

模型筛选及计算机分峰法在涤纶 X衍射图谱分解中的应用*

胡国兴 叶粹绿 吕家庞

姜丁元 周祖根

(上海石油化工总厂研究院)

摘 要

本文引入数学模型筛选的判别准则,从五种竞争模型中确定了涤纶无定形散射峰的特征函数;并且编制了适用于分解X射线衍射图谱的计算机分峰程序。在上述基础上分解了多种涤纶的X衍射图谱,探索了它们的结构参数,取得了较好结果。

近年来,国内外不少学者^[1-5]采用电子计算机分峰法来分解聚合物的衍射图谱,研究结构参数。但是究竟用什么样的函数来描述无定形散射峰更为合适,各类聚合物的无定形峰是否可用一种函数形式来描述的问题尚待解决。本文通过对涤纶无定形样品和部分结晶样品的一系列试验,确定了涤纶无定形峰的函数形式,编制了适用于参数估计的最小二乘法 FORTRAN 程序,在上述基础上分解了多种涤纶纤维的衍射谱图,探索了它们的结构参数,取得了较好结果。

实 验 部 分

无定形样品是用 PET 粒子放入模子中,在 280°C 硅油中熔融半小时,然后投入液氮中淬冷取得,样品密度值为 1.338(g/cm³);部分结晶样品由涤纶牵伸丝真空封管经不同温度、不同退火时间处理获得;实验样品经充分剪碎以消除取向,用日本理学电机公司 2037 型 X 射线衍射仪测定;CuK_α 入射经 Ni 滤光,用闪烁计数器收集样品衍射线,后经脉冲高度分析器进一步单色化,2θ 从 37°—5°,间隔 0.1° 进行阶梯扫描,数字自动打印,仪器测得脉冲数相对误差在 1% 以内。数据经空气散射,极化因子校正后,参照 Maso Kakudo 方法^[6],将脉冲数换成电子单位,校正康普顿散射,得到标准化的实验数据。

无定形散射峰峰形函数的确定

分峰的正确与否,关键在于函数形式是否正确。采用“高斯-柯西”复合函数来表征晶

* 1981 年 5 月 16 日收到。

态衍射峰函数形式是基本成功的,即每个晶态衍射峰的衍射强度为:

$$Q = f \cdot G + (1 - f) \cdot C$$

其中 f 表示峰形因子, $(-1 \leq f \leq 1)$; G 表示高斯函数, C 表示柯西函数, 它们的表达式分别是:

$$G = H \cdot \exp[-\ln 2 \cdot (2(x - p)/\bar{W})^2]$$

$$C = \frac{H}{1 + \left(\frac{2(x - p)}{\bar{W}}\right)^2}$$

各种文献从不同的角度提出的无定形函数模型有以下几种:

(1) 指数型(广义高斯型)^[3]:

$$y(x) = \exp(A_0 + A_1 \cdot X + A_2 \cdot X^2 + A_3 \cdot X^3)$$

(2) 指数指数型^[3]:

$$y(x) = \exp[\exp(A_0 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2 + A_3 \cdot x^3)]$$

(3) 多项式型:

$$y(x) = A_0 + A_1 \cdot x + A_2 \cdot x^2 + \cdots + A_7 \cdot x^7$$

(4) 广义柯西型^[4]:

$$y(x) = \frac{H}{1 + \left(\frac{x - p}{\bar{W}_l \cdot \bar{W}_r}\right)^2 \cdot |[(\bar{W}_l - \bar{W}_r) \cdot x + (\bar{W}_l - \bar{W}_r - p)^2 - (p - \bar{W}_l) \cdot (p + \bar{W}_r)]|}$$

(5) 双曲型:

$$y(x) = \frac{2 \cdot H}{\exp \left[\left(\frac{x - p}{\bar{W}_l \cdot \bar{W}_r} \right)^2 \cdot ((\bar{W}_l - \bar{W}_r) \cdot x + (\bar{W}_l - \bar{W}_r - p)^2 - (p - \bar{W}_l) \cdot (p + \bar{W}_r)) \right] + \exp \left[- \left(\frac{x - p}{\bar{W}_l \cdot \bar{W}_r} \right)^2 \cdot ((\bar{W}_l - \bar{W}_r) \cdot x + (\bar{W}_l - \bar{W}_r - p)^2 - (p - \bar{W}_l) \cdot (p + \bar{W}_r)) \right]}$$

