

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРНЫЕ ВОЗМУЩЕНИЯ ОРТОРОМБИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА ПОЛИЭТИЛЕНА С $-\text{CH}_3$ -РАЗВЕТВЛЕНИЯМИ В ЦЕПЯХ<sup>1</sup>

© 2005 г. А. Д. Калашников\*, Н. К. Балабаев\*\*, Э. Ф. Олейник\*

\* Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косягина, 4

\*\* Институт математических проблем биологии Российской академии наук  
142290 Пущино, Московской обл., ул. Институтская, 4

Поступила в редакцию 21.12.2004 г.

Принята в печать 16.05.2005 г.

Проведено моделирование структуры орторомбического кристалла ПЭ при 200 К, кристалла со статистически распределенными  $-\text{CH}_3$ -разветвлениями в цепях, а также кристалла, в срединную цепь которого введены одно или два разветвления  $-\text{CH}_3$ -типа. Рассчитанные параметры элементарной ячейки, коэффициенты теплового расширения и плотность неразветвленного компьютерного кристалла хорошо согласуются с экспериментом. Локальные нарушения упаковки разветвлениями определяли по объемам Вороного для каждой из  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CHCH}_3$ -групп кристалла. Введение одного разветвления нарушает упаковку сегмента цепи длиной в 12–14 атомов углерода. Интенсивность возмущения затухает симметрично по обе стороны от разветвления и асимметрично – по разные стороны от плоскости, перпендикулярной плоскости цепи. В последнем случае возрастает объем первой координационной сферы. Объем второй и третьей сфер оказывается немного меньше, чем в кристалле без разветвлений. Во всех случаях избыточный объем кристалла имеет форму “трубки пустоты” (“плохая” межмолекулярная упаковка) длиной 12–14 атомов цепи. Поперечный размер такой трубки ограничивается в основном первой координационной сферой.

### ВВЕДЕНИЕ

ПЭ и другие полиолефины с разветвлениями составляют широкий круг объектов, интересных с научной и материаловедческой точек зрения [1, 2]. В настоящее время существует множество катализаторов полимеризации и сополимеризации  $\alpha$ -олефинов, позволяющих получать продукты различного химического строения, концентрации и длины разветвлений [3]. Однако даже лучшие по достигаемому уровню химической и стереорегулярности цепей катализаторы приводят к появлению ошибок в присоединении мономеров к растущему активному центру. Такие ошибки нарушают периодичность строения цепей, способствуют появлению дефектов упаковки в блоке полимера и в результате влияют на свойства конечных продуктов [4, 5].

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке фондов INTAS (грант 00-00712), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32481) и Программы № 3 Отделения химии и наук о материалах РАН (2005 г.).

E-mail: kalashnikov@polymer.chph.ras.ru (Калашников Александр Дмитриевич); efoleinik@center.chph.ras.ru (Олейник Эдуард Федорович).

С накоплением разветвлений меняются плотность ПЭ [6], характер кривых рентгеновского рассеяния [7], механические и реологические свойства материала [8], а также морфология кристаллитов [9].

При кристаллизации разветвленных ПЭ большая часть боковых ответвлений выдавливается в аморфную фазу, но некоторые остаются в кристаллитах, возмущая их структуру на локальном уровне, а при высокой концентрации – и на глобальном [10, 11]. Распределение разветвлений между аморфной и кристаллической фазами ПЭ зависит от кинетики кристаллизации. Характер и интенсивность возмущения упаковки определяются длиной боковой цепи и расстоянием вдоль цепи между точками химического ветвления.

Структуру ПЭ с разветвлениями различной длины изучали в работах [7, 12–14] экспериментально и теоретически. Показано, что 15–20% от общего числа относительно малых боковых групп, таких как метил, этил и бутил, может входить в кристалл, а оставшаяся часть выдавливается из него. Дефекты, встраивающиеся в кристалл, “ухудшают” его структуру: уменьшают размер кристаллитов, снижают плотность упаковки и,

в конце концов, преобразуют ромбическую решетку в гексагональную.

Изучение обусловленных разветвлениями возмущений структуры полимерного блока – непростая задача. Обычно эксперимент дает усредненную картину возникающих из-за разветвлений дефектов упаковки и не позволяет рассматривать индивидуальные дефекты. В то же время методами компьютерного моделирования (например, молекулярная динамика) можно недорого и эффективно обнаружить и количественно охарактеризовать каждый индивидуальный структурный дефект, а также проследить за изменениями конформационного состава и подвижности цепей вблизи разветвления и дефекта упаковки, а также на некотором удалении от них. Моделирование позволяет изучить влияние разветвлений и упаковочных дефектов друг на друга. Компьютерный анализ изменений макроскопических свойств блока цепей с разветвлениями позволяет выявить наиболее и наименее “опасные” (с точки зрения свойств материала) разветвления и структурные возмущения от них и дает необходимые рекомендации для выбора условий полимеризации.

Ранее было выполнено моделирование структуры орторомбического кристалла *n*-парафина С-50 при введении в него случайно разбросанных по цепям разветвлений CH<sub>3</sub>-типа [10, 11]. Показано, что при достижении критической концентрации разветвлений кристалл С-50 теряет термодинамическую устойчивость и трехмерную пространственную периодичность, т. е. аморфизуется изотермически вследствие изменения химического состава. В настоящей работе количественно проанализированы структурные возмущения в длинноцепочечном кристалле ПЭ при введении в срединную цепь кристалла одного или пары разветвлений CH<sub>3</sub>-типа на удалении одного–шести атомов скелета при различном их взаимном расположении.

### ВЫБОР РАСЧЕТНОЙ ЯЧЕЙКИ И ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛОВ

*Расчетная ячейка и потенциалы взаимодействия*

Расчетная ячейка в форме прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями в трех направлениях пространства содержит 48 циклически замкнутых цепей (CH<sub>2</sub>)<sub>50</sub>.

Для получения структуры исходного компьютерного кристалла цепи помещали в правильную орторомбическую решетку ПЭ. Все связи скелета имели сначала *транс*-конформации. На первом этапе система релаксировала в течение 40–100 пс до выхода плотности и внутренней энергии на устойчивый постоянный уровень. На втором этапе в течение 10 пс записывали координаты всех атомов на каждом временном шаге.

Все атомы в ячейке, кроме разветвления, задавали явным образом. Разветвление представляли объединенным атомом с ван-дер-ваальсовым радиусом –CH<sub>3</sub>-группы. Для атомов, связанных валентно, потенциал взаимодействия выбирали в виде  $U(L) = K_L(L - L_0)^2$ , валентные углы задавали квадратичным потенциалом  $U(\theta) = K_\theta(\theta - \theta_0)^2$  и торсионные (образованные соседними по цепи связями) – потенциалом вида  $U(\phi) = K_\phi(1 + \cos 3\phi)$ . Все атомы цепи, разделенные более чем двумя соседями или принадлежащие различным цепям, взаимодействовали между собой по закону

$$\begin{aligned} U_{LJ}(r_{ij}) &= V_{LJ}(r_{ij}) - V_{LJ}(R_{int}), & r_{ij} < R_{int} \\ U_{LJ}(r_{ij}) &= 0, & r_{ij} \geq R_{int}, \end{aligned}$$

где  $V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon((\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6)$  – потенциал Леннарда–Джонса,  $r_{ij}$  – расстояние между частицами с номерами  $i$  и  $j$ ,  $R_{int}$  – радиус взаимодействия (“обрезания”). Константы использованных потенциалов приведены в табл. 1. Этот набор потенциалов был применен нами ранее [10, 11] для моделирования кристалла *n*-парафина С-50 и дал хорошее совпадение результатов расчета с реальным экспериментом по структуре парафина, ПЭ и его со-полимеров с ПП.

Динамическое поведение системы описывали уравнениями движения Ньютона с дополнительными членами, отвечающими за термостатирование (столкновительный термостат [15, 16]) и баростатирование (баростат Берендсена [17]) всей системы:

$$\begin{cases} \frac{dr_{i,\alpha}}{dt} = v_{i,\alpha} + \beta_{p,\alpha}(p_\alpha - p_{\alpha,\text{ref}})r_{i,\alpha} \\ m_i \frac{dv_{i,\alpha}}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial r_{i,\alpha}} + \sum_k f_{ik,\alpha}\delta(t - t_{ik}) \end{cases}$$

при  $i = 1, \dots, N$ ,  $\alpha = \{x, y, z\}$ ,

где  $r_{i,\alpha}$  и  $v_{i,\alpha}$  – компоненты радиус-вектора и скорости атомов системы, соответственно,  $\delta(t)$  – дель-

та-функция Дирака,  $f_{k,\alpha}$  – стохастическая импульсная сила,  $p_\alpha$  – компоненты давления,  $p_{\alpha,\text{ref}}$  – давление баростата,  $\beta_{p,\alpha}$  – параметры баростата,  $U = U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_i U_2(l_i) + \sum_i U_3(\theta_i) + \sum_i U_3(\phi_i) + \sum_{i < j} U_{LJ}(|r_i - r_j|)$  – потенциальная энергия системы.

