

热漫散射在聚合物中的应用

朱育平

(南京大学现代分析中心, 南京, 210008)

摘要 从热漫散射可以获得与聚合物材料中无序结构和热运动有关的电子密度涨落、纵声子群速和等温压缩率等参数。本文介绍和评述了热漫散射的理论及其应用。

关键词 热漫散射、热运动、电子密度涨落、纵声子群速

1 前言

从小角X射线散射获得高聚物的结构参数无外乎是以下2类:

(1) 从散射的绝对强度及其积分得到与质量有关的参数, 如均方电子密度涨落 $\langle \eta^2 \rangle$ 、两相电子密度差 $\Delta\rho = (\rho_A - \rho_B)$ 以及重均分子量 $\overline{M}_w$ 等;

(2) 从散射曲线形状得到的参数, 如粒子(相微区)的旋转半径 R_g 、尺寸和形状分布以及长周期 $\overline{D}$ 等。

并从以上两者共同求得相关函数 $\gamma(r)$ 、比表面积、非均匀长度 l_p 、分散相和连续相的平均弦长 l_A 、 l_B 以及界面厚度参数 σ 等。

对于小角X射线散射存在的背景散射一般不作研究, 尤其是在计算界面厚度时必须扣除^[1]。其实, 任何类型材料的小角散射中都具有背景散射, 这是由材料中各相内微小电子密度涨落引起的, 称之为热漫散射(Thermal diffuse scattering), 它与材料中无序结构和热运动有关^[2]。

电子密度涨落是电子密度分布与平均电子密度的偏差, 从结构观点来看, 它可以作为表征有序和无序的参数。对于完善的晶体, 因不存在热运动, 故电子密度涨落为零; 而对于不完善的晶体, 而存在晶格缺陷, 由此产生密度涨落, 并随着缺陷增大及数量增多而增大。因此, 通过热漫散射的测定, 从电子密度涨落值的比较能够反映无定形材料不同的有序状态。

由密度涨落引起散射的基本理论早在本世纪初Smolucowski^[3]、Einstein^[4]和Ornstein^[5]就已有阐述。70年代初Perret和Ruland^[6]首先把热漫散射应用于高聚物的研究, 提出了表征有序和无序态的可能性。此后, Wendorff和Fischer^[7]研究了聚合物在玻璃化转变区域的密度涨落现象。目前, 此方面的文献并不多, 有应用于聚合物结晶动力学研究^[8]和密度涨落随温度和力学性能的变化等^[9,10]报道。

2 理论

各向同性粒子聚集体的散射强度公式^[11]是

$$I(h) = I_e N [(\langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2 + \langle F \rangle^2 g(h)) \quad (1)$$

$$g(h) = 1 + \frac{1}{v_1} \int_0^\infty [P(R) - 1] \frac{\sin hR}{hR} \times 4\pi R^2 dR \quad (2)$$

式中, I_e 为汤姆逊散射因子; N 为粒子数; F 为结构振幅; v_1 为1个粒子的体积; $P(R)$ 为径向密度分布函数; h 为散射矢量; R 为球粒半



朱育平 讲师, 39岁。1978年南京大学化学系高分子专业毕业, 留校。1985~1986年去日本京都大学学习, 从事X射线衍射的科研和教学, 主要是高聚物形态结构的小角X射线散射研究工作, 已发表论文20余篇。

径; $g(h)$ 为干涉函数。上式表明: 各向同性粒子聚集体的散射是由独立散射和粒子间的散射干涉2部分组成。

当 $h \rightarrow 0$ 时, 干涉函数

$$\lim_{h \rightarrow 0} g(h) = 1 + \frac{1}{v_1} \int_0^\infty [P(R) - 1] 4\pi R^2 dR \quad (3)$$

在辐照体积 V_0 中包含的平均粒子数^[12]

$$\langle N \rangle = \frac{1}{v_1} \int 4\pi R^2 dR = \frac{V_0}{v_1} \quad (4)$$

