

# PET 和 PBT 变态球晶的小角 激光散射研究

蔡宝连 张广礼 吴法祥  
(天津大学 材料系) (南开大学 物理系)

## 提 要

PET 和 PBT 在淬火或退火时可分别生成正常球晶或变态球晶, 本文用小角激光散射法考察了变态球晶的形成条件和光散射图形, 用有效偶极矩模型, 结合傅里叶变换原理, 分析了变态球晶光散射图形的成因, 指明了变态球晶中分子链的排列方式。

关键词: 小角激光散射, 变态球晶, 有效偶极矩模型。

## 一、前 言

PET(聚对苯二甲酸乙二酯)和 PBT(聚对苯二甲酸丁二酯)均是性能优异的工程塑料, 属于结晶性聚合物, 晶体结构对性能有很大的影响, 研究其结晶行为和晶体结构具有一定的现实意义和理论意义。PET 和 PBT 除了生成正常球晶之外, 还可生成变态球晶。在文献中虽对变态球晶的出现有所报道<sup>[1,2]</sup>, 但对内部结构缺乏研究。本文用小角激光散射法考察了 PET 和 PBT 变态球晶的形成条件, 采用有效偶极矩模型分析了变态球晶散射图形的成因。

## 二、实验结果

### 1. 试样制备

将少量样品 PBT(或 PET)放于两个盖玻片间, 分别于 270°C 和 300°C 压制成试片(厚度约 30 μm), 然后迅速移入分别恒定在 70°C、80°C、90°C 和 100°C 水中淬火(称为淬火结晶); 或将压制试片迅速移入分别恒定在 150°C、160°C、170°C 和 180°C 硅油浴中退火(5 min), 取出后用冰水固定(称为退火结晶)。

### 2. 正常球晶与变态球晶

PET 和 PBT 在淬火和退火时可生成两种球晶, 一种是在方位角 ±45° 方向显现四叶瓣  $H_v$ (起偏方向竖直, 检偏方向水平散射图形(图 1), 称为正常球晶; 另一种是在 0° 和 90° 方向显现四叶瓣  $H_v$  散射图形(图 2), 称为变态球晶。

实验发现: PET 在淬火时生成正常球晶, 退火时主要生成变态球晶, 有时也能同时生

成正常球晶和变态球晶(称为混合球晶);而 PBT 则在淬火时生成变态球晶,退火时主要生成正常球晶,有时也能生成混合球晶。由此可以看出,高温区结晶有利于 PET 生成变态球晶;低温区结晶有利于 PBT 生成变态球晶。两者生成正常球晶和变态球晶的条件不同,反映了化学组成相同时,分子结构的差异对球晶形态的影响。

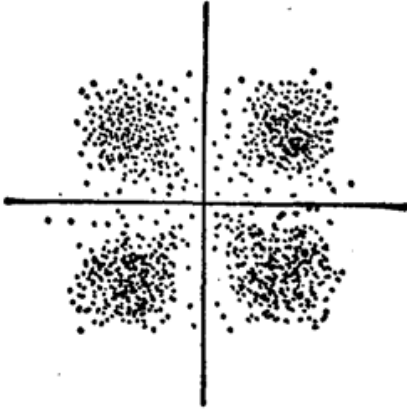


Fig. 1 Small-angle light scattering pattern of usual spherulite ( $H_v$ )



Fig. 2 Small-angle light scattering pattern of unusual spherulite

### 三、讨 论

#### 1. 有效偶极矩模型

用小角激光散射仪观察时,在入射光作用下,球晶中诸各向异性散射元均成为诱导偶极子,具有一定的诱导偶极矩,从而产生散射波。所有散射波的线性叠加构成了空间的场强(或光强)分布。但是只有那些能在检偏方向上给出分量的诱导偶极矩才能对散射图形有贡献,为此我们把诱导偶极矩在检偏方向的投影称为有效偶极矩。

