

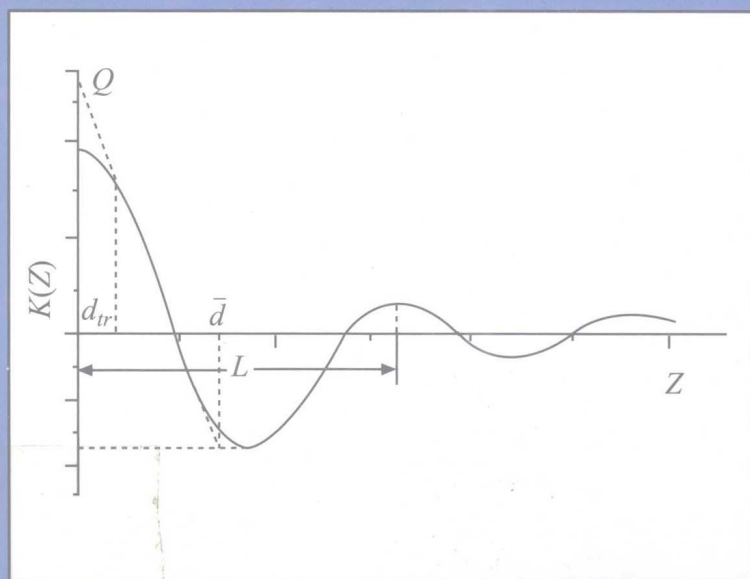
21世纪科学版化学专著系列

晶态聚合物结构 和X射线衍射

(第二版)

莫志深 张宏放 张吉东 编著

CH



科学出版社

21 世纪科学版化学专著系列

晶态聚合物结构 和 X 射线衍射

(第二版)

莫志深 张宏放 张吉东 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一本较全面反映 X 射线在聚合物各领域应用的专著, 全书共十五章。第一章至第五章论述了相关基础理论: 聚合物 X 射线晶体学基础、晶态聚合物、X 射线物理基础、聚合物 X 射线衍射、实验方法; 第六章至第十五章较全面介绍了 X 射线衍射在聚合物中的具体应用: 聚合物 X 射线衍射图分类、聚合物材料的结构鉴定、多晶法测定聚合物晶体结构、聚合物材料的结晶度、聚合物材料的取向度、聚合物材料微晶尺寸和点阵畸变、聚合物材料的小角 X 射线散射、聚合物材料掠入射 X 射线衍射、非晶态聚合物材料的 X 射线散射、同步辐射 X 射线散射等。

本书可作为高等院校和科研院所高分子专业研究生的教学用书, 对从事高分子科研和生产技术与工程技术的人员来说, 也是一本有价值的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

晶态聚合物结构和 X 射线衍射/莫志深, 张宏放, 张吉东编著. —2 版.
—北京: 科学出版社, 2010

(21 世纪科学版化学专著系列)

ISBN 978-7-03-029003-8

I. ①晶… II. ①莫…②张…③张… III. ①晶体化学-高聚物结构
②晶体化学-高聚物结构-X 射线衍射 IV. ①0743

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 182050 号

责任编辑: 黄 海 刘 冉/ 责任校对: 张凤琴

责任印制: 钱玉芬/ 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达胶印有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 10 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)

2010 年 10 月第 二 版 印张: 33 1/4

2010 年 10 月第二次印刷 字数: 700 000

印数: 2 501—4 700

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

第二版前言

2003 年出版的《晶态聚合物结构和 X 射线衍射》(第一版)的前言已指出,该书是作者多年科研和教学汇集而成的专著,迄今六年有余,其间高分子科学与技术的新理论、新方法和新仪器均有了明显的发展。该书是一本较全面反映 X 射线在聚合物各领域应用的专著,应部分读者要求,作者愿对其进行修改和补充,供高等学校和科研院所研究生及高分子科研和生产技术与工程技术人员参考。

