 5. Электронные микрофотографии пленок поливинилата дихлордиана и терефталевой кислоты до (а) и после измерения деформации до 170° (см. кривую 1, рис. 3) (б)

К статье Л. А. Осинцевой и др., к стр. 340

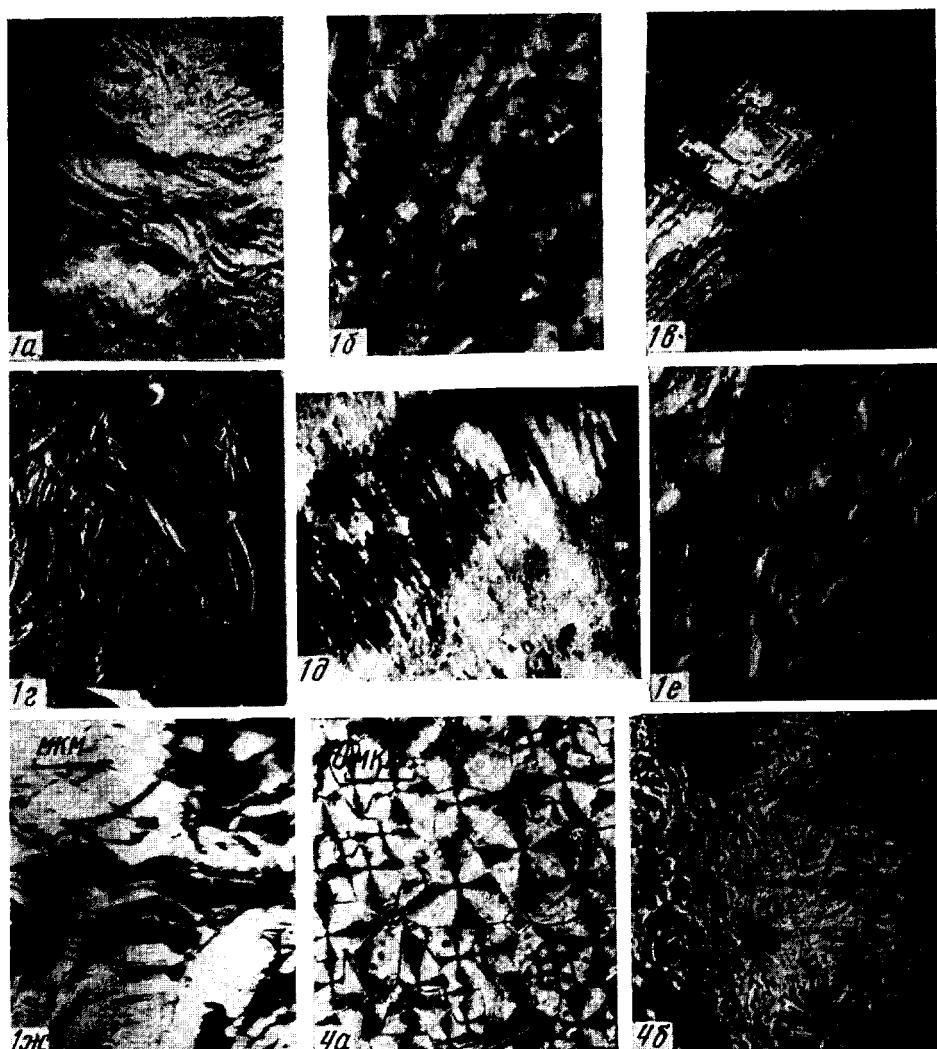


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии образцов А (а), Б (б), В (в), Г (г), Д (д), монокристалла (е) и образца Б, отожженного при 142° (ж)

Рис. 4. Микрофотографии образцов В (а) и Г (б)

Пленки с кольцевыми сферолитами (образцы В) получали из 0,2%-ного раствора ПЭ в ксиоле на горячем глицерине при 132°, после чего отмывали их от глицерина дистиллированной водой и откачивали. В откаченных пленках содержание ксиола не превышало 0,17 вес. %.

Образцы с крупными радиальными сферолитами (образцы Г) получали кристаллизацией из расплава при 128° в течение 1,5 час.

