

· 研究简报 ·

聚乙烯与聚乙烯-乙丙橡胶(聚乙烯-乙丙橡胶-聚乙烯)共混物 X-射线衍射谱分析*

张宏放 胡宝元

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

关键词 聚乙烯/(聚乙烯-乙丙橡胶)和聚乙烯/(聚乙烯-乙丙橡胶-聚乙烯)共混物、X-射线衍射、因子分析

近年来将因子分析这一多变量统计分析技术成功地用于具有加和性的谱分析中^[1-4]。因子分析法可正确定出混合物中含有的物种(因子)数和各物种的含量(浓度),同时可将各组分的纯光谱由混合物的光谱中分离开。聚乙烯(PE)和乙丙橡胶(EPR)的二、三元嵌段共聚物(PE-EPR、PE-EPR-PE)构成的共混物结构、形态与结晶过程研究已有报道^[5]。本工作采用因子分析法确定了上述共混物中对聚集态结构和结晶过程有较大影响的物种数及其真实含量,给出了混合物的光谱分析。

设 Y_{ij} 是第 j 个样品在衍射角 (2θ) 为 i 时测定的 X 射线衍射强度。可由下式表示^[6]

$$Y_{ij} = \sum_{k=1}^Q I_{ik} C_{kj} \quad (1)$$

式中 I_{ik} 表示第 k 种物质在衍射角为 i 时的克衍射强度; C_{kj} 表示第 j 个样品中第 k 种物质的含量(克数)。式(1)可用简单的矩阵形式表示

$$[Y] = [I][C] \quad (2)$$

式(2)表明数据矩阵 $[Y]$ 通过分解,可得到各物种的克衍射强度矩阵 $[I]$ 和各物种的浓度矩阵 $[C]$ 。将 $[Y]$ 对称化求得实对称阵 $[X]$ 并使其对角化

$$[B]^{-1}[X][B] = [B]^{-1}[Y]^T[Y][B] = [\lambda] \quad (3)$$

$[\lambda]$ 是特征值对角矩阵,它的非零本征值的数目就是所测样品中含有的独立组分(物种)数。基于最小二乘原理,利用目标实验向量,通过变换矩阵 $[T]$,将抽象空间的 $[U]$, $[V]$ 矩阵转换为具有真实物理意义的确定解

$$[Y] = [U][V] = [U][T][T]^{-1}[V] = [I][C] \quad (4)$$

变换矩阵 $[T]$ 由下式得到

$$T_l = [\lambda]^{-1}[U]\tilde{I}_l \quad (5)$$

式中 \tilde{I}_l 是物种 l 在各衍射角下测得的实验向量。 $[I]$ 中的每一列向量就是各物种的克衍射强度, $[C]$ 中的列数就是各物种的含量。

* 1989年4月24日收到; 本课题获国家自然科学基金和中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室资助。

Malinowski^[6] 采用求指示函数 IND 极小值的办法确定样品中的物种数。

$$IND = RE/(c - n)^2, RE = \left[\frac{\sum_{j=n+1}^c \lambda_j^0}{r(c - n)} \right]^{1/2} \quad (6)$$

其中 n 为物种数, c 为矩阵 $[T]$ 的列数, r 为 $[Y]$ 的行数, λ_j^0 为第 j 个误差特征值, RE 为真实误差。根据指示函数 IND 数值由大 \rightarrow 小 \rightarrow 大的趋势, 求出由大 \rightarrow 小的数目即为所求物种(因子)数。

将用 Ziegler-Natta 型 $V-Et_2AlCl$ 催化剂制得的 PE-EPR 和 PE-EPR-PE, 二、三嵌段共聚物和 PE^[7] 按重量比为 100/0、85/15、70/30、60/40、40/60、30/70、15/85、0/100 的混合物, 置于平板硫化机上, 在 $170^\circ C$, $120 kg/cm^2$ 条件下保持 15min, 去掉压力在硫化机上自然冷却到室温。

