

聚合物微晶尺寸和晶格畸变

张宏放 高 焕* 刘思杨 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)

提要 聚合物微晶尺寸和晶格畸变是对聚合物材料性能有着重要影响的结构参数。本文介绍了应用 X 射线衍射方法测定聚合物微晶尺寸和结构畸变的几种方法: 近似函数、次晶模型法、方差法、矩法。

关键词 聚合物, X 射线衍射, 微晶尺寸和结构畸变

聚合物材料的物性除与其结晶度、取向度等有关外, 还常常与其微晶尺寸大小和点阵畸变有关, 由于材料加工成型条件的不同常影响这个数值的大小, 因而微晶尺寸和点阵畸变的测定及计算则具有重要意义。点阵畸变分为第一类晶格畸变和第二类晶格畸变, 第一类晶格畸变表现为微晶的点阵排列是长程有序, 短程无序; 第二类晶格畸变表现为微晶的点阵排列是长程无序, 短程有序, Hosemann 提出的次晶结构模型就属这种结构(图 1)^[1~6]。

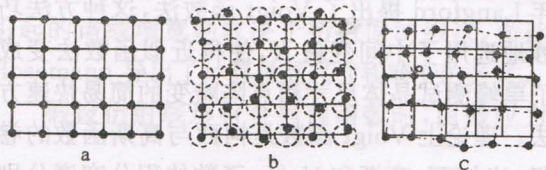


图 1 聚合物点阵结构图

a—理想点阵; b—第一类晶格畸变;
c—第二类晶格畸变(次晶结构模型)

聚合物微晶尺寸是表征高聚物聚集态结构的一个重要参数。用 X 射线衍射方法测得的晶体衍射线理论上应是一个很尖锐的衍射峰, 但实际上的衍射峰总是被宽化了。这除了微晶尺寸很小(10~100 nm)形成相干衍射外, 还有其它衍射线增宽来源, 包括热运动、内应力、点阵的次晶结构引起的畸变, 以及仪器因素如衍射

仪的非准直性、垂直发散、非单色性、X 射线被样品吸收等。但其中微晶尺寸和点阵畸变是引起衍射线宽化的主要方面。下面将讨论由微晶大小和畸变引起的衍射线宽化以及相应求微晶尺寸和点阵畸变的方法。

1 近似函数法

1.1 Scherrer 法^[7]

对于理想的无限大的晶体, 它的某一晶面的衍射强度的峰值在 θ 度处出现, θ 是这一晶面的 Bragg 角。但对于有限大小的晶体, 当射线稍偏离 Bragg 角时, 就会发生衍射峰宽化。对于这种仅由微晶大小造成的谱线增宽, Scherrer 给出了衍射峰宽度(β)和微晶尺寸(L)之间的关系式:

$$L_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

其中 L_{hkl} 是垂直于(hkl)晶面的微晶尺寸(nm); λ 为入射 X 射线的波长(nm); θ 为 Bragg 角; β 为衍射线纯增宽(用弧度表示); k 为 Scherrer 形状因子。在 Scherrer 方程中, 取 $\beta =$



张宏放 研究员。1962 年毕业于清华大学工程力学数学系。1980 年到中国科学院长春应用化学研究所工作。长期以来主要应用 X 射线散射方法从事聚合物的结晶结构、聚集态结构和结晶过程研究。1990~1991 年间曾去德国达姆斯达特大学

做访问研究, 在国内外已发表论文 120 余篇。

* 现在加拿大渥太华大学。

$\overline{B^2 - b^2}$ 时, $k = 0.89$ 这里 B 为样品衍射峰半高宽; b 为标准样品半高宽。在进行聚合物微晶尺寸常规计算时, 通常采用此法。若取积分线宽时, 即:

$$U = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} I(\vartheta) d(\vartheta) / I(\vartheta_0)$$

则 $k = 1, \vartheta_0$ 为衍射峰顶处的 Bragg 角。

Scherrer 形状因子 k 取决于衍射线宽的计算方法、微晶大小的定义、微晶的几何形状及衍射面指标。

应用 Scherrer 方程时还应注意峰宽化仅由微晶大小引起, X 射线光束是单色的和平行的。

如前所述, Scherrer 方程只能用来对微晶尺寸作近似估算, 不能作为严格的精确结果。即使这样, 有时在概念上和实验上也会遇到困难, 因为在聚合物中点阵畸变普遍存在, 通常又相当严重, 远远超过微晶尺寸效应。由于微晶尺寸和点阵畸变引起的衍射线宽化是不同概念, 只有在把点阵畸变所造成的衍射线宽化影响去掉的情况下, 才能使用 Scherrer 方程。该方程得到的微晶尺寸 L 是“重均”结果。图 1 是应用式 (1) 计算不同退火温度聚噻吩 (PTh) 的微晶尺寸 L 值^[8]

