

УДК 541.64:539.199

**ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ОТРЕЗКОВ  
МАКРОМОЛЕКУЛ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ОБЛАСТЯХ  
ЛАМЕЛЕЙ В ОБРАЗЦАХ ИЗ УЗКИХ ФРАКЦИЙ  
ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

Веттерген В. И., Марихин В. А., Мясникова Л. П.,  
Попов А., Бодор Г.

Проанализировано изменение интенсивностей полос поглощения ИК-спектра в области от 600 до 1400 см<sup>-1</sup> в образцах узких фракций линейного ПЭ с ММ от 1,7·10<sup>4</sup> до 2,64·10<sup>5</sup> в зависимости от условий кристаллизации. По характеру зависимостей коэффициентов поглощения  $K$  от ММ все полосы разбиты на три группы. В соответствии с теоретическими расчетами Шнейдера показано, что полосы поглощения первой группы (1369, 1355, 1340 и 1303 см<sup>-1</sup>) и соответствующие им конформеры  $GTG$ ,  $GG$  и  $GTTG^+$  относятся к большим нерегулярным петлям или проходным молекулам с конфигурацией «коленчатого вала», соединяющим ламели. Полосы второй группы (1125, 1080, 1025, 1015, 1005 и 722 см<sup>-1</sup>) отнесены к проходным межламелярным молекулам, которые могут иметь конформацию в виде последовательности ( $TGTG^{-1}$ ) <sub>$n$</sub>  или конформацию «коленчатого вала» в зависимости от ММ и условий кристаллизации. Полоса третьей группы (1255 см<sup>-1</sup>) соответствует конформеру  $GT_3$ , входящему в регулярные складки, возникающие в плоскости (100) ламелей ПЭ при кристаллизации из расплава.

В настоящее время [1, 2] изучению строения неупорядоченных (аморфных участков в ламелях частично-кристаллических полимеров уделяется большое внимание в связи с решением ряда принципиальных вопросов теорий кристаллизации и проблем по установлению связи междуд структурой и свойствами полимеров.

Для получения информации о характере расположения сегментов изолированной макромолекулы в ламелях ПЭ перспективным оказался метод рассеяния нейтронов под малыми углами [3, 4]. Однако до сих пор выводы этих исследований касались вопроса о типе складывания макромолекул в ламелях. Показано, что в закристаллизованных при больших переохлаждениях (закаленных) образцах ПЭ отдельная цепь образует подряд не более четырех-пяти регулярных складок в пределах указанной плоскости складывания и далее продолжает образовывать складки либо в другой плоскости данной ламели, либо переходит в соседнюю ламель. Каких-либо данных о типе возникающих при этом больших петель или молекул-связок в этих работах не сообщается.

В работе [4] на основании комплексных исследований с помощью методов ЯМР и рентгеновской дифракции в образцах ПЭ различной ММ и условий кристаллизации удалось определить относительное содержание регулярных складок, длинных петель и проходных молекул, а также сделать выводы о протяженности этих отрезков макромолекул.

Важную информацию о конформационном состоянии отрезков макромолекул в неупорядоченных областях можно получить с помощью метода ИК-спектроскопии, но систематические данные по этому вопросу в литературе отсутствуют.

В настоящей работе были исследованы ИК-спектры образцов, полученных из узких фракций линейного ПЭ при кристаллизации из расплава.

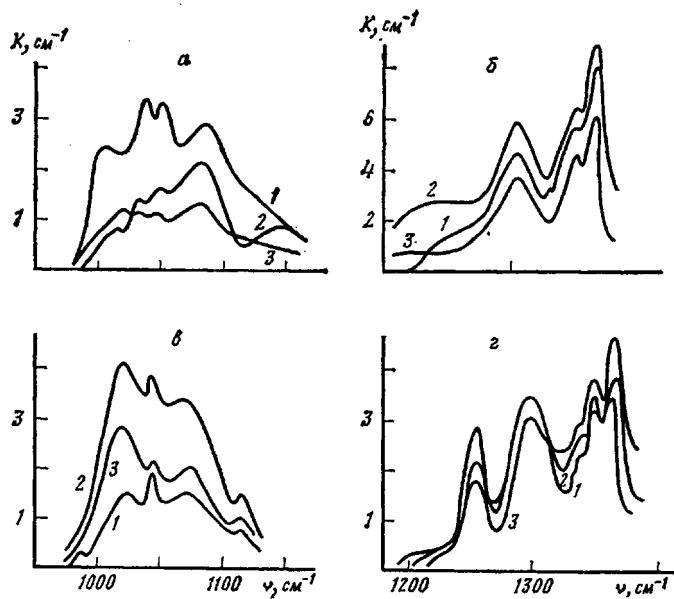


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов ПЭ-I (1), ПЭ-III (2), ПЭ-VI (3) типа З (а, б) и О (с, д)

Изучали образцы со следующими  $\bar{M}_w$ :  $1,7 \cdot 10^4$  (ПЭ-I);  $3,2 \cdot 10^4$  (ПЭ-II);  $6,7 \cdot 10^4$  (ПЭ-III);  $1,4 \cdot 10^5$  (ПЭ-IV) и  $2,64 \cdot 10^5$  (ПЭ-V). Пленки толщиной от 10 до 40 мкм для всех ММ получали быстрой закалкой из расплава в тающий ацетон (температура кристаллизации 178 К) — образцы типа З или при длительной кристаллизации из расплава при 393 К (образцы типа О).

