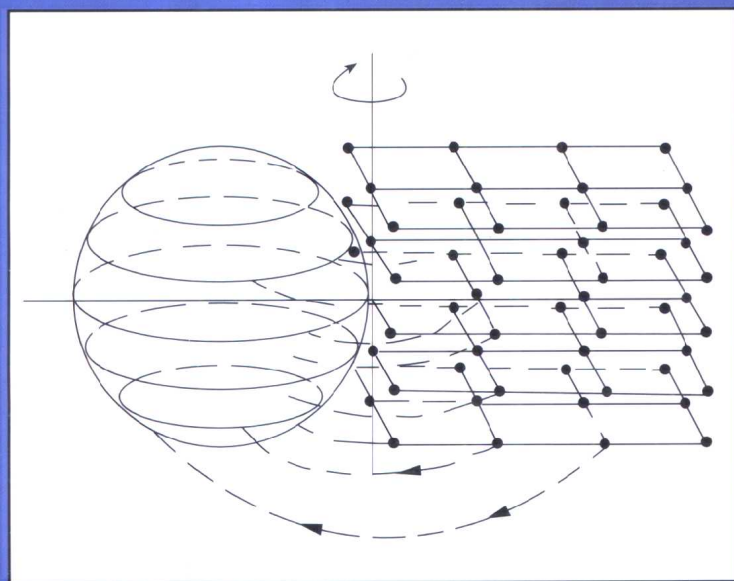


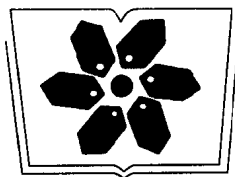
21世纪科学版化学专著系列

晶态聚合物结构 和X射线衍射

莫志深 张宏放 编著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

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

莫志深 张宏放 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是关于晶态聚合物结构和 X 射线衍射在晶态聚合物中应用的专著,全书共十四章。第一至第六章论述了相关基础理论,包括聚合物 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、高聚物 X 射线衍射图分类等内容;第七至第十四章介绍了若干具体应用,包括高聚物材料结构鉴定、多晶法测定聚合物晶体结构、聚合物材料结晶度、取向度、微晶尺寸和点阵畸变、小角 X 射线散射、非晶态聚合物材料 X 射线散射、聚合物材料掠入射 X 射线衍射等内容。

本书可作为高等院校和科研院所高分子专业研究生教学用书,也可供相关专业的科技人员参考使用。

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,张宏放编著. —北京:科学出版社, 2003

(21 世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-011306-3

I. 晶… II. ①莫…②张… III. ①晶体化学-高聚物结构②晶体化学-高聚物-X 射线衍射 IV. O743

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 019461 号

策划编辑:刘俊来 黄 海 / 文案编辑:孙克玮 / 责任校对:柏连海

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>

新蕾印刷厂 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)

2003 年 10 月第一次印刷 印张:27 1/2

印数:1—2 500 字数:538 000

定价:55.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

本书是作者自 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和物理图像;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。

本书可用作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作者所在的研究组内研究生、同事们帮助打印书稿,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,仍沿用习惯用法,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

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	(5)
1.2.3 高分子晶体的晶胞结构重复单元	(5)
1.2.4 结晶不完善	(5)
1.2.5 结构的复杂性及多重性	(5)
1.2.6 聚合物晶体的空间群	(6)
1.3 晶胞和点阵	(6)
1.3.1 晶胞	(6)
1.3.2 点阵	(7)
1.3.3 点阵点、直线点阵及平面点阵指标	(8)
1.4 晶体对称性,晶系,晶体空间点阵形式	(9)
1.4.1 晶体对称性	(9)
1.4.2 晶系	(13)
1.4.3 平面间距(晶面间距)	(14)
1.4.4 晶体空间点阵形式	(14)
1.5 点群	(17)
1.6 空间群	(21)
1.6.1 空间群及其推导举例	(21)
1.6.2 空间群描述	(30)
习题	(35)
参考文献	(35)
第二章 晶态聚合物	(36)
2.1 高分子链的组成、构筑、构型及构象	(36)
2.2 高分子结晶过程	(44)
2.3 外场诱变下聚合物结晶及结构	(48)
2.3.1 重力场对聚合物形成影响研究概况	(48)
2.3.2 应力、热、溶剂诱变下聚合物的结构变化	(58)

