

УДК 541.64.539.2

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЯВЛЕНИЕ БОЛЬШИХ ПЕРИОДОВ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

© 2001 г. Б. М. Гинзбург, Н. Султонов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук
199178 Санкт-Петербург, Большой пр., 61

Поступила в редакцию 22.06.2000 г.

Принята в печать 28.09.2000 г.

Методом малоугловой рентгенографии исследованы высокоориентированные аморфно-кристаллические образцы ряда полимеров: изотактического ПП, ПЭНП и других. Показано, что проявление больших периодов на малоугловых рентгенограммах в виде дискретных рефлексов во многом определяется температурой эксперимента. В зависимости от температуры эксперимента интенсивность рефлексов I_m может обратимо увеличиваться или падать вплоть до их полного исчезновения. Изменения I_m трактуются как следствие изменений плотности внутрифибриллярных аморфных участков вследствие затягивания цепей из межфибриллярного пространства при понижении температуры или ухода в межфибриллярное пространство при ее повышении. Высказано предположение, что для любого полимера имеются характеристические температуры: T_l – со стороны низких температур, и T_h – со стороны высоких, при которых происходит резкое изменение характера температурной зависимости I_m .

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что повышение температуры часто приводит к увеличению больших периодов d и росту интенсивности I_m малоугловых рентгеновских рефлексов от ориентированных аморфно-кристаллических образцов полимеров [1–3]. При этом имеется в виду и температура отжига образцов, и температура окружающей среды во время измерений. В последнем случае во время первого цикла нагревания – охлаждения наблюдали как обратимые, так и необратимые изменения указанных параметров, а во время второго цикла – только обратимые. Изменения I_m трактовали как результат процессов перестройки надмолекулярной структуры, связанных либо с поверхностным плавлением кристаллитов (уменьшение I_m), либо с дополнительной кристаллизацией (увеличение I_m). При этом считали, что при температурах, значительно более низких, чем температура отжига,ника-

ких изменений надмолекулярной структуры вообще не происходит [3].

С другой стороны, далеко не все аморфно-кристаллические образцы кристаллизующихся полимеров дают малоугловые рентгеновские рефлексы. К таким полимерам относятся ПТФЭ, различные ЖК-полимеры, большинство ПИ и до недавнего времени – целлюлоза и ее производные. Отправной точкой на температурной шкале при исследованиях обычно была комнатная температура. Однако, очевидно, что комнатную температуру надо соотносить с характеристическими значениями температуры для данного полимера. Для одного полимера наличие малоугловых рентгеновских рефлексов может быть обусловлено тем, что в комнатных условиях он находится при “повышенной” для него температуре. Для другого, напротив, отсутствие рефлекса связано с “пониженной” комнатной температурой. Несомненно, что важную роль в проявлении больших периодов играет жесткость, или подвижность макромолекул.

E-mail: ginzburg@tribol.ipme.ru (Гинзбург Борис Моисеевич).

В этой связи особый интерес вызывают исследования аморфно-кристаллических образцов гибкоцепных полимеров при пониженных температурах. Во-первых, интересно убедиться, что при понижении температуры ниже комнатной происходят те же процессы, что и при повышении температуры, только в обратном порядке. Во-вторых, естественно предположить, что однотипный характер процессов должен происходить лишь в ограниченном интервале температур. Представляло интерес установить, при каких температурах, повышенных или пониженных, этот характер меняется, какими структурными моделями описывается характер указанных процессов и с какими характеристическими температурами для полимеров связан указанный интервал.

Основная задача данной работы состояла в детальном исследовании изменений надмолекулярной структуры при "пониженных" температурах. При этом особое значение мы придавали измерениям такого параметра, как интенсивность малоуглового рефлекса в широком интервале температур.

В качестве основных объектов исследования в настоящей работе выбрали типичные гибкоцепные полимеры – изотактический ПП и ПЭНП. Ряд экспериментов проводили на образцах ПВС, ПА-6 и статистического сополимера ПВДФ с гексафторпропиленом (ГФП) (10 мол. % звеньев ГФП) – материала марки Ф-26.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Из гранул ПЭНП промышленного производства (со средневязкостной $M_\eta = 25 \times 10^3$) прессовали пленки толщиной 1.4 мм при 200°C и давлении 5 МПа. Пленки закаляли в воде при комнатной температуре. Затем их подвергали одноосному растяжению на 350% при 85°C и далее либо непосредственно исследовали, либо предварительно отжигали при 100°C в течение 1 ч в фиксированном состоянии.

