

聚对苯二甲酸乙二酯形态结构的光散射研究*

张皓瑜 赵明** 杨秉新 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

在不同结晶条件下, 聚对苯二甲酸乙二酯样品出现了三种不同的光散射图形(正常球晶、异常球晶和混合球晶散射图形)。并假定正常球晶的光轴方向与半径垂直; 异常球晶的光轴方向与半径夹 $+45^\circ$ 角或 -45° 角; 混合球晶则是正常球晶与异常球晶叠加的结果。基于这些假定, 按照 Clough 的计算公式, 用二维球晶模型分别对具有上述各种光轴取向的球晶进行了计算。结果表明, 计算出的 H_V 、 V_V 散射图形与实验所得的散射图形符合得很好。偏光显微镜的观察结果也进一步证实了这些模型的假定。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯, 光散射, 球晶

用光散射法研究聚对苯二甲酸乙二酯的结晶过程已有不少工作, 但用此法考察和表征其形态结构却很少。Baranov 等^[1]曾发现聚对苯二甲酸乙二酯结晶时, 在某种条件下会出现模糊的异常球晶散射图样, Misra 等^[2]发现在聚对苯二甲酸丁二酯中结晶温度高时出现清晰的异常球晶散射图形。我们拟进一步考察聚对苯二甲酸乙二酯(PET)中出现的几种光散射图形。

光 散 射 原 理

光散射法研究结晶聚合物的原理如图1。一束单色准直的激光光束经起偏镜后成为沿垂直方向振动的偏振光, 通过结晶聚合物薄膜时, 由于其中结构的各向异性, 产生光散射。散射光经水平或垂直检偏镜(其面上的单位矢量为 $\vec{o}$)后, 光强在检测面上按不同散射角 θ 和方位角 μ 分布而分别获得 H_V 或 V_V 散射图。

设球晶内微体元 $|d\vec{r}|$ 的诱导偶极矩为 $\vec{M}$, 坐标为 $\vec{r}$, $\vec{s} = \vec{s}_0 - \vec{s}'$, $\vec{s}_0$ 与 $\vec{s}'$ 分别为入射光与散射光方向的单位矢量。根据散射原理, 散射光的振幅为(式中 $k = 2\pi/\lambda$)。

$$E = C \int (\vec{M} \cdot \vec{O}) \cos[k(\vec{r} \cdot \vec{s})] d\vec{r} \quad (1)$$

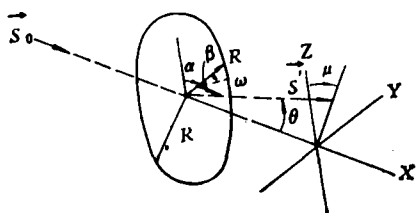


图1 定义半径取向角 α 光轴坐标 β 与 ω 及入射和散射光向量 $\vec{s}$ 和 $\vec{s}'$ 的二维球晶坐标系

* 本文1983年在中国化学会高分子学术论文报告会上宣读(杭州); 1985年9月25日收到。

** 现在黑龙江省化工研究所工作。

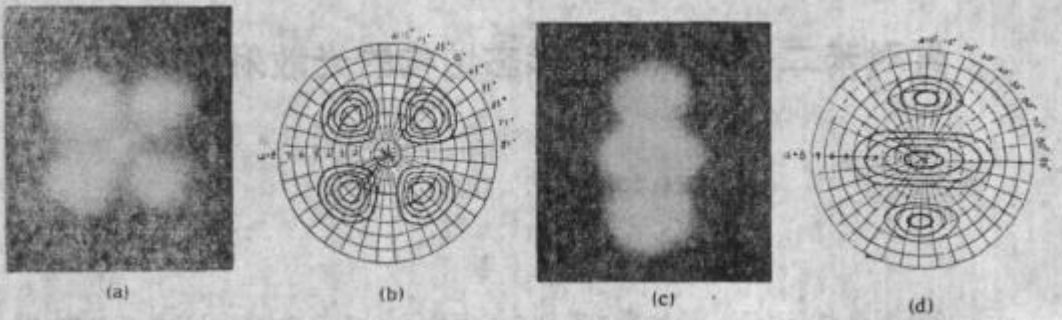


图 2 PET 中正常球晶的光散射图

(a)、(c)- 实验所得的 H_V 和 V_V 图 (b)、(d)- 模型计算所得的 H_V 和 V_V 图。

在二维球晶内微体元的光轴方向与径向夹角为 β , 与球晶平面夹角为 ω (如图 2 所示), Clough 等^[3]从模型计算得到了此二维球晶的 H_V 和 V_V 光散射强度表示式:

$$I_{H_V} = K(E_{H_V})^2 = KC^2E_0^2(\alpha_1 - \alpha_2)A^2 \cos^2 \rho_1 \sin 2(\mu + \beta) \times (1/\omega^2)^2 \{2[1 - J_0(\omega) - \omega J_1(\omega)]\}^2 \quad (2)$$

$$I_{V_V} = KC^2E_0^2 \cos^2 \rho_1 A^2 (1/\omega^2)^2 \{(\alpha_1 - \alpha_{11})(1 - J_0(\omega) + (\alpha_2 - \alpha_{22})[\omega J_1(\omega) - (1 - J_0(\omega))] - (\alpha_1 - \alpha_2) \times \cos^2(\mu + \beta)[2(1 - J_0(\omega)) - \omega J_1(\omega)]\}^2 \quad (3)$$

