

高分子研究方法

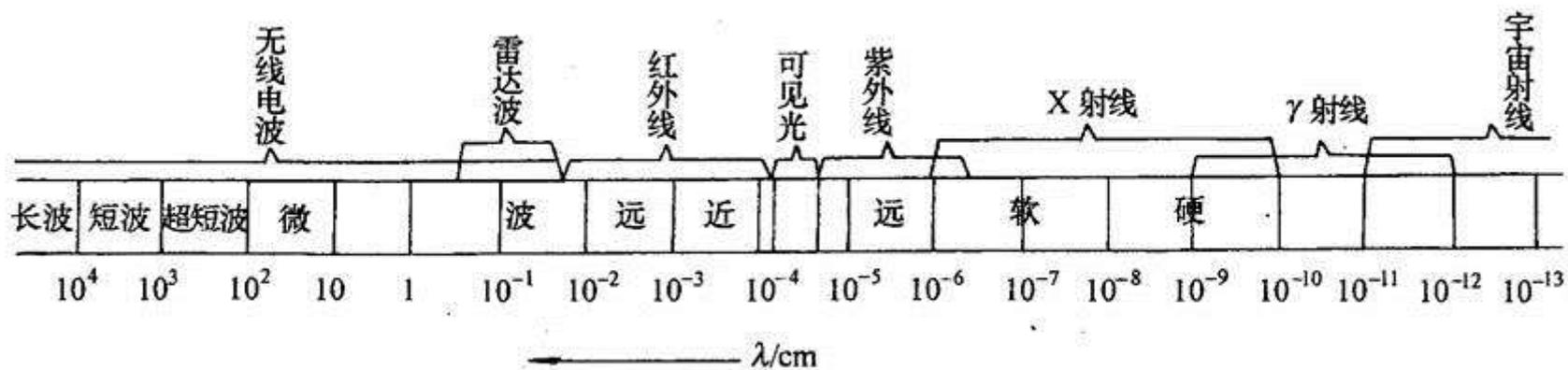
X 射线衍射

X射线的发生和性质

1895年德国的物理学家伦琴在研究阴极射线时，发现在相对阴极的金属阳极上发射出一种新的射线，虽肉眼不可见，但可从其引致铂氰化钡荧光屏发光而察知。由于当时人们从未知晓此类射线，所以称之为X射线，后来人们为了纪念伦琴的发现，也称之为伦琴射线。

X射线的性质与可见光线有差异，例如：穿透力强，可透过一些可见光不能透过的物质，如黑纸、皮肤等；荧光效应，可引致荧光物质如ZnS、CdS、NaI等发出荧光；电离效应，可使气体发生电离；感光效应，即使底片感光；杀伤效应，可以杀伤生物细胞；在电场作用下仍作直线传播；穿透物质时可以偏振化，各种物质对它的吸收系数各不相同；各种物质对X射线的折射率， $n \approx 1$ ，所以它不可能像可见光那样利用折射效应来聚焦和放大；基于上一点的原因，其在两种物质界面上全反射的临界角仅为 $10' \sim 30'$ ；当它穿过晶体物质时，出现衍射现象等等。

从X射线的晶体衍射效应等使人们最终认识到它是一种电磁波，当然它同样具有波粒两重的特性，它的波长介于紫外线与 γ 射线之间，约在 $0.01\sim 100\text{\AA}$ 。硬X射线($\lambda=0.05\sim 1\text{\AA}$)穿透力强，常用于金属探伤与医学透视；软X射线($\lambda\geq 1\text{\AA}$)中， $\lambda=0.5\sim 2.0\text{\AA}$ 的波段被用于晶体的结构研究，因这一尺度恰在原子间与分子间的间距范围，若波长太短，例如 $\lambda<0.5\text{\AA}$ ，则晶格的衍射集中于低角度区，不易分辨；若波长太长，例如 $\lambda>0.5\text{\AA}$ ，则X射线途经空气与试样时，吸收严重，不利测量。



X射线衍射的发现

- 1895 W. K. Röntgen (德) 发现X射线，认为是短波长的“以太横波”。1901年，获第一个诺贝尔物理学奖。
- 1901 R. D. Francis & H. William (美) 出版《X射线在医学上的应用》，放射治疗开始系统化。
- 1905 C. G. Barkta (英) 研究X射线的散射和吸收时，发现X射线的偏振现象。
- 1908-1909 B. Walter & R. Pohl (德) 发现X射线经过尖劈形光阑出现模糊的干涉条纹。
- 1910 P. P. Koch (德) 用测微光度计测量了Walter-Pohl相片上的干涉。
- 1911 C. T. R. Wilson (英) 发明云雾室，证实X射线的电离作用。
- 1912 A. Sommeffeld (德) 根据Koch测量的结果，计算出X射线的波长约为 4×10^{-8} mm。
- 1912 M. von Laue, W. Friedrich & P. Knipping (德) 发现 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 结晶(三斜晶系)出现X射线衍射斑点，但尚未诠释。

X射线衍射的运动学理论

- 1912 M. von Laue (德) 和W. Friedrich与P. Knipping 通过ZnS、PbS和NaCl结晶(立方晶系)的X射线衍射, 证明了X射线的波动性, 提出了Laue方程, 指明在NaCl晶体中, 没有NaCl分子, 而是以Na⁺和Cl⁻离子形式存在——近代结晶化学开始发展。1914年, 获诺贝尔物理学奖。
- 1912~1913 W. L. Bragg & W. H. Bragg (英) 建立X射线反射公式——X射线晶体学诞生。1915年, 获诺贝尔物理学奖。

X射线衍射的动力学理论

- 1913 C. G. Darwin (英) 提出X射线衍射的动力学理论，解释了完善晶体的初级消光与镶嵌晶体的次级消光。
- 1916 P. P. Ewald (德) 发展X射线衍射的动力学理论。
- 1931~1960 M. von Laue (德) 进一步完善了X射线衍射的动力学理论。
- 1941 G. Borrmann (德) 完善了晶体的异常透射理论。
- 20世纪50年代末60年代初 N. Kato (日) 建立衍射干涉现象球面波的衍射理论。
- 1962~1968 S. Tagaki (日) 建立畸变晶体衍射动力学的普适方程。
- 1974 E. A. Stern (美) 提出吸收限精细结构理论(EXAFS)。

倒易点阵理论

- 1913 P. P. Ewald (德) 根据Gibbs倒易空间的观念，提出倒易点阵的概念，以及反射球构造法。
- 1916 P. J. W. Debye (荷)&J. A. Scherrer (美) 发明粉末法测定晶体的结构。1936年，Debye获诺贝尔化学奖。

X射线谱学

- 1906~1909 C. G. Barkla (英) 发现化学元素的特征X辐射，即标志X射线谱。1917年，获诺贝尔物理学奖。
- 1913 H. G. J. Moseley (英) 从X射线谱发现原子序数定律，是周期律的重要进展。
- 1914 K. M. Siegbahn (瑞士) 建立X射线谱学。1924年，获诺贝尔物理学奖。
- 1917~1971 双晶衍射谱学、多重晶衍射谱学、Raman X射线谱学、Compton散射谱学与电子能谱等获得巨大的进展。

X射线漫散射理论

- 1914 P. J. W. Debye (荷) 提出动畸变衍射理论。1936年，获诺贝尔化学奖。
- 1947 黄昆(中) 提出静畸变(点缺陷统计分布)衍射理论。
- 1939 A. Guinier & R. Hosemann (德) 提出小角X射线散射理论。
- 1950 B. E. Warren & B. L. Averbach (德) 提出静畸变的位错、层错衍射理论。

X射线非相干散射理论

- 1923 A. H. Compton (美) 提出自由电子散射光子的量子理论。1927年，获诺贝尔物理学奖。
- 1925~1926 吴有训 (中) 发展X射线非相干散射的理论。

X射线衍射在高分子科学研究中有关的重要历史事件

- 1921 M. Polanyi (英) 在《自然科学》杂志发表的文章中，认为根据各种纤维素的X射线衍射数据可以推断，不论是由二个葡萄糖酐所组成的环还是由配糖体组成的长链均可符合X射线衍射的结果，并认为分子长链可以大于晶胞：可惜这篇文章过了11年才被高分子科学的奠基者、1953年诺贝尔化学奖获得者H. Staudinger看到。1923~1925，W. N. Haworth (英，1937年诺贝尔化学奖获得者)等人用化学手段证明在纤维素中2,3,5-羟基是自由的，则其葡萄糖单位必以1,4相连。由此证明Polanyi的看法是正确的。但直到1935年，W. N. Haworth, J. W. McBain (英)和P. Karrer (德)等当时著名的科学家，都仍采用新胶束缔合论来认识高分子。
- 1925 J. R. Katz & O. Gemgross (德) 首次发现非晶高分子的明胶经拉伸后，其X射线衍射谱从表征非晶的晕圈转变为表征非晶与结晶共存的在弥散环上叠加衍射弧。

- 1925~1926 H. Mark & J. R. Katz等(德) 从X射线结果认为纤维素、淀粉、橡胶等的晶胞都很小，而传统观念则认为一个分子不能大于一个晶胞，故将它们均视为小分子。
- 1926 L. O. Sponsler (美) 从纤维素的X射线衍射结果，认为纤维素应是长链分子，其结构单位和小分子糖酐一样进入晶胞，纤维素分子可以从一个晶区穿至另一个晶区，但错误地认为纤维素中的羟基是以1,1与4,4交替相连，这与Haworth的结果相左，因而有机化学家怀疑X射线衍射专家的看法。
- 1926 J. R. Katz (德) 发现非晶的三叶橡胶经拉伸六倍后，其X射线衍射图从仅表征非晶的晕圈转变为表征非晶与结晶共存的衍射图。这从微观上证明了66年前焦耳(1859, J. P. Joule)测得橡胶经拉伸放热应属结晶热，并用应变结晶解释了非晶橡胶拉伸后模量的增高。
- 1927 H. Staudinger等(德) 对聚甲醛 $-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{Cl}$ 的端基法测定相对分子质量已确认其为大分子，而从X射线衍射测得它的每个晶胞只含4个 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 基，这说明了晶胞内的结构仅只是聚甲醛全部分子的一部分。1953年，由于他提出了“大分子”(macromolecule)的观念，并在实验上予以证明，故获诺贝尔化学奖。

- 1927 D. J. W. Debye (荷) X射线衍射研究液体的凝聚态结构，证明其结构为近程有序，远程无序，并存在大量空穴。
- 1928 K. H. Meyer & H. Mark (德) 从橡胶、纤维素、淀粉、蛋白质的X射线衍射结果认为，它们都是长链，但链长不超过晶粒尺度。对纤维素而言，链长约为50单体单位；对橡胶而言，则约150单位。晶粒的截面决定了其中所含的链数，对纤维素与橡胶，均在40~60条链之间。这是一种新的胶束理论，胶束聚集力按M. Dunkel的蒸发热计算，即 $900 \text{ cal}/-\text{CH}_2-$ ，故这种胶束在溶液中不会拆开，依数性测得的是胶束的粒子量，从而否定这是“大分子”的分子量。
- 1928 K. H. Meyer & H. Mark(德) 从X射线衍射测得天然三叶橡胶(*Hevea rubber*)的晶胞参数，证明其复杂的构象是*cis*-异戊二烯，而非*trans*-异戊二烯。这是X射线法测定高分子长链复杂构型的开始。
- 1929 L. C. Pauling (美) 从结晶肽的X射线衍射结果，提出聚肽链在结晶中呈 α -螺旋与 β -折叠的二级结构，而七条螺旋链互相盘绕形成三级结构。从硅酸盐的X射线衍射结果，确定其可形成一维链、二维网与三维网络。1954年，获诺贝尔化学奖。

- 1930 K. Herrmann & O. Gemgross (德) 从明胶的X射线衍射结果, 首次提出半晶高分子结晶的缨状微束模型(fringe micelle model), 明确高分子长链可以穿越多个微束的晶粒。并用微束两端缨状链的缠结来解释高分子的力学强度。
- 1931 W. H. Carothers, I. Williams, A. M. Collins & J. E. Kirby (美) 从X射线衍射证实PVC链在其结晶中呈反式构象, 重复周期为5.2 Å。
- 1931~1933 W. T. Astbury, A. Street & H. J. Woods (英) 从毛发、羊毛与豪猪刺的X射线衍射结果, 证实它们的氨基酸链的晶型均相同。在热拉伸过程中, 其晶型从 α -型(螺旋链构象)转变为 β -型(伸展链构象)。
- 1934 J. D. Bernal & D. Crowfoot (英) 首次获得清晰的大分子胃脲酶晶体在其母液中(pepsin, $M \approx 40,000$)的X射线衍射图, 未予诠释。但已打开了结晶蛋白质X射线分析的大门。
- 1934~1945 J. M. Robertson (英) 从X射线衍射确定C-C、C=C、C \equiv C与氢键的键长。
- 1935 A. L. Patterson (德) 提出对X射线衍射图进行诠释的Fourier Analysis, 应用电子密度分布解释了衍射点的相对强度。

- 1938 D. Crowfoot (英) 首次获得胰岛素晶体($M \approx 37,000$)的X射线衍射图。
- 1938 R. Brill & H. Halle (德) 从X射线衍射证实拉伸聚异丁烯链 (poly-isobutene) 在其结晶中呈螺旋构象，八个单体构成一个螺旋，周期长为18.63 Å，从此，人们认识到在分子晶体中，螺旋链构象成为一种基本构象形式。
- 1939 C. W. Bunn (英) 首次利用Patterson's Fourier Synthesis，从X射线衍射结果证实石蜡烃的结晶中($M \approx 42,000$)，C-C键长为1.53 Å，C-C-C键角为112°，说明碳链在晶体中的键角比四面体立体角(109°28')有所扩张，这为碳链高分子结晶提供了重要的结构参数。
- 1953 M. F. Perutz (英) & J. C. Kendrew (英) 发明将金、汞等重金属引入蛋白质的“同晶置换法”，通过X射线衍射解决了生物大分子晶体结构测定中的相位问题，使X射线衍射法上升为一门学科——大分子晶体学。1962年，获诺贝尔化学奖。
- 1953 J. D. Watson (美) & F. H. C. Crick (英) 根据M. Wilkins (英) 对DNA的X射线衍射数据，**提出DNA双螺旋分子的结构模型**。1963年，获诺贝尔生理学奖。

- 1953~1961 F. Sanger (英) 借助于X射线衍射等方法，确定牛胰岛素蛋白质分子中氨基酸的序列结构。这是自E. Fischer (德)对蛋白质结构研究以来的又一大突破。1958年，获诺贝尔化学奖。
- 1954 G. Natta (意) & K. Ziegler (德) 应用改进的Ziegler催化剂进行 α -烯烃与二烯烃的聚合，所合成的聚丙烯结晶经X射线衍射研究指出，属立体等规与立体间规型的聚丙烯。这在掌握自然界大量存在的有规立构化合物的本质上迈出了第一步。并由此出现了一个新型的塑料、纤维与橡胶的高分子工业部门。1963年，获诺贝尔化学奖。
- 1955 D. Hodgkin (英) 从X射线衍射谱图确定了胰岛素、维生素B₁₂、青霉素等的分子结构。后二者的成功为测定复杂非蛋白质类分子结构奠定了基础。1964年，获诺贝尔化学奖。

- 约1960 A. Klug (英) 将X射线衍射与电子显微技术结合，研究了病毒、蛋白质等生物分子的结构，创立了生物分子图像学(显微影像重组技术)。1982年，获诺贝尔化学奖。
- 1950~1956 H. A. Hauptman & J. Karle (美) 应用概率论解决了结晶的X射线衍射中长期存在的相位难题，使X射线衍射法进展到可对结晶结构进行直接的测定。1985年，获诺贝尔化学奖。
- 70年代以后，J. Deisenhofer, R. Huber & H. Michel (德) 利用XRD测定光合作用中心膜蛋白—色素的三维结构。1988年获诺贝尔化学奖。
- 上面仅是将有关X射线衍射学(包括散射等)在科学发展中的重要历史事件作一简述。自伦琴发现X射线至今，X射线衍射学取得了巨大的发展，现已广泛地应用于物理学、化学、地学、生物学、医学、生命科学、材料科学、各种工程技术科学和军事科学等各个领域，并在工业、农业、科学技术以及国防建设中发挥了非常重要的作用。

高分子 X 射线学研究的范畴

X射线散射，包括广角X射线散射与衍射(WAXS与WAXD, $2\theta > 10^\circ$)和小角X射线散射(SAXS, $2\theta < 5 \sim 10^\circ$)，是研究各类物质结构的重要而有力的手段，当然对高分子体系也不例外。但是高分子体系的特殊性在于高分子是由长链构成的，由于各种高分子的结晶性与相容性相差很大，而同种高分子体系的结晶程度与相容程度受到制样与加工时动力学过程的影响，所以高分子体系的结构层次往往比小分子体系和金属体系要复杂得多、丰富得多。下面以半晶性高分子为例说明这一问题，同样共混高分子体系中非晶性微畴之间亦可存在极为复杂的多层次结构，即使所谓的“高分子单晶”亦非结晶学意义上的单晶，所谓的“高分子非晶”亦存在着局域的有序。

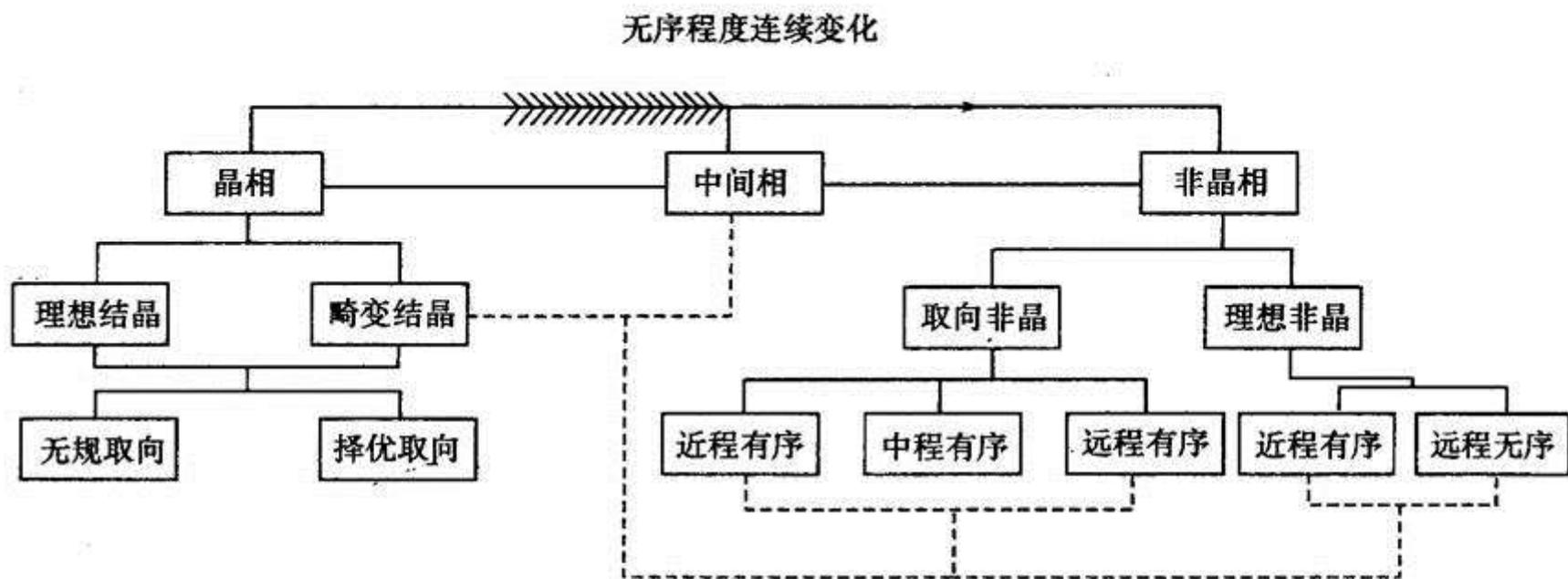


图 1.1 半晶性高分子体系多层次结构的示意图

①理想结晶或称完善结晶,但在高分子结晶中,即使是所谓的“单晶”亦不是结晶学意义上的单晶,因共折叠链晶面部分并不符合微观平移点阵的结构,而且其含量多至 20%~30%。②畸变结晶指其中含第 I 类和第 II 类畸变晶格的结晶,当畸变严重,则可称为次晶、近晶或介晶,当然畸变结晶与液晶是不同的。

③中间相按严格热力学定义应称中间态,亦有称之为过渡相、第三相、中介相和亚稳相等

WAXS与WAXD研究高分子结构的范围

1. 通过X射线衍射的峰位(P_j)与峰强(A_j)确定高分子结晶的晶胞(晶型、晶胞参数、空间群), 包括晶胞中原子距离、键角大小与分子链的走向;
2. 通过X射线衍射峰的积分宽度(B_j)确定高分子结晶的晶粒度与晶格畸变(第I类与第II类畸变);
3. 通过X射线散射的总强度与晶区衍射的强度(Q_j)估求结晶性高分子的结晶度;
4. 根据不同晶面在倒易空间的衍射分布确定晶粒的取向分布、取向类型以及取向度;
5. 根据晶胞中各种原子的配置确定高分子链的构型与构象;
6. 高分子应变结晶(SIC)与热结晶(TIC)过程中结晶结构的变化;
7. 高分子晶相中分子的运动, 包括晶型与晶形、晶粒的完善与增大等;
8. 高分子非晶(包括近理想非晶与不同有序及取向程度的非晶)与熔体的凝聚态结构;
9. 高分子液晶的类型、取向等凝聚态结构。

SAXS研究高分子结构的范围

1. 通过Guinier散射测定溶液中高分子的形态与尺寸；
2. 通过Guinier散射测定高分子胶体中胶粒的形状、粒度以及粒度分布；
3. 通过Zimm图测定粒子量与相互作用参数；
4. 通过Guinier散射研究结晶高分子中晶粒、共混高分子中微区(包括分散相与连续相)、高分子中空洞和裂纹等的形状、尺寸及其分布；
5. 通过Bragg衍射确定第(4)项中各种类型结构的取向分布；
6. 通过长周期的测定研究高分子体系中晶片的取向、厚度与结晶百分数，亦包括非晶层的厚度等；
7. 高分子体系中的分子运动和相变；
8. 应变过程和热处理过程中高分子体系的超结构变化；
9. 通过Porod-Debye相关函数法研究高分子多相体系(包括含晶相体系和非晶共混体系等)的相关长度、界面层厚度和总表面积。

总之，X射线散射可以研究高分子体系中复杂而多样的各个层次的结构，从高分子微观结构一直到高分子的超分子结构以至复杂的织构。其中，高分子的一级结构，如链节的直径 d 和长度 l ，顺式和反式等构型结构；高分子的二级结构，如高分子链的尺寸与各种可能的构象(例如伸直链、折叠链、螺旋链和无规线团链等)；高分子的三级结构，即超分子结构，如晶态、液晶态、非晶态和中间态等；高分子的高级结构即由上述三级结构所可能形成的各种复杂的织构。X射线散射所研究的高分子体系可以从溶液、熔体到固体，从非晶到结晶，从均相均聚物到多相共混物，从各向同性高分子体系到择优取向的高分子体系等，它已成为研究复杂的高分子多层次结构必不可少的重要手段。

X射线研究聚合物的特点

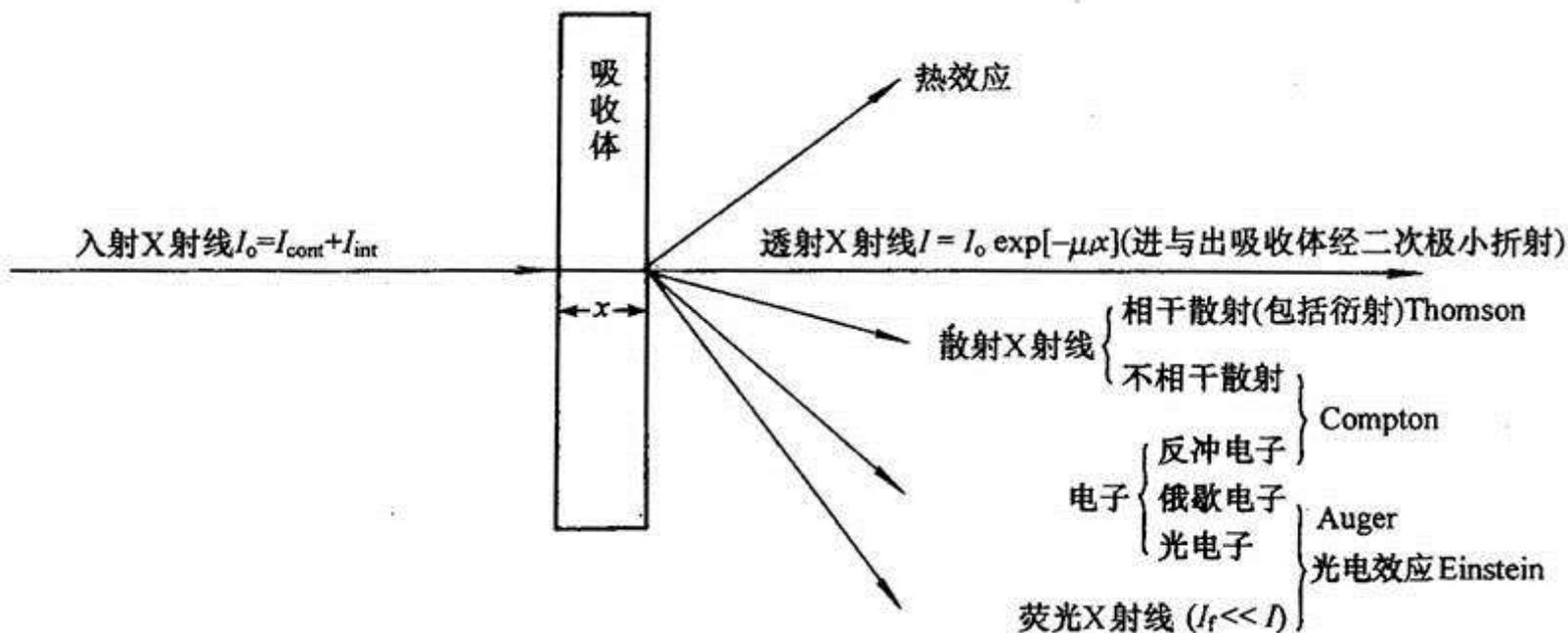
- 聚合物结构——聚集态结构
- 聚合物结构单元——分子链
晶态结构、介晶态结构、非晶态结构以及它们所构成的复合状态的多相结构
- 结晶过程——分子链的有序排列过程
- 聚合物晶体的周期性和对称性——分子链排列
整个晶体结构中原子排列对称性和分子链排列对称性不一致

