ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 4

УДК 541.64:539.2

СТРОЕНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ В ЛАМЕЛЯХ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Попов А.

С помощью методов рентгеновской дифракции и ЯМР широких линий проведено исследование образцов линейного ПЭ с $M=7\cdot10^4$ и 10^6, полученных либо путем быстрой закалки из расплава до −95°, либо путем длительной кристаллизации при +120°. Показано, что в зависимости от условий кристаллизации образцов и ММ в неупорядоченных (аморфных) межламелярных прослойках содержится 20–50% регулярных складок, доля длинных нерегулярных петель составляет 15–20%, а число проходных межламелярных молекул различной степени свернутости изменяется от 20 до 60%.

Многочисленные экспериментальные данные показывают, что такие практически важные свойства ориентированных и неориентированных полимеров, как механические, сорбционные, теплофизические и т. п., определяются в первую очередь строением неупорядоченной (аморфной) фазы полимера [1–3]. Поэтому изучению особенностей строения этих областей в настоящее время уделяют очень большое внимание.

Цель данной работы — исследование строения межламелярных неупорядоченных областей в образцах линейного ПЭ различных ММ с помощью методов рентгеновской дифракции и ЯМР широких линий.

Изучали образцы линейного ПЭ с $\bar{M}_w=7\cdot10^4$ (ПЭ I) и $\bar{M}_w=10^6$ (ПЭ II). Образцы в виде пленок толщиной 50 мкм получали прессованием из гранул между двумя медными фольгами толщиной ~20 мкм при 160–170°. Часть образцов (ПЭ-Iа и ПЭ-IIа) сразу из-под пресса за доли секунд переносили в дьюар с замороженным ацетоном, находящимся при −95° (закаленные образцы), другую часть образцов (ПЭ-Iб, ПЭ-IIб) подвергали длительной (~6 ч) кристаллизации из расплава при 120°. Малоугловые рентгенограммы от исследуемых образцов получали на установке с точечной коллимацией первичного пучка. Установка обеспечивала разрешение не менее 600 Å. Рентгенограммы затем фотометрировали с помощью микрофотометра типа ИФО-451 и полученные угловые зависимости интенсивности рассеянного излучения обрабатывали в соответствии с методикой, предложенной в работе [4]. Плотность образцов измеряли методом флотации в смеси этилового спирта и дистиллированной воды с последующим определением плотности смеси с помощью пикнометра.

Спектры ЯМР широких линий от протонов в виде первой производной сигнала поглощения регистрировали на частоте 30 мгГц в температурном интервале −170–140°. Использовали спектрометр с термостатирующим устройством, описанный в работе [5]. Температуру поддерживали с точностью ±1°.

В табл. 1 приведены данные анализа малоугловых рентгенограмм исследованных образцов. Отметим, что толщина ламелей (значения большого периода) определяется в первую очередь температурой кристаллизации, что находится в согласии с литературными данными [3]. Несмотря на то, что ММ образцов отличается друг от друга почти в 15 раз, это приводит, однако, лишь к незначительному уменьшению толщины ламелей (на ~10%) для закаленных и для хорошо закристаллизованных образцов ПЭП.

Наиболее интересные результаты малоугловых исследований заключаются в том, что «геометрическая» степень кристалличности стопки ламелей $\varkappa_p^1$, от которой возникает дифракционный максимум, оказалась крайне низкой (не более 50%), в том числе и для хорошо закристаллизованных образцов ПЭ-Iа сравнительно низкой ММ (табл. 1). В табл. 1 приведены данные по степени кристалличности $\varkappa_p^2$, полученные с помощью больше-

Таблица 1

Результаты анализа рентгенограмм исследованных образцов

Образец	$\overline{M}_w$	$T^{\circ}_{кр}$	L, Å	$l_а$, Å	$\varkappa^1_р$, %	$\varkappa^2_р$, %	$\varkappa_д$, %	$\varkappa_{ямр}$, %	m_1	m_2	m_3	q_1	q_2	q_1+q_2	q_A
ПЭ-Iа	$7\cdot10^4$	−95	230	115	50	45	61	63	0,288	0,082	0,13	0,285	0,135	0,420	0,580
ПЭ-IIа	10^6	−95	210	95	45	27	53	48	0,438	0,088	0,03	0,297	0,103	0,400	0,600
ПЭ-Iб	$7\cdot10^4$	120	370	185	50	60	80	80	0,176	0,028	0,3	0,363	0,085	0,448	0,552
ПЭ-IIб	10^6	120	335	168	50	35	63	59	0,334	0,081	0,09	0,291	0,121	0,412	0,588

