

·研究简报·

# 用 X-射线衍射法测定聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯共混体系的结晶度\*

刘佑习 童玉华 武利民

(中山大学高分子研究所, 广州, 邮政编码: 510275)

**关键词** X-射线衍射、结晶度、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)

结晶度是表征聚合物性质的重要参数,它对聚合物的物理和机械性能有很大影响.在测定聚合物的结晶度的各种方法中,X-射线衍射法的意义明确且应用最为广泛.然而,用X-射线衍射法测定聚合物结晶度绝大部分只限于单组份体系,用于共混体系的报道尚不多.Wlochowicz 和 Jeziorn 提出用密度法计算共混物结晶度,沈鹤年<sup>[1]</sup>等人用此法计算过PBT/PET 共混体系结晶度;莫志深<sup>[2]</sup>等人考虑非相干散射,背底散射以及吸收因子,偏振因子,不完善因子的校正,对作图法进行改进并提出了多组份聚合物材料的结晶度计算公式:

$$W_{c,x} = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{P(m)} C_{i,j}(\theta) I_{i,j}(P)}{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{P(m)} C_{i,j}(\theta) I_{i,j}(P) + \sum_{i=1}^m \sum_{l=1}^{N(m)} k_l C_{i,1}(\theta) I_{i,1}(N)} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $M$  代表聚合物的组份数,  $P$  为某组份所具有结晶衍射峰数,  $N$  为某组份所含非晶峰个数,  $C(\theta)$  为衍射峰校正因子. 式(1)对于各结晶衍射峰重叠少,且不共结晶的共混体系是实际可行的. 在 PBT、PET 共混体系中, PBT、PET 两组份是分别结晶的,而不是生成混晶<sup>[3]</sup>,然而,对于 PBT/PET 共混体系,不仅 PET 的衍射峰重叠严重,而且 PBT、PET 的特征衍射峰位置均十分邻近,如图1. 因此,要用(1)式直接计算 PBT/PET 共混体系结晶度是十分困难的.

Hermans 和 Weidinger 认为:聚合物的结晶份率正比于结晶衍射强度  $I_c$ . 非晶份率正比于非晶散射强

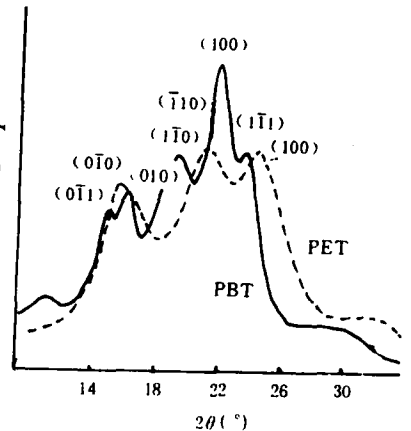


Fig. 1 X-ray diffraction for PBT and PET

\* 1992年4月9日收到

度  $I_a$ , 不难得到下式:

$$I_c = A - KI_a \quad (2)$$

设 PBT、PET 的结晶及非晶衍射强度分别为  $I_{c_1}, I_{c_2}, I_{a_1}, I_{a_2}$ , 则:

$$I_{c_1} = A_1 - K_1 I_{a_1} \quad (3)$$

$$I_{c_2} = A_2 - K_2 I_{a_2} \quad (4)$$

设 PBT/PET 共混体系所测得总结晶及非晶衍射强度分别为  $I_{c_3}, I_{a_3}$ , 那么:

$$I_{c_3} = I_{c_1} + I_{c_2} \quad (5)$$

$$I_{a_3} = I_{a_1} + I_{a_2} \quad (6)$$

由于(3)–(6)式均为线性关系, 且  $K_1, K_2$  值比较接近<sup>[4]</sup>, 于是可得到:

$$I_{c_3} = A + KI_{a_3} \quad (7)$$

根据前面的假设:

$$X_c = PI_c, \quad X_a = qI_a, \quad K = q/P \quad (8)$$

由(7)、(8)两式可推得共混体系的结晶度计算公式:

