

半结晶聚酯的两相分离及其可靠性分析*

郭立平 韩甫田¹ 成之绪(中国原子能科学研究院, 北京 102413; ¹ 中国广州分析测试中心, 广州 510070)

摘要 联用 Rietveld 方法、Fourier 过滤技术和径向分布函数(RDF)研究了半结晶聚酯(PET)粉末样的结晶相和非晶相两相分离及结构分析问题, 得到合理的结晶相和非晶相的结构参数, 表明这种方法对分析半结晶高聚物的两相结构是可行的. 文中提出, 判断半结晶高聚物二相分离和结构分析是否可靠, 除需考虑分辨结晶相结构参数是否正确的三个判据之外, 还需加上二个物理判据. 还指出, 若要获得合理的两相分离结果, 提供纯非晶试样的散射曲线作为拟合时本底强度初始值是必要的.

关键词: 聚酯 (PET), 结晶相, 非晶相, 两相分离, Rietveld 方法, Fourier 过滤技术, 径向分布函数
中图分类号: O641

近些年来, 我们以 PET (poly (ethylene terephthalate)) 为研究对象, 系统地探讨了用径向分布函数 (radial distribution function, RDF) 表征高聚物 PET 的非晶相结构^[1]、圆柱分布函数 (cylindrical distribution function, CDF) 和取向分布函数 (oriented distribution function, ODF) 表征高聚物的取向非晶相结构^[2-4], 联用粉末 X 射线衍射全图最小二乘拟合法 (又称 Rietveld 方法)、Fourier 过滤技术和 RDF, 对半结晶高聚物 PET 两相结构进行了表征^[5], 在应用这一联用方法研究高聚物的两相共存结构时, 关键问题是如何将实测 X 射线衍射全图 (XDWP) 分解成结晶和非晶部分, 如何得到结晶相和非晶相的结构参数, 本文就这些问题进行分析和讨论.

1 原理和实验

1.1 基本原理

对半结晶高聚物样品, 存在着很强的非晶相散射, 我们建议用下式描述其粉末 XDWP 的模型曲线^[5]:

$$Y_{ic} = \sum Y_{ik} + \sum A_{it} + Y_{ib} \quad (1)$$

上式右边第 1 项表示晶区 A 个结晶衍射峰之和 CR, Y_{ik} 为第 k 个结晶衍射峰对 $2\theta_i$ 处衍射强度的

贡献, 它与晶胞参数、原子坐标、温度因子、多重性因子等结晶相结构参数和峰形函数、仪器参数、择优取向因子、峰形不对称因子等非结构参数有关; 第 2 项表示非晶区 B 个非晶散射峰之和 AM. 第 3 项 Y_{ib} 由空气散射、非相干散射、漫散射 (热无序和晶格畸变引起的) 等部分组成, 一般采用多项式表达.

根据试样晶区的结构模型计算的 XDWP 上各 $2\theta_i$ 处的衍射强度 Y_{ic} 与实测的 XDWP 上各 $2\theta_i$ 处的衍射强度 Y_{io} 作对比分析, 改变 Y_{ic} 中的各参数, 可改变 Y_{ic} , 使之与 Y_{io} 相吻合, 逐步达到最佳匹配状态, 这一工作在计算程序上是通过对下述评价函数 M 求全局最小值, 并通过有关数学、物理和化学判据, 最终确认实测试样结晶相的 N 个有关结构和非结构精修参数, 这就是 Rietveld 方法结构精修的基本原理^[6].

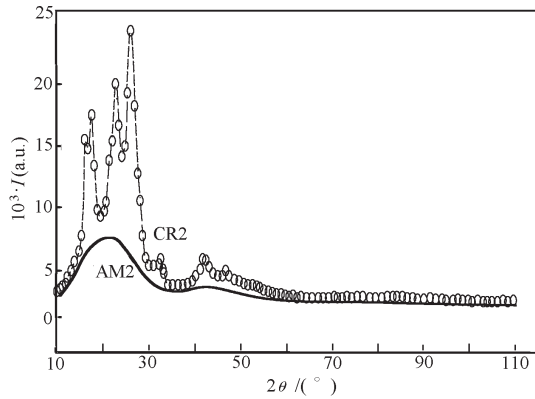
$$M = \sum W_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad (2)$$

其中 $W_i = 1/Y_{io}$ 为权重因子.

