ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XX 1978 № 11

УДК 541.64 : 539.199 : 536.7

КОНФОРМАЦИОННЫЕ МОДИФИКАЦИИ И РАВНОВЕСНАЯ ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Романкевич О. В., Френкель С. Я.

Рассматриваются вопросы, относящиеся к кристаллической структуре ПЭ и к определению его равновесной температуры плавления. Из анализа литературных данных следует, что существует как минимум три топоморфных кристаллических модификации ПЭ: кристаллы со сложенными цепями, кристаллы с вытянутыми цепями и с концевыми группами, сосредоточенными на торцевых поверхностях, и кристаллы с вытянутыми цепями с концевыми группами, рассредоточенными в объеме и играющими роль равновесных дефектов. Экстраполяционные процедуры, применяемые к упрощенным моделям этих форм, дают различные значения теплот и температур плавления. Детально проанализирован физический смысл этих процедур и показана реальность существования конформационных модификаций (топомеров) кристаллов ПЭ, равновесные значения температуры плавления которых при использовании для экстраполяции реальных экспериментальных данных, оказываются внутри диапазона температур ($140° < T_{пл}^0 < 145°$), предсказываемых существующими теориями. Рассмотренные вопросы легли в основу концепции топоморфизма гибкоцепных полимеров.

Сложные системы, в частности полимерные, обладают, как правило, не одним, а несколькими устойчивыми состояниями, отличающимися по структуре и свободной энергии, причем эти метастабильные с позиций классической термодинамики состояния можно считать эквивалентными равновесным, если время жизни структурных элементов системы велико по сравнению со временем эксперимента [1–3]. Распространяя это (одно из основных) положение термокинетического подхода к описанию процессов структурообразования в полимерах на процесс кристаллизации, можно объяснить существование в полимерах различных монотропных конформационных кристаллических модификаций (ККМ), отличающихся конформацией и (или) пространственным расположением макромолекул при идентичности параметров кристаллографической субъячейки. Частным случаем образования ККМ является возникновение при охлаждении покоящегося расплава кристаллизующегося полимера (при атмосферном давлении) более быстро образующейся, но не наиболее термодинамически выгодной конформационной кристаллической модификации с длиной кристаллов в направлении оси цепи $L_к$, меньшей длины цепи $L_ц$. Кристаллизация со складыванием цепей дает монотропные ККМ, у которых при общем типе структуры $L_к < L_ц$ отличаются длина кристаллической по-

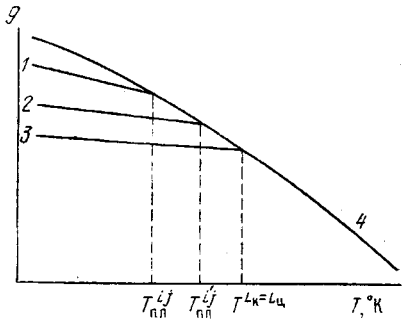

Рис. 1. Зависимость мольной свободной энергии g от температуры при атмосферном давлении для различных монотропных конформационных модификаций:

1 — кристаллы со складыванием макромолекул, структура *ij*; *2* — то же, структура *i'j*; *3* — кристаллы с выпрямленными цепями; *4* — расплав полимера

следовательности в направлении оси цепи i и строение торцевой поверхности j, что приводит к различной зависимости свободной энергии кристаллов ij — конформационной кристаллической модификации от температуры и, как следствие, к разным величинам $T_{пл}$ (рис. 1).

В принципе, возможно существование трех основных групп монотропных ККМ полимеров $L_к<L_ц$, $L_ц=L_ц$, $L_к>L_ц$, вполне устойчивых, но обладающих различной мольной свободной энергией. Каждой из трех групп ККМ соответствует своя модель строения совершенного кристалла. Для монотропных ККМ типа $L_к<L_ц$ совершенный кристалл ограничен по размеру в направлении оси цепи при неограниченности в направлениях, перпендикулярных оси цепи. В случае структуры типа $L_к=L_ц$ торцевая поверхность совершенного кристалла образована концевыми группами макромолекул. У кристаллов $L_к>L_ц$ размеры совершенного кристалла во всех направлениях не ограничены, концевые группы входят в объем кристалла как равновесные дефекты. Если в качестве равновесной температуры плавления $T_{пл}^0$ принять $T_{пл}$ совершенного кристалла полимера с бесконечно большой молекулярной массой, то моделям совершенных кристаллов различных ККМ соответствуют различающиеся $T_{пл}^0$, причем для кристаллов $L_к<L_ц$ ij-структура должна приводить к $ij-T_{пл}^0$.

