

广角 X-射线衍射对 PET 结晶度的研究*

胡家琰 杨丹 陈平 王辉

(复旦大学材料科学研究所, 上海)

摘 要

应用广角 X-射线衍射 (WAXD) 来测定高聚物的结晶度可以分为相对法 (CCI、ICI) 与绝对法 (HWM、CPRM、Ruland) 两大类, 但长期以来在文献上这些方法得出的结果往往差别很大, 而且 WAXD 与其它的方法, 如 DSC、 ρ 、NMR、IR 等往往也不相一致。本文就此两问题进行了系统的研究, 不仅对 WAXD 与 DSC、 ρ 测定结晶度的可靠性进行了讨论, 更对 WAXD 的各种方法中, 2θ 应选的范围、是否应作校正、非晶散射如何扣除、相对法自身之间的关系、各种绝对法之间的关系、相对法与绝对法的关系等进行了仔细的研究。结论是: WAXD 在可靠性与重复性方面优于 DSC 与 ρ 法, 而且是其它方法的根据; 绝对法优于相对法, 各种绝对法有利有弊, 而非晶散射的合理分离是最为关键的问题。

关键词 WAXD、结晶度、PET

结晶度是高聚物的一个重要结构参数, WAXD 是测定高聚物结晶度的一种经典而又重要的方法。然而, 如何通过 WAXD 准确地测定高聚物的结晶度迄今还未得到彻底地解决。目前, 文献上用 WAXD 测定高聚物的结晶度方案很多, 基本上可分为相对法和绝对法两大类^[1]。相对法中, 以 Wakelin-Virgin-Crystal 三人提出的差分强度线性回归法 (DIRM) 最受人重视, 该法可测得相关结晶度指数 CCI 与积分结晶度指数 ICI^[2]; 绝对法中, 有经典的 Hermans-Weidinger 非晶散射分离法 (HWM)^[3], 有在此基础上近十余年发展起来的计算机分峰法 (CPRM), 或称峰面积法^[4], 还有著名的 Ruland 近似全空间积分强度法, 此法特别考虑了晶格畸变和热振动的修正 (RM)^[5]。对于从这些方法得出的结果彼此是否能相互对应, 国外与国内系统研究均甚少, 1980 年在美国 Colorado 州首府 Denver 举行的第 29 届 X-射线分析应用年会上, 提出分峰法的 Johnson 曾报道^[3], 对某 PET 试样, RM 测得 $X_c = 0.24$, HWM 测得 $X_c = 0.47$, CPRM 测得 $X_c = 0.80$, 而 CCI = 0.36, 各种方法分歧很大, 这就给人们应用 WAXD 准确测定高聚物的结晶度带来了极大的困难。同时, WAXD 与其它一些方法, 如密度 ρ 、FT-IR、NMR、 Δn 、DSC 等给出的结果是否能相对应, 也存在着争议, 众说不一^[6,7]。本文就前一问题对 PET 的一系列试样进行了 WAXD 研究, 仔细与全面地比较了相对法与各种绝对法之间

* 1988 年 11 月 21 日收到; 本文有关部分曾分别于 1985 年全国第三届 X-射线衍射学术会议及 1986 年全国 X-射线衍射无标定量分析学术讨论会上报告。

的同异与利弊;同时就后一问题,对 X-Ray、 ρ 与 DSC 之间出现的差异进行了探讨。

实 验 部 分

1. 试样

非晶标样 A 由市售 PET 厚片于 $290^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ 熔融 1 分钟,液氮淬火而得;

高结晶度参比试样 C 由市售 PET 厚片于 $250^\circ \pm 0.5^\circ\text{C}$ 结晶 8 小时,自然冷却而得;

T_i 系列试样 将 PET 厚片于 210°C 退火 6 小时,冰水淬火,然后以 $10^\circ/\text{分}$ 的速度程控升温到 $T_i = 200^\circ, 210^\circ, 220^\circ, 230^\circ, 240^\circ, 250^\circ\text{C}$ 、冰水淬火而得,此过程为拟合 DSC 过程而设计, T_i 系列试样依次记为 $1^* - 6^*$ 。

2. WAXD 测定

日本 RigakuD/max IIA 型 X-射线衍射仪, Cu 靶, Ni 滤色, $2\theta = 5^\circ - 140^\circ$ 。测得结果输入 PDP11/03 与 IBM-PCXT 微机进行数据处理。

3. 密度 ρ 测定

在 $\text{CCl}_4/n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 体系密度梯度管中,于 $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ 测定。

原 理

WAXD 测定结晶度的所有方法的理论基础都是 Vainshtein 强度守恒律^[1,2]。该定律指出:任何相同的原子体系,当以恒强的 X-射线入射时,则不论该体系是不完善的次晶、完善的结晶、非晶或多相共存系,该体系在全倒易空间里相关散射的总强度守恒。据此结晶度的测量在理论上要求:

- a. 原子体系相同;
- b. 入射 X-射线恒强;
- c. 测量该体系在全倒易空间里的相关散射;
- d. 分离结晶与非晶的相关散射,包括考虑畸变的次晶与有序的非晶。

对 a,通常对相关散射总强度进行归一化;对 b,由实验保证;对 c,对消取向粉末试样应进行 $2\theta = 0^\circ - 180^\circ$ 散射测量,并作空气散射、康普顿散射与极化因子、吸收因子等的校正,但在实用上往往只测量主峰群,因此会对上述 a 与 c 的要求产生严重影响,但若主峰群选取合理,能代表全倒易空间散射的变化,则其结果不影响结晶度的测量,因此主峰群 2θ 范围的选择是 X-射线法测定结晶度的一个关键;对 d,在 WAXD 图谱上合理地划清结晶、次晶、非晶、有序非晶等的界线,这是测定结晶度的又一个关键。但因上述这些结构的复杂性,它们在 WAXD 图谱上反映的灵敏程度也不同,所以这一问题既是非常有意义的课题又是最大的难题。

建立在简单两相模型基础上的方法有(有关方程,请参阅有关文献):

1. DIRM^[2] 由此法可求得相关结晶度指数 C_c 与积分结晶度指数 C_i ,若满足线性回归条件,则应有 $C_c = C_i$ 。

2. HWM^[3] 本法根据经验可以采用最低主峰谷连线法、人为分峰扣除法及非晶标样参比划线法等来分离非晶的散射。

3. CPRM^[4] 此法得到的结果在获得除结晶度以外的信息方面要比 HWM 为佳。从分峰得到的峰参数可以与许多结晶的重要结构参数相联系,例如: 从峰位 P_i 知晶型, 从半峰宽 ω_i 知晶粒度, 从组合参数 F_i 知体系的有序程度, 从峰强 A_i 不仅可以推算结晶度, 有时还可以用来获得晶粒取向的重要信息。

考虑了晶格畸变与原子热振动校正的方法有(有关方程, 请参阅有关文献)著名的 Ruland 法^[5], 但在分离非晶散射时, 仍然只是凭经验采用全极点或主极点内插划界法来分离结晶与非晶。

结果与讨论

1. W-V-C 相对法-DIRM

T_i 系列试样的归一化 WAXD 见图 1, 归一化 2θ 的范围分别取: (a) $2\theta = 10^\circ - 30^\circ$, (b) $2\theta = 10^\circ - 35^\circ$, (c) $2\theta = 5^\circ - 45^\circ$. 差分强度回归曲线图见图 2 示例。 C_c 与 C_i 计算结果见表 1, 它们随 T_i 的变化趋势见图 3。结果指出:

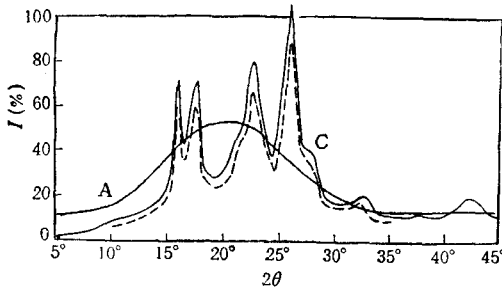


图1 DIRM 中 PET 结晶与非晶试样归一化的 WAXD 图

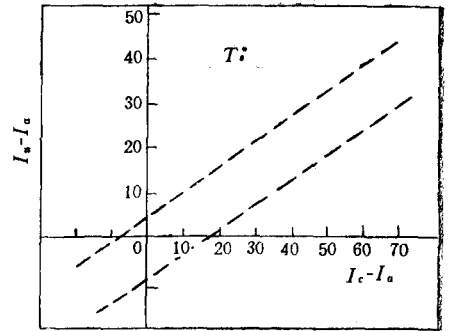


图2 T_i 系列 PET 试样的回归曲线图 (计算点落在两条虚线的范围内)

(1) 从表 1 (表中 r 回归线相关系数, d 离散度, b 回归线截距) 中 1a 与 1b 数据可知, C_c 与 C_i 不论是否经空气散射与康普顿散射校正, 其结果都各自相近, 这正是相对法的最大优点, 即这些校正可在强度相减中自行抵消, 而极化因子校正可在 C_c 上式中自行消去。从表中 $r \sim 0.7-0.9$, $b \sim 10^{-6}$, 这说明线性回归是合理的。在同一方案中 C_c 与 C_i 相差为 5—20%, 这与离散度 $d \sim 0.17-0.26$ 是符合的。若 $r = 1, d = 0, b = 0$, 则 $C_c = C_i$ 。作者认为归一化所取 2θ 要尽可能大, 而 $\Delta(2\theta)$ 取值要尽可能小, 以近似满足 Vainshtein 守恒律, 才能使 $C_c = C_i$ 成立。

(2) 归一化范围 $2\theta_0 - 2\theta_m$ 对 C_c 与 C_i 的计算均有影响, 尤其是对 C_c 影响明显, 现有结果指出 C_i 均大于 C_c (表 1、图 3)。

