第 50 卷 第 6 期 2001 年 6 月
1000-3290/2001/50(06)/1132-07

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.50,No.6,June,2001
©2001 Chin.Phys.Soc.

半结晶聚酯(PET)的二相共存结构的表征*

韩甫田[1)] 郭立平[2)] 刘平安[1)] 唐振方[1)] 施其宏[3)]

[1)](广东省测试分析研究所,广州 510070)

[2)](中国原子能科学研究院,北京 102413)

[3)](汕头大学科学院,汕头 851000)

(2000 年 9 月 15 日收到;2000 年 11 月 13 日收到修改稿)

采用 X 射线衍射对称反射法,对半结晶聚酯 PET_2 试样收集粉末 X 射线衍射全图(XDWP)数据,用 Rietveld 方法和 Fourier 过滤技术,对 XDWP 拟合并分离成结晶衍射峰之和 CR_2 和非晶散射峰之和 AM_2 两部分,与此同时获得 PET_2 试样的结晶相 CR_2 的三斜晶系晶胞参数:$a=0.445$,$b=0.592$,$c=1.072$nm,$\alpha=99.6$,$\beta=116.9$,$\gamma=111.9$(°),结晶密度 $d_c=1.495$(g/cm^3).然后由 AM_2 计算的约化径向分布函数 $G_2(r)$,得到表征非晶相结构的 3 个主峰 $G_{21}(r)=0.150$,$G_{22}(r)=0.254$,$G_{23}(r)=0.460$(nm).提出用"B 个非晶散射峰 A_t 之和"表达非晶相的散射曲线,并就 PET_2 试样二相共存时的结晶相和非晶相的结构参数的可靠性和合理性进行了全面的诠释.据此对半结晶 PET_2 的二相共存结构进行了表征.研究表明,联用 Rietveld 方法、Fourier 过滤技术和径向分布函数(RDF)分析这一综合手段,是探讨半结晶高聚物二相共存结构的一个有效的新途径.

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯,二相共存结构,径向分布函数,Rietveld 方法,Fourier 过滤技术

PACC:6110F,6110M,6140D,6140K

1 引 言

在 1971 年,Prevorsek 等[1] 曾指出,在聚酯(PET)纤维中除了晶相和无定形相外,还存在由近似伸直的分子链、取向接近纤维轴向组成的"第三相",它既不是无取向非晶相,又未发展成晶相,而是处于前述两个状态之间的过渡态.Lindner[2] 用 X 射线衍射方法测定了被拉伸的 PET 之三相的密度是不同的,他把这一"第三相"称之为中介相(inter-mediate phase)或介晶相(mesomorphic phase),也有人把该相称为取向非晶相(oriented non-crystalline phase)或取向中介相(oriented mesophase)的.Flory 等[3,4] 从统计力学出发,将晶格理论应用到高聚物中,从理论上证实高聚物结构形态由三个区域组成:片层状三维有序区、非晶相和中介相,这样就逐渐形成了三相模型理论.由此引伸出高分子聚集态结构中的一个核心问题,即如何测定高聚物的非晶相、取向非晶相和结晶相以及二相、三相共存等相态的结构参数?为了解决这一系列问题,我们曾用径向分布函数(RDF)分析 PET 非晶相的结构参数[5],用圆柱分布函数(CDF)和取向分布函数(ODF)分析过 PET 纤维和薄膜的取向非晶相的结构参数和分子链的取向分布[6—8].这些工作,不仅为表征高聚物非晶相和取向非晶相的结构,建立了现代物理测试方法和计算程序,而且为进一步探讨高聚物二相、三相共存结构作出了必要的基础研究.据此我们曾联用 X 射线衍射全图(XDWP)分峰法和 RDF 分析过杭州磁带厂在线 PET 薄膜成膜过程中非晶相的结构变化[9],但未对结晶相作深入的分析.近年来,Riello 等用 Rietveld 方法对半结晶 PET 的结晶相作出了结构精修[10],却未对非晶相的结构进行表征.本文的主要贡献就是联用粉末 XDWP 的最小二乘拟合结构精修法[11—13](通称为 Rietveld 方法)、Fourier 过滤技术和 RDF 三种方法,探讨了半结晶聚酯 PET_2 粉末样的结晶相和非晶相的二相共存结构的特征.