ИК-спектры пропускания записывали на спектрофотометр DS-403G. Коэффициенты поглощения  $K$  в области от 600 до  $1400 \text{ см}^{-1}$  рассчитывали по формуле  $K=D/d$ , где  $D = \ln \frac{I_0}{I}$ ,  $d$  — толщина образца,  $I$  — интенсивность на частоте  $\nu$ ,  $I_0$  — интенсивность соответствующей базовой линии. Базовые линии проводили через точки с наибольшим пропусканием с частотами  $660$ — $780$ ,  $840$ — $970$  и  $970$ — $1200 \text{ см}^{-1}$  и параллельно оси частот через точку  $1200 \text{ см}^{-1}$  для области спектра от  $1200$  до  $1400 \text{ см}^{-1}$ . Известно [5], что полосы поглощения в анализируемой области спектра возникают из-за наличия в макромолекулах ПЭ дефектов, которые расположены преимущественно в неупорядоченных областях ламелей.

Авторами работ [5, 6] развиты методы расчета ИК-спектров для различных локальных комбинаций из связей С—С, называемых конформерами и содержащих несколько связей С—С в транс- и гош-положениях. Благодаря большому разнообразию конформеров, соответствующие им полосы поглощения сильно наложены друг на друга.

Как видно из рис. 1, в ИК-спектре пленок ПЭ наблюдается ряд широких максимумов, что свидетельствует о наличии в образцах некоторых специфических конформеров. Отметим, что при интерпретации ИК-спектров поглощения авторы работ [5, 6] придерживаются разных точек зрения. В настоящей работе за основу были взяты результаты, полученные при теоретических и экспериментальных исследованиях в работе [5].

На рис. 2 приведены данные по зависимости коэффициентов поглощения  $K$  от ММ большой группы полос в области от  $700$  до  $1400 \text{ см}^{-1}$ . Оказалось, что по характеру этих зависимостей  $K=f(\bar{M}_w)$  исследованные полосы можно разбить на следующие группы: группа I — полосы  $1369$ ,  $1350$ ,  $1340$  и  $1303 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, а); группа II — полосы  $1005$ ,  $1015$ ,  $1025$ ,  $1080$ ,  $1125 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, б); группа III — полоса  $1255 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3); группа IV — максимум при  $722 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, в).

К настоящему времени в литературе подробно изучены полосы первой группы, относящиеся к следующим конформерам [5]:  $1369$  и  $1303 \text{ GTG}^-$ ,  $1355$  —  $GG$  и  $1340 \text{ см}^{-1}$  —  $GTTG^+$ .

В спектрах наших образцов полосы  $1369$ ,  $1355$  и  $1303 \text{ см}^{-1}$  достаточно отчетливы. Форма и положение этих максимумов не изменяются при

варьировании ММ и  $T_{\text{кр}}$ , т. е. коэффициенты поглощения  $K$  в максимумах первой группы прямо пропорциональны концентрации соответствующих им конформеров. Что касается области  $1340 \text{ см}^{-1}$ , лишь для образцов типа О в спектрах едва намечалась полоса при  $1340 \text{ см}^{-1}$ , причем разрешение указанного максимума улучшалось в образцах с более высокой ММ. Даже в этом случае наблюдается столь сильное наложение полос  $1355$  и  $1340 \text{ см}^{-1}$ , что разделить их невозможно. Особенно сильное наложение характерно для закаленных образцов. Поэтому значения  $K$  в данном случае зависят от концентрации конформеров типа  $GTTG^-$  (вклад полосы  $1340 \text{ см}^{-1}$ ) и типа  $GG$  (вклад полосы  $1355 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 2, а).

Как следует из рис. 2, для полос первой группы характер зависимостей  $K=f(M_w)$  одинаков для образцов обоих типов. На зависимостях имеется хорошо выраженный максимум в области  $M_w=40-60 \cdot 10^3$ . Значения  $K$  для полос первой группы весьма высокие ( $K \approx 30-90 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о значительном содержании конформеров  $GTG^-$ ,  $GG$  и  $GTTG^+$  в неупорядоченных областях ламелей ПЭ и увеличении концентрации этих конформеров в образцах типа З в  $\sim 1,5$  раза по сравнению с образцами О.

Для максимумов второй группы с частотами  $1005$ ,  $1015$ ,  $1025$ ,  $1080$  и  $1125 \text{ см}^{-1}$  закономерности  $K=f(M_w)$  существенно различны для образцов З и О. Для первых с ростом молекулярной массы до  $M_w=6,7 \cdot 10^4$  значения  $K$  резко (в 5 раз) уменьшаются, а затем остаются неизменными. Для образцов О значения  $K$  при увеличении молекулярной массы до  $M_w=6,7 \cdot 10^4$  возрастают, но далее выходят на плато, обнаруживая тенденцию к понижению при  $M_w=2,64 \cdot 10^5$ .

