

FRS-XRSA 表征双轴取向 PET 的结晶度*

吕文琦 胡家璁

(复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘 要 全倒易空间 X-射线散射理论分析(FRS-XRSA)是研究与表征择优取向高聚物结晶度与取向分布的一种新方案,它可以解决粉末法测定结晶度时取向试样难以消除取向的困难,测定拉伸和回复过程中正在形变的取向试样的结晶度.在以前的工作中,对双轴取向的薄膜,仅进行了幅度 $\beta_i = 0^\circ$ (MD)与 90° (TD)两个轴向, $\Delta\alpha = 10^\circ$ 的 XRS 测定,这样推得的结晶度事实上是 MT 双轴 XRS 的结晶度,即 MT-XRS 结晶度 x_c^* ,这种处理包含着 XRS 沿 MT 方向作均匀分布的近似.本文为了澄清这一问题,作了下述三点改进:第一,利用 FRS 中 XRS 的强度分布,内插计算 α_i , $\beta_i = 0^\circ \sim 90^\circ$, $\Delta\alpha_i, \Delta\beta_i = 10^\circ$ 的 XRS,由此求得较符合理论要求的 FRS-XRS 结晶度 X_c^* ;第二,进行了 FRS-XRS 的极角因子 $\cos \alpha_i$ 校正;第三,合理地处理了当极角 $\alpha_i = 90^\circ$ 时出现奇点的困难.结果较合理.同时亦获得了晶粒度在 FRS 中的分布情况.

关键词 全倒易空间 X 射线散射理论分析, 双轴取向 PET, 结晶度, 晶粒度

关于结晶度的测定有很多方法^[1],如 ρ 法、IR 法、DSC 法、NMR 法和 XRS 法等. ρ 法中,由于溶剂的解向和诱发结晶效应、试样本身有气孔与密度梯度管失稳等都会严重影响测定结果;DSC 的升温会引起结晶的熔融、再结晶及晶格完善与长大等过程,结果不可靠. IR 和 NMR 的测量原理决定了其测得值偏大.而 X-射线散射强度与结晶度有明确严格的关系, XRS 法从原理上讲是最可靠的方法,要比其它方法优越^[2].目前,高聚物的大部分产品存在择优取向,如本文的 PET 磁带膜.测定这类高聚物的结晶度,传统的 XRS 法是采用粉末法.但由于这类材料韧性太大,无法研磨,只能通过剪细达到粉末化的目的.然而其细度不能保证,消除取向效果很不理想^[3,4].本文在全倒易空间 X-射线散射守恒原理(FRS-XRSCP)基础上,用 FRS-XRSA 来研究择优取向高聚物的结晶度,结果证明 FRS-XRSA 是测量取向材料结晶度的有效方法.

1 实验部分

1.1 试样

采用市售 PET 磁带膜作 X-射线研究.四种试样,1[#]、2[#] 为平衡膜,3[#]、4[#] 为强力膜,其基本参数见表 1.测定前,各试样均在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, R. H. $50 \pm 5\%$ 环境中放置 48h 以上.消除取向试样是由市售 PET 厚片于 280°C 熔融 1.5min,然后在 240°C 硅油中退火结晶 120h 得到.

* 1993-06-30 收稿

Tab.1 Characteristics of biaxially oriented PET films

Characteristic	Equilibrium film		Tensile film	
	1#	2#	3#	4#
Thickness (μm)	12	12	12	12
ρ (g /cm ³)	1.3971	1.3964	1.3888	1.3928
M _η (10 ⁴)	1.71	1.65	1.55	1.47

1.2 FRS-XRSA 的 X-射线测定

用 Rigaku D/max-RB 系列 B7 型极图衍射仪, 附石墨单色器, Cu 靶, 管压 40kV, 管流 30mA, 扫描速度为 4°/min, 2θ=10 ~ 60°. 取幅角 β=0° (MD) 和 β=90° (TD) 两个方向, 极角 α=0 ~ 40° 用透射法, α=40° ~ 90° 用反射法, 以 Δα=10° 完成测量.

1.3 数据处理

对收集到的各方位角(α_i, β_i)的原始数据进行空气、极化因子和对应于透射法、反射法的吸收校正, 直接加和得“合成图 1”; 原始数据经过上述校正后, 再经极角 cosα_i 改正, 合理处理 α=90° 奇点角的取值困难, 进行加和得“合成图 2”, 2θ=12 ~ 37°^[9], 对其进行微机分峰(CPR)^[6], 按 FRS-XRSA 计算结晶度.

