

CDF 分析方法研究取向非晶 PET 的结构*

韩甫田 宾仁茂

陈济舟

(广东省测试分析研究所, 广州 510070)

(天津理工学院, 天津 300191)

摘要 用对称透射法收集聚酯(PET)单轴拉伸取向非晶薄膜样的二维广角 X 射线散射强度 $I_C(K, \varphi)$, 将不同方位角 φ 上的 $I_C(K, \varphi)$ 非晶重叠峰曲线进行计算机分峰, 获得倒易空间中分子链间原子散射引起的 2 个主峰: $K_A (K = 0.122)$, $K_B (K = 0.171)$, 分子链内原子散射引起的 2 个主峰: $K_C (K = 0.310)$, $K_D (K = 0.548)$. 进一步通过抽样转换法由强度函数 $I_E(K, \varphi)$ 计算出实空间的圆柱分布函数 CDF(R, α), 得到与 K_A , K_B , K_C 和 K_D 峰对应的实空间的峰依次为 $R_A (R = 0.658)$, $R_B (R = 0.456)$, $R_C (R = 0.253)$ 和 $R_D (R = 0.152)$. 从理论上分析了上述相应峰在倒易空间和实空间中的等效关系及其分布特征, 以及引起这些峰的结构起源, 详细地研究了取向非晶 PET 的细微结构信息.

关键词 圆柱分布函数 取向中介态 高聚物 X 射线散射 PET 聚酯 结构

建立在非晶结构各向同性和均匀性基础上的径向分布函数(RDF)分析法, 原则上不能用来表征各向异性非晶结构. 作者认为, 由含各向异性结构组分的非晶物之广角 X 射线散射(WAXS)强度导出的简约径向分布函数 $G(R)$, 是由结构各向同性部分的正常分布函数 $G_0(R)$ 和结构各向异性部分的取向附加分布函数 $\Delta G(R)$ 组成的^[1], 利用 $\Delta G(R)$ 变化规律, 研究了 PET 成膜过程中各向异性非晶结构^[2]. 然而, 这个方法目前尚不能对取向结构作严格的定量描述. 本文按照对称透射法收集单轴取向非晶薄膜 PET 的二维 WAXS 强度 $I_C(K, \varphi)$, 用自编 MPS90 型程序, 对其非晶重叠峰进行分解, 获得倒易空间的 4 个峰分布, 并由自编 CDF92 型程序^[3], 通过抽样转换法把二维强度函数 $I_E(K, \varphi)$ 计算出实空间的圆柱分布函数 CDF(R, α) (Cylindrical distribution function)^[4], 得到与倒易空间对应的 4 个峰分布, 讨论了这些峰的特征、变化规律和结构起源, 首次研究了取向非晶 PET 的结构.

1 CDF 计算方法

实际中当把非晶聚合物试样进行适度的轴向拉伸时, 就有可能出现取向中介态(Oriented mesophase)或称取向非晶态, 这时, 试样中原子数密度分布 $\rho(R, \alpha)$ 可能具有柱面对称性, 要寻求这类试样的结构特征, 目前主要手段就是用球面极坐标系中表达的圆柱分布函数 CDF(R, α) 进行分析,

1996-01-22 收稿, 1996-07-02 收修改稿

* 国家自然科学基金和广东省自然科学基金资助项目

$$\text{CDF}(R, \alpha) = 4\pi R [\rho(R, \alpha) - \rho_a] = \sum_{n=0}^{\infty} W_{2n}(R) P_{2n}(\cos\alpha), \quad (1)$$

式中 ρ_a 为平均原子数密度, $\rho(R, \alpha)$ 是二维原子数密度分布函数, $P_{2n}(\cos\alpha)$ 是 Legendre 多项式, $W_{2n}(R)$ 为

$$W_{2n}(R) = (-1)^n \frac{2R}{\pi} \int_0^{\infty} K^2 I_{2n}(K) J_{2n}(KR) dK. \quad (2)$$

$J_{2n}(KR)$ 是球面 Bessel 函数. $I_{2n}(K)$ 如下式表达:

$$I_{2n}(K) = (4n + 1) \int_0^{\pi/2} I_E(K, \varphi) P_{2n}(\cos\varphi) \sin\varphi d\varphi. \quad (3)$$

