

聚丙烯纤维的X衍射曲线 的计算分峰法*

李泮通 戚绍祺 吴文斌 张坚鹏

(中国科学院广州化学研究所)

摘 要

本文改进了 Hindeleh 等的聚合物非晶态 X 衍射的表征函数,建立了用于研究聚丙烯纤维结构的计算分峰法。实践表明,它能够成功地应用于同时含有 α 晶态与非晶态或急冷晶态与非晶态等各种类型的聚丙烯纤维的结构研究。

聚丙烯纤维常同时含有非晶态、 α 晶态(单斜晶系)或急冷晶态**。对于只含 α 晶态与非晶态的聚丙烯, Natta 等^[1,2]从晶相衍射的积分强度与样品总的衍射积分强度之比,求出结晶度。当样品含有急冷晶态时,由于衍射峰弥散,而严重重叠,使非晶态部分无法划出。Hindeleh、Johnson 和 Ray 等先后使用电子计算机和“Powell”求极小值的程序分析纤维的结构和结晶度^[4-6],用高斯-柯西(Gaussian-Cauchy)复合函数表征晶相中各衍射峰的衍射强度,但他们用一个三次多项式表征非晶态衍射缺乏实验基础和理论根据,所得的非晶态部份的衍射曲线不合理地接近于一条直线。本文制备了聚丙烯的非晶态样品,找出其 X 衍射曲线表达式。计算方法则采用了与 Hindeleh 等不同的“改进牛顿迭代法”。

实 验 部 分

1. 试样

聚丙烯为北京向阳化工厂产品,等规度为 96%。按 Kinsinger 等的方法^[8],用粘度法测得平均分子量为 250,000。树脂用螺旋挤出机熔融挤出,经 0.25 毫米喷丝板,室温(23°C)冷却、卷绕速度为 600 米/分。改变熔融挤出温度,制得含有非晶态与 α 晶态的样品(II)和含非晶态和急冷晶态的样品(III)。非晶态样品(I)由兰州石油化工厂提供的无规立构聚丙烯,经乙醚多次溶解、过滤再析出。至 X 衍射图稳定为止。

2. X 衍射曲线的测定

用 TURM-62 型 X 射线衍射仪测定,管压为 38kV,管流为 20mA。使用 Ni 滤光的 CuK α 射线,入射狭缝宽度为 1 毫米,出射狭缝宽度为 0.1 毫米。采取步进扫描方法,用正比计数管测量透过样品的 X 射线在赤道方向的衍射强度。 2θ 角从 10° — 24° ,每隔 0.2°

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读,本刊于 1978 年 11 月 1 日收到,1979 年 4 月 27 日修改毕。

** 该晶态内部结构至今尚未完全确定。有人称为 Smetic 晶态或介晶,鉴于该晶态一般在急冷下形成,故本文参照文献 [3],称为急冷晶态。

测量一次, 每次 30 秒, 测得的脉冲数的概率误差约为 3%。样品重复测量两次, 取平均值。

测量结果经空气散射、极化因子校正后, 参照 Masao Kakudo^[8] 方法进行规并化, 并校正康普顿散射, 将脉冲数换算为电子单位。

聚丙烯纤维以 700 根为一束, 固定于样品架两夹头间, 纤维轴的方向与入射的 X 射线垂直。非晶态样品则以薄片状进行测定。仪器宽度经测定在 $2\theta = 16^\circ - 30^\circ$ 范围内为 0.2° 。

计 算 方 法

由于晶相的衍射峰对称, 每个峰的衍射强度 Q , 参照 Hindeleh 等用高斯-柯西复合函数表示, 即 $Q = fG + (1 - f)C$ 。

其中, f 称为峰形因子, 其数值在 -1 与 1 之间。 G 、 C 分别表示高斯函数与柯西函数。

$$G = A \exp \{-\ln 2 [2(X - P)/W]^2\}$$

$$C = \frac{A}{1 + \left[\frac{2(X - P)}{W} \right]^2}$$

式中, X 为衍射角 2θ , A 、 P 和 W 分别为衍射峰的峰高、峰位置和半峰宽。

非晶态部分的衍射强度用 R 表示。如样品的衍射曲线有 B 个峰, 则总衍射强度 Y 可记为

$$Y_{(\text{计算值})} = \sum_{j=1}^B Q_j + R$$

对于任一个衍射角 x_i , 理论上应有

$$Y_{i(\text{计算值})} - Y_{i(\text{观察值})} = 0$$

$Y_{i(\text{观察值})}$ 由校正后的样品衍射强度曲线读取。即

$$\sum_{j=1}^B \left\{ f_j A_j \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{X_i - P_j}{W_j/2} \right)^2 \right] + \frac{(1 - f_j) A_j}{1 + \left(\frac{X_i - P_j}{W_j/2} \right)^2} \right\} + R_i - Y_{i(\text{观察值})} = 0$$