针对实验样品是在极薄的薄膜中生成大球晶的情况,可以忽略三维复折射的影响,可用圆盘平面代表二维球晶(图 3),入射光垂直于盘面沿  $x$  轴正向传播。 $H_v$ 、 $V_v$  分别表示小角散射实验中,起偏片的透振方向与检偏片的透振方向之间正交与平行方向。 $z$  为起偏方向, $H_v$  散射时  $y$  为检偏方向, $V_v$  散射时  $z$  为检偏方向,散射体元位置用极坐标  $(r, \alpha)$  表示( $\alpha$  自  $z$  轴顺时针旋转为正值)。 $\theta$  为散射角, $\mu$  为方位角, $R$  为球晶半径。

设在球晶中所有光轴都处于圆盘内,并与半径成  $45^\circ$  角。光轴方向的单位矢量  $\mathbf{a}$  和垂直于光轴方向的单位矢量  $\mathbf{b}$  分别为

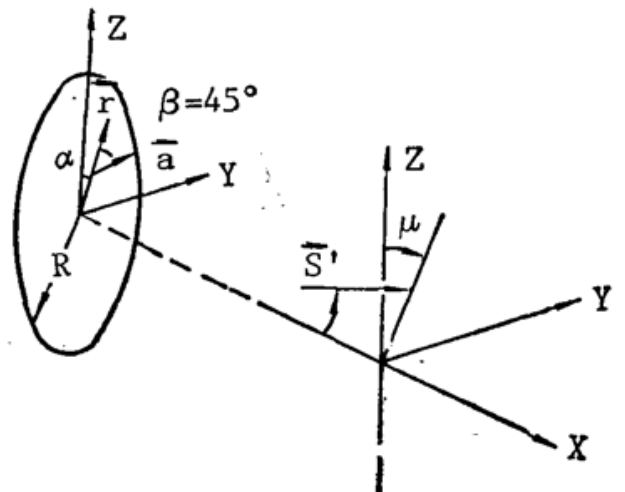


Fig. 3 The coordinate system describing small-angle light scattering of spherulite

\* 苏北电子仪器厂 SD 4860 型小角激光散射仪。

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a} &= \frac{\sqrt{2}}{2} (\sin \alpha + \cos \alpha) \mathbf{j} + \frac{\sqrt{2}}{2} (\cos \alpha - \sin \alpha) \mathbf{k}, \\ \mathbf{b} &= -\frac{\sqrt{2}}{2} (\cos \alpha - \sin \alpha) \mathbf{j} + \frac{\sqrt{2}}{2} (\cos \alpha + \sin \alpha) \mathbf{k}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

光轴方向和垂直于光轴方向的诱导偶极矩分量分别为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{M}_1 &= \alpha_1 (\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{a}) \mathbf{a} = \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 (\cos \alpha - \sin \alpha) [(\cos \alpha + \sin \alpha) \mathbf{j} + (\cos \alpha - \sin \alpha) \mathbf{k}], \\ \mathbf{M}_2 &= \alpha_2 (\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{b}) \mathbf{b} = \frac{1}{2} \alpha_2 E_0 (\cos \alpha + \sin \alpha) [-(\cos \alpha + \sin \alpha) \mathbf{j} + (\cos \alpha + \sin \alpha) \mathbf{k}], \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  分别为光轴方向和垂直于光轴方向的极化率, 若用  $\mathbf{O}$  表示通过检偏器后散射光的电矢量方向的单位矢量, 当散射角不大时,  $H_v$  散射可看成  $\mathbf{O} \doteq \mathbf{j}$ ,  $V_v$  散射可看成

$$\mathbf{O} \doteq \mathbf{k}.$$

上述两个诱导偶极矩分量在检偏方向的投影分别为

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{O})_{H_v} &= \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\alpha, \\ (\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{O})_{H_v} &= \frac{1}{2} \alpha_2 E_0 \cos 2\alpha, \\ (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{O})_{V_v} &= \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 (1 - \sin 2\alpha), \\ (\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{O})_{V_v} &= \frac{1}{2} \alpha_2 E_0 (1 + \sin 2\alpha), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

