

中国科学院研究生教学丛书

现代高分子物理学(上册)

殷敬华 莫志深 主编

科学出版社



中国科学院研究生教学丛书

现代高分子物理学(下册)

殷敬华 莫志深 主编

科学出版社

中国科学院研究生教学丛书

现代高分子物理学

（上　册）

殷敬华　莫志深　主编

科学出版社

2001

中国科学院研究生教学丛书

现代高分子物理学

（下　册）

殷敬华　莫志深　主编

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书为中国科学院研究生教学丛书之一.

本书全面介绍高分子物理的主要发展领域和现代高分子物理的主要研究方法及手段.全书共二十六章,分上、下两册出版.本书为上册,主要介绍高分子物理的主要研究领域,包括高分子链结构和聚集态结构、高分子的形态学、晶态结构和液晶态、高分子杂化材料、导电高分子和生物降解高分子结构特点和应用、高聚物共混体系的界面与增容及统计热力学、高聚物的物理和化学改性等.下册主要介绍现代高分子物理的主要研究方法和手段,包括原子力显微镜、X射线衍射、质谱学基础、电子显微镜、热分析、表面能谱、顺磁共振、电子自旋共振波谱、振动光谱和光学显微镜等的基本原理及其在高聚物研究中的应用.各章既有基础理论、基本原理深入浅出的介绍,也有翔实的应用实例.

本书可作为高等院校和研究院所攻读高分子科学硕士和博士学位研究生的教学用书,也可供从事高分子科学研究和高分子材料生产的研究人员、工程技术人员参考.

图书在版编目(CIP)数据

现代高分子物理学(上、下册)/殷敬华、莫志深主编.—北京:科学出版社,2001

(中国科学院研究生教学丛书)

ISBN 7-03-008372-5

Ⅰ.现… Ⅱ.①殷…②莫… Ⅲ.高聚物物理学 Ⅳ.O631

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第07146号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2001年3月第一次印刷 印张:26 1/2

印数:1—4 000 字数:603 000

定价:120.00元(上、下册)

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

《中国科学院研究生教学丛书》总编委员会名单

主　任　白春礼

副主任　余翔林　师昌绪　杨　乐　汪尔康　沈允钢
　　黄荣辉　叶朝辉

委　员　朱清时　叶大年　王　水　施蕴渝　冯克勤
　　冯玉琳　洪友士　王东进　龚　立　吕晓澎
　　林　鹏

《中国科学院研究生教学丛书》化学学科编委会成员名单

主　编　汪尔康

副主编　朱清时

编　委　蒋耀忠　庞文琴　袁倬斌　张玉奎　于德泉

《现代高分子物理学》

编　委　会

主　编　殷敬华　莫志深

编　委　（以姓氏笔画为序）

王宏达	王献红	甘志华	任　卉
闫东航	闫寿科	刘子阳	刘志强
刘景江	刘淑莹	安立佳	朱诚身
李　壮	李兴林	何素芹	杨　军
杨宇明	杨德才	张志英	张宏放
张建国	周子南	周恩乐	胡汉杰
姜炳政	唐　涛	莫志深	殷敬华
姬相玲	曾广赋	蒋世春	谢红卫
詹瑞云	綦玉臣	薄淑琴	

《中国科学院研究生教学丛书》序

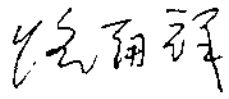
在21世纪曙光初露，中国科技、教育面临重大改革和蓬勃发展之际，《中国科学院研究生教学丛书》——这套凝聚了中国科学院新老科学家、研究生导师们多年心血的研究生教材面世了．相信这套丛书的出版，会在一定程度上缓解研究生教材不足的困难，对提高研究生教育质量起着积极的推动作用．

21世纪将是科学技术日新月异，迅猛发展的新世纪，科学技术将成为经济发展的最重要的资源和不竭的动力，成为经济和社会发展的首要推动力量．世界各国之间综合国力的竞争，实质上是科技实力的竞争．而一个国家科技实力的决定因素是它所拥有的科技人才的数量和质量．我国要想在21世纪顺利地实施“科教兴国”和“可持续发展”战略，实现邓小平同志规划的第三步战略目标——把我国建设成中等发达国家，关键在于培养造就一支数量宏大、素质优良、结构合理、有能力参与国际竞争与合作的科技大军．这是摆在我国高等教育面前的一项十分繁重而光荣的战略任务．

中国科学院作为我国自然科学与高新技术的综合研究与发展中心，在建院之初就明确了出成果出人才并举的办院宗旨，长期坚持走科研与教育相结合的道路，发挥了高级科技专家多、科研条件好、科研水平高的优势，结合科研工作，积极培养研究生；在出成果的同时，为国家培养了数以万计的研究生．当前，中国科学院正在按照江泽民同志关于中国科学院要努力建设好“三个基地”的指示，在建设具有国际先进水平的科学研究基地和促进高新技术产业发展基地的同时，加强研究生教育，努力建设好高级人才培养基地，在肩负起发展我国科学技术及促进高新技术产业发展重任的同时，为国家源源不断地培养输送大批高级科技人才．

质量是研究生教育的生命，全面提高研究生培养质量是当前我国研究生教育的首要任务．研究生教材建设是提高研究生培养质量的一项重要的基础性工作．由于各种原因，目前我国研究生教材的建设滞后于研究生教育的发展．为了改变这种情况，中国科学院组织了一批在科学前沿工作，同时又具有相当教学经验的科学家撰写研究生教材，并以专项资金资助优秀的研究生教材的出版．希望通过数年努力，出版一套面向21世纪科技发展、体现中国科学院特色的高水平的研究生教学丛书．本丛书内容力求具有科学性、系统性和基础性，同时也兼顾前沿性，使阅读者不仅能获得相关学科的比较系统的科学基础知识，也能被引导进入当代科学研究的前沿．这套研究生教学丛书，不仅适合于在校研究生学习使用，也可以作为高校教师和专业研究人员工作和学习的参考书．

“桃李不言，下自成蹊.”我相信，通过中国科学院一批科学家的辛勤耕耘，《中国科学院研究生教学丛书》将成为我国研究生教育园地的一丛鲜花，也将似润物春雨，滋养莘莘学子的心田，把他们引向科学的殿堂，不仅为科学院，也为全国研究生教育的发展作出重要贡献.



前　言

《现代高分子物理学》是一部面向攻读高分子物理、高分子化学、高分子材料、高分子加工及其他相关专业硕士和博士学位研究生的专业课教材.本书是以1978年以来各位作者在中国科学院长春应用化学研究所开设的硕士、博士研究生高分子专业课讲义及其在各自领域科研成果为基础,并吸纳国外最新相关专著的内容,经修改、整理和扩充而汇集成的一部专著.主要内容设置依据为:读者经过大学阶段的学习,已掌握了高分子物理的基本概念、基本知识和实验方法,在一般大学教科书中已讲述的内容本书不再重复.

本书根据内容分成上下两册出版.上册为高分子物理的主要研究领域,包括高分子的链结构和聚集态结构、高分子的形态学、高分子的晶态结构、高分子的液晶态、高分子杂化材料、导电高分子的化学与物理、生物降解高分子、高聚物共混体系的界面与增容、高分子及其混合体系的统计热力学、高聚物的物理改性、热塑性聚合物的反应加工等.下册为现代高分子物理的主要研究方法和手段,主要内容有原子力显微镜、X射线衍射在聚合物中的应用、有机质谱学基础、电子显微镜在聚合物形态结构研究中的应用、热分析在高聚物中的应用、高聚物的断裂行为及其研究方法、表面分析能谱、核磁共振在高分子科学中的应用、电子自旋共振波谱及其在高聚物中的应用、振动光谱、质谱新技术及其在高分子科学中的应用以及光学显微镜在聚合物材料研究中的应用等等.

课程安排约为120学时.通过以上课程的学习,使攻读硕士和博士学位的研究生打下扎实的高分子物理专业的理论基础,掌握高分子物理研究的实验方法和手段,学会如何做研究工作,同时对本学科的研究现状、发展趋势、热点和难点有一定的了解.

本书可用作高等院校和研究院所攻读高分子科学硕士和博士学位研究生的教学用书,对从事高分子科研和生产的科技人员和工程技术人员也是一本有价值的参考书.

如上所述,本书系为了满足培养高分子专业研究生的需要而编写的教材.教学工作是一项不断继承和发展的事业,是集体劳动的结晶.在此谨向帮助和支持该项工作的、在中科院长春应用化学研究所长期从事高分子物理科研和教学的前辈和同事们表示衷心的感谢.本书得以出版承蒙中国科学院教育局研究生处和中国科学院长春应用化学研究所研究生部的热情鼓励及大力支持,编者谨表示诚挚谢意.

值得说明的是,根据国家标准,"原子量"应改为"相对原子质量","分子量"应改为"相对分子质量","数均分子量"应改为"数均摩尔质量",考虑到本书不仅是一本研究生教材,更被众多的科研和工程人员阅读,所以仍使用习惯用法,特此说明,请读者注意。

限于作者学识水平,本书虽涉及众多领域,但仍不能对现代高分子物理学作完整的概括,缺点和错误在所难免,敬请读者不吝指正.

编　者

2000年3月于中国科学院长春应用化学研究所

高分子物理与化学国家重点实验室

目　录

《中国科学院研究生教学丛书》序 …… 路甬祥(i)
前言 …… (iii)

上　册

第一章　高分子的分子结构 …… (1)
§1.1　构造 …… (2)
§1.1.1　高分子单体、单体单元和键接结构 …… (2)
§1.1.2　基于过程的高分子 …… (5)
§1.1.3　基于结构的高分子 …… (6)
§1.1.4　一、二和三维大分子 …… (6)
§1.1.5　支化和交联高分子 …… (10)
§1.2　构型 …… (13)
§1.2.1　高分子异构体 …… (13)
§1.2.2　几何异构体 …… (14)
§1.2.3　旋光异构体(链节中含一个 C*) …… (14)
§1.2.4　旋光异构体(链节中含一个以上 C*) …… (18)
§1.2.5　无规立构高聚物 …… (20)
§1.3　构象 …… (20)
§1.3.1　微构象和宏构象 …… (21)
§1.3.2　晶体中高分子链的宏构象 …… (23)
§1.3.3　熔体和溶液中高分子链的宏构象 …… (23)
参考文献 …… (24)
第二章　晶态高聚物结构 …… (26)
§2.1　高分子结晶特点 …… (26)
§2.1.1　晶胞由链段组成 …… (26)
§2.1.2　折叠链 …… (27)
§2.1.3　高分子晶体的晶胞结构重复单元 …… (27)
§2.1.4　结晶不完善 …… (27)
§2.1.5　结构的复杂性及多重性 …… (27)
§2.2　高分子结晶过程及晶态结构模型 …… (27)
§2.3　高聚物结晶结构的研究 …… (32)
§2.3.1　高分子构筑 …… (32)
§2.3.2　晶体结构 …… (32)
§2.3.3　超分子结构 …… (33)

§2.4 晶态高分子链的基本堆砌 …… (33)
§2.4.1 构象 …… (33)
§2.4.2 螺旋链符号 …… (34)
§2.4.3 晶态高分子链的基本堆砌 …… (34)
§2.4.4 某些典型聚合物的晶体结构 …… (38)
参考文献 …… (55)
第三章 聚合物的形态结构 …… (57)
§3.1 结晶聚合物的形态结构 …… (57)
§3.1.1 结晶聚合物的结构模型 …… (57)
§3.1.2 结晶聚合物的形态 …… (59)
§3.2 非晶态高聚物的结构 …… (80)
§3.2.1 引言 …… (80)
§3.2.2 无规线团结构模型及证据 …… (83)
§3.2.3 局部有序模型及证据 …… (88)
参考文献 …… (96)
第四章 高分子结晶过程——聚合物加工成型过程结晶动力学 …… (101)
§4.1 高分子结晶过程的一般描述 …… (101)
§4.2 聚合物结晶动力学 …… (102)
§4.2.1 等温结晶动力学 …… (102)
§4.2.2 非等温结晶动力学 …… (108)
§4.3 聚合物/聚合物共混体系结晶动力学 …… (114)
§4.4 测量技术 …… (117)
§4.4.1 差示扫描量热法(DSC) …… (117)
§4.4.2 热台偏光显微镜(HSPOM) …… (118)
§4.4.3 解偏振光强度法 …… (119)
§4.4.4 膨胀计法 …… (119)
§4.5 聚合物结晶动力学研究中的某些问题 …… (120)
§4.5.1 聚合物结晶活化能 …… (120)
§4.5.2 成核生长方式的判断 …… (122)
§4.5.3 成核分类 …… (122)
§4.5.4 聚合物结晶能力 …… (123)
参考文献 …… (124)
第五章 高分子链的远程结构及研究方法 …… (126)
§5.1 高分子的大小及表征参数 …… (126)
§5.1.1 高分子的大小 …… (126)
§5.1.2 聚合度 …… (127)
§5.1.3 高聚物的统计平均分子量 …… (127)
§5.2 平均分子量的测定 …… (129)
§5.2.1 质谱法测定高分子的分子量 …… (130)

§5.2.2 体积排除色谱 …… (132)
§5.3 高分子链的尺寸及研究方法 …… (134)
§5.3.1 均方末端距及几何计算 …… (135)
§5.3.2 均方旋转半径及与其他尺寸参数间关系 …… (137)
§5.3.3 光散射方法 …… (138)
§5.4 高分子链的形状及散射函数表征方法 …… (144)
§5.4.1 线团状分子 …… (145)
§5.4.2 线团分子的排斥体积 …… (145)
§5.4.3 蠕虫状链 …… (147)
§5.4.4 基本粒子形状的散射函数 $P(\theta)$ …… (148)
§5.5 表征高分子链柔性的参数及实验测定 …… (150)
§5.5.1 表征高分子链柔性的参数 …… (150)
§5.5.2 链柔性参数的实验测定 …… (151)
参考文献 …… (153)
第六章 聚合物附生结晶 …… (155)
§6.1 引言 …… (155)
§6.2 聚合物附生结晶的基本研究手段 …… (156)
§6.2.1 光学显微镜 …… (156)
§6.2.2 X射线衍射 …… (156)
§6.2.3 电子显微镜和电子衍射 …… (156)
§6.3 取向聚合物基底的制备和附生聚合物的沉积方法 …… (157)
§6.3.1 取向基底的制备方法 …… (157)
§6.3.2 附生聚合物的沉积方法 …… (159)
§6.4 聚合物在无机化合物基底上的附生结晶 …… (159)
§6.5 聚合物在有机化合物基底上的附生结晶 …… (161)
§6.6 聚合物在聚合物基底上的附生结晶 …… (162)
§6.6.1 聚合物均相附生结晶 …… (162)
§6.6.2 聚合物异相附生结晶 …… (164)
§6.6.3 聚合物拟态附生结晶 …… (178)
§6.7 聚合物附生结晶对材料力学性能的影响 …… (181)
参考文献 …… (182)
第七章 热塑性聚合物的反应挤出 …… (186)
§7.1 反应挤出设备 …… (186)
§7.1.1 单螺杆挤出机 …… (186)
§7.1.2 双螺杆挤出机 …… (187)
§7.1.3 挤出机的长度和自由体积 …… (192)
§7.1.4 物料在挤出机中的停留时间 …… (193)
§7.1.5 反应型挤出机的温度控制 …… (195)
§7.2 反应类型 …… (198)

§7.2.1 本体聚合 …… (198)
§7.2.2 降解反应 …… (199)
§7.2.3 交联反应 …… (200)
§7.2.4 接枝反应 …… (201)
§7.2.5 反应共混 …… (203)
参考文献 …… (206)
第八章 高聚物的增韧改性 …… (209)
§8.1 一般概念 …… (209)
§8.2 聚苯乙烯的釜中增韧 …… (211)
§8.3 塑料增韧的几个模型 …… (214)
§8.3.1 温度对橡胶粒子体积膨胀的影响 …… (214)
§8.3.2 Mertz 的微裂纹理论和多重银纹理论 …… (214)
§8.3.3 剪切屈服理论 …… (216)
§8.3.4 剪切带和银纹共存理论 …… (217)
§8.3.5 空穴化理论 …… (217)
§8.3.6 逾渗理论 …… (218)
§8.3.7 橡胶增韧塑料理论的最新进展 …… (219)
§8.4 高抗冲聚苯乙烯的改性和增韧机理 …… (222)
§8.4.1 BR、SBR 和 SBS 对 HIPS 断裂韧性的影响 …… (222)
§8.4.2 仪器化冲击仪研究 HIPS/SBS 的断裂机理 …… (227)
§8.4.3 SEBS/HIPS/PS 三元共混体系的冲击性能 …… (229)
§8.4.4 HIPS 的增韧机理 …… (230)
§8.4.5 HIPS 中粒子尺寸的影响 …… (231)
§8.5 有限元分析 …… (233)
§8.5.1 有限元法基本原理 …… (233)
§8.5.2 有限单元法在研究高分子增韧机理中的应用 …… (235)
§8.5.3 孤立橡胶粒子周围的应力分析 …… (236)
§8.5.4 界面性能的影响 …… (237)
§8.5.5 粒子尺寸的影响 …… (239)
§8.6 影响增韧塑料形变的因素 …… (240)
参考文献 …… (243)
第九章 聚合物共混体系的界面与增容 …… (245)
§9.1 前言 …… (245)
§9.1.1 聚合物共混体系的基本问题 …… (245)
§9.1.2 聚合物共混体系增容作用的物理本质 …… (247)
§9.1.3 增容剂在共混物中的分布 …… (247)
§9.1.4 聚合物共混体系增容作用与界面的研究方法 …… (247)
§9.2 微相分离型增容剂结构参数及浓度对其界面行为和胶束行为的影响 …… (249)

§9.2.1 增容剂结构参数对其界面行为的影响 …… (249)
§9.2.2 增容剂浓度对其界面行为的影响 …… (255)
§9.2.3 增容剂结构参数对其胶束行为的影响 …… (259)
§9.2.4 接枝共聚物型增容剂 …… (261)
§9.3 增容剂对共混物界面状况与结晶性能的影响 …… (263)
§9.3.1 增容剂对共混物界面层的作用 …… (263)
§9.3.2 增容剂对不相容高聚物界面的增强机理 …… (266)
§9.3.3 含结晶性聚合物共混物的增容作用 …… (269)
§9.4 均相型增容剂的增容作用 …… (270)
§9.4.1 均聚物型增容剂 …… (270)
§9.4.2 无规共聚物型增容剂 …… (271)
§9.4.3 可反应性增容剂 …… (274)
§9.5 共混物相形态与增容作用 …… (276)
参考文献 …… (277)
第十章 有机高分子/无机物纳米杂化材料 …… (282)
§10.1 无机材料、有机高分子材料及生物物质的特点 …… (282)
§10.2 无机物纳米微粒的结构特性 …… (282)
§10.3 制备手段 …… (283)
§10.4 无机、有机物纳米杂化的基本原理 …… (285)
§10.5 杂化类型 …… (285)
§10.5.1 分子间小分子杂化 …… (285)
§10.5.2 分子内自杂化 …… (286)
§10.5.3 大分子混合杂化 …… (286)
§10.5.4 大分子间反应杂化 …… (287)
§10.5.5 预聚体杂化 …… (288)
§10.5.6 嵌段共聚物杂化 …… (288)
§10.6 杂化材料的表征 …… (288)
§10.6.1 跟踪反应过程 …… (289)
§10.6.2 结构表征 …… (290)
§10.7 结构型杂化材料 …… (292)
§10.7.1 加入少量一种组分改善力学性能 …… (292)
§10.7.2 可调节的性能 …… (292)
§10.8 功能型杂化材料 …… (293)
§10.8.1 荧光材料 …… (293)
§10.8.2 非线性光学材料 …… (293)
§10.8.3 电致发光材料 …… (294)
§10.8.4 生物材料 …… (294)
§10.8.5 其他材料 …… (294)
§10.9 应用和前景 …… (294)

参考文献…… (295)
第十一章　导电高分子的化学与物理…… (298)
§11.1　导电高分子的化学…… (299)
§11.1.1　导电高分子的合成化学 …… (299)
§11.1.2　本征型导电高分子的典型合成方法 …… (300)
§11.2　本征型导电高分子的载流子…… (306)
§11.3　本征型导电高分子的掺杂及掺杂态结构…… (310)
§11.3.1　导电高分子的氧化还原掺杂 …… (311)
§11.3.2　质子酸掺杂 …… (312)
§11.3.3　自掺杂 …… (314)
§11.3.4　二次掺杂 …… (315)
§11.3.5　典型导电高分子的掺杂态结构 …… (315)
§11.4　本征型导电高分子的导电机制…… (316)
§11.5　本征型导电高分子的高次结构…… (317)
§11.6　导电高分子的溶液性质…… (318)
§11.6.1　本征态导电高分子的溶液行为 …… (318)
§11.6.2　掺杂态聚苯胺的溶液行为 …… (319)
§11.7　导电高分子的热学行为…… (320)
§11.7.1　导电高分子的热稳定性 …… (320)
§11.7.2　导电高分子的导热性质 …… (320)
§11.8　导电高分子的应用…… (321)
§11.8.1　导电高分子的氧化还原性能与应用 …… (321)
§11.8.2　导电高分子的电学性能及应用 …… (323)
§11.8.3　导电高分子的掺杂反掺杂性能及应用 …… (324)
§11.8.4　其他应用 …… (324)
§11.9　导电高分子领域存在的问题及可能的解决方法…… (324)
参考文献…… (326)
第十二章　液晶态和高分子液晶…… (328)
§12.1　引言…… (328)
§12.2　液晶态…… (328)
§12.2.1　基本的液晶基元…… (330)
§12.2.2　液晶的热力学性质 …… (330)
§12.2.3　液晶光学性质和织构 …… (331)
§12.2.4　液晶相分类 …… (333)
§12.3　高分子液晶…… (338)
§12.3.1　液晶基元高分子化 …… (338)
§12.3.2　液晶高分子网络化 …… (342)
§12.3.3　聚合物分散液晶…… (343)
§12.3.4　聚合物稳化液晶…… (343)

§12.4 液晶显示技术简介 …… (344)
参考文献 …… (345)
第十三章 高分子及其混合体系的统计热力学 …… (346)
§13.1 Flory-Huggins 格子模型理论 …… (346)
§13.1.1 引言 …… (346)
§13.1.2 Flory-Huggins 格子模型概述 …… (346)
§13.1.3 Flory-Huggins 格子模型理论的应用与发展 …… (348)
§13.2 状态方程理论 …… (359)
§13.2.1 引言 …… (359)
§13.2.2 Flory-Orwoll-Vrij(FOV)理论 …… (360)
§13.2.3 Sanchez-Lacombe(SL)理论 …… (364)
§13.2.4 状态方程理论在高分子混合体系中的应用 …… (371)
参考文献 …… (379)
第十四章 生物降解高分子的结构特点及其应用 …… (382)
§14.1 天然生物降解高分子 …… (382)
§14.1.1 淀粉 …… (383)
§14.1.2 纤维素 …… (384)
§14.2 微生物聚酯 …… (385)
§14.2.1 P3HB 的微生物合成 …… (385)
§14.2.2 微生物共聚酯的合成 …… (387)
§14.2.3 微生物聚酯的性质 …… (387)
§14.2.4 微生物聚酯的生物降解性 …… (388)
§14.2.5 微生物聚酯的应用 …… (388)
§14.3 化学合成型生物降解高分子 …… (389)
§14.3.1 聚羟基乙酸(PGA)、聚乳酸(PLA)及其共聚物(PGLA) …… (389)
§14.3.2 聚(ε-己内酯)(PCL) …… (393)
§14.3.3 聚原酸酯[Poly(ortho ester)]和聚羧酸酐[Poly(anhydride)] …… (395)
§14.4 结束语 …… (403)
参考文献 …… (403)

目　录

下　册

第十五章　原子力显微镜……(409)
§15.1　原子力显微镜原理……(409)
§15.1.1　检测系统……(410)
§15.1.2　扫描系统……(411)
§15.1.3　反馈控制系统……(412)
§15.2　原子力显微镜基本成像模式……(414)
§15.2.1　接触成像模式……(414)
§15.2.2　非接触成像模式……(415)
§15.2.3　敲击成像模式……(415)
§15.2.4　升降成像模式……(416)
§15.3　原子力显微镜的分辨率……(416)
§15.4　原子力显微镜作为表面分析工具——力学曲线……(418)
§15.5　原子力显微镜工作环境……(420)
§15.6　与 AFM 相关的显微镜及技术……(420)
§15.6.1　侧向力显微镜……(420)
§15.6.2　磁力显微镜……(421)
§15.6.3　静电力显微镜……(422)
§15.6.4　化学力显微镜……(422)
§15.6.5　力调制显微镜……(423)
§15.6.6　相检测显微镜……(423)
§15.6.7　纳米压痕技术……(424)
§15.6.8　纳米加工技术……(425)
§15.7　AFM 假象……(425)
§15.8　AFM 的一些应用……(427)
§15.8.1　AFM 在高分子领域的应用……(427)
§15.8.2　AFM 在生物大分子中的应用……(430)
参考文献……(432)
第十六章　X 射线衍射在聚合物中的应用……(433)
§16.1　X 射线性质……(433)
§16.1.1　X 射线产生及其性质……(433)
§16.1.2　X 射线谱……(434)
§16.1.3　X 射线吸收……(436)

§16.1.4 X射线安全防护 …… (437)
§16.1.5 X射线源 …… (438)
§16.2 聚合物X射线衍射 …… (438)
§16.2.1 原理 …… (438)
§16.2.2 X射线衍射强度 …… (438)
§16.2.3 几个重要方程 …… (441)
§16.2.4 倒易点阵 …… (444)
§16.3 各种实验方法 …… (449)
§16.3.1 照相法 …… (449)
§16.3.2 衍射仪法 …… (453)
§16.4 高聚物X射线衍射图分类 …… (455)
§16.4.1 回转图(纤维图) …… (455)
§16.4.2 粉末衍射图 …… (456)
§16.5 高聚物材料分析鉴定 …… (461)
§16.5.1 高聚物晶型及有规立构的分析鉴定 …… (461)
§16.5.2 高聚物物相鉴定分析 …… (463)
§16.5.3 高聚物材料中各种添加剂的剖析 …… (463)
§16.6 多晶X射线衍射方法测定聚合物晶体结构 …… (466)
§16.6.1 高聚物晶体衍射特点 …… (466)
§16.6.2 高聚物晶体结构分析方法 …… (466)
§16.7 聚合物材料结晶度 …… (473)
§16.7.1 结晶聚合物结构模型 …… (473)
§16.7.2 结晶度概念 …… (474)
§16.7.3 几种常用方法 …… (474)
§16.7.4 X射线衍射方法 …… (476)
§16.7.5 X射线衍射曲线计算拟合分峰法 …… (485)
§16.7.6 回归线法 …… (487)
§16.8 聚合物材料取向度的测定 …… (488)
§16.8.1 单轴取向 …… (489)
§16.8.2 算例 …… (494)
§16.8.3 双轴取向 …… (495)
§16.9 聚合物微晶尺寸 …… (499)
§16.9.1 近似函数法 …… (500)
§16.9.2 Warren-Averbach傅氏分析法 …… (502)
§16.9.3 Hosemann次晶模型法 …… (505)
§16.9.4 方差函数法 …… (506)
§16.9.5 四次矩法 …… (509)
§16.9.6 几点说明 …… (510)
§16.10 小角X射线散射方法 …… (511)

§16.10.1 引言 …… (511)
§16.10.2 散射原理 …… (512)
§16.10.3 产生小角散射的体系 …… (513)
§16.10.4 小角散射强度公式 …… (514)
§16.10.5 SAXS的数据处理 …… (519)
§16.10.6 结果和解释 …… (522)
参考文献 …… (533)
第十七章 有机质谱学基础 …… (535)
§17.1 引言 …… (535)
§17.1.1 质谱学的发展历史及质谱法特点 …… (536)
§17.1.2 质谱仪器 …… (537)
§17.1.3 质谱学中常用的术语概念 …… (539)
§17.1.4 电离过程 …… (542)
§17.2 有机离子碎裂机理 …… (543)
§17.2.1 单分子分解反应 …… (543)
§17.2.2 影响离子丰度的因素 …… (544)
§17.2.3 反应分类 …… (546)
§17.3 有机化合物与分类质谱 …… (552)
§17.3.1 烃类化合物 …… (552)
§17.3.2 醇类化合物 …… (554)
§17.3.3 醛、酮类 …… (557)
§17.3.4 羧酸及其酯类 …… (559)
§17.3.5 醚类 …… (560)
§17.3.6 胺类和酰胺类 …… (561)
§17.3.7 脂肪卤化物 …… (562)
§17.4 现代质谱学进展 …… (562)
§17.4.1 激光解吸电离飞行时间质谱(LDI-TOF-MS) …… (563)
§17.4.2 电喷雾质谱 ESI－MSn …… (564)
参考文献 …… (566)
第十八章 电子显微镜在聚合物结构研究中的应用 …… (567)
§18.1 电子显微镜的基本原理 …… (567)
§18.1.1 电子束及电镜 …… (567)
§18.1.2 放大倍数及分辨率 …… (567)
§18.1.3 透射式电子显微镜(TEM)的成像原理和成像衬度 …… (568)
§18.1.4 电子衍射 …… (573)
§18.1.5 扫描电子显微镜(SEM) …… (577)
§18.1.6 电子探针显微分析 …… (578)
§18.1.7 高分辨电子显微学 …… (582)
§18.1.8 电子显微像的图像处理 …… (584)

§18.2 高分子材料的制样方法 …… (585)
§18.2.1 金属载网和支持膜 …… (585)
§18.2.2 高聚物薄膜制备法 …… (586)
§18.2.3 超薄切片及电子染色 …… (586)
§18.2.4 复型及投影 …… (589)
§18.2.5 离子减薄法 …… (591)
§18.2.6 扫描电镜样品制备 …… (591)
§18.3 电子显微镜在聚合物上的应用 …… (591)
§18.3.1 高分子材料的电子束辐照损伤 …… (591)
§18.3.2 聚合物形态结构观察 …… (593)
§18.3.3 分子量及分子量分布的测定 …… (594)
§18.3.4 聚合物的高分辨电子显微学 …… (595)
§18.3.5 聚合物的晶体结构分析 …… (603)
§18.3.6 聚合物的组成分析 …… (606)
参考文献 …… (610)
第十九章 热分析在高聚物研究中的应用 …… (612)
§19.1 绪论 …… (612)
§19.1.1 热分析的定义与分类 …… (612)
§19.1.2 热分析技术发展简史 …… (613)
§19.1.3 热分析技术的应用领域 …… (613)
§19.2 差热分析法 …… (614)
§19.2.1 原理 …… (614)
§19.2.2 DTA 曲线方程 …… (615)
§19.2.3 影响 DTA 热谱图的因素 …… (616)
§19.2.4 DTA 仪器的标定 …… (616)
§19.2.5 差热分析的应用领域 …… (616)
§19.3 示差扫描量热法 …… (617)
§19.3.1 原理 …… (617)
§19.3.2 DSC 热谱图的解析 …… (618)
§19.3.3 DSC 在高聚物研究中的应用 …… (619)
§19.4 热重法 …… (630)
§19.4.1 原理及仪器结构 …… (630)
§19.4.2 TG 试验及影响试验结果准确性的因素 …… (631)
§19.4.3 TG 试验的谱图解析 …… (632)
§19.4.4 TG 在高聚物研究中的应用 …… (633)
§19.5 动态热机械分析法 …… (636)
§19.5.1 仪器结构 …… (636)
§19.5.2 DMA 在高聚物中的应用 …… (638)
§19.6 示差扫描量热法和热重分析法的新进展 …… (640)

§19.6.1 调幅式示差扫描量热仪 …… (640)
§19.6.2 高解析热重分析仪 …… (641)
参考文献 …… (642)
第二十章 高聚物的断裂行为及其研究方法 …… (644)
§20.1 高聚物的理论强度 …… (644)
§20.2 应力集中效应 …… (646)
§20.3 Griffith 理论 …… (647)
§20.4 高聚物的断裂力学基础 …… (648)
§20.5 线弹性断裂力学 …… (649)
§20.5.1 能量释放速率 …… (649)
§20.5.2 应力强度因子 …… (650)
§20.6 J 积分方法 …… (652)
§20.7 裂纹尖端塑性区模型和厚度效应 …… (654)
§20.7.1 Irwin 修正 …… (654)
§20.7.2 Dugdale 窄条塑性区模型 …… (655)
§20.8 断裂韧性的测试方法 …… (656)
§20.8.1 预制尖锐裂纹 …… (657)
§20.8.2 ASTM E399 测试 K_{Ic}方法 …… (657)
§20.8.3 ASTM E813 测试 J_{Ic}方法 …… (658)
§20.9 韧性-脆性断裂行为转变 …… (660)
§20.10 结构松弛对断裂行为的影响 …… (661)
§20.11 冲击破坏行为 …… (663)
§20.12 共混高聚物的界面强度 …… (666)
参考文献 …… (668)
第二十一章 表面分析能谱 …… (670)
§21.1 概述 …… (670)
§21.1.1 表面分析能谱的发展 …… (670)
§21.1.2 表面分析的意义 …… (671)
§21.2 表面分析能谱 …… (674)
§21.2.1 表面分析能谱的基本原理 …… (674)
§21.2.2 化学位移 …… (678)
§21.2.3 光电子能谱中几种常见的伴峰 …… (679)
§21.2.4 定性和定量分析 …… (680)
§21.3 表面能谱仪主要构成部分 …… (681)
§21.3.1 激发源 …… (681)
§21.3.2 电子能量分析器 …… (682)
§21.3.3 电子能量检测系统 …… (683)
§21.4 XPS 在聚合物表面结构上的应用 …… (684)
§21.4.1 引言 …… (684)

§21.4.2 XPS在聚合物表面结构上的应用 …… (685)
参考文献 …… (696)
第二十二章 核磁共振在高分子科学中的应用 …… (699)
§22.1 EV共聚物链结构的^{13}C NMR波谱解析 …… (699)
§22.1.1 EV共聚物的序列结构和对它的表征 …… (699)
§22.1.2 取代基参数(SCS)与EV共聚物^{13}C NMR谱分类及判据 …… (700)
§22.1.3 EV共聚物^{13}C NMR谱的定量分析 …… (703)
§22.1.4 SCS方法与半经验方法的结合 …… (705)
§22.1.5 对聚乙烯、聚丙烯和乙丙共聚物的应用 …… (706)
§22.1.6 附录一：EV共聚物序列结构定量处理的计算公式 …… (708)
§22.2 高分子动力学核磁共振 …… (710)
§22.2.1 峰形变化实验研究平衡交换体系 …… (711)
§22.2.2 交换体系的反应平衡速度及反应速率常数 …… (712)
§22.2.3 聚合反应过程 …… (714)
§22.2.4 聚合物固化反应过程 …… (719)
§22.3 聚合物的构象、数均分子量、相容性和界面 …… (723)
§22.3.1 聚合物的构象 …… (723)
§22.3.2 聚合物的数均分子量 …… (725)
§22.3.3 聚合物的相容性 …… (727)
§22.3.4 聚合物的界面 …… (730)
§22.3.5 附录二：聚合物组成分析计算公式数学推导 …… (731)
§22.4 ^{2}H NMR在研究聚合物分子运动中的应用 …… (732)
§22.4.1 引 言 …… (732)
§22.4.2 ^{2}H NMR的原理和技术 …… (732)
§22.4.3 模型化合物——六亚甲基四胺(HMT) …… (735)
§22.4.4 线形聚乙烯(LPE) …… (737)
§22.4.5 聚苯乙烯(PS)和聚碳酸酯(PC) …… (739)
参考文献 …… (740)
第二十三章 自由基的电子自旋共振波谱 …… (743)
§23.1 ESR基本原理 …… (743)
§23.1.1 共振吸收 …… (743)
§23.1.2 弛豫和线宽 …… (745)
§23.1.3 线型和相对强度 …… (746)
§23.1.4 g因子 …… (748)
§23.1.5 电子和核的超精细相互作用 …… (749)
§23.2 ESR基本实验及参数计算 …… (753)
§23.2.1 X波段谱仪结构和工作原理 …… (753)
§23.2.2 ESR谱参数值的计算 …… (756)
§23.3 溶液自由基的ESR谱 …… (759)

§23.3.1 溶液自由基谱分析原理 …… (759)
§23.3.2 溶液自由基谱分析实例 …… (768)
§23.3.3 二级近似 …… (772)
§23.3.4 超精细分裂机制 …… (775)
§23.4 固体自由基的 ESR 谱 …… (784)
§23.4.1 固体自由基的哈密顿算符 …… (784)
§23.4.2 实验谱的分析 …… (787)
§23.4.3 各向异性超精细偶合张量 …… (795)
§23.4.4 无规取向体系的 ESR 谱 …… (799)
§23.5 分子运动和线宽 …… (803)
§23.5.1 修正的 Bloch 方程 …… (803)
§23.5.2 化学交换和谱的线宽 …… (807)
§23.5.3 氮氧自由基的运动和线宽 …… (811)
§23.6 三态分子和双基的 ESR …… (818)
§23.6.1 电子的交换作用 …… (819)
§23.6.2 电子的偶极－偶极相互作用和零场分裂 …… (820)
§23.6.3 三态分子的 ESR 谱 …… (822)
§23.6.4 双基的 ESR 谱 …… (827)
参考文献 …… (831)
第二十四章 振动光谱 …… (833)
§24.1 振动光谱的理论基础 …… (833)
§24.1.1 分子振动与振动光谱 …… (833)
§24.1.2 分子振动的经典处理——简正振动 …… (835)
§24.1.3 分子振动的频率计算 …… (837)
§24.1.4 分子振动的量子力学处理 …… (842)
§24.1.5 分子对称与群论基础 …… (844)
§24.1.6 红外光谱和拉曼光谱的选律 …… (849)
§24.2 振动光谱的实验方法 …… (858)
§24.2.1 红外光谱仪及其基本实验技术 …… (859)
§24.2.2 拉曼光谱仪与拉曼测量基本实验技术 …… (863)
§24.2.3 光声光谱技术 …… (865)
§24.2.4 反射光谱技术 …… (866)
§24.2.5 偏振光谱技术 …… (871)
§24.2.6 显微光谱 …… (873)
§24.2.7 时间分辨光谱 …… (875)
§24.2.8 二维相关光谱 …… (876)
§24.3 振动光谱的应用基础 …… (879)
§24.3.1 振动光谱的任务 …… (879)
§24.3.2 确定分子结构的理论方法 …… (879)

§24.3.3 基团频率及其应用 …… (881)
§24.3.4 定量分析 …… (895)
§24.3.5 光谱数据的计算机处理 …… (898)
§24.4 振动光谱在高分子物理研究中的应用 …… (901)
§24.4.1 高聚物光谱的特点 …… (901)
§24.4.2 构型与构象的确定 …… (901)
§24.4.3 共聚物中的组成及其分布 …… (903)
§24.4.4 聚合物的枝化 …… (903)
§24.4.5 端基分析与数均分子量的估计 …… (904)
§24.4.6 高聚物的结晶度 …… (904)
§24.4.7 高聚物的链折叠 …… (904)
§24.4.8 高聚物中的氢键 …… (905)
§24.4.9 高聚物的共混 …… (906)
§24.4.10 高聚物界面相的结构 …… (906)
参考文献 …… (907)
第二十五章 质谱新技术及其在高聚物分析中的应用 …… (909)
§25.1 引言 …… (909)
§25.2 质谱技术的发展现状 …… (909)
§25.3 相关质谱技术的基本原理及仪器构造 …… (910)
§25.3.1 裂解及相应的质谱技术 …… (910)
§25.3.2 基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS) …… (912)
§25.4 质谱新技术在高聚物分析中的应用 …… (915)
§25.4.1 裂解质谱在高聚物分析中的应用 …… (915)
§25.4.2 基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱在合成高聚物及生物大分子分析中的应用 …… (923)
参考文献 …… (932)
第二十六章 光学显微镜在高分子材料研究中的应用 …… (934)
§26.1 光学显微镜原理与种类 …… (934)
§26.1.1 光学显微镜的发展简史 …… (934)
§26.1.2 光学显微镜的基本原理 …… (934)
§26.1.3 常见光学显微镜的种类 …… (937)
§26.2 偏光显微镜原理 …… (938)
§26.2.1 偏振光与透光物体的光学特性 …… (938)
§26.2.2 偏光显微镜的构造 …… (940)
§26.2.3 单偏光镜下的观察 …… (941)
§26.2.4 正交偏光系统下的观察 …… (943)
§26.2.5 聚敛偏光下的观察 …… (945)
§26.2.6 油浸法 …… (947)
§26.2.7 常用附件 …… (948)

§26.3 其他常用光学显微镜的构造与原理 …… (949)
§26.3.1 反射光显微镜 …… (949)
§26.3.2 干涉显微镜 …… (950)
§26.3.3 相差显微镜 …… (951)
§26.3.4 荧光显微镜 …… (952)
§26.3.5 红外显微镜 …… (952)
§26.3.6 X射线显微镜 …… (954)
§26.3.7 光学显微技术的新发展 …… (954)
§26.4 光学显微镜的调试、维护与显微摄影 …… (955)
§26.4.1 光学显微镜的安装和调试 …… (955)
§26.4.2 维修与保养 …… (956)
§26.4.3 显微摄影 …… (956)
§26.5 光学显微镜研究晶态高聚物的形态 …… (958)
§26.5.1 高聚物单晶 …… (958)
§26.5.2 高聚物球晶 …… (959)
§26.5.3 其他高聚物结晶形态 …… (965)
§26.6 高聚物球晶生长过程与球晶转化 …… (966)
§26.6.1 球晶生长动力学 …… (966)
§26.6.2 球晶的相互转化 …… (967)
§26.6.3 球晶结晶过程与熔融过程的观察 …… (967)
§26.7 偏光显微镜研究高分子液晶的相变与织构 …… (969)
§26.7.1 高分子液晶相转变 …… (969)
§26.7.2 锥光系统研究液晶态 …… (970)
§26.7.3 高分子液晶的织构 …… (970)
§26.7.4 高分子液晶取向态织构 …… (972)
§26.8 光学显微镜研究高分子取向态 …… (973)
§26.8.1 高分子取向过程的观察 …… (973)
§26.8.2 双折射法测定纤维取向度 …… (973)
§26.8.3 非晶取向高聚物 T_g 的测定 …… (974)
§26.9 光学显微镜研究高分子多相体系 …… (974)
§26.9.1 共聚高分子的形态 …… (974)
§26.9.2 高分子共混体系 …… (975)
§26.9.3 填充体系的形态 …… (976)
§26.9.4 高聚物复合材料 …… (976)
§26.10 光学显微镜联用技术在高分子研究中的应用 …… (977)
§26.10.1 红外光显微镜 …… (977)
§26.10.2 紫外与荧光显微镜 …… (978)
§26.10.3 图像分析仪 …… (978)
参考文献 …… (978)

第一章　高分子的分子结构

物质的分子结构是指在平衡态下分子中各原子的几何排列，是单个分子的结构.在分子中的原子之间存在两种相反的作用力：吸引力和排斥力.在键合原子之间存在各种键合力：共价键、配位键、氢键及离子键等等；非键合原子和基团之间存在范德华引力，但当非键合原子和基团之间的距离非常小时，它们之间将产生排斥力.原子间的吸引力和排斥力的大小随原子间的距离而改变.当分子中原子间的吸引力和排斥力处于相等的状态，即达到平衡态，此时分子中原子的几何排列就是其确定的分子结构.

正如人们早已知道的那样，高分子是很长的链状分子，是由相当大数目（约 $10^3 \sim 10^5$ 数量级）的单体单元经键合而成的.其中每一个单体单元相当于一个小分子，故高分子链间有很强的作用力（范德华力、氢键力、静电力和疏水力等等）.而且，一般高分子主链都有一定的内旋转自由度.这些特点导致高分子结构的复杂性和多样性.

通常将高分子结构分为链结构和聚集（或凝聚）态结构两部分.链结构是指单个分子的结构，也是高分子的化学结构，具体又分为近程结构和远程结构.近程结构包括构造（constitution）与构型（configuration）.一个分子的构造是指分子中原子和键的序列而不考虑其空间排列；而构型则是指分子中通过化学键所固定的原子的空间排列.要改变分子的构造和构型必须经过化学键的断裂和重组.显然，近程结构属一级结构.远程结构包括高分子的大小、尺寸、构象和形态，属二级结构，大部分内容将在第五章中讨论.聚集态结构是指高分子链凝聚在一起形成的高分子材料整体的内部结构，第二章和第三章所涉及的内容均属此范畴.

在具体讨论高分子的分子结构以前，确切地了解和区分一些有关术语的内涵是非常重要的.

尽管 IUPAC 在 1994 年将大分子（macromolecule）和聚合物分子（polymer molecule）作为同义词，暂时推荐大分子的定义为："相对高分子质量的分子，其结构主要是由相对低分子质量的分子按实际上或概念上衍生的单元多重重复组成的."然而，实际上这两者无论从字义上还是从传统上都不是同义词.

大分子（macromolecule）：是由大量原子组成的，具有相对高的分子质量或分子重量.可溶性的合成大分子的分子量从几百至几百万或上千万；而某些生物大分子的分子量甚至达几亿.大分子对结构没有什么特指.例如酶分子是大分子，是由至多 20 个不同的取代基 R 以非重复序列排列的几百或几千个 α-氨基酸单元组成的.

聚合物分子（polymer molecule）：也叫高聚物分子，通常简称为高分子.就字面上它是一个由许多（poly）部分（mer）组成的分子，然而它的确包含多重重复之意.它意味着：（1）这些部分是由相对低分子质量的分子衍生的单元（所谓单体单元或链节）；（2）并且仅有一种（或少数几种）链节；（3）这些需要的链节必须多重重复出现.例如：聚甘氨酸分子 $H\text{-}\left[NHCH_2CO\right]_N OH$ 是只有一种重复链节—$NHCH_2CO$—的聚合物分子，下标 N 代表每个分子链中链节的数目.

由上定义可知，一个聚合物分子总是一个大分子，但是一个大分子不一定是聚合物分子.

聚合物分子和聚合物也不是同义词.

聚合物(polymer)：是由许多聚合物分子组成的一种物质，它是一种聚合的物质. 如聚苯乙烯结构式写做$+CH_2CH(C_6H_5)+_n$（忽略端基），而聚苯乙烯分子结构式则表示为$+CH_2CH(C_6H_5)+_N$. 这里，用 N 代表数目，用 n 代表物质的总量.

一般描述聚合物的术语和词汇可以分为三种类型，即：(1)基于来源的(source-based)：指起始物质，一般指单体，多用在对合成高分子的命名上；(2)基于过程的(process-based)：指通过此过程物质被转化成聚合物；(3)基于结构的(structure-based)：指生成产物的化学结构.

§1.1 构　　造

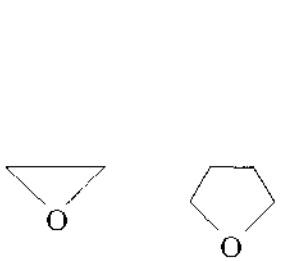
§1.1.1 高分子单体、单体单元和键接结构

生物高分子是天然生成的高分子，常常具有复杂的结构. 其中一些可以直接应用，如在所有细胞中都同时含有的两类核酸——脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)；另外一些需经化学方法转化后才可应用，如通常使用的黏胶纤维就是由不溶解的天然纤维经化学改性而得到的. 然而，大多数目前在工业上应用的高分子是从单体经过聚合而合成的，这样的单体必须至少是双官能团的，它们通常属于下列三种基团之一.

1. 具有两个(或多个)官能的末端基团，如二元醇 HO—Z—OH、二元酸 HOOC—Z—COOH、羟基羧酸 HO—Z—COOH、氨基酸 H_2N—Z—COOH、二氯化物 Cl—Z—Cl、硫化钠 Na_2S、二元胺 H_2N—Z—NH_2、三元胺 $Y(NH_3)_3$、四羧酸 $X(COOH)_4$ 等等，其中 Z、Y 和 X 分别表示双官能团、三官能团和四官能团单元.

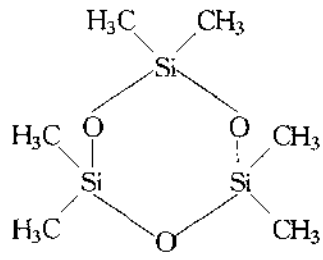
2. 具有重键的单体. 其中大部分是具有碳-碳双键 $\diagdown C{=}C \diagup$ 的，少数具有碳-碳三键 —C≡C—、碳-氮三键 —C≡N 或碳-氧双键 $\diagdown C{=}O$. 例如：乙烯 $CH_2{=}CH_2$、异戊二烯 $CH_2{=}CH{-}(CH_3)C{=}CH_2$、丙烯腈 $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$、甲醛 $H_2C{=}O$ 和乙炔 CH≡CH 等.

3. 在环中含杂原子的环状单体. 例如：

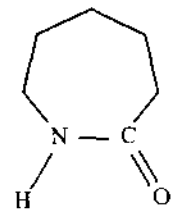


环氧乙烷

四氢呋喃



六甲基环三硅氧烷

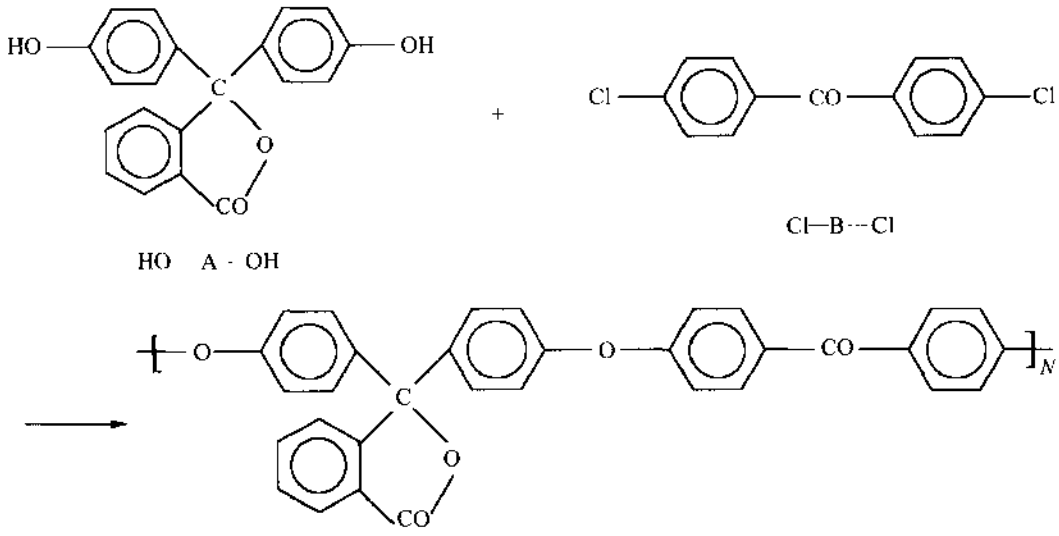


ε-己内酰胺

上述不同类型特点的单体通过不同的聚合方法(如缩聚、加聚、离子聚合及开环聚合等)生成合成高分子. 多数合成高分子是以聚单体命名，这种命名属基于来源的术语. 例

如：由丙烯酰胺 $CH_2=CHCONH_2$ 单体利用各种各样的方法，如辐射、光、超声波、电流或在聚合条件下易分解的化合物引发自由基聚合生成具有单体单元和构造重复单元—$CH_2CH(CONH_2)$—的聚丙烯酰胺(PAM)$+CH_2CH(CONH_2)+_n$.目前聚丙烯酰胺仍然是世界上生产量最大的合成水溶性高分子，由于它具有增稠、稳定、絮凝及减阻等性能，现已广泛应用于石油开采、污水处理、造纸、建材、矿冶、纺织等部门.由环氧乙烷(或称氧化乙烯)单体经多相催化开环聚合可制得具有单体单元和构造重复单元—CH_2CH_2O—的聚氧化乙烯(PEO)$+CH_2CH_2O+_n$ (分子量低于2万者，称为聚乙二醇).聚氧化乙烯也是一种重要的水溶性高分子，由于具有增黏、减阻、絮凝及分散等功能，故广泛应用于造纸、黏合剂、建材、采矿、采油、医药等部门，并用作消防水添加剂.

同时，合成高分子也有以结构命名的，属基于结构的术语.如由等摩尔比的酚酞单体(OH—A—OH)和4,4′-二氯二苯酮单体(Cl—B—Cl)在无水碳酸钾存在下亲核缩聚生成具有单体单元—O—A—O—及—B—、构造重复单元—O—A—O—B—的含酞侧基聚醚醚酮(PEK-C).



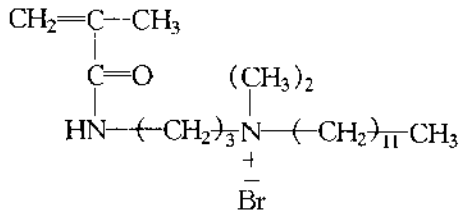
PEK-C

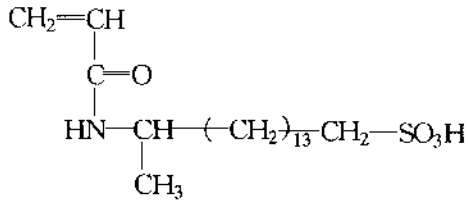
它是一种具有无定型结构的可溶性高性能树脂，具有优异的耐热性能及物理机械性能，是一种具有热固性材料性质的热塑性材料，也是一种理想的功能膜材料.

上面例子中，聚合物分子式表示的高分子上单体单元(链节)的数目 N 叫做聚合度(记为 X).如PEO分子 $+CH_2CH_2O+_N$ ，其单体单元和构造重复单元是一致的，聚合度 $X=N$.然而高分子的单体单元不总是与其构造重复单元一致的.如对PEK-C分子，按照 X 的基本定义，聚合度为 $2N$；对这类高分子往往习惯以构造重复单元而不是以单体单元作为一个链节来表示高分子的聚合度，聚合度则为 N.显然，单体单元和聚合度是指通过聚合过程产生的单元和概念，因此它们都是基于过程的术语.按照多重重复和同样键接方向的观点，构造重复单元是生成规整大分子的最小构造单元，故构造重复单元是用来描述已生成的高分子的化学结构的，属基于结构的术语.

通常对于由 N 值较小的分子组成的物质叫做齐聚物.换句话说，齐聚物是指具有少

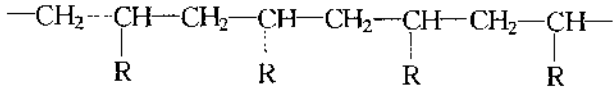
数构造单元的齐聚物分子组成的物质.在合成聚合物中,一般 N 小于 20,而在核酸中 N 少于几百.近年来常常提到的大单体即是带有可聚合基团的齐聚物,或者说是质量大但比高分子要小得多的单体,比如:



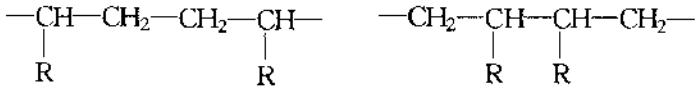


化学家往往从经验可以知道在某种条件下单体的哪个原子或基团会发生化学反应,从而推论生成的高分子的构造.然而,这种方法只对于缩聚和开环聚合过程比较适用,因为在这些反应中,单体单元的键接方式是比较明确的.而在加聚过程中,同样的单体和单体单元可以有不同的键接方式.换句话说,在加聚产物中可能存在构造同分异构,因而对高分子的构造必须通过一些标准分析方法(如元素分析、NMR、IR 和 UV 光谱等等)来证明.

例如单烯类单体 $CH_2=CHR$,单体单元为—CH_2—CHR—,大量实验证明,自由基或离子聚合的产物大多数是头-尾键接(▷—▷)的:



如聚氯乙烯及聚甲基丙烯酸的分子链.但有时也可能出现头-头(▷—◁)或尾-尾(◁—▷)键接的:

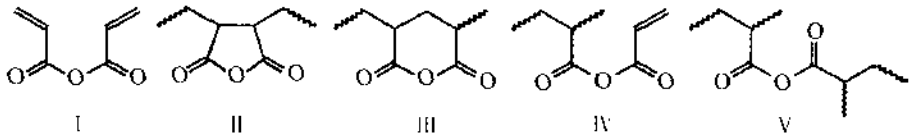


如在 70℃ 聚合制得的聚乙酸乙烯酯分子中含有 1.6% 的头-头(尾-尾)键接结构,而在 30℃ 时的聚合产物中仅含 0.5% 的这类结构.随聚合温度的变化,聚氟乙烯分子中的头-头(尾-尾)键接结构的含量可从 26% 增加至 32%.

另外,在加聚反应中,同样的单体可有不同的单体单元,从而生成性能各异的高聚物.比如双烯类的 1,4-二乙烯基苯 $CH_2=CH-(p-C_6H_4)-CH=CH_2$,在通过自由基引发和链增长聚合中,两个烯基活性相同,具有 4 个官能度,单体单元为 —CH_2CH—|(p-C_6H_4)CHCH$_2$— 聚合生成交联和不溶解的高聚物;但在通过阴离子引发和链增长聚合中,在第一个烯基聚合以后,第二个烯基的反应活性急剧降低,故只有一个烯基聚合生成可溶性不交联的高聚物,其单体单元为—$CH_2CH[(p-C_6H_4)CH=CH_2]$—.

单体单元结构也会随聚合实验条件而变.如 4,4-二甲基-1-戊烯 $CH_2=CHCH_2C(CH_3)_3$ 在 −130℃ 时仅通过双键阳离子聚合生成 $+CH_2CH\{CH_2C(CH_3)_3\}+_n$.然而,在温度高于 0℃ 时,主要形成—$CH_2CH_2CH\{C(CH_3)_3\}$—单体单元,生成的高聚物为 $+CH_2CH_2CH|C(CH_3)_3|+_n$.像这样从不存在的单体生成的单体单元聚合得到的聚合物或者说单体单元和单体不相似的聚合物通常叫做"幻像聚合物"或"变幻聚合物"(phantom polymers).

一类特殊的幻像聚合物是由多官能的单体形成分子内环化结构聚合得到的.四官能的丙烯酸二酐的两个烯基彼此邻近(I),能通过分子内的环化作用形成五元环(II)和六元环(III),代替线性的(IV)和交联的结构(V).生成的聚合物是可溶性的.



I　　II　　III　　IV　　V

§1.1.2　基于过程的高分子

从一种单体经聚合而得到的聚合物称为"均聚物"(homo polymer),绝大多数情况下它的单体单元与构造重复单元是一致的.从两种或两种以上单体合成的聚合物称为"共聚物"(copolymer).有时也将从不同种(二、三、四、五、……)单体得到的共聚物分别称为二聚物(bipolymer)、三聚物(terpolymer)、四聚物(quaterpolymer)、五聚物(quinterpolymer)等等.