X 射线

- 高能电子撞击金属靶(铁、铜或钼)
- 光谱包括两部分
- ❖ 连续辐射造成的宽的谱带
- ❖ 特征谱线, $K\alpha(K\alpha_1、K\alpha_2)$ 和 $K\beta$
- 锆、镍或锰等金属制成的滤光片可将 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 分开。镍过滤的 $CuK\alpha$ 辐射(1.54178\AA)是聚合物研究中最有用的X射线辐射

X射线与物质的作用

当X射线穿透某一物质时，由于它和物质相互作用，可以产生相当复杂的结果。其中主要有入射光子的吸收透射、汤姆逊散射、康普顿散射、光电效应、俄歇效应和荧光效应等。



- X射线的折射：几乎对所有物质，其折射率 $\cong 1$ 。优点是只有在高精度测量中才要考虑折射效应；缺点是X射线不能被聚集放大。
- X射线的反射：临界全反射 $\cong 20' \sim 30'$ ，因此广角测量可以进入很小的角度。
- X射线的吸收：波短的硬X射线吸收量少，而长波的软X射线吸收多；重元素材料易于挡住X射线。
- 荧光效应
- 俄歇效应
- X射线的散射
- X射线的衍射

X 射线衍射原理

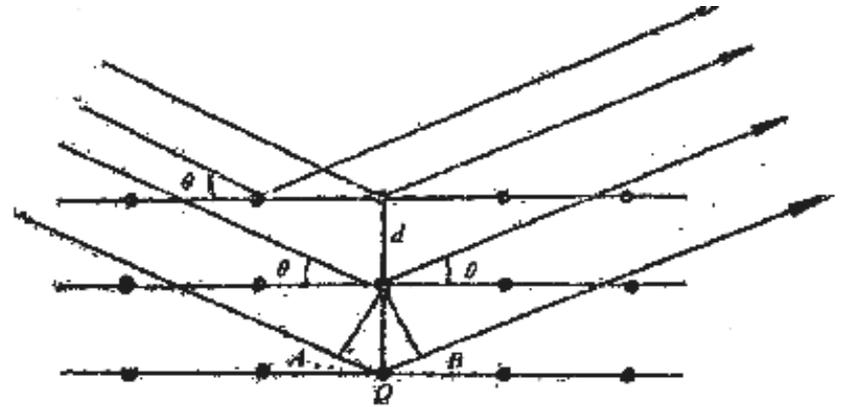
布喇格方程(反射)

$$OA+OB= d\sin\theta+d\sin\theta= 2d\sin\theta$$

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad n=0,1,2\dots n$$

$$2d\sin\theta=\lambda \quad \text{一级衍射}$$

θ —布喇格角； 2θ —衍射角

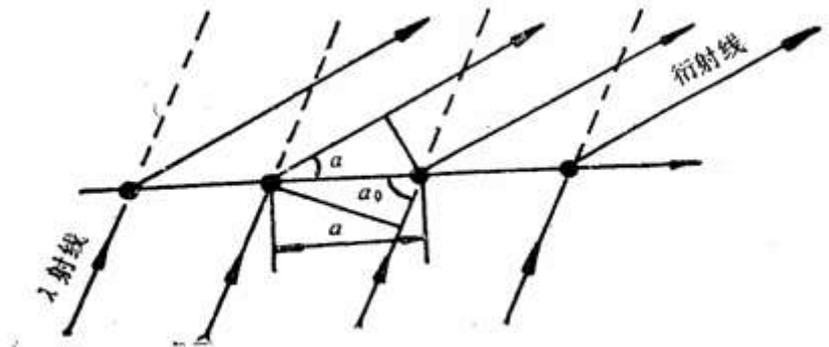


劳厄方程(散射)

$$a(\cos\alpha-\cos\alpha_0)=H\lambda$$

$$b(\cos\beta-\cos\beta_0)=K\lambda$$

$$c(\cos\gamma-\cos\gamma_0)=L\lambda$$

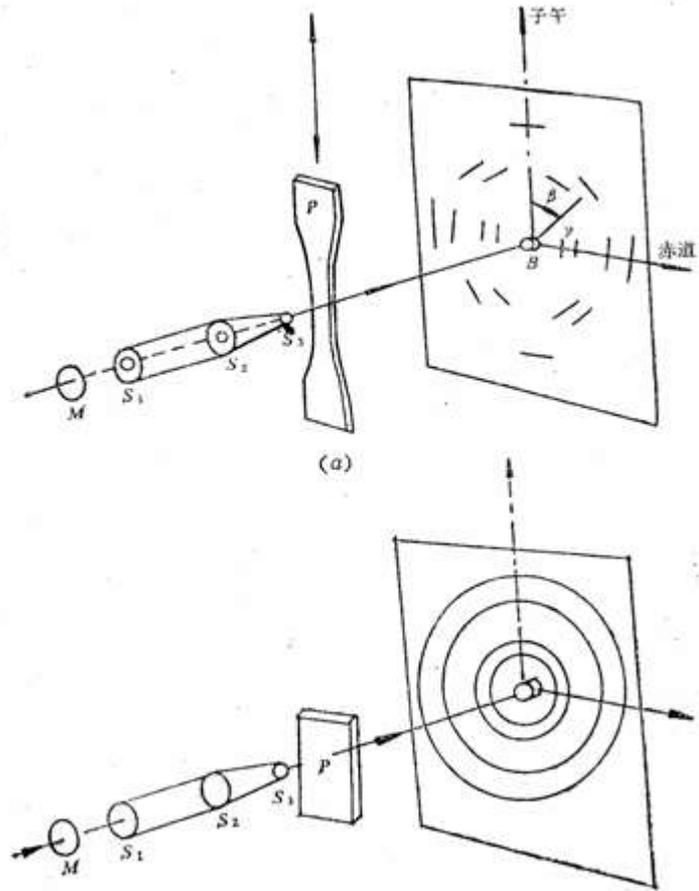


X 射线衍射方法

- ❖ 平板照相
- ❖ 德拜 - 谢乐照相
- ❖ 粉末衍射仪
- ❖ 小角散射
- ❖ (同步辐射)

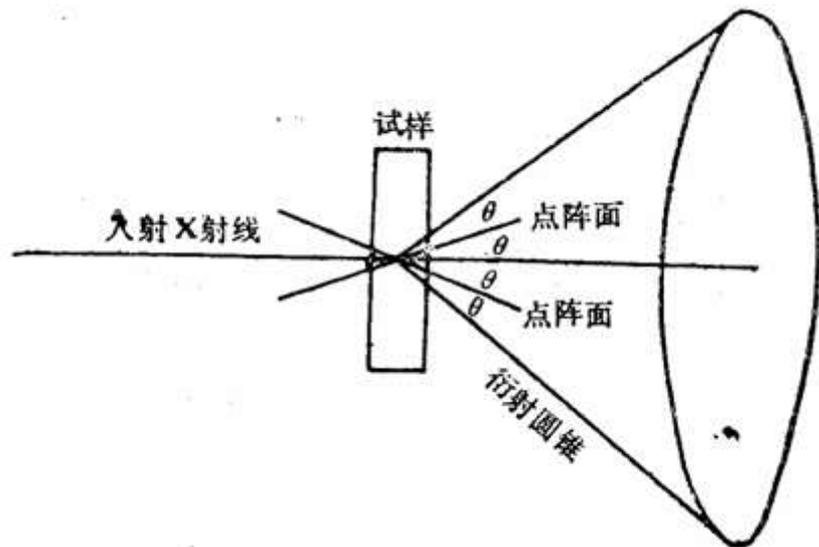
平板照相法

- 一种很有用的方法
- Cu靶，聚合物衍射都在低角区($2\theta < 90^\circ$)，特别出现在 2θ 小于 50° 以下的区域
- 经过滤光的X射线(Cu靶用Ni滤光)，经准直孔 S_1 ， S_2 和 S_3 准直，入射到样品P上



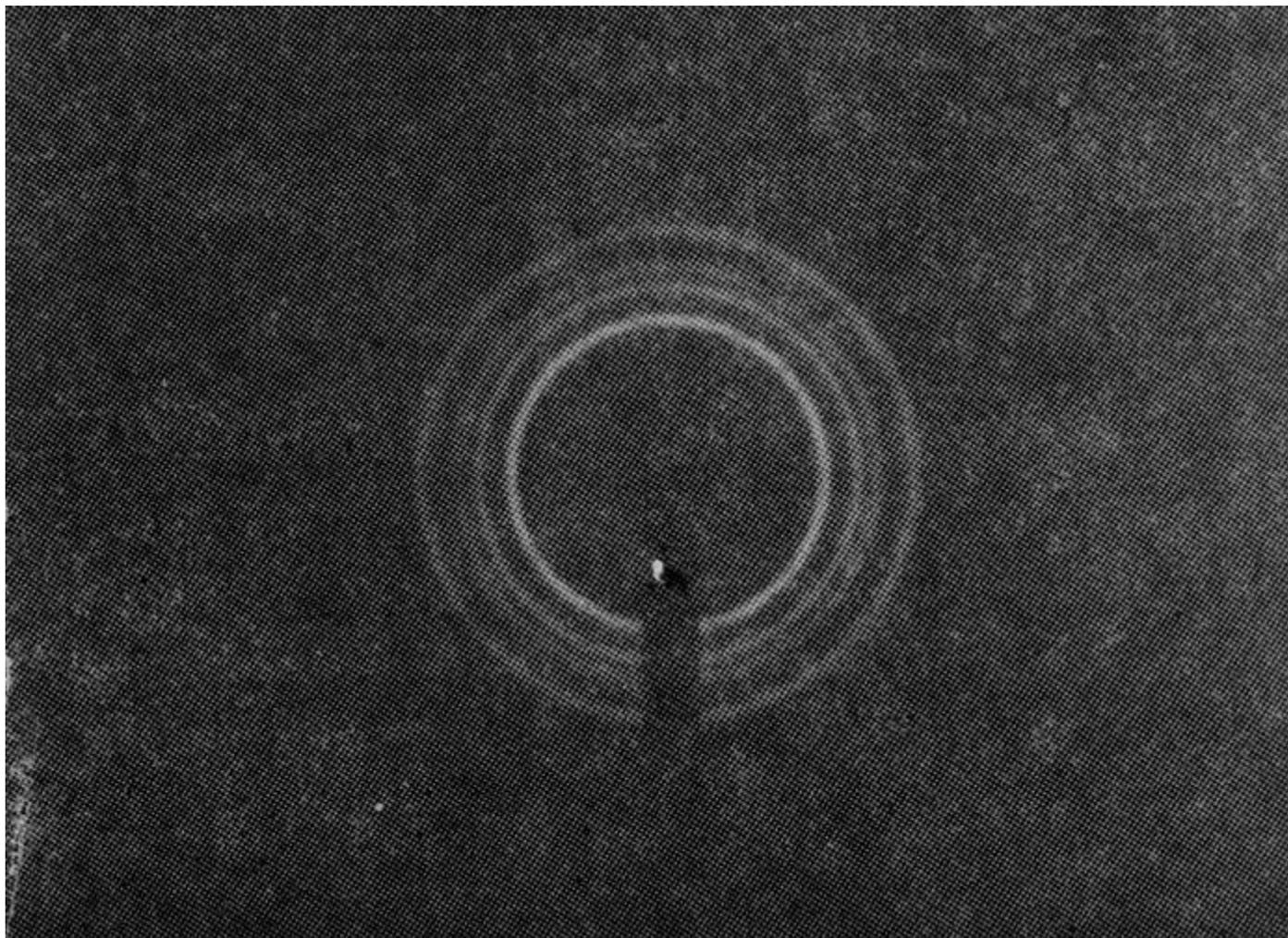
平板照相机原理

- 对于每一点阵面，有许多晶粒处在满足布喇格反射位置，这些衍射线形成一个衍射圆锥，以入射线方向为轴，锥角等于 2θ
- 无规取向的聚合物结晶样品由晶区很小的多晶组成，总会有某些晶粒的 (hkl) 点阵面与入射线夹角 θ 处在满足布喇格方程的位置
- 不同 (hkl) 点阵面所产生的衍射，形成一系列同心圆

