

PET 纤维中的次晶结构及晶粒增大的机理*

穆祥祺 胡恒亮

(天津纺织工学院, 天津)

摘 要

用方差-范围函数的方法分析了一组热处理 PET 纤维的 X 光衍射数据, 测出了各样品(010)和(100)方向上的晶粒尺寸 \bar{M} 、第二类晶格畸变的畸变因子 g 及晶粒尺寸分散性指数。发现在 $T^* = 503\text{K}$ 处, 曲线 $\ln \bar{M} \sim 1/T_a$ 上出现折点, 晶粒尺寸分散性指数出现极大值。据此提出样品中晶粒增大的机理: 当 $T < T^*$ 时, 晶粒增大只涉及较小单元的分子运动, 当 $T = T^*$ 时则开始了较大运动单元(约为小单元的 3.5—4 倍)的协同运动。

关键词 X 射线衍射、次晶结构参数、晶粒尺寸分散性指数、晶粒增大机理

用方差-范围函数的方法分析高聚物 X 射线衍射的峰形可以得出相应方向上次晶晶粒的平均尺寸及第二类晶格畸变的畸变因子^[1]。我们曾用此法研究了 PET 纤维的 $\bar{1}05$ 衍射的峰形, 效果较好^[2]。本文继续报道此法用于分析同组样品的 010 和 100 两个衍射峰的结果。与 $\bar{1}05$ 衍射不同, 此二衍射的数据受相邻衍射的干扰较严重, 且背景是非线性的。因此, 能否正确地扣除这些影响就成为完成次晶结构参数测定的关键。

PET 材料在较高温度下热处理后, 其晶粒尺寸有所增大, 有人曾提出晶粒增大的分步进行的机理^[3,4]。我们在较宽温度范围内对 PET 纤维进行了热处理, 并准确测定了各主要方向上的次晶结构参数。以期在总结这些参数变化规律的基础上对有关机理问题进行更深入的讨论。

实 验 部 份

样品 各纤维样品的处理条件同于[2]。热处理温度 T_a 由 433K 到 533K。

X 射线衍射 在 D/max-rA 型衍射仪上用对称反射法、步进扫描方式收集了各样品在 $2\theta = 14^\circ - 30^\circ$ 范围内的衍射数据。在同样条件下收集了标准样品 SiO_2 的 100 与 101 两个衍射的强度数据。

数 据 处 理

各样品的 X 射线衍射数据按常规进行极化因子、Lorentz 因子和吸收因子校正后, 按下述步骤进行其它校正和计算。

* 1986 年 6 月 25 日收到。

1. 相邻衍射峰的分离

用计算机分峰方法^[5]分离出各样品衍射曲线的四个成份。其中衍射峰 010、1 $\bar{1}$ 0 和 100 的峰形为高斯-柯西混合函数型,非晶散射为三次多项式型。由实验所得衍射曲线减去 1 $\bar{1}$ 0 与 100 两个衍射的计算值得到 010 曲线,它是 010 衍射与背景的叠加曲线。再用类似方法得到 100 曲线。

2. 背景的校正

维持各衍射曲线的背景(即前面所得的非晶散射)形状不变,用 Lonford-Wilson 方法^[6]精确确定各样品的 010 曲线和 100 曲线的背景水平值。两曲线分别减去如此所得之背景即可得到 010 衍射与 100 衍射。计算它们的方差-范围函数,可以见到各是一条很好的直线,其斜率与截矩分别为 k_2 和 W_{02} 。

