

聚合物材料结晶度(上)

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, 130022)

摘要 本文介绍了结晶度概念及IUPAC高分子专业委员会最近有关结晶度各述语的一些规定, 几种常用的结晶度测定方法, 如X射线衍射、量热法、密度测量、红外光谱法等, 对X射线衍射方法作了重点叙述。

关键词 结晶聚合物、结晶度、X射线衍射、量热法、密度测量、红外光谱、综述

聚合物系部分结晶或非晶。前者如PE、PET、PP等, 后者如无规立构PS、PMMA等, 部分结晶聚合物习惯上称为结晶聚合物, 结晶度是表征结晶聚合物材料结构的一个重要参数, 它与聚合物许多重要性质有直接关系。随着聚合物材料日益广泛被应用, 准确测定聚合物这个重要参数越来越受到人们的重视。目前在各种测定结晶度的方法中, X射线衍射法被公认具有明确意义并且应用最广泛^[1,2]。本文将重点介绍此方法。

1 结晶聚合物结构模型

1.1 缨状胶束模型

对结晶聚合物分子链在晶体中的形态, 早期用“经典两相模型”——缨状胶束模型(fringed micelle model)(图1)解释。这个模型的特点是结晶的聚合物分子链段主要属于不同晶体, 即1个分子链可以同时穿过若干个晶区和非晶区, 分子链在晶区中互相平行排列, 在非晶区相互缠结卷曲无规排列。这个模型似乎解释了早期许多实验结果, 受到高分子科学工作者近30年(1930~1957)的偏爱。

1.2 插线板模型

60年代初Flory等提出“插线板”模型(Switchboard model), 与Keller等的邻位规则折叠模型(图2(a))相比, 此模型主要特点是组成片晶的杆(Stem)为无规连接, 即从一个片晶出来的分子链, 并不在其邻位处回折到同一

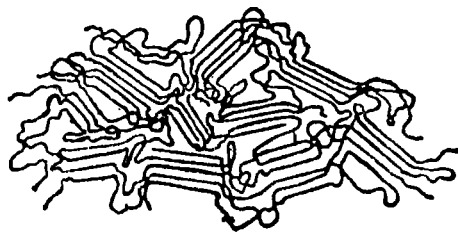


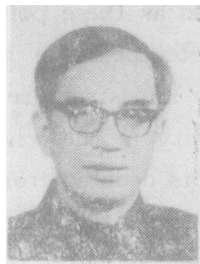
图1 结晶聚合物缨状胶束模型

片晶, 而是在非邻位以无规方式再折回, 也可能进入另一片晶(图2(b))。

1.3 结晶-非晶中间层

随着对聚合物结晶结构研究的深入, “两相结构”已不能满意解释聚合物的结晶结构, 已证明在PE的晶区与非晶区间存在一个过渡区(transition zone), 或称中间层(中间相)(interphase)(图3)^[3~9]。

不久前Flory^[10]等从统计力学出发, 将晶



莫志深 研究员。1962年天津南开大学化学系高分子专业毕业, 同年到长春应化所工作, 主要从事聚合物结晶及X射线衍射方法的研究。近年来研究重点为多组份聚合物材料结晶结构、聚集态结构及结晶过程的研究。已在上述领域发表

论文70多篇。与别人合作著有“现代分析技术在高聚物中的应用”及“非晶态物理学”等。

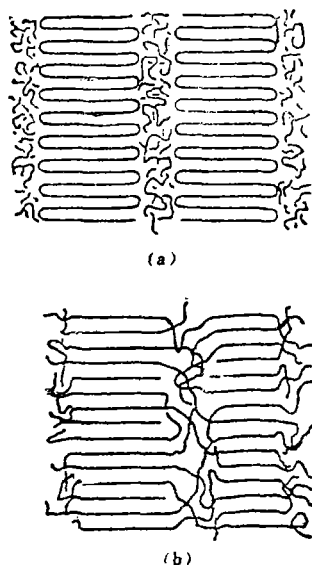


图2 结晶聚合物分子链折叠模型

(a) 邻位规则折叠;

(b) 非邻位无规折叠

格理论应用到高分子界面,指出半结晶聚合物片层间存在一个结晶-非晶中间相(Crystal-amorphous interphase)。中间相的性质既不同于晶相,也不同于真正非晶相(各向同性),即高聚物结晶形态由三个区域组成:片层状三维有序区、非晶区、中间层(过渡区)。有关结晶聚合物中间层研究的进展,笔者已有研究报道及综述^[11~13]。

