

УДК 541.64:539.2

**ПОИСК ВОЗМОЖНЫХ УПАКОВОК ПОЛИМЕТИЛЕНОВЫХ ЦЕПЕЙ
В КРИСТАЛЛЕ В РАМКАХ АТОМ-АТОМНОГО ПОДХОДА**

Умарова И.О., Дащевский В.Г.

Методом атом-атомных потенциальных функций проведен расчет энергии и равновесных структурных параметров (при 0°К) различных кристаллических модификаций ПЭ. Показано, что глобальному минимуму потенциальной поверхности отвечает триклинная модификация. Выбор же устойчивой структуры при нормальных условиях определяется энтропийным фактором. Расчеты показали, что в обычных кристаллических образцах ПЭ могут существовать две ромбические модификации, в одной из которых ось симметрии 2₁ параллельна длинной *a*, а в другой — короткой *b* кристаллографической оси. Рассмотрены возможные пути полиморфных переходов кристаллического ПЭ.

Важные технические характеристики кристаллизующихся полимеров определяются не только конформационными свойствами макромолекул, но и их взаимным расположением в кристалле, т. е. способом упаковки цепных молекул в кристаллической решетке. Одним из распространенных методов, дающих информацию о структуре кристаллического полимера, является метод рентгеновской дифракции. Однако, поскольку дифракционные картины полимеров довольно бедны, большую пользу может принести поиск наиболее выгодного способа упаковки макромолекул в кристалле путем расчета потенциальной энергии возможных кристаллических решеток.

Из существующих приближенных методов расчета потенциальной энергии кристаллической решетки наиболее конструктивным, по-видимому, является метод атом-атом потенциалов [1], согласно которому энергия может быть представлена в виде суммы парных взаимодействий атомов, принадлежащих разным молекулам

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j} f_m(r_{ij}),$$

где f_m — потенциал взаимодействия пары атомов *i* и *j*, расстояние между которыми r_{ij} , индекс *m* характеризует сорта взаимодействующих атомов.

Мы использовали потенциал вида 6 — \exp

$$f_m(r_{ij}) = -A_m r_{ij}^{-6} + B_m e^{-C_m r_{ij}},$$

где A_m , B_m , C_m — эмпирические параметры, найденные ранее путем сравнения расчетных и экспериментальных равновесных структур и энергий решеток молекулярных кристаллов [2].

Энергия решетки, приходящаяся на одну структурную единицу, равна энергии взаимодействия этой единицы со всем ее окружением. Если полагать, что влияние нулевых колебаний решетки на установление равновесной структуры при 0°К незначительно, структура кристалла, отвечающая минимуму его потенциальной энергии, должна совпадать со структурой, соответствующей абсолютному нулю температур.

С помощью аддитивной схемы можно предсказать возможные кристаллические модификации веществ, состоящих из простых органических молекул [2, 3].

Цель данной работы заключалась в проверке предсказательной возможности метода атом-атом потенциалов в случае кристаллизующихся полимеров.

В качестве объекта исследования был выбран ПЭ, интерес к которому обусловлен тем, что он обнаруживает разнообразие полиморфных форм, по структуре которых имеется значительное число экспериментальных данных. Экспериментально обнаружены три кристаллические модификации ПЭ с одной и той же плоской конформацией макромолекул, но различной упаковкой их в кристаллической решетке: ромбической [4], моноклинной [5] и триклинической [6–9]. При нормальных условиях устойчивой кристаллографической формой является ромбическая. Моноклинная модификация сопровождает ромбическую фазу ПЭ в образцах, полученных быстрым охлаждением из расплава. Отжиг при повышенных температурах приводит кному исчезновению моноклинной модификации ПЭ. Триклинина фаза может быть обнаружена при полимеризации ПЭ при температурах ниже -30°C [10]. При последующем отжиге и охлаждении образца до комнатной температуры триклинина модификация переходит в ромбическую. Полиморфный переход ромбической формы в триклиническую может быть вызван одноосным сжатием высокоориентированных образцов ПЭ перпендикулярно осиам макромолекул [9], а также анизотропными напряжениями при отжиге монокристаллов ПЭ на подложках [11].