式中 K 、 C 为常数, E_0 为入射光振幅。 α_1 、 α_2 为沿光轴和垂直于光轴的极化率, $\cos \rho_1$ 、 $\cos \rho_2$ 为几何偏振因子, A 为球晶面积。 $\omega = kR \sin \theta$, R 为球晶半径, α_{11} 、 α_{22} 为球晶介质在沿光轴方向和垂直于光轴方向上的极化率。 $J_0(\omega)$ 、 $J_1(\omega)$ 为零阶和一阶 Bessel 函数。 I_{H_V} 在 $\omega = 3.92$ 时有极大值, 可由 H_V 图光强极大值所对应的散射角 θ_m 计算二维球晶半径 R 。这时有下式成立:

$$3.92 = (2\pi R/\lambda) \sin \theta'_m = (2\pi R/\lambda_0) \sin \theta_m \quad (4)$$

其中 λ_0 、 λ 分别为入射光在真空和球晶中的波长。 θ_m 是在空气中测得的经界面折射后的散射角, θ'_m 是在球晶中的散射角。

以下拟用式 (2)、(3) 和 (4) 表征 PET 结晶时出现的几种典型散射图形。

实 验 部 分

1. 试料

PET 粒料, 粘均分子量 M_η 为 20100。

2. 试样制备

将干燥粒料切成小片, 置于两盖玻片之间, 290℃ 下熔融, 压制成薄片。在冷水中淬火, 得无定形薄片, 供不同结晶条件下结晶实验用。

3. 光散射图形照相与散射光强分布的测定

仪器使用本实验室研制的 JSY-390 型激光光散射仪^[4], 它由光学系统、机械扫描系统、光电转换和记录系统组成, 并配有 TRS-80 微电子计算机, 进行数据采集、储存和处理, 光散射图样照相也在此仪器上完成。

4. 偏光显微镜观察

对 PET 的形态进行观察和照相采用苏联 МИН-4 型偏光显微镜。

结果与讨论

1. PET 几种形态结构的光散射表征

随试样结晶条件的不同, PET 试样可出现的 H_V 、 V_V 散射图样如图 2、3 和 4 所示。可以看出, 这些散射图样互不相同, 差别很大, 说明其形态结构之间有很大差异。现就出现的这三种典型图样讨论和表征如下:

(1) 正常球晶的散射图样 正常球晶的散射图是指 H_V 散射光强在与偏振方向夹角为 45° 的方向上展开的图样, 而且在 $\mu = 45^\circ$ 方向上强度分布曲线有极大值。实验指出, 在较低的温度下 (低于 160°C) 结晶的和在较高温度下 (高于 195°C) 结晶的 PET 试样的 H_V 散射图样均为这种形式 (图 2a)。这种图形是散射体内微体元的光轴方向为沿径向或