2.3.3 聚合物高压结晶	(75)
2.4 晶态聚合物结构	(75)
2.4.1 晶态高分子链的基本堆砌	(75)
2.4.2 某些典型聚合物的晶体结构	(80)
习题	(122)
参考文献	(123)
第三章 X射线物理基础	(125)
3.1 X射线产生及其性质	(125)
3.2 X射线谱	(126)
3.2.1 具有连续波长成分的连续X射线(或称“白色”X射线)	(127)
3.2.2 特征X射线	(127)
3.3 X射线吸收	(128)
3.4 X射线安全防护	(130)
3.5 X射线源	(131)
习题	(131)
第四章 聚合物X射线衍射	(132)
4.1 原理	(132)
4.2 X射线衍射强度	(132)
4.2.1 衍射强度公式	(132)
4.2.2 结构因子 F_{hkl} 及其计算	(133)
4.2.3 I_{hkl} 的计算	(135)
4.3 几个重要方程	(136)
4.3.1 Bragg 方程	(136)
4.3.2 Polyanyi 方程	(137)
4.3.3 Laue 方程	(138)
4.4 倒易点阵	(139)
4.4.1 倒易点阵概念及其与正点阵关系	(139)
4.4.2 倒易点阵的应用	(142)
习题	(145)
第五章 实验方法	(146)
5.1 照相法	(146)
5.1.1 平面底片法	(146)
5.1.2 圆筒底片法(回转晶体法)	(148)
5.1.3 德拜-谢乐法	(150)
5.2 衍射仪法	(152)
习题	(154)

第六章 高聚物 X 射线衍射图分类	(156)
6.1 回转图(纤维图)	(156)
6.2 粉末衍射图	(156)
6.2.1 照相法	(157)
6.2.2 衍射仪法	(161)
习题	(163)
第七章 高聚物材料结构鉴定	(164)
7.1 高聚物晶型及有规立构的分析鉴定	(164)
7.2 高聚物物相鉴定分析	(167)
7.3 高聚物材料中各种添加剂的剖析	(170)
习题	(170)
第八章 多晶法测定聚合物晶体结构	(171)
8.1 聚合物晶体衍射特点	(171)
8.2 聚合物晶体结构分析方法	(171)
8.2.1 圆筒底片法	(172)
8.2.2 单胞内化学结构重复单元的确定	(173)
8.2.3 单胞内原子位置的确定	(174)
习题	(180)
第九章 聚合物材料结晶度	(181)
9.1 结晶聚合物结构模型	(181)
9.1.1 缨状胶束模型	(181)
9.1.2 插线板模型	(181)
9.1.3 结晶-非晶中间层	(182)
9.2 结晶度概念	(183)
9.3 几种常用方法	(183)
9.3.1 X 射线衍射	(183)
9.3.2 量热法	(184)
9.3.3 密度测量	(185)
9.3.4 红外光谱方法	(186)
9.4 X 射线衍射方法	(186)
9.4.1 作图法	(187)
9.4.2 Ruland 方法	(194)
9.4.3 X 射线衍射曲线拟合分峰计算法	(198)
9.4.4 回归线法	(200)
习题	(202)
参考文献(第三至九章)	(203)

第十章 聚合物材料取向度	(205)
10.1 引言.....	(205)
10.2 单轴取向.....	(207)
10.2.1 Stein 正交晶系单轴取向模型	(207)
10.2.2 Wilchinsky 非正交晶系单轴取向模型.....	(211)
10.3 算例.....	(213)
10.3.1 聚乙烯(PE).....	(213)
10.3.2 聚丙烯腈(PAN)	(214)
10.3.3 等规立构聚丙烯(<i>i</i> -PP).....	(214)
10.3.4 聚(4-甲基-1-戊烯)	(215)
10.4 双轴取向.....	(215)
10.5 取向非晶态聚合物材料的结构分析.....	(222)
10.5.1 取向非晶态聚合物材料取向态结构分析的 ODF 方法.....	(223)
10.5.2 取向非晶态聚合物材料取向态结构分析的 CDF 方法	(224)
习题.....	(225)
参考文献.....	(225)
第十一章 聚合物材料微晶尺寸和点阵畸变	(227)
11.1 引言.....	(227)
11.2 近似函数法.....	(228)
11.2.1 Scherrer 法	(228)
11.2.2 Wilson 法.....	(229)
11.2.3 Stokes 法	(232)
11.2.4 Voigt 积分宽度法	(232)
11.3 Warren-Averbach Fourier 分析法	(236)
11.4 Fourier 单线分析法	(242)
11.5 Hosemann 次晶模型法	(244)
11.6 方差函数法.....	(245)
11.6.1 Wilson 方差法	(245)
11.6.2 方差范围函数(二次矩)法.....	(247)
11.7 四次矩法.....	(249)
11.8 几点说明.....	(250)
习题.....	(251)
参考文献.....	(251)
第十二章 聚合物材料小角 X 射线散射	(253)
12.1 引言.....	(253)
12.2 SAXS 仪及散射原理	(254)