Пользуясь геометрическими моделями, Китайгородский [12] рассмотрел все возможные варианты упаковки макромолекул ПЭ в кристалле, удовлетворяющие принципу плотнейшей упаковки. Найденные им параметры элементарных ячеек хорошо согласуются с экспериментальными. Сегерман [13] связал между собой все известные способы упаковки полиметиленовых цепей в кристалле выводом их с помощью операций симметрии между однородными рядами цепей. Этот подход привел к простой классификации известных способов упаковки макромолекул ПЭ.

Основные результаты проведенного нами энергетического исследования возможных способов упаковки полиметиленовых цепей в кристалле, оценок их относительной устойчивости и путей полиморфных превращений кристаллического ПЭ были рассмотрены ранее [14]. К моменту начала настоящей работы такого рода исследования полимерных кристаллов в литературе практически отсутствовали. Имевшиеся расчеты молекулярной энергии кристаллического ПЭ относились к фиксированной пространственной симметрии решетки, отвечающей ромбической модификации [15–18]. При разрешении вопроса об относительной стабильности триклинической и ромбической модификаций на основе парного взаимодействия цепей, когда варьировалось лишь расстояние между выбранной парой макроцепей, предпочтительной оказалась ромбическая модификация [19]. Этот вывод не согласуется с результатами более поздних работ, где при вариации не только параметров ячейки, но и ориентации макромолекул относительно выбранной кристаллографической плоскости, оптимальной структурой при 0°K оказалась триклинина модификация [14, 20–22]. Необходимо отметить, что учет лишь потенциальной энергии решетки не может установить со всей определенностью относительную устойчивость возможных кристаллических модификаций ПЭ при заданных внешних условиях. В случае ПЭ важна роль энтропийного фактора в выборе стабильной структуры из множества структур. Так, учет колебательной части свободной энергии показал, что при нормальных условиях термодинамически устойчивой кристаллической модификацией ПЭ является ромбическая [21].

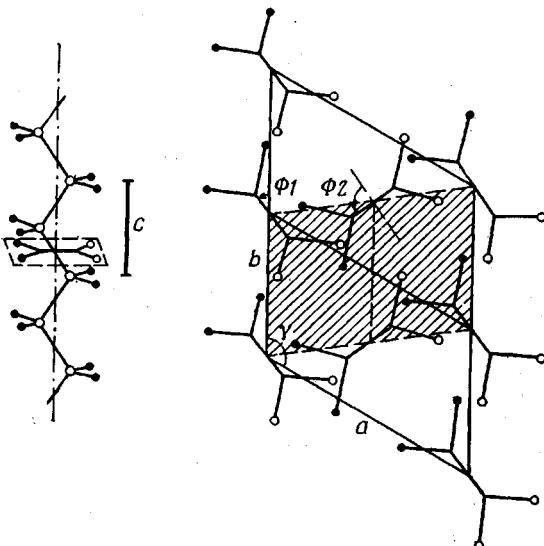
Полный энергетический анализ полиморфизма полимеров требует одновременного учета межмолекулярной и внутримолекулярной потенциальной энергии. Как показано многочисленными исследованиями кристаллических образцов ПЭ [4–9], межмолекулярные взаимодействия не влияют на конформацию его макромолекул. Поэтому мы в своих расчетах ограничились поиском возможных кристаллических модификаций ПЭ, молекулы которого имеют стабильную *транс*-конформацию: все атомы углерода цепи лежат в одной плоскости (плоскости зигзага), а атомы водорода — в плоскостях, перпендикулярных этой плоскости. Длины связей С—С и С—Н были приняты равными 1,54 и 1,10 Å соответственно, а валентные углы ССС и НСН — 112 и 107° . Расчеты проведены в предположении бесконечности ПЭ-цепей, т. е. упаковкой концевых метильных групп и складыванием макромолекул мы пренебрегали.

Оптимальная структура ПЭ. Задача теоретического вывода оптимальной структуры сводится к поиску упаковки макромолекул в кристалле, обладающей минимальной энергией. В общем виде эта задача должна решаться без задания определенной симметрии решетки. Координаты атомов взаимодействующих макромолекул должны быть выражены в единой «кристаллографической» системе. Процедура перехода из «собственной»

системы координат макромолекул в общую «кристаллографическую» приведена в нашем обзоре [23].