当 $n = 0$ 时, $P_0(\cos\varphi) = 1$, 立刻可以看到(3)式成为

$$I_0(K) = \int_0^{\pi/2} I_E(K, \varphi) \sin\varphi d\varphi. \quad (4)$$

$I_0(K)$ 是二维强度函数的零级组分, 亦即各向同性组分, 则(2)式为

$$W_0(R) = \frac{2R}{\pi} \int_0^{\infty} K I_0(K) \sin(KR) dK. \quad (5)$$

这就是简约径向分布函数(RDF), 常用 $G(R)$ 表示, 它仅是对非晶试样原子数密度分布的一维描述. 当时(1)式右边加和项从 $n = 0$ 开始时, 则 CDF 为各向异性组分 $W_{2n}(R)$ 与各向同性 $W_0(R)$ 之和, 这时 CDF 即为圆柱分布函数, 它是对轴取向非晶试样原子数密度分布的二维描述, 能较严格地表征轴取向非晶结构的特征.

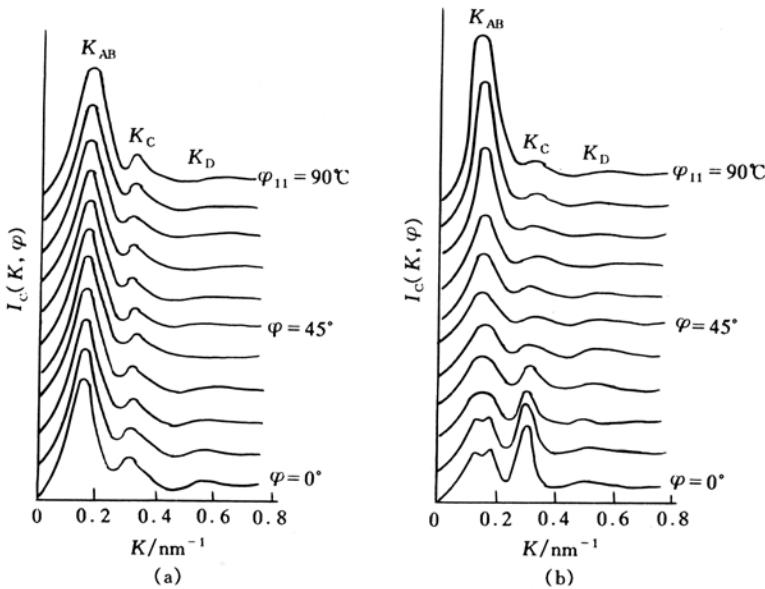
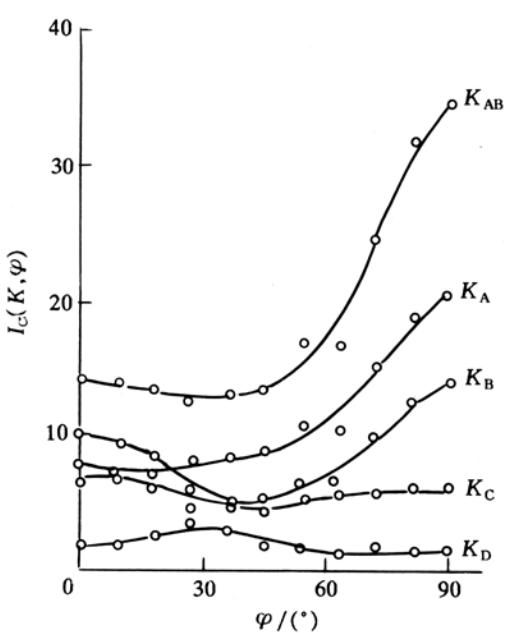
由实验测定试样的二维 WAXS 强度 $I_{\text{EX}}(K, \varphi)$ 和背景强度 $I_B(K, \varphi)$, 经背景、吸收、偏振、双重散射校正和归一化处理后得到二维散射强度 $I_C(K, \varphi)$ (电子单位为(e. u.)), 由此扣除非相干散射, 就可计算出二维强度函数 $I_E(K, \varphi)$ (电子单位为(e. u.)), 从而进一步将 $W_{2n}(R)$, $\text{CDF}(R, \alpha)$ 计算出来. φ 为倒易空间球面极坐标系中 Z (即后述 PET₂ 试样的拉伸或对称轴方向)与散射矢量 K 之间的夹角, α 为实空间球面极坐标系中 Z 与原子间距矢量 R 之间的夹角. $K = 4\pi \sin\theta/\lambda$, λ 为入射 X 射线波长, 2θ 为入射 X 射线与透射 X 射线之间的夹角.