3. 断尾校正

对 k_2 和 W_{02} 进行断尾校正^[7,8]得到 k'' 与 W_0'' 。

4. 仪器宽化校正

对 k'' 与 W_0'' 进行仪器宽化校正得到 k 与 W_0 。具体做法同于 [2]。

5. 次晶结构参数的计算

用 [1] 中的方法计算各样品在 (010) 与 (100) 法线方向上的平均晶粒尺寸 \bar{M} 和第二类晶格畸变因子 g 。

结果和讨论

各种热处理温度下两个方向上的 \bar{M} 与 g 列于表 1 中的第二、三、六、七列。

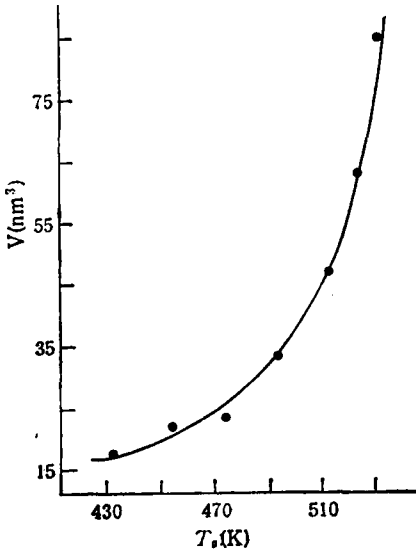
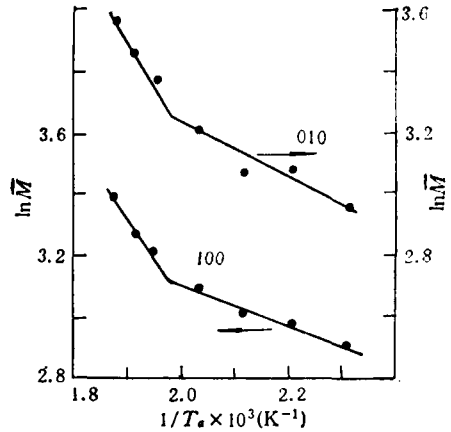
表 1 各 T_a 下的次晶结构参数

T_a/K	010 方向				100 方向			
	$g/\%$	\bar{M}/nm	\bar{M}_m/nm	\bar{M}_m/\bar{M}	$g/\%$	\bar{M}/nm	\bar{M}_m/nm	\bar{M}_m/\bar{M}
433	4.7	1.91	3.24	1.70	3.8	1.82	2.44	1.34
453	4.6	2.15	3.30	1.53	3.7	1.98	2.58	1.30
473	4.6	2.15	3.97	1.85	3.7	2.02	2.77	1.37
493	4.8	2.45	5.65	2.31	3.7	2.19	3.32	1.52
513	4.8	2.87	5.79	2.02	3.6	2.48	3.62	1.46
523	4.7	3.14	5.99	1.91	3.6	2.61	3.72	1.42
533	4.8	3.52	6.40	1.82	3.5	2.96	4.06	1.37

可以看出,随着 T_a 之增加,两方向上的畸变因子基本不变或略有下降,而晶粒尺寸却显著增加。若以 010、100 与 $\bar{1}$ 05 三个方向上晶粒尺寸之乘积作为晶粒平均体积之近似值 V ,则 V 随 T_a 之升高而变化的情况可见于图 1 ($\bar{1}$ 05 方向的晶粒尺寸值取自 [2])。当 T_a 由 433K 升至 533K 时, V 由 $16.7nm^3$ 增至 $85.4nm^3$ 。由于此温度区间内体积结晶度只增加了 10%^[9],可知其晶粒的数目减少了约 80%。

以 $\ln \bar{M}$ 对 $1/T_a$ 作图,得图 2。每条曲线均由两段线段组成,其交点的温度 $T^* = 503$ K。各曲线均可用如下的式子表示:

$$\bar{M} = A_1 \cdot \exp(-E_1/RT) \quad \text{当 } T < T^*$$

图 1 $V \sim T_g$ 曲线图 2 $\ln \bar{M} \sim 1/T_g$ 曲线

$$\bar{M} = A_1 \cdot \exp(-E_1/RT) \quad \text{当 } T \geq T^*$$

式中 A_1 与 A_2 为比例常数, E_1 与 E_2 为与晶粒增大有关的能量, R 为气体常数, T 为温度。该组样品 105 方向上的 $\ln \bar{M} \sim 1/T$ 曲线与图 2 相似, 其 $T^* = 463\text{K}^{[2]}$ 。兹将 PET 纤维中与三个主要方向上晶粒尺寸增大有关的 E_1 、 E_2 与 T^* 列于表 2。

表 2 与晶粒增大有关的各常数

方 向	$E_1/\text{kcal/mol}$	$E_2/\text{kcal/mol}$	T^*/K
010	1.8	6.1	503
100	1.2	4.9	503
105	0.85 ^a	3.0 ^a	463 ^a

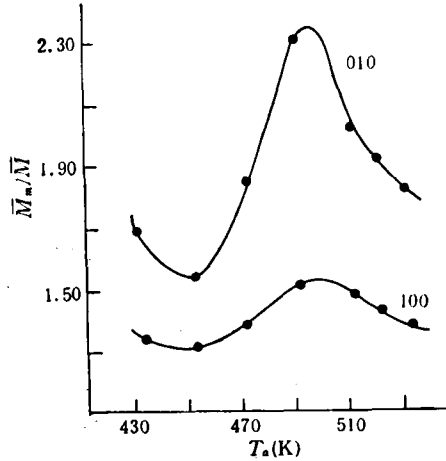
a 得自[2]之图 4。

图 2 说明了在 T^* 的前后经历着两种不同的分子运动的机理。当 $T < T^*$ 时, 分子运动只涉及到较小的运动单元。 $\exp(-E_1/RT)$ 表示该单元具有能量 $E \geq E_1$ 的可几率, 它随温度之升高而增加。当 $T \geq T^*$ 时, 分子运动成为更多的小运动单元(例如, n 个小运动单元)的协同动作。这 n 个小单元同时各有能量 $E \geq E_1$ 的可几率为:

$$\begin{aligned} & \exp(-E_1/RT) \cdot \exp(-E_1/RT) \\ & = \exp(-nE_1/RT) = \exp(-E_2/RT) \end{aligned}$$