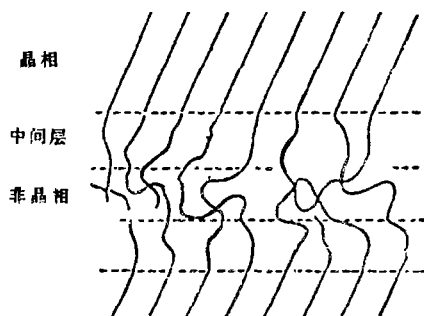


图3 结晶聚合物结晶-非晶中间层示意图

综上所述,无论经典缨状胶束还是折叠链模型,若忽略中间层的存在,均把结晶聚合物

视为晶相及非晶相“两相”组成。“两相模型”理论是测定聚合物结晶度的理论基础。

2 结晶度概念

结晶度是表征聚合物材料中,结晶与非晶在质量分率或体积分率上大小的直观数值。IUPAC(1988)^[14]推荐用 W_c 表示质量分率结晶度, ϕ_c 表示体积分率结晶度。根据“两相模型”假定计算结晶度应注意下面几方面问题:(1)样品可以划分为“明显”的结晶及非晶相(即所谓“两相”模型);(2)假定两相与它们理想状态,结晶,非晶相具有相同性质,界面的影响可忽略;(3)结晶度可以用质量分率或体积分率表示,两者关系如下:

$$W_c = \phi_c \cdot \rho_c / \rho \quad (1)$$

式中, ρ 为整体样品密度, ρ_c 为结晶部分密度;

(4)聚合物材料结晶度的测定可以有多种方法,其中最常用的有:a X射线衍射,b 量热法,c 密度法,d 红外光谱法(IR)。上述诸方法不易将晶体缺陷与非晶相区分开。不同测量方法反映的晶体缺陷及界面结构不同,因而不同方法获得的定量结果有所不同也常有之。为区别不同方法测得的结晶度,1988年IUPAC建议使用 $W_{c,\alpha}$,脚注 α 根据方法不同有不同表示。

3 几种常用方法

3.1 X射线衍射

用X射线衍射方法测得的结晶度,用 $W_{c,x}$ 表示, $W_{c,x}$ 用下式求得:

$$W_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + K_x I_a} \quad (2)$$

式中, I_c 及 I_a 分别系在适当角度范围内的晶相及非晶区散射积分强度; K_x 系校正常数,若样品存在各向异性,样品必须适当被消除取向,求取平均倒易空间的衍射强度。

3.2 量热法

量热法测得结晶度,用 $W_{c,h}$ 表示,由下式求得

表 1 尼龙-1010样品的熔融热 Δh_{fus} 和相应的比容 $\bar{V}_{sp}$

$\Delta h_{fus}, \text{J/g}$	66.31	74.89	83.96	90.56	100.28	105.96	114.01
$\bar{V}_{sp}, \text{cm}^3/\text{g}$	0.964	0.962	0.957	0.954	0.950	0.947	0.942

$$W_{c,h} = \Delta h_{fus} / \Delta h_{fus,c} \quad (3)$$

式中, Δh_{fus} 和 $\Delta h_{fus,c}$ 分别为在相同温度范围内, 测得的样品熔融热及完全结晶样品的熔融热, 熔融热是温度函数。下面以尼龙-1010为例说明 $\Delta h_{fus,c}$ 求法。用密度梯度管法测得一系列不同退火条件下得到的尼龙-1010的密度 ρ (换成比容 $\bar{V}_{sp}$), 并用 DSC 测得相应 Δh_{fus} 值 (表 1), 并由红外吸光度-密度外推法求得尼龙-1010的非晶密度 (ρ_a) = 1.003 g/cm³。作 Δh_{fus} 对 $\bar{V}_{sp}$ 图 (图 4)。用 X 射线衍射方法测得尼龙-1010结晶密度 ρ_c = 1.135 g/cm³ [12]。换算 $\bar{V}_{sp}^c$ = 0.881 cm³/g, 在图 4 中外推 Δh_{fus} - $\bar{V}_{sp}$ 直线到 $\bar{V}_{sp} = \bar{V}_{sp}^c = 1/\rho_c$ = 0.881 cm³/g 处, 求得尼龙-1010的 $\Delta h_{fus,c}$ = 244.0 J/g (54.9 cal/g)。