下文中将进一步说明怎样将实测 XDWP 分解成结晶和非晶部分, 怎样得到结晶相和非晶相的结构参数.

1.2 试样制备和实验测量

将聚酯 PET 的单体在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 左右熔融, 然后在

图1 PET₂ 样的 XRD 图Fig. 1 XRD pattern from PET₂ sample

CR2: XDWP

AM2: Non-crystalline scattering curve

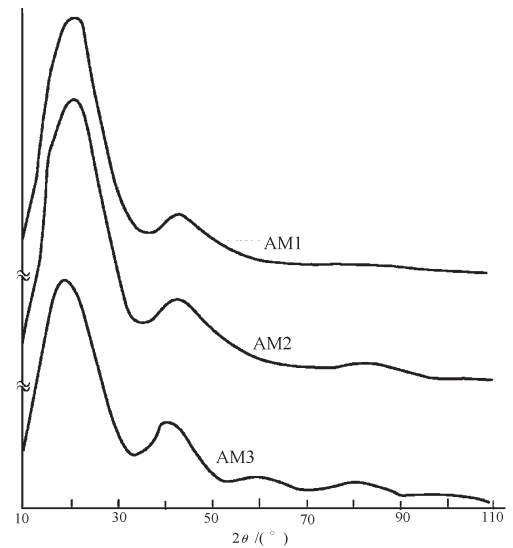
约 50 °C 骤冷制成 PET₁ 非晶样, 将 PET₁ 在 220 °C 回火处理 15 h 得到 PET₂ 半结晶试样. PET₁ 和 PET₂ 的密度分别测得为 1.3388 g·cm⁻³ 和 1.4243 g·cm⁻³. 采用日本 D/MAX-RA 转靶阳极 X 射线衍射仪, 按对称反射和步阶扫描方式, 每步计数 > 10⁴, 收集 XDWP 强度数据, 2θ 范围 5°~140°, 测量时用铜靶 K_α = 0.15418 nm, 石墨弯晶单色器单色化 Cu K_α, 半结晶样 PET₂ 之 XDWP 如图 1 (CR2 线) 所示, 纯非晶 PET 样 PET₁ 之 XDWP 曲线 AM1 见图 2.

2 结果和讨论

2.1 两相分离和结晶相结构精修方案

为了对 PET₂ 样品进行两相分离和对结晶相进行结构精修, 首先设置 3 个文件. PET₂ 样的实测 XDWP 数据曲线如图 1 所示, 包含晶区 A 个结晶衍射峰之和 CR2 和非晶区 B 个散射峰之和 AM2 加 Y_{ib} 三部分强度数据, 设置成第 1 个数据文件. 第 2 个结晶相参数控制文件, 包含文献给出的 PET 结晶相结构参数^[7]. 以 (∑ A_{ir} + Y_{ib}) 数据 (主要是非晶相散射强度), 设置成第 3 个本底强度初始值文件.

将以上 3 个文件输入到 FULLPROF 计算程序中^[8], 按 (1) 式计算结晶相结构模型理论衍射图, 调整第 2 个文件结构模型有关参数, 使之与第 1 个文件数据拟合, 对 PET₂ 样结晶相进行结构精修, 与此同时使用 Fourier 过滤技术, 调整第 3 个文件数据. 通过反复拟合分离, 最终得到二相分离数据和结晶

图2 PET₁ 无定形样 AM1 和 PET₂ 样中可能的非晶相 AM2, AM3 之 XRD 图Fig. 2 XRD patterns of pure amorphous sample PET₁ (AM1) and possible amorphous phase AM2 and AM3 in sample PET₂

相的结构参数.

在用 FULLPROF 程序拟合分离时, 为了获得合理的两相分离, 除了准确的实验数据和设置合理的结晶相结构参数外, 设置合理的本底强度初始值数据是决定性的因素, 为了阐明这一问题, 在认定第 1 和第 2 文件数据是合理的前提下, 设置了 2 种典型本底强度初始值进行拟合分离: (1) 采用纯非晶 PET₁ 样的散射曲线 AM1 (图 2); (2) 根据纯非晶 PET₁ 样散射曲线 3 个峰位置, 拟合出 1 条近似的非晶相散射曲线数据. 按照上述顺序方案拟合分离后得到 (AM + Y_{ib}), 经非相干散射、吸收、偏振和漫散射修正后, 得到相应的非晶相散射曲线, 依次记为 AM2 和 AM3 绘于图 2. 然后用作者自编 RDF 程序计算其约化径向分布函数 G₁(r)、G₂(r) 绘于图 3^[4]. 由 AM3 计算的 G(r), 不具备约化径向分布函数的特征, 故未绘图.