Отметим характерную особенность максимумов второй группы: даже в спектрах образцов О, обладающих высокой степенью упорядоченности, эти максимумы чрезвычайно расплывчаты. Одни из них характерны только для образцов О, другие — З, причем те и другие в виде максимумов наблюдаются только в образцах определенных ММ.

Отнесение данных полос к определенным конформерам в литературе отсутствуют. С этой целью были проанализированы результаты расчетов частот колебаний различных конформеров, проведенные в работе [5].

Максимум при  $1125 \text{ см}^{-1}$  следует приписать конформеру  $(TGTG^-)_{\infty}$  (рис. 3), поскольку все возможные иные конформеры, рассмотренные в работе [5], на данной частоте не имеют характерных полос поглощения. Как видно из рис. 3, данный конформер имеет плоскую конфигурацию и по занимаемому объему меньше отличается от транс-зигзага. Знак  $\infty$  означает, что размер этого конформера превышает длину свободного пробега оптического фонона, которая для полимеров при  $300 \text{ K}$  составляет от 4 до 20 мономерных единиц. Согласно рис. 1, максимум  $1125 \text{ см}^{-1}$  значительно размыт со стороны высокочастотного крыла, причем величина размытия выше для образцов З (чем О) и растет при увеличении ММ. Частично это размытие может быть объяснено наложением на полосу  $1125 \text{ см}^{-1}$  полос  $1144$  и  $1168 \text{ см}^{-1}$ , также характерных для последовательности  $(TGTG^-)_{\infty}$  [5]. Если бы это была единственная причина размытия максимума  $1125 \text{ см}^{-1}$ , на опыте наблюдался бы ряд отдельных полос, поскольку полуширина полос поглощения для полиолефинов обычно не превышает  $4-6 \text{ см}^{-1}$ . Некоторый намек на существование этих максимумов виден в спектре ПЭ-І образца О.

Из работы [5] следует, что любые нарушения конформационного строения последовательности  $(TGTG^-)_{\infty}$  должны приводить к появлению большого числа новых полос, плотно заполняющих интервал между полосами  $1125$ ,  $1144$  и  $1180 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому асимметричное размытие максимума  $1125 \text{ см}^{-1}$  и уменьшение его интенсивности можно объяснить нарушениями регулярности строения последовательности  $(TGTG^-)_{\infty}$ . Количество таких нарушений, как следует из наших данных, возрастает в образцах З по сравнению с образцом О и при увеличении ММ.

Отметим, что из-за наличияискажений формы полосы  $1125 \text{ см}^{-1}$  значение  $K$  не всегда изменяется пропорционально концентрации  $(TGTG^-)_{\infty}$  последовательностей. Более того, поскольку размытие этой полосы растет в образцах З, следует заключить, что значение  $K$  на частоте  $1125 \text{ см}^{-1}$  су-

