

同步辐射在高分子研究中的应用

范庆荣 沈德言

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘要 简要介绍了同步辐射的原理、装置和特点, 综述了它在高分子取向态结晶、熔化、相分离、相转变和银纹产生等高分子研究方面的应用。

关键词 同步辐射、高分子取向态结晶、熔化、相分离、晶型转变、银纹产生

一、同步辐射的原理 和装置简介

根据电动力学原理, 带电粒子作加速运动时, 会以电磁波的形式辐射能量。当电子或正电子束通过同步加速器时会发生很强的电磁辐射, 称为同步辐射。在同步加速器中, 同步辐射的强度与电子能量的4次方成正比, 而与加速器半径的平方成反比。同步辐射是一种用途广泛的强光源。

同步加速器由一个直径为几米到100m的圆环组成(图1), 内部的真空度高达 10^{-7} mbar, 其中有很多个强的电场和磁场。电子

和正电子束起初在线性加速器中加速到能量为40~380 MeV, 然后把它注入到同步加速器中。在同步加速器圆环的某几个地方有弯曲的强磁场(图1中的M), 磁场的作用是迫使粒子沿圆环的曲线运动。在磁场之间的圆环部分, 粒子作直线运动, 在这些部位加上强电场E, 它具有电子窝的形状(图1中的C), 在粒子沿圆环转动时能量可达到7.5 GeV, 电场和磁场以很高的频率变化。

当粒子达到所需要的值(如3 GeV)时, 它们被注入到储存环中。储存环的结构在原则上和同步加速器相似, 主要差别在于储存环中的电场给予粒子的能量仅是为了补偿由辐射和其它原因引起的粒子能量的损失。当粒子的能量保持不变时, 其平均电流却随时

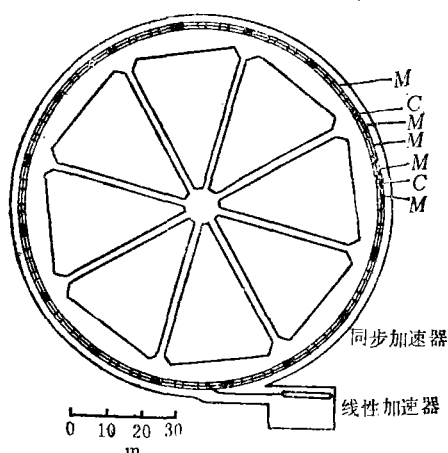


图1 汉堡DESY同步加速器示意图

48个磁场M用于使粒子束弯曲, 16个电子窝C用于加速粒子束



范庆荣 1941年1月生。1965年毕业于苏联基辅大学物理系, 后来化学所工作, 任纺丝物理研究组组长, 副研究员。多年从事聚丙烯纺丝物理研究工作, 在开发我国丙纶工业方面曾获国际尤里卡发明金奖、特别大奖、国家

科技进步一等奖和科学院自然科学一等奖等10项部级以上奖励。1985~1987年在西德马-普高分子所进行过用同步辐射研究取向态聚合物结晶机理方面的工作。

间而减少,这是由于粒子和原子的碰撞(尽管真空度很高时空气中的原子数很少)以及和圆环的碰撞,因为聚焦不可能十分完美。平均电流可以达到很高的值,例如汉堡DESY的DORIS储存环中的能量为3.7GeV,电流可达到90mA。

二、同步辐射的特点

1. 光源连续且范围宽 由于同步辐射是非束缚电子的辐射,所以它的光谱是连续的,从远红外线、可见光、紫外线到硬X射线($10^6 \sim 10^{-1} \text{ \AA}$)。

2. 辐射强度高 在真空中紫外线和X射线波段能提供比常规X射线强度高 $10^3 \sim 10^6$ 倍的光源。

3. 高度偏振 同步辐射在电子轨道平面内是完全偏振(偏振度达100%),在轨道平面上下是椭圆偏振,在全部辐射中水平偏振占75%。

4. 具有脉冲时间结构 同步辐射是一种脉冲光,脉冲宽度为0.1~1ns,脉冲间隔为微秒数量级(单束团工作),或从纳秒到几百纳秒范围内可调(多束团工作)。

5. 高度准直能 量大于10GeV的电子储存环的辐射光锥张角小于1毫弧度,接近于平行光束,小于普通激光管的发射角。

6. 洁净的高真空环境。由于同步辐射是在超高真空环境(储存环中的真空度为 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{ Pa}$)或高真空度($10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$)的条件下产生的,不存在普通光源中电极溅射的干扰,是非常洁净的光源。

7. 波谱可准确计算 同步辐射的强度、角分布和能量分布都可精确计算。

由于同步辐射的上述特点,作为一种新的光源在不同领域正在得到愈来愈广泛的应用,在分子科学中也不例外。

由于同步辐射的高强度,在晶态聚合物的衍射实验中可能得到较强的衍射信息,特别是在配备了一维或二维的位置灵敏检测器

以后,可以在几个毫秒的间隔内测取一个完整的衍射峰,因而克服了普通X射线衍射仪测量时间长的缺点,可以进行动态衍射测量。

利用同步辐射波长连续可变的特点,也可应用于近边的X射线精细结构(NEXAFS)的实验中。不仅可以研究结晶聚合物的结构,还可以得到非晶聚合物的以吸收原子为中心的原子径向分布的信息,以及某些特种原子周围原子的配位情况。

近来也有文献报导,使用同步辐射作为瞬态荧光偏振测量的光源,用来研究聚合物的分子运动。由于同步辐射的高强度、高单色性以及高偏振性,因此提高了测量的精度和速度。以下重点介绍以同步辐射作光源的X射线衍射在分子研究中的应用。

三、同步辐射在分子研究中的应用

从储存环中出来的同步辐射经过Ge II晶体的单色化变成波长为 $1.5 \text{ \AA}$ 的X射线。小角和广角X线散射被广泛地用于分子科学的研究中。

1. 取向态聚合物结晶和熔化动力学的研究

已用多种方法研究过聚合物的结晶和熔化动力学,但是某些基本问题仍是开放的,其中令人感兴趣的有:取向态聚合物的结晶是否符合经典的成核和生长的机理?结晶聚合物的熔化机理是什么?在结晶和熔化过程中晶片厚度和长周期如何改变?

