

УДК 541.64:539.26

НОВЫЙ ВИД ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ  
ДИФРАКЦИИ ОТ РЯДА ПОЛИМЕРОВ

*Цванкин Д. Я., Левин В. Ю., Папков В. С.,  
Жуков В. П., Жданов А. А., | Андрианов К. А.*

В отличие от обычно наблюдаемого уменьшения интенсивности рентгеновских рефлексов при увеличении температуры у исследованных полимеров с ростом температуры растет как интенсивность  $I$ , так и интегральная интенсивность  $P$  основного дифракционного максимума, характеризующего межцепные расстояния в структуре этих полимеров. Температурные изменения интенсивности полностью обратимы. Увеличение интенсивности рентгеновских рефлексов с ростом температуры может быть результатом теплового расширения, при котором электронная плотность основной части макромолекулы не изменяется, а электронная плотность в граничной зоне межмолекулярных контактов уменьшается. Эти изменения должны вызвать увеличение интенсивности межмолекулярного дифракционного максимума. Обнаруженное явление обратимого увеличения интенсивности дифракционных максимумов с ростом температуры может наблюдаться при достаточной величине теплового расширения у полимеров с большим диаметром макромолекул ( $\sim 10-15\text{ \AA}$ ).

В кристаллических веществах интенсивность рентгеновских максимумов зависит от теплового движения атомов. Эта зависимость описывается температурным фактором, или фактором Дебая – Валлера [1, 2], который характеризует уменьшение интенсивности всех максимумов при повышении температуры, связанное с увеличением тепловых колебаний. Рост интенсивности отдельных рефлексов может происходить в том случае, когда повышение температуры сопровождается структурными изменениями, т. е. в случае фазовых переходов или рекристаллизации.

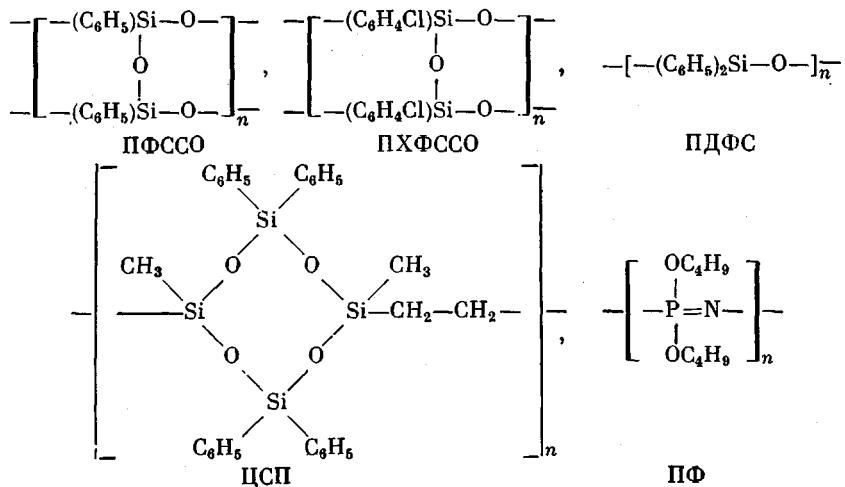
Аналогичные явления наблюдаются и на рентгенограммах аморфных веществ. Интенсивность аморфных гало с ростом температуры уменьшается, а их ширина увеличивается. В отдельных случаях аморфные гало остаются постоянными в некотором интервале температур [3].

При исследовании структуры ряда полимеров с неорганическими и элементоорганическими основными цепями нами было обнаружено, что у некоторых некристаллических полимеров интенсивность и интегральная интенсивность основного дифракционного максимума при повышении температуры непрерывно возрастают в широком температурном интервале [4]. Этот процесс полностью обратим, и при понижении температуры интенсивность непрерывно уменьшается до первоначального значения. В настоящей работе приведены подробные экспериментальные результаты, описывающие это явление, а также модель структурных изменений, которая может объяснить необычные температурные изменения рентгеновской дифракции.

Большинство температурных рентгеновских исследований проводили на аппарате ДРОН-1 на излучении  $\text{CuK}\alpha$ . Использовали температурную приставку ГПВТ-1500. Все съемки проводили способом на просвет. Образцы находились в заляпанных рентгеновских капиллярах. Перед съемкой образец выдерживали при

каждой температуре  $\sim 30$  мин. Для каждого образца проводили несколько повторных циклов нагревание – охлаждение. Некоторые характеристики были получены на малоугловой камере КРМ-1. В связи с малой шириной первичного пучка в камере КРМ-1 можно проводить точные измерения ширины весьма узких дифракционных максимумов.