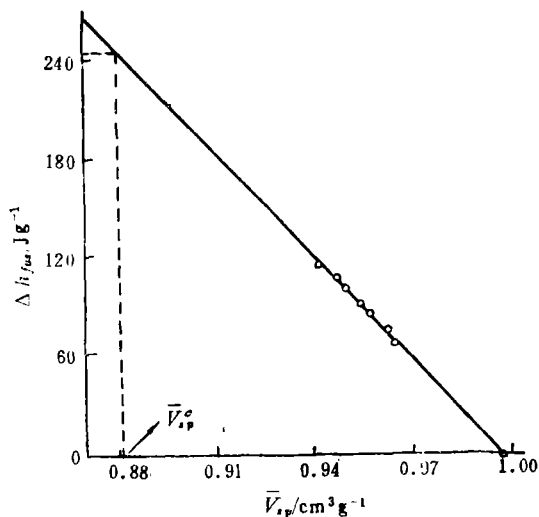


图 4 尼龙-1010的熔融热 Δh_{fus} 与比容 $\bar{V}_{sp}$ 的线性关系图^[15]

3.3 密度测量

设结晶聚合物总体积为 ϕ , ρ 为整体密度, ϕ_c, ϕ_a 分别为结晶及非晶组份的体积分数, ρ_c, ρ_a

分别为结晶及非晶组份的密度。

3.3.1 质量分率结晶度

质量结晶度表示为 $W_{c,d}$, 由上面假设得:

$$\phi = W_{c,d} \cdot \phi_c + (1 - W_{c,d}) \phi_a$$

$$\text{故 } W_{c,d} = \frac{\phi_a - \phi}{\phi_a - \phi_c} = \frac{1/\rho_a - 1/\rho}{1/\rho_a - 1/\rho_c} \quad (4)$$

3.3.2 体积分率结晶度

体积分率结晶度用 $\phi_{c,d}$ 表示, 由上面假设同样得:

$$\rho = \rho_c \cdot \phi_{c,d} + (1 - \phi_{c,d}) \rho_a$$

$$\text{故 } \phi_{c,d} = \frac{1/\phi_a - 1/\phi}{1/\phi_a - 1/\phi_c} = \frac{\rho_a - \rho}{\rho_a - \rho_c} \quad (5)$$

联系式 (4) 及式 (5) 则有

$$W_{c,d} = \phi_{c,d} \cdot \rho_c / \rho \quad (6)$$

由式 (6) 可知, 由密度测得质量分率 $W_{c,d}$ 常常大于体积分率 $\phi_{c,d}$ 。为了计算质量结晶度 $W_{c,d}$ [方程 (5)] 及体积结晶度 $\phi_{c,d}$ [方程 (6)], 由聚合物晶胞参数计算 ρ_c , 由比重计或膨胀计分别测定全非晶样品的密度 ρ_a , 及整体样品的密度 ρ 是必要的。上述方法测得结晶度值大小顺序为 $W_{c,x} \geq W_{c,d} > W_{c,h}$, 主要因为上述诸法不易将晶体缺陷与非晶区分开, 不同测量方法反映的晶体缺陷及界面结构不同。WAXD 是基于晶区非晶区电子密度差, 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, 此法测得晶区密度值实际上是晶相及介晶区的加和^[36]。故两种方法测得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, $W_{c,h}$ 值要比 $W_{c,x}$ 和 $W_{c,d}$ 都低些。

3.4 红外光谱方法

由红外光谱法测得结晶度,用 $W_{c,i}$ 表示,通常表达式如下:

$$W_{c,i} = \frac{1}{a_c \rho \cdot l} \cdot \log_{10}(I_0/I) \quad (7)$$

先选取某一吸收带作为结晶部分的贡献, I_0 、 I 分别为在聚合物结晶部分吸收带处入射及透射光强度; a_c 为结晶材料吸收率; ρ 为样品整体密度; l 为样品厚度。

4 X射线衍射方法

用X射线衍射方法测定结晶度的理论基础为,在全倒易空间总的相干散射强度只与参加散射的原子种类及其总数目 N 有关,是一恒量,与它们聚集状态无关。设 $I(s)$ 为倒易空间某位置 s 处局部散射强度,则整个倒易空间积分强度为:

$$\int_0^\infty I(s) dV = 4\pi \int_0^\infty s^2 I(s) ds = \text{常量} \quad (8)$$

式中,散射矢量 $|\vec{S}| = S = 2 \sin \theta / \lambda$, 如果将X射线衍射图中结晶散射强度 $I_c(s)$ 和非晶散射强度 $I_a(s)$ 分开,则结晶度 ($W_{c,x}$) 可用下式表