"共聚物"一词在历史上指由也能均聚的单体聚合而生成的聚合物.因此,一般由二元醇和二元酸的缩聚生成酯的反应不叫做共缩聚,因为这两种单体都不能在聚酯化作用条件下均缩聚.

按照不同单体单元在共聚物分子中的序列可将共聚物分为八种类型(见表1.1).

统计共聚物(statistical copolymer):通过聚合反应的统计处理给出单体单元在共聚物分子中的序列,例如一级 Markov 统计,二级 Markov 统计…….所谓一级 Markov 过程是指在链增长反应过程中,前面一个键接的构型对后续新键接的形成有影响.而在二级 Markov 过程中,不仅活性链末端键接的构型,而且末端邻位键接的构型都对后面新接的键形成有影响.

无规共聚物(random copolymer):具有 Bernoullian 序列统计(0 级 Markov 统计)的统计共聚物.在 Bernoullian 模型中,各键接的构型是相互独立的,不受前面键接构型的影响,故单体单元在分子链中无规则排列.

交替共聚物(alternating copolymer):来自单体 A 的单体单元"a"和来自单体 B 的单体单元"b"在共聚物分子中交替分布,它本身是周期共聚物的一种特殊情况.

周期共聚物(periodic copolymer):单体单元按周期序列排列,如$\text{-}(\text{abb})_n\text{-}$、$\text{-}(\text{aabb})_n\text{-}$或$\text{-}(\text{abc})_n\text{-}$等等.

梯度共聚物(gradient copolymer):单体单元沿高分子链有组成的梯度序列.如双聚合物的一端集中 a 单元,另一端集中 b 单元.因此梯度共聚物也叫锥形(tapered)共聚物.

嵌段共聚物(block copolymer):属于梯度共聚物的特殊情况,它们是由通过末端连接的均匀序列的嵌段组成的.

链段共聚物(segmented copolymer):具有短嵌段长度的多嵌段共聚物称为链段共聚物.

接枝共聚物(graft copolymer):如果 b 嵌段做为侧链而不是末端连接到 a 嵌段上,即生成接枝共聚物.接枝共聚物是梳型(comb)聚合物的一种特殊情况.

所有通过共聚合得到的共聚物分子在组成、单体单元序列以及聚合度和分子量方面都是有差别的.即共聚物分子就其构造和分子量而言是非均一的(non-uniform)或多分散的(polydisperse).

表 1.1　单体单元 a,b 和 c 在各类共聚物中的序列

名　称	结　构	IUPAC 符号
无特殊序列的 二聚物	···a/b···	poly(A—co—B)
具有统计序列的统计 二聚物	···aabaaaabbabbbabaaababbba···	poly(A—stat—B)
无规的 聚物(Bernoullian 序列统计)	···aaabaabbabbbabaaababbaab···	poly(A—ran—B)
交替 聚物	···abababababababababab···	poly(A—alt—B)
周期三聚物	···abbabbabbabbabbabbabbabb···	poly(A—per—B—per—B)
周期三聚物	···abcabcabcabcabcabcabc···	poly(A—per—B—per—C)
二嵌段共聚物	a·····ab·····b	poly(A)block—poly(B)
三嵌段共聚物	a·····ab·····bc·····c	poly(A)—block—poly(B)—block—poly(c)
链段二聚物(小的 n, m 等等)	$(a)_n—(b)_m—(a)_p—(b)_q···(a)_r—(b)_s—(a)_t$	—
梯度 聚物	$(a)_nbaasaabbaaabbaabbbba(b)_m$	—
接枝 二聚物	···a—a—a·····a—a—a·····aa b_m　　b_n	poly(A)—graft—poly(B)

§1.1.3　基于结构的高分子

故名思义，基于结构的高分子术语注重的不是来源及过程，而是对已生成的高分子的化学结构进行描述. 如"构造重复单元"一词，此外，如仅由一种链原子组成的高分子叫做均链高分子(homochain polymer). 例如聚乙烯$+CH_2CH_2+_N$、聚丙烯$+CH_2CH(CH_3)+_N$、聚苯乙烯$+CH_2CH(C_6H_5)+_N$及聚氯乙烯$+CH_2CHCl+_N$等碳链高分子，聚硫$+S+_N$等 S 链高分子和聚硅烷$+SiR_2+_N$等 Si 链高分子. 对于主链中含有硅、硫、磷、铝、锑等元素的高分子又称为元素高分子.

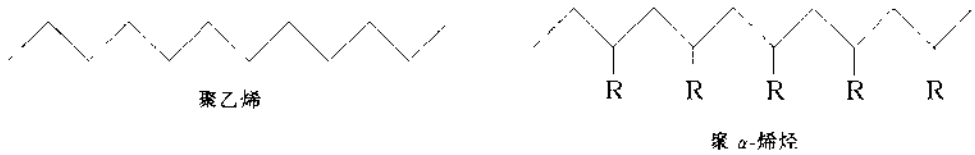
由一种以上链原子组成的高分子称为杂链高分子(heterochain polymer). 例如聚氧化乙烯$+OCH_2CH_2+_N$链原子有 C 和 O，聚酰胺$+NH(CH_2)_mCO+_N$链原子有 C 和 N，聚芳醚砜链原子有 C、O 和 S. 在无机高分子中，有一半以上的链原子不是 C，如聚二甲基硅氧烷$+OSi(CH_3)_2+_N$链原子是 O 和 Si.

高分子或者是天然生成的或者是人工合成的. 生物高分子通常既指天然生成的高分子，也指具有与天然生成的高分子相同或类似构造的人工合成的高分子. 由于天然高分子常以模板聚合，其类型、数目、键合和单体单元的序列都是可控的，因此这些高分子的构造和分子量是一样的. 按 IUPAC 推荐的术语，称这样的高分子是均一的(uniform)，而不讲"单分散的"(monodisperse)，因为某种物质不可能同时既是单(mono)又是分散的(disperse).

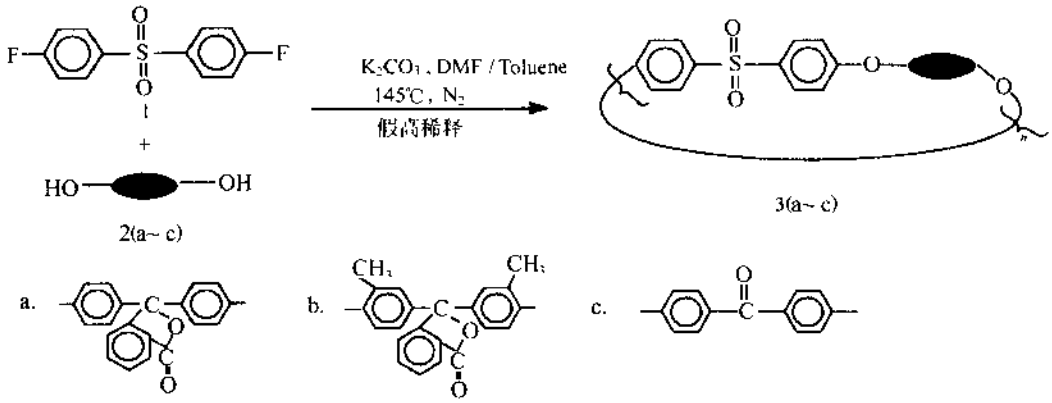
然而，所有的合成高分子都是统计上控制的. 对均聚物而言，其大分子的聚合度是变化的，这些高聚物分子的分子量是非均一的(non-uniform)，具有分子量分布. 合成的共聚物不仅在分子量，而且在各种单体单元的含量、序列结构及空间立构(如果存在的话)等方面皆是非均一的，具有分布.

§1.1.4　一、二和三维大分子

最简单的大分子是由一种构造重复单元以单一序列一维连接而成的线性大分子，如 PE、聚 α-烯烃等.



若线性高分子的两个末端分子内连接则形成环型聚合物分子.通常不称其为大环,大环一般指环型齐聚物,往往在线性链合成过程中会有极少量环型齐聚物副产物.只有利用特殊的技术,才可得到高产率的大环及环型聚合物分子.如根据 Ruggli-Ziegler 稀释原理,通过局部低浓度方法有助于双官能团单体发生分子内反应而不是分子间反应,可得高产率的环型高分子产物.多年前,通过阴离子聚合已制备分子量达几十万的环型聚苯乙烯.近几年报道利用假高稀释技术通过亲核缩聚制备一系列聚芳醚类环型齐聚物,产率可达60%~70%,如下式:



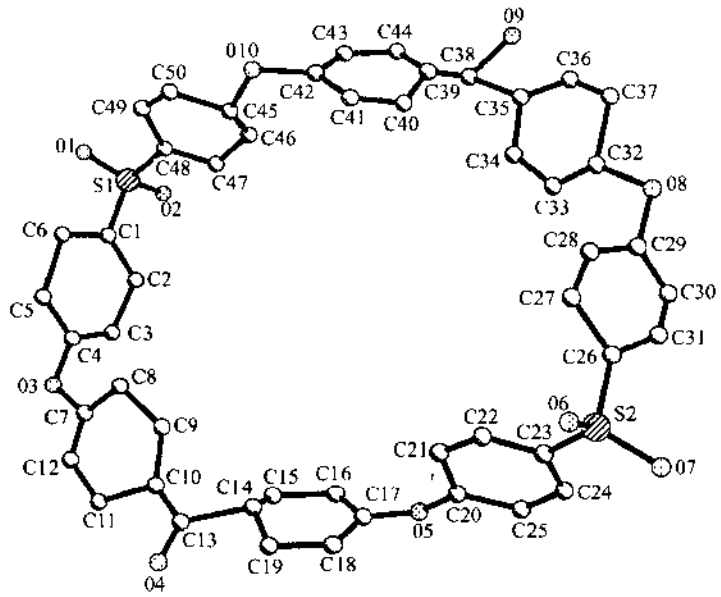


图 1.1　3e 环状二聚体的单晶 X 射线结构

在环型高分子合成过程中，可得称为 polycatenanes 的副产物，在 polycatenanes 中，环型分子像扣环一样彼此套接在一起，而环之间不形成共价键(见图 1.2).

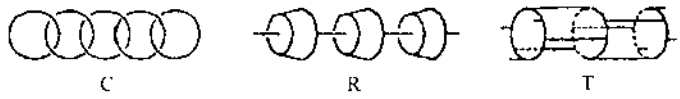


图 1.2 polycatenanes, polyrotaxane 和 polymer tube 的示意图

大环型分子穿入一线性高分子链生成 polyrotaxane(如图 1.2). 例如中空圆台形的环糊精(是由 6 个以上环状低聚糖通过 1,4-糖苷键连成的环，常见的环糊精有 α-CD, β-CD 和 γ-CD, 其结构式及孔洞大小如图 1.3 所示)被吸引到聚氧化乙烯的醚基上，并逐渐滑进链中，就像项链中的串珠一样，这种包含化合物又被称为分子项链. 为防止串珠脱落，两端用大的基团封闭，称为 polyrotaxane, 而没有锁住的分子项链称为 semipolyrotaxane.

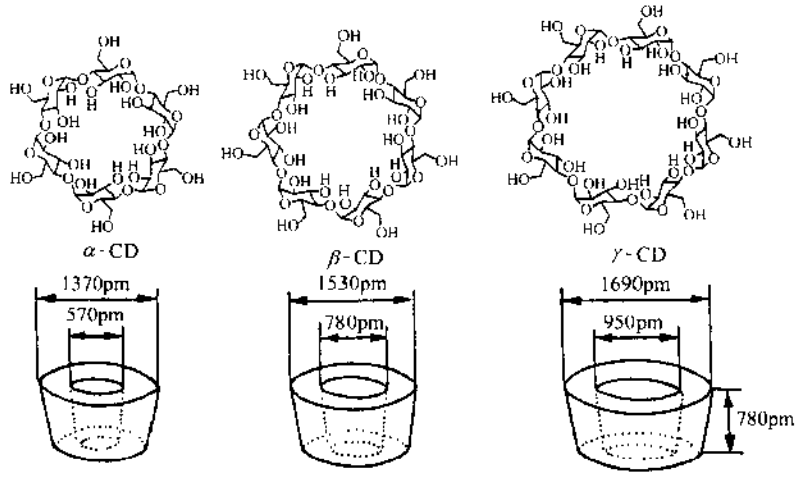


图 1.3 α-, β-, γ-环糊精的结构及大致尺寸

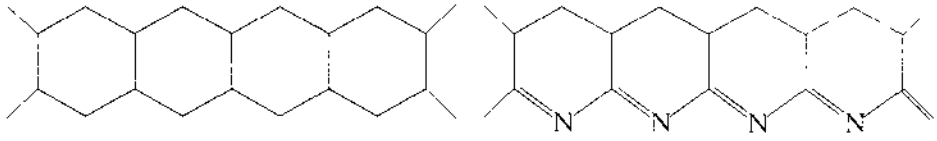
这些 polyrotaxane 可以转化为聚合物管(polymer tube). 用 3-氯-1,2-环氧丙烷加 NaOH 处理，在每对相邻的环糊精分子之间形成 3 个分子间—$CH_2CH(OH)CH_2$—桥. 强碱除去大的端基和线性聚合物分子，从而生成内径 0.5nm、外径 1.5 nm 的聚合物管.

通过超分子化学可以合成聚合物管，如环形八肽通过分子间氢键簇聚到一起形成超分子管，内径约 0.8 nm、长度 100～1000 nm. 这种管的行为就像真正的化学分子而不是有序的物理聚集，因为每个八肽分子上的八个氢键结合的强度就类似于一个共价键的强度.

自然界中也存在聚合物管. 如碳黑不仅含有少量的空心球形的巴基球("buckballs", C_{60}, C_{72}等等)，也有更少量的内径约 0.34nm、长 1000nm 的巴基管("bucktube"). 目前在 C_{60}领域最具吸引力的工作之一是制造纳米级碳分子微管.

梯型聚合物(ladder polymer)是由共价键以规整间隔连接的两个平行链组成的，它可以通过聚合物分子相近官能团的分子内聚合而生成. 例如，通过 1,2-聚丁二烯 $+CH_2CH(CH{=}CH_2)+_n$ 的烯基分子内聚合生成梯型聚合物(I)或聚丙烯腈

$+CH_2CH(CN)+_n$ 的腈基分子内聚合生成梯型聚合物(II).由于不易控制二次聚合的官能团完全按规整的分子内聚合,因而梯型聚合物的梯型结构不会很长,多为梯型齐聚物.



I　　II

在这些环的平面中,梯型的重复导致生成层状(layer)或镶嵌(parquet)聚合物,石墨是一个众所周知的例子.另外通过两亲单体的中心基团聚合也可得到聚合层不很稳定的层状聚合物.如利用一端带有极性基团和中心带有烯基的两亲单体,首先在一个 Langmuir 槽的极性表面形成有序的单分子层(I),然后通过分子向上的疏水尾端的疏水相互作用排列第二层(II).最后中心基团烯基聚合形成层状聚合物(III)(图 1.4).

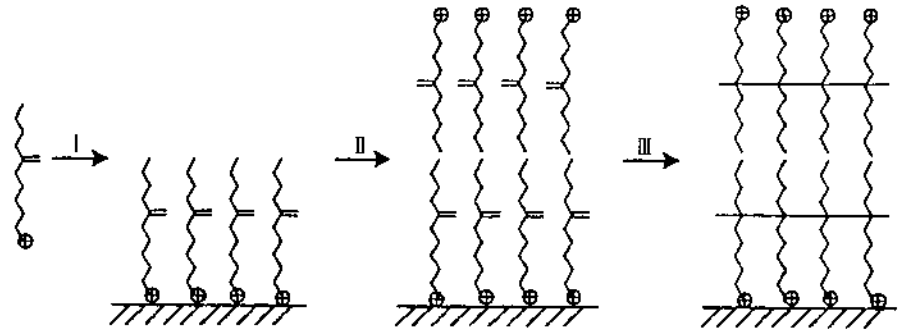


图 1.4　从 Langmuir-Blodgett 双层合成层状聚合物

⊕: 极性基团; ═: 乙烯基

片型聚合物(sheet polymer)是由几个层状聚合物组成的,它们要稳定得多.具有一个丙烯酸端基(acrylic end group)CH_2═CHCOO—和在中心有一个腈基 N≡C—的大单体自发地二聚成双层、自组装成近晶型液晶(I)见图 1.5.在双层中心的丙烯基聚合达 90%

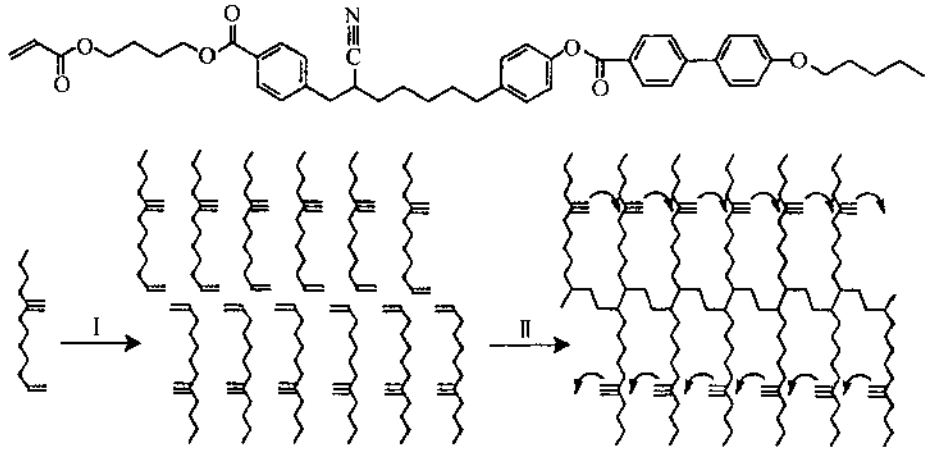


图 1.5　通过半液晶聚合的片型聚合物

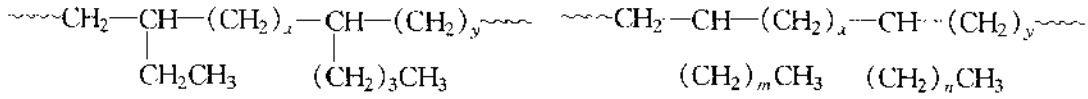
(11),腈基大约有 30%～50%转化为 $-N=C\diagup$ 基. 二层这样的 二聚体缝合在一起得分子量在 $10^7 \sim 10^9$ 之间、厚度约 10 nm 的片型聚合物. 但这种聚合是不完全的,所以尚有许多不溶不熔的产物.

§1.1.5 支化和交联高分子

通常条件下合成的高分子多为线性长链状高分子. 但是,如果在加聚过程中存在自由基的链转移反应或双烯类单体中第二双键的活化,或在缩聚过程中存在三个或三个以上官能度的单体,皆可生成支化或交联的高分子.

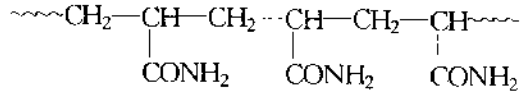
支化高分子含有连接三个以上子链的支化点,这些子链可以是侧链或是主链的一部分.

按照支链长度的不同可将支化高分子分为短链支化和长链支化. 从主链上分出的齐聚物分支称做短链支化,高分子的分支叫做长链支化. 例如,在乙烯自由基聚合期间的反应生成支化物:

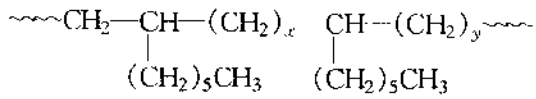


短链支化 ($x, y \gg 1$)　　长链支化 ($x, y, m, n \gg 1$)

然而,具有链状取代基的单体聚合生成的高分子不叫做支化高分子. 例如:聚丙烯酰胺(PAM)及线性低密度聚乙烯(LLDPE)



PAM, 非支化的均聚物



LLDPE, 乙烯和约 8% 1 辛烯的非支化的共聚物

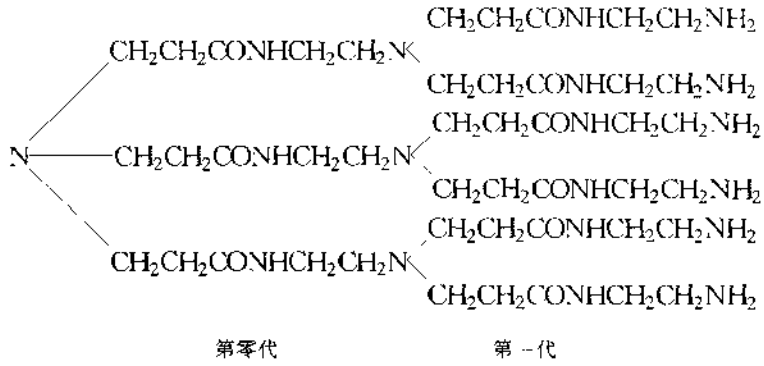
按照支链连接方式的不同可将支化高分子分为无规(树状)、梳型和星型支化的高分子.

如果不同长度的侧链沿着(假想的)主链和沿着侧链是无规分布的,属无规支化高分子,由于它们类似于树木,故也叫树状高分子(tree polymer).

一些线性链通过三官能的支化点沿一条主链以较短的间隔排列生成的高分子为梳型高分子(comb polymer). 它们可以通过大单体(给予有规整间隔)聚合或者通过从主链上进行接枝(给予不规整间隔)来合成.

若从一个公共的核伸出三或多个臂(支链)则称为星型高分子(star polymer). 从不同的单体已经合成了每个核具有 128 个臂的星型高分子. 假如所有的臂都是等长的,这样的星型高分子称做是规整的. 在臂的末端带有多官能度的星型高分子还可以再加其他的单体,生成的高分子做为二级支化的星型高分子,如果所有支化点具有同样的官能度和支化点间链段是等长的,则叫做树枝链(dendrimer). 例如,以 NH_3 做为三官能度的核,进行丙

烯酸甲酯的 Michael 反应，生成中间体 $N(CH_2CH_2COOCH_3)_3$，大量过剩的 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 将其转化成 $N(CH_2CH_2CONHCH_2CH_2NH_2)_3$ 做为扩展的核胞（第零代）. 丙烯酸甲酯的进一步 Michael 加成和接着用过剩的 $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 反应给出具有 6 个氨基的第一代氨基胺树枝链. 图 1.7 中画出了有 12 个氨基 24 个官能度的第二代氨基胺树枝链示意图.



用这种从里到外的两分枝方法已合成到第九代树枝链. 只要小心地实验，这样的树枝链的分子量分布很窄，从每个分子的聚合度而言它们是分子上均一的.

又如聚丙烯亚胺树枝链（DAB-dendr-$(NH_2)_x$）. 从 1,4-二氨基丁烷开始，与 4 个丙烯亚胺单体加成，得到具有 4 个氨基端基（$x=4$）的第一代聚丙烯亚胺树枝链. 丙烯亚胺单体逐步加成可得到最多第五代树枝链（$x=8$, 16, 32, 64），如图 1.6. 由于树枝链最外壳中的空间限制，不可能很好地合成更高代的产物.

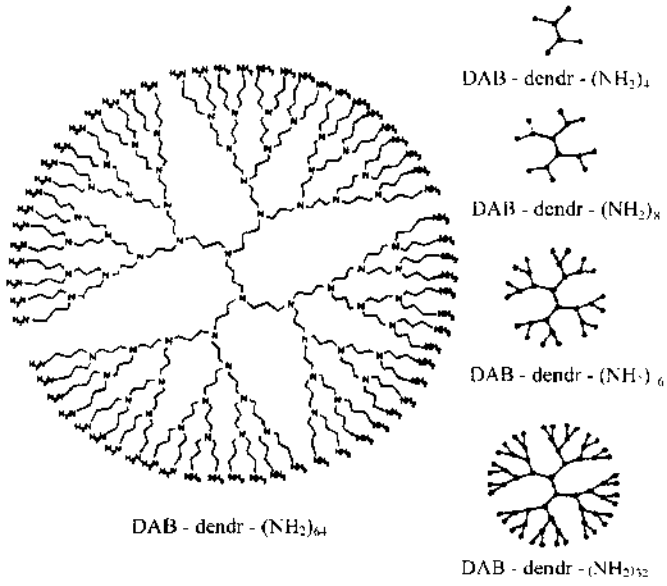
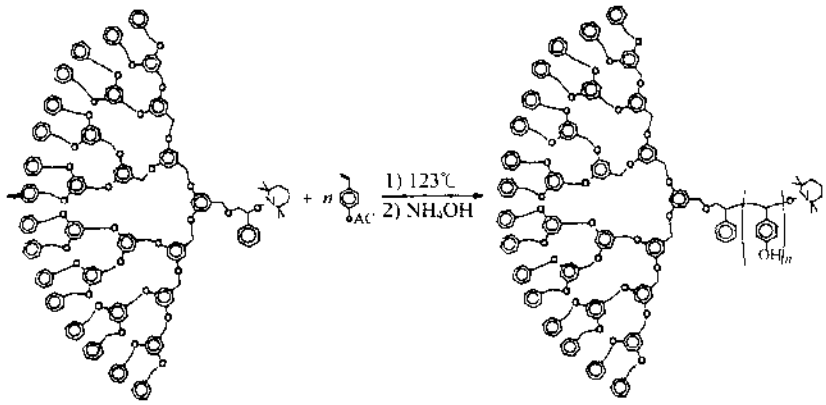


图 1.6　1,4-二氨基丁烷聚丙烯亚胺树枝链 DAB-dendr-$(NH_2)_x$ 的分子结构和较低代树枝链（$x=4,8,16,32$）示意图

还可以用官能化的树枝链链段制备杂化结构高聚物. 如用四甲基-1-氧化哌啶官能

化的树枝链制备树枝链-聚苯乙烯杂化结构，如下式：



树枝链是一类新的超支化分子，高度支化的结构使得它们的物理化学性质有时与线性分子大相径庭，比如其溶液的黏度随分子量增加出现极大.许多不寻常的性质使其无论在有机合成上，还是在药物科学方面都有许多潜在的用途.

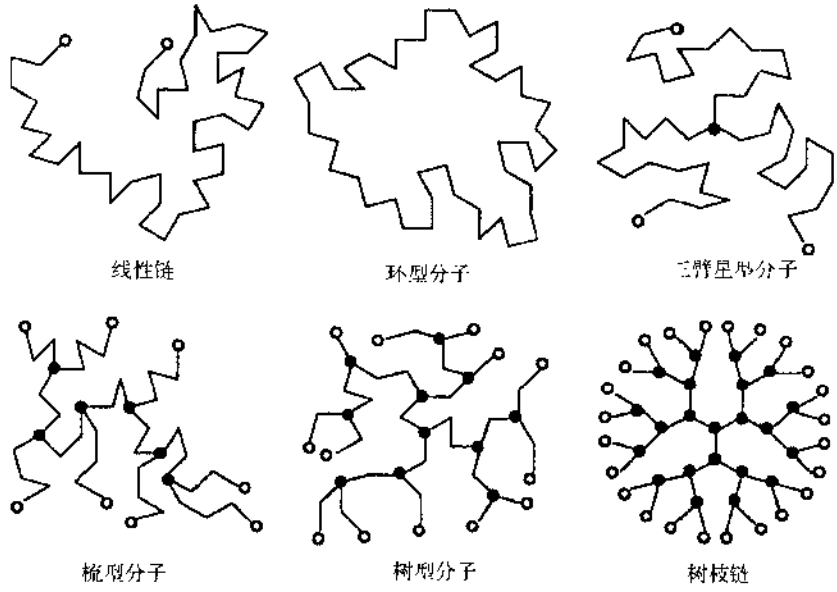


图 1.7　每个有 45 个单体单元的各种聚合物分子二维联结示意图

●：三官能度支化点；○：末端基团

当体系中所有高分子链通过许多键互相联结成一个由“无限大”的分子组成的网，即为交联高分子，它们是既不溶解也不熔融的，只有在交联度不太高时能在某些溶剂中溶胀.比如以亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、丙烯酸及酯类经自由基聚合制备交联度不高的凝胶，在水中吸水溶胀，吸水率可达 400～1500g·g^{-1}，是很好的高吸水材料.

网络结构除通过分子内和分子间的共价键形成以外，也可以通过分子间的物理连接比如离子簇、结晶、微相甚至于链的机械缠结形成，这种非共价键的物理网络结构原则上是可以溶解的，在一定条件下也是可逆的.

两个独立的网络彼此互穿形成互穿网络，而在另外一种非交联的聚合物基质中形成网络的物质叫半互穿网络.

§1.2 构　　型

§1.2.1 高分子异构体

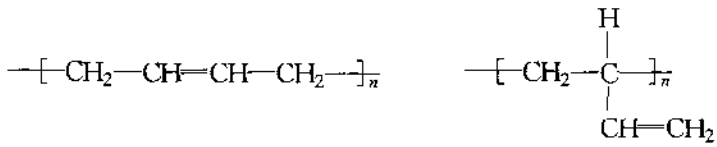
如前所述，构型指的是通过化学键固定的分子中原子的空间排列，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组.按照这一基本定义，由同样数目的相应原子以不同的排列方式组成的分子同分异构体是分子链构型范畴的问题.同分异构体分为两种：一种是具有同样组成的分子的原子彼此以不同的序列连接的称为构造同分异构体，简称构造异构体，如在§1.1.1节中讲到的由同样单体单元但不同键接方式生成的高分子；另一种是具有相同原子序列但不同空间排列的原子组成的分子，称为立体同分异构体，简称立体异构体.

历史上，立体异构体是按照能量势垒分为构型和构象异构体，或者按照对称性分为对映和非对映异构体(或称镜像重合和非镜像重合异构体)，简称对映体和非对映体.

按定义，两种构型异构体是通过"高"能量势垒分离的，在一定条件下可以分离得到纯物质.两种构象异构体是通过"低"能量势垒分离的，构象的转换只是通过单键的旋转，不需要化学键的断裂和重组.

具有同样化学组成的两个对映体是像左、右手一样的镜像重合体.它们使偏振光的平面向相反方向转动，表现出不同的旋光性，所以也叫做旋光异构体.相等量的两种对映体混合，手性在外部得到补偿，失去光学活性，结果得到一个没有旋光性的物质，称为外消旋混合物或是外消旋的(recemic).如果一个分子自身含有两个相反的手性中心，则手性在内部补偿了.同样，这样的化合物是非手性和无旋光性的，称为内消旋化合物(mesocompound).

例如，从1,3-丁二烯单体($CH_2=CHCH=CH_2$)用配位聚合方法，可以合成：



聚1,4-丁二烯　　聚1,2-丁二烯

显然，这两种聚合物分子的单体单元具有相同的化学组成(C_4H_6)，不同的键接序列，它们属构造异构体.

而且，由于构造的差异导致这两个构造异构体又各具不同的构型异构体.主链上带有双键的聚1,4-丁二烯，按照内双键上的基团在双键两侧排列方式的不同而有顺式与反式构型，称其为几何异构体；双键在侧链上的聚1,2-丁二烯，由于链节中含有不对称碳原子而具有多种旋光异构体.这两种异构同属高分子链的立体构型，或构型异构体，其命名法来自有机结构化学和IUPAC.

在具体讨论高分子链的(立体)构型之前，首先介绍如下七个基本概念：

1. 构型基本单元(configurational base unit)：一个构型基本单元是一个构造重复单元，其构型是由在高聚物分子主链上的立体异构体的一个或多个键接位置所确定的.

2. 构型重复单元(configurational repeating unit)：一个构型重复单元是含有一种、二种或更多种的相继连续的构型基本单元的最小单位.构型重复单元确定了在高聚物分子主链上立体异构体的一个或多个键接位置上构型的重复性.

3. 立体重复单元(stereorepeating unit)：立体重复单元是一个构型重复单元,其高聚物分子主链上立体异构体的所有键接位置上的构型均是确定了的.

4. 规整高聚物(regular polymer)：它的构型基本单元和其构造重复单元是一致的.

5. 有规立构高聚物(tactic polymer)：是其分子可以仅用一个,以一种简单序列排列的构型重复单元描述的规整高聚物.

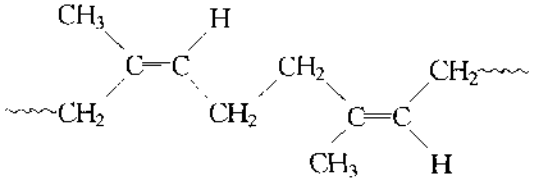
6. 无规立构高聚物(atactic polymer)：是指其分子可用一些数目相等的、可能的、并按无规序列分布键接的构型基本单元来描述的一种规整高聚物.

7. 立体规整高聚物(stereoregular polymer)：是指其分子可仅用一个,以一种简单序列排列的立体重复单元来描述的规整高聚物.

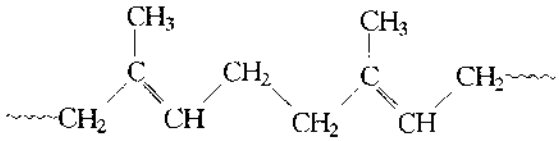
§1.2.2 几何异构体

如上所述,双烯类单体进行1,4加成反应制得的高聚物,其分子链中含有内双键,可以构成顺式和反式两种几何异构体.

例如：从2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)得到1,4-聚异戊二烯$+CH_2C(CH_3)=CHCH_2+_n$在2,3位置有碳-碳双键.这些聚合物可以是顺式(*cis*,分子链位于双键同一侧)或是反式(*trans*,分子链位于双键的两侧)有规立构、或是两者兼有之,这将取决于反应催化剂体系.



E-isomer(*cis*)
天然橡胶



Z-isomer(*trans*)
古塔坡胶

天然橡胶含有98%以上的顺式1,4-聚异戊二烯及约2%的3,4-聚异戊二烯,柔软而具有弹性.古塔坡胶为反式1,4-聚异戊二烯,有两种结晶状态,在室温为硬韧状物.

§1.2.3 旋光异构体(链节中含一个C*)

由§1.2.1中定义可知,含有不对称碳原子(饱和碳氢化合物分子中的碳原子形成一个锥形四面体的四个共价键上连接的原子或取代基不相同的碳原子为不对称碳原子,记为C*,又称手性原子)的有规立构高聚物和无规立构高聚物皆属规整高聚物.

有规立构高聚物是以确定了大分子主链上立体异构体的部分而不必是全部键接位置上构型的构型重复单元来描述的高聚物.而全部键接位置上构型重复性都确定的高聚物分子是用立体重复单元来描述,它们是一类特殊立构的高聚物,被命名为立体规整高聚

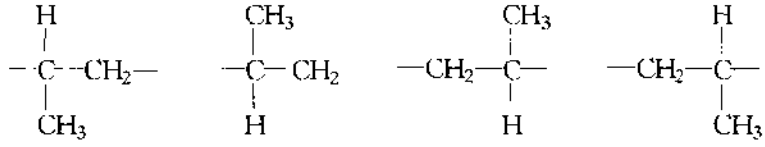
物.

例如:规整高聚物聚丙烯(PP)$+CH(CH_3)CH_2+_n$,其大分子有2个可能的构造重复单元

$$—CH(CH_3)CH_2— \quad 和 \quad —CH_2CH(CH_3)—$$

I　　II

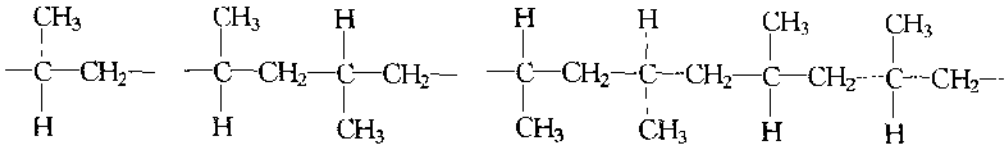
由于其大分子两端的链节不完全相同,在链节单元中有一个不对称碳原子,就有2种旋光异构单元存在.每个构造重复单元对应有2个不同的构型重复单元.



I_a　　I_b　　II_a　　II_b

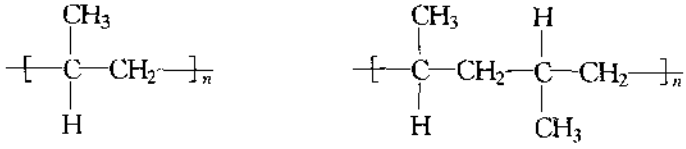
其中,I_a和I_b、II_a和II_b分别是互为不能叠加重合的镜像,称为对映体(enantiomers).I_a和II_a、I_b和II_b分别是组成相同但不互为镜像,称为非对映体(diastereomers),这是因为它们是从两个不同的构造基本单元衍生来的.

聚丙烯最简单的、可能的立体重复单元:



III　　IV　　V

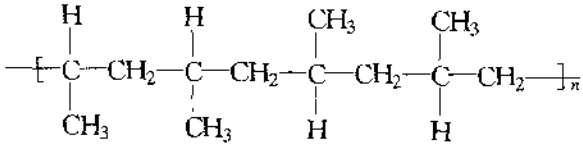
由式III和IV的重复将形成相应的立体规整高聚物,它们分别是全同的(isotactic, *i*)和间同的(syndiotactic, *s*)聚丙烯:



i-PP　　*s*-PP

一个全同的重复单元是由一个构造重复单元组成的,而一个间同的重复单元是由2个镜像的构型重复单元形成的.

由立体重复单元V的重复形成相应的立体规整高聚物——假想的杂同(heterotactic, *h*)聚丙烯:



h-PP

一个杂同的单元由3个单体单元组成,如取式V中的前3个,那么这样的杂同三元组的重复不是生成立构交替变化的杂同高聚物$+It\text{-}alt\text{-}St+_n$,而是生成立构周期

(periodic)变化的~IT-per-ST-per-ST~$_n$；同样，如取式 V 中后 3 个做为杂同三元组的重复，不是生成杂同高聚物~ST-alt-IT~$_n$而是~ST-per-IT-per-ST~$_n$.

“全同”和“间同”等的分类是根据从高分子主链一端向另一端看去围绕立体异构中心的相对构型来确定的，图 1.8 的费歇尔(Fischer)投影式是根据具有顺式构象分子的三维立体式在平面上的投影.

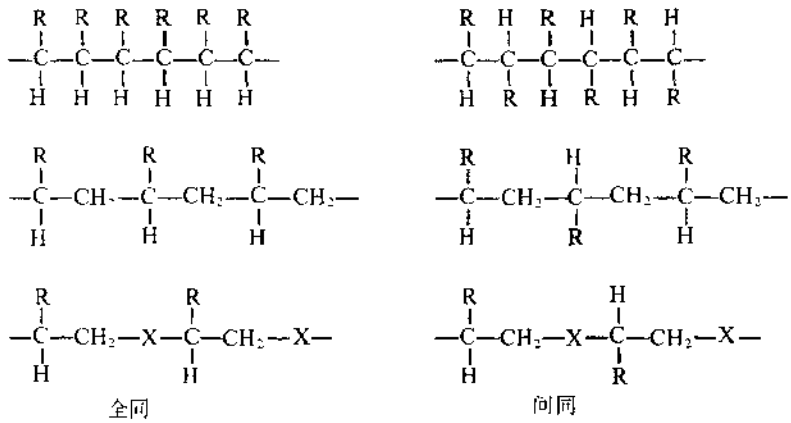


图 1.8　全同和间同聚合物的 Fischer 投影

全同高聚物的相对构型无论从主链的左边或右边起始都是一样的. 在具有—CHR—构造重复单元的全同聚合物分子中，H 和 R 总是各在链的一侧(图 1.8)，而在间同高聚物分子中，H 和 R 总是分别交替分布在主链的两侧(图 1.8).

如果 X 是 CH_2，O 或 NH，这些聚合物是立体规整的和有规立构的；如果 X 是 CHR′，那么这些聚合物是有规立构的而不是立体规整的.

相对构型与有机化学中的绝对构型是不同的. 绝对构型是考虑一个立体异构单元的中心相对于原子序数最小的原子或取代基的构型，如对于有机物乳酸的两个构型(图 1.9)，按图中的(i)，与不对称碳原子连接的四个基团中，原子序数最小的氢原子位于观察者的对面，按顺序规则，由原子序数最高的—OH 经—COOH 到序数最低的—CH_3 是顺时针的，按 IUPAC 命名法建议，它的构型用 *R*(*reerns*，拉丁文“右”字的字首)表示，而(ii)中—OH 经—COOH 到—CH_3 是反时针的，它的构型用 *S*(*sinister*，拉丁文“左”字的字首)表示，于是，看到按此法命名的(*R*)-乳酸或(*S*)-乳酸的名字，就知道其构型.

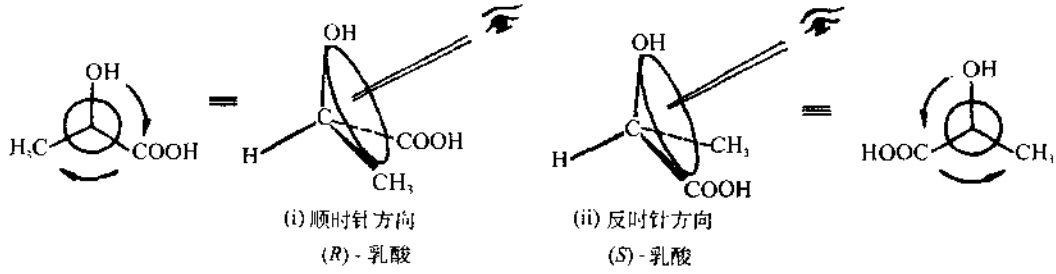


图 1.9　乳酸的构型

从IUPAC命名的绝对构型 R 和S 来分析，可知，无论 i-PP 还是 s-PP 都不是光学活性的．按照对光学活性结构式的表示方法——费歇尔投影式，i-PP 和 s-PP 可分别表示于图 1.10．

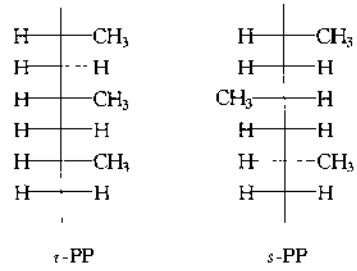


图 1.10　全同和间同聚丙烯的 Fischer 投影式

如果设具有异丙基和异丁基端基的 PP，即 $(CH_3)_2CH[CH_2CH(CH_3)]_nCH_2CH(CH_3)_2$，取其 7 个链节的 Fischer 投影如图 1.11 所示．

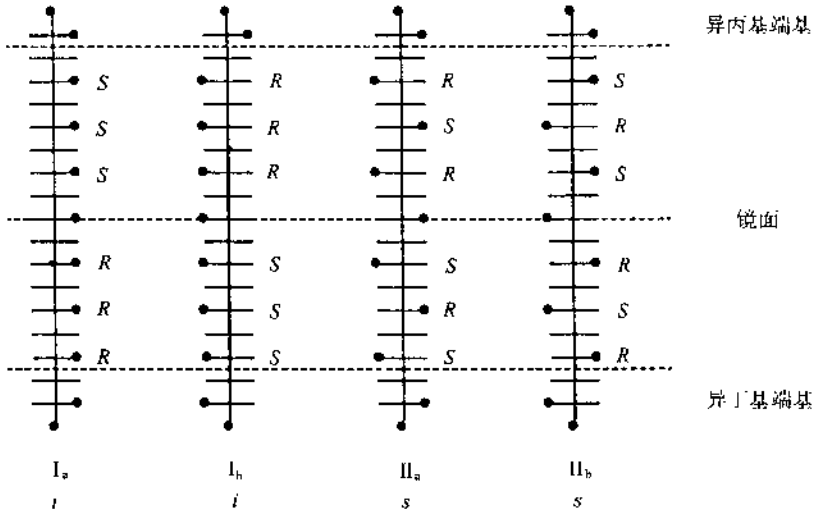


图 1.11　具有异丙基和异丁基端基 PP 的 7 个链节的 Fischer 投影图

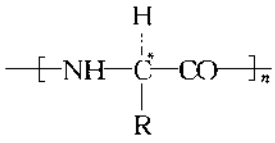
R 和 S 为绝对构型；● 表示甲基

遵照对化合物绝对构型的表示方法，将图 1.11 中含不对称碳原子的链节分为 R 和 S(即右旋和左旋绝对构型)，这些分子上的 R 和 S 的确是两种对映结构的链．然而，如果对于无限长的高分子链和相似的末端基团，每个分子在链的中心都存在一个镜面；对 i-PP，I_a 和 I_b 链无论是从 R 还是从 S 开始，都是一半 R 构型和一半 S 构型，链是内消旋(meso)和非手性的；对 s-PP，II_a 和 II_b 绝对构型 R 和 S 是交替的，因此整个长链分子也是无光学活性的．

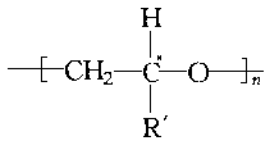
此外，像聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等碳链高分子以及聚甲醚类都有与聚丙烯相类似的无光学活性的立体规整高分子异构体，这就是说，对子具有—CH_2—$HC^{\diamond}$(R)—CH_2—及—O—(R)$C^{\diamond}$(R′)—O—这类构造单元的高分子，由于碳原子 $C^{\diamond}$的 4

个取代基中的2个是一样的，就整个分子链的有规立构(相对构型)而言，其准手性原子—HC*(R)—的行为像手性的.然而由于内消旋或外消旋作用，即使空间规整性很好的高聚物也没有旋光性.

只有像聚α-氨基酸和聚乙基醚等类合成高聚物，分子链中具有真正的不对称碳原子，链节之间无消旋作用，高分子具有旋光性，属真正的旋光立构高分子.

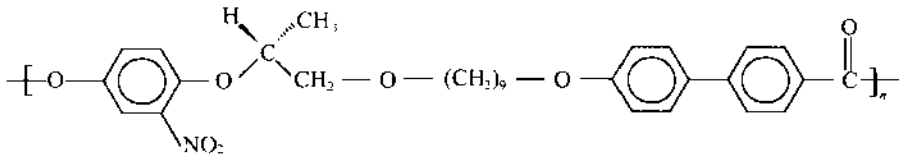


聚α氨基酸



聚乙基醚

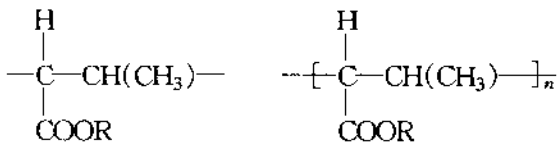
许多生物大分子和药物大分子都具有旋光性.目前，具有旋光性的高分子也已不断地被合成出来，比如最新合成的具有左手性螺旋结构的类生物右手性聚酯，结构如下：



§1.2.4 旋光异构体(链节中含一个以上C*)

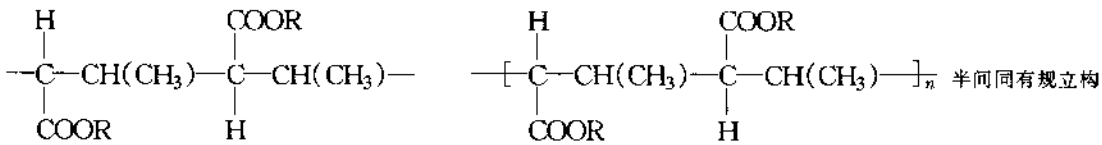
高分子链节中含有双不对称碳原子的高聚物如$\{CH(COOR)CH(CH_3)\}_n$，其构造重复单元为—CH(COOR)CH(CH_3)—，原则上可以生成4种半有规立构高聚物和3种立体规整高聚物.

当仅考虑酯基形成主链的键接位置具有确定的立体化学结构时，其构型重复单元和相应的有规立构高聚物表达式分别为：



半全同有规立构

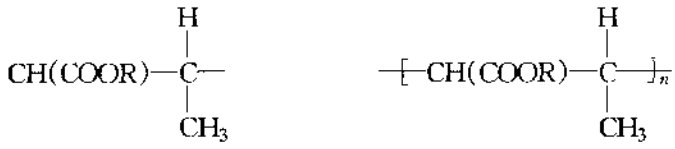
I　　I_a



半间同有规立构

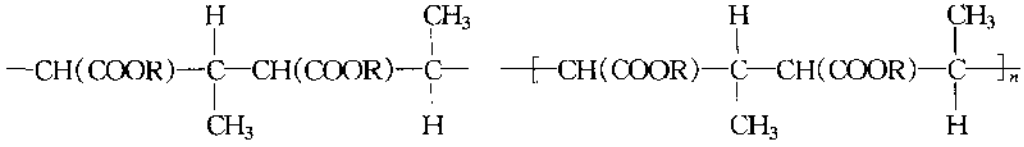
II　　II_a

当甲基和酯基的情况对换时为



III　　III_a

半全同有规立构

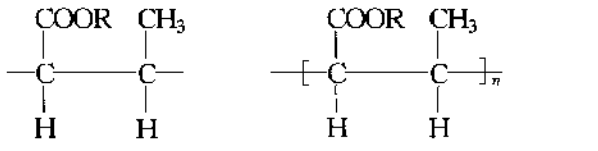


IV　　IV_a

半间同有规立构

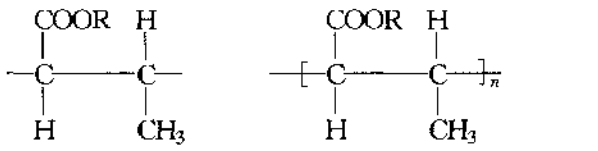
高聚物 I_a～IV_a，由于只是确定了大分子主链上部分而不是全部立体异构单元的键接位置上的构型，因而不属立体规整高聚物，是有规立构高聚物，也叫做半有规立构高聚物(hemitactic polymer)，即分子主链中只有一半的立体异构体的构型是有规的. 其中 I_a 和 III_a 及 II_a 和 IV_a 分别称为半全同和半间同有规立构高聚物. 用某些茂金属催化剂可得到半有规立构高聚物.

该高聚物可能的 3 种立体重复单元及相应的立体规整高聚物分别为：



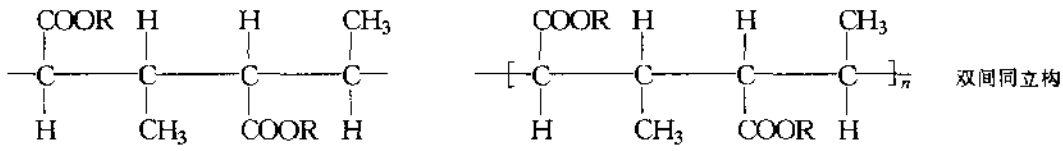
V　　V_a

叠同双全同立构
(erythrodiisotactic)



VI　　VI_a

非叠同双全同立构
(threodiisotactic)



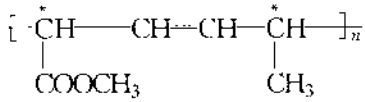
VII　　VII_a

双间同立构

V_a～VII_a 也统称为双有规立构高聚物(ditactic polymer).

综上可知，一种立体规整高聚物总是有规立构高聚物，但是反之不成立，因为有规立构高聚物不必在主链中所有的立体异构体的键接位置都是确定了的.

纳塔曾用 1,3-丁二烯的衍生物通过 1,4-加成聚合得到含有三个不对称点的高聚物(两个不对称碳原子和一个双键).



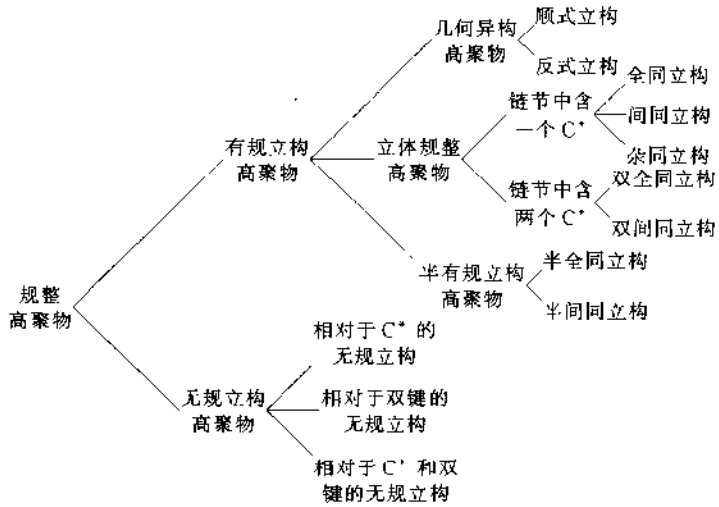
按照基团的立体构型，可以排列出八种具有三重有规立构的高聚物(tritactic polymer).

§1.2.5 无规立构高聚物

通常配位催化剂定向聚合制得的高聚物是有规立构的，而自由基聚合制得的高聚物是无规立构的.

所谓无规立构高聚物可以是对不对称碳原子 C* 而言是无规立构的，即无规高聚物的分子是由两种旋光异构单元完全无规键接而成的，它们既不是全同的也不是间同的占主导地位；也可以是对双键而言是无规立构的，即若高聚物中含有一些数目相等的按无规分布键接的呈顺式或反式构型双键的单元，则这种高聚物为对于双键呈无规立构的高聚物.另有既含双键又含不对称碳原子的高聚物，也可能对于两种异构体的中心都是无规立构的.

综合 §1.2.1～§1.2.5 内容，具有不同立体构型的规整高聚物种类归纳如下表：



实际上，大多数聚合物分子既不是100%全同也不是100%间同，总是有构型缺陷的.其构型基本单元分布存在介于完全规则分布和完全无规分布及全顺式和全反式(对几何异构体)之间的可能的空间排列情况.这需要用有规立构度的概念来描述.有规立构度是指在高聚物主链上，构型重复单元顺序联结的规整程度.具有构型缺陷的旋光异构高聚物链的有规立构度可以通过有规立构 J(二、三、四、…)-重键接的比例和序列来描述.核磁共振是确定有规立构度的最重要的方法.

§1.3 构　　象

“构象”是有机化学的名词，表示在单键周围的原子和原子基团的旋转产生的空间排列.在大分子科学中，这样的构象叫做微构象或局部构象.高聚物分子具有沿着主链的微

构象序列，从而导致宏构象或分子构象(molecular conformation)(IUPAC).

§1.3.1 微构象和宏构象

微构象(microconformation)又称高分子主链键构象，即是高分子主链中一个键的构象.它是由分子的构造和构型决定的，同时在链中采取哪些种类的微构象还依赖于温度和高聚物分子同分子周围环境的相互作用.因此，高分子链在溶液、熔融和结晶态中的宏构象(macroconformation)可以不一样，即高分子链的形状不同.

图1.12是描述A—B—C—D分子"链"的微构象示意图.其中A_i—B_j—C_k平面和B_j—C_k—D_l平面之间的旋转角θ(两面角)决定键合原子或基团(如A_i—B_j)和非键合原子或基团(如D_l原子)之间的相对空间位置.链原子D_l以固定键长b(C_k—D_l)和固定键角τ(C_k)围绕延伸的B_j—C_k轴做圆周运动，在图示的例子中，原子优先以反式(●)和左右式(○)位置存在，链原子E_m采取类似的位置，图中所有链原子均处于旋转角$\theta_T=180°$的反式构象；两个左右式构象相当于旋转角$\theta_G=\pm60°$.

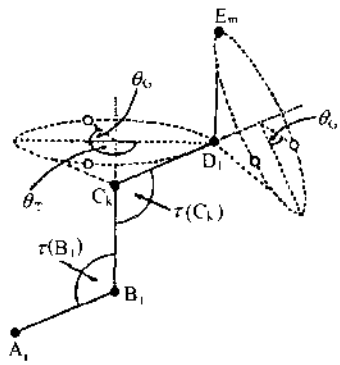
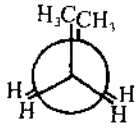
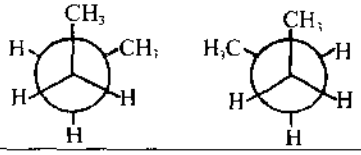
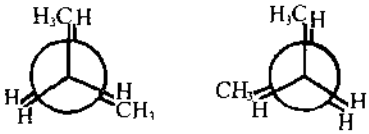
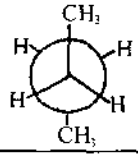


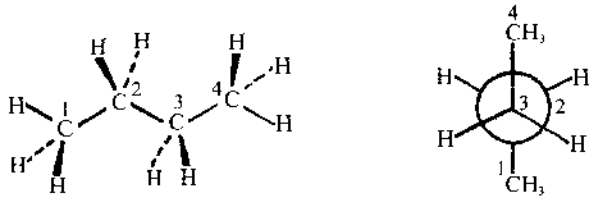
图1.12 围绕链键旋转示意图

D_l原子围绕延伸的B_j—C_k轴旋转可产生无限的微构象，然而，从能量观点上，其中只有反式(●)和左右式(○)的是可几的.

1981年，IUPAC大分子命名委员会以小分子正丁烷(CH_3—CH_2—CH_2—CH_3)为例定义了高聚物分子的微构象(以相邻碳原子上的甲基之间的夹角(两面角)为准)及符号如下：

纽曼式投影	两面角	构象	符号
	0°	顺式(*cis*)	C
	±60°	左右式(*gauche*)	$G^+(60°)$,$G^-(-60°)$
	±120°	反左右式(*anti gauche*)	$A^+(120°)$,$A^-(-120°)$
	±180°	反式(*trans*)	T

正丁烷分子立体结构式与纽曼投影间对应关系的一个例子如下：



上面是最稳定的正丁烷构象，四个碳原子在一个平面上，相邻碳原子的氢原子都处于最远的交叉型位置.

图 1.13 是丁烷分子的三重内旋转势能曲线. 其中，60°，180°和 300°(−60°)是势能曲线上的低谷. 丁烷的反式构象(T)能量最低，分子中的两个甲基是最远离的；两个左右式构象(G^+，G^-)存在局部的能量最低. 这些是最稳定、出现几率最大的微构象，或称最可几构象. 它们几乎完全排斥了顺式(能量极大)和反左右式(能量局部最大)构象的存在.