2 二维散射强度实验数据的收集

将 PET 的单体在 280°C 附近熔融, 然后在约 50°C 骤冷制成非晶薄片试样 PET₁, 接着将 PET₁ 在 80°C 时预热, 纵向拉伸约 3.5 倍制成轴取向非晶薄片试样 PET₂. 在日本理学 D/MAX-RA 转靶阳极 X 射线衍射仪上, 采用对称透射法测量时, 令试样拉伸轴方向 Z 与衍射仪测角器轴 F 之间的夹角为试样方位角 φ , 由于散射矢量 K 总是垂直 F , 当 Z 与 F 重合时, K 垂直 Z (赤道), $\varphi_{11} = 90^\circ$, 当 Z 垂直 F 时, K 平行 Z (子午), $\varphi_1 = 0^\circ$. 试样沿拉伸方向 Z 离开轴 F 在其自身平面内顺时针方向旋转 9°时, $\varphi_2 = 81^\circ$, 如此操作把试样调整为 11 种方位角状态, 分别对 PET₁ 和 PET₂ 试样收集二维 WAXS 强度 $I_{\text{exp}}(2\theta, \varphi)$ 和背景强度 $I_B(2\theta, \varphi)$ 各 11 组, 对应于每一方位角情况进行范围 $2\theta: 4 \sim 140^\circ$, 步宽 $2\theta = 0.5^\circ$ 的计数扫描, 在 $\varphi_1 = 0^\circ$ 和 $\varphi_{11} = 90^\circ$ 情况, 步宽 $2\theta = 0.2^\circ$, 以便准确测定散射峰位置, 测量时使用 CuK α 辐射.

3 结果与讨论

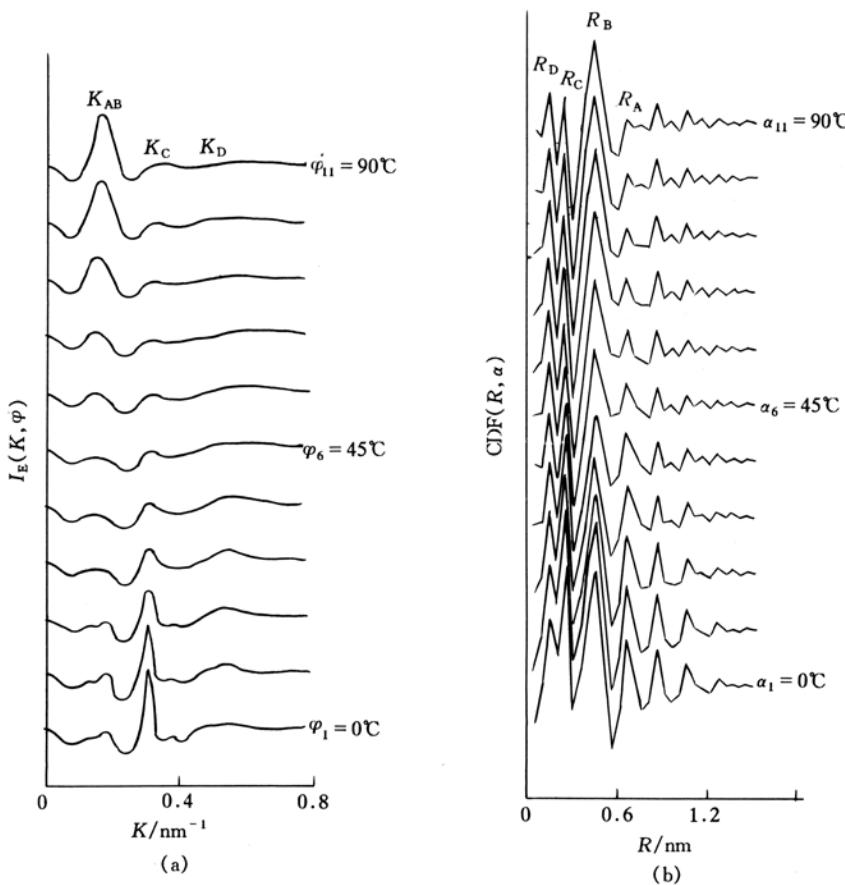
(1) PET₁ 试样 11 组 $I_C(K, \varphi)$ 强度曲线分布如图 1(a), 文献[5]曾指出该图中 K_{AB} 宽散主

