

УДК 541.64:542.954:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПОСЛЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ ДОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

© 2007 г. Ю. М. Бойко*, К. Ståhl**, В. А. Марихин*, Л. П. Мясникова*

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

**Department of Chemistry, Building 207, Technical University of Denmark
2800 Kongens Lyngby, Denmark

Поступила в редакцию 08.08.2006 г.
Принята в печать 26.01.2007 г.

Методом рентгеноструктурного анализа в больших углах исследована структура образцов ПЭТФ, подвергнутых многоступенчатому отжигу ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}$ в высоком вакууме (так называемая твердофазная дополиконденсация). Расчет размеров кристаллитов проводили путем анализа полуширины соответствующих рефлексов по методам Ритвельда, Шерпера и Хоземана. С повышением молекулярной массы (M_{η}) ПЭТФ от 4.5×10^4 до 3×10^5 наблюдали увеличение размеров кристаллитов в трех кристаллографических направлениях (100, 010, 001). Возрастание толщины кристаллического сердечника ламели (длина складки в направлении $\bar{1}05$) $D_{\bar{1}05}$ от 40 до 58 Å (метод Ритвельда) в исследованном диапазоне ММ сопровождалось повышением $T_{\text{пл}}$ на 19°C. Обсуждена роль размера $D_{\bar{1}05}$ и межкристаллитных мостиков-связок, образуемых в процессе дополиконденсации, в наблюдаемом увеличении $T_{\text{пл}}$ с ростом ММ. По уравнению Томсона–Гиббса рассчитана величина свободной поверхностной энергии σ_e торцевой грани кристаллита (поверхность складок). Значения σ_e для ПЭТФ с $M \times 10^{-3} = 45, 100$ и 300 составили соответственно 24.3, 23.5 и 15 мДж/м². Эти величины оказались соизмеримыми с приводимыми в литературе рядом авторов значениями боковой поверхностной энергии кристаллитов 13–19 мДж/м². Сделан вывод о том, что доля мостиков-связок в межкристаллитном пространстве существенно превышает долю складок на торцевой поверхности ПЭТФ не только с $M = 300 \times 10^3$, но и с $M = 45 \times 10^3$ и 100×10^3 .

ВВЕДЕНИЕ

Гель-технология является одним из эффективных методов ориентационного упрочнения для получения высокопрочных высокомодульных нитей и волокон из сверхвысокомолекулярного ПЭ с механическими показателями, близкими к теоретическим оценкам [1, 2]. Перспективным представляется развитие такого подхода и для других типов полимеров (полиамидов, полиэфиров), получаемых методом поликонденсации. Однако значения ММ для этих полимеров (например, ПЭТФ) при использовании традиционной технологии поликонденсации в расплаве обычно составляют $\sim 3 \times 10^4$ [3, 4]. Эти величины намного меньше значений $M = 10^6$ – 10^7 , достигнутых для

полимеризационных материалов, и оказываются недостаточными для осуществления гель-технологии применительно к ПЭТФ.

Одним из путей повышения ММ низкомолекулярных поликонденсационных полимеров является дополиконденсация в твердом [5–10] или гелеобразном состоянии [11]. Использование такого подхода позволяет получить ПЭТФ со значением ММ порядка 3×10^5 [8]. Нам не удавалось синтезировать ПЭТФ с более высокими значениями ММ, что было объяснено резким снижением концентрации концов цепей в процессе дополиконденсации и малой вероятностью химической реакции между ними как необходимого условия для роста ММ. Пока остается также открытым вопрос, достаточны ли эти значения ММ для осуществления гель-технологии для ПЭТФ.

E-mail: yuri.boiko@mail.ioffe.ru (Бойко Юрий Михайлович).

Для образцов ПЭТФ, полученных по методу твердофазной дополиконденсации, были выявлены следующие особенности плавления [8]. Во-первых, истинный интервал плавления $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{и}}$ становился очень узким (1–2°C) и слабо зависел от ММ в диапазоне $M = (43–300) \times 10^3$. Во-вторых, при увеличении ММ от 43×10^3 до 300×10^3 заметно повышалась истинная температура плавления материала $T_{\text{пл}}^{\text{и}}$ от 246 до 272°C. Значения $T_{\text{пл}}^{\text{и}}$ и $\Delta T_{\text{пл}}^{\text{и}}$ получали путем экстраполяции к нулевой скорости нагревания в зависимостях $T_{\text{пл}}$, а также температур начала T_1 и конца плавления T_2 , по методу, предложенному Illers [12]. Для сравнения по данным наших измерений при двух скоростях сканирования (1.25 и 5 град/мин) для ПЭТФ с $M = 15 \times 10^3$, закристаллизованного из аморфного состояния при 180°C на воздухе и не подвергнутого твердофазной дополиконденсации, значение $\Delta T_{\text{пл}}$ соответственно составляло 15 и 20°C, а для ПЭТФ с $M = 300 \times 10^3$, полученного при помощи твердофазной дополиконденсации, при тех же скоростях сканирования $\Delta T_{\text{пл}} = 2$ и 4°C. Согласно работам [13, 14], этот эффект указывает на повышение параметра кооперативности плавления (длины участка цепи, переходящего в расплав в состояние статистического клубка при плавлении как единое целое) для образцов, прошедших стадию дополиконденсации.

Как известно, увеличение $T_{\text{пл}}$ может быть обусловлено двумя факторами – ростом продольного (вдоль направления цепи) размера кристаллита и изменением значения торцевой поверхностной энергии кристаллита σ_e (например, вследствие увеличения доли проходных молекул). Для выяснения отмеченных особенностей плавления высокомолекулярного ПЭТФ, в частности, для ответа на вопрос, не связан ли заметный рост значения $T_{\text{пл}}$ при повышении ММ с увеличением длины складки (продольного размера кристаллита) или с изменением удельной торцевой поверхностной энергии, в настоящей работе было проведено исследование структуры ПЭТФ методом рентгеновской дифракции в больших углах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из гранул промышленного ПЭТФ ($M_n = 30 \times 10^3$) методом прессования расплава при 280°C готовили пленки с последующей закалкой в воде с тающим льдом. Аморфные пленки ПЭТФ толщиной ~100 мкм затем подвергали ступенчатому отжигу, вплоть до 245°C, с получением образцов с M_n в диапазоне $(45–300) \times 10^3$ по методике [8].

Дифрактограммы образцов ПЭТФ регистрировали на стандартном дифрактометре с помощью двухкоординатного счетчика "Huber G670 imaging plate" в диапазоне углов дифракции $2\theta = 5^\circ–100^\circ$ в течение 2.5 ч. Монохроматизацию первичного пучка осуществляли с помощью кварцевого монохроматора (излучение $\text{Cu}K_\alpha$ -1). Ошибка при измерении углов дифракции 2θ не превышала 0.005°. Полуширина первичного пучка составляла 0.125°. Для устранения влияния возможной текстуры в пленке образец в процессе регистрации дифрактограмм вращался в плоскости, перпендикулярной первичному пучку, с частотой 1 Гц. Для определения размеров кристаллитов и дефектов экспериментальные дифрактограммы обрабатывали с помощью методов Ритвельда [15, 16], Шеррера [15, 16] и Хоземана [17].

Как известно [15, 16, 18], метод Шеррера обработка порошковых рентгенограмм был предложен в начале XX века для определения размеров областей когерентного рассеяния (блоков, зерен) в металлических поликристаллах. При этом полагали, что внутри блоков отсутствуют искажения, связанные со смещением ячеек, т.е. имеется дальний порядок, а увеличение полуширины рефлексов по сравнению с инструментальной обусловлено лишь геометрическими размерами областей когерентного рассеяния. В этом приближении расчет размеров кристаллитов D_{hkl} в направлении, перпендикулярном плоскостям (hkl) , проводили по формуле

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{(\Delta 2\theta)_n \cos \theta_m}, \quad (1)$$

где θ_m – угловое положение пика (максимума) рефлекса, рад; $(\Delta 2\theta)_n$ – истинная линейная полуширина рефлекса, рад; λ – длина волны используемого излучения; k – постоянная Шеррера, которая в общем случае зависит от формы областей когерентного рассеяния и индексов отражения; обычно принимают $k \approx 0.9$.