$$X_c = I_c / (I_c + KI_a) \quad (9)$$

$K$  值可由(7)式经  $I_c$  对  $I_a$  作图的斜率求得。

我们在实验中以1:1的苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷混合溶剂来溶解不同配比的 PBT, PET 混合切片, 如表1. 以乙醇作沉淀剂使两组份共沉析而得到 PBT/PET 共混体系. 把所得的沉淀物进行不同预处理, 作 X-射线衍射分析. 采用日本岛津 X/D-ⅢA 型 X-射线衍射仪. 40KV, 20mA, CuK $\alpha$  辐射, Ni 滤波; 扫描速度4°/min.

Tab. 1 The composition for PBT/PET blend

Sample No.	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8*	9*
PBT(g)	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8	3.2	3.6
PET(g)	3.6	3.2	2.8	2.4	2.0	1.6	1.2	0.8	0.4

利用(9)式计算共混体系的结晶度, 关键是如何把共混体系衍射的结晶部分和非晶部分分开, Johnson<sup>[5]</sup>认为聚合物的非晶衍射强度与体系的非晶含量成正比而与结晶衍射强度无关. 我们可以认为 PBT/PET 共混体系的非晶散射强度与结晶份率无关, 且在各个角度均是成正比变化. 这就表明 PBT/PET 共混体系的非晶散射图形状不会因组份比的变化而变化, 且 PBT/PET 共混体系的  $2\theta = 17.2^\circ$  和  $2\theta = 20.8^\circ$  两个结晶衍射峰相距  $3.6^\circ$ , 于是我们可以认为  $2\theta = 18.2^\circ$  时的衍射强度是完全由非晶散射贡献的. 因此, 只要能得到一个标准非晶样的衍射图, 就可以很容易地把 PBT/PET 共混体系的衍射强度分为结晶和非晶两个部分. 如图2. 图中 ABD 直线以下部分可以认为是背底散射. ADBCA 之间的面积同非晶散射积分强度成正比.

为了求得(9)式中的  $K$  值, 我们利用以上划分结晶及非晶衍射强度的方法来处理溶液结晶样直接压片作 X-射线分析的衍射图. 结果列入表2. 以  $I_c$  对  $I_a$  作图, 求斜率得到:  $K = 0.95$ , 相关系数 0.92. 这说明我们这种处理数据方法是合理的. 将  $K$  值代入(9)式计算得到的溶液结晶样品的结晶度也列入表2中, 以结晶度对不同组份比作图, 得到图3(1). 从图中我们可以看到: 随共混体系中 PBT 百分含量增加, 溶液结晶样品的结晶度也明显

增大,当 PBT 含量小于40%时增加幅度较大. PBT 含量在40%至60%之间,结晶度变化不大,当 PBT 含量大于80%,结晶度有下降趋势.

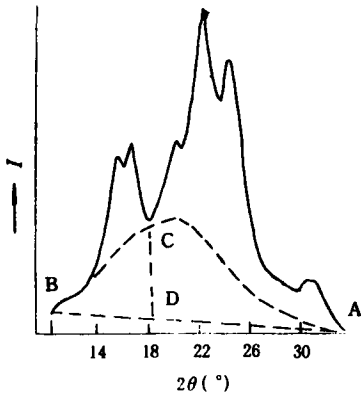


Fig. 2 Separation peak sketch of crystalline and amorphous part for PBT/PET blend by X-ray diffraction

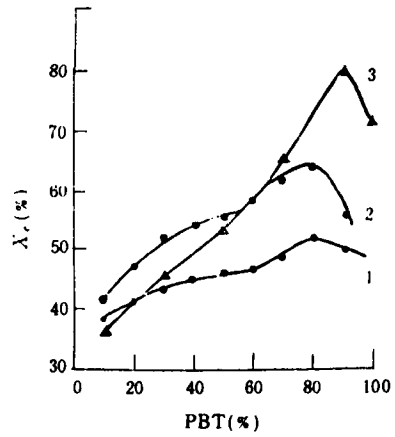


Fig. 3 The relationship curves of the degree of crystallinity and PBT content

- (1)from solution crystallization
- (2)from isothermal crystallization
- (3)from density method

