

## X-射线衍射法测定尼龙1010结晶度\*

朱诚身

(郑州大学材料工程系, 郑州, 邮政编码: 450052)

牟忠诚

(东北师范大学测试中心, 长春, 邮政编码: 130021)

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)

### 摘 要

根据 X-射线散射强度理论, 使用图解多重峰方法对尼龙1010三个结晶峰及非晶峰的衍射强度进行校正, 首次导出了尼龙1010结晶度计算公式, 所得结果与密度及量热测定结果具有很好可比性.

**关键词** 尼龙1010、X 射线衍射、结晶度

作为我国特有的优良工程塑料品种, 尼龙1010的结晶结构已由莫志深等<sup>[1]</sup>测定为三斜晶系, 得到了晶胞参数, 各衍射峰得到合理指标, 晶区与非晶区密度分别为1.135和1.003g/cm<sup>3</sup>. 广角 X-射线衍射(WAXD)是测定聚合物结晶度的有效方法. 本文基于 X-射线衍射强度理论<sup>[2]</sup>, 考虑了各种寄生干扰<sup>[3]</sup>和使用原子散射因子近似表达式<sup>[4]</sup>, 导出了尼龙1010结晶与非晶峰的强度校正因子, 得到了结晶度计算公式.

### 实 验 部 分

所用尼龙1010粒料, 由吉林石井沟化工厂生产, 分子量为 $1.34 \times 10^4$ . 用两种方法处理该粒料: 方法一, 在230℃熔融10 min后, 分别在195、185、175、165、150℃恒温1.5 h, 制得1—5号样品; 方法二, 230℃熔融10 min后, 室温18℃淬火5 min, 再分别于190、180、175、170、165℃恒温1.5 h, 制得6—10号样品. 用 Rigaku D/max-ⅢC X-射线衍射仪, CuK $\alpha_1$ 辐射源, 石墨单色器,  $\lambda = 0.15406$  nm, 于 $2\theta = 3 - 50^\circ$ 连续扫描记谱. 为制备非晶样品, 将样品夹于聚四氟乙烯薄膜间, 230℃熔约10 min压片, 于冰盐水中淬火, 所得样品在偏光显微镜下观察, 无双折射现象发生, 为一片暗场; 其 WAXD 图中只有 $2\theta = 21.50^\circ$ 处有一弥散宽峰, 说明得到的为非晶样品, 此峰即为非晶衍射峰.

### 原 理 部 分

WAXD 法测定的聚合物结晶度  $W_c$  定义为<sup>[2]</sup>

\* 1991年8月6日收到; 国家自然科学基金及中国科学院高分子物理开放实验室资助课题

$$W_{c,x} = I_c / (I_c + K_x I_a) \cdot 100\% \quad (1)$$

$I_c$ 、 $I_a$  分别为聚合物结晶与非晶部分的衍射强度;  $K_x$  为结晶与非晶部分单位重量的相对散射系数, 称总校正因子, 定义为  $K_x = k_i \cdot C_a(\theta)$ ,  $k_i$  为校正系数;  $k_i = \sum I_{i,cal} / \sum I_{i,total}$  ( $k_i \leq 1$ ).  $k_i$  系计算时所用衍射峰积分强度之和与可能观察到的结晶衍射峰积分强度之和的比值, 由表1所得结果知  $k_i = 0.71$ . 由已经建立的作图积分方法<sup>[3]</sup>, 式(1)可改写为

$$W_{c,x} = \frac{\sum C_{hkl}(\theta) I_{hkl}}{\sum C_{hkl}(\theta) I_{hkl} + k_i C_a(\theta) I_a} \cdot 100\% \quad (2)$$

式(2)中校正因子  $C_{hkl}(\theta)$  或  $C_a(\theta)$  可由下式求得

$$C_{hkl}^{-1}(\theta) = f^2 \cdot LP \cdot T = \sum N_i f_i^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos\theta \sin^2\theta} \cdot \exp(-2B\lambda^{-2} \sin^2\theta) \quad (3)$$

式中  $f^2 = \sum N_i f_i^2$  为每个结构重复单元中所含的全部原子的散射因子;  $LP = (1 + \cos^2 2\theta) / \cos\theta \sin^2\theta$  为洛伦兹-偏振因子, 只与衍射角  $\theta$  有关, 故也叫角因子;  $T = \exp(-2B\lambda^{-2} \sin^2\theta)$  为温度因子, 取  $2B = 10$ . 每个原子的散射因子  $f_i$  可近似表达为<sup>[4]</sup>

$$f_i(\sin\theta/\lambda) = \sum_{j=1}^4 a_j \exp(-b_j \lambda^{-2} \sin^2\theta) + C \quad (4)$$

式中  $a_j$ 、 $b_j$  和  $C$  为常数, 可由文献[4]中表2, 2B 中查出. 由于平板试样的吸收因子为  $1/2\mu$ ,  $\mu$  为线性吸收系数, 因此该项修正在式(2)中可消去.