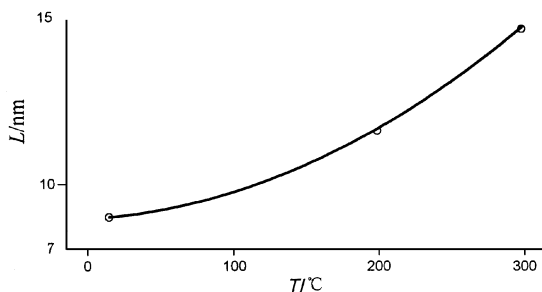


图 2 退火温度对 PTh 的 L 影响

1.2 Stokes 法^[9]

当仅考虑由平均点阵畸变 X 引起的线形宽化时, Stokes 提出畸变 X 与衍射线宽度 U_s 有下述关系:

$$X = U_s \operatorname{ctg} \theta / k' \quad (2)$$

式中 $k' = 2 \overline{\alpha}$ 。

Scherrer 法和 Stokes 法中衍射线宽 U 的计算是由衍射线宽产生的原因决定。对由微晶尺寸效应引起的线形宽化, $B_c = b_c + U_c$ (适用于 Scherrer 法)。对由微应力畸变引起的线形宽化, $B_s^2 = b_s^2 + U_s^2$ (适用于 Stokes 法)。这里 B_c, B_s 和 b_c, b_s 是实验样品和标准样品测得的衍射强度线形经 K_{a1}, K_{a2} 双线分离后计算出的积分宽度。 U_c, U_s 分别为由 Scherrer 法和 Stokes 法得到的纯谱线增宽。

上述两种方法, 如果只存在一种线形宽化来源, 则可试探其衍射峰积分宽度是随 $\operatorname{ctg} \theta$ 的增加而增加, 还是随 $1/\cos \theta$ 的增加而增加, 以便确定是畸变效应还是微晶尺寸效应所引起的线形宽化。从而决定用 Scherrer 法还是 Stokes 法进行分析计算。实际上, 上述两种形变效应不可能独立存在, 而是介于两者之间, 当微晶尺寸改变时, 微应力畸变也要改变。故单用上述每一种方法描述结构变化都要造成较大的近似。

1.3 Voigt 积分宽度法^[10, 11]

当微晶尺寸和点阵畸变同时存在时, 1978 年 Langford 提出了 Voigt 函数法, 这种方法巧妙地选用了中间变量 K , 使得近似函数法变成了单峰测试晶体尺寸和点阵畸变的简易快速方法。理论上 Voigt 函数是柯西与高斯函数的卷积。当柯西、高斯和 Voigt 函数的积分宽度分别为 U_c, U_g, U 时, 则可有满意的近似公式:

$$U_c U_g = 1 - (U_g U)^2$$

此法适用于 $0.63665 < 2w/U < 0.93949$ 的情况, 因为对任何一个衍射强度分布曲线确定以后, 则它的 3 个量, 即:

$$K = U_c / \overline{\operatorname{ctg} \theta} U_g \text{ 和 } 2w/U, U_g/U \quad (3)$$

都是唯一确定的, 其中 $2w$ 及 U 是衍射峰的半高宽和积分宽度, U_c 和 U_g 是衍射峰的柯西和高斯积分宽度分量, 故式 (3) 中只要能确定一个量, 譬如形状因子 $2w/U$, 则通过查表就可确定 K 和 U_g/U , 从而可进一步确定 U_c 和 U_g 分量。理论和实验结果都表明微应力畸变效应引起衍射线宽化可以近似用高斯函数线形描述, 而微晶

