

WAXD 分峰研究多晶型等 规聚丙烯的相结构*

胡家琰 金毅敏

(复旦大学材料科学研究所, 上海)

摘 要

本文对含 α 、 β 结晶相的多晶型等规聚丙烯 (*i*-PP) 进行 WAXD 的分峰研究。选用不对称高斯-柯西函数表征结晶与非晶衍射峰, 对结晶峰其结果优于对称高斯-柯西函数, 对非晶峰其结果优于多项式、指数函数和双指数函数; 在微处理机上采用阻尼最小二乘法, 分峰结果比较满意。对加 β 成核剂的含 α 、 β 多晶型试样, 分峰研究得到了它们的相态、结晶度、晶粒度及 α 、 β 两相比等随结晶温度 T_c ($100^\circ \sim 140^\circ\text{C}$) 变化的规律。结果指出: α 相含量随 T_c 变化甚小, β 相变化与非晶相反, β 晶粒随 T_c 变化的重组大于 α 相, β 相的最佳结晶温度在 130°C 。将分峰法得到的两相比 k 与 Turner-Jones 公式的 k_{T-J} 作了比较, 就非晶扣除、峰面积代替峰高、考虑 ($hk1$) 晶面贡献及重叠峰的分离等进行了改进。并提出了计算 WAXD 中各相峰面积的简便方法。

等规聚丙烯 (*i*-PP) 是能够形成多晶型的典型高分子。在 *i*-PP 已知的几种晶型中, 除 α 晶型可以单独与非晶共存外, β 、 γ 与拟六方晶型往往与 α 晶型并存于非晶之中^[1,2], 它们在特定条件下形成和转变。 α 结晶已有广泛深入的研究^[1-6], β 结晶研究较少^[4,7-17], γ 结晶研究更少^[18,19]。许多方法可以对 α 、 β 晶型进行直接观察, 电镜和偏光显微镜都能区分此两种晶型, 但不能定量; DSC 对两种晶型十分敏感, 但因升温速率引起的熔融再结晶的影响, 作为定量方法并不理想; 密度法对于多晶型体系难以应用。近年来, 人们采用计算机分峰 WAXD 对只含一种晶型的多晶系进行相分析, 结果甚好^[20-23], 但对于多晶型体系, 此法应用尚少。本文对含 α 、 β 晶型的 *i*-PP 多晶型体系, 用微处理机分峰研究它们的 WAXD, 结果说明分峰法是定量研究多晶型体系的重要方法。

实 验 部 分

1. 样品制备

非晶试样 将无规聚丙烯 (*a*-PP) (得自复旦大学与中科院有机所试样) 经溶解萃取

* 本文曾于1982年12月在全国X射线衍射学术会议上宣读, 本刊于1983年10月31日收到。

等纯化处理后,制得二种非晶试样 A-FD 和 A-IOC.

结晶试样 将 *i*-PP 粒料(中科院有机所试样, $\bar{M}_n = 4 \times 10^5$, NMR 测得为等规立构)分为不加与加 β 成核剂的两种试样,在 $210^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ 熔融 3 分钟,即浸入不同温度 ($T_c = 100^\circ, 110^\circ, 120^\circ, 130^\circ, 135^\circ, 140^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$) 的甘油浴等温结晶 2 小时,制得 α - T_c 与 β - T_c 两系列结晶试样.

2. WAXD 测定

用日本理学 Rigaku 2077 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, Ni 滤色, 取主峰群范围 2θ 为 $10^\circ - 25^\circ$ 的衍射强度 $I(2\theta)$, 经空气、极化因子和康普顿散射等校正后, 输入 PDP11/03 微处理机, 用阻尼最小二乘法进行分峰.

分 峰 原 理

1. 表征函数的选择

由于试样、仪器与实验条件等因素, 结晶衍射峰并不对称, 尤其是在小角度部分; 又由于非晶的结构决定了非晶峰明显不对称, 所以作者选用不对称高斯-柯西函数作为结晶峰与非晶峰的表征函数^[20,24]. 对结晶峰其结果优于对称高斯-柯西函数. 对非晶峰, 作者用同一个 *a*-PP 的 WAXD 文献值^[22], 以不对称高斯-柯西函数 (*a*-GC) Y_1 与常用的多项式 Y_2 ^[20,21]、指数函数 Y_3 和 Y_4 ^[25,26] 进行比较, 如对此四函数都选用 5 个参数, 则拟合结果表明, *a*-GC 较好, 它具有峰位准、误差小、参数意义明确等优点 (见表 1 与图 1). 对结晶峰与非晶峰都选用 *a*-GC 作为表征函数, 还可简化计算程序.