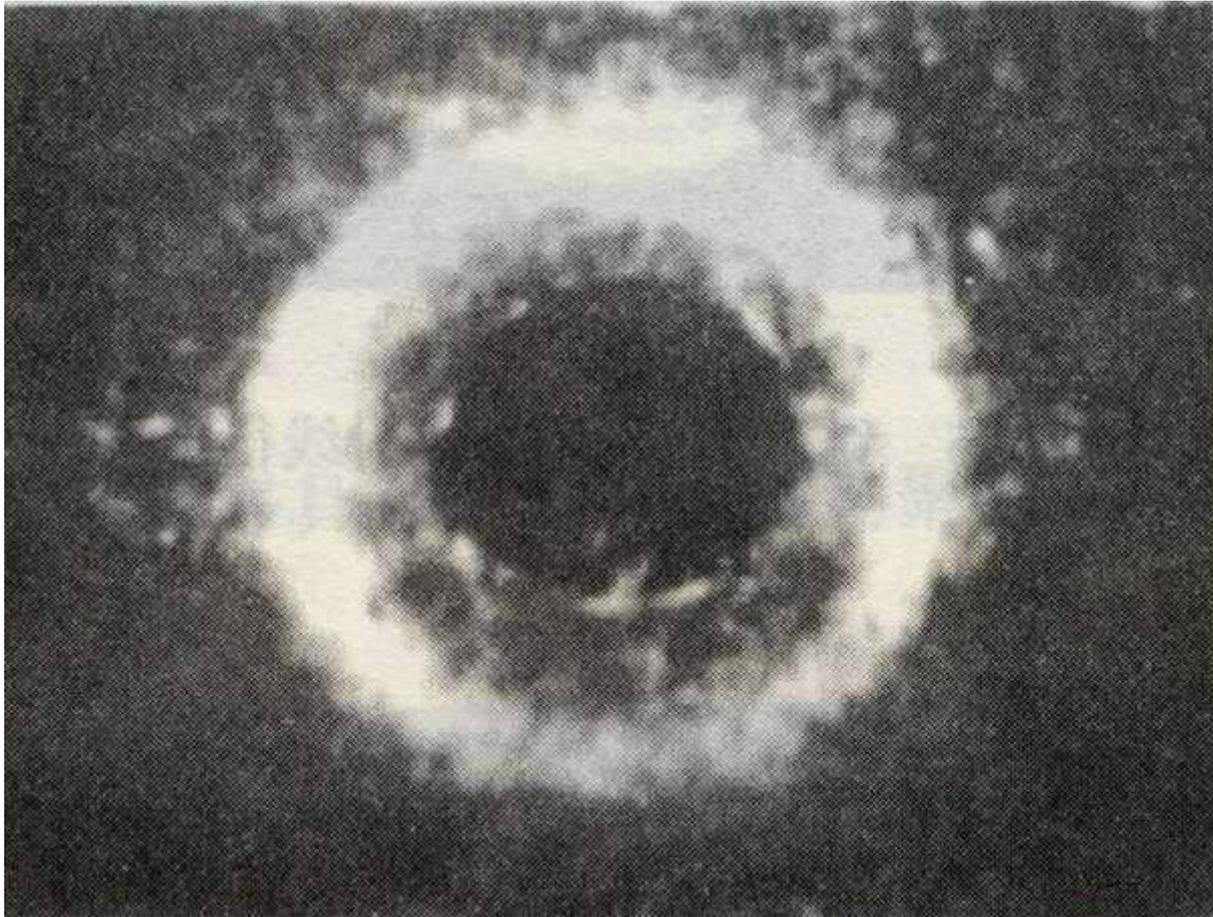


- 平板照相时试样与入射光呈垂直的几何布置，参加 (hkl) 反射的点阵面与样品表面的夹角都是 $90^\circ - \theta$

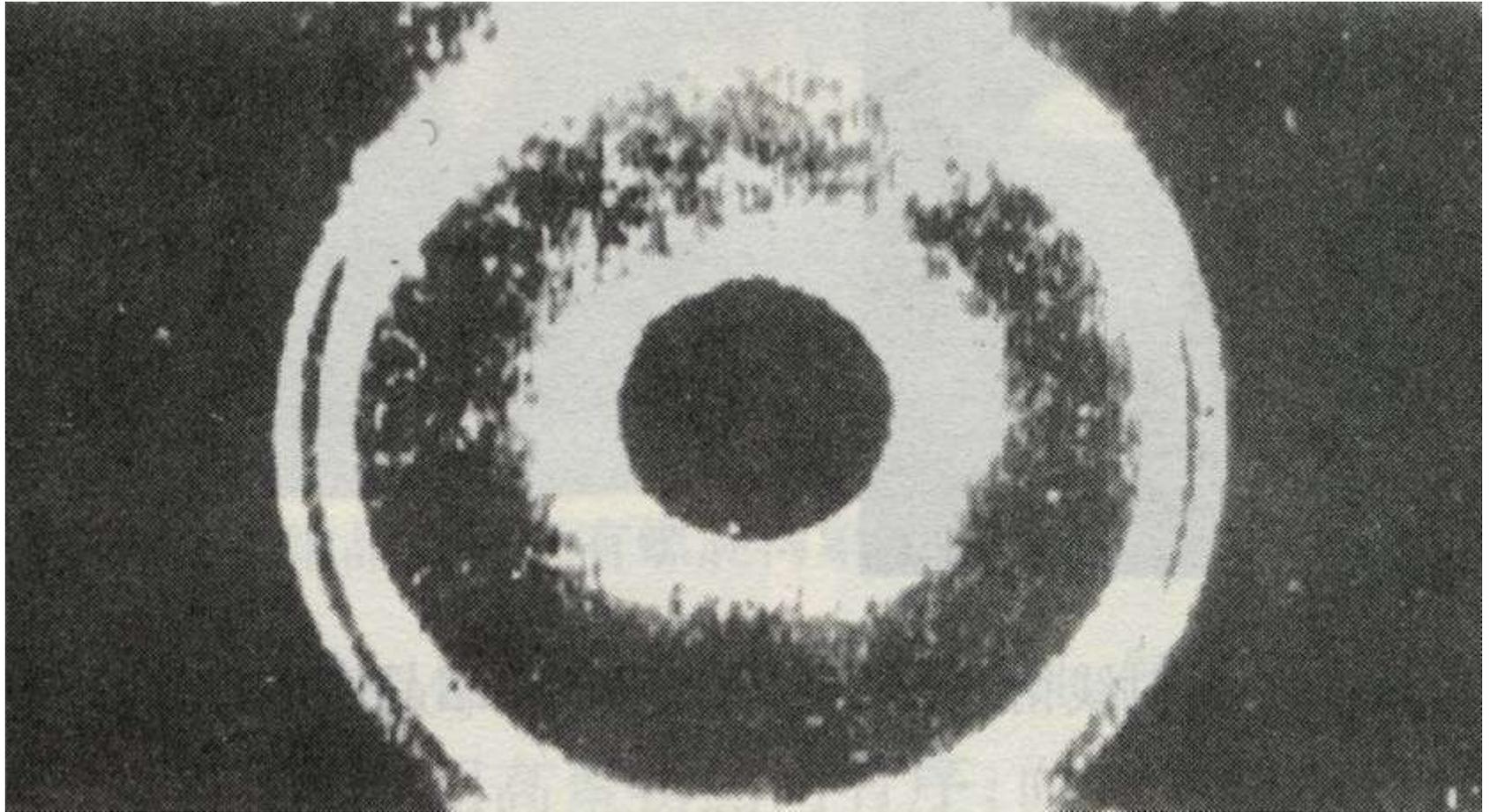
平板照相衍射花样



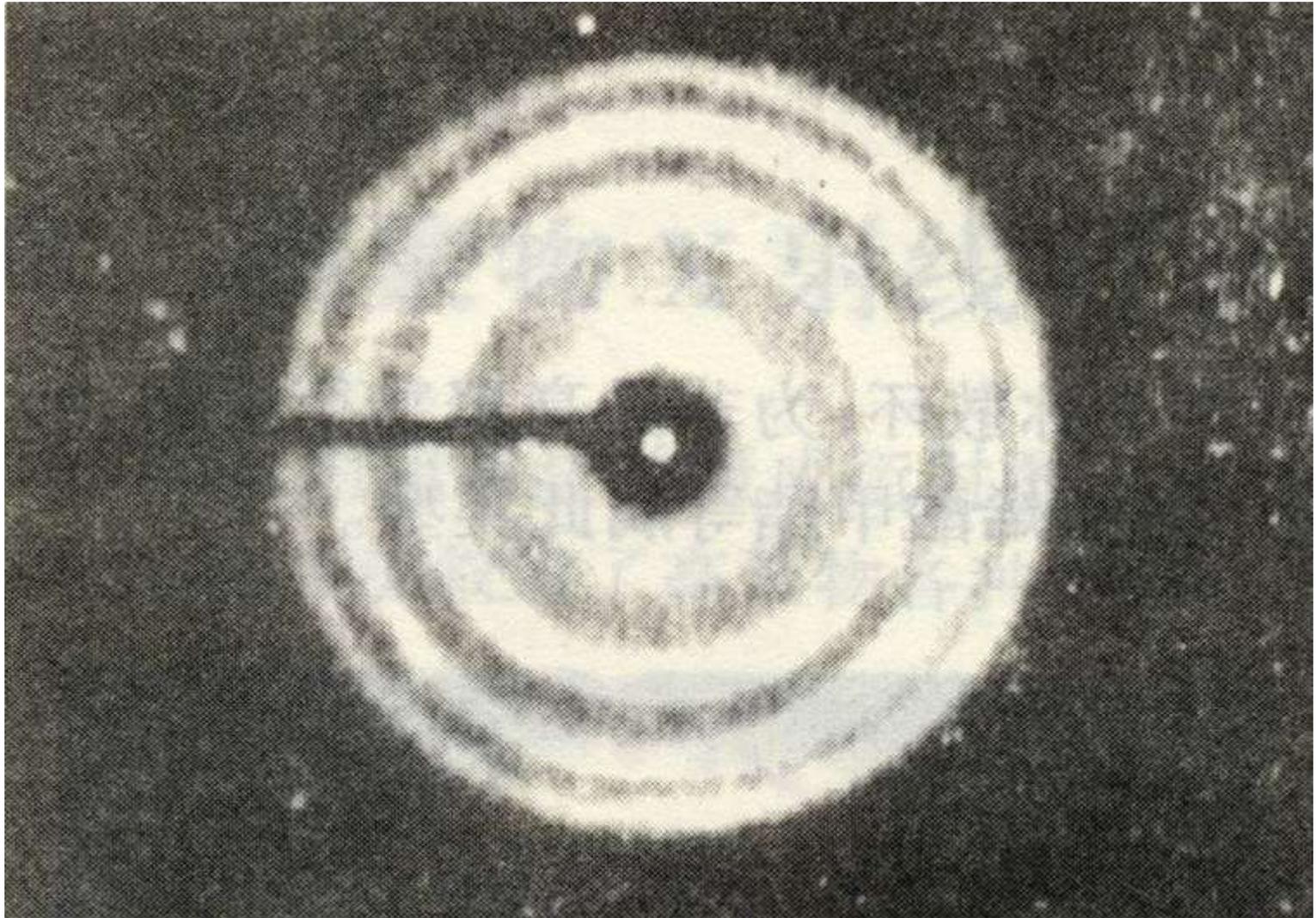
无规取向高聚物



具有一个或两个弥散环，为非晶高聚物衍射图，如无规立构聚苯乙烯、聚氨酯甲酸酯橡胶、聚甲基丙烯酸甲酯等属此类型。

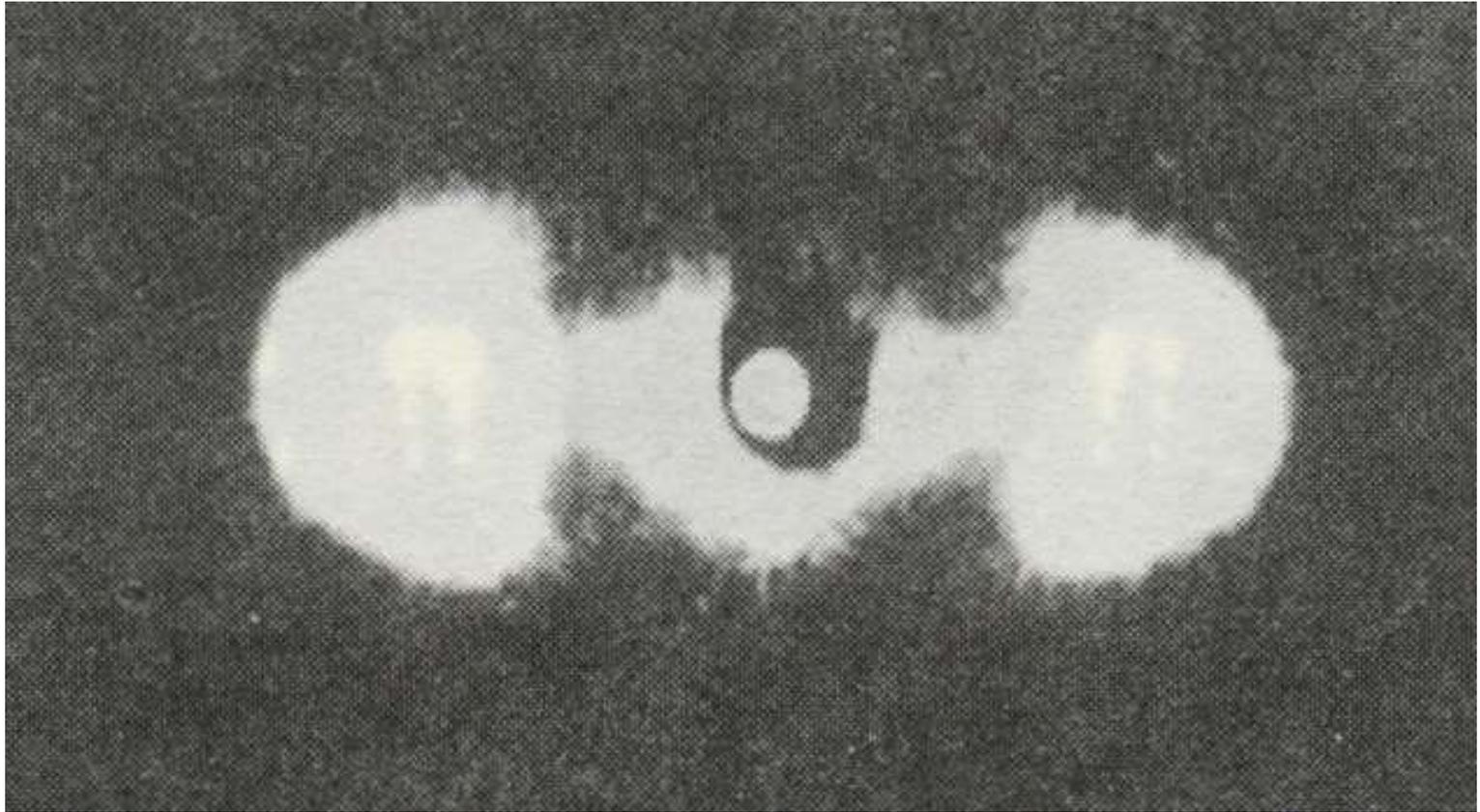


具有一个或两个清晰圆环，为结晶性较差的高聚物衍射图，如聚丙烯腈、聚氯乙烯等属此类型。

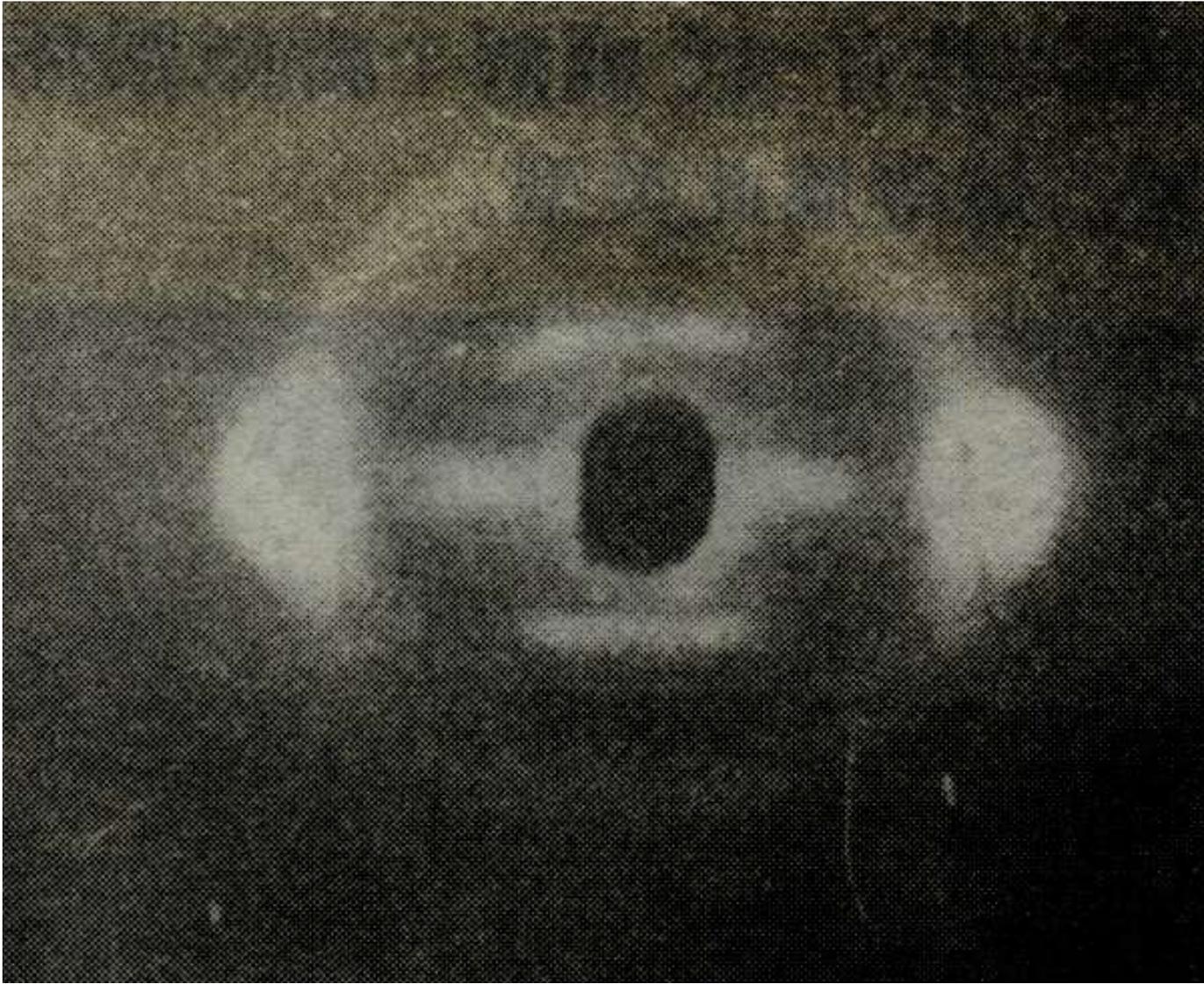


具有清晰圆环，为结晶性好的高聚物衍射图，如聚甲醛、聚丙烯、聚乙烯等属此类型。

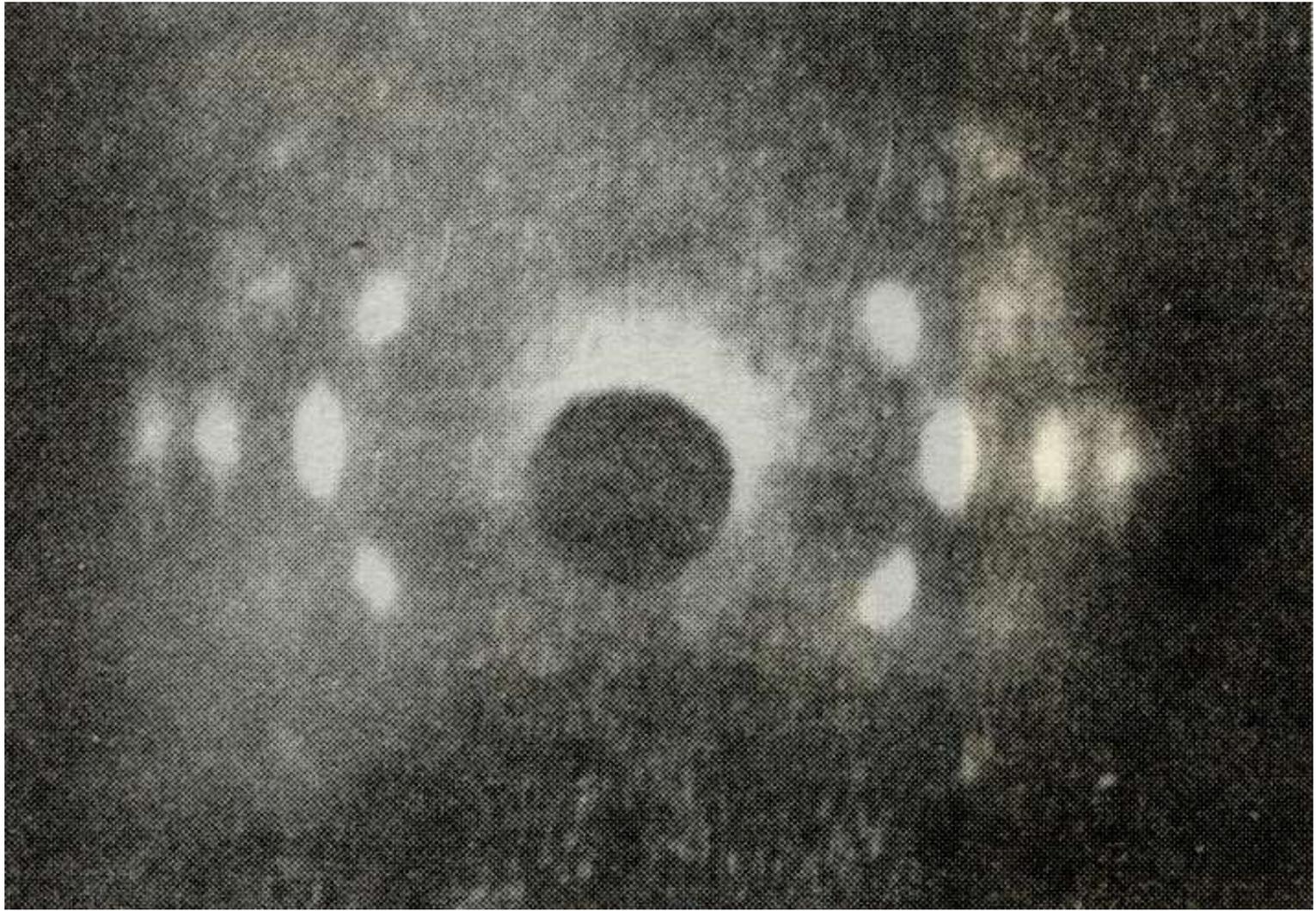
取向高聚物



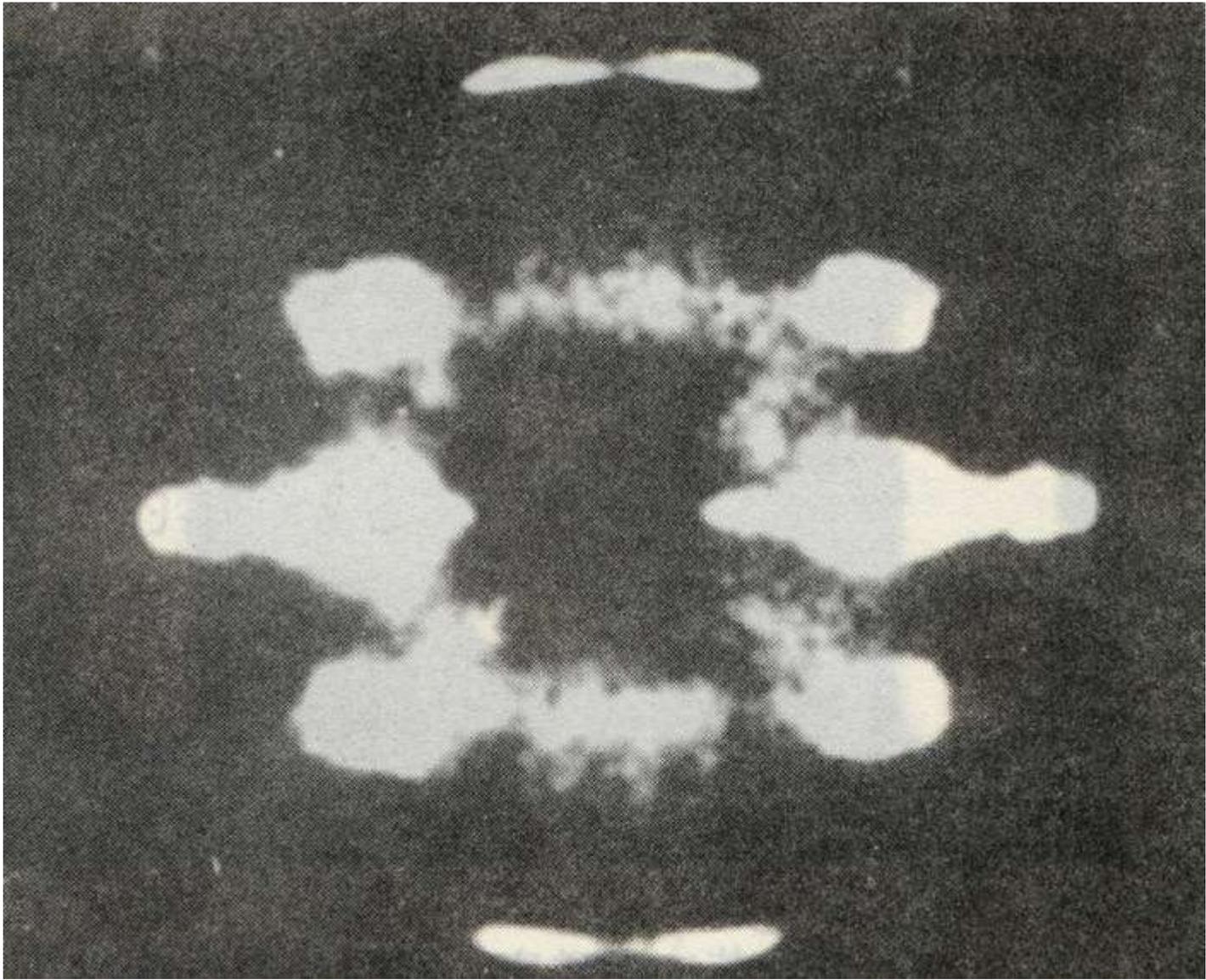
非晶高聚物的弥散环集中在赤道线上，形成两个弥散斑点，如聚苯乙烯属此类型。



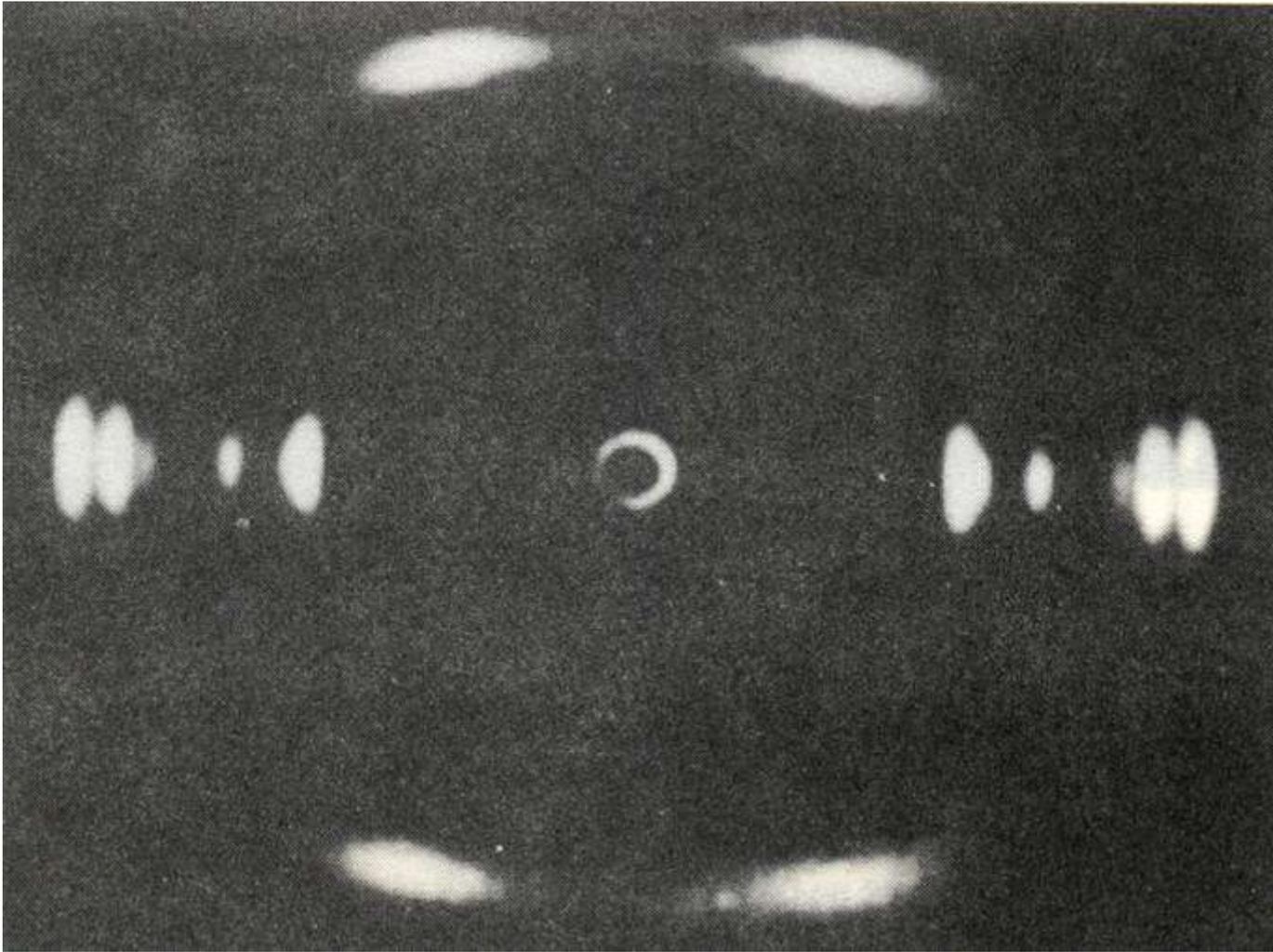
结晶性较差的高聚物，在赤道线上有明显的弥散点，如聚丙烯、聚氯乙烯等属此类型。



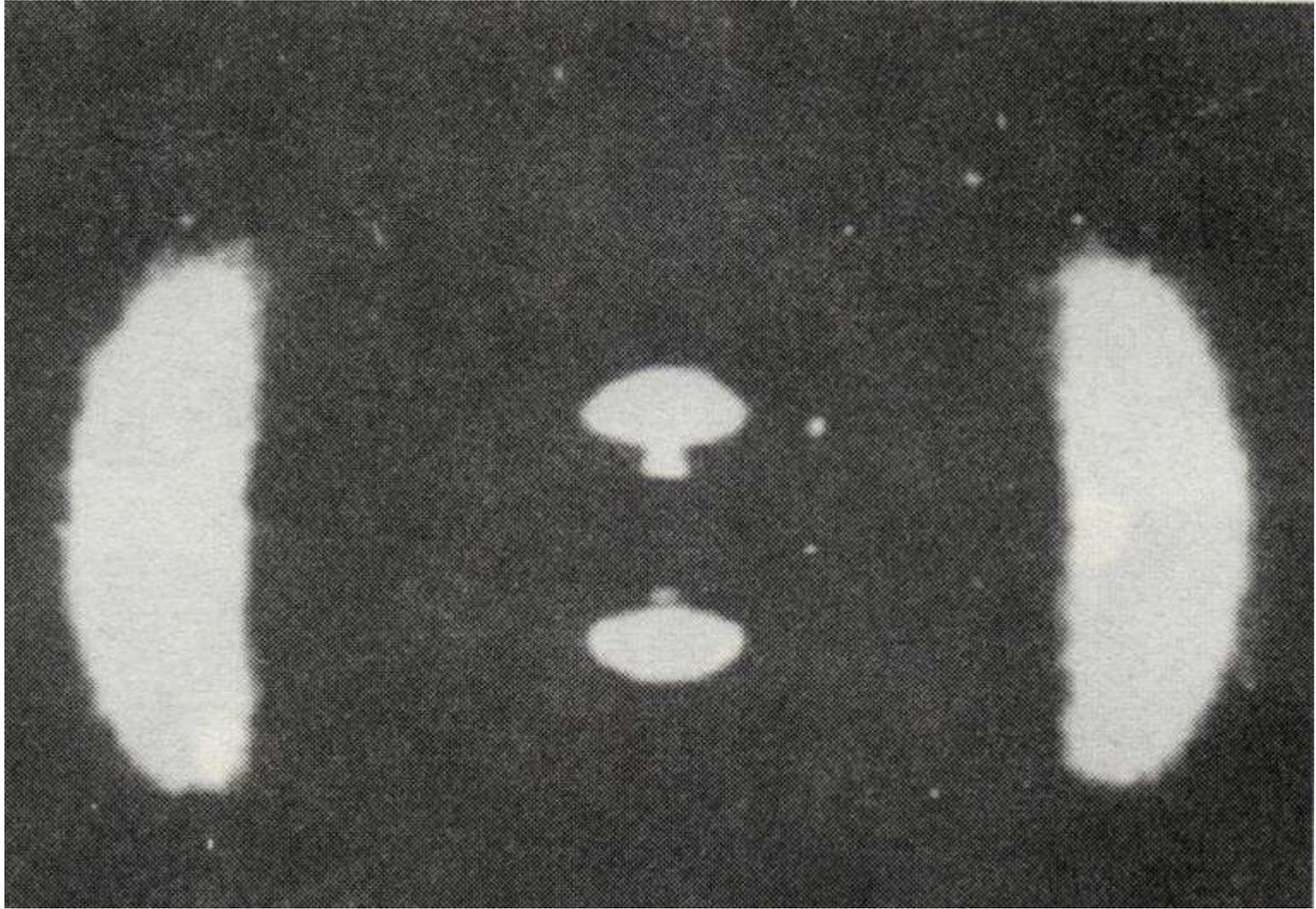
结晶较差的高聚物衍射图。显现出的层线，说明沿纤维轴排列着周期性的片层，圆环系非晶物质所致。



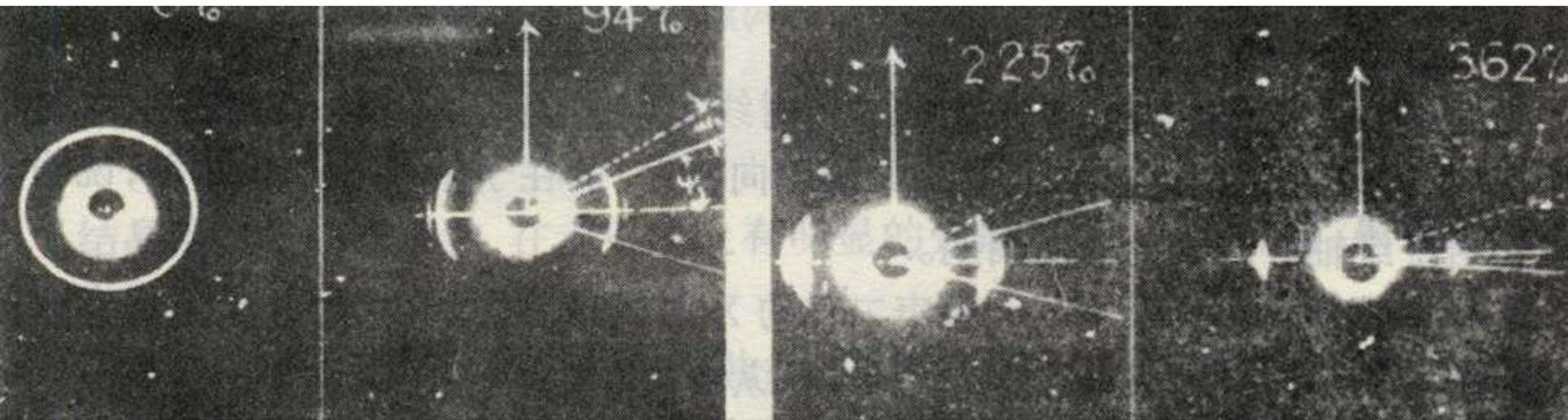
为结晶性较好具有螺旋结构的高聚物衍射图，如聚丙烯、聚甲醛、聚氧化乙烯等。



聚醋酸三氟乙烯酯的X射线衍射图，仅仅在赤道线上呈现出清晰的衍射，即 $(hk0)$ 反射尖锐，说明高聚物侧向有序；而在子午线方向无衍射，说明高聚物沿纤维轴方向无明确的周期。