(1) 取向态聚合物结晶机理的研究

从各向同性的聚合物熔体的结晶通常可用成核和生长的机理来描述,此时假定在结晶过程中晶区和非晶区的电子密度差 $\Delta\rho = \rho_c - \rho_a$ 保持不变(图2a)。但用小角X线散射研究取向熔体或玻璃体的结晶结果明显偏离这个模型,因此提出一个新的模型^[1~5],认为从非晶向部分结晶的转变是连续的,在结晶过程中 $\Delta\rho$ 连续增加(图2b),并提出取向结

晶的早期符合“缺陷的不稳定分相”模型，在数学上可用 Cahn-Hilliard^[6] 的理论来描述。



图 2 相分离示意图

(a)成核和生长机理；(b)不稳定分相机理

为了弄清聚合物的结晶机理，特别有兴趣用同步辐射产生的强X线同时测定在等温结晶早期的小角 I_s 和广角散射强度 I_w 的变化。由于 I_w 和结晶度 X_c 成比例，而 I_s 和 $\Delta\rho^2 \times X_c(1 - X_c)$ 成比例，则可从 I_s 和 I_w 的变化中得知在结晶初期 $\Delta\rho$ 的变化情况。Prieske和Zachmann等^[8]对于未取向PET膜进行了上述测定，结果表明，小角散射测得的散射量 $Q = \int I(s) s^2 ds$ 和广角散射测得的结晶度随结晶时间的变化基本上落在同一条曲线上(图3)，这说明对于未拉伸PET膜在结晶过程中晶区和非晶区之间的密度差并不改变，它符合经典的成核和生长的结晶机理。

Fischer等^[5]用同步辐射法研究了高度取向的交联的顺1,4-丁二烯(PB)的结晶动力学和机理。例如将拉伸到 $\lambda=5.6$ 的PB在90℃下熔化并迅速淬火到结晶温度 $T_c = -4.5^\circ\text{C}$ ，用小角和广角X线散射以每5s测一点的间隔来跟踪其结晶过程，对小角X线散射图进行付立叶变换得到沿子午线方向的电子密度相关函数 $K(z)$ 。在结晶的早期电子密度相关函数可定性地看成一个衰减的正弦函数，其峰值不随时间而改变，只是其幅度随结晶时间而增加(图4a)，在结晶的后期在20nm附近的峰位向低值方向移动(图4b)，

这表明沿纤维方向相邻晶片之间的平均距离的减小。很容易证明，成核和生长的模型不能解释取向聚合物的早期结晶。例如图5中

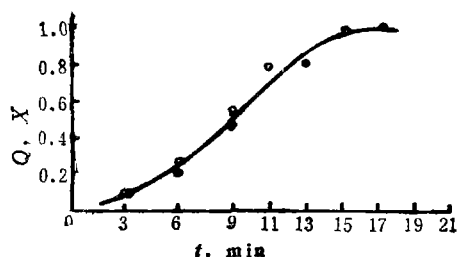


图 3 未拉伸PET在117℃等温结晶时小角散射量 Q 和结晶度 X 随结晶时间的变化

○— Q 值；●— X 值

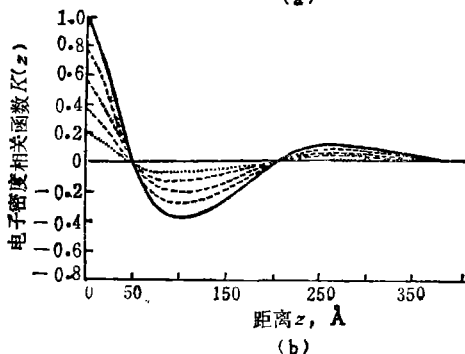
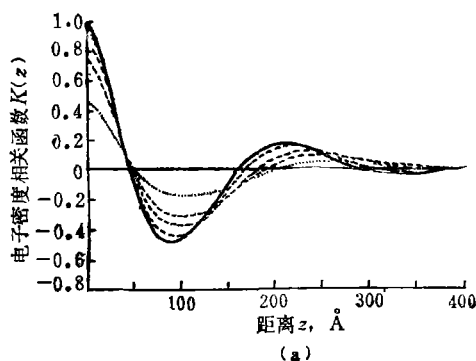


图 4 从小角X线散射计算得到的电子密度相关函数 $K(z)$ 随结晶时间(s)的变化 (PB, $\lambda=5.6$, $T_c = -4.5^\circ\text{C}$)

(a) 结晶前期，从下至上曲线所对应的时间分别为30、45、60、75、90s；

(b) 结晶后期，从下至上曲线对应的结晶时间分别是110、255、505、755和1205s

用 $O_s(\Delta\rho)^2$ 对表观比内表面 O_s 作图(前一个量从 $K(z)$ 曲线在较小 z 值时的斜率得到,后一个量从 $2X_c/d_c$ 中得到,其中 X_c 为从广角X线衍射测得的结晶度, d_c 为晶片的数均厚度)。对于两相结构应是通过原点的虚线,实际上有很大偏离。

