

УДК 541.64:539.3

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

*Барченев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М.*

Методами релаксационной спектрометрии в полиэтилене высокой плотности обнаружено ниже температуры плавления восемь релаксационных процессов и исследована их природа. Два релаксационных процесса ( $\beta$  и  $\beta_1$ ) соответствуют мелкомасштабным движениям полимерных цепей в аморфной и кристаллической фазах. Три релаксационных процесса ( $\alpha$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ) соответствуют сегментальной подвижности цепей соответственно в аморфной фазе (процесс стеклования), в переходных слоях от кристаллической к аморфной фазе и в аморфных участках лучей сферолитов. Три высокотемпературных процесса ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ ) соответствуют молекулярной подвижности элементов надсегментальной структуры аморфной части полимера и аналогичны таковым в некристаллических полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии (эластомерах).

Полимеры, как и другие твердые тела, могут рассматриваться как сложные системы, образованные различными подсистемами, слабо взаимодействующими друг с другом. Подсистемы полимеров состоят из структурных элементов различной природы: боковых и концевых групп и звеньев в макромолекулах, свободных и связанных сегментов, элементов надмолекулярной структуры (кристаллических и аморфных), физических и химических узлов полимерной сетки, частиц наполнителя и т. д. Эти особенности строения полимеров приводят к большому набору различных форм молекулярной подвижности и соответствующих им релаксационных процессов, которые наблюдаются при возбуждении полимера механическими, электрическими или магнитными полями [1]. Каждый релаксационный переход связан с тепловым движением в тех или иных подсистемах, образующих в целом дискретный спектр молекулярной подвижности структурных элементов (кинетических единиц).

Спектру молекулярной подвижности кинетических единиц  $\tau_1^*$ ,  $\tau_2^*$  ...  $\tau_n^*$  ( $n$  — число подсистем) соответствуют дискретные и непрерывные спектры времен релаксации, составляющие основу релаксационной спектрометрии полимеров.

Соответственно этому при механических воздействиях на полимер наблюдается  $n$  релаксационных переходов в виде соответствующих максимумов на непрерывном спектре  $H(\tau)$  или на температурных или частотных спектрах внутреннего трения (механических потерь  $\chi$  или  $\operatorname{tg} \delta$ ). Максимумы на релаксационных спектрах соответствуют временам релаксации дискретного спектра  $\tau_i$  при заданной температуре, а максимумы на спектрах внутреннего трения — температурам  $T_i$  релаксационных переходов при заданной частоте деформации ( $i=1, 2, \dots, n$ ) [2].

Дискретный спектр и вклады отдельных релаксационных переходов в общий релаксационный процесс либо рассчитываются из изотерм релаксации напряжения, либо определяются по положению максимумов на непрерывном спектре времени релаксации, если имеются в виду процессы механической релаксации [2—4]. Характерное время релаксации  $\tau_i$  в дискретном спектре для каждого релаксационного процесса зависит от

температуры по известному уравнению

$$\tau_i = B_i e^{U_i/kT} \quad (1)$$

или

$$\lg \tau_i = \lg B_i + U_i / 2,3kT, \quad (2)$$

где  $U_i$  — энергия активации  $i$ -го процесса, зависящая от характера взаимодействия кинетических единиц и прочности их сцепления,  $B_i$  — коэффициент, зависящий от размеров кинетических единиц, участвующих в данном релаксационном процессе, и особенностей их внутренней структуры.

В целом дискретный спектр времен релаксации для каждой температуры  $T = \text{const}$  характеризуется временами релаксации  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$  и вкладами  $E_1, E_2, \dots, E_n$  отдельных релаксационных процессов. Доли вкладов не зависят от температуры, если структура материала не меняется, а времена релаксации зависят в соответствии с формулой (1), где коэффициенты  $B_i$  имеют различную величину для различных кинетических единиц, но не зависят от температуры. Значения энергии активации  $U_i$  различны для различных релаксационных переходов и практически не зависят от температуры для всех наблюдаемых релаксационных переходов в полимерах, за исключением  $\alpha$ -процесса релаксации (процесс стеклования).

На основании экспериментальных данных в координатах  $\lg \tau_i - 1/T$ , как это следует из уравнения (2), из наклона прямых определяются  $U_i$ , а из отрезка отсекаемого на оси  $1/T=0$  коэффициенты  $B_i$ . Кроме того, энергию активации и коэффициент  $B_i$  можно определить для каждого релаксационного перехода, наблюдаемого на спектре внутреннего трения, по зависимости температур перехода  $T_i$  от частоты деформации  $v$ .

