

X-射线法测定间规-1, 2 聚丁二烯结晶度*

张宏放 莫志深 甘维建**

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

根据 X-射线衍射强度理论和高聚物两相模型概念,对沿用的作图法计算结晶度的公式进行了修正,求出间规-1, 2 聚丁二烯 (St-1, 2 PB) 四个主要衍射峰的校正因子,从而导出了 St-1, 2 PB 的结晶度计算公式。用所给公式计算的结晶度数值与用密度梯度法测得的结晶度数值相比,结果是满意的。

间规-1, 2 聚丁二烯是高熔点、高晶性的线性高聚物,其结晶结构已由 Natta 等^[1]进行了研究。本工作采用广角 X-射线衍射 (WAXD) 方法,基于原子散射因子近似表达式^[2]对晶性高聚物作图法计算结晶度公式进行了修正,求得了 St-1, 2 PB 的四个主要衍射峰的校正因子,导出了结晶度计算公式,并将所得公式算得的结晶度数值与密度法测定值进行了比较。此法较用数值计算曲线拟合分峰简单易行。

实 验

采用 $\text{Co}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-CS}_2$ 催化体系,合成高 St-1, 2 PB, 经裂解色谱分析 1, 2 含量在 95% 以上^[3]。

把制得的聚合物干燥试样研碎,室温下以 110 公斤/厘米² 的压力,将样品压入平板样品槽中。用日本理学电机公司 2028 型 X-射线衍射仪, Cu K α 辐射源, Ni 滤波,连续扫描记谱。

理 论 部 分

St-1, 2PB 属斜方晶系,表 1 给出了我们合成的该聚合物的晶胞参数与文献值比较。

X-射线法测定高聚物结晶度定义为^[4]

$$X_c = I_c / (I_c + KI_n) \times 100\% \quad (1)$$

式中 I_c 和 I_n 分别是高聚物样品结晶衍射积分强度和非晶散射积分强度。K 为单位重量高聚物样品非晶部分与结晶部分相对散射系数,称总校正因子。

式(1)中由 X-射线法测得的强度应进行各种寄生干扰(角因子,温度因子,吸收因子和非相干散射等)的校正;同时鉴于在实测中,只能采用有限衍射角范围内的强度数据,这

* 1984 年 3 月 22 日收到。

** 现在中山大学工作;韩平参加了部分实验工作。

表 1 St-1,2 PB 晶胞参数

晶 胞 参 数	实 验 值 (Å)	文 献 值 (Å) ^[1]
a	10.88	10.98
b	6.44	6.60
c	5.15	5.14

也将引入误差,这种舍弃对结晶峰尤为严重,往往使结晶衍射峰的强度比实际应有的强度取小了,相对地说,就使非晶散射强度取大了。为此我们对式(1)中的强度应进行上述两方面修正。我们定义 $K = C_s(\theta) \cdot k$, 这里 $C_s(\theta)$ 是高聚物样品经原子散射因子、角因子和温度因子修正的非晶散射峰校正因子。对于结晶衍射峰也有类似的经过了上述各项修正的结晶峰校正因子 $C_{hkl}(\theta)$ 。 $k = \Sigma I_c / \Sigma I_s$ 是单位重量高聚物样品所取计算结晶部分衍射积分强度与全部结晶部分衍射积分强度相对散射系数。一般对高角度的衍射峰或者是尽管衍射角不大,但强度较弱的衍射峰,计算时常被忽略,因此 k 值常常是小于 1。

据此,式(1)化为

$$X_c = \frac{\Sigma C_{hkl}(\theta) I_{hkl}}{\Sigma C_{hkl}(\theta) I_{hkl} + C_s(\theta) k I_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中 $C_{hkl}(\theta)$, I_{hkl} 是晶面 (hkl) 的校正因子和衍射峰积分强度, $C_s(\theta)$, I_s 是非晶散射峰的校正因子和散射峰积分强度。校正因子 $C(\theta)$ 可由下式求得

$$C^{-1}(\theta) = f \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta} e^{-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} = \Sigma N_i f_i^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta} e^{-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} \quad (3)$$