В кристаллических структурах полимеров оси всех макромолекул располагаются параллельно одна другой. Обычно принято оси макромолекул, строящих кристалл, направлять вдоль кристаллографической оси *c*. Следовательно, этот параметр элементарной ячейки полимеров определяется конформацией молекул и в случае ПЭ равен 2,54 Å.

Рис. 1. «Непримитивная» кристаллическая решетка ПЭ (сплошная линия). Заштрихованная область — удвоенная моноклинная или триклиническая модификация ПЭ; зачерненные кружки — атомы водорода повторяющегося мотива C_2H_4 , расположенные над плоскостью, показанной слева, светлые — под этой плоскостью



Мы рассматривали решетку, описываемую с помощью «непримитивной» элементарной ячейки и содержащую повторяющийся мотив не только в углах ячейки, но и в центре. «Центральная» макромолекула имеет дополнительную свободу движения вдоль оси *c* (параметр *d*) и вокруг своей длинной оси на угол Φ_2 относительно плоскости зигзага «угловых» молекул. Ориентация последних характеризуется углом Φ_1 между плоскостью углеродного зигзага и плоскостью (100) решетки. «Непримитивная» моноклинная решетка описывается параметрами *a*, *b*, γ . Таким образом, энергия кристаллической решетки ПЭ является функцией шести параметров: *a*, *b*, γ , Φ_1 , Φ_2 , *d* (рис. 1). Такой выбор элементарной ячейки позволяет изучить все возможные кристаллические модификации ПЭ.

Минимизацию энергии решетки по указанным параметрам проводили методом сопряженных градиентов, а вблизи минимума — методом параллельных касательных. При этом учитывалась только первая координационная сфера. Для сравнения энергий возможных кристаллических модификаций ПЭ радиус суммирования принимали равным 15 Å (при параметрах решетки, определенных путем минимизации энергии). Результат поиска минимума энергии решетки по шести переменным приведен в табл. 1. Полученная кристаллическая решетка ПЭ наиболее просто описывается с помощью триклинической элементарной ячейки пространственной группы $P\bar{1}$. В табл. 2 представлены параметры триклинической модификации ПЭ, найденные в данной работе. Эти параметры сравниваются с триклинической модификацией, предсказанный Китайгородским [12] на основе принципа плотной упаковки и обнаруженной экспериментально при комнатной температуре [7].

Для нахождения других возможных кристаллических модификаций ПЭ, выведенных путем геометрического анализа [12], нам пришлось наложить на общую задачу некоторые ограничения.

Моноклинная модификация ПЭ. Для моноклинной модификации $d=0$. Минимизация энергии по оставшимся переменным показала, что при этом

Таблица 1
Результат поиска возможных упаковок полиметиленовых
цепей в кристалле

Параметры	Оптимальная структура	Моноклинная	Ромбическая	
			α_a	α_b
$a, \text{ \AA}$	8,14	7,72	6,98	6,92
$b, \text{ \AA}$	4,34	4,33	4,83	5,00
$\gamma, \text{ град}$	110,5	99	90	90
$d, \text{ \AA}$	1,27	0	0	0
$\Phi_1, \text{ град}$	5	1	48	36
$\Phi_2, \text{ град}$	0	0	84	-72
$U, \frac{\text{ккал}}{\text{моль CH}_2}$	-2,92	-2,90	-2,89	-2,74

Таблица 2

Сравнение расчетных параметров ячейки триклинической модификации с параметрами, полученными путем геометрического анализа [12] и экспериментально [7]

Параметры ячейки	Расчет при 0° К	Расчет по данным работ	
		[12]	[7]
$a, \text{ \AA}$	4,10	4,3	4,3
$b, \text{ \AA}$	4,37	4,45	4,8
$\alpha, \text{ град}$	90	90	90
$\beta, \text{ град}$	107,5	107,5	107,5
$\gamma, \text{ град}$	100	102	107
$\Phi_1, \text{ град}$	-5	-4	-

Таблица 3

Сравнение расчетных параметров ячейки моноклинной модификации с параметрами, полученными путем геометрического анализа [12] и экспериментально [5]

Параметры ячейки	Расчет	[12]	[5]
$a, \text{ \AA}$	4,12	4,2	4,23
$b, \text{ \AA}$	4,33	4,4	4,72
$\gamma, \text{ град}$	112	111	105
$\Phi_1, \text{ град}$	-1	-6	-

условии $\Phi_1=\Phi_2$ (табл. 1). Полученную моноклинную модификацию ПЭ можно описать в терминах примитивной моноклинной ячейки и отнести к пространственной группе $P2_1/m$. В табл. 3 сравниваются результаты проведенного нами расчета с параметрами, найденными в результате геометрического анализа [12]; приведены также параметры экспериментальной исследованной модификации ПЭ в образцах, полученных быстрой кристаллизацией из расплава [5].