В настоящей работе приводятся результаты исследования полифенилсилесквиоксана (ПФССО), поли-*m*-хлорфенилсилесквиоксана (ПХФССО), полидифенилсилоксана (ПДФС), циклического силоксанового полимера (ЦСП) и полифосфазена (ПФ).



**Полифенилсилесквиоксан.** На дифрактограмме этого полимера, снятой при комнатной температуре, имеется основной наиболее интенсивный дифракционный максимум  $2\theta=7,1^\circ$  и второй, весьма широкий и слабый пик с центром  $2\theta=20^\circ$ . В ориентированных образцах первый максимум концентрируется на экваторе рентгенограммы и, следовательно, характеризует межцепные расстояния в экваториальной плоскости, перпендикулярной оси макромолекул. Второе кольцо  $2\theta=20^\circ$  при ориентации полимера делится на экваториальный и меридиональный максимумы и характеризует в основном внутрицепные расстояния различной ориентации [5, 6].

Полимер нагревали от комнатной температуры до  $400^\circ$ . После первого цикла нагревание – охлаждение происходит отжиг, так что интенсивность основного максимума после охлаждения до комнатной температуры увеличивается на 12% и его ширина уменьшается на 30%. Во втором и последующих циклах происходят только обратимые изменения интенсивности. Графики распределения интенсивности при различных температурах, полученные во втором цикле и характеризующие только обратимые ее изменения, приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, наиболее интересное явление заключается в том, что при увеличении температуры значительно растет интенсивность основного максимума  $2\theta=7,1^\circ$  (рис. 1). При понижении температуры от  $400^\circ$  до комнатной интенсивность непрерывно уменьшается. При каждой температуре по кривой распределения интенсивности определялись высота максимума, т. е. интенсивность  $I$ , и его ширина  $\Delta$ . Интегральная интенсивность максимума

$$P = I\Delta \quad (1)$$

Оказалось, что ширина основного максимума для ПФССО при обратимых изменениях практически остается постоянной как при нагревании, так и охлаждении ( $\Delta=50$  угл. мин). Следовательно, у ПФССО интенсивность  $I$  и интегральная интенсивность  $P$  одинаково изменяются с температурой. Из рис. 2 видно, что при увеличении температуры от 20 до  $400^\circ$

интегральная интенсивность основного дифракционного максимума увеличивается более чем в 2 раза. Рост интенсивности при увеличении температуры, так же как и уменьшение интенсивности при охлаждении, происходит практически линейно. Как отмечалось выше, первый максимум характеризует межцепные расстояния в экваториальной плоскости. При плотной упаковке макромолекул, имеющих приблизительно цилиндрическую форму, в экваториальной плоскости реализуется плотная гексагональная упаковка кругов, представляющих собой сечения цилиндрических макромолекул. По положению первого максимума на кривых распределения интенсивностей при различных температурах (рис. 1) можно

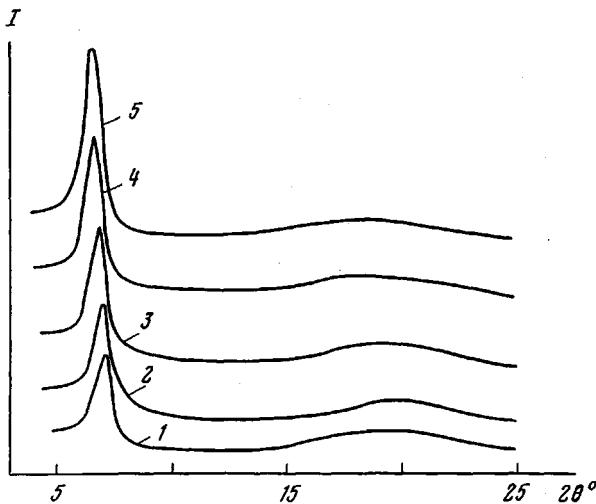


Рис. 1. Распределение интенсивности для ПФССО: 1 – 20, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 300, 5 – 400°

определить расстояние между центрами этих кругов или средний диаметр макромолекул  $l$

$$\sqrt{3}l \sin \theta = \lambda, \quad (2)$$

где  $\lambda$  – длина волны.

