

利用小角/广角 X 射线散射联用及一维相关函数分析 研究聚(ϵ -己内酯)片晶的形态*

于翔¹ 陈尔强^{2**} 朱诚身^{1**} 何素琴¹ 刘文涛¹

(¹郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450052)

(²北京分子科学国家实验室 高分子化学与物理教育部重点实验室 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 用小角/广角 X 射线散射(SAXS/WAXS)联用的实验方法考察了等温结晶温度(T_c)和等温时间对聚(ϵ -己内酯)(PCL)片晶形态的影响. 根据 WAXS 数据计算了 PCL 的重量结晶度,进而求得其体积结晶度 V_c (WAXS). 在不同 T_c 下结晶的 PCL 样品的 V_c (WAXS)均略高于 50%. 对 SAXS 谱线做一维相关函数(1DCF)分析,得到了 PCL 的片晶长周期(L_p)和无定形层厚度(L_a). 通过比较 WAXS 及 SAXS 的数据分析结果,认为 PCL 晶体需用“三相模型”予以描述,其过渡层厚度(E)约为 L_p 的 15% ~ 18%,对片晶形态具有重要影响. 随着 T_c 升高,PCL 晶体的 L_c 、 L_a 及 E 均逐渐增大,但 L_c 的变化率最大,这使得结晶度上升. 在 50℃ 等温结晶不同时间,发现 L_c 随延长显著增加,而 L_a 及 E 则不断减小. 等温 10 天后,PCL 晶体的 SAXS 谱线上可观察到 5 级散射,表明片晶相当完善.

关键词 聚(ϵ -己内酯), 片晶, 广角 X 射线散射, 小角 X 射线散射, 一维相关函数

片晶是高分子晶体的一种基本形态,由高分子本体结晶得到的最为常见的球晶事实上是片晶堆积而成的. 片晶的横向尺寸可以相当大;但厚度却只有 5 ~ 50 nm,一般远小于结晶性高分子链的轮廓长度(contour length). 1957 年, Keller 用电子衍射实验证明,在聚乙烯(PE)单层片晶中分子链轴方向与片晶表面法线方向是一致的,由此他提出了折叠链结晶的模型,认为在形成片晶时链分子需反复折叠,而折叠部分构成了片晶的上下表面^[1]. 这一模型已成为人们认识高分子结晶的基础. 由于高分子链的折叠部分并不排入晶区,这就在本质上决定高分子晶体的结晶度不可能达到 100%,也意味着需要用“两相模型”来认识结晶性高分子的性质. 事实上,由于高分子链上不同类型的缺陷(如立构规整度上的缺陷)以及高分子链的缠结等也会致使结晶性高分子不能完全结晶,因此“两相模型”在分子结晶学研究的初期阶段就已被提出. 针对溶液结晶得到的高分子单晶, Keller 认为分子链是以临近规整折叠的方式排入片晶的. 但在随后的研究中,人们发现片晶表面结构常常非常松散,链折叠可以采取非临近或松散的形式. Flory 等^[2]从统计力学出发,进一步用格子理论计算了多层片晶的结构,认为在晶区

和非晶区之间并没有一个明确的分界线,而应存在一个过渡层作为中间相(crystal-amorphous interphase),其有序度介于晶区和非晶区. 也就是说,在分子晶体中,按分子排列的有序性可分出片晶晶区、中间层(过渡区)及无定形层(非晶区)三部分. 这一“三相结构”模型为许多实验结果所证实. 如 Hahn 等^[3]用小角 X 射线散射(SAXS)及介电松弛方法研究得出 PVDF 具有“三相结构”,中间层的厚度约 2 ~ 2.5 nm.

本文利用 SAXS 和广角 X 射线散射(WAXS)联用的方法,研究了聚(ϵ -己内酯)(PCL)晶体的中不同区域的尺寸与结晶温度(T_c)及等温结晶时间的关系. PCL 是一种典型的结晶性聚酯,其重复单元上有 5 个非极性的亚甲基($-\text{CH}_2-$)和 1 个极性的酯基($-\text{COO}-$). PCL 的玻璃化转变温度(T_g)很低,约为 -60℃;其晶体的平衡熔点(T_m^0)尚无定论, Strobl 等根据熔点(T_m)-片晶厚度倒数作图外推得到的 T_m^0 为 100℃^[4],而一般文献报道 PCL 的 T_m^0 接近于 70℃^[5]. 据 Chatani 等的研究结果^[6], PCL 的晶胞参数为 $a = 0.748 \text{ nm}$; $b = 0.498 \text{ nm}$; $c = 1.726 \text{ nm}$. 若不论晶胞的具体对称性, PCL 的晶体结构和 PE 颇为相似,同属正交晶系, PCL 晶胞的 a 、 b 分别与 PE 晶胞的 b 、 a 十分接