尺寸效应更接近柯西线形函数。实验上测出样品 X 射线衍射线形 $h(x)$ 和标样 X 射线衍射线形 $g(x)$, 经 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 双线分离后, 算出它们的半高宽 $2w(h)$ 和 $2w(g)$ 与积分宽度 $U(h)$ 和 $U(g)$ 。由式 (3) 中的形状因子 $2w(h)/U(h)$ 及 $2w(g)/U(g)$ 可以通过查表分别求得它们的高斯和柯西分量 B_c, b_c, B_g, b_g , 代入式 $B_c = b_c + U$ 和 $B_g^2 = b_g^2 + U_g^2$ 中得到物理线形 $f(x)$ 的高斯与柯西积分宽度分量 U_c 和 U_g 。再分别代入式 (1) 和 (2) 中得到微晶尺寸 L 和畸变大小 X 。

2 Hosemann 次晶模型法^[12]

如果结晶点阵是完整的, 微晶大小可使用 Scherrer 方程从衍射峰宽度求出。对第二类点阵畸变, 即次晶结构, 它是由近邻分子链的不完整堆砌引起的, 它不同于原子或原子基团偏离理想位置或被其它元素取代而产生的第一类晶格畸变。高聚物在加工成型过程中, 在外场作用下, 大多具有次晶结构。根据 Hosemann 提出的次晶模型概念可知, 微晶大小引起的谱线增宽不取决于衍射面级次, 而次晶畸变和微应力畸变引起的谱线增宽则取决于衍射面的级次, 由此 Hosemann 导出了计算微晶尺寸和畸变的公式。假设衍射线形符合柯西函数时, 由微应力

引起的线形宽化:

$$U_c = 1/L_{hkl} + 2\langle g^2 \rangle^{1/2} < g^2 \rangle^{1/2} \cdot m/d_0 \quad (4)$$

由畸变引起的线形宽化:

$$U = 1/L_{hkl} + c^2 g_{p,c}^2 \cdot m^2/d_0 \quad (5)$$

假设衍射线形符合高斯函数时, 由微应力引起的线形宽化:

$$U_c = 1/L_{hkl}^2 + 2\langle g^2 \rangle \cdot m^2/d_0^2 \quad (6)$$

由畸变引起的线形宽化:

$$U_g = 1/L_{hkl}^2 + c^4 g_{p,g}^4 \cdot m^4/d_0^2 \quad (7)$$

U 代表除去仪器宽化后, 以弧度为单位的积分宽度; m 是衍射面的级次; d_0 为第一级衍射面间距。以 U_c 对 m, m^2 或 U_g 对 m^2, m^4 作图可从直线截距和斜率分别求得微晶尺寸 L_{hkl} 和次晶畸变 g_p , 微应力畸变 $\langle g^2 \rangle$ 。

应用 Hosemann 次晶模型, 作者曾计算了聚乙烯醇/聚 N -乙烯基吡咯烷酮 (PVAl/PVP) 共混物在不同组分比下的微晶尺寸和点阵畸变^[13]。在这一例子中采用 (100), (200) 两晶面, 计算中分别用柯西函数和高斯函数逼近样品实测线宽和仪器线宽。应用式 (5) 和式 (7), 分别以 U 对 m^2 和 U_g 对 m^4 作图 (图 3), 则由直线的截距和斜率可求出 L_{100}, g_p , 用式 (6), 除 L_{hkl} 值外, 还可给出 $\langle g^2 \rangle$ 的值 (表 1)。

