

PET 薄膜非晶区结构的 RDF 研究*

陈济舟 王俊桥

(天津理工学院, 天津 300191)

韩甫田

(中国广州分析测试中心, 广州 510070)

蒋世承

(杭州磁带厂研究所, 杭州 310023)

摘 要

本文将在低角度范围应用的 X 射线衍射计算机分峰法扩展到含所有非晶峰的广角度范围, 用分离的广角度非晶散射导出径向分布函数(RDF); 并通过对取向产生的附加分布函数分析, 研究了成膜过程聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜非晶区结构的变化。

关键词 PET 薄膜、非晶区结构、径向分布函数

径向分布函数(RDF)已被广泛用来研究非晶和半晶聚合物结构, 如熔融态聚对次苯基硫酸酯和玻璃态聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)及其热处理产物的研究^[1-3]。由于半晶聚合物的广角度 X 射线衍射-散射(WAXD-S)是结晶和非晶区的共同贡献, 因此由它得到的 RDF 不能反映半晶物中非晶区结构。作者认为, 将目前在低角度范围($2\theta < 50^\circ$)应用的, 只含一个非晶峰的计算机分峰法扩展到含所有非晶峰的广角度范围($2\theta: 5 - 150^\circ$), 利用分离出来的广角度非晶散射(WAXS)计算的 RDF, 原则上就提供了单独研究非晶区结构的可能性。然而, RDF 法是建立在物质各向同性的基础上的, 因此原则上又不能用它去研究象拉伸 PET 薄膜这样的各向异性物质。不久前, Алешина^[4]报道了取向在 RDF 上产生的误差, 而作者¹提出了用 RDF 方法分析取向结构的可能性。本文利用广角度计算机结晶-非晶分峰法和取向在 RDF 上产生的附加分布函数研究 PET 薄膜成膜过程取向非晶区结构的变化。

一、原理 和 方 法

1. 广角度分峰获得非晶区散射

分峰法的一个基本问题是经过背景、偏振、吸收和多重散射修正的 WAXD-S 曲线上的结晶峰和非晶峰采用什么样的表征函数。用(1)式所示的 Gaussian-Cauchy 函数表征结晶峰已

1992-01-17 收稿

* 国家自然科学基金资助项目

1) 陈济舟等, 化学物理学报(待发表)

被广泛接受,但非晶表征函数尚未取得一致看法. 目前的分峰法只用于低角度范围,它分离出来的非晶峰不是全部非晶散射,因为非晶散射不但包含低角度的链间峰 A_1 而且包含扩展到高角度区的链内峰 A_2, A_3 等^[2](见图 1 所示的 PET1 的 WAXS 曲线). 这些峰的尾部的重叠导致非晶峰形式上的非对称性和表征函数的难以确定. 然而,用作者提出的包含所有非晶峰的广角度分峰法^[5],不但获得全部非晶散射,而且可选择容易确定的对称函数作为表征函数.

图 1 为 PET1 的 WAXS,以峰顶为对称中心, A_1 划成和左边对称的峰, A_3 划成和右边对称的峰. 实验 WAXS 减去这两个峰之差表示 A_2 峰,它也接近对称曲线. 这些峰的函数类型特征量 η (半高宽与积分宽之比)为 0.75—0.90,介于 Gaussian 和 Cauchy 函数之间(0.64—0.94),因此非晶峰表征函数也可用 (1) 式表示:

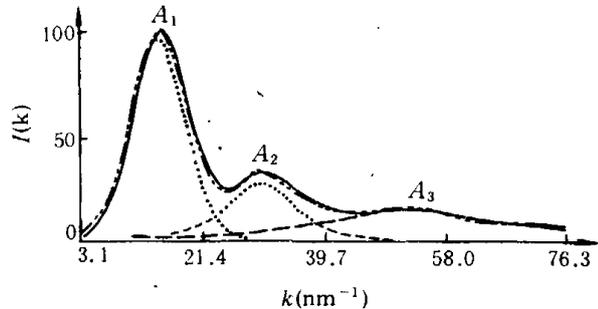


图 1 PET1 的 WAXS 曲线及其分峰和拟合
——为实测曲线, - - - 为拟合曲线, ····· 为分峰曲线;
 A_1 为非晶主峰(链间峰), A_2, A_3 分别为链内隔邻和近邻原子间距峰

$$I_c(k) = \sum_{i=1}^N f_i A_i \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{2(k - P_i)}{W_i} \right]^2 \right\} + \sum_{i=1}^n (1 - f_i) A_i / \{ 1 + [2(k - P_i)/W_i]^2 \}, \quad (1)$$

式中, N 为峰数, f_i, A_i, P_i 和 W_i 分别为第 i 个峰的峰形因子、峰高、峰位和半高宽,它们用分峰程序¹⁾求得. $x = 2\theta$ 或 $k = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (θ 和 λ 分别为散射角和 X 射线波长).