Кристаллы ПЭ с преимущественно выпрямленной конформацией цепи (образцы Д) получали изотермической кристаллизацией из расплава при 210–270° под давлением 3000–7000 атм. Применяемая при этом аппаратура описана в [9].

С целью установления структуры все образцы изучали рентгенографически в больших и малых углах на установках УРС-50И и КРМ-1 [10]. Структуру образцов исследовали также на оптическом микроскопе марки МИН-8 и электронном

Структурные параметры исследуемых образцов

Условное обозначение образца	Температура кристаллизации, °C	Плотность, g/cm³	χ , %	Температура плавления, °C	Большой период, Å	Интенсивность β -максимума РТЛ, отн. ед.
А	—	0,9565	70,5	132	120	1
Б	77–78	0,9840	90	136	110	>0,002
Б-1	77–78	—	—	—	189	~0,005
Б-2	77–78	—	—	—	600	~0,01
В	132	0,9682	74,5	134	240	0,1–0,05
Г	128	0,9686	74,6	134	240	0,1–0,05
Д-1	210	0,9740	82,5	137	220	0,6
Д-2	240	0,9873	92	139	Не фиксируется	0,3
Д-3	270	0,9940	95	144	»	0,2–0,1

микроскопе марки JEM-5. Температуру плавления образцов определяли методом ДТА на установке, описанной в [11]. Степень кристаллизации x рассчитывали по плотности образца ρ , измеренной методом градиентных труб; $x = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a}$. В соответствии с [12] в расчете принимали, что плотность аморфного полиэтилена $\rho_a = 0,853 \text{ g/cm}^3$ и плотность кристаллического полиэтилена $\rho_k = 0,936 \text{ g/cm}^3$.

Температурные интервалы релаксационных переходов определяли методом РТЛ по положению максимумов на кривых высыпания [13, 14]. Образцы откачивали от растворенных в них газов при 77° К, облучали в стеклянных ампулах γ -лучами до дозы 1 Mrad и затем разогревали в криостате. Как было отмечено, положение β -максимума РТЛ любого полимера соответствует положению β -максимума диэлектрических или механических потерь на частоте 0,1–1 Гц и достаточно точно совпадает с температурой стеклования T_c , определенной дилатометрическим методом [15, 16]. Аналогичное сопоставление может быть сделано и для низкотемпературных максимумов. Для измерения энергии активации E_a релаксации использовали метод начальных скоростей [17] с применением ступенчатого разогрева облученного образца до последовательно повышающихся значений температуры. Ранее было показано, что полученные таким методом значения E_a соответствуют значениям, определенным из температурной зависимости частоты релаксации [17].

Результаты и их обсуждение

Наблюдаемый на поверхности скола выход пластин из нескольких центров в виде «спона» и симметричное расположение пластин относительно центров позволяют заключить, что исходный ПЭ имеет сферолитную структуру (рис. 1а, см. вклейку к стр. 296). Измеренные структурные параметры образцов приведены в таблице.

На кривых высыпания образца А (рис. 2) наблюдается интенсивный β -максимум, расположенный в интервале 200–240° К (температура β -максимума равна 223° К) и три низкотемпературных максимума: ~125° К * и выраженные более слабо в области 151 и 171° К. Энергия

* Необходимо учитывать, что этот максимум на кривой высыпания РТЛ, поскольку он расположен близко к температуре облучения образца (~20–40° от нее), в принципе может оказаться ложным, т. е. представлять собой лишь часть большого максимума, расположенного при еще более низкой температуре. Чтобы убедиться в истинном характере максимума, необходимо, если это возможно, понизить температуру облучения образца.

активации образца А в интервале 100–135° К равна 6,5 ккал/моль и в интервале 145–170° К – 11 ккал/моль. Характерно, что измеренные в разных температурных участках β -максимума значения E_a оказались неодинаковыми: с ростом температуры они увеличиваются от 16 до 25 ккал/моль.