Для распознавания ККМ полимеров, например складчатых кристаллов и кристаллов с выпрямленными цепями макромолекул, рентгенографический критерий неприменим (аналогичным образом широкоугловая рентгенография не может быть использована для распознавания кристаллов n-парафинов, например C_{98} и C_{100}, обладающих различной мольной свободной энергией, но одинаковым строением субъячейки). По термодинамическому критерию разным кристаллическим модификациям соответствует различная зависимость мольной свободной энергии от температуры и, как следствие, разные величины мольной свободной энтропии и энтальпии, свободной поверхностной энергии и равновесной температуры плавления. Зародыш, образующийся при кристаллизации,— минимальный устойчивый объем новой фазы. Избыток свободной энергии, необходимый для его образования, определяется термодинамическими свойствами кристаллической фазы; следовательно, частным случаем термодинамического критерия может быть положение, что различным кристаллическим модификациям должна быть присуща различная зависимость величины свободной энергии образования зародыша критических размеров от переохлаждения.

Свободная энергия образования зародыша $\Delta g^*_{L_к \ll L_ц}$ в предположении складчатой конформации макромолекулы описывается выражением [4]

$$\Delta g^*_{L_к<L_ц} = \frac{32\sigma^2\sigma_e}{(\Delta g_v)^2}, \qquad (1)$$

где σ и σ_e — свободные поверхностные энергии торцевой и боковой поверхностей кристалла, Δg_v — изменение свободной энергии при кристаллизации на единицу объема. Для трехмерного зародыша с выпрямленными цепями в предположении прямоугольной формы зародыша и достаточно большой величины $L_ц$

$$\Delta g^*_{L_к=L_ц} = \frac{4L_ц\sigma^2}{\Delta g_v} \qquad (2)$$

Термодинамические параметры процесса кристаллизации предполагаемых ККМ типа $L_к<L_ц$ и $L_к=L_ц$ различны. Однако не будет ошибки в качественных результатах расчета, если принять их равными. Как показывают проведенные нами расчеты, в области величин переохлаждения ΔT от 5° и более для достаточно высокомолекулярного образца ПЭ $\Delta g^*_{L_к=L_ц} \gg \gg \Delta g^*_{L_к<L_ц}$. Существует область величин ΔT и $L_ц$, где

$$\Delta g^*_{L_к=L_ц} = \Delta g^*_{L_к<L_ц} \qquad (3)$$

и образование зародышей обоих типов равновероятно; в работах [5–7] действительно наблюдался переход от структуры $L_к<L_ц$ к $L_к=L_ц$ при изменении условий кристаллизации.

Определяемые в прямом эксперименте термодинамические свойства кристаллов ПЭ со структурами $L_к=L_ц$ и $L_к<L_ц$ резко отличны [8–12], этим конформационным кристаллическим модификациям присуща различная температурная зависимость величины свободной энергии образования зародыша критических размеров, т. е. с точки зрения термодинамического критерия термокинетический подход, предсказывающий возможность существования различных устойчивых ККМ полимеров, вполне оправдан.

Как известно, равновесную температуру плавления полимера (понимая под ней температуру плавления совершенного кристалла бесконечно большого размера) обычно получают с использованием экстраполяционных методов [13]. Например, экстраполяция $T_{пл}$ *н*-парафинов к $L_ц\to\infty$ основана на идентичности параметров субъячейки орторомбической модификации *н*-парафинов и ПЭ [14–17]. Эта экстраполяция дает значения $T_{пл}^\circ$ для структуры $L_к=L_ц$, равные 141,1 и 145,6°, при использовании двух принципиально различных способов экстраполирования [16, 17]. Неоднозначность результатов экстраполяции $T_{пл}$ *н*-парафинов, варьирование в наиболее тщательно выполненных работах [18–22] величины $T_{пл}^\circ$, получаемой экстраполяцией $T_{пл}$ складчатых кристаллов до $T_{пл}^\circ$ при $1/L_к\to 0$, позволяет некоторым авторам предполагать, как это сделано в работе [23], что единственно существующая $T_{пл}^\circ$ равновесной кристаллической структуры ПЭ лежит в области 146°, а полученные ранее величины $T_{пл}^\circ<146°$ определены с существенной погрешностью.

Первая попытка экспериментального определения $T_{пл}^\circ$ ПЭ (как теперь окончательно выяснилось [8] для структуры $L_к<L_ц$) привела к величине $T_{пл}^\circ$, равной 137,5–138,5° [24]. В качестве критерия равновесности использовали независимость определяемой в эксперименте $T_{пл}$ от предыстории образца. Вторая попытка, которая привела к $T_{пл}^\circ=141{,}4°$, основывалась на высоком совершенстве кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул [12], для которых, как показывают прямые эксперименты, $L_к=L_ц$ [5, 25–28]. В работе [23] в условиях, исключающих влияние перегрева, для образца ПЭ, закристаллизованного из разбавленного раствора при высокой температуре кристаллизации и наложении достаточно большого градиента скорости, была получена уже упомянутая $T_{пл}$, равная 146°.