Примечание. L — средняя величина большого периода (толщина ламели); $l_а$ — средний размер неупорядоченных (аморфных) межламелярных прослоек, $\varkappa^1_р$, $\varkappa^2_р$, $\varkappa_д$ и $\varkappa_{ямр}$ — степени кристалличности образцов, определяемые соответственно на основании малоугловых, большеугловых рентгеновских данных, дилатометрии и метода ЯМР; m_1, m_2 и m_3 — массовые доли в образцах сегментов макромолекул, имеющих степени свернутости $\overline{y}_1=2{,}5$; $\overline{y}_2=1{,}4$ и $\overline{y}_3=1$ соответственно; q_1 и q_2 — доли цепей в неупорядоченной области, имеющих степени свернутости $\overline{y}_1$ и $\overline{y}_2$ соответственно; $q_A=1-(q_1+q_2)$ — доля регулярных складок.

Таблица 2

Некоторые свойства исследованных образцов ПЭ

Образец	$\overline{M}_w$	$T^{\circ}_{кр}$	$C_m^{макс}$	$1-C_m^{макс}$	m_3	$\varkappa^1_р$, %	q_1*	q_2*	q_3*	q_A^*
ПЭ-Iа	$7\cdot10^4$	−95	0,49	0,51	0,120	50	0,215	0,102	0,245	0,438
ПЭ-IIа	10^6	−95	0,59	0,41	0,064	45	0,265	0,092	0,108	0,535
ПЭ-Iб	$7\cdot10^4$	120	0,52	0,48	0,316	50	0,142	0,033	0,608	0,217
ПЭ-IIб	10^6	120	0,57	0,43	0,155	50	0,212	0,096	0,272	0,420

Примечание. $C_m^{макс}$ — значение подвижной фракции, соответствующее уровню II на рис. 2; q_3* — доля проходных межламелярных цепей в неупорядоченных областях ламелей, имеющих степень свернутости $\overline{y}_3=1$ (выпрямленные участки).

угловой рентгеновской дифракции по методике, предложенной в работе [6]. Необходимо отметить, что значения степени кристалличности $\varkappa_р^1$ и $\varkappa_р^2$ в ряде случаев существенно ниже значений, полученных на основании дилатометрических измерений $\varkappa_д$ и данных $\varkappa_{ямр}$ метода ЯМР (табл. 1). Подробнее причины этого расхождения будут обсуждаться ниже, здесь же мы отметим, что низкие значения $\varkappa_р^1$ означают, что неупорядоченные межламелярные области имеют большие размеры, равные половине значения большого периода: они равны 170—180 Å для хорошо закристаллизован-

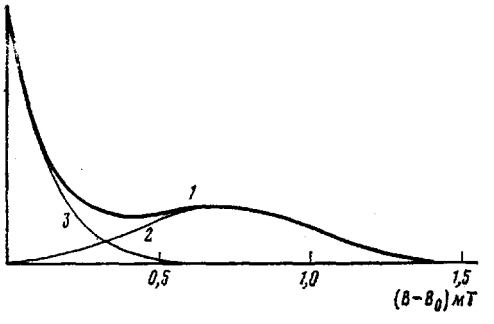

Рис. 1

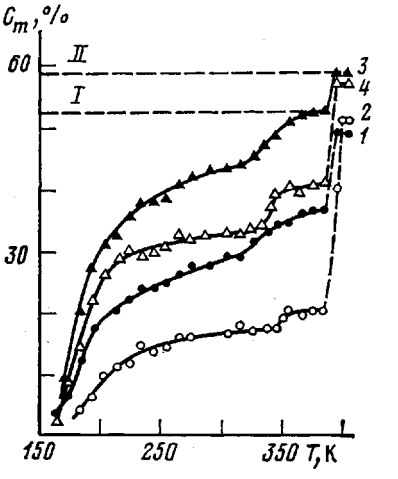

Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЯМР образца ПЭ-Iб, снятый при 303 К (I). Кривые *2* и *3* соответствуют разделению спектра на широкую и узкую компоненты. На рисунке приведена только половина спектра, так как линия ЯМР антисимметрична относительно центра