Неоднородность структуры полимера приводит, как известно, к уширению релаксационного перехода и к соответствующему уширению максимумов на кривых механических потерь и на кривых высвечивания РТЛ. Так же как у исследованных ранее образцов ПЭ низкой плотности [17], низкотемпературные максимумы оказались в несколько раз шире «элементарных» максимумов*. Существенно, что в отличие от ПЭ других марок исходный ПЭ «Rigidex» имеет также весьма широкий β -максимум. Его полуширина в 2–2,5 раза превышает полуширину «элементарного» максимума, что связано, по-видимому, с наличием широкого распределения времен β -релаксации.

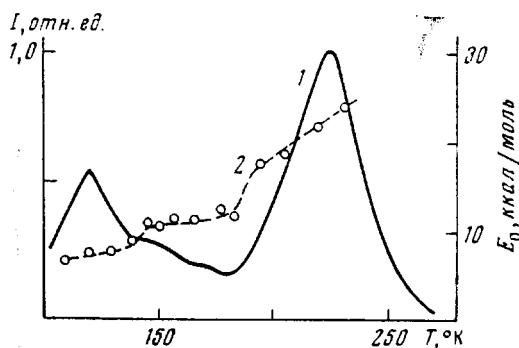


Рис. 2. Кривая высвечивания (1) и энергия активации релаксации образца А (2)

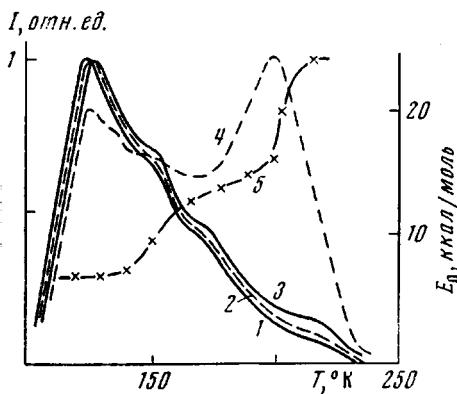


Рис. 3. Кривые высвечивания образцов Б (1), Б-1 (2), Б-2 (3), образца Б после прогревания при 142° и охлаждении со скоростью 1 град/мин (4) и E_a образца Б (5)

132° не меняет внешний вид образца Б. Однако рентгенографическое исследование показало постепенное возрастание большого периода и размера кристаллита L_{002} . Прогрев выше $T_{\text{пл}}$ (142°) с последующим медленным охлаждением из расплава приводит к резкому изменению морфологии: в образце происходит образование сферолитной структуры (рис. 1 g).

Наиболее интенсивный максимум на кривых высвечивания образцов Б (рис. 3) расположен в области 125° К. На высокотемпературном склоне этого максимума проявляются другие слабо выраженные максимумы: ~150 и 170° К. Измеренные в интервале 100–140° К значения E_a образ-

образцы ПЭ, охлажденные из расплава со скоростью 30–50 град/сек, имеют такую же кривую высвечивания, как и образцы А. Уменьшение скорости охлаждения в процессе приготовления образца приводит к тому, что интенсивность β -максимума снижается, а сам максимум смещается к более низким температурам.

Из рис. 1 b, e видно, что монокристалл образца Б имеет ромбовидную форму размером 15–20 мкм. Толщина пластины составляет 90 Å. Расчет элементарной ячейки по данным электронографии показал, что кристалл имеет орторомбическую элементарную ячейку с параметрами $a=7,35$ и $b=5,05$ Å. Это находится в хорошем соответствии с данными [18].

Отжиг в вакууме при 120 и

* «Элементарный» максимум соответствует однородному релаксационному процессу, т. е. процессу с единственным временем релаксации. Более подробно этот вопрос рассмотрен в [17].

цов Б не превышали 7,5 ккал/моль. Начиная с 140° К, E_a увеличивается и при 170–200° К достигает значения 13–17 ккал/моль. Очень слабый β -максимум наблюдается у образцов Б в интервале 200–230° К. Измеренные значения E_a β -релаксации составили 25 ккал/моль.