12.2.1	SAXS 仪	(254)
12.2.2	单粒子散射	(256)
12.3	产生小角散射的体系	(257)
12.4	小角散射强度公式	(258)
12.4.1	粒子形状相同大小均一的稀薄体系	(258)
12.4.2	粒子形状相同大小不均一的稀薄体系	(264)
12.4.3	粒子形状相同大小均一的稠密体系	(267)
12.4.4	稠密不均匀粒子体系	(272)
12.4.5	取向粒子体系的散射	(273)
12.4.6	任意体系的散射	(276)
12.4.7	互补体系散射的互易性	(277)
12.5	SAXS 的数据处理	(278)
12.5.1	样品厚度及大小	(278)
12.5.2	SAXS 强度数据的前处理	(279)
12.5.3	SAXS 绝对强度的计算	(286)
12.6	Guinier 作图法	(289)
12.7	微孔大小的测定	(290)
12.7.1	Fankuchen 逐次切线法	(290)
12.7.2	结晶粒子形状和尺寸测定	(292)
12.8	SAXS 图——长周期及散射花样	(296)
12.9	一维电子密度相关函数(EDCF)法	(300)
12.9.1	Strobl 方法	(300)
12.9.2	Vonk 方法	(303)
12.10	距离分布函数	(304)
12.11	两相体系边界层厚度——Porod 关系	(307)
12.11.1	引言	(307)
12.11.2	Porod 规律的负偏离修正	(308)
12.11.3	Porod 规律的正偏离修正	(309)
12.12	两相体系平均切割长度和比表面积的计算	(309)
12.12.1	Porod 方法计算两相体系平均切割长度	(309)
12.12.2	Stein 方法计算两相体系平均切割长度	(310)
12.12.3	比表面积(S/V)的计算	(311)
12.13	分形维数	(313)
12.14	小角中子散射(SANS)	(316)
12.14.1	中子源及 SANS 原理	(316)
12.14.2	SANS 仪	(319)

12.14.3 SANS 特点	(319)
12.14.4 SANS 在聚合物结构分析中的应用	(320)
12.15 聚合物材料结晶过程的结晶能量计算	(321)
12.15.1 预成核能(或称结晶成核激活能) E_c	(321)
12.15.2 结晶成核能 E_n	(322)
12.15.3 晶核生长能 E_g	(322)
习题	(323)
参考文献	(323)
第十三章 非晶态聚合物材料 X 射线散射	(325)
13.1 非晶态聚合物	(325)
13.2 普适 X 射线散射强度方程	(327)
13.3 非晶态材料径向分布函数(RDF)	(329)
13.3.1 单种原子非晶态材料径向分布函数	(329)
13.3.2 多种原子非晶态材料径向分布函数	(331)
13.4 非晶态材料的 X 射线散射实验方法	(336)
13.4.1 实验要求	(336)
13.4.2 X 射线散射实验	(337)
13.5 X 射线散射强度的数据处理	(338)
13.5.1 空气散射强度(I_{air})、多重散射强度(I_{ms})和荧光辐射	(338)
13.5.2 偏振(P)和吸收(A)校正	(339)
13.5.3 非相干(Compton)散射(I_n)	(340)
13.5.4 样品散射强度的归一化	(340)
13.6 非晶态聚合物材料结构参数的计算	(342)
13.7 非晶态聚合物材料径向分布函数的计算示例	(345)
习题	(349)
参考文献	(349)
第十四章 聚合物材料掠入射 X 射线衍射	(350)
14.1 引言	(350)
14.2 掠入射衍射几何分类及其特点	(351)
14.2.1 掠入射衍射几何分类	(351)
14.2.2 掠入射衍射特点	(352)
14.3 掠入射 X 射线衍射仪及实验方法简介	(352)
14.3.1 掠入射 X 射线衍射仪	(352)
14.3.2 掠入射 X 射线衍射实验方法简介	(353)
14.4 掠入射 X 射线衍射基本原理	(354)
14.4.1 掠入射 X 射线衍射全反射	(354)