Если бы удалось показать, что различные экстраполяционные процедуры дают для структуры совершенного кристалла типа $L_к=L_ц$ величину $T_{пл}^0$, хорошо согласующуюся с величиной 141,4°, определенной прямым экспериментом для кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул, то существование различных температур плавления ПЭ – первой, не зависящей от предыстории образца, и второй, определенной в корректном эксперименте и равной 146°, могло бы рассматриваться в качестве прямого и независимого свидетельства в пользу существования монотропных конформационных кристаллических модификаций ПЭ с различными мольными свободными энергиями и, соответственно, с различными величинами $T_{пл}^\circ$.

Определение $T_{пл}^\circ$ ПЭ экстраполяционным путем возможно при использовании уравнения Флори [29]

$$\frac{1}{T_{пл}}-\frac{1}{T_{пл}^0}=\frac{2R}{\Delta H\bar{x}_n}, \qquad (4)$$

где R – газовая постоянная, $\bar{x}_n$ – среднечисленная степень полимеризации, ΔH – энтальпия плавления.

Уравнение Флори ранее не использовалось для определения $T_{пл}^{\circ}$ ПЭ, так как в достаточно широких пределах наблюдается независимость $T_{пл}$ монокристаллов, выращенных из разбавленных растворов, от молекулярной массы [8, 20], а зависимость $T_{пл}$ ПЭ, закристаллизованного из расплава, от молекулярной массы [5, 6] сопровождается нелинейной зависимостью $1/T_{пл}$ от $1/\bar{x}_n$ при варьировании $\bar{x}_n$ в достаточно широких пределах, например [30]. При выводе уравнения Флори использовались следующие исходные предпосылки: 1) концевые группы не входят внутрь кристаллитов; 2) цепь входит в кристаллическую область только с поверхности кристаллита, перпендикулярной оси цепи; 3) в кристаллической области сегменты размещены в линейной последовательности ячеек, продолжающейся до противоположного конца кристаллита; 4) в конце процесса плавления полимер имеет участки со степенью кристалличности, равной единице. Кристаллы ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул с плотностью, весьма близкой к теоретической плотности, в отличие от складчатых кристаллов достаточно хорошо соответствуют этим исходным посылкам, что обусловливает возможность проведения экстраполяции при использовании уравнения Флори и величин $T_{пл}$ для кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул. В данном случае цель экстраполяции — от данных для образцов с конечной величиной $\bar{x}_n$ перейти к $T_{пл}^{\circ}$ при $\bar{x}_n \to \infty$.

Уравнение Флори выводится в работе [29] из

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^{0}} \cong \frac{R}{\Delta H}\left[\frac{2}{\bar{x}_n} - \frac{\ln D}{\xi}\right], \qquad (5)$$

где ξ — длина кристаллита, $\ln D$ — некоторый параметр, который не определяется достаточно точно в оригинальной работе Флори («удобное хранилище для многих из ожидаемых отклонений, неизбежных упрощений»,— цитируется по [29]). В предположении что для равновесных условий длина кристаллита должна быть бесконечной, член $\ln D/\xi$ был принят пренебрежимо малым, в итоге было получено известное выражение Флори (4). Для кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул средняя длина кристаллита приближается к среднечисленной длине цепи [5, 25—28]; исходя из этого для кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями выражение (5) можно представить в виде

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^{0}} \cong \frac{R(2-\ln D)}{\Delta H \bar{x}_n} \qquad (6)$$

Вследствие этого расчет ΔH кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями с использованием уравнения (6) не представляется возможным, а с использованием уравнения (4) не представляется достаточно обоснованным. Так как в достаточно высокомолекулярных образцах полимеров, закристаллизованных при атмосферном давлении, в отсутствие градиента скорости $L_к \ll L_ц$ [8], то аналогичное по характеру замечание может быть сделано относительно расчета ΔH с использованием уравнения Флори, проведенного в ряде работ, например, в [31]. С этой точки зрения становятся понятными причины расхождения между теплотой плавления полиоксиэтилена, непосредственно определенной калориметрически и рассчитанной с помощью уравнения Флори [32]. Таким образом, величина ΔH, рассчитываемая с помощью уравнения Флори, не может быть критерием применимости или неприменимости этого уравнения для описания зависимости $T_{пл}$ кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул от величины $\bar{x}_n$.

