

PET 纤维结晶度测定的研究*

王良德 李辉只 高璇 范勋培

(上海交通大学, 上海)

摘 要

本文提出了一种改进的 Ruland 方法,用以计算 PET 纤维的结晶度,应用这种方法可以消除结晶不完善性对结晶度数值的影响,从而使由此得到的结晶度值能真正代表试样中晶体部分的百分含量,具有确切的物理意义。文中考虑了众多因子对衍射强度曲线的影响,提出了一种分离无定形衍射强度的新方法,同时还编写了一个 FORTRAN 程序,使用微处理机计算结晶度,取得了较满意的结果。

由于物理及几何原因, X 射线衍射束的实测强度与理论强度是不同的,本文对衍射仪上得到的强度进行尽可能完全的扣除和校正。

结晶度的计算系根据 Ruland 所提出的方法^[1,2,3]。如式(1)所示:

$$x_c = \frac{\int_{s_0}^p s^2 I_c(s) ds}{\int_{s_0}^p s^2 I(s) ds} \cdot \frac{\int_{s_0}^p s^2 \bar{f}^2 ds}{\int_{s_0}^p s^2 \bar{f}^2 D ds} \quad (1)$$

其中 $\bar{f}$ 为均方原子散射因子; D 则是用来表示结晶不完全性的一个函数。可以证明对于热运动,第 I 类和第 II 类不完善性, D 近似服从高斯函数,亦即可统一于下式:

$$D = \exp(-Ks^2) \quad (2)$$

式中 K 为试样的不完善因子,即包括热运动、晶格的第 I 类和第 II 类不完善性的总量。

众所周知,当扫描角度足够大时,衍射强度可看作完全由无定形部分所产生^[4]。另外,根据两相模型理论,可以认为部分结晶试样中无定形的衍射强度曲线与纯无定形试样

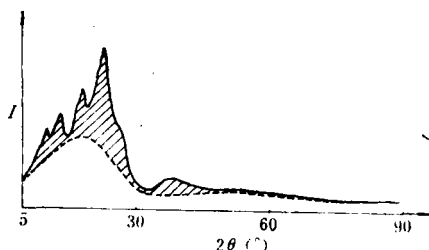


图1 PET 粉末试样无定形衍射强度的分离

* 1984年8月12日收到。

的衍射强度曲线有近乎相同的形状,两者只有强度上的差别。因此可以把纯无定形试样的衍射强度乘某一个小于1的常数,使该校正强度与所测试样在相应最大角度处的强度相等,这条无定形校正强度曲线就是这种试样无定形部分的衍射强度。图1示出PET试样无定形强度曲线的分离情况,图中的实线是总衍射强度,220℃下保温半小时,虚线是分离出来的无定形部分的衍射强度,阴影是纯晶面峰衍射强度。

实 验 与 计 算

使用日本理学2037型X射线衍射仪,CuK α 辐射,Ni滤波片和脉冲高度分析仪,管压40kV,管流35mA,闪烁计数器,狭缝系统:DS1°,ASS1°,RS0.15mm,扫描速度2°/min,纸速20mm/min,时间常数2sec.,满量程计数4000 P/sec.,测角范围5—90°,样品厚度2mm。

试样的充分粉碎是消取向的关键,应特别注意。尽管连续扫描的X射线衍射法比较经济和方便,但测试中各种干扰和随机因素的影响较大,图谱的重复性较差。为此只要条件许可,建议采用阶梯式扫描,并把阶梯扫描得到的读数,直接作为衍射强度送入计算机。

图2中曲线I是空气散射强度的实验曲线,曲线高已经放大,实际强度要比这小很多。曲线II是PET纯无定形试样的衍射强度曲线。需要指出,该曲线除了低角度处有一个光滑的弥散射峰外,在较高角度处还有一个更为弥散的小峰。这表明,用诸如广义柯西函数等单峰曲线来表征无定形峰,当角度稍大时,两者的拟合误差明显增加,从而使以此假设为基础的各种参数计算结果的精确性大大降低。用无定形表征函数分峰法计算高聚物结晶度的实践证明了一点。

在进行无定形部分衍射强度的分离时发现,由于实验误差以及扣除和校正尚不完全,有时会出现如图3那样的反常现象。图中各别位置处无定形部分的衍射强度竟大于该处的总衍射强度,这显然不符合物理意义。当这种情况出现时,对无定形部分的衍射强度曲线 I' 施行某种线性校正,从而得到其最终分离曲线 I_a 。利用这种线性校正可使上述的