如把各结晶衍射峰的参数 f_j 、 A_j 、 P_j 和 W_j 以及 R 中的有关参数作为待定的变量, 并设其数目为 n , 若在衍射曲线的衍射角 (2θ) 坐标上选取 m 个 x_i 点, 则要解一个变量为 n 、方程式数为 m 的方程组 ($m > n$), 我们应用“改进牛顿迭代法”^[9], 求出各参数的值。计算值对观察值的拟合误差为 δ ,

$$\delta = \sqrt{S / \sum_{i=1}^m Y_{i(\text{观察值})}} \times 100\%$$

$$S = \sum_{i=1}^m [Y_{i(\text{计算值})} - Y_{i(\text{观察值})}]^2$$

各样品的衍射曲线分解后, 某一晶态各衍射峰所占的面积总和与样品衍射曲线总面

积之比,表示该晶态的相对结晶度和相对含量。本文的结晶度是从纤维样品在赤道方向扫描图中计算而得,与粉末样品算得的结晶度有所区别,而且取向度接近的纤维才能相互比较。

本文使用国产的 DJS-21 型电子计算机。计算时应使拟合误差 δ 小于或接近实验精度范围内。

结果和讨论

1. 非晶态样品

图 1 是校正后的聚丙烯非晶态 X 衍射曲线。计算证明, Hindeleh 方法不能满意地表征。非晶态样品有一个弥散峰,其位置在 $2\theta = 16.4^\circ$,与文献值基本相符^[1-3]。经计算机计算,该衍射曲线可用 $R(x) = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4$ 描写,其具体表达式为

$$R(x) = 722.5 - 220.6x + 23.81x^2 - 1.041x^3 + 0.016x^4$$

x 代表 2θ ,此式的误差为 3%

其更准确的表达式,正在进一步探讨中。

2. 含有 α 晶态与非晶态的样品

图 2 实线是 270°C 挤出的未拉伸纤维的 X 衍射曲线,三个衍射峰的位置在 $2\theta = 14.0^\circ$, 16.8° 及 18.5° ,与文献报导的聚丙烯 α 晶态的衍射峰的位置基本相同,相应的晶面指数是 (110)、(040) 和 (130)。纤维的非晶态部分的衍射强度曲线,可以认为其形态与非晶态样品的衍射曲线相似,只是衍射强度随含量成比例变化。纤维中非晶态部分的衍射强度曲线可表示为:

$$R(x) = K(722.5 - 220.6x + 23.81x^2 - 1.041x^3 + 0.016x^4)$$

K 为待定的比例系数。

因图 2 有三个结晶衍射峰,故:

$$Y_{(\text{计算值})} = \sum_{j=1}^{B=3} Q_j + R$$

计算分峰的结果见表 1 及图 2 虚线。

按文献[10]用密度法求得此样品的密度为 0.8996 克/厘米³,结晶度为 60%,一般应以粉末样品求得的结晶度与用密度法求得的相比较,本文采用纤维样品,算出相对结晶度为 57%。分峰法求得的半峰宽 1.0° ,扣除仪器宽度 0.2° 后,按 Scherrer 公式算得 α 晶粒大

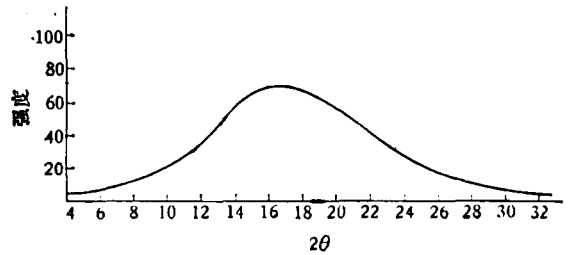


图 1 聚丙烯非晶态样品的 X 衍射曲线

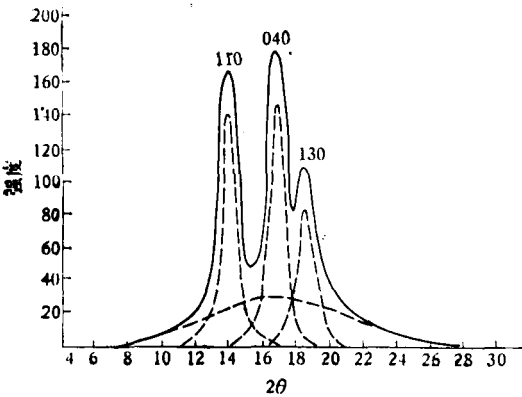


图 2 样品 II 的 X 衍射曲线及其分峰结果

表 1 样品 II 的分峰结果

衍射峰	峰位置 2θ	峰形因子 f	峰高 A	半峰宽 W	α 晶态相对含量(%)	非晶态相对含量(%)	拟合误差 δ (%)
110	14.0°	0.7	145	1.0°	57	43	4.7
040	16.8°	0.7	150	1.0°			
130	18.5°	0.5	85	1.0°			