* 2010-02-08 收稿, 2010-04-14 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20774006)和北京大学“研究生访学项目”资助; ** 通讯联系人,

E-mail: eqchen@pku.edu.cn; zhucs@zzu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.10048

近.但是,与线型高密度 PE 相比,PCL 晶体的结晶度通常要低很多,这意味着在 PCL 晶体中非晶区的厚度很大.考虑到 PCL 链在化学结构上相当规整也十分柔顺,人们尚不能深入揭示其结晶度较低或片晶厚度偏薄的原因,Heck, Strobl 等用 SAXS、示差扫描量热法(DSC)研究了 PCL 的 T_c 、 T_m 和片晶厚度之间的关系^[4,7].他们得出如下结论,当 T_c 小于 40℃ 时,等温结晶形成的片晶厚度大致都为 7 nm;而当 T_c 超过 40℃,则片晶厚度、熔点随 T_c 升高而升高.

本实验中选用的 PCL 样品具有较低的分子量和较窄的分子量分布,这有利于我们在等温结晶中得到较为完善的 PCL 晶体.利用 SAXS/WAXS 联用的实验手段研究了 PCL 的片晶形态.通过比较从 WAXS 和 SAXS 实验结果得出的数据,我们认为认识 PCL 的片晶形态应从“三相模型”出发,需考虑过渡层的存在.在此基础上,我们较为详细地分析了 PCL 片晶形态的 T_c 依赖性以及等温结晶时间对片晶形态演化的影响.

1 实验部分

1.1 样品

PCL 样品由甘志华(中科院化学研究所工程塑料院重点实验室)提供.开环催化剂为辛酸亚锡,引发剂为乙二醇,产物 PCL 的端基为羟基.

1.2 样品的分级及分子量表征

对 PCL 进行三次沉淀分级(四氢呋喃为溶剂,石油醚为沉淀剂).用 ¹H-NMR 和 GPC 对分级前后的样品进行了分子量及分子量分布的表征.GPC(用聚苯乙烯标样标定)测得 PCL 的“表观”数均分子量为 9700,分子量分布在分级前后分别为 1.32 和 1.21. ¹H-NMR 测得样品的数均分子量为 6800.

GPC 测试用 Waters 2410 型凝胶渗透色谱仪完成,分离柱为 Waters Styragel Column(孔径大小分别为 10², 10³, 10⁴ nm),流动相 THF 的流速为 1.0 mL/min,测试温度为 35℃. ¹H-NMR 所用仪器为 Bruker AXR400 spectrometer 型核磁共振谱仪,测试温度为 25℃,TMS 为内标,CDCl₃ 为溶剂.

1.3 一维 SAXS/WAXS 测试

实验使用的仪器为 SAXSess 型(Anton Paar 公司生产)高通量小角 X 射线散射仪.X 射线源为 Philips PW3830 型 X 射线发生器,经单色化后得 CuKα 线,波长(λ)为 0.154 nm,工作电压/电

流为 40 kV/40 mA.X 射线经 Kratky 模块进行准直,得到线聚焦的 X 射线.X 射线散射/衍射光强用感光影像版(IP)记录,IP 分辨率为 42.3 μm × 42.3 μm,测试角度的范围为 0.1° ~ 40°,可以同时收集小角和广角的信号.因此,用 SAXSess 能够实现对样品 SAXS 和 WAXS 的同时测量.仪器配有带 Haake 机械制冷装置的样品台,工作温区为 -20 ~ 120℃,控温精度为 ±0.1℃.

为制备 SAXS/WAXS 样品,将一定量的 PCL 样品包于铝箔中,先置于热台上在 80℃ 等温一定时间使样品完全熔融以消除热历史,随后将温度骤冷至 T_c 并等温足够长时间以使 PCL 充分结晶.将结晶后的样品迅速转移至温度预设为 T_c 的 SAXSess 样品台中,进一步等温 5 min 后用 IP 记录散射/衍射信号,记录时间为 30 min.IP 数据通过 Perkin-Elmer Cyclone 扫描仪进行读取.

为获得一维 SAXS/WAXS 谱线,还需要使用 SAXSess 附带的 SAXSquant 1.01 软件将 Cyclone 扫描仪得到的图像进行选区积分约化.其后的数据截取、背景扣除和相关函数分析则使用 SAXSess 附带的软件包(PCG).为消除线聚焦准直情况下产生的模糊化(smearing)效应,需对原始数据进行“消模糊”(desmearing)处理.所用消模糊分析软件是基于 Lake 提出的迭代算法编写的.光源的长度和宽度轮廓曲线均可由 SAXS quant 软件积分得到.