有效偶极矩分别为

$$\left. \begin{aligned} (\mathbf{M} \cdot \mathbf{O})_{H_v} &= (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{O})_{H_v} + (\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{O})_{H_v} = \frac{1}{2} E_0 (\alpha_1 - \alpha_2) \cos 2\alpha, \\ (\mathbf{M} \cdot \mathbf{O})_{V_v} &= (\mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{O})_{V_v} + (\mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{O})_{V_v} = \frac{1}{2} E_0 (\alpha_1 + \alpha_2) + \frac{1}{2} E_0 (\alpha_2 - \alpha_1) \sin 2\alpha, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

## 2. 分析

小角散射图形是球晶中有效偶极矩贡献的总和, 散射图形的取向方式决定于有效偶极矩的分布形式, 射散光场强是有效偶极矩分布的傅里叶变换<sup>[3]</sup>

$$\left. \begin{aligned} E &= c \int (\mathbf{M} \cdot \mathbf{O}) \cos [k(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] d\mathbf{r} \\ \cos [k(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] &= \cos \left[ -2\pi r \frac{\sin \theta}{\lambda} \cos(\alpha - \mu) \right] \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

将(6)、(7)和(9)式代入(8)式中得

$$E_{H_v} = c \int_0^R \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} E_0 (\alpha_1 - \alpha_2) \cos 2\alpha \cos \left[ -2\pi r \frac{\sin \theta}{\lambda} \cos(\alpha - \mu) \right] r dr d\alpha, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} E_{V_v} &= c \int_0^R \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} E_0 (\alpha_2 - \alpha_1) \cos \left[ -2\pi r \frac{\sin \theta}{\lambda} \cos(\alpha - \mu) \right] r dr d\alpha \\ &+ c \int_0^R \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} E_0 (\alpha_2 - \alpha_1) \sin 2\alpha \cos \left[ -2\pi r \frac{\sin \theta}{\lambda} \cos(\alpha - \mu) \right] r dr d\alpha, \end{aligned} \quad (7)$$

$H_v$  散射图形的取向方式决定于(6)式积分项中具有区域性变化的有效偶极矩分布形式。(7)式是由两个积分项所组成的, 第一项积分表示常数  $(1/2) E_0 (\alpha_2 - \alpha_1)$  的傅里叶变换, 它类

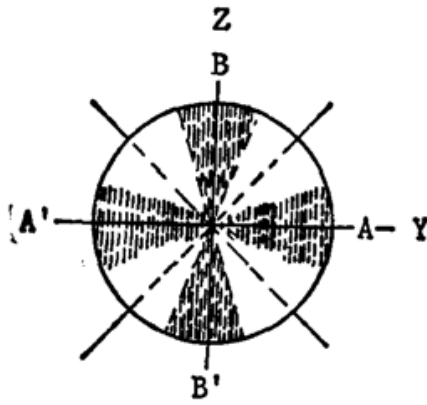


Fig. 4 The variable distribution of effective dipole moment about  $H_0$  scattering

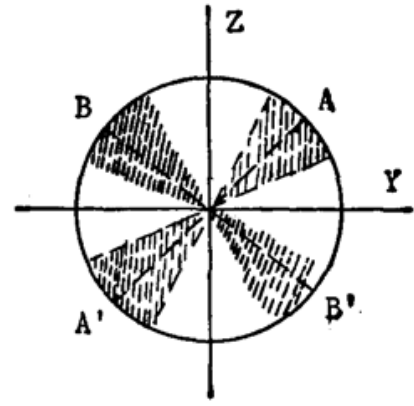


Fig. 5 The variable distribution of effective dipole moment about  $V_0$  scattering

似于一个具有均匀透过率的圆孔衍射, 衍射图形是一个爱里斑<sup>[4]</sup>, 斑的中心与入射光束中心线重合, 具有圆对称性, 不影响散射图形的取向分布。因此,  $V_0$  散射图形的取向方式只决定于(6)式的第二个积分项中具有区域性变化的有效偶极矩分布形式。图4和图5分别是  $H_0$  散射和  $V_0$  散射时具有区域性变化的有效偶极矩分布图形。对(6)式和(7)式求解后得