Температурам переходов соответствует известное уравнение

$$\omega \tau_i = 2\pi v \tau_i = c, \quad (3)$$

где  $c$  — безразмерная константа, равная по порядку величины единице для мелкомасштабных движений (атомы, группы атомов) и  $\sim 10$  для сегментов и более крупных кинетических единиц [1, 2]. Отсюда  $c_0 = 10/2\pi \approx 1,6$ .

Учитывая уравнение (1), получим

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \left( \frac{c_0}{B_i} \right) - \frac{2,3k}{U_i} \lg \psi \quad (4)$$

На графике в координатах  $1/T_i - \lg v$  для каждого перехода ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) из прямых можно найти сначала  $U_i$  (из наклона), а затем и коэффициент  $B_i$  (по значению  $1/T_i$  при частоте  $v = 1 \text{ с}^{-1}$ ). Отсюда может быть найден дискретный спектр времен релаксации  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ , совпадающий со спектром, полученным из изотерм релаксации напряжения.

Релаксационная спектрометрия [2] позволяет из дискретных спектров найти релаксационные переходы, характерные для данного полимера, и определить их природу, природу структурных элементов (кинетических единиц), их число в единице объема (по величине вкладов  $E_i$ ), подвижность (по  $\tau_i$  и по энергиям активации  $U_i$ ) и размеры  $\vartheta_i$  (по значениям коэффициентов  $B_i$ ) [2, 5].

Цель данной работы — применить релаксационную спектрометрию к ПЭ, более сложному по структуре полимеру, чем эластомеры, так как наряду с некристаллической фазой этот полимер содержит и кристаллическую фазу. Как следует из литературных данных [6—10], данные о релаксационных переходах в ПЭ, полученные из температурной зависимости механических потерь, весьма противоречивы. Так, определенно наблюдаются три области релаксации: около  $-100^\circ$ , в области  $0^\circ$  и в области  $50^\circ$ . Считается, что первая область релаксации связана с мелкомасштабным движением полимерной цепи (несколько звеньев  $\text{CH}_2$ ), вторая относится к механическому стеклованию аморфной фазы ПЭ, третью область связывают с молекулярной подвижностью в кристаллических областях.

В работах зарубежных ученых эти области обозначаются как  $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ , что вносит путаницу, так как область релаксации, связанная со стеклованием, в большинстве работ обозначается как  $\alpha$ -процесс. В соответствии с общепринятыми обозначениями [1] в дальнейшем мы будем обозначать релаксационный процесс, связанный с подвижностью боковых привесков, как  $\gamma$ -процесс; связанный с движением малых участков цепи —  $\beta$ -процесс; связанный с сегментальной подвижностью (стеклованием) —  $\alpha$ -процесс. Те процессы, которые в кристаллических полимерах называют  $\alpha$ -процессами, следует отнести к другим релаксационным процессам ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и т. д.).

В работе исследовали ПЭ высокой плотности ( $\rho=0,96 \text{ г}/\text{см}^3$ ), полученный во ВНИИ-олефинах в режиме среднего давления на хромовых окиснометаллических катализаторах. Степень кристалличности 75%,  $M\approx 80\,000$ <sup>1</sup>. Из данных температурной зависимости удельного объема ПЭ (рис. 1) следует, что  $T_{\text{пл}}=146^\circ$ . Исследование релаксационных процессов проводили двумя методами: динамическим (механические потери) и квазистатическим (изотермы релаксации напряжения). Температурные зависимости тангенса угла потерь  $\tan \delta$  (спектры внутреннего трения) были получены в интервале температур от  $-150^\circ$  до температуры плавления методом вынужденных колебаний при десяти частотах от 1 до 1000 Гц. На рис. 2 приведены данные для трех частот. Изотермы релаксации напряжения получали при различных температурах в интервале от 0 до  $130^\circ$ . Дискретные времена релаксации определяли графоаналитическим методом.