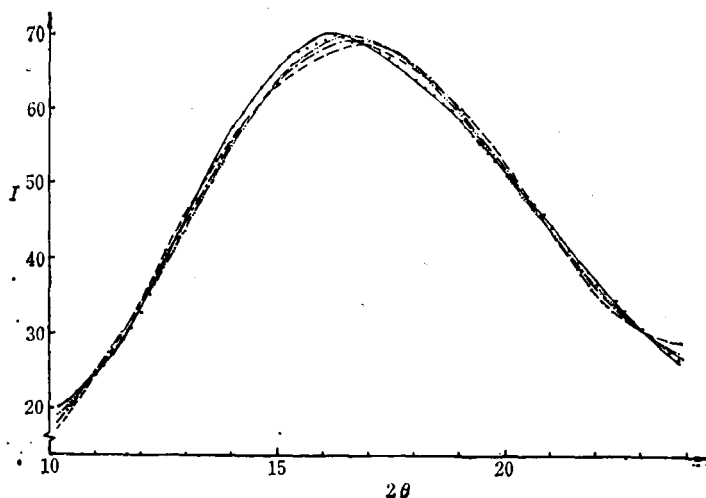


图 1 不同表征函数与非晶衍射峰的拟合结果比较

.....实验值; ---- Y_1 ; - · - · - Y_2 ; - · - Y_3 ; - - Y_4 .

2. 分峰算法^[24,27]

为实现分峰的目的, 作者比较了 0.618、Monte Carlo、Simplex 和阻尼最小二乘法等最优化算法, 结果指出最后一种方法适于处理此类多变量的最优化问题. 分峰拟合误差为

表 1 非晶峰用不同表征函数拟合的比较*

表征函数	峰参数	A_a	w_{La}	w_{Ra}	F_a	P_a	$\delta(\%)^{***}$
$Y_1^{**} = F \cdot G + (1 - F)C$		69.87	7.879°	12.68°	0.2673	16.0°	1.3

表征函数	峰参数	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	P	$\delta(\%)$
$Y_2 = \sum_{i=0}^4 a_i x^i$		722.4	-220.4	23.81	-1.041	$1.589 \cdot 10^{-2}$	16.6°	2.9
$Y_3 = \exp \left\{ \sum_{i=0}^4 a_i x^i \right\}$		0.4835	-0.3596	0.1159	$-1.30 \cdot 10^{-3}$	$1.154 \cdot 10^{-4}$	16.6°	2.2
$Y_4 = \exp \left\{ \exp \left[\sum_{i=0}^4 a_i x^i \right] \right\}$		-1.000	0.2603	$-6.77 \cdot 10^{-3}$	$5.38 \cdot 10^{-4}$	$-1.244 \cdot 10^{-5}$	16.8°	2.1

* 数据取自文献[25],非晶峰位实验值 $P = 16.2^\circ$;

** G 高斯函数, C 柯西函数, A_a 非晶峰高, w_{La} 与 w_{Ra} 左、右半峰宽, F_a 组合因子, P_a 峰位;

*** $\delta\%$ 拟合误差, 见式(1).

$$\delta(\%) = \sqrt{S/\bar{S}} \cdot 100\% \quad (1)$$

式中

$$S = \sum_{i=1}^n [I_{\text{Calc}}(2\theta_i) - I_{\text{Obs}}(2\theta_i)]^2; \quad \bar{S} = \sum_{i=1}^n [I_{\text{Obs}}(2\theta_i)]^2 \quad (2)$$

n 为 2θ 范围内的取值数, I_{Calc} 与 I_{Obs} 分别为拟合与观察的衍射强度值.

结果与讨论

1. 分峰结果

对 α - T_c 、 β - T_c 系列及文献报导^[25] 含拟六方晶的 i -PP, 用上述方法分峰结果都很好(见图 2). 这说明分峰法是定量研究多晶型体系的重要手段. 对重叠 WAXD 特别有效.