* 国家自然科学基金(批准号:2870258)和广东省自然科学基金(批准号:970586)资助的课题.

2　相关理论

2.1　半结晶高聚物二相共存结构的表征

半结晶高聚物一般呈现结晶和非晶二相共存状态,分子链在这一共存体系中的三维空间分布是较复杂的,对这一聚集态系统的结构模型,至今尚无较好地解决办法.但由于每一相区分子链分布遵循一定的规律,其相应的 XDWP 的衍射和散射峰也有一定分布形式,因此,可以从理论上设计一个合适的函数来描述像半结晶聚酯 PET_2 这类试样的 XDWP,这个函数 $I_c(2\theta;a_1\cdots a_N;b_1\cdots b_M)$ 应包涵两部分,一部分是晶区的 A 个结晶衍射峰 C_k 之和即 CR 衍射曲线;另一部分是非晶区的 B 个非晶散射峰 A_t 之和即 AM 散射曲线,本文用赝 Viogt 函数表征 C_k 和 A_t.在此提出,在(1)式右边的第 2 项用"B 个非晶散射峰 A_t 之和"代替前人以"多项式"为背景的表达方式,其实验依据和物理意义,将在下面作进一步论述.

$$I_c(2\theta;a_1\cdots a_N,b_1\cdots b_M)=\sum_{k=1}^{A}C_k(2\theta;a_1\cdots a_N)+\sum_{t=1}^{B}A_t(2\theta;b_1\cdots b_M).\tag{1}$$

设 $I_{oi}(2\theta_i)$ 是在衍射角 $2\theta_i$ 处的实验衍射强度,$I_{ci}(2\theta_i)$ 是相应的上述模型计算强度,那么,原则上通过对下述评价函数 S 求全局最小值,就能获得晶区 N 个,非晶区 M 个有关结构和非结构参数.

$$S=\sum_{i=1}[I_{oi}(2\theta_i)-I_{ci}(2\theta_i;a_1\cdots a_N;b_1\cdots b_M)]^2.\tag{2}$$

2.2　半结晶高聚物中晶区结构的表征

半结晶高聚物晶区是由众多的微晶组成的,在三维方向随机分布.由这一相区的 X 射线一维衍射强度函数 $I(2\theta)$,即(1)式右边 A 个结晶衍射峰 C_k 之和(CR 衍射曲线),通过 Rietveld 方法精修,可以得到结晶相的精修参数.

该法是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_{ci} 与实测的 XDWP 上各 $(2\theta)_i$ 处的衍射强度 Y_{oi} 作对比分析,改变 Y_{ci} 中的各参数,可改变 Y_{ci},使之与 Y_{oi} 相吻合,这一工作在计算程序上是通过对下述评价函数 W 求全局最小值,或者说用最小二乘法通过逐步调整、优化结构和非结构两类参数,使计算的 XDWP 与实验的 XDWP 逐步达到最佳匹配状态,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

$$W=\sum_i W_i(Y_{oi}-Y_{ci})^2,\tag{3}$$

式中 $W_i=1/Y_{oi}$,求和是对 XDWP 上所有数据点,Y_{ci} 为

$$Y_{ci}=C\sum L_K\,|\,F_K\,|^2\Phi(2\theta_i-2\theta_K)P_KA+Y_{bi},\tag{4}$$

式中 C 是标度因子,K 代表 Bragg 衍射的衍射指数 HKL,F_K 是第 K 个 Bragg 衍射的结构因子,L_K 包括 Lorents、极化和多重因子,Φ 为衍射峰的峰形函数,P_K,A 和 Y_{bi} 分别为择优取向函数、吸收校正因子和第 i 点的背景强度值.晶区结构参数的可靠性通常是用衍射谱 R_p、权重 R_{wp}、布拉格 R_B、结构 R_F 和 R_{exp} 等因子来进行评价.一般说来,R 值越小,拟合越好,结构参数正确的可信度就越大[13].