**Низкотемпературный переход ( $\beta$ -процесс релаксации).** Рассмотрим природу  $\beta$ -перехода, наблюдаемого ниже  $-100^\circ$ . Предполагается, что это мелкомасштабный процесс релаксации и для него применимо соотношение  $\omega t=1$ , соответствующее положению максимума (рис. 2), т. е. температуре перехода  $T_\beta$ , которая зависит от частоты  $v$  (как и время релаксации). На рис. 3 приведены соответствующие данные по зависимостям времени релаксации от обратной температуры перехода  $1/T_\beta$ .

Как видно, линейный ход наблюдается в области относительно высоких температур. В соответствии с уравнением (2) находим  $U_\beta=30 \text{ КДж}/\text{моль}$  и  $B=1,6 \cdot 10^{-13} \text{ с}$  (согласно аналогичным данным Иллерса по частотной зависимости максимума механических потерь,  $U_\beta=30 \text{ КДж}/\text{моль}$ ). Если бы кинетической единицей был отдельный атом углерода в цепи ПЭ, то коэффициент  $B$  соответствовал бы периоду колебаний атома углерода  $\tau_0$ , который для ПЭ, по данным ИК-спектроскопии [11], равен  $3 \cdot 10^{-14} \text{ с}$  (для группы  $\text{CH}_2$  как кинетической единицы коэффициент  $B$  больше). Поскольку коэффициент, согласно работе [2], приблизительно пропорционален объему кинетической единицы, из сравнения с  $\tau_0$  следует, что  $B$  включает несколько групп  $\text{CH}_2$ . Природа указанного процесса обсуждалась в работах [6, 12–15], согласно которым такой процесс относится к мелкомасштабным движениям в кристаллической фазе ПЭ (подвижность дефектов, вносимых концевыми участками цепей, или движения складок цепей, включающих 4 атома углерода).

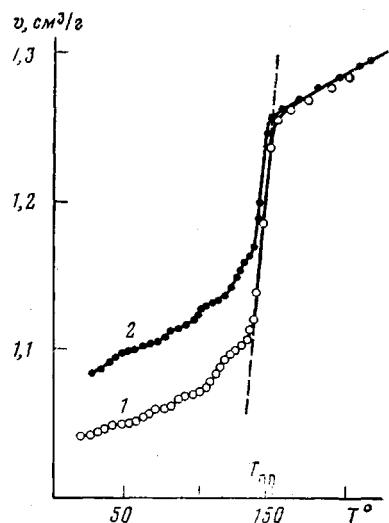


Рис. 1. Изменение удельного объема образца ПЭ в процессе нагревания (1) и последующего охлаждения со скоростью 1 град/мин (2)

<sup>1</sup> Степень разветвленности цепей составляет 1000 углеродных атомов цепи на 5–7 разветвлений (групп  $\text{CH}_3$ ).

**Процесс стеклования ПЭ ( $\alpha$ -процесс релаксации).** Следующий  $\alpha$ -процесс характеризуется ярко выраженным максимумом и практически линейной зависимостью обратной температуры перехода  $1/T_\alpha$  от логарифма частоты (рис. 4). Предполагая, что этот процесс связан с сегментальной подвижностью, имеем в соотношении (3)  $c=10$  и  $c_0=1,6$ . В соответствии с уравнением (4) и данными рис. 4 для  $\alpha$ -процесса находим  $U_\alpha=51,5$  КДж/моль и  $B=5 \cdot 10^{-12}$  с. Это значение соответствует сегменту как кинетической единице в эластомерах [2]. Таким образом,  $\alpha$ -процесс связан с сегментальной подвижностью той фазы ПЭ, которая характеризуется интенсивным тепловым движением, т. е. с аморфной фазой. Соответственно  $T_\alpha$  — температура механического стеклования ПЭ.