Из температурной зависимости, характеризующей изменение диаметра макромолекул в зависимости от температуры (рис. 3), была определена величина коэффициента линейного расширения

$$\alpha = \frac{l_t - l_0}{l_0(T_2 - T_1)}, \quad (3)$$

где  $l_t$  – диаметр макромолекулы при температуре  $T_2$ ,  $l_0$  – диаметр макромолекул при температуре  $T_1$ . Для ПФССО  $\alpha = 2,0 \cdot 10^{-4}$ . Все приведенные выше результаты получены для различных образцов ПФССО в широком интервале молекулярных масс.

**Полихлорфенилсилескиоксан.** Как по химическому строению, так и по своей структуре этот полимер похож на ПФССО. На его дифрактограмме также имеется наиболее интенсивный максимум  $2\theta = 6,6^\circ$ , характеризующий межцепные расстояния в структуре. Основной эффект, так же как и в предыдущем случае, состоит в том, что при увеличении температуры происходит непрерывный рост этого максимума. Указанное явление полностью обратимо. Измерения дифракционных кривых, которые мы не приводим, показали, что в отличие от предыдущего случая ширина максимума не остается постоянной, а непрерывно уменьшается при повышении температуры. При комнатной температуре  $\Delta = 29$ , а при  $400^\circ$  – 18 угл. мин. На рис. 2 приведены температурные зависимости  $I$  и  $P$  для ПХФССО. За-

висимость среднего поперечника макромолекулы ПХФССО от температуры приведена на рис. 3. Величина  $\alpha=1,95 \cdot 10^{-4}$ .

**Полидифенилсилоксан.** В отличие от двух предыдущих полимеров ПДФС при комнатной температуре обладает кристаллической структурой ( $T_{\text{пл}}=230^\circ$ ). На рис. 4 приведены дифрактограммы ПДФС, полученные при различных температурах. При приближении к точке плавления уменьшается интенсивность всех кристаллических максимумов, кроме наиболее интенсивного рефлекса с  $2\theta=8,8^\circ$ . Поскольку кристаллическая структура этого полимера неизвестна, то нельзя определить индексы указанного рефлекса, однако небольшая величина  $2\theta$  показывает, что вероятнее всего это рефлекс типа  $hkh$ , характеризующий межцепочные расстояния в кристаллите. После плавления этот кристаллический рефлекс превращается

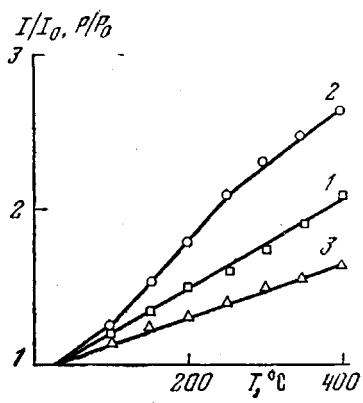


Рис. 2

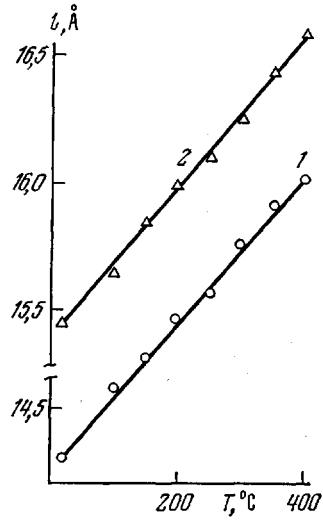


Рис. 3

Рис. 2. Изменения  $I/I_0$  и  $P/P_0$  в зависимости от температуры  
1 —  $I/I_0$  и  $P/P_0$  для ПФССО; 2 —  $I/I_0$  для ПХФССО; 3 —  $P/P_0$  для ПХФССО;  $I_0$  и  $P_0$  определены при  $20^\circ$

Рис. 3. Изменения диаметра макромолекул ПФССО (1) и ПХФССО (2) в зависимости от температуры

