

电子衍射径向分布函数测定稀土顺 1,4 聚丁二烯的原子间距分布*

周恩乐 阚香兰 赵晓光

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文用电子衍射径向分布函数测定了稀土顺 1,4 聚丁二烯的原子间距分布。从电子衍射实验强度曲线的傅里叶变换得到的 RDF 曲线上,具有二个分子内峰和三个分子间峰。说明在熔点以上,处于非晶态的顺 1,4 聚丁二烯中不同程度的存在分子链间的局部有序性。

关于非晶态高聚物的分子形态, Flory 基于链构象的统计理论,提出了无规线团的结构模型^[1,2]。而 Kargin^[3]、Geil^[4] 和 Yeh^[5] 等人基于电子显微镜的实验结果,认为非晶态高聚物的分子堆集得相当紧密,其中存在着局部的有序性。近年来,用中子小角散射技术,直接测量氘化后的标记分子在高聚物本体中的形态^[6],得到高聚物分子的迴转半径等数据支持无规线团模型。而 Овчиников 等人^[7-11]应用 X 射线及电子衍射的径向分布函数(RDF)方法,分析了熔融 PE,天然橡胶(NR)等高聚物分子中的原子间距分布,近邻配位数及其平均距离等,确定在结晶高聚物的熔体中具有与其结晶堆积相似的链段的平行配置,说明非晶态高聚物中具有一定尺寸的有序团粒结构。

关于顺 1,4 聚丁二烯的链球结构,我们已作过详细的报道^[12]。本文通过对稀土顺 1,4 聚丁二烯的电子衍射实验强度曲线的傅里叶变换得到了 RDF 曲线,给出了相邻原子间距及选定原子周围任一距离的原子数目分布。获得二个分子内峰及三个分子间峰。说明非晶态高聚物中具有一定的局部有序性。

一、RDF 曲线的计算原理

径向分布曲线可以通过电子衍射的实验强度曲线的傅里叶变换而得到^[13]。

$$4\pi r^2 \rho(r) - 4\pi r^2 \rho_0 = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S_i(s) \sin(sr) e^{-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} ds \quad (1)$$

其中: r —球对称坐标的坐标参量, $\rho(r)$ —在距离选定原子为 r 到 $r + dr$ 处的球壳层内的原子密度, ρ_0 —单位体积中的平均原子数。 $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, θ —衍射角, λ —电子束波长, $i(s)$ —由归一化实验强度曲线得到的结构敏感函数。

* 1981年2月16日收到。

由此式可见,只要求出结构敏感函数 $i(s)$, 通过傅里叶变换,即可得到原子的径向分布函数。 $i(s)$ 是由相干原子弹性散射强度部分贡献的。可由实验强度曲线 $I_{\text{e}}(s)$ 得到。

设 $I_c(s)$ 为平均散射强度曲线,它在 s 很大时,等于实验强度曲线。即 $I_c(s)|_{s \rightarrow \infty} = I_{\text{e}}(s)$ 。它等于组成被观察试样的全部原子单独散射强度的总和。

$$i(s) = \frac{1}{j} \left(\frac{I_{\text{e}}(s) - I_c(s)}{\sum_i (x_i f_i)^2} \right) = \frac{1}{j} i_1(s) \quad (2)$$

其中 $1/j$ 为归一化因子; x_i 为第 i 种原子的原子比; $f_i(s)$ 是第 i 种原子的散射因子。

实验及理论计算均给出 $i(s)$ 相对于 s 的波动曲线,满足下式:

$$\int_0^{\infty} i(s) ds = 0 \quad (3)$$

因此可以通过图解得到 $I_c(s)/f^2(s)$

$$\int_{s_1}^{s_2} \frac{I_{\text{e}}(s)}{f^2(s)} ds = \int_{s_1}^{s_2} \frac{I_c(s)}{f^2(s)} ds \quad (4)$$