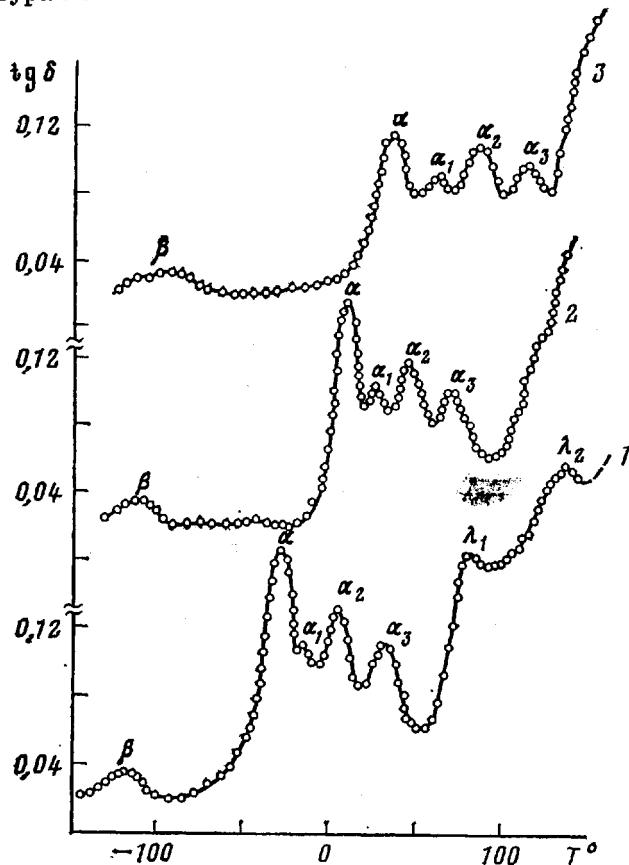


Рис. 2. Спектры внутреннего трения ПЭ для частот 2 (1), 10 (2) и 1000 Гц (3) ( $\text{tg } \delta$  — тангенс угла потерь)

Стандартная температура механического стеклования  $T_m$ , близкая к температуре структурного стеклования  $T_c$ , соответствует времени релаксации  $\tau=10^2$  с [1]. Экстраполируя зависимость на рис. 4 для  $\alpha$ -процесса на это значение, получим  $T_m=202$  К ( $-71^\circ$ ). Температура структурного стеклования ( $\tau=10^3$  с) ниже и составляет  $-86^\circ$ . Это значение близко к данным ЯМР ( $-87^\circ$  [16]). По данным Тобольского [3], для аморфного ПЭ  $T_c=-81^\circ$ . При экстраполяции  $T_c$  для сополимеров на чистый ПЭ [17] получены температуры от  $-73$  до  $-83^\circ$ . Экстраполяция на ПЭ данных по  $n$ -алканам [18] дает  $T_c=-73^\circ$ . По дилатрометрическим данным [15, 19, 20] приводятся соответственно для  $T_c$  значения  $-77$ ,  $-81$  и  $-83^\circ$ . Таким образом, из всех значений  $T_c$  аморфной фазы ПЭ [8] начиная от  $T_c=-20^\circ$  до  $T_c=-130^\circ$  наиболее надежным следует считать  $T_c=-80^\circ$ . Стандартная

температура механического стеклования ( $\tau=10^2$  с,  $v=1,6 \cdot 10^{-2}$  с $^{-1}$ )  $T_m=-71^\circ$ .

$\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -процессы релаксации. Из данных рис. 4 следует, что коэффициент  $B$  для  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -процессов имеет ту же величину, что и для  $\alpha$ -процесса, т. е.  $B=5 \cdot 10^{-12}$  с. Отсюда можно сделать заключение, что для всех этих процессов кинетической единицей является сегмент. Но времена релаксации их отличаются ( $\tau_\alpha < \tau_{\alpha_1} < \tau_{\alpha_2}$ ) за счет различия в температурных коэффициентах (энергиях активации). Энергии активации соответственно равны  $U_\alpha=51,5$ ;  $U_{\alpha_1}=54,5$  и  $U_{\alpha_2}=59,0$  КДж/моль.

Согласно данным [1, 8, 9, 21, 22], кристаллические неориентированные полимеры, в частности ПЭ, со сферолитной структурой состоят из кристаллической части — лучей, в которых, в свою очередь, чередуются

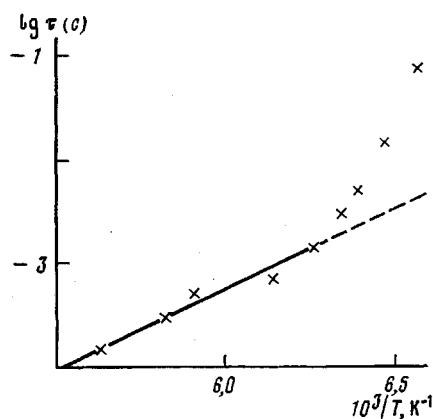


Рис. 3

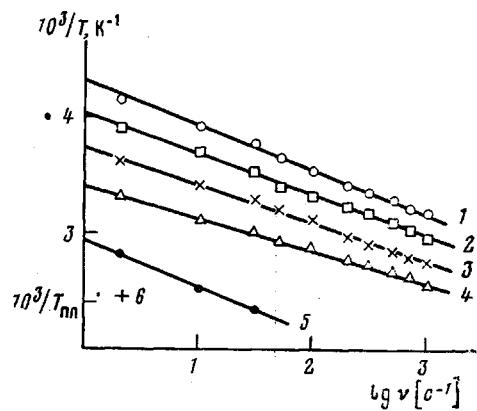


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость между временем релаксации  $\beta$ -процесса и обратной температурой перехода ПЭ

