

方差-范围函数法求低密度聚乙烯/乙烯-丙烯-辛烯-1 共聚物的共混体系次晶结构*

高 焕 杨宝泉 莫志深**

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

牟 忠 诚

(东北师范大学分析测试中心, 长春, 邮政编码: 130024)

摘 要

将方差-范围函数法应用于共混体系中, 求得了 LDPE/EPO 共混体系的 (110)和(200)晶面的微晶大小和点阵畸变参数。微晶大小和点阵畸变参数值随 EPO 组份含量的增加基本呈下降趋势。

关键词 广角 X 射线衍射、聚合物次晶结构、方差-范围函数法、微晶大小、点阵畸变参数

通过对 X 射线衍射线型的分析, 求出微晶大小的方法很多, 如傅里叶变换法和积分宽度法。但这些方法都要求样品相应于某个晶面至少存在三个级别的衍射峰, 而分析聚合物线型所遇到的问题就是很难观察到高阶反射面。方差-范围函数法仅用单一衍射峰就可求出微晶大小和点阵畸变参数, 这种方法以往多被用在金属和合金中晶粒大小和点阵畸变参数的测定^[1,2], Mitra^[3]用此法处理了天然纤维素, 但未见被用在共混体系中, 笔者等^[4]对 PP/EPO 共混体系的研究已指出, EPO 中含有少量结晶主要是 PE 长序列存在的贡献, 而对 LDPE/EPO 的研究结果指出系共晶相容体系, 即 LDPE/EPO 具有正交晶系的结构, 本文将根据正交晶型的线型进行拟合计算, 并使用方差函数法求出 LDPE/EPO 共混体系的晶格畸变及微晶大小。

实 验 部 分

低密度聚乙烯 (LDPE) 是北京燕山化工厂产品, 密度 0.9192g/cm^3 , $[\eta] = 0.579\text{dl/g}$, $\bar{M}_n = 1.4 \times 10^4$ 。

EPO 由本所合成, 乙、丙 (PE/PP) 重量比为 66/34, 并与少量辛烯 (含量为 0.5%) 共聚形成的三元共聚物, $[\eta] = 0.615\text{dl/g}$, $\bar{M}_n = 1.51 \times 10^4$ 。

采用溶液沉淀法制得共混样品。

使用 D/max-IIIC 型自动 X 射线衍射仪测试, Cu 靶辐射源, 管压 40KV, 管流 20

* 1991年5月20日收到; 国家自然科学基金资助课题

** 通讯联系人

mA, 步进扫描, 步长 0.02° , 狭缝系统: DS、SS、RS 分别为 $1^\circ, 1^\circ, 0.15\text{mm}$.

理 论 部 分

以 2θ 标度的线型的方差为

$$W_{2\theta} = \left[\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta) \right] / \left(\int I(2\theta) d(2\theta) \right) \quad (1)$$

其中 $\langle 2\theta \rangle$ 是所测量线位置的质心, 定义为:

$$\langle 2\theta \rangle = \left[\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta) \right] / \left[\int I(2\theta) d(2\theta) \right] \quad (2)$$

如果接近背底的线型尾部是按照平方反比规律变化, 则方差 ($W_{2\theta}$) 是范围 (σ) 的线性函数, 可表示如下^[5]:

$$W_{2\theta} = W_0 + k\sigma \quad (3)$$

只有在合理的背景扣除, 且对线型进行断尾后, 才能保证 W 的渐进行为是 σ 的线性函数, 式(3)中 W_0 和 k 是与仪器误差和试样物理状态有关的常数。

从描述次晶物质点阵的 Vainshtein^[6]模型出发, 考虑到方差的加和性, 利用 Wilson^[7]导出的方差表示式, 得到了 $W_{2\theta}$ 、 k 与微晶大小 (L_{hkl})、点阵畸变参数 (g) 的关系式^[3]:

$$\begin{cases} k = 1/2\pi^2(1/\bar{L}_{hkl} + D) \\ W_{2\theta} = 1/4\pi^2(D^2 + 2D/\bar{L}_{hkl}) \end{cases} \quad (4)$$

式中 $D = 4\pi^2 \sin^2 \theta g^2 / \lambda$, θ 为衍射角, λ 为 X 射线波长, g 为点阵畸变参数, \bar{L}_{hkl} 是 (hkl) 晶面法线方向上的微晶大小。

衍射峰的分离及背景扣除: 使用 langford-wilson^[8] 方法选取准确的背景水平值 (B)。对 LDPE/EPO 共混体系, 由于 LDPE 的 (110)、(200) 峰与非晶峰有部分重叠, 因此首先要在某一选定的背景 (B) 下进行分峰处理, 借助计算机, 分离出 (110)、(200) 及非晶峰的精确线型 (如图 1)。

