

УДК 541.64:539.199

## ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ЛАМЕЛЯРНОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ 100—400 К

*Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А.,  
Мясникова Л. П.*

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены изменения конфигурационной теплопемкости  $\Delta C_p$  в температурной области 100–400 К образцов ПЭ различных молекулярных масс, условий кристаллизации и степени разветвленности. На основании сопоставления данных дифференциальной сканирующей калориметрии и ЯМР, величин активационных барьеров движения  $Q(T)$  и теплот «размораживания» движения кинетических единиц  $\varepsilon(T)$ , а также структурных данных дана новая интерпретация молекулярного движения в четырех областях релаксации ПЭ. Показано, что вклад в  $\Delta C_p$  движений внутри кристаллитов пренебрежимо мал. Релаксационные переходы при 150–170 и 240–270 К отнесены к квазипезависимому и кооперативному движению участков соседних цепей, соизмеримых со статистическим сегментом Куна, т. е. отвечают  $\beta$ - и  $\alpha$ -переходам в аморфных полимерах.

Исследования релаксационных явлений в ПЭ различными методами позволили наблюдать в нем три области релаксации, «размораживания» подвижности: при 150–170 К (область I), 240–270 К (II) и 300–370 К (III). Несмотря на обилие данных по релаксации в ПЭ, интерпретация их весьма неоднозначна и, как показывает анализ работ [1–11], остаются нерешенными три важнейших вопроса: о температуре стеклования  $T_c$ , о кинетических единицах движения и об относительном вкладе в релаксационные переходы движений вне и внутри кристаллитов.

Так, продолжается дискуссия о том, какую область релаксации считать переходом стеклования в ПЭ – I или II. При отнесении к нему релаксации II подчеркивают резкую зависимость ее интенсивности от степени кристалличности  $x$ , неаррениусовский (кооперативный) характер релаксации II и т. д. [2]. Факты вырождения релаксации II в линейном ПЭ высокой плотности, наблюдения скачка теплопемкости  $\Delta C_p$  при 150 К и кристаллизации ПЭ уже при 160–180 К привлекаются для отнесения к  $T_c$  релаксации I [6, 7]. Релаксацию при 240–270 К связывают с движением в аморфной фазе [1, 2]. Происхождение же релаксаций I и III различные авторы объясняют движениями вблизи дефектов в кристаллитах, непосредственно на их поверхности или в аморфных прослойках [1–4]. Изменения обычно выполнялись на блочном ПЭ или ламелярных монокристаллах, содержащих неупорядоченную компоненту, поэтому четко разделить вклад релаксационных процессов внутри и вне кристаллитов на основе таких опытов затруднительно.

Переход при 150–170 К объясняют обычно движением одного-двух мономерных звеньев [13] или «крэнкшафтными» механизмами [2, 14], а релаксацию при 240–270 К – движением больших сегментов (до 50–100 звеньев [2, 13]). Однако изучение динамики макромолекул в растворах [15, 16], машинное моделирование [17] и другие оценки [18] дали основания для критики «крэнкшафтных» механизмов движения в гауссовых молекулярных клубках. В работах [19, 20] приведена новая модель движения в цепях полимеров, включающая  $T-G$ -переход с поворотом на разные углы звеньев участка цепи, прилегающего к оси вращения. На основе экспериментальных данных предложена новая интерпретация основных релаксационных переходов (при  $T_c$  и  $T < T_c$ ) в полимерах, объясняю-

щая их кооперативным или квазинезависимым движением (поворотами) участков цепей, соизмеримых с сегментом Куна [21–23].

Для выяснения указанных выше дискуссионных вопросов в настоящей работе выполнено исследование ПЭ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в диапазоне температур 110–420 К, причем в основном на образцах, детально охарактеризованных ранее методами ЯМР и рентгеновской дифракции [12].

Изучали образцы линейного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с  $\bar{M}_w=7 \cdot 10^4$  (ПЭ-1),  $2 \cdot 10^5$  (ПЭ-2) и  $1 \cdot 10^6$  (ПЭ-3), изготовленные по методике [12] в двух состояниях – закристаллизованном из расплава при 393 К (тип К) и закаленном из расплава при 178 К (тип З). Измерения проводили также на образцах ПЭ низкой плотности (ПЭНП) с  $\bar{M}_w=6 \cdot 10^4$ , отожженных при разных температурах. Развитленность в ПЭВП не превышала двух, а в ПЭНП – 20 СН<sub>3</sub>-групп на 1000 С–С связей.