粒子对的平均数

$$\langle N(N-1) \rangle = \frac{\langle N \rangle}{v_1} \int P(R) 4\pi R^2 dR \quad (5)$$

由此, (3) 式便成为

$$\lim_{h \rightarrow 0} g(h) = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (6)$$

假定所有粒子都是相同的, 那么结构振幅应是

$$\langle F^2 \rangle = \langle F \rangle^2 = F^2 \quad (7)$$

于是(1)式是

$$I(h) = I_e N F^2 g(h) \quad (8)$$

即

$$\begin{aligned} \lim_{h \rightarrow 0} g(h) &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{I(h)}{I_e(h) \langle N \rangle F^2} \\ &= \frac{I(0)}{I_e(0) \langle N \rangle Z_m^2} \\ &= \frac{I_{e1}(0)}{\langle N \rangle Z_m^2} \\ &= Fl_m \end{aligned} \quad (9)$$

式中, I_{e1} 是以电子单位表示的散射强度; Z_m 为电子数。 Fl_m 定义为粒子数的涨落。设辐照体积 V_0 中的电子数为 N_{e1} , 则

$$N_{e1} = N Z_m \quad (10)$$

电子密度涨落 Fl_{e1} 是

$$Fl_{e1} = Z_m Fl_m \quad (11)$$

于是, 由 (9) 式得

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{I_{e1}(0)}{\langle N_{e1} \rangle} = \frac{\langle N_{e1}^2 \rangle - \langle N_{e1} \rangle^2}{\langle N_{e1} \rangle} = Fl_{e1} \quad (12)$$

式 (12) 就是用电子单位表示的液态热漫散射强度公式。

对于 1 种成分的液体处于热力学平衡状态时有以下关系式:

$$Fl_{e1} = \rho_{e1} K_B T K_T(T) \quad (13)$$

式中, ρ_{e1} 为平均电子密度; K_B 为波耳兹曼常数; T 是绝对温度; $K_T(T)$ 是等温压缩率。

一般来说, 由热运动引起的涨落是由熵涨落和压力涨落2部分组成^[10]。在光散射实验中, 前者为瑞利散射, 后者为布里渊散射。但是, 在 X 射线散射能中这 2 者的贡献不能分离, 观察到的是熵涨落和压力涨落之和。

在晶态中电子密度涨落是由格波 (声子) 振动引起的, 对于热漫散射的贡献成分主要是纵声子振动^[13, 14]。如果 $h \rightarrow 0$ 时, 按照倒易关系原理, 唯有长波长纵声子对散射有贡献^[15, 16]。Ruland^[2]提出了以下关系式

$$\begin{aligned} \frac{I(h)}{N_{e1}} &= \frac{\rho_{e1} K_B T}{\rho_m V_1^2(e)} \left\{ 1 + V_1^2(e) \left(\frac{n K_p^2}{12 K_B^2 T^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_i \frac{1}{V_{oi}^2(e)} \right) \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 - \dots \right\} \\ &\approx \frac{\rho_{e1} K_B T}{\rho_m V_1^2(e)} \exp(Ch^2) \end{aligned} \quad (14)$$

式中, ρ_m 是质量密度; $V_1(e)$ 是平行于散射矢量 h 的纵声子群速, 即纵格波的位相速度; $V_{oi}(e)$ 是第 i 个光学声子群速, e 是声子振动方向的单位矢量; K_p 是普朗克常数; n 是光频支数; C 是与 h 无关的常数。

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{I_{e1}(h)}{N_{e1}} = \frac{\rho_{e1} K_B T}{\rho_m V_1^2(e)} \quad (15)$$

晶体无规取向时, 对 $V_1(e)$ 进行球平均, 即 $\langle V_1^2(e) \rangle = \langle V_1^2 \rangle$, 于是 (15) 式成为

$$Fl_{e1} = \frac{\rho_{e1} K_B T}{\rho_m \langle V_1^2 \rangle} \quad (16)$$

式中 $\langle V_1^2 \rangle$ 是纵声子的平均群速。群速就是形

成波包的波群传播速度,用它可以表征有序程度的物理量。

对于各向同性固体,则有

$$\rho_m \langle V_1^2 \rangle = \frac{1}{K_T} \left(1 + \frac{4}{3} K_S G \right) \quad (17)$$