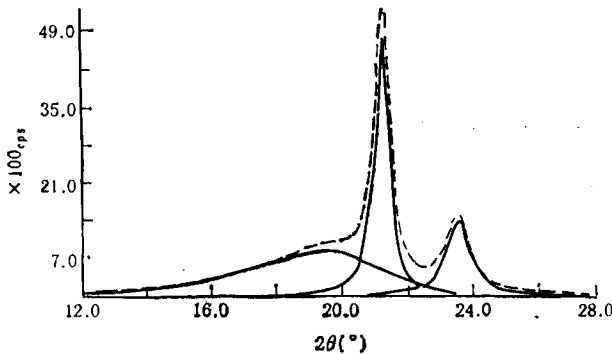


Fig. 1 Resolution of the diffraction curve of LDPE/EPO = 100/0 into crystalline and amorphous portions

-----Shape before separation ————Shape after separation

衍射强度计算^[9]: 采用高斯柯西复合函数拟合分峰计算, 计算公式如下:

$$I_i(X) = f_i A_i \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{2(X - P_i)}{W_i} \right]^2 \right\} + (1 - f_i) \frac{A_i}{1 + \left[\frac{2(X - P_i)}{W_i} \right]^2} \quad (5)$$

式中 f_i 、 P_i 、 A_i 及 W_i 分别为高斯比、峰位置、峰高及峰半高宽。 $X = 2\theta$ 值为测量起始到终止角度计算机采点计算步长值, 本文步长为 0.1° , 将由式(5)计算得的相应角度 (X) 值的 $I_i(X)$ 值代入(1)及(2)式则可求得相应的方差值 $W_{2\theta}$ 。

曲线校正: 分峰和扣除背景后, 对衍射强度曲线进行空气散射、极化及吸收校正, 计算校正后的各个峰的方差 ($W_{2\theta}$) 对区间 (σ) 的回归线的斜率 k'' 和截距 W'_0 。

仪器宽化校正: 以六次甲基四胺 ($\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 为标准样品, 收集其在一定 2θ 范围内的 (110)、(200) 峰衍射数据进行背景扣除、空气散射、极化及吸收校正。求出此时方差 ($W_{2\theta}$) 对区间 (σ) 的回归线的斜率 k' 与截距 W'_0 。

微晶大小和点阵畸变参数的计算: 由方差的加和性可得, 样品实际宽化的 k 和 W_0 。

$$k = k'' - k' \quad W_0 = W'_0 - W'_0 \quad (6)$$

将求得的各种样品的 k 、 W_0 值代入式 (4) 即可求得各种样品的次晶结构参数 \bar{L}_{hkl} 和 g 值。

结 果 与 讨 论

图 1 为 100/0 样品的 (110)、(200) 峰经过校正分峰后的 X 射线衍射图。对 (110) 和 (200) 峰分别借助计算机求得各个角度下的对应衍射强度值代入方差公式(1)得出相应的方差 ($W_{2\theta}$)。图(2、3)分别为 100/0 样品的 (110) 和 (200) 峰方差 ($W_{2\theta}$) 范围 (σ) 函数曲线。

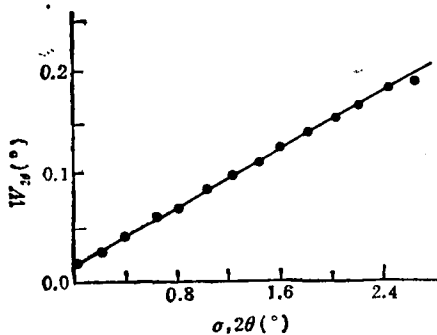


Fig. 2 Variance-range functions of the 110 profiles of LDPE/EPO = 100/0 blends

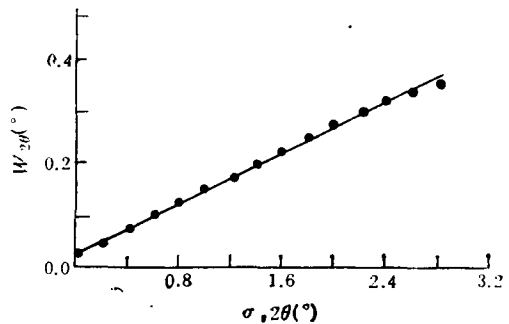


Fig. 3 Variance-range functions of the 200 profiles of LDPE/EPO = 100/0 blends

从图(2、3)中可看出在合理的背景下, $W_{2\theta} \sim \sigma$ 呈很好的线性关系, 由 $W_{2\theta} \sim \sigma$ 直线可求得各个共混物的相应斜率 k'' 和截距 W'_0 。

