

研究简报

关于聚合物非晶态 X 衍射表征函数的探讨*

吴文斌 戚绍琪 冯榕荫** 李泮通***

(中国科学院广州化学研究所)

目前许多学者^[1-6]已采用计算机 X 衍射分峰法对具有较复杂结构的结晶聚合物进行研究。这个方法的核心是数学模型,即反映晶态与非晶态的 X 衍射峰峰形规律的表征函数。它对研究结果的可靠性、精确度有直接的影响。Hindeleh 与 Johnson 等人提出的三次多项式及其它形式,不能使样品的计算的衍射曲线与实验的衍射曲线相拟合,误差大。说明表征非晶态 X 衍射的数学模型还存在问题,分峰法还不完善。因此,我们认为有必要对非晶态表征函数进行探讨。本文提出了两个非晶态表征函数,并应用于聚丙烯结构分析,比其它类型函数能得到更满意的结果。

关于六种试样的制备,衍射曲线测定法,使用仪器、计算方法及拟合误差定义等部分均见文献[7]。本文从略。

表征函数的提出

根据实验得到的衍射曲线,对曲线的属性进行分析及反复计算,可知聚丙烯等三种非晶态 X 衍射曲线基本属于不对称的指数函数,据此提出如下两个表征函数。

1. 第一表征函数

根据 $(x, \ln Y)$ 的图象(x 代表衍射角, Y 代表相应于 x 的实验衍射强度),令 y 为相应于 x 的计算衍射强度,并设 y 与 x 有下列关系。

$$y = A \exp[-B(x - C)^2 x]$$

将此式改写成一般形式有

$$y = \exp(a + bx + cx^2 + dx^3) \quad (1)$$

求 a, b, c, d 四个待定参数的方法,可选用平均法、差分法和最小二乘法等方法。利用电子计算机选定适当的计算方法进行迭代计算,即求满足下式

$$\sum_{i=1}^m (Y_i - y_i)^2 \equiv \sum_{i=1}^m [Y_i - \exp(a + bx_i + cx_i^2 + dx_i^3)]^2$$

— 极小(最小值)值 (2)

的参数 a, b, c, d 。其中 x_i 为分点衍射角; m 为实验点的总数目; Y_i, y_i 分别为对应于 x_i 的衍射强度的测定值和计算值。

为了给参量 a, b, c, d 赋以明确的物理意义,同时便于用计算机计算时易给出初始值,特变换成以 A, P, W_1, W_2 表示(其中 A 代表弥散衍射峰的峰高, P 代表峰位置, W_1 和

* 1979年5月24日收到。

** 中山大学化学系教师。

*** 张坚鹏同志参加了实验工作。

W_2 分别代表半峰宽的左角及右角坐标)。显然, 新旧参数之间存在着一一定关系式, 故可将 (1) 式变成

$$y = A \exp \left\{ - \ln 2 \left[\frac{x - P}{(P - W_1)(P - W_2)} \right]^2 [(2P - W_1 - W_2)x + (P - W_1 - W_2)^2 - W_1 W_2] \right\} \quad (1)'$$

2. 第二表征函数

根据 $(x, \ln \ln Y)$ 的图象形状, 提出第二表征函数, 其一般形式为

$$y = \exp [\exp (a + bx + cx^2 + dx^3)] \quad (3)$$

同理, 将 a, b, c, d 以 A, P, W_1 及 W_2 表示 (参数的含义同表征函数一), 即有

$$y = \exp \left\{ (\ln A) \exp \left[- (\ln \ln A - \ln \ln A / 2) \left(\frac{x - P}{(P - W_1)(P - W_2)} \right)^2 \times ((2P - W_1 - W_2)x + (P - W_1 - W_2)^2 - W_1 W_2) \right] \right\} \quad (3)'$$

验证结果及讨论

1. 函数用于计算三种非晶态 X 衍射曲线的结果

有关计算过程从略, 计算结果见表 1、图 1。我们曾用高斯-柯西组合函数及三次多项

表 1 函数对三种非晶态样品的计算结果

表征函数类型	聚丙烯非晶态样品		聚对苯二甲酸乙二醇酯非晶态样品		聚甲基丙烯酸甲酯非晶态样品	
	拟合误差 (%)	峰位置 (2θ)	拟合误差 (%)	峰位置 (2θ)	拟合误差 (%)	峰位置 (2θ)
第一表征函数	2.0	16.43°	2.9	20.92°	1.8	14.01°
第二表征函数	1.5	16.44°	2.2	20.74°	2.5	14.10°