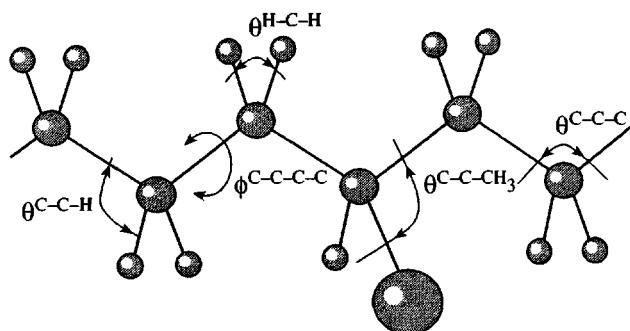
Эти уравнения определяют поведение системы при заданных начальных условиях – координаты и скорость всех атомов. Начальную скорость задавали случайным образом, но так, чтобы их распределение подчинялось закону Максвелла. Уравнения движения интегрировали с использованием развитого ранее подхода [18]. Шаг интегрирования – 0.001 пс. Взаимодействие молекулярной системы с термостатом моделировали столкновениями с виртуальными частицами, скорости которых  $v_0$  задавались распределением Гаусса:

$$p(v_0) = \left( \frac{m_0}{2\pi k_B T_{\text{ref}}} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v_0^2}{2k_B T_{\text{ref}}}\right)$$

Здесь  $m_0$  – масса виртуальной частицы,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T_{\text{ref}}$  – заданная температура. Столкновения с виртуальными частицами образуют пуассоновский поток случайных событий, характеризуемый средней в расчете на атом частотой столкновений  $\lambda$ . В настоящей работе все расчеты выполнены для  $T = 200$  К,  $m_0 = 0.1$  а.е.м.,  $\lambda = 10$  пс<sup>-1</sup>,  $\beta_{p,x} = \beta_{p,y} = 1.0$ ,  $\beta_{p,z} = 0.2$ .

### Начальные условия

Разветвления в цепи кристалла вводили следующим образом:



Атом H в CH<sub>2</sub>-группе цепи заменяли объединенным атомом CH<sub>3</sub>. Концентрация разветвлений [-CH<sub>3</sub>] –

**Таблица 1.** Параметры потенциалов взаимодействий

#### Константы валентных связей

C–C	$L_0 = 1.54 \text{ \AA}$	$K_L = 670.0 \text{ кДж/моль}$
C–H	$L_0 = 1.09 \text{ \AA}$	$K_L = 711.0 \text{ кДж/моль}$
C–CH <sub>3</sub>	$L_0 = 1.54 \text{ \AA}$	$K_L = 670.0 \text{ кДж/моль}$

#### Константы валентных углов

X–C–X (X = C или H или CH <sub>3</sub> )	$\theta_0 = 109.5^\circ$	$K_\theta = 209 \text{ кДж/моль}$
--	--------------------------	-----------------------------------

#### Константы торсионных углов

X–C–C–X (X = C или H или CH <sub>3</sub> )	$K_\phi = 0.694 \text{ кДж/моль}$
--	-----------------------------------

#### Константы потенциала Леннарда–Джонса

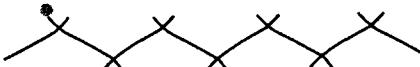
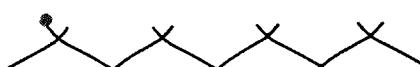
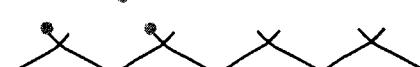
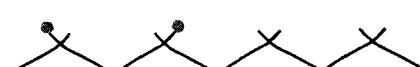
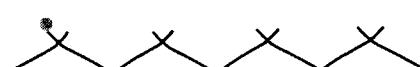
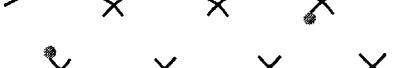
$\epsilon_{\text{C–C}} = 0.167 \text{ кДж/моль}$	$\sigma_{\text{C–C}} = 3.65 \text{ \AA}$
$\epsilon_{\text{H–H}} = 0.121 \text{ кДж/моль}$	$\sigma_{\text{H–H}} = 2.36 \text{ \AA}$
$\epsilon_{\text{CH}_3–\text{CH}_3} = 0.251 \text{ кДж/моль}$	$\sigma_{\text{CH}_3–\text{CH}_3} = 3.80 \text{ \AA}$
$\epsilon_{\text{A–B}}^2 = \epsilon_{\text{A–A}} \epsilon_{\text{B–B}}$	$\sigma_{\text{A–B}} = (\sigma_{\text{A–A}} + \sigma_{\text{B–B}})/2$

$$R_{\text{int}} = 2(2)^{1/6}\sigma$$

это отношение количества CH<sub>3</sub>-групп к количеству скелетных атомов углерода в системе.

Анализ нарушений кристаллической структуры ПЭ с разветвлениями в цепях проводили для случаев одного и двух разветвлений, введенных в срединную цепь кристалла и CH<sub>2</sub>-группу в середине этой цепи. В табл. 2 показаны молекулярные конфигурации всего изученного в настоящей работе набора разветвлений и приведены объемные нарушения  $V_{\text{изб}}$  с учетом флуктуаций, возникающих во всем кристалле при появлении в нем разветвления данного типа. Видно, что разветвления 2 (01 изо) и 2 (01 синдио) моделируют сополимер этилена с пропиленом, в котором пропиленовые звенья присоединены друг к другу по типу “голова-к-голове”. Группы CH<sub>3</sub> в такой диаде могут давать изо- и синдио- конфигурации. Разветвления 2 (02 изо) и 2 (02 синдио) моделируют присоединение пропиленовых мономеров по типу “голова-к-хвосту” в разных стереоконфигурациях, а разветвления 2 (03 изо) и 2 (03 синдио) – встроенную в цепь диаду пропиленовых звеньев, присоединенных друг к другу по типу “хвост-к-хвосту” в изо- и синдио-конфигурациях. Остальные дефекты цепей с двумя разветвлениями представляют собой различные структуры сополимеров этилен–пропилен с разной удаленностью пропиленовых звеньев по цепи.

Таблица 2. Избыточный объем  $V_{\text{изб}}$ , вносимый разветвлениями разной конфигурации

Код разветвления*	Схема присоединения разветвлений	Избыточный объем** ячейки $V_{\text{изб}}$ , Å <sup>3</sup>
1 (0)		$90 \pm 35$
2 (01 изо)		$215 \pm 30$
2 (01 синдио)		$165 \pm 40$
2 (02 изо)		$155 \pm 65$
2 (02 синдио)		$135 \pm 30$
2 (03 изо)		$170 \pm 55$
2 (03 синдио)		$215 \pm 35$
2 (04 изо)		$90 \pm 35$
2 (04 синдио)		$85 \pm 35$
2 (05 изо)		$125 \pm 40$
2 (05 синдио)		$190 \pm 50$
2 (06 изо)		$230 \pm 60$
2 (06 синдио)		$90 \pm 30$

\* Первая цифра – количество разветвлений, цифры в скобках – относительный номер атома, к которому присоединено разветвление; “изо” или “синдио” – конфигурация присоединения (по одну сторону относительно плоскости *транс*-зигзага или по разные, соответственно).

\*\*  $V_{\text{изб}} = V_{\text{деф}} - V_{\text{бездеф}}$ , где  $V_{\text{деф}}$  – объем расчетной ячейки с разветвлениями,  $V_{\text{бездеф}}$  – объем расчетной ячейки ПЭ без разветвлений.

## ОБЪЕМЫ ВОРОНОГО

За характеристику локальной структуры химических групп в кристалле выбран объем Вороного каждой из групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CHCH}_3$ . Объемы Вороного вычисляли по следующему алгоритму: сначала отбрасывали все боковые атомы и боко-

вые группы системы. Затем ячейку разбивали на кубы с длиной стороны  $\delta$  (обычно  $\delta = 0.1 \text{ \AA}$ ) и, следовательно, объемом  $\delta^3$ . Пространство внутри куба принадлежит ближайшему к его центру атому системы. Количество кубов, относящихся к данному атому (группе), дает объем Вороного этого атому (группы) в кристалле.

Средний объем Вороного одной  $\text{CH}_2$ -группы неразветвленного кристалла ПЭ (200 К) составляет  $V_0 = (22.26 \pm 0.08) \text{ \AA}^3$ . Все объемы Вороного большие или меньшие  $V_0$  дают геометрическую характеристику данного локального дефекта упаковки в кристалле с разветвлениями. В результате введения в цепь разветвлений кристалл приобретает избыточный объем  $V_{\text{изб}}$  (табл. 2), представляющий собой при 200 К разность объемов расчетной ячейки с разветвлениями и бездефектной расчетной ячейки (табл. 2). Оказалось, что весь  $V_{\text{изб}}$  кристалла не локализуется на  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ -группах, а распределяется по многим группам цепей кристалла. Отклонение объема Вороного каждой  $\text{CH}_2$ -группы от ее объема в кристалле без разветвлений дает интенсивность локального возмущения структуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

### *Изменения структуры орторомбического кристалла ПЭ при случайном введении в его цепи разветвлений $\text{CH}_3$ -типа*

Сформированный в результате процедур, описанных в разделе “Начальные условия”, исходный компьютерный орторомбический кристалл ПЭ при 200 К имеет следующие размеры кристаллографической элементарной ячейки:  $a = 7.266 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.788 \text{ \AA}$  и  $c = 2.561 \text{ \AA}$ . Коэффициент упаковки цепей в нем  $K = 0.767$ , линейные коэффициенты теплового расширения (КТР):  $\text{KTP}_a = 0.237 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{KTP}_b = 0.053 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  и  $\text{KTP}_c = -0.013 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – кристаллографические оси. Эксперимент при 203 К дает  $a = 7.274 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.913 \text{ \AA}$  и  $c = 2.547 \text{ \AA}$ ; эксперимент по КТР вблизи 200 К дает  $\text{KTP}_a = 0.152 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\text{KTP}_b = 0.0612 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  и  $\text{KTP}_c = -0.012 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [5].