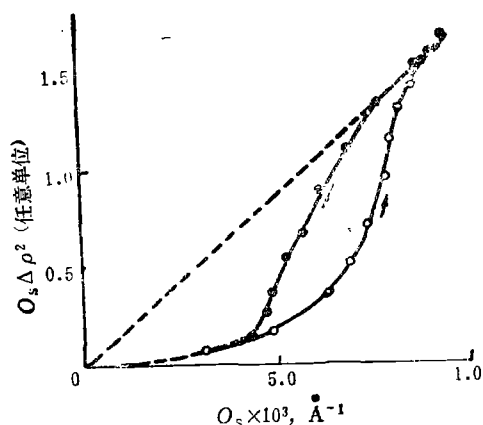


图5 从 $K(z)$ 中计算得到的 $O_s\Delta\rho^2$ 对表观比内表面 $O_s=2X_c/d_c$ 作图

虚线是成核和生长模型所对应的行为;
○—为结晶过程; □—为熔化过程

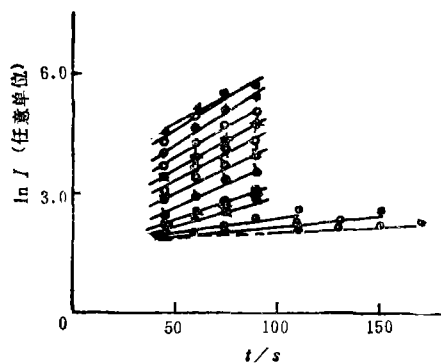


图6 在波数 s 相同的条件下,小角散射强度的对数 $\ln I$ 对结晶时间 t 作图

直线的斜率给出增大因子 $R(s)$,从上至下的一组直线对应着 s 的逐渐增加

相反,用缺陷的不稳定分相理论却可导致实验结果和理论的较好符合,特别是小角散射强度随结晶时间指数增加(图6),从中

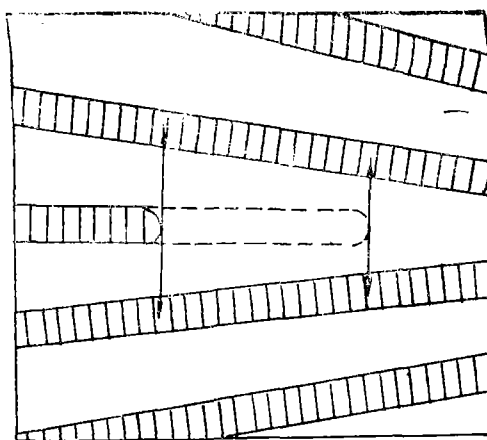


图7 未拉伸聚合物结晶的晶片插入式模型
Strobl等(1980)

可计算出增大因子 $R(s)$

$$I(s, t) = I(s, 0) \exp[2R(s)t]$$

在结晶的后期,晶片的厚度不变,晶片的横向尺寸增加,符合Strobl等^[7]提出的晶片插入的机理(图7),表现出长周期的减少和比内表面的增加。

(2) 结晶聚合物熔化机理的研究

为了弄清结晶聚合物的熔化机理,用同步辐射法研究了取向态顺1,4-丁二烯于 -4.5°C 结晶后在室温下的熔化动力学^[9]。用小角和广角X线散射以每2s测一点的间隔来跟踪其熔化过程,对小角散射图进行了付立叶变换得到沿子午线方向的电子密度相关函数(图8a, b)。和结晶过程的变化相反,熔化的早期先发生峰位向高值方向移动,表明长周期随熔化逐渐增大;在熔化的后期峰值保持不变,只是 $K(z)$ 的变化幅度随熔化而逐渐变小。Strobl等^[13]发展了一种从相关函数估算结构参数的技术,把该方法用于图8中的 $K(z)$ 可以得到两相结构有关的结构参数:数均晶片厚度 $\langle d_c \rangle$ 、晶区和非晶区电子密度差 $\Delta\rho$ 、比内表面 O_s 、数均长周期 $\langle L \rangle$ 和最可几长周期 L (图9)。实验结果表明,聚合物在取向结晶后的熔化动力学和机理大致可分为下面3个阶段:

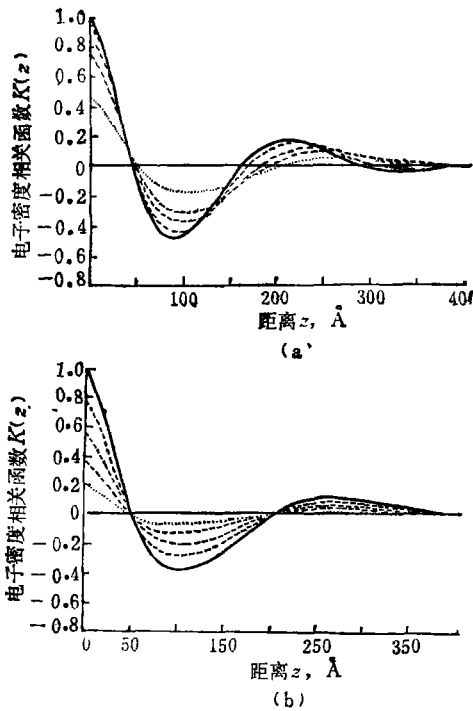


图 8 试样PB($\lambda=5.6$)在 -4.5°C 结晶后在室温下熔化时电子密度相关函数 $K(z)$ 随熔化时间的变化

- (a) 熔化前期, 从高到低各曲线对应的熔化时间分别为0、8、16、24和38s;
(b) 熔化后期, 从高到低各曲线对应的熔化时间分别为38、42、46、50和54s