Характерно, что образцы Б имеют очень низкую интенсивность РТЛ во всем исследованном интервале температур. Прогрев образцов Б при 120 и 132° сопровождался увеличением интенсивности РТЛ в 5–10 раз, однако положение отдельных максимумов и их относительная интенсив-

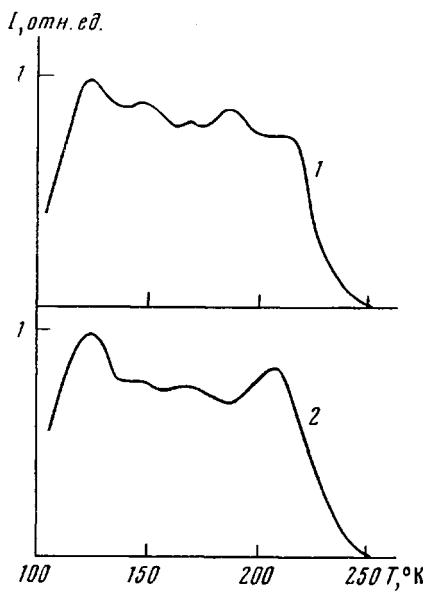


Рис. 5

Рис. 5. Кривые высвечивания образцов В (1) и Г (2)

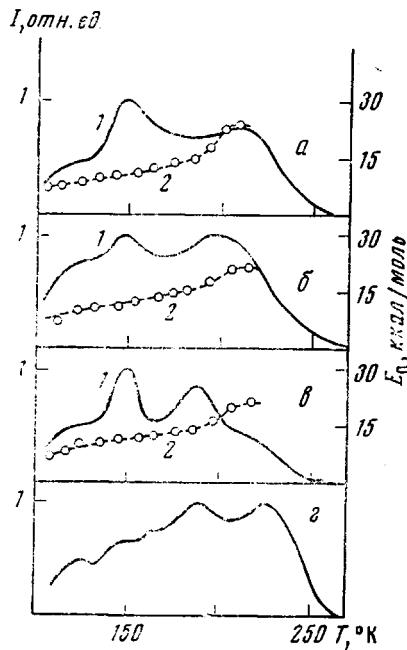


Рис. 6

Рис. 6. Кривые высвечивания (1) и E_a (2) образцов Д-1 (а), Д-2 (б), Д-3 (в) и Д-3, отожженного затем при 160° и нормальном давлении (г)

ность практически не меняются (рис. 3) *. Для сопоставления образцов друг с другом по интенсивности необходимо пользоваться таблицей, где за единицу принята интенсивность β -максимума образца А. В результате прогрева образца Б при 142° и медленном охлаждении из расплава со скоростью 1 град/мин интенсивность РТЛ увеличивалась еще в несколько раз, при этом на кривой высвечивания появлялся интенсивный β -максимум в области 200° К (рис. 3, кривая 4). Аналогичная кривая высвечивания наблюдалась и у прогретых в таких же условиях образцов А.

Кольцевые сферолиты (образцы В) однородны по размерам, причем ширина колец сохраняется постоянной (0,5 мкм) (рис. 4, а, см. вклейку к стр. 296). Исследование угольно-палиладиевых реплик образца В показало (рис. 1, д), что сферолиты состоят из регулярно чередующихся областей, причем размеры этих областей примерно равны и составляют 150 Å. На кривых высвечивания образцов В наблюдалось несколько максимумов приблизительно равной интенсивности (рис. 5, кривая 1): ~ 125 , 148 и 167°K ; у некоторых образцов проявлялся также максимум в области 185°K . Расположенный в области 210–215° К β -максимум выражен более слабо, чем у образцов А.

* Отметим, что все кривые высвечивания на рис. 3, а также на рис. 2, 5 и 7 нормированы на единицу по высоте наиболее интенсивного максимума.

С помощью поляризационного микроскопа у образцов Г наблюдали радиальные сферолиты (рис. 4, б). В электронном микроскопе реплика с образца Г (рис. 1, е) дает картину свернутых пластин без четких границ раздела между ними. Характерно, что образцы В и Г имели приблизительно одинаковую степень кристалличности (75%), большой период и температуру плавления.

Кривая высвечивания образцов Г (рис. 5, кривая 2) аналогична кривой высвечивания образца В. В частности, также наблюдаются три низкотемпературных максимума в области 125, 148 и 168° К и β -максимум ~205° К; последний расположен на несколько градусов ниже, чем у образца В.