## 结 果 与 讨 论

### 1. WAXD 曲线的分解

尼龙1010等温结晶样品在  $2\theta = 3-50^\circ$  范围内扫描, 有三个较大的结晶衍射峰, 其余的高角度峰强度用  $k_i$  值校正(表1), 其 WAXD 曲线如图1所示. 由25个不同结晶条件样品的

Tab. 1 The indices of crystallographic planes and their relative diffraction strength of nylon 1010

| $n$ | $2\theta(^{\circ})$ | $I/I_0$ | $hkl$            | $k_i$ |
|-----|---------------------|---------|------------------|-------|
| 1   | 8.37                | 13      | 002              |       |
| 2   | 20.05               | 100     | 100, $\bar{1}00$ |       |
| 3   | 23.92               | 87      | 010, $0\bar{1}0$ |       |
| 4   | 24.10               | 8       | 110              |       |
| 5   | 31.00               | 11      | 012, 105         |       |
| 6   | 37.20               | 10      | 214              |       |
| 7   | 37.70               | 11      | 014              |       |
| 8   | 40.60               | 10      | 115              | 0.71  |
| 9   | 45.02               | 9       | 203              |       |
| 10  | 49.38               | 6       | 205              |       |
| 11  | 49.75               | 8       | 220              |       |
| 12  | 51.92               | 5       | 125              |       |
| 13  | 52.30               | 3       | 115              |       |
| 14  | 61.01               | 4       | 212, 321         |       |
| 15  | 72.58               | 3       | 216              |       |
| 16  | 74.00               | 2       | 031, 137         |       |
| 17  | 76.60               | 4       | 247, 148         |       |

WAXD 图得到的各衍射峰位置变化不大,其平均值分别为  $2\theta = 8.37^\circ \pm 0.10^\circ, 20.05^\circ \pm 0.09^\circ, 23.92^\circ \pm 0.13^\circ$ . 由文献[1]及表1可知三个峰分别对应于002峰; 100、 $\bar{1}00$ 峰; 110、010、 $0\bar{1}0$ 峰. 后两个为重叠峰.

连接 WAXD 曲线最低点为基线(AE), 图1中曲线 ABCDE 为无定形散射峰, 峰值在 C 点  $2\theta = 21.50^\circ$ . 用求积仪分别求出各结晶峰和无定形峰的面积(积分强度)  $I_{002}, I_{100}, I_{010}$  和  $I_a$ .

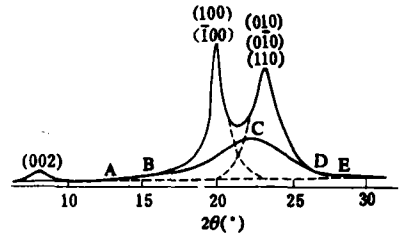


Fig. 1 Resolution graph of WAXD curve of nylon 1010

### 2. 主要衍射峰的校正因子

根据衍射峰位置的平均值, 可求得尼龙1010三个主要结晶峰和无定形峰(A)强度的校正因子(表2), 其中原子散射因子  $f^2 = 20f_C^2 + 38f_H^2 + 2f_O^2 + 2f_N^2$ . 将原子散射因子  $f^2$ , 角因子  $LP$  和温度因子  $T$  的乘积  $f^2 \cdot LP \cdot T$  取倒数(式(3)), 并相对于010、 $0\bar{1}0$ 、110峰归一化, 得各峰强度的校正因子分别为

$$C_{002} = 0.064; \quad C_{100}^{100} = 0.58; \quad C_{010}^{010} = 1.00; \quad C_a(\theta) = 0.71$$

则 
$$K_x = k_i C_a(\theta) = 0.504$$

将上述数值代入式(2), 即得到 X-射线衍射法测定尼龙1010结晶度的公式

$$W_{c,x} = \frac{0.064I_{002} + 0.58I_{100}^{100} + I_{010}^{010}}{0.064I_{002} + 0.58I_{100}^{100} + I_{010}^{010} + 0.504I_a} \cdot 100\% \quad (5)$$

Tab. 2 Strength correctness factor of every diffraction peak of nylon 1010

| hkl                   | $2\theta(^{\circ})$ | T      | LP      | $f^2$  | $C_m(\theta)$ |
|-----------------------|---------------------|--------|---------|--------|---------------|
| 002                   | 8.37                | 0.9779 | 372.568 | 915.98 | 0.064         |
| 100, $\bar{1}00$      | 20.05               | 0.8804 | 63.084  | 665.36 | 0.58          |
| 110, 010, $0\bar{1}0$ | 23.92               | 0.8350 | 43.771  | 589.35 | 1.00          |
| A                     | 21.5                | 0.8639 | 54.585  | 642.69 | 0.71          |