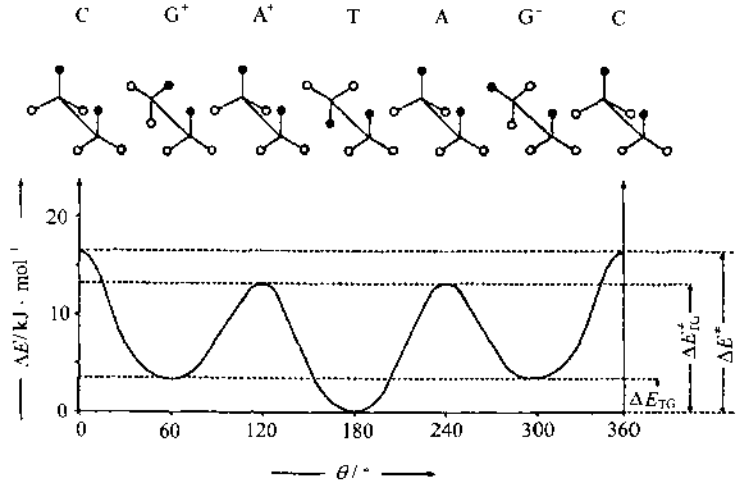


图 1.13 丁烷理想构象和旋转势能曲线

●：甲基 ○：氢原子

最低能量微构象和较高能量微构象之间的能量差叫做构象能，例如反式(T)和左右式(G)构象之间的能量差 ΔE_{TG}. 从一种构象转变成另一种微构象的活化能是旋转势垒，例如从反式(T)转变到左右式(G)的活化能 $\Delta E^{\neq}_{TG}$. 对丁烷分子，$\Delta E^{\neq}_{TG}\approx 13kJ\cdot mol^{-1}$，对于 $-CH_2COOCH_2-$ $\Delta E^{\neq}_{TG}\approx 2.1kJ\cdot mol^{-1}$，因为这样的势垒室温下分子间的碰撞即可克服，原子和基团可以围绕链键旋转，致使构象异构体可以迅速地互相转化. 因此在任何时间孤立的链都可以采取许多宏构象，除非受到特殊相互作用的阻碍.

宏构象是由于微构象和微构象序列导致的高分子链的构象.

以聚合度 1002 的聚甲撑为例，$+CH_2\frac{}{}_{1002}$. 这 1002 个 C—C 单键如果任意选择前述的反式(180°)和左右式(±60°)的微构象，这一个孤立的聚甲撑分子将有 $3^{1002-2}=3^{1000}$ 个宏构象. 这就是大分子链单键旋转导致大量宏构象的内涵.

§1.3.2 晶体中高分子链的宏构象

沿高分子链的微构象序列导致高分子的宏构象，它决定高分子的形状．在极限情况下，这些序列可能是完全规则的或是完全无规的．

当高聚物分子本身的构造是规整的以及不存在围绕链键的旋转时，可以观察到宏构象的规整序列．通常高聚物在结晶态，分子链在晶体格子中的紧密堆积阻碍单键旋转．在晶体中宏构象的类型是由微构象序列决定的，而微构象本身受立体和静电效应控制．

如果所有取代基是一样的并且是较小尺寸的，则具有最低能量的微构象——常常是反式构象(T)(如图 1.13)决定高分子链的宏构象．例如有很小氢原子的聚乙烯，以锯齿链反式构象$[T]_n$结晶．

然而，如果相近基团间或第 1 个、第 3 个、第 5 个、……基团间的空间位阻迫使各个链键呈左右式构象，并且如果不同符号(+和−)的左右式构象不能彼此连续，那么高分子链必定会采取螺旋状．这些高分子链采取螺旋形的、圆柱体螺旋的宏构象．比如全同聚丙烯(*it*-PP)$\text{-}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_n$，如果每个单体单元都取聚乙烯链式的反式排列，则其相邻取代基之间距离太近至 0.25～0.26nm，这样势必互相排斥，必然采取反式(T)左右式(G^+或G^-)不同交替方式的构象．对于 *i*-PP 而言，宏构象$[TG^+]_n$和$[TG^-]_m$是同样合理的，因为准手性基团—$\text{CH}(\text{CH}_3)$—位于类似的链单元的两侧，即—$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$—和—$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$—．因此，*i*-PP 相当于等量的左手和右手的 3_1 螺旋，即分子链的每一螺旋周期包含三个单体单元．

在许多极性链中，静电效应、但不是排斥力占优势．这样的分子一般采取在相邻电子对和/或电负性物质之间的左右式相互作用的最大可能数目的微构象．聚甲醛$[\text{OCH}_2]_n$的氧原子的 2 个未分享的电子对导致全部左右式宏构象$[G^+]_n$和$[G^-]_m$成为最低能量构象．

甚至在高聚物链中能发现反左右式(A^+和A^-)和顺式(C)构象．1,4-反式聚丁二烯$[\text{CH}_2\text{CH}{=}\text{CHCH}_2]_n$的最低能量形式是$[A^-TA^+T]_n$．聚二甲基硅氧烷的宏构象是$[CT]_n$，该高聚物的全反式构象$[T]_n$能量竟然比顺-反式构象能量多 13.3kJ·mol^{-1}．

§1.3.3 熔体和溶液中高分子链的宏构象

在晶体中，分子在晶格中的紧密堆积提供了外部的稳定作用，高分子链得以保持其锯齿链或螺旋状等形态．在较高温时，热能已足以克服旋转势垒，整个分子链不再受迫采取规整的周期的微构象序列，微构象的周期序列偶尔被"错的"微构象打断．于是棒状螺旋数次被打破，最后采取全部线团的宏构象．依赖于高聚物的构造和构型，这样的线团可以具有各种类型微构象的无规序列．即使螺旋本身也可能形成无规线团，只要其分子量足够高，不管局部构象如何，总的形状(宏构象)总是松散的高斯线团．中子小角散射实验结果证明，熔融状态下聚乙烯分子的宏构象是无规线团，其均方半径的大小与在 θ 溶剂中的无扰尺寸近似．

有些高分子的宏构象是靠分子内氢键来内部稳定的，如多数聚 α-氨基酸，虽然分子上的取代基也同某些溶剂相互作用，但是这种相互作用不够强，不足以破坏分子内氢键，因而整个分子在溶液中仍然保持其螺旋结构．

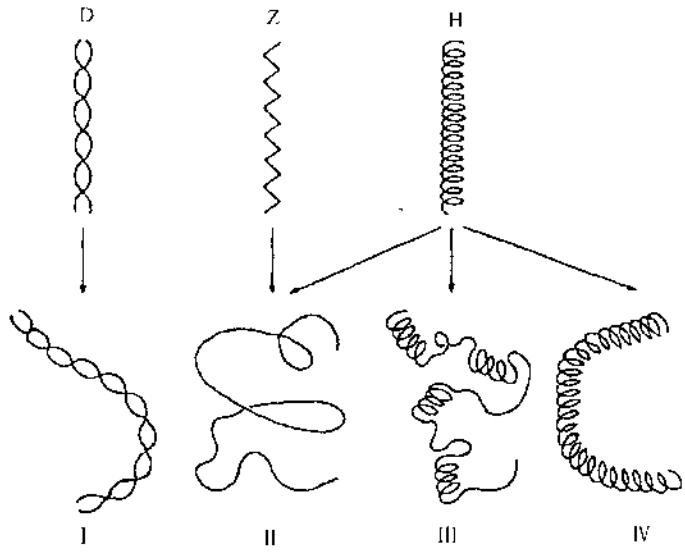


图 1.14　高聚物链的宏构象(形状)

D：双螺旋，如脱氧核糖核酸；

Z：锯齿链，如在伸展链结晶体中的聚乙烯；

H：单螺旋，如结晶聚丙烯和聚 γ-苯甲基-*L*-谷氨酸酯；

I：双螺旋在低分子量 *M* 时形成蠕虫状链(在高 *M* 时形成无规线团)，如：脱氧核糖核酸在稀盐水溶液中，25℃；

II：无规线团，如聚乙烯在二甲苯中，160℃；聚 γ-苯甲基-*L*-谷氨酸酯在二氯乙酸中，25℃；酚酞聚芳醚酮在氯仿中，25℃；

III：具有螺旋和无规线团链段的无规线团，如聚氧化乙烯在水中，25℃；聚甲基丙烯酸甲酯在乙腈中，44℃；

IV：在低 *M* 时，单螺旋形成蠕虫状链(在高 *M* 时，形成无规线团)，如：聚 γ-苯甲基-*L*-谷氨酸酯在 *N*，*N*-二甲基甲酰胺中，25℃.

参 考 文 献

[1] Elias H G. An introduction to polymer science. New York: Weinheim, 1997

[2] 应琦琼. 高分子链结构的概念. 见：朱普农等著. 高分子链结构. 北京：科学出版社，1996. 1～27

[3] 马德柱，何平笙，徐仲德，周漪琴. 高聚物的结构与性能(第二版). 北京：科学出版社，1995

[4] 何曼君，陈维孝，董西侠编. 高分子物理(修订版). 上海：复旦大学出版社，1990

[5] 严瑞瑄主编. 水溶性高分子. 北京：化学工业出版社，1998

[6] 邹新禧编著. 超强吸水剂. 北京：化学工业出版社，1996

[7] U.S.Pat, 4,320,224, 1982

[8] 陈天禄，袁雅桂，徐纪平. Preprints of the 1987 International Congress on Membrane and Membrane Processes, Tokyo, 1987

[9] Peiffer D G. Polymer,1990, 31: 2353～2360

[10] Bo S Q, Lu Z, Yang G J, Zhang Z M. International Conferences on Polymer Characterization, Denton, U S A, January 7～9, 1998, O-48

[11] Marvel C S, Sample J H, Roy M F. J Amer Chem Soc, 1939, 61: 3241～3244

[12] Grant D H, Grassie N. Polymer, 1960, 1: 125～134

[13] Kawakami H, Mori N, Kawashima K, Yamauchi A. Resins Rubbers Plastics, 1962, 2(15): 1909～1912

[14] Naylor R E Jr, Lasoski S W Jr. J Polym Sci, 1960, 44: 1～7

[15] Wilson C W, Santoo E R Jr. J Polym Sci, 1965, C(8): 97~112
[16] Jiang H Y, Chen T L, Bo S Q, Xu J P. Macromolecules, 1997, 30: 7345~7347
[17] Jiang H Y, Chen T L, Bo S Q, Xu J P. Polymer, 1998, 39(24): 6079~6083
[18] Vollemert B. Macromol Chem Rapid Commun, 1980, 1: 333~339
[19] Vollemert B. Macromol Chem Rapid Commun, 1981, 2: 467~472
[20] 郭鸣明. 高分子中的分子间相互作用. 见: 江明等编. 高分子科学的近代论题. 上海: 复旦大学出版社, 1997, 123~124
[21] Rene C, Van D, Michal B, Ger J M K. Polymer, 1998, 39: 2657~2664
[22] Leduc M R, Hawker C J, Dao J, Frechet J M J. J Am Chem Soc, 1996, 118: 11111~11118
[23] Overberger L G, Moore J A. Adv Polym Sci, 1970, 7: 113~150
[24] Bywater S. Adv Polym Sci, 1979, 30: 89~116
[25] Tomalia D A, Naylor A M, Goddard W A. Angew Chem, 1990, 102: 119~157
[26] Bovey F A. Polymer Conformation and Configuration. New York: Academic Press, 1969
[27] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 裴伟伟. 基础有机化学(上册)(第二版). 北京: 高等教育出版社, 1995
[28] 沈同, 王镜岩, 赵邦娣主编. 生物化学(上册). 北京: 人民教育出版社, 1980
[29] Li C Y, Yan D H, Cheng S Z D, Bai F, He T B, Chien L. Macromolecules, 1999, 32: 524~527
[30] 薄淑琴, 杨虹, 陈天禄. 功能高分子学报, 1991, 4(2): 147~152

(薄淑琴)

第二章　晶态高聚物结构

70年前，高聚物科学工作者已利用X射线衍射测得高聚物晶胞尺寸在1～2nm左右，但当时因很多受“胶体缔合论”束缚的科学家认为所谓大分子尺寸不会大于X射线测定的晶胞尺寸，由H. Staudinger提出的链长可达几百纳米的大分子概念遭到了强烈反对，Staudinger坚持自己发现大分子的科学真理，表现了高度勇气，开拓了一个崭新的研究领域. 由于他卓著的贡献，1953年，他的“链状高分子化合物的研究”被授予诺贝尔奖.

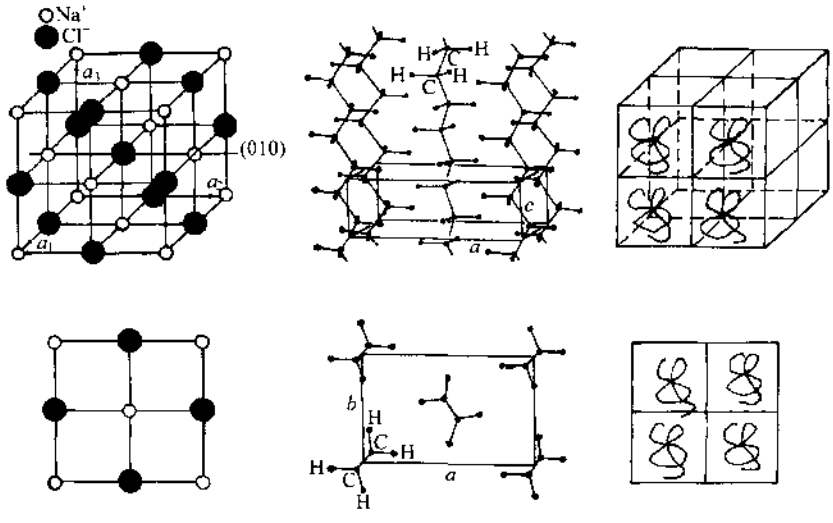
产生上述反科学真理的主要原因，是人们当时对高分子结晶的特点还不了解，下面先简述高分子结晶的特点.

§2.1　高分子结晶特点

高聚物晶体结构研究远比低分子要困难，目前尚无如低分子物质结构分析那样成熟的方法可循，高聚物结晶体与低分子晶体比较至少有下面几方面特点.

§2.1.1　晶胞由链段组成

高聚物晶胞是由一个或若干个高分子链段构成，除少数天然蛋白质以分子链球堆砌成晶胞外，在绝大多数情况下高分子链以链段(或化学重复单元)排入晶胞中，X射线衍射测得高聚物尺寸正是高分子链段(或重复单元)的长度. 这与一般低分子物质以原子或分子等作为单一结构单元排入晶胞有显著不同(图2.1)，晶态高分子链轴与一根结晶主轴平行.



(a)低分子晶体(NaCl)　(b)聚合物晶体(PE)　(c)蛋白质晶体示意图

图2.1　低分子物质晶胞与聚合物晶胞比较

§2.1.2 折叠链

高分子链在大多数情况下以折叠链片晶形态构成高分子晶体.

§2.1.3 高分子晶体的晶胞结构重复单元

构成高分子晶体的晶胞结构重复单元(b)有时与其化学重复单元(a)不相同(见下页表2.1).

§2.1.4 结晶不完善

由于高分子链内以原子共价键连接,分子链间存在 van der Waals 力或氢键相互作用,使得其结晶时,自由运动受阻,妨碍其规整堆砌排列,使高聚物只能部分结晶并且产生许多畸变晶格及缺陷——结晶不完善.所谓结晶高聚物,实际上是部分结晶,其结晶度常常在50%以下.单晶尺寸很小(<0.1mm),仅供电子显微镜(EM)用,不适用于X射线衍射.

§2.1.5 结构的复杂性及多重性

最近研究表明,结晶高聚物通常系结晶、非晶、中间层、"液态结构"、亚稳态等共存体系,常是处在热力学不平衡状态,因此它的熔点不是一个单一温度值,是一个温度范围(熔限).加于高分子一个很小外场力,有时可以在很大程度上改变部分高聚物中结晶-非晶的平衡态,有利于高分子结晶提高熔点.对高聚物结晶不仅要考虑如通常低分子结晶的微观结构参数,还要考虑高聚物的宏观结构参数见表2.2.

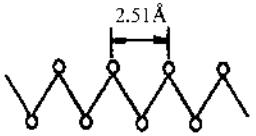
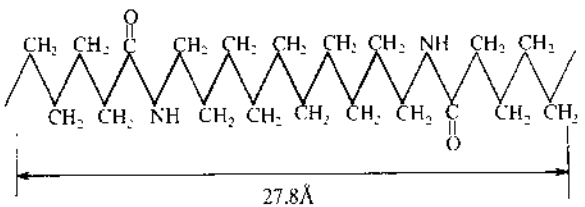
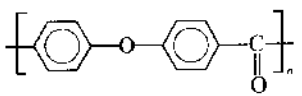
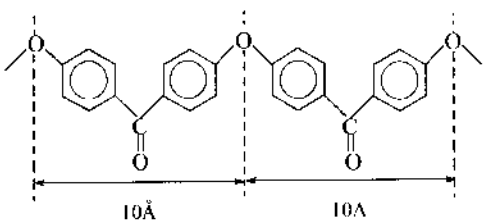
表 2.2 结晶高聚物结构参数

微观结构参数	宏观结构参数
晶格参数:$a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$	微晶尺寸 L_{hkl}
空间群	片晶厚度
单位晶胞内单体数目,N	长周期,L
分子构象	结晶-非晶中间层
原子坐标 $X/a,Y/b,Z/c$	晶格畸变
原子的温度因子: 各向同性:B 各向异性:B_{ij} $(i,j=1,2,3)$	次晶结构
结晶密度,ρ_c	结晶度 $W_{c,x}$
堆砌密度,k	

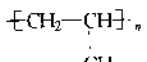
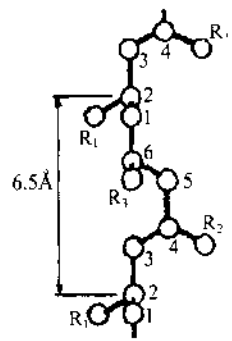
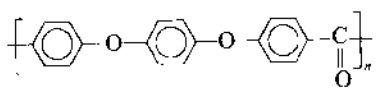
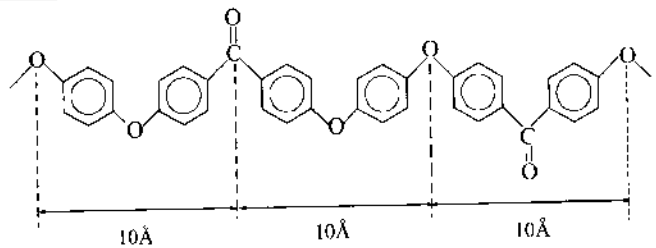
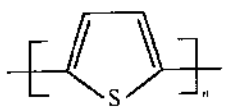
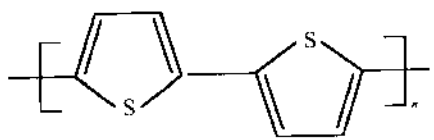
§2.2 高分子结晶过程及晶态结构模型

高聚物可以从不同始态:熔体、玻璃体及溶液中结晶,但大都遵循成核-生长-终止的方式进行,结晶总速率由成核和生长速率决定.高聚物材料实际加工成形过程中从熔体及玻璃体结晶尤为普遍和重要.图2.2系高分子从熔体及玻璃体结晶过程的示意图,从图中可以看到高聚物熔体可以经历不同途径形成晶态及非晶态(玻璃态),这些过程一般都经历了在热力学上不稳定状态,由熔体淬火得到的非晶态经加热(热处理)到 T_g 以上可获得晶态结构.图2.3系一个典型液晶高分子DSC谱图.高分子液晶态属高分子亚稳态一种,从图2.3可知,高分子从各向同性态(T_i 以上)及从液晶态(T_m 与 T_i 间)分别冷却结晶,其经历过程、机理、以及终态结构应有所不同.应该指出,对于许多液晶高分子不像图2.3的DSC曲线相转变过程明显,致使确认困难.目前大量事实已证明,从不同始态结晶得到的晶态-I和晶态-II(图2.2)在聚集态结构方面常常存在明显不同(图2.4~2.8).

表 2.1　聚合物化学重复单元(a)及晶体结构重复单元(b)

聚合物	a	b	N	Z	L
		a－b			
PE	$+CH_2-CH_2+_n$	2.51Å  O：C 原子	2	2	2
Nylon-1010	$+C-(CH_2)_8-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{\|}}{N}-(CH_2)_{10}-N+_n$	 27.8Å	1	1	1
PEK		 10Å　10Å	2	2	2

续表 2.1

聚合物	a	b a≠b	N	Z	L
i-PP			4	4	12
PEEK			2	2	$2\times\frac{2}{3}$
PTh			2	2	4

表中：*N* 为通过一个晶胞的分子链数目；*Z* 为一个晶胞中含晶体结构重复单元(b)数目；*n* 为一个晶体结构重复单元中含有化学重复单元(a)数目；*L*（$L=Z\times n$）一个晶胞中含有化学重复单元的数目.

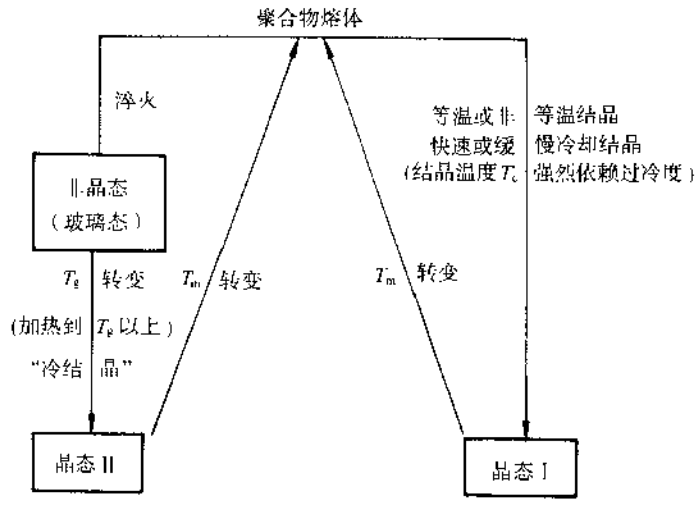


图 2.2 高分子从熔体及玻璃态结晶过程示意图

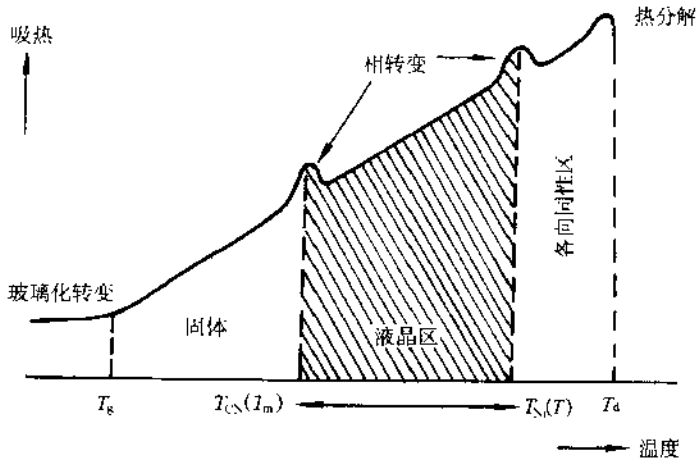


图 2.3 一个典型液晶高分子 DSC 谱图

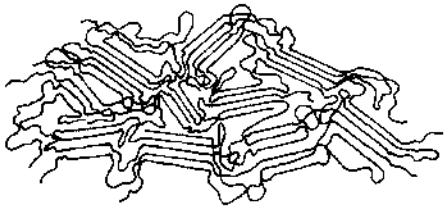


图 2.4 缨状胶束模型
1930～1957, Gergross-Hermann

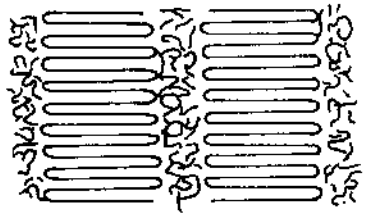


图 2.5 近邻规则折叠模型
1957, Keller

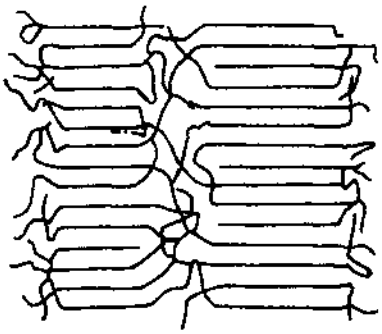


图 2.6　插线板模型
1962～1979, Flory

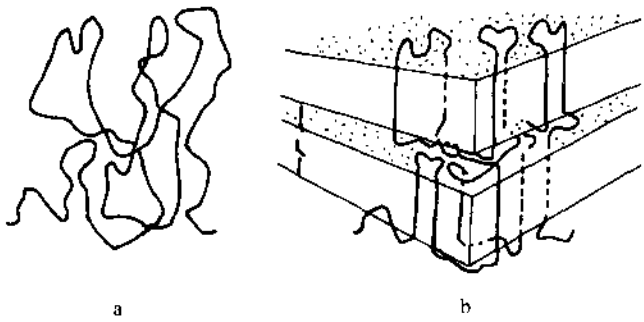


图 2.7　凝固模型
a. 熔融态；b. 晶态
1979, Fischer et al.

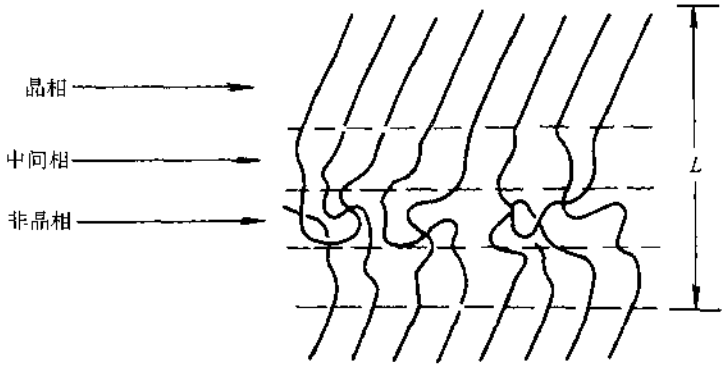


图 2.8　三相模型-中间相(结晶-非晶-中间层)模型
($L = C + A + 2d_{tr}$)

高分子结晶过程机理目前公认分为初级结晶过程(primary processes)及次级过程(secondary processes). 但引起这两个过程的机理，目前尚不很清楚.

高分子链在晶区中如何堆砌(packing)，什么是高聚物结晶结构的正确物理图像，许久以来一直是高分子科学工作者十分关注、又存在异议的问题，经过人们 40 多年的研究探索和争论，从 20 世纪 30 年代提出的缨状胶束模型、50 年代末规则折叠及 60 年代初非规则折叠模型、至 70 年代末凝固模型以及 80 年代初结晶-非晶中间层等这些有代表性模型(图 2.4～2.8)的提出，人们对晶态高聚物的结构物理图像已越来越清晰了. 但同时人们也领悟到高聚物结晶结构的复杂性. 现比较各模型(图 2.4～2.7)的异同.

相同：无论经典缨状胶束还是折叠链模型，均把结晶高聚物看作是由晶相和非晶相"两相"组成. 在晶片中高分子链采取比较伸展的构象，彼此平行排列，进入晶片中形成规整密堆砌. 相互平行的链段称"Stem"(杆状)，若干个"Stems""堆砌"或"凝固"成片晶结构. 目前"Stem"已被 IUPAC(1988)推荐作为描述折叠链片晶的"基元".

差异：图 2.4 中，"基元"属于不同晶体，图 2.5～2.7 中，"基元"主要属于相同晶态折叠链链段. 综观图 2.4～2.7 各模型，人们不禁要问什么是高分子结晶结构的正确模型. 实

际上，由于高聚物结晶条件不同，晶区中高分子链的堆砌很难用一个统一模型描述.一些结晶性高聚物从稀溶液缓慢结晶时，链运动较自由，有较充分规则排列时间，近邻规则折叠可能占优势.若从熔体或橡胶态结晶，非邻位折叠(插线板模型)可能占优势.另外，对于低晶性高聚物(如拉伸才能结晶的橡胶、聚氨酯类、黏胶人造丝等)可能用缨状胶束来说明更为适宜；也可能原先具有折叠链结构，经拉伸后部分转变为缨状胶束结构；反之，缨状胶束经热处理后可能转变为折叠链片晶结构.正是由于高分子本身结构的复杂性及多重性，加上结晶条件不同，高聚物可能构筑及堆砌成千姿百态的结晶形态：单晶、片晶、球晶、伸直链结晶、串晶、树枝晶……超分子结构等.多年来，无论经典缨状胶束模型还是折叠链模型，均把高聚物看成是由晶相和非晶相"两相"组成，但近十几年来理论及实验已经充分证明，在结晶高聚物晶区与非晶区之间存在一个过渡区即中间层，称为结晶-非晶中间层(亦称为过渡区)(图 2.8).

国外有关学者及作者近年来利用多种实验技术研究了某些高聚物不同分子量、拉伸比、热处理以及它们共混体系的组分比和相容性等对中间层性质以及大小的影响，说明在中间层性质、有序度、分子运动、密度和分子链构象等方面均不同于非晶相和晶相，此时，结晶高聚物的长周期(L)不仅仅是结晶区＋非晶区的长度，而是长周期(L)＝结晶区(C)＋非晶区(A)＋2 倍过渡区($2d_{tr}$)的长度.结晶高聚物结构模型采用"三相模型"时，人们自然会提出，过去已习惯及熟悉用 T_m 表征结晶-非晶转变，T_g 表征玻璃化转变，那么中间层与晶区及非晶区间的转变将是什么"温度"，用何种方法测定此"温度"，对一个已知高聚物晶区密度(ρ_c)和非晶区密度(ρ_a)，人们早已习惯把它们看作"常数"，如果假定中间层的密度为 ρ_i，ρ_i 又如何获得，ρ_c、ρ_a 还是原来那个"常数值"吗？

§2.3 高聚物结晶结构的研究

按低分子晶体定义：晶体＝点阵＋结构单元，这里"结构单元"是指分子、原子等，对于高分子晶体则是指高分子链段(化学结构或晶体结构重复单元)，这些链段如能伸展，相互平行排列(结晶基元——Stem)，则有可能形成高分子晶体，可见要彻底弄清高分子晶体的结构，首先应从研究高分子链本身构筑(architectures)开始(图 2.9).

§2.3.1 高分子构筑

水平方向以高分子构筑发现年代为序，垂直方向以高分子从简单到复杂的构筑为序(图 2.9).

§2.3.2 晶体结构

从表 2.2 表征高聚物晶体的结构参数，可以得知有关高聚物分子链堆砌、排列、晶体结构模型、分子间相互作用的本质.从"相"结构角度，可分为晶相、非晶相、液晶相(介晶相)、中间相(或称中间层、过渡层等).由于结晶条件不同，或不同外场诱导作用，一种结晶高聚物可以生成多晶型结构，这是一种越来越多引起人们的兴趣、较普遍的高聚物结晶现象.

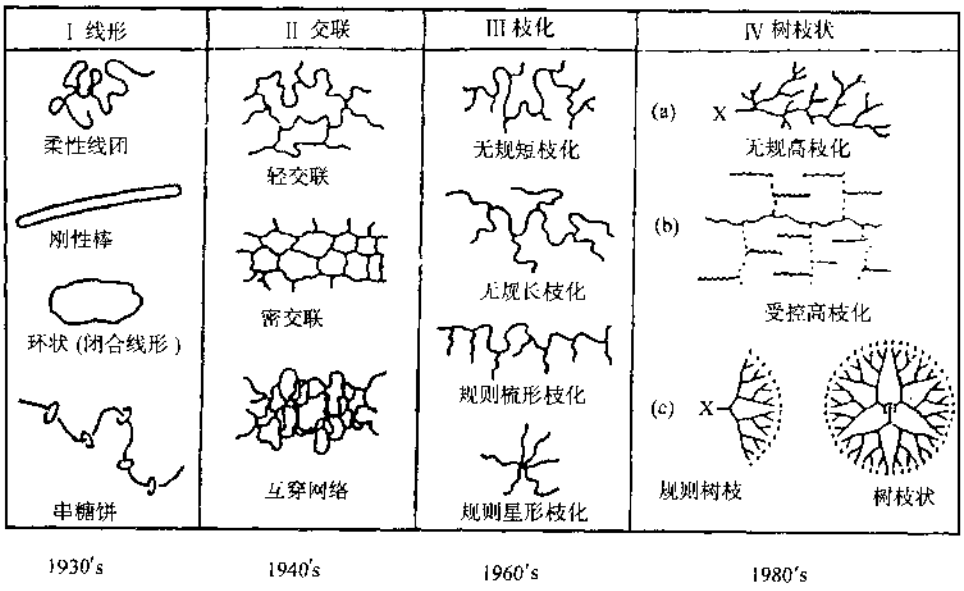


图 2.9 四种主要高分子构筑(I～IV)

§2.3.3 超分子结构

高分子聚集态是多个高分子链的聚集体,这种聚集体也常称高分子的超分子结构.超分子结构使高分子链之间通过强的或弱的相互作用转化为具有强的结合能的高分子超分子结构.应该指出,无论是通过强的或弱的相互作用所形成的聚集态——超分子结构,其物性往往与个体高分子的禀性迥然不同.高分子聚集态研究的目的,一方面要阐明构筑成这种聚集体的本质:高分子链本身结构因素相互作用的性质、表征参数及标度;另一方面要阐明外部(加工成形)条件对聚集态结构的影响.尽管目前有关高分子聚集态某些问题还存在争议,但高分子聚集态研究在晶态、非晶态、取向态、液晶态以及共混高分子相态方面的研究已获得丰富的成果.

"超分子化学概念"提出者之一及 1987 年诺贝尔化学奖得主之一莱恩(Lehn)在他获奖演讲中提出:"一切通过分子间协同相互作用而建立起来的聚集体统称超分子."

§2.4 晶态高分子链的基本堆砌

§2.4.1 构象

构象(conformation)是指高聚物分子链中原子或基团绕 C—C 单键旋转而引起相对空间位置排列不同,晶态高聚物构象的决定因素是微晶分子内相互作用,即绕 C—C 单键内旋转的势能障碍大小,其次是非键原子或基团之间的排斥力及 van der Waals 力、静电相互作用以及氢键.晶态下高聚物分子链具有最稳定构象,即在晶态下高分子链只有一种堆砌方式.但某些高聚物由子结晶条件不同可产生不同变体,具有两种或两种以上的堆砌.X 射线衍射及^{13}C 固体高分辨 NMR 是测定高聚物构象的有效方法.迄今发现有关高

聚物分子链构象类型，仍然符合 Bunn 最初根据键交叉原理推测 C—C 链单键可能构象（图 2.10）. T 为反式，G 为左旁式，$\overline{G}$ 为右旁式，G、$\overline{G}$ 构象势能较 T 稍高.

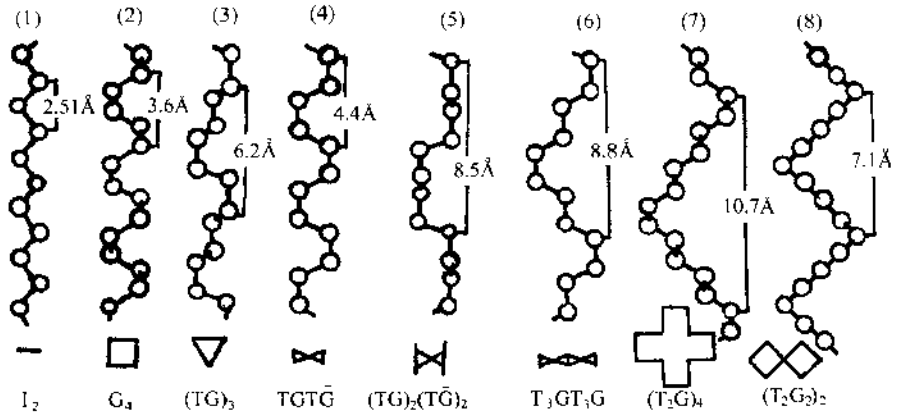


图 2.10　高聚物 C—C 链单键构象（除 7,8 外，均为 Bunn 建议构象）

图 2.10 中的可能构象，经人们过去研究已找到许多例子，如(1)PE、(2)POM、(3)*i*-PP、(4)PVC、(6)反式-1,4-聚异戊二烯、(7)PEO、(8)*s*-PP 等.

§2.4.2　螺旋链符号

具有螺旋对称轴的高分子称螺旋链构象高分子. 螺旋符号有两种表示方法：一种是螺旋轴表示法，此种表示法与晶体学中螺旋轴规定相同；另一种是螺旋点网法（helical point net notation），这种表示法根据 IUPAC 高分子专业委员会(1988)推荐使用符号：$S(A*M/N)$，S 表示螺旋轴，A 表示螺旋类型，* 是分离符号，M 是在一个等同周期内旋转 N 次所含有螺旋基团的数目（M，N 互为质数）. A 有时可略去，简化为 $S(M/N)$，甚至简化为 (M/N). 目前许多文献和教科书仍沿用 $A*u/t$ 表示高聚物螺旋链，A 及 * 意义同上，而此处 $u=M$，$N=t$. 目前也有不少文献、教科书中用 H 代表螺旋轴.

§2.4.3　晶态高分子链的基本堆砌

1. 平面锯齿型

平面锯齿型是最简单构象，采用平面锯齿型构象的晶态高聚物例子是很多的，PE 是典型代表，用 $T_2(2/1)$ 表示（图 2.10(1)），2/1 表示一个周期内含有两个重复单元. 含有 C═C键或酰胺键高聚物为使其具有较低的能量，一般采用伸展平面锯齿链堆砌.

2. 螺旋构象

采用螺旋链构象结晶高聚物分子链如图 2.10 中的(2)POM，(3)*i*-PP，(7)PEO，(8)*s*-PP 等. 在某些高聚物分子链中，由于存在较大侧基，产生空间位阻，分子链不能采取平面锯齿型构象，为避免空间阻碍，采取势能较低的构象——螺旋构象. 表 2.3 列出了一些常见原子或基团的 van der Waals 作用半径. 它有助于分析高聚物分子链构象.

如聚四氟乙烯(PTFE)两倍氟原子 van der Waals 作用半径 0.27nm，较计算 C—C 链

平面锯齿型等同周期0.253nm大得多，故由于氟原子间斥力——分子间相互作用力，使PTFE主链不能形成平面锯齿型构象，而采用螺旋构象．相反，两倍氢原子 van der Waals 半径为0.24nm(表2.3)．PE纤维等同周期0.253nm，不存在空间位阻，这就是PE采取平面锯齿型的决定因素．

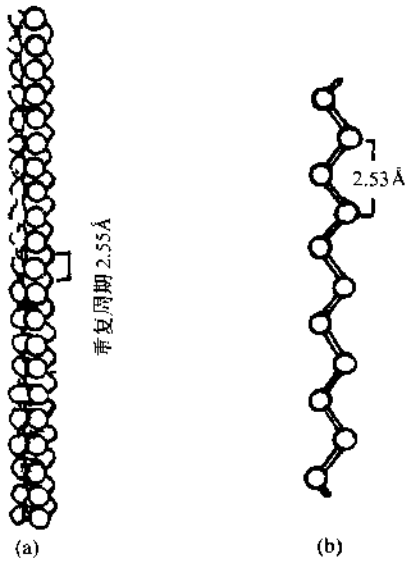


图2.11 PE分子链构象
(a)C,H链；(b)C链

表2.3 原子或基团 van der Waals 作用半径

原子或基团	半径/nm
H	0.120
N	0.150
O	0.140
F	0.135
P	0.190
S	0.185
Cl	0.180
Br	0.195
I	0.215
CH_2	0.200
CH_3	0.200
苯环1/2的厚度	0.175～0.180

3．滑移面对称

许多间规立构高聚物经常采取此类构象，在这类分子的构象中沿分子链方向(在纸面)有一个滑移面(垂直纸面)，如图2.10(4)、(5)、(6)：(4)聚偏氯乙烯，(6)反式-1,4-聚异戊二烯，(5)迄今未有例子．这些高聚物分子链虽有取代基，但甲基小且有极性．结晶时在晶态下采取 $TGT\bar{G}$，$T_3GT_3\bar{G}$等滑移面对称型构象．反式-1,4-聚异戊二烯(古塔波胶)具有 α 和 β 两种晶型．α 晶型分子链构象如图2.12(a)所示，结晶成单斜晶系 $a=7.98$Å，$b=5.29$Å，$c=8.77$Å，$\beta=102.0°$，$N=2$，空间群 $C_{2h}^5-P2_1/C$．β 晶型结晶成斜方晶系，$a=0.778$nm，$b=1.178$nm，$c=0.472$nm，$N=4$，分子链采取反式-$ST\bar{S}$构象．

4．对称中心结构

如PET，其苯环与二醇是反式构型．X射线衍射测得纤维周期为10.75Å，假定完全处于伸展状态的计算值10.90Å很一致，说明PET接近完全伸展的平面锯齿型构象．Bunn等测得结构(图2.13)：三斜晶系，$a=4.57$Å，$b=5.95$Å，$c=10.75$Å，$\alpha=98.5°$，$\beta=118°$，$\gamma=112°$，$Z=1$(单胞中重复单元数)．空间群 $C_i^1-P\bar{1}$，具有对称中心结构，$\rho_c=1.455$g/cm^3，分子链轴(c 轴)与纤维轴(拉伸方向)偏离5°．

5．二重轴垂直分子链轴

聚丁二酸乙二酯具有二重螺旋轴垂直分子链结构，如图2.14所示．分子链具有

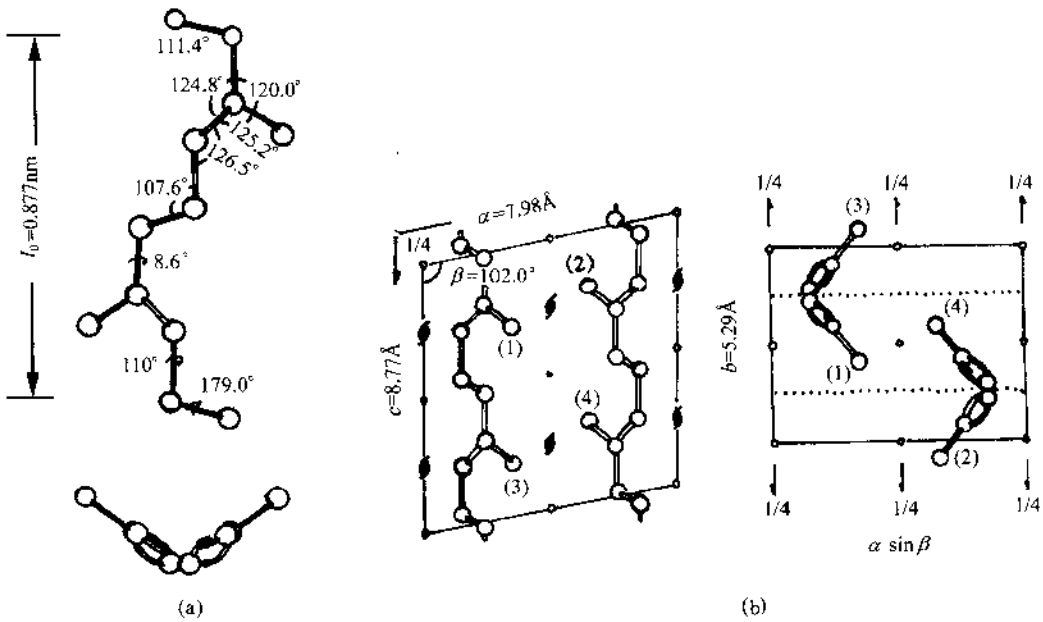


图 2.12　反式-1,4-聚异戊二烯(a)、分子链构象和(b)晶体结构

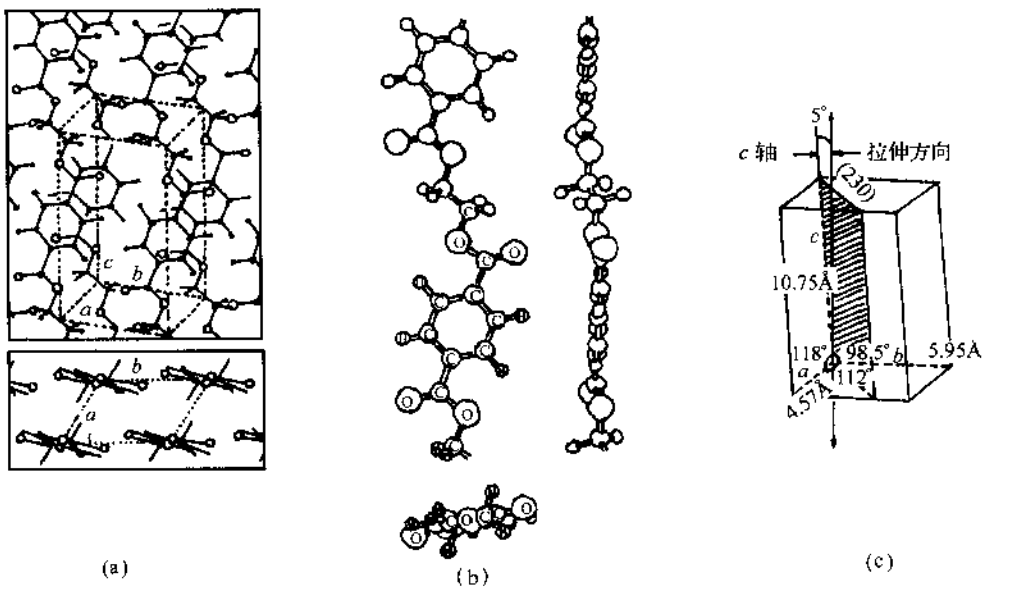
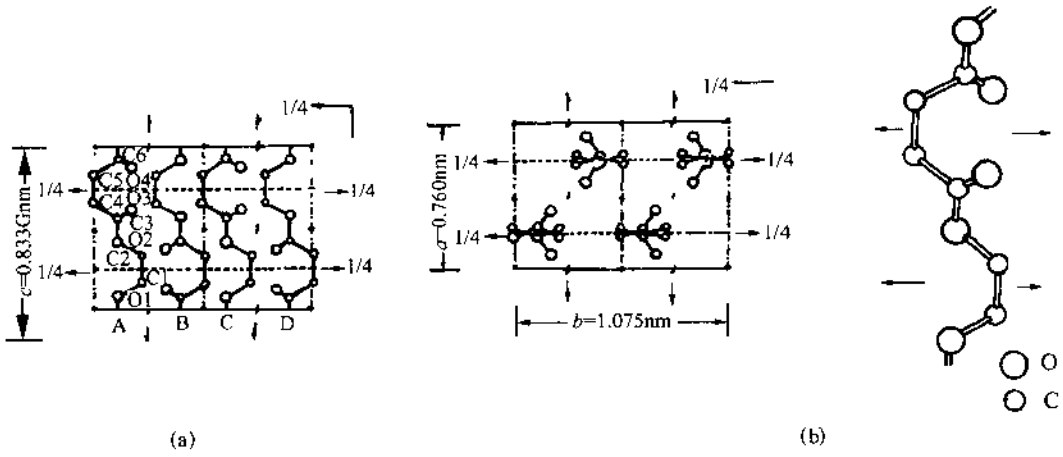


图 2.13　PET 的结晶结构(a)、分子链构象(b)和晶胞(c)

$T_3GT_3\bar{G}$构象(图 2.14(b)). 晶体结构(图 2.14(a))属正交晶系，$a=7.60$Å，$b=10.75$Å，$c=8.33$Å，$N=4$，空间群 $D_{2h}^{10}-Pbmb$. 二重轴沿滑移面平行于 b 轴，垂直分子链轴.



(a)　　(b)

图 2.14　聚丁二酸乙二酯的结晶结构(a)和分子链构象(b)

6. 镜面垂直分子链轴

Nylon 77 是一个镜面垂直分子链轴的一个例子(图 2.15). 属假六方, $a=4.82$Å, b(f,a) $=19.0$Å, $c=4.82$Å, $\beta=60°$, $N=1$, 空间群 C_S^1-Pm, 分子链轴沿 b 方向伸展, 链间形成氢键, bc 面为氢键面, 分子链对称面与空间群对称面一致, 结晶时为 γ 晶型.

7. 双重螺旋

生命的重要物质脱氧核糖核酸(DNA)存在于染色体中, DNA 主链是由酯链及磷酸组成, 有 4 种类型碱性侧链. X 射线衍射证实 DNA 具有双重螺旋链结构(图 2.16).

双重螺旋结构的另一个重要例子是 i-PMMA(图 2.17).

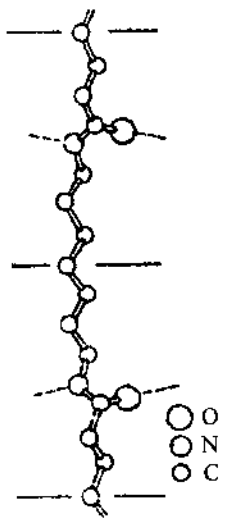


图 2.15　Nylon 77 分子链构象

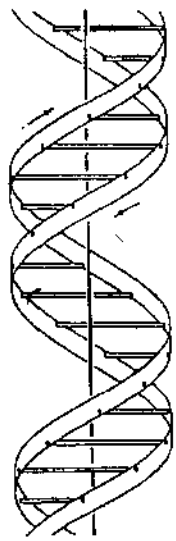


图 2.16　DNA 双重螺旋

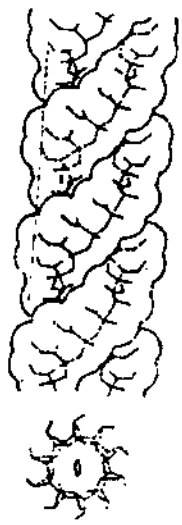


图 2.17　i-PMMA 双重螺旋

§2.4.4 某些典型聚合物的晶体结构

1. 平面锯齿型构象

(1)聚乙烯

$$\text{-}[\text{CH}_2\text{—CH}_2]_n\text{-}$$

先看一条伸展聚乙烯链(图 2.18),除了平移对称外,有两种类型的二重对称轴:一是在 Y 轴方向过 C 原子的二重轴 $C_2(y)$,二是每个过 C—C 键中心沿 Z 方向(垂直纸面)的 $C_2(z)$ 二重轴;在每个 C—C 键中央有对称中心 i,$\sigma(xy)$为包含所有碳原子的分子平面. $\sigma(yz)$是一套过 C 原子并垂直分子链轴的镜面. $C_2^1(x)$表示二重螺旋轴,其对称操作为沿分子链轴旋转 180 度再平移$\frac{1}{2}c$($c=0.253$nm). $\sigma_g(xz)$为滑移面,它是镜面和平移操作的联合. 请注意上面讨论所用的对称元素符号为群论中使用的一维空间群(直线群)符号(图 2.18),下面讨论晶体结构时所用符号,尽管有所不同,但其意义相同.

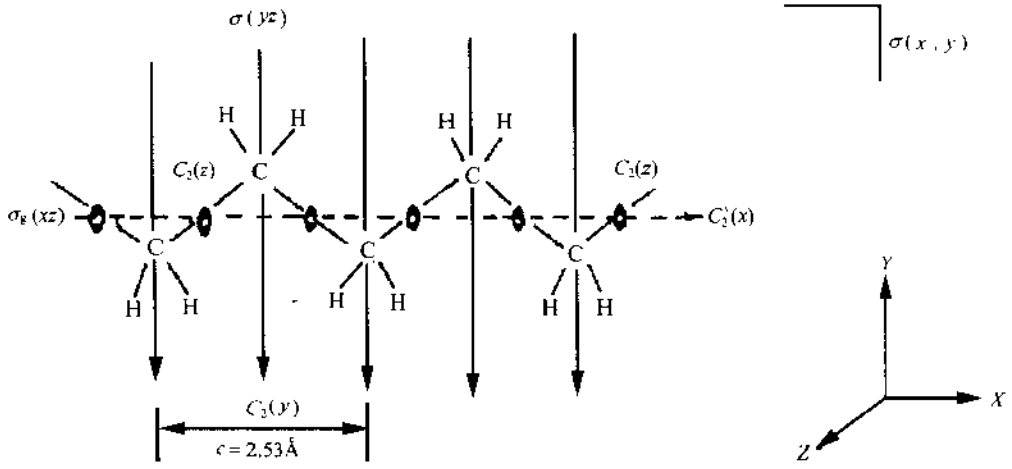


图 2.18 一条伸展聚乙烯链的对称性

聚乙烯分子链经凝聚堆砌结晶后,一般采取平面锯齿型结构. 但由于结晶条件不同至少有三种不同晶型.

a. 稳定相

在通常溶液或熔体结晶均可得到稳定相. 正交晶系,点群 $D_{2h}-mmm\left(\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\right)$,空间群:$D_{2h}^{16}-Pnam\left(P\frac{2_1}{n}\frac{2_1}{a}\frac{2_1}{m}\right)$,晶胞参数 $a=0.7417$nm,$b=0.4945$nm,$c=0.2547$nm,每个晶胞含有分子链数目为 2(即每个单胞含有 2 个 PE 重复单元).

从图 2.19 及空间群国际记号,可见在 PE 晶体中的对称元素:

第一方向(a 轴方向),垂直 a 有对角线滑移面(-·-·-),滑移量$(b+c)/2$,平行 a 轴有 2_1,第二方向(b 轴),垂直 b 轴有 a 滑移面(---或 ⊤),平行 b 轴有 2_1,第三方向(c 轴),垂直 C 有镜面 m(—或┐),平行 c 轴有 2_1,从上述讨论可见,图 2.18 PE 单个分子链

所对应的对称元素(分子群对称性):$C_2^z(x)$,i 和 $\sigma(yz)$对应在 PE 晶体中为 2_1,i 和 m.但单链其他对称元素 $C_2(y)$,$C_2(z)$,$\sigma(x,y)$和 $\sigma_g(xz)$在 PE 晶体中不存在.由此可见在晶体中分子的对称性与单个分子链对称性是有所不同的.

许多研究者已经分别指出,过四条棱平面与 bc 面夹角为 41°～49°,中心链平面与过棱平面的夹角为 82°,a 轴受热膨胀,而 b,c 基本保持不变.

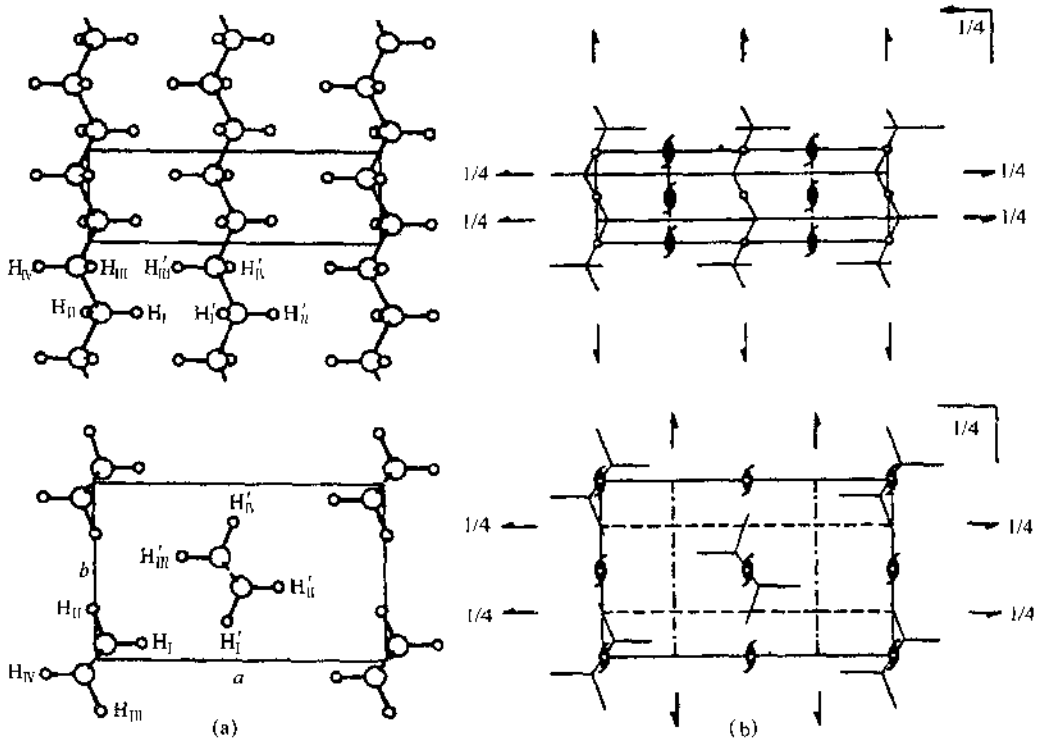


图 2.19 PE 的晶体结构(a)和空间群(b)

b.亚稳相

单斜晶系,点群 $C_{2h}-\frac{2}{m}$;空间群 $C_{2h}^3-C\frac{2}{m}$

晶胞参数 $a=8.09$Å,$b=2.53$Å(纤维轴),$c=4.79$Å,$\beta=107.9°$.

一般在拉伸形变时获得此晶型,它是亚稳态,当稍加热时,即转变为稳定相态.

c.高压相

在 0.35～1.50GPa,高于 210℃时,可形成高压六方相结构(常压下 WAXD 分析仍可保持六方晶型).$a=8.42$Å,$b=4.56$Å,c 未确定.

(2)聚酰胺(尼龙)

根据制备尼龙所用单体不同,脂肪族尼龙可分为三类.

a.由氨基酸或内酰胺制得尼龙,用一个数字表示,通式为

$$\text{+(CH}_2\text{)}_{x-1}\text{—CO—NH+}_n$$

如尼龙 3,尼龙 4,尼龙 11,尼龙 12 等.数字 x 表示碳原子数目.

b.由二元胺和二元酸制得尼龙,用两个数字表示(x,y),通式为

$$\text{+NH(CH}_2\text{)}_x\text{—NH—CO—(CH}_2\text{)}_{y-2}\text{—CO+}_n$$

如尼龙 66,尼龙 77,尼龙 67,尼龙 1010. 前一个数字表示二元胺中碳原子数目,后一个数字表示二元酸中的碳原子数目.

c. 共聚尼龙,是由以上相应两类尼龙共聚合而制得. 如尼龙 66/6(60:40),括号中数字表示缩聚反应各组分质量比. 表 2.4 列出了某些尼龙晶体学数据.