Ромбическая модификация ПЭ. При нормальных условиях обычно обнаруживается ромбическая модификация ПЭ, поэтому исследование упаковки ПЭ в ромбической решетке представляет особый интерес. Изучению этой модификации посвящено большое число работ экспериментального и теоретического характера [4–29].

Минимизация энергии решетки по всем вышеуказанным параметрам не обнаружила минимума, соответствующего ромбической решетке ПЭ. Для облегчения поиска нами было принято, что $d=0$ и $\Phi_2=180-2\Phi_1$, т. е. предполагалось присутствие в решетке оси 2_1 , параллельной оси a элемен-

Таблица 4

Экспериментально обнаруженные ромбические модификации
ПЭ [4,24] и $C_{19}H_{38}O_2$ [25]

Параметры	$Pnam$ [4]	$Pbnm$ [25]	$Pnam$ [24], экстраполяция к $0^\circ K$
	комнатная температура		
$a, \text{ \AA}$	7,40	7,43	7,06
$b, \text{ \AA}$	4,93	5,01	4,88
$c, \text{ \AA}$	2,54	2,50	2,54
$\Phi_1, \text{ град}$	41	31	—

тарной решетки. Обнаруженный минимум удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, полученными экстраполяцией параметров ромбической модификации ПЭ в область низких температур [24]. Эта модификация, которую мы в дальнейшем будем обозначать O_a (рис. 2), отвечает пространственной группе $Pnam$. Результаты поиска минимума энергии представлены в табл. 1.

Другой локальный минимум, соответствующий ромбической упаковке, где ось 2_4 параллельна короткой оси в решетке, можно получить при условиях: $d=0$ и $\Phi_2=-2\Phi_1$. Вторую ромбическую модификацию ПЭ, которую

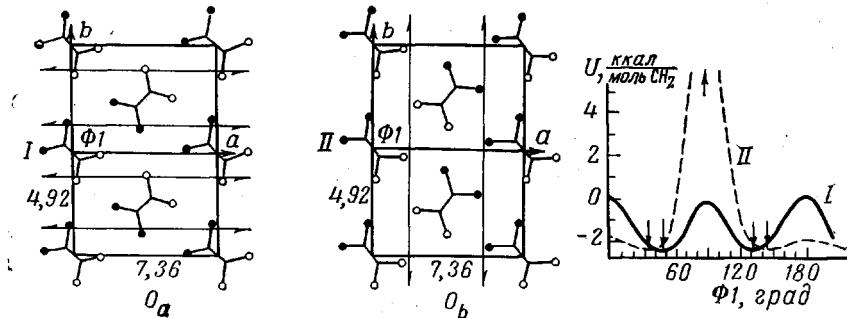


Рис. 2. Проекция ab ромбической модификации ПЭ O_a (I) и ПЭ O_b (II). Справа — зависимость потенциальной энергии кристалла ПЭ от угла Φ_1 в решетках O_a и O_b (I и II) при параметрах ромбической ячейки, соответствующих комнатной температуре [26].

мы обозначим через O_b (рис. 2), можно отнести к пространственной группе $Pbnm$. Модификация O_b отвечает более высокой энергии решетки, чем O_a . Подобная структура наблюдалась в кристалле $C_{19}H_{38}O_2$ [25]. Рассматривая результаты расчета, приведенные в табл. 1, нетрудно видеть, что увеличение длины оси b для ромбической модификации O_b по сравнению с O_a согласуется с уменьшением угла между плоскостью углеродного зигзага и плоскостью (100) решетки. (Экспериментальные значения параметров ромбической модификации ПЭ и $C_{19}H_{38}O_2$ даны в табл. 4.) Необходимо отметить, что значительное отклонение теоретически определенного значения параметра a , соответствующего температуре абсолютного нуля, от экспериментального значения этого параметра при комнатной температуре (по сравнению с малым отклонением параметра b) согласуется с экспериментально наблюдаемым фактом анизотропного расширения ромбической решетки ПЭ. При повышении температуры заметно удлиняется ось a решетки, тогда как ось b остается почти неизменной [26].