示

$$W_{c,x} = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \quad (9)$$

式(9)中, $I(s) = I_c(s) + I_a(s)$, 式(9)是X射线衍射方法测定聚合物材料结晶度的基本公式。实际上应用式(9)需注意下面一些问题:式(9)中 $I(s)$ 、 $I_c(s)$ 系相干散射强度,故应从实验测得的总散射强度中减去非相干散射(Compton散射)及来自空气的背景散射,同时还要对被辐照原子的吸收及偏振因子校正。实验时不可能测得所有 s 值下的散射强度,仅仅是测得某一有限范围内的 s 值,并假定散射强度发生在这个范围以外是可以忽略的。还应指出由于热运动、聚合物微晶的不完善性(畸变、缺陷等),使得来自晶区散射部分表现为非晶散射,准确地将一个结晶聚合物衍射曲线分解为结晶及非晶贡献,对结晶度的测定是一个关键问题。基于上面讨论,式(9)可以简写成式(2),式(9)及式(2)系X射线衍射方法测定聚合物材料结晶度的基本公式,下面仅就常用几种测定计算方法作一简述。

4.1 作图法^[2,16~18]

根据式(2),一个多组份聚合材料的结晶度计算公式^[19,23]为:

$$W_{c,x} = \frac{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{P(M)} C_{i,j}(\theta) I_{i,j}(P)}{\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^{P(M)} C_{i,j}(\theta) I_{i,j}(P) + \sum_{i=1}^M \sum_{l=1}^{N(M)} k_i C_{i,l}(\theta) I_{i,l}(N)} \times 100\% \quad (10)$$

式中, M 代表聚合物的组份数; P 是某组份所具有的结晶衍射峰数; N 是某组份所含有的非晶峰数; $C_{i,j}(\theta)$ 是与衍射角有关的第 i 个组份第 j 个衍射峰的校正因子; $C_{i,l}(\theta)$ 是第 i 个组份第 l 个非晶峰校正因子; $I_{i,j}(P)$ 是第 i 个组份第 j 个衍射峰强度; $I_{i,l}(N)$ 是第 i 个组份第 l 个非晶峰强度; k_i 为校正系数, $k_i = \sum I_{i,cat} / \sum I_{i,tot}(k_i \leq 1)$, 系计算时所采用第 i 个组份

衍射强度与全部可能观察到的衍射强度之比,一些常见聚合物 k_i 值可由文献^[2,20]查得。式(10)中校正因子 $C(\theta)$ 值(包括结晶及非晶峰)可由下式求得:

$$C^{-1}(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \times f^2 \cdot e^{-2B(\sin \theta / \lambda)^2}$$

$$= \sum_i N_i f_i^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta} e^{-2B(\sin \theta / \lambda)^2} \quad (11)$$

式(11)中 f 是每个重复单元中所含有全部原子散射因子; N_i 是每个重复单元中含有的第 i 种原子数目; θ 为衍射角; $(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$ 是角因子(LP); $e^{-2B(\sin \theta / \lambda)^2}$ 是温度因子(T);定义 $K_x = k_i \cdot C_{i,kl}(\theta)$, K_x 称总校正系数;原子散射因子 f_i 可近似地表达为:

$$f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j (\sin \theta / \lambda)^2} + C \quad (12)$$

a_j, b_j, C 值可由文献^[21]查得。

对于单一组份聚合物式(10)可简化为:

$$W_{c,x} =$$

$$\frac{\sum_i C_{i,hkl}(\theta) I_{i,hkl}(\theta)}{\sum_i C_{i,hkl}(\theta) I_{i,hkl}(\theta) + \sum_j C_j(\theta) I_j(\theta) k_i} \times 100\% \quad (13)$$

式中 i, j 分别为计算结晶衍射峰数目和非晶衍射峰数目; $C_{i,hkl}(\theta), I_{i,hkl}(\theta)$ 分别是 hkl 晶面校正因子及衍射峰积分强度; $C_j(\theta), I_j(\theta)$ 分别系非晶峰校正因子和散射峰积分强度。 $C_{i,hkl}(\theta)$ 及 $C_j(\theta)$ 求法见式(11)。 $K_x = k_i \cdot C_{i,kl}(\theta)$ 。我们应用式(13)计算间规-1,2-聚丁二烯(*st*-1,2PB)和稀土顺-1,4-聚丁二烯(Ln-*cis*-1,4PB)的结晶度^[16,17]。由*st*-1,2-PB的广角X射线衍射(WAXD)图(图5)可见有明显的4个衍射峰,因*st*-1,2-PB每个重复单元有4个碳原子、6个氢原子,故总的散射因子 $f^2 = 4f_C^2 + 6f_H^2$,它的4个主要衍射晶面位于 $2\theta_{010} = 13.75^\circ$, $2\theta_{110}^{200} = 16.3^\circ$, $2\theta_{210} = 21.45^\circ$, $2\theta_{111}^{201} = 23.8^\circ$, $2\theta_s = 19.4^\circ$ 。