表 2.4 聚酰胺晶体学数据

聚合物名称	晶系,空间群,每个晶胞中分子链数目*	晶胞参数		分子链构象	晶体密度 (/g·cm $^{-3}$)
		Å	(°)		
尼龙 3 $+(CH_2)_2—CONH+$	α 相,三斜 $P1-C_1^1$ $N=4$	$a=9.3$ $b=8.7$ $c=4.8$	$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=60$	平面锯齿 (1/0)	1.40
尼龙 4 $+(CH_2)_3—CONH+$	α 相,单斜 $P2_1-C_2^2$ $N=4$	$a=9.29$ $b=12.24$ $c=7.97$	$\beta=114.5$	平面锯齿 (2/1)	1.37
尼龙 5 $+(CH_2)_4—CONH+$	α 相,三斜 $P1-C_1^1$ $N=2$	$a=9.5$ $b=5.6$ $c=7.5$	$\alpha=48$ $\beta=90$ $\gamma=67$	平面锯齿 (1/0)	1.30
尼龙 6 $+(CH_2)_5—CONH+$	α 相,单斜 $P2_1-C_2^2$ $N=4$	$a=9.56$ $b(f,a)=17.2$ $c=8.01$	$\beta=67.5$	平面锯齿 (2/1)	1.23
	γ 相,单斜 $P2_1/a-C_{2h}^5$ $N=2$	$a=9.33$ $b=16.88$ $c=4.78$	$\beta=121$	螺旋 (2/1) $(T_4ST\bar{S}_2)_2$	1.17
	β 相,六方	$a=b=4.80$ $c=8.35$	$\gamma=120$	介晶态	
尼龙 7 $+(CH_2)_6—CONH+$	α 相,三斜 $P1-C_1^1$ $N=4$	$a=9.8$ $b=10.0$ $c=9.8$	$\alpha=56$ $\beta=90$ $\gamma=69$	平面锯齿 (1/0)	1.19
尼龙 8 $+(CH_2)_7—CONH+$	α 相,单斜 $P2_1-C_2^2$ $N=4$	$a=9.8$ $b(f,a)=22.4$ $c=8.3$	$\beta=65$	平面锯齿 (2/1)	1.14
	γ 相 $N=1$	$a=b=4.79$ $c=21.7$	$\alpha=\beta=90$ $\gamma=60$	$(T_6ST\bar{S})_2$ (2/1)	1.09
尼龙 9 $+(CH_2)_8—CONH+$	α 相,三斜 $P1-C_1^1$ $N=4$	$a=b=9.7$ $c=12.6$	$\alpha=64$ $\beta=90$ $\gamma=67$	平面锯齿 (1/0)	1.07
尼龙 11 $+(CH_2)_{10}—CONH+$	α 相,三斜 $P1-C_1^1$ $N=4$	$a=9.5$ $b=10.0$ $c=15.0$	$\alpha=60$ $\beta=90$ $\gamma=67$	平面锯齿 (1/0)	1.09
尼龙 12 $+(CH_2)_{11}—CONH+$	γ 相,单斜 $P2_1/c-C_{2n}^5$ $N=2$	$a=9.38$ $b(f,a)-32.2$ $c=4.87$	$\beta=121.5$	螺旋 (2/1) $(T_{10}ST\bar{S})_2$	1.04
尼龙 66 $+NH—(CH_2)_6—NHCO—(CH_2)_4—CO+$	α 相,三斜 $P\bar{1}-C_i^1$ $N=1$	$a=4.9$ $b=5.4$ $c=17.2$	$\alpha=48.5$ $\beta=77$ $\gamma=63.5$	平面锯齿 (1/0)	1.24
	β 相,三斜 $P\bar{1}-C_i^1$ $N=2$	$a=4.9$ $b=8.0$ $c=17.2$	$\alpha=90$ $\beta=77$ $\gamma=67$	平面锯齿 (1/0)	1.248

续表 2.4

聚合物名称	晶系，空间群，每个晶胞中分子链数目*	晶胞参数 Å	晶胞参数 (°)	分子链构象	晶体密度 ($g \cdot cm^{-3}$)
尼龙 610 $+NH-(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_8-CO+_n$	α 相，三斜 $P\bar{1}-C_i^1$ $N=1$	$a=4.95$ $b=5.4$ $c=22.4$	$\alpha=49$ $\beta=76.5$ $\gamma=63.5$	平面锯齿 (1/0)	1.157
	β 相，三斜 $P1-C_1^1$ $N=2$	$a=4.9$ $b=8.0$ $c=22.4$	$\alpha=90$ $\beta=77$ $\gamma=67$	平面锯齿 (1/0)	1.196
尼龙 1010 $+NH-(CH_2)_{10}-NHCO-(CH_2)_8-CO+_n$	三斜 $P\bar{1}-C_i^1$ $N=1$	$a=4.9$ $b=5.4$ $c=27.7$	$\alpha=49$ $\beta=77$ $\gamma=64$	平面锯齿	1.135
尼龙 77 $+NH-(CH_2)_7-NHCO-(CH_2)_5-CO+_n$	γ 相，赝六方 $Pm-C_S^1$ $N=1$	$a=4.82$ $b(l,a)=19.0$ $c=4.82$	$\beta=60$	(1/0) $T_6ST\bar{S}T_4ST$	1.105
聚己二酰间二甲苯胺 $+CH_2-C_6H_4-CH_2-NHCO-(CH_2)_4-CONH+_n$	三斜 $P\bar{1}-C_i^1$ $N=1$	$a=12.01$ $b=4.83$ $c=29.8$	$\alpha=75.0$ $\beta=26.0$ $\gamma=65.0$	稍畸变 平面锯齿 (2/0)	1.250
聚对苯甲酰胺 $+C_6H_4-CONH+_n$	正交， $P2_12_12_1-D_2^4$ $N=2$	$a=7.71$ $b=5.14$ $c=12.8$	$\alpha=\beta=\gamma=90$	$(TG)_2$ (2/1)	1.54
聚对苯二甲酰对苯二胺 $+NH-C_6H_4-NHCO-C_6H_4-CO+_n$	单斜 $P2_1/n-C_{2h}^5$ $N=2$	$a=7.80$ $b=5.19$ $c=12.9$	$\gamma=90$	TTTT	1.50
聚间苯二甲酰间苯二胺 $+NH-C_6H_4-NHCO-C_6H_4-CO+_n$	三斜 $P1-C_1^1$ $N=1$	$a=5.27$ $b=5.25$ $c=11.3$	$\alpha=111.5$ $\beta=111.4$ $\gamma=88.0$	$\bar{S}GT\bar{G}ST$ (1/0)	1.45

*N：每个单胞含有分子链数目.

现在来看下面两个问题：

①为什么大多数聚酰胺采用平面锯齿型构象？

酰胺基中 C—N 键(1.33Å)比一般 C—N 键(1.46Å)短得多，使它具有双键特征，因而，$-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N-$ 在同一平面上，如图 2.20 所示，含有 $\overset{\overset{O}{\|}}{C}\ N$ 基团高分子链一般采取

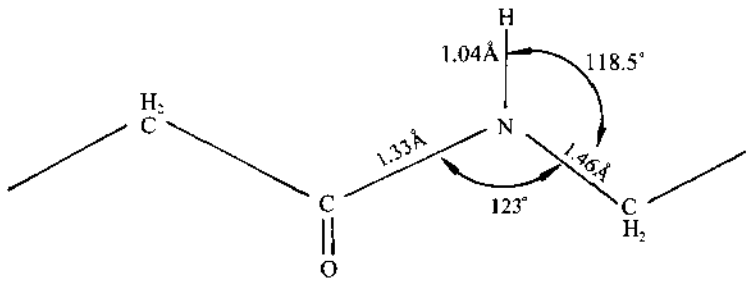


图 2.20 聚酰胺的键长键角

平面锯齿型构象.

②为什么尼龙结晶时会有 α,β,γ 晶型呢?

脂肪族聚酰胺 α 晶型分子采取完全伸展的平面锯齿型构象,β 型与 α 型差别只是分子链在晶胞中堆砌方式的不同,而 γ 型可视为联接到酰胺基的 C—C 及 N—C 键稍扭折,链稍微收缩所致.现用几种代表性尼龙说明如下:

i. x,y 均为偶数,如尼龙 66,尼龙 610,尼龙 1010 等.现以尼龙 66 为例,A 连接分子无对称中心、B、C 分子有对称中心,分子链顺反(上,下)排列不可识别,故它的单体连接方式可分为 A,B,C 三种情况:

A. $\left[\mathrm{H}\mathrm{N}-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{N}(\mathrm{H})-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{C}(=\mathrm{O})\right]_n$

B. $\left[(\mathrm{CH_2})_3-\mathrm{N}(\mathrm{H})-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{N}(\mathrm{H})(\mathrm{CH_2})_3\right]_n$

C. $\left[(\mathrm{CH_2})_2\mathrm{C}(=\mathrm{O})-\mathrm{N}(\mathrm{H})-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{N}(\mathrm{H})-\mathrm{C}(=\mathrm{O})(\mathrm{CH_3})_2\right]_n$

若分子顺向排列,氢键可以全部利用(表 2.5),形成氢键的位置高度相等(图 2.21(b)),称 α 型,晶体结构如图(2.21(a))所示.反向排列氢键部分被利用,形成氢键位置高度不等(图 2.21(c)),称 β 晶型.两者都是三斜晶系,$P\bar{1}$ 空间群(表 2.4).

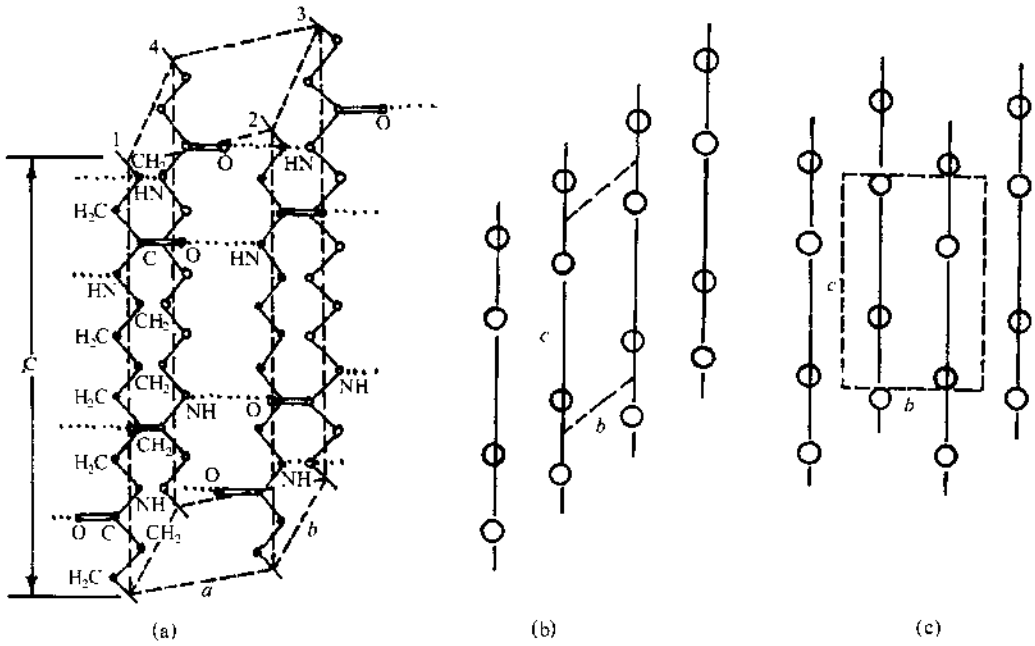
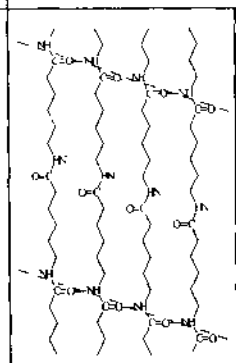
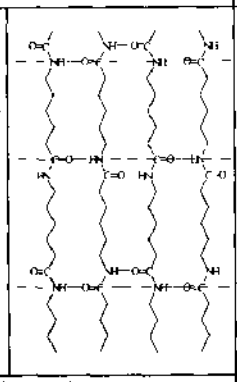
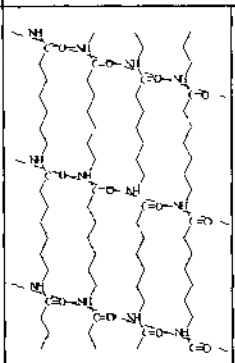
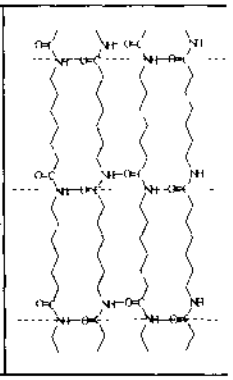
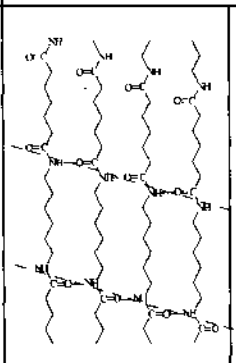
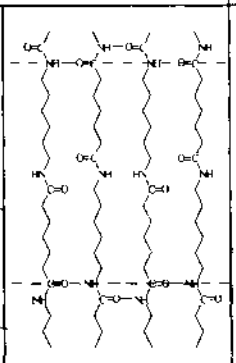
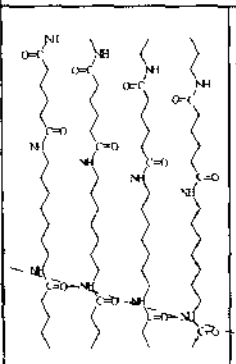
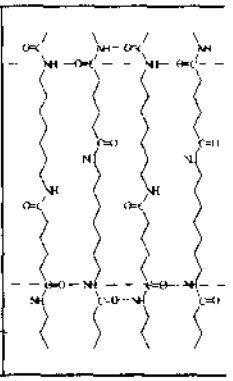
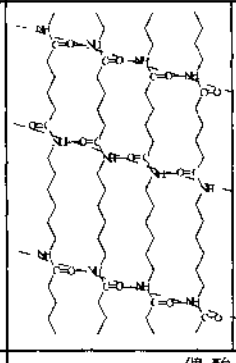
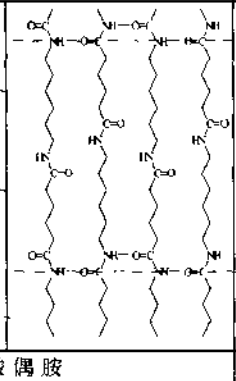
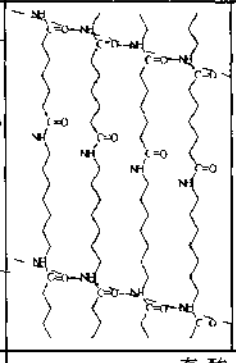
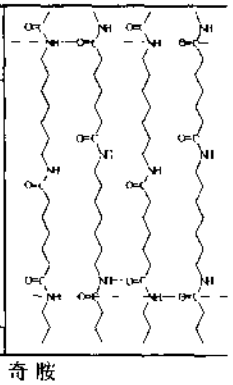


图 2.21 尼龙 66 的晶体结构(a)、α 晶型排列(b)和 β 晶型排列(c)

表 2.5　几种尼龙的分子间氢键不同排列情况

	尼龙6		尼龙7	
分子间氢键的形成				
类型	偶数氨基酸		奇数氨基酸	
成键数	半数成键	全部成键	全部成键	全部成键
排列方式	平行排列	反平行排列	平行排列	反平行排列

	尼龙67		尼龙76	
分子间氢键的形成				
类型	奇酸偶胺		偶酸奇胺	
成键数	3/4成键	半数成键	1/4成键	半数成键
排列方式	平行排列	反平行排列	平行排列	反平行排列

	尼龙66		尼龙77	
分子间氢键的形成				
类型	偶酸偶胺		奇酸奇胺	
成键数	全部成键	半数成键	半数成键	半数成键
排列方式	平行排列	反平行排列	平行排列	反平行排列

ii. 当 x，y 均为奇数时，如尼龙 77，其分子有方向性，没有对称中心，分子顺反排列可识别. 尼龙 77 按平面锯齿形构象，等同周期为 19.7Å，而观察到的周期稍缩短是 19.0Å，其结晶成 γ 型(表 2.4)，理由如前述，分子链中按酰胺基两端的 N—C 和 C—C 键稍扭折，采取如下构象：

$$\begin{array}{ccccc} -CH_2- & -CO-NH- & CH_2- & & \\ S & T & S & & \\ \bar{S} & 或 & T & & \end{array}$$

使整个分子链有向螺旋构象发展的趋势. 目前人们已知多种尼龙具有 α、γ 晶型，并从实际中已得知哪种更稳定，但其原因尚待弄清.

iii. x 为偶，y 为奇，如表 2.5 中，尼龙 67 分子，若按 A 连接没有对称中心，按 B 有对称中心，不存在 C 连接，可形成 α 及 β 晶型.

iv. x 为奇，y 为偶，如表 2.4 中尼龙 76，按 A 连接没有对称中心，按 C 连接则分子有对称中心，不存在 B 连接，顺向可形成 γ 型，反向形成 β 型.

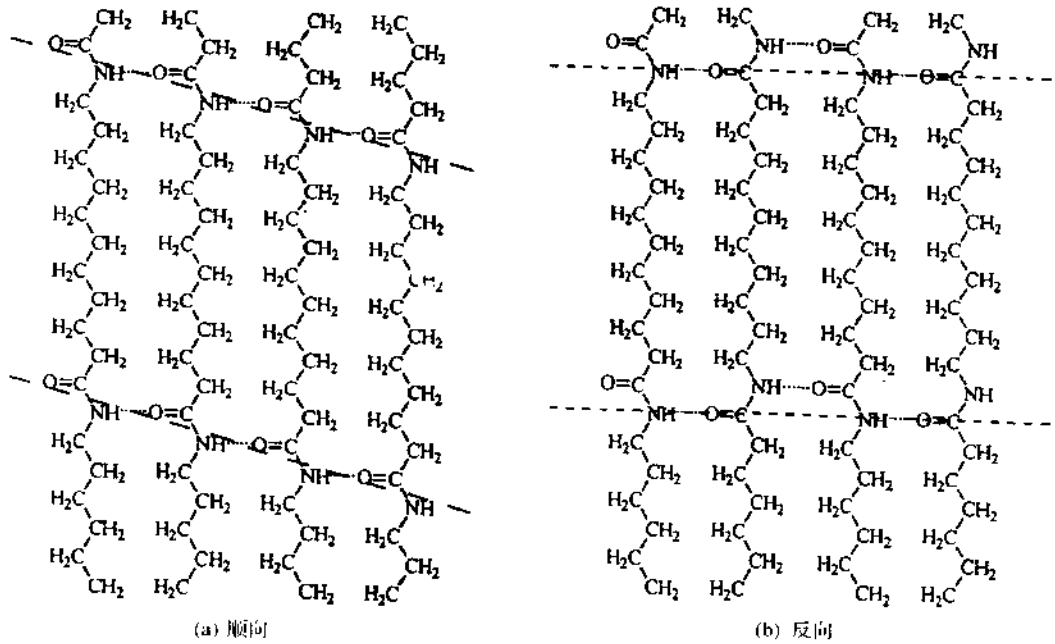
$$\left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ -(CH_2)_2C- \end{array}\right]\begin{array}{c} H \\ | \\ -N-(CH_2)_7- \end{array}\begin{array}{c} H \\ | \\ -N- \end{array}\left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ -C-(CH_2)_2- \end{array}\right]$$

现在看用一个数字表示的尼龙.

v. x 为偶数，如尼龙 6，分子无对称中心，顺、反排列可识别. 顺向排列氢键半数成键形成 α 型，反向排列全部成键形成 γ 型(表 2.4).

vi. x 为奇数，如尼龙 7(表 2.5)，无论顺反排列，氢键均可全部利用，其结晶时仅形成 α 型.

上面简述了脂肪聚酰胺氢键成键多少与多晶型关系，实际上，随着研究的深入，情况要复杂得多，如尼龙 11，其顺、反排列如图 2.22 所示，随结晶条件(外场诱导)不同，可以



(a) 顺向　　(b) 反向

图 2.22　尼龙 11 分子链排列方式

结晶成 $\alpha,\beta,\gamma,\delta,\delta'$ 等晶型.尼龙 6 除可生成 α,γ 晶型外,还可生成介晶态 β 型(表 2.4).

(3)含芳杂环的聚合物

a.聚噻吩(PTh)

它是一种新型的共轭导电聚合物.由于杂环的影响,晶性较差,很难确定其晶体结构,我们用热处理的方法大大改善了 PTh 的晶性,得到了前人未曾获得的多于 11 条结晶衍射线,对这些衍射线进行了合理的指标化,指出:PTh 属于单斜晶系,给出了晶胞参数、单胞分子数、密度.PTh 的噻吩单元中,硫原子交替分布在分子链的两侧,重复单元为(Ⅱ),是平面伸展链构象,而不是目前文献报道的重复单元为(Ⅰ),后者将形成螺旋构象.若按(Ⅰ)的 c 方向重复距离为 0.41nm.但 X 射线衍射测定的结果为 $c=0.803$nm(按正交晶系)(见 Z.Mo,et.al.,Macromolecules,18,1972~7(1985)),故(Ⅱ)式是正确的.

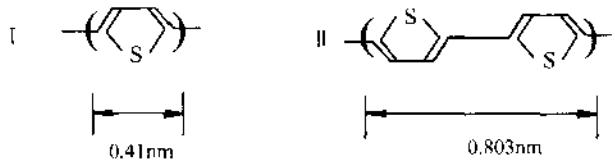


图 2.23 聚噻吩的化学结构重复单元(Ⅰ)和晶体结构重复单元(Ⅱ)

b.聚芳醚酮类(PAEKs)聚合物

自 20 世纪 80 年代 ICI 公司将 PAEKs 第一个成员聚醚醚酮(PEEK)商品化以来,这类高性能工程塑料 PAEKs 由于其具有优异的热、电、化学性、物理机械性能及易加工成型的特征,使其在高技术领域得到广泛应用,它们的晶体结构几乎同时被研究,结果指出这类聚合物晶体结构与 PPO 相似,具有正交晶系,每个晶胞有两条分子链通过,其中一条通过晶胞中心,另外 $4\times\frac{1}{4}$ 条通过晶胞四条棱(图 2.24),空间群 $D_{2h}^{14}-Pbcn$,消光规律:

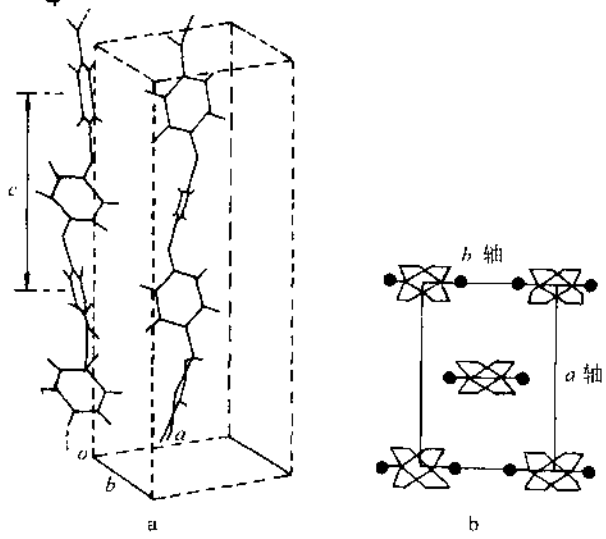


图 2.24 PEEKK 晶胞正视图(a)和 ab 平面投影图(b)

$hk0, h+k=$奇数；$0kl, k=$奇数；$h0l, l=$奇数；$h00, 0k0, 00l, h, k, l=$奇数，两个亚苯基间连接的角度 $\theta=124°\sim126°$，相对扭转角 $\phi=30°\sim40°$（图 2.25）. 现已被许多实验事实证明 PAEKs 在外场诱导下可以产生多晶型结构（图 2.26）.

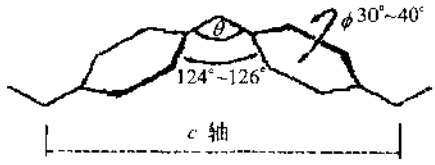
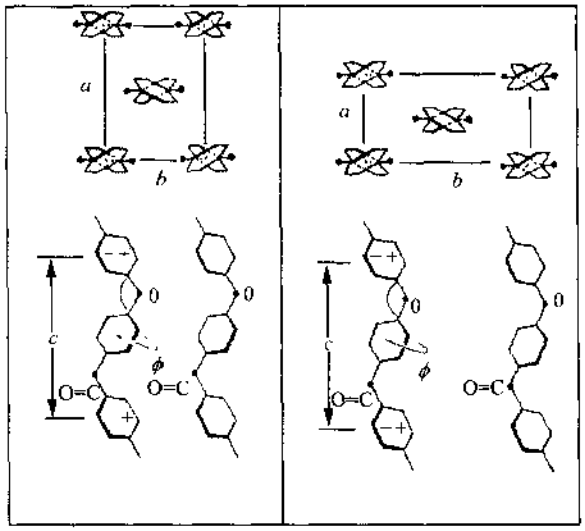


图 2.25　PAEKS 链的几何图像



晶型 Ⅰ　　晶型 Ⅱ

图 2.26　PEEKK 晶型 Ⅰ 及晶型 Ⅱ 的比较

几种典型的 PAEKs 的 c 轴长度及它们的晶体学数据分别示于图 2.27 及表 2.6，有关的 PAEKs 在外场诱变下产生多晶型及其原因王尚尔等[S Wang, Z Mo, et al. Macromal. Chem. Phys. 197, 4079(1996); ibid. 198, 969(1997). Macromol. Rapid. comman. 18, 83(1997) T Liu, et al. J. Appl. Polym. Sci. 73:237～243, 1999]已做了系列报道. 他们解析了在外场作用下，分子得到充分伸展的结果，并使 c 轴伸长，分子链可能重新堆砌，引起其他参数的变化（图 2.28）.

(4)主链带取代基(R)乙烯基类无规或间规立构聚合物：$\text{-}(\text{CH}_2\text{—}\underset{\displaystyle \text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}})_n\text{-}$

当 R 较小时，如 R=—OH, —F, —Cl, —CH=CH_2 情况，此类聚合物结晶时，采取稍歪扭的平面锯齿型构象（表 2.7）.

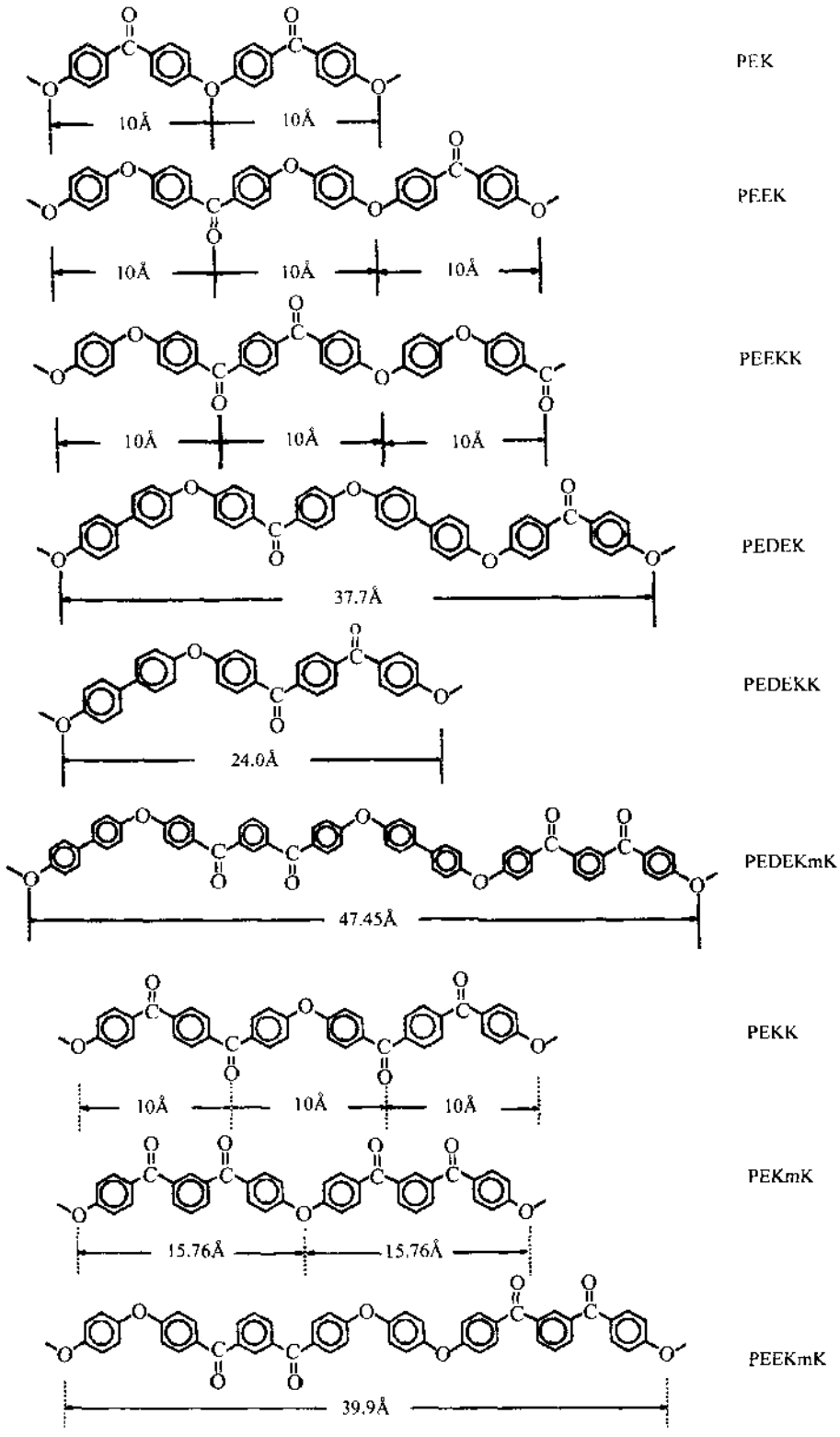


图 2.27　几种典型的 PAEKs c 轴周期的比较

表 2.6　PAEKs晶体学参数

PAEKs		a/nm	b/nm	c/nm	ρ_c/g·cm^{-3}
PEEK		0.775	0.586	1.000	1.400
PEK		0.765	0.597	1.009	1.412
PEKEKK	(Ⅰ)	0.771	0.607	1.027	1.384
	(Ⅱ)	0.416	1.109	1.008	
PEKEKK(T/I)	(Ⅰ)	0.771	0.607	1.013	
	(Ⅱ)	0.417	1.134	1.013	
PEEKEK		0.779	0.594	0.996	1.396
PEEKK	(Ⅰ)	0.7747	0.6003	1.010	1.385
	(Ⅱ)	0.461	1.074	1.080	
PEEKmK		0.771	0.605	3.99	
PEKK	(Ⅰ)	0.767	0.606	1.008	
	(Ⅱ)	0.417	1.134	1.008	
PEKmK		0.766	0.611	1.576	
PEDEK		0.772	0.594	3.75	
PEDEKmK		0.788	0.609	4.82	
		0.785	0.605	4.77	1.374
PEDEKK		0.778	0.606	2.375	1.389
		0.757	0.598	2.404	
PEEKDK		0.760	0.598	2.288	

注：表中 E 表示醚基；K 表示酮基；D 表示联苯基；m 表示间位结构；Ⅰ表示晶型Ⅰ；Ⅱ表示晶型Ⅱ；(T/I)表示对间位共聚.

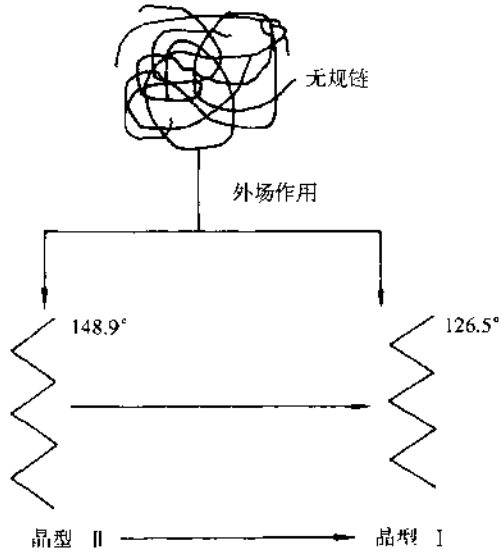


图 2.28　PAEKs 在外场作用下及外场取消后晶型的转变

表 2.7 主链为 $-\left[CH_2-\underset{R}{CH}\right]_n-$ 的平面锯齿型晶体结构

聚合物	晶系，空间群，点阵常数 每个晶胞含分子链数(N)	分子链构象	晶体密度 /g·cm^{-3}
间规聚氯乙烯 $-\left[CH_2-\underset{Cl}{CH}\right]_n-$	正交，$D_{2h}^{1}-Pcam$， $a=10.6$Å，$b=5.4$Å，$c=5.1$Å $N=2$	平面锯齿型	1.42
无规聚乙烯醇 $-\left[CH_2-\underset{OH}{CH}\right]_n-$	单斜，$C_{2h}^{2}-P2_1/m$， $a=7.81$Å，$b=2.25$Å，$c=5.51$Å $\beta=91.7$，$N=2$	平面锯齿型	1.35
无规聚氟乙烯 $-\left[CH_2-\underset{F}{CH}\right]_n-$	正交，$C_{2v}^{14}-Cm2m$ $a=8.57$Å，$b=4.95$Å，$c=2.52$Å $N=2$	平面锯齿型	1.430
聚偏氟乙烯 $-\left[CH_2-\underset{F}{\overset{F}{C}}\right]_n-$	晶型Ⅰ(β型)，正交 $C_{2v}^{14}-Cm2m$　$a=8.58$Å $b=4.91$Å，$c=2.56$Å，$N=2$	稍偏离平面 锯齿型	1.937
	晶型Ⅱ(α型)，单斜 $P2_1/c-C_{2h}^{5}$，　$a=4.96$Å $b=9.64$Å，$c=4.62$Å，$N=2$	滑移面对称型	1.925
	晶型Ⅲ，单斜 C_s^3-C2，　$a=8.66$Å $b=4.93$Å，$c=2.58$Å，$N=2$	稍偏离平面 锯齿型	1.944
间规立构-1,2聚丁二烯 $-\left[CH_2-\underset{CH=CH_2}{CH}\right]_n-$	正交，$D_{2h}^{11}-Pcam$ $a=10.98$Å，$b=6.60$Å， $c=5.14$Å，$N=2$	稍偏离平面 锯齿型	0.964

2. 高分子主链为螺旋链的结晶聚合物

(1)全同立构乙烯基聚合物 $-\left[CH_2-\underset{R}{CH}\right]_n-$

与R较小的无规或间规立构乙烯基聚合物相反，目前已知几乎所有全同立构乙烯基聚合物分子链都是采取螺旋构象，侧基(R基)的大小及性质决定了聚合物分子链在一个等同周期内旋转的圈数和重复单元的数目(表2.8).

表2.8及图2.29列出了几种全同立构高聚物螺旋构象的类型，3_1 表示一个等同周期内包含有3个重复单元转一圈.7_2 表示一个等同周期包含有7个重复单元转2圈.3_1，7_2，4_1 等不同螺旋的产生与取代基的形状大小有关.在表2.8中，R=—CH_3，—C_2H_5……产生 3_1 螺旋，如果侧链第一个碳原子有分支，为避免空阻，需增大旋距，形成 4_1 螺旋.若分支在第二个碳原子上，空阻较 4_1 螺旋小，所以在 3_1 和 4_1 间出现 7_2 螺旋.如果支链更长，则又呈 3_1 螺旋(表2.8).但全同立构聚异丁烯 $-\left[CH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}\right]_n-$ 则呈 8_3 螺旋，全同立构

聚(1-戊烯) $\left[\begin{array}{l}CH_2-CH\\ \quad\ |\\ \quad C_3H_7\end{array}\right]_n$ 仍呈 3_1 螺旋等.有关各种螺旋产生原因及不同取代基形状大小的影响等,尚待进一步研究.实际上,具有 $\left[\begin{array}{l}CH_2-CH\\ \quad\ |\\ \quad R\end{array}\right]_n$ 链结构的高聚物所生成晶体的结构要比表 2.8 中所示复杂得多,现以 *i*-PP 结晶结构为例说明.

it-PP 由于结晶条件不同可生成不同变体(晶型),各种不同变体中以 α、β、γ 晶型为主.α 晶型系最普通的一种,属单斜晶系,$a=6.65$Å,$b=20.96$Å,$c=6.50$Å,$\beta=90°20'$,$N=4$(图 2.30(b)),分子链采取$(TG)_3(2*3/1)$螺旋构象(图 2.30(a)),从消光规律及对称性可得空间群为 C_S^4-Cc 或 C_{2h}^6-C2/c(图 2.30(c)、(d)). *i*-PP 晶体密度 ρ_c 可由下式计算得

$$\rho_c=\frac{N\cdot M}{\widetilde{A}\cdot V}=\frac{4\times(3\times42)}{6.023\times10^{23}\times6.65\times20.96\times6.50\times10^{-24}\times\sin99°20'}=0.936(g/cm^3)$$

上式中,N 为每个单胞含分子链数目,M 为重复单元分子量,$\widetilde{A}$为阿佛加德罗常量,V 为晶胞体积.

表 2.8　高分子主链为螺旋链聚合物

聚合物	分子式	螺旋构象类型
全同立构聚丙烯	$\left[\begin{array}{l}CH_2-CH\\ \quad\ |\\ \quad CH_3\end{array}\right]_n$	2*3/1
全同立构聚(1-丁烯)	$\left[\begin{array}{l}CH_2-CH\\ \quad\ |\\ \quad C_2H_5\end{array}\right]_n$	2*3/1
全同立构聚(1-己烯)	$\left[\begin{array}{l}CH_2-CH\\ \quad\ |\\ \quad C_4H_9\end{array}\right]_n$	2*7/2
全同立构聚(4-甲基-1-戊烯)	$\left[\begin{array}{l}CH_2-CH\\ \quad\ |\\ \quad CH_2\\ \quad\ |\\ CH_3-CH\\ \quad\ |\\ \quad CH_3\end{array}\right]_n$	2*7/2
全同立构聚(3-甲基-1-丁烯)	$\left[\begin{array}{l}CH_2-CH\\ \quad\ |\\ \quad HC-CH_3\\ \quad\ |\\ \quad CH_3\end{array}\right]_n$	2*4/1
全同立构聚(5-甲基-1-1 己烯)	$\left[\begin{array}{l}CH_2-CH\\ \quad\ |\\ \quad CH_2\\ \quad\ |\\ \quad CH_2\\ \quad\ |\\ CH_3-CH\\ \quad\ |\\ \quad CH_3\end{array}\right]_n$	2*3/1

从下往上看图 2.29(a)，*i*-PP 分子按顺时针向上向右旋转——左手螺旋，每个等同周期包含有三个重复单元，转一周的周期距离为 6.5Å. *i*-PP 采取这种构象的原因，因在 *i*-PP 中每隔一个碳原子就有一个侧甲基- CH_3，van der Waals 作用半径 2.0Å(表 2.3)，两个—CH_3 的接触距离需 4.0Å，若采取平面锯齿型，两个—CH_3 之间只有 2.53Å，为避免空阻，必须采取 3_1 螺旋构象[图 2.30(a)及 2.10(3)]. 图 2.29(a)中，R_1 为甲基，$R_1C_1C_2$，

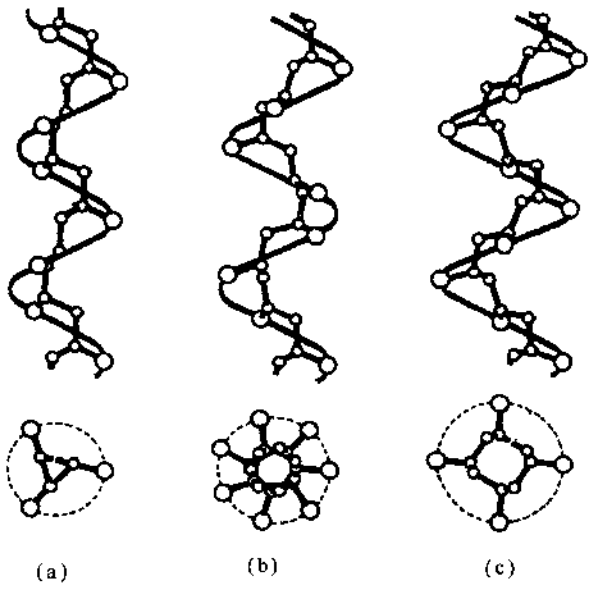


图 2.29 全同立构聚合物
(a)3/1；(b)7/2；(c)4/1 螺旋构象

$R_2C_3C_4$，$R_3C_5C_6$ 分别为第一、二、三单体，共转 360°，第四单体链节 $R_1C_1C_2$ 与第一单体重复，俯视图 2.30(a)，分子链的 C_2C_3，C_4C_3，C_6C_1 分别重叠，生成了 3_1 螺旋. 图 2.30(b)为 *i*-PP 晶胞结构，AA′○表示—CH_3 顺时针向上向右转——左螺旋(Lu)，B 表示—CH_3 逆时针向上向左旋转——右手螺旋(Ru). 同理，C 为左手螺旋(Lu)，DD′为右手螺旋(Ru). 图 2.30(b)中各螺旋分别位于与 ac 平面平行的平面内，交替沿 b 轴方向分布. 若 *i*-PP 晶体结构属 C_s^4-Cc 空间群(图 2.30(c))，则 *i*-PP 分子链仅有图 2.31 实线表示的 B 和 A 两个分子链. B 为逆时针向上向左旋转，为右手螺旋(Ru)；A 为顺时针向上向右旋转，为左手螺旋(Lu). 但在消光规律及对称性的研究中，*i*-PP 可属另一空间群 C_{2h}^6-C2/m(图 2.30(d))，此时可出现由虚线 B′、A′分子链构象. B′可以理解为从实线 B 上端向下向左旋转为右螺旋(RD)，以及从实线 A 上端向下向右转属左螺旋的虚线 A′. 图 2.31 中向上实线及向下虚线的螺旋之间，可以通过垂直于螺旋轴的二重轴联系起来. 上述四种分子链构象关系，如图 2.32 所示，由于在 *i*-PP 中有不对称碳原子，故单体链节有 *d*，*l* 之分，故有可能在 *i*-PP 晶体中存在四种螺旋结构(图 2.32)，它们的关系 A 与 B，C 与 D 互为对映体. 图 2.31 具体描述如下。

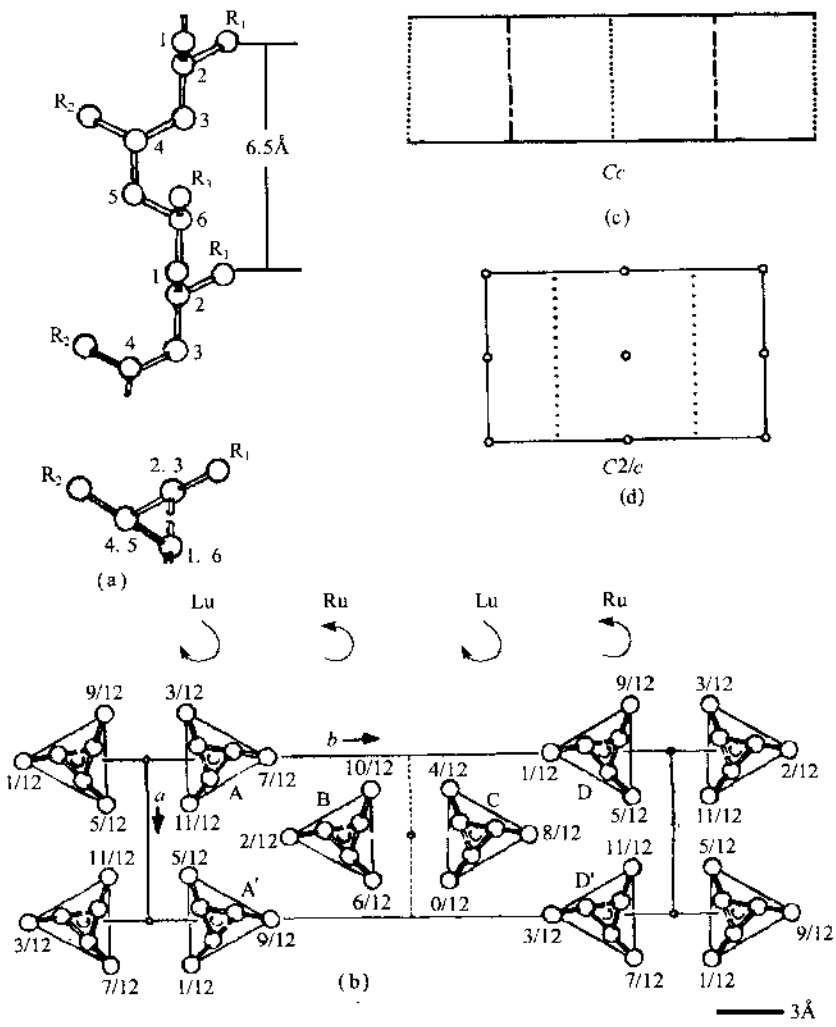


图 2.30 i-PP 的分子链构象(a)；晶体结构(b)；空间群 C_s^4-Cc(c)；C_{2h}^6-C2/c(d)

图 2.31 空间群 C_s^4-Cc，B 实线向上向左旋转——右手(向上)螺旋(Ru)；

A 实线向上向右旋转——左手(向上)螺旋(Lu)；

空间群 C_{2h}^6-C2/c，B′虚线向下向右旋转——右手(向下)螺旋(RD)；

A′虚线向下向左旋转——左手(向下)螺旋(LD).

i-PP 究竟属哪个空间群？Natta 等早期研究指出 Cc 空间群可描述局部微晶结构，而 $C2/m$ 更有利于描述较大范围 i-PP 微晶结构.

i-PP 由于结晶条件不同可生成不同变体，除上面介绍的 α 晶型属单斜晶型外，还可能生成 β，γ，δ 等. β 晶型属六方，$a=19.08$Å，$c=6.49$Å，$N=9$. γ 晶型属三斜，$a=6.54$Å，$b=21.40$Å，$c=6.50$Å，$\alpha=88°$，$\beta=100°$，$\gamma=99°$，$N=4$. 不管何种晶型，纤维轴方向等同周期都在 6.3～6.5Å 之间. 分子链具有 $(TG)_3 3_1$ 螺旋构象. 在急冷条件下，可生成一种介于晶体及液态之间不稳定结构：次晶结构(δ 型)，热处理可转化为稳定 α 晶型.

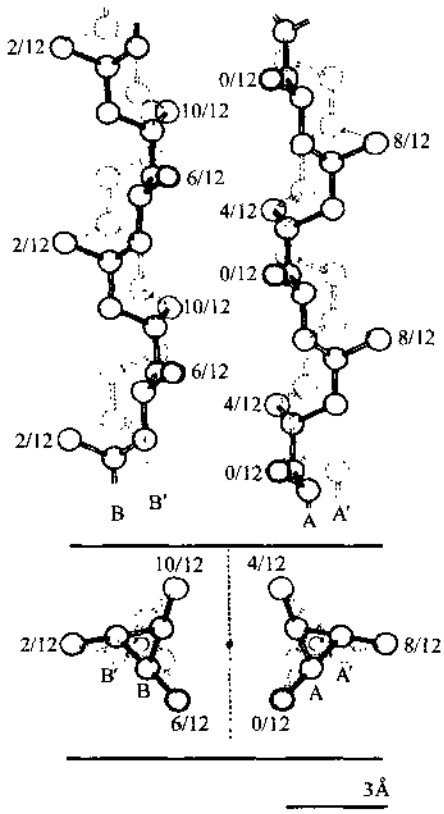


图 2.31 *i*-PP 上、下指向的分子链

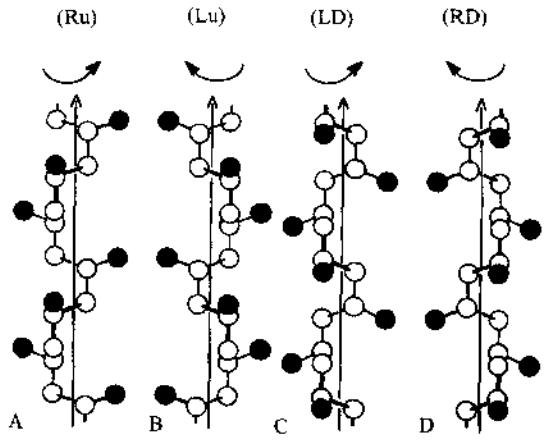
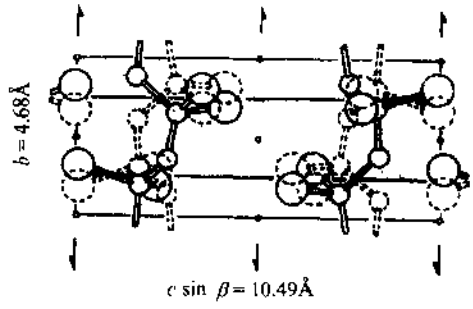


图 2.32 *i*-PP 晶体中四种可能螺旋构象



(2)主链为 $-(CH_2-\underset{\displaystyle R_2}{\overset{\displaystyle R_1}{C}})_n-$ 型的晶体结构

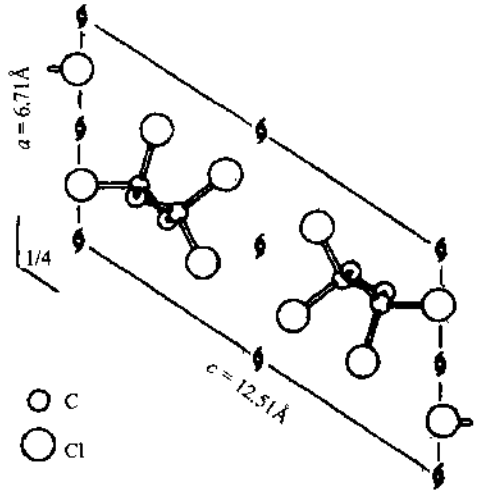


图 2.33 聚偏氯乙烯晶体结构

当 $R_1 = R_2$ 时，有聚偏氯乙烯(PVDC)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚异丁烯(PIB)、聚四氟乙烯(PTFE)等. 随侧基 R_1, R_2 大小不同分子构象有所不同，当侧基较小时，分子链采取平面锯齿型或滑移面型构象，当侧基较大时，分子链采取螺旋构象. 如 PVDF $-(CH_2-\underset{\displaystyle F}{\overset{\displaystyle F}{C}})_n-$ 可生成Ⅰ(β)，Ⅱ(α)，Ⅲ等三种晶型，Ⅰ，Ⅲ晶型属平面锯齿型构象(见表 2.7). Ⅱ型属 α 相，单斜晶系，$a = 4.96$Å，$b = 9.64$Å，$c = 4.62$Å，$\beta = 90°$，$N = 2$，空间群 $C_{2h}^5 - P2_1/c$，采取

滑移型 TGT$\bar{G}$构象.虽然 α 晶型 $-(CH_2—CF_2)-$ 取代基不大,但因取代基极性较大,故在晶态下采取滑移型构象,而不是采取平面锯齿型构象.聚偏氯乙烯 $-(CH_2—C(Cl_2))_n-$ 又是一个典型例子,它结晶成单斜晶系,$a=6.71$Å,b(f,a)$=4.68$Å,$c=12.51$Å,$\beta=123°$,$N=2$(图 2.33).空间群 $C_{2h}^2-P2_1/m$.从图可知,PVDCⅡ型晶体结构中,按 C—Cl 键方向,分子链向上、向下各占 1/2 几率,采取 TGT$\bar{G}$构象,形成统计无序链,等同周期为 4.68Å,其结晶结构示于图 2.33 中.

X 射线衍射结果指出,PTFE 在 19℃存在一个一级晶相转变,但无论在 19℃以上或以下,PTFE 均采取了螺旋构象. 19℃以下属三斜(假六方)晶系,$a'=b'=5.59$Å,纤维周期 $c=16.88$Å,$\gamma=119.3°$,$N=1$,采取(13/6)螺旋结构.$\rho_c=2.35$g/cm^3.19℃以上属六方晶系,$a=5.66$Å,纤维周期 $c=19.50$Å,$N=1$,采用(15/7)螺旋构象,晶体密度 2.30 g/cm^3. PTFE 在 30℃以上六方晶系进一步无序化(图 2.34),有趣的是作者已证明:当四氟乙烯与少量六氟丙烯共聚后所得聚全氟乙丙烯(FEP)不再存在一级晶相转变,基本属六方晶系结构[莫志深等,应化集刊,18(69),69(1982)].

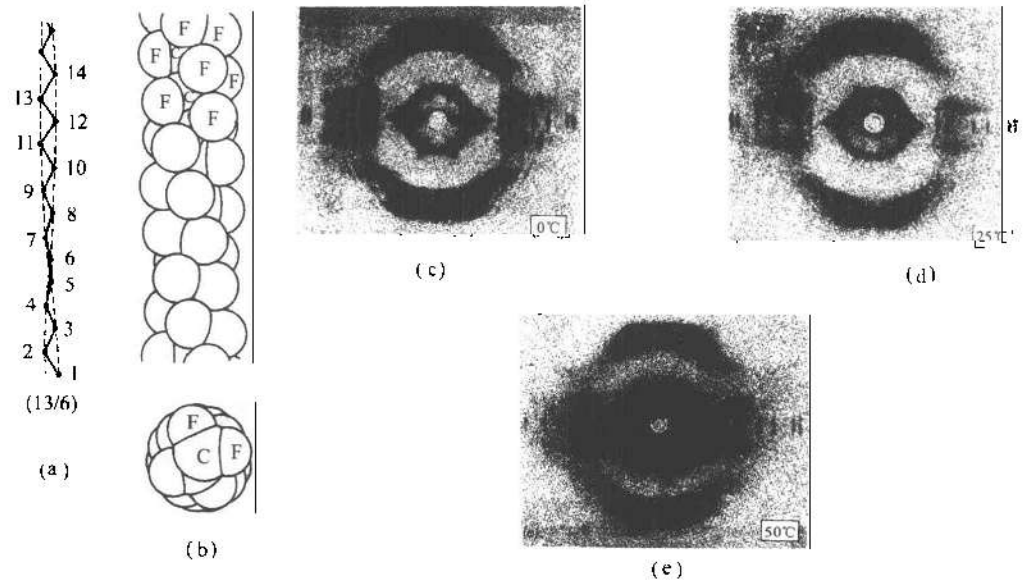


图 2.34 (a)和(b)是聚四乙烯分子结构图;(c),(d),(e)系不同温度下纤维 X 射线图

具有间规立构 $-(CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH})_n-$ 链结构的聚合物,由于取代基交替地分布在分子链两侧,空阻较小,例如 s-PP,它虽然不能采取伸展平面锯齿型构象,但也不是像 i-PP 采用 3/1 螺旋构象. 而是采用$(T_2G_2)_2$ 的 S(4 * 2/1)螺旋构象,每转一圈包含有两个单体单元(图 2.35). 属正交晶系(晶型Ⅱ),$a=14.50$Å,$b=5.60$Å 纤维周期 $c=7.40$Å,$N=2$.为将 s-PP 样品熔融后先淬火在冰水中后拉伸,可得到平面锯齿型构象(T_4)(晶型Ⅲ),等同周期为 5.0Å.表 2.9 系按键参差原理给出 C—C 链的等同周期,它有助于了解聚合物碳链可能采取的构象.

表 2.9　按链参差原理 C—C 链等同周期

方式	分子链构象	等同周期/Å	方式	分子链构象	等同周期/Å
$T_2(2/1)$	平面锯齿型	2.5	$(TG)_3(3/1)$	螺旋	6.2
$T_4(2/1)$	平面锯齿型	5.0	$(T\bar{G})_3(3/1)$	螺旋	6.2
$TGT\bar{G}$	滑移面	4.4	$(T_3GT_3\bar{G})_2$	滑移面	8.8
$G_4(2/1)$	滑移面	3.6	$(TG)_2(T\bar{G})_2$	滑移面	8.5
			$(T_2G_2)_22/1$	螺旋	7.4

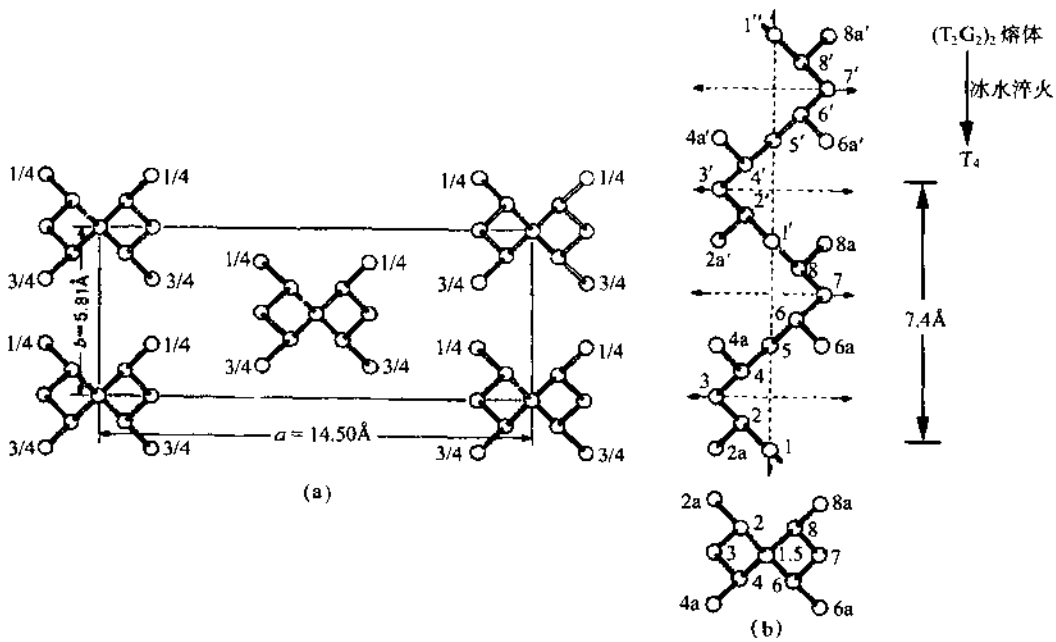


图 2.35　s-PP 的晶体结构(a)和分子构象(b)

参 考 文 献

[1] [日]高分子学会編集. 高分子特性解析. 共立株式会社出版社,1983

[2] 田所宏行. 高分子, 1983, 32: 202 ~ 207

[3] Flory P J, Yoon D Y, Dill K A. Macromolecules, 1984, 17: 862 ~ 867
Yoon D Y, Flory P J. Macromolecules, 1984, 17: 868 ~ 871

[4] Wunderlich B. Macromolecular physics, vol. 1, New York: Academic Press, 1973

[5] 莫志深,陈宜宜. 高分子通报,1990,3: 178 ~ 183

[6] Mo Z S, Meng Q B, Feng J H, Zhang H F, Chen D L. Polymer International, 1993, 32(1): 53 ~ 60

[7] Strobl G R, Schneider M. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980, 18:1343 ~ 1359

[8] Tadokoro H. Structure of crystalline polymer. New York: Wiley-Interscience, 1979; Pure & Appl. Chem., 1989, 61 (4): 769 ~ 785
[9] 莫志深. 聚合物晶态及非晶态结构研究的进展. 见:施良和等编. 高分子科学的今天与明天. 北京:化学工业出版社,1994. 122 ~ 137
[10] 俞龙宝,张宏放,莫志深. 功能高分子学报,1997, 10(1): 88 ~ 101
[11] Wang S E, Liu T X, Mo Z S, Wang J Z, Xu F, Wu Z W. Macromol. Rapid Commun., 1997, 18: 83 ~ 91
[12] Liu T X, Wang S E, Mo Z S, Zhang H F. J. Appl. Polym Sci., 1999, 73: 237 ~ 243
[13] ASC Meeting. Polymer Preprints, 1995, 36(1), Anaheim, USA
[14] Auriemma F, Petraccone V, Parravicini L., Corradini P. Macromolecules, 1997, 30: 7554~7560

(莫志深)

第三章　聚合物的形态结构

高分子的形态结构是由多个高分子链排列与堆积形成的聚集态结构，它反映高分子链之间的相互作用与堆积.高聚物的聚集态结构是在加工成型过程中形成的，是决定高聚物使用性能的重要因素.即使具有相同链结构的同一种高分子，由于加工成型条件不同，其成型产品的使用性能可能有很大的差别.如结晶取向程度不同，直接影响纤维和薄膜的力学性能；结晶大小和形态不同，可影响塑料制品的耐冲击强度、开裂性能和透明性.因此，研究高分子聚集态结构的意义就在于，了解聚合物的分子结构与聚集态结构的关系，了解高分子聚集态结构的特点、形成条件及其与材料性能之间的关系，以便人为地控制加工成型条件，得到具有预定性能的材料和制品，同时为高分子材料的设计和物理改性建立科学基础.