我十分有幸邀请了国内知名学者中国科学技术大学李良彬教授,撰写了第十五章同步辐射 X 射线散射在聚合物材料研究中的应用。

感谢科学出版社对本书再版的关心和支持。

本书第二版由莫志深、张宏放、张吉东共同编写,全书由莫志深统稿、审校。限于作者的学识水平,第二版仍可能存在缺点和错误,诚挚希望读者批评指正。

感谢刘结平博士、王尚尔博士、喻龙宝博士、刘天西博士、李三喜博士、那辉博士、姬相玲博士、朱诚身博士、安玉贤博士、乔秀颖博士、郑京桥硕士、刘思杨硕士、邱兆斌博士、肖学山博士、张庆新博士、张志豪博士、任敏巧博士、陈庆勇博士、宋剑斌博士、孙小红博士和张会良博士等,他们先后在本组工作期间取得的科研成果,大大丰富了本书的内容。感谢中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室提供了良好的科研和生活条件,使师生间深深感受到科研的乐趣以及生活的充实、精彩和愉快。

莫志深

2010 年 4 月于中国科学院长春应用化学研究所
高分子物理与化学国家重点实验室

第一版前言

本书是以作者自 1978 年以来在中国科学院长春应用化学研究所研究生教学及多年科研工作的积累为基础汇集而成的专著。内容包括：第一章聚合物 X 射线晶体学基础，但考虑到晶体几何学以及 X 射线晶体学在该章所引用的几本专著中已有全面深入的论述，因此，该章仅简述了晶体几何学基础，并重点强调高分子晶体的特点，目的是使读者了解我们所研究对象的特点；第二章晶态聚合物及第六章 X 射线衍射图分类着重叙述了聚合物晶体的形成与结构，以及一些典型晶态聚合物分子链的基本堆砌及物理图像；第三至五章着重介绍了 X 射线物理基础、聚合物 X 射线实验方法及基本原理，第七至十四章结合作者科研成果，并吸纳国内外相关最新结果，对 X 射线衍射在聚合物各个领域的应用作了较全面的论述。

本书可用做高等院校和科研院所硕士和博士研究生教学用书，对从事高分子科研和生产的科技人员与工程技术人员也是一本有价值的参考书。

本书得以出版，承蒙中国科学院科学出版基金的资助以及组内研究生、同事们帮助打印成书稿，作者在此表示衷心感谢。

应该说明的是，根据国家标准，“原子量”应为“相对原子质量”；“分子量”应为“相对分子质量”；“数均分子量”应为“数均摩尔质量”。晶体结构中大量习惯使用单位埃（ $\text{\AA}$ ，非法定单位， $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ ），为方便研究生、科研和工程人员阅读，本书仍使用习惯用法，敬请读者注意。

本书由莫志深、张宏放合写，限于作者的学识水平，尽管已做了种种努力，但缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

莫志深 张宏放

2002 年 10 月于中国科学院长春应用化学研究所
高分子物理与化学国家重点实验室

目 录

第二版前言

第一版前言

第一章 聚合物 X 射线晶体学基础	1
1.1 晶体	1
1.2 高分子晶体的特点	2
1.2.1 晶胞由链段构成	2
1.2.2 折叠链	4
1.2.3 聚合物晶体的晶胞结构重复单元	4
1.2.4 结晶不完善	4
1.2.5 结构的复杂性及多重性	4
1.2.6 聚合物晶体的空间群	5
1.3 晶胞和点阵	5
1.3.1 晶胞	5
1.3.2 点阵	5
1.3.3 点阵点、直线点阵及平面点阵的指标	8
1.4 晶体对称性、晶系与晶体空间点阵形式	9
1.4.1 晶体对称性	9
1.4.2 晶系	16
1.4.3 平面间距（晶面间距）	17
1.4.4 晶体空间点阵形式	17
1.5 点群	22
1.6 空间群	27
1.6.1 空间群及其推导举例	27
1.6.2 空间群描述	37
本章小结	42
习题	42
参考文献	43
第二章 晶态聚合物	44
2.1 高分子链的组成、构筑、构型及构象	44