其中 p 表示结晶峰或无定形峰的峰位, H 表示结晶峰或无定形峰的峰高, $\bar{W}$ 表示结晶峰的半峰宽, $\bar{W}_l$ 表示无定形峰的左半峰宽, $\bar{W}_r$ 表示无定形峰的右半峰宽。

要根据聚合物的结构特征来描述无定形散射峰,尚缺乏充分的条件,而且对各类聚合物无定形峰也未必可以用同一种函数形式来表示,所以对所探讨的某类聚合物最好先制备出无定形样品,然后根据它的 X 衍射实验数据,再从竞争模型中筛选出一个适合于这类聚合物的无定形峰的函数形式。

如果对于某类聚合物的无定形样品经过测试,得到数据 (x_i, R_i) , $i = 1, \cdots, M$; 依据这些数据及误差平方和最小原则,经过最优化计算得各竞争模型的参数。然后,就在以上竞争模型中依据某些准则进行筛选,从中挑选一个合适的模型来。我们引入文献中常用的拟合误差作为一个筛选准则:

$$\delta^{(K)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M [R_i - R^{(K)}(\vec{A}^{(K)}, x_i)]^2}{\sum_{i=1}^M R_i^2}} \quad K = 1, \dots, u$$

算出各竞争模型的拟合误差, 其中最小者所对应的模型就被认为是适合于这类聚合物的无定形的函数形式, 另外按上法从数理统计角度出发, 引进以下筛选准则——方差法:

$$\sigma^{2(K)} = \frac{\sum_{i=1}^M [R_i - R^{(K)}(\vec{A}^{(K)}, x_i)]^2}{M - l^{(K)}} \quad K = 1, \dots, u$$

其中 M 表示衍射实验点的总数, $\vec{A}^{(K)}$ 表示无定峰的第 K 个竞争模型中的参数向量; R_i 表示无定形样品相应于衍射角 x_i 的散射强度实验值; $R^{(K)}(\vec{A}^{(K)}, x_i)$ 表示衍射角 x_i 的参数向量为 $\vec{A}^{(K)}$ 的无定形峰计算值; u 表示无定形峰的竞争模型的个数(这里 $u = 5$), $l^{(K)}$ 表示无定形峰的第 K 个竞争模型中参数个数, x_i 表示第 i 个衍射角。

由于上面的筛选准则反映了实验值在理论值周围的散布程度, 并考虑到不同竞争模型中往往有不同数的待定参数以及实验点的个数, 所以在一定程度上比相对拟合误差法更合理。但是, 上述两个准则都可能只是从一批都不合适的竞争模型中挑出一个相对来说好一些的模型。为了避免这种情况, 再引进一个筛选准则—— F 指标法:

$$F^{(K)} = \frac{\sum_{i=1}^M R_i^2 - \sum_{i=1}^M [R_i - R^{(K)}(\vec{A}^{(K)}, x_i)]^2 / l^{(K)}}{\sum_{i=1}^M [R_i - R^{(K)}(\vec{A}^{(K)}, x_i)]^2 / (M - l^{(K)})} \quad K = 1, \dots, u$$

凡是其值小于 $\alpha F_{\alpha}(l^{(K)}, M - l^{(K)})$ 者都是淘汰模型。在实际过程中将三者结合起来考虑, 凡是同时满足以上三个筛选准则的模型, 才认为是适合于这类聚合物的无定形峰的函数形式。其中 $F_{\alpha}(l^{(K)}, M - l^{(K)})$ 表示在一定置信度下, 自由度为 $l^{(K)}, M - l^{(K)}$ 的 F 统计量表值, 可在数理统计有关表中查到, α 是根据实际情况而选用的安全系数。

用上述方法, 对涤纶无定形样品进行了实验, 其结果如表 1。

表 1 涤纶无定形散射峰形函数的五种模型筛选数据

函数种类	$\delta(\%)$	σ^2	F	$F/8000$	F_{α} (在 0.05 置信度下)
指数型	4.96	4.26	28786	3.60	3.4
指数指数型	4.98	4.32	28389	3.55	3.4
7 次多项式	6.49	7.41	8265	1.03	2.51
广义柯西型	10.45	18.91	6435	0.80	3.4
双曲型	9.34	15.12	8063	1.01	3.4