2. 非晶峰参数

文献中对含结晶 i -PP 的 WAXD 扣除非晶衍射有许多方法^[4,20-23]. 本文分峰结果指出, 对不同结晶度、不同 α 与 β 两相比的 β - T_c 试样系列中, 非晶衍射除峰高 A_a 不同外, 其它峰参数 P_a 、 w_{La} 、 w_{Ra} 、 F_a 基本不变, $P_a = 16.2^\circ$ 与文献值相符^[25,28] (见表 2). 据此, 非晶峰面积的计算可以简化如下,

$$S_a = A_a \cdot S_{a0}(2\theta_0, 2\theta_p, F_a, P_a, w_{La}, w_{Ra}) \quad (3)$$

$$S_{a0} = \int_{2\theta_0}^{2\theta_p} \left\{ F_a \exp \left[-\ln 2 \left(2 \frac{2\theta - P_a}{w_a} \right)^2 \right] + \frac{1 - F_a}{\left[1 + \left(2 \frac{2\theta - P_a}{w_a} \right)^2 \right]} \right\} d(2\theta) \quad (4)$$

取 $2\theta_0 = 10^\circ$, $2\theta_p = 25^\circ$, 将已知 F_a 、 P_a 、 w_{La} 、 w_{Ra} 代入, 则 $S_{a0} = 10.5$. 所以当测得非晶峰高后, 非晶峰面积即可算出.

3. 结晶峰参数

1. 峰位参数 P_i . 从图 3 可知 β - T_c 系列试样为含 α 与 β 的多晶型 i -PP, 而且 P_i 不

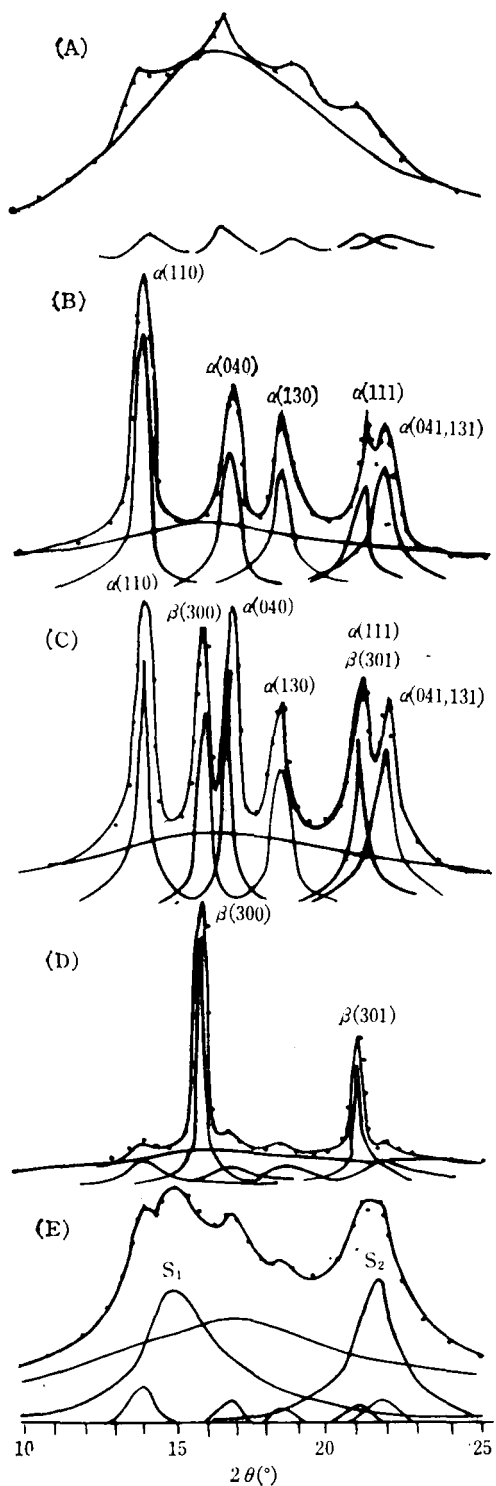


图2 不同多晶型 *i*-PP 体系 WAXD 的分峰图
测量值, ——计算值; (A),(B) α +非晶 (α - T_c 系); (C),(D) α + β +非晶 (β - T_c 系); (E) α +拟六方晶+非晶。