Рис. 4. Зависимость между обратной температурой перехода и логарифмом частоты для группы релаксационных переходов в ПЭ: 1 —  $\alpha$ , 2 —  $\alpha_1$ , 3 —  $\alpha_2$ , 4 —  $\lambda_1$ , 5 —  $\lambda_2$

кристаллические и аморфные участки; из аморфной части между лучами, дающей основной вклад в аморфную фазу ПЭ, и переходных слоев от кристаллитов к аморфной фазе.

Очевидно, что  $\alpha$ -процесс относится к сегментальной подвижности (свободные сегменты) в основной части аморфной фазы. Процесс  $\alpha_1$ , вероятно, следует отнести к сегментальной подвижности в переходных слоях от кристаллической к аморфной фазе. Сегментальная подвижность в переходных слоях, состоящих из цепей, концы которых закреплены в кристаллитах, затруднена, поэтому имеет несколько большую энергию активации, чем свободные сегменты. Ситуация здесь аналогична адсорбированному на активном наполнителе полимеру в наполненных эластомерах [2]. Так называемый связанный полимер на наполнителе характеризуется заторможенностью сегментальной подвижности.

Проходные цепи в аморфных участках лучей сферолитов должны характеризоваться еще меньшей сегментальной подвижностью. Это относится к  $\alpha_2$ -процессу релаксации с еще большей энергией активации. Поэтому при понижении температуры вначале ( $\alpha_2$ -процесс) теряется подвижность цепей в аморфных участках лучей (это можно трактовать как процесс стеклования в аморфных участках лучей), затем ( $\alpha_1$ -процесс) в переходных слоях и наконец ( $\alpha$ -процесс) в основной аморфной части полимера, когда все цепи, не входящие в кристаллиты, теряют подвижность и наступает стеклование всего материала в целом.

$\alpha_3$ -процесс релаксации. Из рис. 4 следует, что при значении  $c=10$  в формуле (3)  $\alpha_3$ -процесс характеризуется меньшим значением коэффициента  $B=1,6 \cdot 10^{-12}$  с и большим значением энергии активации ( $U=-68,0$  КДж/моль), чем предыдущие  $\alpha_i$ -процессы, для которых  $B=5 \cdot 10^{-12}$  с.

Учитывая высокую энергию активации этого мелкомасштабного процесса (68,0 КДж/моль вместо 30 КДж/моль для  $\beta$ -процесса),  $\alpha_3$ -процесс следует отнести к мелкомасштабным движениям в кристаллической фазе ПЭ, а не к  $\beta$ -процессу. Вероятно,  $\beta$ -процесс следует отнести к мелкомасштабному движению малых участков полимерной цепи в основной аморфной части ПЭ. Те же характеристики  $\beta$ -процесса (энергия активации и коэффициент  $B$ ) характерны для некристаллических полимеров (эластомеров). Поскольку  $\alpha_3$ -процесс относится