2.3　半高聚物中非晶区结构的表征

高聚物非晶区原子呈局部有序、长程无序状态.可以用 RDF 来表征其结构特征.由试样非晶区的 X 射线一维散射强度函数 $I(2\theta)$,即(1)式右边的 B 个非晶散射峰 A_t 之和(AM 散射曲线),按抽样转换法由下式计算实验全 RDF(r)或约化径向分布函数 $G(r)$[5]:

$$\mathrm{RDF}(r)=4\pi r^2\rho(r)=4\pi r^2\rho_a+\frac{2r}{\pi}\int_0^\infty kI(k)\sin(kr)\,\mathrm{d}k,\tag{5}$$

$$G(r)=4\pi r(\rho(r)-\rho_a)=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty kI(k)\sin(kr)\,\mathrm{d}k,\tag{6}$$

式中 $\rho(r)$ 为原子数密度分布函数,ρ_a 为平均原子数密度(原子数/$10^{-3}\,\mathrm{nm}^3$),散射矢量 k 的绝对值为 $k=4\pi\sin\theta/\lambda$,$\mathrm{RDF}(r)=4\pi r^2\rho(r)$ 的物理意义就是半径 r 的单位厚度球壳层中的原子数密度的统计平均值,它是原子分布的一维统计描述,RDF(r)曲线中的不同峰位置表示不同配位球壳的半径,不同峰面积表示不同配位球壳半径内的平均原子数,峰的宽度反映原子位置的不确定性.对此结果分析,可以得到高聚物非晶相中,分子链内统计原子间距和分子

链间统计链间距,以及局部有序范畴等正空间结构信息.

2.4 Fourier 过滤技术

半结晶高聚物一般呈现结晶和非晶二相共存状态,如(1)式描述.但是至今,由于非晶区的分子链在三维空间分布较复杂,其结构模型之研究尚不成熟,要编写一个统一的程序,同时精修结晶相和非晶相共存状态下的各种结构参数,困难依然很大.因此,本工作中采用 Fourier 过滤技术把两相分离,其基本原理是,首先把原始的 XDWP 强度数据组进行一次 Fourier 变换,通过一个合适的修饰函数(modifying function),把这个变换放大,以便保留被变换出来的图形中的低频部分,然后把这个低频部分图形进行一次反 Fourier 变换,就能获得近似的非晶相散射强度数据组 AM,以此进行 RDF 分析,再把 AM 从 XDWP 中扣除,得到结晶相 CR 数据组,以此进行结构精修.但在实际执行计算程序过程中,要视具体情况判断,作多次循环处理才能取得满意的结果.上述二相分离的过程就是 Fourier 过滤技术.

3 试样制备和实验测量

将聚酯 PET 在 280℃ 左右熔融,然后在约 50℃ 骤冷制成 PET_1 无定形试样,把 PET_1 在 220℃ 回火处理 15h 得到 PET_2 半结晶试样.其测量密度分别为 1.3388,1.4243g/cm^3.在日本制 D/MAX-RA 旋转阳极 X 射线衍射仪上,用对称反射衍射几何和 $\theta-2\theta$ 连动模式收集 XDWP 强度数据,把粉末样装填在仪器的立式标准试样盒内,试样表面与试样盒表面重合,并消除了装样时可能产生的取向影响,测量用石墨弯晶单色器单色化的 Cu$K\alpha$,$\lambda = 0.15418$nm,2θ 范围 5°—140°,步阶扫描方式,每步计数 $> 10^4$,控制计数统计误差 $< 1\%$.狭缝宽度随 2θ 范围而变,对不同狭缝宽度条件下测量的强度数据已标准化为相当同一条件的强度值,采用以上实验条件力求使综合测量误差降到最小.由上述方法收集的 PET_2 和 PET_1 之 XDWP 示于图 1 和图 2(非晶散射曲线 AM_1)