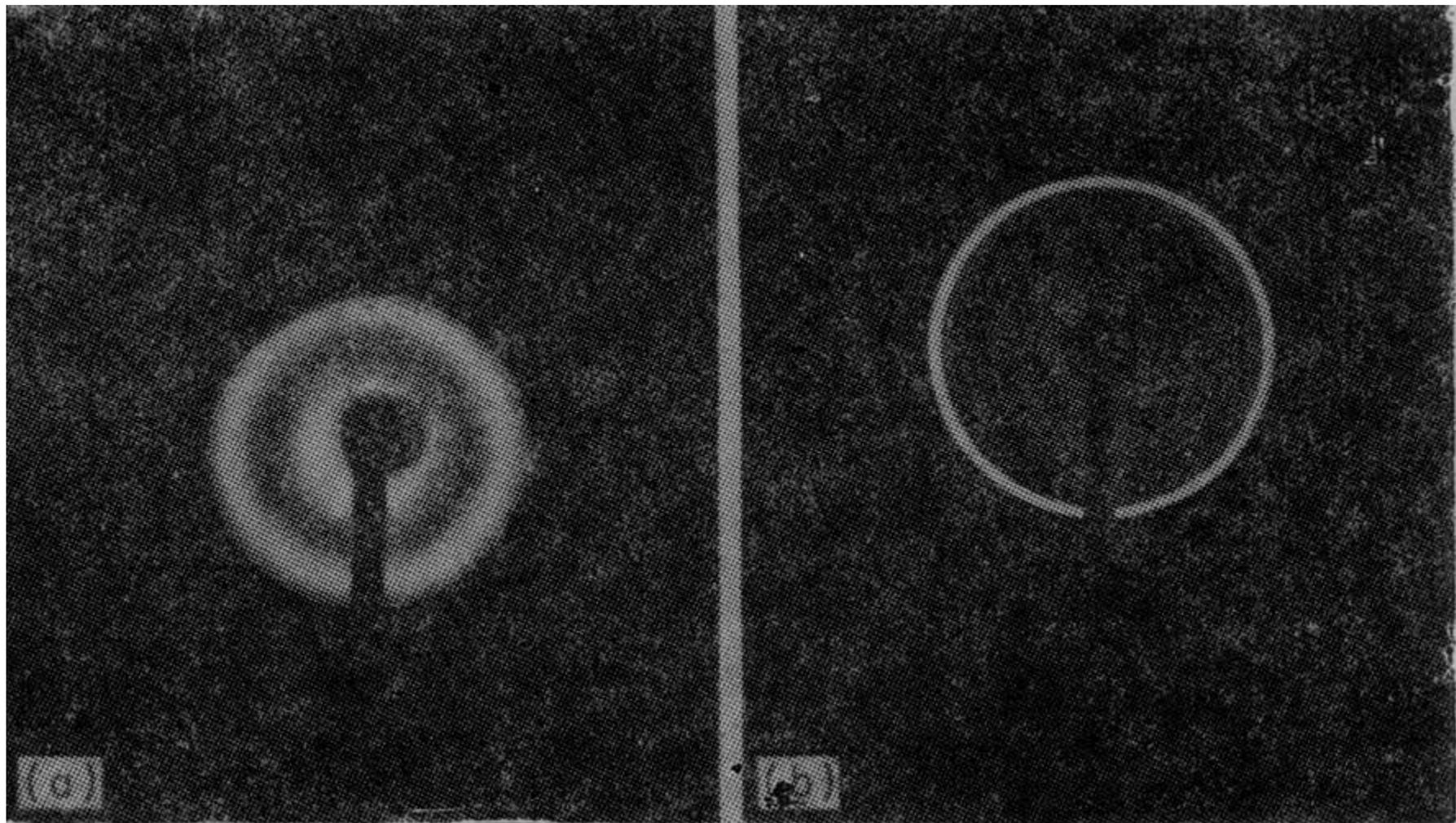


聚对苯二甲酰庚二胺的X射线衍射图，仅仅存在子午线方向的衍射，即(00 l)衍射尖锐，说明高聚物具有纵向有序性。

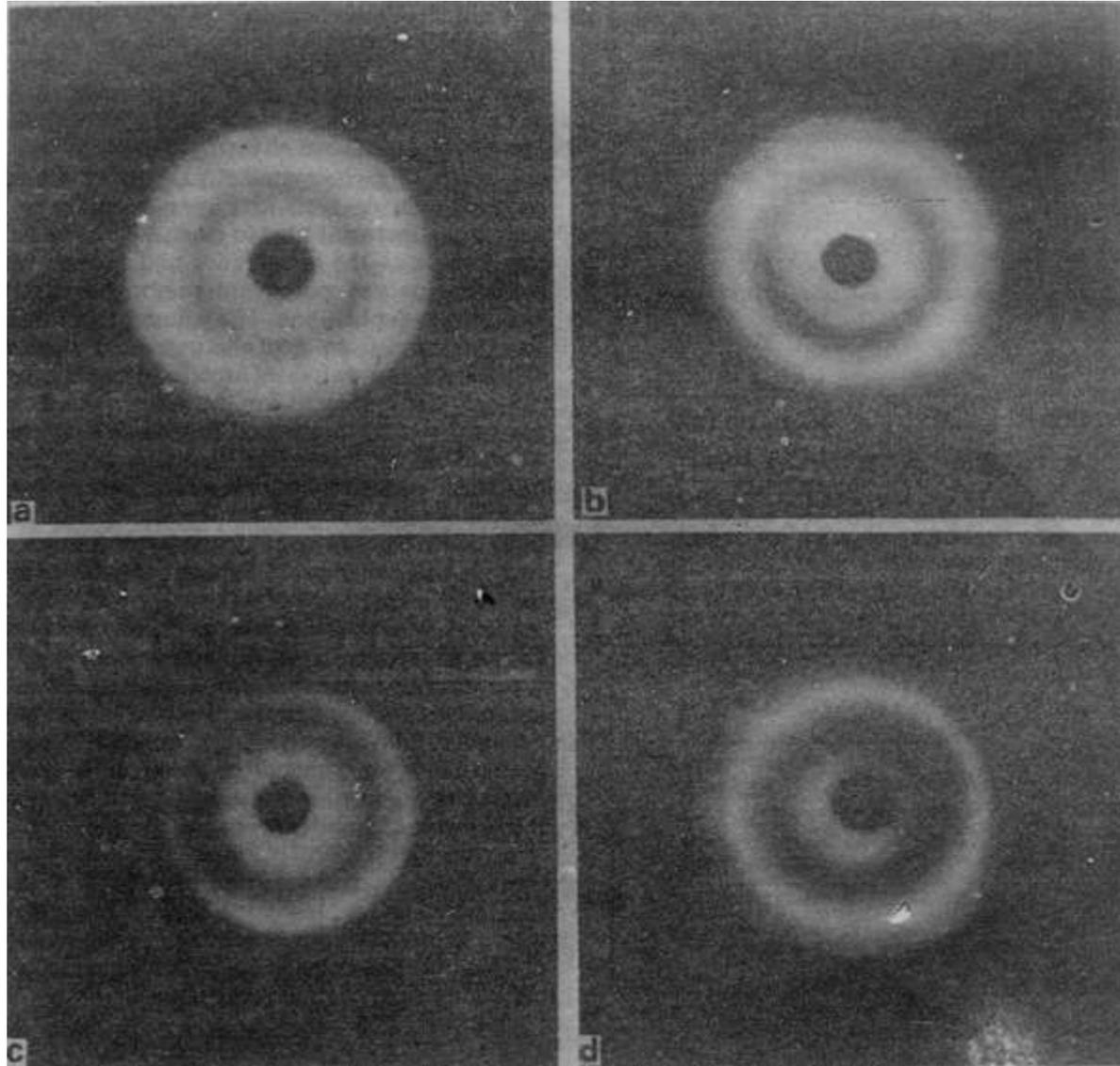


随着高聚物拉伸倍数的增加(取向度增加), 衍射圆弧向赤道线或子午线汇集成衍射斑点——向赤道线集中的只有 $(hk0)$ 反射, 向子午线集中的只有 $(00l)$ 反射

聚乙烯的衍射花样(非晶和结晶)



丝蛋白的衍射花样(非晶→部分结晶)



平板照相测点阵面间距

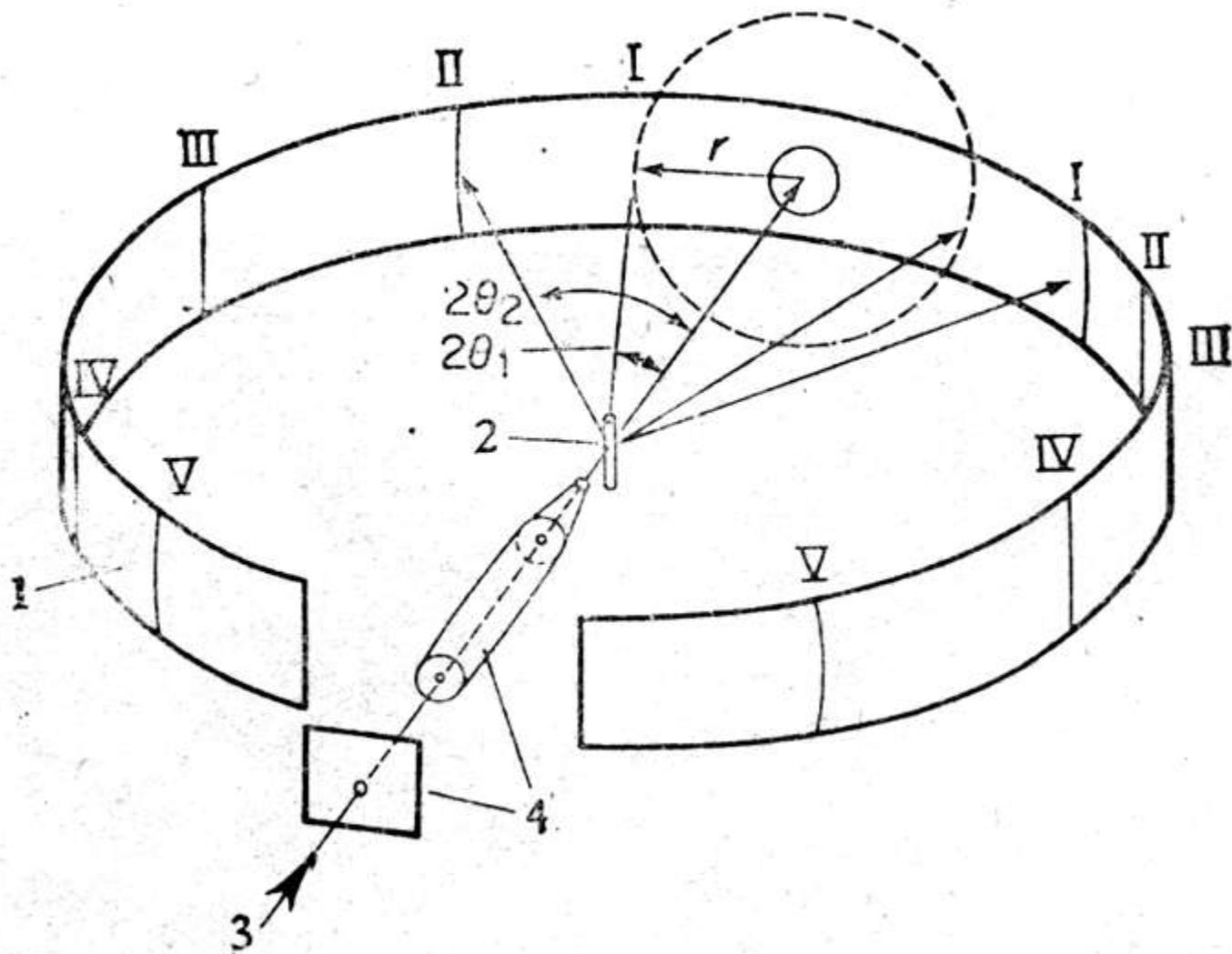
- 公式： $tg 2\theta=L/D$

L—底片上测得衍射环的半径

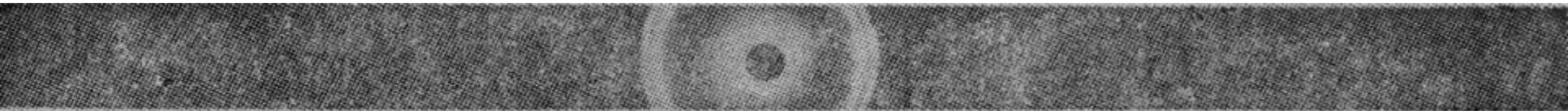
D—试样到底片的距离

- 缺点：误差大

Debye-Scherrer 法



聚乙烯的 Debye-Scherrer 衍射花样



Debye-Scherrer 法测点阵面间距

- 公式： $S = R \cdot 4\theta$ (θ : 弧度)
 $= 4R\theta / 57.3$ (θ : 角度)

R—相机半径

S—一对相应衍射弧线间的中线距离

- 当 $2R=57.3$ mm时, $S=2\theta$ (S: mm; θ :度)
- 当 $2R=114.6$ mm时, $S=4\theta$ (S: mm; θ :度)

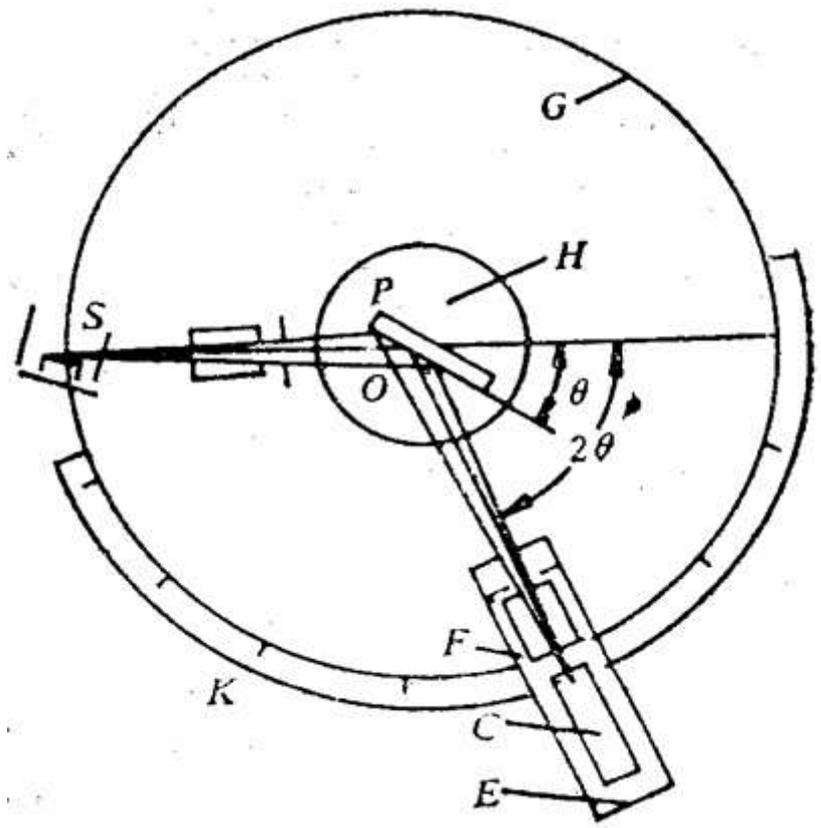
粉末衍射仪法

- 最有用和最普遍采用的方法
- 适用范围广，横跨多种学科，贯穿多个领域
 - 无机(多晶)材料 有机(多晶)材料
 - 结晶物质 非晶物质
 - 人工合成材料 天然矿物
 - 小分子材料 聚合物材料
- 测量快速，记录准确，信息量大

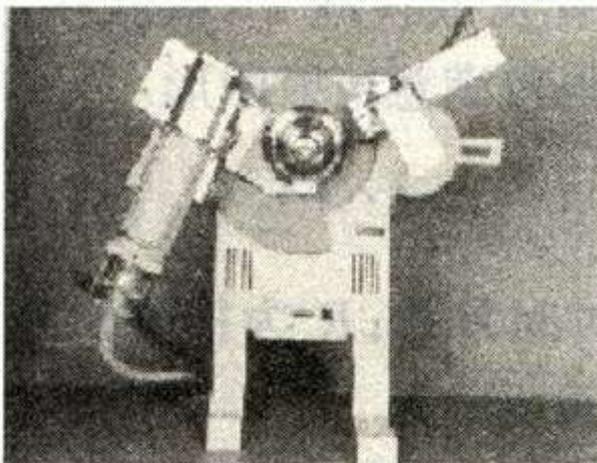
粉末衍射仪的衍射几何

X射线光源S → 发散狭缝
DS → 样品P → 衍射X射线
线 → 接收狭缝RS →
散射狭缝SS → 计数器

$\theta \sim 2\theta$ 联合扫描
样品所在角度: θ
计数器所在角度: 2θ
 $\theta \sim 2\theta$ 单独扫描
 $\theta = 90^\circ$, 作 2θ 扫描 ——
平板相机衍射几何

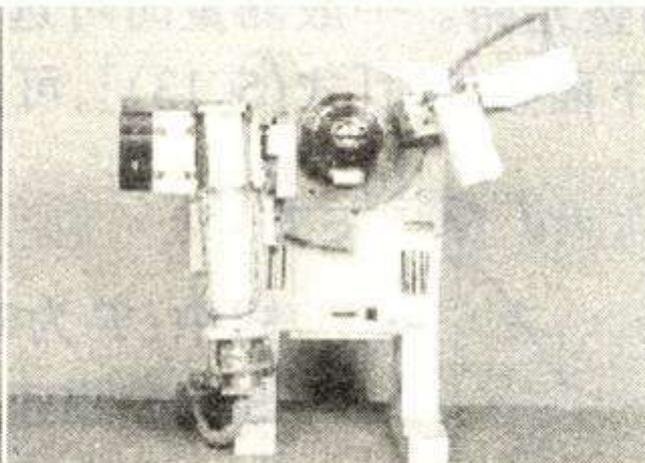


测角仪的分类



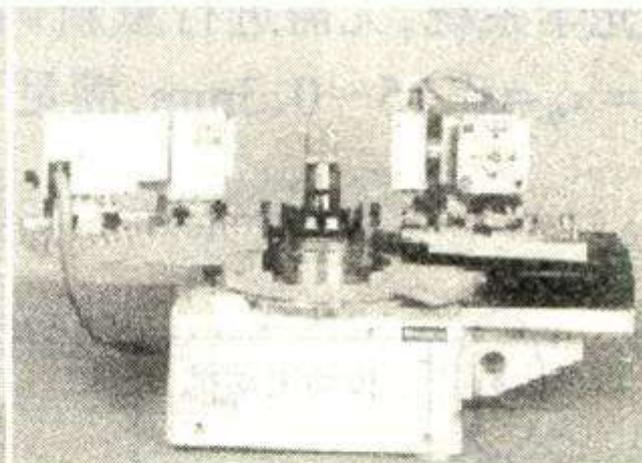
(a)

样品水平放置不动，探测器
X射线管转动



(b)

X射线管不转动，水平放置
样品和探测器转动

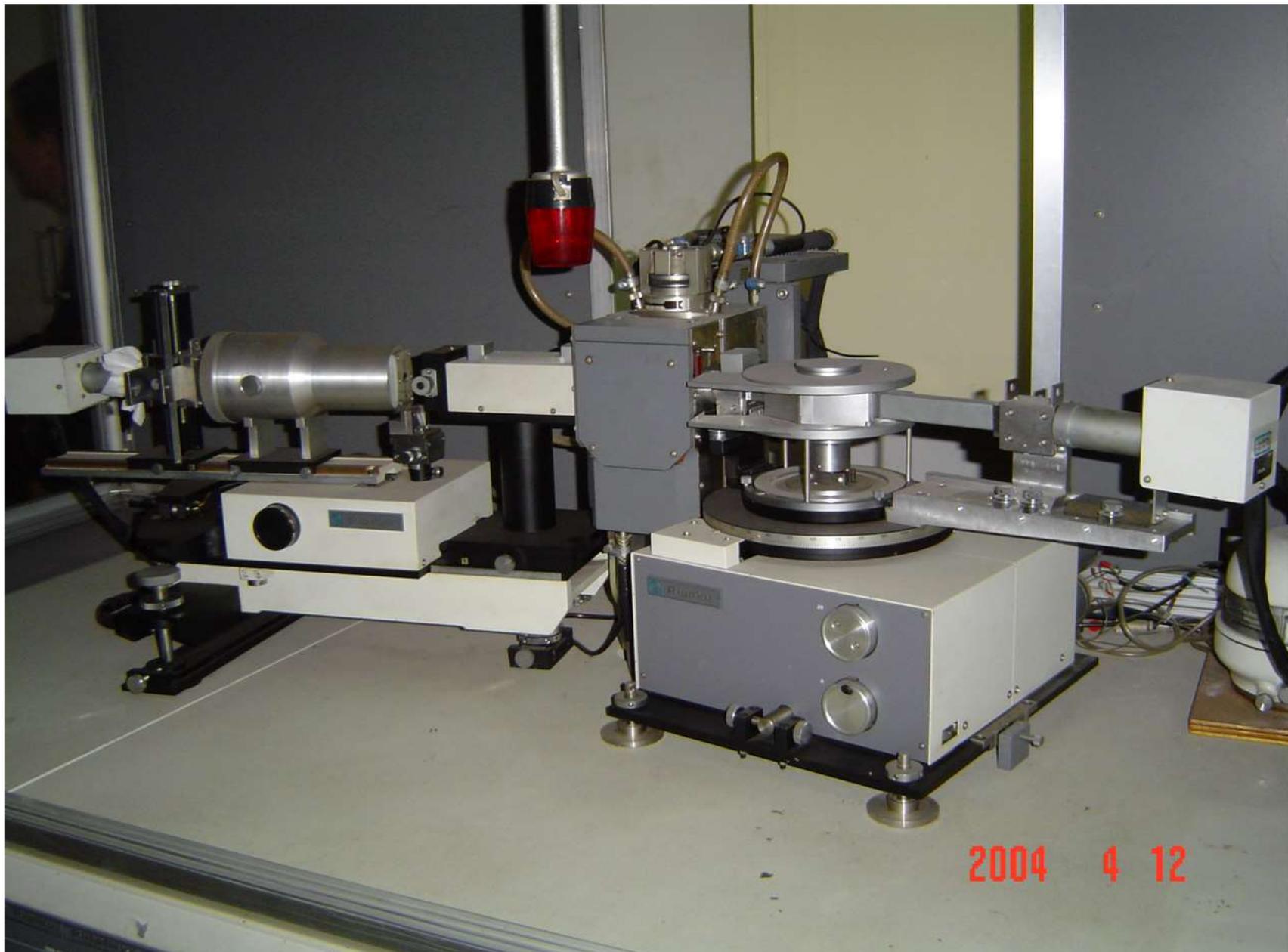


(c)