Кристаллам ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул посвящено много работ (например, [33—35]), однако мы использовали только те работы, в которых сообщались: 1) величина $\bar{x}_n$, 2) $T_{пл}$, определенная в условиях, исключающих влияние перегрева. Плотность, рассчитанная по строению элементарной ячейки $\rho_к$, обычно принимается за плотность ПЭ с идеаль-

ной кристалличностью и используется в расчетах степени кристалличности; $\rho_к$ ПЭ, по данным различных авторов, колеблется в пределах от 0,994 до 1,014 *г/см*³ [13, 36–41]. Реальная плотность кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул с равновесной кристаллической структурой должна быть меньше $\rho_к$ из-за наличия концевых групп, равновесных дефектов. В связи с этим можно считать, что структура кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул с плотностью, превышающей 0,994 *г/см*³ (при 23°), близка в пределах ошибки опыта к равновесной структуре кристаллов полиэтилена с вытянутыми цепями. Сводка использованных данных приведена в табл. 1.

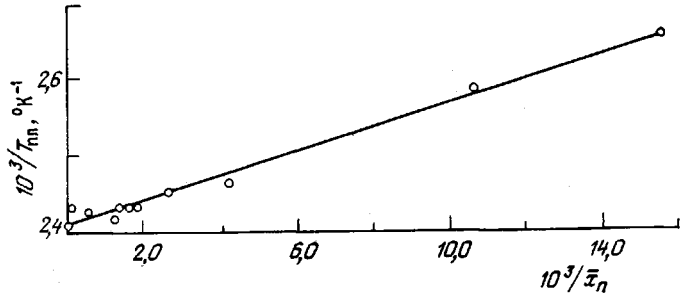

Рис. 2. Зависимость $1/T_{пл}$ от $1/\bar{x}_n$ для кристаллов с вытянутыми цепями ПЭ

Образец 1 – линейный ПЭ, закристаллизованный из раствора. Для него $L_ц$ равна большому периоду, определенному рентгенографически. Образцы 3 и 4 получены длительной кристаллизацией расплава при 130°, т. е. в условиях, когда, по данным работы [5], идет образование кристаллов полиэтилена с вытянутыми цепями макромолекул. Образцы 5–11 были получены кристаллизацией расплава ПЭ под давлением более 4000 *атм* в течение 20 час. Величина переохлаждения при кристаллизации образцов 5–10 равнялась 2° (образец 11–10°).

Таблица 1

Данные о температурах плавления образцов кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул

Образец, №	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	Плотность (*г/см*³)/*T*, °C	$T_{пл}$, °C	Литература
1	0,9	–	–	103,0	[42]
2	1,3	–	–	113,9	[43]
3	3,3	3,3	0,9935/25	133,0	[26, 44]
4	5,3	5,3	0,9935/25	135,0	[26, 44]
5	8,2	80	0,995/25	138,7	[12, 45]
6	8,5	153	0,994/23	138,3	[46]
7	9,8	130	0,997/25	138,7	[12, 47]
8	11,0	125	0,994/23	140,0	[48]
9	14,8	78,3	0,996/23	138,5	[46]
10	29,2	101	0,995/23	139,1	[46]
11	$1{,}4 \cdot 10^4$	–	0,995/25	141,1	[12, 46–48]

Как следует из рис. 2, зависимость $1/T_{пл}$ от $1/\bar{x}_n$ для кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями описывается прямой. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение $T_{пл}°=142{,}3\pm0{,}5°$. Использование данных о $T_{пл}$ *н*-парафинов орторомбической модификации [16] и кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями показывает, что уравнение Флори описывает зависимость $T_{пл}$ от $\bar{x}_n$ структуры типа $L_ц=L_к$ при варьировании величины $\bar{x}_n$ от 44 до $1 \cdot 10^6$. Параметры уравнения прямой в координатах уравнения Флори, рассчитанные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 2.

В работе Флори и Врайя [17] постулирована нелинейная зависимость энтропии плавления кристаллов *н*-парафинов с орторомбической субъячейкой от числа углеродных атомов в цепи. Для расчета равновесной температуры плавления использовалось соотношение [17]

$$\frac{n\Delta H}{R}\Delta T-\frac{n\Delta C_p}{2R}(\Delta T)^2-T_{пл}{}^{0}T_{пл}\ln n\cong\frac{T_{пл}{}^{0}}{R}(T_{пл}\Delta S_e-\Delta H_e), \qquad (7)$$

где n — число углеродных атомов в молекуле *н*-парафина, $\Delta T=T_{пл}{}^{\circ}-T_{пл}$, ΔC_p — разность теплоемкостей полимера в расплаве и в кристаллическом состоянии при $T_{пл}{}^{\circ}$, ΔH_e и ΔS_e — вклад концевых групп в энтальпию и энтропию плавления *н*-парафинов. По [17], $T_{пл}{}^{\circ}$ ПЭ может быть определена методом последовательного приближения, как температура, при которой зависимость левой части уравнения (7) от ΔT наилучшим образом описывается прямой. В работе [17] $T_{пл}{}^{\circ}$ ПЭ была определена графически и принята равной 145,5±1°.