Для учета вклада полуширины первичного пучка, как правило, используют соотношение

$$(2\Delta\theta)_n^2 = (2\Delta\theta)_{\text{эксп}}^2 - (2\Delta\theta)_p^2 \quad (2)$$

Здесь $(2\Delta\theta)_{\text{эксп}}$ – линейная полуширина рефлекса, $(2\Delta\theta)_p$ – линейная полуширина первичного пучка, измеренная с использованием реперного образца.

Соотношение (2), однако, справедливо, если формы рефлексов и первичного пучка описываются функциями Гаусса. Для других функций используются иные соотношения [15, 16, 18].

Позднее данный метод был расширен для учета вклада в увеличение ширины рефлексов решеточных структур, обусловленных дефектами первого рода. Как известно [17, 18], в случае искажений первого рода атомы и мотивы смещаются из своих идеальных положений, но эти смещения невелики по сравнению с периодом решетки. Распределение величин таких смещений по объему образца описывается колоколообразными функциями типа Гаусса, Лоренца, Фойгта и т.д. Важно, что при этом решетка в “среднем” сохраняет дальний порядок. К числу искажений первого рода относят тепловое движение атомов, возникновение вакансий и внедренных атомов при образовании твердых растворов, внесение в среду искажений, связанных с воздействием механических напряжений, которые создают растяжение, сжатие и повороты блоков вокруг соответствующих осей, и т.д. Анализ влияния различного рода искажений первого рода на дифракционную картину в неорганических материалах подробно рассмотрен, например, в работе [18].

Среди искажений первого рода нас прежде всего интересуют искажения, связанные с наличием в объеме поликристаллического материала неоднородных внутренних механических напряжений, распределение значений которых описывается функцией Гаусса. Полагают, что последние вызывают внутри каждого блока изменения межплоскостных расстояний на разные величины, определяемые гауссовой статистикой. При этом сохраняется дальний кристаллографический порядок. Ширина рефлекса $(\Delta\theta)_e$ в данном случае определяется из соотношения [18]

$$(\Delta\theta)_e = 4\epsilon \operatorname{tg}\theta_m, \quad (3)$$

где $\epsilon = \Delta d_{hkl}/d_{hkl}$ – искажение межплоскостных расстояний внутри области когерентного рассеяния.

Если экспериментальная ширина рефлекса включает вклады от двух составляющих (размерная и деформационная ширины), то в принципе возможно их выделение при разложении рефлекса даже одного порядка на две составляющие, полагая, что форма рефлексов от размеров описывается функцией Лоренца, а от искажений – функцией Гаусса [15, 18]. Однако при этом зачастую возникает много неопределенностей, и для решения данного вопроса чаще используют методику, основанную на анализе ширины рефлексов нескольких порядков (достаточно двух) для рассматриваемого кристаллографического направления [15, 17]. Такой метод основан на существенно различных угловых зависимостях ширины рефлексов от размеров областей когерентного рассеяния и микроискажений (ср. уравнения (1) и (3)). При использовании данного подхода график зависимости $[(\Delta\theta)_n \cos\theta_m]^2 - \sin^2\theta_m$ должен представлять собой наклонную прямую. Из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, находят размер области когерентного рассеяния, а из наклона прямой к оси абсцисс $\operatorname{tg}\alpha$ – величину искажений решетки ϵ :

$$\epsilon = [(\operatorname{tg}\alpha)^{1/2}/4] \times 100\% \quad (4)$$

При анализе дифракционных картин от полимеров было обнаружено, что по сравнению, например, с металлами их рентгенограммы обычно содержат весьма ограниченное число рефлексов, имеющих к тому же значительную полуширину. В редких случаях удается наблюдать несколько порядков дифракции, для которых характерно существенное уменьшение интенсивности и увеличение полуширины рефлексов для дальних порядков. Было показано [17, 19], что все эти особенности рентгенограмм обусловлены поликристаллическим характером агрегации структурных единиц – протяженных цепных молекул.

Вследствие большой длины макромолекул, разброса длины из-за ММР, наличия конформационных и структурных дефектов образование совершенной трехмерно-периодической кристаллической структуры весьма затруднено. Кроме того, при обычных условиях кристаллизации в неориентированном состоянии возникают кри-

сталлы из складчатых цепей, причем одна и та же молекула оказывается последовательно включенной как в упорядоченные (кристаллическая сердцевина ламелей), так и в неупорядоченные (поверхность складок) области. Вследствие указанных причин в отличие от низкомолекулярных твердых тел в полимерах кристаллы малых размеров с идеальной кристаллической структурой внутри них не образуются. Поэтому обработка дифрактограмм на основе рассмотренных выше подходов Шеррера представляется некорректной. Тем не менее, вследствие своей простоты данный метод повсеместно используется до сих пор.

Для описания строения агрегатов из цепных молекул и соответственно анализа картин дифракции от них были развиты представления о паракристаллическом характере укладки структурных элементов в трехмерной решетке и искажениях второго рода. Обобщение этого подхода было дано Хоземаном [17]. В такой системе нет строгой периодичности дальнего порядка. Хотя всегда можно указать некоторое среднее расстояние между ближайшими соседями, однако идеальные фиксированные равновесные положения на всем протяжении объекта отсутствуют. В таком случае “ошибка” в расстоянии между некоторыми двумя соседними элементами оказывается и на всех остальных расстояниях. Функция распределения местоположения соседей вместо идеально периодической при наличии дефектов первого рода в данном агрегате становится паракристаллической функцией распределения второго рода, в которой сравнительно отчетливо выражено распределение первых соседей, т.е. ближний порядок. Чем дальше “сосед”, тем более “размазанной” становится функция распределения, и на каком-то расстоянии (область взаимодействия, упорядоченность, радиус взаимодействия) она выходит на практически постоянный уровень.

Для объектов, описываемых функциями распределения второго рода, характерны высокие параметры разупорядоченности. При этом нарушения выражаются с помощью функций, имеющих статистический характер.

К числу основных дефектов второго рода в полимерных кристаллитах относятся нарушения сетки (взаимной упаковки), сдвиги молекул вдоль их осей, повороты молекул вокруг главной оси, а также наклоны и изгибы молекул. Сильные иска-

жения второго рода приводят к исчезновению дальних отражений, а резкость рефлексов падает с удалением от центра рентгенограммы к периферии.

В кристаллах с дефектами первого рода переход к соседнему блоку (граница) выражен резко и не превышает несколько десятых нанометра. В противоположность этому в паракристаллах переход между соседними упорядоченными областями совершается постепенно, и переходная зона может иметь объем, сравнимый с объемом упорядоченных областей. Упаковка молекул в таких зонах характеризуется повышенной дефектностью.

В методе Хоземана [17] размер кристаллита рассчитывается не по полуширине рефлекса, а по его интегральной полуширине $\Delta\beta(b)$, представляющей собой отношение

$$\Delta\beta(b) = \frac{\int_{b_1}^{b_2} I(b) db}{I_{\max}}, \quad (5)$$

где $b = (2\sin\theta_M)/\lambda$ – вектор рассеяния, $I(b)$ – интенсивность рассеяния после отделения фона и устранения аппаратурных искажений, I_{\max} – интенсивность рефлекса в максимуме. Для нахождения интегральной полуширины в данном случае необходимо провести перестройку формы рефлексов в зависимости от волнового вектора.

