

小角 X 射线散射在分子研究中的应用

朱育平

(南京大学现代分析中心, 南京, 210008)

摘要 本文综述了小角 X 射线散射理论, 并介绍了小角散射在分子溶液、结晶聚合物、嵌段共聚物和离聚物等研究中的应用。

关键词 小角 X 射线散射、均方电子密度涨落、相关函数、界面厚度

小角 X 射线散射(SAXS)是指靠近原光束附近很小角度内电子对 X 射线的漫散射现象。早在本世纪 30 年代初, Mark^[1]、Hendricks^[2]和 Warren^[3]观察纤维素和胶体粉末时就发现了这一现象。此后, Kratky^[4]、Guinier^[5]、Hossemann^[6]、Debye^[7]和 Porod^[8]等相继建立和发展了 SAXS 理论。至今他们的理论仍然是 SAXS 方法研究分子结构的基础。

高分子材料具有各种聚合物的混合体系、嵌段与支化共聚物体系、纤维增强塑料的复合体系等, 这些体系都具有各种特殊的不均匀结构。这些结构参数是(1)粒子(微晶、片晶、球晶、填充剂和分散相等)的尺寸、形状及其分布;(2)粒子的分散状态(粒子重心的空间分布、取向度及相互取向的空间相关性);(3)粒子的体积分数和比表面积;(4)粒子与介质的界面结构和相分离程度。这些参数用 SAXS 方法都能给出明确的信息和结果。

近 20 年来, 随着科学技术的进步, 旋转阳极 X 射线发生器的开发、一维和二维位敏探测器的应用和计算机的普及, 使 SAXS 测试从过去数 10 小时缩短到几秒, 并能跟踪小于几纳米到几纳米大小结构随时间或温度的动态变化, 例如结晶聚合物的熔融过程^[9]、嵌段和支化共聚物微相分离的互逆过程^[10]、试样溶胀和低分子向高分子的渗透或扩散^[11]、伴随化学反应的结构变化以及对试样进行热、电、力、光和化学刺激的变化过程等^[12]。因而 SAXS 在分子结

构和性能关系的研究中得到广泛的应用。

一般得到的 SAXS 曲线如图 1。以下以此图为基础就各散射区域得到的结构信息的 SAXS 理论及其应用分别进行介绍。

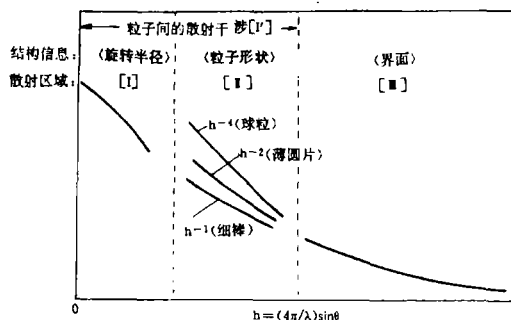


图 1 各散射区域得到的结构信息

1 理论

1.1 孤立体系的散射和散射体的尺寸、形状的评价(散射区域 I)

孤立体系是指粒子非常分散、粒子间的距离远大于本身的尺寸。球状粒子的散射公式^[11]是

$$I(h) = I_e V^2 (\rho_A - \rho_B)^2 \Phi^2(U)$$

$$\Phi(U) = \frac{3(\sin U - U \cos U)}{U^3} \quad (1)$$

$$U = hR = 4\pi(R/\lambda)\sin\theta$$

$$V = \frac{4\pi R^3}{3} \quad (\text{圆球体积})$$

式中: h 为散射矢量; I_e 为 Thomson 散射因子; ρ_A 、 ρ_B 分别为粒子与介质的电子密度; R 为球粒

半径。随 U 的增大、散射函数 $\Phi(U)$ 随 U^{-2} 减小, 因此 $I(U)$ 具有 U^{-1} 或 h^{-1} 的渐近现象。

半径为 R 、长度为 $2H$ 的圆柱体, 在无规取向时,

$$I(h) = 4I_c V^2 (\rho_A - \rho_B) \langle F_H^2 F_R^2 \rangle_\beta$$

$$F_H^2 = \frac{\sin^2(hH \cos \beta)}{(hH \cos \beta)^2}, F_R^2 = \frac{J_1^2(hH \sin \beta)}{(hR \sin \beta)^2} \quad (2)$$

$$\langle F_H^2 F_R^2 \rangle_\beta = \frac{1}{2} \int_0^\pi F_H^2 F_R^2 \sin \beta d\beta$$

式中 $J_1(X)$ 是一阶 Bessel 函数; V 是圆柱体的体积; β 为 h 与圆柱轴的夹角; $\langle \rangle_\beta$ 表示对所有取向取平均。