Таблица 2

Параметры уравнения прямой в координатах уравнения Флори

Данные, использованные в расчетах	$\frac{R(2-\ln D)}{\Delta H}\cdot 10^4$, °K^{-1}	$1/T_{пл}{}^{\circ}\cdot 10^4$, °K^{-1}	$T_{пл}{}^{\circ}$, °C
Кристаллы ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул	158±5	2407±3	142,3±0,5
Кристаллы ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул и *н*-парафина	165±2	2408±3	142,2±0,4
н-Парафин	165±3	2409±4	142,0±0,8

Установленная эмпирическим путем линейная зависимость энтропии плавления *н*-парафина от длины цепи [14, 16, 49], по-видимому, обусловлена тем, что при $n\geqslant 20$ вклад в энтропию плавления, введенный Флори и Врайем в расчет, не играет существенной роли. В связи с этим можно ожидать, что экстраполяция $T_{пл}$ *н*-парафинов к $T_{пл}{}^{\circ}$ при $n\to\infty$ как с позиций линейной, так и нелинейной зависимости энтропии плавления от длины цепи *н*-парафинов с орторомбической субъячейкой должна давать одинаковую величину $T_{пл}{}^{\circ}$. Однако экстраполяция $T_{пл}$ *н*-парафинов с $44\leqslant n\leqslant 100$ в предположении линейной зависимости энтропии плавления от n привела к $T_{пл}{}^{\circ}=141{,}1\pm 2{,}4°$ [16].

В работе [17] использовали величины $T_{пл}$ *н*-парафинов, определенные экспериментально для *н*-парафинов орторомбической модификации с $44\leqslant n\leqslant 100$ и полученные расчетом для *н*-парафинов с орторомбической ячейкой с $11\leqslant n\leqslant 43$ с использованием найденных экспериментально температур перехода из орторомбической в гексагональную модификацию и $T_{пл}$ гексагональной модификации. Поскольку возможной причиной расхождения результатов экстраполяции в предположении линейной и нелинейной зависимости энтропии плавления *н*-парафинов от длины цепи могло бы быть использование в [17] величин $T_{пл}$ *н*-парафинов, полученных расчетом (для $11\leqslant n\leqslant 43$), то нами был проведен расчет по методу Флори — Врайя только для тех *н*-парафинов, для которых $T_{пл}$ орторомбической модификации определяется прямым экспериментом ($n\geqslant 44$). Объективная оценка $T_{пл}{}^{\circ}$, при которой зависимость левой части уравнения (7) от ΔT описывается прямой наилучшим образом, возможна при использовании метода наименьших квадратов, позволяющего рассчитать величины среднеквадратичных отклонений для параметров прямой, так что уравнение прямой может быть представлено в виде: $y=(a\pm m_a)x+(b\pm m_b)$. Характер изменения величины m_a при варьировании используемой в расчете

величины $T_{пл}^{\circ}$ представлен на рис. 3. Повторение расчета Флори и Врайя с использованием метода наименьших квадратов дает величину $T_{пл}^{\circ}$= =146,1° (минимум на кривой *2*, рис. 3), что лежит в интервале 144,5–146,5°, полученном в работе [17] графически. Расчет с использованием только экспериментальных величин $T_{пл}$ *н*-парафинов орторомбической модификации ($n \geqslant 44$) приводит к величине $T_{пл}^{\circ}$, равной 141,8° (минимум на кривой *1*, рис. 3). Таким образом, если принять для совершенного кристалла ПЭ структуру молекулярного кристалла *н*-парафинов орторомбической модификации с $n \to \infty$ (структуру $L_к = L_ц$), то экстраполяция $T_{пл}$ *н*-парафинов в предположении как линейной, так и нелинейной зависимости энтропии плавления от n, приводит к одинаковой величине $T_{пл}^{\circ}$ ПЭ, равной 141,1±2,4° [16] и 141,8° соответственно.

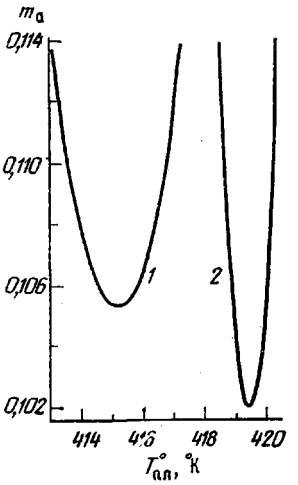

Рис. 3. Зависимость m_a от принятой в расчете по Флори – Врайя $T_{пл}^{0}$ ПЭ по экспериментальным $T_{пл}$ *н*-парафинов с $n \geqslant 44$ (*1*) и с $44 \leqslant n \leqslant 100$ и расчетным величинам $T_{пл}$ *н*-парафинов с $11 \leqslant n \leqslant 44$ (*2*)

