

小角 x 射线散射结晶聚合物结构的研究

赵 辉^{1)†} 董宝中¹⁾ 郭梅芳²⁾ 王良诗²⁾ 乔金梁²⁾

¹⁾中国科学院高能物理研究所北京同步辐射实验室,北京 100039)

²⁾中国石油化工股份有限公司北京化工研究院,北京 100013)

(2002 年 5 月 10 日收到 2002 年 6 月 7 日收到修改稿)

利用结晶聚合物的“三相结构”模型计算了结晶聚合物的一维电子密度相关函数,结论是三相模型的片层厚度和不变量与两相结构的意义不同.利用计算结果分析了一批样品的结构参量,发现用 Ruland 方法得到的结晶过渡层的厚度与用一维电子密度相关函数的结果是一致的.用 Bragg 定律求出的结晶聚合物的长周期与相关函数法长周期相差很多.这是因为两种分析结晶过渡层厚度的方法都是以样品电子密度的不均匀区为基础的,本质是一致的.但是 Bragg 法的长周期与相关函数法的长周期代表的范围不同.

关键词:小角 x 射线散射, 结晶聚合物, 三相结构, 相关函数

PACC: 7870C, 6110D

1. 引 言

Flory 等^[1]在理论上证实了结晶聚合物在结晶-非晶之间存在着一个中间相,说明了结晶聚合物是“三相结构”,不是传统的“两相结构”.许多学者使用各种实验技术和方法来证明 Flory 理论,研究中间相对结晶聚合物的物理性质的影响.小角 x 射线散射方法被广泛的用于这种结构的研究^[2].

结晶聚合物的小角 x 射线散射曲线存在离散的散射峰,这与它的结晶-非晶周期性结构即长周期结构是对应的.周期性结晶聚合物具有重要的用途.结晶聚合物的结构参量是制约和影响聚合物各种物理和化学性能的直接因素. Strobl 等^[3]用结晶聚合物的“两相结构”模型计算了结晶聚合物的一维电子密度相关函数,用它来确定结晶聚合物的结构参量.这是一种统计方法^[4]. Strobl 把这个方法得到的结论直接应用到“三相结构”,但是“两相结构”的结论直接应用到“三相结构”聚合物时对不变量、结晶层厚度的定义是不妥的.我们用具有线性电子密度分布过渡层的“三相结构”模型重新推导了具有周期性结构的结晶聚合物的一维电子密度相关函数,从理论上得到了不变量和结晶层厚度与散射曲线的对应关系,

改正了这些参量的定义,并应用所得结果对一些样品进行了分析.

用小角散射方法测量材料的结构参量还有很多方法.比如测量材料的边界层厚度就有 Ruland 方法^[5].这是 Ruland 提出的用修正的 Porod 定律计算过渡层的方法.一般认为,均匀材料中的平均电子密度是没有涨落的.所以, Vonk^[6]通过分析材料中的电子密度的梯度平方的平均值来判断过渡层的厚度.当这个值不为 0 时,就是过渡层的范围.对于结晶聚合物的长周期,也用小角散射数据直接通过 Bragg 定律来判断的^[7].本文中,我们比较了一些不同方法的结果.有些方法的结果是一致的,有些差别很大.

2. 结晶聚合物的结构模型

结晶聚合物可以看成是由各向同性的、均匀分布的稠密砌层薄片构成.平行和垂直片层表面堆砌层的尺寸远大于片层间距离,片层堆砌遵守相同内部统计规律.这样系统的散射直接与垂直于堆砌表面直线方向上的电子密度分布 $K(z)$ 相联系.垂直于堆砌片层平面的直线交替的通过电子密度为 η_a 的非晶区和电子密度为 η_c 的结晶区.一组堆砌乃至整