对于极细棒状粒子 ($2H \gg R$), F_R^2 和 β 的依赖性与 F_H^2 和 β 的依赖性相比可以忽略, 故

$$F_R^2 \approx \frac{J_1^2(hR)}{(hR)^2} \approx \frac{1}{4} \exp \frac{-h^2 R^2}{4} \quad (3)$$

当 $R \rightarrow 0$ 时,

$$\langle F_H^2 \rangle_\beta = \frac{Si(2Hh)}{(hH)} - \frac{\sin^2(hH)}{h^2 H^2}$$

$$= \frac{\pi}{2hH} + Q\left(\frac{1}{h^2 H^2}\right) \quad (4)$$

式中 $Si(Y)$ 为正弦函数,

$$Si(Y) = \int_0^Y \frac{\sin x}{x} dx \quad (5)$$

由(3)和(4)式可知,

$$I(h) \sim h^{-1} \exp(-h^2 R^2/4) \quad (6)$$

在 $h \gg 1/2H$ 时, 散射具有 h^{-1} 的渐近现象。

对于极薄圆片 ($2H \ll R$), 同理可以忽略 F_H 与 β 的依赖性,

$$F_H^2 = \sinh H / (hH)^2 \approx \exp[-h^2 (2H)^2 / 12] \quad (7)$$

当 $2H \rightarrow 0$ 时,

$$\langle F_R^2 \rangle_\beta = \frac{2}{h^2 R^2} \left[1 - \frac{J_1(2hR)}{hR} \right]$$

$$= \frac{2}{h^2 R^2} + Q\left(\frac{1}{h^3 R^3}\right) \quad (8)$$

因此,

$$I(h) \sim h^{-2} \exp[-h^2 (2H)^2 / 12] \quad (9)$$

在 $h \gg 1/R$ 时, 散射具有 h^{-2} 的渐近现象。

一般根据(2)式, 用实验曲线与理论曲线的比较可求得 $2H$ 和 R ^[14,15]。

1.2 旋转半径 R_g 的计算(散射区域 [I])

孤立球状粒子的散射公式(1), 在 $U \rightarrow 0$ 时,

$$\Phi(U) \rightarrow 1 - U^2/5 + \dots$$

$$\approx \exp(-U^2/5) = \exp(-hR_g^2/3) \quad (10)$$

可以证明上式对于各种形状粒子都成立, 即

$$I(h) = I(0) \exp(-h^2 R_g^2/3) \quad (11)$$

上式就是著名的 Guinier 公式^[13]。用 $\ln I(h)$ 对 h^2 作图, 由斜率求得 R_g 。表 1 列出了各种形状粒子的旋转半径与结构参数的关系。

表 1 粒子的形状、尺寸与旋转半径的关系

粒子的形状与尺寸	旋转半径 R_g
球(半径 R)	$(3/5)^{1/2} R$
空心球(外径 R 、内径 CR)	$(3/5)^{1/2} R [(1-c^5)/(1-c^3)]^{1/2}$
旋转椭球体(半轴长 a 、 a 、 va)	$a [(2+v^2)/5]^{1/2}$
圆柱体(高 $2H$ 、半径 R)	$(R^2/2 + H^2/3)^{1/2}$
圆薄片(半径 R)	$R/\sqrt{2}$
纤维(长 $2H$)	$H/\sqrt{3}$
长方体(长 $2a$ 、宽 $2b$ 、高 $2c$)	$[(a^2 + b^2 + c^2)/3]^{1/2}$

对于旋转椭球体, 假定其旋转轴对 Z 轴取向时, $\Phi(U)$ 中的 U 须用 U' 代替^[16],

$$U' = U [1 + (v^2 - 1) \cos^2 \theta \cos^2 \mu]^{1/2}$$

$$\approx U [1 + (v^2 - 1) \cos^2 \mu]^{1/2} \quad (12)$$

μ 表示以 Z 轴为基准的方位角。因此, 取向的旋转椭球体粒子的 Guinier 公式是

$$I(h, \mu) = I(0) \exp \left\{ -\frac{1}{5} h^2 a^2 [1 + (v^2 - 1) \cos^2 \mu] \right\} \quad (13)$$

以 $\ln I(h, \mu=0^\circ)$ 对 h^2 和 $\ln I(h, \mu=90^\circ)$ 对 h^2 作图可求得轴比 v 和尺寸 a 。此原理适用于分析高分子材料形变时产生的空洞和分散相的形变机理等^[17]。

1.3 粒子间散射波的干涉效应(散射区域 [I'])

随着粒子浓度增大, 就存在粒子间散射波的干涉。假定粒子的集合体是各向异性, 该体系

的散射强度是^[18]