Нам представляется возможным объяснить несоответствие между теоретически рассчитанным углом Φ_1 ромбической модификации кристаллического ПЭ пространственной группы $Pnam$ (практически независимо от того, какие потенциалы использовались в расчете [18]) и экспериментально определенным углом при комнатной температуре [4] существовани-

ем в одном образце двух ромбических модификаций ПЭ, элементарные ячейки которых содержат две цепи, связанные осью 2₁, параллельной либо длинной оси ячейки ($\Phi_1=48^\circ$), либо короткой оси ($\Phi_1=36^\circ$). Существование указанных ромбических модификаций может быть обусловлено имеющимися конформационными дефектами в молекулах [27, 28]. Так, наличие *гω*-связей может привести к резкому изменению ориентационного угла остальной части макромолекулы. Если разница близка к 180° , то можно предполагать (при условии неизменности ориентации соседних макромолекул) дальнейшую упаковку молекул в ромбической фазе O_b . Возможно, что при нормальных условиях параметры обеих ромбических модификаций не должны сильно различаться между собой. Проведенный нами расчет потенциальной энергии решеток O_a и O_b в функции угла Φ_1 при параметрах решетки, соответствующих комнатной температуре [26], указывает на незначительное энергетическое различие этих двух модификаций при нормальных условиях. Существенно, что при повышении температуры не изменяется самое выгодное значение ориентационного угла для обеих фаз (табл. 1). Исследование кривой зависимости энергии решетки кристаллических модификаций ПЭ O_a и O_b в функции угла Φ_1 (рис. 2) позволяет сделать вывод, что наблюдаемый ангармонизм ориентационной моды температурного фактора [29] обязан присутствию ромбической фазы O_b .

Как показали проведенные нами расчеты, многообразие кристаллических форм ПЭ и их существование при комнатной температуре обусловлено незначительным энергетическим отличием их друг от друга (табл. 1). Согласно полученным нами результатам, при 0°K стабильной структурой является триклиновая, что согласуется с результатами других авторов [20–22].

Известно, что структура, наиболее устойчивая при абсолютном нуле температур и нулевом давлении, может не сохранять свою устойчивость при изменении внешних условий. Так, при нормальных условиях в кристаллических образцах ПЭ наблюдают ромбическую модификацию, тогда как триклиновая модификация, наблюдаемая при комнатной температуре лишь в высокоориентированных образцах под высоким давлением [9], полностью исчезает после снятия давления, что является доказательством неустойчивости триклиновой модификации при нормальных условиях. Моноклинная модификация, сопровождающая ромбическую форму ПЭ в быстро закристаллизованных образцах ПЭ из расплава, переходит в ромбическую модификацию после отжига ПЭ при высоких температурах [5].

Для объяснения экспериментальных данных нами были исследованы двумерные сечения многомерной потенциальной поверхности ПЭ вблизи найденных минимумов (рис. 3). Из сравнения полученных сечений очевидна большая свобода макромолекул в ромбической модификации ПЭ по сравнению с другими. Можно сделать вывод об энтропийной предпочтительности ромбического ПЭ при повышении температуры. Действительно, расчет колебательных составляющих термодинамических функций ромбического и триклинового ПЭ в гармоническом приближении показал [21], что при нормальных условиях колебательная часть свободной энергии ромбической модификации на $0,12 \text{ ккал/моль CH}_2$ меньше по сравнению с триклиновой. Следовательно, ромбический ПЭ является высокотемпературной модификацией. На данном этапе исследования триклиновую модификацию ПЭ можно считать низкотемпературной модификацией. Ее можно получить либо с помощью направленной деформации высокоориентированных образцов ПЭ при комнатной температуре, либо полимеризацией при низких температурах.