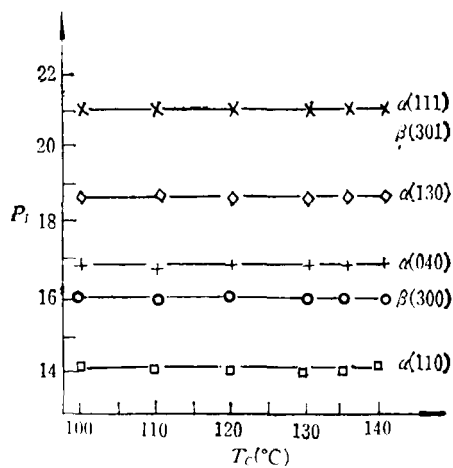


图3 峰位参数 P_i - T_c 关系

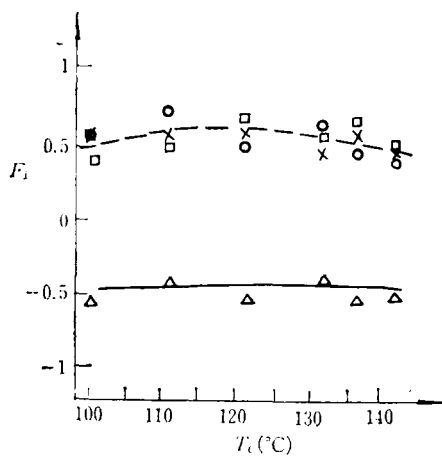


图4 组合因子 F_1 - T_c 关系

○ $\beta(300)$; × $\alpha(111)$ + $\beta(301)$;
 □ $\alpha(110)$; △非晶

表 2 a-PP 与 β - T_c 系列的非晶峰参数比较表

试样	非晶峰参数	A_a	P_a	ω_{La}	ω_{Ra}	F_a	S_{a0}	$\delta^{**}(\%)$
A-FD		100*	16.38°	9.56°	13.34°	-0.542	10.45	2.9
A-IOC		100	15.92°	9.46°	13.48°	-0.586	10.54	3.2
β -100		5.72	16.71°	10.25°	13.46°	-0.618	10.56	2.6
β -110		4.35	16.12°	10.07°	13.16°	-0.511	10.49	1.9
β -120		3.96	16.00°	10.03°	13.04°	-0.609	10.44	2.9
β -130		1.86	15.98°	10.02°	13.01°	-0.506	10.45	2.2
β -135		3.35	16.08°	10.04°	13.07°	-0.596	10.45	2.3
β -140		3.67	16.32°	10.06°	13.10°	-0.589	10.47	1.8
平均值		—	16.19°	9.94°	13.21°	-0.570	10.49	2.5

* 非晶试样 A-FD 与 A-IOC 的非晶峰高 A_a 作归一化处理, 设为 100.

** $\delta\%$ 为总拟合误差, 包括结晶峰在内.

随 T_c 而变, 即晶胞参数基本不变.

2. 组合因子 F_j . 从图 4 可知在 β - T_c 系列试样中, $F_a \doteq F_\beta > F_a$. 这和 Hindeleh 等人将 F 与有序性相关是符合的^[20].

3. 半峰宽 w_j . 图 5 为从 w_j 算得的表观晶粒度 L_j 随 T_c 的变化. 结果指出 $L_a(110)$ 、 $L_a(130)$ 和 $L_a(041, \bar{1}31)$ 等随 T_c 变化很小, $L_a(040)$ 则变化复杂, 但 $\alpha(040)$ 弱峰受 $\beta(300)$ 强峰干扰很大, 故这一数据仅供参考; $L_\beta(300)$ 在 $T_c = 120^\circ\text{C}$ 附近出现极小. $L_a(111) + \beta(301)$ 是 α 与 β 两者叠加的结果, 在 120°C 前变化小, 而后逐渐增加, 这很可能是反映了 β 的变化. 由之看出, 在 T_c 范围内, β 晶粒重组明显, α 晶粒重组较小.