所得 SAXS 一维曲线的横坐标为散射矢量 q ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$),其中 θ 为衍射角的一半,λ 为 X 射线波长.背景矫正可通过 Porod 定律在高角部分拟合实验曲线得到恒定的背景值从而将其扣除来实现.具体说,由于样品或基底材料存在非相干散射,即康普顿散射(Compton scattering),实验得到曲线在高角部分收敛到一个恒定背景值.根据 Porod 定律,高角部分的散射满足以下关系:

$$I_{\text{exp}} = B + \frac{K_p}{q^3} \tag{1}$$

其中, B 是恒定背景值(上式仅对线聚焦准直的情况适用).将 $I_{\text{exp}}q^3$ 对 q^3 作图可得到一直线,从直线的斜率即可求得 B 值.再把原来的曲线减去 B 值就可得到矫正后的散射曲线,即

$$\Delta I = I_{\text{exp}} - B \tag{2}$$

以上处理过程可组合使用 PCG 软件套装中 PDH 工具的 Porod 功能和 Subtract 功能来实现.

2 结果与讨论

由熔体结晶得到的高分子晶体通常是由片晶堆积而成. 平行(或接近平行)堆积的一组片晶构成一个层状系统, 其中晶区和非晶区交替分布, 导致周期性的密度差或电子密度涨落. SAXS 就是基于这一密度差来进行测量的. 通过 SAXS 曲线上的第一级散射峰位置的横坐标(q_1), 可以计算出这个系统的长周期, $L_p = 2\pi/q_1$. 对于沿片晶折叠表面的法线方向呈现出一维位置有序性的系统而言, L_p 代表了具有相同电子密度的两个相邻位置之间的距离. 因此, L_p 中包含了晶区及非晶区的厚度. 如果能测得高分子晶体的体积结晶度(V_c), 则片晶体系中的晶区厚度 L_c 为:

$$L_c = L_p \times V_c \quad (3)$$

测定高分子晶体结晶度的方法有多种^[8]. 在我们的实验中, 通过对 WAXS 谱线的分析来得到结晶度数据. 需要指出的是, 从 WAXS 获得的结晶度是重量结晶度 W_c . W_c 和 V_c 的关系如下:

$$V_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = \frac{\rho W_c}{\rho_c} \quad (4)$$

上式中 ρ_c 、 ρ_a 分别为晶区、无定形区的密度; ρ 为样品的平均密度, 可由下式计算得到:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1 - W_c}{\rho_a} + \frac{W_c}{\rho_c} \quad (5)$$

对由许多层片晶堆积在一起形成的体系, 直接对 SAXS 谱线进行一维相关函数 (one-dimensional correlation function, 1DCF)^[9-11] 分析也能得出晶区和非晶区的厚度. 高分子片晶的横向尺寸较片晶厚度大很多; 在片晶法线方向上, 一簇片晶的总厚度也远大于 L_p . 在满足上述两个条件下, 若本体结晶得到的不同片晶簇是无规取向的, 则一维相关函数 $K(z)$ 描述了层状系统内法线方向电子密度涨落的关联程度, 可以表示为:

$$K(z) = \langle [\eta(z') - \langle \eta \rangle] [\eta(z' + z) - \langle \eta \rangle] \rangle \quad (6)$$

其中 z 为沿片晶法线方向的空间坐标, 尖括号表示对所有的 z' 求平均, η 和 $\langle \eta \rangle$ 分别是体系在某个坐标位置处的电子密度和平均电子密度. 根据散射基本定律, $K(z)$ 可以与散射强度曲线 $I(q)$ 通过下式联系起来:

$$K(z) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) q^2 \cos(qz) dq \quad (7)$$

若在实验中用线光源获得散射曲线, 则需使用

“消模糊”的散射曲线, 如果不做绝对强度实验, 那么可以对方程(7)归一化得:

$$K(z) = \frac{\int_0^\infty I q^2 \cos(qz) dq}{\int_0^\infty I q^2 dq} \quad (8)$$

典型的 $K(z)$ 曲线可用图 1 来表示, 图中的曲线从 44℃ 等温结晶的 PCL 样品的 SAXS 曲线计算得到. 由图可见, $K(z)$ 在原点附近表现为一个自相关的三角形, 它的两条直角边为坐标纵轴 ($z=0$) 和 $K(z)$ 曲线的基线的延长线 (图中过 L_r 点的水平直线), 它的一条斜边为 $K(z)$ 曲线上第一个下降区间的线性部分拟合出的直线. 这个三角形的斜边与坐标纵轴相交的点即为体系的积分不变量; 此斜边的另一端与 $K(z)$ 曲线的基线的交点 (即 L_r 点) 的横坐标值即为体系中某一相的平均尺寸. $K(z)$ 曲线第一个波峰位置的横坐标值为片晶体系的平均长周期 (L_p). 当片晶的体积结晶度 (V_c) 大于 50% 时, L_r 这一点所对应的横坐标值即代表非晶区的平均厚度 (L_a); 而当 V_c 小于 50% 时, 则其横坐标值代表晶区的平均厚度 (L_c).