Опыты проводили на калориметре DSC-2 Perkin-Elmer, прокалиброванием по точкам плавления ацетона (178 К), воды (273,1 К) и индия (429,7 К), а также по теплоемкости  $C_p$  сапфира. Определяли ход изменения теплоемкости  $\Delta C_p(T)$ , эффективные энергии активации переходов (молекулярного движения)  $Q$  и степень кристалличности  $x$ . Измерения  $\Delta C_p$  выполняли дифференциальным способом, на образцах массой 0,5–15 мг; эталоном служил отверженный диметакрилатэтиленгликоль. Значения  $Q$  определяли по смещению температур в максимуме пиков  $T_{\max}$  или «ступенек» на кривых  $\Delta C_p(T)$  при вариации скорости нагревания в пределах от 0,3 до 40 град/мин и по наклону наблюдаемых линейных зависимостей  $\ln v(1/T_{\max})$ ; исходили из соот-

$$Q = - \frac{R d \ln v}{d(1/T_{\max})} \quad [24].$$
 При этом оценивали и устранили влияние методи-

ческого фактора – запаздывания из-за термического сопротивления.

Для удаления неупорядоченной компоненты и выделения кристаллических сердечников ламелей проводили травление ПЭ в 72%-ном растворе HNO<sub>3</sub> в течение 30–115 ч при 80°. Режим травления отрабатывали на образцах ПЭ-1 с контролем по величине  $x$ .

**Температурные изменения теплоемкости  $\Delta C_p(T)$ , их корреляция с данными ЯМР.** Как видно из рис. 1, на кривых ДСК различных образцов блочного ПЭВП в области релаксации I (~150–170 К) фиксируется небольшой и разный по величине скачок  $\Delta C_p$ . Кроме того, аномалии (несовпадения с базовой линией) в ходе кривых  $\Delta C_p(T)$  наблюдаются для всех исследованных образцов ПЭ в интервале температур ~300–400 К, включающем область релаксации III (рис. 2). Релаксационный переход II при 240–270 К отчетливо наблюдается методом ДСК только на образцах ПЭНП (рис. 2, a); его отсутствие для ПЭВП соответствует наблюдаемому вырождению этого перехода в линейном ПЭ [5].

Удаление неупорядоченной компоненты в ПЭВП травлением приводит к исчезновению скачка  $\Delta C_p$  при 150–200 К (рис. 1, линия 7); следовательно, релаксация I практически полностью относится к межламелярной прослойке.

Основная часть  $\Delta C_p$  в области 300–400 К также определяется движением в неупорядоченной компоненте: после травления на кривой ДСК сохраняется лишь малоинтенсивный «хвост»  $\Delta C_p$ , начинающийся от ~330 К (рис. 2, линия 5). Априори его можно было связать либо с релаксацией внутри кристаллитов, либо с плавлением аномально тонких ламелей. С помощью метода малоугловой рентгеновской дифракции нами было обнаружено сосуществование в исследуемых образцах ПЭВП ламелей, отличающихся по толщине (величине большого периода) в 2 и более раз. По соотношению интенсивностей малоугловых рефлексов показано, что доля более тонких ламелей составляет 5–10% от их общей массы. Площадь под кривой 5 на рис. 2, a также отвечает энталпии, равной ~10% от энталпии (теплоты) плавления ПЭВП. Поскольку и температуры 330–370 К соответствуют плавлению ламелей ПЭ толщиной ~50–100 Å (толщина большей части ламелей здесь ~200–300 Å [12]), эти данные показывают, что небольшая аномалия  $C_p$  при 330–400 К для травленого ПЭ обусловлена плавлением тонких ламелей.

Следовательно, описанные в литературе различные модели движений внутри кристаллитов [3, 4] имеют для блочного ПЭ лишь умозрительный интерес, так как вклад последних в релаксационные процессы при 100–

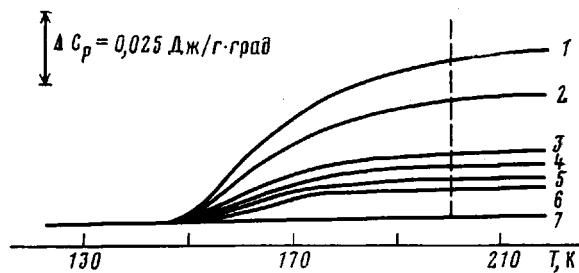


Рис. 1. Кривые ДСК в области релаксации I для образцов ПЭ-3-З (1), ПЭ-3-К (2), ПЭ-2-З (3), ПЭ-2-К (4), ПЭ-1-З (5), ПЭ-1-К (6) и образца ПЭ-3-З после травления в азотной кислоте (7)