4. 峰高参数 A_j . 通过 A_j 按(4)式就可计算峰面积 S_j , 从 S_j 按常用方法^[4]可计算多晶型体系中各相的含量, 即

$$X_a(\%) = \frac{\sum_{a,j} S_{aj}}{\sum_{a,j} S_{aj} + \sum_{\beta,j} S_{\beta j} + S_a} \cdot 100\% \quad (5)$$

$$X_\beta(\%) = \frac{\sum_{\beta,j} S_{\beta j}}{\sum_{a,j} S_{aj} + \sum_{\beta,j} S_{\beta j} + S_a} \cdot 100\% \quad (6)$$

$$X_a(\%) = \frac{S_a}{\sum_{a,j} S_{aj} + \sum_{\beta,j} S_{\beta j} + S_a} \cdot 100\% \quad (7)$$

在应用(5)–(7)式时, 有两点要说明: 第一, 对 $2\theta = 10^\circ - 25^\circ$, 式中 j 只考虑了 $(hk0)$ 和 $(hk1)$ 中主要的衍射贡献^[7]. 第二, 在 $2\theta \doteq 21^\circ$ 处, $\alpha(111)$ 与 $\beta(301)$ 相互重叠, 分峰法并没有将两者分开, 所以必须另外设法使它们分离. 为此可以应用分峰法已证明仅含 α 相的 α - T_c 系列试样, 从它们分峰得到的 $S_{a(110)}$ 、 $S_{a(040)}$ 、 $S_{a(130)}$ 和 $S_{a(111)}$ 计算比值 K ,

$$K_r = S_{\alpha(111)} / S_{\alpha(110)} + S_{\alpha(040)} + S_{\alpha(130)} \quad (8)$$

对 α - T_c 系列各试样, 测得它的平均值 $\bar{K}_r = 0.25$, 利用 \bar{K}_r , 就可以分离 $\alpha(111)$ 与 $\beta(301)$, 因为

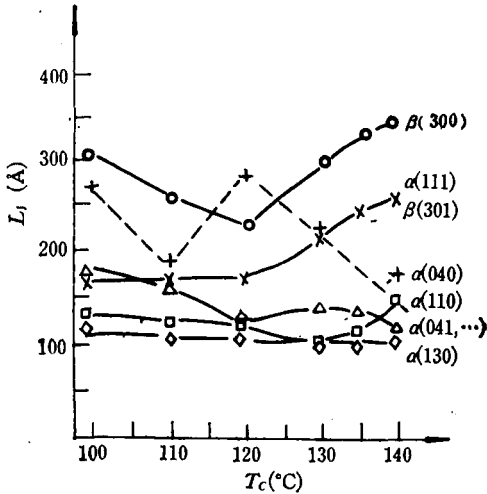


图 5 晶粒度 L_j - T_c 关系

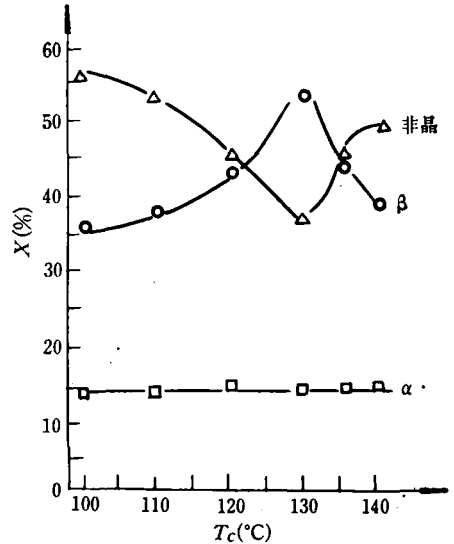


图 6 各相含量 $X\%$ - T_c 关系

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha,j} S_{\alpha j} &= S_{\alpha(110)} + S_{\alpha(040)} + S_{\alpha(130)} + S_{\alpha(111)} + S_{\alpha(041,131)} \\ &= (1 + \bar{K}_r) [S_{\alpha(110)} + S_{\alpha(040)} + S_{\alpha(130)}] + S_{\alpha(041,131)} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\beta,j} S_{\beta j} &= S_{\beta(300)} + S_{\beta(301)} \\ &= S_{\beta(300)} + S_{\alpha(111)+\beta(301)} - \bar{K}_r [S_{\alpha(110)} + S_{\alpha(040)} + S_{\alpha(130)}] \end{aligned} \quad (10)$$

将(9)、(10)与(4)代入(5)–(7)可以计算各相的含量。图6指出, α 相在 β - T_c 试样中总有存在, 其含量不随 T_c 而变, 约为 10%。 β 相含量则高于 α 相, 它随 T_c 的变化与非晶相反, 可以认为 β 相与非晶相在 T_c 范围内彼此互变, 而 130°C 是形成 β 晶型的最佳条件, 此处的 $X_\beta \sim 53\%$ 。