(3) 从图 3 可知, 在不同方案中 C_c 与 C_i 的数值可对同一试样相差近一倍以上, 而且数据普遍偏高。这种情况来自于 DIRM 中假定了在 WAXD 的各个 2θ 处的衍射均由非晶和结晶两部分构成, 并且各个 2θ 处非晶与结晶的散射均成比例, 这是线性回归所要求的, 但事实上有些 2θ 处只有非晶散射, 因之, DIRM 在理论上是有缺陷的; 另一个原因是

表 1 差分强度回归分析法 (DIRM) 测得 C_i 与 C_c 的结果

试样 C_i, C_c		T_i-1^*	T_i-2^*	T_i-3^*	T_i-4^*	T_i-5^*	T_i-6^*
C_i	1a	56.2	87.8	90.7	84.9	90.6	76.6
	1b	57.2	86.9	90.0	86.1	90.6	82.1
	2	61.8	61.7	56.4	63.3	65.2	59.2
	3	60.4	61.3	55.9	62.4	68.2	59.8
	4	56.0	53.6	52.6	55.9	62.0	55.0
C_c	1a	49.9	69.5	69.4	73.1	74.4	59.8
	1b	50.5	70.1	72.6	73.8	73.4	68.9
	2	48.3	43.2	37.5	47.0	48.6	45.1
	3	46.7	40.7	37.7	41.9	44.3	42.5
	4	52.7	51.4	39.7	47.9	50.2	53.2
r	1a	0.91	0.86	0.84	0.91	0.88	0.86
	1b	0.91	0.89	0.89	0.91	0.89	0.90
	2	0.87	0.76	0.75	0.80	0.80	0.80
	3	0.84	0.79	0.69	0.76	0.76	0.73
	4	0.86	0.86	0.75	0.81	0.84	0.86
d	1a	0.17	0.26	0.29	0.17	0.23	0.26
	1b	0.17	0.21	0.21	0.17	0.21	0.19
	2	0.25	0.42	0.44	0.36	0.37	0.37
	3	0.29	0.38	0.54	0.42	0.43	0.47
	4	0.27	0.27	0.44	0.35	0.29	0.26
b_{10}	1a	0.83	-5.7	-2.9	-0.39	-0.35	-5.4
	1b	-8.8	-3.5	-1.9	-6.6	-0.85	3.4
	2	1.92	2.6	2.6	2.3	2.35	2.0
	3	1.61	3.5	2.1	2.4	2.83	2.0
	4	0.3	0.2	1.5	1.12	1.5	0.61

注: 1, $2\theta - 2\theta_m = 12^\circ - 35^\circ$ (a, 未经校正; b, 经空气散射, Compton 散射的校正). 2, $2\theta - 2\theta_m = 10^\circ - 30^\circ$, 未经校正. 3, $2\theta - 2\theta_m = 10^\circ - 35^\circ$, 未经校正. 4, $2\theta - 2\theta_m = 5^\circ - 45^\circ$, 未经校正.

对半晶型的 PET 来说, 高结晶度参比试样 C 的结晶度不会超过 50%, 因之 DIRM 求得的结晶指数肯定大为偏高.

(4) 从图 3 还可知, 就 C_c 与 C_i 随 T_i 变化的总趋势而言, 除 $C_{i,1a,1b}$ 、 $C_{c,1a,1b}$ 一开始出现结晶过程外, 其余的 C_c 与 C_i 均随 T_i 表现为 PET 结晶的熔融-再结晶-再熔融的过程, 熔融出现在 230°C 或 230°C , 再结晶出现在 240°C . 这一过程可以作为 DSC 图谱出现双峰与双峰变化的有力说明与证据^[9].

2. 绝对法

(1) 非晶散射分离法-HWM 此法纯属经验, 非常方便, 但任意性很大. 作者采用多种分离法作为试探, 其中有最低主峰谷连线法(最低峰谷取 14° 、 $19^\circ - 20^\circ$ 、 $\sim 30^\circ$), 人为分峰扣除法, 非晶标样参比划线法(对 $2\theta = 9^\circ - 37^\circ$ 与 $9^\circ - 100^\circ$, 则取 $2\theta = 14^\circ$ 或 $19.5^\circ - 20^\circ$ 作纯非晶散射; 对 $2\theta = 9^\circ - 135^\circ$, 则取 $2\theta = 135^\circ$ 作纯非晶散射). 其结果见图 4、5 与表 2, 从图表可知:

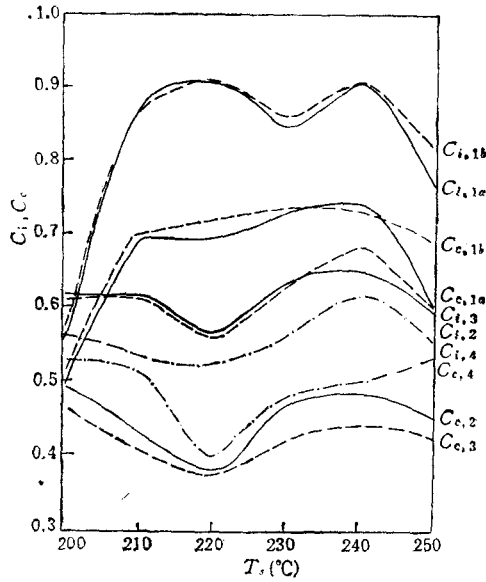


图3 C_i 与 C_c 随 T_s 变化的趋势图

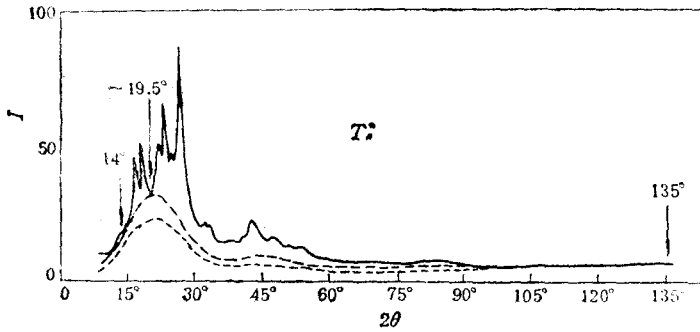


图4 纯非晶样基准线分离非晶散射的 WAXD 图(箭头所示为基准点)

表2 非晶散射分离法 (HWM) 得出的 X_c % 结果

试样 X_c %	T_s -1*	T_s -2*	T_s -3*	T_s -4*	T_s -5*	T_s -6*	C
1	50.9	68.3	71.7	76.7	65.1	65.3	----
2	20.1	42.4	37.1	40.2	40.5	41.4	----
3	36.8	42.2	37.5	40.4	40.7	42.2	----
4	27.2	36.9	37.4	35.1	36.0	30.5	42.9
5	25.6	33.9	35.4	33.9	33.4	29.0	42.0

注: 1, $2\theta-2\theta_m = 9^\circ-37^\circ$, 以 $14^\circ, 19.5^\circ$ 为非晶基准。2, $2\theta-2\theta_m = 9^\circ-100^\circ$, 以 $14^\circ, 19.5^\circ$ 为非晶基准。3, $2\theta-2\theta_m = 9^\circ-135^\circ$, 以 135° 为非晶基准(1,2,3 强度未校正)。4, $2\theta-2\theta_m = 12^\circ-35^\circ$, 人为分峰法。5, $2\theta-2\theta_m = 12^\circ-35^\circ$, 最低峰谷法(4,5 强度作空气, Compton 散射与极化因子校正)。

〈a〉在 2θ 范围相近的情况下(表 2 中的 1、4、5), 进行校正与否差别很大, 说明校正是合理与必要的。

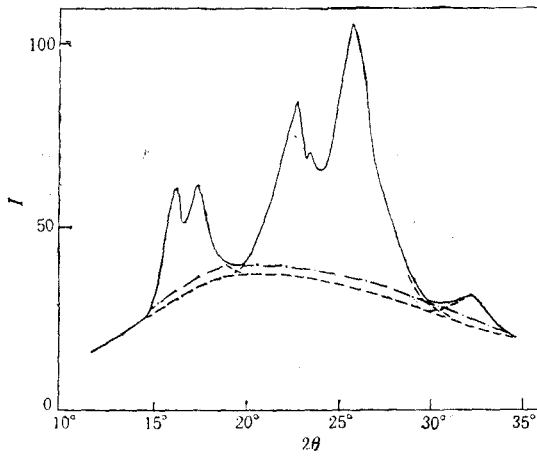


图5 人为分峰法(----)与最低主峰谷法(-·-·-·)分离非晶散射的 WAXD 图

〈b〉在都作校正的情况下, 2θ 范围相同, 则结果相近(表 2 中 4、5), 这是由于这两种方法本身比较接近造成的。

〈c〉当 2θ 范围扩大后(表 2 中 2、3), 结果相近。这说明愈接近全倒易空间, 数据愈可靠, 但与作数据校正的仍有区别(表 2 中 4、5)。而 T_c-1^* 试样 2 与 3 出现较大的差别可能是由于该试样结晶度低, 结晶较差, 因之衍射图各峰间重叠严重, 导致在 2 法中取 19.5° 为非晶基准点偏高, 造成结晶度偏低, 所以 3 法的结果更可靠, 因后者取 135°C 为非晶基准。据此, 非晶基准的选取应根据实际情况灵活选用。

〈d〉 $X_c\%$ 随 T_c 变化的趋势见图 6, 其中除 1 外, 其它数据勉强相近, 但作者认为其中以进行过校正的较可靠些。从图亦可看出, 随着 T_c 的增加, PET 呈现出结晶-熔融-再结晶-再熔融, 熔融温度出现在 220°C 或 230°C 。