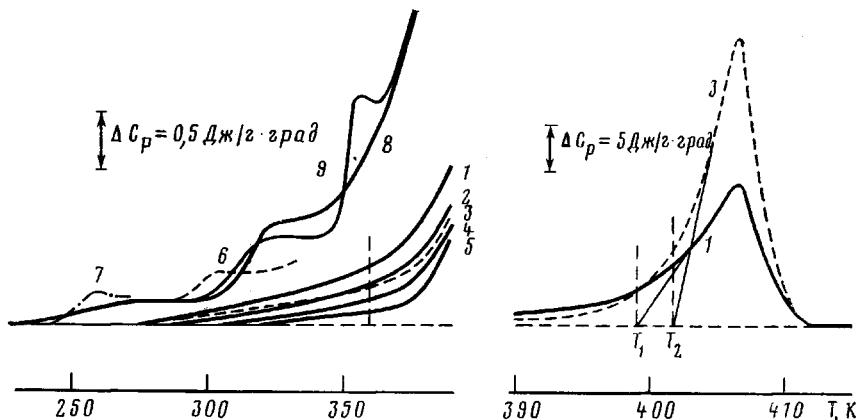


Рис. 2. Кривые ДСК образцов ПЭВП и ПЭНП: 1 – ПЭ-3-З, 2 – ПЭ-3-К, 3 – ПЭ-1-З, 4, 5 – ПЭ-1-К до (4) и после травления (5); 6–8 – ПЭНП, выдержаный после закалки в течение 1 ч при 20, -30 и 30° соответственно; 9 – такой же образец, но выдержан 4 ч при 85°

400 K, т. е. вплоть до интервала плавления, пренебрежимо мал; релаксации I–III обусловлены движением кинетических единиц в неупорядоченной компоненте. Этот вывод относится к ПЭ со степенью кристалличности (по данным ДСК)  $\alpha=80$  (ПЭ-1-К), 73 (ПЭ-2-К) и 51% (ПЭ-3-К), а также  $\alpha=52$  (ПЭ-1-З), 50 (ПЭ-2-З) и 42% (ПЭ-3-З).

Рассмотрим детальнее кривые  $\Delta C_p(T)$  (рис. 1 и 2), сопоставив их с зависимостями  $C_m(T)$ , приведенными на рис. 3 для аналогичных образцов ПЭ (последний взят из работы [12]). Параметр  $C_m$  – это доля подвижной фракции в ПЭ, характеризуемая узкой линией в спектре ЯМР [12] и отвечающая доле звеньев макромолекул, участвующих при данной температуре в микроброуновском движении. Из сопоставления данных рис. 1, 2 и 3 наряду со ступенчатым ростом  $C_m$  при повышении температуры от 150 до 400 K видно определенное соответствие (симбатность) изменений  $\Delta C_p$  и  $C_m$ .

В области релаксации I скачок  $\Delta C_p$  (при 150–180 K) и интенсивный рост  $C_m$  (при 170–200 K) выражены тем сильнее, чем больше ММ образца и его переохлаждение при кристаллизации из расплава, т. е. чем значительно по величине неупорядоченная компонента (рис. 1 и 3). Некоторый сдвиг скачка  $C_m$  к более высоким температурам относительно скачка  $\Delta C_p$  отражает, очевидно, разные частотные условия опытов. Примечательно, что температуры начала скачков одинаковы для образцов различной ММ, структуры и степени кристалличности, что указывает на единый элементарный акт движения в области релаксации I, его независимость от кристаллической фазы. Значения  $\Delta C_p$  в этой области, очевидно, пропорциональны числу единиц движения. Обращают внимание и аномально малые величины  $\Delta C_p$  при 150–200 K, хотя в этих условиях размораживается подвижность около половины кинетических единиц неупорядоченной фазы ПЭ (рис. 3).

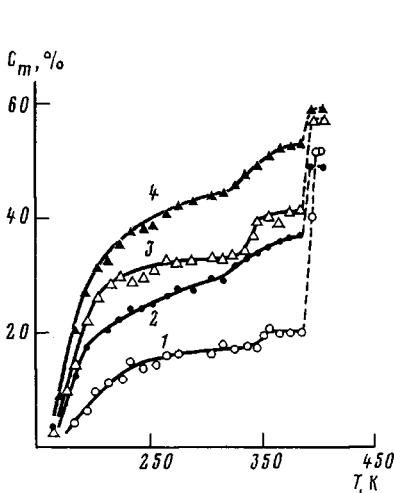


Рис. 3

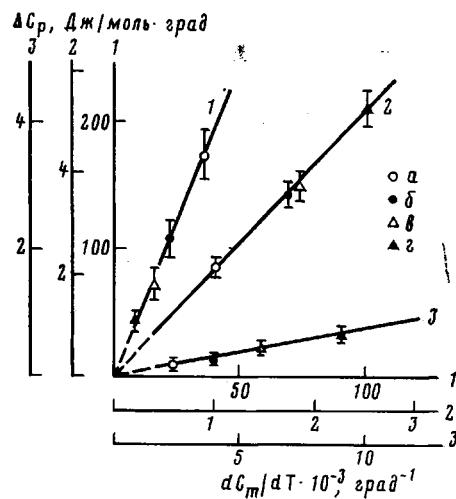


Рис. 4

Рис. 3. Температурные зависимости содержания подвижной фракции в образцах ПЭ-1-К (1), ПЭ-1-З (2), ПЭ-3-К (3) и ПЭ-3-З (4) по данным ЯМР [12]