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

$$g(h) = 1 - \frac{1}{v} \int_0^\infty 4\pi R^2 [1 - P(R)] \frac{\sin hR}{hR} dR \quad (14)$$

式中 N 是粒子数; F 是散射振幅; $v = V/N$ (一个粒子所占的体积); $P(R)$ 为径向分布函数; $g(h)$ 为干涉函数。

Debye^[19] 用刚体球模型描述了粒子间的干涉效应。假定粒子的直径为 $2a$, 粒子间不能相互渗入, 且无任何相互作用, 则

$$P(R) = \begin{cases} 0 & (0 \leq R \leq 2a) \\ 1 & (R > 2a) \end{cases} \quad (15)$$

代入(14), 得

$$g(h) = 1 - \frac{8V}{v} \Phi(2U), \quad U = ha \quad (16)$$

$$\Phi(2U) = 3(\sin 2U - 2U \cos 2U)/(2U)^3$$

由于粒子间的干涉效应, 在小角一侧的散射与孤立体系相比要小, 如图 2 所示。当 $h \rightarrow 0$, 即 $U \rightarrow 0$ 时, $\Phi(2U) \rightarrow 1$, 由此 $g(h) \rightarrow 1 - 8V/v$ 。在此 V/v 相当于球粒的体积分数 φ 。当 $\varphi = 0.06$ 时, $1 - 8\varphi = 0.52$ 。小角处显示散射极大, 随 φ 增大, 散射极大更为显著。 $\varphi > 1/8$ 时, $I(h=0)$ 为负值。因此对于高浓度体系, (15) 式就存在缺陷^[20]。

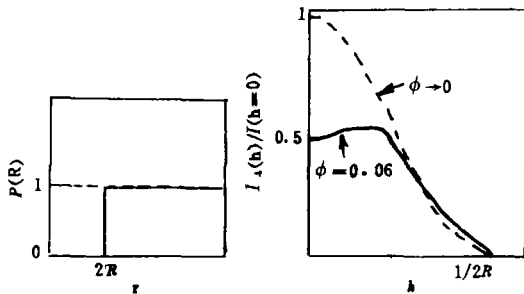


图 2 Debye 刚体球的 $P(R)$ 和散射曲线(实线)与孤立球的 $P(R)$ 和散射曲线(虚线)

刚体球模型虽然粗糙, 但可以用来描述结晶高聚物、纤维和嵌段共聚物出现的散射极大。

1.4 散射的统计理论和散射体的统计分析

高分子混合体系和嵌段共聚物体系, 其结构非常规则的并不多见。而大部分都是形状和尺寸不均一, 并且内部具有复杂的电子密度分布 $\rho(r)$ 。对于这些体系用散射的统计理论处理更有意义。

在此引入电子密度涨落的空间相关函数 $\gamma(r)$

$$\gamma(r) = \frac{\langle \eta_A \eta_B \rangle}{\langle \eta^2 \rangle} \quad (17)$$

式中 η 表示 $\rho(r)$ 与平均电子密度 $\langle \rho \rangle$ 的偏差即涨落 $\eta(r)$; $\langle \eta^2 \rangle$ 称做均方电子密度涨落; $\gamma(r)$ 的物理意义是相距为 r 两端的散射体同在一相中的几率, 即它们有相同电子密度的几率。其散射公式是

$$I(h) = I_e V \langle \eta^2 \rangle \int \gamma(r) \exp(ih \cdot r) dr \quad (18)$$

在各向同性的体系中, $\gamma(r) = \gamma(r)$ 。设 h 与 r 夹角为 Ψ , $hr = hrcos\Psi$, $dr = 2\pi r^2 \sin\Psi d\Psi dr$ 。对 Ψ 积分得

$$I(h) = I_e V \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 \gamma(r) \sin hr}{hr} dr \quad (19)$$

由下式可求得各向同性体系的统计参数 $\langle \eta^2 \rangle$ 和 $\gamma(r)$ ^[21],

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^\infty dh I(h) \sin hr / hr}{\int_0^\infty h^2 I(h) dh} \quad (20)$$

$$\langle \eta^2 \rangle = \int_0^\infty \frac{h^2 I(h)}{2\pi^2 I_e V} dh \quad (21)$$

对于取向体系, 由(18)式得

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^\infty dh I(h) \cos(h \cdot r)}{\int_0^\infty I(h) dh} \quad (22)$$

$$\langle \eta^2 \rangle = \int dh I(h) / [(2\pi)^3 I_e V] \quad (23)$$

对理想两相体系

$$\langle \eta^2 \rangle = \varphi_A \varphi_B (\rho_A - \rho_B)^2 \quad (24)$$

式中 $\varphi_A, \varphi_B, \rho_A, \rho_B$ 分别为 A、B 两相的体积分数

与电子密度。对此体系, Porod^[22]得出相关函数与比表面积 $S_{sp}=S/V$ 的关系式:

$$\gamma(r) = 1 - \frac{1}{\varphi_A(1-\varphi_A)} \cdot \frac{Sr}{4V} + Q(r^2) \quad (25)$$