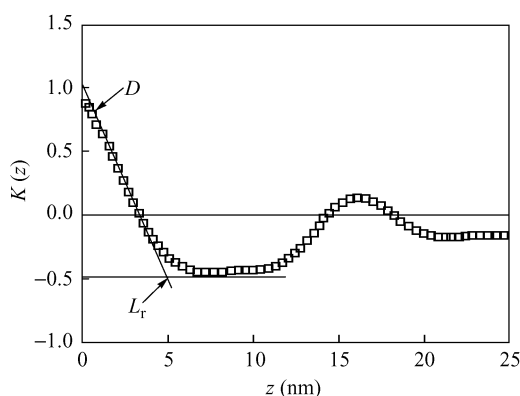


Fig. 1 A typical one-dimensional correlation function (1DCF)
The curve of $K(z)$ versus z shown here was derived from our SAXS profile recorded at $T_c = 44^\circ\text{C}$.

原则上, $K(z)$ 还可以提供了过渡层厚度的信息^[9-12]. 在原点 $z=0$ 处, $K(z) = 1$. 从原点向右, $K(z)$ 的下降先是弯曲的, 随后进入一个线性区间. 线性区间开始的位置 (即图 1 中 D 点所对应的横坐标值) 可以代表过渡层厚度. 但人们认识到, 与图 1 中 L_p 及 L_r 的位置不同, D 点对 SAXS 曲线的尾部拟合 (tail-fit) 极为敏感^[13]. 这就使得在实际数据处理时要直接从 $K(z)$ 曲线来认定 D 点会遇到较大的不确定性, 有较大的误差. 因此, 本文将不从 1DCF 来获得过渡层的信息.

2.1 T_c 对 PCL 片晶形态的影响

用 SAXSees 同时测定了不同 T_c 下结晶得到的 PCL 样品的 WAXS 和 SAXS 谱线,结果如图 2、3 所示. 在图 2 中,最强的 WAXS 衍射峰位于 $2\theta = 21.4^\circ$,为 PCL 的(110)面衍射. 从 WAXS 结果可知,在不同 T_c 等温足够长时间之后 PCL 均已充分结晶. 图 3 中的 SAXS 谱图以 Iq^2 对 q 作图表示. 与 WAXS 相比,SAXS 更为直观地揭示出 PCL 结晶行为的 T_c 依赖性. 随着 T_c 的升高,SAXS 曲线的第一级散射峰向低角移动,强度增加,且逐渐变尖锐. 这说明样品的 L_p 逐渐增加,片晶排列的规整性不断提高. 当 T_c 大于 10°C 时,可以从 SAXS 的 Iq^2 - q 曲线上观察到较明显的两个峰,其峰顶位置所对应的 q 值之比约为 1:3. 因此,在较大 q 值出现的散射峰应为 PCL 片晶体系的第三级散射. T_c 越高,样品的第三级散射峰也越明显,这也反映出片晶堆砌的长程有序性得以提高. 对 T_c 小于 10°C 的情况, Iq^2 - q 图中未能明显观察到第三级散射. 但若以 $\lg I$ 对 q 作图,则低温结晶样品的第三级散射也能看到. 这意味着虽然与较高温度结晶的样品相比,低温结晶的 PCL 的片晶堆砌相当不完善,但其片晶结构还是比较清晰的.

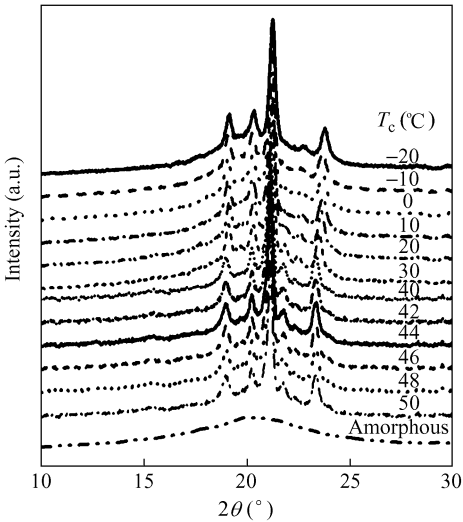


Fig. 2 WAXS profiles recorded after the PCL samples were fully crystallized at different T_c s