Рис. 4. Зависимости между скачками теплоемкости в областях переходов и соответствующими изменениями с температурой содержания подвижной фракции в образцах ПЭВП. Линии и оси относятся к  $T \approx 400$  (1), 360 (2) и 200 К (3). а, в — кристаллизация при 393 К; б, г — закалка; а, б —  $M_w = 7 \cdot 10^4$ ; в, г —  $M_w = 10^6$

Следующая аномалия на кривых  $\Delta C_p(T)$  (рис. 2, а) и  $C_m(T)$  (рис. 3) фиксируется в области 300–370 К (релаксации III). Здесь эффект увеличивается с ростом ММ и в закаленных образцах, однако в этом случае изменяется и температура его проявления. Так, для высокомолекулярного, закаленного образца ПЭ-3-З отклонение  $\Delta C_p$  наибольшее и начинается при  $\sim 290$  К, тогда как для ПЭ-1-К оно наименьшее и обнаруживается, начиная с  $\sim 315$  К (рис. 2, а, кривые 1 и 4). Начало скачков на зависимостях  $C_m(T)$  для этих же образцов соответствует температурам  $\sim 320$  и 350 К (рис. 3, кривые 4 и 1).

Методом ЯМР в исследуемых образцах ПЭВП обнаружена [12] еще одна область скачкообразного роста подвижности (рис. 3) — при  $\sim 385$ –400 К (IV), т. е. на 15–20° ниже  $T_{\text{пл}}$ . В отличие от рассмотренных температурных областей I и III, здесь для образца ПЭ-1-К скачок  $C_m$  наибольший, а для ПЭ-3-З — наименьший, т. е. наблюдается обратная зависимость его величины от структуры ПЭ. На кривых  $\Delta C_p(T)$  области IV отвечает тот же температурный участок, примыкающий к пику плавления (рис. 2, б; пики плавления отделены касательными). Видно, что изменение теплоемкости в этой области для ПЭ-1 также оказывается большим чем для ПЭ-3, ввиду пересечения кривых ДСК.

**Оценка теплот размораживания движения кинетических единиц.** Соответствие между температурным ростом содержания подвижной фракции  $C_m$  и скачками теплоемкости  $\Delta C_p$  позволило оценить важную характеристику релаксационных переходов — тепло, поглощаемое при размораживании движения кинетической единицы. Прирост теплоемкости при размораживании конформационной подвижности цепей  $\Delta C_p = \Delta C_{\text{конформ}} + \Delta C_{\text{дыр}} + \Delta C_{\text{кол}}$  [25, 26], где  $\Delta C_{\text{конформ}}$  обусловлен переходом низкоэнергетической транс-конформации в более высокоэнергетическую гош-конформацию,  $\Delta C_{\text{дыр}}$  — локальным изменением межмолекулярных сил и образованием флюктуационных дырок, а  $\Delta C_{\text{кол}}$  — изменением колебательной теплоемкости; вклад последнего члена для ПЭ пренебрежимо мал [25]. Конфигурационная теплоемкость определяется энталпийей, приходящейся на акт размораживания движения кинетической единицы, и относительным изменением числа  $N$  таких актов с температурой [26];

$$\Delta C_p^{\text{конфиг}} = \Delta C_{\text{конформ}} + \Delta C_{\text{дыр}} = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{T,p} \cdot \left( \frac{dN}{dT} \right)_p \quad (1)$$

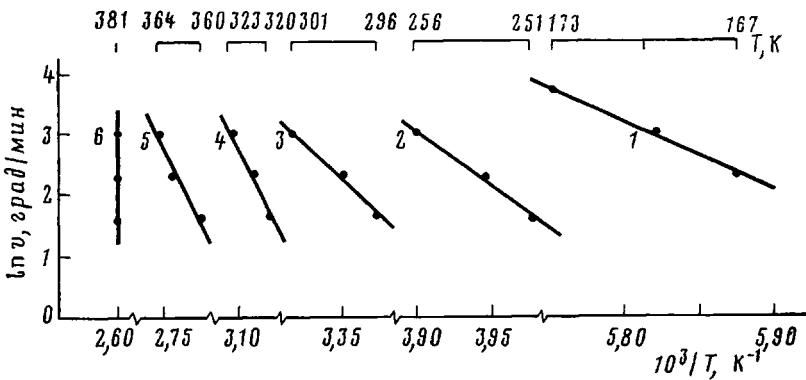


Рис. 5. Зависимости температур переходов в ПЭ от скорости нагревания. Эффективные энергии активации молекулярного движения составляют 36 (1), 130 (2), 170 (3), 300 (4) и 320 кДж/моль (5); 6 – плавление