4. α 、 β 两相比 k 与 Turner-Jones 公式

β 相在 α 与 β 相中的含量比 k 定义为

$$k = \frac{\sum_{\beta,j} S_{\beta j}}{\left(\sum_{\alpha,j} S_{\alpha j} + \sum_{\beta,j} S_{\beta j} \right)} \quad (11)$$

k 随 T_c 的变化示于图 7, 结果指出 β 相在 $T_c = 130^\circ\text{C}$ 含量最高, $k = 0.83$ 。

Turner-Jones 曾引用过一个公式来计算 α 、 β 两相比, 此式沿用至今^[2,12,13], 但此式除前述 2θ 范围限定外, 还存在三个问题。第一, 非晶扣除带有任意性; 第二, 以任意扣除非晶后的峰高 H_α 与 H_β 来代替峰面积; 第三, 只考虑 $(hk0)$ 面, 没有考虑 $(hk1)$ 面, 所以也

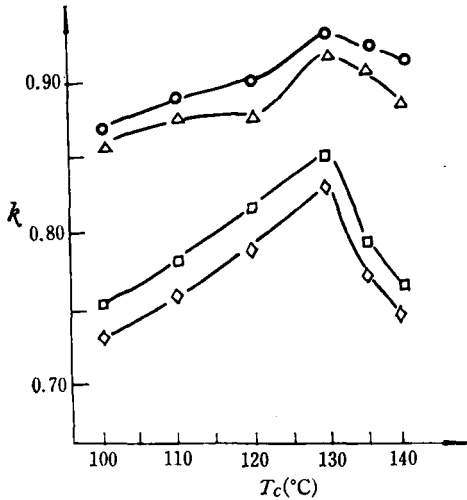


图7 不同 $k-T_c$ 关系

○ k_{T-J} ; △ k_A ; □ k_S ; ◇ k

没有考虑 $\alpha(111)$ 与 $\beta(301)$ 的分离。如果只考虑 $(hk0)$ 面的贡献, 则可以有三种两相比的表达

Turner-Jones 峰高表达

$$k_{T-J} = H_{\beta(300)} / (H_{\alpha(110)} + H_{\alpha(040)} + H_{\alpha(130)} + H_{\beta(300)}) \quad (12)$$

分峰峰高表达

$$k_A = A_{\beta(300)} / (A_{\alpha(110)} + A_{\alpha(040)} + A_{\alpha(130)} + A_{\beta(300)}) \quad (13)$$

分峰峰面积表达

$$k_S = S_{\beta(300)} / (S_{\alpha(110)} + S_{\alpha(040)} + S_{\alpha(130)} + S_{\beta(300)}) \quad (14)$$

图7结果指出, 各种 k 随 T_c 变化趋势大体相似, 但 $k_{T-J} \approx k_A > k_S \approx k$, k_{T-J} 与 k 之差大于 10%。其原因按峰面积公式(4)积分可得

$$S_i = (1/2) \left[F_i \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} + (1 - F_i)\pi \right] A_i \cdot w_i \approx K_F \cdot A_i \cdot w_i \quad (15)$$

K_F 对结晶峰来说, 因其中 $F_i \approx 0.5$, 故可视为常数。由此可知, S_i 不仅与 A_i 有关, 还与 w_i 有关, 后者受晶粒度、晶粒分布、晶格畸变等因素的影响, 并非常数, 故用峰高计算 α 、 β 两相比是十分近似的。为了方便用 k_S 来近似 k , 则可回避分离 $\alpha(111)$ 与 $\beta(301)$ 的困难。

附录 衍射峰面积的简便算法

1. 结晶峰

根据实验与式(15), 作 $\beta-T_c$ 系列试样的 $S_i-A_i \cdot w_i$ 图, 由图A可知, 虽然试样结晶度不同, α 、 β 含量亦不同, 晶面包括 $(hk0)$ 与 $(hk1)$, 但各点都落在一条直线上, 斜率为 1.3。如取 $F_i \approx 0.5$, 则可有

$$K_f = \frac{1}{2} \left\{ F_i \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} + (1 - F_i)\pi \right\} = 1.3 \quad (A)$$