将上式代入(19),得

$$I(h) = I_0 V (\rho_A - \rho_B)^2 \{ 2\pi S_{sp} h^{-4} + Q(h^{-2}) \} \quad (26)$$

上式就是著名的 Porod 公式,表明 $I(h)$ 随 h^{-4} 减小。

设两相体系的相关距离为 l_p , 相关函数 $\gamma(r)$ 用指数函数表示时,

$$l_p = \int_0^\infty \gamma(r) dr = \int_0^\infty \exp(-r/a) dr \quad (27)$$

$$l_p/\varphi_B = l_A, \quad l_p/\varphi_A = l_B \quad (28)$$

l_A 和 l_B 分别为 A、B 两相的平均弦长。

1.5 粒子界面结构的表征(散射区域[III])

Ruland^[23]和 Vonk^[24]首先提出了分析界面厚度的定量方法。此方法是以准两相体系的 SAXS 尾部即趋向广角处的散射强度与 Porod 公式的偏离为基础的。

Hosemann 和 Bagchi^[25]得出准两相体系的电子密度分布 $\rho_i(r)$ 、界面区域的电子密度分布 $H(r)$ 和理想两相体系的分布 $\rho(r)$ 的关系是

$$\rho_i(r) = \rho(r) * H(r) = \int \rho(U) H(r-U) dU \quad (29)$$

$H(r)$ 用 Gauss 函数近似表示时,

$$H(r) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp(-r^2/2\sigma^2) \quad (30)$$

根据以上两式, Porod 公式修正为

$$I_1(h) = 2\pi I_0 V (\rho_A - \rho_B)^2 S_{sp} h^{-4} \exp(-h^2\sigma^2) \quad (31)$$

式中 σ 为界面厚度参数。以 $\ln[h^4 I_1(h)]$ 对 h^2 作图, 从斜率可求得 σ 。

2 应用

2.1 高分子溶液

对于高分子溶液主要研究(1)分子量;(2)

高分子的尺寸和形状;(3)高分子链段之间、链段与溶剂分子的相互作用。SAXS 有以下两式^[26]:

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{K \cdot C}{\Delta I(h, c)} = \frac{1}{M_w} (1 + 2A_2 \cdot \bar{W}_w \cdot C + \dots) \quad (32)$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{K \cdot C}{\Delta I(h, c)} = \frac{1}{M_w} (1 + \frac{\langle S^2 \rangle}{3} \cdot h^2 \pm \dots) \quad (33)$$

$$K = I_0 V N_A (\Delta Z_e)^2$$

式中, $\Delta I(h, c)$ 表示扣除溶剂散射后的溶质的散射强度; N_A 为 Avagadro 常数; ΔZ_e 为溶质的摩尔电子数; c 为浓度(g/cm³)。通过 Zimm 图的截距和斜率可以分别求得重均分子量 M_w 、第二维利系数 A_2 和均方旋转半径 $\langle S^2 \rangle$ (见图 3)。高分子链段之间、高分子与溶剂分子的相互作用不仅影响 A_2 , 而且还会影响 $\langle S^2 \rangle$ 。

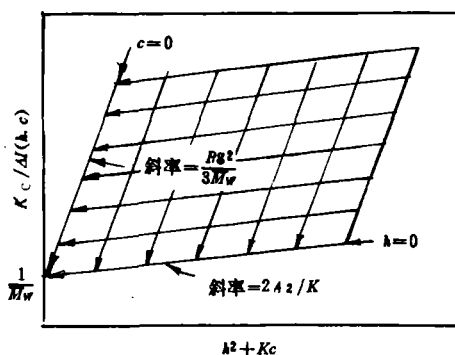


图 3 Zimm 图的示意图

Rahlwes 和 Kirste^[27]用光散射和 SAXS 测定了聚苯乙烯在良溶剂甲苯中的 $\langle S^2 \rangle$, 两者一致得到 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 10\text{nm}$ 。结果并表明, 随着分子量 M 的增大, 高分子与溶剂的相互作用增强, 从 $\langle S^2 \rangle \propto M$ 的未扰线团变为 $\langle S^2 \rangle \propto M^{1.20}$ 的扩展线团。