而由表 2 上的数据可知, $n = 3.5-4$ 。多个运动单元的协同动作显然使分子链的局部具有更大的活动性, 更有利于晶粒的增大。

表 1 中的 \bar{M} 是数均晶粒尺寸^[2]。还可以由衍射峰的积分宽度按 Scherrer 公式计算出重均晶粒尺寸 \bar{M}_w ^[11]。两种尺寸相比又给出晶粒尺寸分散性指数 \bar{M}_w/\bar{M} 。这两类数据均已列入表 1。注意衍射峰积分宽度在代入 Scherrer 公式之前已扣除了晶格畸变因子对宽度的贡献^[10]。

图3 $\bar{M}_n/\bar{M} \sim T_a$ 曲线

以 \bar{M}_n/\bar{M} 对 T_a 作图得图3。可以看出,两个方向的曲线上均在 503K 附近出现极大值。此事实同样可以用上面提到的分子运动机理解释。在 T^* 附近,多个运动单元的共同运动刚刚开始,即大晶粒开始迅速长大,而小晶粒也在开始变小,以至消失。显然,这个时刻晶粒尺寸的分散性最为突出。

根据计算机分峰的结果可以得到(010)晶面与(100)晶面的晶面间距 d 。发现 d 值随 T_a 之升高而不断减小,且在 $T^* = 503\text{K}$ 以后,该 d 值急剧减小。因此,晶粒的增大与其致密化是同步进行的,它们的分子运动的机理也是相同的。

致谢 样品热处理工作由牛遇荣和陈爱英同志协助完成,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Mitra, G. B. and Mukherjee, P. S., *J. Appl. Cryst.*, 1981, 14, 421.
- [2] 穆祥祺,胡恒亮,物理化学学报, 1986, 2, 220
- [3] Alfonso, G. C., Pedemonte, E. and Ponzetti, L., *Polymer*, 1979, 20, 104.
- [4] Rault, J., Robelin, E. and Perez, G., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1983, B22(4), 577.
- [5] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J., *J. Phys. (D: Appl. Phys.)*, 1971, 4, 259.
- [6] Lonford, J. I. and Wilson, A. J. C., in "Crystallography and Crystal Perfection", Ed. by Ramachandran, G. N., London, 1963.
- [7] Wilson, A. J. C., "X-Ray Optics", 2nd ed., Methuen, London, 1962.
- [8] Wilson, A. J. C., *Proc. Phys. Soc.*, London, 1965, 85, 807.
- [9] 穆祥祺,胡恒亮,贾景农,边栋材,纺织学报, 1984, 5, 655.
- [10] Bonart, R., Hosemann, R. and McCullough, R. L., *Polymer*, 1963, 4, 199.
- [11] Buchanan, D. R., McCullough, R. L. and Miller, R. L., *Acta Cryst.*, 1966, 20, 922.

THE PARACRYSTALLINE STRUCTURES AND CRYSTALLITE

-GROWTH MECHANISM OF ANNEALED PET FIBERS

MU Xiangqi and HU Hengliang

(Tianjin College of Textile Technology, Tianjin)

ABSTRACT

The method of variance-range function^[1] was used for the analysis of X-ray line profile of 010 and 100 diffraction of annealed PET fibers. Their average crystallite sizes \bar{M} and the distortion factors g of second kind lattice distortion were determined. The plane-spacings d of the (010) and (100) crystal planes were also obtained from the peak separation procedures. In \bar{M} as a function of $1/T_a$ (T_a : annealing temperature) are reported in Fig. 2. It is shown that the fitting of each set of data needs two straight lines, crossing each other at $T^*=503$ K. The polydispersity indices of crystallite size \bar{M}_m/\bar{M} are shown in Fig. 3 as a function of T_a . There is a maximum in each of the $\bar{M}_m/\bar{M} \sim T_a$ curves at $T^*=503$ K. It can be seen from above mentioned observation that densification and growth of crystallites in PET fibers take place following different molecular mechanism at temperature above or below the T^* . The molecular motion of smaller unit can take place below the T^* . The cooperation motion of larger unit (=3.5—4 smaller units) is allowed just above the T^* .

Key words X-ray diffraction, Paracrystalline structure parameter, Polydispersity index of crystallite size, Crystallite-growth mechanism