

棉纤维结晶度和横向晶粒尺寸的 X射线衍射法测定

胡恒亮 穆祥祺 贾景农 边林材
(天津纺织工学院)

【提要】 作者对棉纤维X射线衍射的赤道扫描曲线进行分峰处理后, 再结合取向数据, 得到更为合理的结晶度数据。同时提出了精密测定棉纤维横向晶粒尺寸的方法。

棉纤维的力学性能与其结构参数间的关系已经过多年研究^[1,2]。公认的意见是: 晶区取向与力学性能有较好的相关性。但其他结构参数与力学性能间的关系仍缺乏肯定的结论。如Hindeleh等人对埃及棉的研究表明, 结晶度与纤维的强度、伸长、刚度和细度都有很好的相关性^[3], 而强烈的否定意见也同时存在^[4,5]。至于棉纤维的横向晶粒尺寸与力学性能的关系, 至今尚无明确的结论^[2,3,4,6]。造成这种情况的原因可能有两个: 其一, 决定一种力学性能的结构因素不是一个, 而是两个或更多; 其二, 某些结构参数的测定方法尚不很理想。

本文报告了我们在改善棉纤维结晶度测定方法的合理性和横向晶粒尺寸测定精度方面的工作(本文中测试用的棉纤维经脱蜡处理, 在Soxhlet萃取器中, 用四氯化碳处理2小时)。

一、棉纤维的非晶区

在纤维衍射相机^[7]上摄得棉纤维的X射线衍射图(见图1)。纤维制成直径为1毫米的圆柱状平行束, 准直孔直径0.5毫米, 用Ni滤波的Cu K α 射线, 管电压36千伏, 管电流19毫安, 在真空状态下曝光7小时。

用Joyce-Loebl 6型光密度计对上述衍射图的子午线进行径向扫描。经光密度D-散

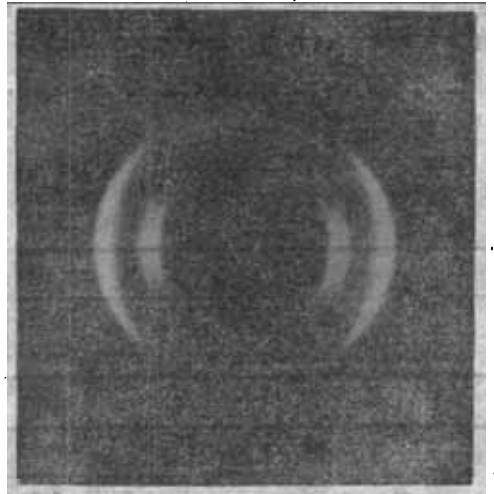


图1 棉纤维的X射线衍射图

射强度 I 工作曲线校正后, 得到子午线上的强度曲线(图2)。从图中看出, 除了分立的晶峰外, 其余散射部分接近于无样品的杂散散射, 即子午线上不表现有明显的非晶散射。我们对水平平行排列的棉纤维, 在Rigaku D/max-rA型X射线衍射仪上用对称透射几何测得棉纤维的子午线上强度曲线。扣除空气

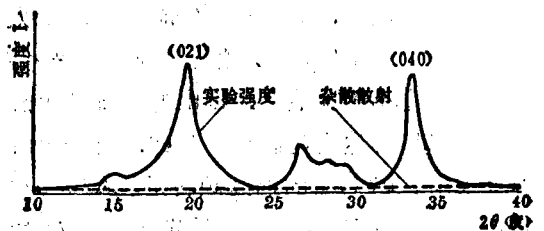


图2 棉纤维衍射图子午线强度分布

散射后, 所得谱图类似于图 2。对所收集到的 10 个品种各种等级和年份的 30 个棉纤维样品, 结果相同。由此可认为, 棉纤维的非晶区几乎不包含无取向部分, 或者说, 棉纤维的非晶区中分子链几乎全部取向。其它实验事实也曾指出^[2]: 棉纤维的非晶区是高度取向的。

二、结晶度的测定

棉纤维结晶度测定方法之一是结晶度指数法^[1]。一般, 此法所得数值只有某种相对意义, 不同实验室所得数据无法进行比较。

结晶度指数法所用“无定形”标准样品, 其 X 射线散射曲线上极大值位置 $2\theta_{\max} \leq 20^\circ$, 且不同制样方法所得样品的 $2\theta_{\max}$ 值也不相同^[8,9]。根据我们对各种品种的棉纤维 X 射线衍射强度曲线分峰的结果, 纤维中非晶区曲线的 $2\theta_{\max}$ 值为 21.5° 左右。这个峰的位置实际上反映了非晶区中分子链之间的距离^[15]。棉纤维的非晶区是高度取向的, 分子链间距离较小, 故 $2\theta_{\max}$ 较大。在上述无定形标准样品中, 分子链取向很差, 链间距较大, 因而 $2\theta_{\max}$ 就较小。由此表明, 无定形标准样品与棉纤维中的非晶区之间是存在着相当大的差别的。