虽然图 2 中的各条 WAXS 谱线看来十分相似,但仔细分析后,仍可看到 PCL 样品的结晶度具有 T_c 依赖性. 要计算出结晶度,需将 WAXS 谱线的结晶与非晶散射用一平滑的界线予以分离^[8]. 为得到 PCL 无定形 (amorphous) 散射的基本形状,我们测定了其熔体的广角散射,结果也示

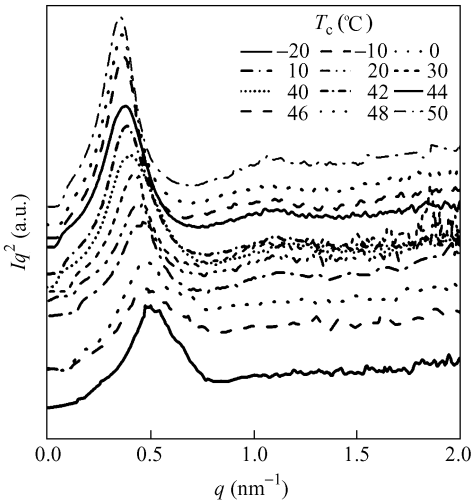


Fig. 3 SAXS profiles recorded after the PCL samples were fully crystallized at different T_c s

于图 2 中. 根据所得到的 PCL 晶体广角衍射峰面积与无定形区的散射包的面积,可以计算出重量结晶度 W_c :

$$W_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} = \frac{S_{\text{total}} - S_{\text{amorphous}}}{S_{\text{total}}} \tag{9}$$

上式中, S_{total} 表示扣除背景后的 WAXS 谱线下包络的总面积,其大小正比于 PCL 的总散射强度 (即 $I_c + I_a$);而 $S_{\text{total}} - S_{\text{amorphous}}$ 则为晶区衍射峰的面积,正比于晶区贡献的衍射强度 I_c . 根据文献 [14]可知,PCL 的非晶区密度和晶区密度分别为 $\rho_a = 0.9106 \text{ g/cm}^3$ 和 $\rho_c = 1.2000 \text{ g/cm}^3$. 由此可通过 W_c 及方程(4)求得 PCL 样品的平均密度 ρ ,并进而按方程(3)计算出 V_c (下文中记为 V_c (WAXS)). 如图 4 所示,当 $T_c \leq 10^\circ\text{C}$, V_c (WAXS) 略高于 50%,基本保持不变;当 $T_c > 10^\circ\text{C}$,则 V_c (WAXS)随 T_c 上升而增加,在 50°C 做较长时间 (约 2 天) 等温结晶后, V_c (WAXS) 为约 56%. 值得指出的是,略高于 50% 的 V_c (WAXS) 也意味着 PCL 样品中的晶区和非晶区 (包括了无定形区及过渡层) 的厚度相当接近. 这事实上是导致图 3 中 SAXS 谱线缺失第二级散射的主要原因.

对图 3 中所给出的 SAXS 谱图进行了 1DCF 分析,所得 $K(z)$ 曲线如图 5 所示. 为便于区分,在作图时将不同 T_c 的 $K(z)$ 曲线沿纵轴方向做了位移. 结果表明,从 $K(z)$ 曲线的第一个波峰位置得到的 L_p 与直接从图 3 的第一级散射峰位计算得到的 L_p 几乎完全一致. 从图 5 中还可见,所有 $K(z)$ 曲线的基线 (即图 1 中过 L_r 点的水平线) 均十

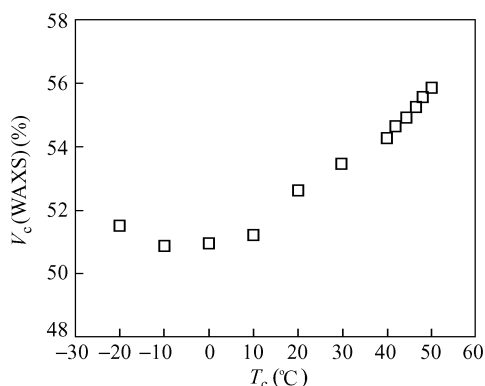


Fig. 4 T_c -dependence of volume fraction crystallinity calculated based on WAXS result

分清晰,这使得我们能够相当可靠地确认 L_r 点的位置. 由 WAXS 结果可知,在不同 T_c 等温结晶后, PCL 样品的 V_c (WAXS) 都大于 (或略大于) 50%. 因此,可以认为 L_r 点所对应的横坐标值代表了无定形区的厚度 L_a . 在很多高结晶度的高分子体系中,过渡层十分窄,相对于相当大的 L_c 而言,其厚度可以忽略. 因此体系可用“两相模型”描述, L_c 即为 $L_p - L_a$, 则 V_c 为 $(L_p - L_a)/L_p$. 但是,对我们所研究的 PCL 晶体,这种计算方式给出 V_c 接近 70% (具体 L_p 和 L_a 数据见图 6), 较上面的 V_c (WAXS) 值高出约 15%, 这显然是不合理的. 因此, PCL 晶体中 $L_c \neq L_p - L_a$.