已知均方末端距 $\langle h^2 \rangle = b \cdot L = b^2 \cdot n$, $L = b \cdot n$ 是伸直链长度, b 是统计链长度, n 是链段数。未扰线团的 $\langle S^2 \rangle$ 和 $\langle h^2 \rangle$ 的关系是

$$\langle S^2 \rangle = \frac{\langle h^2 \rangle}{6} = \frac{b \cdot L}{6} = \frac{b \cdot M}{6M_L} \quad (34)$$

$M_L (=M/L)$ 是单位长度的分子量。Burchard 和 Kajiware^[28] 用下式求得苯胺基甲酸纤维素在丙酮中的 $b=19\text{nm}$, 纤维截面的旋转半径 $R_c=0.6\text{nm}$, $M=101\text{g/mol} \cdot \text{nm}$ 。

$$M \cdot \Delta I(h) = \frac{\pi \cdot M_L}{h} \exp\left(-\frac{R_c^2 \cdot h^2}{2}\right) \quad (35)$$

从 b 值的大小可以反映高分子链的柔顺性。

也有人^[29,30]测试了溶液中星形和梳形支化高分子的 M 、 R_c 和支化度。Mattoussi^[31] 等人研究了侧链液晶高分子在低分子量向列型液晶稀溶液中的构象。向列型液晶分子趋于某一公共轴向 n 平行, 因此液晶高分子在此介质中也呈各向异性, 高分子链平行和垂直于 n 的旋转半径是 $R_{\parallel} > R_{\perp}$ 。

2.2 聚合物的形变和银纹结构

Inoue 等人^[32]测试了苯乙烯和异戊二烯嵌段共聚物(SI)在形变时的结构变化, 曲线如图4所示。图b是拉伸时子午线方向的散射强度。两图比较, 拉伸后第一个散射峰趋向小角一侧, 另两个峰位不变。由此推断第一个峰是苯乙烯球粒间散射干涉的贡献。拉伸使异戊二烯基体产生了形变, 增大了球粒间的距离。另两个峰是球粒内的一级和二级散射极大。如果球粒是单分散的, 用下式从峰位 $\theta_{\max,i}$ 计算球粒的半径 R ,

$$U_{\max,i} = 4\pi(R/\lambda)\sin\theta_{\max,i} = \begin{cases} 5.765 & i=1 \\ 9.10 & i=2 \\ 12.32 & i=3 \end{cases} \quad (36)$$

由此求得 $R=25.3\text{nm}$ 。电镜测得约 20nm , 并证明, 伴随试样的形变, 聚苯乙烯球粒本身并没有变化。

在张力场和剪切应力场中, 高分子材料会产生银纹。银纹由银纹质和空洞组成。SAXS 可以研究银纹的微观结构, 测定银纹质的直径、体积分数和银纹质之间的距离^[33,34], 并能反映在加载、去载和溶剂作用时银纹结构的变化。

Steger 等^[35]测试了橡胶改性聚苯乙烯

(HIPS)在受力时银纹中产生的空洞大小和浓度的变化。在初始应变时产生一些球状空洞, 但拉伸到屈服点(3%)空洞浓度并未明显增加。屈服后继续拉伸, 空洞增加, 但空洞的平均尺寸和浓度仍保持不变。当去载时, 空洞的尺寸变小, 浓度降低。HIPS 应变 12.5%时, 随着温度上升, 空洞形状不变, 而空洞尺寸增大, 到玻璃化温度附近, 空洞浓度大大降低。

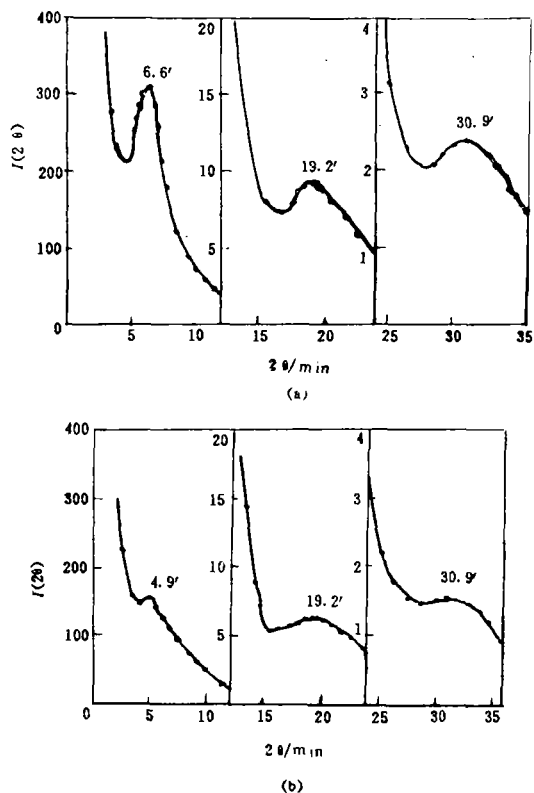


图4 未位伸 SI 的 SAXS 曲线(a)和拉伸比为 2.0 子午线方向的 SAXS 曲线(b)