в единственный четкий максимум на дифрактограмме, аналогичный максимуму у ПФССО на рис. 1. При увеличении температуры интенсивность рефлекса  $2\theta=8,8^\circ$  увеличивается как в кристаллическом состоянии, так и особенно сильно после плавления в диапазоне от  $230$  до  $400^\circ$ . Выше точки плавления ширина максимума немного уменьшается. При  $230^\circ$   $\Delta=18$ , при  $400^\circ$  —  $16$  угл. мин. Поэтому при росте температуры интегральная интенсивность  $P$  растет медленнее, чем  $I$  (рис. 5). Если по положению максимума на рис. 5 рассчитать величину  $l$  (2), то окажется, что тепловое расширение в кристаллическом состоянии заметно слабее, чем в области выше точки плавления. В кристаллах ПДФС  $\alpha=1,2 \cdot 10^{-4}$ , а выше точки плавления  $\alpha=2,8 \cdot 10^{-4}$ . Температурные изменения рентгеновской дифракции у ПДФС, так же как и у предыдущих полимеров, полностью обратимы. На графиках рис. 5 особенно отчетливо виден аналогичный ход (симбатность) кривых интенсивности и теплового расширения. В кристаллическом состоянии ( $T<230^\circ$ ) при увеличении температуры медленно растут как интенсивности, так и  $l$ . В области плавления ( $T \sim 220$ — $240^\circ$ ) наблюдается резкое возрастание  $I$ ,  $P$  и  $l$  и затем сравнительно быстрый рост этих величин при  $T>230^\circ$ .

**Циклический силоксановый полимер.** Полимер, полученный при комнатной температуре, обладает кристаллической структурой. При первом нагревании до  $200^\circ$  происходит плавление, и после охлаждения полимер в отличие от ПДФС остается аморфным. Во втором и последующих циклах нагревание — охлаждение полимер все время находится в аморфном состоянии. Основной дифракционный максимум  $2\theta=9,2^\circ$  обнаруживает те же

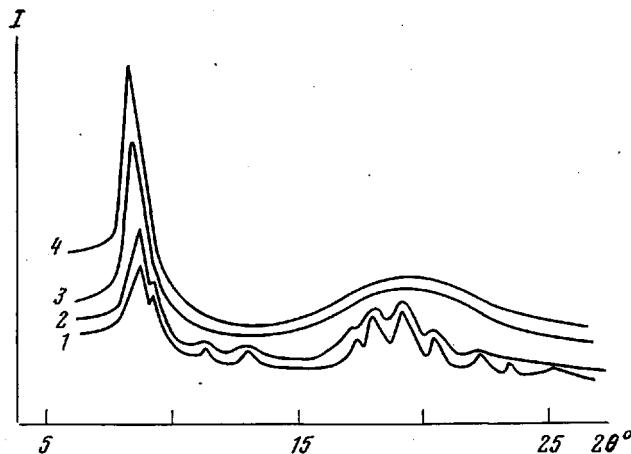


Рис. 4. Распределение интенсивности при различных температурах для ПДФС: 1 — 20, 2 — 200, 3 — 300, 4 — 400°

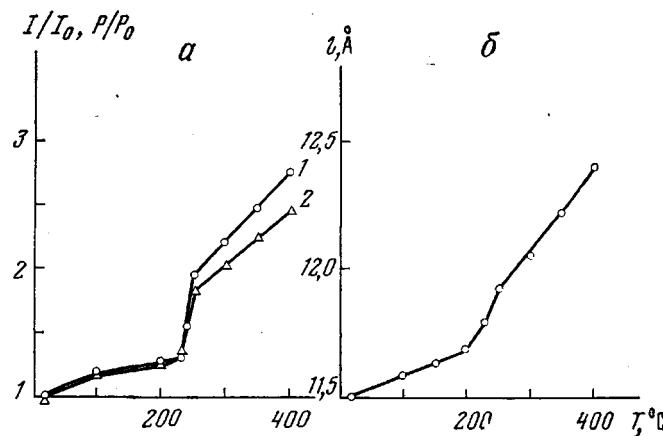


Рис. 5. Температурные изменения интенсивности (а) и диаметра макромолекулы (б) для ПДФС: 1 —  $I/I_0$ ; 2 —  $P/P_0$

аномальные температурные особенности, что и у ранее описанных полимеров. Ширина максимума остается постоянной  $\Delta=3^\circ$ . На рис. 6 приведены графики зависимости  $P$  и  $I$  от  $T$ , полученные во втором цикле нагревание — охлаждение. Величина  $\alpha=3,57 \cdot 10^{-4}$ .