2.2 高分子结晶过程	55
2.3 外场诱变下聚合物结晶及结构	59
2.3.1 重力场对聚合物形成的影响研究概况	59
2.3.2 应力、热、溶剂诱变下聚合物的结构变化	70
2.3.3 聚合物高压结晶和剪切场下的结晶	87
2.4 晶态聚合物结构	87
2.4.1 晶态高分子链的基本堆砌	88
2.4.2 某些典型聚合物的晶体结构	94
习题	134
参考文献	135
第三章 X 射线物理基础	138
3.1 X 射线的产生及其性质	138
3.2 X 射线谱	140
3.2.1 具有连续波长成分连续 X 射线	140
3.2.2 特征 X 射线	141
3.3 X 射线吸收	142
3.4 X 射线安全防护	144
3.5 X 射线源	144
习题	145
第四章 聚合物 X 射线衍射	146
4.1 原理	146
4.2 X 射线衍射强度	146
4.2.1 衍射强度公式	146
4.2.2 结构因子 F_{hkl} 及其计算	148
4.2.3 I_{hkl} 的计算	150
4.3 几个重要方程	151
4.3.1 Bragg 方程	151
4.3.2 Polanyi 方程	153
4.3.3 Laue 方程	153
4.4 倒易点阵 (倒易空间)	154
4.4.1 矢量代数中的矢量乘法	154
4.4.2 倒易点阵的概念及其与正点阵的关系	155
4.4.3 倒易点阵的某些应用	160
习题	164

附录 Laue 方程与 Bragg 方程的联系	164
第五章 实验方法	168
5.1 照相法	168
5.1.1 平面底片法	168
5.1.2 圆筒底片法 (回转晶体法)	170
5.1.3 德拜-谢乐法	172
5.2 衍射仪法	174
5.3 SAXS 方法	176
5.4 同步辐射 X 射线散射实验方法	177
习题	178
第六章 聚合物 X 射线衍射图分类	179
6.1 回转图 (纤维图)	179
6.2 粉末衍射图	179
6.2.1 照相法	180
6.2.2 衍射仪法	182
6.3 SAXS 图	185
习题	186
第七章 聚合物材料的结构鉴定	187
7.1 聚合物晶型及有规立构的分析鉴定	187
7.2 聚合物物相的鉴定分析	190
7.3 聚合物材料中各种添加剂的剖析	193
习题	193
第八章 多晶法测定聚合物晶体结构	194
8.1 目的和任务	194
8.2 聚合物晶体衍射的特点	194
8.3 聚合物晶体结构的测定原理	194
8.3.1 单胞参数及空间群的确定——圆筒底片法	198
8.3.2 单胞内晶体结构重复单元的确定	199
8.3.3 单胞内原子位置的确定	199
习题	206
第九章 聚合物材料的结晶度	207
9.1 结晶聚合物的结构模型	207
9.1.1 缨状胶束模型	207
9.1.2 插线板模型	207

9.1.3 结晶-非晶中间层	208
9.2 结晶度的概念	209
9.3 几种常用方法	209
9.3.1 X 射线衍射	209
9.3.2 量热法	210
9.3.3 密度测量	210
9.3.4 红外光谱法	211
9.4 X 射线衍射方法	212
9.4.1 作图法	212
9.4.2 Ruland 方法	220
9.4.3 X 射线衍射曲线拟合分峰算法	224
9.4.4 回归线法	226
习题	227
参考文献	228
第十章 聚合物材料的取向度	231
10.1 经验公式	234
10.2 单轴取向	234
10.2.1 单轴取向模型	234
10.2.2 Wilchinsky 非正交晶系取向模型	240
10.3 算例	243
10.3.1 聚乙烯 (PE)	243
10.3.2 聚丙烯腈 (PAN)	244
10.3.3 等规立构聚丙烯 (<i>i</i> -PP)	244
10.3.4 聚(4-甲基-1-戊烯)	245
10.4 双轴取向	246
10.5 取向非晶态聚合物材料的结构分析	254
10.5.1 取向非晶态聚合物材料取向态结构分析的 ODF 方法	254
10.5.2 取向非晶态聚合物材料取向态结构分析的 CDF 方法	255
习题	256
参考文献	256
第十一章 聚合物材料微晶尺寸和点阵畸变	258
11.1 引言	258
11.2 近似函数法	259
11.2.1 Scherrer 法	259