(2) CPRM 在微机分峰法中, 最大的困难就是 2θ 范围不宜过大, 否则数据过多, 处理困难。进尔, 当 2θ 超过 35° 后, 纯非晶的衍射会上升, 出现二级衍射, 因此只用一个不对称高斯-柯西函数来拟合, 误差较大。据此, 在 CPRM 中, 选用 $2\theta = 12^\circ-35^\circ$ 。所得结果见图 7 与表 3, 由图表可知:

〈a〉从峰位参数 P_i 可知, T_c-1^* 的 P_i 与文献值十分相符^[10], 随着 T_c 升高, P_i 值都有增加, 这是晶胞作进一步密堆砌的明证, 当 $T_c > 230^\circ\text{C}$ 后, 出现了 $1\bar{1}1$ 、 $11\bar{2}$ 、 $1\bar{1}\bar{3}$ 、 $1\bar{2}0$ 、 $11\bar{3}$ 、 $02\bar{1}$ 、 101 、 $1\bar{2}\bar{1}$ 等的衍射峰, 这是结晶更趋完善的证明(见表 3 中 C^* 的结果)。其峰位与文献值的区别可能是试样与结晶条件不同造成的。

〈b〉峰高参数 A_i 指出, 苯环面 (100) 是最强衍射晶面, 某些与苯环有一倾角 ($\bar{1}11$ 、 $\bar{1}10$) 与垂直的 ($0\bar{1}1$ 、 010) 晶面是次强衍射面, 有些与苯环有倾角与垂直的晶面 ($1\bar{1}1$ 、 011) 要在 $T_c \geq 230^\circ$ 以后才出现, 而且强度很弱, 这亦是结晶渐趋完善造成的。

〈c〉从半峰宽参数 w_i 应用 Scherrer 方程可以求得表观晶粒度 L_i 。从总体上看(表 3 与图 8-a), 随 T_c 的增加, 晶粒是增大的, 但不同晶面反映出的情况复杂, 这说明在 $T_c = 220^\circ-240^\circ\text{C}$ 之间出现了熔融-结晶-再熔融的过程。若记晶粒体积 $V_c = L_{100} \cdot L_{010} \cdot L_{105}$ (\AA^3), 则可以明显看出, 在 $T_c = 220^\circ\text{C}$ 处出现极小, 这有两种可能, 或是结晶发生

表3 PET 试样的 CPRM 数据表

试样 (hkl)		T_i-1^*	T_i-2^*	T_i-3^*	T_i-4^*	T_i-5^*	T_i-6^*	C
$P_i(2\theta^\circ)$	(0 $\bar{1}$ 1)	15.84	16.19	16.28	16.14	16.20	16.22	16.06
	(010)	17.14	17.14	17.38	17.37	17.61	17.58	17.51
	($\bar{1}$ 11)	21.20	21.70	21.62	21.51	21.45	21.36	21.37
	($\bar{1}$ 10)	22.35	22.79	22.80	22.43	22.48	22.62	22.64
	(011)	----	23.64	----	----	----	23.71	23.86
	(100)	25.59	25.85	25.89	26.04	26.08	26.21	26.01
	(1 $\bar{1}$ 1)	----	----	----	27.91	28.14	28.02	27.81
	(11 $\bar{2}$,1 $\bar{1}$ $\bar{3}$,1 $\bar{2}$ 0,012)	----	----	----	----	----	31.63	31.24
	(11 $\bar{3}$,02 $\bar{1}$,101,1 $\bar{2}$ $\bar{1}$)	32.38	32.45	32.71	32.48	32.60	32.62	32.41
Amor.	18.69	19.73	18.65	19.19	19.51	19.32	19.71	
$L_j(\text{\AA})$	(0 $\bar{1}$ 1)	77.22	111.82	112.03	103.48	121.91	120.77	138.11
	(010)	79.75	72.57	75.99	108.53	103.04	115.69	88.86
	($\bar{1}$ 11)	39.05	54.65	66.85	57.20	64.17	103.45	69.11
	($\bar{1}$ 10)	52.62	79.74	56.85	87.91	84.76	105.94	114.58
	(011)	----	54.98	----	----	----	50.76	90.39
	(100)	40.90	39.09	41.44	57.64	70.40	74.81	69.32
	(1 $\bar{1}$ 1)	----	----	----	55.76	45.44	75.86	58.07
	(11 $\bar{2}$,1 $\bar{1}$ $\bar{3}$,1 $\bar{2}$ 0,012)	----	----	----	----	----	94.33	85.91
	(11 $\bar{3}$,02 $\bar{1}$,101,1 $\bar{2}$ $\bar{1}$)	49.25	52.72	71.41	76.46	66.14	101.93	80.20
F_j	(0 $\bar{1}$ 1)	0.56	0.29	0.63	1.00	0.26	0.59	0.55
	(010)	0.29	1.00	1.00	1.00	0.59	0.86	0.62
	($\bar{1}$ 11)	-0.44	1.00	1.00	0.68	0.59	-0.05	1.00
	($\bar{1}$ 10)	-0.73	-0.15	-0.80	-0.71	-0.60	0.42	0.10
	(011)	----	0.27	----	----	----	-1.07	1.00
	(100)	0.11	0.34	-0.04	-0.10	-0.65	-0.47	0.25
	(1 $\bar{1}$ 1)	----	----	----	0.23	0.74	-0.46	0.63
	(11 $\bar{2}$,1 $\bar{1}$ $\bar{3}$,1 $\bar{2}$ 0,012)	----	----	----	----	----	0.01	-0.20
	(11 $\bar{3}$,02 $\bar{1}$,101,1 $\bar{2}$ $\bar{1}$)	0.33	0.91	1.00	-0.20	-0.60	0.26	0.85
Amor.	0.00	-0.05	-0.30	0.39	0.20	0.22	0.20	
A_i	(0 $\bar{1}$ 1)	25.79	29.46	29.88	26.59	23.81	27.11	61.49
	(010)	22.65	24.15	23.76	26.46	26.28	28.98	56.54
	($\bar{1}$ 11)	17.22	17.33	18.93	19.68	18.12	19.69	20.31
	($\bar{1}$ 10)	31.89	36.00	43.72	42.01	38.91	42.30	65.61
	(011)	----	13.83	----	----	----	11.24	16.30
	(100)	54.18	68.20	78.77	75.46	80.33	83.94	114.58
	(1 $\bar{1}$ 1)	----	----	----	13.80	12.28	15.66	25.15
	(11 $\bar{2}$,1 $\bar{1}$ $\bar{3}$,1 $\bar{2}$ 0,012)	----	----	----	----	----	8.00	4.89
	(11 $\bar{3}$,02 $\bar{1}$,101,1 $\bar{2}$ $\bar{1}$)	7.03	7.75	8.84	9.11	12.16	9.98	10.93
Amor.	40.44	38.25	43.25	38.49	38.67	40.60	36.27	