4 数据处理方法和结果分析

4.1 两相分离和对结晶相的 Rietveld 法结构精修

图 1 PET_2 的 XDWP,实际上包涵晶区 A 个结晶

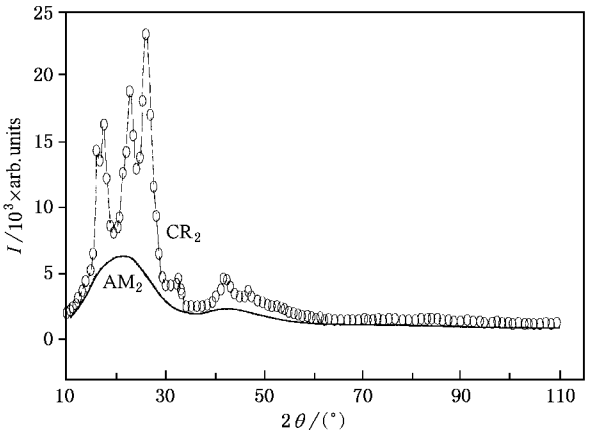

图 1 PET_2 样的 X 射线衍射全图

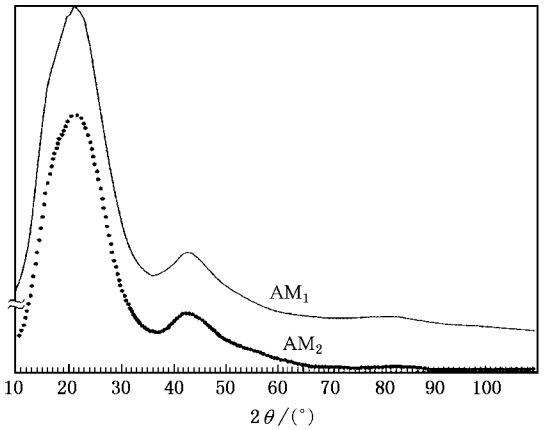

图 2 PET_1 无定形样和 PET_2 样非晶相的 X 射线散射全图 AM_1 和 AM_2

衍射峰 C_k 之和(CR_2 衍射曲线)和非晶区 B 个散射峰 A_t 之和(AM_2 散射曲线)两部分强度,如(1)式描述.本工作中采取下述两步法,先采用 Fourier 过滤技术把 XDWP 拟合并分离成晶区 CR_2 和非晶区 AM_2 两部分,与此同时对晶区 CR_2 进行 Rietveld 方法精修;再对被分离出来的非晶区 AM_2 作 RDF 计算.

使用 FULLPROF 程序中的 Rieveld 方法和 Fourier 过滤技术[14,15],先输入 PET_2 试样 XDWP 数据,以图 2 中 AM_1 曲线作参照,输入近似的背底值(这里"背底"的涵义是相对于结晶峰曲线而言,即把 AM_2 曲线近似值,保存在背底数据文件中),拟合时计算出 XDWP 强度的观测值和计算值之差,将此差值按一定的窗宽值 WINDOW(可根据数据和背底的起伏程度选择)平滑处理后加到上轮的背底值上去,经过多轮背底 Fourier 过滤法拟合后就可得到较

准确的近似背底值;然后再在此背底曲线的基础上用线性校正背底法(对背底强度和角度作放缩和平移)作进一步的拟合,如此多次循环,很快就能收敛.这样既可得到较准确的背底值,又可使背底曲线保持一定的光滑性,便于再对 AM_2 曲线数据作 RDF 计算.从不同的拟合结果中选出最佳的图 2 中 AM_2 曲线.与此同时采用 FULLPROF 程序输入结晶相的精修参数,对 PET_2 的 CR_2 进行 Rietveld 方法结构精修,获得如图 3 所示的 PET_2 结晶相的精修结果,其晶胞参数与文献值列入表 1.

表 1　本文半结晶高聚物 PET_2 之结晶相晶胞参数和文献值的比较

试样处理条件	晶胞参数						晶胞体积	结晶密度	数据
	a/nm	b/nm	c/nm	α	β	γ	/nm^3	/(g/cm^3)	来源
由无定型 PET 样在 220℃回火处理 15h	0.445	0.592	1.072	99.6°	116.9°	111.9°	0.2133	1.495	本文
由无定型 PET 样在 245℃加热 1h	0.454	0.602	1.084	99.3°	117.4°	111.8°	0.2235	1.426	[10]
纤维 75℃拉伸 210℃定长定型	0.456	0.594	1.075	98.5°	118°	112°	0.2192	1.455	[16]
薄膜单轴拉伸 700%,180℃定型	0.452	0.598	1.077	101°	118°	111°	0.2156	1.479	[17]
纤维 220—260℃定型	0.448	0.585	1.075	99.5°	118.4°	111.2°	0.2105	1.515	[18]
	0.450	0.590	1.076	100.3°	118.6°	110.8°	0.2122	1.501	[19]