11.2.2 Wilson 法	263
11.2.3 Stokes 法	265
11.2.4 Voigt 积分宽度法	266
11.3 Warren-Averbach Fourier 分析法	271
11.4 Fourier 单线分析法	277
11.5 Hosemann 次晶模型法	278
11.6 方差函数法	280
11.6.1 Wilson 方差法	280
11.6.2 方差范围函数(二次矩)法	281
11.7 四次矩法	284
11.8 几点说明	285
习题	286
参考文献	287
第十二章 聚合物材料的小角 X 射线散射	288
12.1 引言	288
12.2 SAXS 仪及散射原理	289
12.2.1 SAXS 仪	289
12.2.2 单粒子散射	292
12.3 产生小角散射的体系	293
12.4 小角散射强度公式	295
12.4.1 粒子形状相同、大小均一的稀薄体系	295
12.4.2 粒子形状相同、大小不均一的稀薄体系	301
12.4.3 粒子形状相同、大小均一的稠密体系	304
12.4.4 稠密不均匀粒子体系	309
12.4.5 取向粒子体系的散射	311
12.4.6 任意体系的散射	314
12.4.7 互补体系散射的互易性	315
12.5 SAXS 的数据处理	316
12.5.1 试样要求	316
12.5.2 SAXS 强度数据的前处理	317
12.5.3 SAXS 绝对强度的计算	324
12.6 Guinier 作图法	327
12.7 微孔大小的测定	329
12.7.1 Fankuchen 逐次切线法	329

12.7.2 结晶粒子形状和尺寸测定	331
12.8 SAXS 图——长周期及散射花样	335
12.9 一维电子密度相关函数 (EDCF) 法	338
12.9.1 Strobl 方法	338
12.9.2 Vonk 方法	341
12.10 距离分布函数	344
12.11 两相体系边界层厚度——Porod 关系	346
12.11.1 引言	346
12.11.2 Porod 规律的负偏离修正	347
12.11.3 Porod 规律的正偏离修正	348
12.12 两相体系平均切割长度和比表面积的计算	349
12.12.1 Porod 方法计算两相体系平均切割长度	349
12.12.2 Stein 方法计算两相体系平均切割长度	350
12.12.3 比表面积 (S/V) 的计算	351
12.13 SAXS 方法研究聚合物相行为	352
12.14 分形维数	363
12.15 小角中子散射	370
12.15.1 中子源及 SANS 原理	370
12.15.2 SANS 仪	372
12.15.3 SANS 特点	373
12.15.4 SANS 的应用	373
12.16 聚合物材料结晶过程的结晶能量计算	374
12.16.1 预成核能 E_c	374
12.16.2 结晶成核能 E_n	375
12.16.3 晶核生长能 E_g	376
习题	377
参考文献	378
第十三章 聚合物材料掠入射 X 射线衍射	380
13.1 引言	380
13.2 掠入射 X 射线衍射的几何分类及实验方法简介	381
13.2.1 掠入射衍射的几何分类	381
13.2.2 掠入射 X 射线衍射仪	382
13.2.3 掠入射 X 射线衍射实验方法简介	384
13.3 掠入射衍射基本原理及应用	386

