

CR 硫化胶结晶度的 X 射线衍射分峰算法

张逸民 杜宝石

(郑州大学 450052)

刘 方

(郑州电缆厂职工大学 450052)

摘要 根据 X 射线衍射的基本原理,利用 CR 硫化胶的 X 射线衍射谱对结晶峰与非晶散射峰进行分离,导出各结晶峰与非晶散射峰强度的校正因子,对被忽略的结晶衍射强度进行修正,导出了分峰法 CR 硫化胶结晶度的计算公式,并用此公式研究了 CR 硫化胶结晶度与硫化时间的关系。

关键词 CR, 结晶度, 分峰法

CR 具有优异的耐燃性,广泛应用于电线电缆等行业。CR 属结晶型橡胶,其结晶度与物理性能有着密切的关系。本研究根据 X 射线衍射理论,利用 CR 硫化胶的 X 射线衍射谱对结晶峰与非晶散射峰进行分离,并在研究中考虑各种寄生散射^[1],计算出各结晶峰与非晶散射峰强度的校正因子,对被忽略的结晶衍射强度进行修正,导出 CR 硫化胶结晶度的计算公式,进而研究 CR 硫化胶结晶度(X_c)与硫化时间(t)的关系。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号为 CR3211, 山西大同云岗合成橡胶有限公司产品; 其它配合剂均为工业品。

1.2 试样制备

胶料配方: CR 100; 氧化铅 5; 氧化镁

4。胶料在 150 °C 温度下分别硫化 10, 20, 30, 40 和 50 min, 依次编号为 1~5 号, 5 种样品试样厚度均为 2 mm。

1.3 分析方法

采用日本理学 D/MAX-3B 型自动 X 射线衍射仪连续扫描记谱, 条件为 CuK α 射线,

波长为 0.154 06 nm, 弯曲石墨晶体单色器进行单色化, 电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度为 3°·min⁻¹, 扫描起始角度(2 θ)为 2°, 终止角度为 65°。

2 结果与讨论

2.1 计算原理

根据 X 射线衍射理论, 聚合物 X_c 定义为^[2]:

$$X_c = \frac{I_c}{(I_c + KI_a)} \quad (1)$$

式中 I_c ——聚合物样品结晶部分衍射积分强度;

I_a ——聚合物样品非晶部分衍射积分强度;

K ——聚合物样品结晶部分和非晶部分单位质量的相对散射因子。

试验中所测得的散射强度, 必须进行校正后才可代入式(1), 故式(1)应改写为:

$$X_c = \frac{\sum_i C_i(\theta) I_{c_i}}{\sum_i C_i(\theta) I_{c_i} + C_a(\theta) KI_a} \quad (2)$$

式中 $C(\theta)$ ——聚合物样品各衍射峰进行原子散射因子(f)、角因子(L_p)、温度因子(T)修正的校正因子。

根据 X 射线衍射理论^[1]:

作者简介 张逸民, 女, 1948 年出生。副教授。1981 年毕业于郑州大学物理专业。现主要从事应用物理研究工作。已发表论文 13 篇。

$$C(\theta)^{-1} = f^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot \exp[-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2] \quad (3)$$

式中 f ——每个重复单元中所含有的全部原子的散射因子;

θ ——Bragg 角;

B ——各向同性热振动因子;

λ ——X 射线波长。

因为

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (4)$$

$$T = \exp[-2B (\sin \theta / \lambda)^2] \quad (5)$$

$$f^2 = \sum_i N_i f_i^2 \quad (6)$$

式中 f_i ——第 i 种原子的散射因子;

N_i ——每个重复单元中含有的第 i 种原子的数目。

故 f_i 可近似表达为^[3]:

$$f_i(\sin \theta / \lambda) = \sum_{j=1}^4 a_j \cdot \exp[-b_j (\sin \theta / \lambda)^2] + C \quad (7)$$

式中 a_j, b_j 和 C 值见文献[3]。

根据 X 射线衍射理论, 单位质量晶态和非晶态样品, 在整个倒易空间的散射强度是相同的, K 值应等于 1, 这意味着计算时考虑了所有的结晶衍射峰强度^[4]。当实际试验中测定的只是全部衍射峰中的一部分时, 考虑到对被忽略的结晶衍射强度进行补正, K 值可定义为单位质量聚合物样品的计算结晶部分衍射强度与全部结晶部分衍射强度的相对散射因子。 K 值可由下式求出:

$$K = \frac{\sum_i I_{c_i}}{\sum_j I_{c_j}} \quad (j \geq i) \quad (8)$$

式中 $\sum_i I_{c_i}$ ——样品计算结晶部分衍射强度;