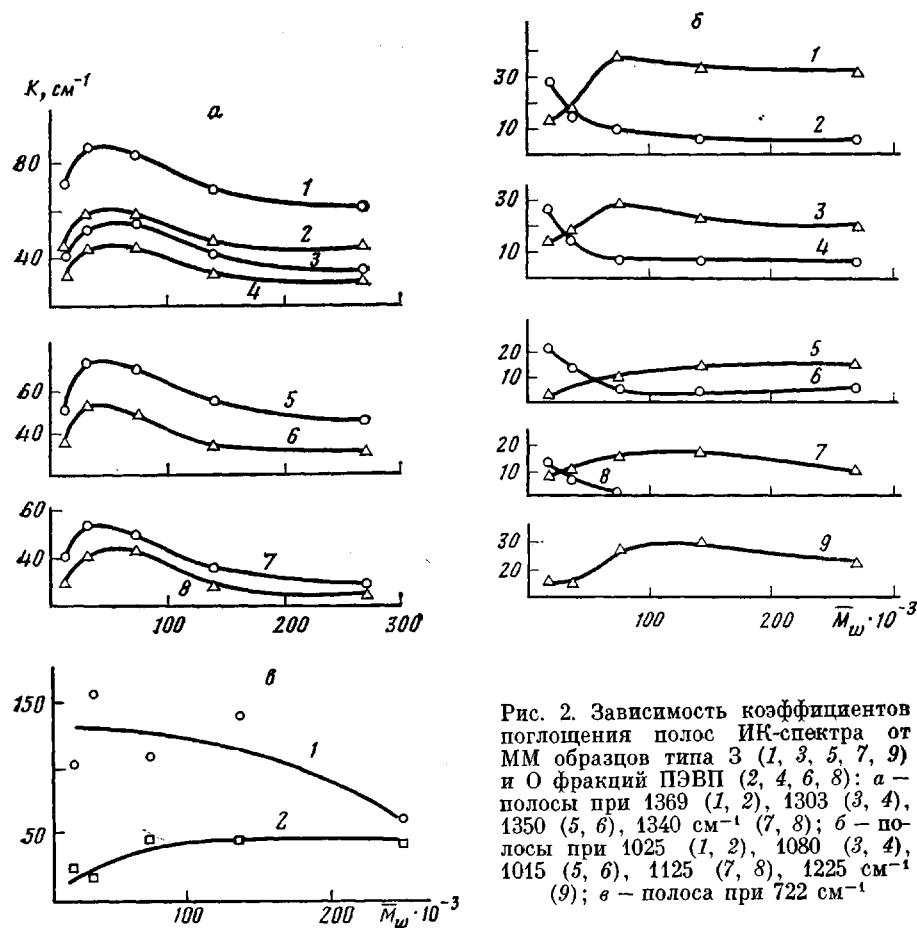


Рис. 2. Зависимость коэффициентов поглощения полос ИК-спектра от ММ образцов типа З (1, 3, 5, 7, 9) и О фракций ПЭВП (2, 4, 6, 8); а – полосы при 1369 (1, 2), 1303 (3, 4), 1350 (5, 6), 1340 см<sup>-1</sup> (7, 8); б – полосы при 1025 (1, 2), 1080 (3, 4), 1015 (5, 6), 1125 (7, 8), 1225 см<sup>-1</sup> (9); в – полоса при 722 см<sup>-1</sup>

щественно увеличено вследствие наложения крыльев полос, соответствующих нарушениям регулярности конформера ( $TGTG^-$ )<sub>∞</sub>. Из рис. 2, б видно, что при больших ММ в образцах З значение  $K$  в 5–10 раз меньше, чем в образцах типа О. Следовательно, содержание регулярных последовательностей ( $TGTG^-$ )<sub>∞</sub> в образцах О с высокой ММ значительно (>10 раз) пре- восходит содержание их в образцах З при одинаковой ММ. Хотя значения  $K$  примерно одинаковы для обоих типов образцов в случае малых ММ (ПЭ-I, ПЭ-II), учитывая эффект наложения, можно заключить, что концентрация последовательностей ( $TGTG^-$ )<sub>∞</sub> в образцах З меньше, чем в О. В соответствии с работой [5] оказалось, что любые конформеры, содержащие не более трех связей С–С, не дают специфических полос в области около 1025 см<sup>-1</sup>. Этот максимум в виде изолированной полосы также соот- ветствует конформеру ( $TGTG^-$ )<sub>∞</sub>. Вместе с тем для появления этого мак- симума достаточно иметь и более короткие участки такой последователь- ности вплоть до конформера ( $TGTG^-$ ).

Из рис. 1 следует, что этот максимум в образцах О менее искажен, чем полоса при 1125 см<sup>-1</sup>. Это, по-видимому, связано с более мягкими усло- виями, необходимыми для его появления, чем в случае полосы 1125 см<sup>-1</sup>. Особенno четкий максимум при 1025 см<sup>-1</sup> наблюдался в образцах О боль- ших ММ. Из рис. 1 видно, что максимум уширяется со стороны низких частот. Природа этого расширения становится ясней при рассмотрении спектров образцов З, в которых максимум при 1025 см<sup>-1</sup> исчезает, а вме- сто него появляются два новых сильно перекрывающихся максимума с частотами около 1005 и 1015 см<sup>-1</sup>. Анализ данных работы [5] показыва- ет, что в области 1000–1015 см<sup>-1</sup> поглощают более короткие конформеры, состоящие из двух-трех связей С–С. Это конформеры типа  $TGT$ ,  $GGT$ ,  $GTT$  и т. п. Поэтому полагаем, что появление новых максимумов в обла- сти 1000–1015 см<sup>-1</sup> в образцах З, а также уширение максимума 1025 см<sup>-1</sup>

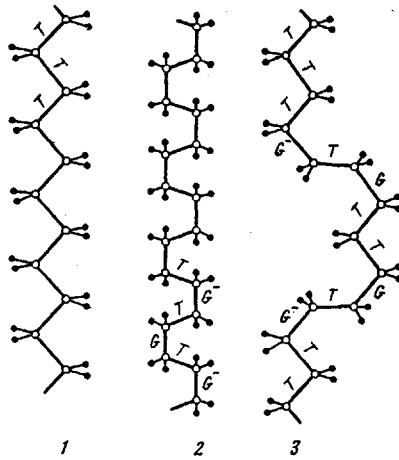


Рис. 3

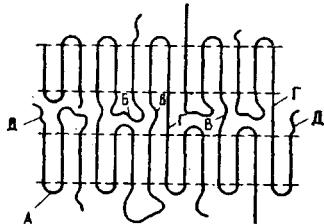


Рис. 4

Рис. 3. Проекции различных конформаций молекулы ПЭНД: 1 – плоский транс-зигзаг  $T_m$ , 2 – плоская последовательность  $(TGTG^-)_{\infty}$ , 3 – коленчатый вал  $T_3G-TGT_2GTG-T_2$

Рис. 4. Схема строения неупорядоченных (аморфных) прослоек в ламелях ПЭНД. А – регулярная складка, Б – длинные петли, В – изогнутые проходные молекулы, Г – двойные складки, Д – концы молекул

Рис. 5. Схема строения регулярной складки в плоскости (100) орторомбической ячейки ПЭВП

в образцах О связано с нарушением регулярного строения конформеров ( $TGTG^-$ ) при изменении ММ и условий кристаллизации и образованием вместо них более коротких конформеров.