Tab. 2 X-ray results for samples from solution crystallization

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$I_c$	92.5	90.9	87.5	86.1	83.5	81.3	80.1	84.9	75.1
$I_a$	53.3	60.9	61.5	65.6	66.3	68.3	71.4	84.4	70.9
$I$	146.0	151.8	149.0	151.7	149.8	149.6	151.5	169.3	146.0
$X_c(\%)$	37.8	41.4	42.5	44.5	45.5	46.9	48.4	51.1	49.1

按以上同样的处理方法,求得共混体系在200℃等温结晶的结晶度与 PBT 含量关系,如图3(2). 图中我们可以看到 PBT/PET 共混体系在200℃等温结晶时结晶度与溶液结晶时结晶度随 PBT 含量变化规律相似. 但随 PBT 含量增加,结晶度变化幅度明显比溶液结晶时大,当 PBT 含量在40%与60%之间,结晶度增加幅度明显减小.

图3(3)是文献中<sup>[1]</sup>用密度法测得 PBT/PET 共混体系结晶度随 PBT 含量变化图,由图3可以看出,我们这种 X-射线衍射法处理数据的结果同密度法极其相似. 这也说明我们这种数据处理方法是正确的并具有实用性.

图4是溶液结晶样品直接作 X-射线衍射分析图,随 PBT 百分含量的增加,在 $2\theta=14^\circ$ 至 $18^\circ$ 之间的衍射峰逐渐由单峰变为双峰,且在 $2\theta=32^\circ$ 处的衍射峰逐渐消失. 而在 $2\theta=31^\circ$ 处的峰,当 PBT 含量大于50%时变得明显. 这是由于随 PBT 含量增加,PBT 的衍射峰逐渐增强,而 PET 的衍射峰逐渐减弱而被掩盖. 因为 PET 在 $14^\circ$ 至 $18^\circ$ 之间只有一个单峰,而 PBT 在这范围内有两个衍射峰,同时,随 PBT 含量增加. 这个范围内的衍射由单峰变为双峰. 这说明了在溶液结晶过程中,PBT,PET 是分别结晶的.