熔融,或是出现了新的小结晶。

<d> 从峰面积 Q_i 可以计算结晶度 $X_c\%$ 。结果指出(表4与图8-b),结晶度随 T_i 变化不明显,但结晶-熔融-再结晶-再熔融过程还是可以观察得到的。

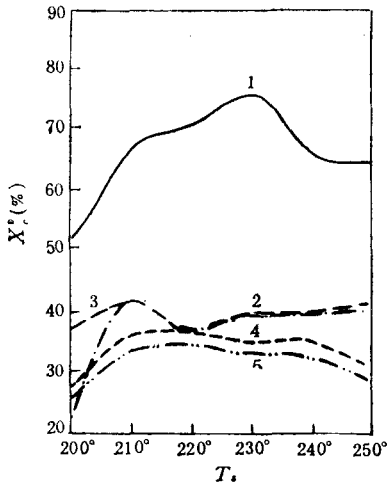


图 6 各种非晶散射分离法 (HWM) 所得 X_c^* 随 T_c 变化图(图中数字见表 2)

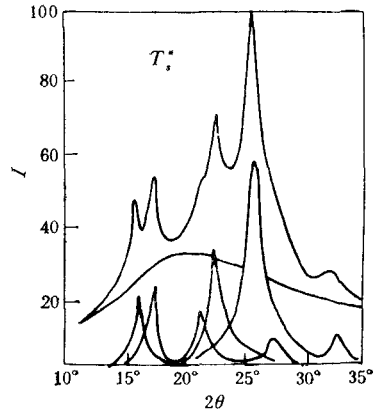


图 7 T_c^* 系列 PET 试样 WAXD 的 CPRM 结果

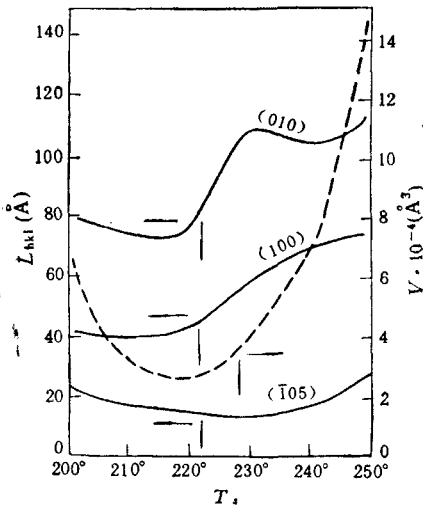


图 8a T_c^* 系列 PET 试样 L_{hkl} 与 V 随 T_c 的变化图 (CPRM 结果)

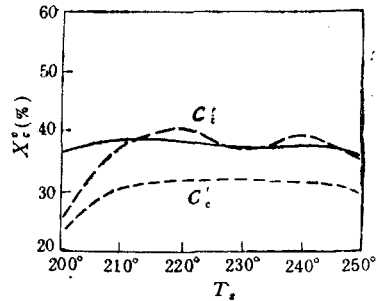


图 8b T_c^* 系列 PET 试样 X_c^* 随 T_c 的变化图 (CPRM 结果; C_i' 、 C_c' 为 CPRM 校正的结果)

