

УДК 678.674.01:53

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ОРИЕНТИРОВАННОГО АМОРФНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

Л. Г. Казарян, Д. Я. Пванкин

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) — очень удобный объект для изучения процесса кристаллизации, поскольку температура стеклования ПЭТФ составляет $\sim 80^\circ$, и при комнатной температуре легко могут быть получены образцы с различной кристалличностью, в том числе, ориентированные пленки, начиная от текстурированной аморфной пленки до пленки, обладающей кристаллической текстурой [1]. Это дает возможность изучать процесс кристаллизации в ориентированных образцах, причем исходной является структура типа аморфной текстуры, в которой полностью отсутствует трехмерная решетка, но молекулы, тем не менее, параллельны друг другу. Характер расположения цепей в аморфной ориентированной пленке был изучен в работе [2] при помощи рентгеновской дифракции в больших углах. В дальнейшем, при помощи ядерного магнитного резонанса были исследованы нарушения порядка в аморфной текстуре и кинетика процессов кристаллизации различных образцов ПЭТФ [3, 4].

Основной целью настоящей работы, которая непосредственно продолжает эти исследования, является изучение структурных изменений в процессе перехода от аморфной текстуры к кристаллической аксиальной текстуре.

Изучению процесса кристаллизации ПЭТФ посвящены работы, в которых применяли различные методы исследования [5—9]. В этих работах, однако, изучали кристаллизацию неориентированных образцов, в то время как процесс кристаллизации аморфной текстуры до сих пор подробно не исследовался.

Для изучения процесса кристаллизации в ориентированном состоянии была использована, в основном, малоугловая дифракция рентгеновских лучей, при помощи которой изучали изменения больших периодов в процессе кристаллизации. При интерпретации больших периодов и определении при их помощи размеров кристаллитов и степени кристалличности были использованы теоретические кривые распределения интенсивности и соответствующие градуировочные графики [10].

Экспериментальная часть

Пленка аморфного ориентированного ПЭТФ была получена из пленки аморфного неориентированного ПЭТФ путем вытяжки в термостате при 70° на 700 %. В дальнейшем, для изучения процесса кристаллизации аморфной ориентированной пленки были изготовлены три серии пленок, закристаллизованных при 140 , 180 и 220° и различных временах теплового воздействия.

Кристаллизацию ориентированных пленок проводили в свободном состоянии. Температуру в термостате поддерживали с точностью $\pm 2^\circ$. Образцы после отжига охлаждали при комнатной температуре.

При изучении малоуглового рассеяния рентгеновских лучей использовали камеру с коллиматором типа Кратки с ионизационной регистрацией (счетчик Гейгера). Изучали распределение интенсивности вдоль оси текстуры. Поэтому, во всех случаях первичный пучок располагали перпендикулярно оси текстуры образца. Образцы для малоугловых съемок представляли собой пакеты из сложенных отдельных пленок. Для того, чтобы можно было сравнивать между собой по интенсивности кривые распределения различных образцов, рассеивающая масса всех образцов была примерно одинакова, что проверяли по поглощению в них рентгеновских лучей.

Для расчета параметров решетки закристаллизованных образцов проводили рентгеновскую съемку под большими углами в камере РКУ-114 с вращением образца вокруг оси текстуры. Межплоскостные расстояния измеряли на компараторе. При вычислении межплоскостных расстояний вводили поправки на радиус камеры и на поглощение образца по методу, описанному в работе [11]. Для каждого образца снимали три рентгенограммы, причем каждый раз юстировку образца проводили заново. Средний разброс значений параметров составляет $\pm 0,015 \text{ \AA}$. Все рентгеновские съемки проводили на медном излучении с никелевым фильтром.

Кривые интенсивности и малоугловые фоторентгенограммы показали, что во всех случаях имеется малоугловой рефлекс в форме штриха на меридиане рентгенограммы. Для обработки кривых рассеяния и определения размеров кристаллитов и аморфных областей была применена методика, основанная на теоретических кривых рассеяния [10]. Обработка малоугловых кривых, отделение фона, вычисление истинной ширины максимума рассеяния и расчет параметров k_1 , c , a , l — проводили по схеме, описанной в работах [10, 12] (a — средний размер кристаллических областей; l — средний размер аморфных областей; $c = a + l$ — период вдоль оси фибриллы; $k_1 = a/c$ — кристалличность (%)). Величина $d = \lambda / 20$ (большой период) определяется непосредственно по положению максимума на кривой рассеяния. За величину, характеризующую интенсивность большого периода (I в табл. 1 и 4), принимали величину интенсивности в максимуме после отделения его от фона.

Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания при 20° с точностью $\pm 0,001 \text{ g/cm}^3$.

Интенсивность малоуглового рассеяния

Перед тем, как переходить к обсуждению результатов, получим формулу, при помощи которой можно оценивать интенсивность малоуглового рефлекса. Поскольку максимум в малоугловом рассеянии, соответствующий большому периоду, возникает за счет интерференции волн, рассеянных отдельными кристаллитами в фибрилле, то интенсивность I должна быть записана следующим образом

$$I = Nn^2\Phi(\sin \theta / \lambda), \quad (1)$$

где N — число кристаллитов в образце; n — избыток электронов в кристаллите по сравнению с аморфным участком; $\Phi(\sin \theta / \lambda)$ — функция рассеяния, рассчитанная на один кристаллит; θ — угол дифракции; λ — длина волны. Функция $\Phi(\sin \theta / \lambda)$ зависит от степени кристалличности [10]. При изменении кристалличности от 60 до 65 % вид функции практически не меняется.

Число кристаллитов в веществе может быть выражено как отношение объема всей кристаллической фазы ($V_{\text{кр.ф}}$) к объему одного кристаллита ($V_{\text{кр}}$)

$$N = V_{\text{кр.ф}} / V_{\text{кр}} = kV_{\text{обр}} / V_{\text{кр}}. \quad (2)$$

$V_{\text{обр}}$ — объем всего образца, k — степень кристалличности.

Избыток электронов (n) равен произведению разности плотностей кристаллической ($\rho_{\text{кр}}$) и аморфной (ρ_a) областей на объем кристаллита

$$n = V_{\text{кр}}(\rho_{\text{кр}} - \rho_a). \quad (3)$$

Подставив уравнения (2) и (3) в уравнение (1), получим

$$I = kV_{\text{обр}}V_{\text{кр}}(\rho_{\text{кр}} - \rho_a)^2\Phi(\sin \theta / \lambda). \quad (4)$$

Поскольку $V_{\text{обр}} = M / \rho$, где M — масса всего образца, а ρ — его плотность, то

$$I = (kM / \rho)V_{\text{кр}}(\rho_{\text{кр}} - \rho_a)^2\Phi(\sin \theta / \lambda). \quad (5)$$

Поскольку мы определяли интенсивности не в абсолютных единицах, а только в относительных, то мы рассчитывали отношение интенсивностей; при этом предполагали, что остаются постоянными как M , так и $\Phi(\sin \theta / \lambda)$.

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{k_1\rho_2V_{1, \text{кр}}(\rho_{1, \text{кр}} - \rho_a)^2}{k_2\rho_1V_{2, \text{кр}}(\rho_{2, \text{кр}} - \rho_a)^2}. \quad (6)$$

При расчете отношения (6) можно полагать, что $V_{kp} \approx a^3$, где a — размер кристаллита, тогда отношение интенсивностей можно записать в следующем виде:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{k_1 \rho_1 \cdot a_1^3 (\rho_{1,kp} - \rho_a)^2}{k_2 \rho_2 \cdot a_2^3 (\rho_{2,kp} - \rho_a)^2}. \quad (7)$$

Обсуждение результатов

На кривой малоуглового рассеяния исходной ориентированной аморфной пленки ПЭТФ не обнаруживается максимума и, следовательно, эта пленка не обладает большим периодом. По мере увеличения длительности