把上述数据分别代入式(11)和式(12)中,取 $2B = 10$,并按(010)晶面积分强度值规一化,得到各衍射峰的校正因子为 $C_{010}(\theta) = 1$, $C_{110}^{200}(\theta) = 1.56$, $C_{210}(\theta) = 3.51$, $C_{111}^{201}(\theta) = 4.93$,非晶峰的 $C_s(\theta) = 2.46$ 。据衍射强度正比于结构因子,即 $I_{hkl} \propto F_{hkl}$,据文献^[22]可

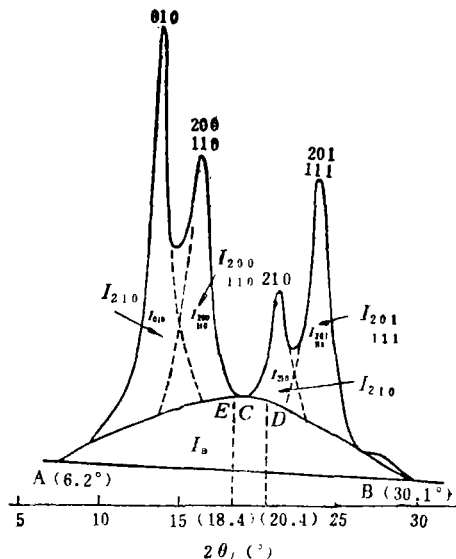


图 5 *st*-1,2-PB(WAXD)衍射曲线分解^[17]

ED/AB, $2\theta = 19.40^\circ$ 为非晶峰顶点,

点C为结晶峰非晶峰分离的最低点($2\theta = 19.1^\circ$)

以求出*st*-1,2-PB的 $k_i = 0.414$ 。将求得的 $C(\theta)$ 和 k_i 值代入式(13),则得到*st*-1,2-PB的具体计算结晶度公式:

$$W_{c,x} =$$

$$\frac{I_{010} + 1.56 I_{110}^{200} + 3.51 I_{210} + 4.93 I_{111}^{201}}{I_{010} + 1.56 I_{110}^{200} + 3.51 I_{210} + 4.93 I_{111}^{201} + 1.02 I_s} \times 100\% \quad (14)$$

高压聚乙烯(HPE)的WAXD谱及其分解见图(6)。表2给出了按式(11)~(13)计算PE结晶度的具体步骤。表中取 $2B = 10$,以(110)晶面为标准进行了规一化。由表2可知, $C_{110}(\theta):C_{200}(\theta):C_s(\theta) = 1:1.42:0.75$, $k_i = 0.9$,据此可得PE的结晶度公式为:

$$W_{c,x} =$$

$$\frac{I_{110} + 1.42 I_{200}}{I_{110} + 1.42 I_{200} + 0.75 I_s} \times 100\% \quad (15)$$

表3列出了按本方法得到的10种聚合物结晶度计算公式及 $C(\theta)$ 、 k_i 、 K 值。前8种聚合物是我们实验测试结果求出的 $C(\theta)$ 、 k_i 、 K

表 2 PE的 $C(\theta)$ 计算

项 目	A	110	200
$2\theta, ^\circ$	19.5	21.36	23.78
$\theta, ^\circ$	9.75	10.68	11.89
$e^{-2B(\sin\theta/\lambda)^2}=T$	0.8864	0.8655	0.8365
f_H^2	0.6063	0.5518	0.4900
f_c^2	24.1971	22.5415	20.6455
$f^2=4f_H^2+2f_c^2$	50.8194	47.2902	43.2510
$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}=Lp$	66.8166	55.3287	44.2333
$f^2 L p T$	3009.8432	2264.5861	1600.3386
$C(\theta)$	0.75	1	1.42