4.2　非晶相的 RDF 计算

无论是从 PET_1 所测定的 AM_1,还是从 PET_2 样中分离出来的 AM_2 曲线数据,其中主体部分是非晶 PET 物质的 X 射线散射强度的贡献,但还包含极少部分来自 Compton 热弥散等.因此,已把 AM_2 和 AM_1 曲线数据,进行 Compton 等校正,以获得可靠的非晶相的散射强度函数 $I(k)$,然后分别按(6)式在自编程序 RDF96[5] 上计算出图 4 示 $G_1(r)$和 $G_2(r)$,得到 PET_1 和 PET_2 样非晶相结构参数.

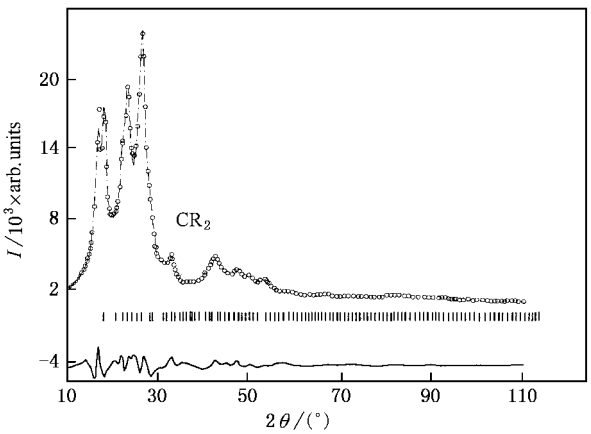

图 3　PET_2 样晶区的 X 射线衍射全图 CR_2,观察和计算的强度分别以空心圆和点连线表示,观察和计算强度之差表示在图下部的连线,Bragg 衍射位置以短垂线表示

4.3　结果的可靠性分析

按(3)式编写的 FULLPROF 程序,对 PET_2 结晶相 CR_2 进行 Rietveld 方法拟合时,并不能保证拟合具有唯一解,对于 PET_2 样这套数据,我们从多解中挑选出合适解的基本原则是:

(1)晶区结构参数的可靠性通常用 R 因子进行评价,此次获得的 $R_{wp}=6.23\%$,$R_{exp}=1.72\%$,$R_B=3.70\%$ 和 $R_F=6.23\%$ 是允许值的范围之内;

(2)从拟合过程中,已观察到全衍射图拟合较好;

(3)得到的晶胞参数列表 1 第 1 行,如 4.4 节分析指出是合理的;

(4)由结晶相衍射峰强度之和 CR_2/结晶相与非

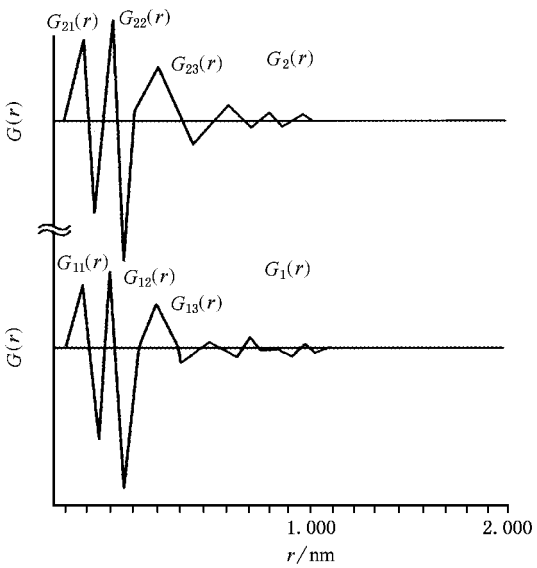

图 4　PET_1 无定形样和 PET_2 样非晶相的约化径向分布函数 $G_1(r)$和 $G_2(r)$

晶相强度总和($CR_2 + AM_2$)的比值,得到 X 射线衍射法测定的近似结晶度 $C_X = 48\%$,和由密度测量值计算的体积结晶度 $C_V = 55\%$,两者比较接近;

(5)由 AM_2 和 AM_1 进行 RDF 计算,得到的非晶相结构参数如 4.5 节所述符合物理意义.