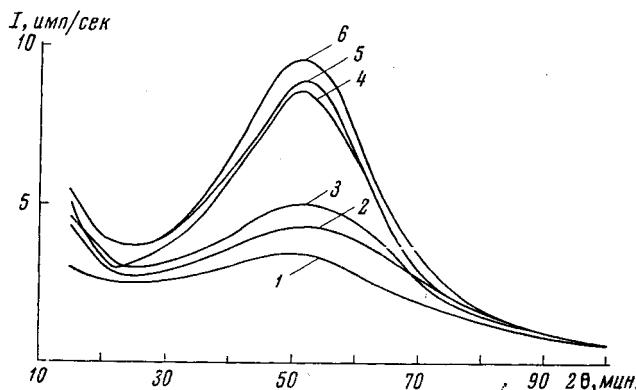


Рис. 1. Кривые малоуглового рассеяния образцов ПЭТФ, отожженных при 140° в течение:

1 — 2 мин.; 2 — 4 мин.; 3 — 5 мин.; 4 — 30 мин.; 5 — 1 часа;
6 — 4 час.

отжига соответствующий максимум на кривой появляется и постепенно увеличивается.

На рис. 1, 2, 3 приведены кривые малоуглового рассеяния вдоль оси текстуры для образцов ориентированного ПЭТФ, закристаллизованного в различных условиях. Результаты измерений вместе со всеми величинами

Таблица 1
Величины, полученные из кривых малоуглового рассеяния

$T, ^\circ\text{C}$	Время кристаллизации, мин.	$\rho_{\text{эк}}, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$d, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$	$t, \text{\AA}$	$k_1, \%$	$I, \frac{\text{имп}}{\text{сек}}$
140	2	1,367	101	—	—	—	—	1,5
	4	1,370	98	120	66,0	54,0	55	2,2
	5	1,375	100	112,5	67,5	45,0	60	3,5
	15	1,380	102	114	69,5	44,5	61	6,5
	30	1,385	102	110	71,5	38,5	65	7,0
	60	1,386	100	108,5	69,5	39,0	64	7,0
	240	1,385	102	111	72,5	39,0	65	7,5
180	5	1,378	97	109	67,0	42,0	61	5,8
	15	1,383	105	113	73,0	40,0	65	8,5
	30	1,391	116	125	81,0	44,0	65	11,5
	60	1,393	118	126	84,0	42,0	67	16,0
	240	1,396	117	125,5	83,5	43,0	67	17,5
	360	1,401	116	125	82,0	43,0	66	17,5
220	5	1,405	137	150	95,0	55,0	63	28
	15	1,406	138	150	96,0	55,0	63	29
	30	1,408	135	145,5	96,0	49,5	66	30
	60	1,408	135	145	95,0	50,0	66	32
	240	1,409	142	152	102,0	50,0	67	32

ми, полученными путем обработки кривых малоуглового рассеяния, приведены в табл. 1.

Интенсивность рассеяния сильно зависит от плотности образца. Образец с плотностью $1,367 \text{ г}/\text{см}^3$ дает такой слабый максимум, что его трудно отличить от фона (рис. 1), в то время как рентгенограмма этого образца (температура кристаллизации 140° , время кристаллизации 2 мин.) в больших углах показывает наличие полного трехмерного порядка.

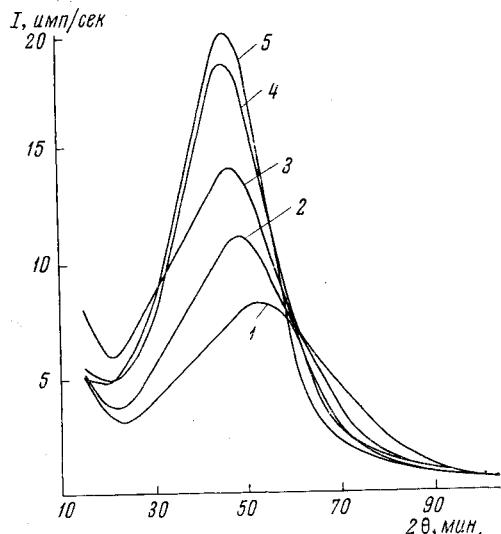


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния образцов ПЭТФ, отожженных при 180° в течение:

1 — 5 мин.; 2 — 15 мин.; 3 — 30 мин.; 4 — 1 час.;
5 — 6 час.

кристалличности от 55 до 65 %. Отжиг образцов в течение 30 мин., 1 и 4 час. при 140° приводит к одинаковой плотности, к одинаковым кристалличности и интенсивности рефлексов.