Потенциальная энергия моноклинной модификации лишь на $0,02 \text{ ккал/моль CH}_2$ выше триклиновой, а по соответствующим двумерным сечениям (рис. 3, б, в) трудно установить энтропийную предпочтительность какой-либо из них.

Нами были дополнительно изучены одномерные сечения потенциальной поверхности ПЭ $U(\Phi_1)$ при параметрах кристаллических ячеек, полученных путем минимизации энергии соответствующих решеток (табл. 2, 3). В отличие от ромбической и триклиновой модификаций ПЭ моноклинная решетка имеет несколько возможных ориентаций макромолекул (рис. 4). Исследование зависимости $U(\Phi_1)$ в моноклинной решетке ПЭ, существующей в закаленных образцах при комнатной температуре (рис. 4), позволяет сделать вывод о возможной разориентации макромолекул в моноклинной решетке ПЭ, предполагаемой в работе [5]. Для разрешения вопроса,

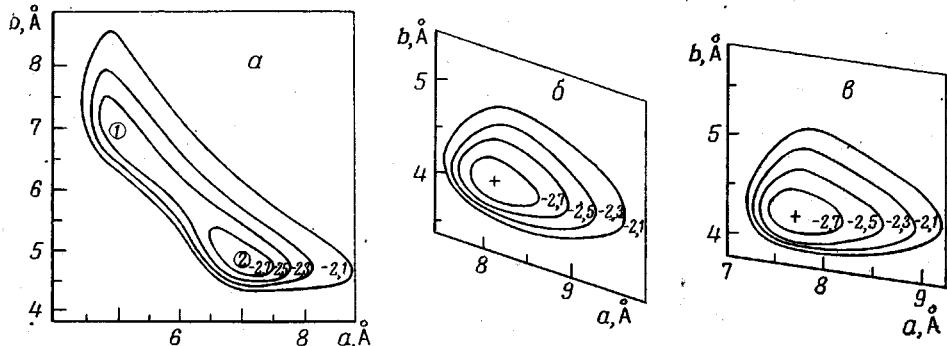


Рис. 3. Сечение $U(a, b)$ через точку минимума потенциальной поверхности для ромбической (a), триклиновой (b) и моноклинной модификаций ПЭ (c). На рис. 3, a цифры 1 и 2 отвечают модификациям O_a и O_b соответственно; эквидистанты проведены через 0,2 ккал/моль C_2H_4 .

является ли моноклинная модификация ПЭ термодинамически устойчивой формой или ее появление обусловлено кинетическими факторами, необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические данные.

Особого внимания должна заслуживать проблема изучения возможных путей полиморфных превращений кристаллического ПЭ. Ромбическую упаковку полиметиленовых цепей в кристалле можно рассматривать как высокотемпературную модификацию ПЭ, имеющую «рыхлую» структуру, достаточную для возможности некоторого движения макромолекул при осуществлении полиморфных переходов. Для выяснения возможных механизмов движения макроподцепей, сопровождающих полиморфные переходы в ПЭ, нами было рассмотрено изменение потенциальной энергии кристаллической решетки, параметры которой совпадают с параметрами ромбической модификации ПЭ при комнатной температуре [4] при вращении «центральной» макромолекулы относительно «угловых», т. е. энергия — функция Φ_2 (рис. 2). Для сокращения машинного времени в каждой точке изменения Φ_2 производилась вариация ориентационного угла «угловых» молекул при постоянных параметрах решетки. На рис. 5 представлен результат проведенного нами исследования. Обнаружено четыре минимума. На рисунке не проставлены самые выгодные значения Φ_1 в каждой точке изменения Φ_2 . Полученные минимумы отвечают взаимным ориентациям «центральной» и «угловых» молекул в следующих ячейках ПЭ: 1) ромбическая O_b , $\Phi_2 = -72^\circ$ при $\Phi_1 = 36^\circ$; 2) моноклинная, $\Phi_2 = 0^\circ$ при $\Phi_1 = 52^\circ$; 3) ромбическая O_a , $\Phi_2 = 86^\circ$ при $\Phi_1 = 48^\circ$; 4) триклиническая, $\Phi_2 = 180^\circ$ при $\Phi_1 = 48^\circ$.