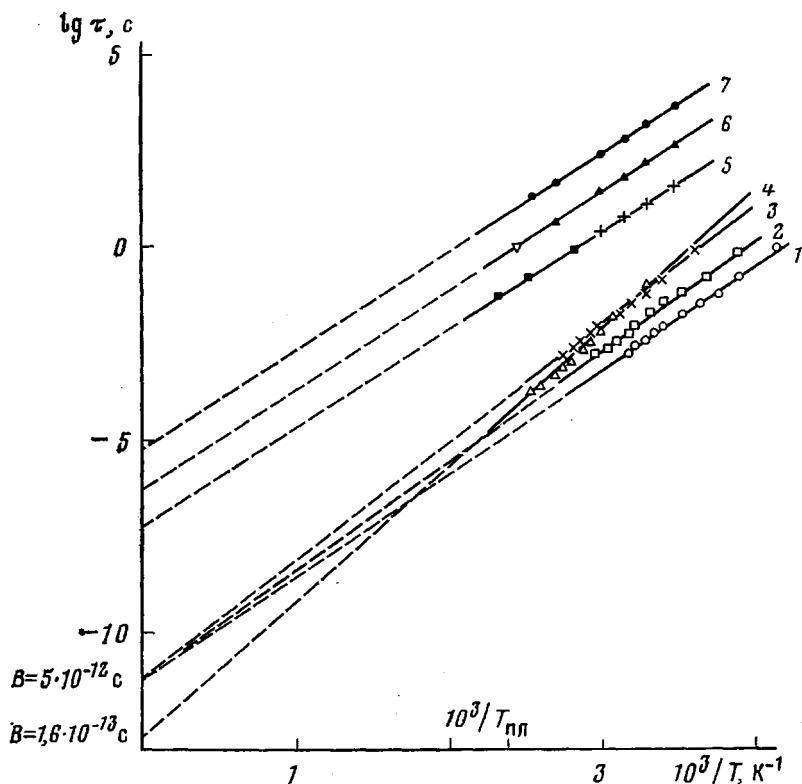


Рис. 5. Температурные зависимости времен релаксации дискретного спектра ПЭ для группы релаксационных переходов: 1 –  $\alpha$ , 2 –  $\alpha_1$ , 3 –  $\alpha_2$ , 4 –  $\beta_1$ , 5 –  $\lambda_1$ , 6 –  $\lambda_2$ , 7 –  $\lambda_3$

к мелкомасштабным движениям полимерных цепей, при расчете коэффициента  $B$  следует учесть, что постоянная  $c$  в формуле (3) должна быть принята равной единице. В результате для этого процесса величина  $B=1,6 \cdot 10^{-13}$  с (как и для  $\beta$ -процесса). Энергия активации остается прежней. Следовательно, по природе  $\alpha_3$ -процесс является аналогом  $\beta$ -процесса, но наблюдается в кристаллической фазе. Поэтому более правильно его обозначать как  $\beta_1$ -процесс релаксации.

$\lambda$ -процессы релаксации. На рис. 4 приведены данные для высокотемпературных максимумов, которые на кривой 1 рис. 2 обозначены как  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Введение обозначений, аналогичных  $\lambda$ -процессам релаксации в эла-

стомерах [2], неслучайно, как будет видно из дальнейшего. На рис. 4 для  $\lambda_1$ -процесса можно определить энергию активации и коэффициент  $B_1$ . Но лучше обратиться к сводным данным (рис. 5), включающим результаты, полученные как из спектров внутреннего трения, так и из изотерм релаксации напряжения. Видно, что как и во многих эластомерах, наблюдаются три  $\lambda$ -процесса.

Важно отметить, что  $\lambda$ -процессы релаксации наблюдаются отчетливо как при динамических, так и при квазистатических испытаниях и результаты обоих методов согласуются между собой. Энергия активации (рис. 5) для всех трех  $\lambda$ -процессов имеет одно и то же значение ( $U_\lambda = -49,0 \text{ КДж/моль}$ ), что характерно и для некристаллических полимеров [2]. Коэффициенты  $B_i$ , однако, как и в случае эластомеров, отличаются друг от друга и имеют большие значения по сравнению с  $\alpha$ -процессом. Так, для  $\lambda_1$ -процесса  $B_1 = -5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ , для  $\lambda_2$ -процесса  $B_2 = -5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$ , для  $\lambda_3$ -процесса  $B_3 = -5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ . Эти данные характерны и для  $\lambda$ -процессов эластомеров [2]. Единственная разумная трактовка  $\lambda$ -переходов в полимерах – это проявление молекулярной подвижности физических узлов молекулярной сетки полимера в высокоэластическом состоянии, причем под физическими узлами (структурными микроблоками) понимаются более плотные упорядоченные микрообласти, распределенные по всему объему полимера (надмолекулярная организация в некристаллических полимерах) [2]. В случае кристаллического полимера такое структурное представление следует отнести к аморфной фазе (основная часть аморфной фазы). Отличие от некристаллических полимеров может состоять в том, что в целом время жизни физических узлов в кристаллическом полимере и соответственно энергия активации  $\lambda$ -процессов будет больше из-за различия условий существования аморфной фазы. Этим, вероятно, можно объяснить, что энергия активации вязкого течения ПЭ в расплаве, найденная из данных рис. 6 для исследуемого ПЭ, не совпадает с энергией активации  $\lambda$ -процессов, тогда как для эластомеров наблюдается совпадение энергии активации обоих процессов.