При повышении температуры кристаллизации большой период растет. При 180° (табл. 1, рис. 2) большой период достигает до 120 \AA , а размер кристаллических областей до 85 \AA . С увеличением времени кристаллизации наблюдаются те же изменения, какие наблюдались при 140° . Растет плотность образцов, растет интенсивность рассеяния, кристалличность увеличивается от 61 до 67 %.

Кристаллизация образцов при 220° (рис. 3) приводит к дальнейшему увеличению d до 140 \AA (табл. 1). Средние размеры кристаллитов увеличиваются примерно до 95 \AA , а аморфных областей до 50 \AA . Кристалличность k_1 при этом практически не меняется. Однако при 220° возрастает интенсивность рефлекса по сравнению со 140° почти в 4 раза, а по сравнению со 180° в 1,5 раза. Плотность образцов при отжиге при 220° мало зависит от времени отжига, изменяясь от $1,408 \text{ г}/\text{см}^3$ при 5 мин. отжига до $1,408 \text{ г}/\text{см}^3$ при 6 час. отжига.

Таким образом, при повышении температуры кристаллизации растет как большой период, так и размеры кристаллических и аморфных областей. Такое явление аналогично изменениям при отжиге уже закристаллизованных ранее образцов [12]. Как видно из табл. 1, размеры кристаллитов, в основном, зависят от температуры кристаллизации, в то время как интенсивность малоуглового рефлекса в одинаковой степени зависит как от температуры, так и от времени кристаллизации. При этом полученные характерные размеры кристаллитов для 140° составляют 70 \AA , для 180° — 80 \AA , для 220° — 95 \AA . Это явление особенно отчетливо видно из данных по кристаллизации при 140 и 220° . В течение кристаллизации

при 180° кристаллиты увеличиваются от 70 до 80 Å, т. е. в 1,14 раза. Однако при этом интенсивность рассеяния растет гораздо быстрее, увеличиваясь в 2,66 раз.

При изменении времени и температуры кристаллизации происходит увеличение плотности всего образца ($\rho_{\text{эк}}$) от 1,370 до 1,408 г/см³. Зная размеры кристаллических и аморфных областей и плотность всего образца, мы рассчитали плотность кристаллитов по формуле

$$\rho = (\rho_{\text{эк}}(a - l) - \rho_a l) a^{-1}, \quad (8)$$

предположив, что плотность аморфных областей равна плотности аморфного ПЭТФ исходного (1,336 г/см³), или ориентированного (1,360 г/см³). Значения рассчитанных плотностей ρ_1 при $\rho_a = 1,336 \text{ г/см}^3$ и ρ_2 при $\rho_a = 1,360 \text{ г/см}^3$, приведенных в табл. 3, показывают, что с увеличением плотности всего образца $\rho_{\text{эк}}$ происходит увеличение плотности кристаллитов.

Плотность кристаллитов может быть рассчитана по параметрам элементарной ячейки, которые могут быть определены при помощи рентгенограмм, снятых под большими углами. Параметры a и b определяли из межплоскостных расстояний d_{100} и d_{010} . Для определения периода вдоль оси молекулы снимали наклонные рентгенограммы, из которых видно, что параметр c при кристаллизации не меняется ($c = 10,75 \text{ \AA}$).

Изменение параметров a и b при кристаллизации ПЭТФ приводит к смещению максимума интенсивности экваториальных