图 1 非晶 PET 试样的二维 WAXS 强度 $I_c(K, \varphi)$ 分布(a)未取向的 PET₁, (b)取向的 PET₂图 2 PET₂ 试样的 K_A , K_B , K_C 和 K_D 峰强度 $I_c(K, \varphi)$ 与方位角 φ 的关系

峰及 K_C 和 K_D 峰分别由分子链间原子及分子链内原子散射所引起, 其峰位置、峰高、半高峰宽在各方位角处均基本保持不变, 表明 PET₁ 是各向同性的无取向非晶样. PET₂ 是取向非晶样, 所测 11 组 $I_c(K, \varphi)$ 强度曲线如图 1(b), K_{AB} 主峰、 K_C 和 K_D 峰与图 1(a) PET₁ 试样相应的峰明显不同, 它们是随 φ 角变化的, 按自编广角 X 射线散射分峰 MPS90 型程序, 对 $I_c(K, \varphi)$ 强度曲线进行计算机分峰, 得到 PET₂ 试样中存在分子链间原子散射引起的 2 个主峰: K_A ($K = 0.122$), K_B ($K = 0.171$); 分子链内原子散射引起的 2 个主峰: K_C ($K = 0.310$), K_D ($K = 0.548$), K 单位为 nm^{-1} . 各峰强度与 φ 的关系表示如图 2.

将图 3(a)倒易空间所示的 PET₂ 二维强度函数 $I_E(K, \varphi)$, 通过自编程序 CDF92 型抽样转换法转换成实空间表示的 $CDF(R, \alpha)$ 分布如图 3(b), 得到与 K_A , K_B , K_C 和 K_D 相应

的峰为 R_A ($R = 0.658$), R_B ($R = 0.456$), R_C ($R = 0.253$) 和 R_D ($R = 0.152$), R 单位为 nm. 表征原子数密度大小的峰强度与 φ 的关系如图 4. 按照类似 Bragg 定律关系^[6] ($R \approx 2\pi C/K$, 式中 $C \approx 1.25$), 由 K_A , K_B , K_C 和 K_D 数值计算获得上述 R_A , R_B , R_C 和 R_D 基本相同的结

图 3 PET₂ 试样的 $I_E(K, \varphi)$ 和 CDF(R, α) 分布(a) $I_E(K, \varphi)$, (b) CDF(R, α)

果, 以及分别由 PET₂ 各向同性强度函数组分 $I_0(K)$ 和 PET₁ 强度函数计算的 $G(R)$ 十分类似, 都表明 CDF 程序计算结果是可靠的.

(2) 对受过轴向拉伸的取向非晶 PET₂, 可以选择某种取向单元(如 C₁₀O₄H₈ 结构单元), 其内部原子之间的相对距离较为固定, 近似地看作单元散射体, 则其试样的 X 射线理论散射强度 $I_t(K)$, 可用下式描述:

$$I_t(K) = \left\langle \left| \sum_n F_n(K) \exp(iK \cdot \mathbf{R}_{cn}) \right|^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq j} \exp(iK \cdot \mathbf{R}_{cij}) \sum_{ni} \sum_{nj} F_{ni}(K) F_{nj}(K) \exp(iK \cdot (\mathbf{R}_{cni} - \mathbf{R}_{cnj})) \right\rangle \quad (6)$$

第 1 项表示取向单元内的散射, 求和是对每一个取向单元中的原子进行, $F_n(K)$ 表示取向单元中第 n 个原子的原子散射因子, \mathbf{R}_{cn} 是从第 n 个原子到取向单元中心的矢量, 第 2 项表示取向单元间的散射, i 和 j 分别表示不同的取向单元, \mathbf{R}_{cij} 是第 i 和 j 个取向单元中心之间的矢量, \mathbf{R}_{cni} 和 \mathbf{R}_{cnj} 分别表示第 i 和 j 个取向单元中的第 n 个原子对其取向单元中心之矢量, $F_{ni}(K)$ 和 $F_{nj}(K)$ 分别表示第 i 和 j 个取向单元中的第 n 个原子的原子散射因子, 在对称透射