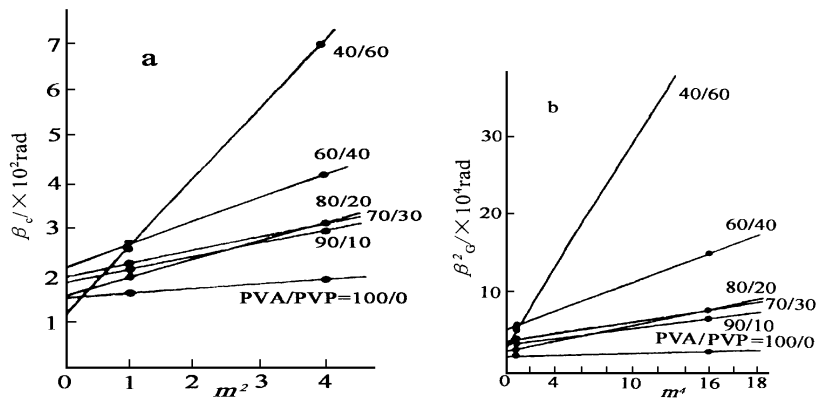


图 3 PVAl/PVP 样品的 (a) $U_c - m^2$ (b) $U_g - m^4$ 曲线

由 Hosemann 提出的具有次晶结构的求微晶尺寸和点阵畸变的方法, 对所研究的系统需

存在两个以上同族晶面, 且微晶大小和点阵畸变产生的谱线加宽应分开独立考虑。该方法得

到的微晶尺寸是“重均”结果。

表 1 PVAl/PVP不同组分比下的 L_{100} 、 g_p 和 $\langle g^2 \rangle$ 值

PV Al / PV P	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	40/60
$L_{C,110}(\text{nm})$	6.53	5.32	6.29	5.10	4.61	8.89
$g_{p,c}(\%)$	2.6	4.5	5.4	4.7	6.2	10.6
$L_{C,100}(\text{nm})$	6.18	4.76	5.29	4.57	3.91	5.01
$g_{p,c}(\%)$	4.4	6.3	6.9	6.5	8.0	11.3
$\langle g^2 \rangle_G(\%)$	0.02	0.12	0.18	0.14	0.31	1.28

3 Wilson 方差法^[14-16]

衍射谱线相对谱线重心偏离的均方值称为方差。用符号 W 表示,即

$$W_{\vartheta} = \frac{\int (\vartheta - \langle \vartheta \rangle)^2 I(\vartheta) d(\vartheta)}{\int I(\vartheta) d(\vartheta)}$$

(8)

式 (8) 又称为 W 的二次矩。一般对 W 的 n 次矩为

$$W_{n\vartheta} = \frac{\int (\vartheta - \langle \vartheta \rangle)^n I(\vartheta) d(\vartheta)}{\int I(\vartheta) d(\vartheta)}$$

(9)

特别是当 $n=4$ 时称 W_4 为四次矩。式中 $\langle \vartheta \rangle$ 为谱线重心, 定义为

$$\langle \vartheta \rangle = \frac{\int \vartheta \cdot I(\vartheta) d(\vartheta)}{\int I(\vartheta) d(\vartheta)}$$

(10)

$I(\vartheta)$ 是任意以 (ϑ) 衍射角为变量的 X 射线衍射强度。

Wilson 根据方差的加和性, 同时考虑了晶粒大小和畸变对谱线宽化的影响, 得到式 (11):

$$(W_{\vartheta} \cos \vartheta) / (\Delta \vartheta \lambda) = 1 / (2^2 L_{hkl})$$
$$+ 4 \sin \vartheta \tan \vartheta / (\lambda \cdot \Delta \vartheta) \cdot \langle e^2 \rangle$$

(11)

其中 W_{ϑ} 为方差, $\Delta \vartheta$ 是测量的角度范围, L_{hkl} 为 (hkl) 晶面微晶尺寸, $\langle e^2 \rangle$ 为微晶畸变参数

作出 $W_{\vartheta} [\cos \vartheta \lambda \Delta(\vartheta)]$ 随 $4(\sin \vartheta \tan \vartheta) \lambda \Delta(\vartheta)$ 的变化图, 由纵坐标的截距可求得 L_{hkl} 值, 由斜率可求得 $\langle e^2 \rangle$ 值。

由于线性方差敏感地依赖于背底水平的选择和积分范围的变化, 因此必须对所得衍射谱图进行精确的背底扣除和断尾校正。目前此种方法大部分用于金属及合金样品的衍射图形分析。Aqua 用此法处理了冷加工和退火的 SAP-Al 锉屑, 得到的每个晶面 (hkl) 的方差数据列在表 2 中。同时给出了 $W_{\vartheta}(\cos \vartheta) \lambda \Delta(\vartheta)$ 随 $4 \sin \vartheta \tan \vartheta \lambda \Delta(\vartheta)$ 的变化图 (图 4)^[17]。

表 2 SAP-AL 的方差分析结果

hkl	方差 $(\vartheta)^2$		范围	
	$\vartheta / (^\circ)$	退火	冷加工	$\Delta \vartheta / (^\circ)$
111	38.36	0.0046	0.00188	1.28
200	44.03	0.00537	0.0250	1.44
220	65.03	0.00513	0.0355	1.76
311	78.16	0.00575	0.0429	1.76
222	82.38	0.01295	0.0466	2.00
400	99.00	0.00920	0.1409	3.00
331	111.95	0.00992	0.1193	3.00
420	116.51	0.01322	0.1385	3.24