Пленки из промышленного ПП марки Моплен предварительно растягивали на 400% при 120°C, а затем отжигали в свободном состоянии при 150°C в течение 1 ч.

Исходным материалом для получения образцов ПА-6 служила промышленная ориентированная пленка из ПА марки ПК-4 толщиной 70 мкм. Пленку предварительно растягивали вдоль направления ориентации при 150°C на 60%; затем отжигали в вакууме 0.13 Па при 200°C в течение 2 ч в свободном состоянии.

Пленки из промышленного материала Ф-26 предварительно растягивали на 200% в комнатных условиях, а затем отжигали при 70°C в течение 1 ч.

В качестве объектов ПВС использовали пленки и волокна из атактического полимера лабораторного синтеза. Пленки отливали из водных растворов, растягивали при 200°C до предразрывного состояния, а затем дополнительно отжигали при 150°C в течение 1 ч. Волокна получали путем формования из концентрированных водных растворов ПВС по "сухому" способу формования при 235°C, варьируя степень термовытяжки.

Пленки из ТАЦ промышленного производства предварительно ориентировали растяжением на 100% при 150°C. Затем пленки отжигали при 240°C в течение 6 ч.

Съемку малоугловых и большеугловых фоторентгенограмм проводили одновременно, от одного и того же участка образца, в лабораторных камерах. Количественные измерения распределений интенсивности в области малых углов рассеяния осуществляли с помощью камеры КРМ-1, а в области больших углов – на дифрактометрах ДРОН-1,5 и ДРОН-2 ("Буревестник", Санкт-Петербург). Во всех случаях использовали $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены малоугловые и большеугловые фоторентгенограммы некоторых исследованных образцов при комнатных условиях. Все они давали на первой слоевой линии малоугловые рентгеновские рефлексы штриховой формы, характерные для фибриллярных систем.

Обратим внимание на малоугловые рентгенограммы волокон из ПВС. Рентгенограммы на рис. 1г–1е относятся к образцам одной серии волокон, отличающихся только степенью вытяжки. Рефлекс расплывается вдоль направления слоевой линии (переход от рис. 1г к рис. 1д) и на рис. 1е вообще не виден, несмотря на более длительную экспозицию. В другой серии волокон, получен-