13.3.1 X 射线反射率	386
13.3.2 掠入射 X 射线衍射	397
习题	404
参考文献	404
第十四章 非晶态聚合物材料的 X 射线散射	405
14.1 非晶态聚合物	405
14.2 普适 X 射线散射强度方程	407
14.3 非晶态材料径向分布函数 (RDF)	409
14.3.1 单种原子非晶态材料径向分布函数	409
14.3.2 多种原子非晶态材料径向分布函数	411
14.4 非晶态材料的 X 射线散射实验方法	416
14.4.1 实验要求	416
14.4.2 X 射线散射实验	417
14.5 X 射线散射强度的数据处理	418
14.5.1 空气散射强度、多重散射强度和荧光辐射	418
14.5.2 偏振和吸收校正	418
14.5.3 非相干散射	419
14.5.4 样品散射强度的归一化	420
14.6 非晶态聚合物材料结构参数的计算	422
14.7 聚合物非晶态材料径向分布函数的计算示例	424
习题	428
参考文献	428
第十五章 同步辐射 X 射线散射在聚合物材料研究中的应用	430
15.1 同步辐射	430
15.1.1 同步辐射简介	430
15.1.2 同步辐射与聚合物材料	432
15.1.3 上海光源小角散射实验站	433
15.2 同步辐射 X 射线原位样品装置	435
15.3 同步辐射 X 射线散射在聚合物研究中的实例	438
15.3.1 同步辐射 X 射线散射研究聚合物结晶动力学	438
15.3.2 同步辐射 X 射线散射研究嵌段共聚物相变	443
15.3.3 同步辐射 X 射线散射研究流动场诱导聚合物结晶	448
15.3.4 同步辐射 X 射线散射研究聚合物材料结构与性能的关系	454
习题	457

参考文献	457
附录 1 聚合物晶体学数据	459
附录 2 Ag, Mo, Cu, Co 和 Fe 靶在不同衍射角 (2θ) 下的面间距 d	507
附录 3 基本物理常数	509
附录 4 晶面间距和单胞体积	510
附录 5 主族元素间化学键的键长	511
附录 6 多原子分子的键长与键角	512
附录 7 部分习题参考答案	513

第一章 聚合物 X 射线晶体学基础^[1-16]

X 射线是在 1895 年由德国物理学家伦琴 (W. C. Röntgen) 发现的, 因为当时对这种射线的本质还不了解, 伦琴把它称为 “X” 射线 (源于数学中常用 “X” 代表未知数)。后来为了纪念伦琴, 人们也称其为伦琴射线。X 射线一经发现, 就被医师们用做检查人体伤病的工具, 其后不久, 又被工程师们用来检查金属或其他不透明物体内部缺陷。但 X 射线的本质直到 1912 年才被肯定。同年, 劳埃 (Max von Laue) 等发现了 X 射线的晶体衍射现象, 证实了 X 射线和光同是一种电磁波, 但是波长较光更短。它的波长与在晶体中发现的周期具有相同的数量级。劳埃实验证明了晶体内部原子排列的周期性结构, 它使结晶学家手中增添了一种研究物质微细结构的极有利的工具, 使结晶学进入了一个新时代。稍后, X 射线衍射的基础理论和测定晶体结构的技术都得到了迅猛发展, 被测定的晶体结构和数目成倍增加。1920 年, 德国科学家施陶丁格 (Staudinger) 在系统地研究了许多聚合物的结构性质之后, 提出了大分子的假设, 并在其划时代的 “论聚合” 一文中, 提出了聚苯乙烯、聚甲醛、天然橡胶等聚合物具有线型长链结构式, 这在今天看来依然是正确的。几乎同时, 一些科学家已经开始用 X 射线测定聚合物晶体结构, 最先是纤维素晶体结构的研究, 但测得的聚合物晶胞尺寸并不比低分子的化合物大。当时, 绝大多数科学家强烈反对大分子学说, 认为大分子是由小分子 “缔合” 成的胶束——所谓 “胶束缔合论”。当时, 用 X 射线测得的聚合物晶体结构的结果被他们误解。他们认为, 所谓 “大分子”, 不会比 X 射线测得的结果大。大分子学说在当时受到激烈的围攻, Staudinger 坚持自己发现大分子的科学真理, 表现了高度勇气, 坚持了高分子大小和其晶胞大小无关的观点, 开拓了一个崭新的领域。1953 年, 他因 “链状高分子化合物的研究” 的卓越贡献被授予诺贝尔化学奖。