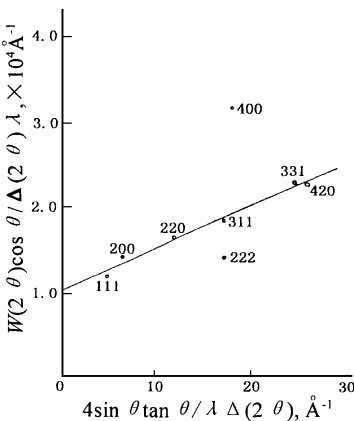


图 4 对 SAP-AL 样品八个衍射面的方差函数曲线

4 方差范围函数法^[18-22]

从描述次晶结构的 Vainsh tein 模型出发, 并假设衍射线形分布可由高斯函数描述, 则在 S 方向的衍射强度公式为:

$$I(s) = \int_0^L V(t) Y(t) \cos(2\pi \cdot s \cdot t) dt$$

(12)

令 $A(t) = V(t) Y(t)$

则
$$I(s)=\int_0^L A(t)\cos(2\pi s\cdot t)dt\tag{13}$$

式 (12) 中 $V(t)=L-t$, $Y(t)=\exp(-Dt)$, 其中 L 是平均微晶尺寸; $D=2c^2g^2/d$ 是畸变参数, g 是微应力畸变; d 是衍射面间距。根据式 (13), Wilson 给出了以弧度为单位的方差 W_s 表示:

$$W_s=-1/(4c^2)[2eA'(0)/A(0)+A''(0)/A(0)]\tag{14}$$

其中 $A'(t)$, $A''(t)$ 代表 $A(t)$ 对 t 的一次和二次求导; $A(0)$ 是当 $t\rightarrow 0$ 时的 $A(t)$ 值; e 是总的衍射范围。

因为 $A(t)=(L-t)\exp(-Dt)$
 $A(t)/A(0)=(1-t/L)\exp(-Dt)$
 $A'(0)/A(0)=-[(1/L)+D]$
 $A''(0)/A(0)=(2D/L)+D^2$

将它们代入式 (14) 得:
$$W_s=-1/(4c^2)\{-2[(1/L)+D]+(2D/L+D^2)\}$$
$$=e/(2c^2)[(1/L)+D]-(D/2c^2)(1/L+D/2)$$
$$=k_0e-W_0\tag{15}$$

其中 $k_0=1/(2c^2)(D+1/L)$ $\tag{16}$

$$W_0=1/(4c^2)(D^2+2D/L)\tag{17}$$

由式 (8) 可以求出 W_s

方差 W_s 是衍射范围 e 的线性函数, 所以由 $W_s\sim e$ 图中的斜率和截距即可得到两个结构参数 L 和 D 或 g 作为例子, 图 5 给出了 LDPE/EPO 的 $W_s\sim\sigma$ 图示。表 3 是不同组分比的 W_0 和 K 值, 表 4 是利用方差范围函数法求得的不同组分比 LDPE/EPO 的 $L_{110(200)}$ 和 $g_{(110(200))}(\%)$ 值^[23~25]。

这样我们使用一个衍射面就可求得微晶尺寸和微应力畸变值 Mitra 和 Chordhuri 指出使用一个衍射面求得的结构参数值比用多个衍射面求得的数值更为精确。由方差范围函数方法得到微晶尺寸具有“数均”意义, 一般 $L_{\text{重均}}>$

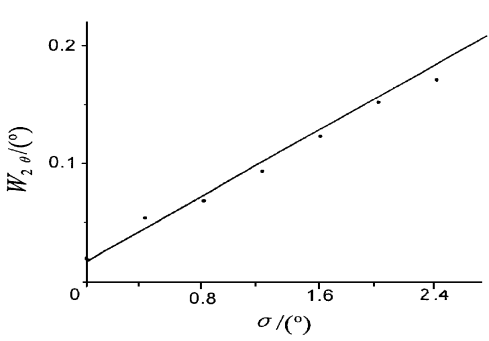


图 5 LDPE/EPO= 100/0 时的 $W_s\sim\sigma$ 曲线

表 3 LDPE/EPO 共混体系 $W_s\sim\sigma$ 回归分析结果

LDPE/EPO	L_{hkl}	W_0	K	相关系数 R
100/0	110	0.013	0.0714	0.999
	200	0.026	0.117	0.999
80/20	110	0.014	0.0725	0.999
	200	0.026	0.120	0.999
60/40	110	0.010	0.0700	0.999
	200	0.031	0.140	0.999
40/60	110	0.008	0.068	0.999
	200	0.040	0.176	0.995
20/80	110	0.003	0.065	0.939
	200	0.056	0.260	0.990
0/100	110	0.0015	0.071	0.985
标准样品	110	0.001	0.0242	0.992
	200	0.001	0.0373	0.997