2 原 理

FRS-XRSA 的理论基础是 FRS-XRSCP^[4, 7]:

$$\int I(\vec{S})dv_S = \sum_j \int_0^\infty f_j^2(S)4\pi S^2 dS = \int \rho_e^2(r)dv_r = Const.$$
$$|\vec{S}| = \frac{2\sin\theta}{\lambda} = S$$

式中各参数定义见文献[4, 7]

对于两相模型的粉末样或消取向试样, 全倒易空间 X-射线结晶度为:

$$X_c^x \% = \frac{\int_0^\infty I_{cr}4\pi S^2 dS}{\int_0^\infty (I_{am} + I_{cr})4\pi S^2 dS} \times 100\% \tag{1}$$

式中 I_{cr} 与 I_{am} 分别为结晶衍射强度和非晶散射强度. 其中近似成立^[7]:

$$\int I_{cr}(S)dS \approx \int I_{cr}(2\theta)d(2\theta)$$
$$\int I_{am}(S)dS \approx \int I_{am}(2\theta)d(2\theta)$$

对于双轴取向试样的 X-射线结晶度, 作者建议方程(1)修改为:

$$\begin{aligned}
 X_c^x &\approx \frac{\iiint_{\alpha \beta S} S^2 I_{cr}(S, \alpha, \beta) \cos \alpha dS d\alpha d\beta}{\iiint_{\alpha \beta S} S^2 [I_{cr}(S, \alpha, \beta) + I_{am}(S, \alpha, \beta)] \cos \alpha dS d\alpha d\beta} \times 100\% \\
 &= \frac{\iiint_{\alpha \beta 2\theta} I_{cr}(2\theta, \alpha, \beta) \cos \alpha d(2\theta) d\alpha d\beta}{\iiint_{\alpha \beta 2\theta} [I_{cr}(2\theta, \alpha, \beta) + I_{am}(2\theta, \alpha, \beta)] \cos \alpha d(2\theta) d\alpha d\beta} \times 100\% \\
 &= \frac{\int_{\beta=0^\circ}^{90^\circ} \int_{\alpha=0^\circ}^{90^\circ} \left[\int_{0^\circ}^{180^\circ} I_{cr}(2\theta, \alpha, \beta) \cos \alpha d(2\theta) \right] d\alpha d\beta}{\int_{\beta=0^\circ}^{90^\circ} \int_{\alpha=0^\circ}^{90^\circ} \left[\int_{0^\circ}^{180^\circ} I_t(2\theta, \alpha, \beta) \cos \alpha d(2\theta) \right] d\alpha d\beta} \times 100\%
 \end{aligned}$$

式中 $I_t(2\theta, \alpha, \beta) = I_{cr}(2\theta, \alpha, \beta) + I_{am}(2\theta, \alpha, \beta)$

实验中一般离散取样, 测定 X_c^x 通常以第一主峰群作代表 ($2\theta = 12 \sim 37^\circ$)^[5], 则近似 FRS-XRSA 结晶度为:

$$X_c^x = \frac{\sum_{\alpha=0^\circ}^{90^\circ} \sum_{\beta=0^\circ}^{90^\circ} I_{cr}(\sum hkl, \alpha, \beta) \cos \alpha}{\sum_{\alpha=0^\circ}^{90^\circ} \sum_{\beta=0^\circ}^{90^\circ} I_t(am + \sum hkl, \alpha, \beta) \cos \alpha} \times 100\% \quad (2)$$

式中

$$\begin{aligned}
 I_{cr}(\sum hkl, \alpha, \beta) &= \int_{12^\circ}^{37^\circ} I_{cr}(2\theta, \alpha, \beta) d(2\theta) \\
 I_t(am + \sum hkl, \alpha, \beta) &= \int_{12^\circ}^{37^\circ} I_t(2\theta, \alpha, \beta) d(2\theta)
 \end{aligned}$$

3 结果和讨论

3.1 MT-XRS 结晶度 x_c^x

按 FRS-XRSA 测得的双轴 MT 的 XRS 见图 1, 为了简便而作近似, 即先由 MT-XRS(图 1) 计算结晶度, 记为 x_c^x . 计算时有两点应予注意, 首先, 极角校正. 图 2 是合成图与消取向退火样的 XRS 图谱比较. 由图可见未作极角校正的合成图 1(SSD1)与消取向退火 c) 的 XRS 图谱相去甚远, 而进行了极角校正的合成图 2(SSD2)与消取向退火样 c) 的 XRS 甚相接近. 原因从图 3 可见: 随着极角 α 的改变, 离散取样的面积在改变, 即