2.3 结晶聚合物的形态结构

Flory 从晶格统计理论^[36]提出结晶聚合物并不是传统的两相结构, 而是三相结构, 在晶相-非晶相之间存在着过渡的中间相。中间相的大小对聚合物的力学性能起着一定的影响。

Strobl 提出了^[37]分析结晶聚合物形态结构的“线性模型”(Linear model)。假定聚合物各向同性, 片晶和非晶平行交替排列, 以密堆集形式组成, 平行和垂直片晶表面的堆砌尺寸大于片

晶之间的距离,晶相和非晶相内分别具有相同的电子密度。其一维电子密度分布和相关函数 $\gamma(Z)$ 如图 5 所示。从中得到各种结构参数,如界面层厚度(中间相) l 、晶片厚度 L 、晶片间距离即

长周期 d 以及不变量 Q ,由此又可以求得晶相和非晶相的电子密度 ρ_c 、 ρ_a 等。图中峰谷与纵坐标的截距 $-A = -W_c^2(\rho_c - \rho_a)^2$, W_c 为结晶度。

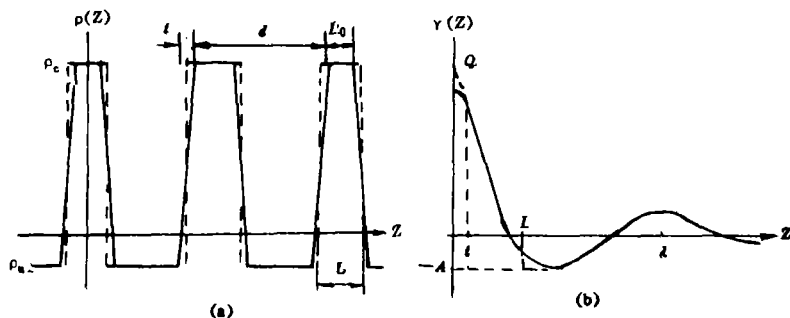


图 5 一维电子密度分布 $\rho(z)$ (a)和相关函数 $\gamma(z)$ (b)

莫志深和张宏放等人^[38]用此方法研究了尼龙-1010 等聚合物,证明结晶聚合物符合“三相结构模型”。

2.4 嵌段聚合物的微相分离

SAXS 研究嵌段共聚物的报道很多^[39,40], 尤为引人注目的是 Hashimoto 的研究工作^[41]。苯乙烯(PS)和异戊二烯(PI)嵌段共聚物中(SI),当 PI 为 0.12%~0.22(wt)%时,在 PS 基质中呈球状微区,微区半径 R 和微区间距 d 均与分子量的 $2/3$ 方成正比,界面厚度为 1.5~2nm。PI 为 0.39%~0.60(wt)%时,呈层状微区,层间距 d 随总分子量的增加而增大。界面区域体积分数 $f(=2t/d)$ 随分子量增加而减小,一个共聚物分子所占的界面面积 $S/N(=2(V_c - V_1)/D)$ 随分子量增加而增加(式中 S 为界面面积, N 为分子链数, V_c 和 V_1 分别为 PS 和 PI 链所占的体积分数)。

在球状和层状微区的散射曲线中都出现多个散射极大。这表明微区尺寸和间距均非常均匀和规整。球状微区的散射峰位相对关系是 $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} \dots$ 。说明 PI 球状微区呈简单立方晶格或体心立方晶格的空间规则排列。Hashimoto 用 SAXS 得到的结果还与 Meier^[12]和 Helfand^[43]的微相分离理论作了详尽的比较和分析。

2.5 离聚物中离子聚集体结构

离聚物是指高分子链中含有少量离子的聚合物。正、负离子的引入,对材料的形态结构和力学性能将起很大的变化。对于离子聚物中存在着的离子聚集体的结构有着不同的看法^[44,45]。一种意见认为离子聚集体主要由二到四聚体等多重离子对的形式存在。另一种意见认为以较多离子对组成的离子簇的形式存在。第三种意见认为上述两种聚集形式均存在。离子含量少时,以多重离子对占优势;离子含量多时,以离子簇占优势。但前者分散在基体中,而后者分离成微区。

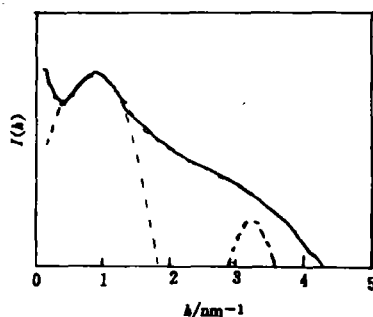


图 6 聚氨酯离聚物的 SAXS 曲线(……)、
“芯-壳模型”曲线(……)和“珠-簧模型”曲线(—)