Интегральная полуширина любого порядка отражения от системы кристаллических плоскостей (hkl) связана с размером кристаллита D_{hkl} в направлении, перпендикулярном этой системе плоскостей, и величиной (тензором) паракристаллических искажений g_{hkl} следующим образом [17]:

$$\Delta\beta(b) = \frac{1}{D_{hkl}} + \frac{(n\pi g_{hkl})^2}{d_{hkl}}. \quad (6)$$

Здесь d_{hkl} – период идентичности в направлении, перпендикулярном плоскостям (hkl) , n – порядок отражения; $n = bd$ в соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга. Замена значения n в формуле (6) на bd_{hkl} дает

$$\Delta\beta(b) = \frac{1}{D_{hkl}} + (\pi g_{hkl})^2 d_{hkl} b^2 \quad (7)$$

Как и в случае метода Шеррера [15, 16, 18], для разделения вкладов от размеров и паракристаллических искажений необходимы два порядка дифракции. Тогда в координатах $\Delta\beta - b^2$ должна наблюдаться прямая, отсекающая на оси ординат отрезок $\Delta\beta_0 = 1/D_{hkl}$. Из наклона прямой $\operatorname{tg}\alpha = \Delta(\Delta\beta)/\Delta(b^2) = (\pi g_{hkl})^2 d_{hkl}$ находится величина паракристаллических искажений по соотношению

$$g_{hkl} = \left(\frac{\operatorname{tg}\alpha}{\pi^2 d_{hkl}} \right)^{1/2} \quad (8)$$

В методе Хоземана рассматриваются также искажения решетки, обусловленные наличием напряжений. Интегральная полуширина описывается так [17]:

$$\Delta\beta(b) = \frac{1}{D_{hkl}} + \frac{b}{\Psi_{(0)}}, \quad (9)$$

где $\Psi_{(0)}^{-1}$ – величина, характеризующая внутренние напряжения, которая может быть рассчитана из наклона зависимости $\Delta\beta - b$, $\operatorname{tg}\alpha = \Delta(\Delta\beta)/\Delta(b)$, как

$$1/\Psi_{(0)} = \operatorname{tg}\alpha \quad (10)$$

Показано [17], что при наличии трех порядков отражений можно детализировать характер искажений в кристаллитах, а именно, отличить паракристаллические искажения (в характере расположения кристаллографических плоскостей) от искажений, вызванных наличием упругих напряжений в кристаллах. В случае паракристаллических искажений для трех порядков отражений должна наблюдаться линейная зависимость в координатах $\Delta\beta - b^2$ и четко выраженная кривизна в координатах $\Delta\beta - b$. И наоборот, для искажений, обусловленных внутренними напряжениями, для трех порядков отражений линейной должна быть зависимость в координатах $\Delta\beta - b$, а выраженная кривизна – в координатах $\Delta\beta - b^2$.

Как было сказано выше, для анализа рентгенограмм методами Шеррера и Хоземана необходимо знать либо линейную, либо интегральную полуширину рассматриваемого рефлекса hkl . Определение указанных величин может быть сделано достаточно надежно для изолированных и интенсивных рефлексов. Однако возникают большие трудности выделения индивидуальных

рефлексов при анализе участков дифрактограмм с большим числом перекрывающихся рефлексов, как для ПЭТФ. Значительную проблему для частично кристаллических полимеров представляет также выделение так называемого аморфного гало и уровня фона различной природы.

Принципиально новые подходы к решению этих вопросов были развиты в середине 60-х годов XX века Rietveld [20] при анализе порошковых рентгенограмм от поликристаллических веществ, первоначально минералов. В настоящее время эти подходы получили широкое распространение [15, 16]. В основе метода лежит выбор для данного вещества типа элементарной кристаллографической ячейки, для которой по известным соотношениям теории дифракции рентгеновских лучей проводится компьютерный расчет углового положения и интенсивности всех возможных hkl рефлексов на дифрактограмме. Путем варьирования параметров ячейки добиваются наилучшего соответствия расчетной и экспериментальной дифрактограмм, причем последняя должна быть измерена в максимально возможном диапазоне углов дифракции. Считают, что любой рефлекс формально вносит вклад в суммарную интенсивность рефлексов на дифрактограмме во всей области углов дифракции. Естественно, реально это более ограниченная область углов дифракции, определяемая протяженностью так называемой “юбки” функции, используемой при расчетах для описания профиля рефлекса. Наиболее часто применяют функции Лоренца, Фойгта и Пирсона.

Поскольку функции, используемые в расчетной программе метода Ритвельда, одни и те же для всей области углов дифракции, появление различных перегибов, малоинтенсивных максимумов и даже дополнительных рефлексов на расчетной дифрактограмме приобретает большую обоснованность и надежность для последующего анализа данных.

В настоящей работе при расчете дифрактограмм формы рефлексов описывались функциями Фойгта. Параметры оптимизации включали девять базовых параметров Чебышева, масштабный фактор, шесть параметров элементарной кристаллографической ячейки, температурный фактор и ряд других параметров. В качестве исходных параметров оптимизации координат ис-

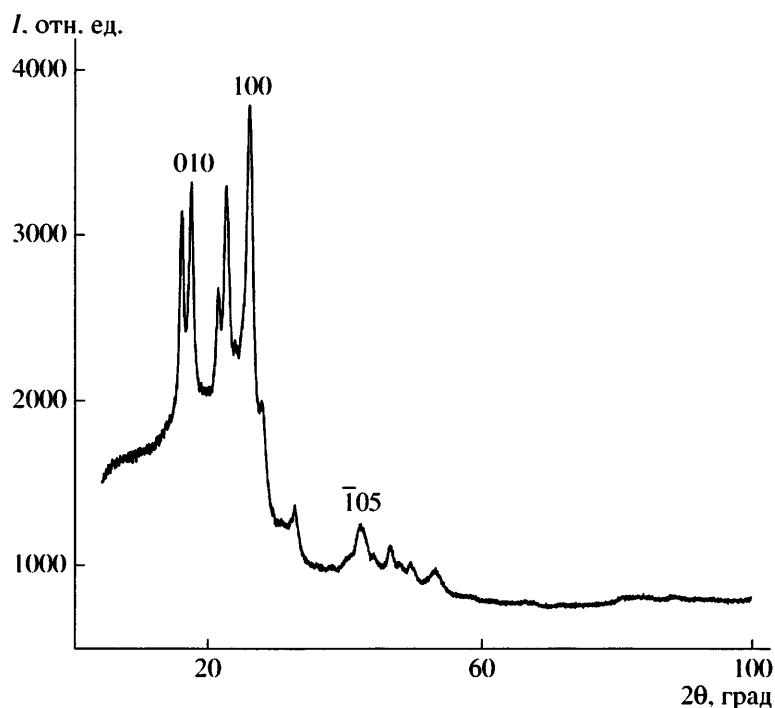


Рис. 1. Дифрактограмма образца ПЭТФ с $M_n = 300 \times 10^3$, подвергнутого твердофазной дополиконденсации.

пользовали параметры ячейки ПЭТФ из работы [21]. В результате анализа находили параметры элементарной кристаллографической ячейки и размеры кристаллитов без учета их дефектности, т.е. расчет проводили аналогично анализу одного порядка по методу Шеррера. Одной из целей работы было сопоставление данных, полученных методами Шеррера, Хоземана и Ритвельда. Для этого по программе Peakfit производили компьютерное разделение налагающихся рефлексов в определенных областях дифракции на составляющие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена типичная дифрактограмма для изученных образцов ПЭТФ, подвергнутых твердофазной дополиконденсации, на примере образца с $M_n = 3 \times 10^5$. На рис. 2 (кривая 1) показан результат обработки экспериментальной кривой, представленной на рис. 1, по методу Ритвельда. Непосредственно под кривой проведена базовая линия 2, соответствующая вкладу аморфного гало. Серийей вертикальных линий 3 отмечено угловое положение всех возможных рефлексов для ПЭТФ (для излучений $\text{Cu}K_{\alpha}-1$ и $\text{Cu}K_{\alpha}-2$), рассматриваемых в аналитической модели, а в нижней

части рисунка показана разница между экспериментальной и расчетной кривыми (кривая 4). Наблюдается хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными. На дифрактограмме имеется большое число перекрывающихся рефлексов. Такое обстоятельство существенно затрудняет выделение единичного пика и определения его линейной или интегральной полуширины, необходимых для расчета размера кристаллита по методам Шеррера и Хоземана соответственно. Поэтому мы, воспользовавшись дифрактограммой рис. 2, проводили компьютерное разложение перекрывающихся пиков на составляющие.