2.2 不同分离方案对两相结构参数的影响

由上述不同的本底强度初始值方案拟合得到的晶胞参数 a、b、c、α、β、γ, 温度因子 B、晶胞体积 V 和拟合可信度因子 R_{wp}、R_{exp}、R_b、R_f, 与 Riello^[9] 等人的结果和 Daubeny^[7] 等人用 X 射线纤维衍射法得到的结果一起列入表 1.

需要指出的是, 对各种类型样品结晶相的

表 1 本文和文献给出的 PET 晶胞参数

Table 1 The PET unit-cell parameters given by this work and by references

	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(\text{°})$	$\beta/(\text{°})$	$\gamma/(\text{°})$	V/nm^3	$\rho_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	B/nm^2	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	R_b (%)	R_t (%)
Plan. No. 1	0.445(1)	0.592(2)	1.072(2)	99.6(2)	116.9(2)	111.9(1)	0.21335	1.495	0.034(3)	6.23	1.72	3.70	6.23
Plan No. 2	0.444(1)	0.588(2)	1.067(2)	99.3(2)	117.1(1)	112.0(1)	0.21067	1.512	0.034(3)	6.88	1.72	3.68	7.45
Ref. [9]	0.4546(5)	0.6027(6)	1.0849(4)	99.39(9)	117.5(10)	111.89(7)	0.22350	1.425	0.013(1)	5.96	1.76	4.19	5.08
Ref. [7]	0.456	0.594	1.075	98.5	118	112	0.21895	1.455	0.045				

Rietveld 法拟合结果,使用者需根据如下三个通用原则作出适当的选择^[10]: (1)拟合的可信度因子值特别是加权 R_{wp} 值要小, (2)全图形的拟合要好, (3)得到的结晶相各种参数如晶胞参数、温度因子、晶胞体积等要合理。

根据上述原则,下面考察本底强度初始值方案 1、2 对两相分离结果的影响。从全图范围内计算衍射图与测量衍射图的符合情况看,方案 1、2 是极其接近的,没有明显区别;从晶胞参数看,两者也是相当接近的,难以区分优劣。这一计算表明,在同一套实验数据下,当采用同样正确的结晶相模型初始值时,虽然使用不同的本底强度初始值,仍然可以拟合出合理的结晶相结构参数,而且可信度 R 因子值也比较吻合。

这就揭示出一个问题,在针对结晶完整、本底低的无机样品进行 Rietveld 结构精修情况下,把三个通用原则作为判断结晶相结构参数精修结果是否正确的重要依据,对半结晶高聚物这类二相共存样品,是否仍然有效。这时必需考虑到半结晶高聚物中的结晶相和非晶相在整个样品中各自所占的份量是彼此关联的,这个相关性可用 X 射线衍射法测定的近似结晶度 C_x 表征,由方案 1 结晶相衍射峰强度之和 $\text{CR}/$ 结晶相与非晶相强度总和 $(\text{CR} + \text{AM})$ 的比值,得到 $C_x = 48\%$, 方案 2 得 $C_x = 46\%$, 前者和由密度测量值计算的体积结晶度 $C_v = 55\%$ 比较接近(由于这两个方法对结晶度的内涵和测定方法不同,测定结果不可能完全一致,只能作相对比较),后者偏离较大,初步表明前者两相分离较合理。

另外,比较一下它们的非晶相散射曲线(图 2),看出方案 1 的结果 AM2 与纯非晶试样 PET_1 的散射曲线 AM1 形状是符合得很好的。用分峰程序可将 PET_1 样的 AM1 和 PET_2 样中 AM2 非晶相 X 射线散射曲线都分解成 3 个具有明确结构起源的散射

峰,其峰位置依次在 $2\theta_1 = 20^\circ$, $2\theta_2 = 40^\circ$, $2\theta_3 = 80^\circ$ 附近,这就是前述提出(1)式表征像半结晶 PET 这类样品的粉末 XDWP 的模型曲线的有力依据。而 AM3 却在 62° 附近出现了一个多余的非晶峰,这显然是不合理的。同时正如下述,由 PET_2 中非晶相散射曲线 AM2 计算的 $G_2(r)$ 是合理的,因此可以断定,方案 1 的结果更为可靠。