测定结晶度的 Ruland 法^[11] 具有较好的理论基础, 但在衍射强度曲线上划分晶区贡献与非晶贡献时却带有很大的随意性。另外, 此法所测结晶度数值一般偏低^[12]。

Hindeleh 等人^[3] 对赤道线上的 X 射线衍射曲线进行分峰处理, 求得“峰面积结晶度”。此种数据与真实的结晶度是有差别的。对于后者, 应考虑所有的衍射弧(包括非赤道线上的), 且衍射弧与非晶晕圈的强度应当是二重积分。

我们认为, 对于棉纤维, 可在某种合理的简化方法下求出其真实的结晶度。

从棉纤维的 X 射线衍射图(如图 1)中可看出, 强度较大的结晶峰都集中在赤道线上, 高层线及子午线上的衍射都非常微弱。因此,

在研究棉纤维的结晶度时, 可以只考虑赤道线上的衍射, 忽略其它衍射的贡献, 第 i 个赤道线上结晶峰对晶区衍射的贡献以及非晶散射, 可分别用如下二重积分表示:

$$\begin{aligned} & \iint I_c^i(\alpha, 2\theta) d\alpha d(2\theta) \\ & \iint I_o(\alpha, 2\theta) d\alpha d(2\theta) \end{aligned} \quad (1)$$

式中: I_c^i 、 I_o 都为经极化因子与几何因子校正后的强度, α 为方位角, 2θ 为衍射线与 X 射线原射线间的夹角。若令

$$\begin{aligned} S_c^i &= \int I_c^i(\alpha_0, 2\theta) d(2\theta) \\ S_o &= \int I_o(\alpha_0, 2\theta) d(2\theta) \end{aligned} \quad (2)$$

式中: α_0 为赤道线的方位角, 可取 $\alpha_0 = 0^\circ$, 令

$$\begin{aligned} W_c &= \int I_c^i(\alpha, 2\theta_0) d\alpha / I_c^i(\alpha_0, 2\theta_0) \\ W_o &= \int I_o(\alpha, 2\theta_0) d\alpha / I_o(\alpha_0, 2\theta_0) \end{aligned} \quad (3)$$

式中: $2\theta_0$ 为 $I(\alpha_0, 2\theta)$ 曲线的峰位置, 则式(1)可写为:

$$\begin{aligned} & \iint I_c^i(\alpha, 2\theta) d\alpha d(2\theta) = W_c S_c^i \\ & \iint I_o(\alpha, 2\theta) d\alpha d(2\theta) = W_o S_o \end{aligned} \quad (4)$$

于是可得到结晶度的表达式:

$$X_c^i = W_c S_c^i / (W_c S_c^i + W_o S_o) \quad (5)$$

式中: $S_c = \sum S_c^i$ 。由于纤维图(如图 1)上非晶散射与结晶衍射重叠在一起, 欲得 W_o 甚为不易。我们建议用下述的晶区方位角 α_c 与非晶方位角 α_o 代替式(5)中的 W_c 与 W_o 。

$$\alpha_c = \arcsin(\langle \sin^2 \alpha_{(002)} \rangle^{1/2}) \quad (6)$$

$$\langle \sin^2 \alpha_{(002)} \rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I_{(002)}(\alpha, 2\theta_0) \sin^2 \alpha \cos \alpha d\alpha}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I_{(002)}(\alpha, 2\theta_0) \cos \alpha d\alpha} \quad (7)$$

式中: (002) 是赤道线上最强衍射弧的衍射指标。对于纤维素 I 而言, Hermann 取向因子可用下式表示^[13]:

$$f_c = 1 - 3\sin^2 \alpha_c \quad (8)$$

可用类似于式(8)的式子定义非晶方位角 α_o , 于是可得计算结晶度的式子为:

$$x_c = S_c \alpha_c / (S_c \alpha_c + S_o \alpha_o) \quad (9)$$

满足式(9)的结晶度 x_c , 应同时满足下式^[1]:

$$f = x_c f_c + (1 - x_c) f_o \quad (10)$$

f 可得自双折射数据。可用如下迭代过程求

解式(9)与(10)组成的联立方程:

$$f_{oi} = f - x_{c(i-1)} f_c / (1 - x_{c(i-1)}) \quad (i=0, 1, 2 \dots)$$

$$a_{oi} = \arcsin \sqrt{(1 - f_{oi})/3} \quad (i=1, 2 \dots)$$

$$x_{ci} = S_c a_{ci} / (S_c a_{ci} + S_o a_{oi}) \quad (i=1, 2 \dots)$$

$$x_{co} = S_c / (S_c + S_o)$$

式中: i 为迭代次数, x_{co} (即峰面积结晶度) 为结晶度的迭代初始值。当迭代过程执行到第 m 次时, 若满足

$$|a_{om} - a_{o(m-1)}| < 0.01^\circ$$

$$|x_{cm} - x_{c(m-1)}| < 0.02^\circ$$

则停止迭代过程, 同时得到了结晶度 x_c 和非晶取向因子。具体过程如下:

在纤维图(图1)上对 002 衍射进行方位扫描, 用式(7)与(6)计算出 a_c , 再用式(8)得到 f_c 。

在 OPTON 万能偏光显微镜上, 用 Becke 线法测定棉纤维的双折射, 以 10 次读数的平均值作为 Δn (曾测得中棉所、江苏沙洲和山东临沂所产的中棉 10 号的 Δn 分别为 0.0454、0.0443 和 0.0444), 利用关系式 $\Delta n = \Delta n_{max} f$ 求得 f 。所用最大双折射值取自 X 射线角外推值^[14] $\Delta n_{max} = 0.0710$ 。用 Becke 线法测定的 Δn 原则上反映了纤维的表层双折射。就棉纤维而言, 表层的分子取向与整体分子取向紧密相关。而我们所取的 Δn_{max} 也正是表层双折射的外推值。这样, 所得到的 f 在一定程度上抵消了 Δn 的表面效应。

对平行排列的棉纤维样品, 在 D/max-ra 型 X 射线衍射仪上, 以对称反射几何, 使用 Ni 滤波的 Cu K α 射线, 用闪烁计数管计数后再经 PHA 单色化, 获得赤道线上的步进扫描谱。所用管电压为 40 千伏, 管电流 100 毫安, 扫描步宽 0.2° , 每步收集时间为 20 秒, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 40^\circ$ 。计数相对统计误差在 1% 以下。所用狭缝: $DS = 1^\circ/2$, $RS = 0.3$ 毫米, $SS = 1^\circ/2$ 。对实验谱图进行空气散射极化因子、几何因子及 Compton 散射校正, 然后用阻尼最小二乘法进行分峰处理, 见图 3。四个晶峰的代表函数为 Gauss-Cauchy 复合

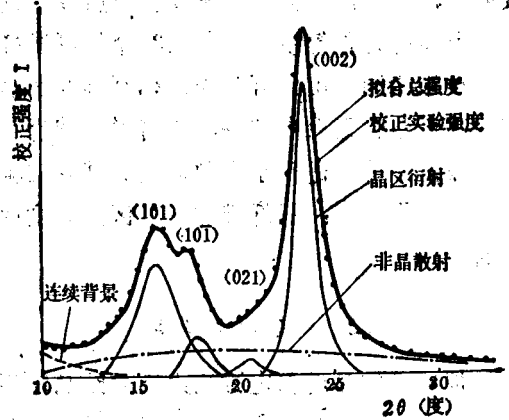


图 3 棉纤维赤道衍射校正强度曲线及其分峰结果型。非晶散射用广义 Cauchy 函数表征^[10]。对低角度的连续背景也采用了 Gauss-Cauchy 复合函数表征。拟合相对误差为 2~3%。图 3 同时画出了分峰的结果, 表 1 给出了所得的数据。

表 1 赤道线衍射曲线典型的分峰结果

峰名	峰位(度)	峰高(相对值)	半高宽(度)	峰形因子	积分强度(相对值)
连续背景	4.29	94.99	9.43	0.84	47.5
101̄	16.83	115.01	1.35	0.42	101.9
101	15.02	264.00	2.69	0.42	447.3
021	21.03	28.96	2.06	0.71	35.4
002	22.78	694.99	1.47	0.42	673.6
非晶散射	21.50	94.66	右半高宽 7.00 左半高宽 9.00		706.9

表 1 及图 3 均为中棉 10 号(山东惠民)样品的数据。将所得到的 S_c 、 S_o 、 a_c 及 f 代入式(9)与(10)进行迭代。表 2 给出了对几种样品进行迭代的结果。

由表 2 可见, 所求得的结晶度数据与单纤维强力有较好的关系。

表 2 典型迭代计算结果

棉样	结晶度 x_c (%)	晶区取向因子, f_c	分子取向因子, f	非晶取向因子, f_o	单纤维强力(克)
中 10 (中棉所)	68.16	0.613	0.639	0.696	3.70
中 10 (江苏沙洲)	66.61	0.583	0.625	0.705	3.54
中 10 (山东临沂)	61.20	0.620	0.624	0.634	3.44