立式放置样品和探测器转动，X射线管不动

图 5.9(b) 分别为(a)水平;(b)垂直;(c)卧式测角仪





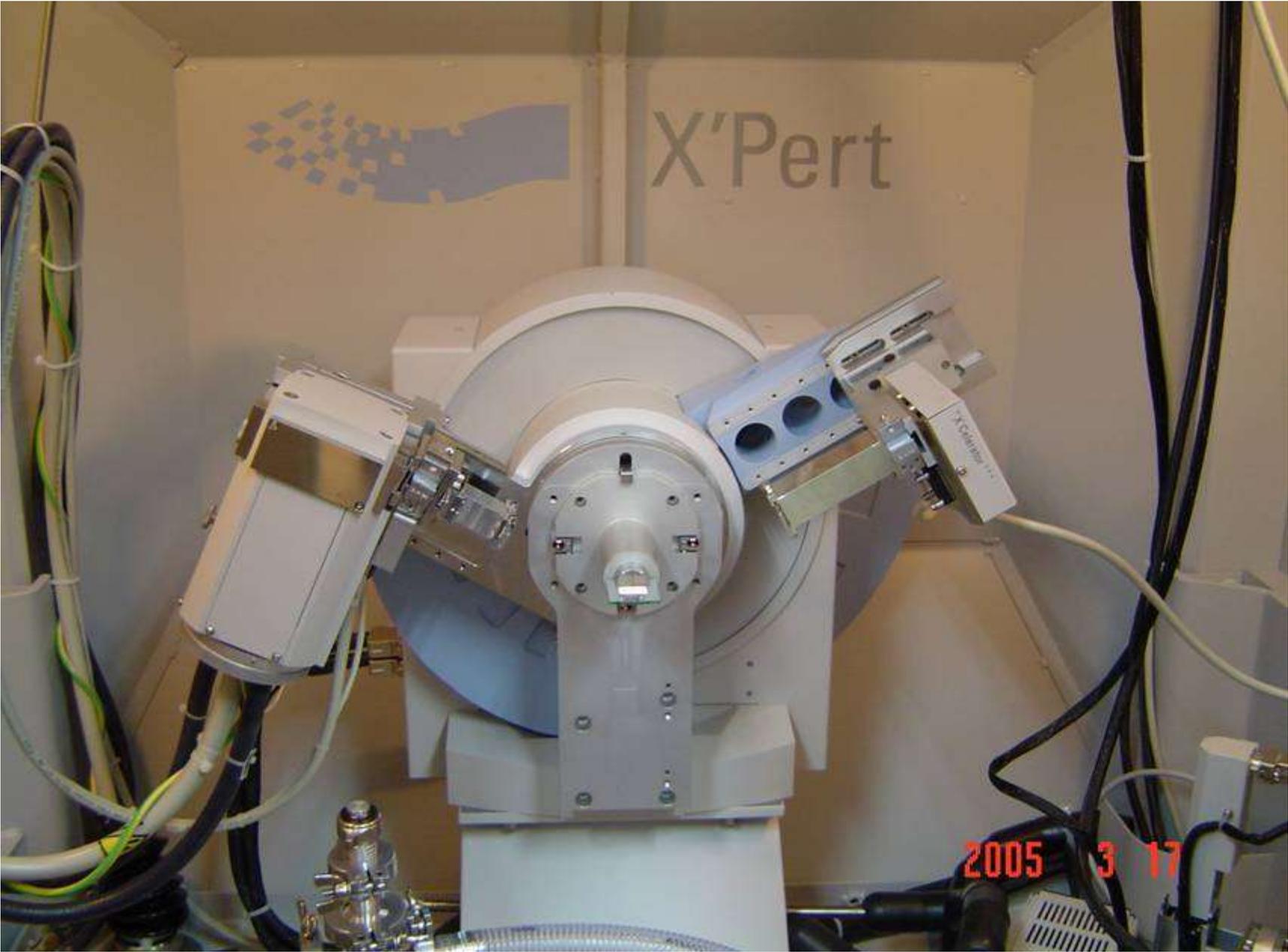


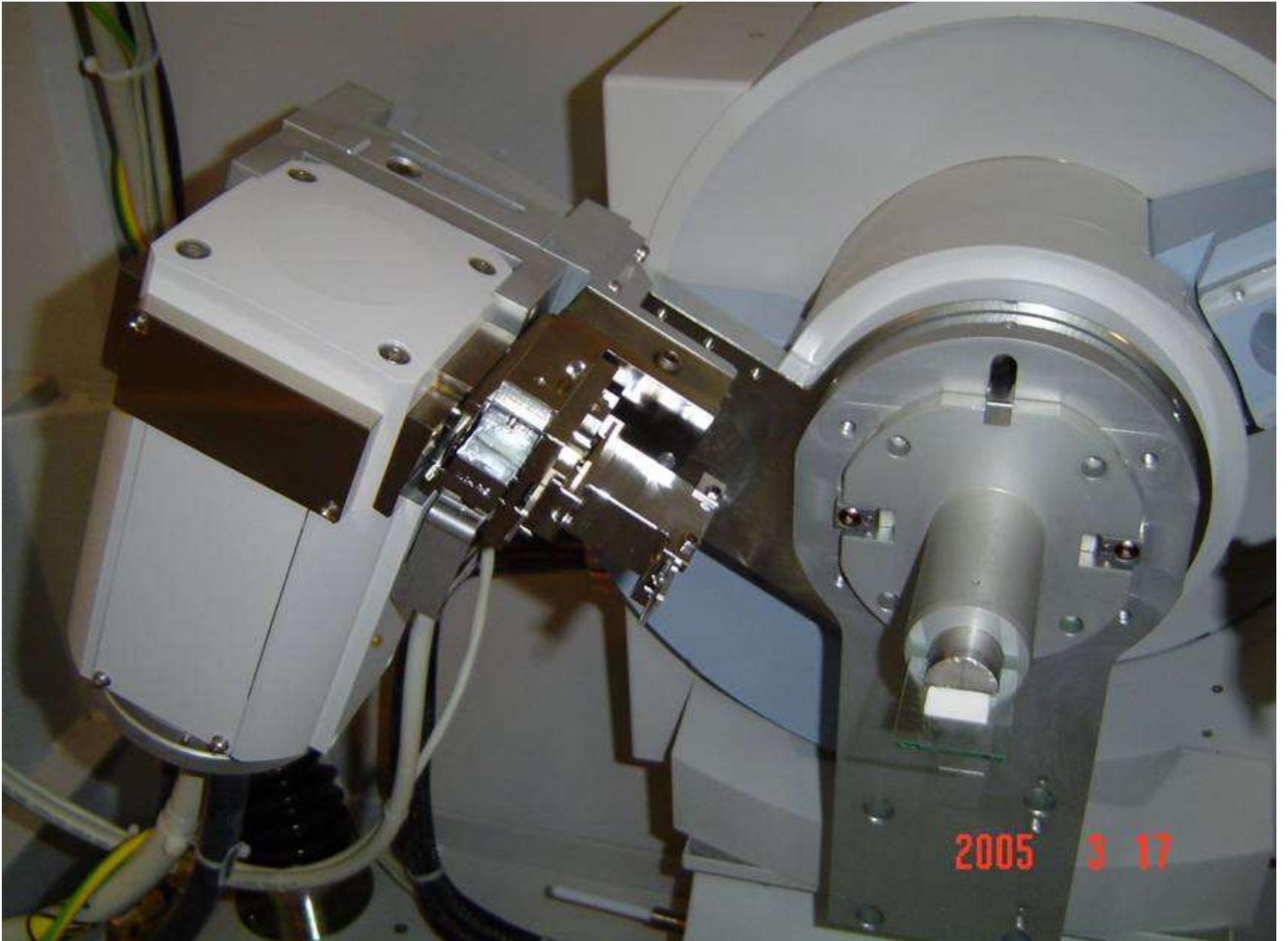


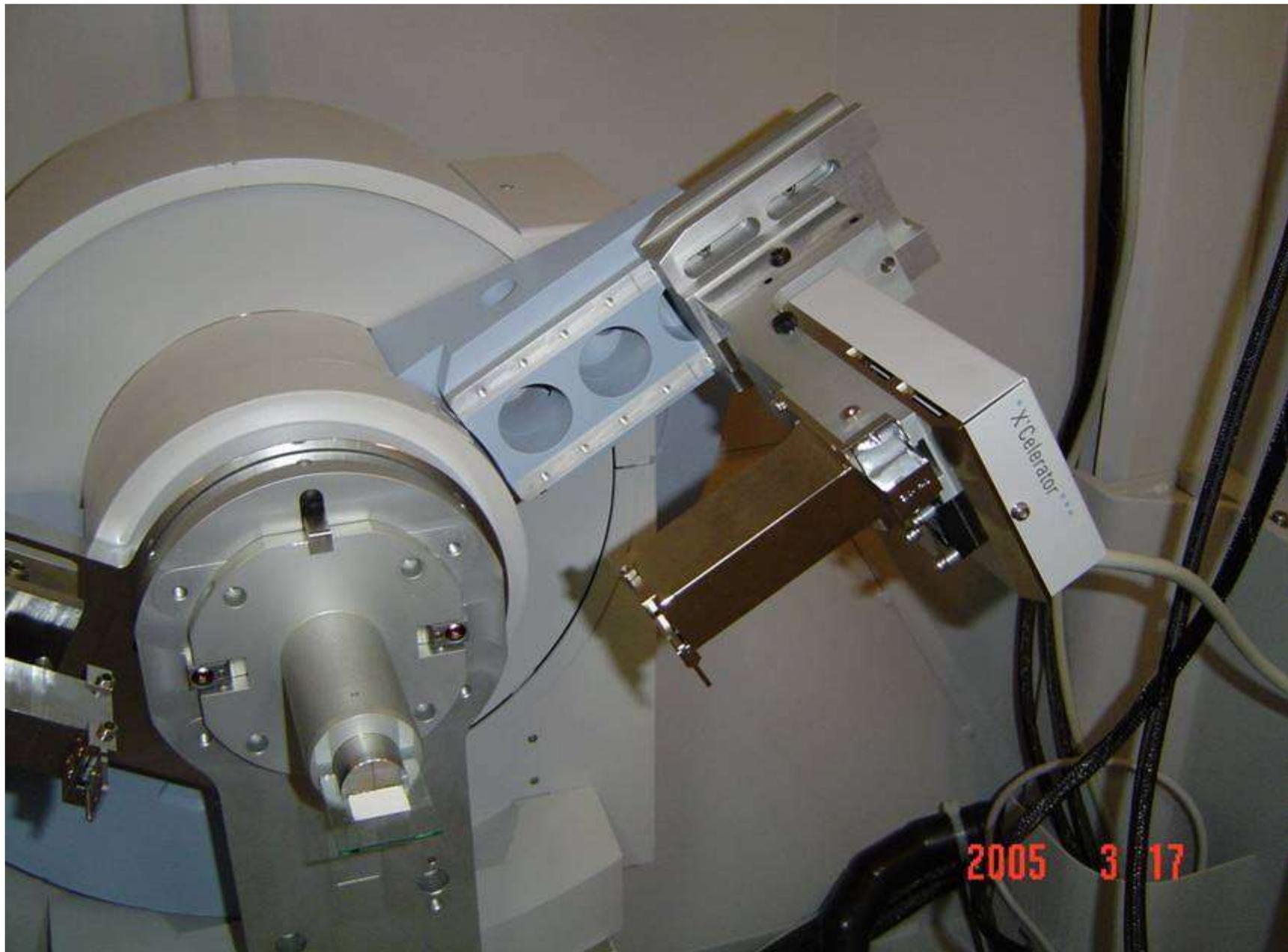
X'Pert



2005 3 17

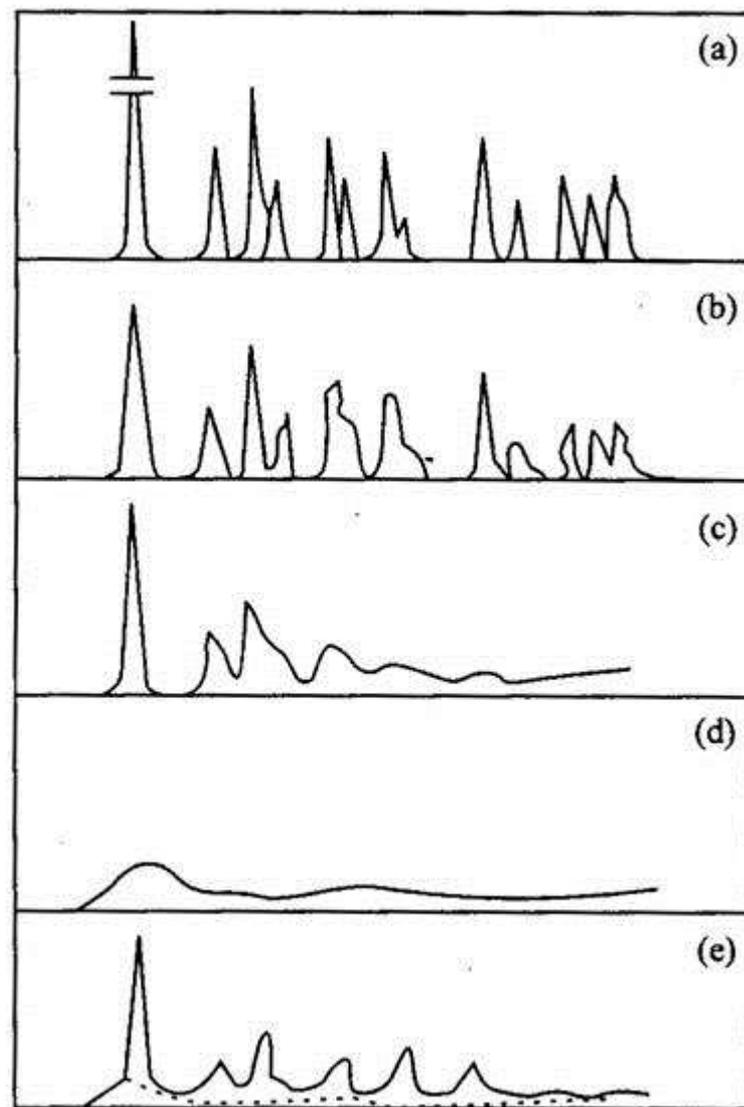






(a) 为结晶的低分子物质，每个衍射峰都非常尖锐，说明该物质具有严格三维周期性的结构；(b) 为结晶较好的高聚物，如聚 α -羟基乙酸，但与结晶的低分子物质比较，各衍射峰均变宽；(c) 为结晶度低的高聚物，衍射角小时，峰还比较尖锐；随衍射角的增加衍射峰越来越平缓，如聚丙烯腈就属此类型；(d) 为非晶高聚物的衍射曲线，没有明显的尖锐峰，只有一个或两个“钝峰”的连续强度分布曲线；(e) 可以认为是典型半结晶高聚物的X射线衍射图，具有(b)(c)(d)三者的特征。

衍射强度/a.u.



衍射角/(°)

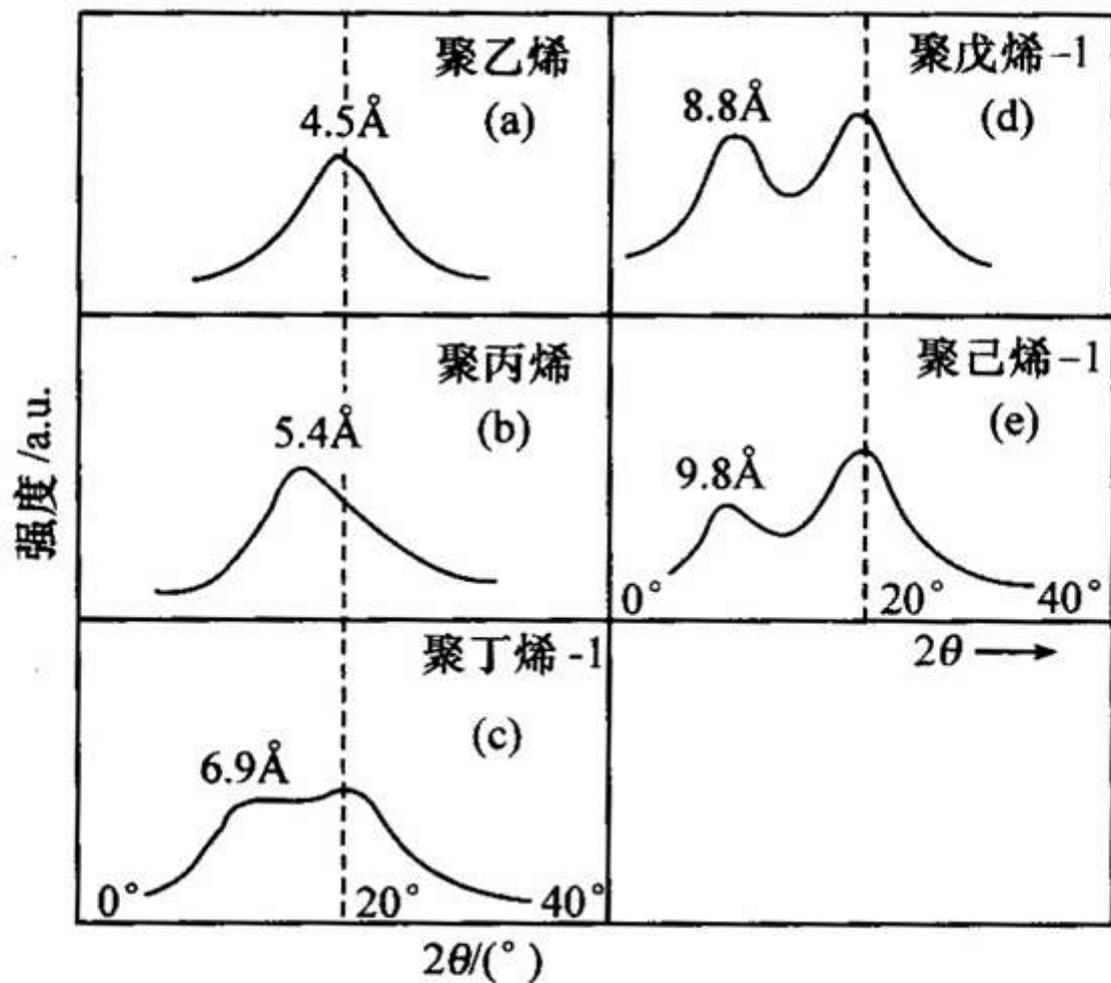
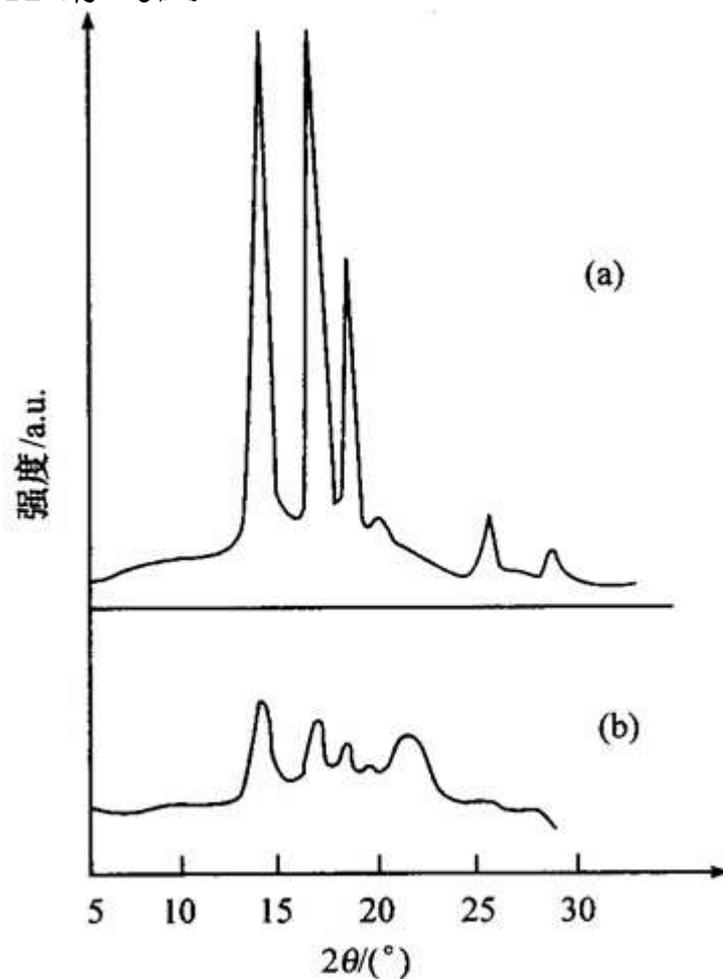
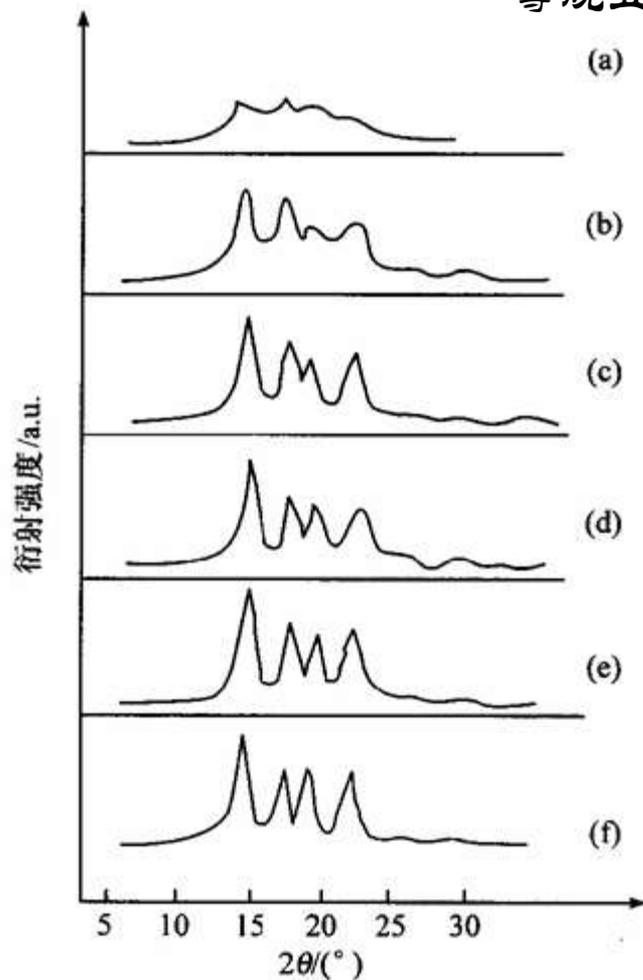


图 6.15 非晶聚合物 X 射线(CuK_α)衍射图

- (a) 非晶聚乙烯, 非晶峰的 $d = 4.5 \text{ \AA}$; (b) 聚丙烯, $d = 5.4 \text{ \AA}$;
 (c) 聚丁烯-1, $d = 6.9 \text{ \AA}$; (d) 聚戊烯-1, $d = 8.8 \text{ \AA}$; (e) 聚己烯-1, $d = 9.8 \text{ \AA}$

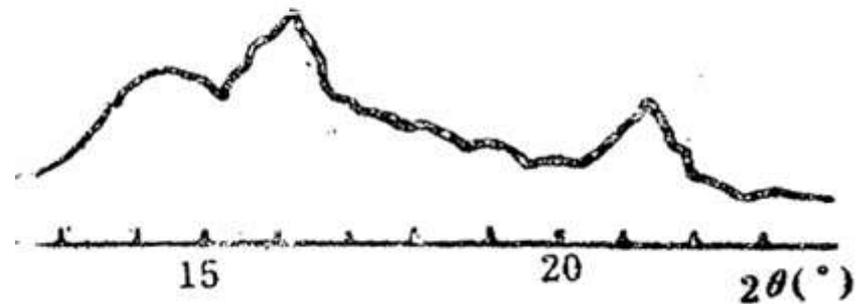
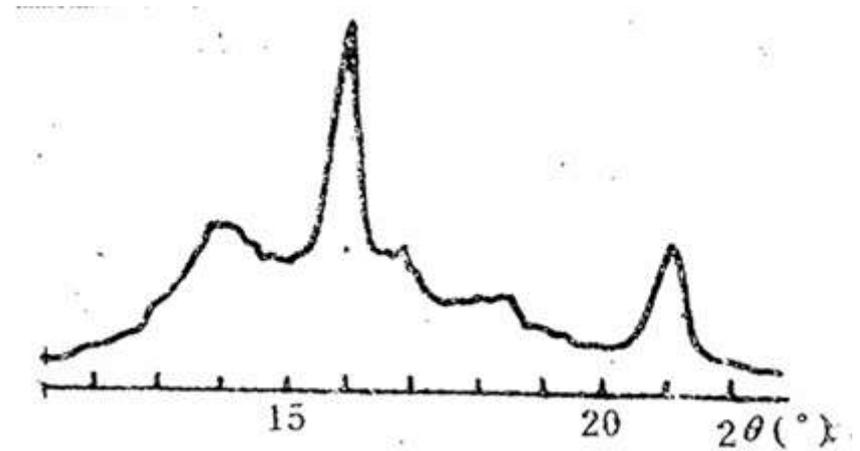
等规立构聚丙烯X-射线图



- (a) 沸腾戊烷抽出物结晶度 27%, m. p. 115°C; (b) 沸腾己烷抽出物结晶度 36%, m. p. 130°C;
 (c) 沸腾庚烷抽出物结晶度 52%, m. p. 160°C; (d) 沸腾 2-乙基己烷抽出物结晶度 62%, m. p. 170°C;
 (e) 沸腾辛烷抽出物结晶度 64%, m. p. 174°C; (f) 辛烷抽提后的残渣结晶度 66%, m. p. 175°C
- (a) 取向聚丙烯; (b) 无规取向(未经退火)聚丙烯

粉末衍射仪和平板相机衍射几何比较

- 粉末衍射仪对称反射几何($\theta \sim 2\theta$ 联动)
参加反射(记录到)的点阵面是与样品平行的点阵面
- 平板照相、衍射仪垂直透射几何
与样品平行的点阵面不能参加反射



小角散射

- 小角散射对广角来说它是散射角大约在 $3-5^\circ$ 以内的小角相干散射。由于它的衍射特征和广角不同，因而无论在实验方法和散射理论已经得到的结构信息都与广角衍射有些差别
- 小角散射得到的结构信息有两类，一个是微颗粒信息，一个是长周期信息。与原子尺度和小分子晶体点阵相比较，可以认为这些是结构的“大尺度”信息。因此小角散射方法主要有这两方面的应用：一个是测量微颗粒形状、大小及其分布，另一个是测量样品长周期，并通过衍射强度分析，进行有关的结构分析

微颗粒信息

对于微颗粒情况，散射尺度为 d 的小角散射中央峰的角宽度可以由布喇格公式

$$2d\sin\theta = \lambda$$

得到，当 2θ 非常小时， $2\theta = \varepsilon$,

$$\sin\theta = \sin(\varepsilon/2) \cong \varepsilon/2$$

因此可以得到

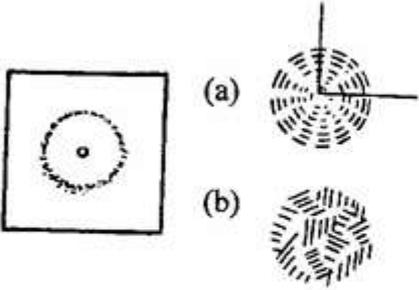
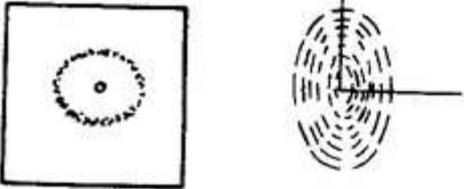
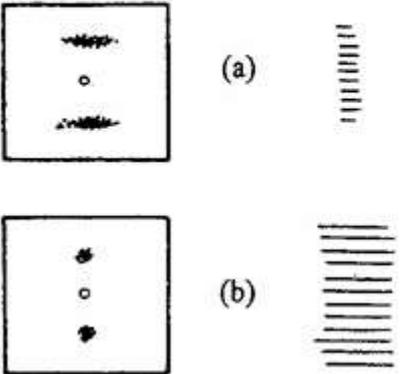
$$\text{散射角 } \varepsilon = \lambda/d$$

由此可以看出中央峰的角宽度随着散射体尺度 d 的减小而增加

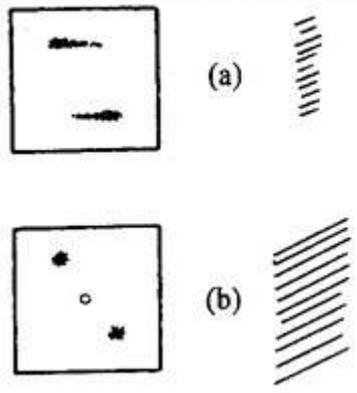
长周期小角散射花样和对应的微细组织

高分子共混多相区，片晶和非晶堆积层可以形成长周期，即使是同种聚合物，在样品中存在不同物相的相间分布，也可以形成长周期，这些长周期是比晶体周期更大的微细组织，在理想情况它的点阵是与片层方向垂直的一维点阵。如果片层组织的取向是随机的，衍射环各处的强度是均匀的；如果有择优取向，衍射环上会出现强度集中区。

长周期小角散射花样和对应的微细组织

SAXS 典型图与相应织构示意图	说 明
<p>(I)</p>  <p>(a) (b)</p>	<p>(I) 环形散射 晶粒系呈统计随机的球对称分布, (a)球晶; (b)消取向片晶堆砌 可获得大范围的径向分布函数</p>
<p>(II)</p> 	<p>(II) 椭圆形散射 晶粒系呈统计圆柱对称分布 例如:形变球晶,片晶堆砌呈圆柱对称取向,通常出现在拉伸与压缩的中间阶段,可获得大范围的圆柱分布函数</p>
<p>(III)</p>  <p>(a) (b)</p>	<p>(III) 层线形散射 (a)堆砌的片晶层 (b)大量片晶层呈宽阔的铺展</p>

(IV)

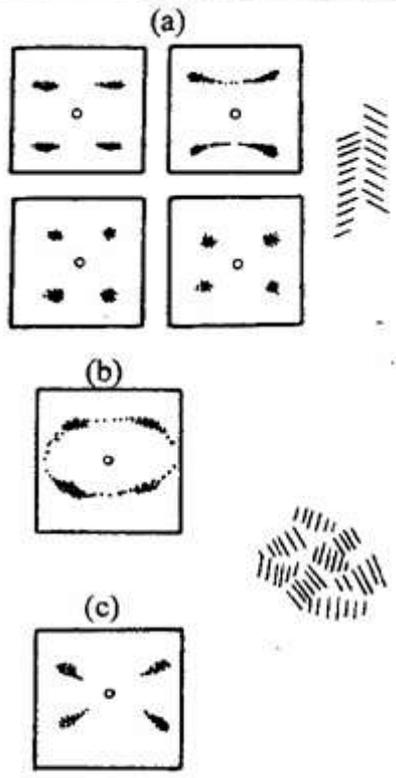


(IV) 不对称两点型散射

(a) 片晶沿纤维轴作倾斜堆砌

(b) 见诸于拉伸纤维的细颈部分或经不同方向相继拉伸的薄膜

(V)



(V) 四点型散射

(a) 四点两两持平或呈上、下凹型弯曲分布, 属 IV) 类中 (a) 的镜像对称堆砌

(b) 四点呈上、下凸型弯曲分布, 属 II) 型中圆柱对称分布在两个方向上择优分布, 导致出现四个极大散射

(c) 四点的连线呈斜交分布

例如双重取向的结构, 属 II) 型散射的交盖重叠

聚乙烯的 X 射线小角散射

纤维束模型认为分子链在拉伸情况下聚集成束，称为微纤。微纤排列方向近似与纤维轴平行，沿纤维轴方向晶区(黑)和非晶区(白)差不多相间存在。当线性聚乙烯加压冷拉时，晶区或非晶区形成类似六角形堆积，非晶区靠近相邻微纤的结晶区；退火以后，原来六角形的堆积慢慢转变成次晶结构，形成次晶点阵。



加压冷拉



X射线衍射在聚合物研究中的应用

- 物相分析
- 聚合物择优取向
- 结晶度、微晶尺寸和点阵畸变
- 聚合物晶体结构分析

物相分析

● 聚合物试样的特点

- ❖ 晶态和非晶态共存，晶相的晶区小，有序性差(缺陷严重)——衍射线条宽化严重
- ❖ 聚合物成分(主要是轻元素)、结构状态(晶胞较大，有序性差)——衍射线条只在低角度存在，且往往只有一、两条

● 物相分析时的考虑因素

- ❖ d 值(晶态点阵面间距)和衍射强度
- ❖ 整个衍射曲线(包括非晶部分)的形状
- ❖ 非晶态衍射曲线(晕环)的形状和极大强度所在

定性物相分析的原理和方法

- 含几种物相的混合试样的X射线衍射花样 = 各个单独物相衍射花样的简单叠加
- 卡片
 - ASTM卡片——美国材料试验协会(旧)
 - PDF卡片——粉末衍射标准联合委员会(新)
- 索引
 - ❖ 分为“有机”(包括聚合物)和“无机”两类
 - ❖ 字母索引: 物质英文名称的第一个字母
 - ❖ 数字索引: 最强线的面间距 d_1 按组排列, 然后按次强线 d_2 、 d_3 ... 又称哈那瓦特索引

氧化铝的PDF卡片

10-0173

Quality: i

Al ₂ O ₃					d	Int.	h k l	d	Int.	h k
Aluminum Oxide					3.479	75	0 1 2			
Corundum, syn					2.952	90	1 0 4			
					2.379	40	1 1 0			
					2.165	1	0 0 6			
					2.085	100	1 1 3			
					1.964	2	2 0 2			
					1.74	45	0 2 4			
					1.601	60	1 1 6			
					1.546	4	2 1 1			
					1.514	6	1 2 2			
					1.51	8	0 1 8			
					1.404	30	2 1 4			
					1.374	50	3 0 0			
					1.337	2	1 2 5			
					1.276	4	2 0 8			
					1.239	16	1 0 10			
					1.2343	8	1 1 9			
					1.1898	8	2 2 0			
					1.16	1	3 0 6			
					1.147	6	2 2 3			
					1.1382	2	1 3 1			
					1.1255	6	3 1 2			
					1.1246	4	1 2 8			
					1.0988	8	0 2 10			
					1.0831	14	0 0 12			
					1.0781	8	1 3 4			
					1.0426	14	2 2 6			
					1.0175	2	0 4 2			
					.9976	12	2 1 10			
					.9857	1	1 1 12			
					.9819	4	4 0 4			
					.9431	1	3 2 1			
					.9413	1	1 2 11			
					.9345	4	3 1 8			
					.9178	4	2 2 9			
					.9076	14	3 2 4			
					.9052	4	0 1 14			
					.8991	8	4 1 0			
					.8884	1	2 3 5			
					.8804	4	4 1 3			
					.8698	2	0 4 8			
					.858	12	1 3 10			
					.8502	4	3 0 12			
					.846	4	2 0 14			
					.8303	22	1 4 6			
					.8137	4	1 1 15			
					.8072	11	4 0 10			
					.7988	7	0 5 4			
					.797	14	1 0 16			
					.7931	13	3 3 0			

Al₂O₃
Aluminum Oxide
Corundum, syn

Rad. CuKα1 Lamda 1.5405 Filter Ni d-sp
Cut off Int. Diffractometer I/I_{cor} 1.00
Ref. Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539
9 3 1960

Sys. Rhombohedral S.G. R3c (167)
a 4.758 b c 12.991 A C 2.7303
Alpha Beta Gamma Z 6 mp 2050\$DE
Ref.
D_x 3.989 D_m 4.050 SS/FOM F₃₀=50 (.0188, 32)

A=1.7604, B=1.7686, Sign=-
REF. Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.
I 520

COLOR Blue, colorless, yellow
Sample annealed at 1400 C for four hours in an \Al2 O3\ crucible.
Spectroscopic analysis showed <0.1% K, Na, Si; <0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb; <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni.
Pattern taken at 26 C.
Also called: ruby.
Also called: sapphire.

