

不同涤纶纤维的晶粒体积的比较^{*}

陈重酉 朱 林 王胜玉 张连房

(青岛大学纺织服装学院 青岛 266033)

孙 家 昌

(青岛海洋大学计算机系 青岛 266003)

沈 凤 娟

(无锡市合成纤维总厂 无锡 214041)

摘 要 收集国内外不同厂家生产的九种工业用涤纶长丝, 用 X 射线衍射法、透射技术, 测定纤维赤道线 010、110、100 三个晶面, 子午线 105 晶面衍射线形, 通过分峰处理, 计算涤纶纤维内晶粒横截面积、长度和晶粒体积, 结果发现国内外纤维的明显差别, 初步了解晶粒体积与纤维的热收缩率有关。

关键词 广角 X 射线衍射, PET 纤维, 平均晶粒体积, 平均晶粒尺寸

了解 PET 纤维的结构和它随加工条件变化的规律是制定生产工艺参数的基础, 进行此类研究的前题是定量描述各种结构参数, 合成纤维的晶粒尺寸对纤维的很多关键性能, 诸如力学性能、热性能、染色性能、粘弹性能等有重要影响, 因此, 表征纤维中晶粒的三维空间立体尺寸有重要实用价值。

1 实验部分

1.1 材料

收集国内上海石油化工总厂涤纶厂、上海化纤十一厂、上海化纤十四厂、山东枣庄涤纶厂以及日本、美国、荷兰等国家生产的涤纶工业用长丝。

实验所用 PET 非晶样品, 为 PET 切片在 280℃ 熔融 20min 压模后, 迅速在盐冰水中淬火而得。

1.2 广角 X 射线衍射

所用仪器为 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪, 工作条件为 Cu 靶、石墨单色器, $DS/RS/SS=1^\circ/0.4\text{mm}/1.2^\circ$, 40kV、80mA, 连续扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$ 。使用透射技术, 自制纤维样品架, 对各纤维样品进行赤道线 2θ 从 $5^\circ \sim 50^\circ$ 的连续扫描, 数据点记录间隔为 0.1° 。

用反射技术, 在 $2\theta=43.5^\circ$ 处, 对 105 晶面进行方位角范围 $40^\circ \sim 140^\circ$ 的步进扫描, 数据点记录间隔为 2° 。

同样工作条件测定非晶 PET 的散射曲线和 SiO_2 标样的衍射曲线。

^{*} 1994-01-18 收稿; 1994-12-05 修稿; 国家自然科学基金和北京中关村地区联合分析测试中心资助项目

仪器型号为 Rigaku D /max - RA X 射线衍射仪, Cu 靶、Ni 滤波, DS /RS /SS = 1 /6° /0.15mm /1 /2°, 50kV、140mA. 透射技术进行子午线步进扫描, 2θ 范围为 $35 \sim 50^\circ$, 步长为 0.1° , 计数时间为 $2''$, 收集 T05 晶面的衍射线形. 同样工作条件测定样品六次甲基四胺的衍射线形.

1.3 X 射线照象

用天津纺院制纤维真空平板相机对纤维照象, 工作条件为 36kV、20mA, 样品离底片距离 4cm, 曝光时间 10h.

1.4 密度测定

纤维密度用正庚烷 / 四氯化碳混合液梯度管测定, 温度为 23°C .

1.5 热收缩率

在 9g 负荷下, 测定 177°C , 2min 的干热空气收缩率, 取三次试验的平均值.

1.6 数据处理

所有实验数据处理在 IBM /PC 兼容 386 计算机上进行, 所用程序语言为 GWBASIC.

2 数据处理

由于很长的高聚物分子链有较严重的空间障碍, 比较小分子物而言, 其晶粒尺寸相对较小. 又由于衍射峰的半高宽反比于晶粒尺寸, 因此一般高聚物 X 射线衍射图的特点是邻近峰相互严重叠合. 很明显, 在这样的图形中准确确定峰位存在困难.

鉴于上述情况, 我们用计算机分峰、寻峰技术, 首先对赤道线和子午线衍射线形进行了数据处理.

