

FRS-XRSA 与 SAXS 研究硬弹性聚丙烯的 结晶度、取向与超结构

I. 退火时间的影响*

胡家璁 黄 纬 王湘赣

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘 要

硬弹性材料是近二十年发展起来的一种新型的、具有开发前景的高聚物材料,但目前只利用其多孔透气性而作人工肺等。为了开发这种硬弹性,人们对其加工-结构-物性之间的关系仍在进行着不懈的研究。本文利用 FRS-XRSA 与 SAXS 研究退火条件对 HEPP 结晶、取向与超结构的影响。FRS-XRSA 是作者为研究择优取向聚合物结晶与取向而提出的一种理论分析。结果指出:当 T_{an} 取 130°C , 则获得稳定结构的 t_{an} 应大于 40min。与前人工作不同之点是, HEPP 纤维中的片晶不是伸展的,而是扭曲或双重取向的。当退火时间增加,扭曲的片晶逐渐伸展。从 SAXS 得到的长周期与从 WAXD 得到的结晶度与晶粒度指出,片晶是由两层晶粒砌成。

关键词 FRS-XRSA、SAXS、HEPP、结晶度、取向、超结构、 t_{an}

在过去二十年里,各种可结晶的聚合物(例如: PE^[1], i-PP^[2], Poly-3methylbutene^[3], Poly-4-methylpentene^[4], Poly-oxymethylene 及其共聚物^[5], Polypivalactone^[6], Polyisobutylether^[7], Polyamide 及 Nylon-6,6^[8], Nylon-6, Polyethylenesulphite, Acetal 共聚物及 Celcon^[11] 等)及各种非晶聚合物、共混物(例如: PS^[9], PC^[10], HIPS^[11]等)都相继被制成硬弹性材料。它们具有的特性是:(1) Hooke 弹性模量高于橡皮,与普通塑料相近,约 $200\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$; (2) T_g 以下呈高延伸,约 50—100%, 以及推迟弹性回复,回复率约 90%; (3) 能弹性为主,即回复力温度系数为负值; (4) 愈合呈时温效应; (5) 应变时试样截面近似不变。对于结晶型硬弹性聚合物的微结构与超结构,人们已用 X-Ray^[4,12-14], EM^[15,16], NMR^[17,18], IR^[19] 等方法进行了较深入的研究^[20-22],基本上认为在这类聚合物中,均存在垂直于纤维轴的、平行排列的、厚度大致均匀的片晶层,并用层状片晶的弯曲与

* 1989 年 7 月 6 日收到。

剪切,以及片晶层间的微纤与微孔来解释硬弹性的机理^[23-31]。然而,对形变硬弹性聚合物的 EM 研究指出,在形变过程中片晶很少畸变^[32]。因此,就产生了下列的问题:片晶和片晶层在硬弹性聚合物中起什么作用?形成片晶层的机理和条件是什么?片晶的微结构与超结构是什么?片晶层在拉伸和回复过程中起什么作用?等等。

本工作的目的是应用 WAXS 与 SAXS 研究熔纺的 i-PP 纤维,经不同退火时间(第 I 部分)与不同退火温度(第 II 部分)形成硬弹性 i-PP 过程中的结晶度、取向与超结构的变化,进而研究 HEPP 在拉伸和回复过程中这些参数与结构的变化关系(第 III 部分)。

实 验 部 分

1. 试样

i-PP2600 粒料, $\bar{M}_n = 2.5 \cdot 10^5$, 等规度 95%, MI 9—11g/min (北京燕山石化总公司,向阳化工厂)。熔纺温度 195°C, 拉伸比 $0.2 \cdot 10^3$, 室温冷却($\sim 11.5^\circ\text{C}$), RH. 70%。在定伸条件下,于 130°C 分别退火不同时间, $t_{\text{退}} = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60\text{min}$, 制得试样 1*, 2*, 3*, 4*, 5*, 6*, 7*, 8*, 它们为具有不同硬弹性的 HEPP。

0*试样为用剪刀剪细 HEPP 纤维得到的粉末样 ($< 100\text{mesh}$)。

9*试样是将 i-pp 粒料在 $210^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ 熔融 3min, 浸入 $130^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$ 甘油浴 2hrs 等温结晶,为晶粒消取向退火试样。

2. FRS-XRSA 测定

为了克服传统 X-射线法中存在的困难,即在粉末法中 (PM) 取向试样难以消取向的困难,以及在方位角扫描法中 (AASF) 非晶和其它 ($h'k'l'$) 晶面对某设定 (hkl) 晶面散射的严重干扰,本文应用作者提出的全倒易空间 X-射线散射理论分析 (FRS-XRSA) 来研究 HEPP 的结晶与取向^[33]。

Rigaku D/max-RB 系列 X-射线衍射仪,配备石墨单色仪与 FS-3 型纤维试样架,被用于 FRS-XRSA 的测定。纤维试样的制备按常规方法进行。按透射法完成 FRS-XRSA 的测定,方位角范围 $\phi_i = 0-90^\circ$, $\Delta\phi_i = 5^\circ$ 或 10° 。对每一设定 ϕ_i , 进行 2θ 的 XRS 扫描测定, $2\theta = 10-30^\circ$ 。

粉末法 (PM) 的 XRS 测定按常规进行。

3. SAXS 测定

Rigaku D/max-RB 系列 2203E1 型小角 X-射线散射测角仪用于 SAXS 的测定。测量分别沿纤维的赤道与子午方向进行, 2θ 范围为 $0.15-1.5^\circ$ 。

4. 数据处理

对 FRS-XRSA 测定中每一设定的 ϕ_i 测得的结果,用微机分峰法 (CPR) 进行数据处理。从分峰结果可得结晶度、取向因子、方位角扫描图、极图及取向三角图等。

结 果 与 讨 论

1. 结晶度

基于全倒易空间 X-射线散射守恒原理 (FRS-XRSCP),单轴取向纤维的结晶度可按下列方程计算^[33]

$$X_c^* \% = \frac{\sum_{\phi_i=0^\circ}^{90^\circ} I_c(\sum hkl, \phi_i) \cdot \sin \phi_i}{\sum_{\phi_i=0^\circ}^{90^\circ} I_t(am + \sum hkl, \phi_i) \cdot \sin \phi_i} \cdot 100 \% \quad (1)$$