我们制备 PET_2 样的过程,与文献^[9]制备测试的半结晶试样 PET 有类似之处,两者都是采用 Rietveld 方法精修结晶相的晶胞参数,基于上述两点,两者的结果存在比较的基本条件。将方案 1 的拟合结果与文献值[9]比较可以看到,晶胞参数和结晶密度明显不同。形成这种差别的主要原因可能是,我们把 PET_1 非晶试样在 220°C 回火处理达 15 h 之久才获得半结晶试样 PET_2 , 比文献[9]中所述在 245°C 制备测试的半结晶试样 PET 的回火时间 1 h 长得多,无疑 PET_2 样的结晶性较好,分子链堆积更为紧密。这样就能合理解释 PET_2 样晶胞参数比文献值^[9]偏小,结晶密度偏大的原因。另外,得到的 $G_2(r)$ 峰位置: $G_{21}(r) = 0.150 \text{ nm}$, $G_{22}(r) = 0.254 \text{ nm}$, $G_{23}(r) = 0.460 \text{ nm}$, 与纯非晶试样的 $G_1(r)$ 峰位置: $G_{11}(r) = 0.152 \text{ nm}$, $G_{12}(r) = 0.253 \text{ nm}$, $G_{13}(r) = 0.456 \text{ nm}$ 基本一致(图 3)。但峰强度均略有增大,这就暗示 PET_2 样非晶相区中,不论分子链中结构单元的排列,还是分子间的排列,与非晶试样 PET_1 相比,都存在有序化排列的趋势,这可能与 PET_2 样的结晶程度较好有关。从另一个侧面说明了 PET_2 晶胞参数值偏小,结晶密度偏大的原因,非晶相与结晶相的参数存在着内在的一致是自洽的。

3 结 论

(1)联用 Rietveld 方法、Fourier 过滤技术和 RDF 研究了 PET 粉末样的结晶相和非晶相两相分

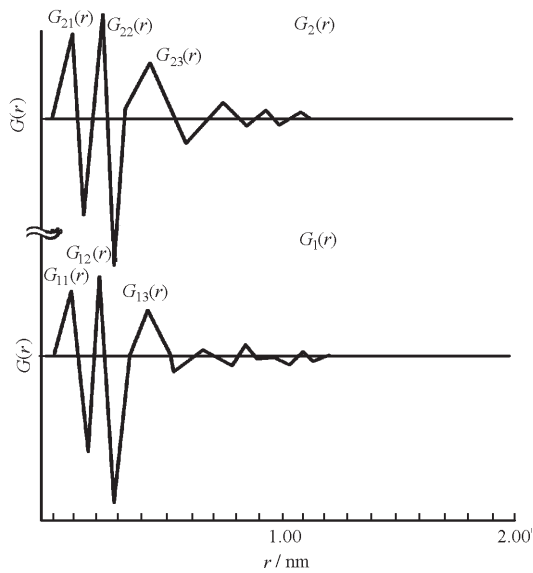


图3 PET_1 无定形样和 PET_2 样中非晶相之
约化径向分布函数 $G_1(r)$ 和 $G_2(r)$

Fig. 3 The reduced radial distribution function of the
pure amorphous sample PET_1 and the amor-
phous phase in sample PET_2

离及结构分析问题,得到合理的结晶相和非晶相的结构参数,表明这种方法对分析半结晶高聚物的两相结构是可行的。进行两相分离时,若要获得合理的两相分离结果,提供纯非晶试样的散射曲线是必要的。

(2)对半结晶高聚物二相共存试样进行两相分离时,判断是否合理地分解为结晶和非晶部分,除需考虑分辨结晶相结构参数是否正确的三个判据之外,还需加上二个物理判据: 1)用被分离出的非晶相散射曲线作 RDF 分析得到的非晶相结构参数应符合物理意义; 2)由 X 射线衍射法测定的近似结晶度 C_x , 和由密度测量值计算的体积结晶度 C_v , 两者要比较接近,它是反映试样二相相关性的一个全