晶区和非晶区总的衍射线形用下列数学式表示:

$$I = p + qx + \sum_{i=1}^n f_i(x) \quad (1)$$

式中 x 为布拉格角的两倍即 2θ ; $f_i(x)$ 为各晶面衍射线形和非晶散射线形的强度; $p + qx$ 表示背景基线. 考虑到衍射线尾部的影响, 本工作采用有四个独立参数的 pearson VII 对称钟形函数来描述各晶面的衍射线形, 其具体函数形式如下^[1]:

$$f_i(x) = \frac{I_0}{\left[1 + \left(\frac{x - x_0}{a} \right)^2 \right]^m} \quad (2)$$

$$H = 2a\sqrt{2^{1/m} - 1} \quad (3)$$

式中 I_0 为峰最高处的衍射强度; x_0 为峰最高处的 2 倍布拉格角 (2θ); a 为峰的形状因子; m 为峰尾部的形状因子; H 为峰的半高宽. 详情见文献[1]. 此函数式的优点是四个独立参数增加了拟合的灵活性. 当 $m=1$ 和 $m=\infty$ 时, 分别为 lorentzian 函数和 Gaussian 函数, 因此 pearson VII 函数可认为是上述两个函数式总的贡献. 其拟合效果见图 1.

用分峰所得 x_0 , 根据 Bragg 关系式:

$$d = \lambda / 2\sin\theta \quad (4)$$

式中 $\lambda = 0.15418\text{nm}$ 为 CuK_α 射线的波长; θ 为布拉格角, 可求出晶面间距 d .

用仪器加宽校正的简化法^[2,3,4,5]