这与实验相符。所以测得 A_i 与 w_i 后, 利用下式即可计算 S_i

$$S_i \approx 1.3 A_i \cdot w_i \quad (B)$$

2. 非晶峰

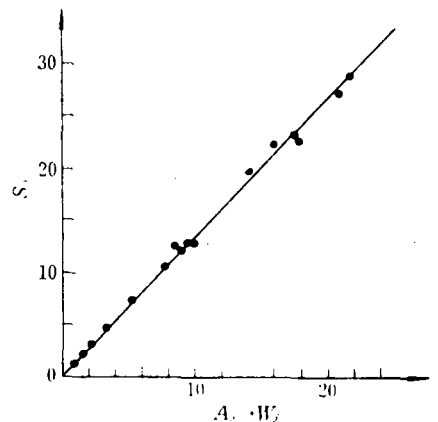
根据式(3), 非晶峰面积为

$$S_a = A_a \cdot S_{a0} \quad (C)$$

问题就是计算 A_a 与 S_{a0} 。

1. A_a 的计算

由于结晶试样中结晶峰与非晶峰高度重叠, 故 A_a 难以测定。但可利用无结晶峰重叠处的非晶衍射, 在峰形不变的前提下, 其强度应与非晶峰的强度成正比, 如前者取 $I(31.8^\circ)$, 则有



图A $S_i-A_i \cdot w_i$ 关系图

$$K_s = A_s(16.2^\circ)/I(31.8^\circ) \quad (D)$$

从 α - T_c 与 β - T_c 试样作 $A_s-I(31.8^\circ)$ 图, 点子落在一条直线上(见图B), $K_s = 3.13$, 因此

$$A_s(16.2^\circ) = 3.13I(31.8^\circ) \quad (E)$$

2. S_{a0} 的计算 令

$$K_s(2\theta) = \int_0^{2\theta} I_{a0}(2\theta) d(2\theta) \quad (F)$$

则

$$S_{a0} = \int_{2\theta_0}^{2\theta_p} I_{a0}(2\theta) d(2\theta) = K_s(2\theta_p) - K_s(2\theta_0) \quad (G)$$

式中 $I_{a0}(2\theta)$ 是不含峰高的 a-GC 函数, 将表 2 中的非晶峰参数代入, 利用 Simpson 积分, 可得

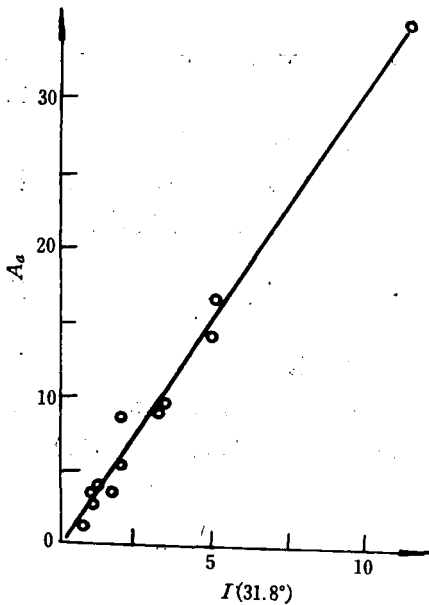


图 B $A_s(16.2^\circ)-I(31.8^\circ)$ 关系图

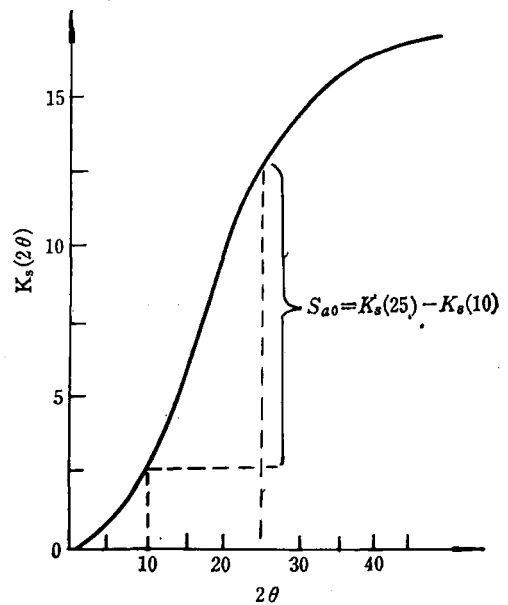


图 C $K_s(2\theta)-2\theta$ 关系图

$K_s(2\theta)-2\theta$ 关系图(见图 C), 由图即可按式(4)求得 S_{a0} .