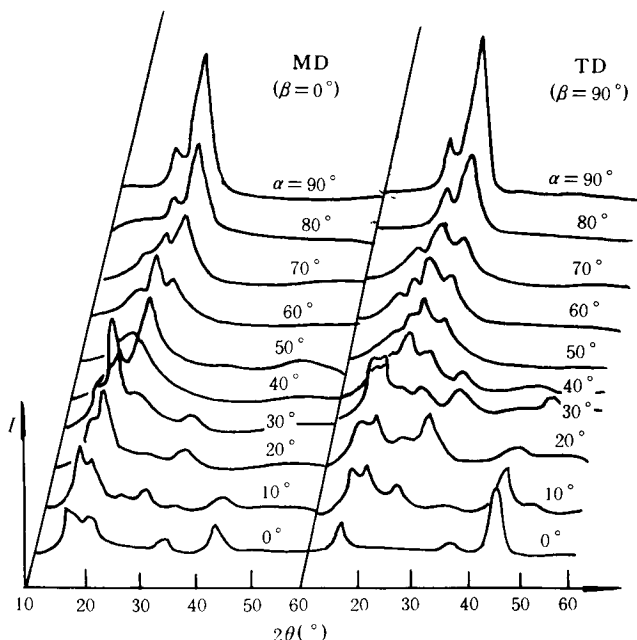


Fig.1 MT-XRS of FRS-XRSA

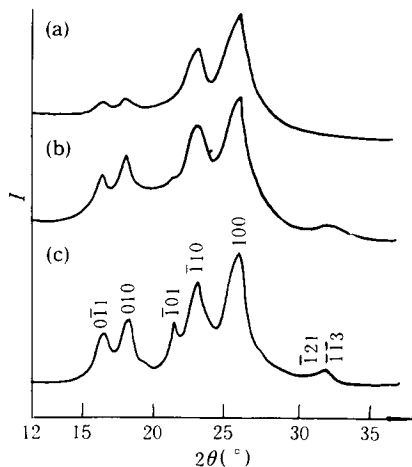


Fig.2 Synthesis scattering diagram (SSD)

- a) SSD I b) SSD II of FRS-XRSA
c) XRS of annealed PET sample

$\Delta\alpha_i$ 与 $\Delta\beta_i$ 所表征的散射空间面积是 $S_i = r^2 \Delta\alpha_i \Delta\beta_i \cos\alpha_i$ 因此, 在计算时必须要在(1)式中加进极角改正项 $\cos\alpha$, 得到公式(2). 这个改正公式从图2中b)与c)结果的相符得到验证. 其次, 奇点处理. 由于极角校正会导致 $\alpha = 90^\circ$ 时, $\cos\alpha = 0$, 即出现奇点, 而奇点处的衍射对某些(hkl), 如(100)恰是最强的, 忽略 $\alpha = 90^\circ$ 衍射强度的贡献会给结果带来很大误差. 所以, 我们改变取样方式来解决这个问题, 即取 $\alpha_i = 5^\circ, 15^\circ, \dots, 85^\circ$. 图2中b)与c)结果很接近, 证实了这种处理是恰当合理的. 显然, 步进角 $\Delta\alpha$ 愈小, 尽可能小于所有衍射的强度分布宽度, 结果则愈好. 由此说明, FRS-XRSA 用于测定择优取向试样的结晶度, 能排除取向干扰, 结果与取消取向试样等价, 而粉末法是不可能消除取向干扰而得出正确 x_c^* 的.

由合成图2算得的结晶度 x_c^* 以及 ρ 法测得的结晶度 x_c^* 列于表2. 对于强力膜而言, 3# 的 x_c^* 最大而 x_c^* 最小, 可能是由于强力膜在成膜过程中存在第三次纵拉及热定型^[8], 这导致了进一步结晶从而使结晶度升高, 同时不适应的强拉会使样品内部产生更多的空洞而引起密度下降, 所以 ρ 法测出的 x_c^* 偏小. 4# 的 x_c^* 小是由于其结晶不如3#理