对于 PET1 的经过背景、偏振、吸收和多重散射修正的实验 WAXS,用 (1) 式作 A_1, A_2, A_3 的表征函数进行分峰,其拟合离散度为 2.01%,拟合强度与实验强度偏差,多数接近 X 射线衍射测量的统计误差,拟合是满意的. 假定非晶峰表征函数不依赖结晶度和取向度,即拉伸半晶膜中,非晶峰的表征函数与 PET1 的相同,对它们的修正的 WAXD-S 进行分峰,平均拟合离散度等于 1.23%. 因而用 (1) 式作非晶峰表征函数是合适的. 将分峰所得 A_1, A_2, A_3 相加得可计算 RDF 的经过修正的非晶区散射强度 WAXS.

2. 取向在 RDF 上产生的附加分布函数

用高角度拟合法计算归一化因子 C ,将分峰得到的并经过修正的非晶散射强度转换为以电子单位表示的非晶区散射 $I_{eu}(k) = C \cdot \text{WAXS}$,于是反映非晶区结构的原子数密度约化径向分布函数, $G(R)$, 通过下式求得:

$$G(R) = 4\pi R [\rho(R) - \rho_a] = \frac{2}{\pi} \int F(k) \cdot \text{Sin}(kR) dk,$$

式中, $F(k) = k \{ I_{eu}(k) - [\langle f^2 \rangle + I_{inc}] \} / \langle f \rangle^2, \langle f^2 \rangle = \sum_i f_i^2(k), \langle f \rangle = \sum_i f_i(k),$

$$I_{inc} = \sum_l [I_{inc}(k)]_l \cdot f_l \text{ 和 } [I_{inc}(k)]_l$$

分别为 l 类原子的散射因子和非相干散射强度. 求和是对结构基元(在 PET1 中是 $C_{10}O_4H_8$) 中所有原子种类进行的; ρ_a 为平均原子数密度; $\rho(R)$ 为不同种类原子的原子数密度分布函数的权重平均.

1) 边栋材等, 全国 X 射线衍射计算机软件会议论文集, 北京, 1990, 72

如果非晶区存在取向,那么 WAXS 中就包含了取向产生的非 Debye 散射,它产生的附加分布函数 $\Delta G(R)$ 叠加在正常的径向分布函数 $G(R)$ 上. 为了简便,假定在 $k = k_c$, Δk_c 范围取向产生的非 Debye 散射强度为 $\Delta I(k_c)$, 则附加分布函数为

$$\Delta G(R) = \frac{2}{\pi} \Delta k_c \Delta F(k_c) \sin(k_c R), \quad (3)$$

式中 $\Delta F(k_c) = k \{ \Delta I(k_c) - [\langle f^2 \rangle + I_{inc}] / \langle f \rangle^2$. 这个 $\Delta G(R)$ 是一个周期为 $2\pi/k_c$ 的周期振荡, 它的第一峰和第二峰分别在 $\pi/2k_c$ 和 $2.5\pi/k_c$ 处.

对任意的聚集体系,其 X 射线散射强度为

$$I(k) = \sum_i \sum_j F_i F_j \exp[-R_{ij} \cdot k], \quad (4)$$

式中 F_i 为散射体(原子、分子或结构基元)的散射因子, R_{ij} 为散射体 i 到 j 的位置矢,求和对所有散射体进行. 在薄膜表面重合平板架表面的对称反射测量中, k (波矢量)总是垂直于薄膜表面,因而平行或倾向薄膜表面法线方向的间距向量,因 $k // R_{ij}$, 产生正的 $\Delta G(R)$, 而平行或倾向薄膜表面方向的间距向量产生负的 $\Delta G(R)$.