Рис. 2. Температурная зависимость подвижной фракции C_m для образцов ПЭ. ПЭ-Iа (*1*); ПЭ-Iб (*2*); ПЭ-IIа (*3*) и ПЭ-IIб (*4*)

ных образцов и 100—110 Å для закаленных образцов. Если проанализировать опубликованные электронно-микроскопические снимки со срезов блочных образцов линейного ПЭ [7, 8], то и на основании этих данных можно говорить о значительных размерах (100—150 Å) неупорядоченных областей в образцах, подвергнутых длительному отжигу при температурах, близких к $T_{пл}$ [7], а также для узких низкомолекулярных фракций, закристаллизованных при высоких температурах [8], хотя широко распространено мнение, что неупорядоченные области в таких образцах имеют сравнительно небольшую толщину.

Очевидно, столь существенные размеры межламелярных прослоек определяются особенностями процесса кристаллизации из расплава, в результате которого общие размеры статистического клубка макромолекул в расплаве остаются неизменными и в твердом состоянии, как это следует из данных по нейтронному рассеянию [9].

Согласно современным представлениям [3], неупорядоченные межламелярные прослойки, т. е. прослойки, заключенные между кристаллическими сердечниками двух соседних ламелей, могут включать: резкие регулярные складки и короткие петли; длинные нерегулярные складки (петля), межламелярные проходные цепи, концы макромолекул. Участки макромолекул, входящие в редкие регулярные складки и короткие петли, относятся к индивидуальной ламели, так как макромолекула, выйдя из кристаллического сердечника, возвращается в ту же самую ламель. Различия между регулярными и нерегулярными складками заключается в том, на каком расстоянии находятся друг от друга место выхода и место входа макромолекулы в кристаллическую сердцевину. Для резких регулярных складок

это расстояние минимально возможное, определяемое параметрами элементарной ячейки. Поскольку, согласно [3], при кристаллизации из расплава складывание происходит в плоскости (100), это расстояние равно параметру «*a*» ячейки.

Для длинных нерегулярных складок выход отстоит от входа обычно на несколько кристаллографических «шагов».

Концы макромолекул также можно отнести к индивидуальной ламеле: это участки макромолекул, имеющие недостаточную длину, чтобы образовать складку и войти в кристаллическую сердцевину. Поэтому они оказываются закрепленными с одного конца, а второй, свободный конец расположен в неупорядоченной зоне.

Имеются также участки одной и той же макромолекулы, которые одновременно входят в две или более соседних ламели — так называемые про-

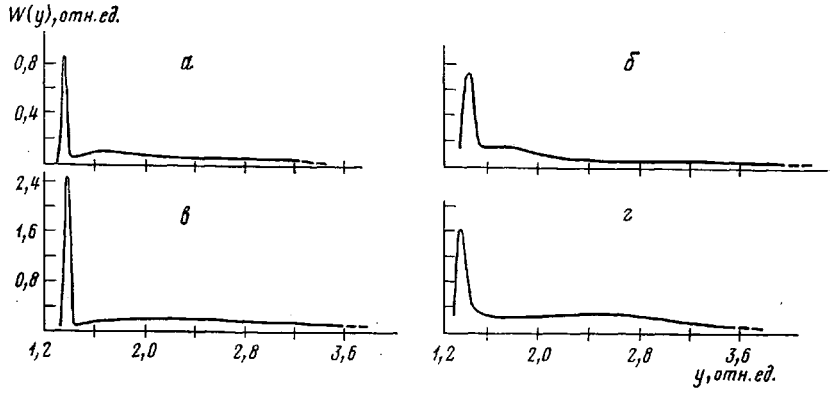

Рис. 3. Распределение отрезков цепей в неупорядоченных областях по степеням свернутости для ПЭ-Iб (*а*); ПЭ-Iа (*б*); ПЭ-IIб (*в*) и ПЭ-IIа (*г*)

