

双轴拉伸 PET 薄膜成膜过程非晶区 分子取向的 WAXS 研究*

陈 济 舟 王 俊 桥

(天津理工学院材料研究与测试中心, 天津, 邮政编码: 300191)

韩 甫 田 伍 宣 池

(广州分析测试中心, 广州, 邮政编码: 510070)

蒋 世 承

(杭州磁带厂研究所, 杭州, 邮政编码: 310023)

摘 要

本文将常应用于小的角度范围 ($2\theta_{\text{CuK}\alpha} < 50^\circ$) 的结晶峰和非晶峰的计算机分峰法, 推广到 PET 薄膜的广角度散射范围 ($2\theta_{\text{CuK}\alpha} = 5^\circ - 140^\circ$)。通过对分离出来的表征非晶区分子链间分布的非晶主峰特征参数的分析, 探讨了在特定拉伸条件下非晶区分子取向在成膜过程的变化。

关键词 PET 薄膜、分子取向、非晶区结构

双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜的成膜过程, 拉伸和热处理引起的分子运动, 不但导致晶区的产生及其结构变化, 而且还导致非晶区的有序和取向。非晶区结构, 特别是分子的取向对材料性能有重要影响。然而, 用一般的衍射或散射法很难从实验上对取向半晶聚合物非晶部分的结构单独进行研究。在本文中, 作者将小的角度范围 ($2\theta_{\text{CuK}\alpha} < 50^\circ$) 分离结晶峰和非晶峰的计算机分峰技术, 扩展到广角度范围 ($2\theta_{\text{CuK}\alpha} = 5^\circ - 140^\circ$), 将 PET 膜的广角度 X-射线衍射-散射 (WAXD-S) 进行结晶和非晶峰的分离; 通过对分离出来的表征非晶区分子链间分布的非晶主峰特征参数的分析, 研讨了在特定拉伸条件下非晶区分子取向在成膜过程的变化。

方 法

1. 非晶峰的分离

对于无取向半晶聚合物体系, 分峰法的基本原理、数据处理方法和多解问题等, 已有详细的论述和讨论^[1-4]。分峰法的一个基本问题是待分离峰采用什么样的表征函数。用(1)式所示的 Gaussion-Cauchy 复合函数表征结晶峰, 已被广泛接受, 但非晶峰的表征函数仍未取得一致看法, 针对不同情况, 已提出了许多种形式^[1,4]。图1为实验测量的拉伸前非晶厚片 (PET1) 之 X-射线散射强度曲线 (WAXS), 主峰 A_1 为链间峰, A_2 ,

* 1990年7月4日收到; 国家自然科学基金资助项目。

A_1 为链内原子间距峰。以峰顶为对称中心, A_1 画成和左边对称的峰, A_2 画成和右边对称的峰, 则可以看到, A_2 也近似对称曲线。对于这三条近钟罩形曲线, 可用一个特征量 n (半高宽与积分宽之比) 来标识函数类型。PET1 之 $\eta = 0.9$; 介于 Gaussian 和 Cauchy 函数 $\eta = 0.94$ 和 0.64 之间。因此, 非晶峰的特征函数也可用 (1) 式近似地表示:

$$I_e(k) = \sum_{i=1}^N f_i A_i \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{2(k - P_i)}{W_i} \right]^2 \right\} + \sum_{i=1}^N (1 - f_i) A_i / \{ 1 + [2(k - P_i)/W_i]^2 \} \quad (1)$$

式中: N 为峰数; f_i 、 A_i 、 P_i 和 W_i 分别为第 i 个峰的峰形因子、峰高、峰位和半高宽; $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$, θ 为散射角, λ 为 X -射线波长。这些峰形特征量通过求下面的目标函数的极小值计算出来:

$$S = \sum_{j=1}^M [I_e(k)_j - I_c(k)_j]^2 \quad (2)$$

M 为拟合的实验强度 $I_e(k)$ 的个数。常用拟合离散度

$$\sigma = \left\{ S / \sum_{j=1}^M [I_e(k)_j]^2 \right\}^{1/2}$$

来表示拟合程度的好坏。

对图 1 所示的 PET1 的三个非晶峰, 用 (1) 式的表征函数进行拟合, $\sigma = 2.01\%$, 说明非晶链间峰和链内峰近似地可用同样的函数类型表征。假定在取向半晶 PET 膜中; 结晶峰的特征函数也用 (1) 式表示, 而非晶峰表征函数与 PET1 相同, 对膜样的 WAXD-S 进行分峰处理, σ 在 0.61 — 1.57% 之间, 而且由结晶衍射峰参数反映的结晶取向特征与其他方法测定结果一致。这就表明: 分峰法用于取向半晶聚合物体系以及非晶峰表征函数的选取是合理的。