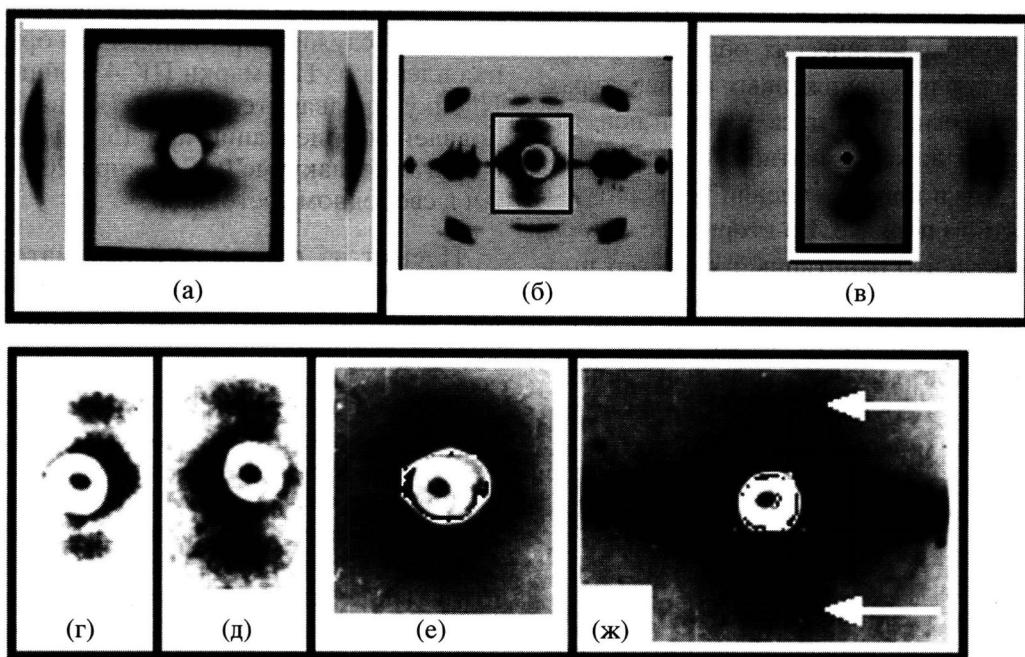


Рис. 1. Малоугловые и большеугловые фоторентгенограммы ряда исследованных объектов: а – пленки из ПЭНП, вытянутые при 85°C и охлажденные в фиксированном состоянии; б – пленки из изотактического ПП, вытянутые при 165°C и охлажденные в фиксированном состоянии; в – ориентированные пленки из ПА-6, отожженные при 200°C в свободном состоянии; г–ж – малоугловые рентгенограммы волокон из ПВС (г–е – волокна одной серии, полученные сухим способом формования и вытянутые при 235°C в различной степени вплоть до полного исчезновения рефлекса на рис. е при съемке в комнатных условиях; ж – волокна другой серии, для которых на малоугловых дифрактограммах наблюдается монотонное падение интенсивности с ростом угла рассеяния; виден размытый рефлекс (указан стрелками), сливающийся с сильным диффузным рассеянием от микропор).

ных методом “мокрого формования”, при достаточно большой степени вытяжки на малоугловых рентгенограммах наблюдается слияние слабого и размытого рефлекса с диффузным рассеянием (рис. 1ж). Только на фоторентгенограмме выявляются следы малоуглового рентгеновского рефлекса, а по дифрактограммам кажется, что рефлекс полностью исчез.

На рис. 2а представлена серия малоугловых дифрактограмм для образцов из изотактического ПП при понижении температуры до -90°C. Аналогичные кривые были получены при последующем нагревании: дифрактограммы менялись обратимо. Первое, что бросается в глаза, это уменьшение интенсивности рефлекса более чем в 2 раза без существенного изменения его формы. Кроме того, видно, что снижение интенсивности происходит неравномерно.

Аналогичные кривые были получены для ПЭНП и других полимеров. При этом для ПЭНП интенсивность уменьшалась в ~2 раза, для ПА-6 и ПВС изменялась слабо, для ТАЦ вообще не изме-

нялась, а для Ф-26 интенсивность рефлекса менялась довольно резко, и при -90°C рефлекс практически исчезал (рис. 3).

Неизменность формы малоугловых рентгеновских рефлексов (для всех полимеров) подтвердилась при перестроении указанных кривых в приведенных координатах $I/I_m, \theta/\theta_m$, где I и θ – соответственно интенсивность и половина угла рассеяния, а индекс “ m ” означает их величину, соответствующую максимуму интенсивности в рефлексе (рис. 2б). По перестроенным кривым по методике [4] были получены структурные параметры фибрилл (таблица). Неизменность этих параметров означает, что причиной наблюдающихся изменений интенсивности может быть только изменение разности плотностей кристаллических и аморфных участков, $\Delta\rho = \rho_a - \rho_b$.

Образцы Ф-26, таким образом, являются примером систем, которые в определенных условиях не дают малоугловых рентгеновских рефлексов, но последние появляются при повышении температуры. Большая относительная ширина малоугло-