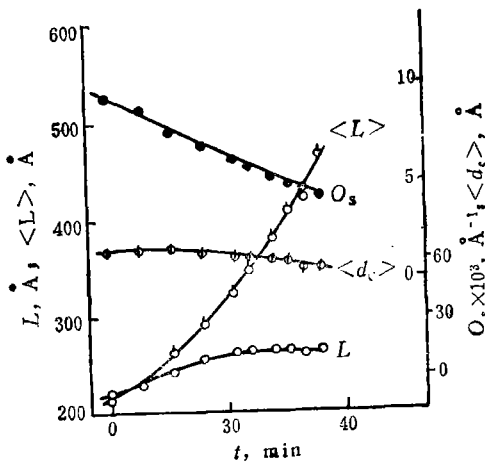


图 9 PB试样 ($\lambda=5.6$)于 -4.5°C 结晶后在室温下熔化时 $\langle d_c \rangle$ 、 O_s 、 L 和 $\langle L \rangle$ 随熔化时间的变化

① 熔化初期, 晶片的数均厚度保持不变, 长周期增加, 比内表面减少, 这表明在此阶段发生晶片数目的减少。和结晶后期发生的过程相反, 在熔化初期晶片的厚度不变, 但横向尺寸减小。

② 随后, 晶片的数均厚度减少, L 基本不变, $\langle L \rangle$ 增加, 此时发生晶区厚度的减少和非晶区厚度的增加, 这意味着发生晶体表面熔化。

③ 最后是整个晶体的熔化。

(3) 等温结晶时长周期和晶体厚度的变化

Elsner等^[10]首次进行了聚合物结晶过程中小角X线散射的研究。非晶态PET膜先在 92°C 拉伸 ($\Delta n_0=19 \times 10^{-3}$), 然后在 $90 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 下等温结晶。结果表明, 长周期随结晶时间而减小 (图10)。对于未拉伸PET膜的等温结晶, 也观察到长周期随结晶时间而减小。但是在 130°C 以上等温结晶时对于取向PET膜却观察到长周期随结晶时间而增加^[11]。Salazar等^[12]对于聚乙烯也得到, 在等温结晶过程中长周期随结晶时间而增加, 而且晶片的厚度也随结晶时间的对数线性增加。

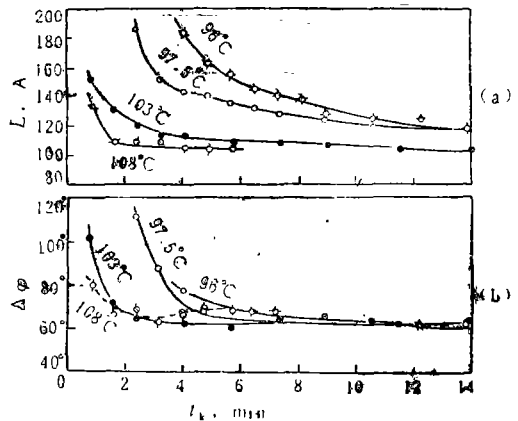


图 10 取向PET($\Delta n_0=19 \times 10^{-3}$)在不同温度下等温结晶时长周期 (a) 和方位角半宽度 (b) 随结晶时间 t_k 的变化

Burham、Keller等^[14]用同步辐射法研究了PHB（聚 β -羟基丁酸酯）从熔体中的等温结晶，发现在此条件下长周期不随结晶时间而改变。

2. 在高于结晶温度下热处理时的结构变化

如果一个聚合物在高于结晶温度下热处理时，通常观察到长周期的增加，这归因于晶片厚度的增加。晶片的这种增厚现象是由于熔化和重结晶引起的，还是由于链扩展引起的？研究在热处理过程中小角散射的变化可以回答上述问题，许多研究者分别对聚乙烯和PET进行了这方面的研究。

（1）聚乙烯

聚乙烯先在70℃结晶，再在113℃、125℃和130℃进行重结晶。Grubb等^[15]发现，如果加热速度很快，则可以观察到原有的对应长周期为112 Å的散射峰逐渐消失，其后出现新的具有较大长周期（178 Å）的散射峰的过程，这说明，起初晶体完全熔化，以后又重新结晶。Spells等^[16]也对聚乙烯进行了同样的实验，在116℃和120℃下进行重结晶，和上述实验的差别是，其加热速度较慢（40℃/min）。在此条件下，在加热过程中小角散射峰逐渐向低值方向移动。在120℃退火时长周期随时间的对数线性增加，而在116℃时这种变化出现不连续。散射强度起初随时间而增加，以后保持不变，并不出现减少的情况。Fronk等^[17]研究了取向聚乙烯在低于熔点时的加热和冷却过程中小角X散射的可逆变化。在30℃时长周期为21.7nm，而在100℃时为25.2nm。长周期的改变归因于高温时小晶体的熔化，在冷却时这些小晶体又重新出现。

（2）聚对苯二甲酸乙二酯（PET）

Gehrke等^[8]对PET进行了同样的研究，非晶态PET在120℃结晶，然后加热到230~250℃，再冷却到120℃，加热和冷却速率为100℃/min。在加热到240℃以下时，散射量