聚乙烯的PDF卡片

11-0834

Quality:

(C ₂ H ₄) _n	d	Int.	h k l	d	Int.	h k
<p>β-Polyethylene polythene</p> <p><i>Rad.</i> CuKα <i>Lamda</i> 1.5418 <i>Filter</i> Ni <i>d-sp</i> 0.5: 57.3</p> <p><i>Cut off</i> <i>Int.</i> Diffractometer <i>I/I_{cor}</i></p> <p><i>Ref.</i> Private Communication Dawkins, G., Defense Standards Laboratory, Department Supply, Melbourne, Australia.</p> <p><i>Sys.</i> unknow <i>S.G.</i> 0</p> <p><i>a</i> <i>b</i> <i>c</i> <i>A</i> <i>C</i></p> <p><i>Alpha</i> <i>Beta</i> <i>Gamma</i> <i>Z</i> <i>mp</i></p> <p><i>Ref.</i></p> <p><i>D_x</i> <i>D_m</i> <i>SS/FOM</i> F</p> <p>All reflections are very broad. Commercial tubing drawn down to 1mm diameter.</p>	4.6	30				
	4.1	100				
	3.6	50				
	2.49	40				
	2.3	30				
	2.07	30				
	1.89	20				
	1.78	30				
	1.7	30				
	1.64	10				

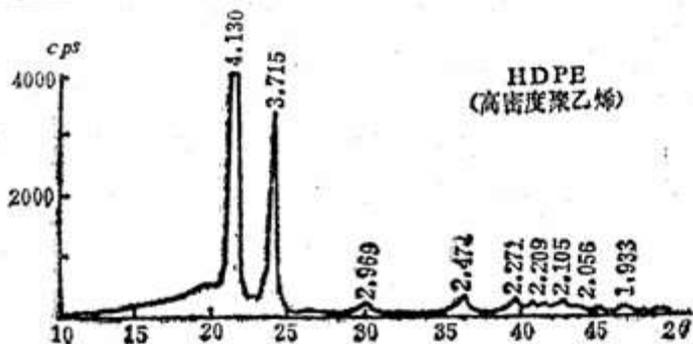
一般物相分析方法

- 用衍射仪法取得衍射数据，面间距和相对强度
- 利用PDF卡片进行定性物相分析
- 利用电脑数据库进行定性物相分析

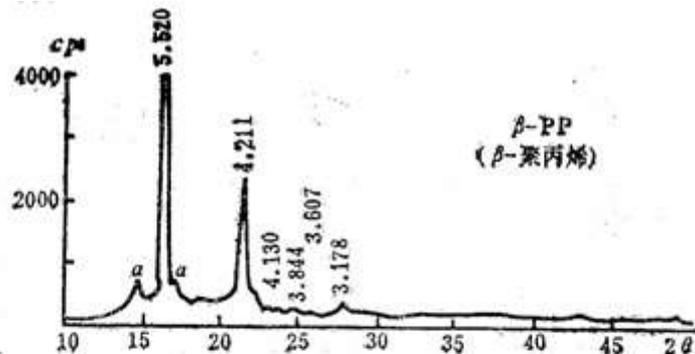
聚合物实际物相分析方法

- 需要聚合物材料的X射线衍射图，作为在一定实验条件下的“标准”曲线
- 根据待分析试样情况(片、丝或粉末)采用不同方法制备可供分析的样品
- 用衍射仪作X射线衍射。为便于和标准衍射曲线相比较，选用相同辐射波长，聚合物一般用CuK α 辐射
- 与标准曲线相比较——结晶峰和/或非晶漫射宽峰的位置和形状

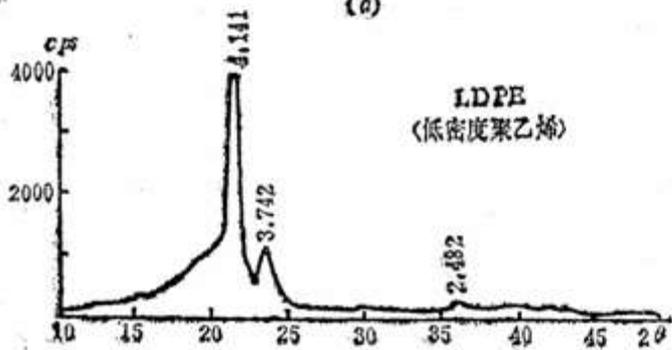
常见聚合物的X射线衍射曲线 I



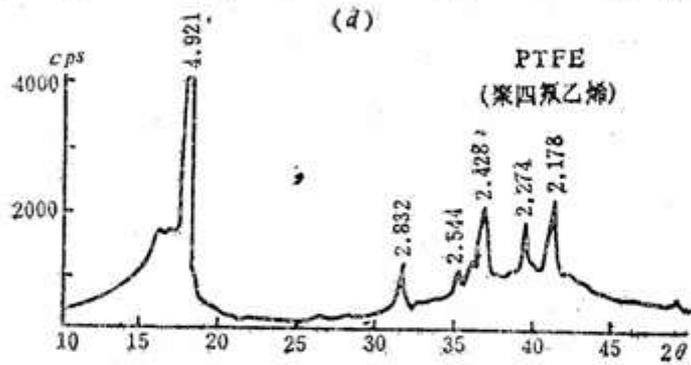
(a)



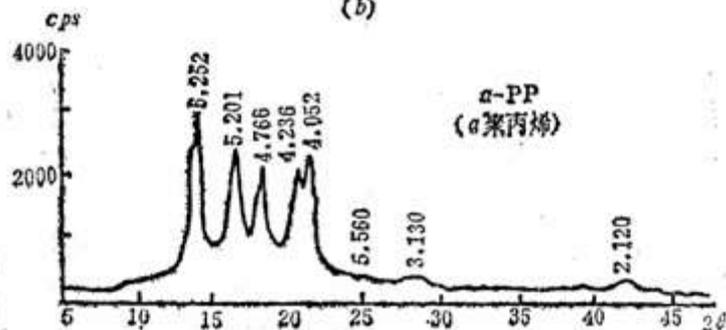
(d)



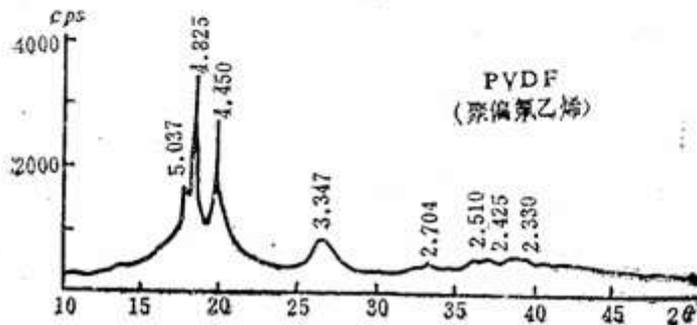
(b)



(e)

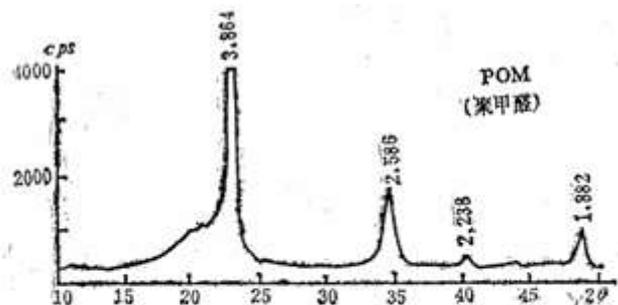


(c)

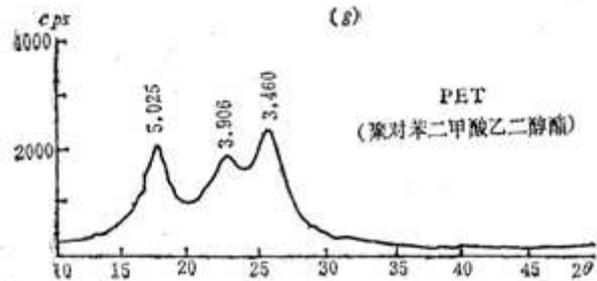


(f)

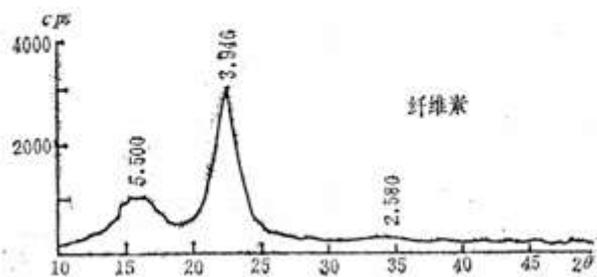
常见聚合物的 X 射线衍射曲线 II



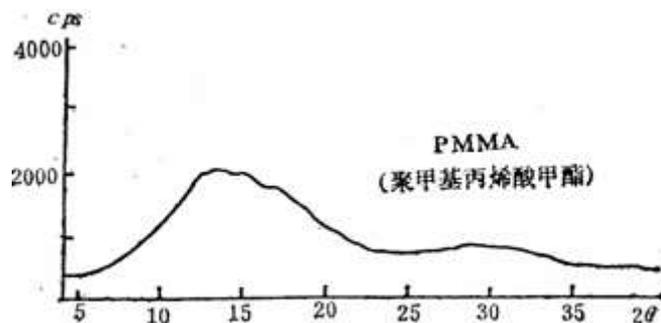
(g)



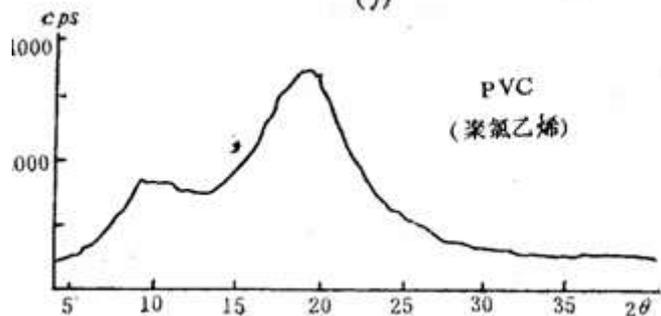
(h)



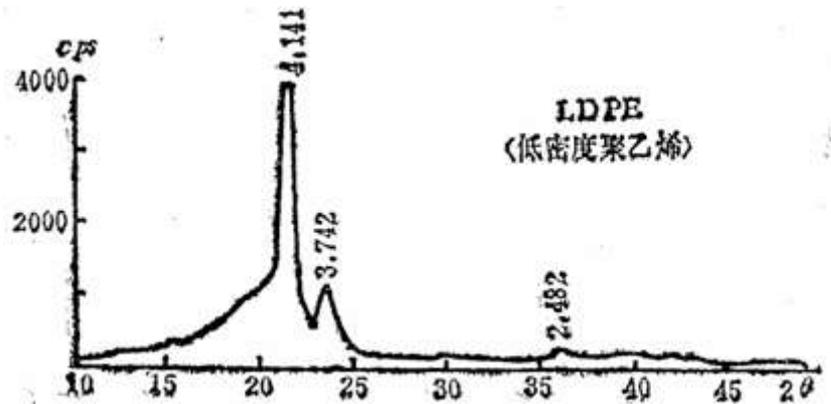
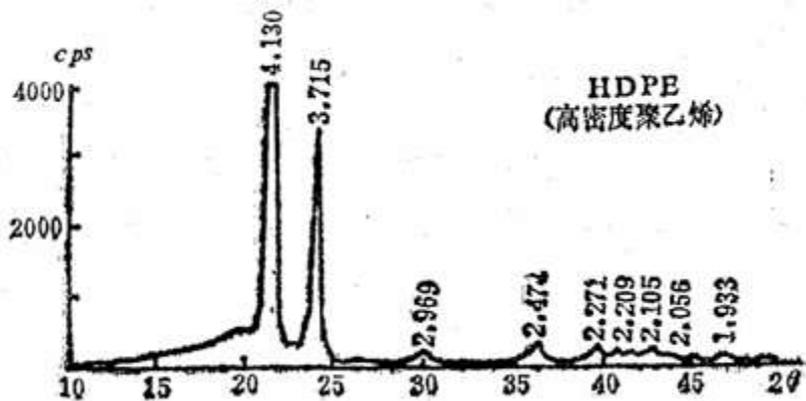
(i)



(j)

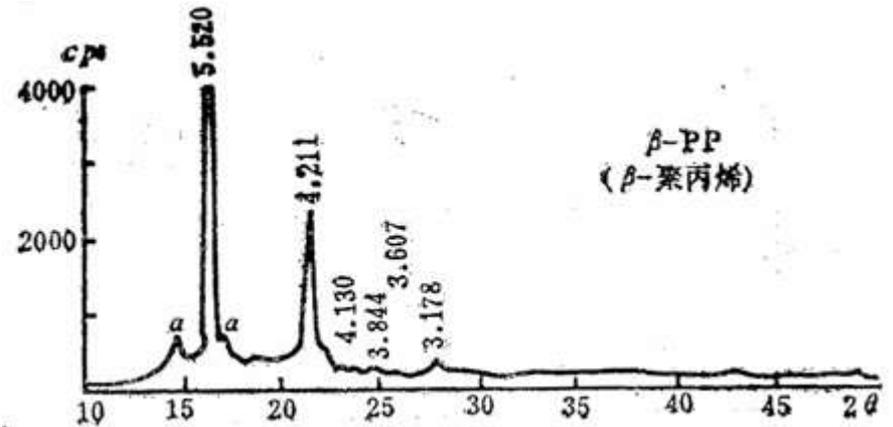
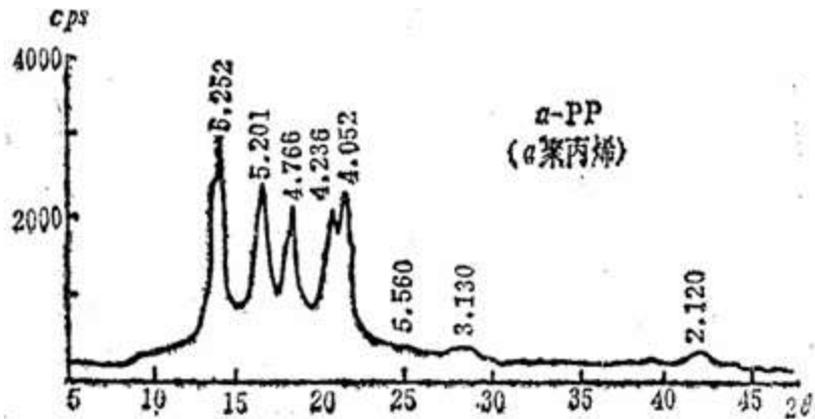


聚乙烯



- 典型两相结构聚合物
- 晶态衍射锐峰和非晶态漫射宽峰共存
- 高密度聚乙烯比低密度聚乙烯的晶态锐射强，除0.41nm和0.37nm结晶衍射峰外，在较高角度还有其他比较弱的锐衍射峰
- 非晶漫射峰最大强度在 $2\theta=20^\circ$ ，相应 $d=0.44\text{nm}$

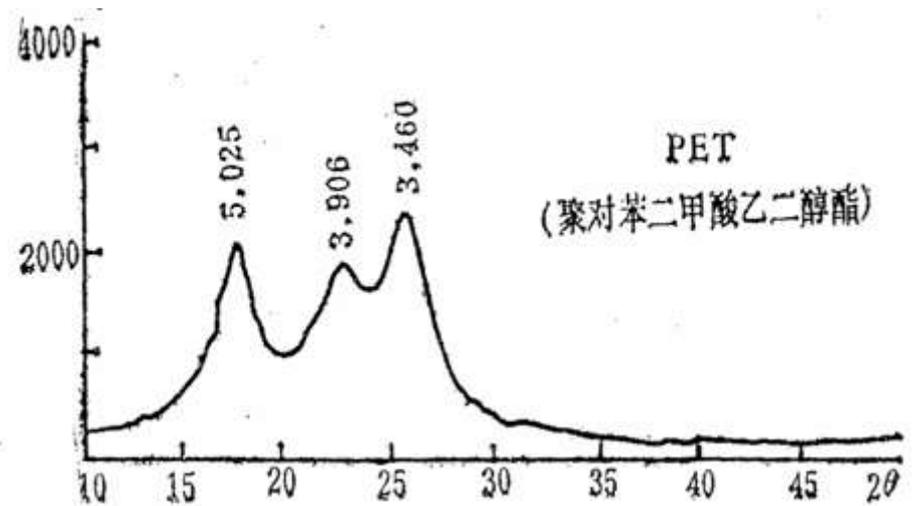
聚丙烯



- 两相结构，晶态衍射锐峰和非晶漫射宽峰共存
- 非晶漫射峰最大强度在 $2\theta=17^\circ$ ，相应 $d=0.522\text{nm}$
- 两晶相锐射峰个数和位置完全不同，b相聚丙烯以 $d=0.552\text{nm}$ 和 $d=0.421\text{nm}$ 两锐峰为特征

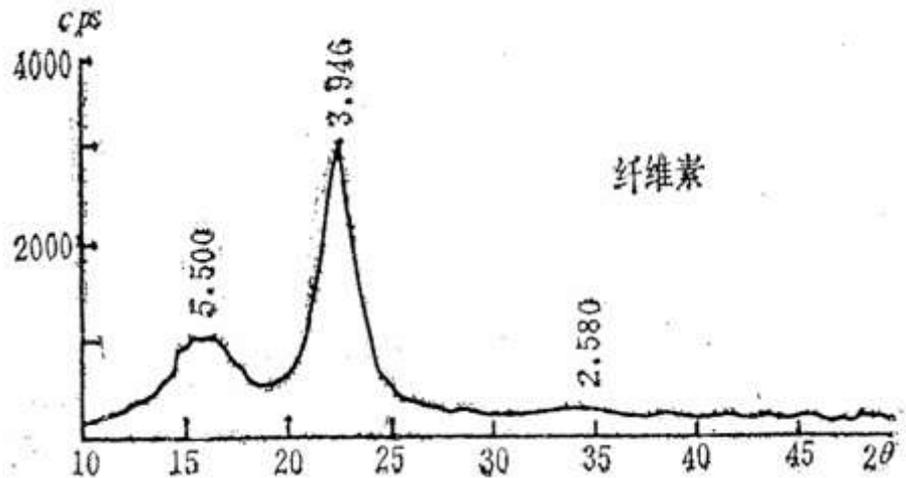
聚对苯二甲酸乙二醇酯

- PET的晶态和非晶态不象聚乙烯和聚丙烯分明
- 衍射宽化峰相互搭叠，极大位置的相应 d 值为0.503nm，0.391nm和0.346nm
- 对于结晶更好的PET，上述宽峰进一步分开，如0.503nm峰分为0.541nm和0.500nm两峰



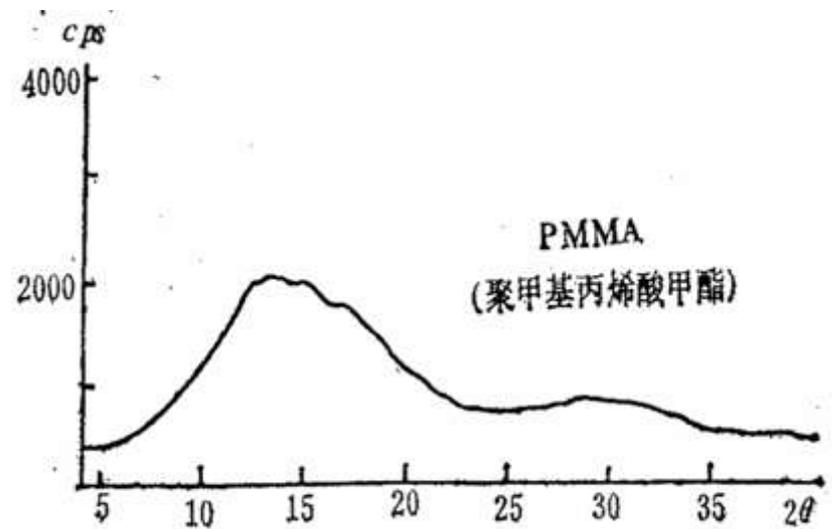
纤维素

- 不符合两相结构
- 两个极宽化的衍射峰
 $d=0.550\text{nm}$ 和 $d=0.395\text{nm}$
- 不同处理可改变衍射强度和半峰宽



聚甲基丙烯酸甲酯

- 非晶态聚合物
- 两个非晶漫射极大位置分别在 $2\theta=14^\circ$ 和 $2\theta=30^\circ$



X射线衍射在聚合物研究中的应用

X射线衍射法测定结晶度

- 依据两相模型，试样中晶态含量与样品总质量之比称为结晶度 $X_c = M_c / M$
- 对某些聚合物，衍射分不出锐衍射和非晶漫射，使结晶度失去明确意义
- 由于实验条件限制，有时不能得到绝对结晶度
- 采用对称反射几何。发散狭缝(DS)要选择合适的，保证在衍射角度区间，入射X射线不会超过样品表面；散射狭缝(SS)和接收狭缝(RS)选择要小，增加分辨率

- **绝对法**

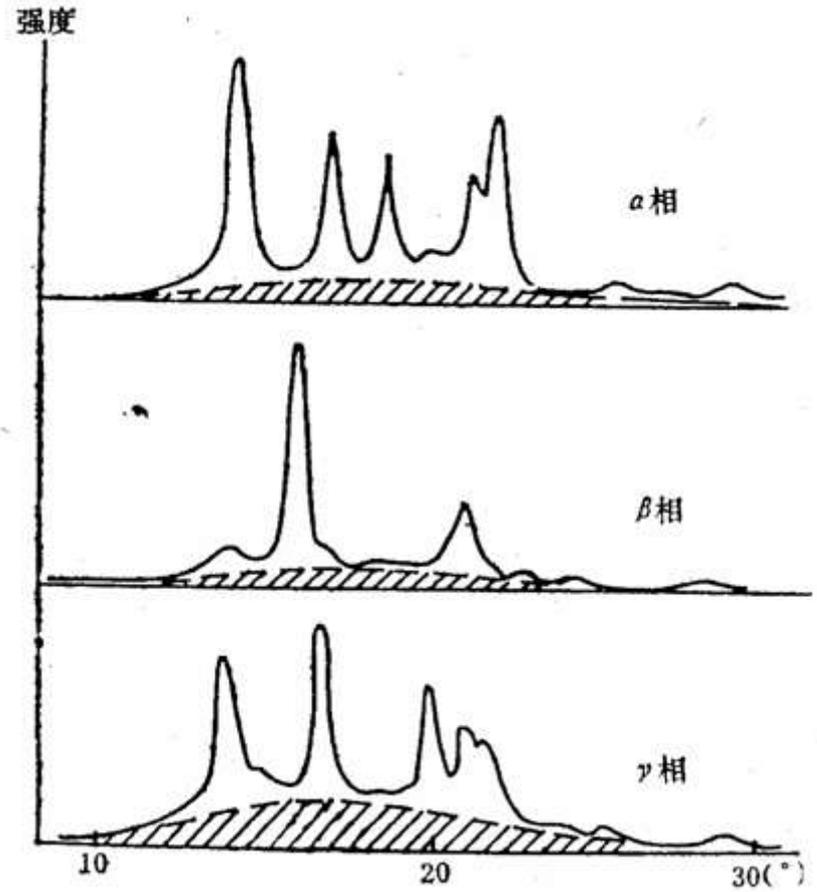
- 非晶散射分离法(Hermans-Weidinger Method, HWM)
- 计算机分峰法(Computer Peak-Resolution Method, CPRM)
- 改进的非晶散射分离法(Modified Hermans-Weidinger Method, M-HWM)

- **相对法**

- 相关结晶度指数
- 积分结晶度指数

分峰法测结晶度

- 适用于结晶峰数目有限，并且容易把结晶锐衍射与非晶漫射分开的聚合物，如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚甲醛等
- 扣除背景后，用手工或计算机法把结晶锐衍射与非晶漫射分开，然后求出全部锐衍射峰与非晶漫射峰的积分强度(面积)



非晶散射分离法

- 测量时纯属经验操作，任意性大，但非常简便易行，在实践上获得普遍的应用
- 假定在 $2\theta_0 \sim 2\theta_m$ 范围内， $I(2\theta) \sim 2\theta$ 散射图中结晶与非晶的散射可以用一条平滑的界线予以分离，它们分别为 $I_{2\theta,c}$ 与 $I_{2\theta,a}$ 。这样可近似认为该试样的结晶度 X_c^w 正比于 $I_{2\theta,c}$ ，非晶百分数 X_a^w 正比于 $I_{2\theta,a}$ ：

$$I_{2\theta,a} : \begin{cases} X_c^w = p I_{2\theta,c} \\ X_a^w = q I_{2\theta,a} \end{cases}$$

$$\begin{cases} I_{2\theta,a}(X_a^w = 100\%) = q^{-1} \\ I_{2\theta,c}(X_c^w = 100\%) = p^{-1} \end{cases}$$

$$X_c^w = \frac{I_{2\theta,c}}{(q/p) \cdot I_{2\theta,a} + I_{2\theta,c}} \times 100\%$$