Иным, отличным от уравнения Флори от экстраполирования данных по *н*-парафинам, и независимым от них подходом к определению $T_{пл}^{\circ}$ ПЭ является использование модифицированного уравнения Томсона, связывающего $T_{пл}$ с длиной кристалла в направлении оси цепи [14, 22, 50]

$$T_{пл} = T_{пл}^{0}\left[1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H L_к}\right] \qquad (8)$$

Уравнение (8) используется для определения $T_{пл}^{\circ}$ и σ_e по данным, полученным при исследовании полимеров, закристаллизованных из разбавленного раствора или из расплава при отсутствии механического поля. Для этих двух типов образцов со структурой $L_к < L_ц$ всегда остаются сомнения двоякого характера: 1) $L_к$ может изменяться в процессе определения $T_{пл}$; 2) $L_к$ может в существенной степени отличаться от величины большого периода, определяемого малоугловой рентгенографией. Для устранения возможных источников погрешности в работах [18–22] использовали сшивку или разрушение участков цепи, образующих складчатую поверхность, проводили определение $L_к$ методами широкоугловой рентгенографии или электронной микроскопии. Полученные в результате величины $T_{пл}^{\circ}$ и σ_e резко отличны [18–22]. Экстраполяция к $1/L_к = 0$ для определения величины $T_{пл}^{\circ}$ в данном случае молчаливо предполагает модель совершенного кристалла ПЭ со складчатой торцевой поверхностью (в уравнении (8) σ_e – постоянная величина), вероятно, с различной степенью «грубости» (по терминологии [51]). При отсутствии явлений рекристаллизации в процессе определения $T_{пл}$ использование уравнения (8) для структур типа $L_к < L_ц$ неизбежно должно приводить к различным величинам из-за различий в строении торцевой поверхности (например, у монокристаллов из разбавленных растворов и у ориентированных образцов ПЭ).

Уравнение Томсона выводится из общих термодинамических соображений и должно в связи с этим быть пригодным для кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул. Для кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями перечисленные выше причины варьирования определяемых с помощью уравнения Томсона величин $T_{пл}^{\circ}$ и σ_e отпадают вследствие самой природы кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями ($L_к = L_ц$) [5, 25–28], а σ_e относится к поверхности концевых групп [5, 12]. Возможны два пути: 1) использование данных работ, в которых экспериментально определяли $T_{пл}$ и $L_к$ кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул (табл. 3); 2) расчет длины кристаллов по величине $L_ц$ в предположении одинакового

строения кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул и кристаллов *н*-парафинов.

Зависимость $T_{пл}$ от $1/L_к$ для кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул достаточно хорошо описывается прямой как в случае величин $L_к$, определенных экспериментально (рис. 4), так и в случае величин $L_к$, полученных расчетным путем. Параметры уравнения $T_{пл}=T_{пл}^\circ-A/L_к$, рассчитанные по методу наименьших квадратов, приведены ниже, в расчетах σ_e величина ΔH принята равной $2{,}84\cdot10^9$ *эрг/см*^{3} [52].

Использованные величины	Экспериментальные	Расчетные *
$A\cdot10^{-3}$	3,45±0,18	3,47±0,14
$T_{пл}^\circ$, °C	141,3±0,7	141,7±0,5
σ_e, *эрг/см*^{2}	118±6	119±5

Достаточно хорошее согласие в величинах σ_e и $T_{пл}^\circ$, полученных в результате расчета с использованием экспериментальных и расчетных величин $L_к$, является свидетельством о качественно аналогичной природе поверхности молекулярных кристаллов *н*-парафинов и кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул. В работе [26] высказано предположение, что более вероятной структурой для равновесного кристаллического состояния ПЭ является структура с включением концевых групп в кристаллическую решетку в качестве равновесных дефектов. Для этой модели $L_к$ не должна быть зависимой от $L_ц$ (структура $L_к>L_ц$). Как прямые экспериментальные данные [5, 25–28], так и применимость уравнения Томсона для описания свойств кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями свидетельствуют о том, что для кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул, полученных кристаллизацией из расплава в отсутствие градиента скорости, модель строения совершенного кристалла со статистически распределенными в объеме кристалла концевыми группами неприемлема.