**Полифосфазен.** ПФ является аморфным полимером, представляющим интерес как представитель широкого класса полифосфазенов, в то время как все описанные выше полимеры принадлежат к классу кремнийорганических полимеров. Дифрактограмма этого полимера содержит наиболее сильный рефлекс  $2\theta=7,3^\circ$  и слабый размытый максимум  $2\theta=20^\circ$ . Интегральная интенсивность основного максимума также обратимо увеличивается с ростом температуры, ширина максимума при этом остается постоянной ( $\Delta=1^\circ 50'$ ) и поэтому температурные изменения  $I$  и  $P$  одинаковы (рис. 6). Величина  $\alpha=3,3 \cdot 10^{-4}$ .

**Тепловое расширение — причина роста интенсивности рентгеновских рефлексов.** Обсудим возможные причины обнаруженного необычного явления, заключающегося в обратном возрастании при повышении температуры интенсивности наиболее сильных рефлексов, находящихся в области  $2\theta=6,6-9,3^\circ$ . Особенностью дифрактограмм всех описанных выше полимеров является наличие лишь одного весьма узкого и интенсивного максимума. Это отличает их от обычных аморфных полимеров, характеризующихся размытым гало, а также свидетельствует о том, что они не являются кристаллическими (ПДФС при  $T>230^\circ$  и ЦСП после аморфизации). Полимеры, обладающие подобными рентгенограммами, обычно относят к мезоморфным полимерам [7–13], структура которых характеризуется наличием упорядоченных областей, образованных параллельными плотно упакованными макромолекулами или их фрагментами, имеющими примерно цилиндрическую форму. При этом двумерная периодическая решетка центров молекул имеется только в экваториальной плоскости. Основной максимум на рентгенограммах связан с периодичностью в расположении проекций молекул на экваториальную плоскость. Такого рода мезоморфные структуры более упорядочены, чем аморфные вещества, в которых отсутствует двумерная периодическая решетка центров молекул. В то же время они отличаются от кристаллических веществ, в структуре которых имеется не двумерная, а трехмерная периодическая решетка. Мезоморфные полимерные структуры — аналоги структур жидких или пластических кристаллов у низкомолекулярных веществ. Интегральная интенсивность основного максимума на их рентгенограммах могла бы увеличиваться при нагревании, если бы при этом происходил непрерывный структурный переход из кристаллической или аморфной структуры в мезоморфную. Что касается возможного непрерывного перехода кристаллической структуры в мезоморфную при повышении температуры, то на полученных рентгенограммах нет никаких следов кристаллических структур и их постепенного превращения в мезоморфные образования. Наоборот, описанный выше пример ПДФС показывает, что переход кристаллической структуры в мезоморфную происходит скачком и является обычным плавлением или фазовым переходом первого рода. Это же подтверждается изучением аналогичных переходов в других полимерах [11, 12]. С другой стороны, если бы происходил переход из каких-либо аморфных структур в мезоморфные, то помимо всего прочего должна была бы увеличиваться плотность образцов, в то время как плотность при повышении температуры у всех полимеров уменьшается. Таким образом, доказательства непрерывных фазовых превращений и их влияния на интенсивность рентгеновских максимумов отсутствуют. Рассмотрим теперь другой фактор — тепловое расширение — и выясним, каким образом он может влиять на интенсивность основного рефлекса на рентгенограммах описанных выше полимеров. Известно, что тепловое расширение полимеров происходит анизотропно. При нагревании межцепные расстояния увеличиваются, в то время как коэффициент расширения вдоль осей молекул или равен нулю, или имеет отрицательную величину [14, 15]. Конформации молекул в кристаллах практически не зависят от температуры [16, 17]. При повышении последней увеличиваются только межмолекулярные расстояния. Аналогично этому в кристаллических полимерах конформации макромолекул с ростом температуры практически не меняются, однако увеличиваются межмолекулярные расстояния в экваториальной плоскости. Такое «раздвижение» макромолекул должно изменить распределение электронной плотности. В области межмолекулярных контактов при нагревании плотность уменьшается, электронная плотность в середине макромолекулы должна оставаться примерно неизменной. В нашем случае структура состоит из параллельных плотно упакованных цилиндров — молекул. Интенсивность экваториальных рефлексов зависит от проекции электронной плотности на экваториальную плоскость.