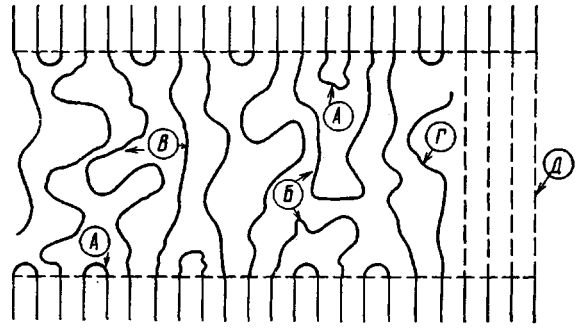

Рис. 4. Схема строения неупорядоченных (аморфных) областей в ламелях линейного ПЭ: *А* – резкие, регулярные складки и короткие петли; *Б* – длинные нерегулярные складки (петли); *В* – проходные межламелярные цепи; *Г* – концы макромолекул, *Д* – выпрямленные участки макромолекул

ходные межламелярные цепи. Они играют очень большую роль в связывании в единое целое отдельных структурных элементов и оказывают существенное влияние на деформационно-прочностные свойства полимеров [3].

Оказалось, что определенные сведения о строении неупорядоченных областей можно получить с помощью метода ЯМР широких линий.

В работах [10, 11] было показано, что, изучая методом ЯМР в ориентированных полимерах температурную зависимость молекулярной подвижности, можно получить сведения о свернутости и длине участков макромолекул, расположенных в неупорядоченных областях микрофибрилл. В данной работе разработанная методика была применена для изучения

неориентированных образцов линейного ПЭ. Известно [12], что спектр ЯМР частично кристаллических полимеров может состоять из двух компонент: широкой и узкой линий. На рис. 1 приведен типичный спектр ЯМР для одного из исследованных нами образцов и показано разделение спектра на узкую и широкую компоненты. Разделение проводили по динамическому принципу [13—15]. В данной работе при отделении узкой компоненты придерживались таких же принципов, как и в работе [16]. Форму широкой компоненты в сигнале ЯМР, записанном при какой-либо данной температуре, принимали подобной зарегистрированной для каждого образца ПЭ при −170° с учетом сужения линии за счет теплового расширения материала при более высоких температурах. Широкая компонента относится к «неподвижным» с точки зрения ЯМР областям, которыми являются кристаллические области ламелей, а также аморфные участки в застеклованном состоянии. Узкая компонента связана с сегментами макромолекул, находящимися в аморфных, неупорядоченных областях и участвующих в микроброуновском движении [17].

Общая площадь спектра пропорциональна количеству резонирующих протонов в исследуемом веществе. Поэтому отношение площади узкой компоненты к общей площади спектра равно доле звеньев, участвующих в микроброуновском движении, т. е. соответствующих высокоэластическому состоянию аморфных участков («подвижная фракция»). Обозначим эту долю через C_m. На рис. 2 приведены температурные зависимости C_m для всех исследованных образцов. Как следует из рис. 2, подвижная фракция увеличивается с повышением температуры, но не монотонно, а ступенчато. Можно выделить три температурные области (при 170—300, 320—380 и выше 380 К), в которых наблюдается изменение характера зависимости $C_m=f(T)$. Как будет показано ниже, наличие этих областей связано с определенным строением межламелярных прослоек. Как следует из рис. 2, при высоких температурах, близких к $T_{пл}$ полимера, зависимость $C_m=f(T)$ выходит на плато. Резкое возрастание подвижной фракции в третьей температурной области вблизи $T_{пл}$ (рис. 2, уровень II) обычно [12] связывают с началом плавления кристаллитов. В нашей же работе удалось в этой области выделить еще новую, не наблюдавшуюся ранее ступеньку, которую мы связываем с появлением подвижности в выпрямленных сегментах макромолекул. Выход на плато во второй области (рис. 2, уровень I) означает, что все отрезки макромолекул, находящиеся в неупорядоченных областях, охвачены микроброуновским движением, поэтому предельные значения C_m в этой области позволяют определить степень кристалличности исследуемых образцов [12, 18]. Как видно из табл. 1, эти данные согласуются с результатами дилатометрических измерений.