Максимальное число одновременно подгоняемых пиков в использованной компьютерной программе равно восьми. И для расчета размера кристаллитов двумя методами экспериментальную дифрактограмму после вычета интенсивности рассеяния от аморфного гало разбивали на три участка. На каждом из них проводили разложение интегральной интенсивности на отдельные пики и находили их полуширину (метод Шеррера) или площадь (метод Хоземана). Исходными параметрами процедуры компьютерной подгонки пиков на экспериментальной кривой являлись угло-

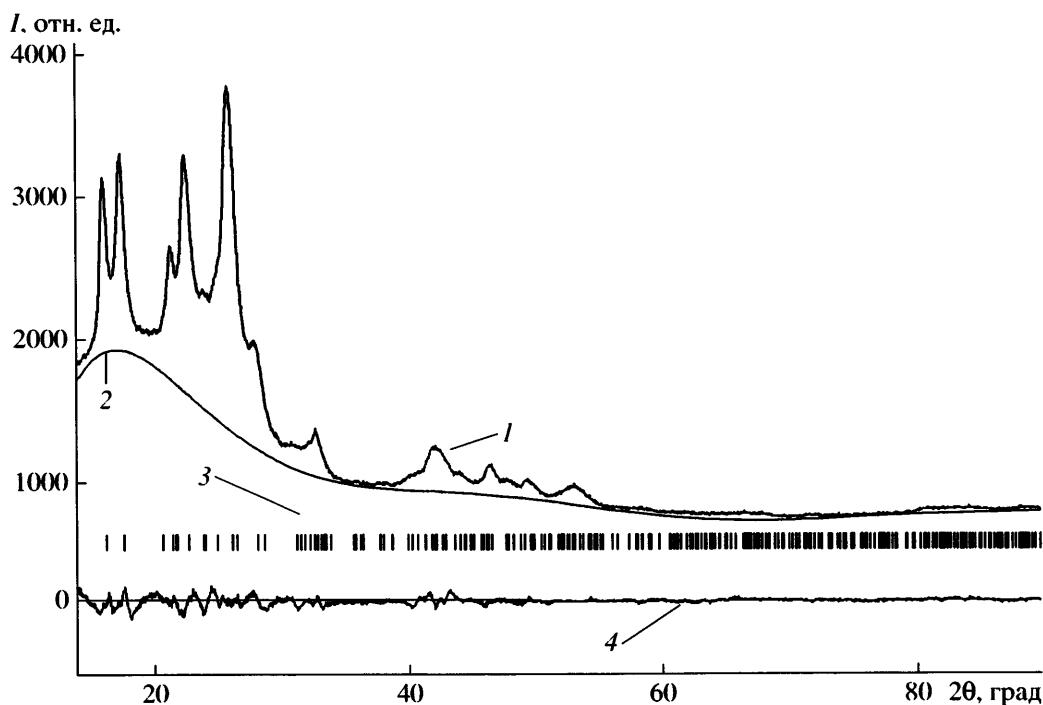


Рис. 2. Результат обработки экспериментальной кривой, приведенной на рис. 1, с помощью метода Риттвельда (1); 2 – базовая линия, соответствующая вкладу аморфного гало; 3 – угловое положение всех возможных рефлексов для ПЭТФ (для излучений $\text{Cu}K_{\alpha}-1$ и $\text{Cu}K_{\alpha}-2$), рассматриваемых в аналитической модели; 4 – разница между экспериментальной и расчетной кривой.

вое положение пика, его ширина, интенсивность и форма пика (использовали функцию Пирсона), которые вводились вручную. На рис. 3 показана такая процедура для образца с $M_{\eta} = 3 \times 10^5$. Типичные размеры кристаллитов определяли по рефлексам 010, 100 и 200, размеры вдоль цепи – по рефлексу $\bar{1}05$, наиболее близко прилегающему к меридиану [18–20]. Угловое положение пиков 010 ($2\theta = 17.7^\circ$), 100 ($2\theta = 26.3^\circ$), $\bar{1}05$ ($2\theta = 42.4^\circ$), 200 ($2\theta = 53.2^\circ$), использовавшихся для расчета размеров кристаллитов, практически не зависело от ММ и соответствовало известным данным для ПЭТФ [21–24]. Как следует из рис. 3а, такой подход не вызывает затруднений при определении параметров рефлекса 010 ($2\theta = 17.7^\circ$), поскольку лишь один пик ($0\bar{1}1$) накладывается на этот рефлекс. На рефлекс 100 ($2\theta = 26.3^\circ$, рис. 3б) накладываются уже два пика (011 и $1\bar{1}\bar{1}$), что осложняет определение как его линейной, так и интегральной (метод Хоземана) полуширины. На рефлекс $\bar{1}05$ ($2\theta = 42.4^\circ$, рис. 3в), так же, как и в случае рефлекса 100, накладывается два пика.

В табл. 1 приведены результаты обработки рентгенодифракционных данных всеми описанными выше методами, включая определение попечных размеров кристаллитов D_{100} в направлении, перпендикулярном плоскостям (100), только по одному порядку рефлекса 100; определение размеров кристаллитов D_{100} , паракристаллических искажений g_{100} и искажений, вызванных внутренними напряжениями ($\psi_{(0)}^{-1}$ и ε_{100}) по двум порядкам рефлекса 100 и 200; определение попечных размеров кристаллитов D_{010} в направлении, перпендикулярном плоскостям (010), только по одному порядку рефлекса; определение продольного (вдоль направления цепи) размера кристаллита только по одному порядку рефлекса $\bar{1}05$.

Все перечисленные данные были получены для трех образцов ПЭТФ с различными ММ, а именно $M_{\eta} \times 10^{-3} = 45, 100$ и 300.

Анализ результатов табл. 1 показывает, что по мере повышения ММ, достигаемой в процессе длительного ступенчатого отжига в вакууме об-