式中归一化因子 $1/j$ 是未知数,受电子能量、照射样品厚度及其它仪器参数的影响。可以通过多种途径得到,如扣除晶态背底的方法。我们在实验中采用 Набитович 的方法^[14]。根据该法, i 的极限可由实验的强度来决定。因为任何时候弹性散射及其背底的强度均为正值,而得到 i 的上限及下限为:

$$\left(\frac{I_c(s)}{f^2(s)} - \frac{I_{\text{e}}(s)}{f^2(s)} \right)_{\text{max}} < i < \left(\frac{I_c(s)}{f^2(s)} \right)_{\text{min}}$$

实际上可取其平均值:

$$i_{\text{avg}} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{I_c(s)}{f^2(s)} - \frac{I_{\text{e}}(s)}{f^2(s)} \right)_{\text{max}} + \left(\frac{I_c(s)}{f^2(s)} \right)_{\text{min}} \right] \quad (5)$$

由此得到的 i 值可用来扣除非弹性散射背底。将 $i_1(s)$ 及 i 值代入(1)式得到:

$$4\pi r^2 \rho(r) - 4\pi r^2 \rho_0 = \frac{2r}{\pi j} \int_{s_1}^{s_2} S i(s) \sin(sr) e^{-B \left(\frac{r}{4s} \right)^2} ds \quad (6)$$

由(6)式通过电子计算机求出原子间距分布。

二、实 验 部 分

1. 样品

以稀土为催化剂制得的 Ln 顺 1,4 聚丁二烯,其粘度 $[\eta] = 3.14$, 顺式含量为 99.8%。意大利产 u 顺 1,4 聚丁二烯, $[\eta] = 3.64$, 顺式含量 ~100%。

2. 电子衍射试样制备

上述样品的 0.5% 甲苯溶液,在室温下蒸馏水表面成膜,厚度约为 400 Å,将膜捞在不带支持膜的铜网上备用。

为得到乳剂特性曲线,采用金箔为标准样品。在聚丙烯酸薄膜上旋转喷涂厚约 200 Å 的金箔。然后用 45°C 水洗三次,溶去聚丙烯酸,得到清洁的金箔,置于铜网上待用。