局物理判据。

References

- 1 Han FT, Bin RM, Zhao SQ, Huang LB. *Polymeric Materials Science & Engineering*, **1994**, **10**(1): 118 [韩甫田, 宾仁茂, 赵士权, 黄棱波. 高分子材料科学与工程 (*Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng*), **1994**, **10**(1): 118]
- 2 Han FT, Bin RM, Chen JZ. *Science in China* (Series B, Overseas Edition), **1997**, **40**(3): 254 [韩甫田, 宾仁茂, 陈济舟. 中国科学 (*Zhongguo Kexue*, B 辑, 海外版), **1997**, **40**(3): 254]
- 3 Han FT, Chen JZ, Wang JQ, Wu XC, Bin RM. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1996**, **12**(1): 39 [韩甫田, 陈济舟, 王俊桥, 伍宣池, 宾仁茂. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1996**, **12**(1): 39]
- 4 Han FT, Liu PG, Dong ML, Zhou FF. *Acta Chimica-Physico Sinica.*, **1999**, **12**(5): 620 [韩甫田, 刘平安, 董马龙, 周甫方. 化学物理学报 (*Huaxue Wuli Xuebao*), **1999**, **12**(5): 620]
- 5 Han FT, Guo LP, Liu PA, Tang ZF, Shi QH. *Acta Physico Sinica.*, **2001**, **50**(6): 1132 [韩甫田, 郭立平, 刘平安, 唐振方, 施其宏. 物理学报 (*Wuli Xuebao*), **2001**, **50**(6): 1132]
- 6 Young R A. *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press Inc, 1993: 111 ~ 131
- 7 Daubeny, R DE P, Bunn C W, Brown C J. *Proc. Roy. Soc.*, **1954**, **A226**: 531
- 8 Press W H, Flanery B P, Teukolsky S A, Vetterling W T. *Numerical Recipes*. New York: Cambridge University Press Inc, 1990: 125 ~ 150
- 9 Riello P, Fagherazzi G, Canton P, Clemente D, Signoretto M. *J. Appl. Cryst.*, **1995**, **28**: 115
- 10 Hill R J. *J. Appl. Cryst.*, **1992**, **25**: 589

Two Phases Separation and Its Reliability Analysis of Semicrystalline Polyethylene Terephthalate*

Guo Li-Ping Han Fu-Tian¹ Cheng Zhi-Xu

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413; ¹Chinese National Analytical Centre, Guangzhou 510070)

Abstract The X-ray diffraction whole pattern (XDWP) data of semicrystalline poly(ethylene terephthalate) PET₂ sample were collected in the symmetric reflection geometry on a diffractometer employing a copper target (K_{α} wavelength 0.15418 nm) (see Fig. 1). The XDWP was fitted by combining the Rietveld method and Fourier filtering technique, Rietveld structure refinement for PET₂ crystalline phase was performed, the unit-cell parameters obtained are $a = 0.445$ nm, $b = 0.592$ nm, $c = 1.072$ nm, $\alpha = 99.6(^{\circ})$, $\beta = 116.9(^{\circ})$, $\gamma = 111.9(^{\circ})$, the density of the crystals is $d_c = 1.495$ g · cm⁻³ (see Table 1). Meanwhile the XDWP was separated into two parts, CR2 crystalline region and AM2 non-crystalline region in PET₂ (see Fig. 2). The reduced radial distribution function $G_2(r)$ was calculated from AM2 and lead to three main peaks, $G_{21}(r) = 0.150$ nm, $G_{22}(r) = 0.254$ nm, $G_{23}(r) = 0.460$ nm which characterize the structure of the non-crystalline phase in PET₂ (see Fig. 3). The result shows that this combination of techniques is feasible. The author suggests that the reliability of evaluation on two phases separation and structure analysis in semicrystalline polymer, besides the three criteria to estimate the parameters of the crystalline phase, also depends on other two new physical criteria. Effect of various fitting plans on the results of structure refinement and phase separation were discussed. It is shown that in order to get reliable results it is necessary to have scattering pattern of pure amorphous sample as initial values of background intensity in fitting process.

This work discusses how to deal with the difficulties and its possible solutions in applying Rietveld method to polymer structure analysis.

Keywords: Poly(ethylene terephthalate), Crystalline phase, Non-crystalline phase, Two-phase separation, Rietveld method, Fourier filtering technique, Radial distribution function (RDF)