〈e〉若将 CPRM 校正 DIRM 中的高结晶参比试样 C^* , 则 C_i' 与 CPRM 所得 $X_c\%$ 相近, C_c' 则相差较大。本文工作指出 C_i 比 C_c 更可取, 这一事实与有的文献相反^[6] (表 4)。

(3) Ruland 法-RM 在 Ruland 法中, 通常 $S_0 = 0.1$, $S_p = 1.2$, 作者按文献取 $k = 2.2$, 则 $K = 2.67$, 这一数值指出在半晶型 PET 中, 晶格畸变量是很大的, 说明 PET 半晶系的复杂性。在分离非晶散射时, 作者分别采用双极点内插法 (内插极小点在 $2\theta = 14^\circ$ 与 135°)、主极点内插法 ($2\theta = 8.8^\circ, 19.98^\circ, 35^\circ, \sim 100^\circ$) 及全极点内插法 (即基本上取所有的峰谷进行内插连线)。其结果见表 5 与图 9, 从图表可知:

〈a〉尽管主极点法与全极点法中考虑了晶格畸变的校正, 但结果仍小于双极点法。这

一事实,一方面说明在 Ruland 法中分离非晶的问题仍未解决;另一方面说明,若以非晶标样 A 为基准(这是双极点法考虑的依据),则求得结晶度偏高,作者认为其中还包括了有序非晶相^[12]。由此说明对于 PET 这类包含理想晶相、畸变晶相、理想非晶相与有序非晶相的体系来说,由于畸变与有序的程度与尺度都很复杂, Ruland 的方法还有待改进与完善。

〈b〉从 $X_c\%$ 随 T_i 变化的趋势来看(图 10),都可以观察到呈现结晶-熔融-结晶-再

表 4 分峰法(CPRM)测得的 $X_c\%$ 的结果

试样 结晶度	T_i-1^*	T_i-2^*	T_i-3^*	T_i-4^*	T_i-5^*	T_i-6^*	C
CPRM	37.1	38.3	40.6	37.0	38.6	36	43.6
$\delta\%$	1.57	1.70	1.67	1.49	1.46	2.00	3.07
C'_i	24.9	37.9	39.2	37.6	39.5	35.8	----
C'_c	22.7	31.0	31.7	32.2	32.0	30.0	----

注: C'_i, C'_c 为 CPRM 校正的结果, $\delta\%$ 为拟合误差。

表 5 Ruland 法(RM)测得的 $X_c\%$ 的结果

试样 结晶度	T_i-1^*	T_i-2^*	T_i-3^*	T_i-4^*	T_i-5^*	T_i-6^*
$X_{c,1}\%$	34.9	48.0	48.0	51.0	54.4	49.4
$X_{c,2}\%$	26.7	35.1	28.3	37.4	31.4	32.5
$X_{c,3}\%$	26.7	26.3	26.1	36.3	24.6	22.4

注: $X_{c,1}\%$, 双极点内插; $X_{c,2}\%$, 主极点内插; $X_{c,3}\%$, 全极点内插。

表 6 密度法(ρ)测得的 $X_c\%$ 的结果

试样 结晶度	T_i-1^*	T_i-2^*	T_i-3^*	T_i-4^*	T_i-5^*	T_i-6^*
$\rho(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.3951	1.3968	1.3948	1.3920	1.3860	1.3748
$X_c\%$	35.1	36.0	34.9	33.3	30.0	23.6

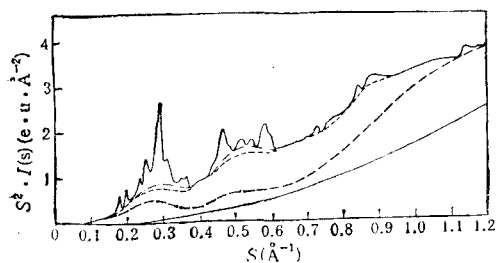


图 9 T_i^* 系列 PET 试样 WAXD 以 Ruland 法求 X_c 的结果

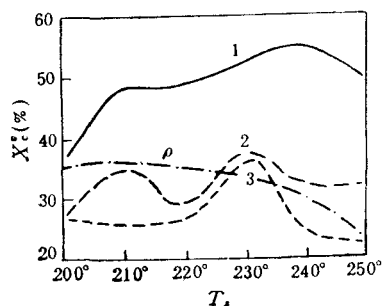


图 10 T_i^* 系列 PET 试样按 Ruland 法及 ρ 法求得 X_c 及 X_c 随 T_i 的变化图

熔融的过程(仅管曲线并不全同),而且熔融发生在 $T_f = 220^\circ\text{C}$ 。作者认为其中以曲线 2 更可取些,因为全极点与双极点法是两种极端情况,前者非晶相考虑过多,后者未考虑有序的非晶,而主极点的曲线 2 则介于两者之间。