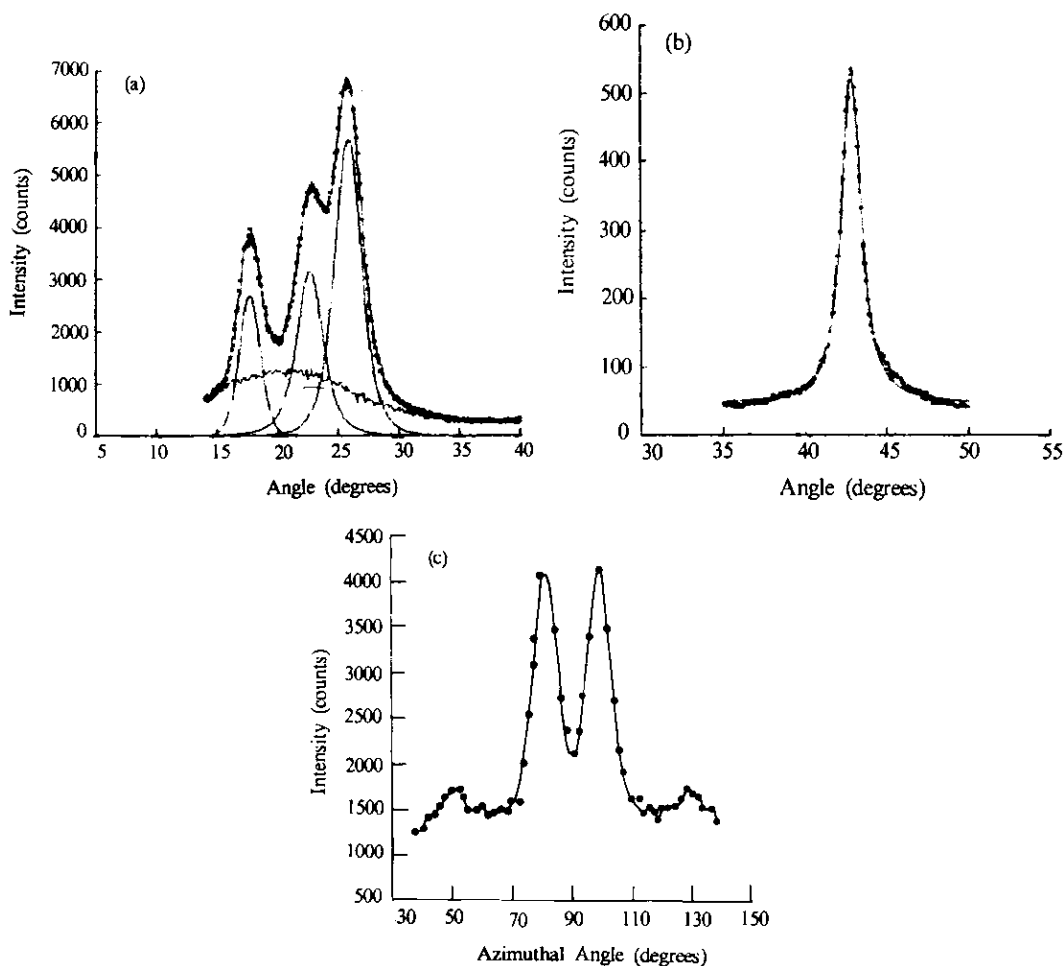


Fig.1 The resolution profiles were simulated by symmetric bell-shaped curves

a. Equatorial X-ray scan; b. Meridional X-ray scan over the T05 reflection;

c. Azimuthal X-ray diffraction scan over the T05 reflection

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (5)$$

式中 B 为样品实测的半高宽; b 为用标准样品测出的半高宽, 可求出样品真实的半高宽。

根据著名的 Scherrer 方程:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

式中的 θ 和 λ 具有通常的意义; k 为 Scherrer 常数, 当 β 为半高宽其标度单位为弧度时, $k=0.89$. D_{hkl} 是 hkl 晶面法线方向的平均晶粒尺寸。这里

$$D_{hkl} = N d \quad (7)$$

式中 N 是 hkl 晶面沿其法线方向平均重复数。

沿高分子链方向晶粒的平均长度为:

$$l_c = \cos(c, d_{105}) D_{105} \quad (8)$$

式中 (c, d_{105}) 是晶胞 c 轴(高分子链方向)和 hkL 晶面法线方向之间的夹角.

晶粒的平均横截面积 A_c , 用下式计算:

$$A_c = \bar{N}^2 / a^* b^* \sin \gamma^* \quad (9)$$

式中 a^* 、 b^* 、 γ^* 为具有通常意义的晶胞倒易点阵参数, 与晶胞体积 V 有如下关系式^[6]:

$$\frac{V}{c} = \frac{1}{a^* b^* \sin \gamma^*} \quad (10)$$

式中 c 为晶胞 c 轴长度, 即 $\frac{V}{c}$ 为晶胞横断面积.

根据三斜晶系晶面间距 d_{hkl} 和晶胞倒易点阵参数的关系式^[7]:

$$(d_{hkl})^{-2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + L^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2Lhc^* a^* \cos \beta^* + 2kLb^* c^* \cos \alpha^* \quad (11)$$

通过 010、 $1\bar{1}0$ 、100 晶面间距可求出 a^* 、 b^* 、 γ^* .

(9) 式中 $\bar{N}$ 是 010、 $1\bar{1}0$ 、100 各晶面沿其法线方向平均重复数的平均值, 可用下式求出:

$$\bar{N}^2 = (N_{100}N_{010} + N_{100}N_{1\bar{1}0} + N_{010}N_{1\bar{1}0}) / 3 \quad (12)$$

最后, 平均晶粒体积 V_c 可用平均横断面积 A_c 和平均长度 L_c 的乘积求出:

$$V_c = A_c L_c \quad (13)$$

3 结果和讨论

图 2 为 PET 纤维的 X 射线照片. 从中可以看出 PET 纤维赤道线的 010、 $1\bar{1}0$ 、100 三个晶面的衍射峰相互重叠, 子午线可见低角度 103 晶面衍射峰, 高角度的 $0\bar{1}3$ 、 003 、 $1\bar{1}3$ 、 105 晶面不太清晰. 根据图 3 提供的信息 010、 $1\bar{1}0$ 、100 晶面的 b 为 2° , 105 晶面的 b 为 0.2105° .