Ко второй группе полос относится и достаточно отчетливый максимум при  $1080 \text{ см}^{-1}$ , причем он лучше выражен в образцах З. Положение максимума зависит от ММ и условий кристаллизации; в случае ПЭ-1 для образца О он лежит при  $\nu=1075 \text{ см}^{-1}$ , тогда как для образца З – при  $\nu=-1085 \text{ см}^{-1}$ . Как отмечено в работе [5], полоса поглощения в этой области состоит из нескольких налагающихся друг на друга полос от ряда конформеров, содержащих G-изомеры. Поскольку максимумы в этой области лучше выражены для закаленных образцов и образцов с более высокими значениями ММ, можно предполагать, что соответствующие им конформеры включают небольшое число G-изомеров. Так как характер зависимости  $K=f(\bar{M}_w)$  для этой полосы аналогичен подобным зависимостям для полос  $1125$  и  $1025 \text{ см}^{-1}$ , то определенный вклад в интенсивность указанной полосы вносит конформер ( $TGTG^-$ ). В соответствии с работой [5], в этой области для данного конформера имеются характерные полосы поглощения. Кроме того, в данной области могут поглощать и более короткие конформеры типа  $TGT$ ,  $GTT$ ,  $GTG$  и другие, которые легко образуются при нарушении регулярности последовательности ( $TGTG^-$ ). Характерно, что в этой области нет вклада от конформеров, содержащих подряд два G-изомера по соседству с транс-изомерами. Подобно конформеру  $GG$  они поглощают на частотах, значительно удаленных от полосы  $1080 \text{ см}^{-1}$  (в области  $1093-1096 \text{ см}^{-1}$ ).

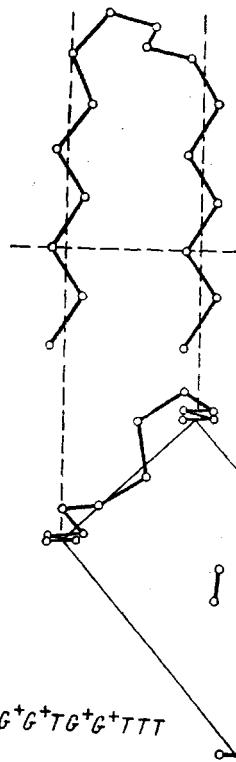


Рис. 5

Особым поведением отличается полоса при  $1255 \text{ см}^{-1}$ . Она наблюдается в виде отдельного максимума в спектрах хорошо закристаллизованных образцов при всех ММ. При увеличении ММ можно видеть асимметричное расширение его в сторону низких частот. В закаленных образцах максимум практически отсутствует, наблюдается сплошное поглощение в области от 1200 до  $1300 \text{ см}^{-1}$ . В литературе отнесение полосы  $1225 \text{ см}^{-1}$  отсутствует. Как показывает анализ данных работы [5], конформеры, включающие три С–С-связи, также не имеют характерных полос поглощения в этой области. Отметим, что конформер ( $TGTG^-$ ) <sub>$\infty$</sub>  тоже не имеет характерных полос около  $1255 \text{ см}^{-1}$ , т. е. данная полоса относится к довольно протяженным конформерам иного типа по сравнению с теми, которые были характерны для полос второй группы. Из работы [5] следует, что наиболее близкие частоты колебаний около  $1285 \text{ см}^{-1}$  имеют конформеры  $GT_3$  и  $TGT_3$ .

Как известно [5, 6], полоса при  $722 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая конформерам  $GT_mG$  (где  $m \geq 4$ ) в неупорядоченных областях, значительно перекрыта полосами  $720$  и  $730 \text{ см}^{-1}$ , соответствующими кристаллическим областям ПЭ. Вычитая интенсивность полосы  $720$  из интенсивности полосы  $730 \text{ см}^{-1}$ , можно определить значение  $K$  для конформеров типа  $GT_mG^-$  в неупорядоченных областях ламелей. Эти данные для наших образцов представлены на рис. 2, в. Видно, что  $K$ , т. е. концентрация, таких последовательностей существенно (в 2–3 раза) выше для закаленных образцов, чем для хорошо закристаллизованных. Кроме того, при увеличении ММ в образцах З концентрация этих последовательностей уменьшается приблизительно в 2 раза для ПЭ-V по сравнению с ПЭ-I. В образцах типа О увеличение ММ приводит к увеличению концентрации конформеров  $GT_mG$  в  $\sim 2$  раза в том же диапазоне измерения ММ.

Рассмотрим теперь, каким образом конформеры, которым соответствуют рассмотренные выше ИК-полосы поглощения, распределены в неупорядоченных межламелярных областях. Сведения о размерах этих областей были получены на основании малоугловых рентгеновских данных. Анализ рефлексов, проведенный в соответствии с работой [7], показал, что межламелярные области занимают  $\sim 40\%$  от общей толщины ламели, причем их абсолютные размеры колеблются от  $100$  до  $180 \text{ \AA}$  для образцов О и от  $60$  до  $120 \text{ \AA}$  для образцов З. Кроме того, наблюдается существенная зависимость от ММ.

Как известно, в неупорядоченных областях выделяют [1, 2] (рис. 4) регулярные складки, короткие петли, большие нерегулярные петли, концы макромолекул, проходные молекулы разной степени свернутости, соединяющие ламели между собой, двойные и тройные складки, т. е. выпрямленные проходные молекулы, соединяющие две-три соседних ламели.