14.4.2 反射系数和透射系数	(357)
14.4.3 X射线穿透深度	(360)
14.5 多层膜系统	(361)
14.5.1 双层膜系统	(361)
14.5.2 多层膜系统	(363)
14.6 粗糙度	(364)
习题	(366)
参考文献	(366)
附录1 聚合物晶体学数据	(368)
附录2 Ag, Mo, Cu, Co 和 Fe 靶在不同衍射角 $[2\theta/(^{\circ})]$ 下的面间距 d 值($\text{\AA}$)	(421)
附录3 基本物理常数	(423)
附录4 晶面间距和单胞体积	(424)
附录5 主族元素间化学键的键长	(425)
附录6 多原子分子的键长与键角	(427)

第一章 聚合物 X 射线晶体学基础

X 射线是 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(源于数学中用 X 代表未知数)。后来为了纪念伦琴,人们也称为伦琴射线。X 射线一经发现就被医师们用作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的内部缺陷。但 X 射线的本质直到 1912 年才被确定。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力的工具,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 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、天然橡胶等物质的线性长链结构式,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较低分子化合物大。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靠“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。当时大分子学说受到激烈的围攻,Staudinger 坚持自己发现大分子的科学真理,表现出了高度勇气,坚持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 年因其对“链状高分子化合物的研究”的卓越贡献,他被授予诺贝尔奖。

产生上述反对科学真理的主要原因,是当时大多数科学家一方面受到“胶束缔合论”的束缚,另一方面对高分子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 射线晶体学做简明叙述。

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作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。对高分子是指可结晶的高分子“链段”。为此 IUPAC(1988)曾建议从熔体结晶的高分子链伸展成杆状(stem)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,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有共同特征:晶体对称性;使 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,高分子晶体还具有下述一些特点。

1.2 高分子晶体的特点

1.2.1 晶胞由链段构成

高聚物晶胞是由一个或若干个高分子链段构成,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 射线衍射测得高聚物

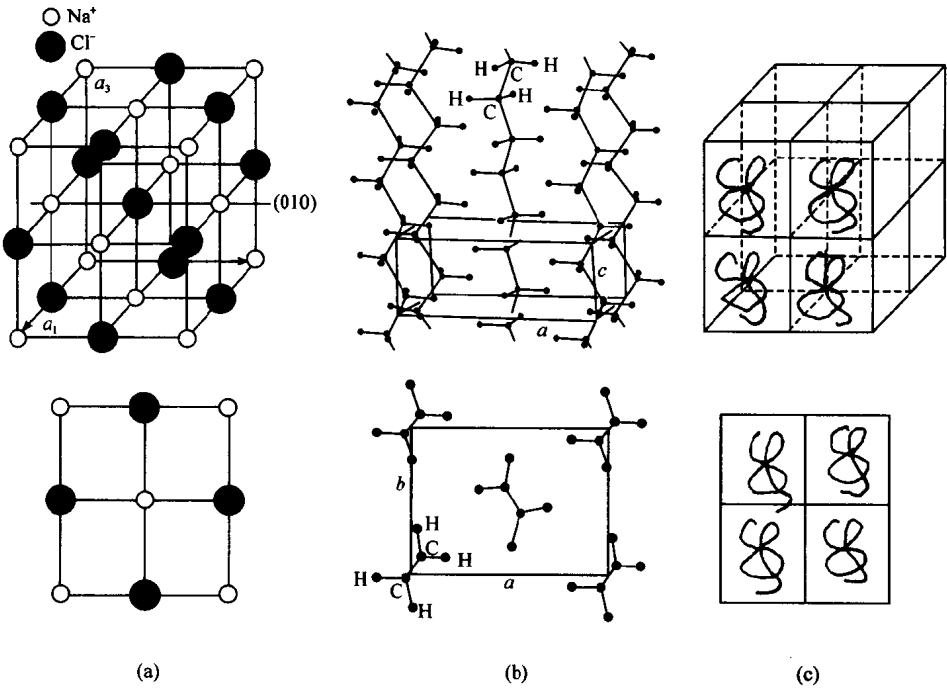
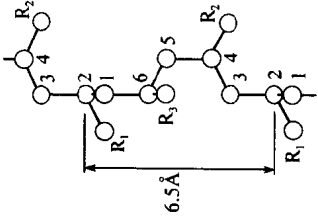
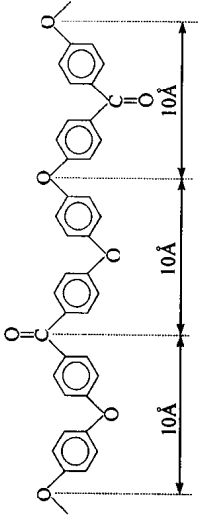
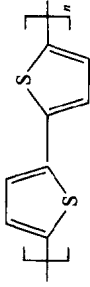