Приведенные характеристики компьютерного кристалла из бесконечных цепей показывают, что его поведение более точно соответствует реальной структуре высокомолекулярного ПЭ по сравнению с компьютерным кристаллом  $\alpha$ -парафина С-50 [10, 11]. Это значит, что модельный компьютерный кристалл из циклических цепей бесконечной длины является хорошей отправной точкой для анализа нарушений структуры при введении разветвлений в цепи.

Введение в кристалл С-50  $\text{CH}_3$ -разветвлений систематически увеличивает размеры кристаллографической ячейки и затем аморфизует кристалл изотермически [10, 11]. Потеря трансляци-

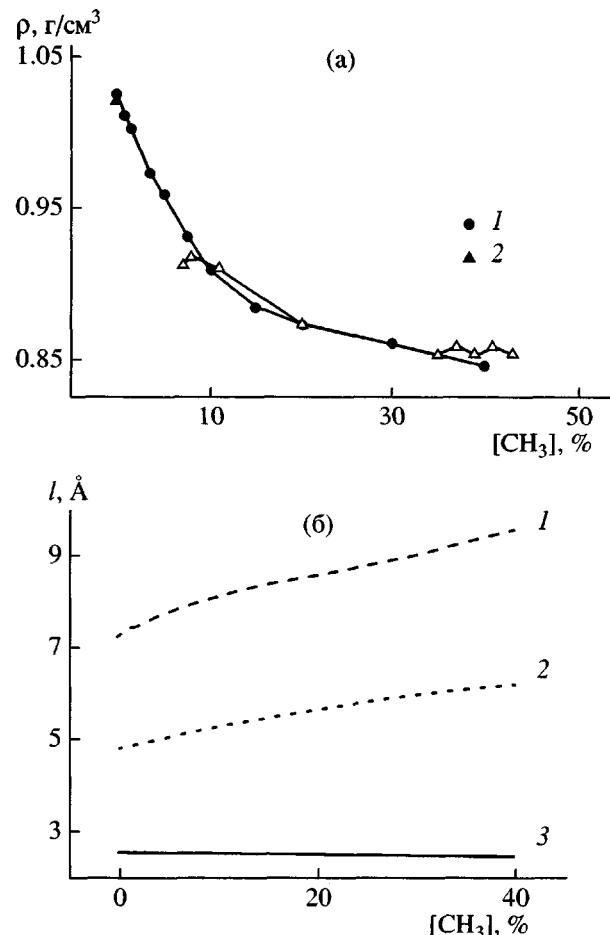


Рис. 1. Влияние разветвлений на плотности компьютерного образца (а) и параметры кристаллической ячейки (б). а: 1 – расчет, 2 – эксперимент; б: 1 – а, 2 – б, 3 – с.

онной периодичности происходит анизотропно. Сначала пропадает дальний порядок в направлении осей  $b$  кристалла (при концентрации разветвлений  $[-\text{CH}_3] \approx 5\text{--}7\%$ ), затем – вдоль оси  $a$  (при концентрации  $[-\text{CH}_3] \approx 17\text{--}20\%$ ). Исчезновение трехмерного дальнего порядка проявляется в изменении вида трехмерной радиальной функции распределения. Она меняется от типичной для кристаллов формы с отчетливыми острыми пиками к характерному для аморфных твердых веществ и жидкостей виду с размытыми пиками [19].

Периодичность цепей вдоль осей с сохраняется даже в полностью аморфизованном блоке полимера (при  $[-\text{CH}_3] > 20\%$ ), однако цепи заметно смещаются друг относительно друга вдоль своих длинных осей.

Введение разветвлений в кристалл из бесконечных цепей приводит практически к тем же эффек-

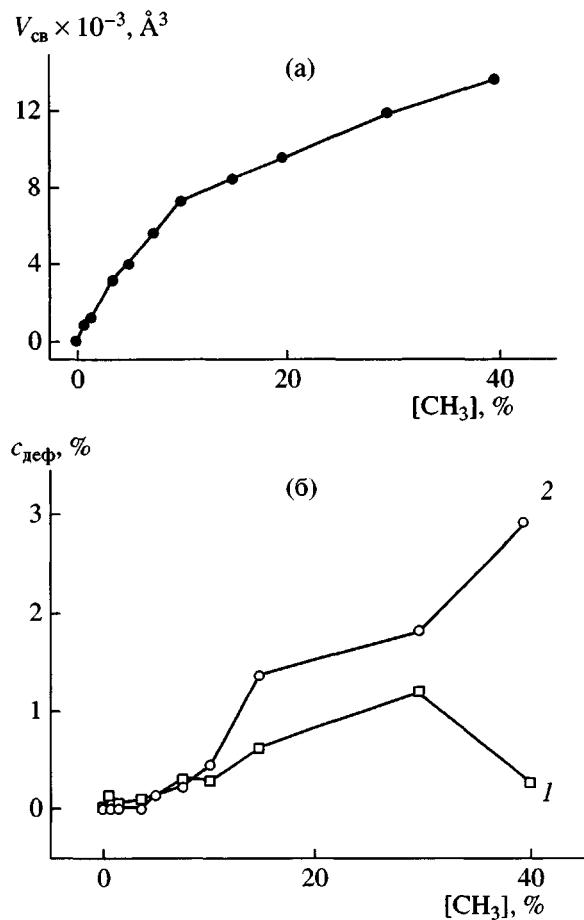


Рис. 2. Влияние разветвлений на объем  $V_{cb}$  (а) и концентрацию конформационных дефектов  $c_{\text{деф}}$ . (б). б: 1 – 2g1-кинки, 2 – все остальные конформационные дефекты.

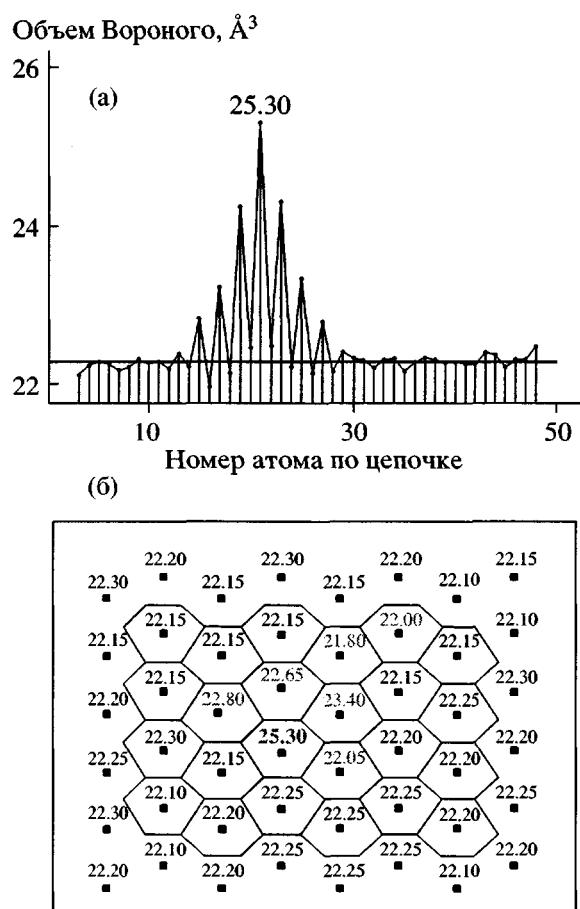
там. Размеры и удельный объем кристаллов возрастают. На рис. 1 показаны изменения плотности (расчет и эксперимент [6]) и кристаллографических параметров с ростом концентрации разветвлений.