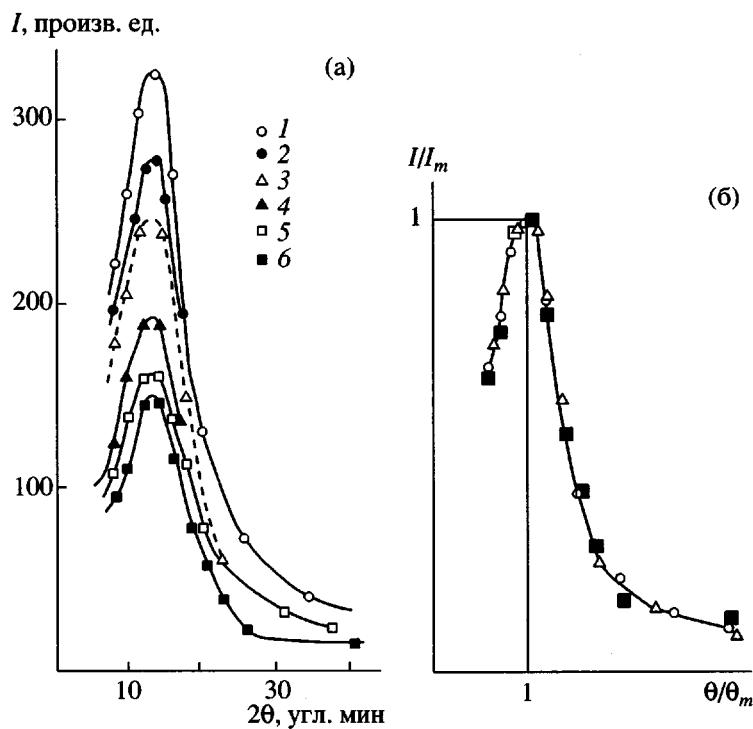


Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы, снятые для пленок из изотактического ПП при пониженных температурах. Изменения дифрактограмм обратимы. а: малоугловые дифрактограммы в обычных координатах при 25 (1), 0 (2), -20 (3), -40 (4), -70 (5), -90°C (6). б: малоугловые дифрактограммы в приведенных координатах для кривых 1, 3 и 6 на рис. 2а.

вых рефлексов ($\Delta\theta/\theta_m$) для образцов Ф-26 указывает и на специфику их структуры, которая при прочих равных условиях (понижении $\Delta\theta$) и приводит к вырождению рефлекса. Эта специфика заключается в сильной дисперсии значений больших периодов $\Delta_d \approx 0.6$ (таблица). Кривая 4 на рис. 3 – это диффузное рассеяние от фибрill с большими периодами. Интенсивность кривой 4 (в месте расположения максимума на кривых 1–3) составляет около 70 произв. ед. и, таким образом, надо считать, что при понижении температуры она уменьшилась в ~3 раза. Эта оценка важна для расчета увеличения плотности аморфных участков при понижении температуры (см. ниже).

Отметим, что часто производят некорректное отделение диффузного рассеяния, вызываемого порами, от экстремального рассеяния, обусловленного большими периодами, по касательной к двум ветвям рефлекса, возрастающей и спадающей (кривая 5 на рис. 3), или по плавной кривой под рефлексом (кривая 6). Такое отделение фона было подвергнуто критике в работе [5]. Видно, что касательная, по которой производится некорректное отделение фона – близка, а плавная кривая 6 практически совпадает с кривой 4 и отделяет отнюдь не диффузное фоновое рассеяние,

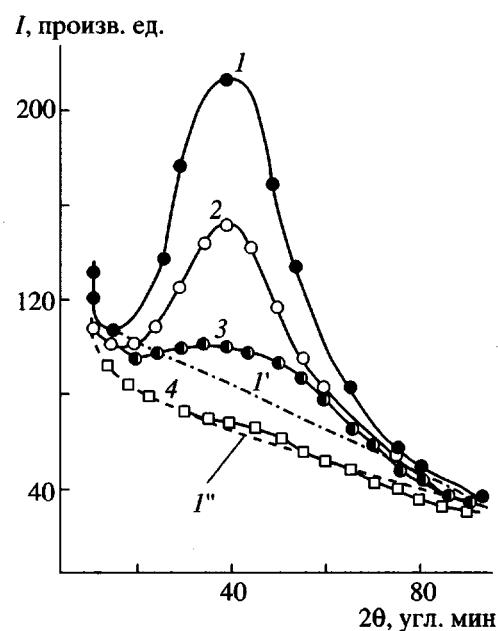


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы, снятые для пленок из Ф-26 при пониженных температурах. Изменения дифрактограмм обратимы. $T = 25$ (1), 0 (2), -20 (3), -90°C (4). I' – кривая, соответствующая некорректному отделению диффузного фона по касательной линии к двум ветвям контура кривой 1; I'' – то же по плавной линии под кривой 1.

Параметры одномерных решеток с большими периодами для ориентированных пленок из различных полимеров, рассчитанные по методике, описанной в работе [4] (условия получения и обработки пленок даны в тексте)

Полимер	Температурный интервал, °C	Большой период d , Å	Дисперсия большого периода по длине Δ_d	Доля кристаллита в большом периоде a	Дисперсия длины кристаллитов Δ_a	Доля переходной зоны в большом периоде t	Параметр Г-распределения аморфных участков по длине m
ПЭНП	-90...+25	241	0.43	0.4	0.08	0.08	2
ИПП	-90...+25	354	0.38	0.5	0.13	0	2
Ф-26	0-25	132	0.6	0.55	0.11-0.13	0.13	1-2
ПА-6	-90...+25	97	0.26	0.5	0.1	0.01-0.05	5
ПВС	-90...+25	132	0.6	0.5	0.13	0.18	1

а диффузное рассеяние от системы больших периодов. Это подтверждает справедливость критического анализа, проведенного в работе [5].