Отметим, что при изменении Φ_1 в сравнительно узком интервале ($36-52^\circ$) барьеры перехода между найденными минимумами существенно изменяются по своей величине. Так, барьер перехода из третьего минимума в четвертый при $\Phi_1 = 48^\circ$ равен 1,6 ккал/моль C_2H_4 , тогда как при $\Phi_1 = 36^\circ$ этот же барьер достигает значения 3,5 ккал/моль C_2H_4 . Для перехода из второго минимума в первый и третий требуется преодолеть барьер величиной соответственно в 0,9 и 0,4 ккал/моль C_2H_4 . При параметрах решетки,

соответствующих 120° , эти барьеры уменьшаются почти вдвое. Ясно, что в образцах, полученных быстрой кристаллизацией из расплава, непременно будет присутствовать и моноклинная модификация ПЭ. Отжиг кристаллических образцов ПЭ при повышенных температурах и медленная кристаллизация приведут к полному исчезновению моноклинной модификации в

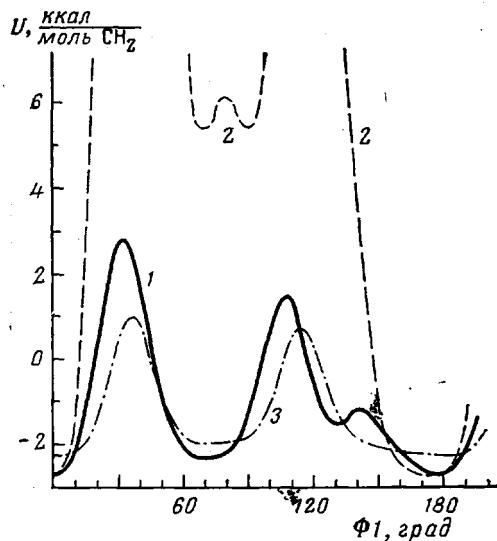


Рис. 4. Одномерные сечения $U(\Phi_1)$ энергетической поверхности ПЭ при параметрах ячеек, полученных минимизацией энергии моноклинной решетки (1), триклинической (2). Кривая 3 — результат поиска равновесной ориентации полиметиленовых цепей в моноклинной решетке ПЭ с параметрами, соответствующими комнатной температуре [5]

образцах ПЭ, что и наблюдается экспериментально [5]. Существование значительных барьеров реориентации макромолекулы свидетельствует о том, что молекула не может вращаться в кристалле как жесткий ротор. Лишь отдельные молекулярные сегменты претерпевают отклонения от «нормального» положения, образуя при этом конформационные дефекты цепи. Возможно, благодаря имеющимся конформационным дефектам в макромолекуле найдутся сегменты, способные смещаться вдоль длиной оси. Так, продольное смещение «центральной» макромолекулы ромбической фазы O_b на $c/2$, сопровождающееся непрерывным изменением ориентационного угла Φ_1 от 36 до 48° , приводит к переходу O_b в O_a без преодоления потенциального барьера. Потенциальные энергии этих двух ромбических модификаций при комнатной температуре различаются незначительно.

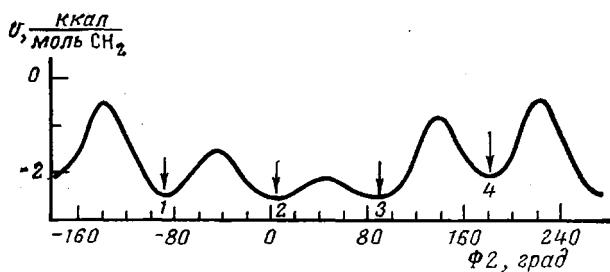


Рис. 5. Изменение потенциальной энергии $U(\Phi_2)$ ромбической модификации ПЭ при вращении «центральной» макромолекулы относительно «угловых» в жестком кристаллографическом окружении при нормальных условиях [4]. Цифровые обозначения см. в тексте

Триклиническая модификация ПЭ не может быть получена из ромбической при переходе «центральной» макромолекулы из положения, определяемого первым или третьим минимумами рассматриваемой кривой (рис. 5), в положение, определяемое четвертым минимумом. Этому препятствуют значительные барьеры перехода. Мы полагаем, что наблюдаемый при высоких давлениях переход ромбической модификации в триклиническую осуществляется через образование промежуточной моноклинной модификации ПЭ с

последующим смещением «центральной» макромолекулы на половину периода $c/2$. Величина активационного барьера этого полиморфного перехода будет определяться величиной барьера перехода во второй минимум. При комнатной температуре активационный барьер равен 0,4 ккал/моль CH_2 . Данная величина почти вдвое больше энергии активации этого же полиморфного перехода, оцененной в работе [20]. Это можно объяснить не только различием применяемых потенциалов, но и тем, что в работе [20] допускалась вариация параметров кристаллической решетки.