Необходимо отметить, что форма кривой высвечивания образцов чувствительна даже к незначительному изменению режима термообработки и, в частности, к изменению скорости охлаждения после кристаллизации.

Из электронно-микроскопических фотографий образцов Д (рис. 1, ж), закристаллизованных под давлением 7000 атм, видно, что образцы состоят из отдельных блоков размером 1–3 мкм. Увеличение давления от 3000 до 7000 атм сопровождается увеличением плотности, величины большого периода и температуры плавления.

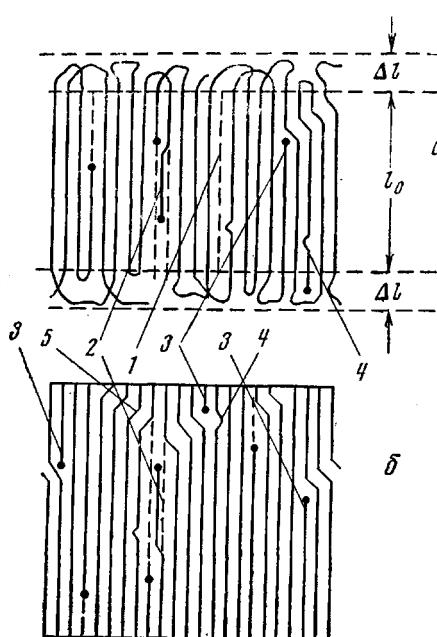


Рис. 7. Дефекты пластины (а) и кристалла с выпрямленной конформацией цепи ПЭ (б):

1 — полная вакансия, 2 — релаксирующий конец в районе двойной вакансии, 3 — краевая дислокация, 4 — дефекты Ренекера, 5 — кинк-блок-структура

был очень интенсивным, превышая в 1,5–2,5 раза максимум, расположенный при более высокой температуре. Предположительно это могло быть связано с незначительными различиями в условиях охлаждения после кристаллизации. Еще один, менее интенсивный максимум РТЛ образцов Д наблюдался в области 120° К.

Как видно из рис. 6, значения E_a релаксации образцов Д плавно увеличиваются с ростом температуры. По-видимому, это связано с высокой степенью неоднородности образцов, т. е. с уширением спектра всех релаксационных переходов.

Прогрев образцов Д при 160° и нормальном давлении приводит к изменению формы кривой высвечивания: появляется и увеличивается с рос-

тением давления от 3000 до 7000 атм. Кристаллизация ПЭ под высоким давлением сопровождается существенным изменением формы кривой высвечивания (рис. 6). Кроме того, образцы становятся непрозрачными. В результате сопоставление их друг с другом, а также с другими образцами по интенсивности РТЛ затруднено. Было, однако, отмечено, что образцы Д светятся в несколько раз слабее образцов исходного полимера. Особенно сильно ослабляется свечение в области β -перехода. Кристаллизация под давлением 7000 атм практически полностью подавляет β -максимум.

Интенсивные максимумы РТЛ образца Д расположены при 150 и 190° К. У всех серий исследованных нами образцов наблюдали хорошую воспроизводимость температур этих максимумов. Однако образцы, закристаллизованные практически в одинаковых условиях, заметно различались по высоте максимума при 150° К. У отдельных образцов Д максимум

У отдельных образцов Д максимум

том температуры прогрева β -максимум, расположенный, как и у исходного ПЭ, при 223°K (рис. 6, г). Заметно уменьшается максимум, расположенный до отжига при 150°K , причем у отожженного образца можно было наблюдать в этом районе два максимума — ~ 148 и 162°K . Характерно, что прогрев при 160°K практически не влиял на положение и интенсивность максимума, расположенного в районе 190°K .