Рассмотрим две схемы, грубо характеризующие различие проекций электронной плотности макромолекулы при разных температурах (рис. 7). Примем для простоты, что проекцию электронной плотности макромолекулы можно условно разбить на две части — центральную часть, остающуюся без изменения, и оболочку, которая меняется при тепловом расширении. На рис. 7 эта оболочка заштрихована. Проекция центральной части макромолекулы представляет собой круг радиуса  $r_1$  с постоянной плотностью  $\rho_1$ . Оболочка макромолекулы обладает меньшей плотностью  $\rho_0 < \rho_1$  ( $l$  — диаметр проекции всей макромолекулы,  $r_0 = l/2$ ). В результате

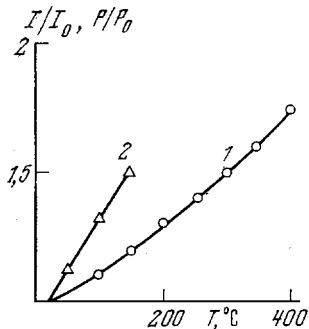


Рис. 6

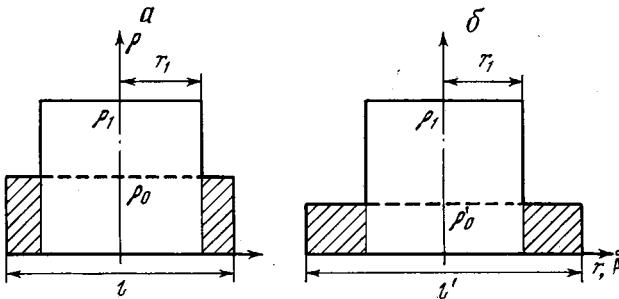


Рис. 7

Рис. 6. Изменения  $I/I_0$  и  $P/P_0$  с температурой.  $I_0$  и  $P_0$  определены при  $20^\circ$ ; 1 — ЦСП, 2 — ПФ

Рис. 7. Схемы распределения электронной плотности в проекции макромолекулы на экваториальную плоскость при температуре  $T_1$  (a) и  $T_2$  (b).  $T_2 > T_1$ ;  $l = 2r_1$ ;  $l' = 2r_2$

теплового расширения ( $T_2 > T_1$ ) зона межмолекулярных контактов увеличивается и плотность оболочки уменьшается, так что  $l' > l$ ,  $\rho_0' < \rho_0$ , в то время как  $r_1$  и  $\rho_1$  остаются без изменения. «Электронная масса» остается постоянной

$$\pi(r_0^2 - r_1^2)\rho_0 = \pi(r_2^2 - r_1^2)\rho_0', \quad (4)$$

Основные параметры модели на рис. 7 обозначим  $c = r_1/r_0$ ,  $n = \rho_0/\rho_1$ . Интенсивность рентгеновского экваториального максимума пропорциональна структурному фактору от проекции цилиндра  $F^2$

$$P = kF^2, \quad (5)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности. Аналогично другим частицам, обладающим цилиндрической симметрией [18], для модели, изображенной на рис. 7,  $F$  может быть записана в виде

$$F = \frac{2\pi}{M} \int_0^{r_1} I_0(sr) \rho_1 r dr + \frac{2\pi}{M} \int_{r_1}^{r_0} I_0(sr) \rho_0 r dr, \quad (6)$$

где  $M$  — «масса» проекции цилиндрической макромолекулы на экваториальную плоскость,  $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ . В результате расчетов из уравнения (6) получим

$$F = a \frac{2I_0(sr_0)}{sr_0} + (1-a) \frac{2I_0(sr_1)}{sr_1}; \quad a = \frac{n}{n+c^2(1-n)} \quad (7)$$