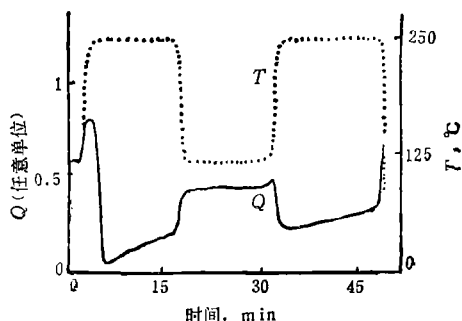


图 11 非取向PET在阶梯式升温 and 降温过程中小角X线散射量Q的变化

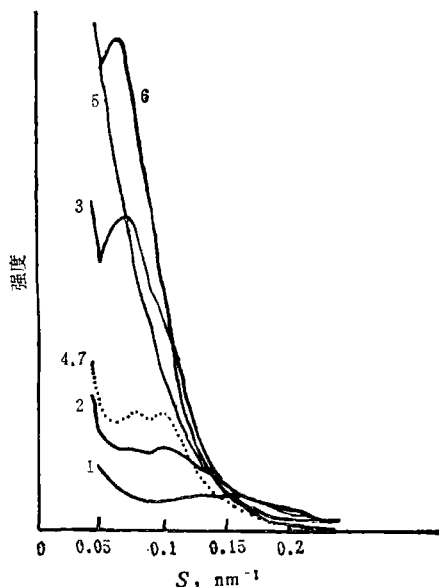


图 12 取向PET在加热和冷却时小角X线散射曲线的变化

1—120℃；2—230℃；3—230℃；4—120℃；5—245℃；6—245℃；7—120℃

Q随加热而增加，随冷却而减少。这是由于晶区和非晶区的热胀系数不同，导致它们之间密度差的改变。在加热到245℃时还观察到熔化和重结晶。图11为在温度发生阶梯式变化时散射量Q的变化。在升温后Q即增加，这是由于晶区和非晶区热胀系数不同所引起的。接着是Q的迅速下降，这是由于部分熔化所致。最后由于重结晶，Q又增加。用这种方法可测定聚合物的熔化和重结晶动力学。

在升温和降温过程中小角散射峰的变化

示于图12。在温度较低时,随着温度的增加,小角散射峰的位置逐渐向低值方向移动。在加热到245℃时散射峰起初完全消失,以后在较低散射角的位置上又重新出现一个新峰。当试样冷下来时新峰继续保持着,而原来的散射峰重新在较高散射角的位置上出现。

上述结果说明, PET在高于240℃时和聚乙烯迅速加热的情况相同,在晶片完全熔化后又出现重结晶。在高温时某些晶片熔化,在重结晶过程中不再出现,而在冷却到120℃时,它们又重新出现,晶片的厚度和熔化前的相同。在结晶温度低于240℃时小角散射峰逐渐向低值方向移动,和聚乙烯在较慢加热时的情形一样。

Wu、Zachmann等^[18]研究了高度取向PET的拉伸行为。将PET纤维很快地拉伸,能观察到在拉伸过程中小角散射图由四点式向两点式的转变(图13)。图中的线1、2为拉伸前的小角X线散射图,线3~5为拉伸后的图。相邻线之间的时间间隔为2s。有趣的是在玻璃化温度以下(21℃)和以上(如160℃)拉伸的试样,其转变速率并没有差别。作者由此得出,在此过程中发生的是非热过程,而不是熔化和重结晶过程。

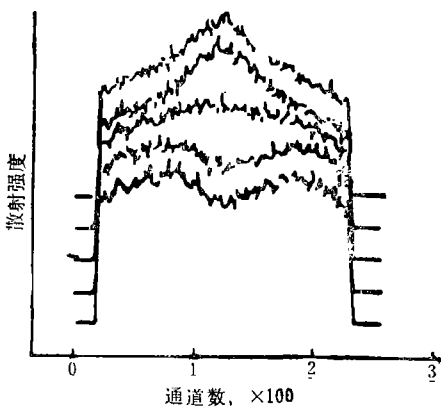


图 13 PET在21℃迅速拉伸时小角X线散射的变化

检测器窗口和纤维轴垂直,拉伸发生在线3到线5之间,相邻线间隔为2s

3. 聚合物相分离过程的研究

大部分高分子共混物在高于某一临界温度时会出现相分离。Endres等^[19]研究了聚偏氟乙烯和聚丙烯酸乙酯共混物的熔化过程,观察到晶体熔化后又出现小角散射强度的增加,估计这是由于发生相分离时组份起伏而引起的。

4. 用小角X线散射研究银纹的产生

Rothwell等^[20]研究了聚甲基丙烯酸甲酯中应力引起的银纹现象。在试样上施加应力,在应变为3.5%时使试样保持恒定长度,在应力松弛的过程中,在小角X线散射图上会逐渐出现散射射峰(图14),估计这是银纹的干涉效应产生的。从平行和垂直拉伸方向的小角X线散射的结果得出,银纹为圆球状,直径为150Å。

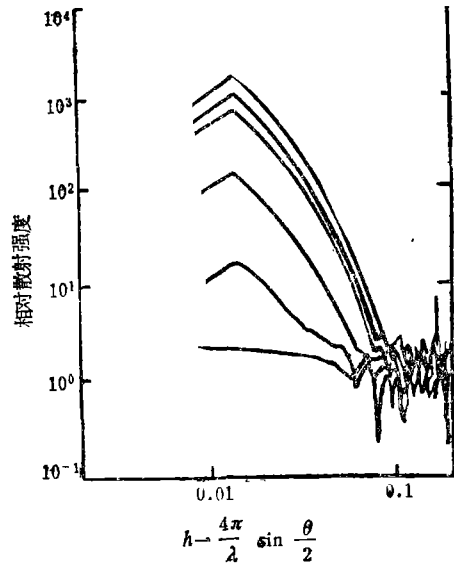


图 14 PMMA试样在固定应变(3.5%)下松弛不同时间后的小角X线散射强度的变化
检测器和拉伸方向平行,自下至上曲线所对应的
松弛时间分别为: 1.5s、33s、2mins、7mins、
12mins和31mins

5. 拉伸过程中的结晶和加热时的晶型转变

通常用膨胀计法来测定聚合物的结晶动力学,而采用同步辐射法产生的强X线前广角散射有以下优点:

① 如果聚合物在结晶时能生成不同的结晶变体, 则利用本方法可检测结晶变体的类型。

② 能测定取向态聚合物的结晶动力学, 这在膨胀计中无法实现 (因为无法在试样上施加应力)。此外从广角X线衍射中还可获得聚合物取向程度的信息。

③ 除了能测定聚合物总的结晶度外, 还能得到有关晶体完整性和晶体尺寸的信息。

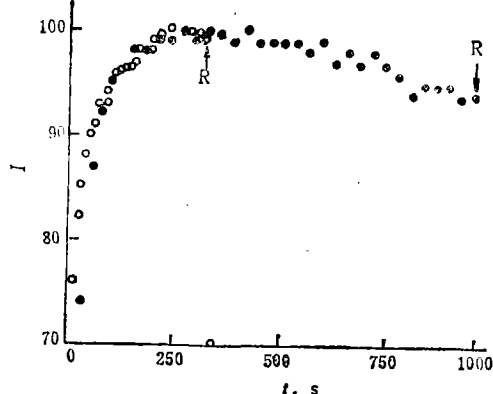


图 15 聚丁二烯迅速拉伸后在020峰下 (•) 以及113峰下 (○) 衍射强度随时间的变化
在R点当去掉拉力时, 衍射强度迅速下降到拉伸前的值

(1) 聚丁二烯

Koch等^[21]将聚丁二烯在几分之一秒内拉伸300~800%, 拉伸温度为30℃。用同步辐射的广角X线衍射观察到, 在拉伸后立即出现020和113衍射峰 (图15), 半结晶时间为40s。在去掉应力后结晶很快消失, 甚至用5s测一点的时间间隔也不能检测其变化过程。Stach等^[22]的研究结果表明, 当拉伸速率低至0.1mm/s时仍能观察到这样的结晶。在更低的拉伸速率时观察不到结晶。用此法得到的结果和用实时付立叶变换红外光谱的结果能很好地相关。

(2) 橡胶

Caffrey等^[23]对天然橡胶也进行了同样的研究, 他们得到在非晶衍射环消失的同时

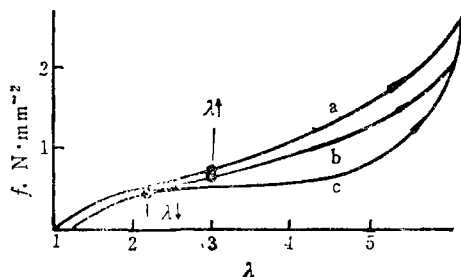


图16 天然橡胶的模量与拉伸比的关系
 $\lambda \uparrow$ 对应着在拉伸过程中开始结晶时的拉伸比;
 $\lambda \downarrow$ 对应着在松弛过程中晶体完全熔化时的拉伸比

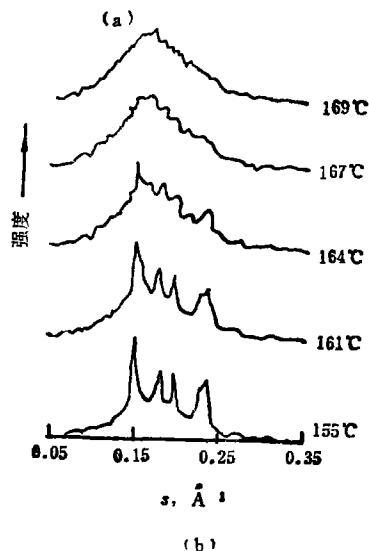
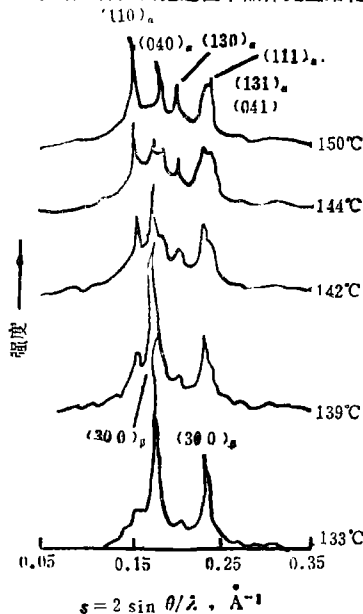


图 17 在升温时聚丙烯的广角X线衍射图的变化
(a) 由 β -型向 α -晶型的转变; (b) 熔化

出现的择优取向的衍射图。Holl等^[24]更详细地研究了这个过程的可逆变化,图16为模量与拉伸比的关系图。 $\lambda \uparrow$ 对应着在拉伸过程中开始结晶时的拉伸比, $\lambda \downarrow$ 对应着在松弛过程中晶体完全熔化时的拉伸比。值得指出, $\lambda \uparrow$ 和 $\lambda \downarrow$ 发生在不同拉伸比的位置上,这是由于在结晶过程中有一成核过程,需要有一定的“过拉伸”,而熔化则发生在平衡的熔化温度。

(3) 聚丙烯

Forgacs等^[25,26]研究了未取向等规聚丙烯在逐渐升温时从 β -型向 α -晶型的转变以及熔化的过程(图17)。当等规聚丙烯在141.3℃等温结晶时,随着 β -晶型的减少,结晶度 X_c 增加(图18),大部分变化发生在加热的前期。