В данной работе, таким образом, впервые показано, что изменение условий кристаллизации и отжига ПЭ сопровождается изменением интенсивности и температуры отдельных релаксационных переходов, регистрируемых методом РТЛ. В первую очередь такое различие проявляется в положении и интенсивности β -максимума некоторых образцов. Вместе с тем обращает внимание, что у всех исследованных образцов релаксационные процессы имеют много общего: совпадают общее число структурных переходов и положение отдельных переходов, приблизительно совпадают значения E_a . В частности, весьма примечательно совпадение кривых высвечивания образцов В и Г. Очевидно, это связано с тем, что и локальные и коллективные процессы молекулярной релаксации главным образом зависят не от размера и типа сферолитов, а от структуры отдельных ламелей: от концентрации дефектов внутри ламелей, от относительного вклада неупорядоченного приповерхностного слоя ламелли, т. е. от отношения $2\Delta l/l_0$ (рис. 7), от взаимного расположения ламелей, от количества проходных цепей между ними и т. д. Учитывая это, можно сделать вывод, что сферолиты образцов В и Г состоят из одинаковых структурных единиц и отличаются лишь дальшим порядком в расположении ламелей.

Рассмотрим теперь некоторые особенности релаксационных переходов ПЭ. У исследованных образцов этого полимера можно выделить в интервале 100 – 250°K несколько переходов: β -переход, который расположен у образца А около 223°K , у остальных образцов его положение меняется от 200 до 240°K ; переходы в области 150 и 170°K ; переход в области 180 – 190°K , наиболее четко выраженный у образцов Д, и переход в области 110 – 140°K .

β -Переход ПЭ, как правило, связывают с началом коллективной релаксации в участках с неупорядоченной структурой [1, 3, 19–21]. Обращает внимание в этой связи обнаруженное снижение интенсивности β -максимума РТЛ образцов Д с ростом давления, при котором происходила кристаллизация ПЭ. Отсюда следует, что β -процесс в ПЭ в значительной степени определяется наличием складчатых поверхностных слоев.

Характерной особенностью β -перехода ПЭ является то, что изменение условий кристаллизации или отжига приводит к заметному смещению перехода по температуре [1, 22, 23]. Толщина неупорядоченного слоя между соседними ламеллями ПЭ $2\Delta l$ (рис. 7) в большинстве случаев не слишком велика. В результате на процесс β -релаксации влияют участки с упорядоченным расположением сегментов. Это и приводит к появлению различного рода эффектов, связанных со сжатием неупорядоченного слоя или с его растяжением, с образованием микротрещин внутри слоя и т. д. В частности, наиболее вероятной причиной снижения температуры β -максимума, наблюдающегося у медленно охлажденных из расплава образцов, по-видимому, является образование микротрещин между сферолитами и между пластинами внутри сферолита. Такие трещины получаются при термообработке, поскольку увеличение плотности образца, постепенное упорядочение все большего количества макромолекул, затягивание петель, снижение концентрации проходных цепей и т. д. не сопровождаются радиальной усадкой сферолита [24]. В результате растрескивания снижается напряжение в неупорядоченных прослойках между соседними пластинами и облегчается сегментальная подвижность. Существенно, что образование микротрещин не должно приводить к возникновению гладкого приповерхностного слоя. Наличие проходных цепей, «захлестов» пе-

тель, принадлежащих соседним пластинам, приводит к тому, что в области растущей трещины образуются многочисленные и сравнительно тонкие тяжи из нескольких макромолекул, структуры типа «оконного» переплета [25], маленькие петлевидные складки — «реснички». Как видно из рис. 8, поверхность такой трещины существенно отличается от поверхности трещин, образующихся, например, в низкомолекулярных стеклах. Так как наименьшая кооперативная подсистема в β -релаксационном процессе существенно больше, чем система, обуславливающая локальные релаксационные процессы, то в результате образования микротрещин значительная часть сегментов, расположенных на их поверхности, будет участвовать в локальных релаксационных процессах. С этим, по-видимому, и связано то,

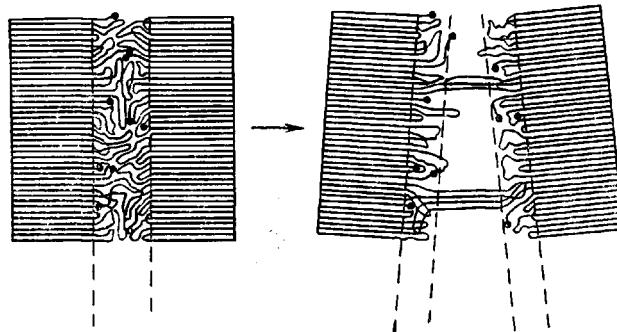


Рис. 8. Разрыхление приповерхностных слоев ламелей и возникновение тяжей при образовании микротрещины

что интенсивность β -релаксации уменьшается при образовании в ПЭ достаточно крупных сферолитов значительно быстрее (таблица), чем уменьшается общее количество неупорядоченных сегментов.