从 A_s 及 S_{a0} 即可计算 S_c .

$$S_c = 3.13I(31.8^\circ)[K_s(2\theta_p) - K_s(2\theta_0)] \quad (H)$$

式(B)及(H)就是结晶峰与非晶峰面积的简便计算公式。

参 考 文 献

- [1] Wyckoff, H. W., *J. Polym. Sci.*, 1962, 62, 83.
- [2] Turner-Jones, A., Aizlewood, J. M. and Beckett, D. R., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 134.
- [3] Ruland, W., *Acta. Cryst.*, 1961, 14, 1180.
- [4] Weidinger, A. and Hermance, P. H., *Makromol. Chem.*, 1961, 50, 98.
- [5] Sheehan, W. C. and Cole, T. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1964, 8, 2359.
- [6] Ross, S. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 2729.
- [7] Turner-Jones, A. and Gobbold, A. J., *J. Polym. Sci. Pt. B*, 1968, 6, 539.
- [8] Padden, Jr. F. J. and Keith, H. D., *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1479; *ibid.*, 1966, 37, 4013; Keith,

- H. D. Padden, Jr. F. J., Walter, N. M. and Wyckoff, H. W., *ibid.*, 1959, 30, 1458.
- [9] Samuels, R. J. and Yee, R. Y., *J. Polym. Sci., A-2*, 1972, 10, 385, 432.
- [10] Leugering, H. J., *Makromol. Chem.*, 1976, 109, 204.
- [11] Garbarczyk, J. and Pankszta, D., *Polymer*, 1981, 22(4), 562.
- [12] Forgács, P., Tolochko, B. P. and Sheromov, M. A., *Polym. Bull.*, 1981, 6(2), 121.
- [13] 史观一、张景云, 科学通报, 1981, (12), 731.
- [14] Leugering, H. J. and Kirsch, G., *Angew., Makromol. Chem.*, 1973, 33, 17.
- [15] Lovinger, A. J., Chua, J. O. and Gryte, C. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 641.
- [16] Dragan, H., Hubeny, H. and Muschik, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 1779.
- [17] Blackadder, D. A., *Makromol. Chem.* 1981, 182, 1271.
- [18] Addink, E. J. and Beintema, J., *Polymer*, 1961, 2, 185.
- [19] Turner-Jones, A., *Polymer*, 1971, 12, 487.
- [20] Hindleleh, A. M. and Johnson, D. J., *Polymer*, 1974, 15, 697; *ibid.*, 1978, 19, 27.
- [21] Ray, P. K. and Montague, P. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1267.
- [22] McAllister, P. H., Carter, T. J. and Hinde, R. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 49.
- [23] 李泮通、戚绍祺、吴文斌、张坚鹏, 高分子通讯, 1980, (3), 129.
- [24] Ed. by Smith, D. K., Barrett, C. S., Leyden, D. E. and Predecki, P. K., "Advances in X-Ray Analysis" 1981, Vol. 24, 25.
- [25] 吴文斌、戚绍祺、冯榕荫、李泮通, 高分子通讯, 1980, (5), 292.
- [26] 鄞云鹤、梁学梅、林瑞洵、伍宣池, 高分子通讯, 1980, (4), 231.
- [27] 南京大学数学系计算数学专业编, "最优化方法", 1978, 科学出版社.
- [28] Natta, G., Corradini, P. and Cesari, M., *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, 1957, 22, 11.

WAXD STUDY OF POLYMORPHIC i-PP BY MICROCOMPUTER MULTIPEAK RESOLUTION

HU Jiachong and JIN Yiming

(Institute of Material Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The polymorphic i-PP, which contains α and β crystalline forms, was studied by WAXD. Asymmetric Gause-Cauchy composite function was used to characterize the crystal and amorphous peaks. When retarded least square method was used, the results of the microcomputer multipeak resolution are rather satisfactory. When β -nucleating agent was used, the polymorphic i-PP, which contains α and β crystalline, can be prepared at $T_c=100^{\circ}\text{C}$ — 140°C . Their crystal forms, crystallinity, crystallite length and the ratio of α and β phase are dependent on T_c . The results show that in the range of T_c , α and β phases coexisted, the reorganization of α and β crystallites occurred, the best β -crystallization temperature is at 130°C , the change of β -content is opposite to that of the amorphous, and the change of α -content is very small. Comparing the results of peak-resolution with the Turner-Jones equation, an improved calculation method of ratio of α and β phases was devised. Finally, a simple calculating method of peak area in WAXD was suggested.