二、实验测量与计算

(1) 试样 从双轴拉伸 PET 薄膜连续化生产线上取出代表主要生产过程的四个试样: PET1(非晶厚片, 熔融 PET 由挤出机挤出后经转动冷鼓表面淬火), PET2(纵拉膜片, PET1 沿机器方向(MD \uparrow)受力拉伸约 3.5 倍), PET3(横拉薄膜, PET2 沿垂直 MD \uparrow 方向(TD \uparrow) 受力拉伸约 3.5 倍), PET4(热定型膜, PET3 在固定张力下迅速高温(约 200 $^{\circ}$ C) 热定型). 它们的测量密度依次为: 1.3388, 1.3532, 1.3712 和 1.3939 g/cm 3 . 按照密度法计算的非晶度, PET1—PET4 分别为: 0.97, 0.82, 0.65 和 0.44. 此外, 将 PET1 在 220 $^{\circ}$ C 回火处理 15 h 得到非晶度 0.24 的各向同性的 PET5.

(2) X 射线衍射测量 采用 D/MAX-RA 转靶阳极 X 射线衍射仪进行 WAXD-S 强度测量($2\theta_{CuK\alpha} = 5^{\circ} - 140^{\circ}$). 石墨弯晶单色化 CuK α . 对称反射和步阶扫描测量方式, 每步计数值 $> 10^4$, 阶宽和狭缝宽度随 2θ 范围而变. 不同测量条件的强度数据标准化为相当同一测量条件的 WAXD-S 强度.

(3) 数据处理和计算 对测量强度进行背景、偏振、吸收和多重散射修正后得到用于分峰的 WAXD-S; 用分峰程序分峰得修正的 WAXS; 用高角拟合法将修正强度规一化为电子单位强度 ($I_{cu}(k)$); 然后用作者自编的 X-RDF(II) 程序计算 RDF 和进行误差修正. 最终得到图 2—5 所示的可信的约化径向分布函数.

三、结果和讨论

1. 表 1 中列出了近似各向同性的非晶 PET1 和半晶 PET5 的 $G(r)$ 上各峰位置与文献数据^[2], 不难说明, 本文所用的计算径向分布函数方法是正确的.

2. 由于非晶峰表征函数在高 k 值区域单调下降, RDF 不可避免地要出现截断误差, 即在 RDF 上出现周期为 $2\pi/k_{max}$ (k_{max} 为测量所能达到的最大 k 值) 的高频振荡和在每一个真峰两侧 $\Delta R = 7.8/k_{max}$ 处出现对假峰. 后者对 RDF 分析造成严重困难, 因为对于 CuK α ,

$\Delta R \approx 0.1 \text{ nm}$, 这正好是 RDF 上第一峰和第二峰的距离(0.145 — 0.25 nm), 它改变真峰的相对大小, 因此必须对截断误差进行认真的判别和修正. 图 3 — 5 是经其严格的误差修正的 PET2 — PET4 非晶区的约化径向分布函数.

表 1 各向同性非晶 PET1 和半晶 PET5 的 RDF 峰位置(nm)与文献值比较

峰序	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
PET1	0.148	0.248	0.411	0.486	0.594	0.668	0.741	0.847					
玻璃 PET ^[2]	0.150	0.245	0.415	0.490		0.680		0.850					
PET5	0.139	0.246	0.387	0.477	0.595		0.725	0.845	1.11	1.44	1.57	1.77	2.14
190°C 回火玻璃态 PET ^[2]	0.140	0.235	0.400	0.480	0.570		0.725	0.820	1.13	1.41	1.58	1.76	2.12

3. $R < 0.6 \text{ nm}$ 内的峰属于分子内或近邻分子间峰, 由分离出的非晶部分散射(WAXS)计算的 RDF, 显然与结晶部分无关. 因此它的显著变化必然反映了某种各向异性结构特征(如取向)的存在. 图 2 — 5 分别为 PET1 和由分峰所得 PET2 — PET4 之 WAXS 计算的 $G(R)$.