Аналогичный пример дают волокна из ПВС, полученные при высоких степенях термовытяжки [1]. Как отмечалось выше, с ростом степени вытяжки волокон из ПВС малоугловой рефлекс исчезает (рис. 1е и рис. 4, кривая 1). Однако это не означает исчезновения структуры больших периодов. В условиях повышенной температуры малоугловой рефлекс от таких волокон снова появляется

(рис. 4, кривая 2), причем его появление обратимо; после охлаждения до комнатной температуры рефлекс вновь исчезает (рис. 4, кривая 3).

Итак, наблюдаемые обратимые изменения интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов при вариации температуры в интервале от комнатной до -90°C, можно объяснить только изменениями $\Delta\rho$. Интерес вызывает то обстоятельство, что при вариации температуры в указанном интервале величина большого периода, а также продольные размеры кристаллических и аморфных участков не меняются в пределах ошибок измерений. Неизменность размеров кристаллитов, определенных по распределениям интенсивности в малоугловых рентгеновских рефлексах (таблица), подтверждается неизменностью профилей меридиональных рефлексов в больших углах.

Уменьшение $\Delta\rho = \rho_a - \rho_b$ при охлаждении может происходить либо вследствие уменьшения плотности кристаллической решетки, либо из-за увеличения плотности аморфных участков. Уменьшение плотности кристаллической решетки при охлаждении твердых тел встречается сравнительно редко и в полимерах до сих пор не встречалось. Проведенные нами изменения показали, что при понижении температуры межплоскостные расстояния, как правило, уменьшаются (рис. 5), т.е. происходит увеличение плотности кристаллитов, которое должно приводить к росту интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов. Таким образом, уменьшение интенсивности рефлексов в несколько раз можно объяснить только ростом плотности аморфных участков.

Поскольку интенсивность малоугловых рентгеновских рефлексов пропорциональна $(\Delta\rho)^2$, а плотность аморфных участков составляет ~0.9

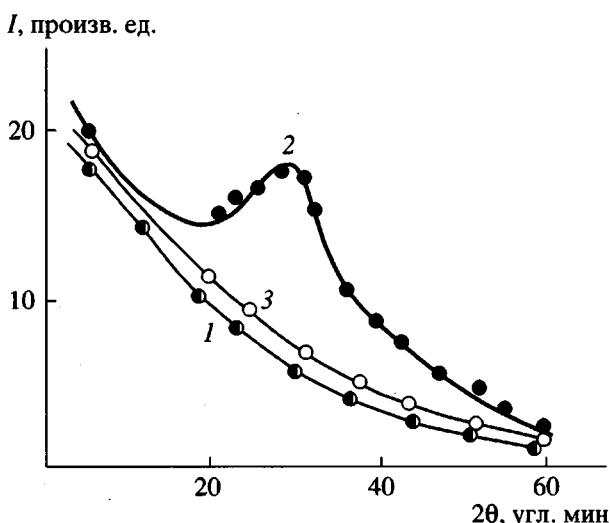


Рис. 4. Малоугловые дифрактограммы, снятые для волокон из ПВС (сформованных при 235°C с высокой степенью вытяжки). $T = 25$ (1, 3 – после охлаждения – нагревания) и 180°C (2). Фото-рентгенограмма, соответствующая кривой 1, приведена на рис. 1е.

плотности кристаллитов, численная оценка показывает, что для изменения интенсивности рефлексов в 2–3 раза необходимо увеличение плотности аморфных участков на 3–5%.

Такое увеличение может возникнуть путем затягивания части цепей из межфибриллярного пространства. Данный процесс может быть описан моделью фибрилл с аморфными пучностями [6]; при этом крайне малые изменения большого периода, практически не регистрируемые экспериментально, могут обеспечить заметные изменения $\Delta\rho$.

Обратный процесс – уход части цепей в межфибриллярное пространство при нагревании обеспечивает появление рефлексов заметной интенсивности в случае “безрефлексных” образцов Ф-26 и ПВС, а также увеличение интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов для других полимеров.