$\sum_j I_{c_j}$ ——样品可观测到的全部衍射峰强度。

2.2 结晶峰与非晶散射峰 X 射线衍射谱的分离

将 CR 硫化胶样品在规定的条件下进行

X 射线衍射, 在 $2\theta = 2^\circ \sim 65^\circ$ 范围内扫描, 发现样品的 X 射线衍射谱上晶区衍射峰尖锐, 而且数目确定, 主要衍射峰集中在 $2\theta = 8^\circ \sim 35^\circ$ 范围内, 利用 X 射线图解分峰法可以看出该范围内有 7 个衍射峰(见图 1), 其中 1~6 号峰为结晶峰, 分别记为 $I_{c_1} \sim I_{c_6}$; 7 号峰为非晶散射峰, 记为 I_a 。实验中主要考虑 $2\theta = 8^\circ \sim 35^\circ$ 范围内衍射峰的变化, 其余的衍射峰通过 K 进行补正。1~7 号峰的 2θ 依次为 $9.58^\circ, 15.16^\circ, 26.16^\circ, 28.82^\circ, 30.54^\circ, 32.84^\circ, 20.72^\circ$ 。利用日本理学多重峰分离程序, 分别计算出 5 种样品各结晶峰与非晶散射峰的相对积分强度, 结果见表 1。

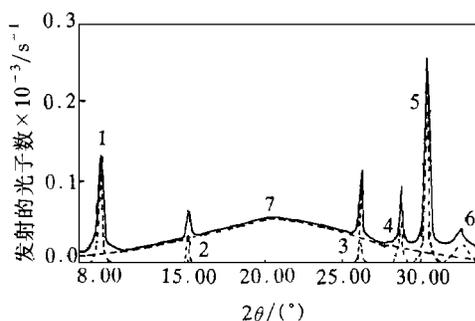


图 1 CR 硫化胶样品 X 射线衍射图
—实测峰; ---处理后的分离峰

表 1 衍射峰相对积分强度

项 目	样 品 编 号				
	1	2	3	4	5
I_{c_1}	0.44	0.55	0.36	5.30	9.05
I_{c_2}	0.69	1.00	0.50	0.89	0.05
I_{c_3}	2.24	0.93	1.64	2.15	1.02
I_{c_4}	7.00	3.11	3.85	3.04	7.38
I_{c_5}	28.69	25.90	19.27	18.25	1.34
I_{c_6}	9.56	3.11	4.41	3.40	4.34
I_a	100	100	100	100	100

2.3 $C(\theta)$ 的计算

根据各衍射峰的位置, 利用式(3)~(7), 计算出 1~7 号峰的校正因子, 结果见表 2。

表2 $C(\theta)$ 计算

项目	$2\theta/^\circ$	$\sin\theta/\lambda$	T	f^2	L_p	$C(\theta)^{-1}$	$C(\theta)$ (归一化)
I_{c_1}	9.58	0.054 2	0.971 0	401.26	283.84	110 591.2	0.03
I_{c_2}	15.16	0.085 6	0.929 3	354.19	111.99	36 860.2	0.08
I_{c_3}	26.16	0.146 9	0.978 7	246.86	36.19	8 744.5	0.34
I_{c_4}	28.82	0.161 5	0.770 4	222.82	29.47	5 058.7	0.60
I_{c_5}	30.54	0.171 0	0.746 5	208.09	26.03	4 043.5	0.75
I_{c_6}	32.84	0.183 5	0.714 1	189.69	22.26	3 014.9	1.00
I_a	20.72	0.116 7	0.872 7	299.72	58.93	15 414.9	0.20

注: T 计算中取 $2B=10^{[5]}$, CR 每一个重复单元含 5 个氢原子、4 个碳原子、1 个氯原子, 总的原子散射因子 $f^2=5f_H^2+4f_C^2+f_{Cl}^2$.

2.4 CR 硫化胶 X_c 计算公式

根据式(8)由试验测得 CR 硫化胶样品 K 的平均值为 0.9, 则 $C_a(\theta)K=0.20$

$$X_c = \frac{0.03I_{c_1} + 0.08I_{c_2} + 0.34I_{c_3} + 0.60I_{c_4} + 0.75I_{c_5} + I_{c_6}}{0.03I_{c_1} + 0.08I_{c_2} + 0.34I_{c_3} + 0.60I_{c_4} + 0.75I_{c_5} + I_{c_6} + 0.18I_a} \quad (9)$$

根据表 1 中数据, 利用式(9), 计算得出 5 种样品的 X_c 分别为 0.667, 0.580, 0.547, 0.524 和 0.366.

2.5 CR 硫化胶 X_c 与 t 关系

由 5 种样品的 X_c 可以看出, 随着 t 延长, CR 硫化胶的 X_c 相应减小, 尤其当 t 达 50 min 时, 其 X_c 大幅度减小, 分别对 X_c 和 t 取对数, 用 $\lg X_c$ 与 $\lg(t/\text{min})$ 作图, 结果见图 2.

从图 2 中可以看出, 1~4 号样品的 [$\lg(t/\text{min}), \lg X_c$] 点在一条直线上, 其直线表达式为:

$$\lg X_c = -a \lg t + b \quad (10)$$

由式(10)可得:

$$X_c = Ct^{-a} \quad (11)$$

式中 $C=10^b$, 计算得: $a=0.16$, $b=-0.02$, $C=0.95$, 5 号样品的点不在式(10)表达的直线上. 由此可知, 当 t 大于 40 min 以后, 其 X_c 的变化不满足式(11)规律.