这里 f 是每个重复单元中所含有的全部原子的散射因子; f_i 是第 i 种原子的散射因子; N_i 是每个重复单元中含有的第 i 种原子的数目; θ 是衍射角; $(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$ 是角因子; $e^{-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2}$ 是温度因子。原子散射因子 f_i 可近似地表达为

$$f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2} + c \quad (4)$$

a_j , b_j , c 见文献[2]。

由于平板试样的吸收因子为 $1/2\mu$, μ 为线吸收系数,可见该项校正在式(2)中将被消去。

在 St-1,2 PB 的 X-射线衍射谱中,结晶峰与非晶峰相互重叠,在计算结晶度时要把晶峰与非晶峰分开并进行背底扣除(图 1)。根据实验,我们发现 St-1,2 PB 样品的 X-射线衍射谱按图 1 所示的角度扣除背底已足够,可以较好地消除非相干散射效应。

St-1,2 PB 每个重复单元含有 4 个碳原子,6 个氢原子。因此总的散射因子 $f^2 = 4f_c^2 + 6f_H^2$ 。它的四个主要衍射晶面位置是, $2\theta_{010} = 13.75^\circ$, $2\theta_{200} = 16.3^\circ$, $2\theta_{210} = 21.45^\circ$, $2\theta_{201} = 23.80^\circ$; 非晶散射峰最高点位于 $2\theta = 19.4^\circ$ 。把这些值分别代入式(4)和式(3)中且取 $2B = -10$, 并按 (010) 晶面积分强度值归一化,得到各衍射峰的校正因子为 $C_{010}(\theta) = 1$, $C_{200}(\theta) = 1.56$, $C_{210}(\theta) = 3.51$, $C_{201}(\theta) = 4.93$; 非晶峰的 $C_s(\theta) = 2.46$ 。

由于衍射强度正比于结构因子,即 $I_{hkl} \propto F_{hkl}^2$, St-1, 2 PB 各衍射晶面的 F^2 值见文献[1]。根据 k 的定义算得 $k = 0.414$ 。

将求得的 $C(\theta)$ 与 k 值代入式(2),则得到 St-1,2 PB 的结晶度计算公式

$$X_c = \frac{I_{010} + 1.56I_{200} + 3.51I_{210} + 4.93I_{201}}{I_{010} + 1.56I_{200} + 3.51I_{210} + 4.93I_{201} + 1.02I_a} \times 100\% \quad (5)$$