На рис. 6 представлены изменения I_m в произвольных единицах, поэтому обсудим только температурные зависимости I_m для каждого полимера.

Для ПА-б значения I_m меняются мало (рис. 6, кривая 4) и еще меньше для ПВС (рис. 6, кривая 5). По-видимому, это связано с наличием развитой сетки водородных связей в указанных полимерах. В случае ТАЦ, где дополнительно накладывается жесткость отдельных макромолекул, вообще не удалось наблюдать какие-либо изменения малоугловых рентгеновских рефлексов. Для Ф-26 значения I_m меняются довольно резко (рис. 6, кривая 3), что может быть связано с необычной способностью образцов этого полимера к большой макроскопической деформации, значительно превышающей деформацию больших периодов, а в некоторых случаях – при полном отсутствии последней [7].

Для изотактического ПП и ПЭНП можно отметить изменение хода кривой в определенном интервале температур. Для ПЭНП ниже -40°C интенсивность малоугловых рентгеновских рефлексов почти не меняется (рис. 6, кривая 2). Интересно отметить, что для ПЭНП, не подвергнутого отжигу, температурный ход интенсивности рефлексов повторяется, но вся кривая смещается в сторону меньших значений I_m (рис. 6, кривая 2'). Очевидно, до отжига плотность аморфных участков выше, а разность плотностей $\Delta\rho$ – меньше, чем после отжига. Область же температур (-40°C), где

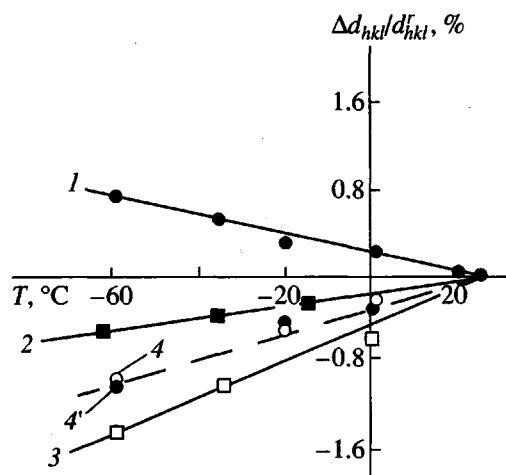


Рис. 5. Относительное изменение межплоскостных расстояний в кристаллических решетках изотактического ПП и ПЭНП при понижении температуры; d'_hkl – межплоскостное расстояние, определенное при 25°C по рефлексам hkl , Δd_{hkl} – изменение этого расстояния при изменении температуры. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют межплоскостным расстояниям, определенным соответственно по рефлексам 110, 130 и 040 решетки изотактического ПП; кривые 4, 4' – то же для ПЭНП соответственно по рефлексам 110 и 010.

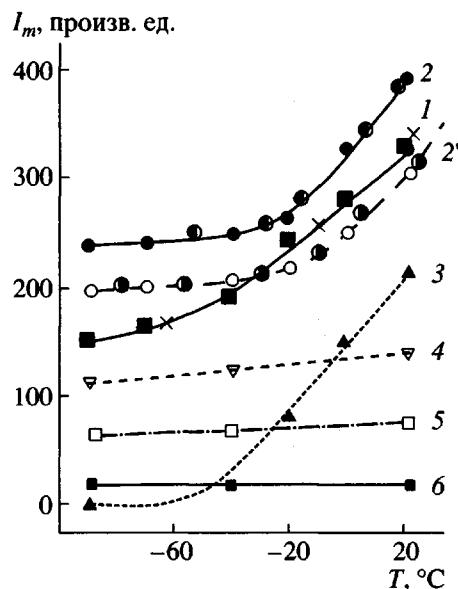


Рис. 6. Зависимости интенсивности малоуглового рефлекса в максимуме I_m от температуры. 1 – пленки из изотактического ПП; 2 – отожженные пленки из ПЭНП; 2' – то же, без отжига; 3 – пленки из Ф-26; 4 – пленки из ПА-б; 5 – пленки из ПВС; 6 – пленки из ТАЦ. Условия получения и обработки пленок даны в тексте. Разные точки на кривых 1, 2 и 2' соответствуют охлаждению до -90°C и последующему нагреванию до комнатной температуры.