以上研究表明, 在一定的 t 内, 随着 t 延长, 硫化胶的交联密度逐渐增大, 其 X_c 相应减小, 式(11)反映了这种规律. 对 CR 而言, t 达到 50 min, 有过硫现象出现, 导致更多交联键形成, 使硫化胶网络结构变密, 其 X_c 明

显降低, 此时不满足式(11)的规律.

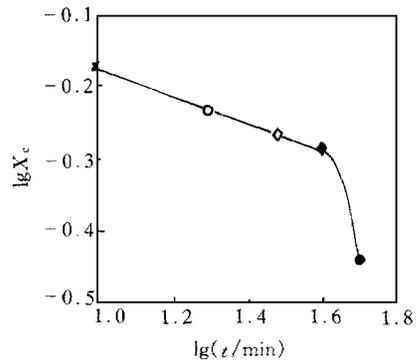


图2 $\lg X_c$ 与 $\lg(t/\text{min})$ 关系曲线

×—1号样品; ○—2号样品; ◇—3号样品;
◆—4号样品; ●—5号样品

显降低, 此时不满足式(11)的规律.

3 结论

(1) X 射线衍射分峰法计算聚合物 X_c 简便易行. 如果样品 X 射线衍射谱图上衍射峰不尖锐, 且看不出衍射峰的准确数目时, 分峰操作可能遇到困难^[6], 因此分峰法适用于 X 射线衍射谱上品区衍射峰比较尖锐, 其数目明确的聚合物样品 X_c 的计算.

(2) CR 硫化胶 X_c 随着 t 延长而减小,

在一定的 t (10 ~ 40 min) 内, 满足 $X_c = Ct^{-a}$ 的变化规律。

参考文献

- 1 张宏放, 莫志深, 魏学军, 等. 稀土顺-1, 4-聚丁二烯结晶度计算. 应用化学, 1984, 1(3): 19 ~ 23
- 2 吴人杰. 现代分析技术在高聚物中的应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 300
- 3 James A I, Walter C H. International tables for X-ray crys-

- tallography. Birmingham: The kynoch press, 1974. 71 101
- 4 莫志深, 张宏放, 牟忠诚. X射线衍射法测定聚合物结晶度. 理学X射线衍射仪用户协会论文选集, 1990, 3(1): 9
 - 5 Aggarwal S L, Tilloy G P. Determination of crystallinity in polyethylene by X-ray diffractometer J. Polymer. Sci., 1955, 18(1): 17
 - 6 胡恒亮, 穆祥祺. X射线衍射技术. 北京: 纺织工业出版社, 1983. 157

收稿日期 1998-03-10

Calculation for Crystallinity of CR Vulcanizate by Peak Separation of XRD

Zhang Yimin and Du Baoshi

(Zhengzhou University 450052)

Liu Fang

(Zhengzhou Cable Works College 450052)

Abstract Based on the XRD theory, a calculation formula for the crystallinity of CR vulcanizate was deduced from the separation between the crystallinity peak and the noncrystallinity scattering peak of CR vulcanizate by XRD, the derivation of the corrective factors for crystallinity peak strength and noncrystallinity scattering peak strength, and the composition for the overlooked crystallinity diffraction strength. The resultant formula was used to study the relationship between the crystallinity of CR vulcanizate and its curing time.

Keywords CR, crystallinity, peak separation method

大容量密炼机上辅机研制成功

北京橡胶工业研究设计院和蚌埠化工机械厂共同研制的 GK-400N 大容量密炼机上辅机及控制系统, 是国家“八五”重大引进技术消化吸收项目——子午线轮胎关键设备和原材料消化吸收中的子项目。该设备经与德国 WP 公司引进的 GK-400N 密炼机配套使用, 已正常运行 10 个月。5 月 7 日, 该项目在山东成山橡胶(集团)股份有限公司通过鉴定。

专家认为, 该上辅机系统采用先进的总线工作制和 PLC+微机的两级控制, 实现了对炭黑投料的监测, 可保证系统的更高精度, 可满足 400 L 大容量快速密炼机的供料要

求。该系统与国内现有上辅机系统相比有多方面的提高与创新, 主要性能指标已达到 90 年代国际先进水平。

在整个系统中, 送料、称量、投料均能自动进行, 运转稳定可靠, 实现了过程密闭化, 有效控制了对环境的污染。由于炼胶生产过程实现了连续化、自动化, 大大减轻了工人的劳动强度, 改善了劳动条件。同时, 系统采用计算机控制, 使得炼胶生产工艺过程规范化, 提高了产品质量。

该上辅机系统完全可以替代进口产品, 价格仅为同类进口产品的 1/4, 仅此一项每套可为国家节约外汇 100 万美元。

(摘自《中国化工报》, 1998-05-20)