3. 密度结晶度

密度结晶度 $X_p\%$ 可按下式计算

$$X_p = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \cdot 100\%$$

式中 ρ 为未知试样的密度, $\rho_c = 1.510\text{g}/\text{CM}^3$, $\rho_a = 1.333\text{g}/\text{CM}^3$ [11]。结果亦示于图 10(为与 WAXD 法进行比较)与表 6,从 X_p 随 T_f 变化的趋势可知,它与 WAXD 的结果很不相同,除在 $T_f = 210^\circ\text{C}$ 处 X_p 略有升高外, $T_f > 210^\circ\text{C}$ 后,就单调下降。由之指出,这两种测定结晶度的方法是不能随便对比的,这在其它文献中也有这种看法[6]。作者认为,这可能是由于对半晶聚合物 PET 来说, WAXD 反映结晶的变化明显,而密度法则反映非晶中冻结的自由体积变化更主要,因此两者随 T_f 变化的趋势就呈现不同了。

总之,聚合物的结晶度在理论上和实际上都是一个重要而又复杂的课题。单就 WAXD 而言,已有各种方法还有待在结晶聚合物结构理论上和数据处理方法上作进一步的工作;对于 WAXD 与其它方法的比较,就更有许多问题需要研究与澄清。但无论如何,本文的工作系统地比较了 WAXD 中各种方法的优点与缺点,并与 DSC、 ρ 法相比, WAXD 仍是一种主要的、更可靠的研究结晶度的方法。

参 考 文 献

- [1] Johnson, D. K., "Advances in X-Ray Analysis", Edit. by Smith, D. K. Barrett, C. S. Leyden D. E. and Predecki, P. K., Plenum Press, New York, 1981, p. 25.
- [2] Wakelin, J. H., Virgin, H. S. and Crystal, E., *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1654.
- [3] Hermans, P. H. and Weidinger, A., *Text. Res. J.*, 1961, 31, 558; *ibid.*, *J. Appl. Phys.*, 1948, 19, 491; *ibid.*, *J. Polym. Sci.*, 1949, 4, 135; *ibid.*, *J. Polym. Sci.*, 1950, 5, 565.
- [4] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J., *J. Phys. (D)*, 1971, 4, 259; *ibid.*, *Polymer*, 1978, 19, 27.
- [5] Ruland, W., *Acta Cryst.*, 1961, 14, 1186; Sattou, M., Arniaud, A. and Rabourdin, C., *J. Appl. Polym. Sci.* 1978, 22, 2585.
- [6] Alexander, L. E., "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., New York, 1969, pp. 137—196; p. 178.
- [7] Kakudo, M. and Kasai, N., "X-Ray Diffraction by Polymers", Kodansha Ltd. Elsevier Publishing Company, Tokyo, 1972, pp. 343—350; pp. 362—367.
- [8] Vainshtein, B. K., "Diffraction of X-Rays by Chain Molecules", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966, pp. 173—184; pp. 375—378.
- [9] 于同隐、卜海山、胡家琮、张炜、顾巧英, *高分子通讯*, 1981, 6, 461; 卜海山、胡家琮、赵勤国、马仲文、于同隐, *高分子通讯*, 1985, 3, 191.
- [10] Daubeny, R. de P., Bunn, C. W. and Brown, C. J., *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1954, A226, 531.
- [11] Sharw-Burn Lin and Koenig, J. L., *J. Polym. Sci., A-2*, 1982, 20, 2277; Heffelfinger, C. J. and Knox, K. L., "The Science and Technology of Polymer Films", Edit. by Sweeting, O. J., Wiley-Interscience, New York, 1968, 1; 1971, 2.
- [12] Linder, W. L., *Polymer*, 1973, 14, 9; Gupta, V. B. and Kumar, S., *Polymer*, 1978, 19, 953; Lemanska, G. and Narebska, A., *J. Polym. Sci., Phys. Edit.*, 1980, 18, 917.

STUDIES ON THE CRYSTALLINITY OF PET BY WAXD

HU Jiacong, YANG Dan, CHEN Ping and WANG Hui

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

There are two kinds of methods to measure the crystallinity of polymers by WAXD—the relative method (CCI, ICI) and the absolute method (HWM, CPRM, Ruland-M). The results of various methods in the literature are often different. Results of WAXD also disagree with those of other methods (ρ , DSC, NMR FT-IR etc.). The present work investigated systematically on the differences between WAXD and DSC, ρ , the choice of 2θ range, the effects of various corrections, the separation of amorphous scattering and the comparison between the relative method and the absolute methods etc. It is concluded that WAXD is better than DSC and ρ , the absolute methods are better than the relative methods and each absolute method has its advantage and shortage. The key problem still is the separation of amorphous scattering from the total scattering.

Key words WAXD, Crystallinity, PET