表 4 LDPE/EPO 共混物的微晶尺寸和晶格畸变

DPE/EPO	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
L_{110}/nm	14.34	14.32	13.25	13.12	11.93	9.86
$g_{110}/\%$	2.68	2.77	2.30	2.05	1.09	0.50
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	—

5 四次矩法^[26~30]

由式 (13), 对次晶结构系统, Mitra 给出了用四次矩法计算微晶尺寸和微应力畸变的表达式:

$$-=-\frac{e_1^3+e_2^3}{6c^2}\cdot\frac{A'(0)}{A(0)}+\frac{e_1+e_2}{8c^4}$$

$$\cdot \frac{A'''(0)}{A(0)} + \frac{1}{16c^4} \cdot \frac{A^{(4)}(0)}{A(0)} \quad (18)$$

这里 $\frac{A'''(0)}{A(0)} = - [(3D^2/L) + D^3]$, $\frac{A^{(4)}(0)}{A(0)} = [(4D^3/L) + D^4]$, 令 $e_1 = e_2 = e/2$, 则

$$- (e) = \frac{e^3}{24c^2} \left[\frac{1}{L} + D \right] - \frac{e}{8c^4} \left[D^3 + \frac{3D^2}{L} \right] + \frac{1}{16c^4} \left[D^4 + \frac{4D^3}{L} \right] \quad (19)$$

$$\frac{d(e)}{de} = \frac{1}{8c^2} \left(\frac{1}{L} + D \right) e^2 - \frac{1}{8c^4} \left(D^3 + \frac{3D^2}{L} \right)$$

$$= A_1 e^2 + A_2 \quad (20)$$

其中

$$A_1 = \frac{1}{8c^2} \left(\frac{1}{L} + D \right) \quad (21)$$

$$A_2 = \frac{1}{8c^4} \left(D^3 + \frac{3D^2}{L} \right) \quad (22)$$

根据式 (20), 作 $\frac{d}{de} \sim e^2$ 将得到斜率为 A_1 , 截距为 A_2 的直线 再由式 (21) 和式 (22) 联解

求得 L 和 D , 而 $D = 2c^2 g^2 / d$, 由此可得到畸变参数 g

用式 (15) 和式 (20) 得到的 K_0, W_0, A_1 和 A_2 都是角度单位 这些值都必须乘以相应的转换因子 $C = \frac{\pi \cos \theta_0}{180 \lambda}$ (θ_0 是衍射峰的 Bragg 角, λ 是 X 射线波长) 化为弧度. 由上两式可知, 为了由角度转为弧度, 应有 $K_0(\text{角度}) \rightarrow CK_0(\text{弧度})$; $W_0(\text{角度}) \rightarrow C^2 W_0(\text{弧度})$; $A_1(\text{角度}) \rightarrow CA_1(\text{弧度})$; $A_2(\text{角度}) \rightarrow C^3 A_2(\text{弧度})$

由方差范围函数法 (即二次矩) 和四次矩法得到的微晶尺寸是“数均”结果. 因此 Scherrer 法算得的微晶尺寸 > 矩法算得的微晶尺寸.

作者曾对 PA1010+ BMI 体系利用四次矩法求得了在不同 BMI 含量下对 PA1010 的 (100) 和 (010) 两衍射面的 L 和 g 值 (图 6, 表 5) ^[31, 32].