单轴拉伸(纵拉)PET2 之 $G(R)$ 与近似各向同性(微弱各向异性)非晶 PET1 的 $G(R)$ 比较, 明显的变化是: i) 相应分子内隔邻原子间距(约 0.245 nm)的第二峰减少, 并在 0.05 nm 附近出现峰谷; ii) 其贡献一半来自分子间作用的第三峰(约 0.414 nm)及其右肩增高, 几乎完全相应于分子间距的约 0.59 nm 增大. iii) 第一峰位变小(0.128 nm). 这些变化可以用单轴拉伸导致非晶区出现了轴取向来解释. 如后所述, 拉伸使分子链和倾向它的隔邻原子间距平

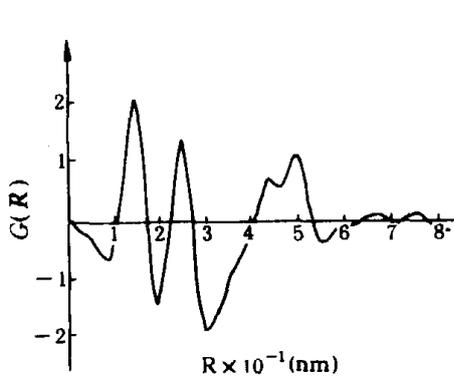


图 2 PET1 的约化径向分布函数 $G(R)$

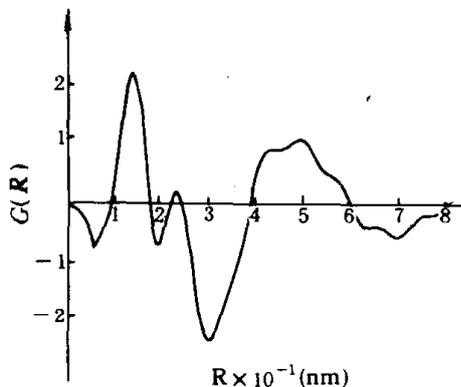


图 3 PET2 非晶区的约化径向分布函数 $G(R)$

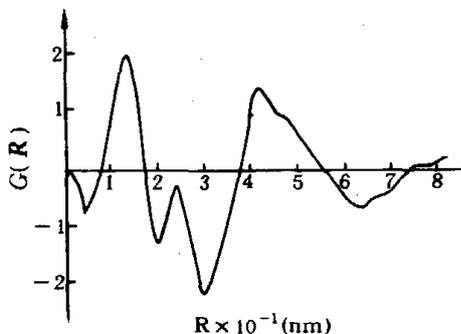


图 4 PET3 非晶区的约化径向分布函数 $G(R)$

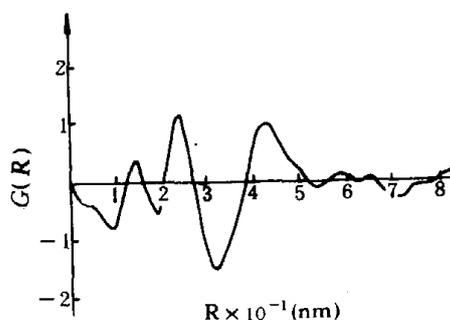


图 5 PET4 非晶区的约化径向分布函数 $G(R)$

行拉伸方向,于是隔邻间距的强度贡献就要减少,在 WAXS 上隔邻间距所对应的峰位处($k_c \approx 32 \text{ nm}^{-1}$)附近出现负的 $\Delta I(k_c)$,这就导致 $G(R)$ 上叠加负的 $\Delta G(R)$,它的前两个峰位于 0.05 nm 和 0.245 nm 处,这就很好说明了第二峰的减少和 0.05 nm 处的峰谷.此外,这种拉伸会使 PET 分子

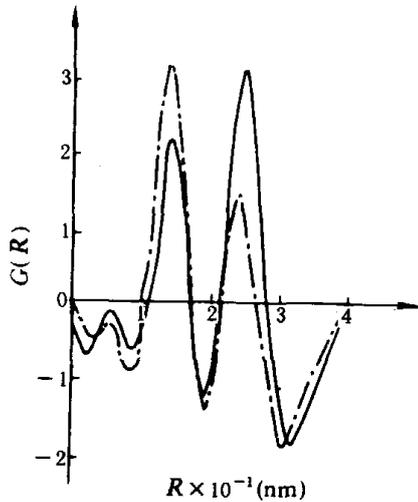


图 6 由 PET2 在赤道和子午方向的 WAXS 计算的约化径向分布函数 $G(R)$
点虚线为赤道方向 $G(R)$,实线为子午方向 $G(R)$

在垂直拉伸方向并行排列,即形成侧向有序.因为“分子平面”(羰基与苯环组成的近似平面的 $(-\text{Co}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Co}-)$ 共轭体系)面对面地平行时链间距约为 0.456 nm ,共面时为 0.594 nm .所以链间距就大致分布在 $0.4-0.6 \text{ nm}$ 范围,它产生正的 $G(R)$,它的第一峰(约 0.09 nm)叠加在 $G(R)$ 的第一峰上,使其峰位由 0.145 nm 移至 0.128 nm (测量值),它的第二峰使 $0.4-0.6 \text{ nm}$ 范围的链间峰增大.