Общий объем кристалла ПЭ возрастает с ростом числа  $\text{CH}_3$ -разветвлений в нем. Это происходит вследствие увеличения общего незанятого группами цепей объема (рис. 2а), т. е. ухудшения упаковки фрагментов цепей вблизи разветвления. На рис. 2б показаны изменения конформационного состава цепей кристалла с ростом концентрации статистически распределенных разветвлений. На рисунке приведены две зависимости: кривая 1 – число скелетных C–C-связей с конформациями  $180 \pm 60$  и более градусов, т. е. общее число неплоских конформеров в системе. По кривой 2 определяется число кинков типа 2g1 в системе (два гош- и один транс-конформеры в последовательности из трех связей C–C). Видно, что кривая 2,

начиная с концентрации  $[-\text{CH}_3] \approx 10\%$  идет заметно ниже кривой 1. Это значит, что при такой концентрации разветвлений количество кинков всегда меньше числа неплоских конформаций цепи. Другими словами, возникновение кинка при появлении каждого нового разветвления в таком уже достаточно “испорченном” кристалле совсем необязательно. Однако при концентрации разветвлений  $<10\%$  конформационный состав цепей кристалла изменяется параллельно с возникновением в нем кинков. Необходимо отметить, что встраивание разветвлений в кристалл за счет образования 2g1 кинка не происходит (идея о необходимости появления кинков на каждое разветвление кристалла высказана в работах [7, 20]).

Интересно, что при определенных концентрациях разветвлений на расчетных кривых изменения плотности (рис. 1а), кристаллографических параметров (рис. 1б) и избыточного объема (рис. 2а) наклон зависимостей уменьшается, начиная с некоторой концентрации разветвлений. Эти изменения происходят либо при концентрации  $\text{CH}_3$ -групп  $\sim 6\text{--}10\%$  (размеры и общий свободный объем ячейки), либо при  $10\text{--}20\%$  (плотность, конформационный состав цепей), что, по нашему мнению, связано с анизотропией процесса аморфизации. В области концентрации разветвлений  $6\text{--}7\%$  дальний порядок нарушается вдоль оси **b** кристалла, но сохраняется в двух других кристаллографических направлениях. При концентрации разветвлений  $17\text{--}20\%$  исчезает дальний порядок вдоль оси **a** кристалла, что приводит к общей аморфизации системы. Возможно, что такие свойства как плотность и конформационный состав чувствительны к значительным нарушениям симметрии ячейки, например к потере трансляционной симметрии в двух кристаллографических направлениях. Однако другие свойства, такие как общий свободный объем, чувствительны даже к слабым возмущениям структуры, например к потере периодичности в одном кристаллографическом направлении.

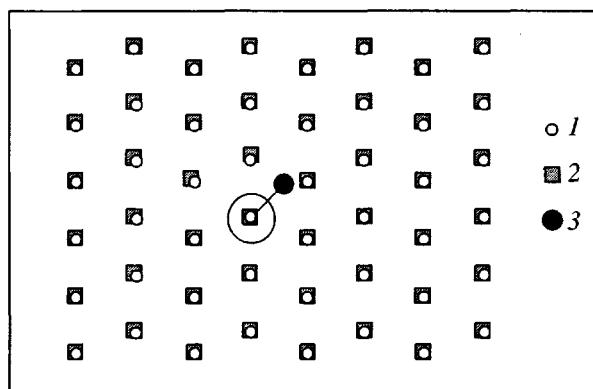
Предельная концентрация  $\text{CH}_3$ -разветвлений в реальных экспериментах по кристаллизации достигает  $\approx 7\%$  [14], что немного меньше значений, полученных в компьютерном эксперименте. Это неудивительно, поскольку при кристаллизации в экспериментальных условиях концентрация оставшихся в кристалле разветвлений определяется в первую очередь кинетикой кристаллизации, в то время как в компьютерном анализе фигуриру-



**Рис. 3.** Распределение объемов Вороного для дефекта 1 (0): а – вдоль цепи (на атоме с разветвлением указан его объем Вороного); б – в плоскости, перпендикулярной оси цепи (квадратиками обозначены атомы углерода на плоскости, цифры над ними – объемы Вороного групп, содержащих эти атомы).

ет термодинамический предел концентрации разветвлений, который определяется механической устойчивостью кристалла. Рост концентрации разветвлений приводит к тому, что избыточный объем полимерного блока достигает значений, при которых кристалл уже не может сохранять трехмерную периодическую структуру.

Рисунки 1 и 2 показывают, что для кристаллографически несовершенных состояний образца (концентрация разветвлений  $\geq 10\%$ ) изменения свойств с концентрацией разветвлений всегда меньше (меньший наклон кривых), чем для слабо возмущенных кристаллов (концентрация разветвлений  $\leq 10\%$ ). Это, по-видимому, связано с тем, что в существенно аморфизованных состояниях незанятый объем  $V_{изб}$  гораздо больше и допускает облегченное встраивание дополнительных разветвлений в полимерный блок.



**Рис. 4.** Схема возмущений кристалла в плоскости, перпендикулярной оси цепи и проходящей через атом углерода с разветвлением: 1 – С-атомы бездефектного кристалла, 2 – С-атомы кристалла с разветвлением, 3 –  $\text{CH}_3$ -разветвление. Атомы, обведенные кружком, совмещены.

#### Нарушения локальной межмолекулярной упаковки вблизи разветвлений

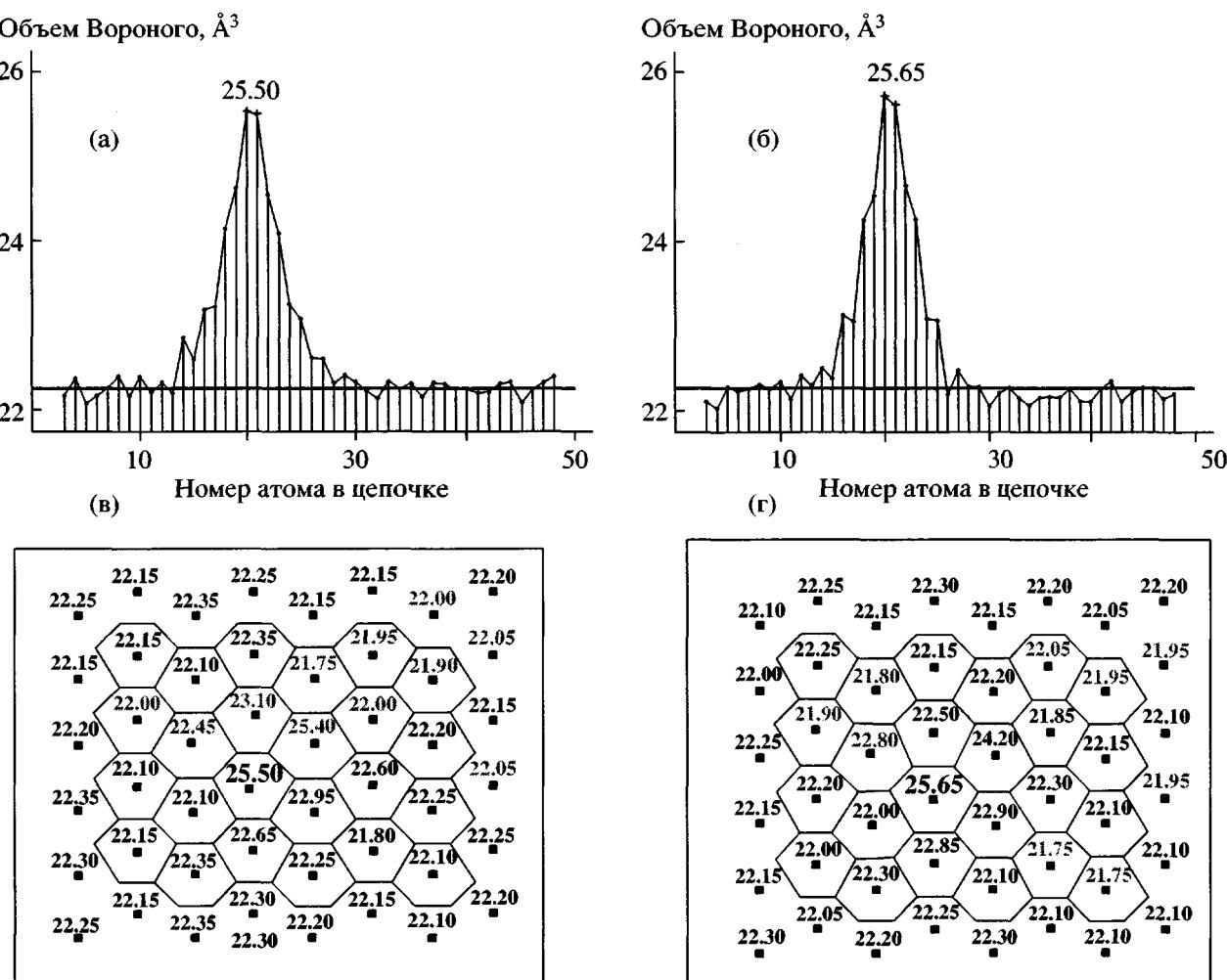
Для количественного анализа локальных нарушений упаковки целесообразно рассматривать системы с малой концентрацией разветвлений, так как в этом случае можно избежать их взаимного влияния. Локальные возмущения вычисляли по изменению объемов Вороного отдельных химических групп (раздел “Объемы Вороного”).