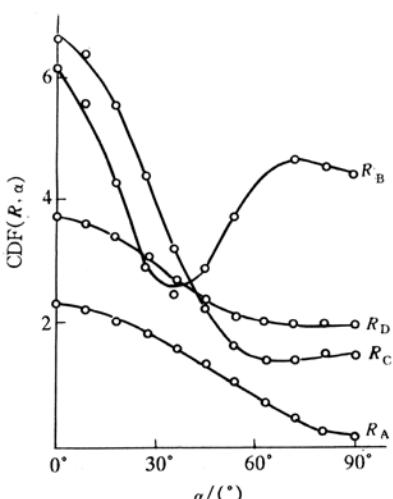


图4 PET₂试样的 R_A 、 R_B 、 R_C 和 R_D 峰强度 $CDF(R, \alpha)$ 与 α 的关系

实验安排中,散射矢量 \mathbf{K} 总是垂直于测角器轴 \mathbf{F} ,由(6)式可知,测试时试样方位角相对于它的变化,就反映了 \mathbf{K} 和试样中取向单元位置坐标矢量 \mathbf{R} 与其散射强度函数 $I_t(K)$ 之间的关系.

图1(b)中 K_{AB} 非晶宽散主峰是由分子链间原子散射引起的,其峰位置的大小与分子链间距统计平均值的大小有关,如图2 K_{AB} 曲线所示,该峰强度在赤道上最大,随 φ 的减小逐渐减小,但在 $\varphi_7 = 36^\circ$ 附近开始反转,随着向低 φ 角移动时,其峰强度增大,峰顶逐渐转平,并可在 $K_A = 0.122$ 和 $K_B = 0.171$ 附近分辨出2个峰,如图1(b) $\varphi_1 = 0^\circ$ 曲线所示.这就表明 PET₂ 试样因受拉伸出现两种分子链间距统计平均值.故用双峰模式将 K_{AB} 宽散峰分解为 K_A 、 K_B 单峰.从(6)式第2项可见,在测量时,当 Z 与轴 F 重合即 $\varphi_{11} = 90^\circ$ 时, \mathbf{K} 垂直 Z (赤道),这时 $\mathbf{K} \parallel \mathbf{R}_{cij\perp}$ (垂直 Z 的 \mathbf{R}_{cij} 链间距),由具 $\mathbf{R}_{cij\perp}$ 间距的分子链间原子引起的散射峰强度为最大;

当 Z 与 F 轴垂直即 $\varphi_1 = 0^\circ$ 时, \mathbf{K} 平行 Z (子午),这时 $\mathbf{K} \perp \mathbf{R}_{cij\perp}$,分子链间原子引起的散射峰强度量小.图1(b) K_A 峰强度变化规律与此分析相符(又见图2 K_A 曲线),所以 K_A 峰主要是由平行拉伸方向的取向分子链间的散射所引起.这就意味着愈靠近拉伸方向,其原子数密度就愈大,与 K_A 对应的表示实空间原子数密度大小随 α 变化的图4 R_A 曲线,正好与此一致, R_A 位置大小约 0.658 nm,与晶态 PET 情况下(0 1 0)面散射引起的峰十分接近,所以 R_A 峰主要反映了沿拉伸方向取向的苯环共平面配置情况下链间原子散射的贡献.

K_B 峰随 φ 的变化(图2 K_B 曲线)与其对应的图4 R_B 曲线原子数密度变化规律吻合, R_B 峰位置大小约 0.456 nm,与苯环面对面配置情况下引起的散射峰几乎相同,特别值得注意的是 K_A 峰在赤道上最大,随 φ 的减小逐渐变弱,但在 $\varphi_7 = 36^\circ$ 附近反转,其强度朝低 φ 方向增大.由(6)式第2项不难说明,在受到拉伸后的 PET₂ 试样中既存在平行于又存在垂直于拉伸方向的苯环面对面的取向.