3. 电子衍射图拍照

电子衍射使用 H-500 型电子显微镜,在同一条件下观察拍照,用金箔样品标定相机

常数 $L\lambda$ 。每个样品采用 0.5、1、2、4、8、16 及 32 秒 7 个不同时间曝光。

底片均在特制显影架上, 严格控制显影温度及时间下进行。

三、实验结果

将所摄的金箔电子衍射图放在 JENA 测微光度计上进行黑度测量, 得到黑度曲线 $D(s)$, 如图 1 所示。由此得到乳剂特性曲线见图 2^[18]。

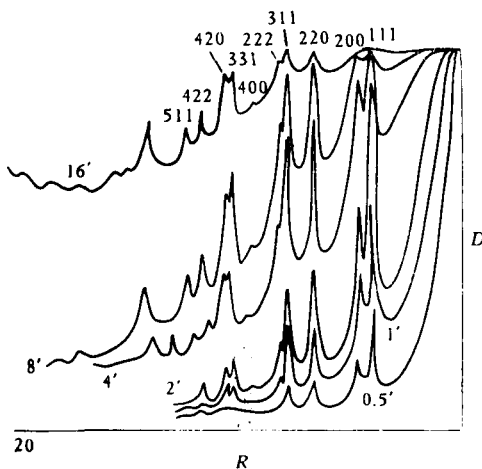


图 1 不同曝光时间金箔电子衍射图的黑度曲线

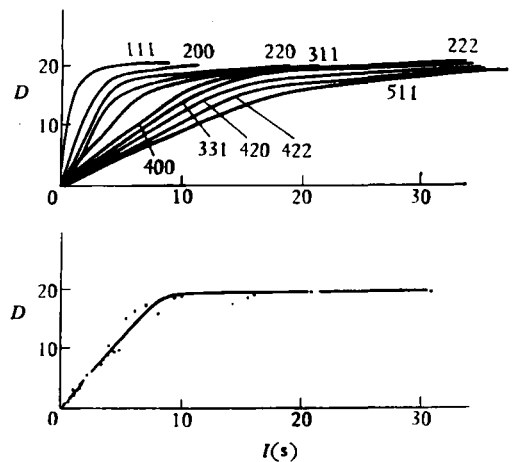


图 2 照像底片的乳剂特性曲线

图 3、4 是 Ln 胶及 u 胶的黑度曲线, 图 5 为 Ln 胶、u 胶的强度曲线。

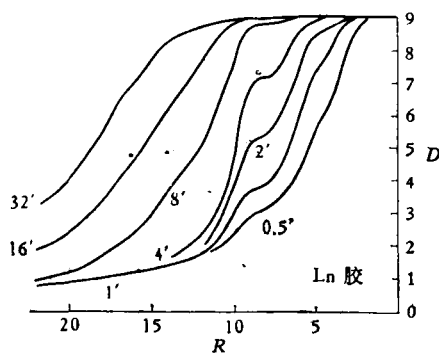


图 3 不同曝光时间的 Ln 胶电子衍射图的黑度曲线

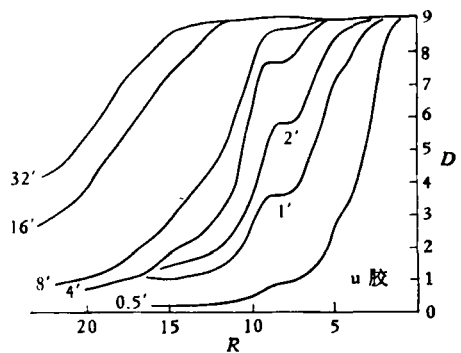


图 4 不同曝光时间 u 胶电子衍射图的黑度曲线

根据原子散射因子的文献值 f_H 及 $f_c^{[15]}$ 按公式 $f^2(s) = \sum_i (f_i x_i)^2$ 计算 $f^2(s)$ 值。因聚丁二烯的化学结构是 C_4H_6 , 所以取 $x_H = 60$, $x_c = 40$ 。

图 6 为 Ln 胶及 u 胶的 $\frac{I_c(s)}{f^2(s)}$ 随 s 变化曲线。按 (4) 式由最小二乘法曲线拟合求出 $\frac{I_c(s)}{f^2(s)}$ 的函数。 $\frac{I_c(s)}{f^2(s)}$ 为一光滑曲线。

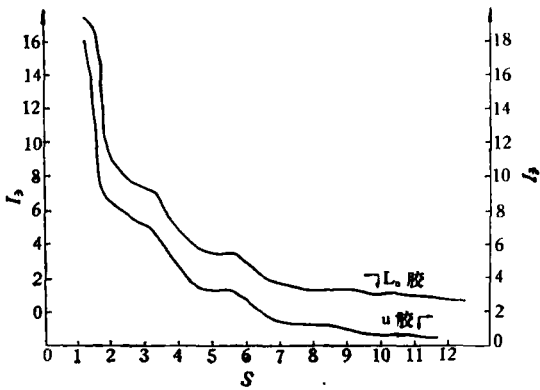


图5 Ln 胶与u 胶的电子衍射实验强度曲线

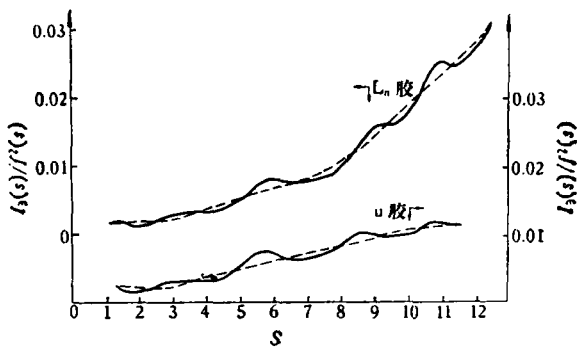


图6 Ln胶及u 胶的 $\frac{I_s(s)}{I^0(s)}$ 及 $\frac{I_u(s)}{I^0(s)}$ 随 s 变化曲线

按(2)式得到的结构敏感函数 $i_1(s)$, $i_2(s)$ 对 s 作图于图7。按(5)式求出归一化因子 $1/j$ 值。

根据上述所得数据,将 $i_1(s)$ 及 j 值代入(6)式,所用步长 Δs 为 0.02。衰减因子 B 采用 $4 \text{ \AA}^2$ 。用 130 计算机, BASIC 语言,按矩形法进行傅里叶积分,得到图8所示的径向分布函数曲线。