利用自编程序^[5]对测量的 WAXD-S 强度进行背景、偏振、吸收和多重散射校正, 并归一化用于拟合的电子单位强度。在 $k = 0.35$ — $7.66 \text{ \AA}^{-1}$ 范围, 利用分峰程序^[6], 选用三个非晶峰和五个主要结晶峰 (010 、 $1\bar{1}0$ 、 100 、 105 、 200) 进行分峰处理。分析表明: 分峰范围和分峰个数对非晶峰位、峰宽和峰高的影响很小, 不危及本文的分析。

2. 峰形参数分析

非晶宽散主峰 (A_1) 反映近邻分子链段的相互关系, 通常, 该峰宽度越小、峰越高, 则近邻分子链段排列的规整性越高, 它的侧向有序范围就越大。

在非晶高聚物中, 可以选择某种结构基元, 这种基元内部原子之间的相对距离较为固定, 近似地看作单元散射体 (在 PET 中, 可选 $C_{10}O_4H_8$)。样品的非晶散射强度, 可用这种单元散射体强度表示:

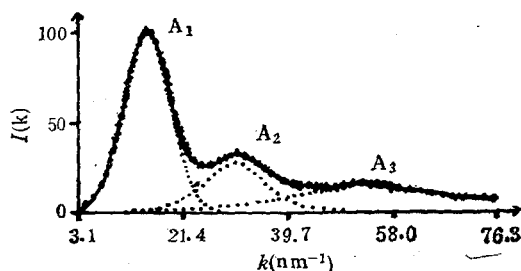


图 1 PET1 的 WAXS 曲线及其分峰和拟合
——实测曲线, +++++ 拟合曲线, ... 分峰曲线
 A_1 : 非晶主峰(链间峰); A_2, A_3 : 分别为
链内隔邻和近邻原子间距峰

$$I_m(k) = \sum_{i=1}^{N_m} F_{mi}^2 + \sum_{i=1}^{N_m} \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^{N_m} F_{mi}(\vec{k}) \cdot F_{mj}(\vec{k}) \cos(\vec{R}_{ij} \cdot \vec{k}) \quad (3)$$

式中: N_m 为样品的结构基元数; $F_{mi}(\vec{k})$ 为第 i 个基元的散射因子; $\vec{R}_{ij}$ 为第 i 个基元重心到第 j 个基元重心的间距矢; $\vec{k} = \vec{S} - \vec{S}_0$ ($\vec{S}_0, \vec{S}$ 分别为入射和散射 x -射线波矢量)。

非晶主峰 (A_1) 峰位 k_1 与链间距 $\bar{R}$ 的关系为:

$$\bar{R} = C\pi/k_1 \quad (4)$$

C 为与取向有关的常数。对于无取向和轴取向体系 C 分别为 2.5^[7] 和 2.33^[8]。由 (3) 式易见, 峰位相应与 $\vec{k}$ 平行的链间距。在 PET 膜表面重合衍射仪平板样品架平面的对称反射几何测量中, $\vec{k}$ 垂直薄膜表面, 故由测量的峰位可计算垂直薄膜表面方向的链间距。该情况下, $C = 2$ 。

实 验 测 量

1. 试样

从双轴拉伸 PET 薄膜连续化生产线上取出代表主要生产过程的四个试样: PET1 (非晶厚片, 熔融 PET 由挤出机挤出后经转动冷鼓表面淬火), PET2 (纵拉膜片, PET1 沿机器方向 (MD↑) 受力拉伸约 3.5 倍), PET3 (横拉薄膜, PET2 沿垂直 MD↑ 方向 (TD↑) 受力拉伸 ~3.5 倍), PET4 (热定型膜, PET3 在固定张力下迅速高温 (~200℃) 热定型)。它们的测量密度依次为: 1.3388、1.3532、1.3712 和 1.3939 g/cm³。将多层膜平行叠合成 0.5—1.0 mm 厚片。不同厚度试样的测量强度, 由于规一化为电子单位变为相互可资比较的强度。

2. X-射线衍射测量

采用 D/MAX-RA 转靶阳极 X-射线衍射仪进行 WAXD-S 强度测量 ($2\theta_{\text{CuK}\alpha} = 5^\circ - 140^\circ$)。石墨弯晶单色化 CuK α 。对称反射和步阶扫描测量方式, 每步计数值 $> 10^4$, 阶宽和狭缝宽度随 2θ 范围而变。不同测量条件的强度数据标准化为相当同一测量条件的 WAXD-S 强度。