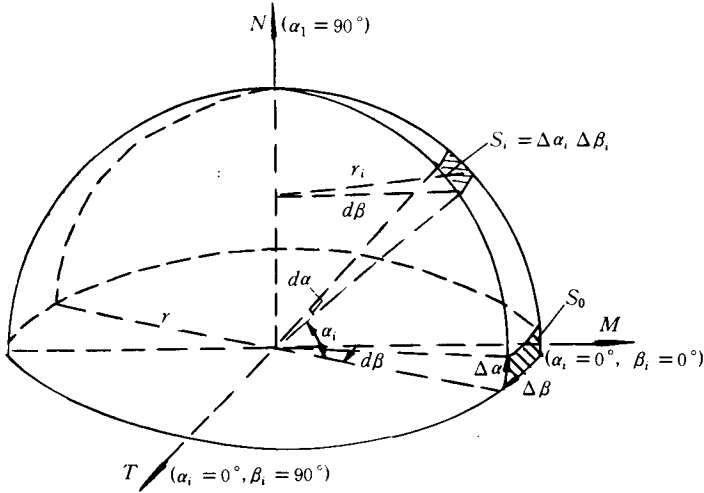


Fig.3 Correction of polar angle. $\Delta\alpha$ and $\Delta\beta$ denote the arc length, $d\alpha$ and $d\beta$ are the angle increment

想，但内部孔洞可能较少，因而 x_c^w 比 3[#] 大。在样品产生孔洞的情况下，用 ρ 法测得的 x_c^w 不可靠。另外， ρ 法还有其它缺点，如溶剂诱发结晶、梯度管失稳等都会使结果的可靠性受到影响^[2]。而 XRS 法测得的结果则是重复可靠的，对平衡膜而言，1[#]、2[#] 的 x_c^x 与 x_c^w 都相近，这说明平衡膜 1[#]、2[#] 加工过程的稳定性优于强力膜 3[#]、4[#]。由于 FRS-XRSA 不破坏试样，亦无溶剂作用，可反复用原样测定，所以它是研究取向样品结晶度的可靠而有效的方法，比其它方法要好。

Tab.2 Comparison between x_c^x (MT-XRS) and x_c^x (ρ)

x_c	Sample			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$x_c^x\%$ (MT-XRS)	38.08	39.89	42.52	37.31
$x_c^w\%$ (ρ) [*]	37.41	37.01	32.61	34.93
ρ (g/cm ³)	1.3971	1.3964	1.3888	1.3928

^{*} $x_c^w(\rho)\% = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \times 100\%$, $\rho_c = 1.515\text{g/cm}^3$ ^[9], $\rho_a = 1.335\text{g/cm}^3$ ^[10]

3.2 FRS-XRS 结晶度 x_c^x

上节的 x_c^x 是从双轴 MT 取样的 XRS 推得的结果，其中隐含着 XRS 沿 MT 作均匀分布的近似。为了求得 FRS-XRS 的 x_c^x ，我们必须得到 FRS-XRS。为此，首先我们应用 FRS-XRSA，从样品的取向织构得到了 $2\theta = 12 \sim 37^\circ$ 内所有 9 个衍射晶面在 $\alpha_i = 0 \sim 90^\circ$ 的双轴极图。图 4 是其中 7 个晶面的双轴极图，另两个晶面 (100)，(010) 的双轴极图和双轴极图的制备方案将于另文报道。读出各 (hkl) 晶面所有方位角 (α_i, β_i) 的相对强度，然后换算为相应的测量强度，再由 CPR 得到的非晶散射强度，就可以求得 FRS-XRSA 每单位立体角的平均强度 $\langle I \rangle$ ：