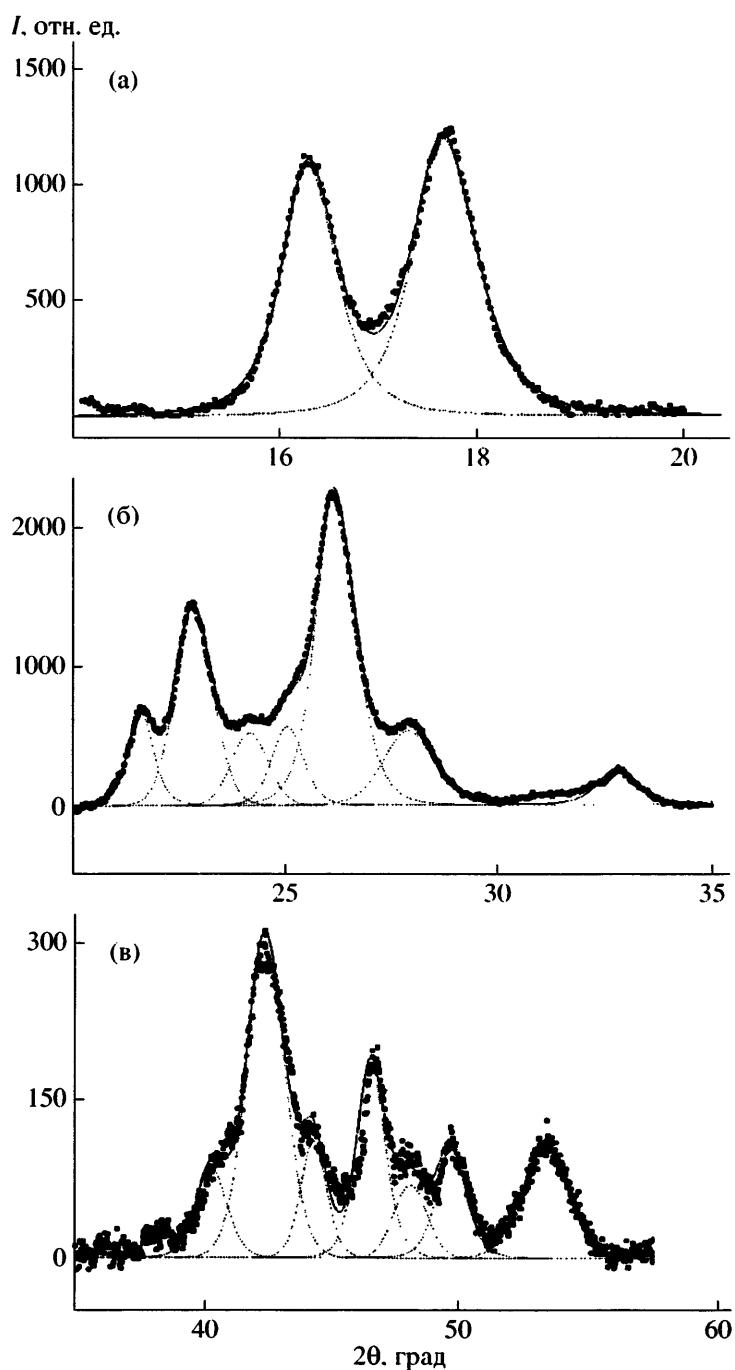


Рис. 3. Результат компьютерного разложения экспериментальной кривой на отдельные рефлексы для ПЭТФ с $M_{\eta} = 300 \times 10^3$ (на примере метода Шеррера) в диапазоне углов дифракции 14°–20° (а), 20°–35° (б) и 35°–60° (в).

разцов ПЭТФ, увеличиваются как поперечные, так и продольные размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния). В принципе это вполне естественно и свидетельствует о совершенствовании метастабильных ламелей в частично кристаллических неориентированных полиме-

рах при отжиге, что наблюдали ранее для многих полимеров [25, 26]. Отметим, что обработка рентгенодифракционных данных разными способами приводит к различающимся значениям размеров кристаллитов. Эти различия меньше всего для величин D_{100} , найденных по одному порядку

Таблица 1. Размеры кристаллитов и их искажения для ПЭТФ в зависимости от ММ

$M_{\eta} \times 10^3$	Размеры кристаллита D_{100} , рассчитанные по одному порядку (рефлекс 100), Å			Размеры и искажения кристаллита D_{100} , рассчитанные по двум порядкам (рефлексы 100 и 200)						Размеры кристаллита D_{010} , рассчитанные по одному порядку (рефлекс 010), Å			Размеры кристаллита $D_{\bar{1}05}$, рассчитанные по одному порядку (рефлекс $\bar{1}05$), Å		
	Ритвельд	Шеррер	Хоземан	Шеррер		Хоземан				Ритвельд	Шеррер	Хоземан	Ритвельд	Шеррер	Хоземан
				D_{100} , Å	ε_{100} , %	D_{100} , Å	$g_{100} \times 10^2$	D_{100} , Å	$\Psi_{(0)}^{-1} \times 10^2$						
45	63	59	61	69	1.35	68	2.2	89	1.8	96	88	83	40	45	43
100	67	66	64	98	1.75	74	2.3	106	2.1	105	94	89	49	48	49
300	77	74	71	120	1.63	91	2.8	200	3.1	122	110	99	58	49	52

рефлекса. Однако в данном случае обычно получают несколько заниженные размеры кристаллитов, поскольку не учитывается вклад в ширину рефлексов от паракристаллических искажений и внутренних напряжений. При таком способе обработки рефлекса 100 размеры кристаллитов возрастают на 16–25% при увеличении ММ (табл. 1). Представляется, однако, что более реалистичны значения, получаемые при анализе рефлексов нескольких порядков. Для ПЭТФ имеется два порядка отражений только для плоскостей (100). Как отмечалось в “Экспериментальной части”, при использовании метода Шеррера, искажения в областях когерентного рассеяния связаны с изменениями межплоскостных расстояний из-за наличия внутренних напряжений (величина ε_{100}), которые на 20–30% возрастают при увеличении ММ. Из данных табл. 1 следует, что в этом случае размеры кристаллитов различаются уже в существенно большей степени, на 75% (ср. третью и пятую колонки).

В “Экспериментальной части” отмечалось также, что для полимерных кристаллитов более корректным, по сравнению с методом Шеррера, является обработка рентгенодифракционных данных по методу Хоземана, причем искажения решетки в данном случае могут быть вызваны и паракристаллическими искажениями (g_{hkl}), и внутренними напряжениями ($\Psi_{(0)}^{-1}$). Как показано в работах Хоземана [17], однозначно различить вклад от этих двух типов искажений можно лишь при наличии трех порядков отражений, которых, к сожалению, нет в нашем случае. Тем не менее, мы провели обработку двух порядков рефлексов

(100 и 200) по методу Хоземана, используя зависимости $\Delta\beta = f(b^2)$ (паракристаллические искажения) и $\Delta\beta = f(b)$ (искажения из-за внутренних напряжений).

Из анализа многочисленных опубликованных данных школы Хоземана, выполненных в основном на образцах ПЭ [27–29], следует, что в большинстве случаев дефекты имеют паракристаллическую природу и в редких случаях обусловлены внутренними механическими напряжениями.

Из данных табл. 1 следует, что размеры кристаллитов D_{100} возрастают от 68 до 91 Å (на ~35%) при повышении ММ. При этом на 27% увеличиваются также паракристаллические искажения. Если же проводить обработку данных, предполагая наличие внутренних напряжений, то оказывается, что размеры D_{100} возрастают очень сильно, в 2.25 раза. При этом значения $\Psi_{(0)}^{-1}$ достигают величин $(1.8\text{--}3.1) \times 10^{-2}$, что в несколько раз (вплоть до 5 раз) превышает значения, наблюдавшиеся в ПЭ [28]. Поскольку размеры D_{100} (девятая колонка) существенно расходятся со значениями размеров D_{100} , приведенными во второй–пятой и седьмой колонках, а $\Psi_{(0)}^{-1}$ в несколько раз превышает литературные данные [28], представляется, что в исследованных образцах ПЭТФ искажения имеют паракристаллическую природу, и на этом основании мы отдаляем предпочтение результатам для D_{100} и g_{100} .

Дополнительным аргументом в пользу такого выбора является следующее. Известно, что искажения любой природы в наименьшей степени

увеличивают ширину рефлексов первого порядка, и размеры D_{100} , определенные по двум порядкам дифракции, не должны существенно превышать значения, найденные по одному порядку (при разумных значениях величин искажений). Из табл. 1 следует, что этому положению в наибольшей степени соответствуют данные, рассчитанные по методу Хоземана.

Размеры кристаллитов D_{010} в направлении, перпендикулярном плоскостям (010), получены на основании анализа одного порядка рефлекса 010. В данном случае также наблюдается заметная разница в размерах кристаллитов. Однако с учетом приведенных выше аргументов отдаляем предпочтение данным, определенным методом Хоземана (табл. 1).

Продольные (вдоль цепи) размеры кристаллитов были найдены также тремя методами по одному порядку рефлекса $\bar{1}05$. Известно [17], что искажения кристаллитов в направлении вдоль оси молекулы обычно существенно меньше, чем в поперечных к оси молекулы направлениях. Поэтому можно полагать, что найденные размеры $D_{\bar{1}05}$ в табл. 1 близки к истинным размерам кристаллитов. Из таблицы следует, что при повышении ММ продольные размеры также растут (в зависимости от метода расчета – от 8 до 45%). Необходимо отметить, что продольный размер кристаллита (области когерентного рассеяния) может увеличиваться только лишь дискретно на величину, кратную длине мономерного звена, которая для ПЭТФ составляет 10.75 Å [21]. С учетом этого обстоятельства результаты, полученные методом Ритвельда, представляются более реалистичными, поскольку только в этом случае наблюдается ступенчатое возрастание продольного размера кристаллита приблизительно на величину мономерного звена.

Как продольные $D_{\bar{1}05}$, так и поперечные размеры кристаллитов D_{100} и D_{010} остаются сравнительно небольшими, не более 120 Å, несмотря на то, что предельная температура отжига достигала высоких значений ($0.96 T_{\text{пл}}^n$, в кельвинах), а длительность отжига доходила до 20 ч (табл. 1). Из данных [30] известно, что большой период в неориентированном ПЭТФ при температуре от-

жига 240 и 255°C не изменялся при увеличении продолжительности отжига до 166 ч.