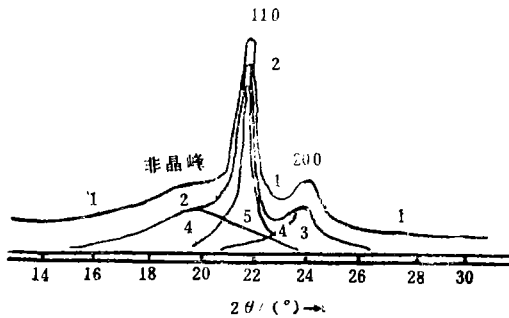


图 6 PE的WAXD曲线分解

值。表中同时列出了文献 K 值以便比较。表3中文献栏中有*号的 K 值,其定义是不确切的。如对PE,文献[32]中给出 $K=1$,实际是 k_i ,但如 $k_i=1$,意味着计算时把所有的结晶衍射峰强度都考虑进去了。事实上并非如此,仅只考虑了 I_{200}, I_{110} 两个强衍射峰,即 $k_i < 1$ 。本文算得 $k_i=0.9$ 。因此对聚合物结晶度按式(13)进行计算,除了对角因子、吸收因子、温度因子、非相干散射和背景散射扣除外,很重要的一点是对被忽略的结晶衍射强度进行修正。

在惯常分析中,作图法由于简便易行而常被采用。计算时只要把X射线衍射强度曲线分解为结晶与非晶两部分,按本文给出的校正因子定义和计算方法,对各晶面衍射强度进行修正后,可由式(13)或表3中相应聚合物结晶

度计算公式就可简便地获得 $W_{c,x}$ 值。

我们应用式(10),计算了多组份聚合物(乙丙共聚物及其链转移共混物)的结晶度值^[23]。从X射线衍射图(图7,图8)中可以清楚地看到,所研究的聚合物样品基本上保持了*i*-PP的单斜晶系结构,也存在表征PE乙烯长序列规整的结晶衍射峰,计算中必须考虑这2种聚合物各自对结晶的贡献。按*i*-PP和PE非晶峰的位置(分别为 $2\theta=16.3^\circ$ 和 $2\theta=19.5^\circ$)将共聚物(或共混物)的非晶散射峰分解为2部分,由表4、表5将具体结果代入式(10)中得到:

$$W_{c,x} = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3} \times 100\% \text{ (共聚物)} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= (I_{110} + 1.64I_{040} + 2.16I_{130} + 2.73I_{111})_{PP} \\ &\quad + 2.91I_{111})_{PE} \\ \Delta_2 &= (5.37I_{110} + 6.86I_{200})_{PP} \\ \Delta_3 &= 3.4I_{aPP} + 1.29I_{aPE} \end{aligned}$$

$$W_{c,x} = \frac{\square_1 + \square_2}{\square_1 + \square_2 + \square_3} \times 100\% \text{ (共混物)} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \square_1 &= (I_{110} + 1.60I_{040} + 2.16I_{130} + 2.68I_{111} \\ &\quad + 3.18I_{111})_{PP} \\ \square_2 &= (5.29I_{110} + 6.88I_{200})_{PP} \\ \square_3 &= 3.3I_{aPP} + 1.27I_{aPE} \end{aligned}$$