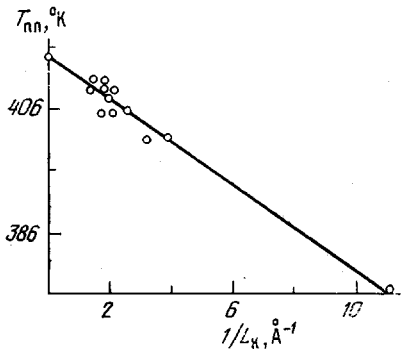

Рис. 4. Зависимость $T_{пл}$ от $1/L_к$ для кристаллов с вытянутыми цепями ПЭ. $L_к$ определено экспериментальным путем

Таблица 3

Кристаллы ПЭ с вытянутыми цепями макромолекул и их $T_{пл}$

$T_{пл}$, °C	$L_к$, Å	Литература	$T_{пл}$, °C	$L_к$, Å	Литература
103,0	89,6	[42]	136,0	700	[5]
128,3	252	[5, 26, 44]	136,0	560	[5, 26, 44]
128,0	315	[21]	136,1	470	[5, 26, 44]
132,0	470	[5, 23, 44]	137,5	560	[5, 26, 44]
132,0	585	[5]	137,5	700	[5]
132,2	401	[5, 26, 44]	141,4	10^5	[12, 46]
134,4	513	[5, 26, 44]			

Таким образом, использование независимых экстраполяционных способов определения $T_{пл}^\circ$ ПЭ для модели строения совершенного кристалла со структурой $L_к=L_ц$ приводит к одинаковой величине $T_{пл}^\circ$ ПЭ: 142,0±0,8° (*н*-парафины, уравнение Флори), 142,3±0,5° (кристаллы ПЭ с вытянуты-

* Для кристаллов ПЭ с вытянутыми цепями, охарактеризованных в табл. 1 и 3.

ми цепями макромолекул, уравнение Флори), 141,8° (экстраполяция по Флори – Врайю для *н*-парафинов с $44 \leqslant n \leqslant 100$), 141,3±0,7° (уравнение Томсона).

Существование различных величин $T_{пл}°$ ПЭ, определяемых прямым экспериментом (137,5–138,5; 141,4 и 146°) при $T_{пл}°$ для структуры $L_к = L_ц$, лежащей в области 142°, термодинамические свойства кристаллов ПЭ со структурой $L_к < L_ц$ и $L_к = L_ц$ температурная зависимость величины свободной энергии образования зародыша критических размеров со структурами $L_к < L_ц$ и $L_к = L_ц$ могут рассматриваться в качестве независимых свидетельств в пользу существования различных конформационных кристаллических модификаций ПЭ, отличающихся зависимостью мольной свободной энергии от температуры в кристаллическом состоянии при одинаковых параметрах субъячейки за счет пространственного расположения макромолекул в кристалле ПЭ.

Образование различных конформационных кристаллических модификаций при кристаллизации ПЭ может рассматриваться как проявление дуализма свойств полимеров, отличающего их от низкомолекулярных соединений и обусловленного вкладами в свойства полимера как свойств отдельных участков цепи – звеньев, сегментов, так и свойств их статистической совокупности – макромолекулы в целом [53].

Киевский технологический институт
легкой промышленности
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. К. Ельяшевич*, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1975.
2. *С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич*, В кн. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 239.
3. *С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич*, В кн. Теория формования химических волокон, «Химия», 1975, стр. 91.
4. *Ф. Х. Джейл*, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
5. *F. R. Anderson*, J. Appl. Phys., *35*, 64, 1964.
6. *J. P. Arlie, P. Spegt, A. Skoulios*, Makromolek. Chem., *104*, 212, 1967.
7. *D. R. Beech, C. Both, D. V. Dodgson, R. R. Sharp, J. R. S. Waring*, Polymer, *13*, 74, 1972.
8. *L. Mandelkern*, J. Phys. Chem., *75*, 3909, 1971.
9. *Б. Вундерлих, Г. Баур*, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972.
10. *L. Mandelkern, J. G. Faton, R. Denison, J. Justin*, J. Polymer Sci., *B3*, 803, 1965.
11. *B. Wunderlich, C. M. Cormier*, J. Polymer Sci., *5*, *A-2*, 987, 1967.
12. *T. Arakawa, B. Wunderlich*, J. Polymer Sci., *C 16*, 653, 1967.
13. *Г. П. Андрианова*, Физикохимия полиолефинов, «Химия», 1974.
14. *А. Уббелоде*, Плавление и кристаллическая структура, «Мир», 1969, стр. 157.
15. *А. И. Китайгородский*, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 66.
16. *M. G. Broadhurst*, J. Chem. Phys., *36*, 2578, 1962.
17. *P. J. Flory, A. Vrij*, J. Amer. Chem. Soc., *85*, 3548, 1963.
18. *R. G. Brown, R. K. Eby*, J. Appl. Phys., *35*, 1156, 1964.
19. *K. H. Illers, H. Heudus*, Makromolek. Chem., *113*, 1, 1968.
20. *H. E. Baer, R. Salovey*, J. Macromolec. Sci., *B3*, 3, 1969.
21. *D. C. Bassett, D. R. Carder*, Phil. Mag., *28*, 513, 1973.
22. *В. И. Селихова, Н. Ф. Бакеев, Ю. А. Зубов, Н. М. Котов, Ф. Ф. Сухов, В. С. Щирец, Г. П. Белов*, Высокомолек. соед., *A17*, 1814, 1975.
23. *A. M. Rijke, L. Mandelkern*, J. Polymer Sci., *8*, *A-2*, 225, 1970.
24. *Л. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
25. *P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich, T. Arakawa*, J. Polymer Sci., *A2*, 3707, 1964.
26. *L. Mandelkern*, J. Polymer Sci., *C* 15, 129, 1966.
27. *J. L. Kardos, H. M. Li, K. L. Huckshold*, J. Polymer Sci., *9*, *A-2*, 2061, 1971.
28. *H. Kanetsuna, S. Mitsuhashi, M. Iguchi, T. Hatakayama, M. Kyotani, Y. Maeda*, J. Polymer Sci., Polymer Symp., *42*, 783, 1973.
29. *P. J. Flory*, J. Chem. Phys., *17*, 223, 1949.
30. *С. М. Самойлов, М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., *A9*, 1316, 1967.
31. *R. D. Evans, H. R. Mighton, P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc., *72*, 2018, 1950.
32. *Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Н. М. Гарбар*, Высокомолек. соед., *A15*, 813, 1973.