Энергия активации вязкого течения ПЭ равна 42,5 КДж/моль. Это меньше  $U_\lambda = -49,0 \text{ КДж/моль}$ , так как расплав ПЭ не имеет кристаллической фазы. Для строго линейного ПЭ энергия активации вязкого течения составляет 28,4 КДж/моль [23]. Эти данные указывают на то, что исследуемый ПЭ имеет группы  $\text{CH}_3$  в цепи. Согласно работе [23], слаборазветвленный ПЭ характеризуется энергией активации вязкого течения 41,2 КДж.

Таблица содержит основные характеристики релаксационных переходов в ПЭ.

Таким образом, методами релаксационной спектрометрии в ПЭ ниже температуры плавления обнаружено восемь дискретных релаксационных процессов (переходов) и выяснена их природа. Наблюдаются два мелко-масштабных релаксационных процесса ( $\beta$  и  $\beta_1$ ) соответственно в аморфной и кристаллической фазах полимера, три сегментальных релаксационных процесса в основной части аморфной фазы ( $\alpha$ -процесс, ответственный за стеклование), в переходных слоях от кристаллической к аморфной фазе ( $\alpha_1$ -процесс) и в аморфных участках лучей сферолитов ( $\alpha_2$ -процесс).

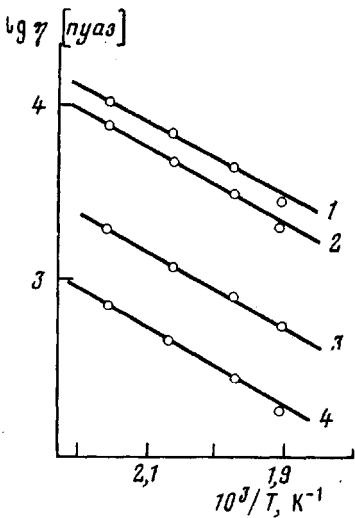


Рис. 6. Температурная зависимость логарифма вязкости расплава ПЭ при напряжениях сдвига 16,7 (1), 49 (2), 167 (3) и 262 кН/м<sup>2</sup> (4)

Релаксационные переходы в ПЭ ( $T_{\text{пл}} = 143^\circ$ )

Релаксационный переход	$T_i$ при $\nu=1$ Гц	$U^*$ , КДж/моль	$B$ , с	Кинетическая единица	Природа релаксационного перехода (процесса)
$\beta$	-125	30,0	$1,6 \cdot 10^{-13}$	Несколько групп $\text{CH}_2$	Мелкомасштабные движения в аморфной фазе
$\alpha$	-40	51,5	$5 \cdot 10^{-12}$	Сегмент	Сегментальная подвижность в аморфной фазе
$\alpha_1$	-25	54,5	$5 \cdot 10^{-12}$	»	Сегментальная подвижность в переходных слоях
$\alpha_2$	-4	59,0	$5 \cdot 10^{-12}$	Сегмент (20–25 групп $\text{CH}_2$ )	Сегментальная подвижность в аморфных участках лучей сферолита
$\beta_1$	+22	68,0	$1,6 \cdot 10^{-13}$	Несколько групп $\text{CH}_2$	Мелкомасштабные движения в кристаллической фазе
$\lambda_1$	+67	49,0	$5 \cdot 10^{-8}$	Физический узел (микроблок)	Молекулярная подвижность физических узлов молекулярной сетки в аморфной фазе
$\lambda_2$	+124	49,0	$5 \cdot 10^{-7}$	То же	То же
$\lambda_3$	+193 (расчетная)	49,0	$5 \cdot 10^{-6}$	»	»
Вязкое течение	выше $T_{\text{пл}}$	42,5	—	Сегмент	Молекулярная подвижность физических узлов молекулярной сетки расплава

\* Точность определения энергии активации  $\pm 0,4$  КДж/моль.