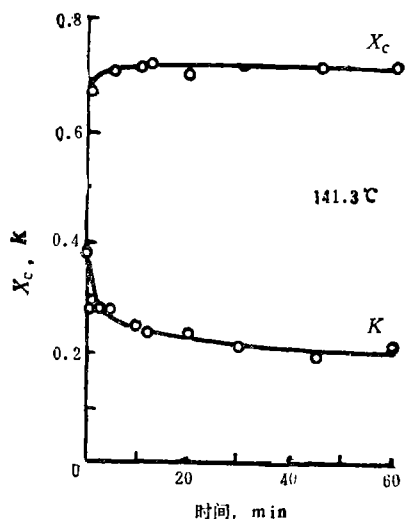


图 18 聚丙烯在141.3℃热处理时结晶度 X_c 和 β -晶型量 K 随时间的变化

如果等规聚丙烯从熔体淬火到室温,则生成次晶结构。Cabarcos等^[8]研究了次晶向 α -晶转变的动力学。在90℃等温处理的条件下,反映 α -晶型的040衍射峰约在200s后出现(图19),以后强度持续增加。温度达到平衡约需150s,因此可以说大部分过程是在恒温的条件下发生的。

(4) 聚酰胺^[8]

对于尼龙-6的结晶也进行了广泛的研

究,特别研究了由 γ -型向 α -晶型的转变。结果表明,这种转变通常在20s以内就完成了。在纺丝时得到的取向的 γ -型晶体,具有较好的热稳定性,它向 α -晶型转变的温度约提高10℃。

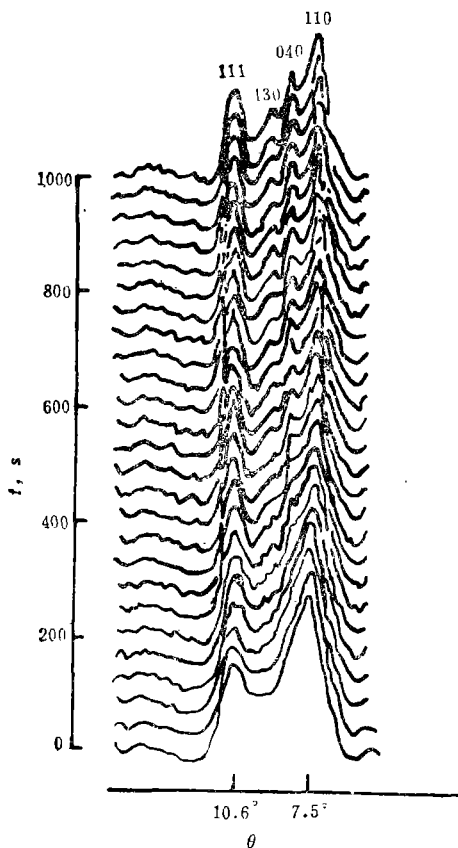


图 19 等规聚丙烯在90℃热处理时的广角X线衍射的变化

原始试样从熔体淬火到室温具有次晶结构

(5) 聚乙炔

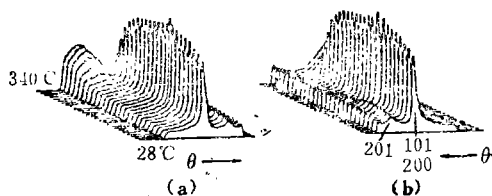


图 20 从室温以11℃/min的速率加热时顺式聚乙炔的X线衍射图的变化

约在150℃时201峰消失,说明顺式/反式的比值达到极大值;在高于290℃时出现一个宽峰,说明开始分解

Riekel^[21]研究了聚乙烯由顺式向反式的不可逆转变,从室温以11℃/min的速率升到350℃,结果示于图20。在150℃时顺式与反式之比值达到极大值,在高于290℃时开始分解,这从图中出现较宽的峰可以看出。

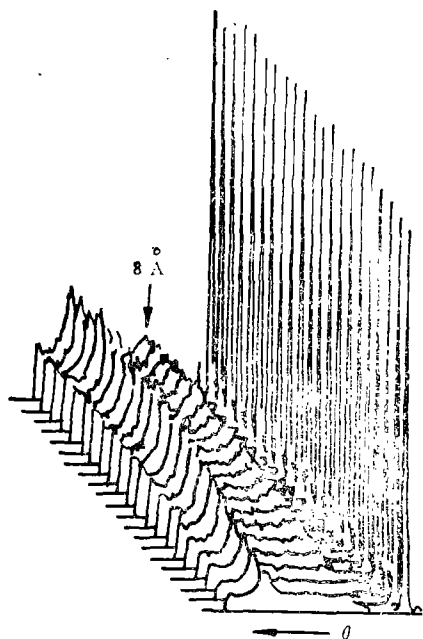


图 21 顺式聚乙炔在室温下与碘蒸气进行化学反应时的X线衍射图的变化
在8 Å处出现的特征峰说明在打开容器盖后立即发生反应

6. 用广角X线衍射研究化学反应

Riekel^[28]研究了顺式聚乙炔和碘蒸气的反应。在存碘容器盖打开后,在8 Å处立即出现化学反应的特征衍射峰(图21)。反应到一半的时间为340s。反应的动力学显然不是由扩散过程所控制的。

参考文献

- [1] Fischer, E. W. and Godder, H., *J. Polym. Sci.*, 1969, C16, 4405.
- [2] Schulz, J. M., Lin J. S., Hendricks, R. W., Petermann, J. and Gohil, R. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1981, 19, 609.
- [3] Prtermann, J., Gohil, R. M., Schulz, J. M., Hendricks, R. W., and Lin J. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1982, 20, 523.
- [4] Gunter, R., 1981, Dissertation.
- [5] Fischer, E. W., Stamm, M., Fan Q. and Zietz, R., *ACS Polym. Preprints*, 1989,