§3.1　结晶聚合物的形态结构

§3.1.1　结晶聚合物的结构模型

1.樱状胶束模型

多年来为大家所接受和公认的结晶高聚物结构模型是樱状胶束模型(fringed micelle model)，又称“两相结构模型”(图3.1).根据X射线衍射的结果，结晶性高聚物是由许多大小在100Å左右的微小晶粒所组成，考虑高分子本身的特点，例如线型分子伸展时可长达几千埃以上，其中有些分子较长，有些分子较短，长链分子具有柔性，易于相互缠结，并倾向于卷曲起来等等，提出了高聚物的“两相结构模型”[1].这种模型认为高聚物在结晶时总不能完全结晶，而只能是部分结晶；有晶区，同时还存在着非晶区，具有两相同时并存的结构状态；每个高分子链可贯穿好几个晶区和非晶区，在非晶区中分子链是卷曲而相互缠结的.

这个模型可以解释高聚物中晶区尺寸大大地小于其分子链长，以及X射线图中除了

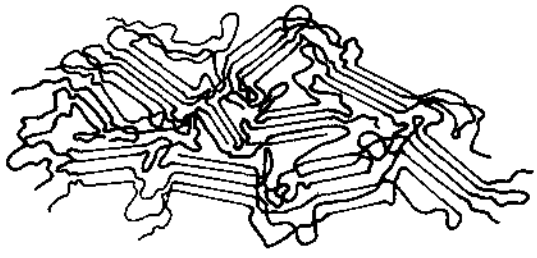


图3.1　半结晶性高分子的樱状胶束模型示意图[1]

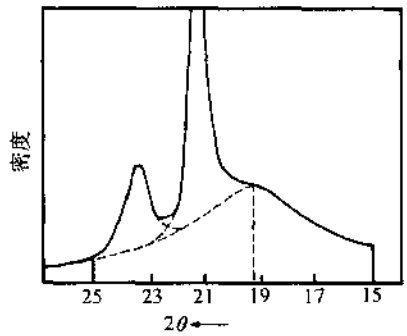


图3.2　半结晶性PE的X射线衍射图[2]

结晶衍射环外还存在着非晶态相应的弥散环(图 3.2 所示为聚乙烯的 X 射线衍射图)[2]. 但这个模型不能解释为什么有的高聚物结晶速率很快,如 PE 等几乎瞬时结晶.按照这个模型,高聚物的晶区和非晶区显然是不能分开的,而用苯蒸气腐蚀聚癸二酸乙二醇酯球晶,观察到球晶中的非晶部分被蒸气腐蚀,余下的结晶部分呈发射式[3],证明高聚物的非晶部分和结晶部分是完全可以独立存在的.高聚物单晶体的发现更是这个模型所不能解释的.

2. 折叠链结构模型 (folded chain model)

1957 年, A. Keller 等人从 0.05%～0.06%的聚乙烯二甲苯溶液中用极缓慢的冷却速度培育成功大于 50 μm 的 PE 单晶体.在电子显微镜下可以看到有规则的几何外形(图 3.3).PE 单晶体的晶片厚度为 100Å 左右,并且与分子量无关.晶片厚度取决于动力学过

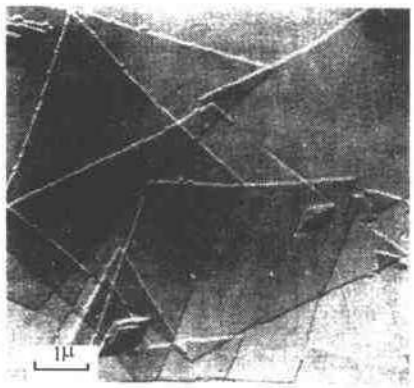


图 3.3 稀溶液结晶 PE 单晶体的电子显微形貌[6]

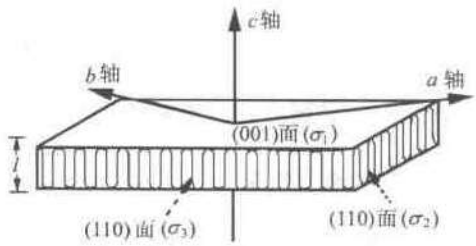


图 3.4 PE 折叠链片晶的形貌及晶轴方向示意图[7]

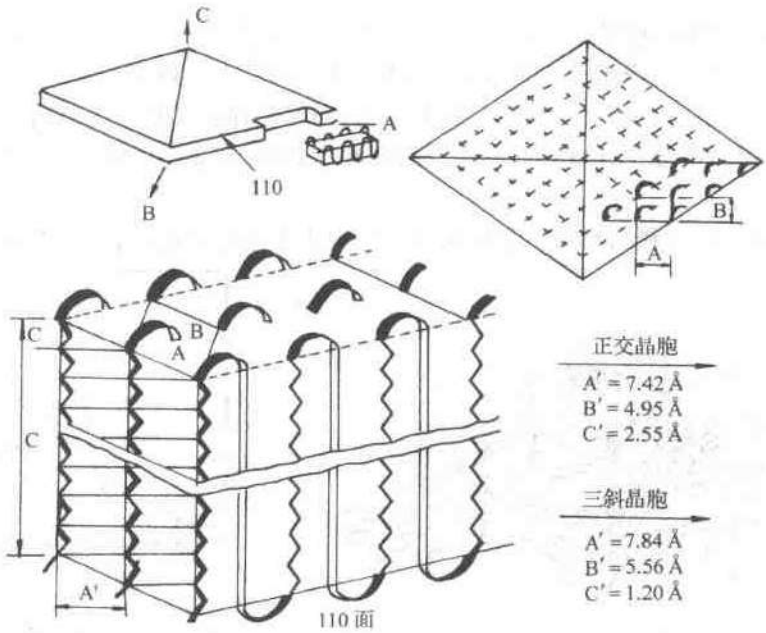


图 3.5 PE 单晶中分子排列示意图[8]

程,与高聚物本性及结晶生成条件有关.单晶体的电子衍射证明 PE 分子链垂直于薄片的平面.但线性高分子伸展时的长度可达几千埃,薄片晶体的厚度只有 100Å 左右.因此,A. Keller 提出了在晶体中高分子可以几乎不考虑原有键长、键角很规则地进行折叠.图 3.4 所示为折叠链片晶的形貌及晶轴方向示意图.图 3.5 给出了 PE 单晶体的结构.Krimm[9]对通常 PE 和氘化 PE 混合晶体的红外光谱分析,可能把氘化链的无序排列或线阵排列相区别,结果证明有序占优势,氘化 PE 分子链沿(200)面生长(图 3.6).从而支持了规整折叠模型.目前对于这种相邻有规进入的链的规整折叠模型尚有争议.随后的大量研究工作表明,由于高分子的分子链很长,结晶速度又很快,因此在结晶中必然存在大量的缺陷.Hoseman[4]在 1963 年提出了包括多种类型缺陷在内的结构示意图(图 3.7).

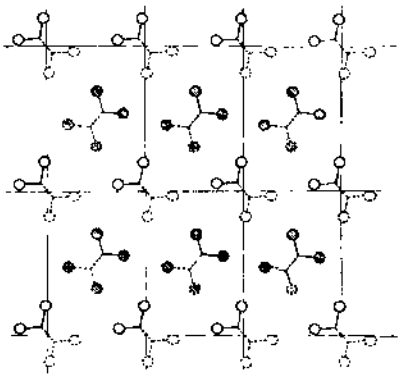


图 3.6 1:1 混合的聚乙烯和氘化聚乙烯晶体的有序结构示意图[9]

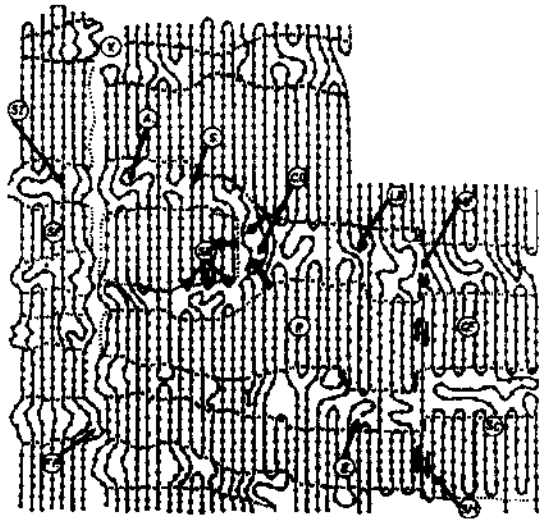


图 3.7 大分子结晶中可能存在的结构缺陷示意图[4]

§3.1.2 结晶聚合物的形态

1. 单晶 (single crystals)

由于电子显微镜技术的发展及高分子科学的发展,Schlesinger 于 1953 年, Fisher、Keller 和 Till 子 1957 年分别在各自的实验室得到了 PE 单晶体. 随后很快得到了古塔波胶、PE、POM、PMP、PP、PA 和纤维素等材料的单晶体.对具有规整链结构的高分子,在 T_g以上和在 T_m以下温度范围内,在适当的结晶条件下可生长单晶体为普遍现象(图 3.8~3.10).

高聚物在通常条件下从不同浓度的高聚物溶液中结晶时,可以生成具有折叠链片晶结构的单晶、树枝状晶和球晶等不同形态的晶体.

高聚物单晶一般只能从极稀的高分子溶液(浓度小于 0.1%) 中缓慢结晶时得到.高聚物单晶体是具有一定规整形状的薄片状晶体.所有这些片晶的电子衍射都出现典型的单晶体衍射花样.其片晶厚度与高聚物的分子量大小无关,只取决于结晶时的温度和热处理条件.随溶液浓度增加,结晶时容易生成分枝状晶体,通常称为高聚物树枝晶,由许多晶片堆积而成(图 3.11).

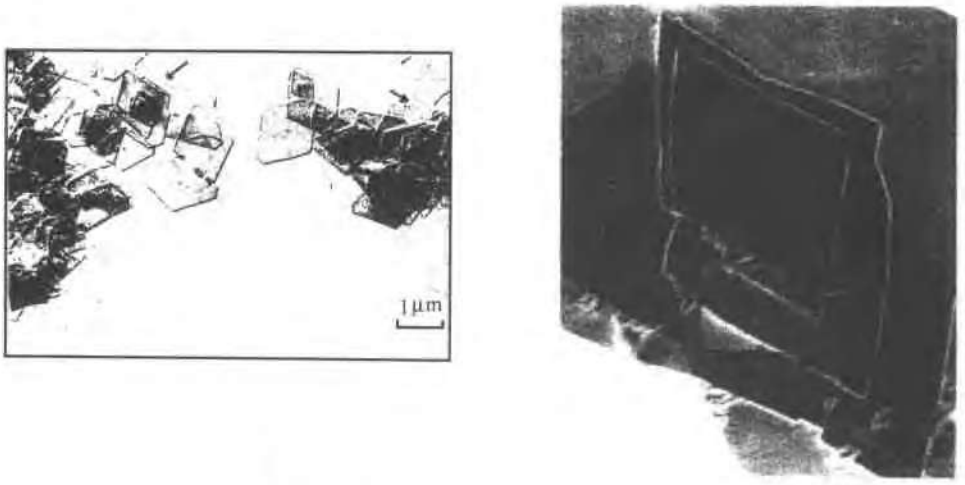


图 3.8　PE 单晶体的形貌[10,18]

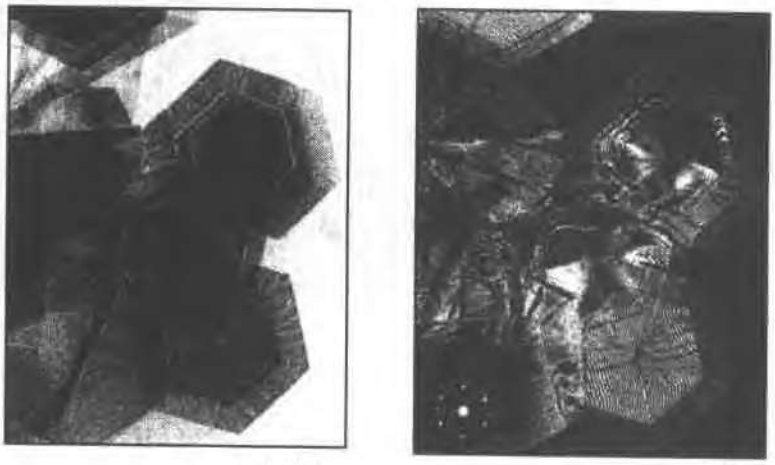


图 3.9　POM 单晶体的明场和暗场电镜照片[18]

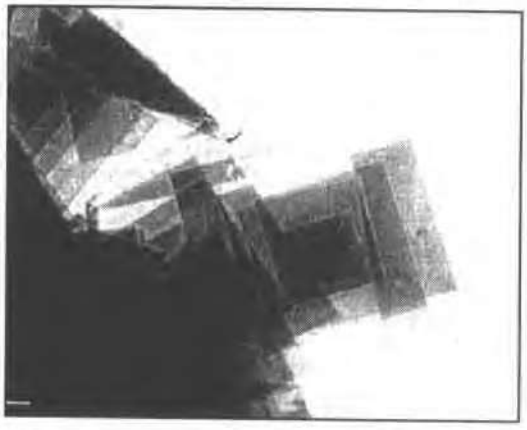


图 3.10　聚(4-甲基-1-戊烯)折叠链片晶的电镜形貌[10]

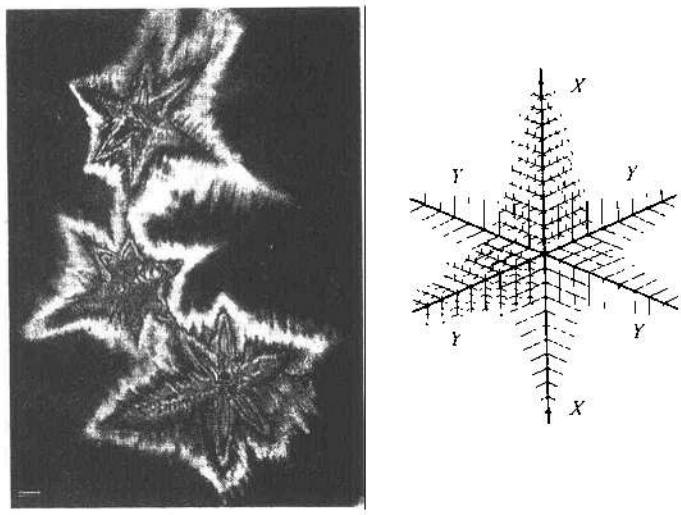


图 3.11　PE 树枝晶的形貌和片晶排列示意图[11,12]

在指定的聚合物－溶剂体系，折叠厚度一般随结晶温度升高而增加(图 3.12)，片层厚度随结晶时间、退火温度、退火时间及结晶时的压力增加而增加(图 3.13～3.15)．图 3.16 和图 3.17 给出了 PE、PEO 和聚二丙基硅氧烷单晶体生长的螺旋阶梯，说明这些晶体不是简单地由孤立的薄片堆积起来的，而是由薄片结晶连续不断地沿位错中心盘旋增长变厚而生成的．

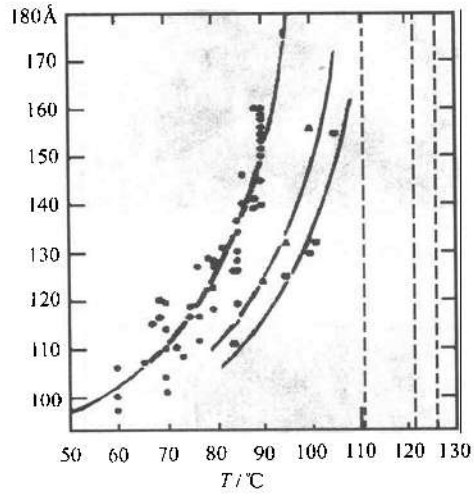


图 3.12　溶液生长 PE 片晶厚度与结晶温度的关系[12]
● 二甲苯；▲ 正辛烷；■ 正癸烷

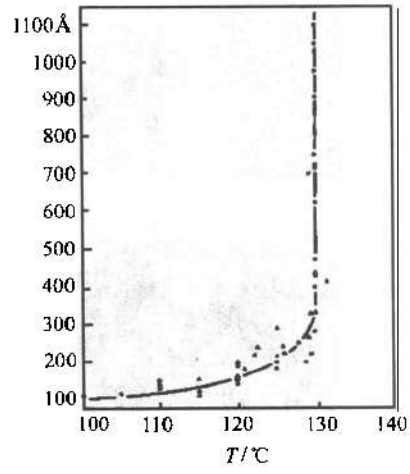


图 3.13　溶液生长 PE 长时间退火和熔融结晶 PE 片晶厚度与温度的关系[12]

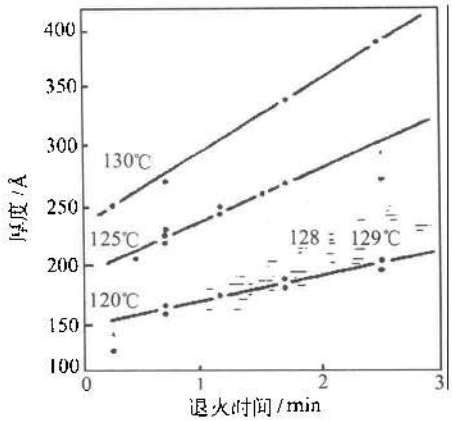


图 3.14　PE 晶体的片层厚度与退火时间关系[12]

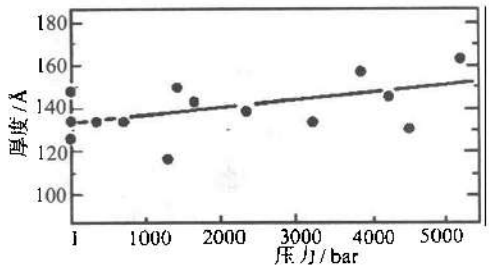


图 3.15　不同压力下稀溶液生长 PE 晶体的片层厚度与压力的关系[12]

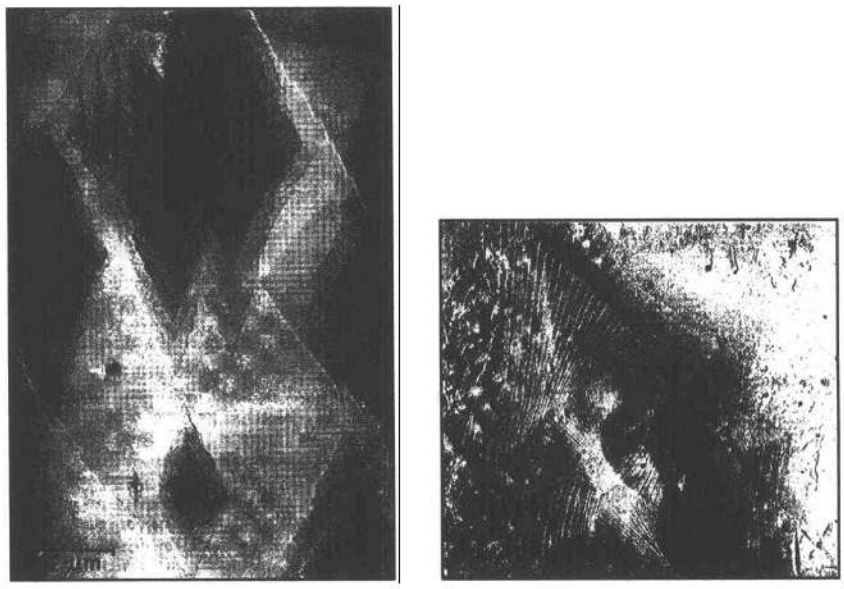
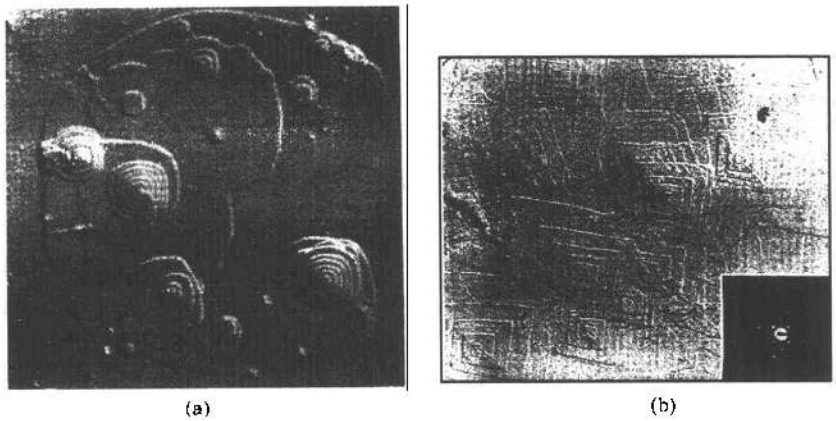


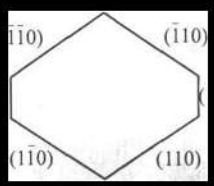
图 3.16　PE 单晶体的螺旋阶梯[12,13]

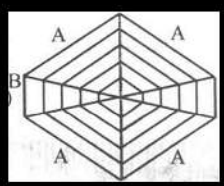


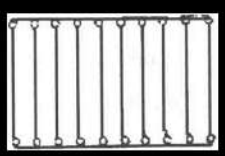
(a)　　(b)

图 3.17　螺旋生长的聚氧化乙烯(a)和聚二丙基硅氧烷(b)晶体的形貌[14]


1μm


(1̄1̄0)
(1̄10)
(11̄0)
(110)


A
A
B
A
A



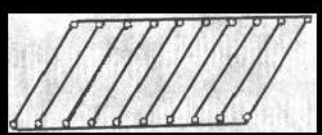




图 3.20 PE 单晶体典型的叠栅图[16]

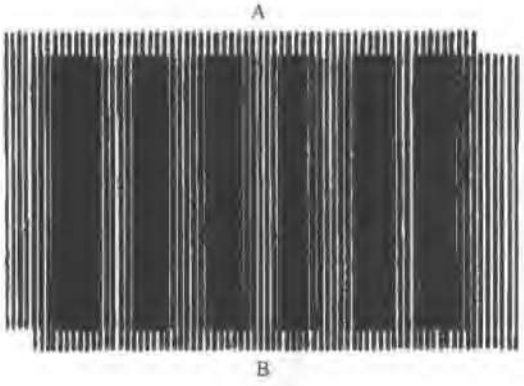


图 3.22 两片周期稍有不同的光栅平行重叠的叠栅图[12]

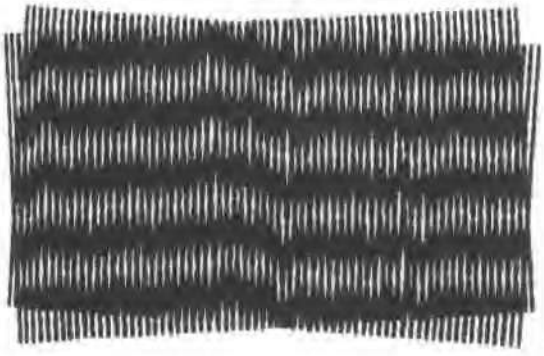


图 3.23 两片相同周期光栅倾斜重叠的叠栅图[12]

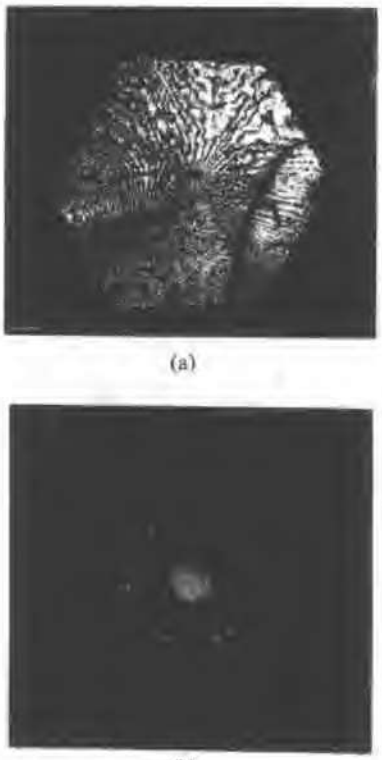


图 3.21 (a)POM 单晶体的叠栅图；(b)两个平行于 c 轴方向稍有转动的 POM 片晶的电子衍射图；(c)光栅结构示意图[17]

图 3.23 给出了具有相同周期(周期为 d)的两个光栅,倾斜重叠在一起(倾斜夹角为 α)形成的叠栅图.叠栅的方向垂直于光栅的方向,叠栅的周期 D 用下式表示:

$$D = d / (2\sin\alpha/2) = d/\alpha$$

从上述公式可以看到,叠栅的尺寸(D)比光栅的尺寸(d)约大一个数量级,我们可以清楚地在一般透射电子显微镜下观察到.图 3.24 是两个含有缺陷的光栅倾斜重叠在一起形成的叠栅图.在格子的缺陷处叠栅的方向发生了变化.利用这种叠栅图,可以很好地研究晶格排列的缺陷.

图 3.25~3.27 给出了 PMP、PE 和 POM 单晶体经退火后的 TEM 形貌照片.由于退火过程中片晶增厚,在单晶中形成空洞.这是退火过程中分子运动的结果.

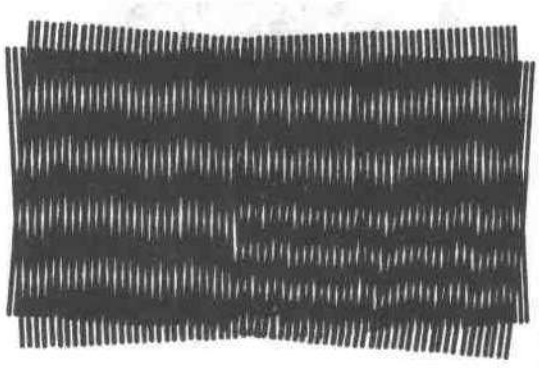


图 3.24 两片含有缺陷的光栅倾斜重叠的叠栅图[12]

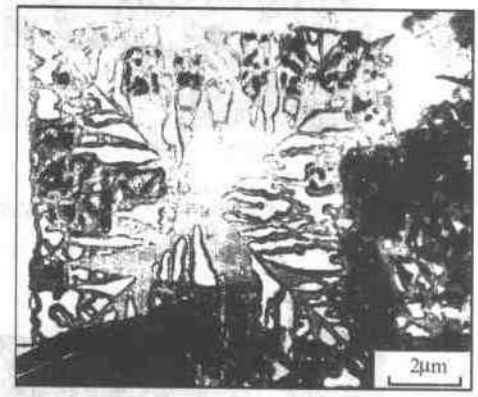


图 3.25 溶液生长聚 4-甲基-1-戊烯片晶 220℃退火 5min 后的形貌[10]

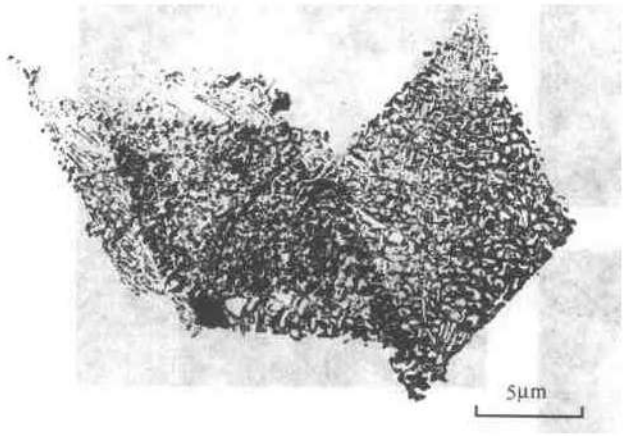


图 3.26 PE 单晶 118℃退火 5min 后的形貌[10]

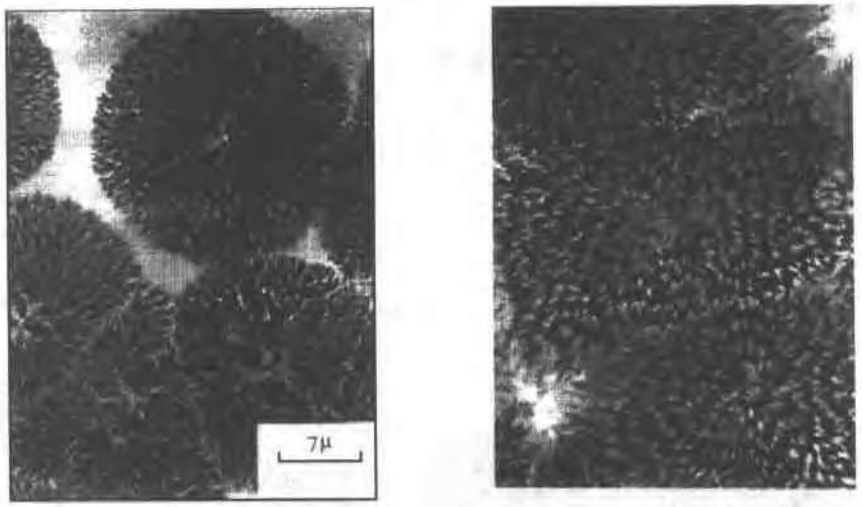


图 3.27 溶液生长 POM 单晶体 200℃退火 5min 后的形貌[10]

2. 球晶(spherulites)

(1)球晶的结构

高聚物浓溶液或熔体冷却结晶时,均倾向生成更为复杂的结晶形态——球晶.球晶是由晶片按球形对称发散状生长的多晶聚集体.图 3.28 是顺-1,4-聚丁二烯在 -30℃下结



(a) (b)

图 3.28 顺-1,4-聚丁二烯在-30℃下结晶不同时间的球晶形态的电子显微镜照片(经 OsO_4 染色)
(a) 2000×, 结晶 5min[21]; (b) 1500×, 结晶 20min[22]

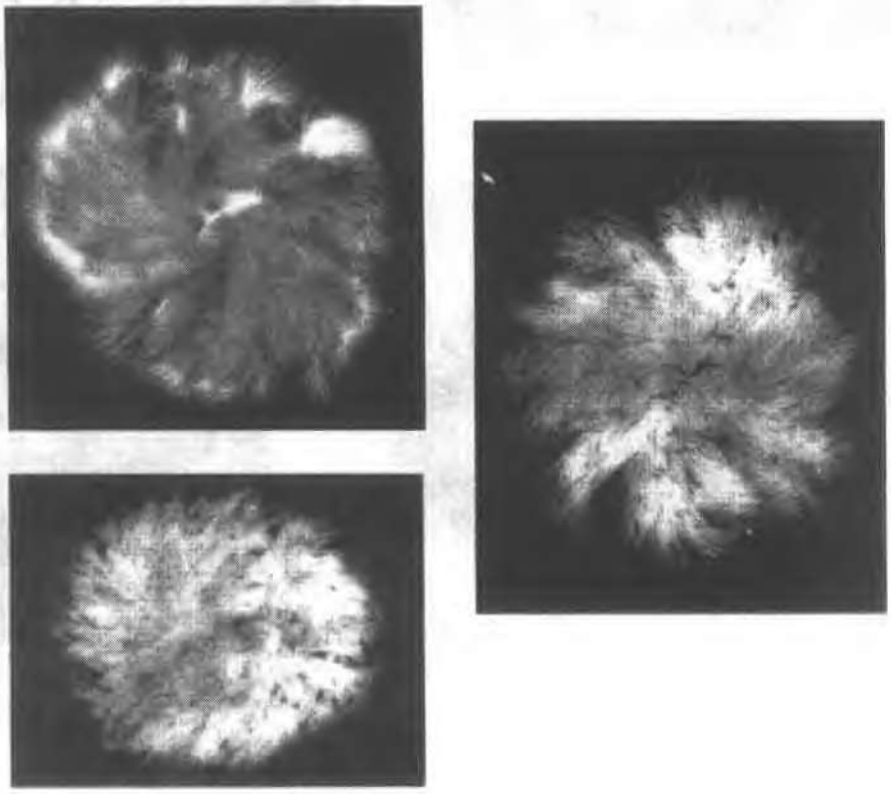
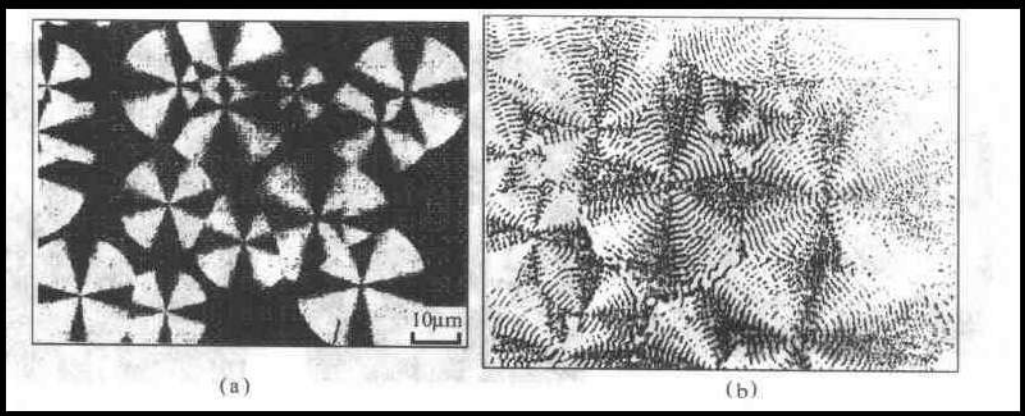


图 3.29 顺-1,4-聚丁二烯球晶片层结构的高倍电子显微镜照片(13000×)[23]



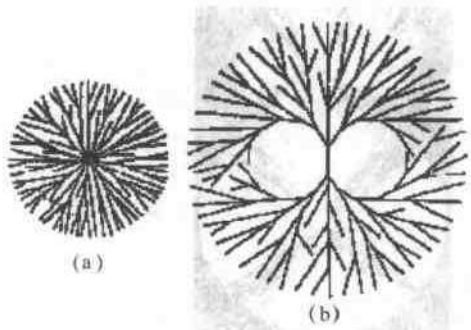


图 3.31　不同类型晶核生长的球晶形态的示意图[12]
(a)异相成核；(b)均相成核

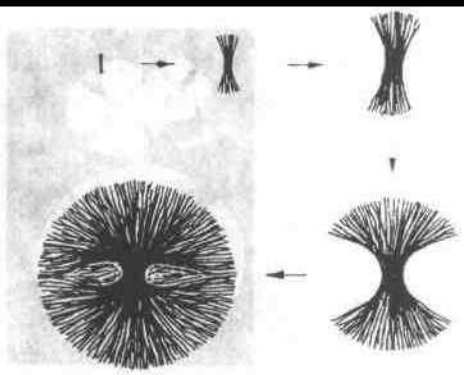


图 3.32　均相成核球晶的生长过程[10]

均相成核球晶形态的示意图，球晶中心存在两个空区．它的形成过程如图 3.32 所示．一般聚合物分子在溶液中处于结晶和溶解的动态平衡之中，随溶液温度的降低或溶剂的挥发，当达到饱和溶液的浓度时，聚合物分子形成大于一定尺寸的聚集体，这种聚集体不能再溶解于溶液中，称为晶核．这种由聚合物分子本身形成的晶核称为均相成核．随着时间的增长或溶液浓度的增加，晶核不断长大为片层束，进而分支生成球晶的雏形．继续生长形成片晶球形对称排列的球晶．图 3.33 为顺-1,4-聚丁二烯的均相晶核及生长初级阶段的球晶的高倍电子显微镜照片，图 3.34 为聚硅氧烷胆甾醇酯(PHPCS)球晶生长过程的偏光显微镜照片．

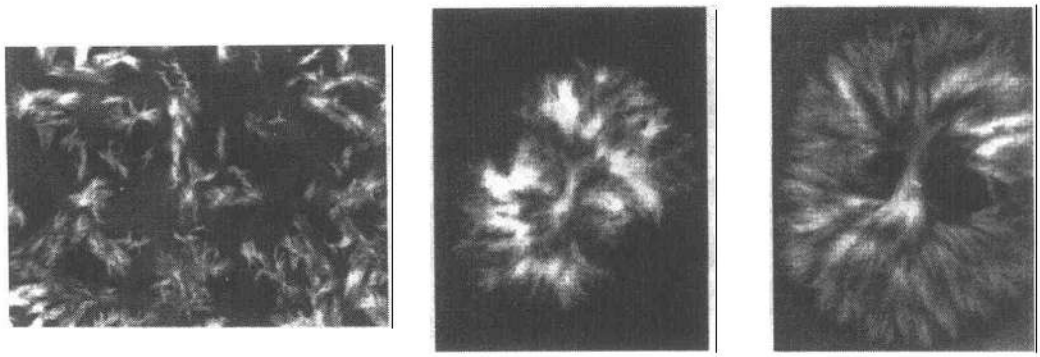


图 3.33　顺-1,4-聚丁二烯球晶的成核与生长的电子显微镜照片(12000×)
(a) 晶核[22]；(b) 和 (c) 球晶的生长初级阶段[23]

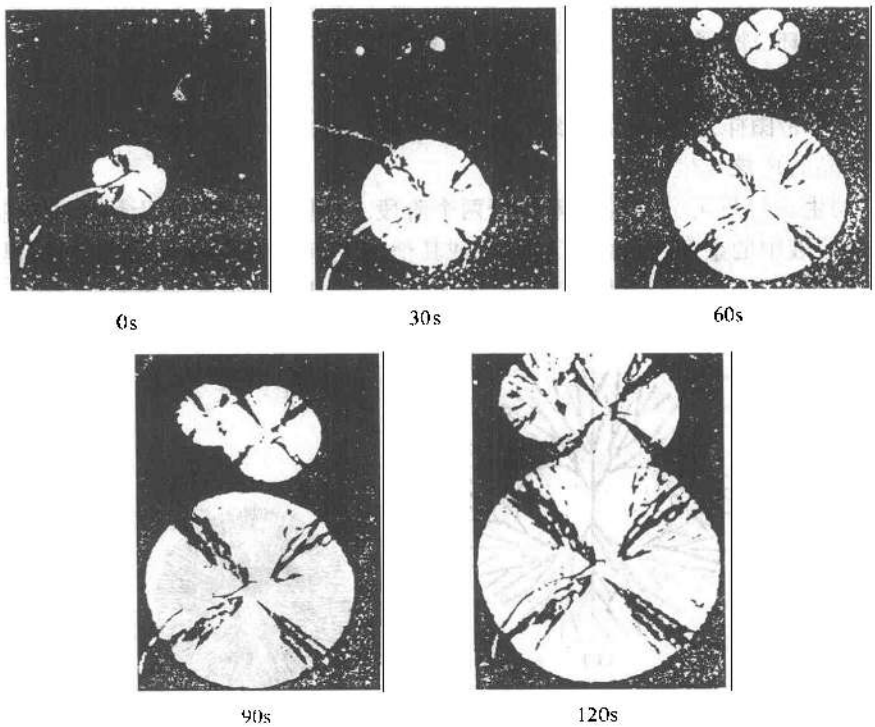


图 3.34　聚硅氧烷胆甾醇酯(PHPCS)球晶生长过程的偏光显微镜照片[24]

均相成核的晶核数目随时间增加而增长，为时间的函数. 而异相成核的晶核数目只与杂质的含量有关.

(3)球晶的光学性质

结晶的光学性质是由其光球体来表征的，球晶中聚合物片层由中心向外发散状生长，图 3.35 为聚-*p*-二甲苯的二维球晶中片层及各晶轴在球晶中排列的示意图，图 3.36 给出了光球体在球晶中的球形对称分布，这样一种球形对称排列的结晶聚集体在正交偏振下的双折射效应示于图 3.37. 当显微镜的起偏振镜和检偏振镜的偏振方向相互垂直时，各向同性样品呈现消光，没有任何光线通过. 如将一个晶体放入正交偏振下，则出现双折射效应.

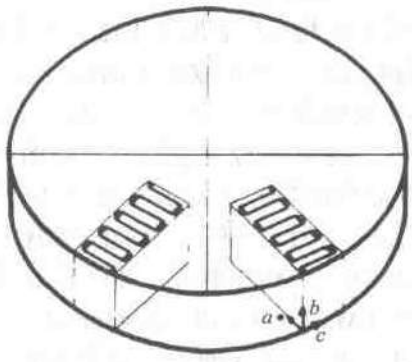


图 3.35 聚-*p*-二甲苯的二维球晶中片层及各晶轴在球晶中排列的示意图[12]

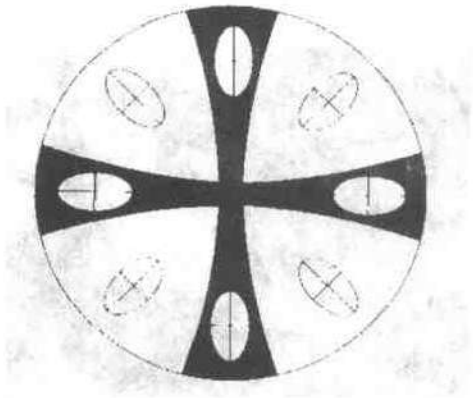


图 3.36 光球体在二维球晶中的取向，其中黑十字的方向平行于起偏振镜和检偏振镜的偏振方向[12]

①特征的黑十字消光

零振幅效应给出，当光球体的一个光轴平行于起偏振镜和检偏振镜的一个偏振方向时，呈现消光现象，没有任何光线通过. 而图 3.36 所示的球晶中总有光轴平行于起偏振镜和检偏振镜方向，因为它是球形对称排列的结晶聚集体. 因而在平行于起偏振镜和检偏振镜的方向上出现特征的黑十字消光(图 3.36).

②沿球晶径向周期性变化的黑色同心圆环

当光球体的一个光轴平行于显微镜轴时，呈现零消光效应. 由于片层在球晶中沿球晶径向周期性的螺旋取向(图 3.38a)，晶体的两个晶轴(与光球体的光轴平行)周期性交替平行于显微镜轴，如果相邻两个片层沿球晶径向周期性的螺旋取向同步，则产生黑色同心圆环消光花样(图 3.38b)，称为环带球晶. 如果相邻两个片层沿球晶径向周期性的螺旋取向不同步，则不能产生黑色同心圆环消光花样，生成放射形球晶如图 3.30(a)所示. 片层螺旋扭转取向的周期随结晶温度而变化，因而环带的周

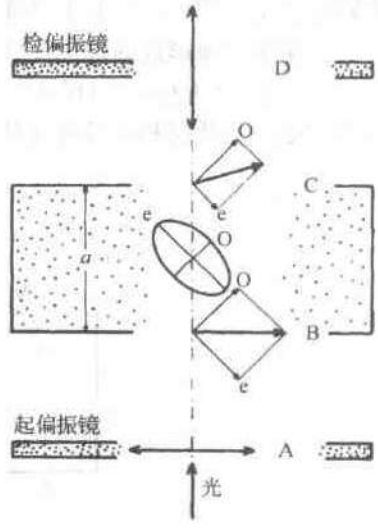
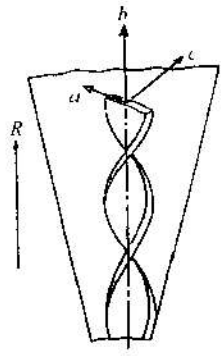
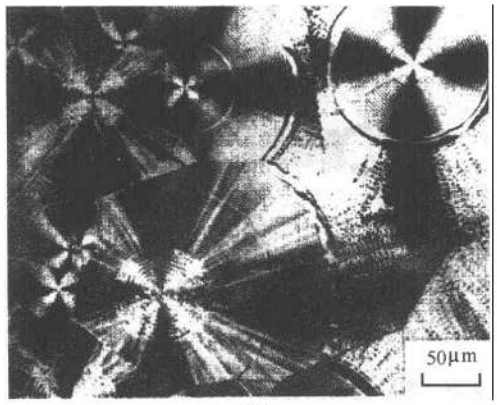


图 3.37 正交偏振下的双折射效应[12]



(a)



(b)

图 3 38　环带球晶的形态.

(a) PE 球晶中晶轴螺旋取向示意图[20]；

(b) 聚戊二酸丙二酯环带球晶的偏光显微镜照片[25]

期有所不同. 图 3.38(b)中可以看到球晶中心的环带的螺距宽而外环的周期窄，这是由于初始的结晶温度高，而后来的结晶温度低造成的.

近来有许多研究工作表明，某些共聚物的环带球晶的消光花样不是由于片层扭转取向产生，而是由于共聚物两组分的交替分布或由于第二组分影响结晶组分分子的刚性而致，形态形成复杂的消光花样.

(4)球晶的形态

球晶的结构与形态取决于球晶的成核与生长过程. 球晶的大小取决于晶核生成速度与晶体生长速度之比. 顺-1,4-聚丁二烯的成核与生长速度与分子量的关系如图 3.39 所示. 其晶核的形态结构示于图 3.40. 从不同分子量的顺-1,4-聚丁二烯在 -30℃下形成的晶核的电子显微镜照片可以看出，高分子量级分($M_\eta=6.9\times10^5$)在 4min 已经形成晶核(图 3.40(a))，而低分子量级分($M_\eta=0.45\times10^5$)样品经 40min 才得到少量晶核(图 3.40(d)). 由于溶液的黏度随分子量变化，高分子量的晶核生成速度极快，而低分子量的晶核生成速度慢. 高分子量的晶体生长速度慢，而低分子量的晶体生长速度快. 比较不同分子量的顺-1,4-聚丁二烯球晶形态，高分子量样品由于溶液的黏度大、晶核多、晶体生长速度慢而形成的球晶小，球晶界面不清晰(图 3.41(a))，而低分子量级分的球晶晶核少，球晶尺寸大(图 3.41(c)). 高分子量的球晶中的片层相互缠结(图 3.42(b))，低分子量的球晶中的片层相互没有缠结(图 3.42(a)).

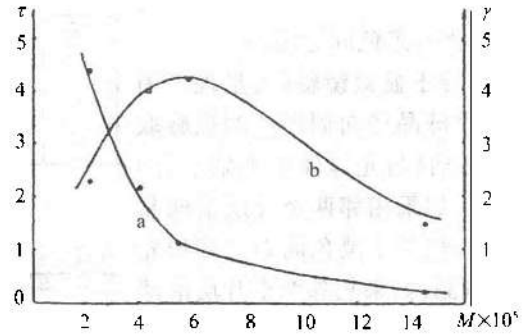


图 3 39　顺-1,4-聚丁二烯的成核与生长速度与分子量的关系[22]

(a) 结晶诱导期 τ(min)；(b) 球晶径向生长速度 γ(μm/min)



(a)



(b)



(c)

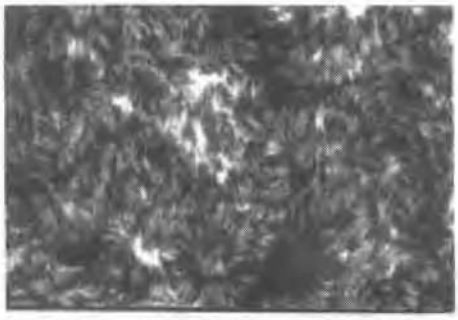


(d)

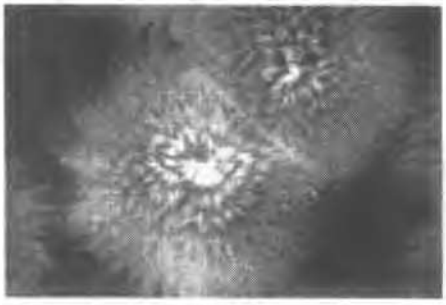
图 3.40　不同分子量的顺-1,4-聚丁二烯-30℃下形成的晶核的电子显微镜照片[22]

(a) $M_\eta=6.9\times10^5$, 4min, 5000×；　(b) $M_\eta=4.2\times10^5$, 20min, 8000×；

(c) $M_\eta=1.34\times10^5$, 20min, 2000×；　(d) $M_\eta=0.45\times10^5$, 40min, 15000×



(a)



(b)



(c)

图 3.41　不同分子量的顺-1,4-聚丁二烯球晶形态[22]

(a) $M_\eta=13.69\times10^5$, 8min, 3000×;

(b) $M_\eta=3.13\times10^5$, 4min, 1500×;

(c) $M_\eta=1.04\times10^5$, 8min, 3000×



(a)



(b)

图 3.42　不同分子量的顺-1,4-聚丁二烯片层结构[27]

(a) $M_\eta=0.58\times10^5$, 20000×;

(b) $M_\eta=6.65\times10^5$, 30000×





图 3.43　聚乙烯结晶间的连接链[30]

(5)连接链

将 PE 与正烷烃(石蜡)一起共结晶,再用热水将石蜡抽提出去,剩下的 PE 晶体的电镜照片示于图 3.43.可清楚看到相邻晶片间存在许多微纤状的分子链相互连接.从微纤的尺寸可知,看到的不是单个的分子链,而是形成为伸展链的许多连接链的聚集体.这些连接链将折叠链的晶片连接起来,这说明,在高聚物的球晶中,一条分子链可以贯穿几个晶片,即在一个晶片中折叠一部分后伸出晶片再在另一个晶片中折叠,构成了连接晶片的连接链段.

这些晶片间的连接链的数目与结晶条件有关,随分子量增加而增加,并随结晶温度降低而增加,结晶速率愈快,连接链的数目愈多.在结晶高聚物中这些连接链段构成了非晶态部分,是使高聚物材料具有一定力学强度和韧性的主要原因.

(6)球晶的力学性质

拉伸过程中也伴随着复杂的分子聚集态结构变化.搞清拉伸过程中的聚集态结构变化及取向态结构特征,对于提高高聚物材料的使用性能具有很大的实际意义.

材料的力学性质取决于材料内部的缺陷和疵点.球晶的界面是球晶中最薄弱的部位,球晶的力学性质受其形态的影响,取决于连接链的形态和数目.图 3.44 是 PE 球晶拉伸

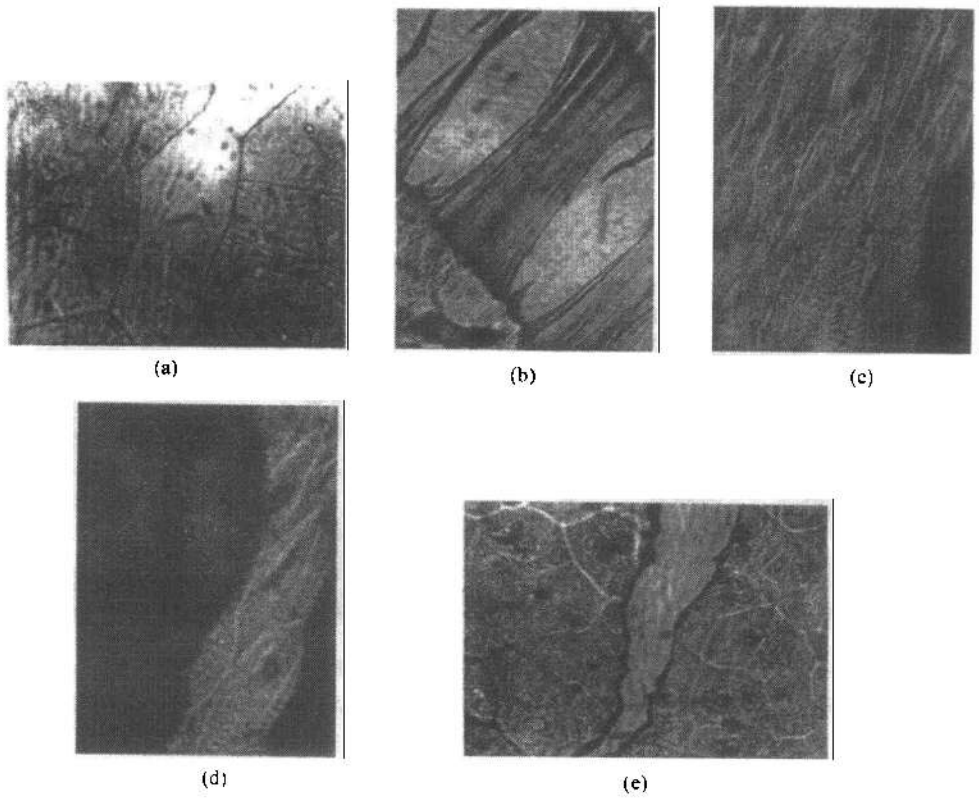


图 3.44 不同剂量^{60}Coγ 射线辐照的 PE 球晶拉伸的偏光显微镜照片(200×)[28]

(a)未经辐照的 PE 球晶快速拉伸形变;(b)未经辐照的 PE 球晶慢速拉伸形变;

(c)经 84 M rad 辐照的 PE 球晶的拉伸形变;(d)试片(c)的进一步拉伸形变;

(e)经 420 M rad 辐照的 PE 球晶的拉伸形变

时球晶形变的偏光显微镜照片.当 PE 球晶经过^{60}Coγ 射线辐照后,由于辐照交联优先在非晶区发生,主要在片晶和球晶的界面处发生,因而拉伸时不再在界面产生开裂,而首先引起球晶变形为椭圆形,进一步拉伸在片层间产生滑移,当辐照剂量增加到足够大,整个材料变脆,拉伸时无规断裂.

高分子聚集态的单元界面,如片晶、球晶、单晶等的界面之间虽有大分子连接,但仍是薄弱环节,在外力下界面首先破坏.图 3.44 是经不同剂量^{60}Coγ 射线辐照,在界面产生交联的 PE 球晶拉伸形变的偏光显微镜照片.对未经辐照的 PE 球晶薄膜拉伸观察到两种情况,当快速拉伸时,沿球晶界面断裂(图 3.44(a));慢速拉伸时,纤维状物逐渐向外扩展、变细、伸长、直至断裂(图 3.44(b));辐照剂量高于 84 M rad 时,球晶首先被拉伸成椭球,继续拉伸,从球晶界面处滑开;当剂量增加至 420 M rad 时,球晶拉伸时不产生形变,也无一定的断裂部位,它从某一弱点突破后,无规向前发展,有时通过球晶界面或球晶中心及片晶间等部位无规断裂,如图 3.44(e)所示.

以上结果给出,当剂量增加至 84 M rad 以上时,由于片晶和球晶界面有交联产生,致使球晶被拉伸成椭球,由于片晶间的交联占优势,使片晶间即不能伸展也不能滑移,故在继续拉伸时,大多数从球晶界面滑裂开来;当剂量增加至 420 M rad 时,球晶间也产生了足够的交联,使原来薄弱部位得到增强,致使拉伸时无规断裂.

3. 伸展链晶体 (extended chain lamellae)

在 20 世纪 70 年代初期,许多文献中报道了聚乙烯(PE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)和聚四氟乙烯(PTFE)的伸直链晶体.在高压下 PE、PCTFE 和 PTFE 从熔体慢速冷却制得的伸直链晶体的电子显微镜照片示于图 3.45~3.47.

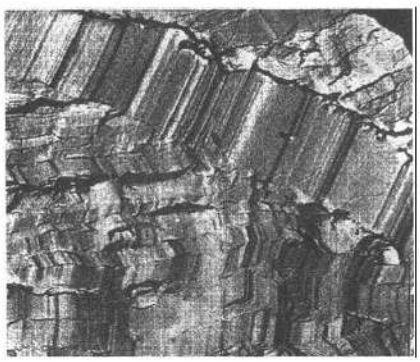


图 3.45 PE 在 4.8kbar 压力下,220℃熔融结晶的伸展链片晶形态结构复型的电子显微镜照片[12]

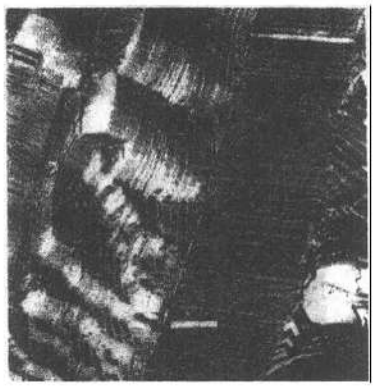


图 3.46 聚三氟氯乙烯(PCTFE)在 1kbar 下 250℃熔融结晶的伸展链片晶形态结构照片[12]

PE 在 4.8kbar 压力下,220℃ 熔融结晶 20h 可得到伸直链晶体,而 PCTFE 在低于 1kbar 下就可以有足够条件完成伸直链结晶.所得 PE 伸直链晶体的密度超过 0.99g/cm^3,接近于理想晶体的数值.结晶度 97%,T_m=140.1℃.

伸直链晶体的厚度一般在 1μm 左右,在光学显微镜下很容易看到.对其晶体的电子显微镜及电子衍射研究表明,分子链平行于条纹方向.片晶厚度与分子量长度相当,伸直

链长为 3×10^4Å(如果分子量超过 10^6 晶体厚度可达 10^5Å 以上). 晶体中片晶厚度不是均一的,其厚度与结晶温度及热处理条件无关,而与分子量分布有关(图 3.48). 因此,可以认为伸直链晶体是热力学上最稳定的一种晶体,其熔化温度就是该高聚物的热力学上的平衡熔点 T_m.

从熔融结晶的高聚物球晶,在低于熔点的温度下进行加压热处理,由于压力的增加,增加折叠链的表面能,从面推动了伸直链结晶的生成,形成伸直链晶体,可使材料的强度增加两个数量级.