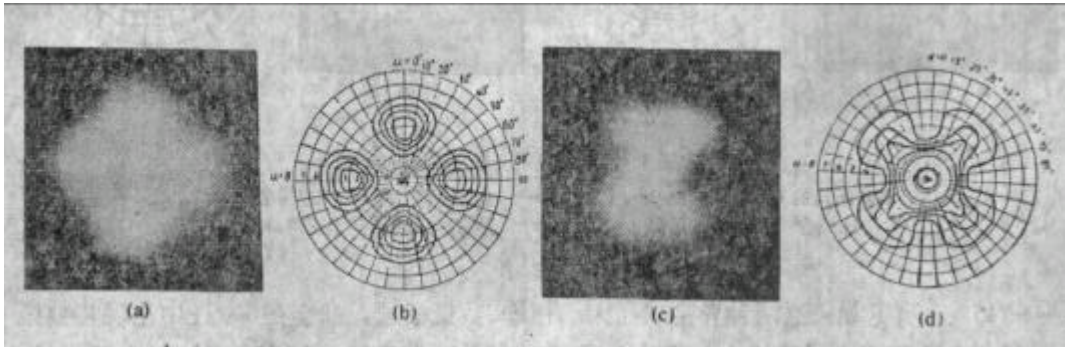


图 3 PET 中异常球晶的光散射图

a、c- 实验所得的 H_V 和 V_V 图 b、d- 模型计算所得的 H_V 和 V_V 图

沿切向时的散射结果。无论三维球晶或二维球晶, 图形几乎相同。根据散射原理, 其散射图形必然出现在与偏振方向夹角为 45° 的方向上。判断光轴是沿径向还是切向, 需由 V_V 图散射光强是在平行于还是垂直于偏振方向上展开来决定。图 2c 的 PET V_V 散射图显然是光轴沿切向的微体元组成的负球晶的典型图样。基于动力学等分析, 认为我们所得的 PET 试样为二维球晶。按 Clough 等提出的二维球晶公式进行计算, 其中假定 $\beta = 90^\circ$ 、 $\omega = 0$, 即二维球晶垂直于入射光方向, 光轴垂直于径向。计算所得的 H_V 、 V_V 散射图示于图 2b 和图 2d。可以看出, 实验图与计算所得的图形还是很符合的。因此认为这是正常负球晶, 与聚乙烯等一般球晶相似。

(2) 异常球晶的散射图样 异常球晶的散射图是指 H_V 散射光强在与偏振方向一致的方向上展开的图样, 而且光强分布有极大值实验指出, 在 170°C 至 195°C 的范围内结晶的 PET 试样易出现这类散射图, 如图 3 所示。从光散射角度看来, 这应该是球晶内光轴沿着与径向呈正 45° 或负 45° 左右的散射体元散射的结果。在式 (2) 中设 $\beta = 45^\circ$, 显然可见, H_V 散射是在 $\mu = 0^\circ$ 及 90° 等方向上展开的图形, 其 V_V 散射则应是在 $\mu = -45^\circ$ 方向上展开的。而要得到 $\mu = +45^\circ$ 方向上展开的 V_V 散射图形, 必然要假定

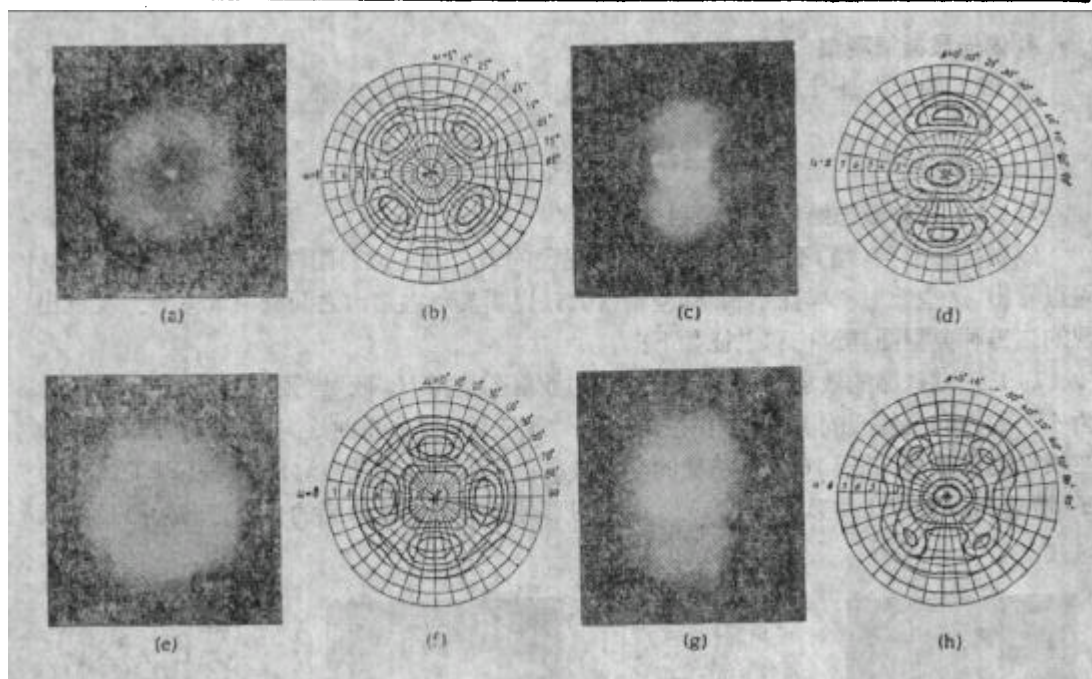


图4 混合球晶的光散射图

a、c 和 e、g — 实验所得的 H_V 和 V_V 图 b、f 和 d、h — 模型计算所得 H_V 和 V_V 图 a、b、c、d — 正常球晶含量多于异常球晶 e、f、g、h — 异常球晶含量多于正常球晶

$\beta = -45^\circ$ 。可见如果这两种异常球晶大小相等、数量相同，就会在 V_V 图中出现与偏振方向呈 45° 的方向上展开的均匀四叶瓣图形，如图 3c 所示。在 (2)、(3) 式中，同时取 $\beta = +45^\circ$ 和 -45° 进行强度加和，计算所得的异常球晶的 H_V 、 V_V 散射图形如图 3b 和 d 所示。这样的模型与实验所得的图形相比较是符合的。