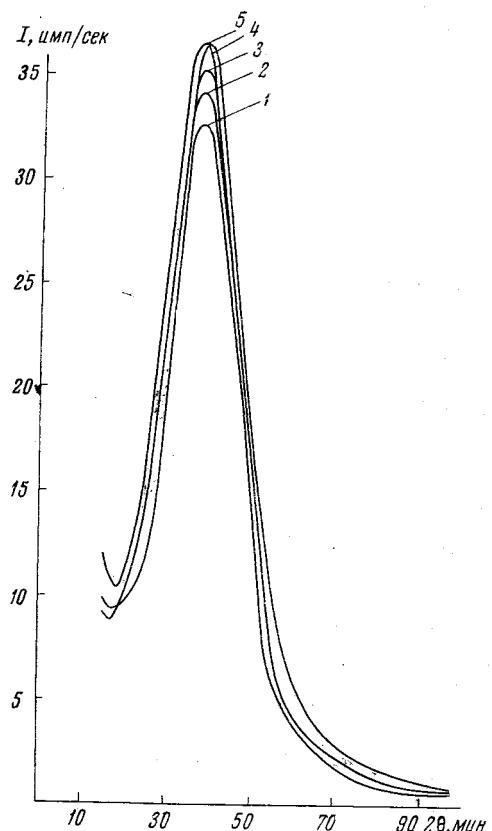


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния образцов ПЭТФ, отожженных при 220° в течение: 1 — 5 мин.; 2 — 15 мин.; 3 — 30 мин.; 4 — 1 часа; 5 — 4 час.

рефлексов в сторону больших углов. Однако было показано [13], что смещение положений отдельных интерференций может происходить также и за счет структурного фактора в том случае, когда число ячеек в кристаллите вдоль какой-либо оси мало. С увеличением числа ячеек максимум смещается в сторону больших углов. Мы рассчитали интенсивность рефлекса 100 ПЭТФ для кристаллита с числом цепей от 2 до 16. Расчет показал, что максимум интенсивности рефлекса 100 смещается только в случае кристаллической с небольшим числом цепей. Если число цепей или ячеек в одном направлении > 8 , то этот сдвиг исчезает. Наименьший размер кристаллита, который был получен нами (табл. 1), составляет 68 Å. Размер кристаллита, полученный из ширины рефлекса 100 по формуле Шеррера без учета беспорядков, составляет 64 Å. Если межплоскостное расстояние для рефлекса 100 равно 3,5 Å, то число цепей в этом направлении будет равно 18. Следовательно, даже в случае наиболее плохо упорядоченного кристаллита не должно произойти смещения рефлекса, обусловленного размерами кристаллита, и наблюдаемое смещение экваториальных рефлексов в сторону больших углов может происходить только в результате уменьшения размеров элементарной ячейки.

Таблица 2
Параметры ячейки

Условия кристаллизации образцов		d_{100} , Å	d_{010} , Å	$d_{\bar{1}10}$, Å	a , Å	b , Å	V , Å ³	$\rho_{рент}$, $\frac{g}{cm^3}$
T , °C	время, мин.							
140	5	3,52	5,13	3,98	4,62	6,04	225,6	1,410
	15	3,48	5,12	3,98	4,58	6,02	222,9	1,430
	60	3,46	5,10	3,94	4,56	6,00	221,2	1,441
	240	3,47	5,10	3,95	4,57	6,00	221,7	1,438
180	5	3,49	5,10	3,98	4,60	6,00	223,1	1,429
	15	3,49	5,09	3,96	4,60	5,99	222,7	1,431
	60	3,48	5,09	3,95	4,58	5,99	221,8	1,437
	360	3,47	5,08	3,95	4,57	5,98	220,4	1,446
220	60	3,45	5,07	3,95	4,55	5,96	219,2	1,454

Таблица 3

Плотности кристаллитов и кристалличность

Условия кристаллизации образцов		$\rho_{ЭК}$, $\frac{g}{cm^3}$	ρ_1 , $\frac{g}{cm^3}$ при $\rho_a = 1,336$	ρ_2 , $\frac{g}{cm^3}$ при $\rho_a = 1,360$	$\rho_{рент}$, $\frac{g}{cm^3}$	k_1 , %	k_2 , %	k_3 , %
T , °C	время, мин.							
140	5	1,375	1,401	1,387	1,410	60	50	32,5
	15	1,380	1,408	1,393	1,430	61	47	37
	60	1,386	1,414	1,401	1,441	64	48	42
	240	1,385	1,411	1,394	1,438	65	48	41
180	5	1,378	1,403	1,391	1,429	61	45	35
	15	1,383	1,408	1,401	1,431	65	50	39
	60	1,393	1,426	1,416	1,437	67	56	48
	360	1,401	1,435	1,426	1,446	66	59	54,5
220	60	1,408	1,445	1,431	1,454	66	61	60,4

В табл. 2 приведены параметры решетки a и b и рассчитанные по ним объем элементарной ячейки и рентгеновская плотность кристаллита ($\rho_{рент}$). Изменение параметров ячейки неориентированного ПЭТФ в зависимости от температуры отжига изучали также Киллиан с сотрудниками [14], получив очень низкие значения параметров для высококристаллического ПЭТФ, что приводит к максимальному значению плотности 1,495 g/cm^3 , в то время как по параметрам ячейки ПЭТФ, рассчитанным Даубени и Банном [15], получается плотность 1,455 g/cm^3 . Максимальная плотность по нашим данным составляет 1,454 g/cm^3 , что удовлетворительно согласуется с результатами работы [15].