Три высокотемпературных релаксационных процесса ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ ) аналогичны таковым в некристаллических полимерах и связаны с молекулярной подвижностью надмолекулярной микроструктуры (физических узлов) в аморфной части полиэтилена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 288.
2. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 288.
3. Тобольский А. В. Свойства и структура полимеров / Под ред. Слонимского Г. Л., Бартенева Г. М. М.: Химия, 1964, с. 322.
4. Ferry J. F. Viscoelastic Properties of Polymers / Ed. Wiley J. New York: 1970, p. 671.
5. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Алексеев В. В. Механические потери и релаксационные процессы в высокоэластическом состоянии.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 20, № 5, с. 1020.
6. Переходы и релаксационные явления в полимерах: Сб. статей. Сост. Р. Бойер / Под ред. Малкина А. Я. М.: Мир, 1968, 384 с.
7. Кристаллические полиолефины; Сб. статей / Под ред. Раффа Р. А. и Дака К. В. М.: Химия, 1970.
8. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов (структура и свойства). М.: Химия, 1974, с. 239.
9. Weitz A., Wunderlich B. Thermal Analysis and Dilatometry of Glasses Formed under Elevated Pressure.— J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 12, p. 2473.
10. Бартенев Г. М., Бухин А. П., Ванин А. Л., Лялина Н. М., Тихомиров В. А., Цыганков А. Д. Структурные особенности и механизмы релаксации напряжения полиэтилена.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1535.
11. Сперанская Т. А., Таругина Л. И. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 136.
12. Sinnot K. M. Dynamic Mechanical Properties of Polyethylene Single Crystals.— J. Polymer Sci. B, 1965, v. 3, № 3, p. 945.
13. Никольский В. Г., Бубен Н. Я. Радиотермолюминесценция органических соединений.— Докл. АН СССР, 1960, т. 134, № 4, с. 134; Радиотермолюминесценция органических соединений.— Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 4, с. 922.
14. Ishida Y., Matsua M., Takayanagi M. Dielectric Behaviour of Single Crystals of Poly(ethylene oxide).— J. Polymer Sci. B, 1965, v. 3, № 2, p. 321.
15. Schatzki T. F. Statistical Computation of Distribution Functions of Dimensions of Macromolecules.— J. Polymer Sci., 1962, v. 57, № 2, p. 337.
16. Wunderlich B. Motion in Polyethylene. I. Temperature and Crystallinity Dependence of the Specific Heat.— J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 11, p. 1203; Motion in Polyethylene. II. Vibrations in Crystalline Polyethylene.— J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 11, p. 1207; Motion in Polyethylene. III. The Amorphous Polymer.— J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 12, p. 2429.
17. Turley A. G., Keskkula H. A Survey of Multiple Transition by Dynamic Mechanical Methods.— J. Polymer Sci. C, 1966, № 14, с. 69.
18. Miller A. A. Kinetic Interpretation of the Glass Transition: Glass Temperatures of n-Alkane Liquids and Polyethylene.— J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 2, p. 249.
19. Manaresi P., Gianella V. Second-Order Dilatometric Transition Temperatures of Ethylene-Propylene Copolymers.— J. Appl. Polymer Sci., 1960, v. 4, № 2, p. 251.
20. Kontos E. G., Slichter W. P. Relaxation Phenomena in Homopolymers and Copolymers of Ethylene and Propylene.— J. Polymer Sci., 1962, v. 61, № 1, p. 61.
21. Бундерлих Б. Физика макромолекул. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. М.: Мир, 1976, с. 623.
22. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973, с. 239.
23. Бартенев Г. М. Влияние напряжения сдвига на вязкость линейных полимеров.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 12, с. 2155.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.VI.1980

## RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLYETHYLENE

*Bartenev G. M., Aliguliev R. M., Khiteeva D. M.*

### Summary

By relaxational spectrometry methods eight relaxational processes in HDPE below the melting point have been detected, and their nature has been studied. Two relaxational processes ( $\beta$  and  $\beta_1$ ) correspond to the small-scale motions of polymer chains in amorphous and crystalline phases. Three relaxational processes ( $\alpha$ ,  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$ ) correspond to the segmental mobility of chains in amorphous phase (glass transition), in transition layers from crystalline to amorphous phase and in amorphous parts of spherulite fibrils, respectively. Three high-temperature processes ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  and  $\lambda_3$ ) correspond to the molecular mobility of elements of super-segmental structure of amorphous part of a polymer and are analogous to those in non-crystalline polymers being in rubberlike state (elastomers).

---