式中, K_T 为绝热压缩率; G 是切变模量。

3 应用

聚苯乙烯的 Fl_{el} 与温度的依赖性如图 1 所示。

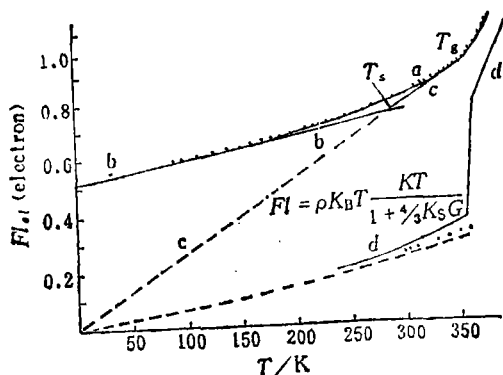


图 1 聚苯乙烯的 Fl_{el} 随温度的变化

对于聚合物材料,在整个温度区域内 Fl_{el} 是缓慢地变化(如图 1 曲线 a)。在低温区域, Fl_{el} 随温度呈直线增大(如图 1 曲线 b),从其斜率得到的纵声子群速为 $2.3 \times 10^3 \text{ m/s}$ 。在 0K 时, Fl_{el} 为 0.52,这是由冻结的热运动或晶格缺陷引起的,用下式表示

$$Fl_{el}(T) = Fl_{el}(0) + \frac{\rho_{el} K_B T}{\rho_m \langle V_1^2 \rangle} \quad (18)$$

在 T_g 以上, Fl_{el} 与温度的斜率变大, Fl_{el} 服从 Wendorff 和 Fisher 等^[16]提出的 (13) 式,在 $T_s < T < T_g$ 时,也服从他们提出的以下公式

$$Fl_m = \rho_m K_B T K_T(T_g) \quad (19)$$

式中 $K_T(T_g)$ 是玻璃化转变温度 T_g 时被冻结的等温压缩率。在 $T \rightarrow 0$ 时, $Fl_m \rightarrow 0$ (如图 1 虚线 c)。Wendroff-Fisher、Jamieson-Simha^[17]等以平衡统计力学说明了上式,但还未能解释 T_g 的物理意义以及与何种机理有关。如果用

(17) 和 (18) 式以及实验得到的 K_T 、 K_S 、 G 与温度的变化关系计算,在 $T < T_g$ 时, Fl_{el} 与温度的依赖性就如图 1 曲线 d 那样,在 $T = T_g$ 附近,由纵声子引起的 Fl_{el} 随 T 的上升而急剧增大。但是,该体系总的电子密度涨落在 $T = T_g$ 附近,不是“阶梯”形增加,^[3] 仅是改变与 T 的斜率。这意味着,能引起的电子密度涨落其中之一的熵涨落是随 T 的增大而减小。

图 2 是晶体 (A) 和无定形固体 (B) 对 Fl_{el} 的纵声子贡献 (阴影部分) 和熵涨落贡献 (空白部分) 的示意图。对于晶体,在 $T < T_m$ 时,涨落几乎都是纵声子引起的。在 $T > T_m$ 时除了纵声子贡献以外,还有熵涨落的贡献非常显著。而在无定形固体中,熵涨落在 $T < T_g$ 时较大,在 $T > T_g$ 时较小。如果仅考虑纵声子对 Fl_{el} 的贡献,那么玻璃化转变与熔融过程中的纵声子贡献是相等的。