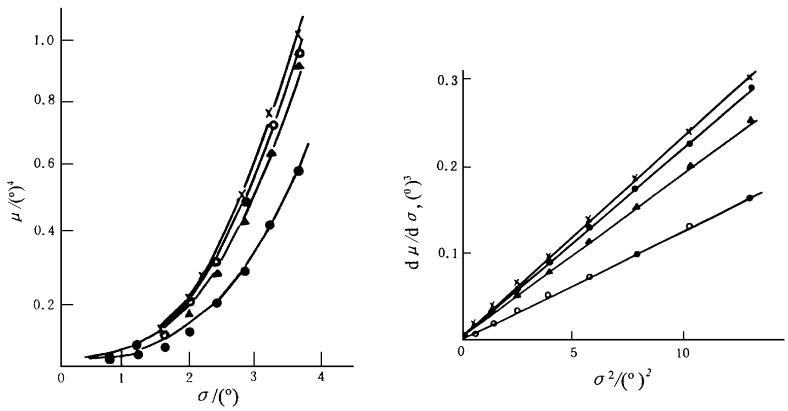


图 6 PA1010+ BMI 样品的 $\mu \sim \sigma$ 和 $d\mu/d\sigma \sim \sigma^2$ 曲线
● — PA1010; $\triangle$ — PA1010+ 1% BMI;
 $\times$ — PA1010+ 2.5% BMI; $\circ$ — PA1010+ 5% BMI

表 5 由四次矩法求得的 PA1010+ BMI 的 A_1, A_2, L, g 值

样品	A_1		A_2		L / nm		$g \%$	
	100	010	100	010	100	010	100	010
PA1010	0.0126	0.0684	0.0004	0.1217	14.36	3.87	2.9	0.8
PA1010+ 1% BMI	0.0193	0.0690	0.0028	0.1333	14.03	4.11	4.6	8.2
PA1010+ 2.5% BMI	0.0227	0.0803	0.0050	0.2042	13.42	3.42	5.1	8.7
PA1010+ 5% BMI	0.0219	0.0741	0.0040	0.1672	12.09	3.86	4.8	8.5

6 几点说明

1 近似函数法和 Hosemann 方法都只能是将应变效应和微晶尺寸效应可分开时使用。即采用柯西线宽近似法时,只考虑微晶尺寸效应。而只注意应变效应时,则用高斯线宽近似法。事实上具有次晶结构系统一般这两种效应均存在,仅考虑其中一种必然造成计算结果的偏差。

近似函数法处理简单,仅用一个衍射面即可得到此晶面的线型宽化和微应力畸变值。Hosemann 方法则必须有两个以上同族晶面方可,这限制了它的应用。

2 Vogit 方法采用一个晶面,可以同时考虑微晶尺寸效应和应力畸变效应,方法也比较简便。但此法对背底截断误差敏感,在实际处理时,背底的扣除应仔细;误差分析表明,当线形宽化主要是由点阵畸变(或微晶大小)引起时,使用此法得到的微晶尺寸(或微应力畸变)误差较大,因此使用 Voigt 函数法时,一定注意相应的误差分析。深入研究表明 Vogit 方法是 Warren-Averbach 傅氏分析法的一种简化。由于此方法与傅氏分析法相比较计算量大为简化,故被广泛采用。

3 Warren-Averbach 傅氏分析法在逻辑构思与数学推理方面严谨。所有近似函数法都是假设以某种近似函数代替衍射强度曲线,而傅氏分析法是直接将实验曲线展成傅氏级数,由傅氏变换求出相应的傅氏系数而得到微晶尺寸和应力畸变值。但此法最大的不足是必需具备二个以上的同族晶面,对高聚物材料而言一般是很难达到的。其次是有“弯勾现象”,尽管近年来为克服“弯勾现象”采用一些新的处理方法,但仍不尽人意。再者这一方法计算量大,基于上述原因,本文未作介绍,有兴趣的读者可参考有关专著^[33~40]。