实验是在日本理学 2028 X-射线衍射仪上进行, CuK_α 射线, Ni 滤波, 工作电压 40KV, 工作电流 20mA, 连续扫描记谱。

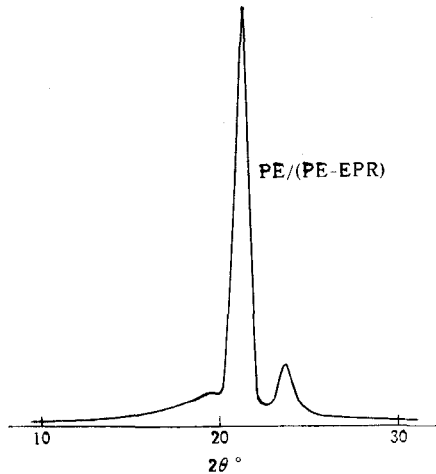


图 1 PE/(PE-EPR) = 40/60 的 WAXD 曲线

乙丙橡胶 (EPR) 是非晶结构, PE/(PE-EPR) 和 PE/(PE-EPR-PE) 仍保持 PE 的正交晶系结构^[7]。图 1 为 PE/(PE-EPR) 的 WAXD 曲线。定义 $I_{ik} = Y_{ik}/g_k$ 为 X-射线衍射强度, Y_{ik} 是衍射角为 i 时, 物种 k 的 X-射线衍射强度; g_k 为该物种具有的实际重量 (g)。按上述定义, 表 1 给出了 PE 和 PE-EPR (及 PE-EPR-PE) 在不同衍射角时实测的 X-射线衍射强度值。

由式(3)求出特征值矩阵 $[\lambda]$ 和相应的特征向量矩阵 $[B]$, 进而可得到数据矩阵 $[Y]$ 的抽象分解矩阵 $[U]$ 和 $[V]$ 。再由指示函数 IND 确定出上述的两种共混物样品的物种数均为 2。由此可得变换矩阵 $[T]$ (式 5)。这样就把抽象的数学分解矩阵 $[U]$ 和 $[V]$ 转换成具有真实物理意义的解 $[I]$ 、 $[C]$ 。表 2 列出了 PE/(PE-EPR) 和 PE/(PE-EPR-PE) 共混物的因子分析结果。由表 2 可知, 应用因子分析方法对于处理符合加和性的 X-射线衍射强度曲线 PE/(PE-EPR) 和 PE/(PE-EPR-PE) 共混物的物种数及各物

表 1 PE 和 (PE-EPR)、(PE-EPR-PE) 的克衍射强度 (1/g)

$2\theta^\circ$	PE	PE-EPR	PE	PE-EPR-PE
15	5.4963	3.3698	4.7777	5.0630
16	6.0082	4.1136	4.9644	6.2316
17	7.5331	5.4342	6.1705	8.0875
18	10.1273	7.9036	8.5881	10.7340
19.3	14.9382	11.1902	12.6099	13.8947
20	13.7329	10.7004	12.2163	12.9877
21.3	181.9419	137.4255	176.4272	110.3253
22	13.2171	9.8740	11.0696	9.2855
23.7	27.2932	19.7510	26.9238	15.1597
25	4.9755	3.2110	4.1469	3.5675
27	3.3451	1.7294	2.8030	2.4493

表 2a PE/(PE-EPR) 计算结果

序号	实际重 (g)	计算重 (g)	计算值 (g)		实际重量比(%)	计算重量比(%)
			PE	PE-EPR	PE/(PE-EPR)	PE/(PE-EPR)
1	0.5826	0.5826	0.5826	0.0000	100/0	100/0
2	0.6076	0.6075	0.0001	0.6075	0/100	0/100
3	—	0.5864	0.4987	0.0877	85/15	85/15
4	—	0.5899	0.4153	0.1746	70/30	70.4/29.6
5	—	0.5937	0.3587	0.2350	60/40	60.4/39.6
6	—	0.5964	0.2402	0.3562	40/60	40.3/59.7
7	—	0.5999	0.1789	0.4210	30/70	29.8/70.2
8	—	0.6042	0.0904	0.5138	15/85	15/85

表 2b PE/(PE-EPR-PE) 计算结果

序号	实际重 (g)	计算重 (g)	计算值 (g)		实际重量比(%)	计算重量比(%)
			PE	PE-EPR-PE	PE/(PE-EPR-PE)	PE/(PE-EPR-PE)
1	0.6065	0.6065	0.6064	0.0001	100/0	100/0
2	0.6118	0.6120	0.0000	0.6120	0/100	0/100
3	—	0.6084	0.5197	0.0887	85/15	85.4/14.6
4	—	0.6061	0.4283	0.1778	70/30	70.7/29.3
5	—	0.6106	0.3701	0.2405	60/40	60.6/39.4
6	—	0.6089	0.2416	0.3673	40/60	39.7/60.3
7	—	0.6128	0.1817	0.4311	30/70	29.7/70.3
8	—	0.6108	0.0929	0.5179	15/85	15.2/84.8

种含量计算均获得了满意的结果。

据表 1 所列 PE 和 (PE-EPR, PE-EPR-PE) 的克衍射强度值并结合表 2 给出的不同 PE/(PE-EPR) 和 PE/(PE-EPR-PE) 共混比下各物种含量值。由式(1)求得不同共混比时 PE 和 (PE-EPR, PE-EPR-PE) 各自产生的 X-射线衍射强度, 这样就可给出由