33. *Л. А. Игонин*, Высокомолек. соед., *А10*, 2713, 1968.
34. *Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, Н. Ф. Бакеев*, Высокомолек. соед., *А16*, 454, 1974.
35. *Б. Вундерлих*, Физика макромолекул, «Мир», 1976.
36. *R. Chiang, P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc., *83*, 2857, 1961.
37. *E. R. Walter*, J. Polymer Sci., *21*, 561, 1956.
38. *P. R. Swan*, J. Polymer Sci., *56*, 403, 1962.
39. *P. R. Swan*, J. Polymer Sci., *56*, 409, 1962.
40. *A. Turner-Jones*, J. Polymer Sci., *62*, S53, 1962.
41. *Р. Л. Миллер*, В кн. Кристаллические полиолефины, «Химия», 1970, т. 2, стр. 184.
42. *A. Keller, A. O'Konnor*, Polymer, *1*, 163, 1960.
43. *H. W. Wyckoff, F. Khoury, D. Hyndman*, Bull. Amer. Phys. Soc., *7*, 207, 1962.
44. *J. G. Fatou, L. Mandelkern*, J. Phys. Chem., *69*, 417, 1965.
45. *E. Hellmuth, B. Wunderlich*, J. Appl. Phys., *36*, 3039, 1965.
46. *R. B. Prime, B. Wunderlich*, J. Polymer Sci., *7*, *A-2*, 2073, 1969.
47. *B. Wunderlich*, J. Phys. Chem., *69*, 2078, 1965.
48. *B. Wunderlich, T. Arakawa*, J. Polymer Sci., *A2*, 3697, 1964.
49. *W. E. Garner, K. Van Bibber, A. Millicent King*, J. Chem. Soc., 1931, 1533.
50. *Х. Г. Цахман*, В сб. Химия и технология полимеров, 1966, № 5, стр. 3.
51. *J. D. Hoffman, J. T. Lauritsen, E. Passaglia, G. S. Ross, L. J. Frolen, J. J. Weeks*, Kolloid.-Z., *231*, 564, 1969.
52. *F. Gornick, G. S. Ross, L. J. Frolen*, J. Polymer Sci., *C* 18, 79, 1967.
53. *S. Frenkel, V. Baranov*, Brit. Polymer J., 1977, 228.

CONFORMATIONAL MODIFICATIONS AND EQUILIBRIUM TEMPERATURE OF POLYETHYLENE MELTING

Romankevich O. V., Frenkel' S. Ya.

Summary

The questions related to the PE crystalline structure and its equilibrium melting temperature determination are considered. From the analysis of literature it follows that there are at least three topomorphous crystalline modifications of PE: the crystals with packed chains, the crystals with elongated chains and with terminal groups concentrated at the end-face surfaces and the crystals with elongated chains with termiral groups distributed in a volume and performing equilibrium defects. Being used to simplified models of these forms, the extrapolational procedures give different values of heats and melting temperatures. The physical sence of these procedures has been in detail analyzed and a real possibility has been shown for the conformational modifications (topomers) of the PE crystals to exsist. The equilibrium values of melting temperature of these crystals when used for extrapolation of the real experimental data turn out to be within the range of temperatures ($140° < T_{melt} < 145°$) predicted by the present theories. The problems in question form a basis of the concept about the topomorphism of elastic-chained polymers.