式中 X_c^* 是指 X-射线法测得的结晶度, 以及

$$I_c(\sum hkl, \phi_i) = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I_c(2\theta, \phi_i) d(2\theta) \quad (2)$$

$$I_t(am + \sum hkl, \phi_i) = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I_t(2\theta, \phi_i) d(2\theta) \quad (3)$$

I_c 是由 CPR 求得的结晶散射强度, I_t 为总散射强度, 测定的方位角为 ϕ_i 。

结果示于表 1 与图 1—4。我们可以清楚地看出, 在择优取向 HEPP 1*—8* 试样所得的 FRS-XRSA 的“X-射线合成图”中(图 2-a), (110)、(040)、(130)、(111)、(041)、(131)等各晶面的衍射强度相对比值几乎与晶粒消取向的退火试样 9* 测得的结果相同(图 2-b), 而与择优取向 HEPP 纤维的粉末样 0* 相比, 结果并不相同, 即 0* 试样的(040)晶面的衍

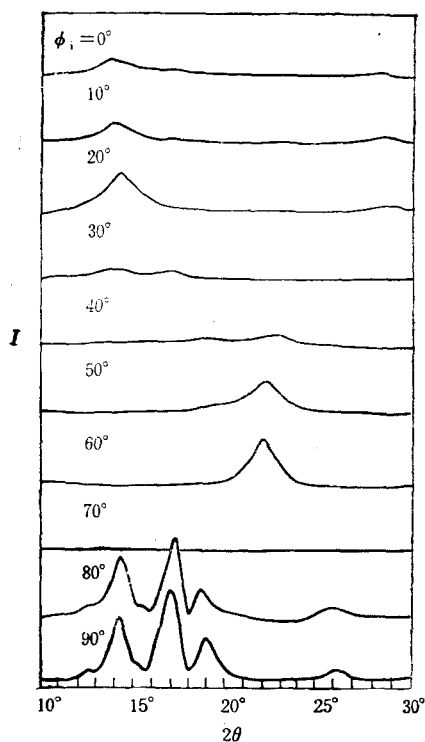


图 1 FRS-XRSA 中 $\phi_i = 0^\circ - 90^\circ$ 的 XRD 2θ 扫描图 (HEPP 纤维)

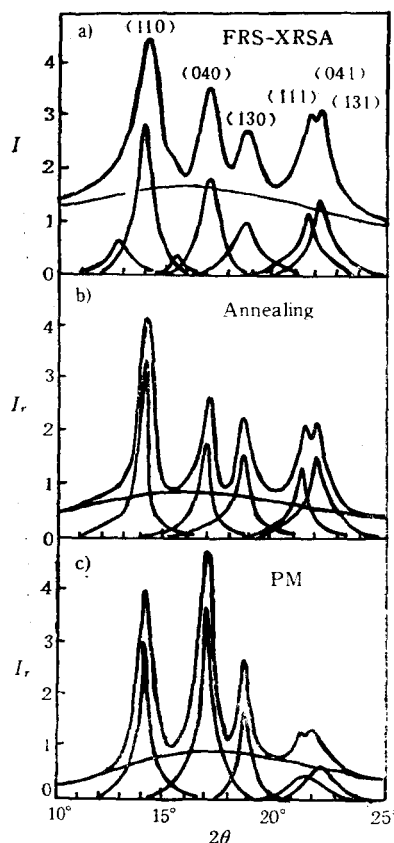


图 2 i-PP 试样的 XRD 图

- (a) FRS-XRSA 的“X-射线合成图”(HEPP);
 (b) 退火试样的 XRD 图;
 (c) HEPP 粉末试样 (<100mesh) 的 XRD 图。

表 1 FRS-XRSA 测得 HEPP 的结晶度

	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
$X_c^*(\%)$	80.4	73.9	81.7	77.1	84.3	78.8	79.6	80.2

射特别强(图 2-c)。上述结果说明: 第 1, FRS-XRSA 是一种合理的方法, 它得出的结果可以等价于消取向试样的结果, 即与退火试样结果相似; 第 2, 在粉末法中, 所谓的“粉末”实际上仍是短纤, 它们在装入试样架时并不能消取向, 它们仍然倾向于平躺在试样架的架面上, 所以, 其 XRD 图中, (040) 晶面的衍射特别强, 而 (003) 晶面的衍射却消失了(图 3)。由此得出的结论是, 对择优取向的试样来说, PM 并不可靠, 亦并不重覆; 反之, FRS-XRSA 的结果是可信的, 确定的, 并且是可以重覆的。据此, 我们就用 FRS-XRSA 来研究择优取向 HEPP 的结晶与取向。

图 4 示出了退火时间 t_{an} 对 HEPP 结晶度的影响。结果指出, 随着 t_{an} 从 0—60min

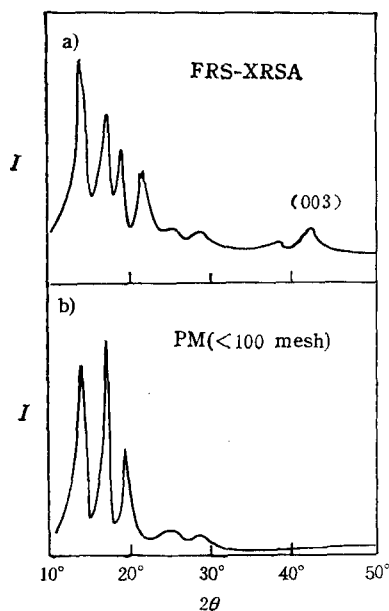


图 3 HEPP 的 XRD 图
(a) FRS-XRSA 的“X-射线合成图”;
(b) 粉末试样 (<100mesh) XRD 图。

的增加, HEPP 发生了熔融-结晶-再熔融-再结晶而后趋于稳定的复杂过程。对于退火温度 T_{an} 保持在 130°C 而言, 上述情况指出, 可能 $t_{an} \geq 40\text{min}$ 是较合适的退火时间, 因为对一材料来说, 结构的稳定性才能保证物性的稳定性, 所以合适的退火时间首先应考虑结构, 物性则是由之派生出来的结果。

