

## 无定形聚苯硫醚的 X-射线衍射峰的特征函数\*

何国仁 曾汉民 韩甫田 姜敏琰

(中山大学高分子研究所) (广东省测试分析研究所)

过去在进行计算分峰时,不同相态的 X-射线衍射峰形是用不同的表征函数来描述的。其中晶相峰多采用 Hindeleh 的对称复合函数<sup>[1]</sup>;非晶相峰的特征函数则有多种形式<sup>[2]</sup>。以后提出综合函数<sup>[2]</sup>实现了两种相态表征函数的统一。在应用中发现,这一综合函数以及其他一些现用的表征函数,对于许多高聚物来说,只能在较窄的衍射角范围内使用。为了使计算分峰能在较宽的衍射角范围内进行,本文提出一个新的综合函数。它克服了上述局限性,不但适用于聚苯硫醚(PPS),同时也适用于其他一些高聚物,具有一定的通用性。

采用广州市化学试剂二厂生产的聚苯硫醚( $\left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{S} \right]_n$ ),低切粘度 173 泊。将 PPS 粉末置于 370°C 空气中熔融 3 分钟后投入冰水中淬火,样品厚度 1mm。采用日本理电机的 D-MAX-III 全自动 X-射线衍射仪,数据处理参照文献[3]。

图 1 是采用文献[2]提出的综合函数把无定形 PPS 散射峰形计算分峰的结果扩展到  $2\theta$  为 14 至 38° 范围的情况。可以看到,当散射角  $2\theta$  超过 31.6°,第一峰的计算强度曲线开始回升并且在  $2\theta$  为 37.4° 时趋于无穷。这种现象在处理无定形聚丙烯,聚甲基丙烯酸甲酯的散射峰形时亦有出现,只是相应的  $2\theta$  值有所不同。数学分析表明,当衍射峰的右

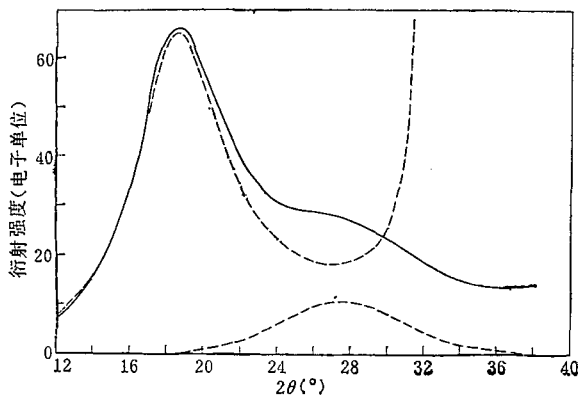


图 1 用文献[2]提出的综合函数对无定形 PPS X-射线散射峰的计算拟合情况

—— 实验曲线; ---- 计算曲线

\* 1983 年 12 月 6 日收到。

半高宽大于左半高宽时, 便会出现这种现象. 其曲线的极小值出现在  $\theta_0 = \frac{PM - 2N}{3M}$ ,

其中  $M = W_1 - W_2$ ,  $N = (W_1 - W_2 - P)^2 + (W_1 - P)(W_2 + P)$ ; 式中  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $P$  分别为左半高宽, 右半高宽和峰位置. 许多无定形高聚物的散射峰都是右半高宽大于左半高宽. 因此这一表征函数应用于这些高聚物时, 就只能在衍射角小于  $\theta_0$  的范围内使用. 目前文献上介绍的其他几种表征函数<sup>[2]</sup>也存在着类似的局限性.

为了克服这一局限性, 本文提出了一个新的表征函数(1). 它保留了文献 [2] 提出的以广义高斯函数与广义柯西函数的线性迭加来表示衍射强度的形式, 即

$$Y = 2^{-Q} \cdot \sin f \cdot A + \frac{(1 - \sin f) \cdot A}{1 + Q} \quad (1-a)$$

但其中  $Q$  的形式不同, 具体为:

$$Q = (x - P)^2 / 4P \cdot \exp \exp(ax + b) \quad (1-b)$$

其中

$$a = [\ln(V_2/V_1)] / (W_1 + W_2) \quad (1-c)$$

$$b = 1/2[\ln(V_1 \cdot V_2) - a(2P - W_1 + W_2)] \quad (1-d)$$

$$V_1 = \ln(4P/W_1^2) \quad (1-e)$$

$$V_2 = \ln(4P/W_2^2) \quad (1-f)$$

式中  $W_1, W_2, P, A, \sin f$  分别为衍射峰的左、右半高宽、峰位置、峰高和峰形因子,  $x$  为衍射角,  $Y$  为衍射强度.

该函数具有单峰的性质. 过了峰值后, 随着  $x$  增大  $Y$  单调下降并趋于零. 由此消除了衍射角度的局限性. 当  $W_1 \approx W_2$  时表示不对称峰形; 当  $W_1 = W_2 = W/2$  ( $W$  为总半高宽),  $a = 0$ ,  $b = \ln \ln(16P/W^2)$ ,  $Q = [2(x - P)/W]^2$ , 则该函数就变成表征晶态衍射峰形的 Hindeleh 对称复合函数. 亦即该函数同时适用于晶态与非晶态高聚物.

图 2 是以函数(1)对无定形 PPS 在  $2\theta$  为  $12^\circ$  至  $54^\circ$  范围内进行计算分峰的结果, 拟合误差为 0.8%. 经过验证, 它也适用于聚丙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯, 聚对苯二甲酸乙二醇酯等高聚物的无定形散射峰形.