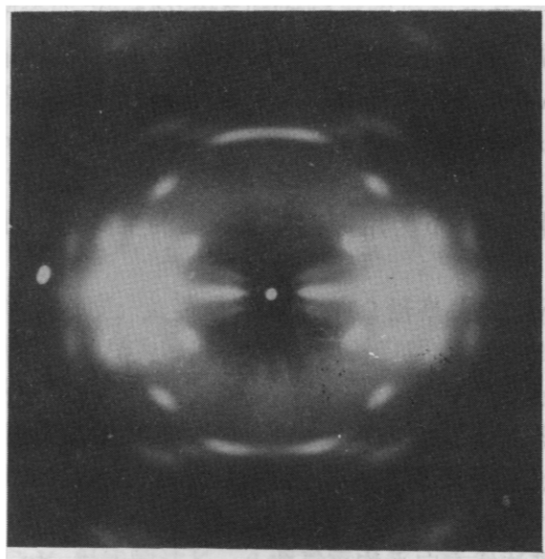


Fig.2 X-ray diffraction pattern of PET fiber

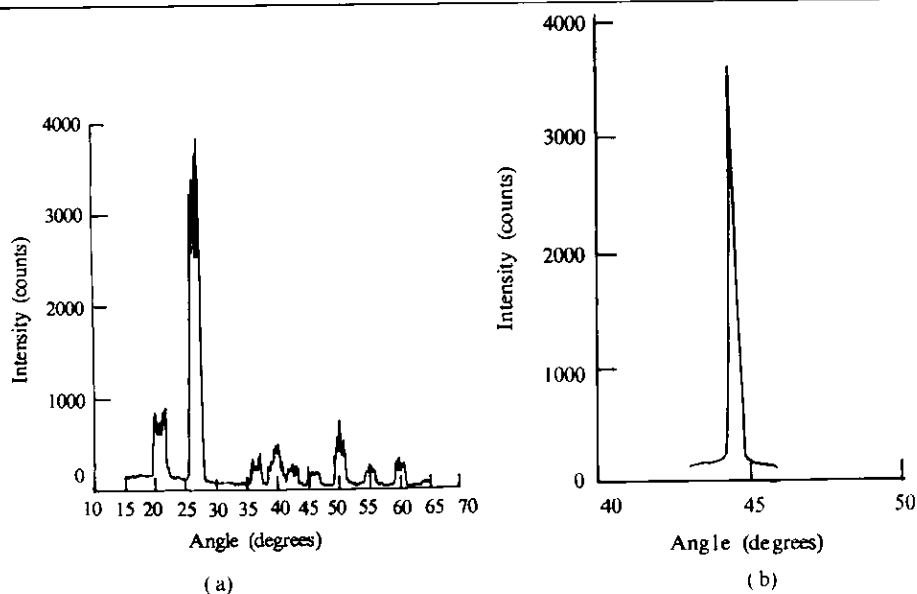


Fig.3 WAXD curves for reference samples

a. SiO_2 ; b. $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$

分峰结果见表 1, 其相对误差均小于 3%。计算出的晶粒尺寸及平均晶面重复数见

Tab.1 Result of the graphic multiple peak resolution method

Sample ^{a)} no.	010		110		100		T05	
	Peak position (°)	Halfwidth (°)	Peak position (°)	Halfwidth (°)	Peak position (°)	Halfwidth (°)	Peak position (°)	Halfwidth (°)
2 [#]	17.714	2.156	22.763	3.219	25.899	2.763	42.770	1.795
3 [#]	17.715	2.236	22.673	3.066	25.818	2.843	42.766	1.781
4 [#]	17.742	2.271	22.687	3.130	25.871	2.901	42.790	1.745
5 [#]	17.681	2.208	22.710	3.038	25.850	2.819	42.750	1.789
6 [#]	17.779	2.053	22.801	2.568	26.000	2.520	42.754	1.703
7 [#]	17.765	2.142	22.807	2.972	25.959	2.682	42.796	1.782
8 [#]	17.772	2.115	22.767	2.814	25.961	2.665	42.775	1.727
9 [#]	17.768	2.116	22.739	2.695	25.940	2.691	42.772	1.634
10 [#]	17.688	2.045	22.677	2.585	25.834	2.645	42.806	1.385

a) 2[#]: obtained from shanghai Petrochemical Complex Polyester Plant;

3[#]: Chemical Fiber Factory No.14 Shanghai;

4[#]: Chemical Fiber Factory No.11 Shanghai;

5[#]: Zaozhuang Polyester Factory;

6[#]: Japan. 7[#], USA. 8[#], 9[#], Netherlands. 10[#], Yiwenda

表 2. 求出的平均晶粒体积及有关参数见表 3.