Следовательно, межламелярные области включают относительно короткие отрезки молекул, где набор конформеров (как видно из приведенного (рис. 4)) будет существенно отличаться от такового для статистического клубка, с которым обычно связано понятие «аморфной фазы». Наиболее дискуссионный в настоящее время вопрос — определение содержания всех перечисленных элементов в ламелях.

Как следует из работы [4], даже при закалке ПЭ из расплава образцов с высокой ММ возникает большое число регулярных складок или коротких петель — до 40–50% соседних отрезков молекул, выходящих из кристалла, соединены по кратчайшему расстоянию между собой (рис. 4). При кристаллизации из расплава складывание происходит в плоскости (100) орторомбической ячейки ПЭ [1, 2]. В этом случае регулярная складка имеет конформационный набор  $T_4GGTGGT_3$  и вид своеобразных «воротец» (рис. 5). Можно видеть, что короткие транс-участки, содержащие три-четыре связи С–С и являющиеся как бы продолжением транс-отрезков кристаллического сердечника, соединены небольшой перемычкой из конформера  $GGTGG$ . Короткие петли соединяют соседние транс-участки кристаллического сердечника, но длина их больше, чем регулярных складок. Длинные петли (рис. 4) соединяют транс-участки сердечника, далеко отстоящие друг от друга, т. е. на расстояниях, включающих несколько па-

раметров  $a$  элементарной ячейки. Эти петли могут иметь значительную длину — согласно работе [4], степень свернутости их доходит до  $y=4$ , где  $y=l/h$ ,  $l$  — контурная длина петли,  $h$  — расстояние между точками закрепления на поверхности кристаллического сердечника. Очевидно, что подобные петли будут иметь конформационный набор, более близкий к таковому для клубка.

В работе [9] рассчитаны вероятности обнаружения в клубке молекулы ПЭ большого числа конформеров, включающих от двух до пяти связей С—С. Однако при растяжении полимерной молекулы существенно увеличивается число регулярных конформеров по сравнению с исходным состоянием. Естественно, этот эффект наиболее сильно выражен в отрезках проходных молекул (для которых  $y=1,4$ ) и в коротких петлях ( $y=-1,5-2$ ) [4]. В соответствии с работой [10], в подобных отрезках (по сравнению с клубком) происходит обогащение в 1,5–3 раза конформерами типа  $GTG^-$ ,  $TGT$  и  $GTT$  за счет уменьшения концентрации конформеров, содержащих две-три соседних связи в  $G$ -положении.

В работах [1, 4] полагали, что проходные молекулы имеют конфигурацию коленчатого вала (рис. 3), в которой основными конформерами являются *транс*-отрезки, содержащие три–пять связей, соединенные конформерами  $GTG^-$ . Заметим, что конструкции типа коленчатого вала являются одними из наиболее выгодных, поскольку они занимают объем, мало отличающийся от объема полностью выпрямленного *транс*-зигзага. Выше отмечено, что с этой же точки зрения одной из наиболее выгодных конформаций является последовательность  $(TGTG)_\infty$  (рис. 3).

Таким образом, молекулы-связки, соединяющие соседние ламели, могут иметь конфигурацию плоского *транс*-зигзага (минимальная длина  $l_1$ , минимально занимаемый объем  $V_1$ ); плоской конфигурации  $(TGTG^-)_\infty$  (контурная длина  $l_2 > l_1$ , занимаемый объем  $V_2 > V_1$ ) и коленчатого вала, причем в последнем случае общая длина отрезка может заметно изменяться из-за варьирования количества выступов (рис. 5).

Итак, полагаем, что полосы поглощения второй и четвертой групп относятся к проходным молекулам-связкам и характеризуют их конформационное состояние (последовательность  $(TGTG^-)_\infty$  или коленчатый вал), которое изменяется при варьировании условий кристаллизации.

Рассматривая вопрос о складках и петлях, напомним, что регулярные складки возвышаются над поверхностью кристаллического сердечника всего на несколько Å, т. е. они занимают очень небольшую долю от объема неупорядоченной области (рис. 5). Соответственно мала их весовая доля, она составляет всего несколько процентов [4]. Поэтому значения коэффициентов поглощения для ИК-полос, соответствующих регулярным складкам, должны быть низкими. Поскольку плотность этих областей отличается от плотности совершенного кристалла не более, чем на 15% [1], ясно, что основной объем их заполнен длинными нерегулярными петлями и проходными молекулами. Согласно работе [4], в подобных конфигурациях сосредоточено от 35 до 85% (петли) и от 20 до 60% (проходные молекулы) от массы неупорядоченной области, причем соотношение между этими двумя величинами очень сильно зависит от ММ и условий кристаллизации.