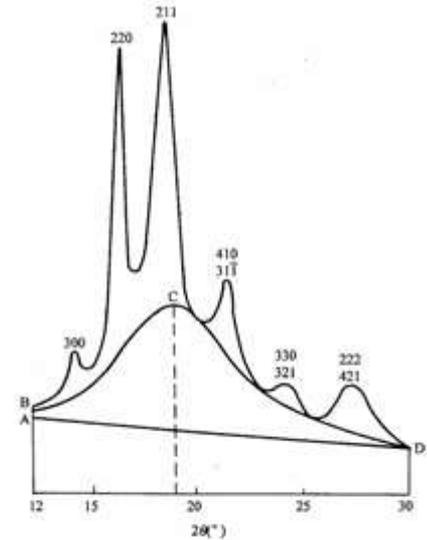
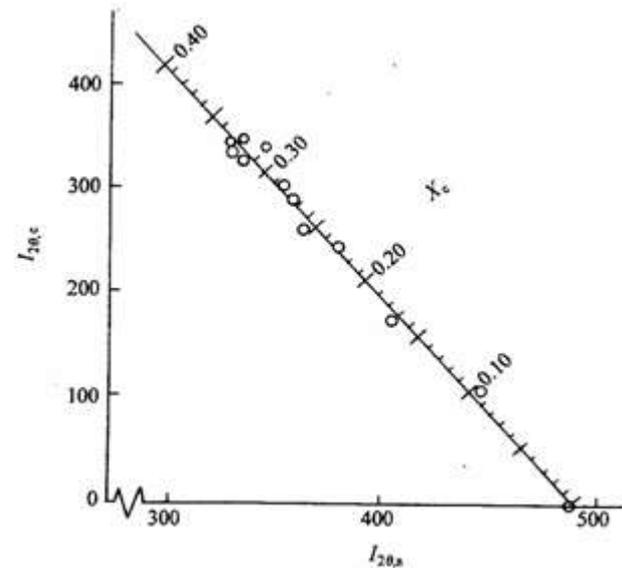


图 4.10 i-PS 半晶试样的 WAXS 图



计算机分峰法

- 针对HWM中划界过分主观粗糙而作的改进，对高分子结晶体系WAXD图高度重叠弥散的困难给出了较好的解决途径。
- 先将WAXS图进行各种校正，再将各个(hkl)晶面的衍射峰以及非晶的散射峰各自分离，然后从结晶的散射和非晶的散射峰强推算所测高分子的结晶度。
- 结晶衍射峰和非晶散射峰可以选择不对称高斯-柯西函数(a-GC) Y_1 进行拟合；对于非晶峰，常用的拟合函数还有多项式 Y_2 ，指数函数 Y_3 和 Y_4 。
- $Y_1 = F \cdot G + (1 - F) \cdot C$ $Y_2 = \sum a_i x^i$
- $Y_3 = \exp\{\sum a_i x^i\}$ $Y_4 = \exp\{\exp[\sum a_i x^i]\}$

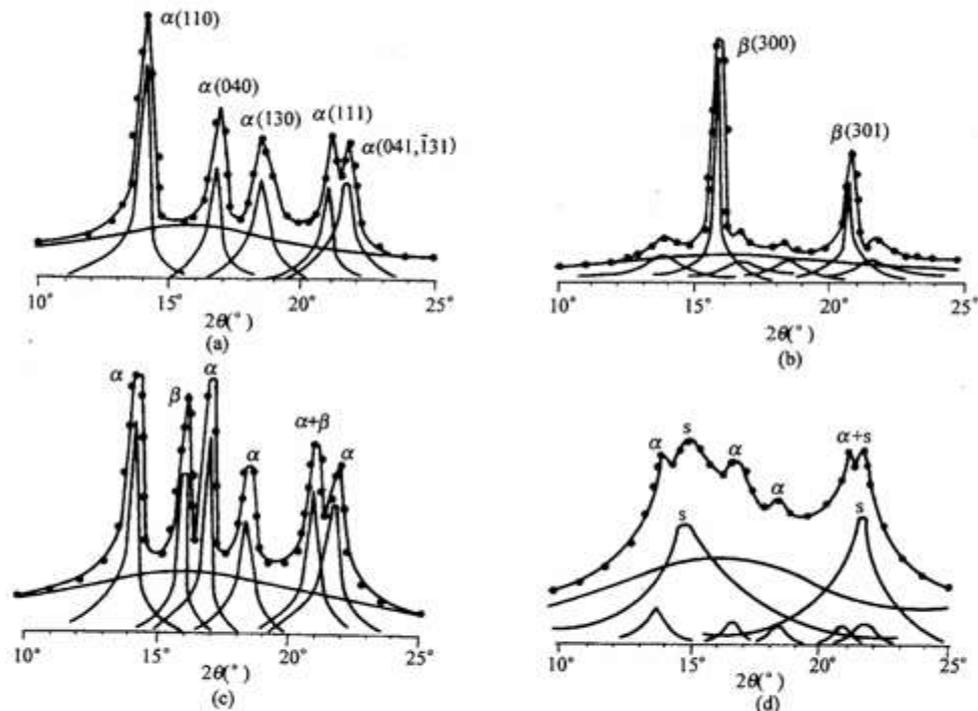


图 4.15 不同多晶型 *i*-PP 体系的 WAXS 分峰图

(a) α -相 + 非晶相; (b) β -相 + 非晶相; (c) α 相 + β 相 + 非晶相; (d) α 相 + 拟六方晶相(*s*) + 非晶相

* 所有 WAXS 均经过空气散射、康普顿散射、极化因子、吸收因子等的校正

例如,对上述多晶 *i*-PP 试样。若含有 α 相 + β 相 + 非晶相,则

$$X_{\alpha}^w = \frac{\sum_{\alpha,j} S_{\alpha,j}}{\sum_{\alpha,j} S_{\alpha,j} + \sum_{\beta,k} S_{\beta,k} + S_a} \times 100\%$$

$$X_{\beta}^w = \frac{\sum_{\beta,k} S_{\beta,k}}{\sum_{\alpha,j} S_{\alpha,j} + \sum_{\beta,k} S_{\beta,k} + S_a} \times 100\%$$

$$X_a^w = \frac{S_a}{\sum_{\alpha,j} S_{\alpha,j} + \sum_{\beta,k} S_{\beta,k} + S_a} \times 100\%$$

改进的非晶散射分离法

改进的非晶散射分离法(即 modified-HWM, 记为 M-HWM)令 $K = q/p$, 则 HWM 中的结晶度为

$$X_c^w = \frac{I_{2\theta,c}}{K \cdot I_{2\theta,a} + I_{2\theta,c}} \times 100\% \quad (4.54)$$

K 定义为单位质量高分子样品结晶相与非晶相相对散射系数, 简称总校正因子。对于单一组分的高分子体系, 上式进而展开而为

$$X_c^w = \frac{\sum_{hkl} C_{hkl}(2\theta) \cdot I_{hkl}(2\theta)}{\sum_a k \cdot C_a(2\theta) \cdot I(2\theta) + \sum_{hkl} C_{hkl}(2\theta) \cdot I_{hkl}(2\theta)} \times 100\% \quad (4.55)$$

式中 $C(2\theta)$ 事实上就是第三章中所述的有关校正因子之积的倒数, 由于该因子中既包含 2θ , 亦包含 θ , 通常就记为 $C(\theta)$,

$$\begin{aligned} C^{-1}(\theta) &= P \cdot L \cdot T \cdot A \cdot |F|^2 \\ &= \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \cdot e^{-2B(\sin \theta / \lambda)^2} \cdot A(\theta) \cdot \left| \sum_i N_i f_i \right|^2 \end{aligned} \quad (4.56)$$

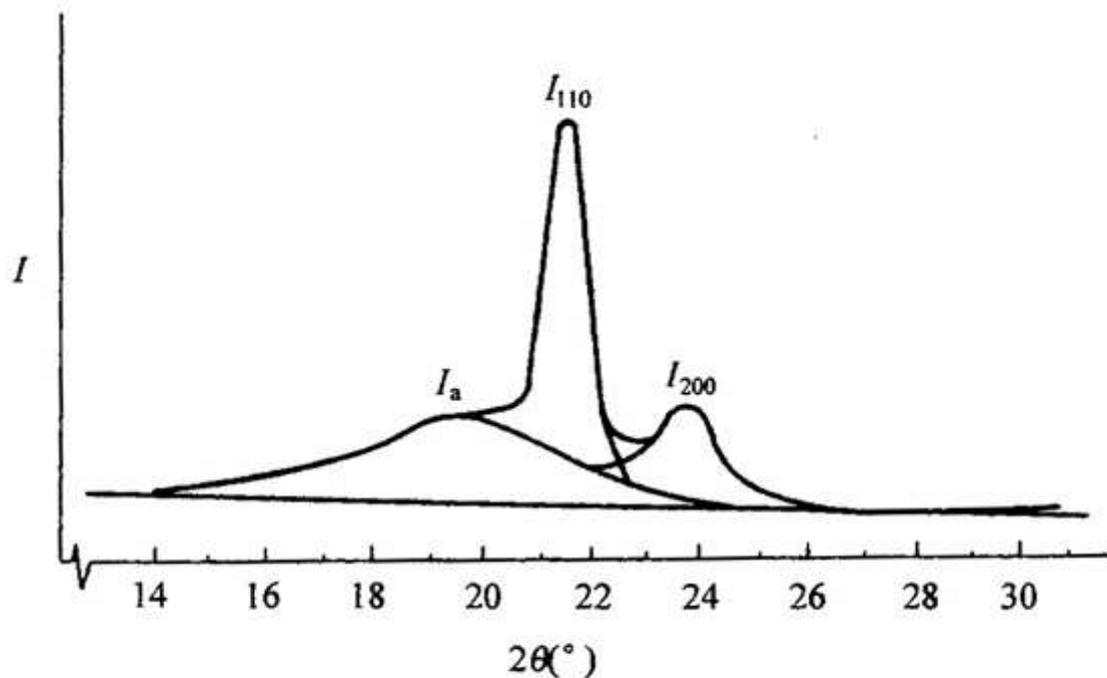


图 4.16 HPE 的 WAXS 按 M-HWM 进行分解图

$$X_c^w = \frac{I_{110} + 1.42I_{200}}{I_{110} + 1.42I_{200} + 0.75I_a} \times 100\%$$

M-HWM 亦可推广应用于多组分高分子体系的结晶度计算, 例如

$$X_c^w = \frac{\sum_M \sum_{hkl} C_{M,hkl}(\theta) \cdot I_{M,hkl}(\theta)}{\sum_M \sum_a k \cdot C_{M,a}(\theta) \cdot I_{M,a}(\theta) + \sum_M \sum_{hkl} C_{M,hkl}(\theta) \cdot I_{M,hkl}(\theta)} \times 100\%$$

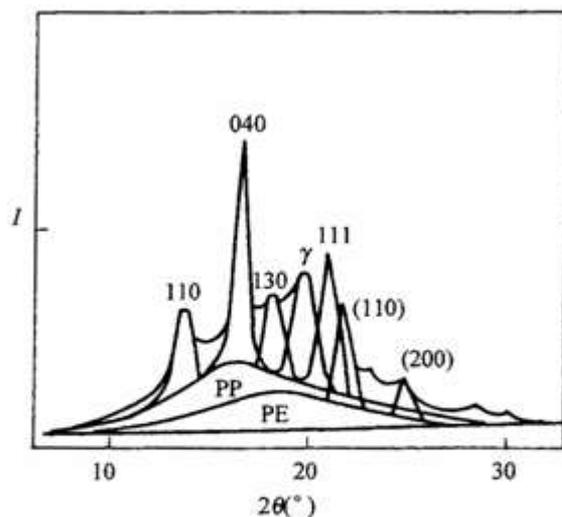


图 4.17 乙丙共聚物 WAXS 的分解图

(图中数字为晶面指数, 加括号者为 PE, 未加者为 PP)

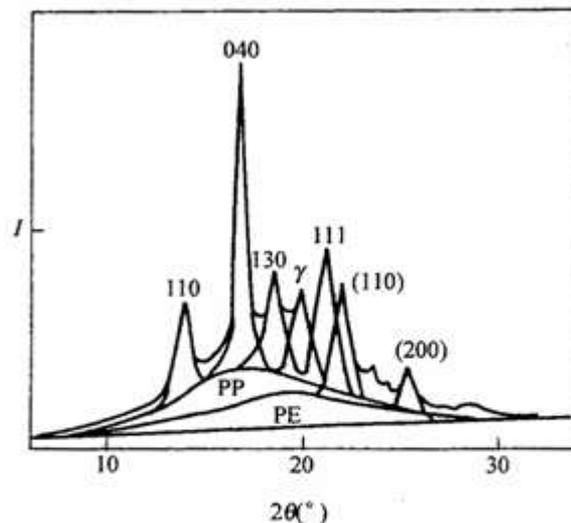


图 4.18 乙丙混合物 WAXS 的分解图

(图中数字为晶面指数, 加括号者为 PE, 未加者为 PP)

对乙丙共聚物

$$X_c^w = \frac{\{ [I_{110} + 1.64I_{040} + 2.16I_{130} + 2.73I_{\gamma} + 2.911I_{111}]_{PP} + [5.37I_{110} + 6.86I_{200}]_{PE} \}}{\{ [I_{110} + 1.64I_{040} + 2.16I_{130} + 2.73I_{\gamma} + 2.911I_{111}]_{PP} + [5.37I_{110} + 6.86I_{200}]_{PE} + 3.41I_{a,PE} + 1.29I_{a,PP} \}} \quad (4.62)$$

对乙丙混合物

$$X_c^w = \frac{\{ [I_{110} + 1.60I_{040} + 2.16I_{130} + 2.68I_{\gamma} + 3.18I_{111}]_{PP} + [5.29I_{110} + 6.88I_{200}]_{PE} \}}{\{ [I_{110} + 1.60I_{040} + 2.16I_{130} + 2.68I_{\gamma} + 3.18I_{111}]_{PP} + [5.29I_{110} + 6.88I_{200}]_{PE} + 3.3I_{a,PE} + 1.27I_{a,PP} \}} \quad (4.63)$$

差强度法测结晶度

- 适用于具有几个宽化的强衍射峰，而结晶锐衍射与非晶漫射很难明确分开的聚合物，如 PET。
- 要作两个参考试样的扫描，一个参考试样是有尽可能高的结晶度，一个参考试样是非晶或尽可能低的结晶度。

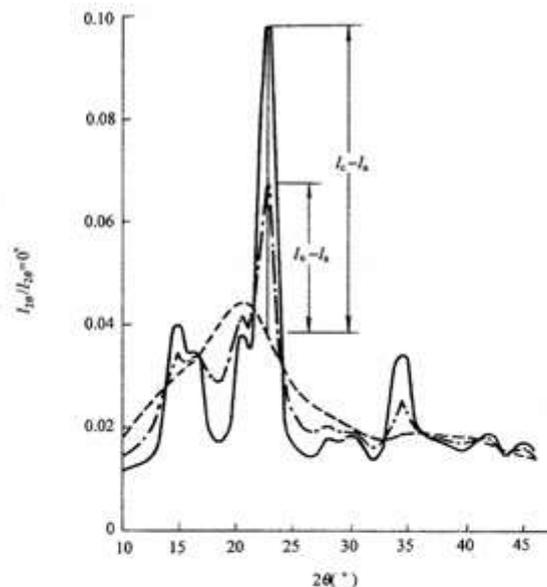


图 4.5 “非晶”、“结晶”棉纤维标样与待测样的归一化 X 射线强度图($2\theta = 10^\circ \sim 45^\circ$)
非晶标样(——) I_a ; 结晶标样(-----) I_c ; 待测试样(-·-·-·) I_u

- 相关结晶度指数 C_c
 $(I_u - I_a) = C_c(I_c - I_a) + B$,
- 积分结晶度指数 C_i

$$C_i = \frac{\sum_{2\theta_0}^{2\theta_m} |I_u - I_a|}{\sum_{2\theta_0}^{2\theta_m} |I_c - I_a|}$$

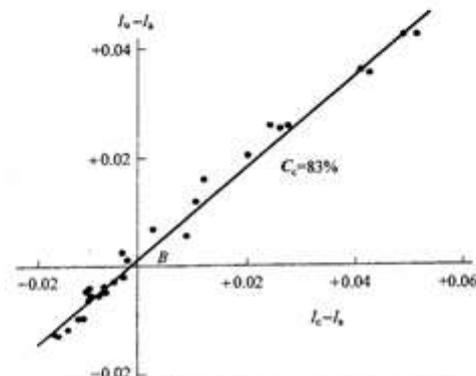
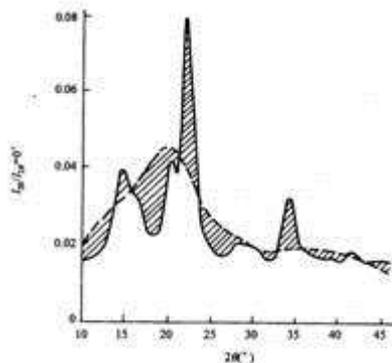


图 4.6 棉纤维试样的 $(I_u - I_a) \sim (I_c - I_a)$ 图

非晶标准法测结晶度

- 特别适用于弹性体结晶度的测量
- 所需条件
 - ❖ 要能得到100%的非晶样品
 - ❖ 主非晶峰不受晶相衍射峰的严重干扰
- 假定聚合物样品的非晶百分含量 X_a 与非晶峰的强度成正比

$$X_a = I_a' / I_a \quad X_c = 1 - X_a$$

I_a' —待测试样的散射强度

I_a —完全非晶标准样的散射强度

聚合物择优取向

- 多晶材料中，微晶的取向是形态结构的一个方面，也是影响材料物理性能重要因素。微晶取向通常是指大量晶粒的待定晶轴或晶面相对于某个参考方向或平面的平行程度
- 高聚物材料总伴生非晶态，而且许多高聚物只以非晶态存在，因此在高聚物材料科学中，取向常常指分子链与某个参考方向或平面的平行程度。依不同分类有：晶区链取向，非晶区取向；折叠链取向，伸直链取向等。由于晶区分子链方向一般被定义为晶体c轴方向，而一些主要晶面总为分子链排列平面。所以，用X射线衍射法测得结晶高聚物晶区c轴，或待定晶面的取向，实际上就直接或间接地表明了晶区分子链取向。而非晶区或非晶态高聚物材料中的分子链取向则需要其他手段

取向度的测定

- 极图法——极图仪——比较复杂，一般不常用

- Hermans取向因子

$$f_{\phi} = 0.5(3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1) = 1 - 1.5\langle \sin^2 \phi \rangle$$

$\langle \cos^2 \phi \rangle$ 和 $\langle \sin^2 \phi \rangle$ 是取向参数，分别代表结晶区分子链轴与参考方向之间交角的方均余弦和方均正弦。一般用纤维轴或拉伸轴作为参考方向

- 轴取向指数

$$H = (180^\circ - H) / 180^\circ \times 100\%$$

H(单位是度)是赤道线上Debye环(常用最强环)的强度分布曲线的半高宽

Hermans取向因子

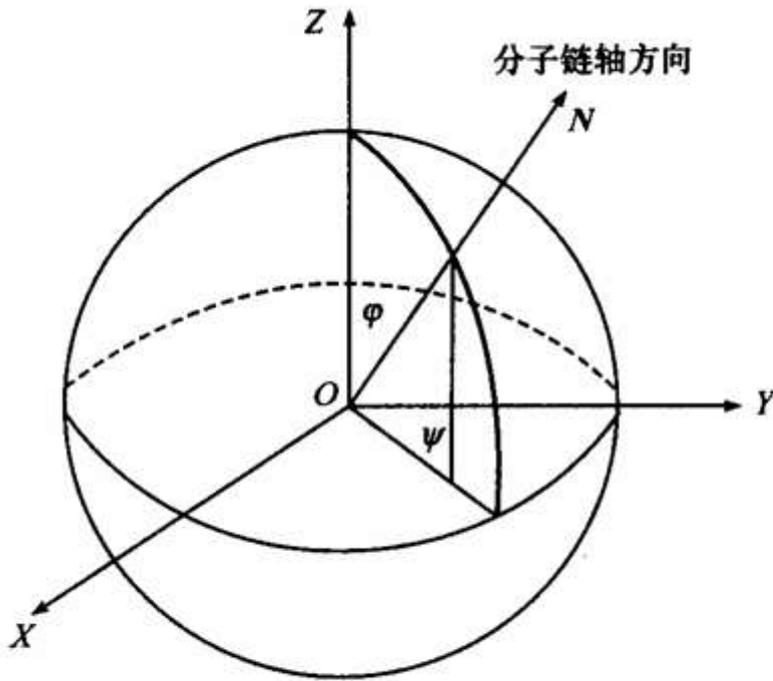


图 10.6 单位取向球点阵矢量带

材料的取向分布函数可以通过 X 射线衍射极图法得到,此法比较复杂,故不常用。一般采用 Hermans 提出的取向因子描述晶区分子链轴方向相对于参考方向的取向情况。

在单位矢量球中, OZ 表示拉伸方向(参考方向), ON 是分子链轴方向, φ 是 OZ 与 ON 两方向间夹角,称方位角(亦称余纬角); ψ 是 ON 在赤道平面 XOY 上的投影与 OY 轴间夹角,称经度角(图 10.6)。 ON 对于 OZ 是均匀分布的,故 ON 在 OZ 方向的平均值为 $\langle \cos^2 \varphi \rangle$,在

Hermans取向因子

OY 方向的平均值为 $\langle \sin^2 \varphi \cos^2 \psi \rangle$ 。定义取向因子 f 为分子链轴方向在纤维轴方向平均值与垂直纤维轴方向平均值之差, 即: $f = \langle \cos^2 \varphi \rangle - \langle \sin^2 \varphi \cos^2 \psi \rangle$ 。因此, f 值的大小代表了择优取向单元(N)与外力方向(Z)间的平行程度。单轴取向时, ψ 的变化域为 $[0, 2\pi]$, 所以 $\langle \cos^2 \psi \rangle = 1/2$ 。由此 Hermans 得出取向因子 f 为

$$f = (3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1)/2 \quad (10.2)$$

$\langle \cos^2 \varphi \rangle$ 称取向参数。由式(10.2)可知, 当

- ① 无规(任意)取向时, $f = 0$, $\langle \cos^2 \varphi \rangle = 1/3$, $\varphi = 54^\circ 44'$ 。
- ② 理想取向(拉伸方向与分子链轴方向完全平行)时, $f = 1$, $\langle \cos^2 \varphi \rangle = 1$, $\varphi = 0$ 。
- ③ 螺旋取向时 $0 < f < 1$, $\langle \cos^2 \varphi \rangle = (2f + 1)/3$, $\varphi = \arccos[(2f + 1)/3]^{1/2}$ 。
- ④ ON 垂直 OZ(环状取向, 即拉伸方向垂直分子链轴方向)时, $f = -1/2$, $\langle \cos^2 \varphi \rangle = 0$, $\varphi = 90^\circ$ 。

轴取向指数

聚合物材料的取向研究,许多实验室常采用下面的经验公式计算取向度 Π :

$$\Pi = \frac{180^\circ - H}{180^\circ} \times 100\% \quad (10.1)$$

H 是赤道线上 Debye 环(常用最强环)的强度分布曲线的半高宽,用度表示(图 10.5)。完全取向时 $H = 0^\circ$, $\Pi = 100\%$; 无规取向时 $H = 180^\circ$, $\Pi = 0$ 。此法用起来很简单,但没有明确的物理意义。它不能给出晶体各晶轴对于参考方向的取向关系,只能相对比较。

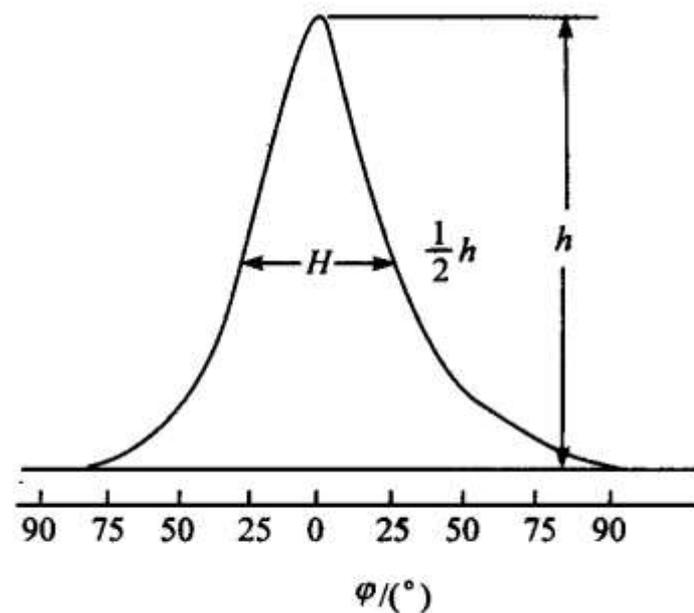


图 10.5 X 射线衍射强度曲线半高宽

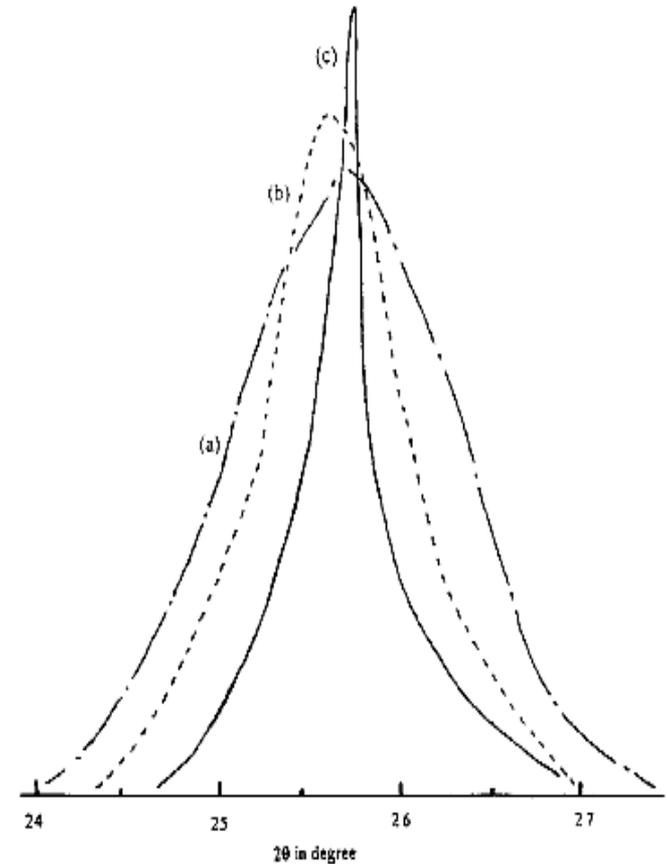
微晶尺寸的测定

- 晶体尺寸是材料形态结构的指标之一。材料中晶粒尺寸小于 $10\mu\text{m}$ 时，将导致多晶衍射实验的衍射峰显著增宽，而半结晶高聚物材料中的晶粒尺寸大致在 $50\sim 500\text{\AA}$ 之内
- 根据衍射峰的增宽可以测定其晶粒尺寸。多晶材料中晶粒数目庞大，且形状不规则，衍射法所测得的“晶粒尺寸”是大量晶粒个别尺寸的一个统计平均。这里的所谓“个别”尺寸是指各晶粒在规定的某一晶面族的法线方向上线形尺寸