В работах [10, 11] на примере ориентированного поликапроамида было показано, что увеличение C_m с ростом температуры связано с наличием в аморфных областях отрезков макромолекул различной степени свернутости y ($y=l/h$, где h — расстояние между концами (точками закрепления) отрезка макромолекулы; l — контурная длина отрезка). Как следует из работ [10, 11], отрезки с бóльшей степенью свернутости приобретают подвижность при более низких температурах, чем выпрямленные участки. Следовательно, рост C_m с температурой отражает распределение отрезков цепей в неупорядоченных областях по степеням свернутости, и на основании этих данных можно рассчитать функцию распределения макромолекул по свернутости в межламелярных прослойках неориентированных образцов ПЭ. На рис. 3 приведены данные этого анализа: по оси абсцисс отложена степень свернутости y, а по оси ординат — плотность функции распределения сегментов макромолекул по степеням свернутости $W(y)$, так что $W(y)\cdot dy$ — есть доля сегментов, степень свернутости которых лежит в интервале $(y, y+dy)$. Как следует из рис. 3, для всех исследованных образцов распределение бимодально: имеется узкий пик, соответствующий довольно распрямленным цепям (степень свернутости их всего $y\approx1{,}4$). Кроме того, имеется широкое, почти равномерное распределение сегментов по свернутости от значений $y\approx1{,}5$ до $y\approx4$ и более, т. е. имеются весьма изогнутые участки цепей. Получить часть распределения при $y>4$ затруд-

нительно. Следует, однако, отметить, что доля цепей с $y>4$ невелика, не превышает 5—10% от всей массы молекул в неупорядоченных областях.

Необходимо подчеркнуть, что бимодальный характер распределения $W(y)$ является следствием ступенчатого вида зависимости $C_m=f(T)$.

Совокупность полученных выше результатов позволяет нарисовать схему строения неупорядоченных (аморфных) областей в ламелях линейного ПЭ (рис. 4).

Согласно табл. 1, степень кристалличности $\varkappa_p^1$ и $\varkappa_p^2$, полученная на основании малоугловых и большеугловых рентгеновских данных, для всех исследованных образцов примерно одинакова и составляет всего 45—50%. Это означает, как уже отмечалось выше, что размеры аморфных прослоек составляют примерно половину большого периода.

С другой стороны, известно [3], что плотность $\rho_а$ аморфных участков отличается от плотности кристаллических $\rho_к$ на 15%, т. е. полимерные цепи в межламелярных прослойках уложены достаточно плотно друг относительно друга. При этом необходимо принять во внимание, что изогнутый участок макромолекулы, характеризуемый степенью свернутости y в замкнутом пространстве между кристаллическими сердечниками двух соседних ламелей имеет массу в y раз большую по сравнению с массой полностью выпрямленного отрезка с тем же расстоянием между концами (точками закрепления).

Следовательно, для выполнения условия $\rho_а<\rho_к$ при наличии большого количества изогнутых отрезков макромолекул в неупорядоченной области (рис. 3) не все цепи, выходящие из кристаллического сердечника, должны достигать соседней ламели, а часть из них должна образовывать короткие складки. Тогда долю цепей, образующих регулярные складки (жесткие, с точки зрения ЯМР-метода), мы можем определить, исходя из соотношения

$$q_A=\left(1-\sum_i q_i\right)=\left[1-\rho_а/\rho_к\sum_i(\bar{y}_i)^{-1}\alpha^i\right],$$

где q_i — доля цепей в неупорядоченной области, обладающих данной средней степенью свернутости $\bar{y}_i$, $\rho_а$ и $\rho_к$ — макроскопические плотности аморфной и кристаллической областей соответственно; α^i — массовая доля подвижной фракции с $\bar{y}_i$ в аморфной области; α^i определяется на основании рис. 2.