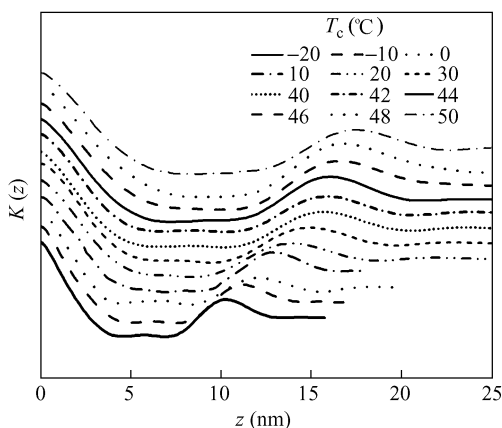


Fig. 5 One-dimensional correlation functions $K(z)$ obtained from the SAXS profiles of PCL crystallized at different T_c s

根据上述数据分析,我们认为应该从“三相模型”来认识 PCL 晶体,要考虑晶区与无定形区之间存在一个过渡层. 按方程(3)计算 L_c , 其中所用 V_c 为基于 WAXS 得到的 V_c (WAXS). 则过渡层厚度(E)可按式估算:

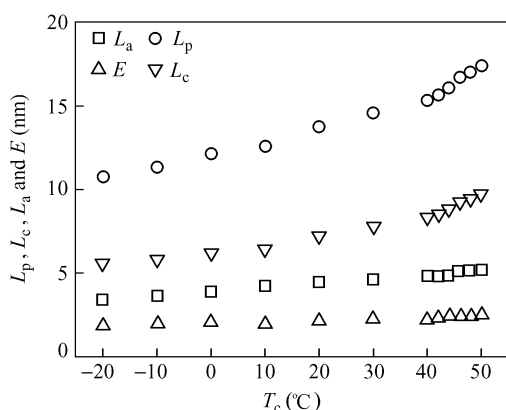


Fig. 6 L_p, L_a, L_c and E as functions of T_c . L_p and L_a were obtained from the 1DCF analysis L_c was calculated as $L_c = L_p \times V_c$ (WAXS); $E = L_p - L_c - L_a$

$$E = L_p - L_a - L_c \quad (10)$$

其中所用的 L_p 和 L_a 是从 1DCF 中得到的. 我们发现, PCL 样品的 E 约在 2 ~ 3 nm 之间, 约为 L_p 的 15% ~ 18%. 这说明过渡层对 PCL 晶体的性质会有重要影响.

将从 WAXS 和 SAXS 数据分析中得到的 L_p 、 L_a 、 L_c 和 E 对 T_c 作图, 结果示于图 6. 总体而言, 随 T_c 升高, L_p 和 L_c 的变化趋势与 V_c (WAXS) 的类似. 当 $T_c \geq 40^\circ\text{C}$ 时, L_p 和 L_c 的增加更为明显. 而在整个实验温区, L_a 和 E 的增大接近于线性, 其斜率较小. 这就使得在 PCL 的结晶度在较高的 T_c 下有较明显的增加.

2.2 等温时间对 PCL 晶体结构的影响

在实验中, 观察到 PCL 在 $T_c \geq 40^\circ\text{C}$ 时结晶速率很慢. 要获得充分结晶的 PCL 样品, 需做长时间等温处理. 这使得我们感兴趣考察一下在较高温度结晶时, PCL 中片晶形态随时间的演化. 根据实验所得 WAXS 谱线计算了在 50°C 等温不同时间后 PCL 样品的 V_c (WAXS), 结果在图 7 中给出. 与等温 1 天的情况相比, 等温 3 天可使 PCL 样品的 V_c (WAXS) 从 50% 提高至 58%, 而等温 10 天后, V_c (WAXS) 可达 61%. 从 V_c (WAXS) 的变化趋势看, 进一步延长等温时间可能已不会使 PCL 的结晶度有显著增加, 这也意味着 PCL 的晶区厚度也不会有明显变化.