图 3.47 聚四氟乙烯(PTFE)从熔体慢速冷却结晶的伸展链片晶复型的电子显微镜照片[12]

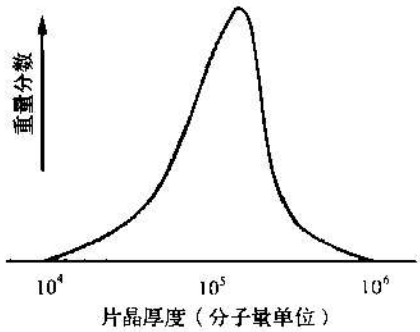


图 3.48 PE(分子量 1.4×10^7)在 4.8kbar 压力下,227℃结晶 20h 的伸展链晶体的片晶厚度分布[12]

4. 串晶(shish-kebab)

由 5% 的 PE-二甲苯溶液在搅拌的情况下,104.5℃结晶,可以得到"串羊肉"式的结构(图 3.49). 串晶是由具有伸直链结构的中心线及在中心线上间隔生长的具有折叠链结构的晶片所组成. 串晶具有伸直链和折叠链双重结构. 其结构示意图示于图 3.50. 由于串晶

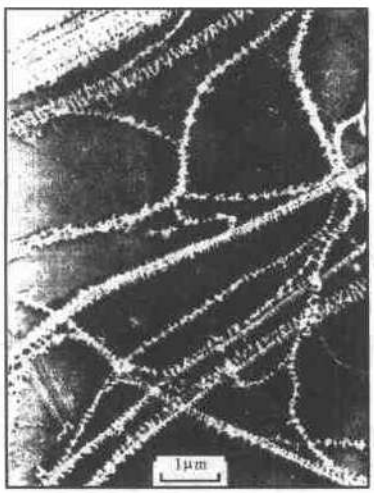


图 3.49 5% PE-二甲苯溶液在 104.5℃下搅拌结晶得到的串晶形态[10]

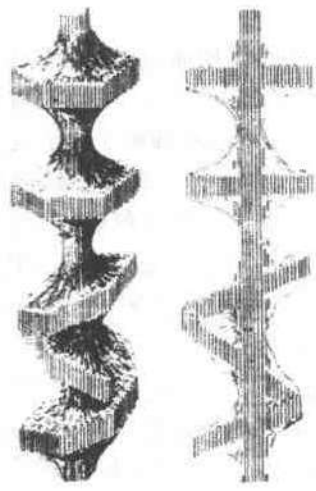
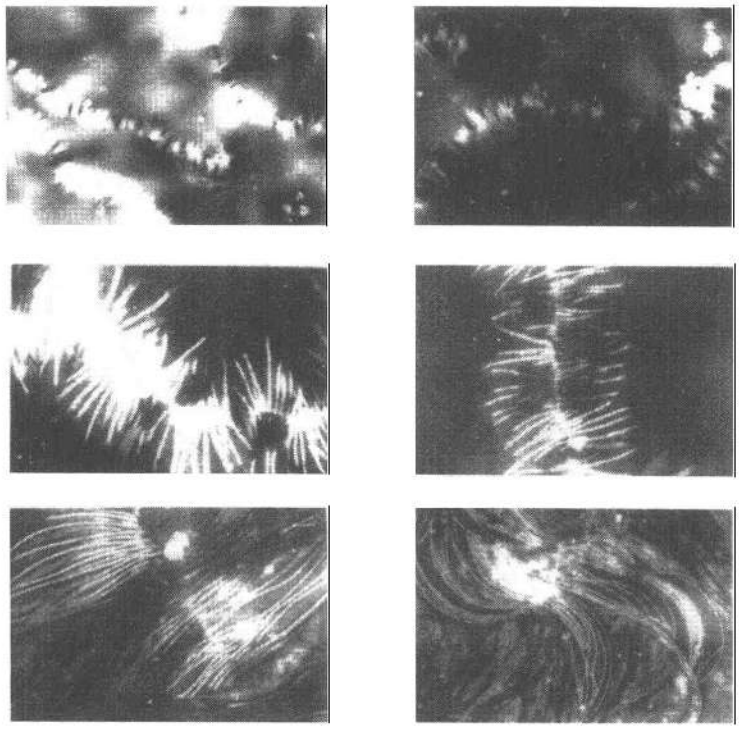


图 3.50 串晶形态结构示意图[10]



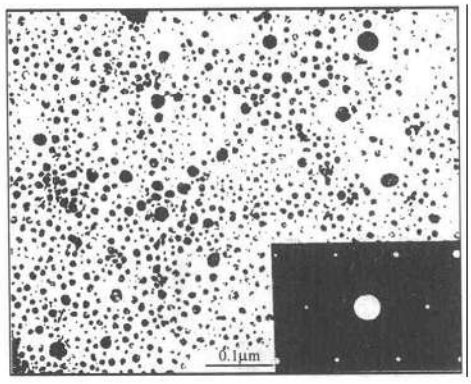


图 3.52 聚环氧乙烷(PEO)单链单晶的透射电子显微镜照片及选区电子衍射图[31]

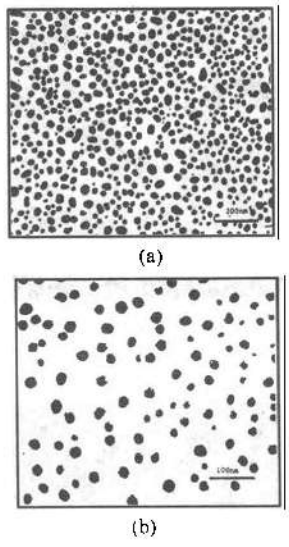


图 3.53 全同立构聚苯乙烯(i-PS)单链粒子的电子显微像[31]
(a) 非晶；(b) 175℃结晶 3h

(2)稀土顺-1,4-聚丁二烯(cPBD)

具有高顺式含量(>98%)、高分子量、无长链支化的稀土顺-1,4-聚丁二烯(cPBD)，经甲苯/乙醇分级，取分子量分别为 3.2×10^5 和 2.3×10^6 的级分，采用稀溶液喷雾的方法制备单链颗粒. 由于 cPBD 在室温下为橡胶态，一般所得颗粒为厚度 10Å 左右的薄片状结构. 为了计算分子量，采用沉淀剂浸润，制得球形颗粒. 金属铂投影证明这些颗粒为单分子颗粒，示于图 3.54. 所得薄片状单链颗粒在电子显微镜冷冻样品台上经 -143K 结晶，薄片的厚度变得很不均匀. 某些区域变得很厚并出现许多空洞，但都具有单晶的电子衍射花样. 图 3.55 为两个具有不同取向的单链单晶体及其电子衍射花样，利用已知 cPBD 的晶体结构对电子衍射谱的指标化给出，晶体中的分子链垂直于基质表面. 说明起初平躺于基质表面的分子，在结晶过程中变成竖直于基质表面，达到一定高度后回折，从而形成许多空洞. 所观察到的相当尖锐的单晶电子衍射花样意味着，即使有许多空洞存在，但晶区中的链段的位置和取向在整个单链单晶体中产生了相干散射.

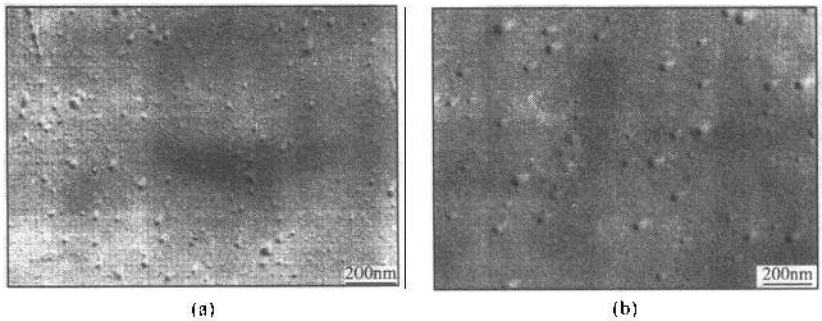


图 3.54 稀土顺 1,4 聚丁烯(cPBD)单链粒子的电子显微镜照片，Pt 投影[37]
(a) $M=3.2\times10^5$；(b) $M=2.3\times10^6$

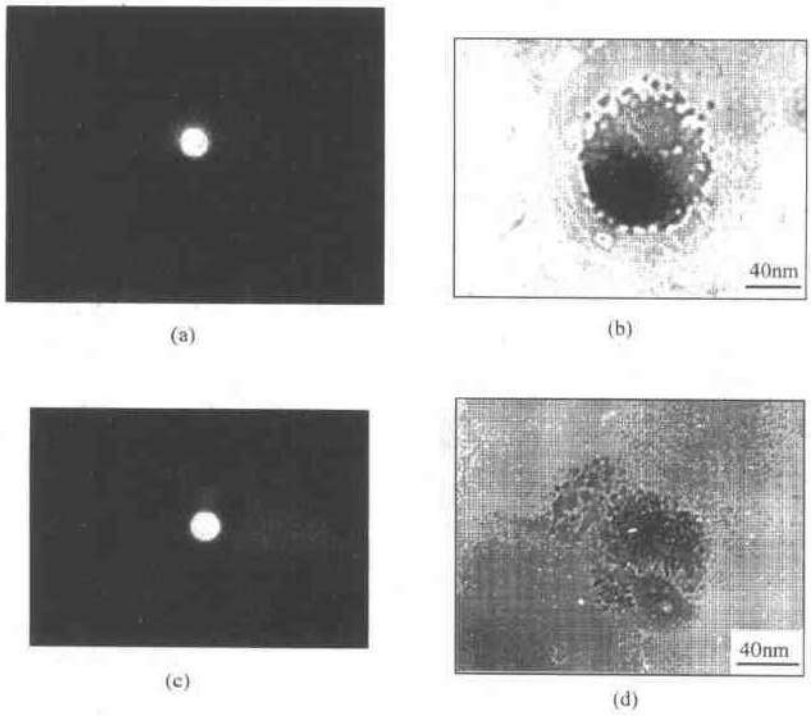


图 3.55 稀土顺 1,4-聚丁二烯(cPBD)单链单晶的电子显微镜照片及电子衍射图[38]
(a)为(b)的电子衍射图;(c)为(d)的电子衍射图

(3)古塔胶单链单晶

使用自制玻璃喷雾器将古塔胶的极稀溶液喷成只含一个大分子或不含有大分子的雾珠,使这些雾珠落到带有碳支持膜的电镜铜网上.室温下,待溶剂挥发后,即可形成单分子链单晶(图 3.56).为了控制在雾珠中单链单晶的结晶过程,将有碳膜的电镜用铜网放在预先经古塔胶的沉淀剂乙醇浸润的滤纸上.当含有古塔胶的雾珠与铜网上的沉淀剂乙醇接触后,沉淀剂的含量将影响古塔胶单链单晶的结晶析出速度和溶剂的挥发速度,从而影响古塔胶的结晶形态和结构.当乙醇含量过大时,形成无规则外形的古塔胶单链单晶,电子衍射表明其为 β 型古塔胶晶体(图 3.57).当含有古塔胶的雾珠落到含有适量的乙醇的铜网上时,可形成具有规则外形的古塔胶单链单晶(图 3.58).古塔胶单链单晶呈规整的

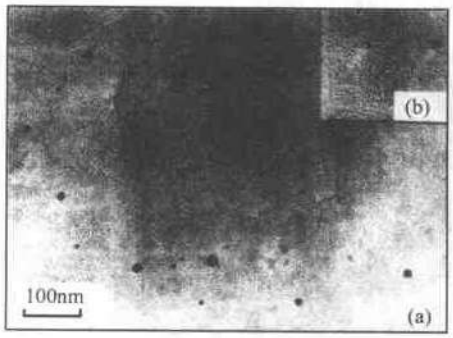


图 3.56 古塔胶单链单晶的形态及 Pt 投影[39]

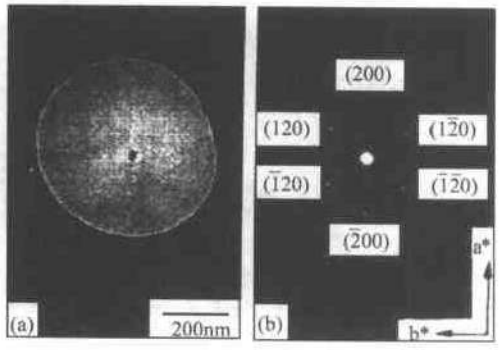


图 3.57 β 型古塔胶单链单晶的形态及电子衍射图[41]

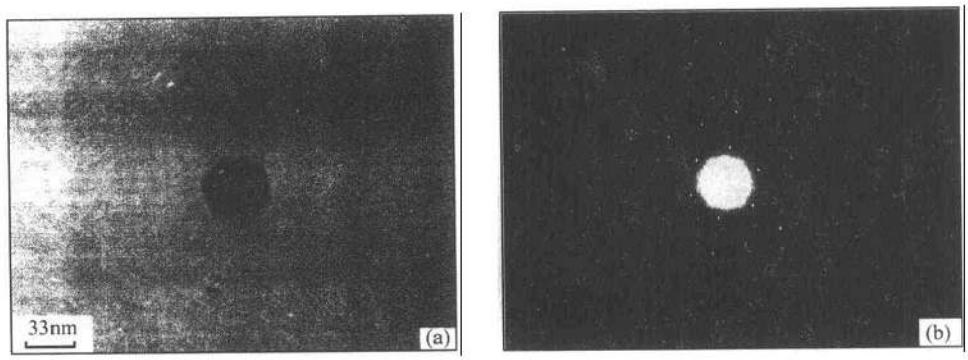


图 3.58　δ 型古塔胶单链单晶的形态及电子衍射图[41]

六角形，其平均尺寸约 20nm，电子衍射呈正六方点阵．根据晶体尺寸和厚度计算，晶体的体积为 $6.28\times10^{18}cm^3$，粒子的分子量为 3.97×10^6，与用黏度法测得的分子量 3.73×10^6 相近，为单分子链单晶．通过金环标定算得衍射谱最内层的 6 个衍射点相应的晶面间距为 0.602nm，其他距衍射中心较近的衍射点相应的晶面间距为 0.354nm 和 0.301nm 等．此衍射谱表明这种古塔胶单链单晶的晶体结构属于六方晶系，不能用已知的古塔胶晶型进行标定．这是已知的本体结晶的三种晶型中所没有的，是一种不同于本体结构的特殊的新的晶型．

古塔胶（反-1,4-聚异戊二烯）是一种天然的结晶性高分子．早在 1953 年，Fischer 等人即对其结晶行为做了详细的报道[5]．随结晶条件不同，古塔胶可形成 α、β、γ 三种不同的晶型．其中，α 晶和 γ 晶属于单斜晶系，β 晶属于正交晶系，可见古塔胶是一个具有多晶型的高分子．采用微晶倾转电子衍射技术测定了在纳米尺寸单晶中发现的不同于以上三种晶型的第四种晶型（σ 晶）的晶体结构．并应用高分辨电子显微术（图 3.59，图 3.60），首次直接地观察到了古塔胶单链单晶中分子排列的物理图像（详见第十八章 3.4 节）．

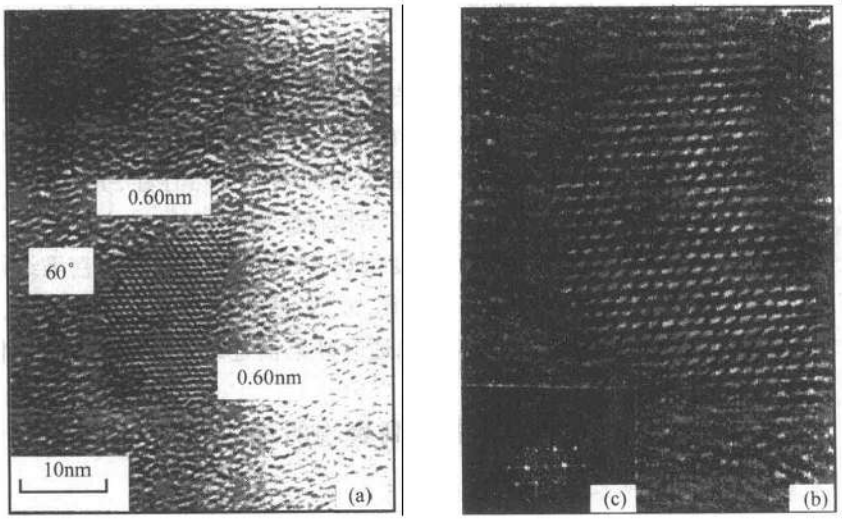


图 3.59　个 δ 型古塔胶单链单晶的高分辨电子显微像及光学衍射[40]
（a）高分辨电子显微像；（b）计算机放大像；（c）光学衍射图

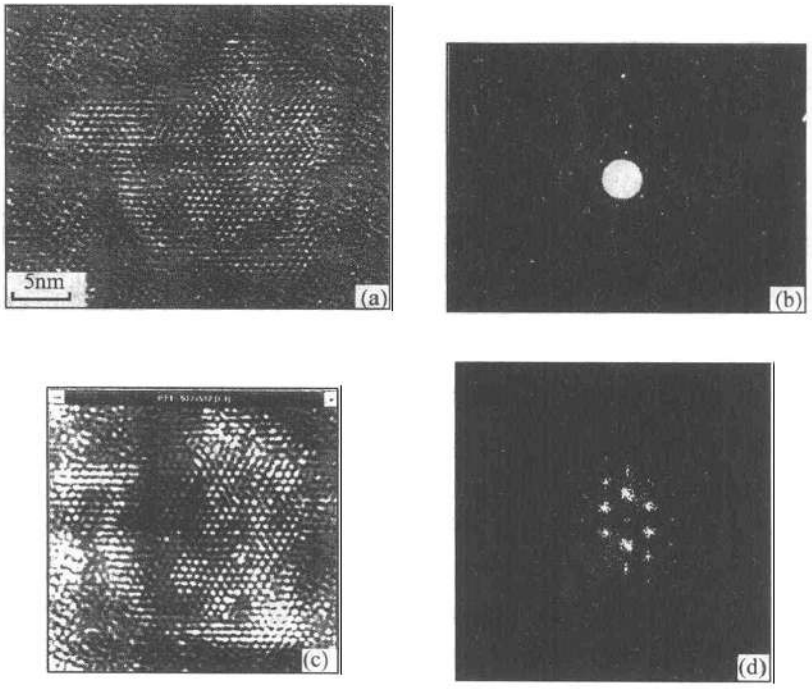


图 3.60　一个 δ 型古塔胶单链单晶的形貌及衍射[140]
(a) 高分辨电子显微像；(b) 电子衍射图；(c) 计算机放大像；(d) 光学衍射图

从以上结果可以看出，不管单链单晶体的外形是否规则，在分子水平上，这些晶体都具有周期性的结构．一个单分子链可以形成二维周期性结构，这说明分子链是采取折叠方式堆积的，单链单晶的结构符合“折叠链”模型．从高分辨像中有些缺陷部位有模糊的晶格像或空洞，以及缺陷并不影响晶格像整体的有序排列等实验结果，给出缺陷处的折叠长度与晶格有序排列部位的折叠长度不同，在高分辨像中显示为衬度的差异．这种折叠长度的差异是在晶体形成时产生的．我们知道，单个古塔胶的分子链在所喷出的雾珠中以无规线团形式存在，当单个古塔胶分子链从溶液中开始结晶时，分子通过分子内链段间的横向相互作用排列成有序的晶格，由于结晶速度快，链段间的交缠仍然存在，分子可能以无规折叠的形式排列，同时折叠部分长短不一，导致其结构投影密度不均，从高分辨像上看，折叠长度很短的部位即为缺陷．同时，由于结晶速度很快，古塔胶形成了六角密堆结构，分子链垂直于基底，每根分子链占据六角晶胞的一个结点，因此，不管折叠长度的高低，都不会影响六方晶体在 a、b 方向的生长，晶格点阵可以通过缺陷而连续生长，形成单晶体．

§3.2　非晶态高聚物的结构

§3.2.1　引言

聚合物的非晶态包括玻璃态、高弹态、熔融态及结晶高聚物中的无定形部分．非晶态高聚物是具有重要应用价值的材料．其结构不具备三维长程有序，用一般的结构分析方法

得不到多少信息，所以，目前对其结构的表征和理论的解释仍处于定性的水平，是高聚物结构研究的重要课题. 近年来，美国、德国和原苏联等国的许多高分子物理学家在这方面作了大量的研究工作，已经组织了几次专门的国际学术讨论会，如美国化学会组织召开的"非晶态高聚物的物理结构讨论会"[45]. 许多科学工作者试图阐明非晶态高聚物的结构本质，在实验上和理论上找到相应的分子链的聚集形式和结构破坏程度的定量表征，以对非晶态高聚物的结构作客观的描述，阐明结构与性能的关系. 目前这个问题已面临新的突破，成为一个很活跃的研究领域.

对于高聚物在分子水平的形态存在许多不同的观点. 如在半结晶性高聚物中规整折叠链与较无规的非晶区链的相互渗透，非晶态高聚物链的分子间排列的空间构象等问题存在许多争议. 近年来有许多实验结果和不同的理论解释.

早在 1956 年，Flory[46~48]就提出了无规线团结构模型 (random coil model)，认为非晶态高聚物是由具有与在 θ 溶剂中相同的无扰直径的高聚物分子的无规线团组成(如图 3.61 所示). 每条高分子链处于许多相同的高分子链的包围之中(~200 条). 分子内及分子间的相互作用是相同的，分子链应该是无干扰的，呈无规线团且服从高斯分布.

1957 年，苏联 Каргин[49~52]学派提出了链束学说(chain-packed model)，认为大分子可有两种结构单元，一是链束，另一是链球(图 3.62). 链束是由多个分子链大致平行排列而成的. 它可以比原分子链长，并且可以弯曲成有规则的形状. 高分子结晶时由链束作为结晶的起点，链球则由单条分子链卷曲而成.

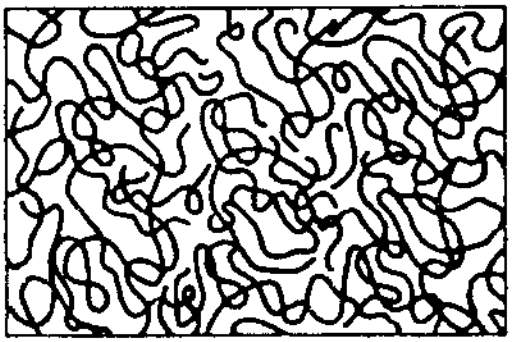


图 3.61　无规线团结构模型示意图[46]

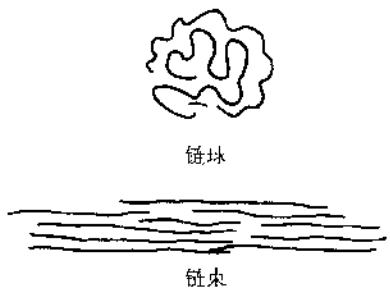


图 3.62　链束与链球示意图[49]

1962 年，Hosemann[53,54]建议了包括所有规整程度范围在内的部分结晶高聚物的模型 (para-crystalline model)，见图 3.7. 其中给出无定形区与三维规整排列的原子位置不同，所有三个单胞常数均不是定值. 从统计的意义讲，在不同的高聚物或不同部位可能具有从高聚物单晶到液体的不同分子规整度及不同的晶格破坏程度.

1972 年，Yeh 提出了折叠链樱状胶束球粒模型[55,56] (folded-chain fringed micellar grain model)，认为非晶态高聚物由具有不同规整度的有序区、粒界区和粒间区组成(图 3.63). 随后又有 Vollmart[57]的塌球模型、Pechhold[58]的曲棍模型和 Войшвилен[59]的链状分子模型(图 3.64~3.66).

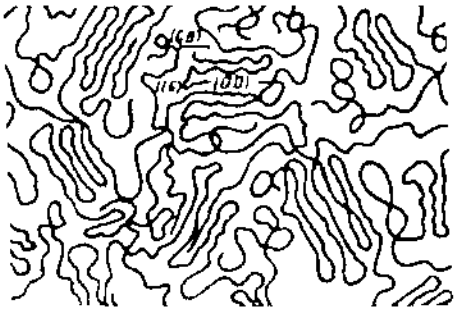


图 3.63 折叠链樱状胶束球粒模型示意图[55]

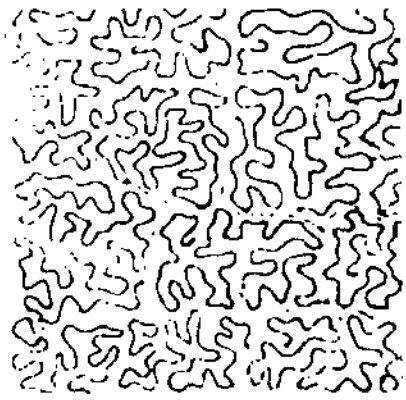


图 3.64 塌球模型[57]

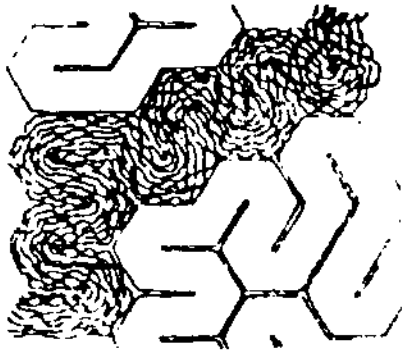


图 3.65 曲棍模型[58]

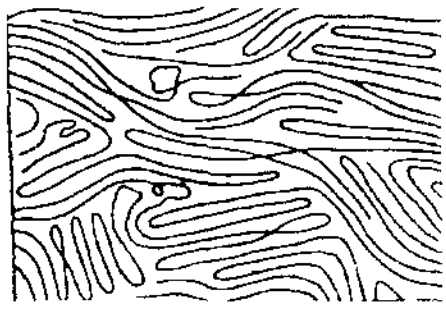


图 3.66 链状分子模型[59]

迄今为止，许多科学工作者用不同的实验方法对不同的聚合物进行了大量的研究工作，得出了不同的结论，这是不奇怪的。作者认为，由于高分子的结构特点，其分子链很长，体系的黏度很大，既使温度在结晶的熔点以上，整个大分子仍不能很好地流动。从一种平衡态向另一种平衡态过渡是一松弛过程，有时需要很长时间，因而不能达到热力学上的平衡态。由于动力学过程决定高分子中存在大量亚稳态，必然不同程度地存在其分子链间的局部有序排列，存在着一系列具有由高聚物单晶的三维有序到无规线团之间的不同规整度的非常丰富的结构形态。实际上，高聚物的非晶态包括不能给出结晶的 X 射线及电子衍射谱的全部高分子链的排列，包括由畸变的三维结构到无规线团之间的各种不同规整度[60]。高聚物的固体和熔体实际上可具有相近的分子的空间排列。用这种观点可以解释为什么许多高聚物的结晶过程可以在瞬间完成。可以解释高分子结晶时对原来的结构有记忆效应。高聚物在熔点以上仍可保留原来的分子排列。因此在高分子加工时，为了破坏大分子之间的局部有序性，需要使加工温度高于其熔点几十度甚至几百度，以破坏原来的局部有序结构，得到均匀的具有良好性能的制品。因此，非晶态高聚物的结构是非常复杂的，我们不能用简单的有序或无序来回答，需要对非晶态的结构本质提出实验证据和理论解释来给予定性定量的表征。

本章将详细介绍关于高聚物非晶态结构研究的实验数据、研究方法、结构模型的符合

程度及与其力学性能之间的关系.

§3.2.2 无规线团结构模型及证据[46~48,62~64]

设想把各种形态的分子链自由连接挤压在一起,便成为无序的或无规的高聚物固体.分子链无序地排列着,有些相互缠结和扭曲(图 3.61).在分子链间存在着孔隙,即所谓的自由体积.这体积愈大,分子排列得愈疏松,密度愈小.由于分子排列得疏松且无序,运动较容易,这种模型可以很好地解释橡胶的弹性问题.

在这种模型的本体中,每一条单独的高分子链处于许多相同的高分子链的包围之中(~200 条).分子内及分子间的相互作用是相同的,分子链应该是无干扰的,呈无规线团且服从高斯分布.大量实验表明,其均方末端距 $\gamma^2_{本}$(或均方根回转半径 $R^2_{本}$)与在 θ 溶剂中测得的 γ^2_θ 值相同(表 3.1).

表 3.1 几种高聚物本体均方根回转半径[62]

聚合物	均方根回转半径	
	中子散射法(本体中) $\sqrt{\overline{R^2_{本}}}$(Å)	光散射法(θ 溶剂中) $\sqrt{\overline{R^2_\theta}}$(Å)
无规聚苯乙烯	80~87	84~87(环已烷 36℃)
	126	110(环已烷 36℃)
	280	210~26(环已烷 36℃)
无规聚甲基丙烯酸甲酯	126	110

1. 链的构象统计

Flory[63,64]等人认为非晶态高聚物中的分子形态是无规的高斯链.高分子链的构象可用格子模型来进行计算,若格子中已无规地放入 j 个链单元,则放入第 $j+1$ 个链单元时的几率为:

$$\nu_{j+1}=(n_0-x_j)\left[\frac{n-x_1}{n_0}\right]^{x_j-1} \tag{3.1}$$

式中,n_0 为晶格点总数,x 为放入 j 个分子后余下的格子点数,与原来的分子形态无关,而只与浓度有关.

根据统计理论可知,分子间与分子内的配分函数应为:

$$Z_{分子间}=\left(\prod_1^{n_2}\nu_j\right)/n_2! \tag{3.2}$$

$$Z_{分子内}=Z_c^{xn_2} \tag{3.3}$$

式中,x 为每个分子链的链段数,n_2 为分子数,Z_c 则为每个链段的有效构象数目.总配分函数应为:

$$Z_{总}=Z_{分子间}\cdot Z_{分子内} \tag{3.4}$$

对纯高聚物而言,

$$Z_{总}\approx\left(\frac{1}{e}\right)^{xn_2}\cdot Z_c^{xn_2}=(Z_c/e)^{xn_2} \tag{3.5}$$

括号中 Z_i/e 是排列方式的主要决定因素，其分子是链段有可供选择的格子数的度量，所以称为链段的有效构象数．自乘 xn_2 次后，就是成为所有构象的总数．比数的分母 e 可以理解为由于链段竞争占有格子而损失了的构象数量．实质上这个比数的分子代表分子链的柔顺性，所以演算结果表示为只剩下分子链内在因素．

由于 xn_2 很大，所以(3.5) 式中第一项$\ll 1$，第二项$\gg 1$，则其乘积可有两种情况：

(1) $Z_{总}\ll 1$，这相当于刚性链高分子的情况．此时不可能在聚集态中呈现无规线团状态．即使有无规的无定形相，也是不稳定的．就是说，此型高聚物是相应的硬链，在相互配置上只有少数几个构象．这种硬链高聚物在本体中具有高规整性，经常是不熔不溶，或仅在一些溶剂中能克服分子间的相互作用而溶解．有时在溶解过程中在限定的浓度范围内可产生液晶相，这与分子的刚性有关．

(2) $Z_{总}\gg 1$，这便是通常的柔性链高分子的情况，分子链应该呈无规线团状．这类高聚物近似包括全部已知例子．一般都可以熔融或溶解在一般的溶剂中，可有多种构象．他们在本体中的形态与其在 θ 溶剂中一样，是无干扰的无规线团构象．

2．分子的本体尺寸

如果非晶态高聚物本体中高分子链是高斯链，则其均方末端距或回转半径$\langle R_g^2\rangle^{1/2}$与 θ 溶剂中测得的 $\langle R_g^2\rangle^{1/2}$相等．在文献上有几种测定高分子固态和液态的回转半径的方法，其中 SAXS 和 SANS 是常用的方法．用 Guinier 定率[84]：

$$\ln I_{(S)}=\ln I_{(0)}-\left(\frac{1}{3}\right)(4\pi^2)S^2R_g^2$$

其中，$I_{(0)}$为零角度时的散射强度；$I_{(S)}$为 $S=2\sin\theta/\lambda$ 处的散射强度；θ 为散射角；λ 为波长；R_g 为由所有散射单元到相应的重心的距离的均方根．

用 $\ln I_{(S)}$对 S^2 作图，所得斜率 $\alpha=-4/3\pi^2R_g^2$，即可求出回转半径．

无规链的均方根回转半径与聚合物分子量的关系如下：

$$\sqrt{\overline{R^2}}=K_2\overline{M}^{\frac{1}{2}}$$

但这一关系在非理想溶液中是不成立的，因为$\sqrt{\overline{R^2}}$比$\overline{M}^{\frac{1}{2}}$增加得更快，相应的关系为：

$$\sqrt{\overline{R^2}}=K\overline{M}^{\alpha}$$

用 $\lg\sqrt{\overline{R^2}}$ 与$\overline{M}$画图，直线的斜率即为 α(见图 3.67)．

PSD 在 PS 基体中的实验点与 PSD 在 θ 溶剂中(环己烷)的实验点落在同一直线上，其斜率为 0.5．而 PSD 在良溶剂(CS_2) 中的实验点所连成的直线斜率为 0.6．若用$\left(\frac{\overline{R_w^2}}{M_w}\right)^{\frac{1}{2}}$与 $\lg\overline{M_w}$作图，可得图 3.68．其中 PSD 在 θ 溶剂中与在本体中的实验点都落在同一条水平直线上，说明在本体中的高分子链与在 θ 溶剂中一样，是按高斯分布的，即与无规线团一致．

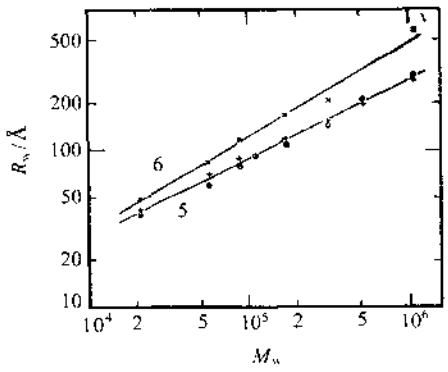


图 3.67 氘化聚苯乙烯 $\lg\sqrt{\overline{R^2}}$ 与 $\lg\overline{M_w}$ 的关系[65]

× PSD 在良溶剂(CS_2)中；

+ PSD 在 θ 溶剂中(环己烷，36℃)；

• PSD 在 PS 基体中

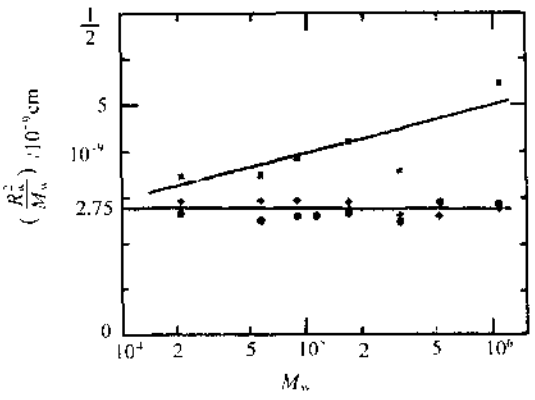


图 3.68 $\left(\frac{\overline{R_w^2}}{\overline{M_w}}\right)^{\frac{1}{2}}$ 与 $\lg\overline{M_w}$ 的关系[65]

× PSD 在良溶剂(CS_2)中；

+ PSD 在 θ 溶剂中(环己烷，36℃)；

• PSD 在 PS 基体中

Stein 用 X 光小角散射法[84]测定了聚己内酯(PCL)的分子形态参数，并与四氢呋喃(θ 溶剂)中用光散射法测定的分子形态参数相比较，结果列于表 3.2.

但 SAXS 法不是对任何高聚物体系都适用的，只适合于研究电子密度相差较大的混合体系，PCL/PVC 共混物就是一例. 表中数据表明含量 PCL 在共混物中是以单分子无干扰线团状态分散着.

表 3.2 PCL/PVC 共混物与 PCL/THF 溶液中的分子形态参数比较[84]

PCL 的分子形态参数	PCL/THF 溶液(光散射)	PCL/PVC 共混物(SAXS 法)
$\overline{M_w}$	25×10^3	27×10^3
$(\overline{R_g^2})^{\frac{1}{2}}$	46	55
X	—	0.49
A_2	—	-6.0×10^{-5}接近于零

在 X 射线测量时，常用原子散射强度大的重原子导入分子链中作为标记. 1965 年，Krigbaum[85]首先用 SAXS 法直接测定聚合物本体中分子链末端距的尺寸. 使用羧基终止的单分散 PS 将其 5%的分子两端用 Ag 取代，生成二银盐. 样品的分子量为 87000. 测得在 T_g 附近玻璃态的均方末端距 $\gamma^2=269$Å. 同样，样品在 θ 溶剂中 $\gamma^2=217$Å，相差大了一些. 后来 Hayaski 等改进了 Krigbaum 的方法，合成苯乙烯-对碘代苯乙烯的无规共聚物，并采取适当的方法消除因碘原子取代可能引起的分子链构象的变化. 用 SAXS 法测定 $\langle R^2\rangle^{1/2}=119$Å，而 PS 在甲苯中 $\langle R^2\rangle^{1/2}\theta=119$Å，结果很一致. 由于导入异种原子，可能扰乱原来的结构，因此，所得结果有时不能反映实际情况.

近年来，应用 SANS 成功地测定了高聚物在本体中或在溶液中的尺寸. 因为中子对重氢和普通氢的散射振幅相差悬殊，所以利用氘化可以达到在本体中进行散射测定的目的. 把经氘化的高聚物作为标记分子，并把它分散在相应的高聚物本体之中(在实际测量中，在完全氘代的聚合物基质中溶解少量通常聚合物作为标记分子，制成稀薄的固体溶液)将测定的 SANS 散射强度用 Guinier 法作图，可以求得一个氘代聚合物分子的回转半径.

Kirste[86,89,90]首先用 SANS 法对有机玻璃(PMMA)进行了研究. 以氘代的 PMMA

作基体，加入少量普通 PMMA，测定不同浓度和不同散射角的中子散射强度，结果如图 3.69所示.

对散射角外推，$K=0$ 时，是一条水平线，说明氘代 PMMA 是普通 PMMA 的 θ 溶剂. 对浓度外推到 $c=0$ 时的斜率可得 PMMA 分子的回转半径. Kirste 等进一步研究了不同溶剂和不同分子量的 PMMA 的中子散射情况(图 3.70).

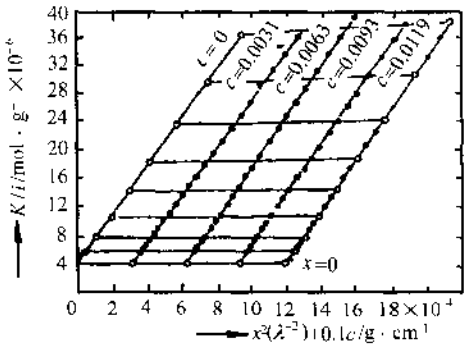


图 3.69 有机玻璃/氘代有机玻璃的中子散射结果的 Zimm 作图[86]

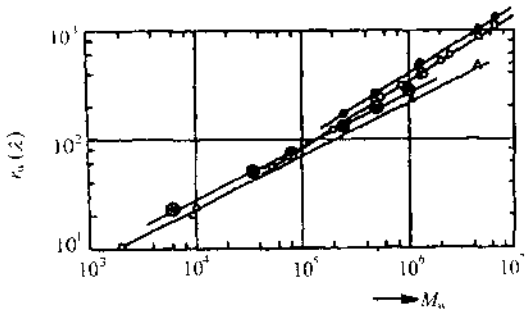


图 3.70 有机玻璃的分子回转半径与分子量的关系(各种测定结果比较)[86]

• 二氧六环(无散射)； ○ 丙酮(光散射，X 光散射)；
△ 氯代正丁烷(X 光散射)；× 有机玻璃本体(中子散射)

由图 3.70 可以看出，回转半径对重均分子量作图均为直线关系. 溶剂为二氧六环(良溶剂)时斜率最大，丙酮(中等溶剂)次之，氯代正丁烷(θ 溶剂)的斜率最小. 有机玻璃本体与 θ 溶剂的斜率基本相等(1/2)，二者此时的第二维利系数 A_2 均为零，分子链的回转半径基本相等(表 3.3). 上述结果说明在非晶态有机玻璃本体中，分子的形态与它在 θ 溶剂中时一样，都是无规线团.

表 3.3 有机玻璃的分子形态($\overline{M_w}=250\,000$)[63]

溶　剂	$A_2\times10^4/cm^3\cdot g^{-2}$	$\langle S^2\rangle_w^{\frac{1}{2}}/Å$
二氧六环(25℃)	5	170
丙酮(25℃)	2.5	140
氯代正丁烷(25℃)	0	110
氘代有机玻璃(25℃外推到 $c=0$)	0～0.2	116

用氘代标记分子的中子散射技术还研究了 PS[87,88]、PE[91]、PP 等，结果都证明在非晶态时分子的形态都相当于它们在 θ 溶剂中的情况，二者的回转半径 $\langle\overline{R_g^2}\rangle^{\frac{1}{2}}$ 相等(在 0.5%的实验误差范围内)，而且 $\langle\overline{R_g^2}\rangle^{\frac{1}{2}}\propto M$. 表 3.4 是几种高聚物的本体尺寸及在 θ 溶剂中的尺寸比较.

对无规线团的高分子链与溶剂的混合物的统计力学处理，得出的结论是，链的平均构象不依赖于组分，因此，高聚物在本体中和在 θ 溶剂中一样，其排除体积相等. 这个结论不依赖于模型的细节. 分子链的足够的固有的柔曲性将使相邻链组成无规构象.

表 3.4　几种高聚物本体尺寸及在 θ 溶剂中的尺寸比较

高聚物	$M_w\times10^{-3}$	R_g(本体)/Å	$R_g(\theta)$/Å	$\frac{R_g(本体)-R_g(\theta)}{R_g(\theta)}$/%	$\frac{R_g(本体)}{M_w^{\frac{1}{2}}}$
PS	7.1	30	23.1	21.2	0.33
PS	21	40	39 7	0.8	0.28
PS	57	80	65.3	22 5	0.34
PS	90	100	82.1	21 8	0.30
PS	97	90	85 1	5.4	0.29
PS	112	115	91.5	25 7	0.35
PS	312	200	156	28 2	0.35
PS	890	280	258	8.5	0.30
PMMA	250	116～130	109	16～19	—
PE	81	126	123	2.44	—

3. 其他证据

支持 Flory 这个高分子链构象理论的实验证据很多，主要可归纳为下列几个方面[63]：

(1) 网状高分子的弹性不受稀释剂的影响，当未稀释的体系中没有结构形态时，稀释对弹性模量没有异常效应. 如果体系中存在链球或链束，必将被溶剂所溶解，拆散其局部有序结构，而反映到弹性模量上来. 橡皮弹性理论是以分子链完全无规为基础的.

(2) 网状非晶态高聚物的应力-温度系数不受加入稀释剂的影响，事实上与在稀溶液中测量的线性链的尺寸的温度系数的计算值一致(包括聚乙烯(PE)、聚异丁烯(PIB)、聚苯乙烯(PS)、聚甲醛(POM)和聚二甲基硅氧烷(PDMS)等[22]). 这些试验证明处于非晶态的分子链是完全无规的.

(3) 开链、成环平衡不受稀释剂的影响，以聚二甲基硅氧烷为例，当分子链非常长时，环化平衡常数与环的浓度相等. 实验证明，不论稀释剂存在与否，环状低聚物(环的重复单元数 x 从 4 到 16)的浓度基本无差别；当 x 由 16 增加到 200 时，其环化平衡常数也与稀释剂存在与否无关(图 3.71). 无论是聚二甲基硅氧烷的良溶剂(甲苯)、θ 溶剂(二乙二醇二甲醚)、还是无溶剂时，试验结果均与理论值符合得很好，只有甲苯因良溶剂的排除体积效应而稍有偏离. 上述结果说明，非晶态高聚物本体中分子链的形态与其在 θ 溶剂中的形态相同，都是无规线团[61].

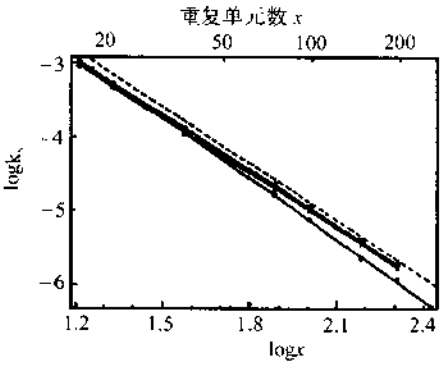


图 3.71　聚二甲基硅氧烷的大环平衡常数计算值与实验值的比较[61]
--- 理论计算值；
○ 本稀释的高聚物本体；
□ 二乙二醇二甲醚溶液；
• 甲苯溶液

(4) 用应力双折射(strain birefringence) 和解偏振光散射(depolarized light scattering) 测定聚合物的光学各向异性,结果与无规链的概念相接近[67,68]. 说明只存在比形态结构尺寸小几个数量级的分子间的近程序[69,70].

(5) 中子小角散射 (包括小角度和较大的小角度) 对 PMMA、PS 和 PC 等得到的回转半径与在稀溶液中得到的值相同[65,70,72],证明非晶态高分子的形态是无规线团.

综上所述,中子散射的实验结果(包括小角度和较大的小角度)告诉我们,无论是较大的区域还是较小的区域 (50～100 个链单元),非晶态高分子的形态都呈无规线团的形态. 这些结果无疑是高分子科学上的重要成就.

Shelten 等[123]用 SANS 对结晶态 PE(室温下)及熔融态 PE 的回转半径进行了测量. 结果给出,在 $K=(4\pi/\lambda)\sin\theta<2\times10^{-2}\text{Å}^{-1}$ 下测定熔融态和结晶态 PE 的回转半径 $\langle\overline{R^2}\rangle^{\frac{1}{2}}$ 具有相近的数值. 两相均可归结为 $\langle\overline{R_w^2}\rangle^{\frac{1}{2}}=(0.46\pm0.05)M_w^{\frac{1}{2}}$. 作者指出,在快速淬火时,由于扩散速度很低,结晶的分子和熔体中分子的空间分布相似(表 3.5). 具有相同分子量、相同末端距、不同分子排列方式的结构示意图示于图 3.72. 说明不同的结构模型计算可能导致相同的回转半径. 回转半径以一种非惟一的方式取决于这些链段的分布. 因此不能仅从回转半径推断出分布的本质,还要综合考虑其他数据.

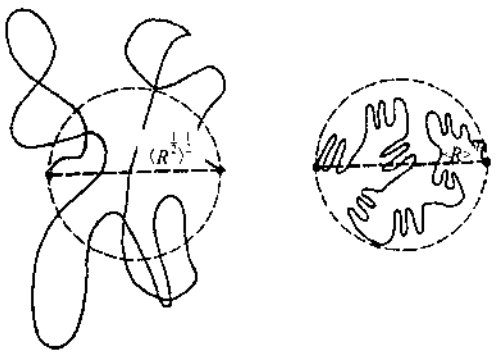


图 3.72 具有相同均方末端距但不同分子形态结构的示意图[78]

表 3.5 PE 的 $\alpha=\langle S^2\rangle_w^{\frac{1}{2}}/M_w^{\frac{1}{2}}$ 值[176]

温度/℃	状态	α	文献
23	结晶	0.46±0.05	132
150	熔融	0.46±0.05	132
150	熔融	0.45	131
150	θ 溶剂	0.45±0.08	49

§3.2.3 局部有序模型及证据

1. 本体密度及密度起伏

1965 年,Robertson[74]从由圆筒状的链节联接成分子链模型的假定出发,认为在本体中的高分子链如果像在 θ 溶剂中那样,具有无规线团构象的话,按照这个模型就可以计算非晶态高聚物的比容.

设高聚物分子是链段长为 L,直径为 d 的圆柱体的连接体. 对结晶相,其一个链节的体积为 $V_c\approx d_2L$. 而对非晶区的链节的体积为宽为 a,长为 b 的直六面体. 邻接链节之间的角度为 θ. 在无规线团的情况下,θ 为 0～90°有相同的几率.

$$\overline{a}\approx\frac{\sqrt{2}}{3}[d(\sqrt{8}-1)+L]$$

$$\overline{b}=\frac{\sqrt{2}}{3}(\sqrt{8}-1)L$$

结晶相与非晶相的比容之比为：

$$V_c/V_a=\frac{d^2L}{a^2b}=\left[0.1915\left(1.828+\frac{L}{d}\right)^2\right]^{-1}$$

对无规线团状态或完全立方体链段，理想情况下 $L/d=1$，计算出：$V_c/V_a=0.652$，一般乙烯类的高聚物的长度较它的直径大，即 $L/d>1$，因此 $V_c/V_a<0.625$. 而根据结晶性高聚物密度的实验值计算的 $V_c/V_a=0.85\sim0.96$. 因此，实际非晶区的密度要比理想无规线团的密度大得多.

根据实测的比值，计算出熔融 PE 的 θ 角为 15°，玻璃态 i-PS 的 θ 角为 48°. 说明非晶区的相邻链节之间近于平行取向. 用这个 θ 计算分子链的平均末端距比试验值大 15 倍. 只有折叠排列才能减小末端距，说明非晶区的分子链更接近于折叠排列.

Roberson 给出了最老、最简单和最直接的证据，支持有序的论证. 即高聚物的非晶及结晶密度的比率很高，为 0.85～0.96. 而用无规线团模型计算的比值仅为 0.652. 只有比值小于 0.652 时，才能无规取向. Boyer[78]收集了多种高聚物的 d_a/d_c 比值(表 3.6). 尽管数据很分散，仍然可以看出比值远远大于 0.652，并且随侧基位置和侧基的极化而增加.

表 3.6　非晶和结晶密度的比率 d_a/d_c[58]

高聚物种类	d_a/d_c	
	平均值	范围
1. 除 H,F 外无侧基	0.879	0.795～0.944
1a. 除 H 外无侧基	0.874	0.795～0.915
2. 脂肪族尼龙和聚酯	0.880	0.876～0.904
3. 具有小的碳氢侧基	0.893	0.862～0.913
4. 链中含有苯基组分①	0.917	0.902～0.953
5. 具有小的极化侧基	0.946	0.900～0.978
5a. 具有对称的卤取代基②	0.880	0.855～0.900
5b. 具有不对称的卤取代基③	0.947	0.927～0.978
6. 庞大的侧基	0.962	0.904～1.020

① 为 PET, PC 和 poly(1,4-phenylene oxide)；② 为 PVDF, PVDCl 和 PTFE；③ 为 PVC, PVF 和 $PClF_3E$.

利用 X 光小角散射可以计算材料的密度起伏，X 光小角散射的强度正比于粒子及介质间密度差的平方[101]. 可从实验上估计粒子及粒间的密度差. 还在早期就有人测定了 PET 的不均一区域的半径为 15～20Å[101～105]，比电镜测定结果小两倍[105,106]，并指出在 T_g 以下退火导致尺寸的变化. 通过测量 PC 的 X 光小角散射的绝对强度，计算粒子与粒

子间的密度差为 1.6% ~ 1.8%，规整区的尺寸为 130Å[107]. Harget 和 Siegmann[108]测定了非晶态 PET 的 SAXS 强度，得出其中存在 30 ~ 50Å 的高密度区的结论. 但 Fiesher[109]对上述结果提出异议，认为孔隙、催化剂、稳定剂和增塑剂等不纯物都可引起小角散射. 对经过多次精制的试样，其密度起伏在 0.3% 以下，比单相的热起伏值还小. 因此认为高聚物中不存在密度不同的两相结构.

2. RDF 表征局部有序性

Corradini[94,95]和 Turner-Jones[96]对聚-α-烯烃的非晶 X 射线弥散环的测量说明存在局部有序性. 其尺寸随正烷烃的线性及侧基的长度而变化. 这是第一次归因于分子链的短程平行排列. 他认为这是与无规线团概念不能相容的，提出了关于局部有序性的见解，但后来 Corradini[97]又指出，无规线团中也可能得到相同的空间排列.

Katz[98]首先用 X 光方法研究了单体及高聚物的 X 射线谱，给出非晶弥散环反映分子间的衍射，可用来表征分子间排列的规整性.

X 射线、中子散射和电子衍射的径向分布函数（RDF）是表征非晶态高聚物分子排列规整性的重要方法. 测量散射强度随角度的变化，通过傅里叶变换，可以得到原子间距分布、近邻配位数及其平均距离. Ovchinikov、Yeh 和 Wecker 等分别测定了聚乙烯熔体[109~116]、聚三氟氯乙烯[114]、天然橡胶[117~120]、聚碳酸酯[121,122]、涤纶[122,123]、聚苯乙烯[124,125,130]、聚丁二烯[60,120,126~129]及丁腈橡胶[120,121]等材料在不同处理条件下的 RDF 曲线，得到了具有表征分子内间距和分子间间距的峰，证明在结晶高聚物的熔体中具有与其结晶堆积相似的链段平行配置. 在某些情况下观察到从一种形式向另一种堆积形式的转化，从而给出了非晶态高聚物局部有序性的表征. 径向分布函数（RDF）可用下式来表示[130~132]：

$$4\pi r^2\rho(r) - 4\pi r^2\rho_{(0)} = \frac{2r}{\pi}\int_0^{\infty} si(s)\sin(sr)e^{-b(\sin\theta/\lambda)^2}\mathrm{d}s$$

其中，r 是球对称坐标的坐标参量；$\rho_{(r)}$是在距离选定原子 r 到 $r+\mathrm{d}r$ 处的球壳层内的原子密度；$\rho_{(0)}$是单位体积中的平均原子数；$s=4\pi r\sin\theta/\lambda$；$\theta$ 是衍射角；λ 是电子束波长；i 是由归一化实验强度曲线得到的结构敏感函数.

只要求出 $i(s)$，通过傅里叶变换，即可求出原子的径向分布函数. $i(s)$是由相干原子弹性散射强度部分贡献的，可由实验强度曲线得到. 图 3.73 是经不同条件热处理的 PS 的 RDF 曲线.

Ovchinikov[112,113]研究了不同温度下的高密度 PE 的结构. 得到了 136℃，158℃和 211℃熔体的 RDF 曲线（图 3.74）. 得到原子间距为 1.4，2.5，3.8Å 的分子内峰和 4.8 ~ 5.8Å 范围的分子间碳原子间距. 分子间峰的 r 值随熔体温度升高而增加（图 3.75），说明 PE 熔体中存在着近程有序，并随温度增加而变化. 由于分子内峰不随堆积形式而改变，而分子间峰与堆积形式有关，可以采用分子内与分子间峰高的比值来表征分子近程序的规整性. 图 3.76 是比值随温度的变化. 在 210℃下出现峰值表示熔体中堆积方式的转变，是结构重排的结果.

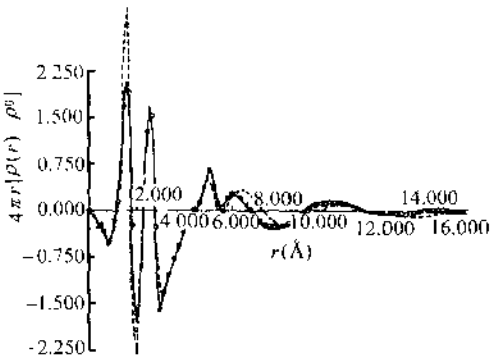


图 3.73 不同条件热处理的 PS 的 RDF 曲线

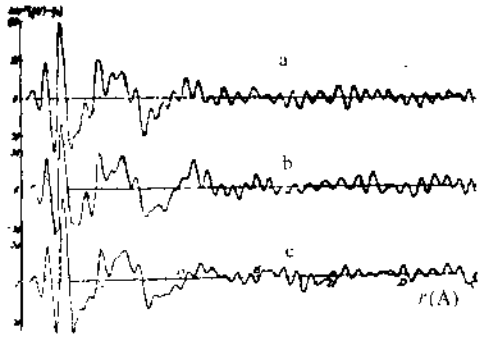


图 3.74 不同温度下的高密度 PE 的 RDF 曲线[113]
(a) 136℃; (b) 158℃; (c) 211℃

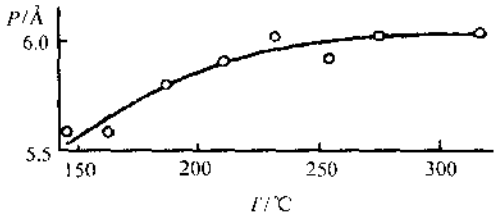


图 3.75 PE 的 RDF 曲线的第一个分子间峰随温度变化[129]

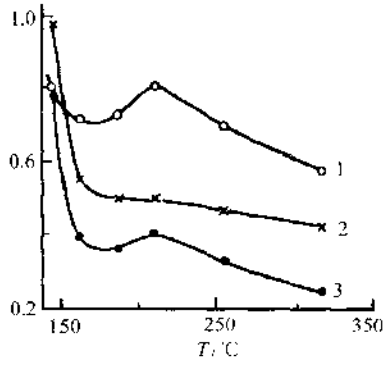


图 3.76 PE 的 RDF 曲线的比值随温度变化[129]
(1) h_1/h_{bh}; (2) h_2/h_{bh}; (3) h_2/h_1

周恩乐等[60]对高顺式(99%)的稀土顺-1,4-聚丁二烯的 RDF 研究,给出了分子内与分子间的规整性(图 3.77). Ovchinikov[129]给出在 75℃下 PB 中存在一个由一种堆积形式向另一种堆积形式的转变(图 3.78 和图 3.79).

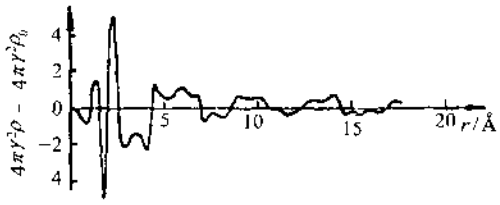


图 3.77 高顺-1,4-聚丁二烯的 RDF 曲线[60]

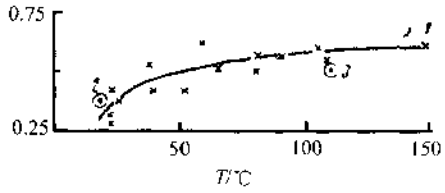


图 3.78 PB 的 RDF 曲线的第一个分子间峰随温度变化[129]

对不同腈基含量(18%,26%,40%,53%)的丁腈共聚物的 RDF 研究给出,由于 CN 基含量的增加,阻碍分子间的接近,使最近的分子间距值增加. 当 CN 基含量超过 53% 时,分子间距 r 随 CN 基增加而下降(图 3.80,3.81),表明分子间距与分子的规整性及柔性有关. 提高分子的对称性可以增加非晶态中分子间的有序排列.