前述三点是适合所有各种类型结晶试样的 Rietveld 法拟合的通用原则,后述二条则是,针对半结晶高聚物这类二相共存试样进行上述研究提出的物理判据.通过上述分析表明本次结果是可靠的.

4.4 结晶相的结构分析

PET 属三斜晶系,单胞中包含一个化学成分单元($C_{10}O_4H_8$),本次由 Rietveld 法精修 PET_2 结晶相获得的晶胞参数和结晶密度值与文献[10,16—19]值,一并列入表 1,首先从表 1 所列 6 组数据存在较大幅度的波动这一点可见,高聚物晶体结构不如低分子物质那么稳定,这是由于高聚物晶体结构测定值除主要受试样加工成型、热历史、内应力、温度和时间等诸多因数影响之外,还与实验条件和数据处理过程引起的误差有关,故不同研究者获得的 PET 晶胞参数是不同的.其次可以就文献[10]的数据作一比较,该文作者首先把熔融 PET 急骤放在冰水中淬火制成纯非晶样,然后把它置于 245℃ 状态下加热 1h 制成 PET_3 结晶样,对该样收集 XDWP 强度数据,由改善的 Ruland 方法即所谓非结构全拟合法计算得到的近似结晶度为 51%,用 DBWS—9006PC 程序对 PET_3 样结晶相进行 Rietveld 法结构精修,从而获得如表 1 第 2 行数据,其精修结果的可靠性指标是 $R_{wp} = 5.96\%$,$R_{exp} = 1.76\%$,$R_B = 4.19\%$,$R_F = 5.08\%$.我们制备 PET_2 样的过程,与 PET_3 样有类似之处,同时也是采用 Rietveld 方法精修结晶相的晶胞参数,其可靠性指标 R 因子,如前述属允许范围之内,基于上述两点,两者的结果存在比对的基本条件。从表 1 可以看出,PET_2 和 PET_3 样的晶胞参数和结晶密度不同,形成这个差别的主要原因看来,正如前述,把 PET 非晶试样在 220℃ 回火处理达 15h 之久才获得 PET_2 试样,可见 PET_2 样结晶时间比 PET_3 长得多,无疑其结晶完整性较好,分子链堆砌更为紧密.这样就能合理解释 PET_2 样晶胞参数 a,b 和 c 比 PET_3 偏小,结晶密度偏大的原因.正如下节对 PET_2 样非晶区结构分析那样,由于 PET_2 样结晶性较好,其非晶区的结构也与 PET_1 样存在一定差别.遗憾的是,文献[10]的作者没有对 PET_3 样分离出来的非晶相的结构进行描述,所以无法对它进行对比分析.

4.5 非晶相的结构分析

由纯非晶试样 PET_1 得到的图 4 $G_1(r)$ 表明,该曲线上存在明显的 3 个主峰 $G_{11}(r) = 0.152$,$G_{12}(r) = 0.253$,$G_{13}(r) = 0.456$nm.依据 PET 结构模型可知,$G_{11}(r)$ 峰位置基本上是对应如图 5 所示 PET 分子链内的参考原子 C_1 与其第 1 近邻等配对原子的统计原子间距,$G_{12}(r)$ 峰位置则是对应于 C_1 原子与其第 2 和第 3 近邻等配对原子的统计原子间距,这两个峰主要反映了分子链内结构重复单元($C_{10}O_4H_8$)在试样非晶区中的聚集状态.$G_{13}(r)$ 峰主要反映了分子链间距的统计分布状态.由 PET_2 样的非晶区散射强度函数 $I(k)$ 计算的 $G_2(r)$ 曲线上的 3 个主峰,$G_{21}(r) = 0.150$,$G_{22}(r) = 0.254$,$G_{23}(r) = 0.460$nm,与 $G_1(r)$ 曲线比较,二者的 3 个峰位置基本一致,但 $G_{21}(r)$,$G_{22}(r)$ 和 $G_{23}(r)$ 的峰强度均略有增大,这就暗示 PET_2 样非晶区中,不仅分子链中结构单元的排列,还是分子链间的排列,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 试样的结晶程度有关.至于试样在不同结晶程度状态下,上述 3 个主峰的变化规律如何?或者说,半结晶高聚物 PET 中非晶区的结构状态变化如何?这是今后我们准备进一步探讨的问题.