Данные табл. 2 показывают, что во всех случаях увеличение плотности всего образца $\rho_{ЭК}$ сопровождается увеличением плотности кристаллитов. Сравним теперь плотности ρ_1 и ρ_2 , рассчитанные по формуле (8) с $\rho_{рент}$. Очевидно, что результаты для ρ_1 , полученные при помощи $\rho_a = 1,336 \text{ g/cm}^3$, ближе, что является доводом в пользу того, что плотность аморфных участков равна 1,336 g/cm^3 .

При помощи $\rho_{рент}$ можно определить кристалличность k_2 по следующей формуле:

$$k_2 = [(\rho_{ЭК} - \rho_a) / (\rho_{рент} - \rho_a)] \cdot 100\%, \quad (9)$$

принимая, что $\rho_a = 1,336 \text{ g/cm}^3$.

Обычно кристалличность по плотностям определяется также по формуле (9), однако, вместо различных значений $\rho_{рент}$ принимается значение

Таблица 4

Отношение интенсивностей малоуглового рефлекса

Образцы	$\frac{I_1}{I_2}$, эксп.	$\frac{I_1}{I_2}$, расчет.	Образцы	$\frac{I_1}{I_2}$, эксп.	$\frac{I_1}{I_2}$, расчет.
I (220°, 1 час)/I (180°, 6 час.)	1,86	1,63	I (220°, 1 час)/I (140°, 5 мин.)	9,4	8,5
I (220°, 1 час)/I (180°, 6 час.)	3,75	3,55	I (220°, 1 час)/I (140°, 4 часа)	4,5	3,4
I (220°, 1 час)/I (180°, 5 мин.)	5,2	4,8	I (180°, 6 час.)/I (140°, 4 часа)	2,4	2,0
I (180°, 6 час.)/I (140°, 5 мин.)	5,3	5,0	I (140°, 4 час.)/I (140°, 5 мин.)	2,1	2,3

ние плотности, рассчитанной по параметрам ячейки максимально закристаллизованного образца. Вычисленная таким путем кристалличность k_3 также, как и k_1 и k_2 , приведена в табл. 3. Из табл. 3 видно, что значения k_2 ближе чем k_3 к k_1 . Различия в кристалличности k_2 и k_1 можно, естественно, объяснить тем, что при вычислении k_1 по работе [10] предполагали, что образец состоит из аморфно-кристаллических фибрilll, без всяких промежуточных и переходных зон, а также тем, что плотность кристаллитов может быть значительно ниже френт, как из-за наличия частично упорядоченных промежуточных областей, так и из-за наличия пор различных размеров.

Изменение плотности кристаллитов является также причиной изменения интенсивности малоуглового рассеяния (табл. 1). Нами был проведен расчет отношения интенсивностей по формуле (7) при помощи данных, полученных из рентгенограмм под малыми и большими углами. Поскольку кристалличность (k_1) наших образцов меняется от 60 до 65%, плотность образцов изменяется от 1,380 до 1,408 г/см³, при этом наибольшее изменение величины $k_1 \rho_2 / k_2 \rho_1 = 1,05$. Следовательно, отношения интенсивностей можно рассчитать по формуле

$$I_1 / I_2 = a_1^3 (\rho_1, \text{кр} - \rho_a)^2 / a_2^3 (\rho_2, \text{кр} - \rho_a)^2. \quad (10)$$

При вычислении интенсивности малоуглового рассеяния по формуле (10) мы предполагали, что плотность аморфных участков равна плотности исходного аморфного ПЭТФ (1,336 г/см³).