Наибольшие значения  $K$  должны быть у конформеров, относящихся к нерегулярным складкам (петлям) и проходным молекулам. Поэтому полосы поглощения первой группы ( $1368, 1365, 1340$  и  $1303 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 2) и соответствующие им конформеры  $GTG^-$ ,  $GG$ ,  $GTG^\pm$  относятся к петлям и частично проходным молекулам типа коленчатого вала. Наибольшие значения  $K$  характерны для полосы  $1369 \text{ см}^{-1}$ , что обусловлено вкладом в интенсивность этой полосы от колебаний конформеров  $GTG$ , имеющих как в длинных петлях [9], так и в конфигурациях типа коленчатого вала. В работе [11] было предложено отнести полосу  $1340 \text{ см}^{-1}$ , как специфическую, к регулярным складкам, т. е. соответствующую конформеру  $GGTGG$ . Однако данные настоящей работы показывают (рис. 2), что характер зависимости  $K=f(M_w)$  для этой полосы совершенно аналогичен подобным зависимостям для всех остальных полос первой группы. К тому

же для полосы  $1340 \text{ см}^{-1}$  велики значения  $K$ . По-видимому, данная полоса также относится к нерегулярным петлям (может быть и к проходным молекулам). Эта полоса [5] соответствует конформеру  $GTG^-$ , который имеет заметную вероятность в клубке [9], а также может быть следствием нарушения регулярности конформера  $(TGTG^-)_n$ , характерного для проходных цепей. Отнесение полосы  $1340 \text{ см}^{-1}$  к регулярным складкам критиковалось ранее в работах [6, 12]. Показано, что конформер  $TGGTGG-T_n$  имеет полосу поглощения не  $1340$ , а  $1352 \text{ см}^{-1}$ , причем такую же, как и конформеры  $GG$  и  $GTG$ , которые можно выделить как составные части в этом более сложном конформере. С другой стороны, конформеры  $GG$  и  $GTG$  характерны и для клубка [9], поэтому вряд ли можно ожидать появления специфического именно для регулярной складки полосы от конформера  $GGTGG$ .

Тем не менее в области  $1000-1400 \text{ см}^{-1}$  можно было ожидать появления характерной, специфической для регулярной складки полосы, поскольку изучали образцы, приготовленные из узких фракций, в том числе и с малыми значениями ММ, а некоторые из них длительно кристаллизовались при достаточно высокой температуре ( $393 \text{ K}$ ). Оказалось, что только в хорошо закристалзованных образцах появляется достаточно узкая и резкая полоса при  $1225 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). В закаленных образцах данная полоса вырождается. Ранее был сделан вывод о том, что этой полосе соответствует конформер  $GT_3$ . На основании той же аргументации полагаем, что полоса  $1225 \text{ см}^{-1}$  характерна именно для регулярных складок, образующихся в плоскости (100) при кристаллизации ПЭ из расплава при высоких температурах, и она соответствует той части в складке, которая является продолжением *транс*-участка кристаллической сердцевины ламели.

С учетом сделанных выводов рассмотрим зависимость  $K=f(M_w)$  (рис. 2-4). Выше отмечали, что абсолютные размеры неупорядоченной области заметно больше в образцах О, чем в образцах З. Однако значения  $K$  для полос первой группы в  $\sim 1,5$  раза выше для образцов З по сравнению с О во всем диапазоне ММ, т. е. основная масса отрезков макромолекул в неупорядоченных областях образцов З включена в более нерегулярные и протяженные петли, чем в образцах О.

Возрастание значений  $K$  в области  $M_w=6,7 \cdot 10^4$  связано с увеличением доли нерегулярных петель, поскольку размеры неупорядоченных областей существенно увеличиваются в этом интервале ММ (рис. 2). Падение же  $K$  для ПЭ-IV и ПЭ-V обусловлено увеличением длины нерегулярных петель, приближением их конформационного набора к таковому для клубка и уменьшением доли проходных молекул, как это показано в работе [4]. Согласно работам [9, 10], это должно приводить к уменьшению числа конформеров  $GTG^\pm$  и  $GTTG^\pm$ , количество которых было повышенным для ПЭ-II и ПЭ-III из-за значительного их содержания в проходных молекулах-связках с малой степенью свернутости [4].

При высокотемпературной кристаллизации образцов с низкими ММ возникает большое число проходных молекул в сильно выпрямленных конфигурациях, которыми могут быть *транс*-зигзаг или последовательность  $TGTG^\pm$ . Весовая доля таких молекул-связок может доходить до  $60\%$  и более от массы неупорядоченной области [4]. Следовательно, в подобных образцах должна быть пониженная концентрация любых нерегулярных конформеров, находящихся как в проходных молекулах-связках, так и в петлях (конформеров типа  $GG$ ,  $GTG^-$ ,  $GTTG$  и другие). По этой причине  $K$  соответствующих полос для образцов ПЭ-I и ПЭ-II типа О имеют минимальное значение (рис. 2). При наличии большого числа проходных молекул минимально также количество регулярных складок, что и определяет невысокие значения  $K$  для полосы  $1255 \text{ см}^{-1}$ . Данные рис. 2 позволяют сделать определенные выводы и о конформационном состоянии сильно выпрямленных проходных молекул с  $y=1$ . Как было отмечено, полоса  $722 \text{ см}^{-1}$ , входящая в дублет  $720-730 \text{ см}^{-1}$ , отражает содержание в неупорядоченной области протяженных *транс*-участков типа  $GT_nG$ , где (что существенно)  $n \geq 4$ . Понижение значения  $K$  этой полосы для образцов О,

и особенно в ПЭ-І, ПЭ-ІІ, позволяют заключить, что имеющиеся в названных образцах проходные молекулы с малой степенью свернутости имеют преимущественную конфигурацию  $(TGTG^-)_{\infty}$ , а не конформацию транс-зигзага или коленчатого вала. По-видимому, это происходит из-за того, что общее распределение массы макромолекул относительно центра тяжести в закристаллизованном состоянии остается таким же, как и в клубке [3]. Но в таком случае все G-изомеры должны концентрироваться в молекулах-связках или больших петлях. Поскольку же в образцах О с малой ММ доля петель невелика [4], то молекулы-связки при большой их выпрямленности должны содержать значительное число G-изомеров. Этим условиям и удовлетворяет последовательность  $(TGTG^-)_{\infty}$ .