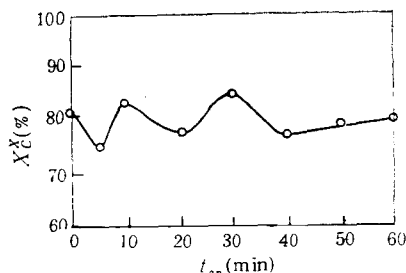


图 4 HEPP 在 $T_{an} = 130^\circ\text{C}$ 时
结晶度随 t_{an} 的变化图

2. 取向分布——方位角扫描图 (AASF) 与极图 (PF)

FRS-XRSA 测得的结果用 CPR 进行数据处理, 就可以方便地应用下列方程获得 AASF

$$I_r(hkl, \phi_i) = \frac{I_c(hkl, \phi_i)}{I_{c,\max}(hkl)} \quad (4)$$

式中 I_c 是 ϕ_i 方位角 (hkl) 晶面法向的校正和归一化的衍射强度, $I_{c,\max}$ 是 (hkl) 晶面法向在最大衍射强度的方位角 $\phi_{\max}$ 的衍射强度, I_r 则是两者的相对强度比。

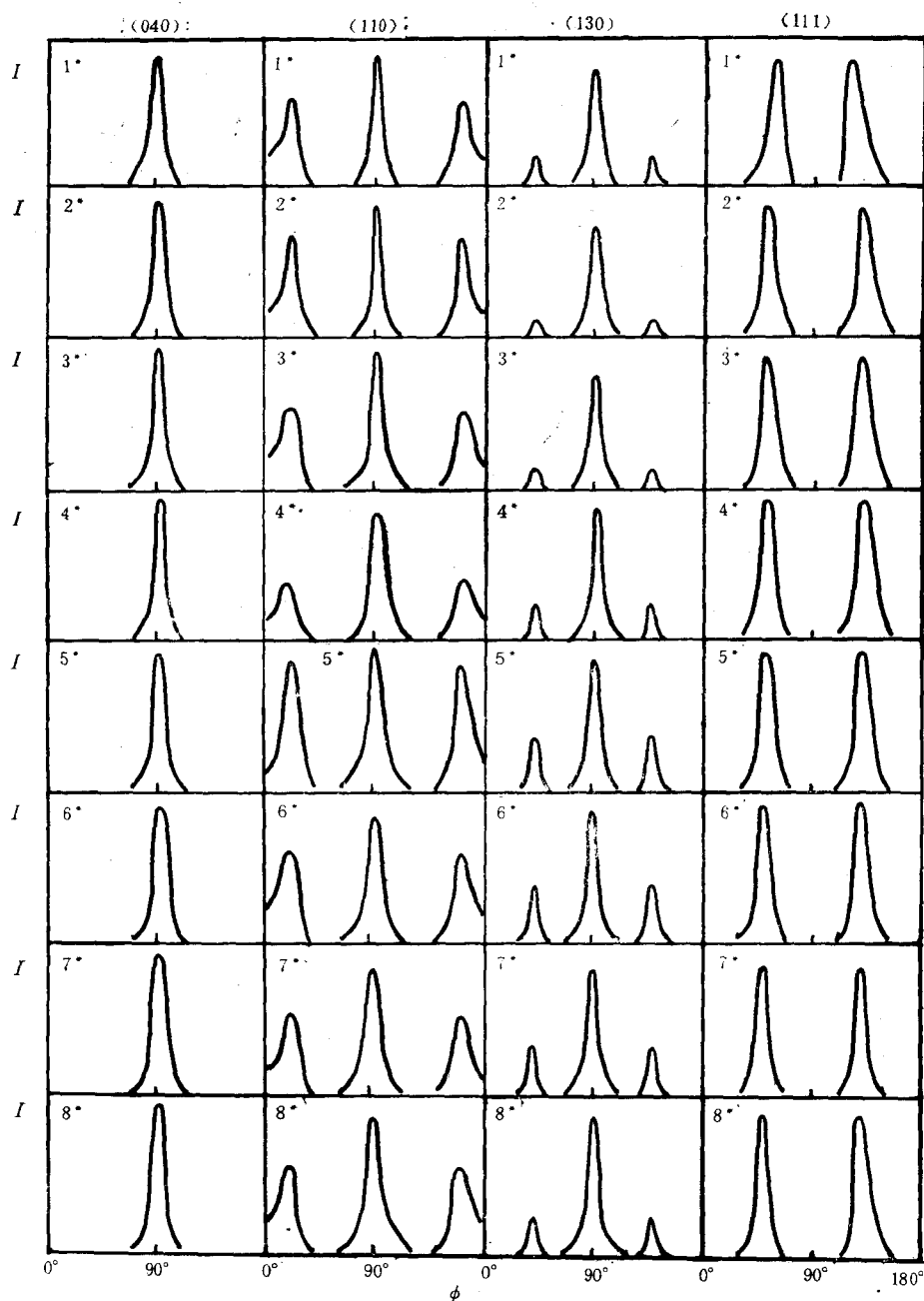


图5 HEPP 纤维的(040)、(110)、(130)、(111)晶面取向的 AASF

从 AASF (图5) 与结晶学关系(表2), 我们十分有趣地注意到, 在 HEPP 纤维中存在着双重取向的片晶或极可能是扭曲的片晶, 即在片晶中的晶粒, 其 c -晶轴的取向出现两种情况, 平行于纤维轴与垂直于纤维轴两类晶粒的数量约在 2:1 至 1:1(图5与图6)。这一结果与前人的报导并不相同(图7)^[23-32]。前人工作曾指出, i -PP 在熔纺成纤时, 若以高剪切速率纺丝, 得到的是伸展型片晶(图8-a中的A型); 若以低剪切速率纺丝, 可以

表 2 i-pp 结晶的 (hkl) 晶面法向与晶轴间的角关系

(hkl) or axis	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$	x -axis	(110)	(040)	(130)	(111)
$\vec{a}$	0°	90°	99.6°	9.6°	17.4°	90°	43.3°	42.2°
$\vec{b}$	90°	0°	90°	90°	72.6°	0°	46.7°	78.5°
$\vec{c}$	99.6°	90°	0°	90°	90°	90°	90°	50.1°
x -axis	9.6°	90°	90°	0°	17.4°	90°	43.3°	42.2°
(110)	17.4°	72.6°	90°	17.4°	0°	72.6°	25.9°	39.9°
(040)	90°	0°	90°	90°	72.6°	0°	46.7°	78.5°
(130)	43.3°	46.7°	90°	43.3°	25.9°	46.7°	0°	47.5°
(111)	42.2°	78.5°	50.1°	42.2°	39.9°	78.5°	47.5°	0°