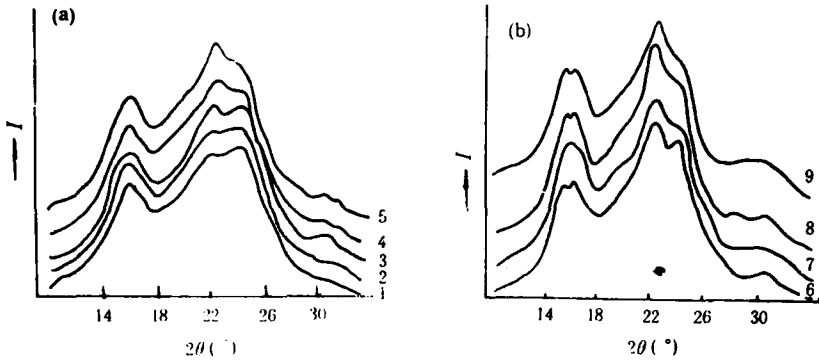


Fig. 4 X-ray diffraction of PBT/PET blend from solution crystallization

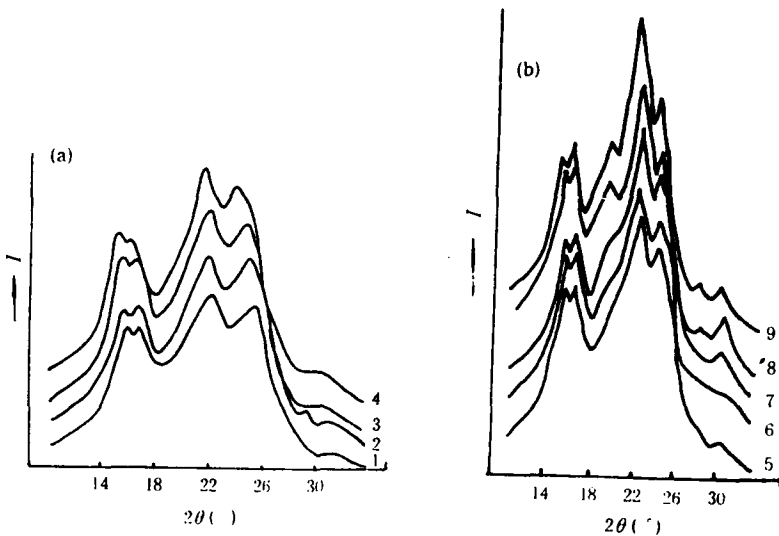


Fig. 5 X-ray diffraction for PBT/PET blend from isothermal crystallization at 200°C

图5是溶液结晶样经295°C熔融后,在200°C等温结晶后的X-射线衍射图.随PBT含量增加, $2\theta=14^\circ$ 至 $18^\circ$ 之间的双峰越来越明显.各个衍射峰的强度不断增加.当PBT含量大于50%时,PBT在 $2\theta=20.8^\circ$ 处的衍射峰才逐渐出现,当PET含量小于70%时,PET在 $2\theta=32^\circ$ 的峰便消失,而PBT在 $2\theta=31^\circ$ 处的衍射峰变得十分明显,当PBT含量大于70%时,PBT在 $2\theta=29^\circ$ 处的峰开始出现,因为PBT有两种晶型:即 $\alpha$ 晶型和 $\beta$ 晶型, $2\theta=29^\circ$ 处衍射峰的出现标志着 $\beta$ 晶型的存在.文献认为<sup>[6]</sup>: $\beta$ 晶型是在应力作用下结晶才能形成.在溶液结晶样中无 $\beta$ 晶型衍射峰,而经熔融压片,等温结晶样则出现 $\beta$ 晶型衍射峰,这就充分说明了 $\beta$ 晶型是在应力作用才形成.

### 参 考 文 献

- [1] 沈鹤年、储怡红、叶肇俊、王杏珍,合成纤维,1989,5,8
- [2] 莫志深,高分子通报,1992,1,26
- [3] Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1978, 63, 313
- [4] Lu Fu-Min, Spruiell J. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 31, 1595

[5] Johnson James E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1959, 5, 205

[6] 冯新德、张鸿志、林其被,饱和聚酯与缩聚反应,科学出版社,1986年

## MEASUREMENT OF CRYSTALLINITY OF PBT/PET BLENDS BY X-RAY DIFFRACTION METHOD

LIU Youxi, TONG Yuhua, WU Limin

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, Post code: 510275)

### ABSTRACT

Based on Hermans and Weidinger postulate that the crystalline fraction is proportional to crystalline intensity  $I_c$  and that the amorphous fraction is proportional to amorphous intensity  $I_a$ , it is suggested that for PBT/PET blends we assume that the intensity at  $18.2^\circ$  is completely originated from amorphous scattering. The separation between the peaks at  $17.2^\circ$  and  $20.8^\circ$  is  $3.6^\circ$ , which is regarded as large enough to justify this assumption. Thus, it is possible to draw an acceptable demarcation line between the crystalline and amorphous scattering. The degree of crystallinity  $X_c$  is given by  $X_c = I_c / (I_c + KI_a)$ , coefficient  $K$  is available by the values of  $I_c$  plotted against the values of  $I_a$ . For PBT/PET blends, we obtain that  $K$  is 0.95 and that correlation coefficient is 0.92. According to the method reviewed above, we investigated the crystallinity of PBT/PET blends prepared by different ways.

**Key words** X-ray diffraction, Crystallinity, Poly (butylene terephthalate) (PBT), poly (ethylene terephthalate) (PET)