式中, I_{hkl} 是晶面衍射峰积分强度; I_a 是非晶散射峰积分强度(图1)。

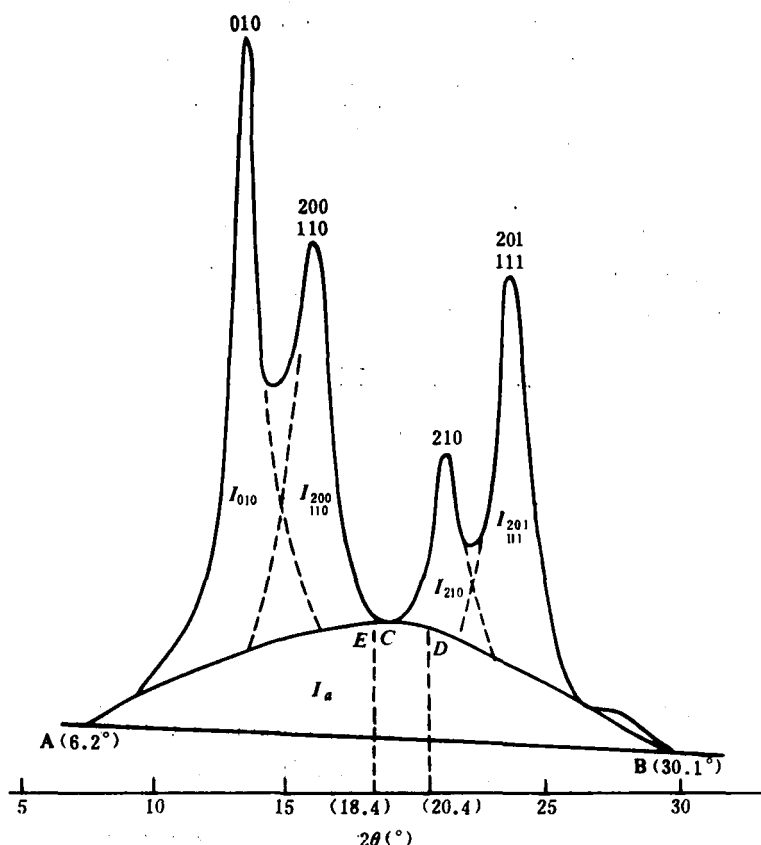


图1 St-1, 2 PB 衍射曲线分解

ED//AB, $2\theta = 19.4^\circ$ 为非晶峰顶点,点c为结晶峰非晶峰分离的最低点 ($2\theta = 19.1^\circ$)

我们采用文献[5]给出的方法,对四个样品的 I_c 对 I_a 作图,求得总校正因子 $K = 0.9976$,则由此作图法得到的 $k = K/C_c(\theta) = 0.406$,与前按 k 定义求得的 0.414 值是相近的,从而说明 $K = C_c(\theta)k$ 定义是合理的。

结 果 讨 论

利用式(5)算得的四个 St-1,2 PB 样品的结晶度 X_c 值列于表2。表2结果与采用恒温水槽密度梯度管法测得的四个样品的平均结晶度 $X_c = 79.9$ 相比,两种方法获得的结果比较相近。式(5)是正确的。

表 2 St-1, 2 PB 的 X_c 值

样 品	$X_c(\%)$	样 品	$X_c(\%)$
115	79.1	117	78.4
116	79.0	118	78.0

本文根据 X-射线衍射强度理论,对沿用的作图法计算结晶度的公式进行了修正。采用原子散射因子近似表达式(4),求出各结晶衍射峰的 $C_{hkl}(\theta)$ 值和非晶散射峰的 $C_a(\theta)$ 值,并按 k 值定义求出其数值,从而导出了尚未见报道的 St-1, 2PB 结晶度计算公式(5)。按式(5)计算结晶度较数值计算曲线拟合分峰法^[6]计算简便。只要按图 1 的分解法,求出各部分的积分强度,代入式(5)中就可求出 X_c 。方法简便,物理意义明确,结果是满意的。本文讨论的方法适用于其他晶性高聚物结晶度的测定和计算^[7]。

还应指出,本文所讨论的 St-1, 2 PB 结晶熔点经 DSC 测定在 205—208℃ 之间,比 Natta 报道的 150℃ 要高许多。原因是我们研究的聚合物 1, 2 链节含量高达 95% 以上,而 Natta 报道的 1, 2 含量为 90% 左右,其余为顺、反-1, 4 混合物^[1]。

参 考 文 献

- [1] Natta, G. and Corradini, P., *J. Polymer Sci.*, 1956, 20, 251.
- [2] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, p. 71; p. 101.
- [3] 林云青、姜远斌、孙树海、刘振海、杨吉坡、胡振亚, *化学学报*, 1985, 43(5), 438.
- [4] 莫志深, *合成纤维*, 1981, 3, 52.
- [5] Challa, G., Hermans, P. H. and Weidinger, A., *Macromol. Chem.*, 1962, 56, 169.
- [6] Hindeleh, A. M. and Johnson, D. J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1971, 4, 259.
- [7] 莫志深、张宏放、魏学军, 未发表。

X-RAY CRYSTALLINITY DETERMINATIONS ON THE SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE

ZHANG Hongfang, MO Zhishen and GAN Weijian

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Using the atomic scattering factors approximation expression and computer, the atomic scattering factors were calculated. Then the correct factors for four main crystal planes of the syndiotactic 1,2-PBD were calculated. The correct factors were clearly defined. X-ray crystallinity formula was found.