Tab.2 Average crystallite size and the number of crystallographic repeats

Sample no.	010		110		100		T05	
	$D_{(nm)}$	$N^{(b)}$	$D_{(nm)}$	N	$D_{(nm)}$	N	$D_{(nm)}$	N
2 $\equiv$	9.875	19.723	3.179	8.138	4.231	12.299	4.737	22.408
3 $\equiv$	7.957	15.892	3.450	8.796	3.991	11.565	4.773	22.575
4 $\equiv$	7.395	14.793	3.331	8.498	3.839	11.147	4.875	23.070
5 $\equiv$	8.505	16.955	3.507	8.956	4.060	11.781	4.752	22.469
6 $\equiv$	17.114	34.306	4.981	12.772	5.264	15.360	4.996	23.620
7 $\equiv$	10.375	20.781	3.649	9.358	4.514	13.153	4.773	22.587
8 $\equiv$	11.589	23.220	4.051	10.371	4.580	13.343	4.925	23.299
9 $\equiv$	11.502	23.042	4.439	11.351	4.480	13.044	5.212	24.652
10 $\equiv$	18.692	37.278	4.895	12.485	4.661	13.515	6.170	29.209

a) Calculated by eq(6); b) Calculated by eq(7)

Tab.3 Average crystallite volume and the related parameters

Sample no.	l_c (nm)	$\frac{1}{a^*b^*\sin\gamma^*}^{a)}$ (nm ²)	N^2	A_c (nm ²)	V_c (nm ³)
2 $\equiv$	4.680	0.1998	167.724	33.515	156.850
3 $\equiv$	4.717	0.2006	141.773	28.444	134.170
4 $\equiv$	4.814	0.2001	128.449	25.706	123.749
5 $\equiv$	4.697	0.2006	152.369	30.569	143.583
6 $\equiv$	4.931	0.1987	387.088	76.897	379.179
7 $\equiv$	4.724	0.1989	196.962	39.169	185.034
8 $\equiv$	4.865	0.1991	229.679	45.720	222.428
9 $\equiv$	5.151	0.1993	236.727	47.190	243.076
10 $\equiv$	6.109	0.2008	379.317	76.175	465.353

a) Calculated by eq(11)

如果要精确测定晶粒尺寸, 应当首先修正由仪器和物理因素所造成的谱线加宽, 修正的方法有富里叶变换法和重复连续卷积法等。一般需要制备所测材料的晶粒尺寸大于 300nm, 并晶粒内无第二类晶格畸变的结晶体, 这一点对于 PET 这类高聚物来讲, 往往是十分困难的。再加上数学处理十分复杂而费时, 在只需要晶粒尺寸的相对值时, 用本文的简化方法可迅速获得晶粒尺寸的结构信息。

本文选择 T05 晶面而不是 T03 晶面测定沿高分子链方向的平均晶粒长度, 是因其无非晶散射的干扰。

从表 2、表 3 中的数据看出, 国外纤维在各方向结晶生长情况存在明显各向异性。根据 PET 的晶胞结构^[8], 见图 4, 国外纤维在偶极相互作用的 b 轴方向的生长速度有明

显优势, 晶粒体积为国内生产纤维的两倍左右, 显然这与纺丝和后加工条件存在差异密切相关^[9,10]。

从表 3 还可以看出, PET 工业用长丝的晶胞横截面积均小于 PET 民用丝(民用丝为 0.2037nm^2)^[2], 其中日本丝为最小, 再次说明涤纶纤维晶胞参数不是常数与加工条件有关。

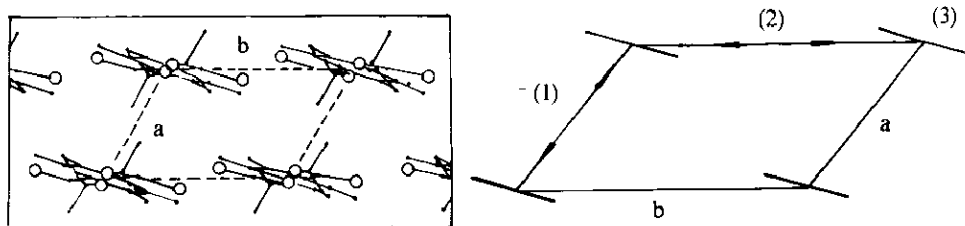


Fig.4 Arrangement of molecules in crystal of poly (ethylene terephthalate) and representation of intermolecular interactions