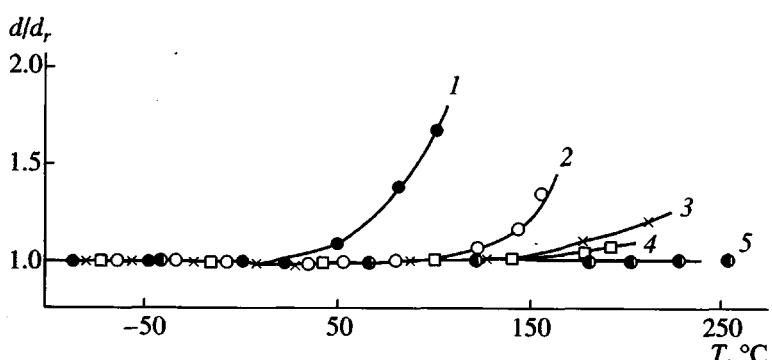


Рис. 7. Зависимости относительных изменений больших периодов d/d_r от температуры эксперимента. d – большой период при данной температуре; d_r – большой период при комнатной температуре. Все изменения d/d_r , обратимы. 1 – ПЭНП (предварительный отжиг при 100°C); 2 – изотактический ПП (150°C); 3 – ПВС (150°C); 4 – ПА-6 (200°C); 5 – ТАЦ (240°C). Для ТАЦ $d_r = 230 \text{ \AA}$, для остальных полимеров значения d_r , указаны в таблице.

происходит изменение хода кривой, не зависит от конкретной надмолекулярной структуры, а определяется природой полимера.

Для изотактического ПП ход кривой меняется примерно в том же интервале температур $-40\ldots-60^{\circ}\text{C}$ (рис. 6, кривая 1). Однако после указанного интервала интенсивность малоугловых

рентгеновских рефлексов продолжает уменьшаться, хотя и не так резко.

Таким образом, полученные пока немногочисленные данные свидетельствуют о том, что для исследованных полимеров имеются характеристические значения "пониженных" температур или области температур, проявляющиеся в особенностях температурной зависимости интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса. Анализ литературы показывает, что эти температуры (обозначим их T_i) не связаны с характеристическими температурами известных релаксационных переходов, определяемых другими методами [8]. Можно предположить, что они обусловлены торможением (при охлаждении) кооперативного движения участков многих цепей, связывающих фибриллы с межфибриллярным пространством.

На рис. 7 представлены относительные изменения больших периодов для исследованных полимеров, как при пониженных, так и при повышенных температурах. Подобных данных в литературе получено на удивление мало. Лучше всего изучен в этом плане ПЭ [1–3], имеются данные для ПП и ПА-6,6 [3].

Подчеркнем, что исследованные нами образцы были предварительно отожжены так, что изменения больших периодов, представленные на рис. 7, полностью обратимы. Интенсивность изменений d коррелирует с интенсивностью изменений I_m . Наиболее сильная зависимость наблюдается для ПЭНП, затем для изотактического ПП. Далее в порядке убывания изменчивости следуют ПА-6, ПВС и ТАЦ.

На рис. 8 приведены зависимости относительных изменений I_m/I_{mr} для ПЭНП и изотактического

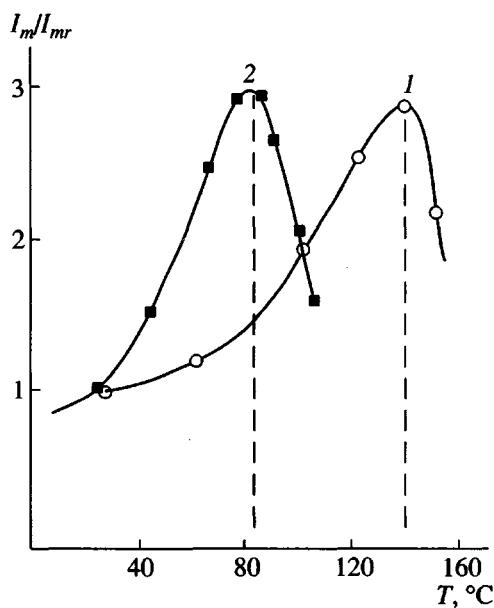


Рис. 8. Температурная зависимость относительных изменений I_m/I_{mr} (I_m – интенсивность малоуглового рефлекса в максимуме для температуры); 1 – ориентированные пленки из ПЭНП; 2 – ориентированные пленки из изотактического ПП. Условия получения и обработки пленок даны в тексте.