Объемы Вороного для кристалла с одним разветвлением, помещенным в середину кристалла, представлены на рис. 3, где показаны как распределение объемов Вороного вдоль цепи (рис. 3а), так и сечение в перпендикулярном осям цепей направлении (рис. 3б). Плоскость сечения проходит через скелетный атом, к которому присоединено разветвление (рис. 4). Результаты по двум разветвлениям на цепь показаны на рис. 5 и 6.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперимент показывает, что плотность кристалла при введении разветвлений в полимерные цепи уменьшается [5, 6]. Это значит, что каждое разветвление дополнительно создает несовершенство упаковки, т. е. избыточный объем вокруг себя. Можно ожидать, что возмущения упаковки происходят во всех кристаллографических направлениях кристалла, как вдоль осей цепей, так и в перпендикулярном направлении.

Как локализуется избыточный объем по отношению к введенным  $\text{CH}_3$ -группам? Как зависит



**Рис. 5.** Распределение объемов Вороного: а, б – вдоль цепи (на атомах с разветвлением указаны их объемы Вороного); в, г – в плоскости перпендикулярной оси цепи для дефектов 2 (01 изо) и 2 (01 синдио) (квадратиками обозначены атомы углерода на плоскости, цифры над ними – объемы Вороного этих атомов).

избыточный объем от относительного расположения двух  $\text{CH}_3$ -групп в цепи? Как далеко распространяются по кристаллу возмущения упаковки от одной и двух  $\text{CH}_3$ -групп? Приведенный ниже анализ позволяет ответить на эти вопросы.

Поскольку продольная и поперечная жесткость цепей ПЭ существенно различны, можно ожидать, что возмущения вдоль и поперек осей цепей будут также различны. Поэтому в обсуждении результатов мы будем рассматривать нарушения упаковки отдельно для этих двух направлений.

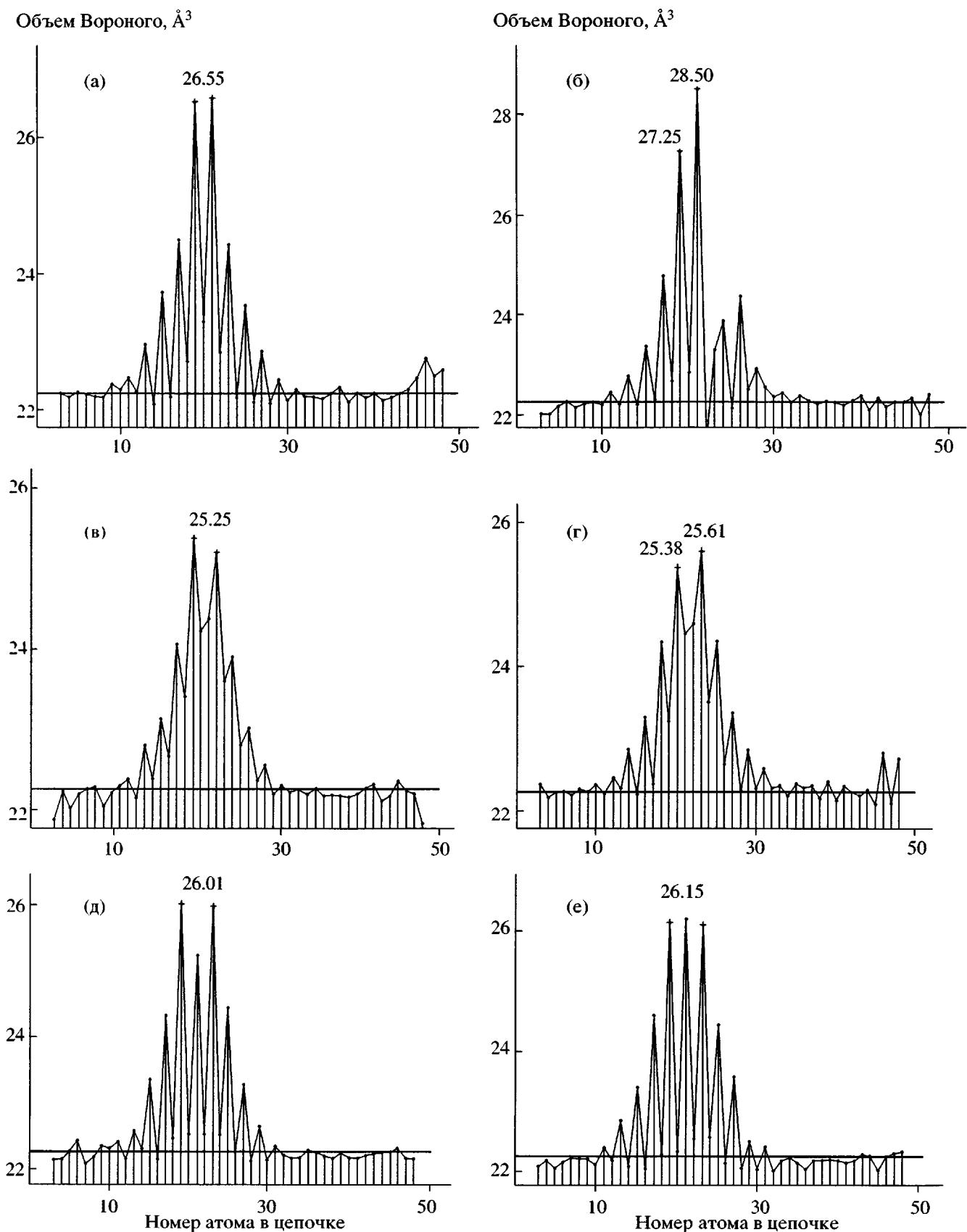
В табл. 3 показаны суммарные значения объемов Вороного, приходящиеся на первую, вторую и третью координационные сферы (КС) соответственно для всех рассматриваемых в настоящей статье типов разветвлений. Определение координационных сфер дано на рис. 7. 0-КС – это атом,

обведенный кружочком; 1-КС – это атомы, через которые проходит жирная сплошная линия; 2-КС и 3-КС помечены штриховой и тонкой сплошной линиями соответственно. Цифры в табл. 3 указывают на отличие суммарного объема данной сферы от объема той же сферы в кристалле без разветвлений. Знак минус показывает, что суммарный объем данной сферы меньше такового в бездефектном кристалле.

Рассмотрим ниже нарушения локальной упаковки кристалла, содержащего одно или два разветвления различной конфигурации.

#### Одно разветвление на кристалл

В орторомбическом кристалле ПЭ одиночное разветвление может занимать два неравноцен-



**Рис. 6.** Распределение объемов Вороного вдоль цепи для различных дефектов: а – 2 (02 изо), б – 2 (02 синдио); в – 2 (03 изо), г – 2 (03 синдио); д – 2 (04 изо), е – 2 (04 синдио); ж – 2 (05 изо), з – 2 (05 синдио); и – 2 (06 изо), к – 2 (06 синдио). На атомах с разветвлением указаны их объемы Вороного.