结 果 和 讨 论

1. 图 2 为试样 PET1-PET3 分峰后的 A_1 和 A_2 峰 (PET4 的未画出), 表 1 为 A_1 峰的峰位、峰宽和峰高。表中的 X_A 为由实测密度 ρ 按公式 $X_A = \rho_s(\rho_c - \rho)/(\rho(\rho_c - \rho_s))$ ($\rho_c = 1.445 \text{ g/cm}^3$, $\rho_s = 1.335 \text{ g/cm}^3$) 估算的非晶相对含量。成膜拉伸阶段试样峰宽减少和峰位增大, 表明非晶区分子链段的堆积趋向规则和紧密。按照两相模型理论, 成膜过程密度的增大意味着非晶含量的减少, 非晶峰面积 S_{AF} 应该减少; 但表 1 显示: PET2 和 PET3 膜的 S_{AF} 不是减少而是增大。若将膜剪碎成碎末, 则其非晶峰面积 (S_{AP}) 依次减少。这些事实说明: 成膜过程的拉伸阶段产生了非晶取向。由 PET4 膜的峰面积折合的非晶含量 (0.39) 接近于由碎末样的峰面积和密度法测定非晶含量 0.45。说明成膜过程的热定型阶段非晶区发生了解取向。

表1 分峰得到的 PET 试样非晶主峰参数

试样	X_A	薄膜形试样				碎末试样	
		峰位 (nm ⁻¹)	峰高 (eu)	峰宽 (nm ⁻¹)	峰面积 S_{AP}	峰位 (nm ⁻¹)	峰面积 S_{AP}
PET1	0.97	14.85	33.74	9.1	30.8	14.87	34.39
PET2	0.82	15.13	61.87	6.5	40.2	15.02	30.32
PET3	0.65	16.49	63.05	6.3	39.8	15.77	20.24
PET4	0.45	15.41	19.89	6.0	11.9	15.71	15.45

表2 成膜过程非晶区链间距变化

试 样		PET1	PET2	PET3	PET4
薄膜样链间距 (nm)	$\bar{R}_{\infty}$	0.529	0.519	0.476	0.510
	$\bar{R}$	0.529	0.505	0.460	0.508
碎末样链间距 (nm)	$\bar{R}$	0.528	0.523	0.498	0.500

2. 表2 给出了用(4)式计算的 PET 试样非晶区平均链间距 $\bar{R}$ 。其中, $\bar{R}_{\infty}$ 是用 $C = 2.5$ 计算的,显然,要比样品中真实的链间距 $\bar{R}$ 要大。 $\bar{R}$ 是用 $C = 2.5W_u + 2.23W_a + 2.0W_f$ 计算的 (W_u, W_a, W_f 分别为试样非晶区中无取向、轴取向和面取向组分含量)。

我们首先来讨论在 X 射线衍射图上显示非晶特征的 PET1 和 PET2 的分子排列情况:

PET1 的平均链间距为 0.529nm, 等于 PET 结晶^[9] 中一个链段与三个近邻链段间距的平均值 $\left(\frac{1}{3}\left(a + b + \frac{c}{2}\right)\right)$, 即非晶区分子链段的近邻堆积与晶态相似。若 PET1 是完全无序的非晶, 则含苯环的、近似平面的一CO—C₆H₄—CO—共轭体系(后简称“分子平面”)可绕O—CH₂或CH₂—CH₂键转动至任意方位, 总体上讲, PET 分子链段可看作圆柱形“分子”。这种模型分子在垂直分子轴平面内, 无论是四配位还是六配位堆积, 其计算的堆积密度 ($\rho_{四方} = 1.077\text{g}/\text{cm}^3$, $\rho_{六方} = 1.244\text{g}/\text{cm}^3$) 偏离测量值很大。若改用 $0.5 \times 0.575\text{nm}$ 子午截面的椭球分子模型, 则按与晶态相同的配位计算的堆积密度 $1.333\text{g}/\text{cm}^3$, 接近测量值 $1.339\text{g}/\text{cm}^3$ 。这种几何模型分子的密堆积可能表明拉伸前的非晶厚片不是完全各向同性的非晶体, 而是具有微弱的各向异性, 这可能与“分子”的形状及形成过程有关。为了使体系能量达到最小, 相邻分子链段总是力图使它们相互靠得更紧密些, 当分子链段近似平面时, 相邻链段就要趋向面对面平行; 而当熔融 PET 通过机唇受力挤出以及在流向冷鼓表面途径及在冷鼓表面的受力, 都可能使分子的堆积变得各向异性。