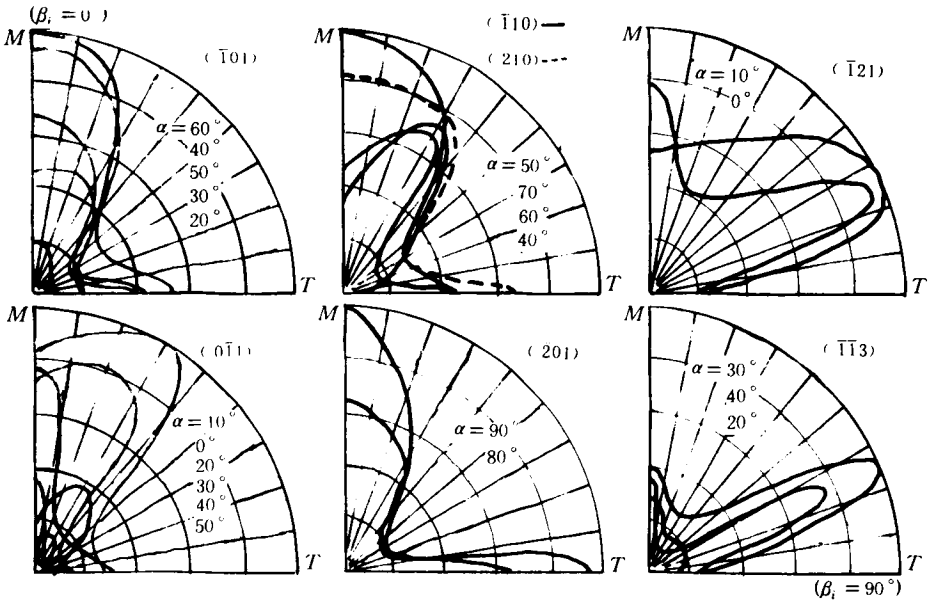


Fig.4 Biaxial pole figures of (T01)、(T10)、(Z10)、(T21)、(0T1)、(Z01)、(TT3) plane-normals

$$\begin{aligned} \langle I \rangle &= \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} I(\varphi, \beta) \sin\varphi d\beta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin\varphi d\beta d\varphi} \\ &\approx \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\alpha, \beta) \cos\alpha d\alpha d\beta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\alpha d\alpha d\beta} \\ &= \frac{2}{\pi} \left\{ \sum_{\alpha=0^\circ}^{90^\circ} \sum_{\beta=0^\circ}^{90^\circ} \left[\sum_{hkl} I_d(hkl, \alpha, \beta) + I_{am}(\alpha, \beta) \right] \cos\alpha \right\} \\ &= 1.958 \times 10^5 \text{ cps} \end{aligned}$$

式中： $\varphi = 90^\circ - \alpha$ ， $I_{am}(\alpha, \beta)$ 由 CPR 获得。

其次，根据 FRS-XRSA，FRS-XRS 的结晶度 x_c^* 可由 FRS 中所有 (hkl) 晶面的衍射强度与总衍射强度 $4\pi\langle I \rangle$ 之比来获得：

$$X_c^{\circ\%} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \left[\sum_{hkl} I_{cr}(hkl, \alpha, \beta) \cos\alpha \right] d\alpha d\beta}{4\pi\langle I \rangle} \times 100\%$$

实际测量时，取样越密集，如 $\Delta\alpha = 10^\circ$ ， $\Delta\beta = 10^\circ$ ，所得的结晶度越趋近于理论要

求的数值. 以取样越密, 测量与数据处理任务越繁重. 我们由得到的 $2\theta = 12 \sim 37^\circ$ 内全部 9 个晶面的双轴极图, 对每个 (hkl) 的各个 α_i , 在 β 方向作 8 点内插共 10 点, 读取 $\beta = 0^\circ, 10^\circ, \dots, 90^\circ$ 的相对强度值, 就能得到近似等同于 $\Delta\alpha = 10^\circ$ ($\alpha = 0 \sim 90^\circ$)、 $\Delta\beta = 10^\circ$ ($\beta = 0 \sim 90^\circ$) 的 $1/8$ 球壳上均匀密集取样的强度数据(按此取样, 样本数最大为 91, 但由于各个 (hkl) 晶面呈择优取向, 所以实际样本数在于 $20 \sim 60$ 之间, 而且每样本中出现衍射的晶面并不多), 由此, 算出更近似于 FRS-XRS 结晶度 X_c^x , 以 $2^\#$ 为例:

$$X_c^{x0\%} = \frac{\sum_{\alpha=0^\circ}^{360^\circ} \sum_{\beta=0^\circ}^{360^\circ} \left[\sum_{hkl} I_{cr}(hkl, \alpha, \beta) \cos\alpha \right]}{4\pi \langle I \rangle} \times 100\%$$

$$= \frac{8 \times \sum_{\alpha=0^\circ}^{90^\circ} \sum_{\beta=0^\circ}^{90^\circ} \left[\sum_{hkl} I_{cr}(hkl, \alpha, \beta) \cos\alpha \right]}{4\pi \langle I \rangle} \times 100\%$$

$$= 40.65\%$$

与 MT-XRS 的 x_c^x 值 39.89% 相比, 误差 $< 2\%$. 但是, 因为 x_c^x 值是 M、T 两个轴向 MT 的加和, 计算过程中包含了衍射强度分布在 $\beta = 0 \sim 90^\circ$ 是单调平滑变化的假定, 而由双轴极图(图 4)可知, 各晶面衍射强度分布绝非单调平滑变化, 而是呈择优取向分布的. 例如 $(\bar{1}01)$ 晶面 M、T 两个方向特别择优取向, 因而尽管 x_c^x 与 X_c^x 在结果上看是接近的, 但其内涵有差别, 而 FRS-XRS 的 X_c^x 值与理论要求更为接近, 比 x_c^x 更可信.