$$E_{H_0} = \pi c E_0 (\alpha_1 - \alpha_2) \cos 2\mu \int_0^R J_2(x) r dr$$

$$= \pi c E_0 (\alpha_1 - \alpha_2) \cos 2\mu (R^2/w^2) \{2[1 - J_0(w)] - wJ_1(w)\}, \quad (8)$$

$$E_{V_0} = \pi c E_0 (2R^2/w^2) (\alpha_1 [1 - J_0(w)] + \alpha_2 \{wJ_1(w) - [1 - J_0(w)]\})$$

$$- (\alpha_1 - \alpha_2) \sin 2\mu \{2[1 - J_0(w)] - wJ_1(w)\}, \quad (9)$$

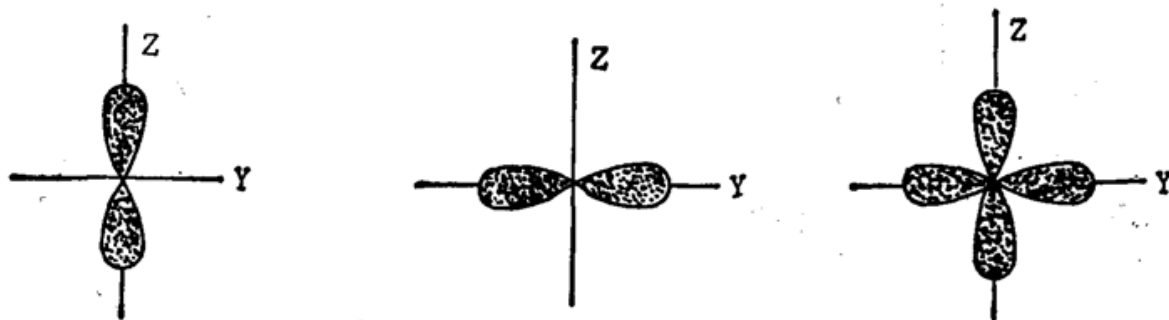
式中  $x = kr \sin \theta$ ,  $k = (2\pi/\lambda)$ ,  $w = kR \sin \theta$ ,  $J_0, J_1$  及  $J_2$  分别是零阶、一阶和二阶贝塞耳函数。散射光的光强为

$$I_{H_0} = K' E^2 = K c^2 E_0^2 (\alpha_1 - \alpha_2)^2 A^2 \cos^2 2\mu \left(\frac{1}{w^2}\right)^2 \{2[1 - J_0(w)] - wJ_1(w)\}, \quad (10)$$

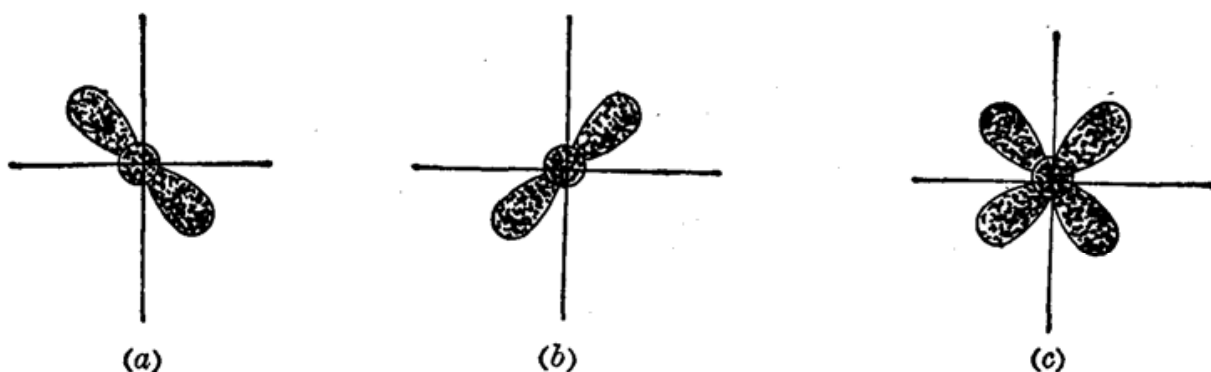
$$I_{V_0} = K c^2 E_0^2 A^2 \left(\frac{2}{w^2}\right)^2 \{\alpha_1 [1 - J_0(w)] + \alpha_2 [wJ_1(w) - (1 - J_0(w))]\}$$