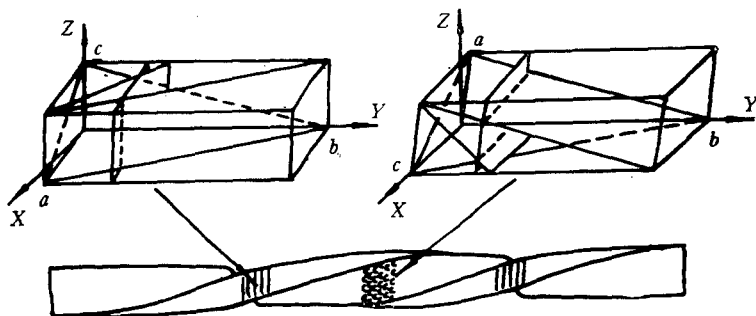


图 6 HEPP 纤维中的扭曲片晶模型

得到扭曲型的片晶(图 8-b 中的 B 型)^[23]。但涉及到 HEPP 的实际模型时,前人几乎都采用伸展片晶模型,而不是扭曲片晶模型。然而,本文 AASF 的结果迫使我们认为:若片晶层排列为 A 型,则在 AASF 中, $\phi_{110, \max}$ 与 $\phi_{130, \max}$ 应只在 90° 出现峰;但目前的事实是, $\phi_{040, \max} = 80-90^\circ$, 这无疑指出 b -晶轴总是垂直于纤维轴的,而引起我们特别注意的是 $\phi_{110, \max} = 0-20^\circ$ 与 $80-90^\circ$ 及 $\phi_{130, \max} = 40^\circ$ 与 $80-90^\circ$, 以及 $\phi_{111, \max} = 40-70^\circ$, 这些结清楚告诉我们,在 HEPP 纤维中,存在两类取向的晶粒(图 6),它们有两种可能性存在于纤维,一种是“双重取向片晶”模型(图 7-c),另一种是“扭曲片晶”模型(图 8-b)。但由于 HEPP 的结晶度一般在 80% 左右,若按双重取向片晶模型,则 c -晶轴垂直于纤维轴的晶粒数量应很大,因为在 AASF 中,在 $\phi_{110, \max} = 0-20^\circ$ 与 $\phi_{110, \max} = 80-90^\circ$ 的相对峰高比还是比较接近的,从 2:1 至 1:1,即晶片的厚度不会很厚,有许多的小晶粒镶嵌于片晶夹层中的非晶区中,但这与拉伸 HEPP 纤维的电镜观察并不相符,即完全没有观察到片晶夹层中存在大小不同的晶粒,即使在拉出的微纤中含有微晶,其数量据观

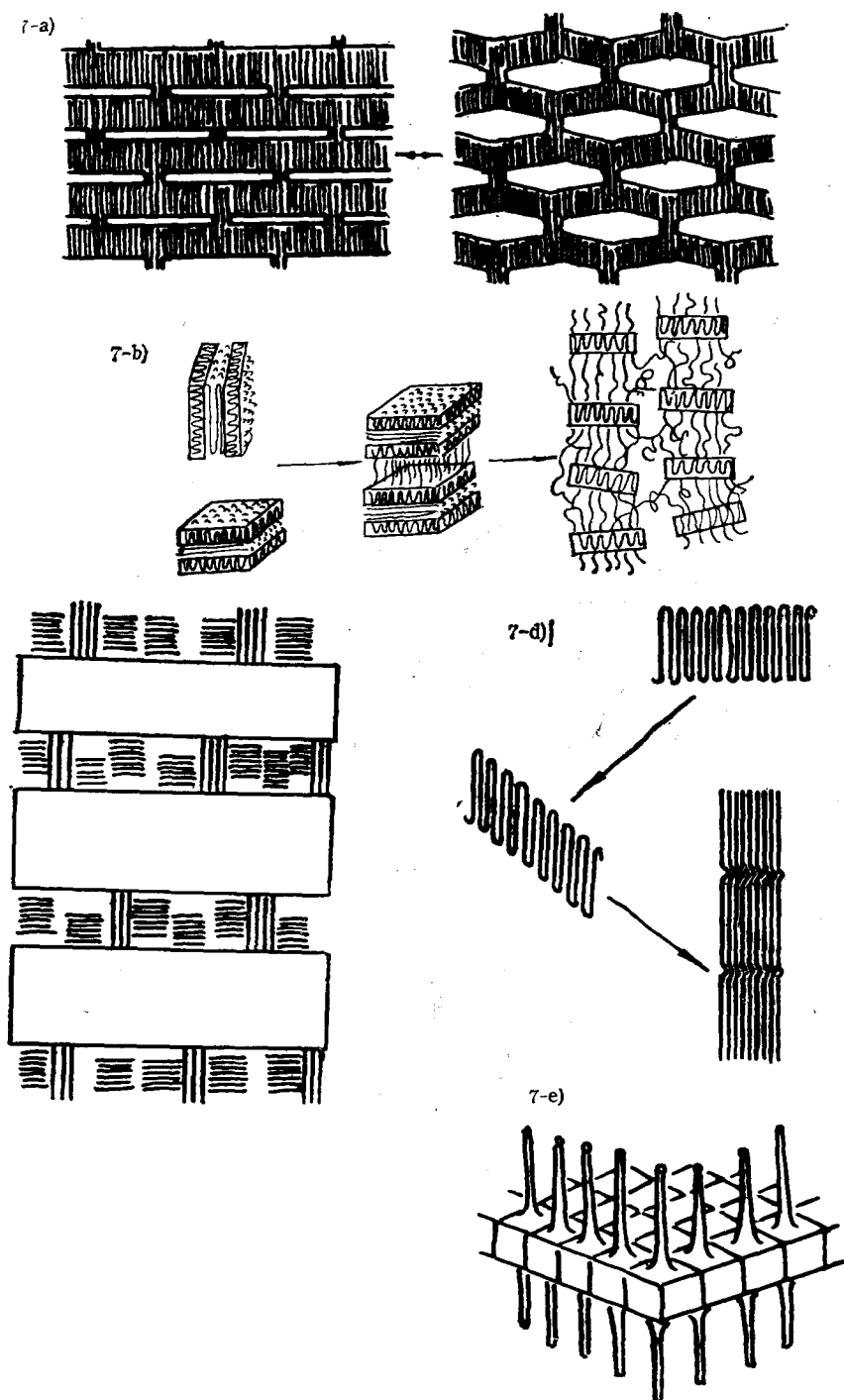


图 7 HEPP 的各种典型伸展片晶模型

(a) “片晶+系带分子”网形模型(1973)^[22]; (b) “分离片晶”模型(1979)^[28]; (c) “双取向片晶”模型(1977)^[30];
 (d) “剪切、扭转与转动片晶”模型(1976)^[27]; (e) “微次晶片晶+微纤”模型(1981)^[31].