表 3 高聚物结晶度计算公式及校正因子

高聚物	样品说明	计算 $W_{cr,x}$ 时所取晶面	$2\theta, ^\circ$	T	Lp	f^2	$C(\theta)$	h	$K=C_a(\theta)k_i$			结晶度计算公式 $W_{cr,x}, \%$		
									本文	文献	本 文	文 献	文 献	文 献
$\{C_2H_4\}_n$ LPE	低压, 本所 合成	110	21.60	0.86	54.06	47.68	1					[32]		
		200	24.00	0.83	43.39	43.41	1.42	0.89	0.65	1*	$\frac{I_{110}+1.42I_{200}}{I_{110}+1.42I_{200}+0.65I_a} \times 100$	$\frac{I_{110}+1.46I_{200}}{I_{110}+1.46I_{200}+0.75I_a} \times 100$		
		a	19.50	0.89	66.82	51.54	0.73							
$\{C_2H_4\}_n$ HPE	高压商品	110	21.36	0.87	55.33	48.21	1					[32]		
		200	23.78	0.84	44.23	43.80	1.42	0.90	0.68	1*	$\frac{I_{110}+1.42I_{200}}{I_{110}+1.42I_{200}+0.68I_a} \times 100$	$\frac{I_{110}+1.46I_{200}}{I_{110}+1.46I_{200}+0.75I_a} \times 100$		
		a	19.50	0.89	66.81	51.4	0.75							
$\{CH_2O\}_n$ POM	吉林石井沟 联合化工厂 产品	100	23.06	0.85	47.17	68.83	1					[35]		
		a	20.90	0.87	57.89	73.35	0.74	0.74	0.55	0.56	$\frac{I_{100}}{I_{100}+0.55I_a} \times 100$	$\frac{I_{100}}{I_{100}+0.56I_a} \times 100$		
$\{C_2F_4\}_n$ PTFE	西德产	100	18.05	0.90	78.35	325.89	1					[35]		
		a	16.68	0.92	92.12	334.78	0.82	0.74	0.61	0.66	$\frac{I_{100}}{I_{100}+0.61I_a} \times 100$	$\frac{I_{100}}{I_{100}+0.66I_a} \times 100$		
$\{C_3H_4\}_n$ i-PP	本所合成	110	14.08	0.94	130.19	92.19	1					[20]		
		040	16.90	0.91	89.68	84.54	1.63				$\frac{I_c}{I_c+1.25I_a} \times 100$	$\frac{I_c}{I_c+0.9I_a} \times 100$		
		180	18.60	0.90	73.66	79.82	2.14	0.85	1.25	0.9*	$I_c = \frac{I_{110}+1.63I_{040}+2.14I_{180}+3.51I_{111}}{0.01}$	$I_c = \frac{3.06I_{110}+5.18I_{040}+6.89I_{180}+10.30I_{111}}{0.01}$		
		131, 111	21.86	0.86	52.73	70.82	3.51							
		041a	16.30	0.92	96.57	86.20	1.47					$I_a = 6.9S_a$		
$\{C_4H_8\}_n$ T-1, 4PB	本所合成	hKL	22.24	0.86	50.87	92.00	1					[20]		
		a	20	0.88	63.41	100.05	0.72	1	0.72	0.70	$\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}+0.72I_a} \times 100$	$\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}+0.7I_a}$		

续表

高聚物	样品说明	计算 W_{01x} 时所取晶面	$2\theta, ^\circ$	T	Lp	f^2	$C(0)$	h	$K=C_a(0)h_l$			文献
									本文	文献	本文	
$(C_4H_6)_n$ <i>cis</i> -1,4PB	本所合成 [η]=4, 在-10°C 等温结晶 记谱	020	18.90	0.89	71.27	104.06	1			$\frac{I_{020}+1.69I_{110}}{I_{020}+1.69I_{110}+0.98I_a} \times 100$	(17)	
		110	22.40	0.85	50.12	91.43	1.69	0.85	0.98			
		a	19.80	0.88	64.74	100.78	1.15					
		010	13.51	0.94	141.60	123.35	1			$(I_{010}+1.57I_{110}^{200}+3.5I_{210})$		
$(C_4H_6)_n$ <i>sf</i> -1,2PB	本所合成	200,110	16.05	0.92	99.68	114.43	1.57			$+4.99I_{111}^{201}/(I_{010}+$		
		210	21.13	0.87	56.59	95.96	3.50	0.41	1.10	$1.57I_{110}^{200}+3.5I_{210}+$		
		201,111	23.57	0.84	45.06	87.35	4.99			$4.99I_{111}^{201}+1.1I_a) \times 100$	(19)	
		a	19.40	0.89	67.53	102.24	2.69					
$(C_6H_5S)_n$ PPS	见[33]	110	18.70	0.89	72.85	350.35	0.79			$\frac{I_o}{I_c+0.92I_a} \times 100$		$\frac{I_c}{I_c+0.92I_a} \times 100$
		200,111	20.68	0.87	59.17	330.15	1.06			$I_a=0.79I_{110}+$		$I_a=I_{110}+I_{200}+I_{112}$
		112	25.60	0.81	37.89	281.97	2.07	0.92	0.92*	$1.06I_{111}^{200}+2.07I_{112}$		$+I_{211}$
		211	27.43	0.79	32.74	265.34	2.63			$+2.63I_{211}$		
		a	20.30	0.88	61.49	334.01	1					
$(C_{10}H_8O_2)_n$ PET	见[18]	100	17.5	0.91	83.49	479.35	1			$\frac{I_{100}+2.11I_{110}+3.17I_{010}}{I_{100}+2.11I_{110}+3.17I_{010}+1.58I_a}$		$\frac{I_o}{I_c+KI_a} \times 100^{34}$
		010	22.5	0.85	49.66	411.92	2.08		1.58			$I_c=I_{100}+I_{010}+I_{112}$
		110	25.5	0.81	38.20	372.48	3.13					
		a	21.3	0.87	55.65	428.07	1.76					
$(C_{70}H_{38}N_{12}O_2)_n$	吉林石井 沟联合化 工厂产品	002	8.37	0.84	372.57	915.98	0.064			$0.064I_{002}+0.57I_{100}+I_{110}$		
		100,100	20.05	0.88	60.25	665.36	0.57			$\frac{0.064I_{002}+0.57I_{100}+I_{110}+0.504I_a}{100 \quad 010 \quad 010}$		
		110,010, 010	23.92	0.98	43.77	589.35	1					
		a	21.5	0.86	54.59	642.69	0.71	0.71	0.50			