从 PET2 的赤道和子午方向测定的 WAXS 计算的 $G(R)$ (图 6)可见:赤道方向的 $G(R)$,第一峰高,第二峰低;子午方向的 $G(R)$,第一峰低,第二峰高.这就说明:从统计平均讲,有更多的近邻原子间距向量倾向垂直拉伸方向,而更多的隔邻间距向量倾向平行拉伸方向.当“分子平面”平行薄膜表面时, k 垂直 R_y ,导致第一峰减少. PET2 的第一峰峰高基本未变,暗示它的非晶区有少量平行薄膜表面的“分子平面”. PET3 的 $G(R)$

上,第二峰进一步减少,说明横拉使非晶区更多的分子链倾向平行两个拉伸方向(或薄膜表面).第三、四峰的高度的倒换及约 0.59 nm 峰的消失表示垂直薄膜表面方向的链间距是约 0.45 nm ,这说明“分子平面”近似平行薄膜表面.于是因近邻间距贡献的 80% 来自“分子平面”,因而第一峰应进一步减少.然而它的变化很少,这是由于二次拉伸进一步增大了第一峰的结果. PET4 的 $G(R)$ 上,第二峰增大, $0.4-0.5 \text{ nm}$ 区域链间峰下降, 0.59 处链间峰复出,说明热定形使非晶区分子链发生了松弛和转动,而第一峰的进一步减少,则可能说明这种松弛和转动导致无规构象的分子链向着近似结晶分子构象转变,因为在这种构象中有更多的“分子平面”平行薄膜表面.

4. 表 2 给出了成膜过程垂直薄膜表面方向非晶区链间距的变化^[5].不难看出,拉伸过程“分子平面”转动至在垂直薄膜方向靠得更近了.如前所述,当近邻“分子平面”前后平行配置时,链间距为 0.46 nm ,所以拉伸使非晶区“分子平面”近似薄膜表面,这与 RDF 的分析结果是一致的,但 RDF 提供了更精细的结构信息.

根据 PET 的晶体结构,结晶区的“分子平面”近似平行 (100) 晶面.图 7 为 PET2—4 的 (100) 晶面衍射强

表 2 垂直薄膜方向的 PET1—4 非晶区链间距

试样	PET1	PET2	PET3	PET4
链间距 (nm)	0.529	0.505	0.460	0.508

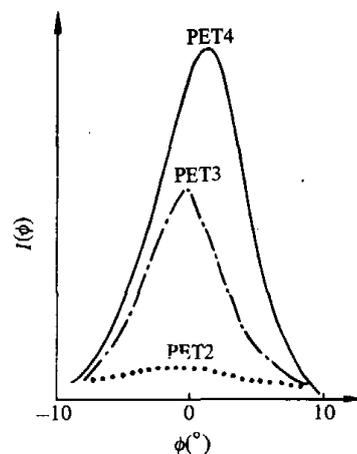


图 7 PET2—4 (100) 晶面衍射强度 $I(\phi)$ 与晶面和薄膜表面夹角 ϕ 的关系

度 $I(\varphi)$ 与 (100) 晶面和薄膜表面夹角 (φ) 的关系曲线。不难看出, 拉伸过程结晶区的“分子平面”转动至平行薄膜表面。因此我们认为: PET 薄膜成膜过程非晶区分子取向与结晶区取向是一致的。

参 考 文 献

- [1] 陈济舟、王俊桥、蒋世承, 中国科学B 辑, 1985, 1:16.
- [2] Gupta, M. R. & Yeh, G. S. R., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B15**(1978), 119.
- [3] Longman, G. W., Shelodon, R. P. & Wisnall, G. D., *J. Mater. Sci.*, **11**(1976), 1339.
- [4] Алешина, Л. А., Док. Акад. Наук. СССР, **304**(1989), 6:B41.
- [5] 陈济舟等, 高分子学报, 1991, 6:679.
- [6] Daubeny, R. Dep, Bunn, C. W. & Brown, C. J., *Proc. Roy. Soc.*, **226A**(1954), 531.