Очевидно, $\sum_i q_i=1$, если все цепи проходные и выпрямленные, как в кристаллическом сердечнике.

Если образуется регулярная складка (рис. 4, *А*), то над поверхностью кристаллического сердечника она будет возвышаться всего на несколько Å [3], т. е. в протяженных аморфных областях остается еще очень много «свободного» пространства, которое должно быть заполнено изогнутыми участками более длинных макромолекул. Это могут быть либо нерегулярные петли (рис. 4, *Б*), либо проходные молекулы разной степени свернутости (рис. 4, *В*), либо концы цепей (рис. 4, *Г*).

Полученные ЯМР-данные позволяют оценить долю всех этих участков. Отметим, что регулярные складки не дают вклада в подвижную фракцию, поскольку в методе ЯМР они воспринимаются как жесткие образования, в которых отсутствует микроброуновское движение.

Оценим долю каждой из составляющих. Например, для узкого пика в распределении (рис. 3), которому соответствует $\bar{y}_2=1{,}4$, мы получим

$$q_2=0{,}85/1\cdot\frac{1}{1{,}4}\alpha_2^i,$$

где α_2^i для разных образцов изменяется от 0,14 до 0,22.

Тогда, в зависимости от ММ и условий кристаллизации q_2 варьирует от 0,085 до 0,135 (табл. 1), т. е. доля подобных отрезков изменяется от образца к образцу незначительно и в среднем составляет ~10% от числа цепей, выходящих из кристаллического сердечника.

Для широкого распределения среднее значение $\bar{y}_1 \approx 2{,}0-2{,}5$, т. е. в среднем доля таких отрезков в исследованных образцах равна $\bar{q}_1 \approx 0{,}3$ (табл. 1).

Таким образом, доля макромолекул, вышедших из кристаллического сердечника и образующих изогнутые участки в неупорядоченной области, которые дают весь вклад в узкую компоненту ЯМР-сигнала, составляет всего $q_1+q_2=0{,}4$, т. е. ~40%. Очевидно, остальные 60% макромолекул, выйдя из сердечника, возвращаются на близком расстоянии в тот же сердечник, образуя регулярные складки.

В табл. 1 приведены конкретные данные по содержанию всех структурных элементов для исследованных образцов. В соответствии с этими данными относительное содержание q_1 и q_2 сегментов оказалось приблизительно одинаковым; максимальное различие в q_2 и q_1 наблюдается в ПЭ-I с $M=7\cdot10^4$, однако и в этом случае оно не превышает 4—8%.

Если теперь обратиться к данным табл. 1, то можно отметить очень существенное различие в значениях степени кристалличности для некоторых образцов, определяемой с помощью разных методов. При этом характерно, что только рентгеновские методы дают существенно более низкие значения $\varkappa_р^1$ и $\varkappa_р^2$, чем все остальные методы. По нашему мнению, это обусловлено тем, что рентгеновские методы дают так называемую «геометрическую» степень кристалличности. При этом макромолекулы, которые могут быть расположены даже параллельно друг другу, но не образовывать кристаллические участки (отсутствие трехмерной упорядоченности), этим методом будут восприниматься как неупорядоченные области, тогда как в методах ЯМР и дилатометрии они будут давать вклад в упорядоченную «кристаллическую» компоненту.

Принимая во внимание это обстоятельство, мы склонны объяснять различие в степенях кристалличности исследованных образцов (табл. 1) за счет наличия в неупорядоченных межламелярных участках сильно выпрямленных отрезков цепей, соединяющих соседние ламели (рис. 4, *Д*). Массовая доля m_3 таковых в образце тогда равна разности между значениями $\varkappa_р^1$ и $\varkappa_д$. Следовательно (табл. 1), наибольшая доля таких выпрямленных цепей (~30%) имеется в ПЭ средних ММ, хорошо закристаллизованных вблизи $T_{пл}$ (ПЭ-Iа). В том же полимере, но подвергнутом закалке (ПЭ-Iб), доля таких участков заметно ниже (~10%). Для высокомолекулярного ПЭ, особенно в закаленных образцах, они почти отсутствуют. Как уже отмечалось выше, методом ЯМР были детально исследованы спектры данных образцов в III области, близкой к температуре плавления (393—408 К). Повышение температуры в этой области приводит к резкому увеличению подвижной фракции в температурном интервале 5—7 К (рис. 2). Дальнейшее повышение температуры до 403 К не давало изменения величины C_m, после чего наступало полное плавление образцов (спектр ЯМР трансформировался в одиночную узкую линию). Прирост подвижной фракции в этой узкой области (до плавления) для разных образцов составляет ~30% от общей массы образца для ПЭ-Iа и 6% для ПЭ-IIб.