不同结晶度聚乙烯的热漫散射在 $h \rightarrow 0$ 的

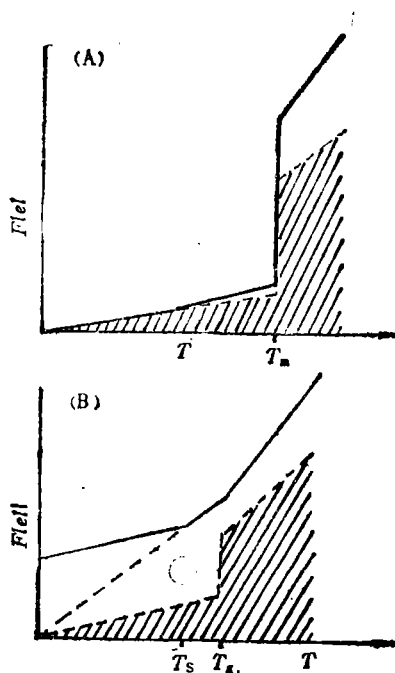


图 2 晶体 (A) 和非晶 (B) 的电子密度涨落 (实线) 随温度变化示意图

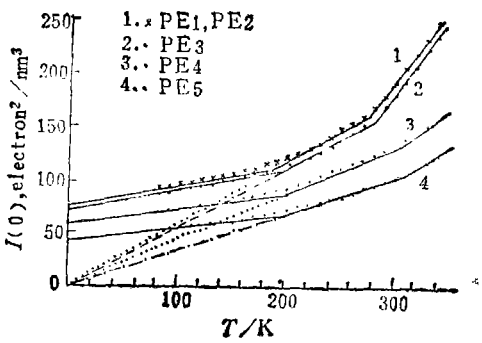


图 3 不同结晶度聚乙烯的电子密度涨落随温度的变化

强度 $I(0)$ 随温度变化曲线如图 3 所示。在 280~300 K 都有玻璃化温度转变点 T_g ；在 200 K 左右还存在另一个转变点，就是前面提到的 T_0 。

半结晶聚合物的电子密度涨落是由非晶相和晶相的涨落两部分组成^[8]：

$$Fl_{el} = X_a(Fl_{el})_a + X_c(Fl_{el})_c \quad (20)$$

式中 X_a 和 X_c 分别是非晶相和晶相的相对电子数，如果两相的原子组成相同的话， X_a 和 X_c 就相当于重量百分数 W_a 和 W_c 。

图 3 中各聚乙烯的结晶度和从 Fl_{el} 求得的各参数列于表 1 内。从图 3 可以看到 Fl_{el} 随结晶度增大，直线斜率变小，纵声子群速增大。在 T_0 温度区域，也是随结晶度增大，斜率变小， T_g 的等温压缩率 $K_T(T)$ 变小。结果表明结晶度增加，纵声子群速增大，切变模量也增大。但在绝对零度的 Fl_{el} 随结晶度的增加而减小，这同晶体的畸变比非晶小。

以 T_0 以下温度区域的 Fl_{el} 对结晶度作图（见图 4），由直线外推，求出 100% 晶相和 100% 非晶相聚乙烯的 Fl_{el} ，再以此值与温度作图（见图 5），由斜率求出非晶相的纵声子群速为 2450 m/s，晶相是 4250 m/s。

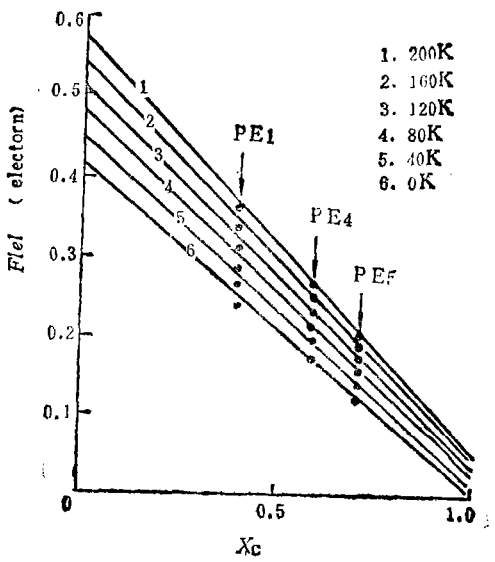


图 4 在各温度时， Fl_{el} 随结晶度的变化

单轴取向聚乙烯在不同拉伸比 λ 和不同拉伸方向的 Fl_{el} 随温度的变化^[13] 如图 6 所示。垂直于拉伸方向的 Fl_{el} 比平行于拉伸方向的大，并随拉伸比增大，平行和垂直于拉伸方向的 Fl_{el} 值差增大，这是由于垂直于拉伸方向的 Fl_{el} 增大，而平行方向的 Fl_{el} 减小所致。然而，将 Fl_{el} 随温度变化的曲线外推到绝对零度，求得被冻结的 Fl_{el} 是平行于拉伸方向的与 λ 无关，而垂直方向的随 λ 增加而增大， T_0 与 T_g 转变