3.3 表观晶粒度分布 L_{hkl} 和平均晶粒度 $\overline{L_{hkl}}$

用 Scherrer 方程可以求得 MD 与 TD 的晶粒度 L_{hkl} 和平均晶粒度 $\overline{L_{hkl}}$ 列于表 3 和表 4. 图 5 是由 FRS-XRSA 可以得到的四个试样的表观晶粒度在 $\alpha = 0 \sim 90^\circ$ 的分布情况, 它们都如实地记录了两类膜的成膜凝聚态变化过程. 但因限于篇幅, 在此从略.

总之, FRS-XRSA 是一种普适而系统的方法, 原则上可以用于所有取向样品的结晶度、晶粒度、晶粒度分布等的研究与表征. 本文结果表明, FRS-XRSA 可以满意地用于难以粉末化的取向试样的结晶度测定, 同时, 可以获晶粒取向分布、晶粒度的分布以至成膜的工艺过程等方面获得极为重要的、全面系统的信息, 将这些凝聚态结构信息与薄膜的加工及物性联系起来具有十分重要的意义.

参 考 文 献

- [1] Collins E A. Experiments in Polymer Science. Wiley-Intersci, New York, 1973, pp. 229 ~ 249; Jameel H, Noether H D, Rebenfeld L. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27: 773
- [2] 胡家璵. 高分子学报, 1990, (6): 724
- [3] 胡家璵, 陈 平, 于同隐. 第四届全国 X-射线衍射学术会议论文集. 1988, 158
- [4] Alexander L E. X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. Wiley-Intersci, John Wiley and Sons Inc, New York, 1969

- [5] 胡家璉, 杨 丹, 陈 平等. 高分子学报, 1990, (3): 283
- [6] 胡家璉, 金毅敏. 高分子通讯, 1986, (1): 43
- [7] Vainshtein B K. Diffraction of X-Rays by Chain Molecules. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966, pp. 173 ~ 184; pp. 375 ~ 378
- [8] 胡家璉. 高分子材料科学与工程, 1989, (2): 1
- [9] Fakirov S, Schmidt G F, Fisher E W. *Makromol Chem*, 1975, **176**: 2459
- [10] Tant M R, Wilkes G L. *J Appl Poly Sci*, 1981, **26**: 2814
- [11] Yeh G S Y. *Polym Eng and Sci*, 1976, **16**(3): 138; 1976, **16**(3): 145
- [12] Yeh G S Y, Hong K Z. *Polym Eng and Sci*, 1979, **19**(6): 395

AN IMPROVEMENT OF FRS-XRSA TO CHARACTERIZE THE CRYSTALLINITY OF BIAXIALLY ORIENTATED PET FILMS

LU Wenqi, HU Jiacong

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract FRS-XRSA (Full-Reciprocal Space X-Ray Scattering Analysis) is a new procedure to characterize the crystallinity and orientation of various preferred orientation polymers. FRS-XRSA overcomes the difficulty of sample orientation when the crystallinity of orientated sample is measured by the powder method (PM). FRS-XRSA can also study the crystallinity of the deformed sample in the stretching and recovery processes. In our work, we measured XRS in two directions, i. e. latitude angle $\beta_i=0^\circ$ (MD) and 90° (TD) and $\Delta\alpha_i=10^\circ$. Thus MT-XRS crystallinity x_c^x was obtained. Here an approximation was assumed, i. e. the distribution of XRS from M to T direction was monotonous and smooth. But usually that is impossible. Therefore, an improvement of FRS-XRSA was made as follows. First, according to the intensity distribution of FRS-XRS, the inserted XRS intensities in α_i , $\beta_i=0 \sim 90^\circ$ at $\Delta\alpha_i$, $\Delta\beta_i=10^\circ$, were obtained, then FRS-XRS crystallinity X_c^x , which accords with the theoretical basis, can be calculated. Second, the correction factor of polar angle $\cos\alpha_i$ was considered in FRS-XRS. Third, the strange-point at $\alpha_i=0^\circ$ where $\cos\alpha$ is zero, was dealt with reasonably. The results are reasonable and satisfactory. Meanwhile, the distribution of the crystallite size in FRS was obtained.

Key words FRS-XRSA, Biaxially orientated PET, Crystallinity, Crystallite size.