По нашему мнению, этот эффект связан с появлением подвижности именно у тех сильно выпрямленных проходных цепей, рассмотренных выше, которые связывают несколько соседних ламелей. Полученные из ЯМР-данных значения процентного содержания подобных отрезков находятся в хорошем соответствии с оценками, сделанными ранее при анализе данных по степени кристалличности (табл. 1, табл. 2).

Таким образом, на основании совокупности полученных в настоящей работе данных можно утверждать, что в ламелях неориентированных образцов линейного ПЭ имеется значительное количество регулярных складок, а протяженные межламелярные области заполнены в основном участками цепей, относящимся к длинным нерегулярным петлям, и межла-

мелярными молекулами-связками. Эти данные находятся в хорошем соответствии с результатами исследований, выполненных с помощью нейтронного рассеяния. Авторы работ [19—21] также приходят к заключению, что в ламелях закаленных образцов линейного ПЭ 50—60% молекул образуют регулярные складки, причем показано [21], что индивидуальные макромолекулы образуют в среднем подряд 3 регулярные складки. Кроме того, на основании данных работы [19], сделан вывод о наличии значительного количества выпрямленных участков макромолекул (*транс*-участков), соединяющих 2—3 соседних ламели, как это схематически представлено на рис. 4, *Д*. В работе [19] допускают даже, что подобные отрезки образованы обособленными мономолекулярными зародышами складчатых кристаллитов игольчатой формы с двойным или тройным значением обычного периода складки. На основании наших данных в настоящее время трудно утверждать, каким образом входят подобные удлиненные участки в ламели. Если допустить, что они пронизывают ламелярные стопки, мы получим окончательно скорректированные данные по процентному содержанию всех элементов в неупорядоченной области, которые представлены в табл. 2.

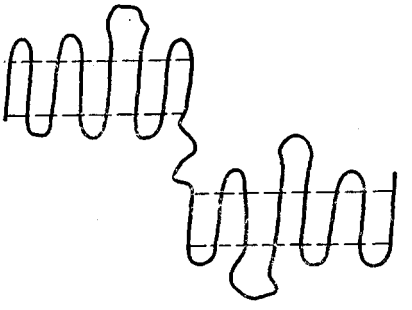

Рис. 5. Схема роста ламелей при кристаллизации из расплава

Рассмотрим теперь, каким образом в неупорядоченной области расположены отрезки с малой степенью свернутости $\bar{y}_2 \approx 1{,}4$. Установлено [9, 19—21], что в расплаве и в твердом полимере распределение массы сегментов, составляющих макромолекулу, около центра масс одинаково, т. е. одинаков радиус инерции макромолекулы. Сравнивая размеры статистического клубка в расплаве и толщины образовавшихся после кристаллизации ламелей, мы приходим к выводу, что индивидуальная макромолекула может входить только в 2—3 соседние ламели. Вполне вероятно, что части одной молекулы начинают кристаллизоваться одновременно в соседних ламелях с образованием регулярных (рис. 4, *А*) и нерегулярных (рис. 4, *Б*) складок. При этом в пространстве между кристаллическими сердечниками соседних ламелей неизбежно появятся молекулы-связки, оказывающиеся фрагментом макромолекулы, который не может войти в кристаллические сердечники (рис. 5). По нашему мнению, именно подобные молекулы-связки имеют малую степень свернутости ($\bar{y}_2 = 1{,}4$).