表 1 不同结晶度聚乙烯的参数

样品编号	结晶度 X_c	长周期 nm	T_g ℃	T_0 ℃	$\langle V_l \rangle \times 10^{-3}$ m/s	$K_T(T_g) \times 10^6$ MPa ⁻¹	$Fl_{el}(0)$ electron
PE1	0.393	14.3	3	-78	2.79	704	0.237
PE2	0.413	18.3	3	-78	2.80	734	0.236
PE3	0.423	20.9	8	-75	2.82	689	0.228
PE4	0.584	20.7	38	-73	3.19	705	0.174
PE5	0.698	34.8	39	-72	3.41	668	0.124

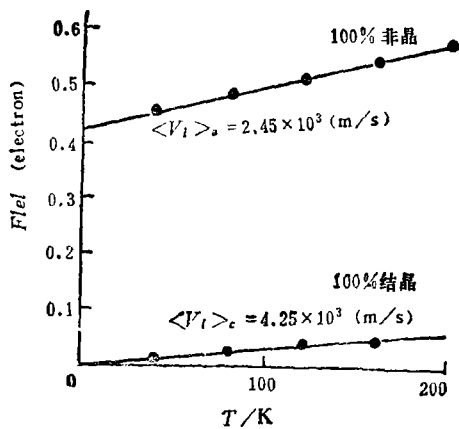


图 5 纯非晶相和纯晶相聚乙烯的纵声子群速

点与 λ 无明显的依赖性, 并且与拉伸方向也无关。

从 $T_s \sim T_g$ 温度区域的斜率求得的 $\langle V_l \rangle$ 和 $K_T(T_g)$ 与 λ 的关系如图 7 所示, 各参数列于表 2 中。平行拉伸方向的 $\langle V_l \rangle$ 随 λ 增加而增大, 但垂直方向却减小。 $K_T(T_g)$ 与 λ 的关系却相反。这可能是由于拉伸聚乙烯中层晶和非晶链的取向所致, 由此表明: 分子链在拉伸方向取向, 平行拉伸方向的是分子链轴方向的 Fl_{e1} , 而垂直方向的是分子链之间的 Fl_{e1} , 这两者对 λ 的反应是不同的。