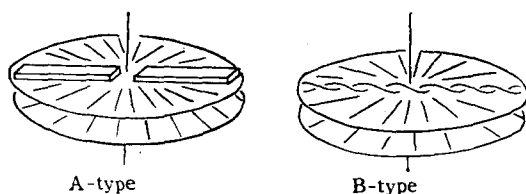


图8 两类片晶模型 A型-伸展型, B型-扭曲型

察结果亦不会太多;进而,电镜观察亦指出,片晶还是较厚的。据此,我们设想 HEPP 中的晶粒极可能绕片晶生长方向的 b -晶轴旋转堆砌生长,并由于纺丝过程中产生的剪切力场造成了这种旋转在平行与垂直纤维轴的两个方向上 c -晶轴择优取向,即为图6的模型。

从 FRS-XRSA 很容易获得 (040)、(110)、(130)、(111) 等晶面取向的极图(图9)。FRS-XRSA 不仅消除了非晶与 (hkl) 晶面之间散射与衍射的干扰,而且从一次 FRS-XRSA 的测定就可以得到一组 (hkl) 晶面的取向极图,这种方法要比传统的极图法更可靠、更方便,原则上讲来,需要几个就有几个。尤其重要的是,FRS-XRSA 不会导致虚织构^[35]。

3. 取向因子 $f_{hkl,Z}^c$

从 FRS-XRSA 得到的结果可以容易地计算方位角 $\phi_{hkl,Z}$ 的均方余弦

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,Z} \rangle = \frac{\sum_{\phi_i=0^\circ}^{90^\circ} I_c(hkl, \phi_i) \cdot \cos^2 \phi_i \cdot \sin \phi_i}{\sum_{\phi_i=0^\circ}^{90^\circ} I_c(hkl, \phi_i) \cdot \sin \phi_i} \quad (5)$$

式中 Z 是纤维轴方向。由于在 $2\theta = 10-30^\circ$ 范围里,没有 (001) 晶面的强衍射,故应用下述方程计算其均方余弦^[3]

$$\langle \cos^2 \phi_{001,Z} \rangle = 1 - 1.009 \langle \cos^2 \phi_{110,Z} \rangle - 0.901 \langle \cos^2 \phi_{040,Z} \rangle \quad (6)$$

于是,按 Hermans 方程计算各 (hkl) 晶面的取向因子^[36]

$$f_{hkl,Z}^c = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \phi_{hkl,Z} \rangle - 1) \quad (7)$$

各晶面求得的结果见表3,取向三角图见图10。从 $f_{040,Z}^c \sim -0.5$ 可知, b -晶轴垂直于纤

表3 FRS-XRSA 测得 HEPP 纤维 (hkl) 晶面的取向因子

试样	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
$f_{hkl,Z}^c$								
(110)	-.263	-.233	-.287	-.344	-.215	-.292	-.308	-.293
(040)	-.488	-.490	-.490	-.489	-.488	-.487	-.486	-.489
(130)	-.413	-.442	-.433	-.420	-.397	-.392	-.407	-.412
(111)	.013	.050	.079	.116	.096	.120	.118	.126
(001)	.728	.698	.757	.819	.676	.759	.777	.763