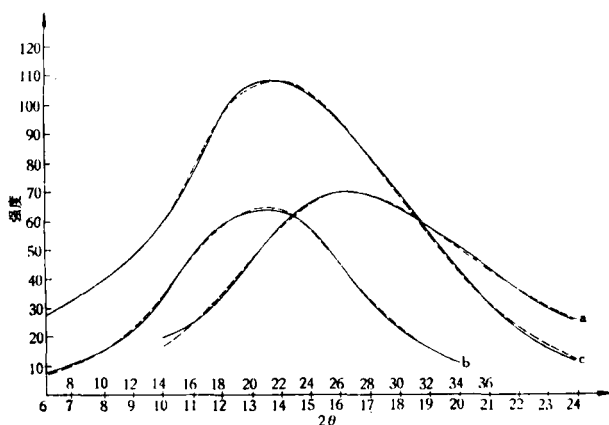


图 1

a 聚丙烯非晶态 X 衍射曲线 (实线) 与第二表征函数曲线 (虚线), 对应横轴下刻度; b 聚对苯二甲酸乙二醇酯非晶态 X 衍射曲线 (实线) 与第二表征函数曲线 (虚线), 对应横轴下刻度; c 聚甲基丙烯酸甲酯非晶态 X 衍射曲线 (实线) 与第一表征函数 (虚线), 对应横轴下刻度

式分别拟合聚丙烯非晶态 X 衍射曲线, 误差分别为 6.3% 和 10%; 从表 1 可见, 用第一、第二表征函数拟合, 其误差均在 3% 以下, 远小于前者. 表 1 中峰位置的计算值与实验值基本相符. 从拟合误差可见, 应根据不同峰形选用适当函数类形. 第二表征函数特别适用于低角度时变化缓慢的衍射峰形.

若峰形为对称时, $P - W_1 = W_2 - P$, 则第一表征函数 (1)' 变为高斯函数, 即高斯函数为其一个特例.

表 2 应用于样品 A (含有 α 晶态与非晶态) 的结果

表征函数类型	拟合误差 (%)	α 晶态衍射峰的峰位置 (2θ)*			非晶态 X 衍射弥散峰的峰位置 (2θ)
		110	040	130	
第一表征函数	4.3	14.0°	16.8°	18.5°	16.0°
第二表征函数	4.8	14.0°	16.8°	18.5°	16.0°
Mcallister 等的高斯-柯西型函数式	6.3	14.0°	16.8°	18.5°	16.8°
Hindeleh 等的三次多项式	>20%	无 法 拟 合			

* 实验和计算发现, 聚丙烯未拉伸纤维的 α 晶态在赤道方向, 当 $2\theta \geq 20^\circ$ 以后, 其衍射峰较小, 故可省略, 表 3 同理.

表 3 用于样品 B (含有 α 晶形态、急冷晶态与非晶态) 的结果

表征函数的类型	拟合误差 (%)	晶态衍射峰的峰位置 (2θ)*					非晶态衍射弥散峰的峰位置 (2θ)
		α 晶 态*			急冷结晶态		
		110	040	130	第一峰	第二峰	
第一表征函数	4.0	14.04°	16.82°	18.63°	15.08°	21.54°	16.4°
第二表征函数	4.0	14.00°	16.82°	18.63°	15.08°	21.54°	16.4°
Mcallister 等的高斯-柯西型函数式	6.3	14.00°	16.80°	18.60°	15.17°	21.41°	16.4°
Hindeleh 等的三次多项式	无 法 拟 合						

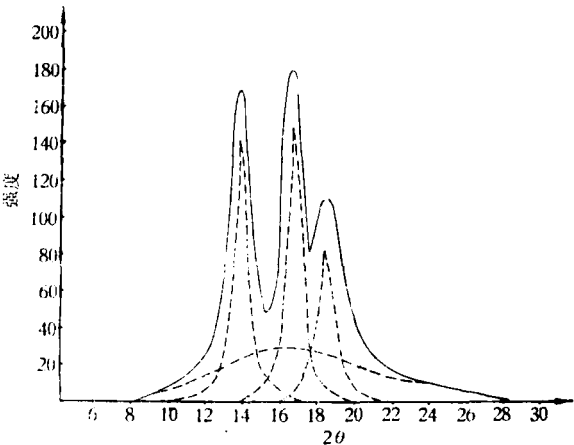


图 2 样品 A 的 X 衍射曲线(实线)及其分解峰(虚线)

2. 函数用于聚丙烯未拉伸纤维的结构分析的效果

为进一步检验上述表征函数的适用性,故再应用于聚丙烯未拉伸纤维的结构分析,并应用其它类型的非晶态表征函数所得数据比较,结果归纳于表 2—4 和图 2—4.