[†]E-mail: Zhaoh@mail.ihep.ac.cn

个系统的平均电子密度值在 η_a 和 η_c 之间, 记为 $\langle \eta \rangle$. 对于两相模型, 认为结晶区和非晶区是直接过渡的. 若是三相结构, 在晶区与非晶区之间, 存在过渡层. 可以想象过渡层中的电子密度不会是突变的. 我们研究一种简单的情况. 假设过渡层中的电子密度是在 η_a 与 η_c 之间线性变化的. 如图 1 所示. 其中 E 为过渡层的厚度, d 为结晶区的厚度, L 为一个周期的长度. 在这种情况下, 结晶聚合物在垂直于片层方向的电子密度分布可以表示为

$$\eta(z) = \begin{cases} \eta_c & |z| < \frac{d}{2}; \\ \eta_c - \frac{\eta_c - \eta_a}{E} \left(|z| - \frac{d}{2} \right) & \frac{d}{2} < |z| < \frac{d}{2} + E; \\ \eta_a & \frac{d}{2} + E < |z| < \frac{L}{2}, \end{cases}$$

$$\eta(z + L) = \eta(z). \tag{1}$$

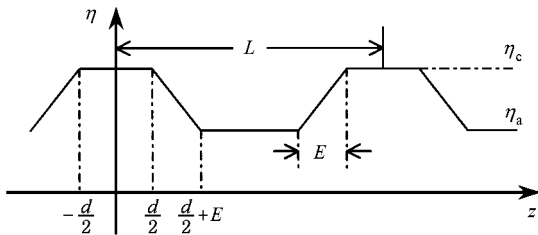


图 1 “三相结构”结晶聚合物的电子密度分布示意图

一维电子密度相关函数 $K(z)$ 用于描写电子密度起伏在空间的相关性, 即 $K(z)$ 表示相距为 z 的两个体元具有相同电子密度的概率. $K(z)$ 的定义为

$$K(z) = \langle [\eta(z') - \langle \eta \rangle][\eta(z' + z) - \langle \eta \rangle] \rangle, \tag{2}$$

式中 $\langle \rangle$ 代表在一个周期内对所有的 z' 取平均值. 用非晶区电子密度 η_a 作为参考值, 可以得到较为简单的计算相关函数的公式

$$K_a(z) = \langle [\eta(z') - \eta_a][\eta(z' + z) - \eta_a] \rangle. \tag{3}$$

这两个相关函数只相差一个常数

$$K_a(z) = K(z) + (\langle \eta \rangle - \eta_a)^2. \tag{4}$$

可以在实际计算中利用上式修正.

散射强度分布 $I(s)$ 与相关函数之间的变换关系式为^[8]

$$K(z) = \int_0^\infty 4\pi s^2 I(s) \cos 2\pi s z ds, \tag{5}$$

式中 s 为倒易空间中的坐标, 用 Bragg 角 θ 和 x 射线的波长 λ 表示为 $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$.

Strobl^[4] 讨论了结晶聚合物一维电子密度相关函数的形状和性质. 他首先解释了具有严格周期性的两相系统, 然后分析了各种破坏这种严格周期性的因素对一维电子密度相关函数所造成的影响. 下面我们计算 (1) 式所示的模型的一维电子密度相关函数, 并利用所得的结果分析测试的样品. 设结晶层的厚度 d 小于非晶层的厚度, 这是不失一般性, 因为结论是对称的. 首先在一个周期内利用下面的公式计算:

$$K_a = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} [\eta(z') - \eta_a][\eta(z' + z) - \eta_a] dz'. \tag{6}$$

只有在 $\eta(z')$ 与 $\eta(z' + z)$ 重叠的区域这个积分才存在. 根据这个特点, 可以求得

$$K_a(z) = \begin{cases} \frac{1}{L} (\eta_c - \eta_a)^2 \left(\frac{1}{3} \frac{z^3}{E^2} - \frac{z^2}{E} + d + \frac{2}{3} E \right) & |z| < E; \\ \frac{1}{L} (\eta_c - \eta_a)^2 (-z + d + E) & E < |z| < d; \\ \frac{1}{LE^2} (\eta_c - \eta_a)^2 \left[\frac{1}{6} (z - d)^3 - E^2 (z - d) + E^3 \right] & d < |z| < d + E; \\ \frac{1}{6LE^2} (\eta_c - \eta_a)^2 (-z + d + 2E)^3 & d + E < |z| < \min\left(d + 2E, \frac{L}{2}\right); \\ 0 & d + 2E < |z| < \frac{L}{2}, \text{ 仅当 } d + 2E < \frac{L}{2}, \end{cases} \tag{7}$$

$$K_a(L + z) = K_a(z).$$

不难求得

$$(\langle \eta \rangle - \eta_a)^2 = \frac{1}{L}(\eta_c - \eta_a)^2 \left(\frac{d + E}{L} \right).$$