(3) 混合散射图样 这是指 H_V 散射呈环状图样的散射图，如图 4 所示。比较正常

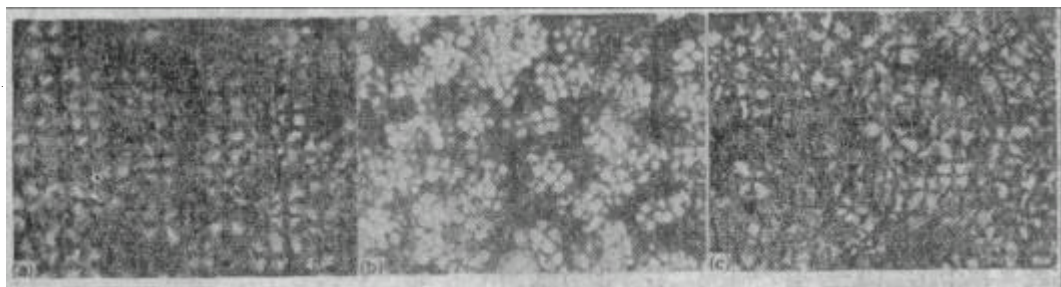


图5 PET 球晶的偏光显微镜照片

a — 正常球晶, b — 异常球晶 c — 混合球晶

球晶和异常球晶的 H_V 和 V_V 散射图样，并进一步分析式 (2)、(3) 后，使人们易于联想到，有两种可能性导致混合散射图形。一种是体系内存在着微体元的光轴方向相对于径向是 $\beta = -90^\circ \sim +90^\circ$ 的球晶，而且光轴在其间各个角度方向上出现的几率相等。另一种是体系内正常球晶与两种异常球晶共存，由式 (2)、(3) 所算得的正常负球晶与两种异

常球晶的散射光强按不同比例加和(正常球晶多于异常球晶,或异常球晶多于正常球晶),最后的 H_V 和 V_V 散射图如图 4a、c、e、g 所示. 分别将它们与图 4 中 b、d、f、h 比较,可以看出,计算结果与实验结果还相当符合. 如果和下述偏光显微镜的观察结果相对照,可以认为混合散射图确为正常负球晶与两类异常球晶相混合产生的散射.

2. PET 形态结构的偏光显微镜表征

在加有一级红试板的偏光显微镜下观察, PET 中的正常负球晶其黑十字消光线出现在正交偏振方向上,且沿着试板慢方向的一对瓣干涉色降低呈黄色,另一对瓣干涉色升高呈蓝色. 如图 5a 所示. 说明球晶内体元光轴方向与半径方向相切, $\beta = 90^\circ$, 故为正常负球晶;其中的异常球晶,其黑十字线与偏振方向呈 45° ,而且既有其一对蓝色瓣与试板慢方向夹负 45° 的球晶,又有其一对蓝色瓣与试板慢方向夹正 45° 的球晶,如图 5b 所示. 这表明该试样中有两种异常球晶,一种其微体元的光轴方向与半径方向呈正 45° ,另一种呈负 45° ;能产生混合球晶散射图样的 PET 体系,则是由前两种球晶(正常球晶和异常球晶)混合而成,既有正常负球晶,也有异常球晶,如图 5c 所示. 偏光显微镜的这些观察结果与上述光散射表征的结论是一致的.

参 考 文 献

- [1] Baranov, V. G., Kenarov, A. V. and Volkov, T. I., *J. Polym. Sci.*, 1970, C30, 271.
- [2] Stein, R. S. and Misra, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1980, 18, 327.
- [3] Clough, S., Aartsen, J. J. van and Stein, R. S., *J. Appl. Phys.*, 1965, 36, 3072.
- [4] 杨秉新、杨庆林、张皓瑜、孙春荣,中国仪器仪表学会第三届学术年会论文集,1982, 260.

SMALL ANGLE LIGHT SCATTERING STUDIES ON THE MORPHOLOGY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

ZHANG Haoyu, ZHAO Ming, YANG Bingxin and JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Three types of light scattering patterns (normal, abnormal and mixed) have been found in PET samples under different conditions of crystallization. In the normal pattern the optical axis is in the direction perpendicular to radius, while in the abnormal one it is the angles of approximate 45° and -45° to the radius. The mixed one is assumed to be the superimposition of the normal and abnormal ones. Based on these assumptions, calculation with a two-dimensional spherulite model for these orientations of optical axes were made according to Clough's equations. It is shown that the calculated H_V and V_V scattering patterns are satisfactorily in agreement with the experimental ones. Observations with polarized microscopy have confirmed the model suggested.

Key words Polyethylene terephthalate, Light scattering, Spherulites