Известно [22], что в выпрямленных отрезках цепей возникают энтропийные силы, которые по нашим оценкам могут достигать значений $f_1 = 10^{-7} - 10^{-6}$ дин на одну молекулу для степеней свернутости $\bar{y} \approx 1{,}4$. Мы полагаем, что подобная энтропийная сила, возникающая в малоизогнутых отрезках, соединяющих соседние ламели, уравновешивается за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия в своеобразных «зажимах», которыми являются кристаллиты двух соседних ламелей (рис. 5). Энтропийные силы величиной $f_1 = 10^{-7} - 10^{-6}$ дин на одну молекулу уже сравнимы со значениями сдвиговых усилий, достаточными для скольжения цепей друг относительно друга; согласно данным работы [23], они равны $f_2 \approx 3 \cdot 10^{-7}$ дин на одну молекулу. По этой причине дальнейшая укладка сегментов макромолекулы на растущую грань кристаллита прекращается, хотя степень свернутости этих участков еще позволяет продолжать укладку.

Если обратиться к рис. 3, можно отметить, что пики распределения, соответствующие $\bar{y} \approx 1{,}4$, значительно отличаются по своей полуширине: они узкие для хорошо закристаллизованных образцов и в 2—3 раза шире для закаленных образцов. Эти данные свидетельствуют о том, что при температурах, близких к температуре плавления, происходит лучшая укладка макромолекул при кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каргин В. А., Слонимский Г. Л.* Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967. 230 с.
2. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
3. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
4. *Ашеров Б. А., Гинзбург Б. М.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 894.
5. *Егоров Е. А.* Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1968. 216 с.
6. *Weidinger A., Hermans P. H.* Makromolek. Chem., B. 50, H. 11/12, S. 98.
7. *Kanig G.* Colloid Polymer Sci., 1977, B. 255, № 8, S. 1005.
8. *Grubb D. T., Keller A.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 8, № 1, p. 207.
9. *Stamm M., Fischer E. W., Dettenmaier M.* Disc. Faraday Soc., 1979, № 68, p. 262.
10. *Жиженков В. В.* Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1980. 157 с.
11. *Егоров Е. А., Жиженков В. В.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 67.
12. *Слоним И. Я., Любимов А. Н.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966. 340 с.
13. *Chujo R.* J. Phys. Soc. Japan, 1963, v. 18, № 1, p. 124.
14. *Olf H. G., Peterlin A.* J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 11, p. 3108.
15. *Schneider B., Jekes J., Pivcova H., Doskocilova D.* Polymer, 1979, v. 20, № 5, p. 939.
16. *Егоров Е. А., Жиженков В. В.* Физика твердого тела, 1966, т. 8, № 12, с. 3583.
17. *Powles J. G.* Polymer, 1960, v. 1, p. 219.
18. *McCall D. W., Anderson E. W.* Polymer, 1963, v. 4, № 1, p. 93.
19. *Ballard D. G. H., Burgess A. N., Crowley T. L., Longman G. W.* Disc. Faraday Soc., 1979, № 68, p 279.
20. *Guttman C. M., Hoffman J. D., DiMarzio E. A.* Disc. Faraday Soc., 1979, № 68, p. 297.
21. *Hoffman J. D., Guttman C. M., DiMarzio E. A.* Disc. Faraday Soc., 1979, № 68, p. 177.
22. *Трелоар Л.* Физика упругости каучука / Пер. с англ. под ред. Кувшинского Е. В. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 240 с.
23. *Bowden P. B., Young R. J.* J. Mater. Sci., 1974, v. 9, № 10, p. 2034.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
20.VIII.1981

STRUCTURE OF NON-ORDERED REGIONS IN LAMELLAE OF LINEAR POLYETHYLENE

Yegorov Ye. A., Zhizhenkov V. V., Marikhin V. A., Myasnikova L. P., Popov A.

Summary

The samples of linear PE with $M=7\cdot10^4$ and 10^6 obtained by fast quenching of the melt down to $-95°$ or by slow crystallization at $+120°$ have been studied by X-ray and broad lines NMR methods. For different conditions of crystallization and different MM the non-ordered (amorphous) interlamellar regions were shown to contain 20-50% of regular folds, the fraction of long non-regular loops being equal to 15-25% and the number of communicating interlamellar molecules of various degree of coiling being changed from 20 to 60%.