

# 小角 x 射线散射结晶聚合物过渡层厚度的测定

赵 辉<sup>1)2)</sup> 郭梅芳<sup>3)</sup> 董宝中<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室,北京 100039)

<sup>2)</sup>鞍山师范学院物理系,鞍山 114005)

<sup>3)</sup>中国石油化工股份有限公司北京化工研究院,北京 100013)

(2003 年 6 月 30 日收到,2003 年 7 月 29 日收到修改稿)

由于结晶聚合物中的过渡层是弥散的,而修正的 Porod 定律是解决这种问题的有效方法之一.把相关函数法和 Porod 定律法求结晶聚合物的过渡层厚度进行了比较,它们的计算结果是一致的.

关键词:小角 x 射线散射,结晶聚合物,过渡层厚度,相关函数法, Porod 定律

PACC: 7870C, 6110D

## 1. 引 言

最初人们用“两相模型”来解释结晶聚合物,认为结晶聚合物具有结晶和非晶交替排列的周期性结构<sup>[1]</sup>.用这个结构可以解释结晶聚合物的小角散射强度曲线存在干涉峰的现象. Strobl 等<sup>[2]</sup>探讨了这种周期性的两相体系,提出了用电子密度相关函数计算结晶聚合物长周期的方法.用这个方法计算出的长周期与用 Bragg 公式计算出来的结晶面之间的距离并不相等.文献[3,4]设想结晶聚合物在结晶和非晶之间存在过渡层,提出了具有过渡层结构的结晶非晶交替分布的一维模型.这个模型被称为“准二相模型”.现在过渡层参数是结晶聚合物的一个重要参数.它制约和影响聚合物的各种物理和化学性能.所以测量这个参数,并通过控制实验条件及分子结构来控制结晶聚合物的过渡层厚度,是结晶聚合物研究的一个重要课题.

小角 x 射线散射测试是研究结晶聚合物的重要方法<sup>[5]</sup>. Strobl 等<sup>[2]</sup>提出的一维相关函数法是测定结晶聚合物过渡层厚度的公认方法. Porod 定律是基于理想的两相系统的理论,但是 Ruland<sup>[6]</sup>修正的 Porod 定律考虑了过渡层存在的情况.所以可以探讨用修正的 Porod 定律来求结晶聚合物的过渡层厚度.本文应用小角 x 射线散射长狭缝准直条件下所

测得的模糊强度数据,用相关函数法和 Porod 法对结晶聚合物过渡层的厚度进行了计算和比较.

## 2. 平均过渡层的计算方法

### 2.1. Porod 法

根据 Porod 定律,对于理想的两相体系,在长狭缝准直条件下,曲线 $[h^3 K(h)]h^2$ 在散射角趋于大值时趋于一直线,即

$$\lim [h^3 K(h)] = K, \quad (1)$$

其中  $K$  是 Porod 常数<sup>[7]</sup>.但是,在很多情况下,所研究的体系并不是理想的两相体系.这时,曲线 $[h^3 K(h)]h^2$ 在散射角趋于大值时并不趋于一直线,而是向上偏离(正偏离)或向下偏离(负偏离)<sup>[6-9]</sup>(图 1).正偏离是由于材料中的热密度起伏、广角衍射在小角区的影响、颗粒内电子密度的起伏等因素引起的.这时曲线 $[h^3 K(h)]h^2$ 在散射角趋于大值时可以表示成

$$\lim [h^3 K(h)] = K + \sigma^2 h^2. \quad (2)$$

负偏离来自模糊的相边界,即两相间没有明显的相边界,存在一定宽度的两相间过渡区.在这个区域内电子密度缓慢地从一相的电子密度  $\rho_1$  变到另一相的电子密度  $\rho_2$ .在这种情况下,当散射角趋于大值时,曲线 $[h^3 K(h)]h^2$ 将发生负偏离,即

$$\lim [h^3 K(h)] = K - \sigma^2 h^2. \quad (3)$$

(2)(3)式中的  $\sigma$  是界面层厚度参数,它代表电子密度不均匀区的尺度.

综上所述,作出样品的  $[h^3 K(h)]-h^2$  曲线,就可以判断所研究的体系是否为严格的两相体系.若不是严格的两相体系,通过曲线的正偏离或负偏离,能够判断出引起偏离的原因.如是负偏离,就可以判断所研究的两相体系两相之间存在过渡层,并且可以用  $[h^3 K(h)]-h^2$  曲线把过渡层的厚度求出来.