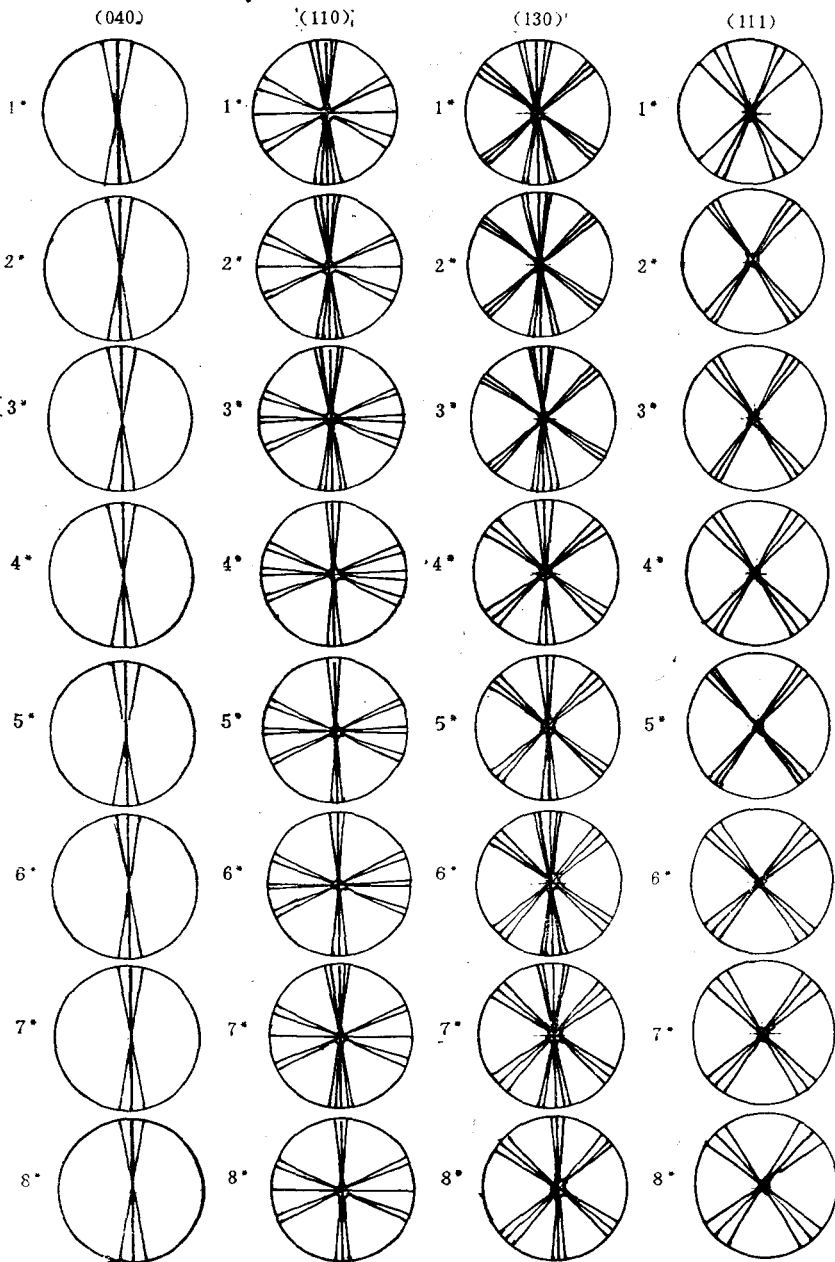


图9 HEPP 纤维(040)、(110)、(130)、(111)晶面法向的极图

维轴;由于片晶是由双重取向的晶粒组成,所以出现表观的 $f_{001,z}^c = 0.676-0.819$, 它说明 c -晶轴平行于纤维轴的多于垂直的。

从取向因子对 t_{an} 的结果可以看出(图 11), $f_{001,z}^c$ 与 $f_{110,z}^c$ 随 t_{an} 增加呈现相反的振荡。我们认为,这可能是由于扭曲片晶随 t_{an} 增加而逐渐伸展造成的。若这种设想合理,则应推得在退火过程中,片晶的扭曲周期增大了一倍(图 12),因振荡曲线完成了一个全

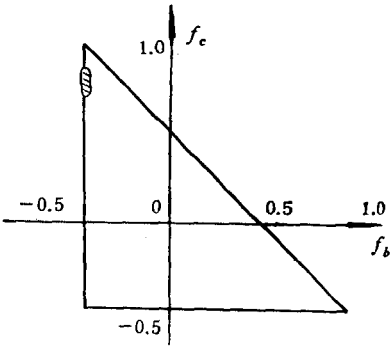


图 10 HEPP 试样 1*—8* 的取向三角图(阴影部分)

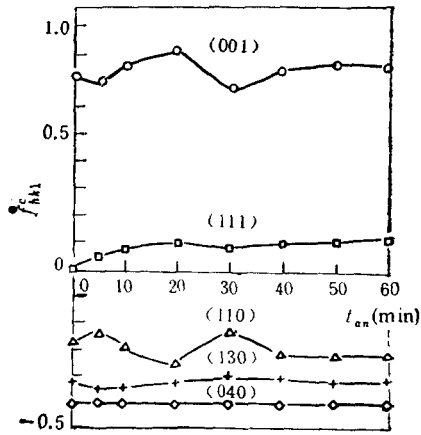


图 11 HEPP 的 $f_{hkl}^{c,z} \sim t_{an}$ 关系图 ($T_{an} = 130^\circ\text{C}$)

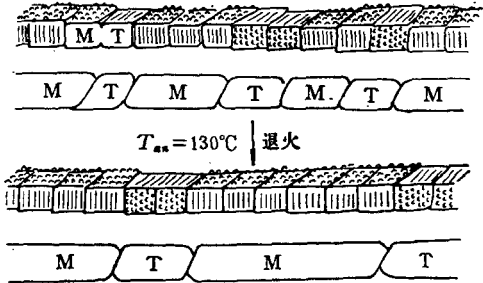


图 12 HEPP 在退火过程中扭曲片晶的伸展

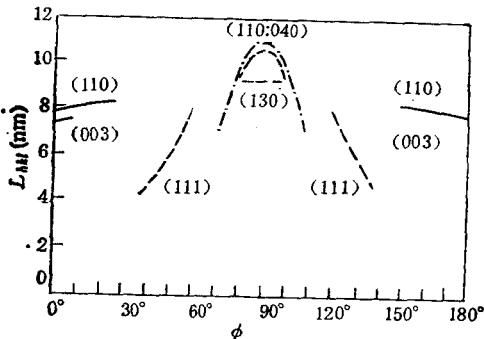


图 13 各晶面法向晶粒度随 ϕ 的分布

波。需要指出的是,当 $t_{an} < 40\text{min}$ 时, HEPP 内部的取向尚在变化,仅当 $t_{an} \geq 40\text{min}$ 后,所有取向因子才趋于稳定,这与结晶度的结论相同,较合适的 t_{an} 不应小于 40min 。另外,双重取向晶粒间扭曲区的结构问题还有待研究。

4. 晶粒度

从 FRS-XRSA 的结果,应用 Scherrer 方程可以算得方位角 ϕ_i 从 0° 到 180° 之间晶粒度的分布(图 13)。结果指出, $L_{040} = 10.5\text{nm} > L_{003} = 6.65\text{nm}$ (表 4),所以晶粒形

表 4 FRS-XRSA 测得 HEPP 的各晶面法向的晶粒度

试样	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*
L_{hkl} (nm)								
(040)	10.5	10.4	10.0	10.5	10.5	10.7	10.2	10.3
(110)	8.36	9.28	9.01	9.44	9.14	9.11	9.26	9.32
(130)	7.25	7.76	7.50	8.48	9.00	8.82	8.47	8.74
(111)	6.77	5.86	5.44	5.94	5.64	6.50	5.98	5.24
(003)	---	---	---	---	6.65	---	---	---

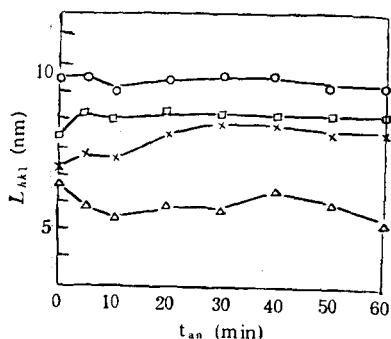


图 14 各晶面法向晶粒度随 t_{an} 的变化
从图上往下数曲线 (1)040; (2)110(3)130; (4)111.