综上所述, 小角散射中出现的背景散射是不可忽视的重要信息, 从中可以求得不同有序状态时电子密度涨落、纵声子群速、等温压缩

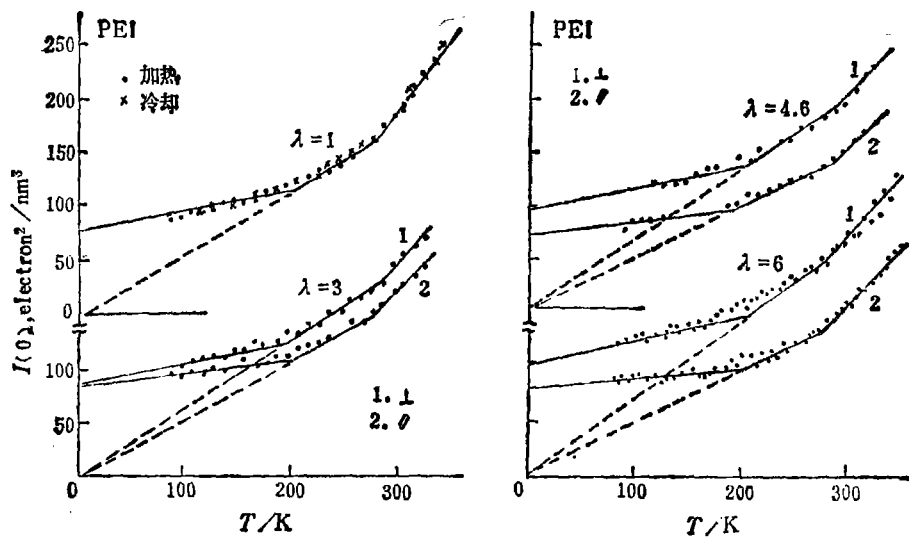


图 6 各试样 $I(0)$ 与拉伸比、拉伸方向及温度的变化

表 2 PEI 试样在不同拉伸比时的参数

	$\lambda=1$	$\lambda=3.0$		$\lambda=4.6$		$\lambda=6.0$	
		//	$\perp$	//	$\perp$	//	$\perp$
$T_g, ^\circ\text{C}$	3	2	3	4	5	4	3
$T_s, ^\circ\text{C}$	-78	-75	-78	-79	-72	-75	-80
$\langle V_l \rangle \times 10^{-3}, \text{m/s}$	2.80	3.35	2.78	3.39	2.68	3.89	2.61
$K_T(T_g) \times 10^6, \text{MPa}^{-1}$	746	706	820	627	851	618	915
$Fl_{e1}(0), \text{electron}$	0.237	0.262	0.727	0.214	0.288	0.242	0.313

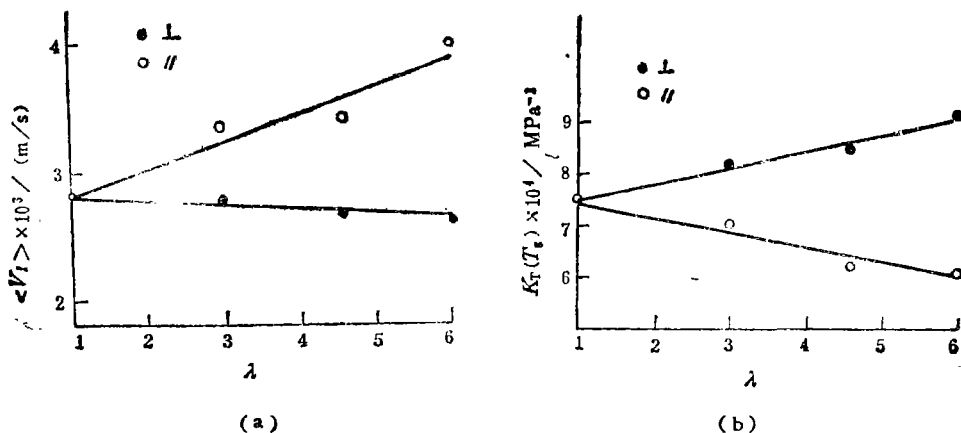


图7 纵声子群速(a)和等温压缩率(b)随拉伸比的变化

率和切变模量等参数。因而通过热漫散射的研究可以定量描述聚合物材料在不同温度、不同力学状态时的有序程度,是研究聚合物结构和性能关系的重要手段。

4 结束语

目前,国内有关聚合物的热漫散射研究尚未见报道。通过本文介绍,可望能引起从事小角散射研究的行家们的兴趣和关注。

一般热漫散射强度都很弱,测试时间较长,并且是观察聚合物的动态变化。因此,需要高功率(40~60kW)的X射线发生器和位敏探测器。目前国内的衍射仪大多数都不具备这样的条件。随着我国国民经济的稳步发展,仪器设备的现代化,此领域的研究工作一定会迅速地开展起来。

5 参考文献

- 1 C G Vonk, J. Appl. Crystallogr, 1973, 6: 81
- 2 J Ratbje, W Ruland, Density Fluctuations in Amorphous and Semicrystalline Polymers, Colloid & Polymer Science, 1976, 254: 358
- 3 M V Smolucowski, Ann. Phys, 1908, 25: 205
- 4 A Einstein, Ann. Phys, 1910, 33: 1275
- 5 F S Ornstein, F Zernike, Proc. Acad. Sci, 1914, 17: 793
- 6 R Perret, W Ruland, Kolloid-Z. Z. Polym, 1971, 247: 835
- 7 J H Wendorff, E W Fischer, Kolloid-Z. Z. Polym, 1973, 251: 876