图 1.1 低分子物质晶胞与聚合物晶胞比较

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

续表

聚合物	a	b	N	Z	L
	$a = b$				
it-PP	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$		4	4	12
PEEK	$\left[\text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$		2	2	$2 \times 2/3$
PTh	$\left[\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \right]_n$		2	2	4

* 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(b)数目; 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(a)数目。

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。

1.2.2 折叠链

高分子链在大多数情况下,以折叠链片晶形态构成高分子晶体。

1.2.3 高分子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 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 van der Waals 力或氢键相互作用,使得其结晶时,自由运动受阻,妨碍其规整堆砌排列,使高聚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。所谓结晶高聚物,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 ($<0.1\text{mm}$),仅能供电子显微镜(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,结晶高聚物通常系结晶、非晶、中间层、“液态结构”、亚稳态等共存体系,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,是一个温度范围(熔限)。加于高分子一个很小外场力,有时可以在很大程度上改变部分高聚物中结晶—非晶的平衡态,有利于高分子结晶提高熔点。对高聚物结晶不仅要考虑如通常低分子结晶的微观结构参数,还要考虑高聚物的“宏观”结构参数(表 1.2)。

表 1.2 结晶高聚物结构参数

微观结构参数	宏观结构参数	微观结构参数	宏观结构参数
晶格参数: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	微晶尺寸 $L_{hk\ell}$	原子的温度因子: 各向同性: B 各向异性: B_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$)	次晶结构
空间群	片晶厚度		
单位晶胞内单体数目, N	长周期, L	结晶密度, ρ_c	结晶度 $W_{c,x}$
分子链构象	结晶—非晶中间层	堆砌密度, k	
原子坐标 $X/a, Y/b, Z/c$	晶格畸变		

1.2.6 聚合物晶体的空间群

聚合物晶体空间群大部分分布在 $C_{2h}^5 - P2_1/c$, $D_2^4 - P2_12_12_1$, $C_i^1 - P\bar{1}$, $C_1^1 - P1$, $D_{2h}^{16} - Pnam$, $C_{3v}^6 - R3c$, $C_{2v}^9 - P2_1cn$, 等少数空间群中。

1.3 晶胞和点阵

1.3.1 晶胞

按照晶体内部的周期性及对称性,可划分出每个形状和大小完全相同的平行六面体,它代表晶体结构的基本重复单元,称为晶胞(图 1.2)。整个晶体就是由晶胞在三维空间周期性堆砌而成的。晶胞划分两要素:一是晶胞大小和形状,它是由晶体内部结构和晶胞参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 所规定。 bc 之间夹角是 α , ac 之间夹角是 β , ab 之间夹角是 γ ;二是晶胞内各原子的坐标位置,它是由原子坐标参数 (x, y, z) 表示,由晶胞原点至该原子所作矢量 r , x, y, z 为该原子的分数坐标, a, b, c 为规定晶胞的基向量(图 1.3),则

$$r = xa + yb + zc$$

知道晶胞两个要素,相应的晶体空间结构就可知道。

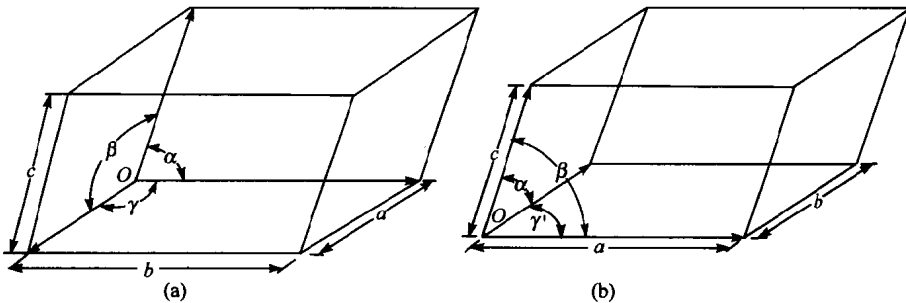


图 1.2 晶胞原点改变, (a)、(b)图是根据右手法则晶胞矢量排列的变化

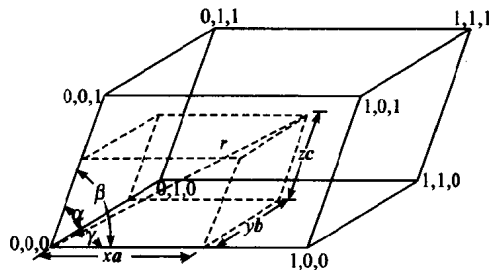


图 1.3 原子分数坐标参数