表 4 应用于样品 C (含有急冷结晶态与非晶态)的结果

表征函数类型	拟合误差 (%)	急冷结晶态衍射峰的峰位置 (2θ)		非晶态衍射弥散峰的峰位置 (2θ)
		第一峰	第二峰	
第一表征函数	1.4	15.14°	21.46°	16.0°
第二表征函数	1.3	15.10°	21.43°	16.2°
Mcallister 等的高斯-柯西函数式	5.2	15.20°	21.40°	16.6°
Hindeleh 等的三次多项式	无 法 拟 合			

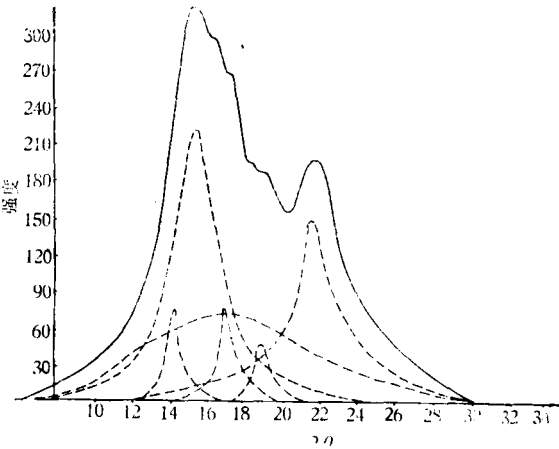


图 3 样品 B 的 X 衍射曲线(实线)及其分解峰(虚线)

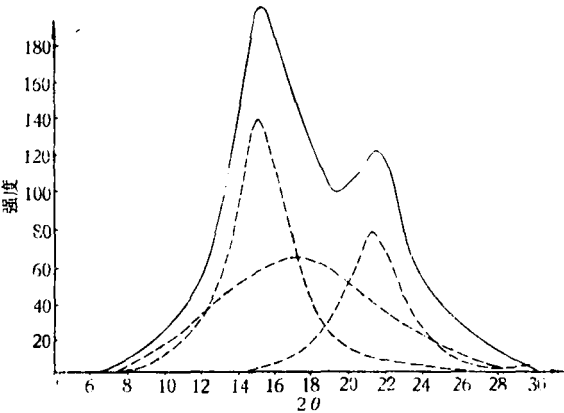


图 4 样品 C 的 X 衍射曲线(实线)及其分解峰(虚线)

表 2—4 表明, Hindeleh 等提出的三次多项式,基本上不能用于聚丙烯的结构分析,用 Mcallister 等提出的高斯-柯西组合函数式表征非晶态衍射,虽然还可以使计算样品的

X 衍射曲线向实验曲线靠近,但拟合误差较大,一般在 5—6% 以上,而且计算得到的非晶态衍射的峰位置 θ_m 一般都偏高,根据 $d_m = 1.23\lambda/2 \sin \theta_m^{[8]}$, 由此式求出的 d_m 就偏低。

从表 2-4 可见,将第一、第二表征函数用于三种类型的聚丙烯纤维的结构分析时,都得到很好的结果,首先是计算与实验曲线基本拟合(拟合误差一般小于 4—5%);其次,几种计算得到的聚丙烯非晶态样品衍射峰峰位置都在 16° — 16.4° ,与实验衍射峰位置基本一致。

由 $d_m = 1.23 \lambda/2 \sin \theta_m^{[8]}$, 计算出聚丙烯纤维在非晶态中相邻大分子的距离约为 6.7 Å, 在 α 晶态中,从 (040) 面间距 $d = 5.3$ Å, 即 b 轴方向分子间距离为 5.3 Å, 在急冷结晶态中,第一峰多被估计由 (100) 或 (010) 面衍射产生^[4] 故由第一峰的峰位置可计算其分子间的距离为 5.9 Å, 这些结果合理地反映聚丙烯大分子间的排列紧密程度是: α 晶态 > 急冷结晶态 > 非晶态。

由于不对称的指数型的表征函数是在研究不同种类的聚合物的非晶态 X 衍射曲线和理论分析的基础上而提出的,所以我们估计,这两个函数用于一般的聚合物的结构分析,具有一定程度的适用性。

参 考 文 献

- [1] Hindeleh, A. M., Johnson, D. J., *Polymer*, **15**(11), 697(1974).
- [2] Hindeleh, A. M., Johnson, D. J., *ibid.*, **19**(1), 27(1978).
- [3] Ray, P. K., Montague, P. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1267(1977).
- [4] Mcallister, P. B., Carter, T. J., Hinde, R. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 49(1978).
- [5] Natta, G., Corradini, P., Cesari, M., *Atti, accad nazl, Lincei, Rend., Classe Sci. Fiz., matie nat.*, **22**, 11(1957).
- [6] 高原弘和、河合弘迪、山田哲三,纤维学会誌,**23**,102(1967).
- [7] 李泮通等,高分子通讯,**1980**(3),129.
- [8] Guinier, A., "X-Ray Diffraction," by W. H. Freeman and Company, 1963, p. 61.

NEW EXPRESSIONS TO DESCRIBE THE X-RAY SCATTER BY THE AMORPHOUS COMPONENT IN POLYMERS

Wu Wenbin, Qi Shaoqi,

Feng Rongyin and Li Pantong

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Two new expressions having the shape of unsymmetrical functions for describing the X-ray scatter by the amorphous regions in polymer have been worked out.

These new expressions have been used successfully in the X-ray multipeak resolution method for the study of the structure of crystalline polymers.