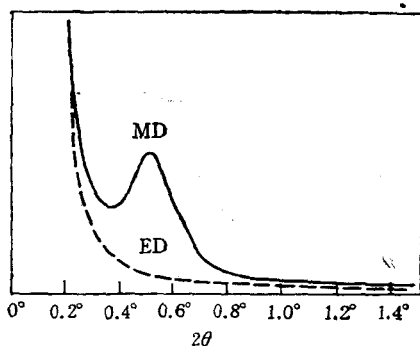


图 15 HEPP 纤维沿 ED 与 MD 的 SAXS
(纵座标为 I_r)

状略呈扁平。随着 t_{an} 的增加, 对于与一个晶轴有关的晶面方向, 如 L_{040} , 它们保持基本不变; 对于与二个晶轴有关的晶面方向, 如 L_{110} 在 $t_{an} > 5\text{min}$. 它们趋于稳定, L_{130} 在 $t_{an} > 30\text{min}$. 趋于稳定; 对于与三个晶轴有关的晶面方向, 如 L_{111} 则呈起伏变化。这可能与晶粒出现重组与完善以及扭曲片晶的伸展过程有关, 晶粒重组趋于较为稳定的 t_{an} 似亦应大于 40min. (图 14)。

5. SAXS

SAXS 的结果示于表 5 与图 15-16。在 HEPP 中, 沿赤道方向 (ED) 出现 Guinier 散射, 沿子午方向 (MD) 出现长周期的衍射, 这一结果与前人工作相同^[2,12-14], 这说明片晶垂直于纤维轴, 并作周期性的排列。随着 t_{an} 的延长, 长周期 d_t 从 15nm 增加到 17nm。当 $t_{an} > 30\text{min}$. 后, d_t 值趋于稳定(图 17)。这亦是较合理的退火时间。从简单的晶相与非晶相交替模型出发, 利用 d_t 与 X_c^* 就可以估算片晶的厚度 d_c 。

$$d_c = d_t \cdot X_c^* \% \quad (8)$$

对 5* 试样, $d_c = 14.4\text{nm}$, 而 L_{003} 按实测为 6.55nm。这一结果有趣地指出, d_c 约大于 L_{003} 二倍, 这可能每层片晶是由二层晶粒堆砌而

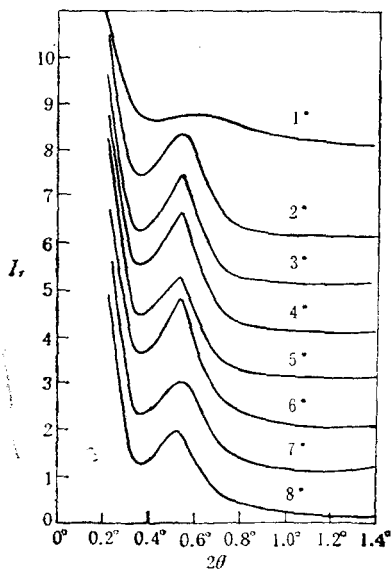


图 16 HEPP 纤维 1*—8* 试样沿 MD 的 SAXS

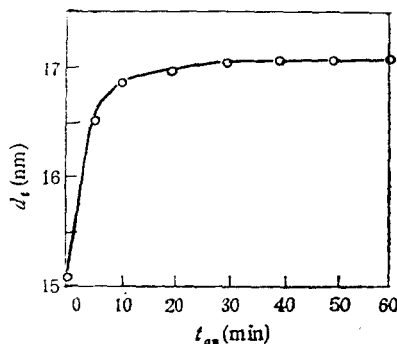


图 17 HEPP 纤维的 d_t 随 t_{an} 的变化

表5 从 SAXS 与 FRS-XRSA 测得 HEPP 的 l_c 与 d

试 样	$P(^{\circ})^{**}$	d_t (nm)	X_c^* (%)	d_c (nm)	L_{hkl} (nm)
1*	.584	15.13	80.4	12.1	---
2*	.534	16.54	73.9	12.2	---
3*	.523	16.89	81.7	13.8	---
4*	.520	16.99	77.1	13.1	---
5*	.517	17.09	84.3	14.4	6.55
6*	.517	17.09	78.8	13.5	---
7*	.517	17.09	79.6	13.6	---
8*	.517	17.09	80.2	13.7	---

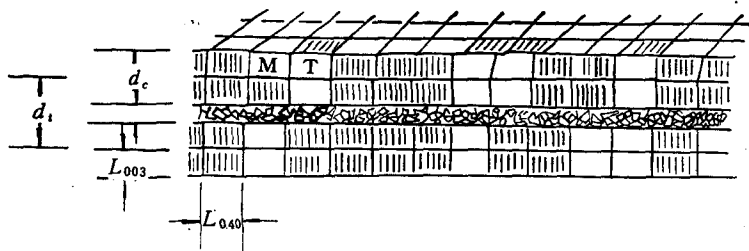
** P 为 SAXS 中的衍射峰位。

图18 HEPP 纤维中双层晶片片晶层的超结构

成,即片晶层的超结构如图18所示,关于这一问题还有待进一步研究。

总之,FRS-XRSA 要比传统的 PM 与 AASF 更成功地用于研究择优取向的 HEPP 的结晶度与取向;在 $T_{\infty} = 130^{\circ}\text{C}$, 要获得稳定的结晶度、取向度与超结构, t_{∞} 应大于 40 min.; 在 HEPP 中,存在着双重取向的片晶,极可能为扭曲型片晶,这与前人的看法并不相同,而每层片晶约由二层晶粒堆砌构成。