$I_0$  и  $I_1$  — функции Бесселя нулевого и первого порядков. Для угла  $\theta$ , соответствующего основному максимуму, выражение для  $F$  (7) с помощью уравнения (2) можно упростить

$$F=0,05a+(1-a)\frac{2I_1(3,63c)}{3,63c} \quad (8)$$

В качестве конкретного примера рассмотрим ПФССО. При  $20^\circ$  средний диаметр макромолекулы  $l=14,3 \text{ \AA}$  (рис. 3) и  $r_0=7,15 \text{ \AA}$ . Межмолекулярные контакты могут осуществляться атомами водорода и углерода с вандерваальсовыми радиусами 1,2 и 1,8  $\text{\AA}$ . В проекции на экваториальную плоскость межмолекулярные радиусы соседних макромолекул могут перекрываться. Поэтому примем, что средняя проекция межмолекулярного радиуса составляет 1,4  $\text{\AA}$ , тогда  $r_1=r_0-1,4=5,75 \text{ \AA}$  и  $c=r_1/r_0=0,8$ . Известно, что электронная плотность спадает симметрично при удалении от центра атома. Поэтому, судя по соотношению величин валентных и межмолекулярных радиусов, можно полагать, что средняя плотность оболочки  $\rho_0$  долж-

Влияние параметров  $c$  и  $n$  на рост интенсивности  $P_2/P_1$

$c$	$n$	$P_2/P_1$	$c$	$n$	$P_2/P_1$
0,5	0,5	1,42	0,8	0,5	2,18
	0,33	1,30		0,67	2,64
	0,67	1,64		0,75	2,9
0,6	0,5	1,63	0,83	0,1	1,85
	0,5	1,81		0,2	1,96
	0,75	2,32		0,5	2,40

на быть в 2–3 раза меньше  $\rho_1$ . Перекрывание межмолекулярных радиусов в проекции несколько увеличит отношение  $n=\rho_0/\rho_1$ . Для первого расчета возьмем  $n=0,5$ . После нагревания, как следует из рис. 3, при  $400^\circ$  диаметр цилиндра  $l'=15,4 \text{ \AA}$ ,  $r_2=l'/2=7,7 \text{ \AA}$ . Поскольку  $r_1$  постоянно, то при  $400^\circ$   $c_1=r_1/r_2=5,75/7,7=0,747$ . Так как электронная «масса» не изменилась, с помощью уравнения (4) получим при  $400^\circ$   $n_1=0,34$ . Расчеты по формулам (5), (7) и (8) показывают, что в результате изменения параметров  $c$  и  $n$  при нагревании интенсивность возрастает в 2,2 раза ( $P_2/P_1=2,2$ , где  $P_2$  — интенсивность при  $400^\circ$ ,  $P_1$  — при  $20^\circ$ ). Это вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными о возрастании интенсивности в 2,1 раза при нагревании ПДФС до  $400^\circ$  (рис. 2). Влияние параметров исходной структуры на величину роста интенсивности  $P_2/P_1$  характеризуется данными, приведенными в таблице. Все расчеты проводились для макромолекулы ПФССО, у которой при  $20^\circ$   $l=14,3 \text{ \AA}$ , а при  $400^\circ$  —  $15,4 \text{ \AA}$ .

Из таблицы видно, что при весьма широкомарьировании параметров  $c$  и  $n$  исходной структуры можно получить увеличение интенсивности в 1,5–2 раза, которое и наблюдается в эксперименте. Величина  $n$  мало влияет на рост интенсивности. Например, при  $c=0,83$  увеличение  $n$  в 5 раз (от 0,1 до 0,5) изменяет  $P_2/P_1$  только на 30 %. Более существенно влияние параметра  $c$ . При  $n=0,5$  увеличение  $c$  от 0,5 до 0,8 приводит к росту  $P_2/P_1$  на 70 %. Чем больше  $c$ , тем при прочих равных условиях больше рост интенсивности. Поскольку протяженность оболочки  $l-2r_1$  (рис. 7) мало меняется у разных макромолекул, то большей величиной  $c=r_1/r_0$  будут обладать макромолекулы с большим диаметром  $l$ . Не случайно у всех описанных выше полимеров  $l \geq 10 \text{ \AA}$ . Если же  $l \sim 5 \text{ \AA}$  и  $r_1=r_0-1,4=3,6 \text{ \AA}$ , то при тех же условиях расчета (как в таблице) рост интенсивности будет в 1,5–2 раза меньше, чем для  $l=10-15 \text{ \AA}$ . Для заметного увеличения

интенсивности необходимо также достаточное увеличение диаметра макромолекулы при нагревании. Надо отметить, что рост температуры может вызвать и уменьшение интенсивности дифракционных максимумов в соответствии с фактором Дебая — Валлера [1, 2]. Однако при  $l=15$  Å влиянием этого фактора можно пренебречь, в то время как при  $l=5$  Å он может заметно влиять на интенсивность.