4 方差范围函数法和四次矩法对背景的扣除,积分范围的选择(即所谓断尾效应)非常敏感,它们将直接影响所得结果的精度。必须对

实际测得的衍射线形(实验样品和标准样品)进行洛伦兹校正,极化因子和吸收校正,以及背底扣除和断尾校正^[41,42]。

7 参考文献

- 1 Wang Jing-L, Harrison I R. (In Fava R A. ed) Method of experimental physics Vol. 16B, New York: Academic press Inc, 1980
- 2 Hosemann R and Bagchi S N. Direct Analysis of Diffraction by Matter, Amsterdam: North Holland, 1962
- 3 Cackovic H, et al. J Macromol Sci Phys, 1979, B25 145
- 4 Kulshreshtha A K. J Appl Cryst, 1971, 4 116; ibid, 1971, 4 125
- 5 Kakudo M and Kasai N. X-ray Diffraction by Polymer. Amsterdam: Elsevier, 1972
- 6 Guinier A. X-ray Diffraction in Crystals Imperfect Crystals and Amorphous Bodies. San Francisco: Freeman, 1963
- 7 Alexander L E. X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, New York: Wiley-Interscience, 1976
- 8 Z Mo, K-B Lee, et al. Macromolecules, 1985, 18 1972
- 9 Stokes A R, Proc Phys Soc, 1948, A61 382
- 10 Langford J. J Appl Cryst, 1978, 11 10
- 11 De Keijser Th H, et al. J Appl Cryst, 1982, 15 308
- 12 Bonart R, Hosemann R, et al. Polymer, 1963, 4 199
- 13 张宏放,莫志深等.应用化学, 1990, 7(3): 47
- 14 Wilson A J C. Proc Phys Soc, 1963, 80 41
- 15 Wilson A J C. J Appl Cryst, 1973, 6 230
- 16 Wilson A J C. Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry. Eindhoven: Philips, 1963
- 17 Aqua E N. Acta Cryst, 1966, 20 560
- 18 Vainshtein B K. Diffraction of X-Ray by Chain Molecules. Amsterdam: Elsevier, 1966
- 19 Mitra G B, Mukherjee P S. J Appl Cryst, 1981, 14 421; ibid, 1974b, 7 350
- 20 Viswanathan S. J Appl Cryst, 1972, 5 300
- 21 Mitra G B. Acta Cryst, 1964, 17 765
- 22 Wilson A J C. J Appl Cryst, 1972, 5 301
- 23 高 焕,莫志深等.高分子学报, 1993, 2 184
- 24 高 焕,莫志深等.应用化学, 1990, 7(2): 35
- 25 Hamml R, et al. J Appl Phys, 1975, 46 4199
- 26 Mitra G B. Brit J Appl Phys, 1964, 15 917
- 27 Mitra G B, et al. J Appl Cryst, 1981, 14 421
- 28 Mitra G B. Brit J Appl Phys, 1965, 16 77; ibid, 1966, 17 1319
- 29 Gangulee, A. J Appl Cryst, 1974, 7 434

30

Mitra G B, et al. Acta Cryst, 1974a, A30 388; ibid, 1970, B26 2124

31

Zhang Hongfang, Mo Zhishen, et al. CCL, 1994, 5 351

32

Zhang Hongfang, Mo Zhishen, et al. Chin J Appl Sci, 1995, 13 210

33

Langford J I, Wilson A J C (Ramachandran G N, ed,) Crystallography and Crystal perfection, New York: Academic Press, 1963

34

Halder N C, Wanger C N J, Advances in X-ray analysis, New York: Plenum Press, 1966

35

Mishra N K, et al. Acta Crystallogr, 1967, 23 867

36

Mitra G B, et al. Brit J Appl Phys, 1966, 17 1319

37

Pike E R, et al. Brit J Appl Phys, 1959, 10 57

38

Warren B E. X-ray Diffraction. London: Addison-Wesley, 1969

39

Klug H P, Alexander L E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials New York: John Wiley, 1974

40

Crist B, et al. J Appl Sci Polym Phys Ed, 1979, 17 1001

41

Langford J I. J Appl Cryst, 1968a, 1 48; ibid, 1968b, 1 131

42

Edwards H J et al. J Appl Cryst, 1970, 3 165; ibid, 1971, 4 43; ibid, 1971a, 4 319; ibid, 1971b, 4 472 and see ref. [4], [37]

Crystallite Size and Lattice Distortion for the Analysis of Polymer X-ray Diffraction Line Broadening

Zhang Hongfang, Gao Huan, Liu Siyang, Mo Zhishen
(Polymer Physics Laboratory, Changchun Insititute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

Summary In this paper five kinds of method to calculate crystallite size and lattice distortion for the analysis of polymer X-ray diffraction line broadening were reviewed. Five kinds of method are the approximation function method, Hosemann paracrystalline structural variance analysis method, Wilson variance method, Variance-range function method and fourth central moment method. Use ways and conditions for the methods above mentioned were described in more detail, and given some applied examples in our laboratory.

Key words Polymer, X-ray diffraction line broadening, Crystallite size and lattice distortion

(上接第 22页)

Discotic Liquid Crystals (I) Aggregate Structure and Molecular Engineering

Wang Tao, Zhou Enle
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Summary This paper introduce the phase classification and aggregate structure of discotic liquid crystals. Molecular engineering, LB film and liquid crystalline elaster studies of discotic system are also reviewed.

Key words Discotic liquid crystal, Molecular engineering, LB film, Liquid crystalline elaster