$$- (\alpha_1 - \alpha_2) \sin 2\mu [2(1 - J_0(w)) - wJ_1(w)], \quad (11)$$

式中  $c, K$  和  $K'$  为比例常数,  $A = \pi R^2$  为圆盘面积。从(8)~(11)式可以看出, 散射光场强(或光强)随  $\mu$  的变化与有效偶极矩随  $\alpha$  的变化具有相同的规律性, 即散射图形的取向方式与有效偶极矩的分布形式具有相同的规律性。但是由傅里叶变换性质可知<sup>[4]</sup>, “空域坐标的伸展导致频域坐标的压缩”, 因此,  $H_0$  散射时图4中在  $Y$  轴方向延伸的  $AA'$  区域有效偶极矩造成的散射图形在观测屏幕的  $Z$  轴方向展开如图6(a)所示, 在  $z$  轴方向延伸的  $BB'$  区域有效偶极矩造成的散射图形在观测屏幕的  $Y$  轴方向展开如图6(b)所示。整个  $H_0$  散射图形是在子午线和赤道方向展开的四叶瓣如图6(c)所示。 $V_0$  散射时, 图5中在  $\alpha = +45^\circ$  方向延伸的  $AA'$  区域有效偶极矩造成的散射图形在观测屏幕的  $\mu = -45^\circ$  方向展开如图7(a)所示, 在  $\alpha = -45^\circ$  方向延伸的  $BB'$  区域有效偶极矩造成的散射图形在观测屏幕的  $\mu = +45^\circ$  方向展开如图7(b)所示, 整个  $V_0$  散射图形是在  $\pm 45^\circ$  方向展开的四叶瓣, 再加上中央爱里斑, 如图7(c)所示。

(a) The scattering pattern of  $AA'$  area(b) The scattering pattern of  $BB'$  area

(c) The scattering pattern of unusual spherulite

Fig. 6 The  $H_v$  scattering pattern of unusual spherulite(a) The scattering pattern of  $AA'$  area(b) The scattering pattern of  $BB'$ 

(c) The scattering pattern of unusual spherulite

Fig. 7 The  $V_v$  scattering pattern of unusual spherulite

上述理论分析与实验结果相一致，据此证明了变态球晶中光轴(分子链)方向与球晶半径成  $45^\circ$  角有规排列。其它角度的假设与结果不符。

PET 和 PBT 除了能生成正常球晶外，还很易生成变态球晶。在变态球晶中，光轴(分子链)方向与球晶半径成  $45^\circ$  角有规排列；在正常球晶中光轴(分子链)方向与球晶半径垂直。

## 参 考 文 献

- [1] S. Clough, J. J. Van Aartsen *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, No. 10 (Oct), 3072~3085.
- [2] V. G. Baranav, A. V. Kerarov *et al.*; *J. Polym. Sci.*, 1970, Part C, No. 30, 271~282.
- [3] A. Gunier *et al.*; *«Small Angle Scattering of X-rays»*, (John Wiley & Son Inc., New York, 1955), 29~31.
- [4] J. W. Goodman; *«傅里叶光学导论»*(中译本), (科学出版社, 北京, 1968), 10~11.

## Study on unusual spherulites of PET and PBT by small-angle laser scattering

CAI BAOLIAN, ZHANG GUANGLI

*(Department of Materials & Engineering Tian University, Tianjin)*

WU FAXIANG

*(Department of Physic Nankai University, Tianjin)*

(Received 28 November 1989; revised 9 April 1990)

### Abstract

PET and PBT can grow into usual or unusual spherulites respectively when they are annealed or quenched. In this paper, the conditions of formation of unusual spherulites and their scattering patterns are investigated by smallangle laser scattering. By means of the model of effective dipole moment and Fourier transform principle, the formation causes of the scattering patterns are analysed and the internal structure of the unusual spherulites is illustrated.

**Key words:** small-angle laser scattering; unusual spherulite; model of effective dipole moment.