Отмеченные особенности поведения ПЭТФ существенно отличаются от видоизменений структуры при отжиге, например, ПЭВП, для которого при сопоставимых условиях отжига (в частности, температуры отжига по отношению к $T_{\text{пл}}^n$) наблюдается двукратное увеличение большого периода и существенное возрастание размеров кристаллитов [25, 26].

Несомненно, что специфика видоизменения структуры при отжиге ПЭТФ в высоком вакууме связана с проведением твердофазной дополиконденсации в результате химических реакций перетерификации в неупорядоченных прослойках ламелей ПЭТФ. В работе [31] рассмотрены возможные типы реакций, протекающих при взаимодействии концов цепи или конца цепи и складки, в результате которых взамен складок и петель образуется большое число проходных межкристаллитных отрезков макромолекул (двойные–тройные складки). Образование большого числа проходных молекул приводит к заметному снижению торцевой поверхностной энергии и приближению этих величин к значению боковой поверхностной энергии кристаллитов.

Поскольку равновесные размеры и форма кристаллитов определяются соотношением свободных поверхностных энергий различных граней, с термодинамической точки зрения можно полагать, что в данном случае не будет наблюдаться тенденция к заметному увеличению продольного размера кристаллита. Кроме того, образование большого числа (до 15–20% по сечению кристаллита) проходных молекул вместо складок и петель резко снижает возможность переноса массы вдоль молекулы для обеспечения роста кристаллитов. Предложено несколько молекулярных механизмов переноса массы [25], включая перемещение точечных дислокаций (кинков) по Ренекеру, коллективный перескок отрезка молекулы на величину, кратную периоду ячейки, по Петерлину, а также модель “складчатой дислокации” Келлера, приводящей к ступенчатому двукратному увеличению большого периода.

Для реализации всех этих механизмов необходима высокая молекулярная подвижность в кристаллической сердцевине ламелей ПЭТФ. Иссле-

Таблица 2. Молекулярные и физические характеристики исследованных образцов ПЭТФ

$M \times 10^{-3}$	Условия отжига	$T_{пл}^{\circ}, ^\circ\text{C}$ ($v = 16$ град/мин)	$T_{пл}^{\text{II}}, ^\circ\text{C}$ ($v = 0$)	$D_{105}, \text{\AA}$	$\sigma_e, \text{эрг}/\text{см}^2$
45	240°C, 30 мин	253	247	40	24.3
100	245°C, 30 мин	260	254	49	23.5
300	245°C, 20 ч	272	266	58	15

дования методом динамической механической спектроскопии [32] на аналогичных высокомолекулярных образцах ПЭТФ показали, что вблизи 100°C активируется интенсивная сегментальная подвижность в неупорядоченных межламеллярных прослойках, а при $T > 220^\circ\text{C}$ – процесс α -релаксации в кристаллитах. Измерения методом ЯМР широких линий обнаружили, что подвижность отрезков молекул в кристаллических сердечниках ламелей ПЭТФ, начиная со 140°C, резко усиливается при повышении температуры [33]. Следовательно, при используемых в настоящей работе температурах отжига 240–245°C мог бы реализоваться любой из перечисленных выше механизмов переноса массы вдоль цепи.

Поэтому нам представляется, что основным фактором, тормозящим процесс увеличения продольного размера кристаллита, является рост числа проходных молекул-связок в процессе твердофазной дополиконденсации ПЭТФ.

Для оценки возможного вклада изменения свободной поверхностной энергии σ_e торцевой грани кристаллита (поверхность складок) в наблюдаемое изменение значения $T_{пл}$ воспользуемся уравнением Томсона–Гиббса, с учетом измеренных значений D_{105} и $T_{пл}^{\text{II}}$

$$T_{пл}^{\text{II}} = T_{пл}^{\infty} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H^0 l \rho_{kp}} \right), \quad (11)$$

где $T_{пл}^{\infty}$ – температура плавления бесконечно большого кристалла ПЭТФ (553 K [25]), ΔH^0 – энталпия плавления (140 Дж/г [24]), $l = D_{105}$ – толщина кристаллического сердечника, ρ_{kp} – плотность кристалла. Значения σ_e и параметры, использованные для их расчета, приведены в табл. 2.

Как уже отмечалось выше, длина складки кристаллита должна быть кратной числу мономерных звеньев. Предположим, что несколько зани-

женным экспериментальным значениям $D_{105} = 40, 49$ и 58\AA из табл. 2, определенным по одному порядку рефлекса, соответствуют “реальные” значения толщины кристаллитов, состоящих из четырех, пяти и шести мономерных звеньев длиной 10.75 Å, т.е. значения 43, 53.8 и 64.5 Å. В таком случае расчет дает величины $\sigma_e = 26.1, 25.8$ и $16.7 \text{ эрг}/\text{см}^2$ (или $\text{мДж}/\text{м}^2$) соответственно, которые лишь незначительно (на 7–10%) превышают значения σ_e , приведенные в табл. 2.

Как отмечалось во Введении, для ПЭТФ с $M \geq 43 \times 10^3$ наблюдается резкое сужение пика плавления по сравнению с ПЭТФ с $M = 15 \times 10^3$, закристаллизованным при 180°C. По нашему мнению, такое поведение указывает на образование большого числа проходных молекул-связок в полимере с $M = 45 \times 10^3$. Значение $\Delta T_{пл}$ может быть использовано для оценки параметра кооперативности процесса плавления: чем меньше значение $\Delta T_{пл}$, тем более протяженный участок цепи (длиной в несколько раз больше средней толщины кристаллита) одновременно переходит в расплав [13, 14]. Другими словами, данный параметр характеризует меру связанности кристаллитов.

При дальнейшем возрастании ММ от 45×10^3 до 100×10^3 изменение ΔT практически отсутствует [8] и находится в пределах точности измерения на приборе ДСК ($\pm 1^\circ\text{C}$). В то же время, как следует из табл. 2, указанные образцы характеризуются очень близкими значениями σ_e (24.3 и 23.5 $\text{эрг}/\text{см}^2$ для $M = 45 \times 10^3$ до 100×10^3 соответственно). Это свидетельствует о близости доли проходных молекул в межкристаллитных областях ПЭТФ с $M = 45 \times 10^3$ и 100×10^3 несмотря на то, что при таком увеличении ММ происходит двукратное возрастание числа проходных молекул вследствие реакций по концам цепей. Следовательно, согласно рассмотренной ранее схеме [31], доля проходных молекул в межкристаллитном пространстве, образованных за счет реакции конец цепи–складка (в результате изменяется

MMP, а среднечисленная MM остается постоянной), намного больше доли проходных молекул, образованных вследствие реакции конец цепи–конец цепи (только такой процесс приводит к увеличению MM). Поэтому наблюдаемый рост значения $T_{\text{пл}}$ на 7°C при повышении MM от 45×10^3 до 100×10^3 может быть объяснен лишь увеличением толщины кристаллита на одно мономерное звено.

С дальнейшим ростом MM от 100×10^3 до 300×10^3 полуширина пика плавления также изменяется слабо и находится в пределах точности метода ДСК, что могло бы указывать на незначительное изменение доли проходных молекул в межкристаллитных областях при таком увеличении MM. Однако при этом происходит уменьшение значения σ_e от 23.5 до 15 эрг/см². Полагаем, что уменьшение свободной торцевой поверхностной энергии кристаллита должно происходить при химической реакции между концом цепи и складкой, принадлежащих двум соседним кристаллитам, на величину, запасенную в складке при ее изгибе в процессе кристаллизации. При химической реакции конец цепи–конец цепи изменения значения σ_e не ожидается, поскольку число складок на поверхности остается одним и тем же. Поэтому уменьшение значения σ_e должно преимущественно определяться трансформацией складки в проходную молекулу.

В терминах σ_e при повышении M от 100×10^3 до 300×10^3 относительное уменьшение числа кристаллографических ячеек, занятых складками (или относительный рост числа кристаллографических ячеек, занятых проходными молекулами), примерно составит $(23.5 - 15)/23.5 = 36\%$ (без учета числа проходных молекул, образованных в результате реакции между концами цепи при увеличении MM).