Удовлетворительное согласие вычисленных и измеренных отношений интенсивности, приведенных в табл. 4, также является доводом в пользу справедливости величин кристаллитов, определенных при помощи малых углов и принятого нами допущения о том, что $\rho_a = 1,336 \text{ г/см}^3$.

Обычно весь процесс кристаллизации полиэтилентерефталата разбивают на два этапа [5–7]. На первом этапе кристаллизация протекает сравнительно быстро и изменение кристалличности и плотности происходит по экспоненциальному закону (уравнению Аврами). На втором этапе (посткристаллизация) изменения кристалличности и плотности происходят значительно медленнее. Из сравнения наших данных по плотности с результатами работы [5] следует, что большинство наших образцов характеризует процесс посткристаллизации. Как видно из всех приведенных данных, основным процессом, происходящим на этом периоде кристаллизации, является увеличение порядка внутри кристаллитов и рост вследствие этого плотности всего образца. Надо иметь в виду, что хотя плотность кристаллитов в процессе кристаллизации меняется всего на 0,05 г/см³, но это изменение очень существенно, поскольку наибольшая разность между плотностями аморфного образца и максимально закристаллизованного образца равна 0,12 г/см³. Размеры кристаллитов, очевидно, устанавливаются на первом этапе, в процессе самой кристаллизации, и зависят, в основном, от температуры кристаллизации.

Выводы

1. Проведено изучение больших периодов в процессе кристаллизации ориентированных аморфных пленок ПЭТФ, определены плотности образцов и параметры элементарной ячейки.

2. Величина большого периода, а также размеры кристаллитов и аморфных областей зависят, в основном, от температуры кристаллизации.

3. При увеличении времени кристаллизации происходит увеличение плотности всего образца, которое сопровождается ростом плотности кристаллитов и интенсивности малоуглового рассеяния.

4. Кристаллизация ориентированного аморфного ПЭТФ проходит два этапа. На первом этапе образуются мало упорядоченные кристаллиты с размерами, характерными для данной температуры и мало изменяющимися со временем. На втором этапе происходит, в основном, улучшение упорядоченности внутри кристаллитов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева, Высокомолек. соед., 2, 590, 1960.
2. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
3. Л. Г. Казарян, Я. Г. Урман, Ж. структ. химии, 5, 534, 1964.
4. Л. Г. Казарян, Я. Г. Урман, Ж. структ. химии, 7, 44, 1966.
5. Н. Г. Zachman, Н. А. Stuart, Macromolek. Chem., 41, 131, 148, 1960.
6. F. Rybníkář, J. Polymer Sci., A1, 2031, 1963.
7. F. Rybníkář, Collect. Czechosl. Chem. Com., 25, 1529, 1960.
8. Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 5, 1171, 1963.
9. G. Faggio, Polymer, 1, 518, 1960.
10. Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., 6, 2078, 2083, 1964.
11. A. Taylor, H. Sinclair, Proc. Phys. Soc., A57, 108, 1945.
12. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., 6, 2131, 1964.
13. Ch. Ruscher, V. Schröder, Faserforsch und Textiltechn. 11, 165, 1960.
14. H. G. Kilian, H. Halboth, E. Jenkel, Kolloid-Z., 172, 166, 1960.
15. R. P. Daubeny, C. W. Bunn, C. J. Brown, Proc. Roy. Soc., A226, 531, 1954.

STUDY OF CRYSTALLIZATION OF ORIENTED AMORPHOUS POLYETHYLENETEREPHTALATE

L. G. Kazaryan, D. Ya. Tsvankin

Summary

Crystallization of oriented amorphous polyethyleneterephthalate (PETP) has been studied by X-ray diffraction at small and big angles. The long period and also crystallites size are found to be a little dependent on crystallization time but depend on crystallization temperature. The intensity of low angle spacings grows with temperature and time of crystallization. The X-ray diagrams at big angle indicate that parameter a is decreased with time and temperature of crystallization that results in higher densities of the crystals. Using the obtained values of density the intensities of low angle diffraction is calculated. Crystallization of amorphous PETP proceeds into two stages. At first poorly ordered crystallites of sizes typical to given temperature are formed. Then the increase of order in the crystallites occurs.