Полная энталпия в температурном интервале перехода

$$H(T, N) = \int_0^N \varepsilon(T) dN = \int_{T_1}^{T_2} \varepsilon(T) \frac{dN}{dT} dT \quad (2)$$

Из соотношений (1) и (2) следует, что  $\Delta C_p^{\text{конфиг}} = \varepsilon(T) \cdot \left( \frac{dN}{dT} \right)_p$ , где  $\varepsilon(T)$  – теплота, поглощаемая при размораживании 1 моля единиц движения в данном переходе. Однако  $\left( \frac{dN}{dT} \right)_p$  характеризует прирост с температурой подвижной фракции полимера (рис. 3), т. е.

$$\left( \frac{dN}{dT} \right)_p \approx \frac{dC_m}{dT} \quad \text{и} \quad \Delta C_p^{\text{конфиг}} \approx \varepsilon(T) \frac{dC_m}{dT}$$

Поскольку наблюдаемые нами скачки  $\Delta C_p \approx \Delta C_p^{\text{конфиг}}$ , последнее выражение позволяет путем сопоставления данных ДСК и ЯМР оценить  $\varepsilon(T)$ . Для этого были продифференцированы крутые участки кривых  $C_m(T)$  на рис. 3 – при 160–200, 300–360 и 380–400 К; соответствующие полученным значениям  $dC_m/dT$  величины  $\Delta C_p$  указаны на рис. 1 и 2 штриховыми вертикальными линиями. На рис. 4 построены зависимости  $\Delta C_p = f\left(\frac{dC_m}{dT}\right)$ ,

где  $\Delta C_p$  рассчитано на 1 моль  $\text{CH}_2$ -групп. Видно, что для каждой температурной области экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую линию. Отсюда значения  $\varepsilon$  в расчете на одну  $\text{CH}_2$ -группу, входящую в кинетическую единицу движения, составляют:  $\varepsilon_1 = 100 \pm 40$  Дж/моль (при 160–200 К);  $\varepsilon_{II} = 2 \pm 0,5$  кДж/моль (при 300–360 К);  $\varepsilon_{IV} = -4,5 \pm 0,8$  кДж/моль (при 380–400 К).

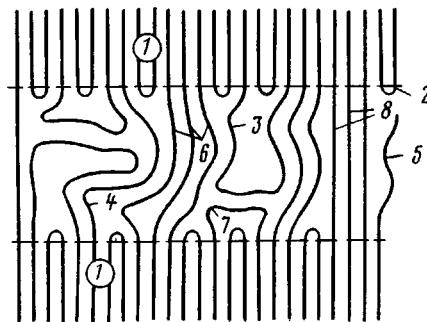
**Активационные барьеры молекулярного движения в ПЭ.** Известен ряд оценок эффективных энергий активации  $Q$  релаксационных переходов в ПЭ в основном методами механической и диэлектрической релаксации. Так, для релаксации I средние значения  $Q_I \approx 36 \pm 12$  кДж/моль [1, 5], а для релаксации II, по данным разных авторов,  $Q_{II} \approx 67, 80, 100$  и  $160$  кДж/моль [1]. Особенно большое (пятикратное) расхождение между результатами разных работ наблюдается для  $Q_{III} \approx 50$  [10], 110 [1, 27], 140 [2, 19], 180 [11, 28] и 250 кДж/моль [3]. Это, по-видимому, связано не только с различиями в методиках и погрешностями, но и с тем, что релаксации III ( $\sim 300$ – $370$  К) отвечают несколько близких по характеру процессов со своими потенциальными барьерами [3, 5]. Так, по мере отжига ПЭ ламели утолщаются, а температуры релаксационных пиков в

этой области и барьеры  $Q_{III}$  смещаются к более высоким значениям [4].

Представлялось необходимым получить зависимость  $Q(T)$  в ПЭ по единой методике в широком диапазоне температур. Это было сделано методом ДСК в основном на образцах ПЭНП, содержащих наибольшую неупорядоченную компоненту и соответственно нерегулярности на кривой ДСК в области температур 240–370 К. Для этого выдержкой ПЭНП при заданных температурах на кривой ДСК формировали пики теплопемкости, характеризующие размораживание движений при этих температурах (рис. 2, а, кривые 6–9); по их смещению с изменением скорости нагревания оценивали значения  $Q$  для областей релаксации II и III. Величина  $Q_1$  измерялась на образцах ПЭ-3-3 по смещению ступеньки  $\Delta C_p$  (рис. 1).