从以上三个筛选指标看, 前两个模型较好, 考虑到指数型的函数形式简单, 最后确定为指数型作为涤纶无定形散射峰形函数, 其表达式为:

$$y = \exp(-5.21223 + 1.02562x - 0.033665x^2 + 0.000296842x^3)$$

如果无定形样品难制备,可用类似上述做法,在分峰的同时对无定形散射峰的函数形式进行筛选。

涤纶纤维 X 衍射图谱的分解及讨论

一旦无定形散射峰的函数形式及结晶衍射峰的函数形式被选定,则所谓分峰^{[1][4]},就是根据 M 组实验数据 $(x_i, \bar{y}_i)$ $i = 1, \dots, M$; 来选择 $4N$ 个待定参数 f_i, H_i, P_i 和 $\bar{W}_i$, 以

及无定形峰的函数形式中的各待定参数,使得: $S = \sum_{i=1}^M [\bar{Y}(x_i) - y(x_i)]^2$ 达到最小。这样谱线叠加峰的分解就转化为最优化问题。我们采用最小二乘法;并把它修改成为适用于此种类型的计算形式,在此基础上分解了多种涤纶样品。其中 $\bar{Y}(x_i)$ 表示相应于 x_i 的衍射强度实验值, $y(x_i)$ 表示相应于 x_i 的衍射强度计算值, N 表示结晶峰个数。

用上述实验方法,对纺丝速度分别为 5000 米/分和 6000 米/分的两类涤纶纤维样品进行计算分峰,拟合误差分别为 1.2% 和 1.5%,所得结果列于表 2,其分峰图如图 1 所示。从表中可知,分峰所得参数的变化趋势与工艺条件变化相符。

表 2 高速纺(5000 米/分与 6000 米/分)涤纶纤维分峰所得主要参数

结晶峰参数	(010)		(010)		(010)		(100)		(101)		无定形		
	5000 米/分	6000 米/分	5000 米/分	6000 米/分	5000 米/分	6000 米/分	5000 米/分	6000 米/分	5000 米/分	6000 米/分	参数	5000 米/分	6000 米/分
峰形因子	0.1465	0.7887	0.3817	0.1852	-0.6126	-0.3270	-0.0436	-0.3232	1.000	1.000	峰位	19.63	19.34
峰高	16.74	14.39	35.53	55.98	53.55	60.20	71.51	106.4	3.275	4.743	峰高	41.47	40.25
峰位	16.32	16.13	17.68	17.59	22.56	22.44	26.04	25.94	32.76	32.67	左半峰宽	6.245	5.951
半峰宽	1.455	1.008	1.632	1.469	3.247	2.201	2.590	2.131	1.970	1.688	右半峰宽	8.465	8.000
积分强度	35.25	16.86	77.67	117.8	295.4	216.6	275.8	368.7	6.870	8.520	积分强度	651.9	610.1
晶粒大小($\text{\AA}$)	55.38	80.30	49.44	54.80	24.96	36.80	31.52	38.30	42.12	49.20	结晶度	51.5%	54.4%

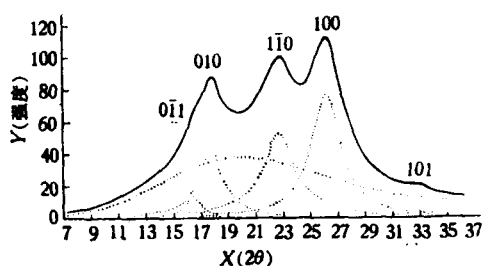


图 1 高速纺(5000 米/分)涤纶纤维的 X 衍射曲线(实线)及分解峰(虚线)

分解了经 180℃ 热定型的涤纶短纤维样品,得到各结构参数列于表 3。计算所得的分峰图如图 2 所示。从图中可见,谱线头尾部分所有点的衍射强度均有结晶组分的贡献。由此可见,作图法中认为 $2\theta \leq 14^\circ$ 的某些点衍射强度是纯无定形组分贡献的看法,对此类结晶较差的样品来说,显然是不确切的。

表 3 经 180℃ 热定型涤纶短纤维分峰所得的结构参数

结晶峰参数	峰形因子	峰高	峰位	半峰宽	积分强度	晶粒大小($\text{\AA}$)	结晶度
(010)	0.7750	31.35	17.10	2.365	85.83	34.0	56.3%
(1 $\bar{1}$ 0)	-0.5948	40.15	22.20	4.200	281.1	19.3	
(100)	0.1805	58.86	25.47	3.221	252.9	25.3	