PE 和 (PE-EPR, PE-EPR-PE) 各自贡献的衍射强度曲线。图 2 是 PE/(PE-EPR) 和 PE/(PE-EPR-PE) 均为 70/30 共混比的 X-射线衍射强度分离结果。

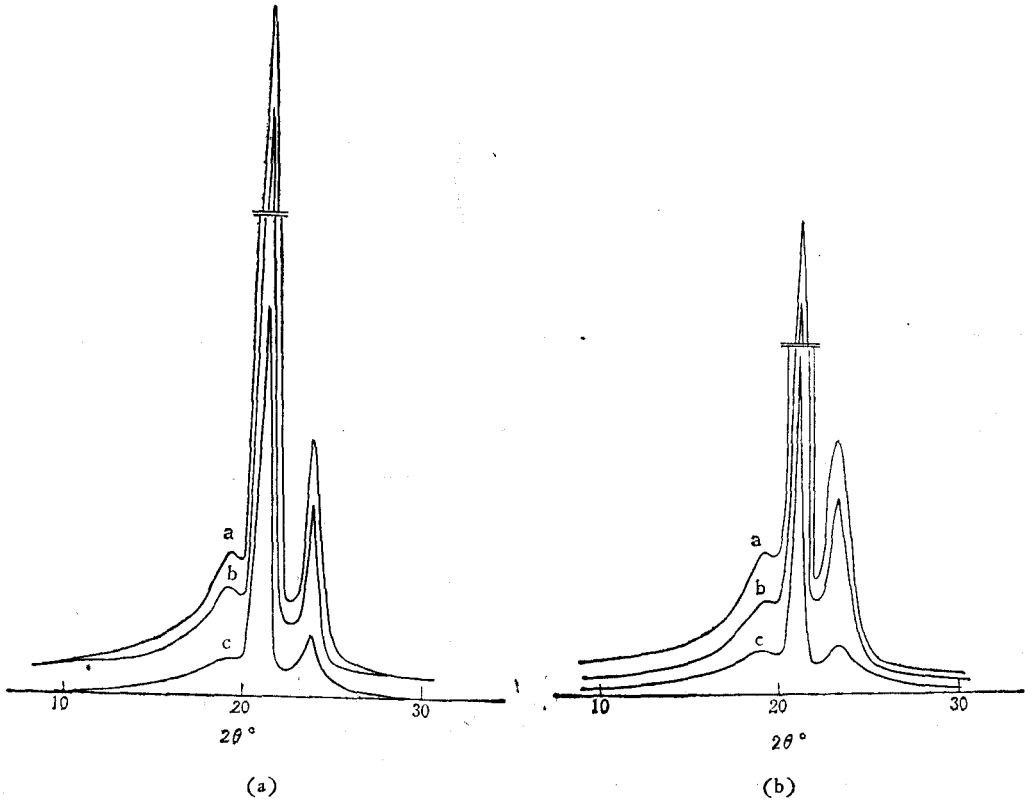


图 2 X-射线衍射曲线的分离

A: PE/(PE-EPR); B: (a)PE/(PE-EPR-PE); (b) PE; (c) PE-EPR-PE

参 考 文 献

- [1] Rozett, R. W. and Peterson, E. M., *Anal. Chem.*, 1976, 48, 59.
- [2] Burchell, D. J. and Hsu, S. L., *Polymer*, 1981, 22, 907.
- [3] Gillette, P. C. and Lando, J. B., *Anal. Chem.*, 1983, 55, 630.
- [4] Weiner, P. H., Malinowski, E. R. and Levinstone, A. R., *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 4537.
- [5] Qi Yuchen, Wang Lixiao, Chen Donglin and Huang Baotong, *Polym. Commun.*, (China), 1984, 2, 109.
- [6] Malinowski, E. R. and Howery, D. G., *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley, New York, 1980, Chap. 3.
- [7] 王立筱、胡宝元、黄葆同, *高分子通讯*, 1984, 4, 305.

FACTOR ANALYSIS APPLIED TO X-RAY DIFFRACTION SPECTRUM STUDY OF PE/(PE-EPR) AND PE/ (PE-EPR-PE) BLENDS

ZHANG Hongfang and HU Baoyuan

(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The feasibility of applying the method of factor analysis to X-ray diffraction spectra of PE/(PE-EPR) and PE/(PE-EPR-PE) blends was examined. The result of mathematical treatment is satisfactory. The number of species and compositions for eight kinds of both PE/(PE-EPR) and PE/(PE-EPR-PE) were determined. The separation of spectra peaks of each species in two kinds of blends contributing spectra intensities was carried out.

Key words PE/(PE-EPR) and PE/(PE-EPR-PE) blends, WAXD, Factor analysis