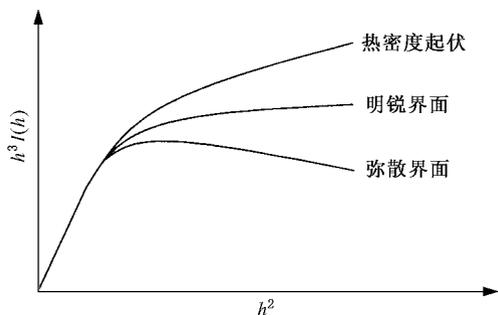


图1 Porod 定律和两种偏离情况

## 2.2. 电子密度相关函数法

散射是由于材料内部的电子密度分布不均匀引起的.对于结晶聚合物,假设电子密度变化服从线性规律,即电子密度的改变是沿着垂直于片层方向的.这时,可以近似地只考虑沿这一方向的一维电子密度相关函数.根据 Debye-Bueche 的散射理论<sup>[10]</sup>,体系的散射强度为

$$K(h) = I_e \eta^2 V_s \int_0^\infty \chi(r) r^2 \frac{\sin(hr)}{hr} dr, \quad (4)$$

式中  $\eta^2$  是  $r = 0$  处的均方电子密度起伏,  $I_e$  是一个电子的散射强度,  $V_s$  是散射单元的体积,  $h = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$  是散射矢量,  $2\theta$  和  $\lambda$  分别是散射角和  $x$  射线的波长.设  $x$  沿片层法向方向,那么这个方向的相关函数  $\chi(x)$  可由散射强度  $K(h)$  的 Fourier 变换得到,

$$\chi(x) = \frac{\int_0^\infty K(h) h^2 \cos(hx) dh}{\int_0^\infty K(h) h^2 dh}. \quad (5)$$

应用(5)式,编写了 Fortran 程序,用这个程序计算被测试样品的相关函数曲线.准两相体系结晶聚合物的相关函数曲线示意图如图 2 所示.根据 Strobl 理论<sup>[21]</sup>,结晶聚合物的相关函数曲线反映结晶聚合物内部结晶区非晶区电子密度周期性的变化,

当结晶区和非晶区之间存在过渡层时,相关函数的自相关三角形的斜边有一段弯曲,这段弯曲的横向长度就代表过渡层的厚度.所以应用相关函数曲线可以求出聚合物中由结晶区到非晶区的过渡层厚度.图 2 中直线段对应的第一个横坐标  $E$  就是过渡层的厚度.

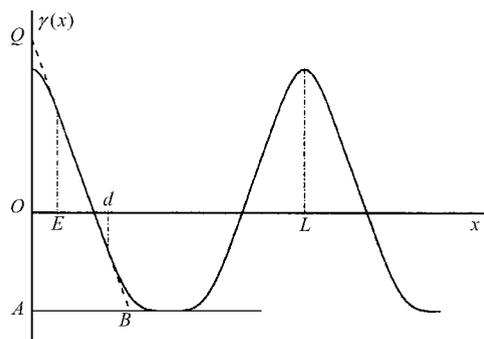


图2 准两相体系结晶聚合物的相关函数曲线示意图及其过渡层厚度  $E$

## 3. 实 验

采用热压法制备聚合物样品:1—3号样品为不同型号的 Ziegler-Natta 催化剂生产的聚丙烯均聚物(i-PP)4—10号样品为不同商品牌号的聚丙烯树脂(PP).样品在  $220^\circ\text{C}$  热压成  $70\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的片材.

样品的小角  $x$  射线散射测试在北京同步辐射装置(BSRF)的 4B9A 光束线上的小角散射实验站完成.实验条件为储存环的电子能量为 2.2 GeV,平均束流强度为 80 mA,使用长狭缝准直系统,入射  $x$  射线的波长为 0.154 nm,用成像板记录散射信号的强度.散射强度扣除了本底和空气散射的信号.

## 4. 结果和讨论

根据每个被测试样品的散射强度数据,做出它的 Porod 曲线,可以看到结晶聚合物的 Porod 曲线是负偏离的.在高角区用直线拟合负偏离的 Porod 曲线,如图 3 所示.用得到的斜率计算过渡层的厚度,计算的结果见表 1.