Scherrer 方程

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta$$

式中， D 为所规定晶面族法线方向的晶粒尺寸， θ 为所规定晶面族产生衍射时入射线和该族晶面之间的夹角， β 为衍射峰最大值的半高宽(或积分宽度)； λ 为单色入射X射线波长； k 称为微晶的形状因子，等于0.9(或1.0)



交联剂浓度对壳聚糖膜结晶的影响

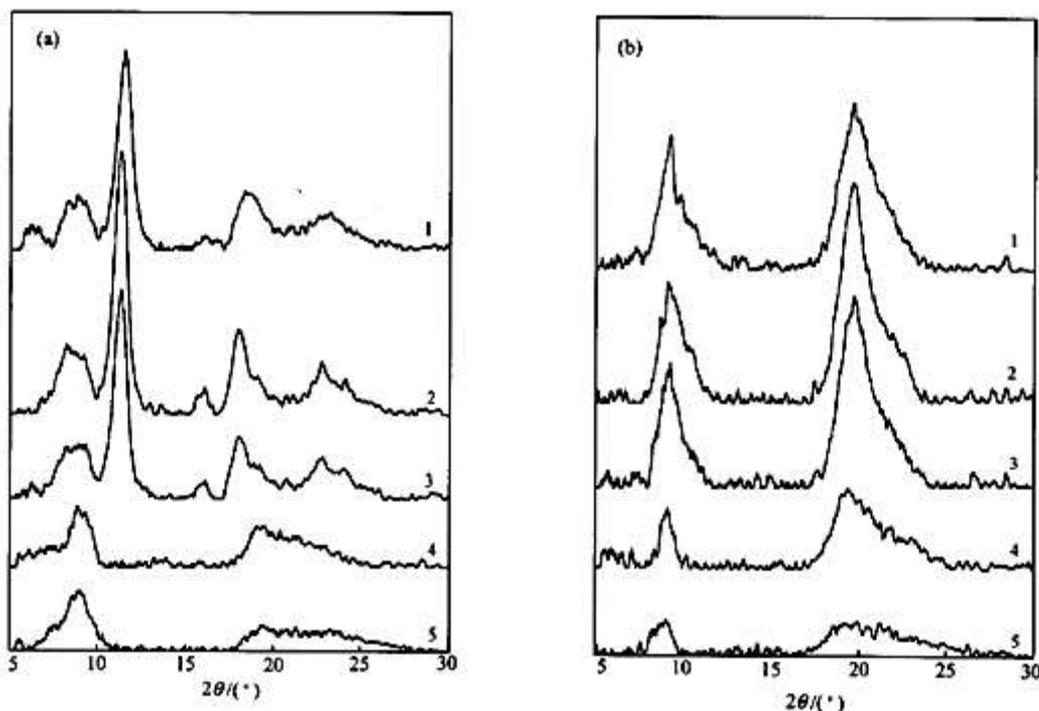
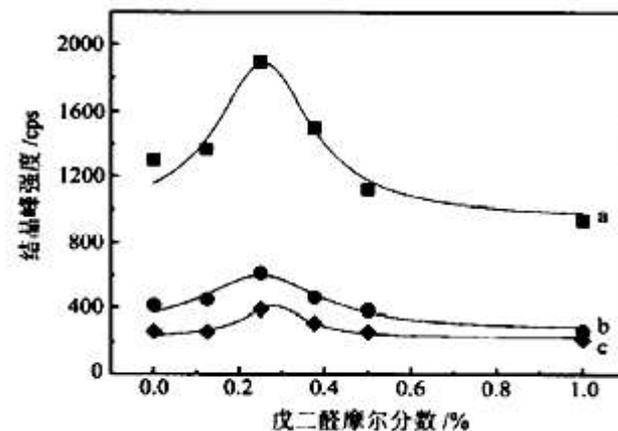


图1 戊二醛交联壳聚糖膜的广角X射线衍射图谱
(a)直接由壳聚糖醋酸溶液浇铸而成的壳聚糖膜,(b)经过氨水-乙醇混合溶液处理的壳聚糖膜
戊二醛在膜中的摩尔分数:1—0%, 2—0.250%, 3—0.375%, 4—1.500%, 5—5.000%

当交联剂戊二醛的浓度为0.25%时,壳聚糖膜的结晶最强



高分子合金

- 组份间不相容，各组份的含量与各组份结晶衍射强度成正比
- 组份间完全相容，共混后的结构与组份聚合物完全不同，可能出现新的结晶峰，也有可能没有结晶
- 介于不相容和完全相容之间，结晶峰的位置可能发生变化，各组份的含量也不再与各组份结晶衍射强度成正比

柞蚕丝蛋白/壳聚糖膜

两组份间
不相容，
衍射花样
是各组份
自身衍射
花样的叠
加

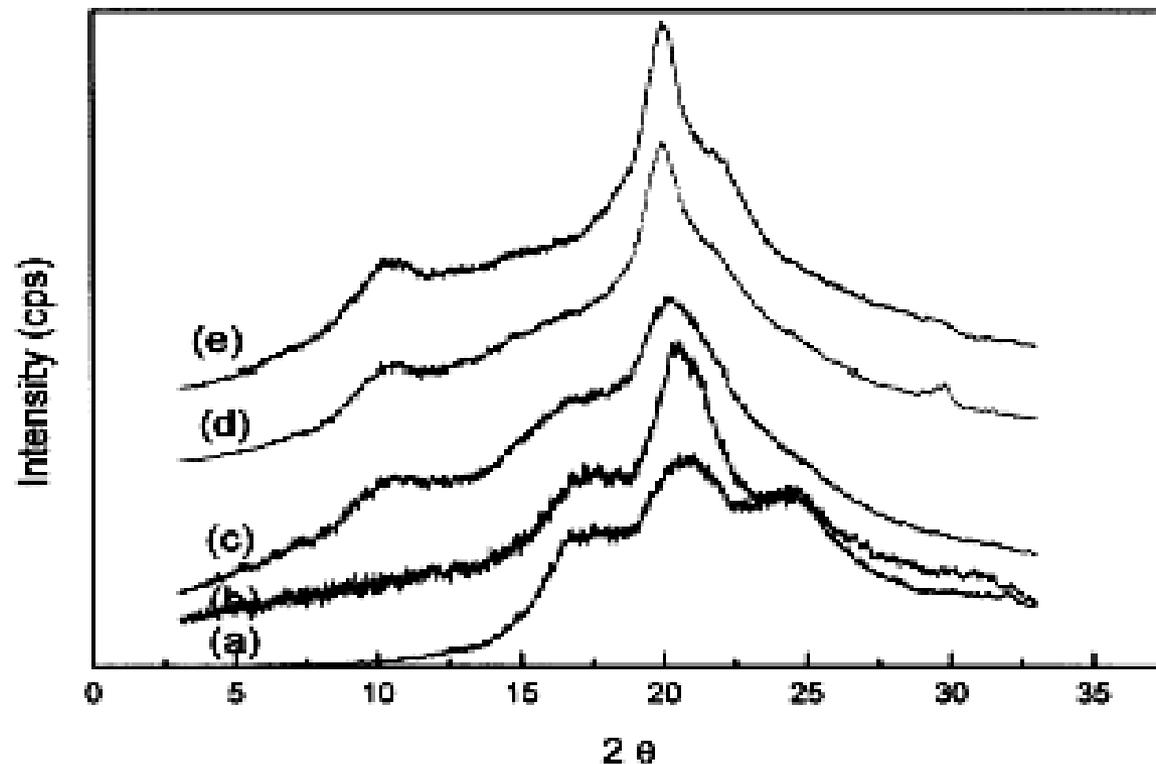


Fig. 2. X-ray diffraction curves of *A. pernyi* SF/chitosan blend films; (a) 10:0, (b) 8:2, (c) 6:4, (d) 2:8, and (e) 0:10.

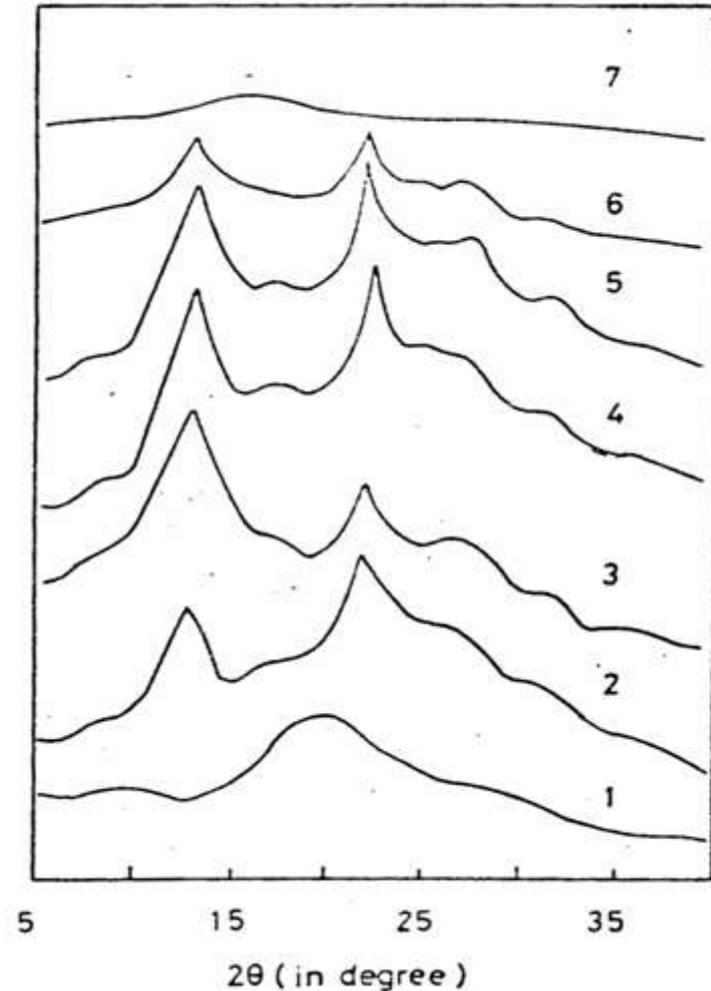
蚕丝蛋白/海藻酸钠膜

- 两组份间有强烈相互作用，从而使其中一组份—蚕丝蛋白发生构象转变而结晶
- 结晶度大小顺序： $4 > 3 > 2 > 5 > 6 > 7$

Table I The Composition of Membranes

Sample Number	Percent (S/(S + F)) (wt%)	Fibroin (g)	Sodium Alginate (g)
1	0	2.0	0.0
2	10	1.82	0.18
3	20	1.66	0.33
4	30	1.52	0.46
5	40	1.42	0.57
6	50	1.34	0.67
7	100	0.0	2.0

(S) Sodium Alginate.
(F) Fibroin.



聚合物材料中添加剂的物相分析

添加剂多为无机材料，衍射峰比较尖锐，容易和聚合物衍射区别

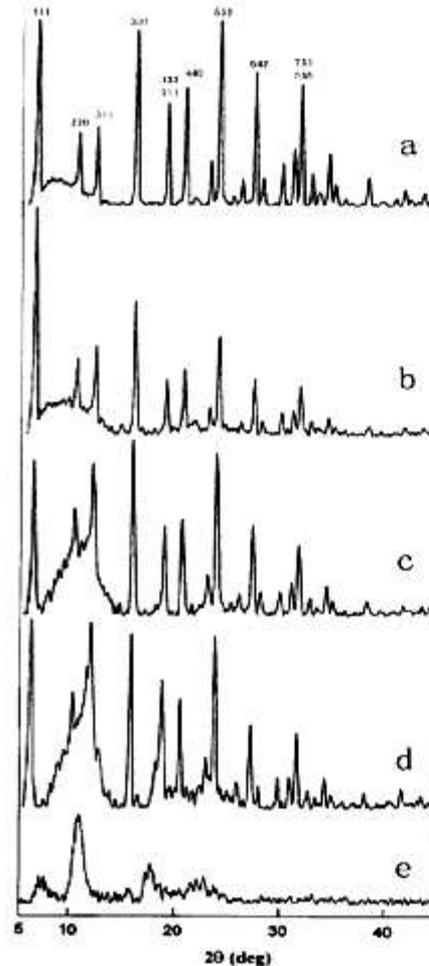


Figure 1. WAXD patterns of HY-filled chitosan membranes without further treatment. Chitosan content in the membrane: (a) 0 mass %; (b) 40 mass %; (c) 60 mass %; (d) 80 mass %; (e) 100 mass %.

Table I. Characteristic Peak Positions (2θ) of HY Zeolite in HY Zeolite-filled Chitosan Membranes without Further Treatment

Chitosan Content (%)	$h^2 + k^2 + l^2$						
	3	8	11	19	27	32	34
0	6.12	10.09	11.83	15.61	18.64	20.32	23.62
40	6.08	10.06	11.78	15.56	18.64	20.29	23.60
60	6.05	10.01	11.75	15.52	18.57	20.24	23.56
80	5.94	9.90	11.62	15.46	18.44	20.17	23.45

(Si/Al = 2.47) was provided by the Wenzhou Chemical Industry (Zhejiang Province, China). All other reagents were analytical grade and were used without further purification.

Chitin was deacetylated in a 50 mass % NaOH solution at a ratio of 0.1 kg/dm³ in a stainless-steel kettle at 373 K for 5 h under a N₂ atmosphere. The resulting chitosan was washed to neutral and dried for further use. The degree of N-deacetylation and the molecular weight were determined by viscometry and titration methods, respectively.^{15,16} The final deacetylation degree was 92% and the molecular weight was about 600,000. The NaY zeolite was added into a 10 mass % NH₄Cl aqueous solution at 350 K for 1 h under stirring for ion exchange. The ion-exchange degree of Na⁺/NH₄⁺ was about 80%. Afterward, the zeolite was dehydrated and decomposed to remove NH₄⁺ at 870 K for 3 h; then, the HY zeolite was obtained.¹⁷

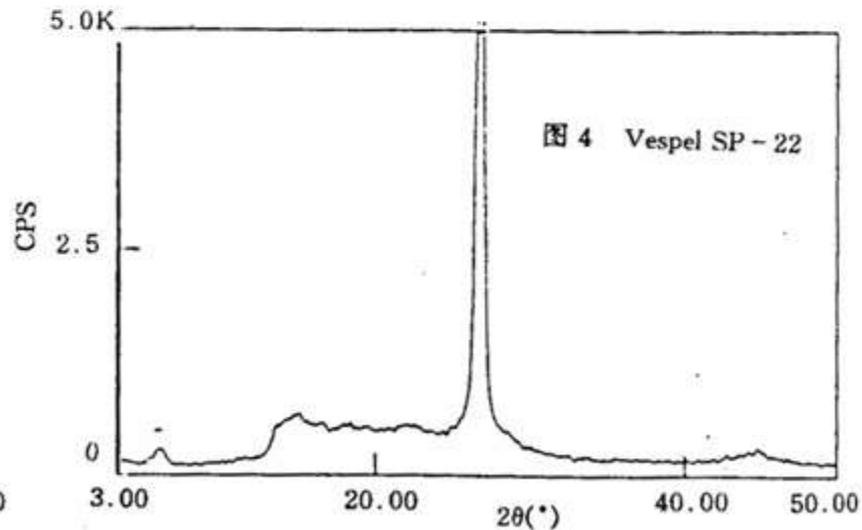
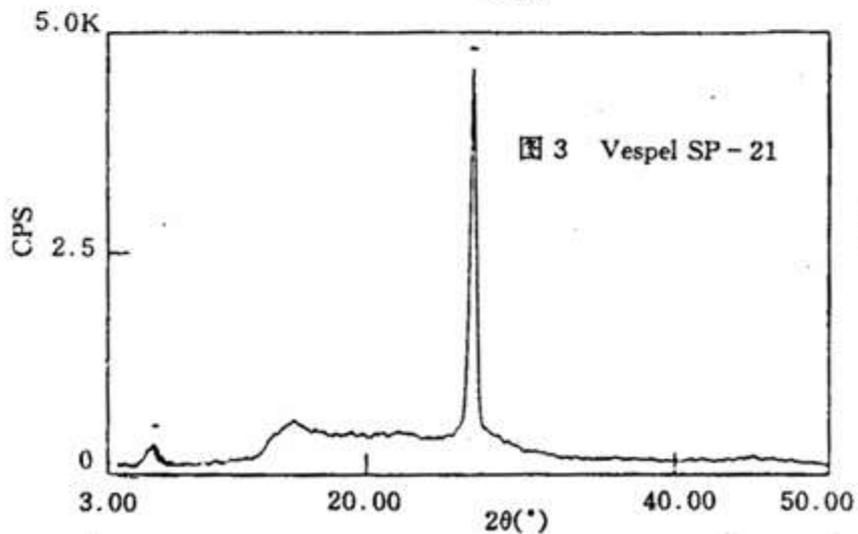
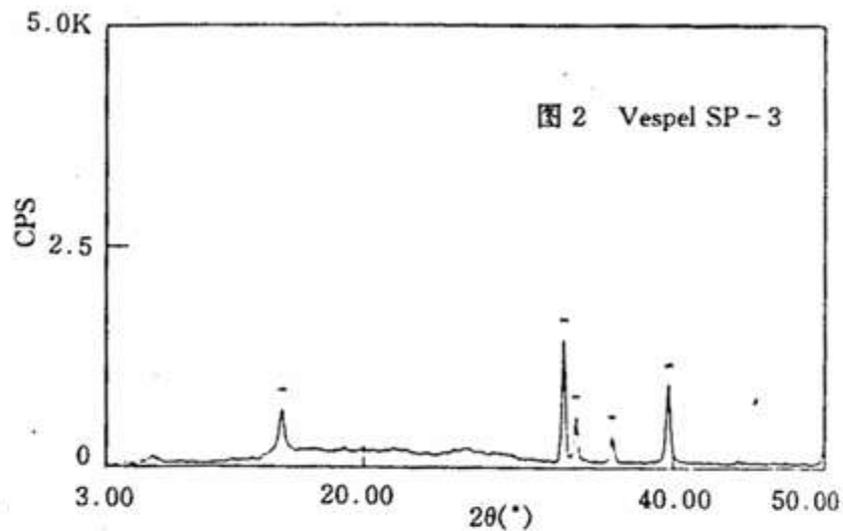
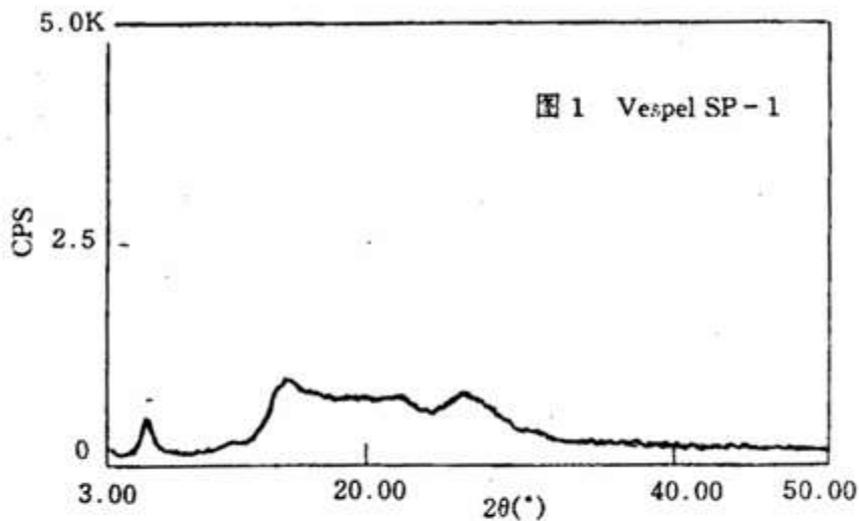
Preparation of HY Zeolite-filled Chitosan Membranes

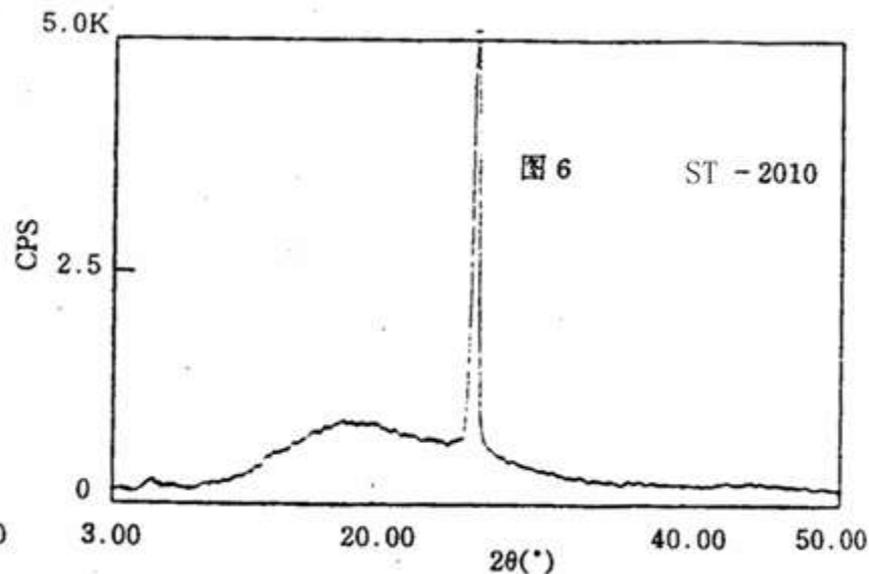
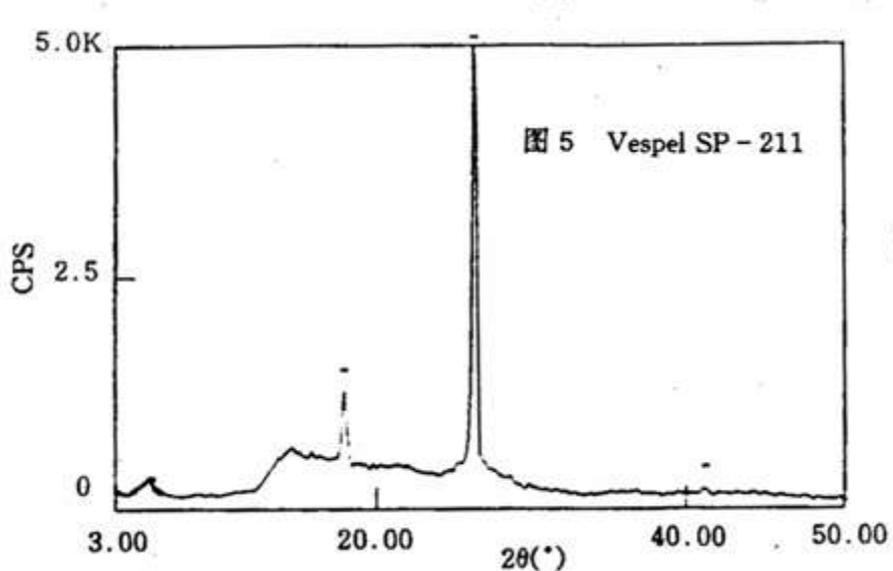
A chitosan solution (1.5 mass % in 1.0 mass % acetic acid) was mixed with the HY zeolite in appropriate ratios and was intensively stirred at room temperature for 12 h. The mixed solution was filtered and left overnight to release the effervescence to form a homogeneous solution. Then, the solutions were spread onto glass plates in a dust-free atmosphere at room temperature. After being dried for about 48 h, the membranes were obtained.

Wide-angle X-ray Diffraction (WAXD)

The WAXD patterns were recorded at room temperature using a Rigaku D/max-rB X-ray diffractometer. The X-ray source was Ni-filtered CuKα

聚酰亚胺膜塑料的剖析





- Vespel 系列有一定的结晶度，而ST系列则呈明显无定形态
- Vespel SP-21, SP-22, SP-211, ST2010均添加了石墨
- Vespel SP-3添加了MoS₂，而SP-211还添加了聚四氟乙烯
- ❖ 石墨含量测定
用国产原料加已知量的石墨和TiO₂，待测样品加一定量TiO₂，比较两者衍射结晶峰的强度，从而得出四种样品中石墨的含量分别为15%, 40%, 15%和10%

X射线的产生

真空条件下的灯丝(钨)在低电压(通常6-12V)下加热,产生热电子发射,电子在灯丝(阴极)和靶子(阳极)之间的强电场(通常衍射用20-40kV)作用下加速,以极高速度轰击靶子。高能电子在轰击靶材料时(如铜)产生连续辐射和特征辐射,分别称为连续谱和特征谱。



连续 X 射线谱

连续谱是由于阴极射出的电子，在电场中获得加速而成为高能电子，当它们骤然受到阳极靶原子电场的减速时，电子运动受到制止，按经典的电学原理，它们必然要产生电磁波，由于高能电子受制的条件不会相同，电子的能量或转化为一个X射线光子或多个X射线光子，所以这类X射线将具有连续的波长，而电子的大部分能量将转化为热能。这组连续谱因与可见的白光具有连续波长相似，故亦称为白色X射线，或多色X射线。



特征X射线谱

特征X射线谱又称标识X射线谱，这是因为这类谱线仅与阳极材料有关，即对于一定的材料，其波长和谱线的相对强度都确定，而与X射线管的工作条件无关。特征X射线谱源自高能电子把原子内层的电子击出原子，然后由此原子外层的电子跃迁到该内层而产生的光子，这种与内层电子轨道间发生的跃迁即产生X射线，它仅与所轰击原子本身结构有关，对这种原子来说当然是本征谱线。根据玻尔的原子论、普朗克的量子论以及爱因斯坦的光电子学说，这类跃迁光谱的频率符合里德堡光谱律。 ◀