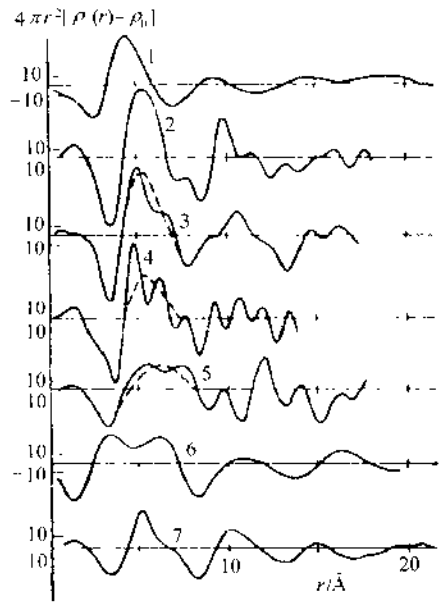


图 3.80 不同腈基含量(18%,26%,40%,53%)的丁腈共聚物的 RDF 曲线[129]
(1) PB; (2) CKH-18; (3) CKH-26; (4) CKH-40; (5) CKH-53; (6) PAN; (7) CKC

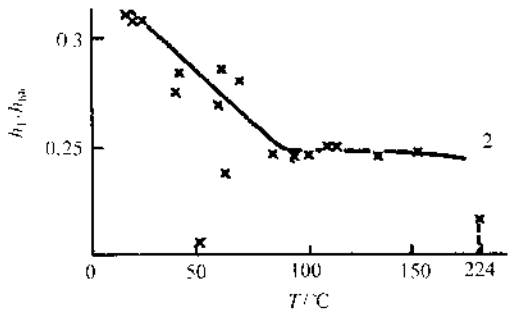


图 3.79 顺 1,4-聚丁二烯的 RDF 曲线的 h_1/h_{1b} 随温度变化[129]

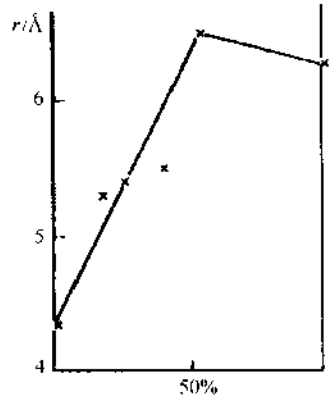


图 3.81 丁腈共聚物的 RDF 第一个分子间峰的位置与组分的关系[129]

3. 形态结构

20 世纪 50 年代中期,Kargin 等人重新考虑了当时被普遍接受的非晶态高聚物分子的无规排列概念,这个概念不能解释高弹态及玻璃态的实验密度,同时报道了溶液浇铸薄膜的 X 射线及电子衍射数据.说明非晶态高聚物中存在球粒结构,并说明这些粒子是由大分子的不对称排列所产生.随后 Yeh 和 Gail 等人用电子显微镜及电子衍射研究了 PET、α-PS、NR、i-PS、PMMA、PC 和 PB 形态结构[55,143,146-150],得到了相同的结果.图 3.82 是由熔体淬火得到的 PET 薄膜表面铂碳复型的电子显微镜照片.其中可清晰地看到 100Å 的球粒结构及界面.图 3.83 是未拉伸的 α-PS 薄膜的球粒结构照片.认为球粒是分子链折叠排列的结果,其大小约为 30～100Å.

周恩乐[145]等给出了顺丁橡胶的不同尺度的电镜照片(图 3.84a,b,c).其基本结构单元为链结,相当于 170 个碳原子的链段组成的直径为 20Å 的球形结构.由这些链结组成 100～1000Å 直径的链球,相当于几个或几十个大分子所组成,为基本的超分子结构单元.由链球聚集而成的胶团的大小为几个微米.处于高弹态的聚丁二烯中具有一定程度的规整性.

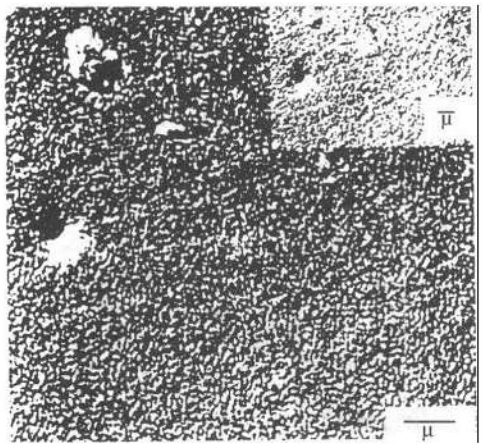


图 3.82　PET 熔体淬火薄膜表面铂碳复型的电子显微镜照片[150]

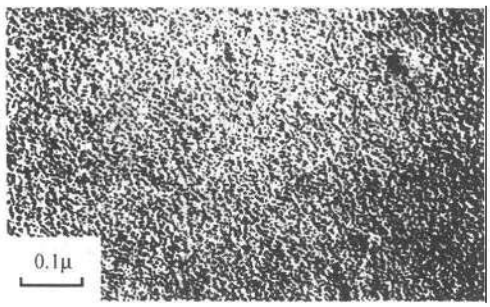
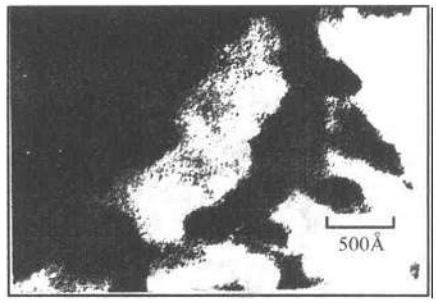
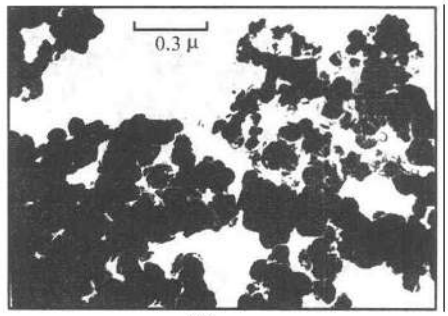


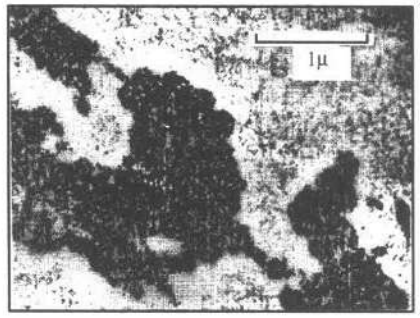
图 3.83　未拉伸的 a-PS 薄膜的球粒结构 Pt 投影照片[150]



(a)



(b)



(c)

图 3.84　Ni 顺丁橡胶的超薄切片电镜照片[147]
(a) 链节；(b) 链球；(c) 胶团

暗场显微像[55,146]是用电镜研究高聚物结构的有效方法.将电镜的照明系统倾斜一个相当于高聚物非晶衍射内环的布拉格角,由这部分电子产生样品的图像.非晶弥散环主要是具有一定间距的分子链段间的衍射,在暗场像中得到的亮点,是垂直于所取衍射方向的规整区的显微像.

图 3.85[150]是应用非晶态 a-PS 的电子衍射图中的 4.78Å 衍射拍摄的暗场显微像,存在 27Å 的明斑点,相当于非晶 a-PS 中分子链具有规则排列的区域尺寸.应用这条衍射半高宽测定的规则排列区域的尺寸为 20Å,与暗场像的尺寸相符合.图 3.86[150]是天然橡胶未拉伸薄膜的暗场像,具有 20Å 的亮斑,与明场显微像的结构尺寸相当.

Geil[150]对 PC 的研究表明,非晶态高聚物在低于玻璃化温度以下退火,可以引起球粒结构的变化,引起结构重排.图 3.87 给出了 PC 在低于 T_g(150℃)以下退火,球粒随热

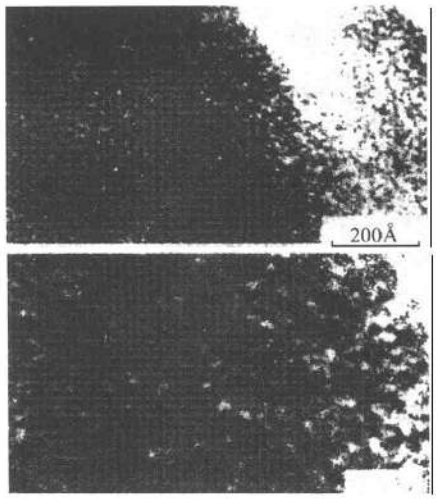


图 3.85 应用非晶态 *r*-PS 的电子衍射图中的 4.78Å 衍射拍摄的暗场显微像[150]

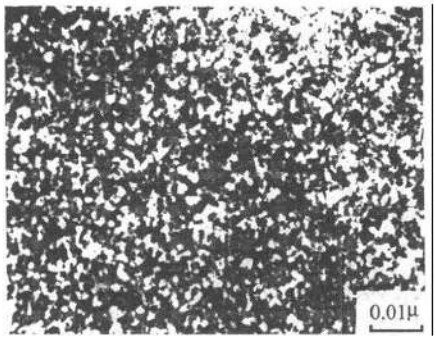


图 3.86 天然橡胶(NR)未拉伸薄膜的暗场像[150]

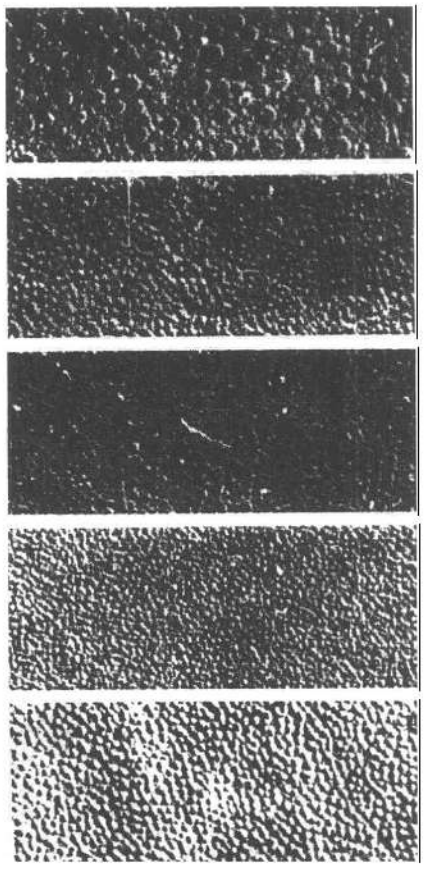


图 3.87 PC 经 145℃不同时间退火的球粒结构[151]
热处理时间自上而下分别为:0;6h;1d;4d;7d

处理时间的变化.图 3.88 所示退火后的电子衍射曲线,明显看出结构规整性的变化.熔融淬火 PC 薄膜在 145℃下退火得到了球晶结构(图 3.89),在这些球晶中尚可看到球粒的存在.再经长时间退火,则产生图 3.90 所示的片层结构.

对非晶 PET 薄膜也得到了相同的结果.经 66℃6 天退火的 PET 球晶形态结构示于图 3.91,片层是由球粒排布而成的.图 3.92 给出的是 PVC 中加入 20%的 DOP,在 170℃下混合后,在液氮下断裂复型的 TEM 照片[150].非晶 PET 薄膜经双向拉伸 2.5×2.5 倍,在 235℃下退火 3h 的表面 Pt-C 复型 TEM 照片上看到有 100Å 的球粒结构,如图 3.93 箭头所示.

Klement[148]用金修饰法在非晶态 PET 试样表面均匀地喷镀一层金,并在 T_g 附近 63℃下拉伸 4 倍. TEM 照片(图 3.94)给出,金粒子分散为 250～500Å 大小的区域,是超球粒结构.当拉伸时,首先在超球粒的粒介处开始形变,而粒子内部没有变化.为了弥补由于拉伸表面层面积的增大,内部的球粒向表面层移动(图 3.95),从而对非晶态高聚物中的球粒结构作了进一步的描述. Lednicky[150]采用金修饰法对 PMMA 和 PS 在玻璃化温

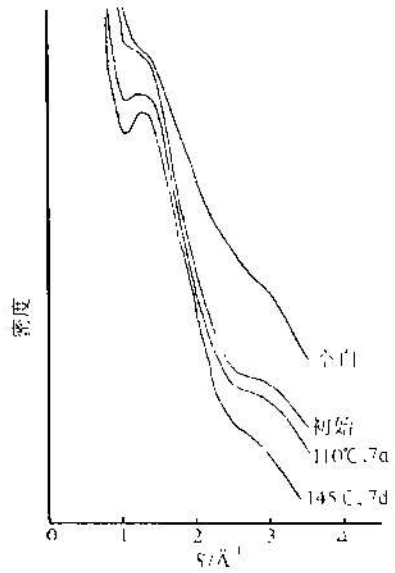


图 3.88 PC 经不同温度退火的薄膜的电子衍射曲线[151]

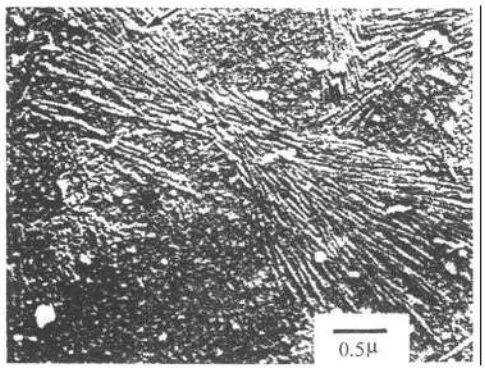


图 3.91 PET 非晶薄膜经 66℃下 6d 退火形成的球晶结构[58]



图 3.93 PET 薄膜经双向拉伸 2.5×2.5 倍，在 235℃下退火 3h 的表面 Pt-C 表面复型 TEM 照片[150]

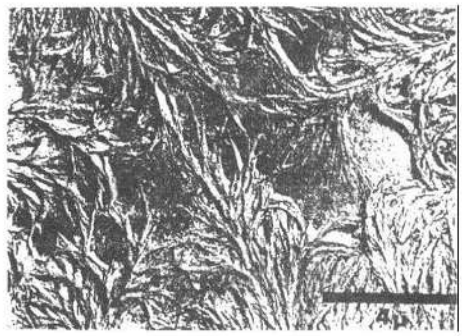


图 3.89 熔融淬火 PC 薄膜经 145℃退火生长的球晶结构[150]

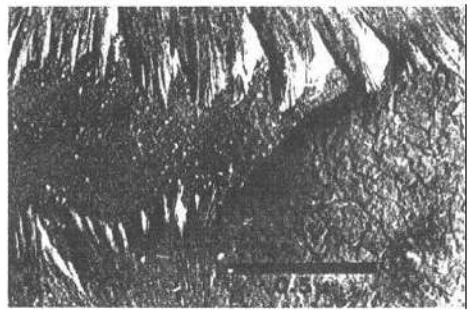
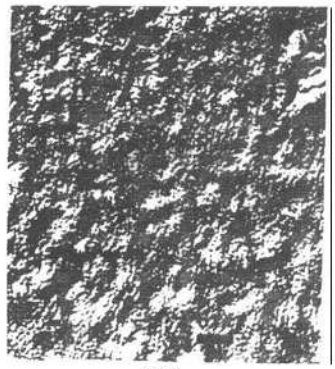


图 3.90 PC 经长时间退火得到的片层结构[151]



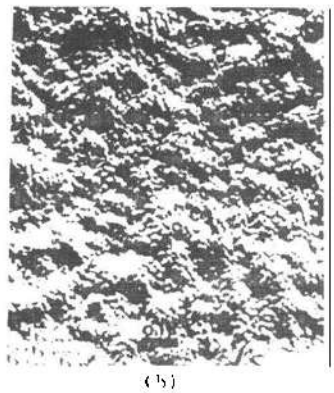


图 3.92 PVC 中加入 20%的 DOP 在 170℃下混合后，在液氮下断裂复型的 TEM 照片[58]
(a) PVC; (b) PVC+20%DOP

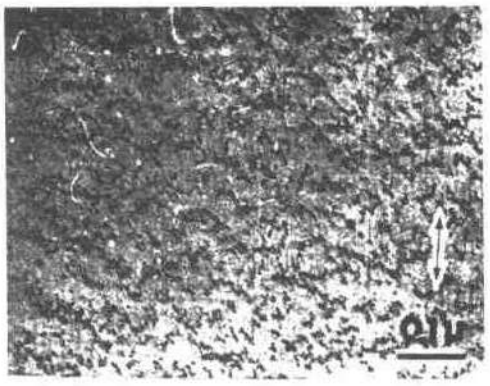


图 3.94 金修饰法在非晶态 PET 薄膜在 T_g 附近 63℃下拉伸 4 倍的 TEM 照片[150]

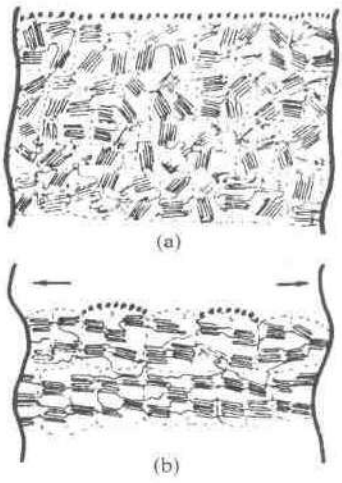


图 3.95 金修饰球粒结构拉伸前后变化的示意图[150]

度附近形变的微观结构进行研究，也得到了相同的结果.

虽然 Geil 等人对 PC、PET、PMMA、PS 及 NR 均得到了 50～200Å 的球粒结构，但 Uhlman[151]和 Fisher[70]等人认为用球粒结构来鉴定局部高规整区，有些问题是值得讨论的.这些球粒在不同的高聚物中存在很近的相似性，缺乏尺寸和形状.

参 考 文 献

[1] Gorngross O K, Hoffman K, Agitz W, Physik Z. Chem. (Leipzig), 1930, B 10: 371～379

[2] Hermans P H and Weidinger A. J Polymer Sci, 1949, 4(2): 709～723

[3] Пан－Тун Ли, Кафтанова АС, бакеев Н Ф, Козлов П В. Высокомолек соед, 1961, (3): 11～16

[4] Hosemann R. J. Appl. Phys., 1963, 34:25～41

[5] Hosemann R. Polymer, 1962, (3), 349～292

[6] Geil P. Polymer Single Crystals. New York: Interscience, 1963

[7] 何曼君，陈维孝，董西侠. 高分子物理. 上海：复旦大学出版社，1990

[8] Niegisch W D and Swan P J. Appl. Phys., 1960, 31: 1906～1910

[9] Tasumi M. and Krimm S. J. Polymer Sci., 1968, A 2 (6): 995～1010

[10] Bassett D C. Principles of polymer morphology. New York: Combridge University Press, 1981

[11] Wunderlich B. Ind. Eng. Chem, 1964, 56(2): 18～25

[12] Wunderlich B. Macromolecular Physics, Volume 1, Crystal Structure, Morphology, Defects. New York: Ed. Academic Press, 1973

[13] Fiesher E W and Loren Z R. Kolloid Z, 1963, 189: 97～108

[14] Wunderlich B. Macromolecular Physics, Volume 2. Crystal Nucleation, Growth, Annealing. New York: Ed. Academic Press, 1976

[15] Keller A. Reps. Progr. Phys, 1968, 31: 623～634

[16] Holland V F. J. Appl. Phys, 1964, 35: 3235; Sci. Am., 1963,208(5): 54～60

[17] Bassett D C. on moire patterns in the electron microscopy of polymer crystals. Phil. Mag., 1964, 10:595～604

[18] JEOL 内部资料

[19] Keller A. In Growth and Perfection of Crystals. Chichester: Wiley Interscience, 1958,499

[20] Flory P J. J. Am. Chem. Soc, 1962, 84: 2857～2867
[21] 周恩乐,金桂萍,林云青,李树权,胡振亚. 高分子通讯,1983 (4): 281～288
[22] Zhou, E L, Jing, GP Hu, HZ Xu, XM and Li. H The Effects of Molecular Weigth on the Morphology and Crystallization of cis-1,4-Polybutadiene, Morphology of Polymers. Editor: B Sedlacek, Berlin. New York-Printed in Germany: Walter de Gruyter & Co., 1986
[23] 周恩乐.内部资料
[24] 闫寿科.中国科学院长春应用化学研究所硕士论文, 1988
[25] Keller A. J. Polymer Sci., 1959, 39: 151 ～173
[26] Tobolsky A V, Mark H F. Polymer Science and Materials New York : John Wiley & Sons, 1971
[27] E L Zhou, G P Jin and Y S Zhang, Chinese Journal of Polymer Science, 1987, (3): 207 ～212
[28] 周杏茂,周恩乐,刘仁黼. 高分子通讯,1982, (2): 103～108
[29] Shi S, Chen E, Bu H S. Macromol. Rapid Commun, 1995, 16: 77～81
[30] Bu H S, Shi S, Chen E, Hu H, Zhang Z, Wunderlich B. J. Macromol Sci Phys., 1996, B35 (5): 731～747
[31] Qian R. In Comprehensive Polymer Science. 2nd Supplement (Ed. Allen G, Aggarwal G S L, Russo S), Oxford : Elsevier Sci, 541, 1992
[32] Bu H S, Cao J, Zhang Z, Wunderlich B. J. Polym. Sci. Polym. Phys Ed, 1998, 36: 105～110
[33] Bu H. S, Chen E, Wunderlich B, et al. J Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, 1994,32: 1351～1357
[34] 陈尔强,许胜勇,卜海山.高分子学报, 1995, (1): 41～48
[35] Schelten J, Ballard D G H, Wignall G D, Longman G and Schmatz W. Polymer, 1976, 17: 751 ～757
[36] Bu H S, Cao J, Zhang Z, Wunderlich B. J. Macromol. Sci. Phys., to be published
[37] Liu L, Li H, Jiang Z, Zhou E, Qian R., Macromol. Rapid Commu., 1993, 14: 747～753
[38] 苏峰育. 中国科学院长春应用化学研究所博士论文,1997
[39] Liu L, Su F, Zhu H, Li H, Zhou E, Tan R, Qian R. J. Macromol. Sci. Phys., 1997, B 36: 195～203
[40] Su F, Liu L, Zhou E, Qian R. Polymer, 1998, 39 (21): 5053～5057
[41] Su F, Yan D, Liu L, Luo J, Zhou E, Qian R. Polymer, 1998, 39 (22): 5379～5358
[42] 杨小牛,孔晓华,葛辽海,孙桂芬,周恩乐.电子显微学报, 1998, 17(5):635～638
[43] Fischer D. Proc Phys. Soc., 1953, 66: 7～16
[44] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. 1953
[45] Allon G and Petrie S E B. eds. Conference on Physical Structure of Amorphous State, Atlantic city, N J, 1974, J. Macromol. Sci-phys., 1976, B12(1～2): 1～301; Faraday Discussions of the Chemical Society, Cambridge, 1979; Disc. Faraday Soc. No 68, Organization of Macromolecules in the Condensed Phase
[46] Flory P J. Proc. R. Soc. London, 1956, A 234: 60～67
[47] Flory P J. J. Chem. Phys., 1949, 17: 303～310
[48] Flory PJ. Pure Appl. Chem., Macromol. Chem., 1972, (8): 1 ～12
[49] Каргин В А . Слонимоский Г Л . , Китангородский А .И . , Коллоидн . Ж . , 1957,19: 131～142
[50] СлонимскийГ. Л . Международн . Симпозиум по Морфо-ло-ди . Полимеров, Киев, 1974
[51] Каргин, В А.Слонимский Г Л , Китангородский , Краткиеочерки по физики-химии Поримеров, Химия , М . 1967
[52] Китангородский А . И . , Порядок и безпорядок в мир атомов, наука, М 1966
[53] Hosemann K, Bagchi S N. Direct Analysis of Diffraction by Matter, North-Holland, Amsterdam: 1962
[54] Hosemann K. Polymer, 1962, (3): 349～392
[55] Yeh G S Y. CRC Crit. Rev. Macromol. Sci., 1972, (1): 173～184
[56] Yeh G S Y and Geil P H. J. Macromol. Sci～Phys., 1967, B1: 35～42
[57] Vollmart B, Statz H. Angew Macromol. Chem., 1968, (3): 182 ～189
[58] Pechhold W, Hauber M E T and Liska E. Kolloid Z. Z. Polymer, 1973, 251: 818～823
[59] Вайнштейн В К , Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулях , Изд-во, АН СССР , М , 1963

[60] 周恩乐，阚香兰，赵晓光，高分子通讯，1982，(2)：109～114
[61] Wrigth P V. J Polymer Sci., 1973, A-2 (11): 51 - 58
[62] 潘鉴元等. 高分子物理 广州：广东科技出版社，1979
[63] Flory P J. 高分子通讯，1979，(2)：120～129
[64] Flory P J. J. Macromol. Sci-Phys., 1976, B12 (1): 1 - 11
[65] Benoit H. J. Macromol. Sci-Phys., 1976, B12 (1): 27～40
[66] Mark J E. Rubber Chem Technol., 1973, 46: 539-550
[67] Libermen M H, Debolt L C and Flory P J. J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed., 1974 (12): 187～200
[68] Patterson G D and Flory P J. J. Chem. Soc., Faraday Trans 1972, 2, 68: 1098- 1111; Patterson G D. J. Macromol. Sci-Phys., 1976, B12: 61～74
[69] Stein R S and Hong Su-Don. J. Macromol. Sci-Phys., 1976, B 12 (1): 125～151
[70] Fisher E W et. Al. J. Macromol. Sci-Phys., 1976, B 12 (1): 41～59
[71] Schelen J, Wignall G D and Ballard D G H. J. Macromol. Sci-Phys., 1976, B12 (1): 75～98
[72] Kirste R G. and Kruse A Polymer, In Press
[73] Yoon DY and Flory P J. Polymer, 1975, 16: 645～648
[74] Robertson RE. J. Phys. Chem., 1965, 69: 1575～1578
[75] 钱保功，科学通报，1974，4：154～167
[76] Van Krevelen D W. Properties of Polymers, Amsterdam: Elsevier, 1972
[77] Bunn C W and Howells E R. J. Polymer Sci, 1955, 18: 307～310
[78] Boyer R F. J. Macromol. Sci-Phys., 1976, B 12 (2): 253～301
[79] Wilkes C E and Lehr M H. J. Macromol Sci-Phys., 1973, B1: 225～237
[80] Ali M S, Sheldon R P. J. Polymer Sci., 1972, C 38: 97 ～107
[81] Милагин М. Ф., Шишкин Н И ,. Высокомол. Соедин., 1972, A14: 357～365
[82] Надежин Ю. С ，Сидорович А. В，Кувшинский Е. В. Высо-мол. Соедин，1973，15：724～735
[83] Guiner A and Fournet G. Small-Angle Scattering of X-ray. New York: Wilev, 1955, 126
[84] 潘鉴元等，中山大学研究生讲义，1980
[85] Krigbaum U H, Goodwin R W. J. Chem. Phys., 1965, 43, 4523 ～4524
[86] Kirste R G et Al. Polymer, 1975, 16: 120～124
[87] Cotton J P, Farnoux B, Jannink G. Preprints IUPAC, V (3) Helsinki: 83, 1972
[88] Wignall GD, Schelten J, Ballard D J H. Europ. Polymer J., 1973, 9: 965 ～970
[89] Kirste R G, Kruse W A, Schelten J. J. Appl. Cryst., 1974, 7: 188
[90] Kirste R G, Kruse W A, Schelten J. Macromol. Chem., 1973, 162: 299～301
[91] Fischer E W, Wendorff J H, Dettenmaier M, Leiser G, Voigt-Martin I. Am. Chem. Soc., Polym. Propr., 1974, 15(2): 8 ～20
[92] Yoon D and Flory P J. Macromol., 1976, 9: 299 ～303
[93] Brandup J and Immergut E H. Polymer Handbook. New York: Inter-science, 1969
[94] Corradini P, Rend. Ins. Lomb. Accad. Sci. Lett., 1957, A-91: 889～897
[95] Corradini P In the Stereochemistry of Macromolecules. Vol. 1, (A. D. Ketley. Ed.) P1 , New York: Dekker, 1968
[96] Sumer-Jones A. Macromol. Chem., 1964, 71:1～12
[97] Corradini P Lecture at IUPAC. Madrid: September 1974.
[98] Katz J R. Trans. Faraday Soc., 1936, 32:77～84
[99] Brady T E, Yeh G S V J Polymer Sci., 1972, B 10: 731～735
[100] Лебедев В. П. Успехи химий，1978，47(1)：127～135
[101] Гинье А. Рентгенография Кристаллов, Физматтиз, М，1961
[102] Ali K S, Sheldon RP. J. Polymer Sci., 1972, C 38: 97 ～106

[103] Harget P J, Siegman A. J. Appl. Phys., 1972, 43: 4357 ~4362
[104] Harget P J, Aherom S M. Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., 1974, 15 (2): 39 ~43
[105] Безрук Л.И., Липатов Ю.С., .Высокомол. Соедин., 1971, 13 A 1905 ~1916
[106] Geil P H. Report at International Symp. On Macromol, IUPAC, Aberdin: 1974.
[107] Lin W, Kramer E J J. Appl. Phys., 1973, 44: 4288 ~4292
[108] Harget P J and Siegmann A. J. Appl. Phys., 1972, 43: 4357 ~4362
[109] Fischer E W et. Al. J. Macromol. Sci-Phys., 1976, B12 (1): 41~ 59
[110] Dettenmaier M and Fischer E W. Ibid, 1973, 251: 922 ~936
[111] Cabannes J. La Diffusion moleculare de la lumiere. France, Paris:les presses universitaires, 1929
[112] Овчинников Ю К, Макова Г С, Каргин В.А, ДАН СССР, 1966, 170, (6): 1368~1387
[113] Овчинников Ю К, Макова Г С, Высокомол. Соедин., 1967, А 9: 449~465
[114] Овчинников Ю К, Макова Г С, Каргин В.А. Высокомол. Соедин, 1969, А2: 329~342
[115] Gupta Manir and Yeh G S Y. J. Macromol. Sci-Phys., 1978, B 15 (1): 119 ~137
[116] Miller R L, Nielsen L E. J. Polymer Sci., 1960, 44: 391 ~398
[117] Simard G J and Warren B E. J. Am. Chem. Soc., 1936, 58, 507~509
[118] Bokhyan E B, Ovchinikov Yu K, Markova G S and Kargin V A. Polymer Sci., USSR, 1971, 13: 2026 ~2032
[119] Wang C S and The G SY. J. Macromol. Sci-Phys., 1978, B 15 (1),107 ~118
[120] Бохян Э В, Овчиников Ю К, Макова Г С, Каргин В А. Высокомол. Соедин., 1971, А 13: 1803 ~1816
[121] Wignall GD and Longman GW, J. Mater Sci., 1973, (8): 1439~1448
[122] Овчиников Ю К, Антинов Е М, Макова Г С, Высокомол. Соедин., 1975, А 17: 1806~1814
[123] Longmann G W, Sheldon R P and Wignall G D. J. Mater. Sci., 1976, (11):1339~1346
[124] Bjfruhug A, Ellefsen F and Tfnnesen B K J. Phys. Chem., 1953, 57: 621~632
[125] Kilian H G and Boueke K. J. Polymer Sci., 1962, 58: 311~333
[126] Markova G S, Ovchinikov Ju K and Bokhyan E B. J. Polymer Sci., Symposium, 1973, 42: 671 ~678
[127] Brown H R. J. Macromol. Sci-Phys., 1982, B 21 (2): 173 ~179
[128] Gupta Manir and Yeh G SY. J. Macromol. Sci-Phys., 1979, B 16: 225~241
[129] Бохян Э В, Овчиников Ю К, Макова Г С, Бакеев Н Ф. Высокомол. Соедин., 1974, А16: 376~392
[130] Вайнштейн Б К, Кристаллография, 1957, (2): 29~41
[131] Вайнштейн Б К, Пинскер З. Г. Кристаллография, 1957, 3: 258~270
[132] Lieser G, Fischer E W and Ibel K. J. Polymer Sci., 1975, 13~20
[133] Kambe Y Z. Naturforsch. 1962, a 17: 499 ~514
[134] Mendel H. Acta. Crystallogr., 1962, 15: 113~119
[135] Татаринова Л.И. Тр. Ин-та Кристаллогр. А Н С С С Р 1955, II: 104 ~113
[136] Андриевский А.И., Набитович И.Д, Волощук Я.В. Кри-сталлография, 1962, 7: 351~362
[137] Takagi M. J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11: 396~405
[138] Leonhardt R, Richter H, Rosstscher W. Z. Phys., 1961, 165: 121 ~128
[139] Набитов И.Д, Стецив Я.И Волощук Я.В. Кристал-лография, 1967, 12, (4): 584~590
[140] Voigt-Martin I, Miglhoff F C. J Appl. Phys., 1975, 46(3): 1165~1170
[141] Ino T. J. Phys. Soc. Jpn., 1957, 12: 495 ~499
[142] Karle, J. Chem. Phys., 1950, 18: 957 ~962
[143]Казлов П В, Платэ Н А. Сб. Полиэтилен и другиполиолефины под ряд. издательство "мир" 466, 1964
[144] Bunn C. Trans. Faraday Soc., 1939, 35: 482~491
[145] 周恩乐等,高分子通讯, 1980, (1): 27 ~34
[146] Frank N, Godder H and Stuart H A. J. Macromol. Sci-Phys., 1967, B 1: 251 ~264
[147] Siegmann A and Geil P H J. Macromol. Sci-Phys, 1970, B 9: 239~248
[148] Klement J J and Geil P H. ibid., 1971, B 5: 505~512

[149] Carr S H, Geil P H and Baer E. J. Macromol. Sci-Phys., 1968, B2: 13～25
[150] Geil P H. J. Macromol. Sci-Phys, 1976, B 12 (2): 173～183
[151] Uhlman D R and et al. J Macromol Sci-Phys., 1976, B 12, (2): 153～172
[152] Grubb D T. J. Mater. Sci., 1974, 9: 1715～1736
[153] Thomas E L. Proceedings of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Vchemistry and Physics, Beijing: Science Press, 1981
[154] Bothorel P and Fourche G. J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1973, 2, 69: 441～451
[155] Fischer E W, et al. Polymer Preprints, 1979, 20 (1): 219～231
[156] Wendorff J H. Polymer, 1982, 23: 543～557
[157] Онищук В. А, Пудов В. С, Шантарович В. П, Ясина Л. Л. Высокомол. Соедин., 1982, 24(12): 2579～2587
[158] West D N. Advances, Phys., 1973, 22(3): 264～383
[159] Stevens J R and Rowe R M. J. Appl. Phys., 1973, 44: 4328～4133
[160] Gupta V D and Beevers R B. Chem. Rev., 1962, 62: 665～678
[161] Stehling F C and Mandelkern L. Macromolrculaes, 1970, (3): 242～252
[162] Hoffman J D. National Bureau of Standards, Private conversation, 1974, Nov. 7
[163] Worsford D J. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, 12: 337～345
[164] Desai A J and Wilkes G L. J. Polymer Sci., Polym. Symp., Ed., 1974, 46: 291～319
[165] Delmas G and Turrel S. Ibid., 1974, 70: 572～585
[166] Beaman E G. J. Polymer Sci., 1953, 9: 472～479
[167] Boyer B E. J. Appl. Phys., 1954, 25: 825～829
[168] Neki Y and Geil P H. J. Macromol. Sci-Phys., 1974, B 8: 295～341
[169] Nellinghoff S and Baer E. International Conference on Yield, Pefermation and Fracture of Polymers. Combridge, 1973
[170] Andrianova G P. IUPAC Symposium on Macromolecules Abordeen: 1973, Paper E 27
[171] Mooney M. J. Appl. Phys., 1940, 11: 582～592
[172] Reloer L R G. Rubber Chem. Technol., 1974, 47: 625～696
[173] Mark J E. Rubber Chem. Technol., 1975, 48: 495～503
[174] Petrie S M B. J. Macromol. Sci.-Phys., 1976, B. 12 (2): 225～247

（周恩乐）

第四章　高分子结晶过程
——聚合物加工成型过程结晶动力学

§4.1　高分子结晶过程的一般描述

在§2.2节中，我们已经介绍了高分子结晶过程．聚合物结晶是相转变过程，可用一般动力学方程描述如下：

$$X = X(t, T) \tag{4.1}$$

若设 X 为结晶程度，t 为结晶时间，则

$$X = \frac{\text{已经结晶粒子质量}}{\text{聚合物总质量}} = \frac{\rho_c \sum V_i(t)}{\rho_l V_0} \tag{4.2}$$

式中，V_0 是聚合物熔体总体积，V_i 是每个粒子的体积（$i = 0 \sim n$），n 是结晶粒子数目，ρ_c 是结晶粒子密度，ρ_l 是熔体密度．

由式(4.2)可知，当 $t = 0$，$\sum V_i(0) = 0$ 时，$X = 0$；

$t = \infty$，$\rho_c \cdot \sum V_i(\infty) = V_0 \cdot \rho_l$，则 $X = 1$．

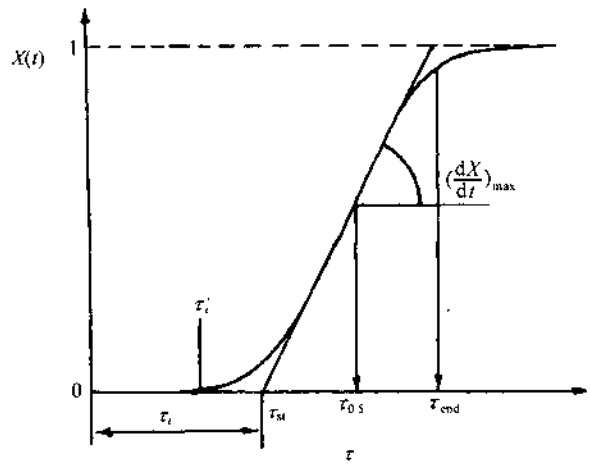


图 4.1　聚合物结晶过程与时间关系（图中示出了某些特征量）

图 4.1 系测量一个聚合物结晶过程的典型图．结晶过程某些特征物理量的定义如下：$(dX/dt)_{max}$ 是最大结晶速率，τ_t 是潜伏期，$\tau_{0.5}$ 是半结晶时间（当 $X = 0.5$ 时），在图 4.1 中，是曲线发生偏转点时的时间．故结晶终了时间 $\tau_{end} = 2(\tau_{0.5} - \tau_{st}) + \tau_t$，$\tau_{st}$ 作为结晶开始时间，τ_i 定义为曲线偏离零点值时间（实际结晶开始形成时间）．

§4.2 聚合物结晶动力学

聚合物结晶动力学分为等温及非等温两大类，聚合物等温结晶动力学过程已有大量文献报道.常用实验技术有差示扫描量热法(DSC)、热台偏光显微镜法、膨胀计法、光学解偏振法等.透射电镜(TEM)、广角X射线衍射(WAXD)、核磁共振(NMR)等也已有报道.聚合物材料实际生产过程，如挤出、模压、吹塑等，常常是在动态、非等温条件下完成的.为了选择合适的加工条件，制备性能良好的材料，定量研究非等温结晶动力学过程日益受到重视.如图4.2所示，等温结晶是将聚合物熔体(在它的熔点温度以上)快速冷至某结晶温度(T_c)，保持在此温度下，直至结晶完成.对于玻璃化温度较高、结晶速度又不是很快的聚合物(如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯硫醚等)，也可将其熔体淬火，形成玻璃态，然后快速升温至某温度进行等温结晶.此间可用不同技术观察(测量)结晶度随时间 t 的变化 $[\mathrm{d}X(t)/\mathrm{d}t]$.非等温结晶动力学可分为等速升、降温方法($\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ = 常数)和变速非线性(任意)升、降温方法($\mathrm{d}T/\mathrm{d}t \neq$ 常数)两种.

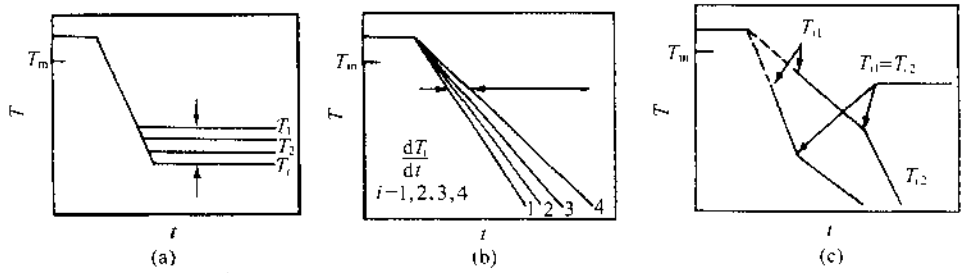


图4.2 聚合物不同结晶过程

(a)等温；(b)非等温：等速降温；(c)非等温：变速降温

§4.2.1 等温结晶动力学

1.Avrami方程

Avrami方程原先从金属结晶导出，用在聚合物结晶动力学上颇有成效，现已得到广泛应用，方程具体形式为：

$$1 - X(t) = \exp(-Zt^n) \tag{4.3}$$

式中，$X(t)$为 t 时刻的结晶度，Z 为动力学速率常数，n 为Avrami指数，与成核及生长方式有关.将式(4.3)改写为：

$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg Z + n\lg t \tag{4.4}$$

以 $\lg[-\ln(1-X(t))]$对 $\lg t$ 作图，得直线，其斜率为 n，截距为 $\lg Z$.Morgan最早提出，Avrami指数的取值可以是1,2,3,4，依赖成核和生长过程，对于球晶三维生长，n 为3或4；对于盘状(圆板)二维生长，n 为2或3；对于纤维(一维)生长，n 为1或2.但许多实验结果表明，由于受壁面、杂质等因素影响，结晶过程以异相成核为主.由于结晶过程的复杂性，成核过程不可能完全按一种方式进行，晶体形态也不一定按一种均一的形态生长，因而Avrami指数不恒为整数，多为小数，故不能根据 n 值准确判断结晶成核和生长方式.另一方面，在结晶后期即二次结晶阶段，由于球晶互相碰撞，不再按Avrami模型线性

增长，因而出现偏离 Avrami 方程现象. 因此，1988 年，IUPAC 高分子专业委员会建议规定 Avrami 方程适合于描述聚合物初期结晶(primary crystallization)行为. 虽然许多学者先后对 Avrami 方程进行修改、补充和发展，但由于建立的新模型只考虑球晶碰撞，而没有考虑球晶内部结晶进一步完善化，因而有很大近似性. 然而在目前尚没有找到一个更好的方程代替它时，Avrami 方程对描述聚合物等温结晶动力学仍很受高分子物理科学工作者青睐.

令结晶完成 50% 的时间为 $t_{1/2}$(半结晶时间)，由式(4.3)得

$$1/2 = 1 - X(t) = \exp(-Zt^n)$$

则

$$t_{1/2} = (\ln 2/Z)^{1/n} \tag{4.5}$$

又令

$$(t_{1/2})^{-1} = \tau_{0.5} = G$$

其中，G 为结晶速率.

因 DSC 谱的纵坐标($\mathrm{d}H(t)/\mathrm{d}t$ 或 $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$)为热流率，令 $X(t)$对时间的二阶导数等于 0，则有

$$t_{max} = [(n-1)/nZ]^{1/n} \tag{4.6}$$

式中，t_{max}为达到最大结晶速率的时间.

现以 PEEKK 从熔体等温结晶为例[见 Liu T, Mo Z et al. Eur. Polym. J. 33(9), (1997)1405～1414].

由式(4.3)，某时刻 t 的相对结晶度(relative degree of crystallinity)用 $X(t)$表示：

$$X(t) = \frac{X_c(t)}{X_c(t=\infty)} = \frac{\int_0^t \frac{\mathrm{d}H_c(t)}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t}{\int_0^{t=\infty} \frac{\mathrm{d}H_c(t)}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t} = 1 - \exp(-Zt^n) \tag{4.7}$$

式中，$X_c(t)$及 $X_c(t=\infty)$分别为 t 时刻及结晶终了的结晶度. $\mathrm{d}H_c/\mathrm{d}t$ 为 t 时刻结晶热流率(放热). 在使用 Avrami 方法分析时，常常不必要测定绝对结晶度. 由式(4.7)得 $X(t)$值，图 4.3(a)，(b)是 $X(t)$与时间的典型关系图，如将 $X(t)$值代入式(4.4)，由 $\lg[-\ln(1-X(t))]$对 $\lg t$ 作图，则得图 4.4(a)，(b). 由图 4.4 可知：每根曲线开始为线性部分，几乎是相互平行，后发生偏离，这种偏离可以认为是与二次结晶有关，是结晶后期球晶相撞

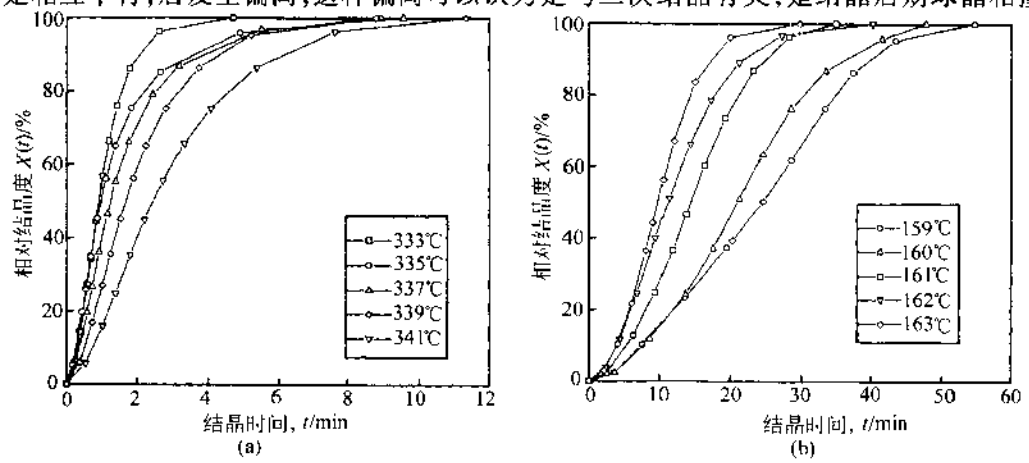


图 4.3 从熔体(a)和玻璃态(b)结晶，相对结晶度与时间关系

的结果.从熔体等温结晶,随结晶温度 T_c 增高,结晶时间增加(图 4.4(a)).相反,从玻璃态冷结晶(图 4.4(b)),结晶时间缩短.

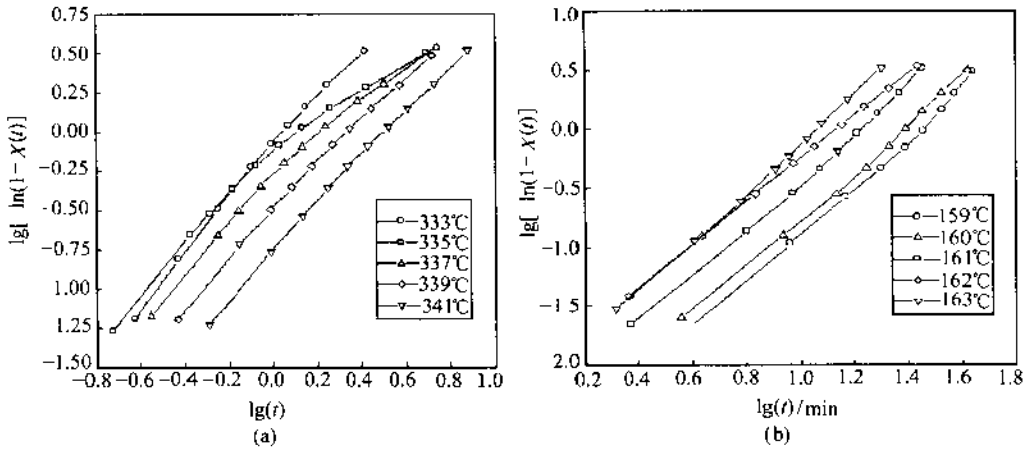


图 4.4 PEEKK 从熔体(a)和玻璃态(b)结晶 $\lg[-\ln(1-X(t)]$-$\lg(t)$作图

由图 4.4(a),(b)线性部分测得从熔体及冷结晶的 n 及 Z 值列于表 4.1.从表 4.1 知,由熔体结晶 n 平均值为 1.7,而冷结晶 $n=2.0$.然而,对于熔体结晶,速率常数 Z 随温度增加而减小.相反,对冷结晶,Z 值随温度增加而增大.由此结果可以假定,高聚物球晶系属二维圆盘状方式依热成核生长,由式(4.5)计算得 $t_{1/2}$ 及 $\tau_{1/2}$,以及由式(4.6)计算得 t_{max} 均列于表 4.1.

表 4.1 PEEKK 从熔体及玻璃体结晶 Avrami 分析的 n、Z、t_{max}、$t_{1/2}$、$\tau_{1/2}$ 参数

T_c/℃	n	Z/min^{-n}	t_{max}/min	$t_{1/2}$/min	$\tau_{1/2}$/min^{-1}
冷结晶					
159	2.1	1.21×10^{-3}	20.38	23.93	0.042
160	2.0	1.78×10^{-3}	16.76	19.73	0.051
161	2.0	3.55×10^{-3}	11.87	13.97	0.072
162	2.1	6.19×10^{-3}	8.28	9.46	0.106
163	2.1	8.59×10^{-3}	7.08	8.09	0.124
熔体结晶					
333	1.8	0.92	0.668	0.854	1.171
335	1.7	0.91	0.627	0.852	1.174
337	1.6	0.54	0.796	1.169	0.856
339	1.6	0.32	1.104	1.621	0.617
341	1.6	0.17	1.640	2.407	0.415

2.TF(Turnbull-Fisher)方程

1949 年,Turnbull 和 Fisher 导出了结晶成核与生长速率(G)公式:

$$G = G_0\exp(-\Delta F/kT_c)\exp(-\Delta\Phi/kT_c) \tag{4.8}$$

式中,G 是形成临界尺寸晶核速率(晶核数/s·mol)$G_0=AkT_c/h$(当 T_c 决定后,G_0 为常数),A 是 Avogadro 常量,T_c 为结晶温度,k 为 Boltzmann 常量,(1.38053×10^{-16}erg①/K),

① erg(尔格)为非法定单位,$1\text{erg}=10^{-7}$J.

h 为 Plank 常数(6.62554×10^{-27}erg·s)，ΔF 为结晶单元通过液固界面所需活化能(迁移活化能)，$\Delta\Phi$ 为形成临界尺寸晶核所需活化能(成核活化能).

ΔF 值可由 WLF 方程求出：

$$\Delta F = \frac{C_1 T_c}{C_2 + T_c - T_g^{-}} \tag{4.9}$$

式中，$C_1=4120$，　$C_2=51.6$.

$\Delta\Phi$ 可用 K_g 代替，K_g 是与结晶温度无关而与成核方式有关的参数. 故式(4.8)右边项 $\Delta\Phi/kT_c$ 可用 $K_g/\Delta T\cdot T_c$ 代替，式(4.8)可改写为：

$$G = G_0\exp(-\Delta F/kT_c)\exp(-K_g/\Delta T\cdot T_c) \tag{4.10}$$

式中，$K_g(\text{Ⅰ})=4b_0\sigma\sigma_e T_m^{\,0}/\Delta h_f\cdot k$，　$K_g(\text{Ⅱ})=2b_0\sigma\sigma_e T_m^{\,0}/\Delta h_f\cdot k$，　(4.11)

σ 为侧表面自由能，σ_e 为端表面自由能(或折叠链表面自由能)，b_0 为单分子层厚度.

由式(4.10)，可知

$$\ln G=\ln G_0-\Delta F/kT_c-K_g/\Delta T\cdot T_c \tag{4.12}$$

令 $G=\tau_{0.5}=(t_{1/2})^{-1}$，$t_{1/2}$ 由式(4.5)求得. 现以顺-1,4-聚丁二烯为例，由式(4.12)，$\ln G+\Delta F/kT_c$ 对 $1/\Delta T\cdot T_c$ 作图(图 4.5)，从斜率求得 K_g，截距为 $\ln G_0=4.29$ μ/min，$G_0=1$mm/s. K_g，$\sigma\sigma_e$，Q(折叠链功)的值列于表 4.2 中，$Q=2A_0\sigma_e$，式中，分子链截面积 $A_0=a_0b_0$，a_0 为分子链宽.

表 4.2　两种 *cis*-1,4-PB 样品的 K_g，$\sigma\sigma_e$，σ_e 及 Q 值

样品编号	$K_g\times10^{-4}$/K^2	$\sigma\sigma_e$/erg^2/cm^4	σ_e/erg/cm^2	Q/kcal/mol
2	2.18	223.2	36.2	2.16
7	3.10	158.7	25.7	1.53
	2.37	242.7	39.3	2.34

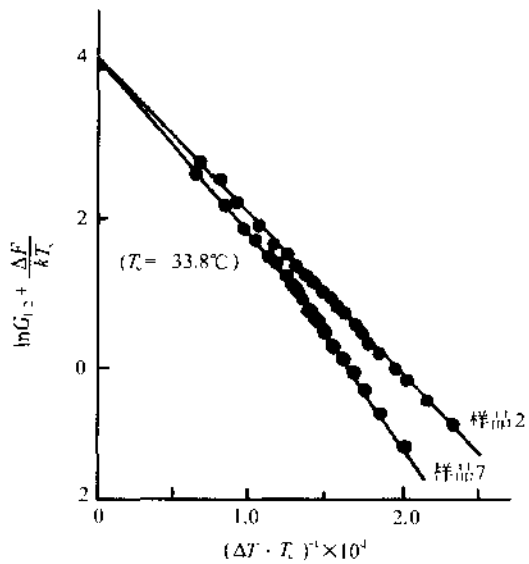


图 4.5　$\ln G_{1/2}+\Delta F/kT_c$ 对 $1/\Delta T\cdot T_c$ 作图[张宏放，莫志深. 高分子学报. 6(1988)，401]

3. LH(Lauritizen-Hoffmann)方法分析

为使 TF 方程适合于较大范围过冷度下的均聚物结晶，Hoffmann 和 Lauritizen(1973)提出球晶生长分子模型.认为在晶面上一个新核生成后，很快盖满生长层，但与成核速率相比，覆盖生长面的速率仍很小，根据这个模型，导出了著名的 LH 方程.

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right]\exp\left[-\frac{K_g}{T_c \cdot \Delta T \cdot f}\right] \tag{4.13}$$

式中，U^* 为结晶单元穿过液固界面到达结晶表面所需活化能($U^* = 6280$J/mol，对大多数聚合物能很好地符合)，K_g 为成核参数(见前述)，f 为校正因子(correction factor)，

$$f = \frac{2T_c}{T_m^0 + T_c} \tag{4.14}$$

T_∞ 为黏流体停止运动温度，难以从实验求得，近似地看作

$$T_\infty = T_g - C \tag{4.15}$$

式中，$C \approx 30$K，T_m^0 为平衡熔点.

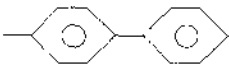
将 $\ln G + \dfrac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}$ 对 $\dfrac{1}{f \cdot T_c \cdot \Delta T}$ 作图(图 4.6)，斜率 $= -K_g$，截距 $= \ln G_0$，由

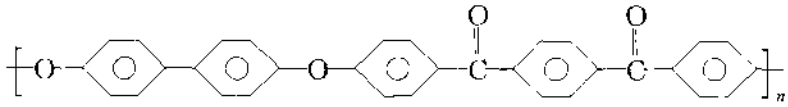
$$K_g(\mathrm{I}) = 4b_0\sigma\sigma_e T_m^0/\Delta h_f k \tag{4.16}$$

$$K_g(\mathrm{II}) = 2b_0\sigma\sigma_e T_m^0/\Delta h_f k \tag{4.17}$$

Δh_f^0 为单位体积理想聚合物晶体熔融热焓

可知 $\sigma\sigma_e$ 乘积，因 $\sigma_e \gg \sigma$，σ 近乎常数，$\sigma = a \cdot A_0^{1/2} \cdot \Delta h_f^0$，$a = 0.1 \sim 0.3$，$A_0$ 同前为高分子链的横截面积，至此 σ_e 可求.

实例一：PEDEKK 的结晶动力学：(D= )



(Liu Tianxi, Mo Zhishen and Zhang Hongfang, J. Polym. Eng. 18(4), (1998), 283)

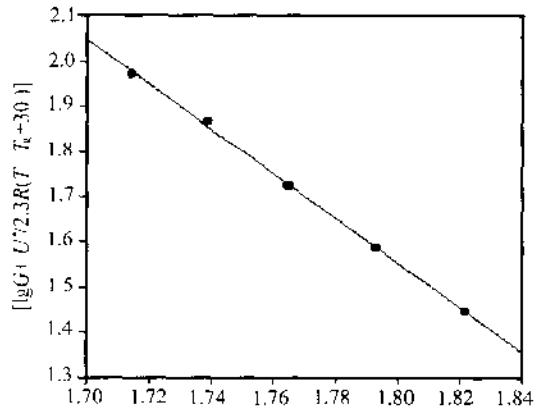


图 4.6 PEDEKK 的 $[\lg G + U^*/2.3R(T_c - T_g + 30)]$ $-1/(T\Delta T_f)$作图

从图 4.6 求得 $K_g = 1.14 \times 10^6 \mathrm{K}^2$，此值与其他 PAEKS 的 K_g 有可比性，从下面 K_g 值可以看出，从熔体结晶时，链刚性越大，越有利于成核作用.

$K_{g,\mathrm{PEDEKK}} = 1.14 \times 10^6 \mathrm{K}^2 > K_{g,\mathrm{PEEKK}} = 1.31 \times 10^5 \mathrm{K}^2 > K_{g,\mathrm{PEEK}} = 1.23 \times 10^5 \mathrm{K}^2 > K_{g,\mathrm{PEDEKmK}} = 9.14 \times 10^4 \mathrm{K}^2$

(Liu T, Mo Z, Wang S and Zhang H. Eur. Polym. J., 33(9). (1997), 1405)

使用方程(4.3～4.6)求得 PEDEKK 的结晶动力学参数列于表 4.3 中，拐点前直线部分 $n_1 \approx 2$，拐点后 $n_2 \approx 1$. 它们表示了初

级结晶及次级结晶有些不同，前者可能是二维圆盘状生长，后者可能是在晶体内部一维线性生长，这种一维纤维状次级结晶常常发生在树枝晶或球晶内部，这些纤维状薄片晶生长填充了片晶间孔隙，它们相当不完善及不稳定，退火可增加它们的完善性.

表 4.3　PEDEKK 等温熔体结晶动力学参数

T_c/℃	n_1	k_1/min$^{-n_1}$	$t_{1/2}$/min	$\tau_{1/2}$/min^{-1}	t_{max}/min	n_2	k_2/min$^{-n_2}$
341	1.7	1.673	0.596	1.678	0.438	1.1	1.056
343	1.7	1.189	0.728	1.374	0.536	1.1	0.937
345	1.6	0.728	0.970	1.031	0.661	1.0	0.628
347	1.7	0.457	1.278	0.782	0.941	1.2	0.456
349	1.7	0.280	1.704	0.587	1.255	1.1	0.326

再使用方程(4.13)求得 PEDEKmK 的等温结晶动力学参数列于表 4.3a 中.

表 4.3a　几种 PAEKS 热力学及动力学参数

PAEKs	PEDEKmK	PEEK	PEEKK
T_g/℃	160	144	149
$T_{c,h}$/℃	265	176	181
$T_{c,c}$/℃	251	290	302
T_m/℃	303	335	362
T_m^0/℃	309	359	371
ΔH_m^0/J·g^{-1}	125	130	140
ΔS_m^0/J·g^{-1}·℃$^{-1}$	0.40	0.36	0.38
σ/erg·cm^{-2}	8.45	8.72	9.53
σ_e/erg·cm^{-2}	45.17	59.89	59.63
Q/kcal·mol^{-1}	3.06	3.96	3.98

注：取自 Liu Tianxi, Mo Zhishen, Wang Shanger et al., J. Appl Polym Sci., 64(1997)1451.