Полученные зависимости для температур переходов  $T(\ln v)$  при вариации скорости на 1,5 порядка оказались линейными (рис. 5). Это позволило оценить величины  $Q_1 \approx 36 \pm 8$  кДж/моль (совпадает с оценками другими релаксационными методами),  $Q_{II} \approx 130 \pm 15$  кДж/моль и эффективные активационные барьеры  $Q_{III}$  в области 300–370 К. Как и предполагалось, барьер  $Q_{III}$  оказался переменным и возрастал с температурой от 170 до 320 кДж/моль (рис. 5).

**Обсуждение результатов и интерпретация релаксационных переходов в ПЭ.** Приведенные данные вместе с результатами работ [12, 21–23, 29] и структурные исследования [30] дают новую информацию о релаксационных переходах I–IV в ПЭ. Межламелярные прослойки в нем имеют своеобразное конформационное строение, которое можно изобразить следующей схемой:



Между кристаллическими сердечниками ламелей 1 (отнесем к ним и регулярные складки 2) содержатся три группы молекулярных элементов, обладающих подвижностью ниже  $T_{pl}$ : 1) длинные петли 3, свернутые проходные цепи 4 и длинные концы молекул 5; 2) слабоизогнутые проходные цепи 6 и складки 7, движение которых ограничено кристаллитами и тем больше, чем слабее они изогнуты; 3) полностью выпрямленные проходные цепи 8, зафиксированные ламелями.

Макромолекулы в расплаве ПЭ имеют конформацию, близкую к невозмущенной в  $\theta$ -условиях (статистическому клубку) [31], которая в значительной степени сохраняется в закаленных высокомолекулярных образцах ПЭ [32]. Согласно работе [12], в таких образцах максимальна доля молекулярных элементов типа 1 и именно в них, очевидно, может сохраняться конформационный набор, отвечающий статистическому клубку. Это подтверждается и оценками размеров длинных петель. Зная относительные весовые доли различных молекулярных элементов межламелярных областей в исследуемых образцах, их степень свернутости [12], а также степень кристалличности образцов, мы вычислили среднюю длину больших петель, оказавшуюся равной  $\sim 300$  Å.

Близкие значения длин петель ( $\sim 200$  Å, т. е. в 1,5 раза больше межламелярного расстояния) получены и при моделировании поведения цепи между ламелями ПЭ методом Монте-Карло [33]. Следовательно, длинные петли включают около сотни монозвеньев, соизмеримы с гауссовой суб-

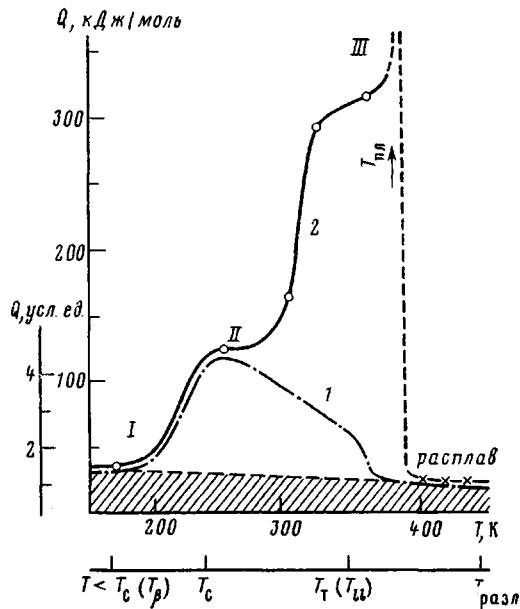


Рис. 6. Температурные зависимости эффективных энергий активации молекулярного движения в полимерах: 1 – схематическая кривая для аморфного полимера (внешние оси координат), 2 – для ПЭ

цепью и способны образовывать статистические клубки подобно тому, как это имеет место в аморфных полимерах.

Поэтому естественно ожидать, что движение элементов типа 1, мало зависящее от присутствия кристаллитов, должно начинаться при наиболее низких температурах и проявляться в релаксационных переходах, присущих аморфным полимерам – при  $T < T_c$  ( $\beta$ -релаксации) и в  $\alpha$ -переходе стеклования (при  $T_t$ ). Ниже приведены новые аргументы в пользу отнесения к этим переходам релаксаций I и II соответственно.

Согласно работам [21–23], конформационная подвижность цепей в полимерах локально начинается уже от  $\beta$ -перехода ( $T_\beta < T_c$ ) и в качестве основного сегмента движения в твердых и расплавленных полимерах выступает участок цепи, соизмеримый с сегментом Куна. В расплаве ( $T > T_t$ ) вследствие большого свободного объема превалируют акты квазинезависимого поворота сегментов. При  $T < T_t$  возрастает вклад кооперативного движения сегментов соседних цепей, полностью контролирующего переход стеклования. Конформационная подвижность в основном вымораживается при  $T \ll T_c$ , сохраняясь в области  $\beta$ -перехода в виде отдельных «жидкокоподобных» актов квазинезависимого движения сегментов в местах свободного объема и полностью исчезая при  $T < T_\beta$ . Активационные барьеры  $\beta$ -перехода  $Q_\beta$  и движения в расплаве (энергия активации ньютоновского течения  $Q_n$ ) близки [22]. Описанную ситуацию с учетом найденных в работе [21–23] корреляций отражает схема изменения с температурой эффективной энергии активации движения в аморфных полимерах (рис. 6, кривая 1).