产生上述反对科学真理现象的主要原因, 是当时大多数科学家一方面受到 “胶束缔合论” 的束缚, 另一方面对聚合物结晶的特点还不了解。故本章从讨论高分子结晶的特点入手, 对聚合物 X 射线晶体学作简明叙述。

1.1 晶 体

低分子物质 X 射线晶体学是聚合物晶体学的基础。

什么是晶体? 晶体是由原子、离子或分子在三维空间周期性排列构成的固体物质。被一个空间点阵贯穿始终的固体称为单晶体, 许多小单晶体按不同取向聚

集而成的固体称多晶体。在绝大多数情况下，用于实验的聚合物样品均为多晶体。从数学（或物理）角度，晶体可以看做：晶体 = 点阵 + 结构基元（或晶体等于点阵和结构基元相互作用的结果）。对低分子物质，结构基元可以是原子、离子或分子；对高分子，结构基元是指可结晶的高分子“链段”。为此，IUPAC 于 1988 年建议从熔体结晶的高分子链伸展成杆状（stems）的部分链段是折叠链片晶的基元，即杆状链段是结晶的基元。

1939 年，C. W. Bunn 首先使用多晶 X 射线衍射方法，测定了聚乙烯的晶体结构，所得结果今天看来仍然是正确的，从而奠定了聚合物晶体学基础。

聚合物晶体除与低分子物质晶体共有特征，如晶体对称性、对 X 射线产生衍射、自发形成多面体外形以及平整晶面、均匀性（宏观观察）、各向异性（微观观察）外，还具有下面一些特点。

1.2 高分子晶体的特点

1.2.1 晶胞由链段构成

聚合物晶胞是由一个或若干个高分子链段构成的，除少数天然蛋白质以分子链球堆砌成晶胞外，在绝大多数情况下，高分子链以链段（或化学重复单元）排入晶胞中，一个高分子链可以穿越若干个微晶晶胞 [图 1.1 (b)]。X 射线衍射测得聚合物晶胞尺寸正好是高分子链段（或结构重复单元）的长度，这与一

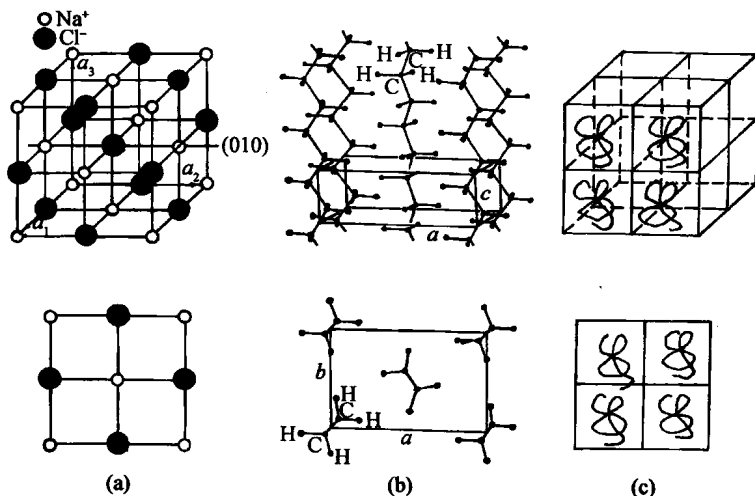
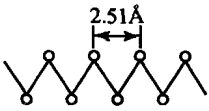
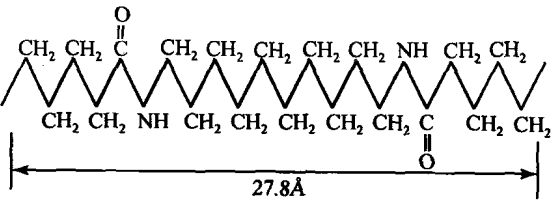
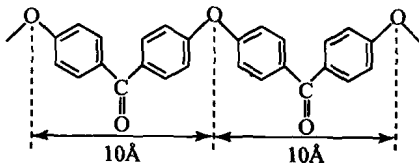
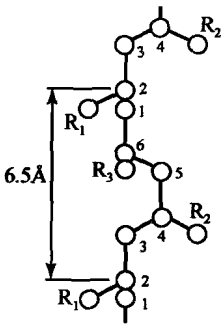
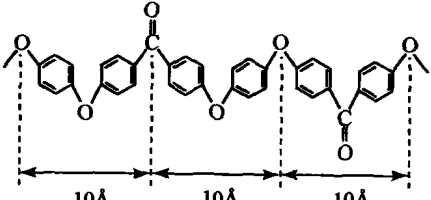