Авторы выражают благодарность А. И. Китайгородскому за постановку задачи и обсуждение результатов.

Институт элементоорганических
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография, 6, 507, 1961.
2. A. И. Китайгородский, К. В. Мирская, А. Б. Товбис, Кристаллография, 13, 225, 1968.
3. A. И. Китайгородский, К. В. Мирская, Кристаллография, 9, 174, 1964.
4. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
5. C. Jieniewsky, R. S. Moore, Macromolecules, 2, 385, 1969.
6. P. W. Teare, D. R. Holmes, J. Polymer Sci., 24, 494, 1957.
7. A. И. Китайгородский, Ю. В. Мюх, Докл. АН СССР, 121, 115, 1958.
8. A. Turner-Jones, J. Polymer Sci., 62, S52, 1962.
9. K. Tanaka, T. Seto, T. Hara, J. Phys. Soc. Japan, 17, 873, 1962.
10. J. H. Magill, S. S. Pollack, D. P. Wyman, J. Polymer Sci., A3, 3781, 1965.
11. V. F. Holland, J. Appl. Phys., 35, 3235, 1964.
12. A. Kitaigorodsky, Organic Chemical Crystallography Consultants Bureau, N. Y., 1961.
13. E. Segerman, Acta crystallogr., 19, 789, 1965.
14. И. О. Умарова, Тезисы II Всесоюзного симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Волгоград, 1974, стр. 50.
15. A. Odajima, T. Maeda, J. Polymer Sci., C15, 55, 1966.
16. G. Williams, J. Chem. Phys., 47, 4680, 1967.
17. J. Wado, R. Hayakawa, Progr. Polymer Sci. Japan, 3, 245, 1972.
18. R. L. McCullough, P. H. Lindermeyer, Kolloid.-Z. und Z. für Polymere, 250, 440, 1972.
19. G. Wobser, S. Blasenbrey, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 241, 985, 1970.
20. T. Jemni, R. L. McCullough, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1385, 1973.
21. M. Kobayashi, H. Tadokoro, Macromolecules, 8, 997, 1975.
22. K. Tai, M. Kobayashi, H. Tadokoro, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 783, 1976.
23. В. Г. Дащевский, И. О. Муртазина, Сб. Высокомолекулярные соединения, 1969. Теоретические аспекты конформаций макромолекул. Итоги науки, серия химич., ВИНТИ, 1970, стр. 6.
24. P. C. Swan, J. Polymer Sci., 56, 403, 1962.
25. S. Abramamsson, Acta crystallogr., 12, 304, 1959.
26. S. Kavesh, J. M. Schultz, J. Polymer Sci., 8, A-2, 243, 1970.
27. Е. Вундерлик, Физика макромолекул, «Мир», 1976, стр. 513, 554.
28. D. H. Reneker, B. Fankoni, J. Appl. Phys., 46, 4144, 1975.
29. K. Iohara, K. Imado, M. Takayanagi, Polymer J., 3, 357, 1972.

SEARCH FOR POSSIBLE PACKINGS OF POLYMETHYLENE CHAINS IN THE CRYSTAL BY MEANS OF THE ATOM-ATOMIC APPROACH

Umarova I.O., Dashevskii V.G.

Summary

The energy and the equilibrium structural parameters (at 0°K) of various crystalline polyethylene (PE) modifications have been calculated by the atom-atomic potential functions method. It has been found that the total minimum of the potential surface corresponds to a triclinic modification. However, under normal conditions the choice of a stable structure is defined by the entropy factor. The calculations have shown that orthorhombic modifications can exist in ordinary crystalline PE samples. In one of these the axis of symmetry 2₁ is parallel to the long (a) and in the other to the short (b) crystalline axis. Some possible mechanisms of polymorph transitions of crystalline PE are considered.