ПП при повышенных температурах. Подобного рода зависимости уже наблюдались в литературе [3]. Изменения I_m трактовались как результат процессов перестройки надмолекулярной структуры, связанных либо с дополнительной кристаллизацией (увеличение I_m), либо с предплавлением кристаллитов (уменьшение I_m). Полученные нами результаты позволяют говорить о третьем процессе, обусловленном обратимым переходом части цепей из межфибриллярного пространства во внутрифибриллярное.

Наличие максимума, вообще говоря, можно было предвидеть, так как неизбежно плавление кристаллитов при повышении температуры. В случае ПЭНП максимум наблюдается вблизи 85°C, а в случае изотактического ПП – вблизи 140°C. Возможно, значения температуры, при которых появляется максимум, связаны с плавлением наименее совершенных кристаллитов и тем самым должны коррелировать со значениями температуры плавления полимера (105 и 165°C соответственно), хотя они и достаточно (на 20–25°C) от них удалены. Однако нам представляется, что температура максимума (обозначим ее T_h) на температурной зависимости I_m имеет более глубокий смысл. Именно вблизи этой температуры возникает межфибриллярное проскальзывание при упругом растяжении ориентированных полимерных систем вдоль направления ориентации [9], а также повышенная подвижность и других надмолекулярных образований, что будет предметом более детального обсуждения в последующих публикациях.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Отсутствие рефлексов на малоугловых рентгенограммах не означает отсутствия больших периодов в аморфно-кристаллических образцах полимеров. Проявление рефлексов во многом определяется температурой эксперимента, в зависимости от которой наблюдается увеличение или, напротив, падение интенсивности малоугловых рефлексов вплоть до их полного исчезновения.

В широком интервале температур интенсивность малоугловых рентгеновских рефлексов может значительно меняться без заметных изменений

других характеристик рентгенограмм, связанных с параметрами надмолекулярной структуры образцов – большими периодами, размерами кристаллитов и аморфных участков, их распределений по размерам и т.п. Эти изменения интенсивности трактуются как следствие изменений плотности внутрифибриллярных аморфных участков вследствие затягивания цепей из межфибриллярного пространства при понижении температуры или ухода в межфибриллярное пространство при ее повышении. Плотность аморфных участков при этом меняется на 3–5%. Для каждого полимера имеются характеристические температуры T_l и T_h , по достижении которых температурный ход изменений интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов и их положения (величины большого периода) достаточно резко меняется. Со стороны низких температур область ниже T_l характеризуется замедлением изменений надмолекулярной структуры. Значение T_l не связано с температурами известных релаксационных переходов. В области высоких температур величина I_m проходит через максимум при температуре T_h , которая на 20–25°C ниже температуры плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джайл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
3. Марухин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
4. Ашеров Б.А., Гинзбург Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 894.
5. Гинзбург Б.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1151.
6. Гинзбург Б.М., Курбанов К.Б., Бресткин Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1749.
7. Туйчиев Ш., Султанов Н., Рашидов Д., Магдалев Е.Т., Сармина В.И., Гинзбург Б.М. Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 3. С. 227.
8. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.
9. Ginzburg B.M., Tuichiev Sh. // J. Macromol. Sci. B. 1992. V. 31. № 3. P. 291.

The Effect of Temperature on the Development of Long Periods in Oriented Semicrystalline Polymers

B. M. Ginzburg and N. Sultonov

*Institute of Machine Engineering Problems, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 61, St. Petersburg, 199178 Russia*

Abstract—Highly oriented semicrystalline samples based on isotactic PP, LDPE, and other polymers were studied by the method of small-angle X-ray scattering. As was shown, the development of long periods as discrete X-ray reflections on small-angle X-ray patterns is primarily controlled by the temperature of experiment. Depending on the experimental temperature, the intensity of X-ray reflections I_m may reversibly increase or decrease up to their complete disappearance. Changes in I_m are treated as a consequence of changes in the density of intrafibrillar amorphous regions due to chain extension from interfibrillar regions with decreasing temperature or transition to interfibrillar space with increasing temperature. The assumption was made that any polymer is characterized by the following characteristic temperatures: T_l is the characteristic temperature from the side of low temperatures and T_h is the characteristic temperature from the side of high temperatures at which a dramatic change in the pattern of temperature dependence of I_m takes place.