这样也就知道了 $K(z)$. 设定其中的一些值, 可以画出 $K(z)$ 的曲线, 其结果见图 2. 可以看出, 在 $K(z)$ 上存在一段直线段. 这段直线段延长后与坐标轴相交成一个三角形, 称为“自相关三角形”^[9]. 它与纵坐标轴相交的数值对应不变量 Q . 由上面的推导知道直线段的第一个端点对应的 z 值就是过渡层厚度 E , 曲线的第一个最大点对应的横坐标数值就是长周期 L .

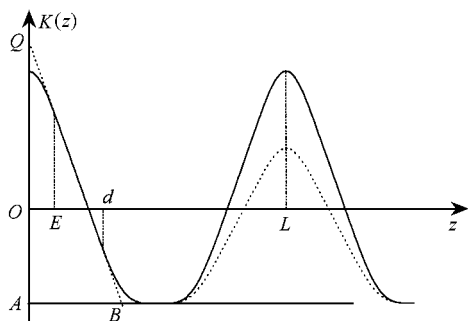


图 2 对应图 1 模型的一维电子密度相关函数曲线

有一点要注意, 在以前的文献中, 直接应用“两相结构”的结论, 认为直线段 QB 与曲线基线 AB 的交点 B 对应的横坐标数值是晶片的厚度^[4]. 根据我们的计算可以看出, 应该是直线段的第二个端点对应的横坐标数值是晶片的厚度 d . 同时发现不变量的定义也有不同. 人们在具有过渡层的结晶聚合物中一直沿用“两相模型”的不变量定义, 即

$$Q = w_c(1 - w_c)(\eta_c - \eta_a)^2, \quad (8)$$

式中 $w_c = d/L$ 为结晶度. 但是根据上面的计算, 对于“三相模型”的不变量, 在图 2 中, 不难得到直线与纵坐标轴的交点

$$Q = u(1 - w)(\eta_c - \eta_a)^2. \quad (9)$$

这时 $w = \frac{d+E}{L}$ 已经不再代表结晶度了. 这在处理三相结构的结晶聚合物时一定要注意. 真实的聚合物还要考虑长周期的不规则性、片层厚度的不规则性, 以及样品的大小的有限性等, 所以图 2 中的散射曲线的尾部更接近虚线的样子.

3. 实验与结果

采用热压法制备聚合物样品(见表 1): 1, 2 号样

品为不同型号的 Ziegler-Nata 催化剂生产的聚丙烯均聚物(i-PP) 3—7 号样品为不同商品牌号的聚丙烯树脂(PP). 样品在 220℃ 热压成 70mm × 70mm × 2mm 的片材. 样品的小角 x 射线散射测试是在北京中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置(BSRF)的 4B9A 光束线上的小角散射实验站完成的. 实验条件为储存环的电子能量为 2.2GeV, 平均束流强度为 80mA, 使用长狭缝准直系统, 入射 x 射线的波长为 0.154nm, 用成像板记录散射信号的强度. 散射强度扣除了背底和空气散射的信号. 样品 AW-564 的散射曲线如图 3 所示. 可以明显地看出它存在一个衍射峰. 衍射峰对应散射矢量 $s = 0.36\text{nm}^{-1}$. 由 Bragg 定律 $2L_b \sin\theta = n\lambda$, 可以求出这个样品的 Bragg 长周期 $L_b = 17.43\text{nm}$. 对应图 3 中的散射曲线, 用(5)式编写程序作出它的相关函数曲线, 进而求出样品 AW-564 的相关函数长周期. 但是在大角度处散射数据的误差对 $z = 0$ 附近相关函数的影响很大^[6], 而且在大角度处由于电子密度涨落引起的数据起伏很大, 这不是真实的散射, 需要用 Porod 定律修正^[10]. 在这里采用模糊散射数据计算相关函数. 对于模糊散射数据, 相应的 Porod 定律为