- [6] Cahn, J. W., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 1938, 166, 242.
- [7] Strobl, J. W. and Schneider, M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1980, 18, 1361.
- [8] Elsner, G., Riekel, C. and Zachmann, H. G., *Advances in Polymer Science*, 1984, 67, 1~57.
- [9] 范庆荣, Stamm, M., Zietz, R. and Fischer, E. W., 全国高分子学术讨论会, 1990年10月, 南京.
- [10] Elsner, G., Zachmann, H. G., Milch, J. R., *Macrom. Chem.*, 1981, 182, 657.
- [11] 范庆荣, Stamm, M., Zietz, R. and Fischer, E. W., 国际高分子学术讨论会, 1989年, 迈阿密.
- [12] Martinez-Salazar, J., Barham, P. J. and Keller, A., *J. polym. Sci., Phys. Ed.*, 1982, 20, 1733.
- [13] Strobl, G. R. and Schneider, M., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 1980, 18, 1343.
- [14] Barham, P. J., Keller, A., Otun, L. and Holmes, P. A., *Materials Sci.*, in Press.
- [15] Grubb, D. T., Liu J. J., Caffrey, M. and Bilderback, D. H., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 1984, 22, 367.
- [16] Spells, S., Barham, P. J. and Keller, A., *Private communication*.
- [17] Fronk, W., Heise, B. and Schubach, H. R., *Colloid a Polym. Sci.*, 1984, 262, 99.
- [18] Wu Wenli, Riekel, C. and Zachmann, *Polym. Comm.*, 1984, 25, 76.
- [19] Endres, B., Garbella, R. W., Hermann, O., Klemmer, N., Wendorff, J. H., Zietz, R. and Koch, M. H., *HASYLAB-Jahrsbreicht*, 1983, 201.
- [20] Rothwell, W. S., Martinson, R. H. and Forman, R. L., *Appl. phys. Lett.*, 1983, 42, 422.
- [21] Koch, M. H., Bordas, J., Schoela, E. and Broecker, H., *Polym. Bull.*, 1979, 1, 709.
- [22] Stach, W. and Broecker, H. Ch., *HASYLAB-Jahrsbreicht*, 1983.
- [23] Caffrey, M. and Bilderback, D. H., *Nucl. Instr. Meth.*, 1983, 208, 495.
- [24] Holl, B., Heise, B. and Killian, H. G., *HASYLAB-Jahrsbreicht*, 1983, 208.
- [25] Forgacs, P., Sheromov, M. A., Tolochko, B. P. and Mezentsev, N. A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1980, 18, 2155.
- [26] Forgacs, P., Tolochko B. P. and Sheromov M. A., *Polym. Bull.*, 1981, 6, 127.
- [27] Riekel, C., *Macrom. Chem. Rapid Comm.*, 1983, 4, 479.
- [28] Riekel, C. and Menke, K., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 1984, 105, 245.

(下转第246页)

30, 具有永久性阻燃性能。

近年, 我国采用添加分子量调节剂的办法, 切割大分子尾端, 以化学降解法生产 C.R 级控制流变聚丙烯高熔融指数树脂。目前, 国外控制流变技术发展很快, 聚丙烯熔融指数 (MFI) 已高达 1000 左右 (全量法)。也可在造粒过程中加入分子量调节剂, 生产“降温母粒” (母粒法)。几年实践证明, 由中国科学院化学所发明、由纺织部组织攻关、推广应用的“降温母粒”实用性强, 方便灵活; 全量法已在辽化进口的 3.5 万吨聚丙烯装置上, 试制成功抽丝级高熔融指数聚丙烯树脂 (MFI 30 左右)。其纺丝温度低于涤纶, 可纺性好, 能耗少。该项成果获 1989 年国家科技进步一等奖。“降温母粒”技术获布鲁塞尔、尤里卡发明奖, 并与丙纶抽丝技术设备一并出口泰国。

6. 纱线或纺织品表面改性

对纱线或纺织品进行化学处理可达到改

性的目的。最简易、有效的办法是纺织品表面用碱处理, 使纺织品改性。如对涤纶织物, 不仅增加了粘合或涂料印花的牢度, 而且, 由细旦丝制成的涤纶仿真丝绸产品 (d. p. f. 1.2 左右), 配合以变换松疏的织物设计等, 经碱处理后, 可以得到较好仿真丝绸手感和舒适性, 其商品名为“佳丽丝”, 1990 年在京展销, 深受欢迎。由北京化纤研究所等研究, 采用溴系涤纶织物后整理阻燃, 已批量用于民航装饰织物, 阻燃效果符合国际和民航安全标准。其他如抗菌纤维和止血纱布等均是经过表面特殊整理的产品。如中国纺织大学研制的腈纶纤维接技改性的永久性卫生整理产品, 对 14 种细菌具有明显抗菌作用。北京服装学院和北京纺织所协作, 用表面改性的方法研制成功的“仿石磨新型牛仔面料”打破了传统牛仔面料的生产工艺流程, 是一种高附加值的新型面料, 其应用前景甚为广阔。

Development of man-made fibers in China

Li Rui

(Member of science and technical committee M. T. I.)

Summary This paper forecasts future and growth of man-made fibers, trend of their development—turning from “Type Market product” to “Type Technical product”. The paper centres on new syntetic polymers; chemical and physical modification; after-treated fabrics and yarns.

Key words Man-made fiber, Type market product, Type technical product

(上接第 239 页)

Application of Synchrotron Radiation in Polymer Research

Fan Qingrong and Shen Deyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary The principles, properties and production of synchrotron radiation have been briefly described. A general review on the application of this technique in polymer research such as in the field of crystallization in oriented state, melting of crystallized polymer, phase separation of polymer blend, crystal modification transitions and the formation of crazing has been made.

Key words Synchrotron radiation, Polymer crystallization in oriented state, Melting of crystallized polymer, Phase separation, Crystal modification transition, Crazing