用同样的方法可求得标准样品的斜率 k' 和截距 W'_0 。

利用式(4)、(5)即可求得各个共混物样品(110)和(200)晶面的微晶大小 (\bar{L}_{hkl}) 和点阵畸变参数 (g) (表 1 及表 2)。

由 Scherrer 方程算得的微晶大小 (L'_{hkl}) 也列在表 2 中, 从表 2 中可看出两种方

Tab. 1 W_0 and k values of LDPE/EPO blends

LDPE/EPO	hkl	W_0	k	Correlation Coefficient(R)
100/0	110	0.013	0.0714	0.999
	200	0.026	0.417	0.999
80/20	110	0.014	0.0724	0.999
	200	0.026	0.120	0.999
60/40	110	0.012	0.070	0.999
	200	0.031	0.140	0.999
40/60	110	0.008	0.065	0.999
	200	0.040	0.176	0.995
20/80	110	0.003	0.0585	0.939
	200	0.056	0.260	0.990
0/100	110	0.0015	0.071	0.985
	110	0.001	0.0242	0.992
Standard sample	200	0.001	0.0373	0.997

Tab. 2 Paracrystal structure parameters of LDPE/EPO blends

	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
L_{110} (nm)	14.34	14.41	14.55	14.76	14.62	9.86
g_{110} (%)	2.68	2.77	2.59	2.15	1.20	
L_{200} (nm)	7.40	6.96	5.27	3.70	2.18	
g_{200} (%)	2.74	2.67	2.59	2.51	2.33	
L'_{110} (nm)	15.10	15.19	15.28	15.55	15.34	12.82
L'_{200} (nm)	9.20	8.45	8.46	7.89	5.06	

法得到的微晶大小随组成的变化规律是一致的。由 Scherrer 方程所得到的微晶大小 (L'_{hkl}) 总是大于由方差-范围函数法得到的微晶大小 (L_{hkl}), 这是由于两种方法得到的微晶大小具有不同的物理意义^[9,10]。由方差法得到的 L_{hkl} 是数均意义下的微晶大小, 由 Scherrer 方程所得到的 L'_{hkl} 是重均意义下的微晶大小, 一般情况下总是 $L'_{hkl} > L_{hkl}$ 。

从表 2 可见在共混物中, L_{110} 及 L'_{110} 值均随 LDPE/EPO 共混比的增加而稍增加, 而 L_{200} 及 L'_{110} 值则相反较明显降低, 这可能是由于 LDPE/EPO 是共晶相容结果^[4], 抑制了 200 面方向微晶生长, 侧向有序性 (L_{110} 面方向) 得到改善的结果, 点阵没有发生大的畸变。

参 考 文 献

- [1] Mitra, G. B. and Choudhuri, A. K., *Indian J. Pure. Appl. Phys.*, 1969, 7, 158
- [2] Mitra, G. B. and Choudhuri, A. K., *Acta Cryst.*, 1974, A30, 388
- [3] Mitra, G. B. and Mukherjee, P. S., *J. Appl. Cryst.*, 1981, 14, 421
- [4] 高煥, 莫志深, 张宏放, 薛小美, 李涵, 应用化学, 1990, 7(2), 35
- [5] Langford, J. I. and Wilson, A. J. C., in *Crystallography and Crystal Perfection* (G. N. Ramachandran, ed.), Academic Press, New York, 1963, p. 207
- [6] Vainshtein, B. K., "Diffraction of X-Ray by chain molecules", Amsterdam: Elsevier, 1966
- [7] Wilson, A. J. C., "Mathematical Theory of X-Ray Powder Diffractometry", Phillips Technical Library, New York, 1962

- [8] 莫志深、张宏放, 高分子材料科学与工程, 1988, 3, 9
[9] Guinier, A., "X-Ray Diffraction", Freeman, San Francisco, 1963, p. 138
[10] Buchanan, D. R., McCullough, R. L. and Miller, R. L., *Acta Cryst.*, 1966, 20, 922

PARACRYSTAL STRUCTURE PARAMETERS STUDIES IN LDPE/EPO BLENDS WITH VARIANCE-RANGE FUNCTION METHOD

GAO Huan, YANG Baoquan, MO Zhishen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

MAO Zhongcheng

(The Center of Analysis and Measurement, Northeast Normal University, Changchun, Post code: 130024)

ABSTRACT

X-ray diffraction line profiles of low density polyethylene (LDPE)/(ethylene-propylene-octene-1) copolymer(EPO) blends have been analyzed with variance range function method. Theories for determining the microparacrystallite size and the distortion parameter from single reflection have been described, and the values of these two parameters at (110) and (200) directions have been determined.

Key words WAXD, Paracrystal structure of polymer, Variance-Range function method, Microparacrystallite size, Distortion parameter