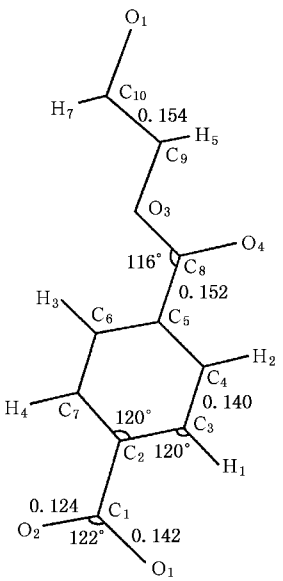

图 5 PET 重复单元的键长和键角

4.6　非晶相 X 射线散射曲线的描述问题

我们通过 XDWP 的分峰程序[20],已经将纯无定形 PET_1 样 AM_1,PET_2 样中 AM_2 的非晶相 X 射线散射曲线分解成 3 个(或 4 个)具有明确结构起源的散射峰,其峰位置依次在 $2\theta_1 = 20°$,$2\theta_2 = 40°$,$2\theta_3 = 80°$ 附近,它们分别对应于正空间附近的 $G_{13}(r) = 0.456$,$G_{12}(r) = 0.253$,$G_{11}(r) = 0.152$nm 3 个峰,这里要着重指出,我们曾用 X 射线衍射仪对称透射法收集拉伸无定形 PET 纤维和薄膜的二维 XDWP 强度,研究表明 $G_{13}(r) = 0.456$nm 这个峰可能扩展,从而可以分解为 $G_{131}(r) = 0.410$ 和 $G_{132}(r) = 0.495$nm 附近的两个峰,前者反映了"分子平面"(羰基与苯环组成的近似平面的($-CO-C_6H_4-CO-$)共轭体系)在面对面配置状态下链间距的统计平均值,后者则反映了"分子平面"在共平面配置状态下链间距的统计平均值.上述 $G_{131}(r) = 0.410$,$G_{132}(r) = 0.495$,$G_{12}(r) = 0.253$,$G_{11}(r) = 0.152$nm 4 个峰不仅与拉伸比率有关,即使在同一拉伸比率下,还与试样受拉伸时,其拉伸方向与纤维轴方向的方位角有关[6—8,21,22].因此,我们提出在(1)式右边的第 2 项用"B 个非晶散射峰 A_t 之和"代替文献中以"多项式"为背景的表述方式,这样(1)式就具有更明确的物理意义.关于这一论点我们将在另文中作进一步论证(待发表工作).

[1] D. C. Prevorsek, *J. Polym. Sci.*, **32**(1971), 343.

[2] W. L. Lindner, *Polymer*, **14**(1973), 9.

[3] P. J. Flory, D. Y. Yoon, K. A. Dill, *Macromolecule*, **17**(1984), 862.

[4] D. Y. Yoon, P. J. Flory, *Macromolecule*, **17**(1984), 868.

[5] Fu-Tian Han, Ren-Man Bin, Zhao Shi-Quan *et al.*, *Polymeric Materials Science & Engineering*, **1**(1994), 118(in Chinese)[韩甫田、宾仁茂、赵士权等,高分子材料科学与工程,**1**(1994),118].

[6] Fu-tian Han, Ren-man Bin, Ji-zhou Chen, *Science in China* (Series B), **40**(3)(1997), 254.

[7] Fu-tian Han, Ji-zhou Chen, Jun-qiao Wang *et al.*, *Acta Physica Chemica Sinica*, **1**(1996), 39(in Chinese)[韩甫田、陈济舟、王俊桥等,物理化学学报,**1**(1996),39].

[8] Fu-tian Han, Pin-an Liu, Ma-long Dong *et al.*, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **12**(5)(1999), 620(in Chinese)[韩甫田、刘平安、董马龙等,化学物理学报,**12**(5)(1999),620].

[9] Ji-zhou Chen, Ji-qiao Wang, Fu-tian Han *et al.*, *Science in China* (Series B), **8**(1992), 15(in Chinese)[陈济舟、王俊桥、韩甫田等,中国科学(B 辑),**8**(1992),15].