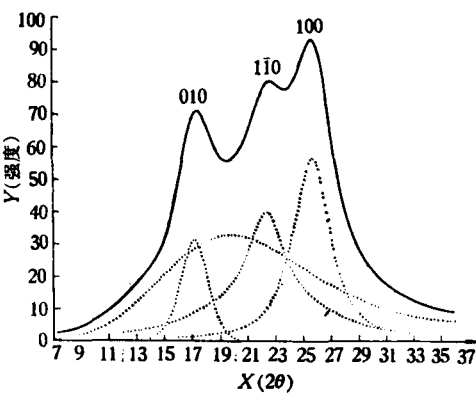


图 2 经过 180℃ 热定型涤纶短纤维的 X 衍射曲线(实线)及分解峰(虚线)

计算分解了经不同热处理的涤纶牵伸丝四个样品,得到各分解峰的特征参数及有关值列于表 4,并列用相对指数法和密度法所测的结晶度值。图 3 是样品 4 的分峰图。

表 4 经不同温度热处理的涤纶牵伸丝样品结构参数及比较

样 品	热处理条件	分峰结晶度 (%)	相对结晶度 (%)	密度结晶度(%)		晶粒大小($\text{\AA}$)		
				$\pi\rho_1^*$	$\pi\rho_2^{**}$	(010)	(1 $\bar{1}$ 0)	(100)
1	90℃×1 小时	50.7	27.1	37.3	25.9	28.2	16.7	22.7
2	100℃×1 小时	52.5	28.9	37.4	26.0	33.4	18.1	24.4
3	200℃×1 小时	60.5	47.5	59.8	41.5	58.1	34.3	32.7
4	240℃×40 小时	70.9	97.5	91.0	63.2	124.1	74.4	85.2

* 全结晶密度 1.455g/cm³ ** 全结晶密度 1.515g/cm³

从表中可见,由分峰法算得的晶粒大小和结晶度的变化趋势与工艺条件变化相符,基本上随着温度的升高而增大。其结晶度同结晶指数法及密度法的结晶度变化趋势一致。值得注意的是结晶度的变化幅度有差异,尤其是在热处理温度较低时,分峰法所得到的结果高于相对结晶指数和密度结晶度。我们认为,结晶度本身不是一个严格的概念,这种现

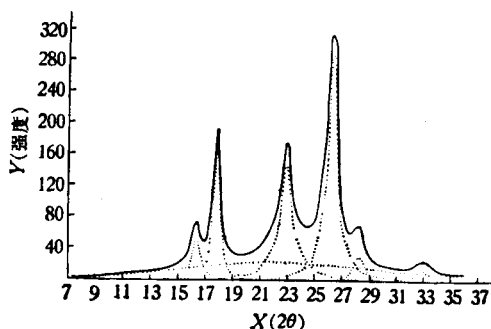


图3 样品4 X衍射曲线(实线)及其分解峰(虚线)

象产生,正表明了涤纶纤维中除了晶态与非晶态外,还应存在一个次晶态。因为这里列出的结晶度是晶态积分强度加上全部次晶态积分强度再除以总的积分强度所得,合适的方法应分成晶态和次晶态结晶度。

致谢: 高速纺涤纶丝由上海合成纤维研究所提供,涤纶短纤维是本厂生产,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J., *J. Phys. D.* 4, 259 (1971).
- [2] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J., *Polymer*, 15 697 (1974).
- [3] Ray, P. K. and Montague, P. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 1267 (1977).
- [4] 鄢云鹤等, 高分子通讯, 1980(4), 231.
- [5] 吴文斌等, 高分子通讯, 1980(5), 292.
- [6] Masao Kakudo, et al., *X Ray Diffraction by Polymers*, 1972, p. 357.

THE SCREENING OF RIVAL MODELS AND THE COMPUTATIONAL MULTIPLEAK RESOLUTION METHOD FOR THE X-RAY DIFFRACTION PATTERN OF PET FIBERS

Hu Guoxing, Ye Cuilu, Lü Jiapang,

Jiang Dingyuan and Zhou Zugen

(Research Institute of Shanghai Petrochemical Complex)

ABSTRACT

This paper introduces the discrimination criteria for the screening of rival models. From among five rival models, an expression describing the X-ray scattering by amorphous component of PET fibers has been established. The computational multiple peak resolution method for X-ray diffraction pattern of PET fibers has been programmed.

The multipeaks in several kinds of PET fibers have been resolved and, their structural parameters have been investigated with satisfactory results.