У неотожженных образцов Б β -максимум выражен очень слабо, хотя их кристалличность не превышает 90 %. Такой результат указывает на то, что у отдельных изолированных пластин, не имеющих тесного контакта с другими пластинами, структура приповерхностного слоя очень рыхлая, вследствие чего коллективный β -процесс становится невозможным. Для появления β -релаксации, очевидно, необходим тесный контакт между пластинами, которого можно достигнуть в результате прогрева образца или приложения давления, что обуславливает образование «слипшегося» слоя с достаточно высокой плотностью.

Очевидно, что в рыхлом приповерхностном слое должна быть очень высокой вероятность безызлучательной дезактивации возбужденных состояний, образующихся при рекомбинации зарядов. С этим, по-видимому, связана наблюдавшаяся в настоящей работе низкая интенсивность РТЛ образцов Б во всем интервале 100–250°К.

Переходы в области 140–170°К наблюдались ранее как у монокристаллов [2, 3], так и у образцов ПЭ, закристаллизованных из расплава [1]. Неоднократно предполагалось связать эти переходы с движением малых сегментов (нескольких метиленовых групп) в аморфных участках (γ_a -релаксация) [5, 26], с движением отдельных сегментов на поверхности полимерных кристаллов [5, 6, 26, 27], с переориентацией концов молекул внутри пластины (γ_c -релаксация) [19] либо с переориентацией в области вакансий дефектов Ренекера, возникающих вследствие сжатия плоского зигзага цепи в направлении, перпендикулярном ее оси [28]. В настоящее время трудно отдать предпочтение какому-либо из предложенных механизмов γ -релаксации.

Наблюдавшиеся нами переходы в области 150 и 170°К по положению и величине E_a , которая в интервале 140–180°К у всех образцов составляет 9–12 ккал/моль, совпадают с γ -переходами, зарегистрированными ра-

нее в работах [1, 3, 28]. Обращает внимание, что γ -переход (или переходы), сравнительно слабый у образцов А и Б, четко выражен у образцов В, Г и Д. Уменьшение интенсивности β -перехода у трех последних образцов (по сравнению с образцом А) не сопровождается ослаблением γ -максимума, а в отдельных случаях его интенсивность возрастает. Это указывает на то, что вклад γ_a -релаксации в интенсивность γ -перехода невелик. Основную роль играет, по-видимому, локальная релаксация участков цепи в районе микротрещин и вакансий.

Особенно интенсивно проявляется переход в области 150° К у образцов Д. Очевидно, это связано с тем, что концентрация дефектов (однократных и многократных вакансий, дефектов Ренекера и т. д.) у таких образцов должна быть исключительно высокой, поскольку практически все концы цепей, точки разветвлений расположены в этом случае внутри участков с выпрямленной конформацией цепей. Кроме того, образцы содержат значительное число микротрещин. В целом это обеспечивает высокую интенсивность релаксационных процессов. Отжиг этих образцов должен приводить к залечиванию микротрещин и крупных дефектов и, как следствие, к ослаблению γ -релаксации. Уменьшение максимума в области 150° К при отжиге образца Д можно наблюдать на рис. 6.

Переход при 180–190° К четко выражен только у образцов Д и некоторых образцов В. Отметим, что у образцов с большой величиной l_0 и у образцов с выпрямленной конформацией цепей существенную роль должны играть дефекты типа краевых дислокаций, образовавшиеся в результате миграции вакансии от конца цепи к поверхности пластины и «залипания» конца цепи (рис. 7). Такие дислокации должны быть весьма устойчивы к прогреву и могут исчезнуть лишь в результате рекристаллизации. Концентрация краевых дислокаций у образцов Д должна быть приблизительно равна концентрации концов цепей и боковых групп.