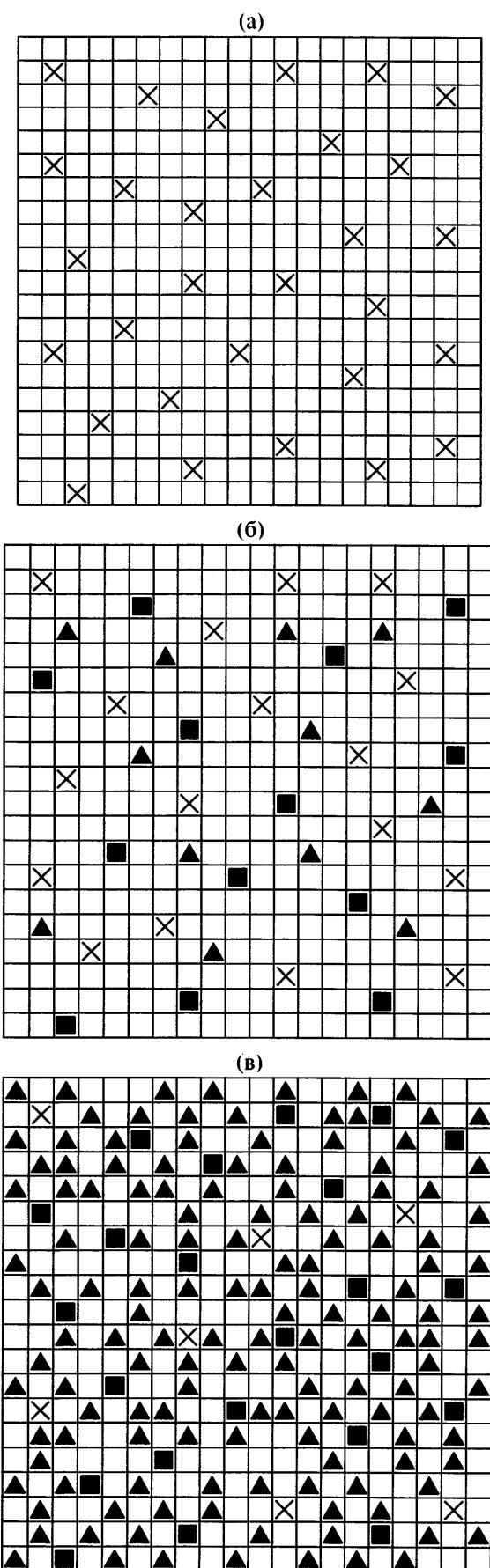


Рис. 4. Схематическое изображение сечения торцевой поверхности модельного кристаллита с числом кристаллографических ячеек 20 × 20 для ПЭТФ с $M_{\eta} \times 10^{-3} = 45$ (а), 100 (б) и 300 (в). Светлые квадраты, крестики, темные квадраты и треугольники соответственно обозначают участки цепей, принадлежащие регулярным складкам или петлям, концам цепей, проходным молекулам, образовавшимся в результате реакции конец цепи–конец цепи, и проходным цепям, образовавшимся в результате реакции складка (петля)–конец цепи.

Развитие морфологии в межкристаллитном пространстве при последовательном повышении ММ от 45×10^3 до 100×10^3 и до 300×10^3 схематически представлено на рис. 4. Как и в предложенной ранее модели [31], рассматривается сечение (в направлении, перпендикулярном направлению оси цепей) поверхности модельного кристаллита, в котором размещены 400 сегментов цепей $N_{\text{сеч}}$. Кристаллит разделен на прямоугольные ячейки размером $4.57 \times 5.95 \text{ \AA}$, которые соответствуют параметрам a и b элементарной ячейки ПЭТФ и представлены в виде квадратиков (для простоты вместо триклинической ячейки анализируется ячейка в форме параллелепипеда). Число молекул M , которые могут быть размещены в таком кристаллите, определяется как

$$M = N_{\text{сеч}} l_k / (d_k L_{\text{цепи}}), \quad (12)$$

где l_k , d_k и $L_{\text{цепи}}$ – соответственно толщина кристаллического сердечника, доля цепи, расположенная в кристаллите, и длина цепи. Значение $d_k = K(\rho_k / \rho_a)$, где $\rho_k = 1.455 \text{ г/см}^3$ (плотность кристаллического сердечника) и $\rho_a = 1.335 \text{ г/см}^3$ (плотность неупорядоченной прослойки) при степени кристалличности $K = 40\%$ (данные ДСК) составит 0.44 для трех рассматриваемых значений ММ. Значение $L_{\text{цепи}} = Pl_{\text{мон}}$, где P и $l_{\text{мон}}$ соответственно обозначают степень полимеризации и длину мономерного звена. Допустим, что $M_\eta \approx M_w$ и $M_w/M_n = 2$. Тогда на основании приведенных ранее аргументов [31], предварительно определив значения $P = M_n/M_{\text{мон}}$ ($M_{\text{мон}}$ – ММ мономерного звена ПЭТФ, численно равная 192) и используя значение $l_{\text{мон}} = 10.75 \text{ \AA}$, получаем $L_{\text{цепи}} = 1260, 2800$ и 8400 \AA для ПЭТФ с $M_\eta = 45 \times 10^3$, 100×10^3 и 300×10^3 . Подстановка в уравнение (12) полученных значений $L_{\text{цепи}}$, $d_k = 0.44$, $N_{\text{сеч}} = 400$ и $l_k = 43$ (4 мономерных звена), 53.75 (5 мономерных звеньев) и 64.5 \AA (6 мономерных звеньев) дает значения $M = 30$ ($M_\eta = 45 \times 10^3$), 17 ($M_\eta = 100 \times 10^3$) и 7 ($M_\eta = 300 \times 10^3$) соответственно. Таким образом, число концов цепей $N_{\text{конц}} = 2M$ по обе стороны каждого из трех рассматриваемых кристаллитов составит 60, 34 и 14, а по одну сторону 30, 17 и 7 соответственно для $M_\eta \times 10^{-3} = 45, 100$ и 300 . Участки цепей в кристаллите, продолжением которых являются концы цепей, расположенные в неупорядоченной прослойке, обозначены крестиками на рис. 4. Число проходных цепей между со-

седними кристаллитами, образованными в результате реакций конец цепи–конец цепи $N_{\text{прох}}^{K-K}$ и конец цепи–складка (петля) $N_{\text{прох}}^{K-\text{скл}}$ (значения $N_{\text{прох}}^{K-K}$ и $N_{\text{прох}}^{K-\text{скл}}$ для $M_\eta = 45 \times 10^3$ были приняты равными нулю) определялись следующим образом:

$$N_{\text{прох}}^{K-K} = N_{\text{конц}}(M_\eta = 45 \times 10^3) - N_{\text{конц}}, \quad (13)$$

$$N_{\text{прох}}^{K-\text{скл}} = (N_{\text{сеч}} - N_{\text{конц}} - N_{\text{прох}}^{K-K}) \times \times \{[\sigma_e(M_\eta = 45 \times 10^3) - \sigma_e]/\sigma_e(M_\eta = 45 \times 10^3)\} \quad (14)$$