三、横向晶粒尺寸的测定

测定晶粒尺寸的基础是 Scherrer 公式：

$$L_{(hkl)} = K\lambda / \beta \cos\theta_{(hkl)}$$

式中： $L_{(hkl)}$ 为晶面族 (hkl) 法线方向上晶粒的平均尺寸； $\theta_{(hkl)}$ 为衍射 hkl 的 Bragg 角； λ 为所用 X 射线波长；当角度变量为 2θ ，半高宽 β 的单位为弧度时，常数 K 取 0.89。测定棉纤维横向晶粒尺寸所用衍射峰为 002。

Hindeleh 等人^[5]对 $2\theta = 4 \sim 40^\circ$ 范围的整个衍射曲线进行分峰处理，根据所得到的 002 峰的半高宽计算出 $L_{(002)}$ 。这种方法中，就单个 002 峰而言，所用射线强度比较弱，因此所得半高宽的精度和稳定性都较差。根据我们的试验，当分峰过程中各参数的初始值稍有变动时，峰面积结晶度的变动范围在 1% 以下，而 002 峰的半高宽的变动幅度可高达 5%。

我们曾用 0.02° 的步宽对棉纤维 (002) 峰进行高计数的步进扫描，扣除背景后，直接在谱图上测量 β 值，以得到 $L_{(002)}$ 。这种方法测量重复性很好，且可发现不同样品的 $L_{(002)}$ 之间较细微的差别。但由于邻近晶峰的干扰，造成 β 的测量值偏大，因而所得 $L_{(002)}$ 偏低。

建议用下述途径提高 $L_{(002)}$ 的精度：

首先以 0.2° 为步宽收集 $2\theta = 10 \sim 40^\circ$ 范

围内的衍射曲线，然后在电子计算机上进行分峰处理。分峰耐用如下条件约束：非晶散射峰位固定为 21.5° ，右、左半高宽分别固定为 9° 和 7° ，各晶峰峰形因子均相同。

在同样实验条件下，收集 $2\theta = 21 \sim 24^\circ$ 范围内步宽为 0.02° 的步进扫描曲线，进行各种校正。然后用上述分峰所得各参数扣除 002 峰以外各种成分在 $2\theta = 21 \sim 24^\circ$ 范围内的贡献，得到纯 002 衍射谱 (见图 4)。对此谱用 Gauss-Cauchy 复合函数进行计算机拟合，拟合相对误差为 2~3%。用拟合所得半高宽求得横向晶粒尺寸 $L_{(002)}$ 。对一个棉纤维样品进行多次测量， $L_{(002)}$ 的重复性为 $\pm 0.3 \text{ \AA}$ 。表 3 为对若干中棉 10 号样品的测量结果。

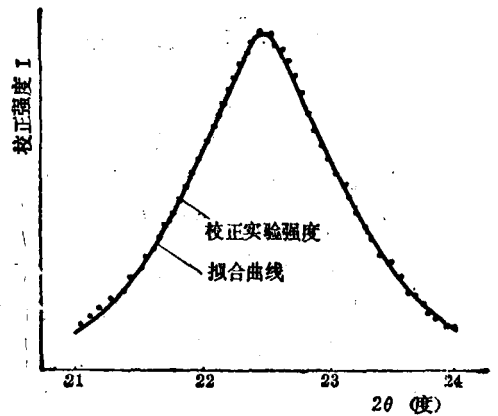


图 4 棉纤维校正强度的纯 002 衍射谱及其计算拟合结果 (山东惠民产中棉 10 号)

表 3 若干中棉 10 号样品的横向晶粒尺寸

产地	山东惠民	山东临沂	河北正定	湖北荆州	江西棉花所	中棉所	江苏沙洲
$\beta_{(002)} (^\circ)$	1.526	1.517	1.528	1.525	1.534	1.446	1.511
$L_{(002)} (\text{Å})$	52.56	52.86	52.47	52.59	52.28	55.46	53.07

参 考 资 料

[1] «Text. Prog.», 7(4), 1975.
 [2] «Cotton ina Competitive World», PP83, 1979.
 [3] «Text. Res. Inst.», (11), 667, 1980.
 [4] «J. Appl. Polymer Sci.», 16, 395, 1972.
 [5] «Text. Res. J.», 51(10), 679, 1981.
 [6] «J. Text. Inst.», (11), 479, 1979.
 [7] «天津纺织工学院学报», 1,(1), 47, 1982.

[8] «J. Appl. Phys.», 30(11), 1654, 1959.
 [9] «Text. Res. J.», 35, 517, 1965.
 [10] «高分子通讯», (4), 231, 1980.
 [11] «Acta Cryst.», 14, 1180, 1961.
 [12] «Fibre Diffraction Methods», PP193, 1930.
 [13] «J. Appl. Polymer Sci.», 15, 2259, 1971.
 [14] «Text. Res. J.», 40, 126, 1970.
 [15] «X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science», 1969.