$$I(s) = K_p S^{-3} \exp(-4\pi^2 \sigma^2 s^2), \quad (10)$$

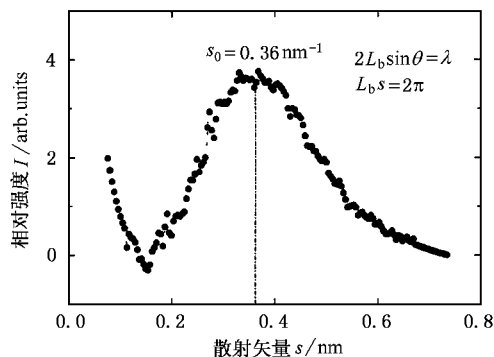


图 3 样品 AW-564 的散射曲线

式中 K_p 为 Porod 常数, σ 是与过渡层厚度有关的一个参量^[11]. 用这个定律预测的数据代替大角部分起伏大的散射数据. 在实验过程中, 由于对直通光的遮挡, 所以零度角附近的数据损失掉了. 这部分数据, 利用 Guinier 近似律^[12]插值补充. 否则会影响相关函数后面的数据, 影响长周期的数值. 散射数据经过修正后做出的样品 AW-564 的相关函数曲线如图 4 所示. 由图 4 可以求出样品 AW-564 的相关函数长周期为 $L_c = 13.52\text{nm}$, 晶区厚度为 $d = 3.93\text{nm}$ 和过

渡层厚度为 $E = 2.45\text{nm}$. 比较 L_c 和 L_b , 可以看出它们并不相等.

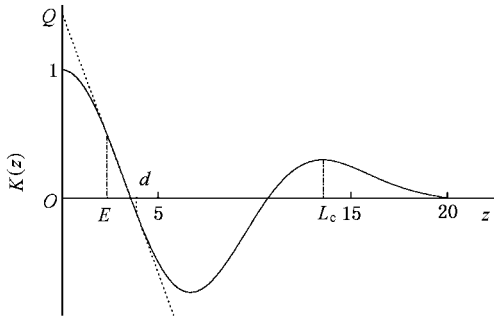


图 4 样品 AW-564 的相关函数曲线及其对应的结构参量

关于求结晶聚合物的过渡层厚度, Vonk^[6] 推荐使用 Ruland 提出的方法. 使用 Ruland 方法^[1,13,14], 我们得到样品 AW-564 的过渡层厚度为 $E_R = 2.30\text{nm}$. 与相关函数法的结果比较, 它们是非常接近的. 对一批结晶聚合物样品的测试结果见表 1.

表 1 结晶聚合物样品结构参量

序号	编号	L_c/nm	L_b/nm	d/nm	E/nm	E_R/nm
1	N-PP	11.66	15.60	3.22	1.84	1.85
2	N-1	12.23	15.75	3.57	2.16	2.21
3	700R	15.22	18.49	3.34	1.94	1.98
4	1740	11.70	15.23	3.35	1.80	1.83
5	BW-101	11.61	14.71	3.16	1.76	1.83
6	AW-564	13.52	17.43	3.93	2.34	2.30
7	7726-0	12.19	15.99	3.44	2.02	2.14

4. 结 论

应用结晶聚合物的“三相结构”模型, 计算了一维电子密度相关函数, 改正了 Strobl 认为结晶聚合物的结晶层厚度为相关函数曲线中的自相关三角形与曲线基线的交点对应的横坐标的结论. 从计算的结果可以看出, 结晶层的厚度应该是曲线中的直线段中的第二个端点对应的横坐标. 对于三相结构的结晶聚合物, 其不变量的定义也与二相结构的结晶聚合物有所不同. 它的定义为(9)式. 与(8)式形式相同, 但结晶度的定义不同. 对一些结晶聚合物样品的分析, 可以看出用 Ruland 方法得到的结晶过渡层厚度与相关函数法得到的结果较为一致. 这是因为 Ruland 法本质是分析电子密度分布的不均匀性的范围, 即相与相之间的电子密度过渡区域. 而电子密度相关函数法也包括了对两相(结晶和非晶)之间的过渡的分析. 当然, 在我们的模型中, 采用了线性过渡模式, 但是它不影响最后的结论. 这个观点可以从上面的计算中直接得出. 所以说, 两种方法从本质上看具有一致性.