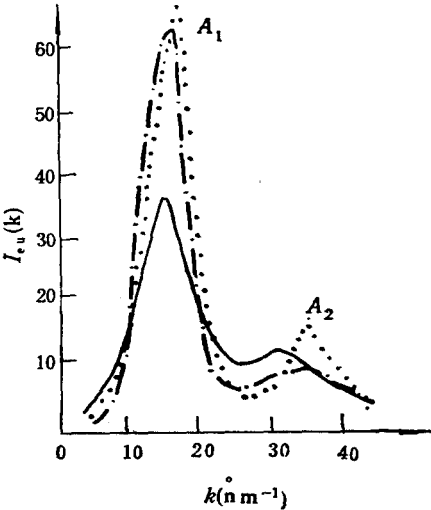


图2 PET1—PET3 分峰后的 WAXS
—PET1; - - - PET2; PET3

在 PET2 的 WAXD-S 上未观察到结晶峰的出现,而它的取向特征却十分明显。例如用透射法测定的赤道方向的链间峰强度明显地大于子午方向的;而链内峰强度,子午方向的大于赤道方向的。此外,根据分峰所得 PET2 的衍射线宽度计算的晶粒尺寸以及用径向分布函数得到的 PET2 的平均有序尺寸,均不超过 1.5nm,因此,用取向代替结晶解

释密度的提高显得更为合理些。近似地 PET2 的测量密度看作非晶密度。计算表明,将 PET2 看作是子午截面为 $0.47 \times 0.59\text{nm}$ 的椭球分子密堆积时,计算密度接近测量密度。这种更为扁平的分子模型暗示:纵拉不但导致分子轴近似平行拉伸方向的轴取向,而且产生了后述的“分子平面”平行薄膜表面的面取向。

3. 由表 2 所列的成膜过程链间距的变化趋势说明:拉伸使“分子平面”转动至在垂直薄膜方向靠得更近了。图 3 表示了两种近邻“分子平面”的配置情况:取共平面位置时,链间距约 0.59nm;取前后平行配置时,链间距为 $\sim 0.46\text{nm}$ 。不难看出,

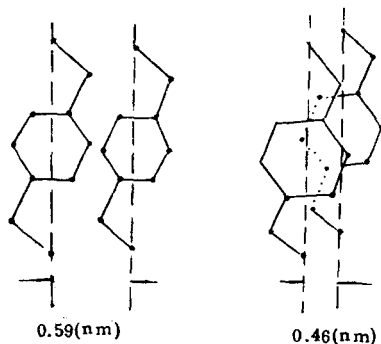


图 3 分子平面两种近邻配置的链间距
(a) 共平面; (b) 前后平行

出, PET3 和 PET4 的链间距接近图 3(b) 所示的前后平行配置的链间距,因而双轴拉伸非晶区“分子平面”近似平行薄膜表面。PET4 的链间距大于 PET3 的链间距也说明热定型导致解取向。表 2 中的碎末样链间距可近似地看作是近邻分子各种配置方式的平均链间距,它们的值均大于相应薄膜样的链间距是非晶取向的另一证据。

致谢 本工作得到天津纺织工学院边栋材、贾景农和天津复印技术研究所包宗杰的大力支持和帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 何国仁、曾汉民、韩甫田、姜敏琰, 高分子通讯, 1984, 6, 473, 1985, 5, 380, 1986, 2, 115.
- [2] 邓云鹤、梁学海、林瑞洵、伍宣池, 高分子通讯, 1980, 4, 231.
- [3] 吴文斌、戚绍琪、冯璐荫、李泮通, 高分子通讯, 1980, 5, 292.
- [4] 吴文斌, 科学通报, 1984, 10, 1243.
- [5] 陈济舟、叶绪莘、王俊桥, 计算机与应用化学, 1988, 5(1), 31.
- [6] 边栋材、穆祥琪、贾景农、陈智, 全国 X-射线衍射计算机软件会议论文集(北京), 1990, p. 32.
- [7] Klug H. P. and Alexander L. E., X-Ray Diffraction Procedures, Wiley, New York, 1974.
- [8] Oster. G and Riley D. P., Acta Crystallogr, 1952, 5, 272.
- [9] Daubeny R. Dep, Bunn C. W. and Brown C. T., Proc. Roy. Soc, 1954, 226A, 531.

WAXS STUDY OF MOLECULAR ORIENTATION IN AMORPHOUS REGIONS OF PET FILMS BY STRETCHING

CHEN Jizhou, WANG Junqiao

(Tianjin Institute of Technology, Tianjin, Post code: 300191)

HAN Putian, WU Xuanchi

(Institute of Test and Analysis of Guangdong, Guangzhou, Post code: 510070)

JIANG Shicheng

(Institute of Hangzhou Magnetic Tape Factory, Hangzhou, Post code: 310023)

ABSTRACT

Computer method for the peak separation of data on X-ray crystalline diffraction and amorphous scattering of semicrystalline polymers at low angle range($2\theta < 50^\circ$), is extended through wide angle range($20.5-140^\circ$) of X-ray diffraction-scattering by PET films. By comparing characteristic parameters of the separated most prominent amorphous peaks due to intersegmental scattering, the changes of the molecular orientation at amorphous regions during PET film formation have been discussed.

Key words PET film, Molecular orientation, Structure of amorphous region