Таким образом, приведенные выше экспериментальные данные для пяти полимеров показали существование общего для всех явления, заключающегося в обратимом непрерывном увеличении интенсивности  $I$  и интегральной интенсивности  $P$  основного рентгеновского рефлекса с ростом температуры. Увеличение значения  $P$  у некоторых полимеров (ПФССО, ПФ) происходит при постоянной ширине рефлекса. У других полимеров (ПХФССО, ПДФС) при нагревании ширина рефлекса заметно уменьшается, что может быть связано с ростом упорядоченности структуры или с увеличением эффективного размера упорядоченных областей.

Обратимое изменение интегральной интенсивности рефлексов с ростом температуры в 1,5–2 раза при отсутствии фазовых переходов до сих пор, насколько нам известно, не обнаруживалось ни у полимеров, ни у других веществ. Изменения в распределении электронной плотности из-за теплового расширения дают возможность, как показывают расчеты, удовлетворительно объяснить наблюдаемый рост интенсивности. Если тепловое расширение определяет изменения интенсивности, то естественно объясняется, почему эти изменения происходят непрерывно и линейно с температурой и почему они полностью обратимы.

Авторы признательны А. И. Китайгородскому за ценные советы при обсуждении работы, а также Н. Н. Макаровой, Т. П. Остаповой и В. В. Кирееву за предоставленные для исследования образцы полимеров.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VIII 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, 1950, стр. 274.
2. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 428.
3. S. Krimm, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 6, 667, 1951.
4. В. Ю. Левин, В. П. Жуков, Д. Я. Цванкин, А. А. Жданов, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 231, 889, 1976.
5. К. А. Андрианов, А. М. Кононов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., Б10, 320, 1968.
6. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Д. Я. Цванкин, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, М. Н. Ильина, Н. Н. Макарова, Высокомолек. соед., Б16, 208, 1974.
7. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
8. W. O. Statton, Ann. N. Y. Acad. Sci., 83, 27, 1959.
9. C. R. Desper, N. S. Schneider, E. Higginbotham, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 15, 457, 1977.
10. S. B. Clough, A. Blumstein, Polymer Preprints, 18, 1, 1977.
11. C. L. Beatty, J. M. Pochan, M. F. Froix, D. D. Hinman, Macromolecules, 8, 547, 1975.
12. N. S. Schneider, C. R. Desper, R. E. Singler, J. Appl. Polymer Sci., 20, 3087, 1976.
13. F. H. Wendorf, H. Finkelman, H. Ringsdorf, Polymer Preprints, 18, 5, 1977.
14. P. R. Swan, J. Polymer Sci., 56, 403, 1962.
15. Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А18, 2691, 1976.
16. G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson, Proc. Roy. Soc., A279, 98, 1964.
17. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 328.
18. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 119.

**A NEW TYPE OF TEMPERATURE VARIATIONS  
OF X-RAY DIFFRACTION PATTERNS FROM A SERIES OF POLYMERS**

***Tsvankin D. Ya., Levin V. Yu., Papkov V. S., Zhukov V. P.,  
Zhdanov A. A., Andrianov K. A.***

**S u m m a r y**

In distinct from the usually observed decrease in the intensity of X-ray reflexes by increase of temperature, for the polymers investigated namely: polyphenylsesquioxane, poly-*m*-chlorophenylsesquioxane, polydiphenyl siloxane, cyclic siloxane polymers, polyphosphazenes, with the increase of temperature both the intensity *I* and the integral intensity *P* of the main diffractional maximum characterizing interchain distances in the structure of these polymers, increase. Temperature intensity variations are completely reversible. The increase of the intensity of X-ray reflexes can be the result of heat expansion, at which electron density of the main part of macromolecule does not vary, and electron density in the boundary region of intermolecular contacts decreases. These variations should cause the increase of intensity of intermolecular diffractional maximum. The phenomenon discovered of the reversible increase of the intensity of diffractional maxima with the increase of temperature can be observed at a rather considerable value of thermal expansion coefficient for the polymers with a large diameter of macromolecules  $\sim 10-15 \text{ \AA}$ .

---