使用相关函数法计算结晶聚合物的过渡层厚度之前,需要把样品的散射强度数据向两个方向外推.因为(5)式中的积分区域是  $0 \leq h < \infty$ ,但是在实验

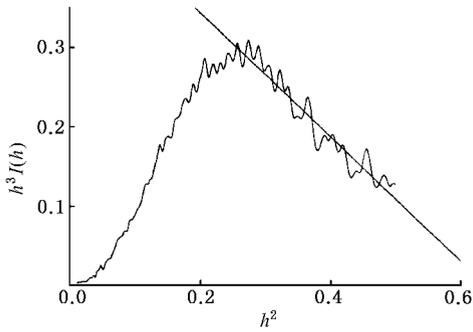


图3 样品3的 Porod 曲线及其直线拟合

表1 结晶聚合物样品的过渡层厚度(单位为 nm)

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
相关函数法	2.04	1.78	1.75	1.83	1.54	2.05	2.05	2.24	2.24	2.20
Porod 定律法	2.11	1.84	1.76	1.82	1.69	2.00	2.03	2.18	2.14	2.09

上不能获得区域  $0 \leq h < \infty$  的所用散射数据,这是由于积分限超出了实验的探测范围,所以要把实验数据外推到区域  $0 \leq h < \infty$  完成相关函数的计算. 如果实验探测到的范围是  $[h_1, h_2]$ , 那么(5)式的积分要分成三个部分,例如对于积分<sup>[11]</sup>

$$Q = \int_0^{\infty} K(h) h^2 dh, \quad (6)$$

要分成

$$Q = \int_0^{h_1} K(h) h^2 dh + \int_{h_1}^{h_p} K(h) h^2 dh + \int_{h_p}^{\infty} K(h) h^2 dh. \quad (7)$$

(7)式的第一个积分需要应用 Guinier 关系式<sup>[12]</sup>

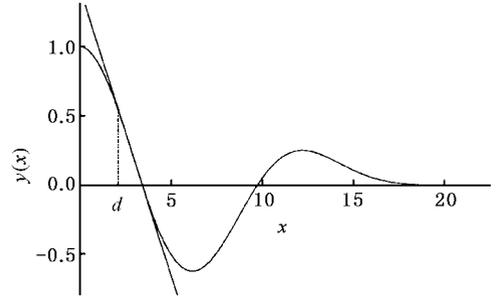
$$K(h) = I_e N n^2 e^{-h^2 R_C^2/3} \quad (8)$$

求出. 这里  $n$  是每个散射单元的总电子数,  $N$  是散射单元数目,  $R_C$  是散射单元相对于电荷中心的回转半径. 作出 Guinier 曲线  $\ln(K(h)) - h^2$ , 近似认为这个曲线在区域  $[0, h_C]$  ( $h_C > h_1$ ) 为直线,  $h_C$  是 Guinier 直线上的点, 该点位于测量到的散射数据中. 插值补充  $[0, h_C]$  区域的散射强度, 用差值得到的数据再作积分.

第二个积分就是实验数据的数值积分, 第三个积分要应用 Porod 定律计算, 即要做出被测样品的 Porod 曲线. 积分的起始点是  $h_p$ , 它要从 Porod 曲线  $[h^3 K(h)] - h^2$  上的 Porod 区 ( $h_p < h_2$ ) 的起始点决定, 即 Porod 直线的起点. 用 Porod 曲线  $[h^3 K(h)] - h^2$  插

值决定区域  $[h_p, \infty)$  的  $I$  后(7)式就可以计算出来.

用上述方法可以计算被测样品的相关函数, 作出它们的相关函数曲线就可以求出样品的过渡层厚度. 图4就是样品3的相关函数曲线. 计算结果见表1.

图4 样品3的相关函数曲线及其过渡层厚度  $d$ 

结晶聚合物的相关函数理论与负偏离 Porod 定律对材料的过渡层的解释是一致的. 如果样品不是理想的两相体系, 那么它的相关函数曲线中的直线段的起始点的横坐标不会为零. 这说明样品中含有半晶的成分. 这个半晶区域不会是均匀的, 是由结晶区向非晶区渐进过渡的. 负偏离的 Porod 曲线反映的物理本质是样品的散射不是微孔本身完成的. 它表明样品中存在微结构的不均匀性即存在一定尺度的微密度起伏. 这种密度不均匀区存在于结晶和非晶区, 可能是晶化不完全的无定形成分. Flory 等<sup>[13]</sup>根据晶体点阵模型从理论上证明了结晶聚合物中结晶区和非晶区之间存在过渡层. 在不同的物理和化学条件下这个过渡层可以向结晶区或非晶区转化. 所以它是决定结晶聚合物的物理和化学性质的一个重要参数.