图 8 为 PCL 在 50°C 等温结晶不同时间后得到的 SAXS 谱图. 由图可知, 随着等温时间的延长, 第一级散射峰逐渐向低角移动, 说明样品中的 L_p 不断增大. 值得注意的是, 当等温时间较

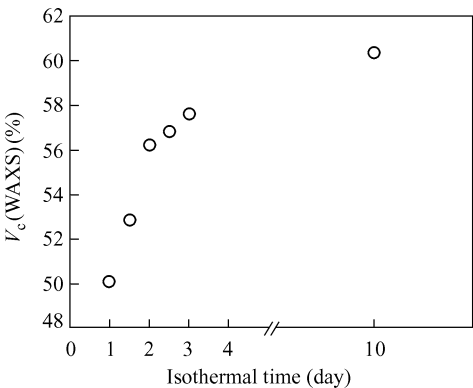


Fig. 7 Volume fraction crystallinity of V_c (WAXS) as a function of isothermal time of PCL isothermal crystallization at $T_c = 50^\circ\text{C}$

短时(≤ 3 天),仅能观察到 PCL 样品的第一及第三级散射.而在等温 10 天后,PCL 样品给出了相当清晰的五级散射,其 q 值比为 1:2.2:2.9:3.9:4.9,与具有完美一维位置有序层状体系的理论 q 值比(即 1:2:3:4:5)相当接近.这说明随着等温时间的延长,PCL 晶体越来越完善,片晶结构更加规整.在前文中,我们提到 PCL 样品的 SAXS 曲线中第二级散射缺失与其结晶度十分接近 50% 有关.在此能观察到第二级散射,则意味着在 50°C 长时间等温结晶后 PCL 的结晶度已明显高于 50%.等温 10 天后得到的 SAXS 谱线上,第二级散射的位置与理论值(即 $2q_1 = 0.70\text{ nm}^{-1}$)有一定距离,对此我们尚不能做出合理解释.

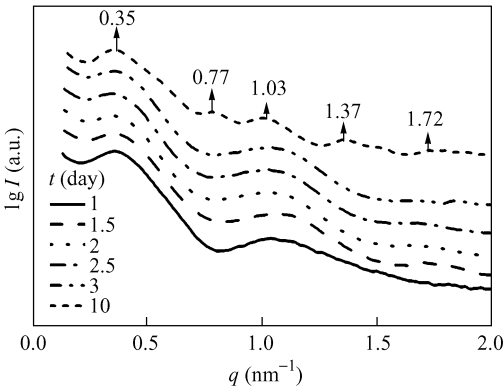


Fig. 8 SAXS profiles of PCL crystallized at 50°C for different isothermal times

按 2.1 节中提出的方法,对在 50°C 等温结晶不同时间得到的 WAXS 和 SAXS 实验结果做了分析,所得 L_p 、 L_a 、 L_c 及 E 的数据如图 9 所示.结果表明,在前 3 天等温过程中,PCL 晶体的 L_a 和 E 均随着等温时间的延长而减小, L_p 逐渐增大,这

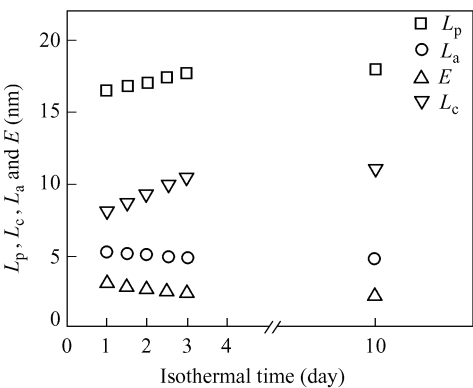


Fig. 9 L_p , L_a , L_c and E as functions of isothermal times for the PCL isothermally crystallized at 50°C . L_p and L_a were obtained from the 1DCF analysis; L_c was calculated as $L_c = L_p \times V_c$ (WAXS); $E = L_p - L_c - L_a$

就使得晶体中 L_c 明显增大.进一步延长等温时间,PCL 中不同区域的厚度变化不大.我们推测在等温时间较短时,晶体的长周期逐渐增大,伴随着无定形层与过渡层中的链段通过运动重排不断进入晶区中,片晶发生等温增厚,但晶区的厚度可能因此有较大的波动.而在后期的等温退火中,片晶变得越来越规整,晶区与非晶区(包括过渡层及无定形区)的界面越来越清晰.这就使得我们能够用 SAXS 观察到多级散射.

3 结论

利用小角/广角 X 射线散射(SAXS/WAXS)联用的实验方法考察了等温结晶温度(T_c)和等温时间对 PCL 片晶形态的影响.SAXS/WAXS 联用是研究高分子结晶行为的一种十分有效的手段.在实验中同时记录的 WAXS 和 SAXS 数据及其分析可以相互对比,从而有利于得到更为可靠的结论.我们首先根据 WAXS 数据中计算了 PCL 的重量结晶度,进而求得其体积结晶度 V_c (WAXS).在不同 T_c 下结晶的 PCL 样品的 V_c (WAXS)均略高于 50%.对 SAXS 谱线做一维相关函数(1DCF)分析,则获得了 PCL 晶体中的片晶长周期(L_p)和无定形层厚度(L_a).我们发现若简单从高分子结晶的“两相模型”出发,则基于 1DCF 结果所得到的晶区厚度(L_c)及体积结晶度较从 WAXS 得到的数据明显偏大.因此,我们认为应从“三相模型”来认识 PCL 晶体,其中过渡层厚度 E 为 $L_p - L_a - L_c$,而 L_c 则按 $L_c = L_p \times V_c$ (WAXS)计算为宜.对所研究的 PCL, E 约为 L_p