参 考 文 献

- [1] Spruiell, J. E. and White, J. L., *Appl. Polym. Symp.*, 1975, 27, 121.
Hashmoto, T., Todo, K. and Kawai, H., *Polymer*, 1976, 17, 1063.
- [2] Quynn, R. G., Brody, H., Sobering, S. E., Park, I. K., Foley, R. L., Noether, H. D., Whitney, W., Pritchard, R., Sieminski, M. A., Hutchison, J. D., Wagner, H. L., Sakuoku, K. and Corneliussen, R., *J. Macromol. Sci.*, 1970, B4, 953.
Quynn, R. G. and Brody, H., *J. Macromol. Sci.*, 1971, B5, 721.
Noether, H. D. and Whitney, W., *Kolloid Z.*, 1973, 251, 991.
Sprague, B. S., *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1973, B8, 157.
Hosemann, R. and Čačković, H., *Colloid & Polymer Sci.*, 1981, 259, 15.
Yu Tongyin, Du Qianguo and Hu Jiacong, *Polymer Communication* (Chinese), 1985, (1), 35.
Hu Jiacong, Du Qianguo and Yu Tongyin, in "Advances in Rheology" (Chinese), Ed. by Chen Wenfang et al., Academic Periodical Publishing House, Beijing, 1986, 365.
- [3] Quynn, R. G. and Sprague, B. S., *J. Polym. Sci.*, 1970, Part A2(8), 1971.
also Ref. 2.
- [4] Noether, H. D. and Whitney, W., *Kolloid Z.*, 1973, 251, 991.
- [5] Garber, C. A. and Clark, E. S., *J. Macromol. Sci.*, 1970, B4, 499.
also Ref. 2.

- [6] Noether, H. D., unpublished; the original patent of Kobloch, F. W. and Statton, W. O., *U. S. P.* 3, 299, 171 (1/17/67) to du Pont.
- [7] Yamazaki, T., Oya, S., Taukane, N., Tanaka, K., Toba, H. and Yamagishi, K., *Polymer*, **1975**, 16, 425.
- [8] Noether, H. D., *Polym. Eng. & Sci.*, **1979**, 19(6), 427.
- [9] Brown, R. and Kramer, E. J., *Polymer*, **1981**, 22, 687.
- [10] Mackay, M. E., Teng, T. G. and Schultz, J. M., *J. Mater. Sci.*, **1979**, 14, 221.
- [11] Miles, M. J. and Beer, E., *J. Mater. Sci.*, **1979**, 14, 1254.
Walton, K., Moet, A. and Beer, E., in "Structure-Property Relationships of Polymeric Solids", Ed. by Hiltner, A., New York, **1983**.
- [12] Clark, E. S., in "Structure and Properties in Polymer Films", Ed. by Lenz, R. W. and Stein, R. S., Plenum, New York, **1973**.
- [13] Park, I. K. and Noether, H. D., *Colloid Polym. Sci.*, **1975**, 253, 824.
- [14] Samuels, R. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1979**, 17, 535.
- [15] Sarada, T. and Sawyer, L. C., *J. Membrane Sci.*, **1983**, 15, 97.
- [16] Miles, M., Petermann, J. and Gleifer, H., *J. Macromol. Sci., -Phys.*, **1976**, B12(4), 523.
- [17] Čačković, H., Hosemann, R. and Loboda-Čačković, J., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1978**, 16, 129.
- [18] Wool, R. P., Lohse, M. I. and Rowland, F. J., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **1979**, 17, 385.
- [19] Wool, R. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1976**, 14, 603.
- [20] Noether, H. D. and Brody, H., *Textile Res. J.*, **1976**, 46, 467.
- [21] Wool, R. P., Paper No. 215 presented at the 69th annual Meeting of AIChE, Chicago, **1976**.
- [22] Chen, Y. L., Ko, F. K. and Lundberg, J. L., *Polym. Eng. & Sci.*, **1976**, 16, 406.
- [23] Clark, E. S., in "Polymer Science And Technology", Ed. by Lenz, R. W. and Stein, R. S., Plenum, London, **1973**, 1, 267—282.
- [24] Sprague, B. S., *J. Macromol. Sci., -Phys.*, **1973**, B8(1—2), 157.
- [25] Noether, H. D., in "Flow-Induced Crystallization in Polymer System", Ed. by Miller, R. L., Midland Macromolecular Monographs, **1977**, 6, 217—242.
- [26] Göritz, D. and Muller, F. H., *Colloid & Polymer Sci.*, **1975**, 253, 844.
- [27] Cannon, S. L., McKenna, G. B. and Statton, W. O., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev., Part D*, **1976**, 11, 209.
- [28] Samuels, R. J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1979**, 17 (4), 536.
- [29] Ishikawa, H., Hama, H. and Nagura, M., *Polymer*, **1979**, 20(4), 516.
- [30] Hans-Georg Elias, in "Makromoleküle", Hüthig and Wepf Verlag Basel Heidelberg, **1981**, 1031.
- [31] Hosemann, R. and Čačković, H., *Colloid & Polymer Sci.*, **1981**, 259, 15.
- [32] Miles, M., Petermann, J. and Gleiter, H. J., *J. Macromol. Sci., -Phys.*, **1976**, B12(4), 549.
- [33] Hu Jiacong, Chen Ping and Yu Tongyin, Submitted for publication.
- [34] Wilchinsky, Z. W., *J. Appl. Phys.*, **1960**, 31, 1969.
Wilchinsky, Z. W., in "Advances in X-Ray Analysis", Plenum press, New York, **1963**, 6, 231.
- [35] Krigbaum, W. R. and Roe, R. J., *J. Chem. Phys.*, **1964**, 41, 737.
- [36] Hermans, P. H. and Platzek, P., *Polloid Z.*, **1939**, 88, 68.
Hermans, J. J., Hermans, P. H., Vermaas, D. and Weidinger, A., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1946**, 65, 427.

STUDIES ON THE CRYSTALLINITY, ORIENTATION AND SUPER-STRUCTURE OF HEPP BY FRS-XRSA AND SAXS

I. The Effect of Annealing Time

HU Jiacong, HUANG Wei and WANG Xianggan

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

ABSTRACT

The present work is to investigate the influences of annealing condition on the micro-structure and superstructure of HEPP by WAXD and SAXS. The crystallinity and orientation of HEPP were studied by FRS-XRSA suggested by author. The results show that the optimum annealing time to obtain the stable structure is $t_{an}=40$ min. at $T_{an}=130^{\circ}\text{C}$. Different from previous works, it was found that the lamellae is not extended but twisted or double-oriented. When the annealing time increases, the twisted lamellae extend gradually. From long-spacings obtained from SAXS and crystallinity, crystallite size was obtained from WAXD, it was found that the lamellae consists of two-layer crystallites.

Key words FRS-XRSA, SAXS, HEPP, Crystallinity, Orientation, Superstructure, t_{an}