Cooper 等人^[46]用 SAXS 对离聚物作了大量的研究。他指出研究离子聚集体结构, SAXS 比电镜更为合适。聚氨酯离聚体典型的 SAXS

曲线如图6所示。在 $h=1.0$ 和 3.0nm^{-1} 有一个峰和明显的肩,称做“离子峰”,这表明其中离子聚集体有规则排列而形成较为有序的形态结构。

为了解释离子聚集体的散射极大现象,Cooper^[45]提出了“两相模型”,即离子簇分散在碳氢链和非聚集离子组成的基质中(见图7a),并用Dedye刚体球模型的干涉效应分析了“离子峰”。McaKnight和Stein^[47]提出了“芯-壳模型”,“芯”是离子簇,“壳”是周围的碳氢链。“芯-壳”粒子分散在碳氢链、非聚集离子和多重离子对组成的基质中(见图7b)。

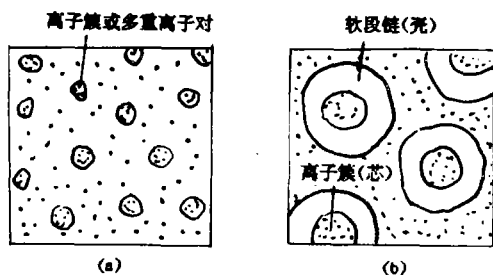


图7 离子聚集体的“两相模型”(a)和“芯-壳模型”(b)

Cooper用“芯-壳模型”处理的曲线与实验曲线作了比较(见图6中的虚线),在小于 $h=1.4\text{nm}^{-1}$ 的散射曲线较为吻合,而此外尚有差距。显然,“芯-壳模型”不适用聚氨酯离聚物体系。前不久^[46],他又提出了“珠-簧模型”,如图8所示。“珠”是由多重离子对组成的“硬球”,“珠”与“珠”之间由软段链象“弹簧”那样连结,多个“珠-簧网络”构成离子簇,分散在基质中,如图8b所示。通过设定的参数如多重离子对半径、截面交联官能度、多重离子对之间的距离、有效离子簇半径以及体积分数等,得到的曲线与实验曲线完全一致(见图6中的实线)。

作者用SAXS研究了不同含量的磺酸型阴离子聚氨酯和双离子型聚硅氨酯离聚物^[48]。结果表明:离子的引入,使硬段微区增大,有利于微相分离。

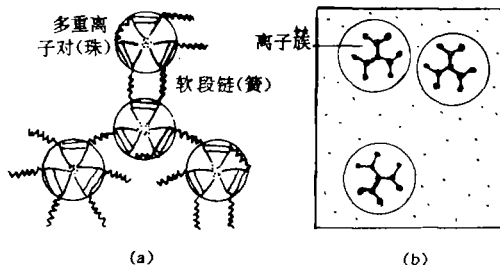


图8 离子聚集体的“珠-簧模型”

3 参考文献

- 1 Mark H. Physik und Chemie der Zellulose. Springer, 1932, 139
- 2 Hendricks S B, Krist Z. Mineral. Petrog, 1932, 83A, 503
- 3 Warren B E. J. Chem. Phys, 1934, 2:551
- 4 Kratky O. Naturwiss, 1938, 26:94
- 5 Guinier A. Ann. Phys, 1939, 12:161
- 6 Hosemann R. Z. Phys, 1939, 113:752
- 7 Debye P. J. Appl. Phys, 1949, 20:518
- 8 Porod G. Kolloid - Z, 1951, 124:83
- 9 Matsushige K, Nagata K, Tamure T. Jpn. J. Appl. Phys, 1978, 17:467
- 10 Hashimoto T, et al. Polym. Prepr, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem, 1983, 24(2):224
- 11 Hashimoto T, Suehiro S, et al. Polym. J, 1981, 13:501
- 12 Forgacs P, et al. J. Poly. Sci, Polym. Phys. Ed, 1980, 18:2155
- 13 Guinier A, Fournet G. Small - Angle Scattering of X - rays. J. Wiley & Sons, Inc, N. Y. 1955
- 14 Kratky O, Porod G. J. Polym. Sci, 1955, 16:163
- 15 Schultz J M, Lin J S, Hendricks R W. J. Appl. Cryst, 1978, 11:551
- 16 Patterson A C, Phys. Rev, 1939, 56:972
- 17 Shull C G, Roess L C. J. Appl. Phys, 1947, 18:295; ibid, 308
- 18 Dedye P, Menke H, Physik. Z, 1930, 31:797
- 19 Debye P. Physik. Z, 1927, 28:135
- 20 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, 36
- 21 Debye P, Bueche A M, J. Appl. Phys, 1949, 20:518
- 22 Porod G, Kolloid - Z. 1951, 124(2):83; ibid., 1952, 125(1):51; ibid., 1952, 125(2):108
- 23 Ruland W. J. Appl. Cryst, 1971, 4:70
- 24 Vonk C G. J. Appl. Cryst, 1973, 6:81
- 25 Hosemann R, Bagchi S N, Direct Analysis of Diffraction by Metter, Amsterdam, North Holland, 1962
- 26 Glatter O, Kratky O. Small Angle X-Ray Scattering, Academic Press, 1982, 387
- 27 Rahlwes D, Kirste R G. Makromol. Chem, 1977, 178:

- 1793
- 28 Burchard W, Kajiwara K. *Proc. Roy. Soc. London*, 1970, A316,185
- 29 Burchard W, *Macromolecules*, 1977, 10:919
- 30 Garg S K, Stivala S S. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16: 1419
- 31 Mattoussi H, et al. *Europhys. Lett*, 1986, 2(3): 233
- 32 Inoue T, et al. *Macromolecules*, 1971, 4:50
- 33 Dettenmaier M, Kausch H H. *Polymer*, 1980, 21:1232
- 34 Kausch H H, *Advance in Polymer Science*, 52/53, *Crazing in Polymers*, 1983
- 35 Steger T R, Nielsen L E. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16:613
- 36 Flory R G, Yoon D Y. *Macromolecules*, 1984, 17:862; *ibid*, 868
- 37 Strobl G R, Schneider M. J. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18:1343
- 38 莫志深, 张宏放等. *理学 X 射线衍射仪用户协会论文集*, 1990, 2: 16
- 39 Yu Xuehal, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23:2319
- 40 Tyagi D, et al. *Polym. Eng. Sci*, 1986, 20:1371
- 41 Hashimoto T, et al. *Macromolecules*, 1980, 13:1237; *ibid*, 1660
- 42 Meier D, *Polym. Perprints*, 1974, 15: 171
- 43 Helfand E. *Macromolecules*, 1975, 8:552
- 44 Longworth R, Vanghan D J. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr*, 1968, 9: 525
- 45 Marx C L, Caulfield D F, Cooper S L. *Macromolecules*, 1973, 6:344
- 46 Cooper S L, et al. *Macromolecules*, 1988, 21: 998; *ibid*, 1990, 23: 525
- 47 Macknight W J, Taggart W P, Stein R S. *J. Polym. Sci., Part C*, 1974, 45:113
- 48 朱育平, 杨昌正等. *理学 X 射线衍射仪用户协会论文集*, 1988, 2: 70; *ibid*, 1991, 1:67

Application of Small Angle X - Ray Scattering in Polymer Science

Zhu Yuping

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

Summary The theory of small angle X - ray scattering reviewed by the paper. Besides the theoretic consideration, the paper also introduced the applications of the technique in the polymer science including the area of polymer solutions, partially crystalline polymers, block polymers and ionomers etc.

Key words Small angle X - ray scattering, Mean square electron density fluctuation, Correlation function, Interfacial thickness

(上接第 107 页)

- 5 P H Brown. *Ferroelectrics*, 1984, 60:251
- 6 K Kimura. *IEEE Trans.*, 1985, su-32:566
- 7 C C Hsu. *Polym. Commun*, 1986, 27:105
- 8 Raymond. *Ferroelectrics*, 1987, 75(3)
- 9 小高忠男. *机能材料*, 1988, (11):5
- 10 B Daudin. *Ferroelectrics*, 1988, 81:1321
- 11 A J Radi. *Ferroelectrics*, 1987, 73:343
- 12 S J Yong. *Polym. J*, 1987, 19:769
- 13 A J Lorigner. *Macromolecules*, 1982, 15:323
- 14 Y Inoue. *Polym. Commun*, 1988, 29:105
- 15 机能材料. 1991, (2):64
- 16 H V Berlepsch. *Ferroelectrics*, 1988, 81:1317
- 17 欧阳萌. *应用科学学报*, 1992, 10(1)

Advances in Piezoelectric Polymer Research

Ouyang Meng, Gong Kecheng

(Department of Polymer Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Summary The recent progress in piezoelectric polymer research is reviewed in this paper. The research results in recent years related to the piezoelectricity in poly(vinylidene cyanide), polyamine, poly(vinyl chloride) and polyphosphazenes are mainly introduced. The relation of piezoelectricity in polymers with their dipole structure and crystallinity is briefly discussed.

Key words Piezoelectric polymer, Dipole structure, Crystallinity