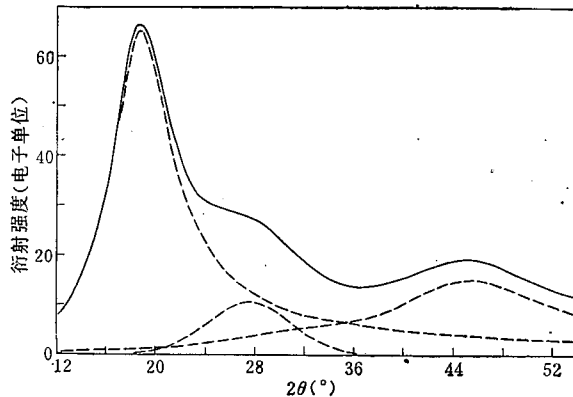


图 2 用函数(1)对无定形 PPS 散射峰形的计算分峰结果

—— 实验曲线; ---- 计算曲线

函数(1)只适用于以衍射角为变量的衍射峰形的拟合,如用于以  $S = \sin \theta / \lambda$  ( $\lambda$  为 X-射线波长) 为变量的峰形拟合,拟合误差较大. 为此提出另一个表征函数(2),其中的  $a, c, d$  式与函数(1)的  $a, c, d$  式相同,其他为:

$$Q = \left( \frac{S-P}{P} \right)^2 \exp \exp(aS + b) \quad (2-b)$$

$$V_1 = 2 \ln(P/W_1^2) \quad (2-c)$$

$$V_2 = 2 \ln(P/W_2^2) \quad (2-f)$$

式中  $S = \sin \theta / \lambda$ . 图 3 是以函数(2)对无定形 PPS 散射峰在  $S$  为 0.055 至 0.605 范围内进算分峰的结果,拟合误差为 1.75%.

对于函数(1)的限制是  $W_1 < 2\sqrt{P}$ ,  $W_2 < 2\sqrt{P}$ ; 对于函数(2)的限制是  $W_1 < \sqrt{P}$ ,  $W_2 < \sqrt{P}$ . 实际上这些条件一般都可得到满足.

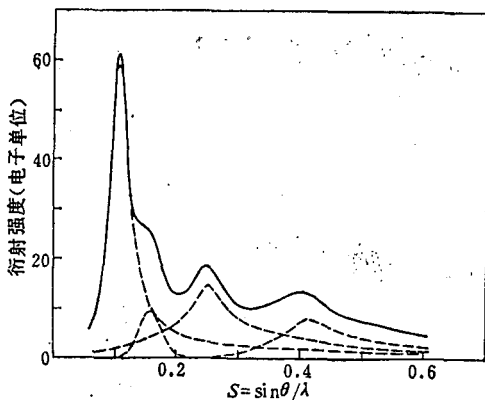


图 3 用函数(2)对无定形 PPS 散射峰形的计算分峰结果

—— 实验曲线; ---- 计算曲线

**致谢** “综合函数”与函数(1)的计算分峰程序是由华南师范大学数学系蔡永煌同志编写并协助计算,特此致谢.

### 参 考 文 献

- [1] Hindleleh, A. M. and Johnson, D. J., *J. Phys., D: Appl. Phys.* **1971**, 4, 259.
- [2] 吴文斌,化学通报,**1982**,(1),1.
- [3] 何国仁,曾汉民,韩甫田,姜敏琰,高分子通讯,1984,(6),437.

## NEW EXPRESSION FUNCTIONS FOR THE X-RAY DIFFRACTION PROFILE OF AMORPHOUS POLYPHENYLENE SULFIDE

HE Guoren and ZENG Hanmin

*(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou)*

HAN Futian and JIANG Minyian

*(Guangdong Testing and Analysis Research Institute, Guangzhou)*

### ABSTRACT

Two new expression functions for the X-ray diffraction profile of both crystalline and amorphous polyphenylene sulfide (PPS) have been proposed:

$$\left. \begin{aligned} Y &= 2^{-Q} \cdot \sin f \cdot A + (1 - \sin f)A/(1 + Q) \\ Q &= [(X - P)^2/(4P)] \cdot \exp \exp(aX + b) \\ a &= [\ln(V_2/V_1)]/(W_1 + W_2) \\ b &= [\ln(V_1 \cdot V_2) - a(2P - W_1 + W_2)]/2 \\ V_1 &= \ln(4P/W_1^2) \quad V_2 = \ln(4P/W_2^2) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

and

$$\left. \begin{aligned} Y &= 2^{-Q} \cdot \sin f \cdot A + (1 - \sin f)A/(1 + Q) \\ Q &= [(S - P)/P]^2 \cdot \exp \exp(aS + b) \\ a &= [\ln(V_2/V_1)]/(W_1 + W_2) \\ b &= [\ln(V_1 \cdot V_2) - a(2P - W_1 + W_2)]/2 \\ V_1 &= 2 \cdot \ln(P/W_1^2) \quad V_2 = 2 \cdot \ln(P/W_2^2) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

where  $X$  is the diffraction angle,  $Y$  the diffraction intensity at  $X$ ,  $W_1, W_2$  the left width and right width at half height,  $P$  the maximum position,  $A$  the peak height, and  $f$  the shape factor.  $S = \sin \theta / \lambda$ , ( $\lambda$  is the wave length of X-ray). Function (1) is suitable for the profiles plotted against diffraction angle  $X$ , while function (2) is suitable for the profiles plotted against  $S$ . The limitation to the range of applicable diffraction angle, which is inherent to the old expression functions reported in literatures, has been eliminated in these two functions.