1. Interaction between aromatic π -electrons 2. dipole-dipole interaction;
3. Schematic projection of the molecule

我们初步了解晶粒尺寸对纤维的热收缩率有明显影响, 见表 4。

Tab.4 Shrinkage and the related parameters

Sample no.	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
yarn dtex	943.96	977.47	995.17	1011.61	1020.10	989.60	998.08	1003.45	1015.02
shrinkage ^a (%)	10.20	12.27	11.87	10.37	4.52	9.91	8.61	8.51	5.48
X_c^* (%)	49.92	44.92	46.42	47.33	51.5	49.67	51.17	53.17	51.33
$V_c X_c^*$	78.30	60.27	57.44	67.96	195.28	91.91	113.82	129.24	238.87

a) 177 °C, 2min

可以认为, 热收缩率与可防止热收缩的有效晶粒数有关, 温度高时需要防止热收缩的晶粒体积大。对相同体积的晶粒而言, 纤维的体积结晶度 X_c^* 大, 晶粒数目多; 平均晶粒体积适当, 有效晶粒数多。因此热收缩率与适当晶粒体积 V_c 和 X_c^* 的乘积负相关。当然晶粒体积不是愈大愈好, 否则将造成结构的严重不匀, 使宏观性能劣化。从表 4 看出, 国外纤维 177 °C 的热收缩率普遍低于国内纤维。以上论点与文献[1]认为纤维的热收缩率与非晶区的取向因子 f_a 和 $(1 - X_c^*)$ 的乘积正相关, 有所不同。这方面的内容还需要进一步研究。除此之外, 晶粒体积还与熔点、动态粘弹性等性能有关。

致 谢 清华大学陶琨教授给以指导; 陈顺英老师提供部分 X 射线衍射实验数据; 中国纺织研究院张国耀老师提供部分 X 射线衍射实验数据; 天津纺院边栋材老师提供纤维 X 射线照片; 青岛橡胶六厂魏蕴裴同志提供纤维的热收缩率实验数据, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Huisman R, Heuvel H M. *J Appl Polym Sci*, 1989, **37**: 595
- [2] Bromley J E, Mowe W T, Stutz F. Deep-Dyeing Polyester Spinning Process, US Patent, 4128989, 1978-12
- [3] 克鲁格 H P, 亚历山大 L E. X射线衍射技术. 北京: 冶金工业出版社, 1986, 405
- [4] 胡恒亮, 穆祥祺. X射线衍射技术. 北京: 纺织工业出版社, 1988, **213**: 205
- [5] Alexander L E. X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. New York: Wiley-Interscience, 1969, Chapter 7
- [6] 梁栋材. X射线晶体学基础, 北京: 科学出版社, 1991, 326
- [7] 周公度. 晶体结构测定, 北京: 科学出版社, 1981, 42
- [8] Daubeny R dep, Bunn C W, Brown C J. *Proc Roy Soc (London)*, 1954, **A226**: 531
- [9] Huisman R, Heuvel H M. *J Appl Polym Sci*, 1978, **22**: 943
- [10] Miller R W, Southern J H, Ballman R L. *Text Res J*, 1983, **53**: 670

X-RAY DETERMINATION OF CRYSTALLITE VOLUME OF DIFFERENT POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) FIBERS

CHEN Chongyou, ZHU Lin, WANG Shengyu, ZHANG Lianfang

(Department of Applied Chemistry, Qingdao University, Qingdao 266033)

SUN Jiachang

(Department of Computer, Qingdao Sea University, Qingdao 266003)

SHEN Fengjuan

(WUXI Municipal Synthetic Fibre General Factory, WUXI 214041)

Abstract X-ray diffraction as well as the transmission technique have been used to study nine types of poly (ethylene terephthalate) industrial filaments made in various domestic and overseas factories. X-ray diffraction patterns of crystal planes 010, $1\bar{1}0$, 100 in equator line and $\bar{1}05$ in meridian line are measured. By means of peak-separating technique the average cross-sectional area, the average length and the average volume of the crystal grains are calculated. The result shows the obvious differences among the various filaments. Primary knowledge, average crystallite size was concerned with shrinkage of fibers.

Key words WAXD, PET fiber, Average crystallite volume, Average crystallite size