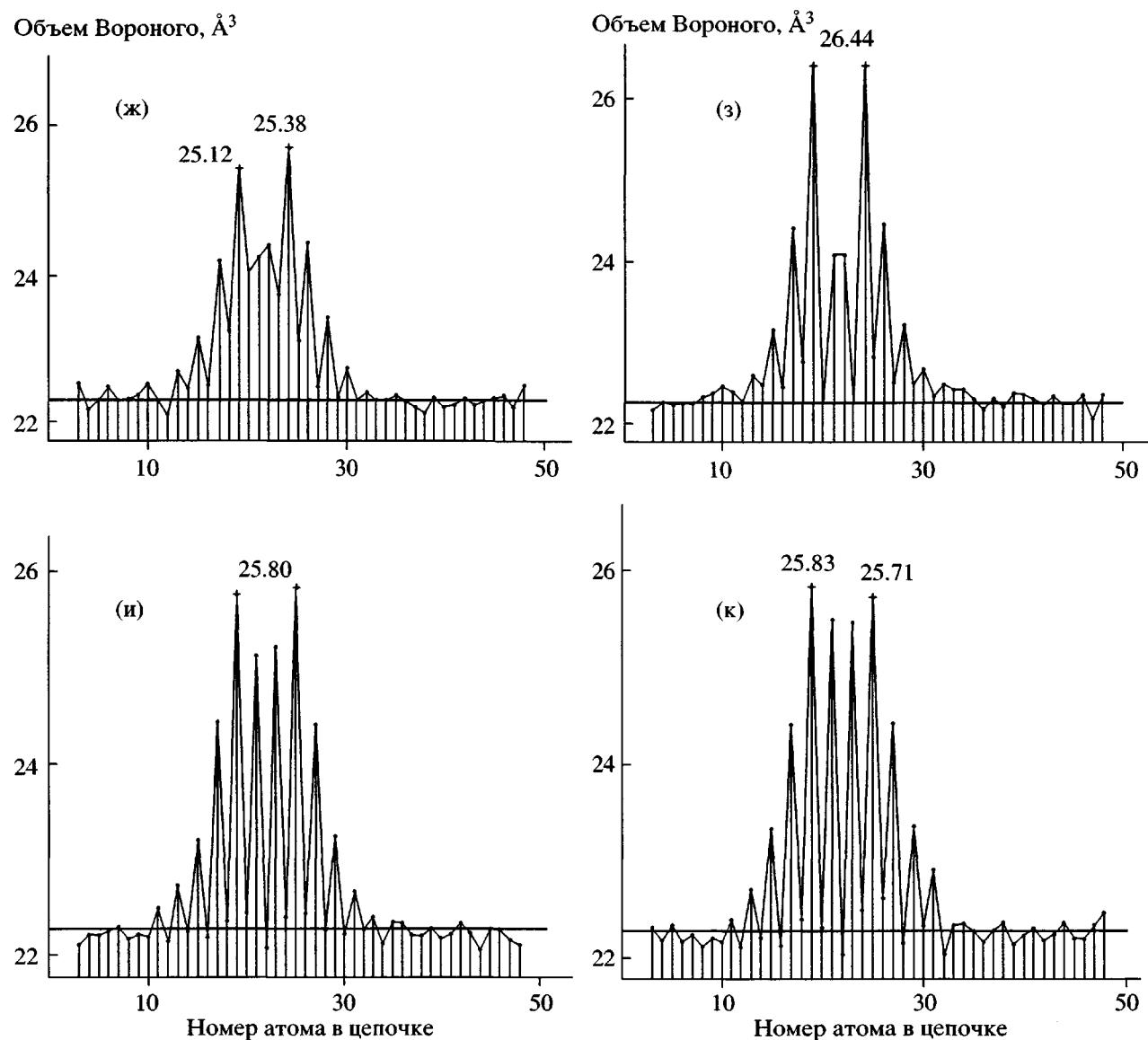


Рис. 6. Окончание

ных положения. В одном случае разветвление присоединяется так, что связь  $C-\text{CH}_3$  направлена вдоль кристаллографического направления **a**, в другом – вдоль **b**. В первом случае разветвление попадает в менее плотное окружение, чем во втором. Такова особенность орторомбической симметрии.

Оказалось, что отличие возмущений, вносимых одним разветвлением “вдоль **a**” и “вдоль **b**”, составляет ~1–2%. В настоящей работе мы рассмотрели разветвление типа 1 (0) (табл. 2), при котором связь  $C-\text{CH}_3$  направлена вдоль кристаллографического направления **b**, т.е. разветвление находится в плотнейшем окружении.

**Нарушения упаковки вдоль цепи.** На рис. 3а показаны объемы Вороного атомов цепи по обе стороны от разветвления (группа  $\text{CH}_3$  присоединена к 21-му скелетному атому в срединной цепи кристалла). Видно, что одна группа  $\text{CH}_3$  создает избыточный объем (т. е. объем больший  $V_0 = 22.26 \text{ Å}^3$ ) на шести-семи  $\text{CH}_2$ -группах цепи по обе стороны от места ветвления. Другими словами, разветвление нарушает кристаллическую упаковку полимерного сегмента длиной ~12–14 атомов скелета. Столь протяженный дефект упаковки может влиять на свойства образца уже при незначительной общей концентрации  $\text{CH}_3$ -групп, в частности на способность этого сегмента к кристаллизации.

Полученный результат показывает, что даже одиночные разветвления являются "опасными" упаковочными дефектами, заметно возмущающими структуру кристалла при сохранении глобального трехмерного порядка в нем.

Избыточный объем всего кристалла из 48 цепей при введении одной  $\text{CH}_3$ -группы довольно велик ( $90 \text{ \AA}^3$ , табл. 2) по сравнению с ван-дер-ваальсовым объемом группы  $\text{CH}_3$  ( $23.3 \text{ \AA}^3$ ) [21]. Однако этот объем не концентрируется только на группе  $\text{CH}_3$ , а существенно распределяется по соседним  $\text{CH}_2$ -группам цепи. Группа  $\text{CH}(\text{CH}_3)$  имеет объем  $\sim 25.3 \text{ \AA}^3$ , а в случае неплотно упакованного разветвления самый интенсивный пик на рис. 3а и шестиугольник Вороного в центре на рис. 3б достигает  $\sim 25.0 \text{ \AA}^3$ . Учитывая собственный ван-дер-ваальсов объем группы  $\text{CH}_3$  можно утверждать, что одно разветвление упаковано в ортотромбическом кристалле ПЭ очень плотно. По-видимому, по этой причине размораживание вращения группы  $\text{CH}_3$  в блоке полимера требует некоторого теплового расширения материала.

Локализации избыточного объема только вблизи разветвления препятствует высокая продольная жесткость цепи ПЭ. Именно это свойство цепи приводит к возмущению упаковки шести-семи атомов с каждой стороны от разветвления, "выключая" таким образом протяженный цепной сегмент из совершенного кристаллического окружения. Избыточный объем на одной-двух группах системы не локализуется.

График на рис. 3а имеет пилообразную форму. Самый большой объем связан с группой цепи, к которой присоединено разветвление. Прилежащие группы цепи тоже имеют высокие избыточные объемы, особенно через одну  $\text{CH}_2$ -группу от разветвления. Такое поведение связано с ориентацией привеска по отношению к оси цепи (вверх или вниз от оси цепи, рис. 3а). Группы  $\text{CH}_2$ , расположенные с той же стороны от оси цепи, что и  $\text{CH}_3$ -группа разветвления, имеют объем Вороного больше, чем группы  $\text{CH}_2$  с другой стороны от оси. Это придает графику пилообразную форму. Другими словами, геометрия разветвления приводит к асимметрии упаковки сегмента цепи, содержащего разветвление.

Чем ближе  $\text{CH}_2$ -группа цепи к разветвлению, тем больше ее объем Вороного. Этот результат показывает, что  $\text{CH}_3$ -разветвления, удаленные по

Таблица 3. Локальные объемы в 0-КС-3-КС компьютерного кристалла вокруг цепи с разветвлением в плоскостях, перпендикулярных оси цепи

Код разветвления	Плоскость*	Избыточный объем КС, $\text{\AA}^3$			
		0-КС	1-КС	2-КС	3-КС
1 (0)	0	3.05	1.8	-1	-1
2 (01 изо)	0	3.25	3.3	-2.5	-3
	1	3.25	5.0	-1.5	-1.5
2 (01 синдио)	0	3.45	4.0	-1.75	-2
	1	3.35	3.7	-2.25	-2.5
2 (02 изо)	0	4.30	2.6	-1.75	-2.5
	1	1.05	4.4	-1.75	-2.5
	2	4.30	2.7	-1.0	-1.5
2 (02 синдио)	0	5.00	2.2	-2.50	-3.5
	1	0.60	5.4	-3	-3.5
	2	6.25	1.7	-2	-2.5
2 (03 изо)	0	3.15	3.1	-1.25	-0.5
	2	2.15	3.3	-2.25	-3
	3	3.00	3.7	-0.75	0
2 (03 синдио)	0	3.10	4.1	0	-2.5
	2	2.35	4.3	0	-1
	3	3.35	4.5	-0.75	-0.5
2 (04 изо)	0	3.75	2.0	-1.5	-3
	2	3.00	2.6	-1	-1.5
	4	3.75	2.4	-0.5	-1
2 (04 синдио)	0	3.90	2.1	-1	-1
	2	3.95	2.0	-1.25	-1
	4	3.90	0.9	-1.5	-2.5
2 (05 изо)	0	2.85	3.1	-1.5	-3
	2	1.75	3.9	-1	-1.5
	3	1.90	2.9	-1.75	-2.5
2 (05 синдио)	0	3.10	2.1	-0.5	-1
	2	4.15	2.6	-1	-0.5
	3	1.85	2.3	-1.5	-1
2 (06 изо)	0	4.15	2.1	-2	-2.5
	2	3.50	2.2	-0.75	-1
	5	0.15	4.7	-0.5	-1
2 (06 синдио)	0	0.10	4.6	-0.75	-1
	5	3.55	1.9	-1.5	-2
	6	3.55	2.3	-0.5	0
2 (06 изо)	0	0.05	4.6	-0.75	-1
	5	0.20	4.4	-1.25	-2.5
	6	3.45	1.3	-0.75	0

\* Плоскость 0 проходит через группу  $\text{CHCH}_3$ . Далее плоскости нумеруются относительными номерами соседних групп по цепи.

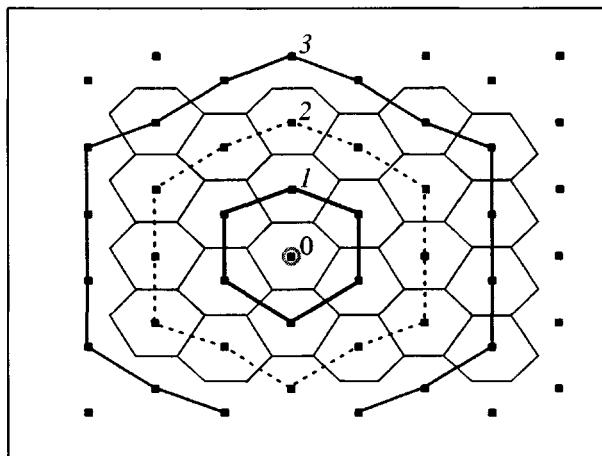


Рис. 7. Координационные сферы. Цифры 0–3 соответствуют номеру координационной сферы.