- 8 W Wiegand, W Ruland, A New X-ray Method for the Study of Crystallization Kinetics, Colloid & Polymer. Science, 1979, 257: 449
- 9 西条贤次, 桥本竹治. 小角X线热漫散射测定したポリエチレンの熱運動に関する研究. 日本レオロジー学会第13年会講演予稿集. 1986, 5
- 10 W Weigand, W Ruland, Density Fluctuations and the State of Order of Amorphous Polymers. Progr. Colloid & Polym. Scie, 1979, 66: 355
- 11 P Dedye, H Menke, Physik. Z, 1930, 31: 797
- 12 王煜明. 非晶体及晶体缺陷的X射线衍射. 北京: 科学出版社, 1988, 19
- 13 W Cochran, The Dynamics of Atoms in Crystals. Edward Arnold (Publishers) Ltd. London, 1973
- 14 川秀树监修. 岩波讲座“现代物理学的基础”第7卷(物性Ⅱ), 日本: 岩波书店
- 15 (a) 加藤范夫. “回折と散乱”. 日本: 朝仓书店, 1978
(b) 仁田勇监修. “X线结晶学(上、下)”. 日本: 丸善, 1961
- 16 J H Wendorff, E W Fischer, Kolloid-Z. Z. Polym, 1973, 251: 876
- 17 C M Bialik, A M Jamieson, R Simha, Colloid & Polym. Sci, 1982, 260: 477
- 18 朱育平, 叶宇达. 聚乙烯的热漫散射研究. 全国第五届X射线衍射学术会议论文集, 1991, 352

(下转第183页)

- 21 中川威雄.工业材料.1981,29(9):12
- 22 林 盛彦.プラスチック.1984,35(5):115
- 23 出口隆一.工业材料.1984,32(2):48
- 24 高村正义.工业材料.1984,32,(2):53
- 25 Aoba T, Iwase H. Japan Plastics Age, 1985, 23(203):28
- 26 Bigg D M. Polymer Engineering Science, 1979,19(16):1188
- 27 Crosby J M, Travis J E. Rubber World, 1985,(11):30
- 28 林盛 彦.JETI. 1985,23(1):48
- 29 田中吉晴, 酒井和文.工业材料.1981,29(12):44
- 30 中川威雄.工业材料.1981,29(12):48
- 31 岸田靖雄.工业材料.1985,33(7):43
- 32 大谷杉郎.工业材料.1979,27(3):30
- 33 Bigg D M. Advances in Polymer Technology. 1984,4(3/4):255
- 34 Ueda N, Taya M. Journal of Applied Physics, 1986,60(1):459

Polymer Composites Filled with Metal and Carbon for Shielding EMI

Jiang Zhenhua, Zhao Donghui, Tang Xinyi

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Summary Shielding EMI Materials are indispensable to modern electronic industry, in particular polymer composites for shielding EMI have been shell materials of most information technology equipments, which are important to develop electronic industry. In this paper, the properties, and development of polymer composites for shielding EMI have been reviewed.

Key words Electromagnetic interference(EMI), Electromagnetic shielding material, Electrically conductive coatings, Electrically conductive polymer composites

(上接第189页)

Application of the Thermal Diffuse Scattering in Polymer Science

Zhu Yuping

(Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210008)

Summary Most of the parameters, such as electron density fluctuation, the group velocity of longitudinal phonons and the isothermal compressibility etc. which are related to the disorder and/or thermal motion in the polymer materials, can be obtained from the thermal diffuse scattering. The theory and application of the thermal diffuse scattering are introduced and described detailly in this review.

Key words words Thermal diffuse scattering, Thermal motion, Fluctuation of the electron density, Group velocity of longitudinal phonons.