Закалка или увеличение ММ приводят к повышению доли G-связей, что вызывает нарушение регулярности транс-зигзага или  $(TGTG^-)_{\infty}$  в проходных молекулах, т. е. появление более коротких конформеров  $(TGTG^-)_n$  или  $GT_mG$  ( $m \approx 4$ ). Это обусловливает возрастание значений коэффициентов поглощения соответствующих полос. По указанной причине при малых ММ для закаленных ПЭ-І и ПЭ-ІІ значения  $K$  существенно больше, чем в отожженных образцах ПЭ-І и ПЭ-ІІ для полос 722, 1025, 1080 и  $1125 \text{ см}^{-1}$ .

Для образцов с более высокими значениями ММ доля G-связей заметно увеличивается в образцах обоих типов, что еще в большей степени должно нарушать регулярность протяженных конформеров. В таком случае значения  $K$  должны уменьшаться. Именно этим объясняем уменьшение значений  $K$  для полос 1025, 1080 и  $1125 \text{ см}^{-1}$  в образцах З (рис. 3). В образцах О за счет значительного увеличения размеров неупорядоченной области при увеличении ММ наблюдается существенное возрастание значений  $K$  для полос, соответствующих конформеру  $(TGTG^-)_{\infty}$ . (Проходные молекулы-связки имеют такое конформационное строение в образцах типа О.) Это иллюстрирует рис. 2, б. Небольшое снижение  $K$  для ПЭ-V О можно связать с нарушением последовательности  $(TGTG^-)_{\infty}$  при большом числе G-связей.

В работе [4] показано, что увеличение ММ и понижение температуры кристаллизации в 5–10 раз уменьшает число проходных молекул, вместо которых образуются либо регулярные складки (в образцах О), либо короткие или длинные петли (образцы З или О с большим ММ). Это и вызывает увеличение значений  $K$  для полосы  $1255 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, б) в отожженных образцах ПЭ-V при наибольшем значении ММ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Химия, 1977. 240 с.
2. Вундерлик Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, т. 1. 623 с; 1979, т. 2, 575 с.
3. Sperling L. H. Polymer Engng Sci., 1984, v. 24, № 1, p. 1.
4. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Попов А. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 693.
5. Snyder R. G. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 4, p. 1316.
6. Zerby F. Pure and Appl. Chem., 1971, v. 26, № 3, p. 499.
7. Ашеров Б. А., Гинзбург Б. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 894.
8. Petraccone V., Allegra G., Corradini P. J. Polymer Sci. C, 1972, № 38, p. 419.
9. Geny F., Monnerie L. Macromolecules, 1977, v. 10, № 5, p. 1003.
10. Даринский А. А., Неелов И. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2381.
11. Schonhom H., Luongo I. P. Macromolecules, 1969, v. 2, № 2, p. 364.
12. Krimm S., Jakes J. Macromolecules, 1971, v. 4, № 5, p. 605.

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

Поступила в редакцию  
16.VII.1984

**FEATURES OF THE CONFORMATIONAL STATE  
OF THE MACROMOLECULES PARTS IN NONORDERED REGIONS  
OF LAMELLAS IN SAMPLES OF NARROW FRACTIONS  
OF LINEAR POLYETHYLENE**

Vetegren' V. I., Marikhin V. A., Myasnikova L. P., Popov A.,  
Bodor G.

**S u m m a r y**

The change of intensities of IR absorption bands in the 600-1400  $\text{cm}^{-1}$  range in samples of narrow fractions of linear PE having  $M=1.7 \cdot 10^4$ - $2.64 \cdot 10^5$  for various crystallization conditions is analysed. According the character of dependences of coefficients of absorption  $K$  on MM all bands are divided into three groups. It is shown by theoretical calculations that the absorption bands of the first group (1369, 1355, 1340 and 1303  $\text{cm}^{-1}$ ) and corresponding to GTG, GG, GTTG $^\pm$  conformers correspond to large nonregular loops or communicating molecules having the «crankshaft» configuration binding the lamellas. The bands of the second group (1125, 1080, 1025, 1015, 1005 and 722  $\text{cm}^{-1}$ ) correspond to communicating molecules having the  $(\text{TGTG}^{-1})_\infty$  or «crankshaft» conformation depending on MM and conditions of crystallization. The band of the third group (1255  $\text{cm}^{-1}$ ) corresponds to the GT<sub>3</sub> conformer included into regular folds appearing in the (100) surface of PE lamellas during crystallization from the melt.