说明: 1. 表中除 *cis*-1,4PB 样品外, 均在室温下记录 X 射线衍射谱。2. 表中各聚合物重复单元表示法, 是作为计算 f 所取原子数。3. *i*-PP 样品结晶度计算公式, 本文结果是以 I_{110} 为准进行了归一化。文献结果未归一化。

4. 表中 a 代表非晶峰。

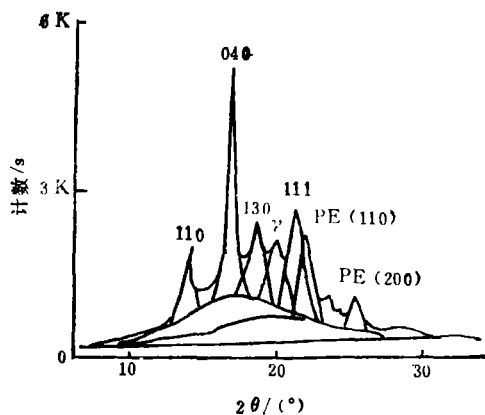


图 7 乙丙共聚物WAXD图及分解

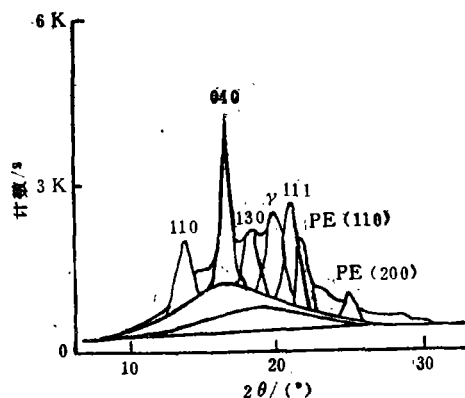


图 8 乙丙共混物WAXD图及分解

表 4 乙丙共聚物结晶度计算格式*

样 品	晶面	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	T	Lp	f^2	$C(\theta)$	I
PE	110	21.76	10.88	0.861	53.24	47.39	5.37	5.51
	200	23.45	11.73	0.841	45.55	44.38	6.86	3.52
	A	19.5	9.75	0.886	66.82	51.54	3.82	35.54
PP	110	13.89	6.95	0.940	133.84	92.69	1	6.70
	040	16.74	8.37	0.915	91.45	84.99	1.64	20.02
	130	18.44	9.22	0.898	74.98	80.26	2.16	6.05
	γ	19.95	9.98	0.881	53.74	76.06	2.73	16.92
	111	21.10	10.55	0.969	56.76	72.89	2.91	28.90
	A	16.30	8.15	0.919	96.57	86.20	1.52	81.40

表 5 乙丙共混物结晶度计算格式*

样品	晶面	$2\theta, ^\circ$	$\theta, ^\circ$	T	Lp	f^2	$C(\theta)$	I
PE	110	21.84	10.92	0.860	52.83	47.25	5.29	20.1
	200	23.64	11.82	0.838	44.79	44.04	6.88	7.6
	A	19.50	9.75	0.886	66.82	51.54	3.72	90.7
PP	110	14.04	7.02	0.939	130.94	92.30	1	5.5
	040	16.76	8.38	0.916	91.23	84.93	1.60	28.4
	130	18.60	9.30	0.896	73.66	79.82	2.16	9.7
	γ	20.00	10.00	0.881	63.41	75.93	2.68	13.9
	111	21.14	10.57	0.863	56.53	72.78	3.18	33.7
	A	16.30	8.15	0.919	96.57	86.20	1.49	66.5

* 表 4 及表 5 中, A 为非晶; 以 PP 的 (110) 晶面为准, 对 $C(\theta)$ 进行归一化; γ 峰是 EPR 共聚物中乙丙长序列所形成, 且 PE 的 $K_1=0.89$, PP 的 $K_1=0.85$ 。

(待续)