小约为 60 Å。

图 2 还可看出,非晶态部分衍射强度的最大值并不与(110)、(040)两衍射峰间的最低强度值相等。实际上此最低强度值可随 X 线通过的狭缝的大小而变化,所以 Natta 把(110)、(040)两峰间最低点的强度值作为非晶部分衍射强度的最高值^[1],只是近似的假设。显然,由于(110)与(040)两衍射峰的部分重叠,非晶态部分衍射强度的最高值应在(110)与(040)两峰的最低点以下,但该位置用一般作图法不易求得,需用计算分峰法解决。

3. 含有急冷晶态与非晶态的样品

图 3 的实线为 330°C 熔融挤出聚丙烯未拉伸纤维的 X 衍射曲线。曲线有两个位于 $2\theta = 15.2^\circ$ 和 21.4° 的衍射峰,其位置与文献报导的急冷晶态峰位置基本相同^[3],故

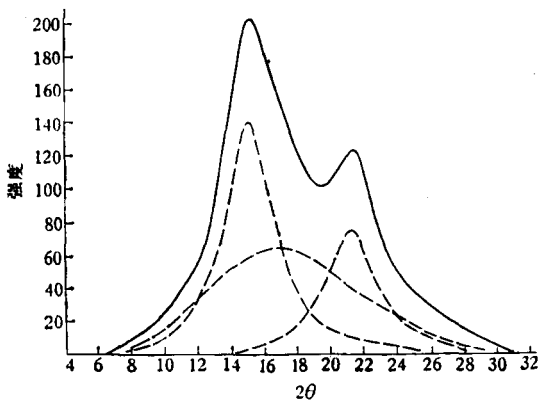


图 3 样品 III 的 X 衍射曲线及其分峰结果

$$Y_{(\text{计算值})} = \sum_{j=1}^{B=2} Q_j + R$$

分峰的结果见图 3 的虚线和表 2。

含有急冷晶态的样品用计算分峰法计算比样品 II 更容易些。由分峰后第一峰的半峰宽扣除仪器宽度 0.2° , 求得急冷晶粒大小约为 20 Å, 表明它比样品 II 中的 α 晶粒小得多。

上述方法,可同样用于分析同时含有非晶态、 α 晶态与急冷晶态的纤维,但必须考虑纤维中各相态的取向度是否有

表 2 样品 III 的分峰结果

衍射峰	峰位置 2θ	峰形因子 f	峰高 A	半峰宽 W	急冷晶态相对含量(%)	非晶态相对含量(%)	拟合误差 δ (%)
第一峰	15.2°	0.12	140	3.3°	56	44	3.6
第二峰	21.4°	-0.4	74.9	2.9°			

很大差别,它不能直接地由各相的衍射峰面积分数求出其相对含量。为此,必要时要设法消除纤维的取向,用粉末图进行分峰计算。实践证明,上述方法也可应用于粉末图的分峰计算,至于应用分峰法研究聚丙烯纤维在不同条件下的结构变化,将另文报告。

参 考 文 献

- [1] Natta, G. and Corradini, P., *End. Accad. Naz. Lincei*, **22**, (8), 11(1957).
- [2] Weidinger, A. and Hermance, P. H., *Macromol. Chem.*, **50**, 98(1961).
- [3] 高原弘和、河合弘迪、山田哲三, 纤维学会志, **23**, 102(1967).
- [4] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**, 259(1971).
- [5] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J., *Polymer*, **15**, 697(1974).
- [6] Ray, P. K. and Montague, P. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 267(1977).
- [7] Kinsinger, J. B. and Hughes, R. E., *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002(1959).
- [8] Masao Kakudo, et al., X-Ray Diffraction by Polymers, 1972, p. 357.
- [9] 电子计算机常用算法, 科学出版社, 1976 年, 第 347 页.
- [10] 向阳等译, “聚丙烯树脂”, 科学出版社, 1972 年, 第 36 页.

THE COMPUTATIONAL MULTIPLEAK RESOLUTION METHOD FOR THE X-RAY DIFFRACTION OF POLYPRO- PYLENE FIBRES

Li Pantong, Qi Shaoqi, Wu Wenbin and Chang Jianpeng

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Based on the X-ray diffraction data of amorphous polypropylene specimen, the authors have proposed an improved expression describing the X-ray scattering by amorphous component.

The improved computational multipleak resolution procedure has been successfully applied to the study of the structure of various polypropylene fibers.