在用相关函数法计算结晶聚合物的长周期与用 Bragg 定律计算的结果(Bragg 间距)差别很大, 这个原因需要从小角散射的特性和光学干涉理论来分析. 实际上, 用 Bragg 定律计算得到的 Bragg 间距与用相关函数法得到的样品的长周期代表不同的区域. 这一点我们将另文解释.

[1] Flory P J, Yoon D Y and Dill K 1984 *Macromolecules* **17** 862
 [2] Stribeck N and Ruland W 1978 *J. Appl. Cryst.* **11** 535
 [3] Strobl G R and Schneider M 1980 *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* Ed **18** 1343
 [4] Meng Z F 1996 *Theory and Application of Small Angle x-ray Scattering* (Changchun: Jilin Science and Technology Press) p245 (in Chinese) [孟昭富 1996 小角 x 射线散射理论和应用(长春:吉林科学技术出版社)第 245 页]
 [5] Ruland W 1971 *J. Appl. Cryst.* **4** 70
 [6] Vonk C G 1973 *J. Appl. Cryst.* **6** 81
 [7] Zhu Y P and Ye Y D 1992 *Journal of Chinese User of the Rigaku x-ray Diffractometer* **5** 1 (in Chinese) [朱育平、叶宇达 1992 理学 x 射线衍射仪用户协会论文集 **5** 1]

[8] Vonk C G and Kortleve G 1967 *Kolloid Z. Z. Polym.* **19** 220
 [9] Strobl G R, Schneider M J and Voigt-Martin I G 1980 *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* Ed **18** 1361
 [10] Koberstein J T, Morra B and Stein R S 1980 *J. Appl. Cryst.* **13** 34
 [11] Yin J H and Mo Z S 2001 *Modern Macromolecule Physics* (Beijing: Science Press) p532 (in Chinese) [殷敬华、莫志深 2001 现代高分子物理学(北京:科学出版社) p532]
 [12] Guinier A and Fournet G 1955 *Small-Angle Scattering of x-rays* (New York: Wiley) p25
 [13] Li Z H et al 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 1312 (in Chinese) [李志红等 2000 物理学报 **49** 1312]
 [14] Li Z H et al 2001 *Chin. Phys.* **10** 429

Small-angle x-ray scattering study on the structure of crystal line polymer

Zhao Hui¹⁾ Dong Bao-Zhong¹⁾ Guo Mei-Fang²⁾ Wang Liang-Shi²⁾ Qiao Jin-Liang²⁾

¹⁾(Beijing Synchrotron Radiation Laboratory , Institute of High Energy Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 , China)

²⁾(Beijing Research Institute of Chemical Industry , China Petroleum and Chemical Corporation , Beijing 100013 , China)

(Received 10 May 2002 ; revised manuscript received 7 June 2002)

Abstract

The three-phase structure model of crystal line polymer is used to calculate the one-dimensional electron density correlation function. The conclusion is that the definitions of lamellar thickness and invariant are not the same as those in the two-phase structure. Then utilizing this result to analyze some specimens , we found that the crystalline transition-layer thicknesses obtained by the correlation function method agree with those by the Ruland method , but the long periods obtained by correlation function are much different from the Bragg spacings. The reason is that the two methods to calculate crystalline transition-layer thicknesses are all based on the non-homogeneous area of the specimen electron density and have the same nature. However , the Bragg spacing and the correlation-function long period represent different regions of the non-homogeneous area.

Keywords : small-angle x-ray scattering , crystal polymer , three-phase structure , correlation function

PACC : 7870C , 6110D