(3)图1(a)中独立的 K_C 峰在实空间对应的峰位置大小为 $R = 0.153$,与理论模型计算结果相近^[7],说明它是 PET 结构单元中相对参考原子 C_1 的第2和第3近邻等配对原子散射引起的(图5).从(6)式第1项可见,在测量时,凡与拉伸方向 Z 平行的分子链内间距为 $\mathbf{R}_{cn//}$ 的配对原子引起的散射峰强度,在 $\varphi_{11} = 90^\circ$ 时,应最小,在 $\varphi_1 = 0^\circ$ 时,则应最大;图1(b)和图2 K_C 峰强度与 φ 的关系曲线表明,与(6)式理论分析一致.这一实验事实正好说明,当 PET₂ 受到拉伸后,分子链内的第2和第3近邻间距配对原子,伴

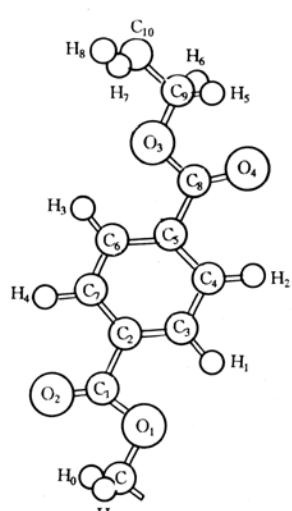


图5 PET的分子构象

随分子链沿拉伸方向产生了取向。

(4)图2中 K_D 峰,是相对参考原子C₁的第1近邻等配对原子散射引起的。其峰强度与 φ 变化关系同 K_C 峰不同(图2 K_D 曲线),它在 $\varphi \approx 30^\circ$ 和 60° 附近分别出现最大值和最小值,上述实验观察结果表明苯环内键角没有因拉伸发生改变^[8]。

图4 R_C 和 R_D 曲线均表明,第1、第2和第3近邻原子靠近拉伸方向趋于密集,离开拉伸轴愈远,其原子数密度则愈小。这就是由于分子链内配对原子伴随分子链朝拉伸方向取向所引起的结果。

通过以上分析表明,由于受到轴向拉伸不仅导致PET₂中分子链的轴取向,也产生了“分子平面”(含苯环的近似平面的-CO-C₆H₄-CO共轭体系)平行PET薄膜表面的面取向,如前述,同时并不排斥垂直于薄膜表面的面取向,而且 K_A 和 K_B 峰既然与2个结晶轴方向分子链间原子的散射相关联,也就揭示在PET中二维方向存在一定程度有序的分子链堆砌。这与依据取向附加分布函数 $\Delta G(R)$ 变化规律所得结论大体一致^[2],但是本文所述CDF(R, α)分析方法却能较严格地表征轴取向非晶结构信息在二维倒易空间和实空间的对应分布规律。

致谢 对广东省测试分析研究所伍宣池教授对本项工作的热心支持和指导,杭州磁带厂蒋世承教授为本工作提供PET试样,均表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 陈济舟,王俊桥,韩甫田,等. PET薄膜非晶区结构的RDF研究. 中国科学, B辑, 1992, (8): 802~807
- 2 陈济舟,王俊桥,韩甫田,等. 双轴拉伸PET薄膜成膜过程非晶区分子取向的WAXS研究. 高分子学报, 1991, (6): 684~689
- 3 韩甫田,黄凌波,赵士权,等. CDF分析方法及其计算程序研究. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(3): 99~102
- 4 韩甫田,宾仁茂,赵士权,等. 抽样转换法计算RDF(R)程序研究. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(1): 118~122
- 5 韩甫田,陈济舟,王俊桥,等. 用对称透射二维WAXS强度研究PET取向非晶态结构. 物理化学学报, 1996, 12(1): 39~43
- 6 韩甫田,陈济舟,王俊桥,等. MPS程序应用综述. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(1): 8~13
- 7 Manir Gupta, Yeh G S Y. DRDF Studies of glassy and partially crystalline poly (ethylene terephthalate). J Macromol Sci - Phys, 1978, B15(1): 119~137
- 8 Chen Jizhou, Wang Junqiao, Han Futian. Morphology-structure of oriented noncrystalline polyester studied by two-dimensional wide angle X-ray scattering. Acta Physica Sinica (Overseas Edition), 1995, 4(3): 204~212