цепи на шесть–семь и более атомов, нарушают упаковку кристалла так же, как изолированные разветвления. Это значит, что примерно семь  $\text{CH}_3$ -разветвлений на 100 атомов цепи могут полностью “выключить” такой сегмент цепи из кристаллизации.

**Возмущения упаковки перпендикулярно оси цепи.** На рис. 3б показаны возмущения кристалла с тем же разветвлением 1 (0) в перпендикулярном осям цепей направлении и плоскости, проходящей через атом цепи с разветвлением. Эта плоскость наиболее интересна, поскольку в ней локализован максимальный по избыточному объему упаковочный дефект. Черными квадратиками обозначены С-атомы цепей ячейки. Шестиугольники – сечения объемов Вороного рассматриваемой плоскостью, а цифры в них – объемы Вороного групп  $\text{CH}_2$ , лежащих в этой плоскости. Объем Вороного группы  $\text{CHCH}_3$  равен  $25.30 \text{ \AA}^3$  и находится в центре сечения.

На рис. 4 приведена схема возмущений в этой же плоскости кристалла с разветвлением, на которую “наложена” решетка кристалла без разветвлений. “Наложение” двух решеток отчетливо показывает геометрию возмущения кристалла с одной боковой группой  $\text{CH}_3$  в срединной цепи.

Из табл. 3 видно, что для разветвления типа 1 (0) самый большой избыточный объем приходится на группу  $\text{CHCH}_3$ , т.е. именно на разветвление (нулевая КС, рис. 7). Он превышает  $V_0$  на  $3.05 \text{ \AA}^3$ . Первая КС также имеет избыточный объем  $1.8 \text{ \AA}^3$  на все шесть находящихся в ней многоугольников Вороного. Этот избыток объема превышает объем первой КС бездефектного крис-

талла лишь на  $\sim 2\%$ . Однако он компенсируется, хотя и в незначительной степени, упаковкой  $\text{CH}_2$ -групп во второй и третьей координационных сферах, объемы которых немного меньше (приблизительно на  $-1 \text{ \AA}^3$  каждая) соответствующих объемов бездефектного кристалла ПЭ. Другими словами, упаковка во второй и третьей КС немного лучше, чем в исходном бездефектном орторомбическом кристалле ПЭ. Это, возможно, связано с нарушением гексагональной симметрии упаковки вокруг разветвления из-за частичного приобретения решеткой тетраэдрической геометрии.

Таким образом, можно сказать, что при введении одного разветвления в кристалл ПЭ расширение первой КС происходит как бы за счет второй и третьей, и первая КС “отбирает” часть объема второй и третьей сфер (рис. 7).

Реакция соседних цепей на разветвление отчетливо видна из величин объемов Вороного в первой, второй и третьей КС. Сильнее всего возмущена первая КС. Однако не каждый объем Вороного первой КС больше  $V_0$ . Три верхние объема (выше оси цепи, рис. 3б) несут избыточный объем, а три нижние – меньше  $3 V_0$ . Это означает, что нарушение упаковки цепей и в первой КС асимметрично: все объемы многоугольников выше оси цепи (как показано на рис. 3а) расширены по сравнению с бездефектным кристаллом, а ниже оси – нет.

Из полученной картины становится понятным общий характер возмущения упаковки кристалла из-за появления в нем одного разветвления типа  $\text{CH}_3$ . Почти весь избыточный объем сосредоточен на 12–14 атомах цепи (по 6–7 атомов с обеих сторон от разветвления) и частично в первых координационных сферах вокруг этих атомов. Соответствующие вторые координационные сферы не только не несут никакого избыточного объема, но и имеют упаковку даже чуть лучше (плотнее), чем в бездефектном кристалле. Таким образом, геометрически избыточный объем кристалла от одного разветвления представляется собой вытянутое в направлении осей цепей асимметричное образование, расширенное “сверху” (над осью цепи и над разветвлением) и немногого “поджатое” снизу. Количественно возмущение дает следующую картину. Рост объемов первых КС групп  $\text{CH}_2$  цепи, следующих за разветвлением, меняются от  $1.35\%$  на группе с разветвлением до  $0.37\%$  на шестых от разветвления  $\text{CH}_2$ -группах, а на седьмых – совпадает с бездефектным кристаллом.

Рассмотрение возмущений упаковки кристалла вдоль и поперек цепей отчетливо показывает, где концентрируется общий избыточный объем  $85 \text{ \AA}^3$  конфигурации 1 (0). Он в основном принадлежит нулевой и первой КС  $\approx 12 \text{ CH}_2$ -групп, по шесть с каждой стороны от разветвления. Интересно, что избыточный объем на одну  $\text{CH}_2$ -группу даже в первой КС оказывается небольшим и составляет  $<1.5\%$  на группу.

### *Разветвления типа 2 (01)*

Существует два таких разветвления с *изо-* и *синдио*-расположением  $\text{CH}_3$ -групп, которые присоединены к соседним 20-му и 21-му атомам цепи (рис. 5). Общий избыточный объем для таких конфигураций составляет  $215$  и  $165 \text{ \AA}^3$  соответственно (табл. 2), что с учетом ошибки вычисления, связанной с флуктуациями объема расчетной ячейки, примерно равно удвоенному избыточному объему одного разветвления.

**Нарушения упаковки вдоль оси цепи.** Из рис. 5а, 5в видно, что самые большие объемы Вороного для каждой из этих конфигураций локализованы на группах, к которым присоединены разветвления. Однако объем каждой группы немного превышает объем одного разветвления типа 1 (0). В этом проявляется взаимное влияние близко расположенных ветвлений.

Общая протяженность возмущения вдоль цепи такая же, как и в случае с разветвлением 1 (0): шесть–семь  $\text{CH}_2$ -групп по цепи от точки ветвления. Из-за близко расположенных друг к другу разветвлений пропадает пилообразность распределения объемов вдоль цепи.

**Возмущения перпендикулярно оси цепи (рис. 5).** Избыточные объемы первых КС (вокруг скелетных 20-го и 21-го атомов цепи) отличаются от случая 1 (0). Избыток объема в плоскостях, проходящих через 20-й и 21-й атомы, составляет  $2.43$  и  $2.54\%$  для *изо*- и *синдио*-конфигураций соответственно, т.е. первые КС при близко расположенных ветвлениях возмущены больше, чем в случае разветвления 1 (0).

Картины сечений для *изо*- и *синдио*-структур очень похожи (рис. 5б и 5г). В первой КС возникают самые большие возмущения упаковки. Но рядом с такими местами всегда появляются  $\text{CH}_2$ -группы с повышенной по сравнению с бездефектным кристаллом плотностью межмолекулярной упаковки. Такие структуры образуются и в первой, и во второй и даже в третьей КС. Больше

всего наиболее плотно упакованных групп появляется во второй КС, так же как и в случае разветвления типа 1 (0).

Таким образом, общее возмущение структуры кристалла ПЭ от разветвления типа 2 (01) очень похоже на возмущение от одного ветвления 1 (0). Весь избыточный объем концентрируется на ветвлениях (т.е. в нулевых КС) и в первых КС. Он положителен у всех нулевых КС шести–семи соседних с точкой разветвления групп в ту и в другую сторону по цепи. Соседние с разветвлением  $\text{CH}_2$ -группы вносят в кристалл самый большой избыточный объем. Следующий по величине избыточный объем локализуется в первых КС всех 12–14 групп цепи соседствующих с разветвлением. Вторые и третий КС оказываются немного сжатыми по сравнению с бездефектным кристаллом. Следовательно, возмущения объема кристалла образуют своего рода “трубку пустоты”, окружающую сегмент цепи с разветвлением длиной 12–14 атомов скелета.

Интересно, что во всех от первой до третьей КС существует асимметрия объемных возмущений; некоторые из объемов Вороного в данной КС заметно отличаются от других (рис. 5б, 5г).

### *Разветвления типа 2 (0x), 1 < x ≤ 6*

Рассмотрим прежде всего возмущения с далеко расположеными по цепи разветвлениями, а именно разветвление с кодом 2 (06) в *изо*- и *синдио*-конфигурациях (табл. 2). Этот случай интересен потому, что взаимное влияние ветвлений здесь самое малое из всех рассмотренных в настоящей статье структур.

Разветвления присоединены к атомам 19 и 25 серединной цепи кристалла. *Синдио*-конфигурация дает общий избыточный объем кристалла  $90 \pm 30 \text{ \AA}^3$ , а для *изо*-конфигурации он составляет  $230 \pm 60 \text{ \AA}^3$ . На рис. би, бк показано распределение объемов Вороного вдоль цепи.

Самые значительные возмущения принадлежат обеим  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ -группам. По величине эти возмущения близки к типу 1 (0). Спад мощности возмущений распространяется на шесть–семь атомов цепи в каждую от разветвления сторону. Группы цепи между точками ветвления также имеют большие объемы Вороного, хотя и меньшие, чем собственно разветвления. Отчетливо виден пилообразный характер распределения объемов вдоль цепи.