Обнаружено, что активационные параметры переходов I и II в ПЭ, если их отнести к  $\beta$ - и  $\alpha$ -переходам, интерпретируемым указанным образом, полностью удовлетворяют найденным в работах [21–23] соотношениям.

1. Переходы ниже  $T_c$  в полимерах соответствуют аррениусовскому соотношению  $v \approx 10^{13 \pm 2} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  [34]. В ПЭ релаксация I – это единственный аррениусовский переход, что указывает на некооперативное движение сегментов (как в  $\beta$ -переходе) при  $\sim 150$ – $170$  К.

2. Значение  $Q_1 \approx 36 \pm 12$  кДж/моль удовлетворяет полученному для 25 полимеров соотношению для энергии активации  $\beta$ -перехода  $Q_b \approx \frac{E_{\text{ког}}}{3} n_k + 15$  кДж/моль [21, 22], поскольку для ПЭ энергия когезии  $E_{\text{ког}} \approx 8$  кДж/моль [35], а сегмент Куна содержит  $n_k \approx 8$  мономерных звеньев [36].

3. Для ПЭ величина  $Q_1$  оказалась близка к энергии  $Q_n \approx 33 \pm 4$  кДж/моль [37], что находится в соответствии с соотношением  $Q_b \approx Q_n$  для различных полимеров [21, 22].

4. Между активационными барьерами перехода стеклования и  $\beta$ -перехода было найдено соотношение вида  $Q_a/Q_b \approx 4 \pm 1$  [21]; оно справедливо и для  $Q_{II}/Q_1$ .

5. Активационные объемы  $\beta$ -перехода в аморфных полимерах соизмеримы с объемом сегмента Куна; это же наблюдается для релаксации I в ПЭ, где  $V_a \approx 500 - 700 \text{ \AA}^3$  [22, 29].

Для понимания релаксации I существенно также низкое значение  $\varepsilon_1 \approx 100$  Дж на 1 моль  $\text{CH}_2$ -групп в единицах движения. Оно показывает, что для зарождения движения в области 150–170 К не требуется создания дополнительного свободного объема, поскольку на образование дырки должна затрачиваться энергия, соизмеримая по порядку величины с  $E_{\text{ког}} \approx 8$  кДж/моль. Кроме того, малое значение  $\varepsilon_1$  может служить дополнительным аргументом против «хринкшафтных» моделей движения в молекулярных клубках ПЭ. Последние требуют двухбарьерного конформационного перехода участка цепи в три–пять  $\text{CH}_2$ -групп [14, 18]; величина (3–5)  $\varepsilon_1$  в десятки раз ниже, чем  $2\Delta E_{t-g} = 2(E_g - E_t) \approx 6 - 7$  кДж/моль. Вместе с тем по модели однобарьерного перехода (поворота) участка цепи [20], соизмеримого в нашей интерпретации с сегментом Куна [21], требуется поглощение тепла (для сегмента в 16  $\text{CH}_2$ -групп)  $\sim 1,5$  кДж/моль, что соизмеримо с  $\Delta E_{t-g} \approx 3$  кДж/моль.

С излагаемых позиций становится понятной причина вырождения релаксации II (кооперативного перехода стеклования) в ПЭВП, а также в других полимерах с  $\alpha \geq 40 - 50\%$  [1, 5]. Специфичность строения межламелярных прослоек препятствует образованию блоков из контактирующих и примерно одинаково направленных сегментов соседних цепей, необходимых для кооперативного движения. В итоге в молекулярных элементах типа I превалирует квазинезависимое движение сегментов, т. е. релаксация I.

Аномалии на кривых  $\Delta C_p(T)$  и  $C_m(T)$  при  $\sim 300 - 370$  К (рис. 2 и 3) связаны с размораживанием движения в слабоизогнутых цепях (элементах типа 2 аморфных прослоек), ограниченного кристаллитами. Зависимость температуры начала этой аномалии (релаксации III) от условий кристаллизации (рис. 2, a), а также переменность  $Q_{III}$  (рис. 5) легко объяснимы: при отжиге утолщение ламелей сопровождается внедрением участков цепей в ламели и за счет этого уменьшением степени изогнутости цепей, что вызывает рост температур и барьеров движения.