从表1中可以看出, 相关函数法和 Porod 定律法在计算聚合物过渡层的厚度时给出了较为一致的结论. 但前一方法的计算过程较为复杂, 受很多不确定因素的影响, 如数据的外推过程、直线段的寻找等. 后一种方法就方便得多. 上述研究证明了修正的 Porod 定律是计算结晶聚合物的过渡层厚度的有效方法之一.

## 5. 结 论

1) 结晶聚合物的 Porod 曲线是负偏离的. 这说明结晶区和非晶区不是明锐过渡的, 它们之间的电子密度是逐步过渡的, 存在一个过渡区, 这个过渡区

的厚度可以由 Porod 曲线求出.

2) 相关函数法是求结晶聚合物结构参数的公认方法. 从相关函数曲线的自相关三角形的斜边存在一段弯曲部分可以断定, 所研究的结晶聚合物的结晶区和非晶区之间的电子密度是逐渐过渡的, 过

渡层的厚度就是弯曲部分的横向长度.

3) 对一批样品的分析, 比较上述两种方法的结果, 可以知道它们的结果是比较一致的. 所以, 可使用 Porod 曲线简单地求出结晶聚合物的结晶区和非晶区之间的过渡层厚度.

- [ 1 ] Yin J H , Mo Z S 2001 *Modern Macromolecule Physics* ( Beijing : Science Press ) p473 ( in Chinese ) [ 殷敬华、莫志深 2001 现代高分子物理学 ( 北京 科学出版社 ) 第 473 页 ]
- [ 2 ] Strobl G R , Schneider M 1980 *J. Polym. Sci.* ( Polym. Phys. Ed. ) **18** 1343
- [ 3 ] Tsvankin D Y , Zubov Y A , Kitaigorodskii A I 1968 *J. Polymer Sci.* **C 6** 4081
- [ 4 ] Buchanan D R , McCullough R L , Miller R L 1966 *Acta Cryst.* **20** 922
- [ 5 ] Zhao H , Dong B Z , Guo M F *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2887 ( in Chinese ) [ 赵 辉、董宝中、郭梅芳等 2002 物理学报 **51**

- 2887 ]
- [ 6 ] Ruland W 1971 *J. Appl. Cryst.* **4** 70
- [ 7 ] Porod G 1951 *Kolloid Z. Z. Polym.* **124** 83
- [ 8 ] Koberstein J T , Morra B , Stein R S 1980 *J. Appl. Cryst.* **13** 34
- [ 9 ] Vonk C G 1973 *J. Appl. Cryst.* **6** 81
- [ 10 ] Debye P , Bueche A M 1949 *J. Appl. Phys.* **20** 518
- [ 11 ] Benjamin S H , Ravi K V 1998 *J. Synchrotron Rad.* **5** 23
- [ 12 ] Guinier A , Fournet G 1955 *Small-Angle Scattering of X-Rays* ( New York : John Wiley & Sons Inc ) pp24—28
- [ 13 ] Flory P J , Yoon D Y , Dill K A 1984 *Macromolecules* **17** 862

## Determination of the transition-layer thickness of a crystalline polymer by using small-angle x-ray scattering

Zhao Hui<sup>1,2)</sup> Guo Mei-Fang<sup>3)</sup> Dong Bao-Zhong<sup>1)</sup>

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

<sup>2)</sup> ( Department of Physics , Anshan Normal College , Anshan 114005 , China )

<sup>3)</sup> ( Beijing Research Institute of Chemical Industry , China Petroleum and Chemical Corporation , Beijing 100013 , China )

( Received 30 June 2003 ; revised manuscript received 29 July 2003 )

### Abstract

The thickness of transition layer of a crystalline polymer is generally calculated by one-dimensional electron density correlation function. If the transition layer of the crystalline polymer is diffusive, the corrected Porod's law is an effective method to deal with the diffuse transition layer of pseudo two-phase material. The method of Porod's law is used to compute the thickness of transition layer of crystalline polymer and compared with that of correlation function. The conclusion is that the two methods obtain identical thickness of the transition layer.

**Keywords :** small angle x-ray scattering , crystalline polymer , thickness of transition layer , correlation function , Porod's law

**PACC :** 7870C , 6110D