### 3. 不同方法所测结晶度的比较

将不同热处理尼龙1010样品各 WAXD 衍射峰的积分强度代入式(5), 求得各自的结晶度  $W_{c,x}$ , 如图2所示. 为了比较不同测定方法获得的结果, 由下式可求密度法所得的结晶度  $W_{c,d}$

$$W_{c,d} = \frac{\rho_a - \rho}{\rho_a - \rho_c} \quad (6)$$

式中  $\rho, \rho_a, \rho_c$  分别为样品、非晶和晶体密度,  $\rho_a = 1.003\text{g/cm}^3, \rho_c = 1.135\text{g/cm}^3$ [1]. 由下式可求 DSC 法所得的结晶度  $W_{c,A}$

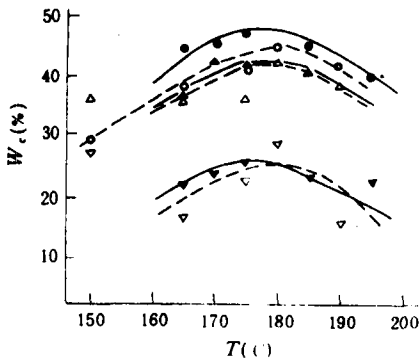


Fig. 2 The crystallinities of nylon 1010 samples with different thermal treatment observed by WAXD, density and DSC methods

●  $W_{c,x}$     ▲  $W_{c,d}$     ▼  $W_{c,h}$   
 ○  $W_{c,x}$     △  $W_{c,d}$     ▽  $W_{c,h}$   
 — Isothermal crystallization  
 - - - Quenched and then annealed

$$W_{c,h} = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \cdot 100\% \quad (7)$$

式中  $\Delta H_m$ 、 $\Delta H_m^0$  分别为样品的熔融热和平衡熔融热,  $\Delta H_m^0 = 244 \text{ J/g}^{[5]}$ . 所得结果见图2, 其中实线为方法一不同温度等温结晶1.5h 所得结果, 虚线为方法二淬火后不同温度退火1.5h 所得结果.

由图2可知, 三种方法所测结果具有相同的变化规律, 说明三者结果具有很好的可比性. 不同方法所得结晶度的绝对值不同, 是由方法本身造成的, 属正常现象. 从图中看, 三种方法测得结晶度值大小顺序为  $W_{c,x} \geq W_{c,d} \geq W_{c,h}$ , 主要因为上述诸方法不易将晶区缺陷与非晶区分开, 不同测量方法晶体缺陷及界面结构的影响有所不同. WAXD 是基于晶区与非晶区电子密度差, 晶区电子密度大于非晶区, 相应产生结晶衍射峰及非晶弥散峰的倒易空间积分强度计算的结果. 密度测定是根据分子链在晶区与非晶区有序密堆积的差异, 晶区密度大于非晶区, 此法测得的晶区密度值实际上是晶相与介晶相的加和<sup>[6]</sup>. 故两种方法测得的结晶度值往往较接近. 而 DSC 测得的结晶度, 是以试样晶区熔融吸收热量与完全结晶试样的熔融热相对比计算的结果, 此法仅考虑了晶区的贡献, 所以  $W_{c,d}$  值比  $W_{c,x}$  和  $W_{c,h}$  都要低些.

上述结果表明, 式(5)完全可用来测定尼龙1010的结晶度.

### 参 考 文 献

- [1] 莫志深、张宏放、孟小波、薛小英、张利华, 高分子学报, 1990, (6), 655
- [2] 吴人杰主编, “现代分析技术在高聚物中的应用”, 第五章 “X-射线衍射和散射”, 上海科学技术出版社, 1987, p. 300
- [3] 莫志深、张宏放, 高分子材料科学与工程, 1988, 4(3), 9
- [4] International Tables for X-ray Crystallography, 1974, Vol. N, p71, p101
- [5] Feng Jinhua (冯金华), Mo Zhishen (莫志深), Chen Donglin (陈东霖), Chinese J. Polym. Sci., 1990, 8(1), 62
- [6] Glotin, M., Mandelkern, L., Colloid Polym. Sci., 1982, 260, 182

## CRYSTALLINITY DETERMINATION OF NYLON 1010 BY WIDE-ANGLE X-RAY DIFFRACTION

ZHU Chengshen

*(Department of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, Post code: 450052)*

MU Zhongcheng

*(Test and Analysis Centre, Normal University of Northern East China, Changchun, Post code: 130021)*

YANG Baoquan, MO Zhishen

*(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Academic Sinica, Changchun, Post code: 130022)*

### ABSTRACT

Using the atomic scattering factors approximation expression and corrections for angle and temperature, the correct factors of three main crystal planes and amorphous state of nylon 1010 by wide angle X-ray diffraction (WAXD) have been calculated. The equation for the determination of crystallinity of nylon 1010 by WAXD is presented.

**Key words** Nylon 1010, WAXD, Crystallinity