图 1.1 低分子物质晶胞与聚合物晶胞比较

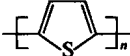
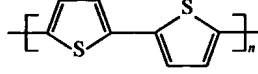
(a) 低分子晶体 (NaCl); (b) 聚合物晶体 (PE); (c) 蛋白质晶体

般低分子物质以原子或分子等作为单一结构单元排入晶胞有显著不同 [图 1.1 (a)], 晶态高分子链轴与一根结晶主轴平行。表 1.1 给出了某些聚合物的化学重复单元和晶体结构重复单元。

表 1.1 某些聚合物的化学重复单元及晶体结构重复单元

聚合物	化学重复单元	晶体结构重复单元	N Z L
PE	$[-CH_2-CH_2-]_n$	 ○ 表示 C 原子	2 2 2
尼龙 1010	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{+C-} \end{array} \left(\text{CH}_2 \right)_8 \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-N} \end{array} \left(\text{CH}_2 \right)_{10} \text{N}^+ \text{H}^-$	 27.8 Å	1 1 1
PEK	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	 10 Å	2 2 2
i-PP	$[-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-]_n$	 6.5 Å	4 4 12
PEEK	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	 10 Å	2 2 $2 \times \frac{2}{3}$

续表

聚合物	化学重复单元	晶体结构重复单元	N	Z	L
PTh			2	2	4

注：① N 为通过一个晶胞的分子链数目； Z 为一个晶胞中含晶体结构重复单元的数目（ $n=Z$ ）； L 为一个晶胞中含有化学重复单元的数目（ $L=Z \times n$ ）； n 为一个晶体结构重复单元中含有化学重复单元的数目。

②PE、尼龙 1010、PEK 的化学重复单元与晶体结构重复单元相同，*i*-PP、PEEK、PTh 的化学重复单元与晶体结构重复单元不同。

1.2.2 折叠链

在大多数情况下，高分子链以折叠链片晶形态构成高分子晶体。

1.2.3 聚合物晶体的晶胞结构重复单元

表 1.1 表明构成高分子晶胞的晶体结构重复单元数目 Z 有时与其化学重复单元数目 L 并不相同。

1.2.4 结晶不完善

由于高分子链内以原子共价键连接，分子链间存在范德华（van der Waals）力或氢键相互作用，使得其结晶时，链自由运动受阻，妨碍链规整堆砌排列，使聚合物只能部分结晶并且产生许多畸变晶格及缺陷——结晶不完善。所谓结晶聚合物，实际上是部分结晶，其结晶度常常在 50% 以下。目前合成的聚合物的单晶尺寸很小（ $<0.1\text{mm}$ ），仅供电子显微镜（EM）用，不适用于 X 射线衍射。

1.2.5 结构的复杂性及多重性

最近研究表明，结晶聚合物通常为结晶、非晶、中间层、“液态结构”、亚稳态等构成的共存体系，常处在热力学不平衡状态，因此它的熔点不是一个单一温度值，而是存在一个温度范围（熔限）。加于聚合物一个很小的外场力，有时可以在很大程度上改变部分聚合物中结晶-非晶的平衡态，有利于聚合物结晶提高熔点。对聚合物结晶不仅要考虑如通常低分子结晶的微观结构参数，还要考虑聚合物的“宏观”结构参数（表 1.2）。