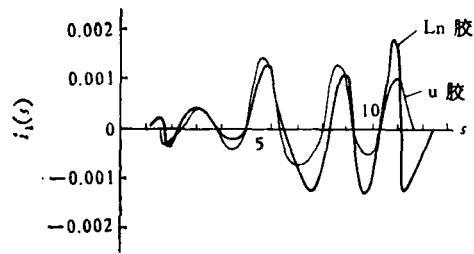


图7 结构敏感函数 $i_1(s)$ 随 s 变化曲线

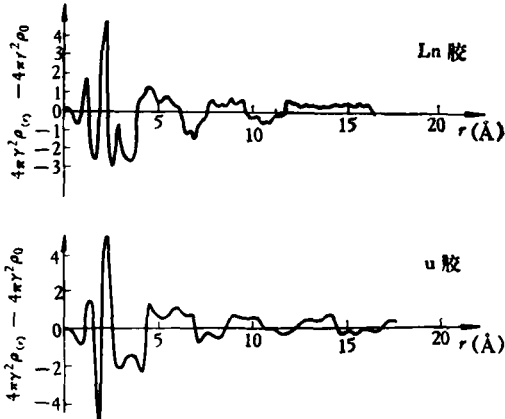


图8 Ln 胶及u 胶的径向分布函数曲线

讨 论

从图 5 给出的 Ln 胶及 u 胶的电子衍射实验强度曲线, 可以得到四个弥散的衍射环。相当于面间距 d 值为 $0.68 \text{ \AA}$ 、 $1.05 \text{ \AA}$ 、 $2.03 \text{ \AA}$ 及 $4.05 \text{ \AA}$ 。由此电子衍射谱经过傅里叶变换后得到的 RDF 曲线上有 5 个峰。前两个峰原子间距离为 $1.5 \text{ \AA}$ 及 $2.5 \text{ \AA}$, 相当于分子内 C_1-C_2 及 C_1-C_3 的距离。而后 3 个峰为 $4-6 \text{ \AA}$ 、 $8.5-9.5 \text{ \AA}$ 及 $12-16 \text{ \AA}$, 相当于分子间距离。这些峰与 Овчиников 所得到的 20°C 下聚丁二烯 (顺 1,4 PB30%, 反 1,4 PB 63.5%, 1,2 PB 为 6.5%) 的 RDF 相似(图 9)^[17]。Овчиников 所得分子间峰为 $3.3-6.1 \text{ \AA}$ 及 $8.6-10.3 \text{ \AA}$ 。与顺 1,4 聚丁二烯的晶格参数 (单斜晶系, $a = 4.60 \text{ \AA}$, $b = 9.50 \text{ \AA}$, $c = 8.60 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ$) 对比, 说明在室温下非晶态的高顺式 1,4 聚丁二烯中存在着与其结晶堆积相似的链段的平行配置。规整区域的最大原子间距为 $15 \text{ \AA}$ 左右。因而其有序区尺寸均为 $30 \text{ \AA}$ 左右, 与电子显微镜图象观察得到的链结尺寸相当。

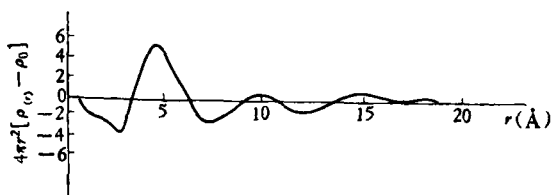


图 9 20°C 下聚丁二烯的 RDF 曲线^[17]