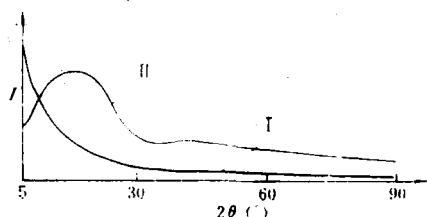


图2 空气散射曲线和纯无定形试样衍射曲线

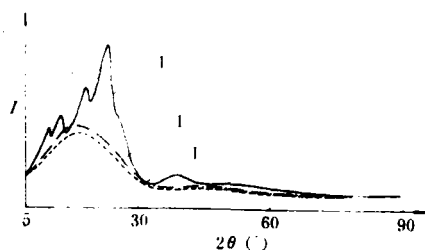


图3 无定形衍射强度曲线的线性校正

无定形衍射强度的分离方法有更大的适应性,又不过分改变无定形曲线的形状^[1]。

通过(1)式使用数值积分计算结晶度应首先确定 S_p 的子区间,本文把 S_p 分成5个子区间,其相应的读数点序号 N ,倒易矢量 S 和 2θ 角如表1所示。由式(1)可分别求得与 S_p 的5个值 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 和 S_5 相对应的结晶度 x_{ci} ,设它们的平均值为 $\bar{x}_c$,则可建立用于确定不完善因子的评价函数:

$$Q = \sum_{i=1}^5 (\bar{x}_c - x_{ci})^2 \quad (3)$$

当选取的某一个 K 值,使式(1)和式(3)所得的 Q 为最小,则这个 K 值就是所测试样的不完善因子, $\bar{x}_c$ 就是它的结晶度。在未掌握材料的不完善因子的数值范围时,通常只能从 0 开始采用定步长搜索,表 2 是某种实验样品以 0.5 为步长进行区间搜索所得的 K 值和不同 S_p 下的结晶度 x_{ci} , 它们的 $\bar{x}_c$ 和 Q 也一并列出。为提高计算精度,可利用 $Q \sim K$ 曲线在极值点附近的二次性态,使用二次插值法求出最佳的不完善因子 K 。结果表明,由此求得的 K 与实际值非常接近,误差极小。

表 1 积分区间之 N 、 S 、 2θ 值

S_0, S_p	N	$S = 2\sin\theta/\lambda$	2θ
S_0	1	0.057	5
S_1	61	0.325	29
S_2	99	0.488	44.2
S_3	137	0.643	59.4
S_4	175	0.786	74.6
S_5	213	0.916	89.8

表 2 不同 K 和 S_p 下的结晶度和评价函数值

K	x_{c1}	x_{c2}	x_{c3}	x_{c4}	x_{c5}	$\bar{x}_c$	Q
0	54.6	47.7	37.0	30.0	22.7	38.4	669.0
0.5	56.4	51.2	41.8	36.1	29.2	43.0	487.2
1.0	58.2	55.0	47.2	43.2	37.1	48.1	297.0
1.5	60.1	59.0	53.1	51.2	46.5	53.9	126.8
2.0	62.0	63.1	59.5	60.4	57.5	60.5	19.0
2.5	64.0	67.6	66.6	70.7	70.3	67.8	30.7
3.0	66.0	72.2	74.2	82.1	84.9	75.9	233.6

结果和讨论

本文所用的 A、B、C、D、E 五种试样采用同一种 PET 的无定形样品在不同的后处理温度下分别保温半小时制得的。为便于直观判定计算结果的可靠性,后处理温度按规律递减。计算结果见表 3。表 3 中每一样品栏左面一列是取 K 为 0,即不考虑不完善性影响时所得的结晶度,而右列则是考虑了这一影响后所得的数值,这个 K 值就是通过上述搜索和插值算得的。从表 3 中的数据可知,不完善性对结晶度数值有较大的影响,考虑了这一因素之后,结晶度值的增加量在 13% 以上。

五种试样的不完善因子随样品后处理温度的升高而减小,不过相差的幅度不大。由于后处理温度对第 I、II 类不完善性会有影响,随着处理温度的升高,它们得到较多的校正,使不完善因子的数值减小。但是由热效应引起的不完善,由于只与实验测试时的温度有关,在相同的实验条件下是不变的。因此,由表 3 知, PET 的不完善因子 K 中,热效应