的 15% ~ 18%, 对片晶形态具有重要影响. 随着 T_c 升高, PCL 晶体的 L_c 、 L_a 及 E 均逐渐增大, 但 L_c 的变化率最大, 使得结晶度上升. 在 50℃ 等温结晶不同时间, 发现 L_c 随延长时间显著增加, 而 L_a 及 E 则不断减小. 等温 10 天后, PCL 晶体的 SAXS

谱线上可观察到五级散射, 表明片晶相当完善, 相应的 V_c (WAXS) 为 61%.

致 谢 感谢北京大学高分子化学与物理教育部重点实验室.

REFERENCES

- 1 Keller A. *Philos Mag*, 1957, 2: 1171 ~ 1175
- 2 Flory P J, Yoon Do Y, Dill K A. *Macromolecules*, 1984, 17: 862 ~ 868
- 3 Hahn B R, Hermann-Schonher O, Wendorff J H. *Polymer*, 1987, 28: 210 ~ 217
- 4 Heck B, Hugel T, Iijima M, Sadiku E, Strobl G. *New J Phys*, 1999, 17: 1 ~ 17
- 5 Wunderlich B. *Thermal Analysis*. Boston: Academic Press, 1990. 423
- 6 Chatani Y, Okita Y, Tadokoro H, Yamashit Y. *Polym J*, 1970, 1: 555 ~ 562
- 7 Heck B, Sadiku E R, Strobl G R. *Macromol Symp*, 2001, 165: 99 ~ 113
- 8 Wunderlich B. *Macromolecular Physics, Crystal Structure, Morphology, Defects*. New York: Academic Press, 1973, Vol. I
- 9 Vonk C G, Kortleve G. *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift Fur Polymere*, 1967, 220: 19 ~ 24
- 10 Strobl G R, Schneider M J. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1980, 18: 1343 ~ 1359
- 11 Strobl G R, Schneider M J, Voigt-Martin I G. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1980, 18: 1361 ~ 1381
- 12 Tanabe Y, Strobl G R, Fischer E W. *Polymer* 1986, 27: 1147 ~ 1154
- 13 Ryan A J, Satnford J L, Bras W, Nye T M W. *Polymer*, 1997, 38: 759 ~ 768
- 14 Nojima S, Tanaka H. *Polymer*, 1998, 39: 1727 ~ 1734

STUDY OF LAMELLAR MORPHOLOGY OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE) BASED ON SAXS/WAXS SIMULTANEOUS MEASUREMENT AND ONE-DIMENSIONAL CORRELATION FUNCTION ANALYSIS

YU Xiang¹, CHEN Erqiang², ZHU Chengshen¹, HE Suqin¹, LIU Wentao¹

(¹ Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052)

(² Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Department of Polymer Science and Engineering
and Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry,
Peking University, Beijing 100871)

Abstract The effects of isothermal crystallization temperature (T_c) and crystallization time on the lamellar morphology of poly(ϵ -caprolactone) were investigated by using simultaneous measurement of wide-angle/small-angle X-ray scattering (SAXS/WAXS) and one-dimensional correlation function (1DCF) analysis. On the basis of the weight fraction of crystallinity obtained from WAXS result, we calculated the volume fraction crystallinity [V_c (WAXS)] of PCL, which was slightly larger than 50%. The 1DCF analysis of SAXS profiles gave the long period (L_p) and thickness of the amorphous region (L_a). Comparing the data deduced from the WAXS and SAXS experimental result, we considered that the “three-phase” model is preferable to the “two-phase” model for the PCL crystal. The calculated thickness of the transition zone between the crystalline and amorphous region (E) was of 15% ~ 18% of the L_p , showing great influence to the lamellar morphology. With increasing T_c , the values of L_c increased faster than that of L_a and E , leading to the increase of crystallinity. During isothermal crystallization at 50℃, the L_c of PCL was increased with increasing isothermal time, whereas the L_a and E were decreased accordingly. After isothermal crystallization at 50℃ for 10 days, the PCL sample with V_c (WAXS) of 61% gave a SAXS profile with the multiple scattering peaks up to the fifth order, indicating that the lamellar structure was rather perfect.

Keywords Poly(ϵ -caprolactone), Wide-angle X-ray scattering, Small-angle X-ray scattering, One-dimensional correlation function