Естественным пределом в этом смысле является релаксация IV при  $\sim 380 - 400$  К, отнесенная в работе [12] к движению в предельно-выпрямленных проходных цепях, возникающему, по-видимому, лишь с началом плавления ламелей; группы таких *транс*-цепей иногда рассматриваются как зародыши кристаллитов [12]. Полученное высокое значение  $\varepsilon_{IV} \approx 4,5$  кДж/моль, действительно, совпадает с энталпией плавления кристаллитов ПЭ:  $\Delta H_{pl} \approx 4,2$  кДж на 1 моль  $\text{CH}_2$ -групп [26]. Большая величина  $\varepsilon_{IV} \gg \varepsilon_1$  также, по-видимому, объясняется влиянием кристаллитов на движение в слабоизогнутых цепях.

На рис. 6 сопоставлен ход зависимостей энергий  $Q(T)$  для аморфного полимера и ПЭ. Видно, что характер кривых 1 и 2 идентичен в областях релаксации I и II, а также в расплаве ( $Q_1 \approx Q_b \approx Q_n$ ). Кривые расходятся в области температур между  $T_c$  и  $T_{pl}$ ; представляется, что аномальный рост  $Q$  отвечает кажущимся энергиям активации, обусловлен возрастанием

щим влиянием фазового перехода плавления тонких ламелей, для которого формально  $Q \rightarrow \infty$ .

Таким образом, разнодлинность и разное конформационное состояние отрезков макромолекул между ламелями определяет широкое распределение температур размораживания их конформационной подвижности, проявление четырех областей релаксации в ПЭ и их особенности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *McClint N., Read B., Williams G.* Anelastic and Dielectric Effects in polymeric solids. N. Y.: Wiley, 1967, p. 353.
2. *Boyer R. J.* Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, № 50, p. 189.
3. Гофман Д., Вильямс Г., Пассаглиа Е. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 193.
4. Синют К. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 158.
5. Illers K. Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 1969, B. 231, № 1-2, S. 622.
6. Beatty C., Karasz F. J. Macromolec. Sci. C, 1979, v. 17, № 1, p. 37.
7. Stehling F., Mandelkern L. Macromolecules, 1970, v. 3, № 2, p. 242.
8. Chang S., J. Res. Nat. Bur. Standards. A, 1973, v. 77, № 3, p. 395; 1974, v. 78, № 3, p. 387; 1976, v. 80, № 1, p. 51.
9. Kakizaki M., Hideshima T. J. Macromolec. Sci. B, 1973, v. 8, № 2, p. 367.
10. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
11. Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2383.
12. Егоров Е. А., Жижженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Попов А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 693.
13. Boyer R. Polymer, 1976, v. 17, № 11, p. 996.
14. Шатки Т. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 156.
15. Monnerie L. 12th Europophys. Conf. on Macromolec. Phys. «Molecular Mobility in polymer systems». Leipzig: VEB, 1981, v. 51, p. 105.
16. Liao T., Moravetz H. Macromolecules, 1980, v. 13, № 5, p. 1228.
17. Helfand E., Wasserman Z., Weber T. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, № 4, p. 2016.
18. Cowie J. J. Macromolec. Sci. B, 1980, v. 18, № 4, p. 569.
19. Гоглиб Ю. Я., Даринский А. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2263.
20. Skolnick J., Helfand E. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 10, p. 5489.
21. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 3, с. 627.
22. Bershtein V. A., Egorov V. M., Emelyanov Y. A., Stepanov V. A. Polymer Bull., 1983, v. 9, № 1, p. 98.
23. Bershtein V. A., Egorov V. M., Emelyanov Y. A. Abstr. 29th Intern. Sympos. on Macromolecules, Bucharest, 1983, p. 109.
24. Moynihan C., Eastel A., Wilder J., Tucker J. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, № 26, p. 2673.
25. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. 280 с.
26. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 236 с.
27. Cambrook R., Kyu T., Stein R., Suehiro S., Kawai H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, № 2, p. 329.
28. Shimada S., Hori Y., Kashiwaba H. Polymer, 1981, v. 22, № 10, p. 1377.
29. Берштейн В. А., Емельянов Ю. А., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2272.
30. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
31. Shelton J., Wignall G., Ballard D. Polymer, 1974, v. 15, № 10, p. 682.
32. Stamm M., Fischer E., Dettenmaier M., Convert P. Faraday Disc. Chem. Soc., 1979, № 68, p. 263.
33. Guttman C., DiMarzio E. Macromolecules, 1982, v. 15, № 2, p. 525.
34. Heijboer J. Proc. 4th Internat. Conf. Phys. Non-Cryst. Solids. Aedermannsdorf: Springer, 1977, p. 517.
35. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Мир, 1976, с. 414.
36. Цветков В. Н., Френкель С. Я., Эскин В. Е. Структура макромолекул в растворах. М.: Химия, 1964. 538 с.
37. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров, М.: Химия, 1977. 438 с.

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

Поступила в редакцию  
16.VIII.1983