表 3 不完善因子对结晶度值的影响

编号	A		B		C		D		E	
处理温度	220℃		180℃		160℃		140℃		100℃	
K	0	2.20	0	2.42	0	2.44	0	2.56	0	2.79
x_{c1}	54.6	62.7	49.6	57.7	44.8	52.0	32.1	37.6	24.4	29.3
x_{c2}	47.7	64.7	41.8	58.5	36.6	51.1	27.2	38.7	19.5	28.8
x_{c3}	37.0	62.1	31.1	54.9	28.3	50.0	19.8	36.0	14.3	27.5
x_{c4}	30.0	64.2	25.1	57.6	22.5	51.7	15.8	37.8	11.3	29.1
x_{c5}	22.7	62.3	19.0	57.2	16.8	50.8	11.8	37.4	8.3	28.7
$\bar{x}_c$		63.3		57.1		51.2		37.5		28.8

项起主要作用,这种情况在高聚物中多有所见^[6]。

典型高聚物结晶度的提高伴随着密度的增大,用恒温梯度管法测定这五种试样的密度,并通过有关公式计算了它们的结晶度,结果见表 4。

表 4 两种方法测试结果之比较

编号	密 度	结晶度 (%)	
		密度法	X-射线法
A	1.4092	63.6	63.3
B	1.4023	57.9	57.1
C	1.3953	52.1	51.2
D	1.3837	42.4	37.5
E	1.3734	33.7	28.8

当然,在进行计算时必须注意到,取向纤维中无定型区的密度较非取向为高,而且样品中微孔和空洞在所难免,这种情况下由密度法求得的结晶度会有某些误差。不过本文所用试样的欠伸率较低,无定形区的密度变化不会很大,且样品是用熔融法制得的,一般认为微孔率较低。曾有文献^[7]报道过用同一方法制得的人造丝之微孔率约为 0.75%。同时,还应注意到上述两种误差因素对结晶度数值的影响是相抵消的,因此表中给出的密度法数值仍有一定的参考意义。

另一方面,由衍射物理可知, X 射线衍射图中的衍射峰系归因于晶体结构上的周期性,峰形的尖陡或平缓则决定于晶粒的大小,即决定于组成晶粒的单位晶胞重复数的大小。晶粒尺寸较小时,衍射峰弥散,因此当晶粒尺寸很小时,其所产生的衍射线由于过分弥散,其中一部分会兑入无定形部分,使结晶度值偏低。表 4 中 D 和 E 两个样品用两种方法求得的结晶度值之间有较大的差异,很可能就是由这个原因产生的。在充分考虑了引起两种测定方法的系统误差的影响后,表 4 中结晶度数值的一致性就很清楚了。

参 考 文 献

- [1] Ruland, W., *Acta Cryst.*, 1961, 14, 1180—1185.
- [2] Fava, R. A. "Methods of Experimental Physics", New York Academic Press, 1980, 16B.
- [3] Gupta V. D. and Beevers, R. B. *Chem. Rev.* 1962, 66, 665—684.

- [4] Masao Kakudo and Nobutani Kasai, "X-ray Diffraction by Polymers" Tokyo, Kodansha, 1972.
- [5] Vonk, C. G. J. *Appl. Cryst.*, 1973, 6, 148.
- [6] Alexander, L. E., "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", New York, Wiley, 1969, 138—151.
- [7] W. O. Statton, *J. Polym. Sci.*, 1962, 58, 205.

A STUDY ON THE MEASUREMENT OF THE CRYSTALLINITY OF PET FIBERS

WANG Liangde, LI Huizhi, GAO Xuan and FAN Xunpei

(Shanghai Jiao Tong University, Shanghai)

ABSTRACT

A modified Ruland's method is presented for the calculation of PET fiber crystallinity. By applying the method, we can get rid of the effect of imperfectivity in crystal structure on the value of crystallinity, so that the value can really represent the percent content of crystal part in samples and possesses the correct meaning. The effect of many factors on the diffraction intensity profile is considered, meanwhile a new method for resolution of amorphous halo is given, and a FORTRAN program is also written for the calculation of crystallinity by the use of microcomputer. The results are satisfactory.