[10] P. Riello, G. Fagherazzi, P. Canton *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **28**(1995), 121.

[11] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr*, **22**(1967), 151.

[12] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr*, **2**(1969), 65.

[13] Hong-chao Liu, Chang-lin Guo, *Progress in Physics*, **16**(2)(1996), 228(in Chinese)[刘红超、郭常霖,物理学进展,**16**(2)(1996),228].

[14] J. R. Carvajal, *Physica*, **B192**(1)(1993), 55.

[15] P. R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science (McGraw Hill, New York 1969), § 13.1.

[16] R. DEP. Daubeny, C. W. Bum, C. J. Brown. *Proc. Roy. Soc.*, **A226**(1954), 531.

[17] Yu. Ya. Tomashpolskii, A. S. Markova, S. D. Vysokomolekul, *Polymer. Sci.* (USSR), **6**(1964), 27.

[18] S. Fakirov, E. M. Fischer, G. F. Schmidt, *Macromal. Chem.*, **176**(1975), 2459.

[19] H. G. Kiliam, H. Halboth, E. Jenchel, Z. Kolloid, *Polym.*, **172**(1960), 166.

[20] Li-Ping Guo, Zhi-xu Cheng, *Journal of Instrumental Analysis*, **1**(2000), 5(in Chinese).[郭立平、成之绪,分析测试学报,**1**(2000),5].

[21] Ji-zhou Chen, Jun-qiao Wang, Fu-tian Han, *Acta Physica Sinica* (Overseas Edition), **4**(3)(1995), 204.

[22] Ji-zhou Chen, Jun-qiao Wang, Fu-tian Han, *Acta Physica Sinica*, **43**(7)(1994), 1105(in Chinese)[陈济舟、王俊桥、韩甫田,物理学报,**43**(7)(1994),1105].

CHARACTERIZATION OF THE TWO-PHASE STRUCTURE IN SEMICRYSTALLINE POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)*

HAN FU-TIAN[1)] GUO LI-PING[2)] LIU PING-AN[1)] TANG ZHEN-FANG[1)] SHI QI-HONG[3)]

[1)] (*Guangdong Institute of Analysis*, *Guangzhou* 510070, *China*)

[2)] (*China Institute of Atomic Energy*, *Beijing* 102413, *China*)

[3)] (*Science Institute of Shantou University*, *Shantou* 515063, *China*)

(Received 15 September 2000; revised manuscript received 13 November 2000)

ABSTRACT

The X-ray diffraction whole pattern (XDWP) data of semicrystalline poly (ethylene terephthalate) PET_2 sample were collected in the symmetric reflection geometry on a diffractometer, employing a copper target ($K\alpha$ wavelength = 0.15418nm). The XDWP was fitted by combining the Rietveld method and Fourier filtering technique, Rietveld structure refinement for PET_2 crystalline phase was done, the unit-cell parameters obtained being $a = 0.445$, $b = 0.592$, $c = 1.072$nm, $\alpha = 99.6$, $\beta = 116.9$, $\gamma = 111.9$(°), and the density of the sample being $d_c = 1.495$(g/cm^3). Meanwhile, the XDWP was separated into two parts, CR_2 crystalline region and AM_2 non-crystalline region in PET_2. The reduced radial distribution function $G_2(r)$ was calculated from AM_2, finding three main peaks, $G_{21}(r) = 0.150$, $G_{22}(r) = 0.254$, $G_{23}(r) = 0.460$nm, which characterize the structure of the non-crystalline phase in PET_2. We suggest that the amorphous curve is best taken as the sum of several non-crystalline scattering peaks. Reliability and reasonableness of the structural parameters of the crystalline phase and the non-crystalline phase are discussed. In conclusion, it is a very effective method that the combination based on the Fourier filtering technique and the full-pattern diffraction least-squares refinement (Rietveld method) and the radial distribution function analyses to study the two-phase structure in semi-crystalline polymers.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), the two-phase coexistent structure, Rietveld method, radial distribution function, Fourier filtering technique

PACC: 6110F, 6110M, 6140D, 6140K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 2870258) and Guangdong (Grant No. 970586).