Учитывая изложенное, мы считаем, что переход в области 190° К с $E_a=14\text{--}19 \text{ ккал/моль}$ определяется наличием краевых дислокаций либо более крупных нарушений структуры в пределах участка с выпрямленной конформацией цепи (например, наличием кинкблок-структур, рассмотренных Печхольдом [4]) и связан с переориентацией дефектов Ренекера вблизи этих нарушений. На это, в частности, указывает высокая стабильность максимума к прогреву образцов.

В интервале 110–140° К расположен самый низкотемпературный, зарегистрированный в настоящей работе максимум. Он проявляется у всех исследованных образцов: наиболее сильно у образцов А и Б, значительно слабее у образцов Д. Существенно, что значение E_a у всех образцов в интервале 110–140° К совпадает и равно 6–7,5 ккал/моль . Максимум, возможно, соответствует γ_3 -максимуму ($T_{\max}=115\text{--}150^\circ \text{К}$, $E_a=5 \text{ ккал/моль}$) и γ_1' -максимуму ($T_{\max}=118\text{--}127^\circ \text{К}$, $E_a=7\text{--}7,5 \text{ ккал/моль}$), обнаруженным в работах [20] и [14] соответственно при изучении механической релаксации в ПЭ. Отметим также, что у ПЭ низкой плотности, аморфно-кристаллического парафина и полибутиденовых эластомеров величины E_a в рассматриваемом температурном интервале также равны 5–5,5 ккал/моль [17, 25]. Возможно, что во всех этих случаях проявляется локальная релаксация очень малых сегментов или концевых групп, которая сравнительно слабо зависит от особенностей надмолекулярной структуры.

Авторы признательны Н. Ф. Бакееву за полезное обсуждение результатов данной работы.

Институт химической физики
АН СССР
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Вудворд, Дж. Сойер, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 329.
2. I. M. Sinnott, J. Appl. Phys., 37, 3385, 1966.
3. K. H. Illers, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 231, 662, 1969.
4. W. Pechhold, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 228, 1, 1968.
5. T. F. Schatzki, Polymer Preprints, 6, 646, 1964.
6. E. W. Fischer, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 74, 1, 1964.
7. В. А. Аулов, Диссертация, 1971.
8. I. Boustedt, J. Polymer Sci., 8, A-2, 143, 1970.
9. Ю. А. Зубов, М. Б. Константинопольская, В. И. Селихова, А. П. Коробко, В. А. Сокольский, А. С. Трифонов, А. В. Крюков, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., А13, 1078, 1971.
10. К. Х. Разиков, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., 5, 760, 1963.
11. С. М. Самойлов, М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., А9, 1316, 1967.
12. E. Hellmuth, B. Wunderlich, J. Appl. Phys., 36, 3039, 1965.
13. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960; Высокомолек. соед., 4, 922, 1962.
14. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., А9, 2275, 1967.
15. В. Г. Никольский, Ideen des exakten Wissens, 1971, 555.
16. В. Г. Никольский, Диссертация, 1966.
17. В. Г. Никольский, Г. М. Бурков, Химия высоких энергий, 5, 416, 1971.
18. C. W. Wilson, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
19. Дж. Д. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пассаглия, Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968, стр. 193.
20. K. H. Illers, Pheol. Acta 3, 202, 1964.
21. A. Peterlin, Croatica chemia. Acta, 42, 335, 1970.
22. E. Passaglia, M. Gordon, G. M. Martin, J. Res. Nat. Bur. Standards, A68, 519, 1964.
23. A. Crismann, E. Passaglia, J. Res. Nat. Bur. Standards, A70, 225, 1966.
24. Inoue Masakazu, J. Polymer Sci., 55, 443, 1961.
25. Mc. A. I. Hugh, I. M. Schultz, Phil. Mag., 24, 155, 1974.
26. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
27. J. Wada, R. Nakayawa, T. Nishi, J. Polymer Sci., C15, 101, 1964.
28. I. M. Sinnott, J. Polymer Sci., B3, 945, 1965; Polymer Preprints, 6, 652, 1965.