Возмущения упаковки поперек цепей похоже на случаи, рассмотренные до сих пор. Избыточ-

ный объем в 0-КС и для изо- и для синдио-конфигураций практически такой же, как для разветвления 1 (0). Аналогичная ситуация и в первой, второй и третьей КС. Однако вторая и третья КС в синдио-конфигурации имеют уплотнения большие, чем в изо-структуре. Поэтому и возникает существенная разница в  $V_{изб}$  двух таких конфигураций.

Рассмотрим теперь случаи 2 (02), 2 (03), 2 (04) и 2 (05) (табл. 2). Характер распределения объемов Вороного для них вдоль осей цепей показаны на рис. 6а–6з. Для этих дефектов характерны следующие общие особенности.

1. Все диаграммы объемов Вороного вдоль оси цепи имеют пилообразный характер. Это значит, что возникающий избыточный объем имеет асимметричную относительно оси цепи структуру, такую же, как одиночное разветвление 1 (0).

2. Наибольшие возмущения упаковки всегда возникают вокруг атомов цепи, к которым присоединены разветвления.

3. Налицо значительная делокализация упаковочных возмущений кристалла. Избыточный объем распределяется по множеству химических групп цепи.

4. Возмущение вдоль цепи (шесть–семь атомов в каждую сторону от точек ветвления) гораздо более протяженное, чем поперек. Поперечные возмущения упаковки затрагивают в основном первые КС, немного – вторые.

5. Во всех случаях, когда число атомов между разветвлениями  $\leq 6$ , объемы Вороного участков цепи между разветвлениями близки к максимальным.

6. Самые большие  $V_{изб}$  примерно соответствуют удвоенному избыточному объему разветвления 1 (0) с учетом погрешности расчета, связанной с флуктуациями объема расчетной ячейки. Как и в предыдущих случаях, два близких по цепи разветвления “используют” возникающий незанятый объем соседей для совместного встраивания в кристалл. Таким образом, максимальное возмущение в кристалл вносят два далеко удаленных друг от друга по цепи разветвления, так как они встраиваются в кристалл практически независимо и каждый привносит избыточный объем  $\sim 105\text{--}110 \text{ \AA}^3$ , немного больший, чем разветвление типа 1 (0). Это значит, что разветвления, разделенные даже шестью атомами цепи, влияют друг на друга при упаковке в кристалл.

7. Наименьшее возмущение в структуру кристалла (избыточный объем расчетной ячейки –  $\sim 90 \text{ \AA}^3$ ) вносят разветвления 2 (04 изо, синдио) и 2 (06 синдио). Кроме “разрыхления” структуры во-

круг атома с разветвлением возникают ее “уплотнения” в остальной части образца.

8. В некоторых случаях упаковка  $\text{CH}_2$ -групп, расположенных вблизи разветвления, даже улучшается (объем Вороного для них становится меньше, чем для бездефектного кристалла).

9. При удалении разветвлений на семь и более атомов цепи друг от друга возмущения упаковки от них почти аддитивны, т.е. общий  $V_{изб}$  практически равен удвоенному объему от двух уединенных дефектов. Длина возмущенного сегмента цепи 12–14 скелетных атомов обусловлена, очевидно, изгибной жесткостью цепи ПЭ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование дало хорошее совпадение макроскопических структурных характеристик кристалла, измеренных в компьютерном и реальном эксперименте. Это значит, что выбранная компьютерная модель правильно и достаточно полно отражает глобальную структуру кристалла с разветвленными цепями, что в свою очередь позволяет надеяться на правильное представление локальной структуры кристалла в выполненном расчетном эксперименте.

В дополнение к реальным структурным экспериментам моделирование позволило установить следующие особенности структуры кристалла ПЭ, содержащего разветвленные цепи.

При случайном введении  $\text{CH}_3$ -разветвлений в цепи кристалла он сохраняет трехмерный кристаллический порядок до концентрации разветвлений  $\approx 7\%$ . При  $[-\text{CH}_3] > 7\%$  теряется трансляционная симметрия вдоль оси **b** кристалла. При  $[-\text{CH}_3] > 20\%$  решетка исчезает полностью.

Введение разветвлений в цепи кристалла всегда приводит к появлению локального некристаллографического дефекта структуры вблизи разветвления. Однако классические структурные методы (например, рентгеновское рассеяние) “не видят” такой локальной аморфизации из-за небольшой концентрации дефектов при малых концентрациях разветвлений.

Избыточный объем, возникающий в кристалле от появления в нем разветвленных цепей, сильно “размазан” по многим химическим группам кристалла, т.е. локализуется не только вблизи  $\text{CH}_3$ -разветвления.

4. Одно разветвление нарушает совершенную межмолекулярную упаковку 12–14 ближайших к разветвлению  $\text{CH}_2$ -групп этой цепи, по шесть–семь групп с каждой стороны от разветвления. По

нашему мнению, такой фрагмент цепи не способен уложиться в совершенный кристалл. Большая протяженность "возмущенного" разветвлением фрагмента связана, по-видимому, с высокой жесткостью цепи ПЭ.

Именно эти 12–14 групп цепи с разветвлением привносят в кристалл ≈30–40% избыточного объема, около 50% избыточного объема вносят упаковочные возмущения в первых КС вокруг этих 12–14 групп цепи с разветвлением. Вторые и третьи КС не несут избыточного объема. Оставшаяся небольшая часть избыточного объема распределена за пределами описанной выше области вокруг разветвления.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W., Arndt M. // *Adv. Polym. Sci.* 1997. V. 127. P.143.
2. Krentsel B.A., Kissin Y.V., Stotskaya L.L. *Polymers and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins*. Vienna: Carl Hanser Verlag, 1997.
3. Arnold M., Bornemann S., Köller F., Menke T.J., Kressler J. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 12. P. 2647.
4. Martuscelli E. // *J. Macrom. Sci. B*. 1975. V. 11. № 1. P. 1.
5. Balta-Calleja F.J., Vonk C.G. *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*. Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: Elsevier, 1989.
6. Антипов Е.М., Попова Е.В., Красникова Н.П., Белов Г.П., Буняят-заде А.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1482.
7. Sanchez Cuesta M., Martinez Salazar J., Balta-Calleja F.J. // *Polym. Bull.* 1987. V. 17. № 1. P. 23.
8. Shirayama K., Kita S.-I., Watabe H. // *Makromol. Chem.* 1972. B. 151. S. 97.
9. Bensason S., Stepanov E.V., Chum S., Hiltner A., Baer E. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 8. P. 2436.
10. Олейник Э.Ф., Кармилов И.А., Шеногин С.В., Балабаев Н.К., Мазо М.А., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1869.
11. Oleinik E., Karmilov I., Shenogin S., Kalashnikov A., Mazo M., Balabaev N., Chvalun S. // *Macromol. Symp.* 1999. V. 146. P. 133.
12. Balta-Calleja F.J. // *Morphology of Polymers*. Berlin; New York: Walter de Gruyter and Co, 1986. P. 27.
13. Martinez Salazar J., Balta-Calleja F.J. // *Polym. Bull.* 1980. V. 2. № 3. P. 163.
14. Martinez Salazar J., Balta-Calleja F.J. // *J. Cryst. Growth*. 1978. V. 48. № 2. P. 283.
15. Балабаев Н.К., Лемак А.С. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 28.
16. Lemak A.S., Balabaev N.K. // *Molec. Simul.* 1995. V. 15. P. 223.
17. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Di Nola A., Haak J.R. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
18. Балабаев Н.К. // Метод молекулярной динамики в физической химии. / Под ред. Товбина Ю.К. М.: Наука, 1996. С. 258.
19. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. М.: Мир, 1982.
20. Pechhold W. // *Kolloid Z. Z. Polymere*. 1968. B. 228. № 1. S. 1.
21. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. Т. 1.

### Structural Distortions of the Orthorhombic Crystal of Polyethylene with $\text{CH}_3$ Branches in Chains

A. D. Kalashnikov\*, N. K. Balabaev\*\*, and E. F. Oleinik\*

\* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

\*\* Institute of Mathematical Problems of Biology, Russian Academy of Sciences,  
ul. Institutskaya 4, Pushchino, Moscow oblast, 142290 Russia

**Abstract**—The structures of the orthorhombic crystal of polyethylene, a crystal with statistically distributed  $\text{CH}_3$  branches in chains, and the crystal with one or two branches of the  $\text{CH}_3$  type introduced into its middle chain, were simulated at 200 K. The calculated unit cell parameters, the coefficients of thermal expansion, and the density of an unbranched computer crystal agree well with the experimental data. Local packing distortions by the branches were determined using the Voronoi volumes for each of  $\text{CH}_2$  and  $\text{CHCH}_3$  groups of the crystal. The introduction of one branch tends to distort the packing of a chain segment with a length of 12–14 carbon atoms. The intensity of distortion decays symmetrically on both sides of the branch and asymmetrically, on different sides of the plane perpendicular to the chain axes. In the latter case, the volume of the first coordination sphere increases. The volume of the second and third spheres turns out to be slightly smaller than that in the crystal without branches. In all the cases, the excess crystal volume has the shape of a "void tube" ("bad" intermolecular packing) with a length of 12–14 chain atoms. The cross section of such a tube is confined to the first coordination sphere.