综上所述, 高顺式 1,4 聚丁二烯在其结晶熔点以上 (如在室温下), 虽然不存在原子的三维有序规整排列, 不存在长程有序性, 但近邻有序仍然保持。存在畸变的单斜晶格原子的三维有序结构。这是由于高分子链很长, 体系的粘度很大, 尽管温度在其结晶熔点以上, 但整个大分子不能流动, 因而不能达到热力学上的平衡态——无规线团。必然不同程度的保留其分子链间的局部有序性排列, 存在着一系列的具有不同程度规整度的结构形态。因此可以解释, 为什么顺 1,4 聚丁二烯在低温下的结晶^[16]可以在几分钟内完成, 及高分子结晶时, 能对原来的结构有记忆效应。这是因为在高弹态也具有一定的分子间局部有序性。因此高分子加工时, 为了破坏大分子之间的局部有序性, 需要使加工温度高于其熔点几十度, 甚至几百度, 才能得到均匀的具有良好性能的制品。另一方面, 又由于其局部有序性是如此的不完整, 已不能给出结晶的 X 射线及电子衍射谱, 不具备结晶态的特征。其 RDF 上的分子间峰很宽, 峰值很低, 说明其有序程度很低。因而在加入稀释剂时, 不需要破坏其晶格能。因此可用橡皮弹性理论处理。同样, 该模型可以对高聚物的力学、热学性质进行解释。

致谢: 本工作得到中国科学院物理研究所杨翠英、李方华同志的有益讨论及中国科学仪器公司王贻华同志协助拍摄电子衍射图片。在此深表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., *J. Macromol. Sci., -Physics*, B12(1), 1—11(1976).

- [2] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University, Press, 1953.
- [3] Kargin, V. A., Kitaigorodsky, A. I. and Slonimsky, G. L., *Colloid J. U. S. S. R. (English Translation)*, 19, 141(1957).
- [4] Geil, P. H. "Polymeric Materials" p. 119, American Society for Metals, Park, Ohio 44073.
- [5] Yeh, G. S. Y., *J. Macromol. Sci., -Physics*, B6, 451(1972).
- [6] Schmrtz, W., et al., *J. Appl. Cryst.*, 1, 96(1974).
- [7] Овчинников, Ю. К., Маркова, Г. С., Карчин, В. А., *Д. А. Н. СССР.*, 171(6), 1368 (1966).
- [8] Овчинников, Ю. К., Маркова, Г. С., *Высоком. Соедин.*, А 9, 449 (1967).
- [9] Овчинников, Ю. К., Маркова, Г. С., Карчин, В. А., *Высоком. Соедин.*, А2, 329(1968).
- [10] Voigt-Martin, Miglhoff, F. C., *J. Appl. Phys.*, 46, 3, 1165(1975).
- [11] Wang, C. S. and Yeh, G. S. Y., *J. Macromol. Sci., -Physics*, B15(1), 107(1978)
- [12] 周恩乐, 徐白玲, 贾连达, 高分子通讯, 1981 (1), 27.
- [13] Ваинштейн, Б. К., *Кристаллография*, 2, 29(1957).
- [14] Набитович, И. Д., Стецив, Я. И. и Волошук, Я. В., *Кристаллография*, 12(4), 584 (1967).
- [15] Hirsch, P. B., et al., "Electron Microscopy of Thin Crystals" Butterworths London.
- [16] 周恩乐, 徐白玲, 待发表.
- [17] Markova, G. S., OvChinnikov, Ju. K. and Boknyan, E. B., *J. Polymer Sci., Symposium* 42, 671—678(1973).
- [18] 季达依哥罗茨基著, 龚尧圭等译, "X射线结构分析", 科学出版社,(1958).

DETERMINATION OF INTERATOMIC DISTANCE FUNCTION OF RARE-EARTH CIS-1, 4-POLYBUTADIENE BY RADIAL DISTRIBUTION FUNCTIONS DERIVED FROM ELECTRON DIFFRACTION

Zhou Enle*, Kan Xianglan and Zhao Ciaoguang
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

This paper deals with interatomic distance function of rareearth cis-1, 4-polybutadiene by RDF derived from electron diffraction. The RDF obtained from the analysis of the experimental intensity curves of electron diffraction can be used to characterize the short-range order of amorphous systems. Two intramolecular peaks and three intermolecular peaks have been found RDF. The appearance of such a number of intermolecular maxima on the RDF can be explained by the local parallel packing of long chains molecules of the amorphous polymers.

* Formerly Chou En-lo.