Участки цепей в кристаллите, продолжением которых являются проходные цепи, образованные в результате реакций конец цепи–конец цепи и конец цепи–складка (петля), соответственно обозначены темными квадратиками и треугольниками на рис. 4. Расчет с использованием уравнений (13) и (14) дает значения $N_{\text{прох}}^{K-K} = 13$ и $N_{\text{прох}}^{K-\text{скл}} = 12$ для $M_\eta = 100 \times 10^3$ (рис. 4б) и значения $N_{\text{прох}}^{K-K} = 23$ и $N_{\text{прох}}^{K-\text{скл}} = 141$ для $M_\eta = 300 \times 10^3$ (рис. 4в). В соответствии с проведенной оценкой доля участков цепей в кристаллите, продолжением которых является складка или петля (обозначены светлыми квадратиками), в полимерах с $M_\eta \times 10^{-3} = 45$ и 100 составляет ~90% от значения $N_{\text{сеч}}$ (рис. 4а и 4б) и затем резко уменьшается до 57% от значения $N_{\text{сеч}}$ в полимере с $M_\eta = 300 \times 10^3$ (рис. 4в). При этом в последнем случае доля кристаллографических ячеек, занятых проходными цепями, резко возрастает до 41% (а возможно, и до более высоких значений, если для расчета исходить из значений $N_{\text{прох}}^{K-K} > 0$ и $N_{\text{прох}}^{K-\text{скл}} > 0$ для $M_\eta = 45 \times 10^3$). Такое большое число проходных молекул, связывающих кристаллографические ячейки соседних кристаллитов, существенно “ограничивает” переход участка цепи длиной D_{001} из кристаллита в расплав при плавлении полимера: фактически в расплав переходит более протяженный участок. Таким образом, повышение $T_{\text{пл}}$ на 12°C с увеличением ММ от 100×10^3 до 300×10^3 происходит как путем подрастания толщины кристаллита на 1 мономерное звено, так и вследствие образования большого числа проходных молекул–связок, прежде всего в результате химического взаимодействия конец цепи–складка. Последнее пред-

ставляется разумным при существенном увеличении продолжительности отжига от 0.5 до 20 ч.

В заключение необходимо отметить, что величина $\sigma_e = 15\text{--}24.3 \text{ эрг}/\text{см}^2$ для изученных образцов ПЭТФ с повышенной ММ заметно меньше как значений $\sigma_e = 140$ [34, 35] и $71 \text{ эрг}/\text{см}^2$ [36], рассчитанных из анализа кинетики кристаллизации низкомолекулярного изотропного ПЭТФ, так и значения $\sigma_e = 55 \text{ эрг}/\text{см}^2$, рассчитанного по уравнению Томсона–Гиббса с использованием значений $D_{(001)}$, определенных из измерений в малых углах дифракции для отожженного ориентированного ПЭТФ [37]. В то же время величина $\sigma_e = 15 \text{ эрг}/\text{см}^2$ близка к значениям боковой поверхностной энергии $\sigma_{\text{lat}} = 13$ [34] и $19 \text{ эрг}/\text{см}^2$ [36] для выпрямленных участков цепей. Этот факт может быть связан с тем, что доля мостиков-связок в межкристаллитном пространстве существенно превышает долю складок на торцевой поверхности ПЭТФ не только с $M = 300 \times 10^3$, но и с $M = 45 \times 10^3$ и 100×10^3 .

Авторы выражают благодарность В.М. Егорову за обсуждение результатов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Zenke D., Hirte R., Waigel P. // Polym. Bull. 1984. № 14. P. 287.
2. Savitskii A.V., Gorshkova I.A., Phrolova I.L., Shmikk G.N. // Polym. Bull. 1984. № 12. P. 195.
3. Петухов Б.В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976.
4. Коршак В.В., Виноградова С.В. Гетероцепные полиэфиры. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
5. Schaaf E., Zimmermann H., Dietzel V., Lohmann P. // Acta Polymerica. 1981. B. 32. № 5. S. 250.
6. Симонова М.И., Айзенштейн Э.М., Шевченко В.В. // Хим. волокна. 1973. Т. 15. № 1. С. 14.
7. Chang S., Sheu M.-F., Chen S.-M. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 10. P. 3289.
8. Марихин В.А., Милагин М.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1021.
9. Wu D., Chen F., Li R., Shi Y. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 22. P. 6737.
10. Ito M., Takahashi K., Kanamoto T. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 40. № 3. P. 1257.
11. Tate S., Watanabe Y. // Polymer. 1995. V. 36. № 26. P. 4991.
12. Illers K. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 10. P. 911.
13. Марихин В.А., Берштейн В.А., Егоров В.М., Мясникова Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1983.
14. Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 12. С. 2380.
15. Modern Powder Diffraction / Ed. by Bish D.. Post J. Chelsea, Michigan: Mineralogical Society of America, 1989. V. 20.
16. Langford J.I., Louer D. // Rep. Prog. Phys. 1996. V. 59. P. 131.
17. Hosemann R., Bugchi S.N. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1962.
18. Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структур. СПб.: Санкт-Петербургский гос. техн. ун-т, 1998.
19. Вайнштейн Б.Л. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
20. Rietveld H.M. // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. P. 508.
21. Danbeny R. de P., Bunn C.W., Brown C.J. // Proc. Roy. Soc. (London). 1954. V. 226. № 1164–1167. P. 531.
22. Hofmann D., Goeschel U., Walenta E., Geiss D., Philipp B. // Polymer. 1989. V. 30. № 2. P. 242.
23. Jungnickel B.-J. // Angew. Makromol. Chem. 1984. B. 125. № 2064. S. 121.
24. Ran S., Wang Z., Burger C., Chu B., Hsiao B.S. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 27. P. 10102.
25. Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1973. V. 1; 1976. V. 2; 1980. V. 3.
26. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
27. Schoenfeld A., Wilke W. // Kolloid Z. Z. Polym. 1972. B. 250. S. 496.
28. Hosemann R., Wilke W. // Makromol. Chem. 1968. B. 118. S. 230.
29. Martinez-Salazar I., Balta-Calleja F.I. // Colloid Polym. Sci. 1984. V. 262. P. 361.
30. Fischer E.W., Fakirov S. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 6. P. 1041.
31. Бойко Ю.М., Марихин В.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1817.

32. Бойко Ю.М., Марухин В.А., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1903.
33. Егоров Е.А., Жиженков В.В. // Механика полимеров. 1971. № 1. С. 24.
34. Rahman M.H., Nandi A.K. // Polymer. 2002. V. 43. № 25. P. 6863.
35. Runt J., Miley D.M., Zhang X., Gallagher K.P., McFeaters K., Fishburn J. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 1929.
36. Hwang J.C., Chen C.C., Chen H.L., Yang W.-C.O. // Polymer. 1997. V. 38. № 16. P. 4097.
37. Fakirov S., Fischer E. W., Hoffmann R., Schmidt G. F. // Polymer. 1977. V. 18. № 11. P. 1121.

X-ray Structural Study of Poly(ethylene terephthalate) after Solid-State Postpolycondensation

Yu. M. Boiko^a, K. Ståhl^b, V. A. Marikhin^a, and L. P. Myasnikova^a

^a Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

^b Department of Chemistry, Building 207, Technical University of Denmark,
2800 Kongens Lyngby, Denmark
e-mail: yuri.boiko@mail.ioffe.ru

Abstract—The structure of PET samples exposed to multistep annealing below the melting temperature T_m in high vacuum (the so-called solid-phase postpolycondensation) has been studied by wide-angle X-ray diffraction. The sizes of crystallites have been calculated through the analysis of half-widths of corresponding reflections via the Rietveld, Scherrer, and Hosemann methods. As the molecular mass (M_η) of PET is increased from 4.5×10^4 to 3×10^5 , the sizes of crystallites increase in three crystallographic directions (100, 010, and 001). An increase in the thickness of the crystal core of a lamella (the fold length in direction $\bar{1}05$) $D_{\bar{1}05}$ from 40 to 58 (the Rietveld method) in the molecular mass range under study is accompanied by a rise in T_m by 19°C. The role of the $D_{\bar{1}05}$ size and intercrystallite tie links formed in the course of postpolycondensation in the rise in T_m with molecular mass is discussed. The free surface energy σ_e of the crystal end face (the surface of folds) has been calculated through the Tomson–Gibbs equation. The values of σ_e for PET samples with $M \times 10^{-3} = 45, 100$, and 300 have been estimated as 24.3, 23.5, and 15 mJ/m₂, respectively. These values turn out to be comparable with the lateral surface energy of crystallites available from the literature (13–19 mJ/m₂). It has been inferred that the proportion of tie bridges in the intercrystallite space is appreciably higher than the proportion of folds on the face end surface of PET with not only $M = 300 \times 10^3$ but also with $M = 45 \times 10^3$ and 100×10^3 .