实例二：PEO/PBHE 共混体系是一完全互容体系

PBHE 是一种非晶性高分子：

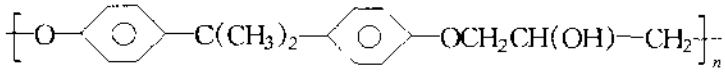


表 4.4　PEO/PBHE 共混物组成改变的 K_g, σ_e, T_g, T_m^0

PEO/PBHE	K_g	σ_e	T_g/K	T_m^0/K
100/0	1.25×10^5	57.5	216	346.7
90/10	0.92×10^5	42.5	276	345.7
80/20	1.10×10^5	46.7	288	345.4
70/30	1.75×10^5	81.0	301	344.9
60/40	1.86×10^5	86.2	311	344.3
50/50	—	—	319	344.0

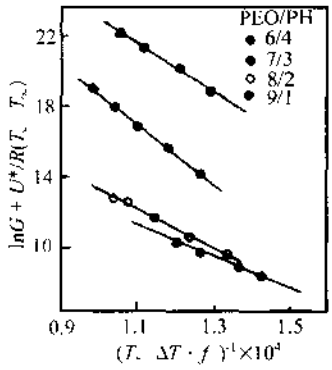


图 4.7 PEO/PBHE(聚双酚 A 羟基醚)共混物的 $\ln G+U^*/[R(T_c-T_\infty)]$ 对 $1/(T_c\cdot\Delta T_f)$作图

[刘结平,莫志深等,功能高分子学报,3(1990),53~58]

4. Mandelkern 方程

Mandelkern 认为:(1)WLF 方程系武断的假定;(2)TF 及 LH 方程对一些 T_g 不明确的聚合物应用有困难,故他提出

$$G = G_0\exp[-E_D/R\cdot T_c]\exp[-k_2'T_m^0/kT_c\Delta T] \tag{4.18}$$

式中,E_D 为迁移活化能,对于 PE 为 2.93×10^4J/mol,R 为气体常数,T_m^0,k 的意义同前,b_0 为单分子层厚度.

$$k'_2 = 4b_0\sigma\sigma_e/\Delta h_f$$

Δh_f(PE 单位体积热焓) = 70.03cal/cm^3

由式(4.18),将 $\ln G+E_D/RT_c$ 对 $T_m^0/T_c\Delta T$ 作图,斜率 $C=k'_2/k=4b_0\sigma\sigma_e/\Delta h_f k$

例:LDPE/EPO(低密度聚乙烯/乙烯-丙烯-辛烯共聚物),因 LDPE 的 T_g 仍有争议,故采用 Mandelkern 方法.结果列于表 4.5 中.

表 4.5 LDPE/EPO 共混体系在不同结晶温度(T_c)下的各种参数

LDPE/EPO	T_c	$\ln G+E_D/RT_c$	$T_m^0/T_c\Delta T$	$k'_2/k=C$	$\sigma\sigma_e/J^2/cm^4$
100/0	100.5	9.28	0.038	500.0	1.218×10^{-11}
	101.0	8.86	0.039		
	101.5	8.63	0.040		
	102.0	8.48	0.041		
80/20	98.5	9.89	0.039	414.3	1.00910×10^{-11}
	99.0	9.67	0.040		
	99.5	9.56	0.041		
	100.0	9.16	0.042		
60/40	100.0	9.22	0.044	328.6	8.00410×10^{-12}
	100.5	9.05	0.045		
	101.0	8.69	0.046		
40/60	98.5	9.40	0.048	233.3	5.68410×10^{-12}
	99.0	9.47	0.049		
	99.5	8.99	0.050		
	100.5	8.56	0.052		

高焕,莫志深,高分子学报,2(1992)162.

§4.2.2 非等温结晶动力学

非等温结晶过程是指在变化的温度场下的结晶过程.根据温度场的变化规律,还可分

为等速升、降温过程和变速升、降温过程.在测定结晶动力学参数方面,非等温结晶一般在差示扫描量热仪(DSC)上通过等速升温或等速降温的实验方法实现.与等温法相比,非等温结晶更接近实际生产过程,在实验上较容易实现,理论上可获得较多信息.但非等温结晶动力学过程较复杂,目前理论及数据处理方法已有十多种,尚无一种令人满意的方法.下面介绍几种常用的解析非等温结晶动力学参数的方法.

1.Ozawa 方法

Ozawa 基于 Evans 理论,从高聚物结晶的成核和生长出发,导出了等速升温或等速降温时的结晶动力学方程

$$1 - X(T) = \exp[-P(T)/\phi^m] \tag{4.19}$$

式中,$X(T)$为在温度 T 时的相对结晶度,ϕ 为升温速率或降温速率,m 是 Ozawa 指数.$P(T)$与成核方式、成核速率、晶核的生长速率等因素有关,是温度的函数.当采用等速降温方法时,$P(T)$称为冷却函数,表达式如下:

$$P(T) = g\int_{T_0}^{T} N_c(\theta)[R_c(T) - R_c(\theta)]^{m-2}V(\theta)\mathrm{d}\theta \tag{4.20}$$

式中,

$$N_c = \int_{T_0}^{\theta} U(T)\mathrm{d}T, \qquad R_c(\theta) = \int_{T_0}^{\theta} V(T)\mathrm{d}T,$$

$U(T)$、$V(T)$分别是成核速率和晶核生长的线速率,T_0 为结晶的起始温度,g 为形状因子,是与结晶体形状有关的常数.(4.19)式可写成如下的线性形式

$$\lg[-\ln(1 - X(T))] = \lg P(T) - m\lg\phi \tag{4.21}$$

从上式可以知道,在一定温度下,以 $\lg[-\ln(1-X(T))]$对 $\lg\phi$ 作图应得直线,直线的斜率为 $-m$,截距为 $\lg P(T)$.图 4.8 为聚对苯二甲酸乙二酯等速降温结晶时的 $\lg[-\ln(1-X(T))]$对 $\lg\phi$ 的关系图.

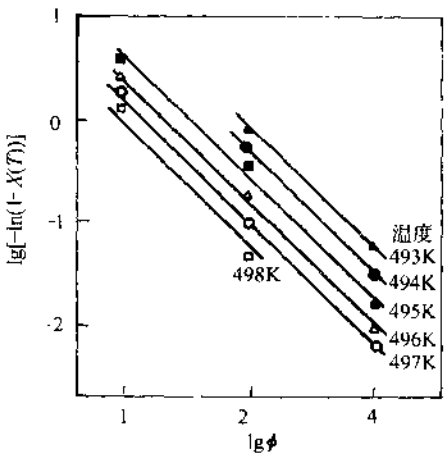


图 4.8 聚对苯二甲酸乙二酯的 $\lg[-\ln(1-X(T))]$与 $\lg\phi$ 关系图

Ozawa 方法成功地应用于聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙-6,聚丙烯、聚对苯硫醚等体系.用 Ozawa 方法可求出 Ozawa 指数 m 和结晶函数 $P(T)$.

2. 改进的 Ozawa 方法

Ozawa 方法虽然能求出表征结晶机理的参数 m,但因其 $P(T)$的表达形式复杂,不能解析出与等温结晶有可比性的结晶速率常数.张志英从 Avrami 的基本理论出发,导出了描述高聚物非等温结晶动力学过程的微分方程,并推出与(4.19)式相同的方程,但方程中的参数具有不同的表达形式.通过该方法既可求 Ozawa 指数 m,还可求出与等温结晶有

可比性的结晶速率常数.对于等速升温过程,(4.19)式中的 $P(T)$ 可表示为

$$P(T) = \left[\frac{1}{m}\int_{T_0}^{T} k(T)\mathrm{d}T\right]^m \tag{4.22}$$

式中,$k(T)$ 为结晶速率常数,与结晶体的线生长速率成正比,是温度的函数.在一定温度下,$k(T)$ 与 Avrami 方程中的复合结晶速率常数 Z 的关系为

$$k(T) = mZ^{1/m} \tag{4.23}$$

对于等速降温过程,(4.19)式中的 $P(T)$ 可表示为

$$P(T) = \left[-\frac{1}{m}\int_{T_0}^{T} k(T)\mathrm{d}T\right]^m \tag{4.24}$$

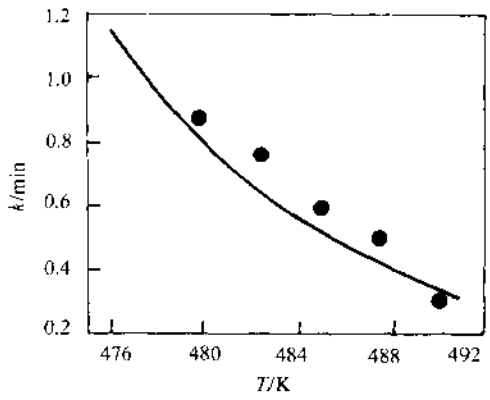


图 4.9 不同方法所得聚对苯二甲酸乙二酯结晶速率常数的比较

实线:非等温结晶;黑点:等温结晶

[Zhang Z Y, Chinese J. Polym. Sci., 12(3)(1994)256]

在一定的实验范围内,$\ln P(T)$ 与温度有如下的经验关系

$$\ln P(T) = aT + b \tag{4.25}$$

即

$$P(T) = \exp(aT + b) \tag{4.26}$$

式中,a 和 b 为实验常数.把(4.26)式与(4.22)式或(4.24)式结合可解出结晶速率常数 $k(T)$.

对于等速升温过程,$k(T)$ 为

$$k(T) = a\exp[(aT + b)/m] \tag{4.27}$$

对于等速降温过程,$k(T)$ 为

$$k(T) = -a\exp[(aT + b)/m] \tag{4.28}$$

图 4.9 列出了聚对苯二甲酸乙二酯用等速降温方法得到的数据.可以看出,非等温方法与等温方法所得结果接近.

3. Harnisch 和 Muschik 法

Harnisch 和 Muschik 法用于从非等温 DSC 曲线解析 Avrami 指数.假定 Avrami 方程可用于非等温结晶,并认为

$$\dot{X} = \frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}t} \approx \left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_T$$

获得如下方程

$$n = 1 + \left(\ln\frac{\dot{X}_1}{1 - X_1} - \ln\frac{\dot{X}_2}{1 - X_2}\right)\Big/\ln\left(\frac{\phi_2}{\phi_1}\right) \tag{4.29}$$

式中,n 为 Avrami 指数,$X_i(T)$ 为一定温度下的相对结晶度,ϕ_i 为升温或降温速率.根据两条以上 DSC 升温或降温曲线在同一温度下所得相对结晶度及相对结晶度对时间的导数值,由上式即可求得 Avrami 指数 n.图 4.10 是低密聚乙烯的 DSC 曲线和 $\ln\frac{X}{1-X}$ 与温度(T)的关系图.

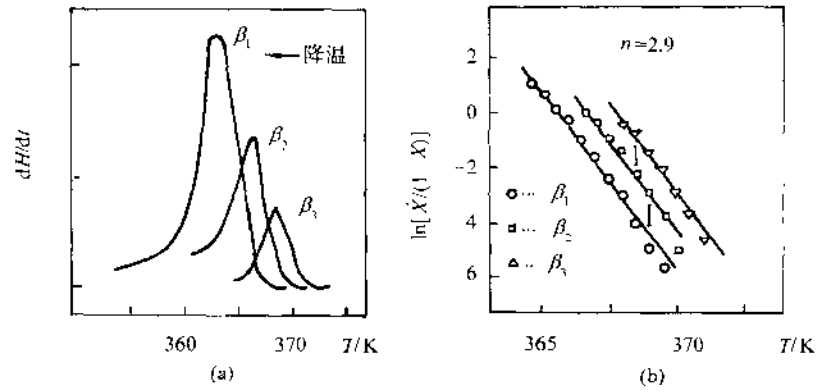


图 4.10 (a)低密聚乙烯的 DSC 降温曲线；(b)$\ln[\dot{X}/(1-X)]$与温度 T/K 的关系

4. Jeziorny 法

Jeziorny 法是直接把 Avrami 方程推广应用于解析等速变温 DSC 曲线的方法. 换句话说，就是先把非等温 DSC 结晶曲线看成等温结晶过程来处理，然后对所得参数进行修正. Avrami 方程可写成如下的线性形式

$$\lg[-\ln(1-X)] = \lg Z + n\lg t \tag{4.30}$$

以 $\lg[-\ln(1-X)]$对 $\lg t$ 作图，从直线的斜率可得 Avrami 指数 n，从截距得结晶速率常数 Z. 由这种方法可求出 n 和 Z 随冷却速率 ϕ 的变化. 考虑到冷却速率的影响，用下式对 Z 进行校正

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z}{\phi} \tag{4.31}$$

表 4.6 是对聚对苯二甲酸乙二酯的测试结果.

表 4.6 聚对苯二甲酸乙二酯的非等温结晶动力学参数

冷却速率 ϕ K/min	Avrami 指数 n	校正前的结晶速率常数 Z	校正后的结晶速率常数 Z_c
8.5	2.35	1.202	1.022
12	2.45	1.303	1.022
17	2.65	1.445	1.022

5. Privalko 法

Privalko 把 Avrami 方程写成如下形式

$$X(\phi t) = 1 - \exp[-K^*(\phi t)^n] \tag{4.32}$$

式中，X 为 t 时刻的结晶转化率，$K^* = Z/\phi^n$，称为有效速率常数(effective rate constant)，降温速率与时间的乘积 ϕt 称为对比时间("reduced" time). 根据上式，以 $\lg[-\ln(1-X)]$对 $\lg(\phi t)$作图，从斜率得 n，截距得 K^*.

Jeziorny 和 Privalko 方法的优点是处理方法简单，只从一条 DSC 升温或降温曲线就能获得 Avrami 指数和表征结晶速率的参数．缺点是所得到的结晶速率参数缺乏明确的物理意义．

6．一种新的方法

在使用 Ozawa 方程时发现，Ozawa 方程虽然在一定程度上能描述高聚物的非等温结晶过程，但也存在不少问题．例如，已经发现 Ozawa 方程不适用于聚乙烯、聚乙二醇和聚乙二醇/聚甲基丙烯酸甲酯共混物、聚醚醚酮、尼龙 1010、聚乙烯醇/聚乙烯基吡咯烷酮共混物等高聚物体系．为此，莫志深等人提出了解析结晶动力学参数的新方法，把 Avrami 方程和 Ozawa 方程结合，得到如下的方程式

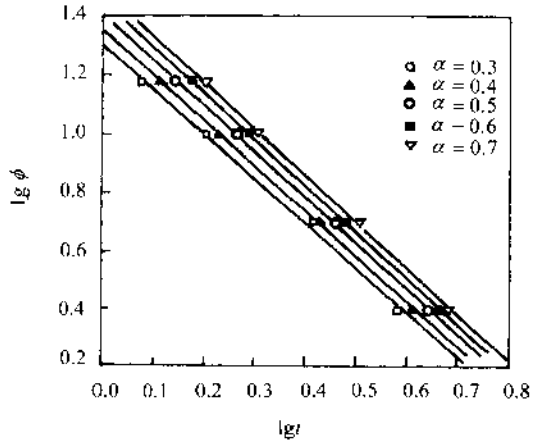


图 4.11 PEDEKmK 从熔体降温结晶时 $\lg\phi$ 与 $\lg t$ 之间的关系
[Liu T X, Mo Z S, Zhang H F. J. Appl. Polym. Sci., 67(1998)815]

$$\lg\phi = \lg F(T) - a\lg t \quad (4.33)$$

式中，$F(T)=[P(T)/Z]^{1/m}$，$a = n/m$，n 是 Avrami 指数，m 是 Ozawa 指数．在某一相同的相对结晶度下，以 $\lg\phi$ 对 $\lg t$ 作图，斜率为 $-a$，截距为 $\lg F(T)$．用 $F(T)$表示结晶速率的快慢，$F(T)$越大，体系的结晶速率越低．$F(T)$物理意义为对某一聚合物结晶体系在单位时间内，要达到某一结晶度必须选取的冷却速率值．图 4.11 示出了不同相对结晶度下 $\lg\phi$ 与 $\lg t$ 的关系．可以看出，$\lg\phi$ 与 $\lg t$ 之间有较好的线性关系．

7．Dutta 法

Dutta 方法基于两条假定：

(1)Avrami 方程的速率方程可应用于非等温结晶，即

$$dX/dt = nZt^{n-1}(1-X) \quad (4.34)$$

(2)Avrami 方程中的结晶速率常数 Z 与温度的关系可用 Arrhenius 公式描述，即

$$Z = A\exp(E_d/RT) \quad (4.35)$$

式中，A 为指数前因子，E_d 为结晶扩散活化能，R 为气体常数．在此基础上，Dutta 导出如下关系式

$$\frac{\dot{X}_p(T_p - T_0)}{\phi(1-X_p)} = n - 1 - \frac{E_d(T_p - T_0)}{RT_p^2} \quad (4.36)$$

式中，T_0 和 T_p 分别为 DSC 曲线上结晶峰的起始温度和峰值温度，X_p 和 $\dot{X}_p$ 分别为 DSC 曲线峰值时的相对结晶度和相对结晶度对时间的导数．根据方程(4.36)，以方程左侧对 $(T_p - T_0)/T_p^2$ 作图应为直线，斜率为 $-E_d/R$，截距为 $(n-1)$．

8.Caze 等人的方法

Caze 等人利用 Ozawa 方程导出了如下的方程式组

$$\begin{cases} T_p = \dfrac{n}{a}\ln\phi - \dfrac{b}{a} & (4.37) \\ T_1 = \dfrac{n}{a}\ln\phi + \dfrac{\ln\left(\dfrac{3-\sqrt{5}}{2}\right)}{a} - \dfrac{b}{a} & (4.38) \\ T_2 = \dfrac{n}{a}\ln\phi + \dfrac{\ln\left(\dfrac{3+\sqrt{5}}{2}\right)}{a} - \dfrac{b}{a} & (4.39) \end{cases}$$

式中，T_p、T_1 和 T_2 分别为结晶峰值温度、结晶峰第一个拐点对应的温度和结晶峰第二个拐点对应的温度，ϕ 为升温或降温速率，n 为 Avrami 指数，a 和 b 为函数 $P(T)=\exp(aT+b)$ 中的实验参数. 根据 T_p、T_1 和 T_2 与 $\ln\phi$ 的线性关系，求出斜率和截距，再用下式求出 Avrami 指数 n 和参数 a 与 b.

$$n = A\frac{\ln\left(\dfrac{3-\sqrt{5}}{3+\sqrt{5}}\right)}{B_1 - B_2} \qquad (4.40)$$

式中，$A=\dfrac{n}{a}$，$B_1=\dfrac{\ln\left(\dfrac{3-\sqrt{5}}{2}\right)}{a}-\dfrac{b}{a}$，$B_2=\dfrac{\ln\left(\dfrac{3+\sqrt{5}}{2}\right)}{a}-\dfrac{b}{a}$.

9.Khanna 法

Khanna 提出了一个表征结晶速率的新参数叫“结晶速率系数”(crystallization rate coefficient)(CRC)，这个参数定义为 $\Delta\phi/\Delta T_c$. 对于以不同速率降温的高聚物试样，以冷却速率 ϕ 对结晶峰温度(T)作图，其斜率即 $\Delta\phi/\Delta T_c$. 这一参数越大，试样的结晶速率越快. 图 4.12 示出了几种高聚物的CRC 值.

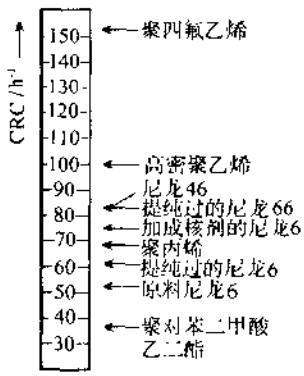


图 4.12 几种高聚物的 CRC 值

10.Kissinger 法

对于 n 级的化学反应，当反应速率与温度的关系符合 Arrhenius 方程时，可得到下式

$$\ln\frac{\phi}{T_p^2} = \ln\frac{AR}{E_d} - \ln[g(X)] - \frac{E_d}{RT_p} \qquad (4.41)$$

式中，ϕ 表示升温速率，A 为 Arrhenius 方程的指数前因子，E_d 为反应活化能，R 为气体常数，T_p 为放热峰的最大值对应的温度，$g(X)$为转化率的函数. Kissinger 方程也常用下面的形式表示

$$\frac{d\left(\ln\dfrac{\phi}{T_p^2}\right)}{d\left(\dfrac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_d}{R} \qquad (4.42)$$

根据 $\ln\frac{\phi}{T_p^2}$ 与 $\frac{1}{T_p}$ 的线性关系可求出结晶扩散活化能等参数.

§4.3 聚合物/聚合物共混体系结晶动力学

近年来,对于结晶/非结晶共混体系的结晶动力学研究日趋增多.由于在共混体系中,受非晶组分的影响,体系的结晶速率是温度和组成的函数,且共混体系中结晶成核和生长方式也发生变化,因此,Hoffmann 和 Lauritzen 提出的方程应做一定的修正使之适合于共混体系中复杂的结晶过程.

Alfonso 等认为,对于相容的共混体系,由于体系中特殊的相互作用,液相的化学势发生变化.同时非晶组分必须从生长表面扩散开去,因此,结晶生长速率是由结晶组分本体结晶能力和非晶组分的扩散速率两方面的因素决定的,两方面因素慢的一步决定生长速率,可用下列公式表示:

$$G_m = \frac{\phi_2 K_1 K_2}{K_1 + K_2}\exp(-\Delta F_m^*/kT_c) \tag{4.43}$$

式中,ϕ_2 为结晶组分的体积分数,$(1-\phi_2)$为非结晶组分体积分数,T_c 为结晶温度,K_1 为结晶链穿过液固界面的转移速率,K_2 为非晶组分从结晶生长表面扩散开去的扩散速率,k 系 Boltzmann 常数,ΔF_m^* 是在有非晶组分影响下所形成临界核的表面自由能,若 $K_1 \gg K_2$,则式(4.43)可写成

$$G_m = \phi K_2\exp(-\Delta F_m^*/kT_c) \tag{4.44}$$

同样,若 $K_2 \gg K_1$,

$$G_m = \phi K_1\exp(-\Delta F_m^*/kT_c) \tag{4.45}$$

根据晶格结构模型,Flory 和 Mandelkern 得出 ΔF_m^* 的值为:

$$\Delta F_m^* = \frac{2b\sigma\sigma_e}{\Delta h'_u \cdot f\left(1-\frac{T_c}{T_m^0}-\frac{RT\chi V_{2u}}{\Delta h'_u \cdot f \cdot V_{1u}}\cdot(1-\phi_2)^2\right)} \tag{4.46}$$

式中,$\Delta h'_u$ 为在结晶温度为 T_c,体积分数为 ϕ_2 时的可结晶组分的摩尔熔化热,V_{iu}为组分 i 的摩尔体积,χ 为 Flory-Huggins 的相互作用参数,b 是临界核的尺寸,T_m^0 是纯结晶组分平衡熔点,f 为温度参数.

$$f = 2T_c/(T_c + T_m^0) \tag{4.47}$$

链段的转移速率 K_1,可以用下式表示:

$$K_1 = G^0[-\Delta E/R(T_c - T_D)] \tag{4.48}$$

式中,G^0 为常数,ΔE 为链段穿过液固界面所需的活化能,T_D 为能使结晶链段运动的最低温度,T_D 的值应等于混合物的玻璃化转变温度 T_g 加上一个常数 C,C 的值接近于 WLF 方程中的 C_2,等于 51.6℃.

对于非晶组分的扩散速率 K_2，假定非晶分子最大扩散距离为 d，扩散系数为 D，则

$$K_2 = d/[d^2/D] = D/d \tag{4.49}$$

对于扩散系数 D，根据质心扩散原则，在共混体系中应为共同扩散系数 $\overline{D}$.

Kramer 和 Sillescu 提出在共混体系中共同扩散系数 $\overline{D}$ 的公式为：

$$\overline{D} = k_B T_c \left[(1-\phi_2)\frac{B_1(Ne)_1}{N_1} + \phi_2 \frac{B_2(Ne)_2}{N_2}\right] \cdot \left[\frac{1-\phi_2}{N_1} + \frac{\phi_2}{N_2} + 2\phi_2(1-\phi_2)|\chi|\right] \tag{4.50}$$

式中，$(Ne)_i$ 为具有可流动链段 B_i 的 i 组分的缠结相对分子质量，N_i 为组分 i 单体相对分子质量，ϕ_i 为组分 i 体积分数，χ 为 Flory-Huggins 相互作用参数. 当 $\phi_i = 0$ 时，

$$\overline{D} = k_B T_c B_2(Ne)_2/N_2^2 = D_2 \tag{4.51}$$

D_2 为组分 2 的扩散系数.

当 $\phi_2 = 0$ 时，可获得组分的扩散系数，

$$\overline{D} = kT_c B_1(Ne)_1/N_2^2 = D_1 \tag{4.52}$$

将 D_1，D_2 代入式(4.50)，可得

$$\overline{D} = [(1-\phi_2)N_1D_1 + \phi_2 N_2 D_2]\left[\frac{1-\phi_2}{N_1} + \frac{\phi_2}{N_2} + 2\phi_2(1-\phi_2)|\chi|\right] \tag{4.53}$$

对于非晶组分的最大扩散距离 d 可认为是晶片厚度的一半，用 $d = L/2$ 代入(4.49)式，得

$$K_2 = 2D/L \tag{4.54}$$

因此，对于式(4.43)，可改写成如下的形式：

$$G_m = \frac{\phi_2 G^o \exp[-\Delta E/R(T_c - T_D)]2\overline{D}/L}{G^o \exp[-\Delta E/R(T_c - T_D)]2\overline{D}/L} \cdot \exp\left[-\frac{2b\sigma\sigma_e}{kT_c\Delta h_u f\left(1 - T/T_m^o - \frac{RT}{\Delta h_u f}\frac{V_{2u}}{V_{1u}}|\chi|(1-\phi_2)^2\right)}\right] \tag{4.55}$$

或者写成如下形式：

$$\alpha = -\sigma\sigma_e\beta$$

其中，

$$\alpha = \ln G_m - \ln\phi_2 - \ln G^o + (\Delta E/RT_c - T_D) + \ln\left[1 + \frac{G^o L \exp[-\Delta E/R(T_c - T_D)]}{2\overline{D}}\right] \tag{4.56}$$

$$\beta = \left(\frac{2b}{kT_c}\right)\left[(\Delta h_u f \Delta T/T_m^o) - \frac{RTV_{2u}}{V_{1u}}\chi(1-\phi_2)^2\right]^{-1} \tag{4.57}$$

如果以实验得出的 α 对 β 作图，将得到直线，图 4.13 给出 PEO/PMMA 共混体系的 α 和 β 关系，图中偏离直线的原因是由于 $\sigma\sigma_e$ 的值随温度的降低而增加，并不为一个常数.

Martuscelli 等认为，对于相容的共混体系，结晶生长速率公式与 Turnbull-Fisher 方程相类似：

$$G = G_o \exp[-\Delta F^o/kT]\exp[-\Delta\phi^o/kT] \tag{4.58}$$

其中，

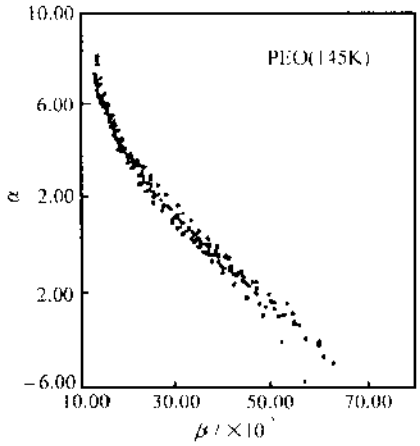


图 4.13 PEO/PMMA 共混物 α 与 β 的组分关系

$$\Delta F^{\circ}-\Delta F_{\mathrm{WLF}}=\frac{C_1T_c}{C_2+T_c-T_g}=\frac{4120T_c}{51.6+T_c-T_g} \tag{4.59}$$

$$\Delta\phi^{\circ}=\frac{4b_0\sigma\sigma_eT_m}{\Delta H\Delta T}-\frac{2\sigma KT_mT_c\ln\phi_2}{b_0\Delta H\Delta T} \tag{4.60}$$

从式(4.54)及(4.60)中可以看出，由于在相容混合物中，纯结晶组分的玻璃化温度总是低于非结晶组分的玻璃化温度，因而一般相容混合物的玻璃化温度(T_g^1)大于纯结晶组分的玻璃化温度(T_g)．根据式(4.59)，$\Delta F_{(\mathrm{blend})}<\Delta F_{(\mathrm{cryst\ comp})}$，而在式(4.60)中，由于 $\ln\phi_2$ 的作用，后一项总为负值．$\Delta\phi^{\circ}>\Delta\phi^{*}$ (cryst, comp)．因此，相容共混体系的结晶生长速率总是低于纯结晶组分的结晶生长速率．属于这类聚合物对的有 PVF_2/PMMA、PCL/PVC、PEO/PMMA、PEO/PVAc 等．图 4.14 给出不同温度下 PEO/PMMA，PEO/PVAc 的结晶生长速率．

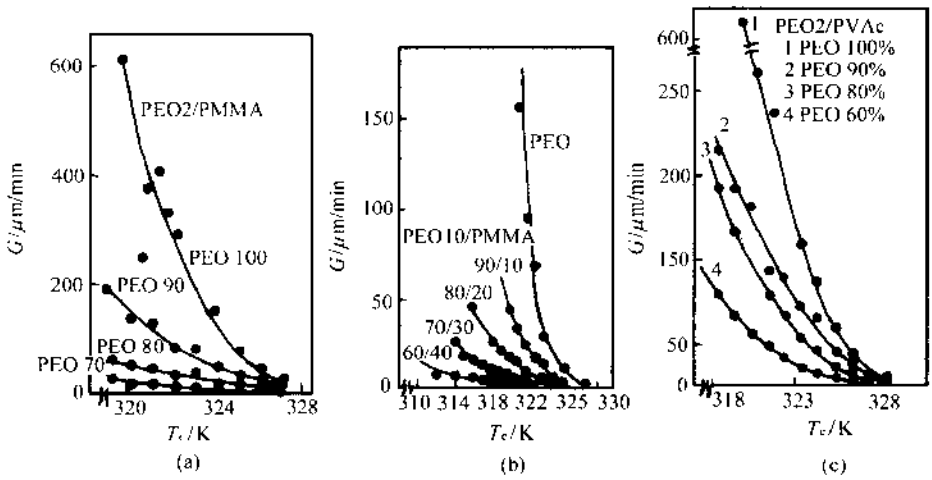


图 4.14 纯 PEO(M_w=2000 和 10000)和不同组分的 PEO/PMMA 和 PEO/PVAc 共混物中 PEO 的球晶生长与温度关系

对于非相容共混体系，在结晶开始时，非晶组分被分散在球晶生长表面，对球晶生长起阻碍作用．结晶生长速率可用下式表示：

$$G=G_0\exp(-\Delta F^{*}/kT)\cdot\exp(-\Delta\phi^{*}/kT)\cdot\exp\left(-\frac{E_1+E_2+E_3+E_4}{kT}\right) \tag{4.61}$$

式中，E_1 为排开非晶组分所需的活化能，E_2 为非晶组分离开结晶表面时的动能，E_3 为结晶表面进入非结晶组分中形成新的表面所需的能量，E_4 为克服非晶组分对结晶表面的破坏作用所需要的能量．属于这类混合物对的有 i-PP/EPR，i-PP/EPDM，i-PP/Pi-B 等．图 4.15 给出 i-PP/Pi-B 熔化前后偏光显微镜照片．

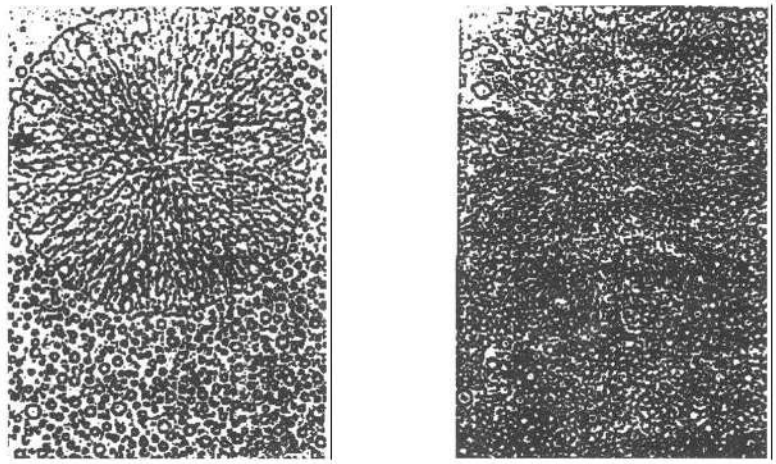


图 4.15　PB3/t-PP(80/20)共混物的偏光显微镜照片

(a) t-PP(T_c 133℃)在结晶前期被熔体包围的球晶；(b)在薄膜相同区域球晶熔后的情形

§4.4　测量技术

§4.4.1　差示扫描量热法(DSC)

DSC 方法是在控温条件下测定聚合物材料结晶和熔融热焓变化的有效且广泛采用的方法. DSC 是将试样和参比物处在以一定速率加热或冷却的相同温度状态环境中，记录下试样和参比物之间建立零温差时所需的能量，并对时间或温度作图. DSC 曲线的纵坐标是试样与参比物的功率差，即热流率 dH/dt，横坐标是时间或温度. DSC 法的测量精度高，具有很好的定量性质. 图 4.16 表示典型的 DSC 曲线.

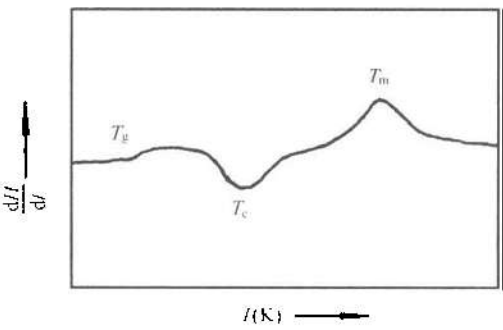


图 4.16　典型 DSC 曲线

根据熔融热焓，很容易定义 DSC"结晶度"：

$$W_{c,h}=\frac{\Delta h_u}{\Delta h_u^0} \tag{4.62}$$

式中，$W_{c,h}$表示用 DSC 法测得结晶度，Δh_u^0 为每克完整(理想)聚合物晶体熔融热焓[Δh_u^0 求法见 Mo Z S and Zhang H F. J. M. S. REV. Macromol. Chem. Phys., C35(4)(1995) 555]，$\Delta h_u=\frac{\Delta H_u}{W}$，$\Delta H_u$ 为试验测得实际重量为 W/g 聚合物样品总热焓，可见 Δh_u 为单位重量熔融热焓值(单位：J/g).

式(4.62)目前已被广泛应用，它的真正物理含义是什么？

如果假定晶态聚合物是由理想两相组成：即理想晶相和像液体结构的非晶相组成，而

"理想晶相"一可视为由完善的晶体构成,二可视为由折叠链晶体构成.可见式(4.62)有两种严格定义

$$W_{c,h}^{e} = \frac{W_c^e}{W} = \frac{\Delta h_u}{\Delta h_u^o} \tag{4.63}$$

$$W_{c,h}^{f} = \frac{W_c^f}{W} = \frac{\Delta h_u}{\Delta h_u^c} \tag{4.64}$$

式(4.63)中,$W_{c,h}^{e}$应称为"当量重量结晶度"(equivalent weight crystallinity in semicrystalline polymer);式(4.64)中,$W_{c,h}^{f}$应称为"折叠链重量结晶度"(the crystallinity of the weight fraction of chain-folded crystals in semicrystalline polymer).

由式(4.62),W 和 ΔH_u 分别为被测定聚合物样品总重量和总热焓值.则

$$\Delta h_u = \frac{\Delta H_u}{W} = \Delta h_u^o \cdot W_{c,h}$$

由式(4.63),W_c^e 为完善晶体在被测定聚合物样品总重量中所占重量,则有

$$\Delta h_u = \Delta h_u^o \cdot W_{c,h}^{e}$$

由式(4.64),W_c^f 为折叠链晶体在被测定聚合物样品总重量中所占重量,则有

$$\Delta h_u = \Delta h_u^c \cdot W_{c,h}^{f}$$

h_u^o 的物理意义同式(4.62). 由上述定义,式(4.62)与(4.63)具有相同物理意义.式(4.64)中,Δh_u^c 为每克折叠链晶体熔融热焓值. h_u^c 可根据 Thomoson-Gibbs 方程求得.

聚合物结晶度还应注意下面几个概念:

相对结晶度(relative degree of crystallinity)

$$X(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH(t)}{dt}dt}{\int_0^{t=\infty} \frac{dH(t)}{dt}dt} \tag{4.65}$$

绝对结晶度(absolute degree of crystallinity)

$$W_{c,h} = \frac{\int_0^t \frac{dH(t)}{dt}dt}{\Delta H_u^0} \tag{4.66}$$

式(4.65)及(4.66)中,$\frac{dH(t)}{dt}$为热流速率,ΔH_u^0 为所测理想晶体样品总热焓值.

$$\text{线性结晶度(或称一维结晶度)} = \frac{\text{片晶层厚度}}{\text{长周期}} \tag{4.67}$$

§4.4.2 热台偏光显微镜(HSPOM)

偏光显微镜(polarizing microscopy,POM)是利用偏振光的干涉原理研究物质微结构的方法.偏光显微镜与一般生物显微镜从结构及光学原理上基本相同,只不过前者比后者多了一对偏振片(起偏镜及检偏镜).一个具有偏振片的光学显微镜称偏光显微镜,没有样品或只有各向同性样品(如非晶聚合物固体薄膜、聚合物熔体等),在正交偏光下视场是黑暗的.对于各向异性样品,如一个聚合物晶体,由于其对光各向异性,故具有很强的双折射,入射的平面偏振光会被分解成两束振动方向相互垂直的分光,在正交偏振光下,可以

观察到聚合物不同结构的物理图像.如是聚合物微晶(多晶聚集体),视场有明显双折射明暗变化,但不会出现似明似暗黑十字情况,边界和棱角不清晰.反之,若是聚合物单晶除出现不同明暗图形、边界和棱角清晰外,似明似暗图形明显.对于球晶则呈现黑十字消光图形,整个球晶是中心对称,大多呈螺旋状和发射状,或形成更复杂的环状图案.向列型液晶常常出现丝状条纹,近晶型呈扇形或锥形,胆甾型液晶图像则会出现平行走向的消光条纹.若在聚合物样品中混有杂质、气泡或其他填料,在正交偏光下很容易观察到与纯聚合物的图像差异.目前用偏光显微镜研究聚合物结晶,常使用重要附件——热台,它是一个可以精确控制温度及恒温的特殊样品架,已有商品供应.使用 HSPOM 在变化升温降温速率及恒温的情况下,可以研究聚合物结晶的过程,成核和增长的双折射很容易被分辨,且这两个过程与温度关系可以被独立观察.由于成核和球晶的生长速度与温度密切相关,热台的控温精度十分重要.近年来发展起来的计算机数字图像加工处理技术可以对成核、增长进行定量研究,如:成核密度、球晶大小分布、单个和平均球晶增长速率的测定等,对研究聚合物全程结晶速率提供了一个有力工具.

§4.4.3 解偏振光强度法

解偏振光强度法是根据高聚物结晶具有双折射性质,即置于正交偏振镜之间的高聚物样品,当熔体结晶生长时所产生的解偏振光强度变化的原理建立的.

图 4.17 示出了典型的解偏振光强度与时间的关系.从曲线可以看出,在达到样品的热平衡时间之后,随着结晶的开始,透过的解偏振光逐渐增强.当结晶速率变化最快时,解偏振光强度随时间的变化率也达到最大.当结晶结束时,解偏振光强度也趋于一平衡值.

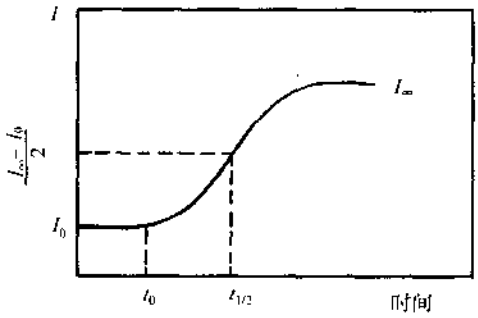


图 4.17 解偏振光强度法等温结晶曲线
t_0 为开始结晶时间;I_0 和 I_∞ 分别为结晶开始和结晶终了时的解偏振光强度

解偏振光强度法的实验结果也可用 Avrami 方程描述,相对结晶度由下式求出,

$$X = \frac{I_t - I_0}{I_\infty - I_0} \qquad (4.68)$$

与膨胀计法相比,它具有试样用量少、热容量小、热平衡时间短、测试温度范围宽、可以测试较快的结晶过程以及可以自动纪录等优点,可以大大提高工作效率.此方法已用于测试聚酯、聚丙烯、阻燃聚丙烯和 PBT 等的结晶动力学.

§4.4.4 膨胀计法

膨胀计(dilatometry)方法是测定物质体积随温度变化的技术.仪器主要由两部分组成:一个充满水银毛细管并与装有待测聚合物样品的试样管相连和一个精确控温浴.封闭真空毛细管水银弯月液面高度,随温度变化,可测定液体体积变化(包括聚合物体积变化).在聚合物等温结晶过程的情况下,仅仅是聚合物体积变化,聚合物的这一变化,是聚合物结晶过程的反映,聚合物质量分数变化 X 可由下式表达:

$$X = \frac{h_0 - h_t}{h_0 - h_\infty} \tag{4.69}$$

式中，h_t 为 t 时刻毛细管弯月面高度，h_0 和 h_∞ 分别为开始时间、终了时水银弯月面高度．由方程(4.69)可转化为体积分数：

$$X_V = \frac{\sum V_1}{V_0} = \frac{V_P}{V_0} = \frac{\rho_1}{\rho_c} X \tag{4.70}$$

即，

$$X = \frac{V_P \cdot \rho_c}{V_0 \cdot \rho_1} \tag{4.71}$$

式中，V_P 和 ρ_c 为聚合物结晶粒子的体积及密度，V_0 和 ρ_1 为聚合物熔体体积及密度，X 为结晶程度。

膨胀计对那些结晶速率快的聚合物的测定常常相当困难，且目前膨胀计法在非等温方面的应用仍受限制．故这一方法不及 DSC 方法应用广泛，但由于它仪器简单投资少，且当结晶速率很慢时，DSC 或 DTA 检测不出结晶时，热膨胀计法仍有其使用价值．

§4.5 聚合物结晶动力学研究中的某些问题

§4.5.1 聚合物结晶活化能

聚合物结晶活化能包括高分子链迁移活化能和成核活化能．目前文献一般采取下面几种方法求得．

1．Arrhenius 方程法

结晶过程假定是热活化过程，速率常数 Z(由等温结晶 Avrami 方程分析获得)可由下式表示

$$Z^{1/n} = K_0 \exp(-\Delta E/RT) \tag{4.72}$$

此式实际上是从 Avrami 方程推导得，且具有 Arrhenius 方程形式(见[Cebe P, Hong S D. Polymer, 27(1986)1183])．式中，K_0 是与温度无关的前置因子，R 是普适气体常数，T 是结晶温度，由式(4.72)得 $\frac{1}{n}\ln Z$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得一直线，由其斜率可求得总活化能 ΔE，图 4.18 为 PEDEKK 的实验结果，$\Delta E = 425\text{kJ/mol}$．

2．Kissinger 方程法

对于非等温结晶过程，考虑到不同冷却速率对 DSC 曲线峰温的改变，聚合物结晶活化能可以用 Kissinger 方程求得

$$\frac{\mathrm{d}\left(\ln \frac{\phi}{T_p^2}\right)}{\mathrm{d}\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{\Delta E}{R} \tag{4.73}$$

式中，ϕ 为升降温速率，ΔE 为总活化能，T_p 为峰温值．

3．T-F(Turnbull-Fisher)方法

式(4.8)可简化为

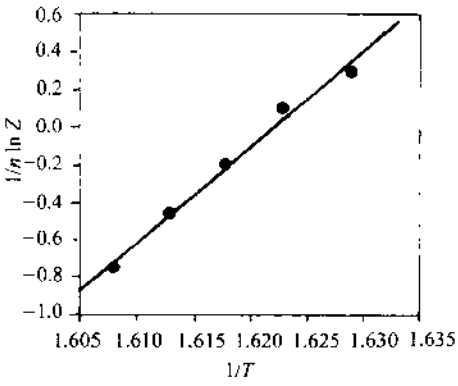


图 4.18 PEDEKK 的 $1/n\ \ln Z$ 对 $1/T$ 作图
[Liu T, Mo Z, Zhang H. J. Polym. Eng. 18(4), (1998), 283～299]

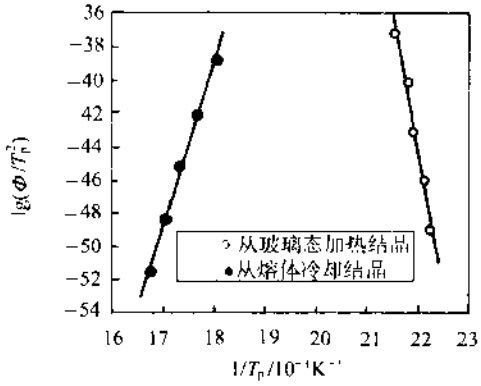


图 4.19 Kissinger 法作图从非等温熔体结晶(•)和冷结晶(◦)求得的活化能
[Liu T, Mo Z, Wang S, Zhang H. Polym. Eng. Sci, 37(3), (1997), 575]

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{\Delta F}{RT} - \frac{\Delta \phi}{RT} \tag{4.74}$$

式中，G 为全程结晶速率，ΔF 为结晶单元穿过液固界面活化能(迁移活化能)，$\Delta\phi$ 为结晶活化能(成核活化能)，当高温结晶时，即非常低过冷度的情况下$\frac{\Delta F}{RT}$项可忽略，从熔体降温结晶，一般符合此条件，决定因素是成核活化能项$\frac{\Delta\phi}{RT}$；相反，在非常低温结晶，即高过冷度的情况从玻璃态升温结晶，一般属这种结晶过程. 迁移活化能项是决定因素，即$\frac{\Delta F}{RT}$项起结晶主导作用，此时$\frac{\Delta\phi}{RT}$项可忽略，在上述两种情况下可分别求出 ΔF 或 $\Delta\phi$，它们均可近似代表全程总活化能.

式(4.74)中，ΔF 可近似用 WLF 方程求出，$\Delta F = \frac{C_1 T_c}{C_2 + T_c - T_g}$，$C_1 = 4120$，$C_2 = 51.6$，$\Delta T_c = T_m - T_c$，$\Delta\phi$ 值也可由 K_g 代替，求法见下节.

4. L-H(Lauritizen－Hoffmann)方程

式(4.13)中，U^*为结晶单元穿过液固界面到达晶核表面所需活化能(即迁移活化能)，假定 $U^* = 6280$J/mol.

式(4.13)右边项 K_g 可由下式求得

$$K_g = \frac{nb_0\sigma\sigma_e T_m^\circ}{\Delta h_f k}$$

当 K_g(Ⅰ)时，$n = 4$；K_g(Ⅱ)时，$n = 2$.

5. Arrhenius 方程

Arrhenius 方程为：

$$K = A\exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \tag{4.75}$$

式中，ΔE 为总活化能，A 为前置因子，K 为反应速率常数.

§4.5.2 成核生长方式的判断

(1)Avrami 指数 n 与成核及生长方式有关，已在前面叙述过.

(2)成核方式参数 K_g

Hoffmann 根据晶体表面二次成核形成速率和晶体生长的扩散速率，将聚合物晶体增长分为三个区，即 Regime Ⅰ，Regime Ⅱ 和 Regime Ⅲ. 设 i 为二次成核速率，g 为表面扩散速率，若 $i \ll g$，晶体生长区域属 Regime Ⅰ，$n=4$；若 $i \approx g$，则属 Regime Ⅱ，$n=2$；若 $i \gg g$，为 Regime Ⅲ，$n=4$. 可见 $K_g(\text{Ⅰ})=K_g(\text{Ⅲ})=2K_g(\text{Ⅱ})$. ($K_g(\text{Ⅰ})$，$K_g(\text{Ⅱ})$值在上节已有叙述).

(3)Lauritzen Z 判别法

在选定结晶温度的条件下，为了确定结晶生长区域(即 K_g 值)，文献上常常使用 Lauritzen Z 判别法. Z 定义如下

$$Z = 10^3(L/2a_0)\exp[-X/T_c \cdot \Delta T] \tag{4.76}$$

式中，L 为晶片厚度，可由 SAXS 测得，a_0 聚合物分子链宽度. 具体计算判断方法：a. 若已知 L 值，分别用 $X=K_g$，$X=2K_g$ 代入式(4.76)计算 Z，如果 $Z \leqslant 0.01$，属 $K_g(\text{Ⅰ})$；若 $Z \geqslant 1$，属 $K_g(\text{Ⅱ})$. b. 不知 L 值，先用 $Z=0.01$，$K_g(\text{Ⅰ})$代入式(4.76)，L 值合理，属 $K_g(\text{Ⅰ})$，否则用 $Z=1$，$X=2K_g$ 代入.

(4)用带有摄像装置的 POM 直接观察结晶成核生长过程形态变化，可一目了然判定成核生长方式

§4.5.3 成核分类

成核的方式和过程可从多种角度来分类，概述如下：

(1)均相成核、异相成核与自身成核

均相成核(homogeneous nucleation)和异相成核(heterogeneous nucleation)是根据成核时有无异物的影响来划分的. 均相成核是指在结晶过程中由结晶材料本身的分子或链段的热运动形成的晶核；异相成核是指分子或链段在结晶材料中的异物上做有序排列而形成的晶核，材料中的异物可以是催化剂、尘粒、容器壁和其他添加剂等. 此外还有自身成核(selfnucleation)，大分子结晶体在溶解或熔融时没有完全消失而留下部分残核，若这些残核的化学结构与结晶材料自身相同，则把这些残核引发的成核过程称为自身成核.

(2)依热成核与不依热成核

依热成核(thermal nucleation)与不依热成核(athermal nucleation)是根据成核速率是否依赖于热来划分的，若在一定的温度范围内，成核速率与温度有关，则称为依热成核；若与温度无关，则称为不依热成核.

(3)预先成核与散现成核

预先成核(predetermined nucleation)与散现成核(sporadic nucleation)是根据成核是否是时间的函数来划分的. 预先成核是指晶核预先存在，成核速率与时间无关，此过程可看成成核在瞬间完成，故又称为瞬时成核(instantaneous nucleation). 散现成核是指成核速率是时间的函数，在整个结晶期间晶核数目随时间增加.

(4) 一次成核、二次成核与三次成核

根据晶核在空间的成长情况，可分为一次成核(primary nucleation)、二次成核(secondary nucleation)、三次成核(tertiary nucleation)。一次成核是指晶核在三维空间形成，形成的表面全是新的；二次成核是指一次成核完成后晶核进一步沿二维空间生长；三次成核是指晶核沿一维生长；在生长的方向形成新表面。如果把核看成长方体，一次成核将形成六个新表面，二次成核将形成四个新表面，三次成核将形成两个新表面，如图 4.20 所示。

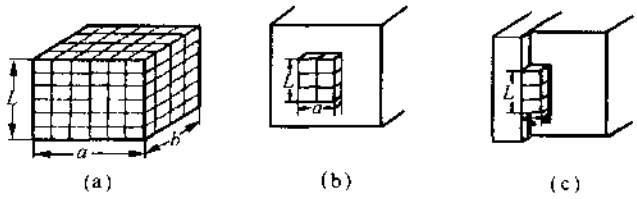


图 4.20 晶核类型示意图

(a)一次核；(b)二次核；(c)三次核

如果体系中不存在已形成的核或外来物，那么，一次成核就是均相成核。一般情况下，一次成核可以是均相成核、异相成核或自身成核。

可以认为依热成核与散现成核是等价的，而不依热成核与预先成核是等价的。均相成核总是与依热成核联系在一起，但依热成核不一定是均相成核。异相成核可以是不依热的或依热的。由于异相成核的晶核数目是有限的，当所有的异相核消耗殆尽，起因于异相核的依热成核就不会再增加。

预先成核一般是不依热成核、异相成核或自身成核；散现成核则是一次成核、均相成核和依热成核。

高聚物的实际结晶过程可能同时存在多种成核类型，不能仅根据一种成核模式来划分。

§4.5.4 聚合物结晶能力

(1)过冷度 ΔT_c(degree of supercooling)

$$\left.\begin{aligned}\Delta T_c &= T_m - T_c \\ \Delta T_m^\circ &= T_m^\circ - T_c \\ \Delta T_h &= T_{ch} - T_g \\ \Delta T_{DR}^\circ &= T_m^\circ - T_{DR} \\ \Delta T_{DR} &= T_m - T_{DR}\end{aligned}\right\} \tag{4.77}$$

式中，T_m、T_m° 分别为熔点和平衡熔点，T_c 为结晶温度，ΔT_g 为玻璃化温度，T_{DR}为拉伸温度，ΔT_c、ΔT_m°、ΔT_{DR}°、ΔT_{DR}均称为过冷度，其中，$\Delta T_h = T_{ch} - T_g$ 系从玻璃态升温结晶，故 ΔT_h 应称为“过热度”。总之，ΔT_c，ΔT_m°，ΔT_h，ΔT_{DR}°和 ΔT_{DR}值越小，表明该高聚物结晶能力越强。

(2)结晶峰的半高峰(D)

结晶峰的半高宽是指结晶峰极大值的一半时结晶峰的宽度. D 值越小,表明结晶速率越快.

(3)结晶最快时间(t_{max})

从结晶开始,到达结晶速率最快时的时间称为结晶最快时间. t_{max}值越小,表明结晶速率越快.

(4)结晶半时间($t_{1/2}$)

结晶进行到总结晶量的 50% 时所需的时间. $t_{1/2}$值越小,表明结晶速率越快.

(5)最快结晶速率$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{max}$

最快结晶速率是指结晶量随时间的增长最快时的值. 该值越大,表示结晶速率越快.

(6)可结晶的温度范围($T_m - T_g$)

高聚物的结晶一般发生在玻璃化转变温度(T_g)与熔融温度(T_m)之间. 用熔融温度与玻璃化转变温度的差值($T_m - T_g$)表示材料可结晶的温度范围.

参 考 文 献

[1] Ozawa T. Polymer, 1971, 12: 150~158

[2] Hinrichsen G, Lux F. Polym. Bull., 1990, 24: 79~86

[3] Eder M, Wlochowicz A. Polymer, 1983, 24: 1593~1595

[4] Lopez L C, Wilkes G L. Polymer, 1989, 30: 882~887

[5] Eder M, Wlochowicz A. Polymer, 1983, 24: 1593~1595

[6] Harnisch K, Muschik H. Colloid. Polym. Sci., 1983, 261: 908~913

[7] Jeziorny A, Polymer, 1978, 19: 1142~1144

[8] Privalko V P, Kawai T, Lipatov Yu S. Colloid. Polym. Sci., 1979, 257: 1042~1048

[9] Liu T X, Mo Z S, Zhang H F. J. Appl. Polym. Sci., 1998: 67: 815~821

[10] Dutta A. Polym. Commun., 1990, 31: 451~452

[11] Caze C, Devaux E, Crespy A, Cavrot J P. Polymer, 1997, 38: 497~502

[12] Khanna Y P Polym. Eng. Sci., 1990, 30: 1615~1619

[13] Kissinger H E. Anal. Chem., 1957, 29: 1702~1708

[14] Schaaf E, Zimmermann H. J. Therm. Anal., 1988, 33: 1053~1058

[15] Avrami M. J. Chem. Phys., 1939, 7:1103~1112

[16] Avrami M. J. Chem. Phys., 1940, 8: 212~224

[17] Avrami M. J. Chem. Phys., 1941, 9: 177~184.

[18] 刘结平,莫志深,蔡玉臣,张宏放,陈东霖. 高分子学报,1993, 5: 589~594;
刘结平,莫志深. 高分子通报,1991, 4: 199~207

[19] Zhang Z Y. Chin. J. Polym. Sci., 1994, 12(3):256~232

[20] Zhang Z Y. Chin. J. Polym. Sci., 1993, 11(2):125~132

[21] 张志英. 高分子通报,1994, 3: 167~173

[22] 张志英, 张倩蓉. 高分子学报,1996, 5: 513~517

[23] 张志英, 赵家森. 高分子学报,1996, 3: 374~377

[24] An Y X, Dong L S, Mo Z S, Liu T X, Feng Z L. J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys. 1998, 36(7): 601~603

[25] Liu S Y, Yu Y N, Cui Y, Zhang H F, Mo Z S. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 70: 2371~2380

[26] Yu L, Shanks R A, Stachurski Z H. Prog Polym Sci., 1995, 20: 651~701

[27] Ivanov D A, Legras R, Jonas A M. Macromolecules, 1999, 32: 1582~1592

[28] 于英宁,张宏放,莫志深,陈伟,孙春燕. 高分子学报, 1999, 12(3): 365~369
[29] 乔秀颖,孙再成,赵晓江,王献红,张宏放,莫志深. 高分子学报,1999, 12(6): 649~655

(莫志深,张志英+,胡汉杰++)

+ 张志英,教授,天津纺织工学院
++ 胡汉杰,研究员,国家自然科学基金委员会

第五章　高分子链的远程结构及研究方法

历史上，早在19世纪人们就已经合成了某些烯类聚合物，如聚苯乙烯(1839年)、聚异戊二烯(1879年)和聚甲基丙烯酸(1880年)等高分子[1]，但是，普遍认为这些物质是聚合物分子而不是胶体缔合物的概念则是20世纪20年代的事．这在很大程度上归功于H.Staudinger的努力，为此他曾在1953年获得诺贝尔奖．H.Staudinger建议了聚苯乙烯、聚异戊二烯和聚甲醛的长链分子结构式，他所作的关于聚合物的广泛的研究使得聚合物分子的长链性质毋庸置疑．后来更仔细的分子量测定确证了H.Staudinger的结论[2]．

高分子链结构具有与有机小分子完全不同的特点：

(1) 高分子是长的链状分子．一般高分子是直径零点几纳米，长为几百、几千甚至几万纳米的长链分子．分子链长度的不同亦为高分子的大小之差别．

(2) 高分子长链具有柔性．这样的长链分子在没有外力作用的情况下，不会保持直线，一定要卷曲成线团．由于组成结构和链长的不同，高分子能以不同程度卷曲的特性称为柔性．长链分子的柔性是高聚物分子特有的属性，也是决定高分子形态的主要因素．

(3) 高分子链柔性的本质是分子链上的原子或原子基团可以绕单键作内旋转．由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称为构象．由于热运动，分子的构象在时刻改变着，高分子能改变其构象的性质称为柔顺性．由熵增原理，孤立的高分子链总是自发地采取卷曲的构象，使构象熵趋于最大，从而导致高分子长链具有柔性．高分子链的柔性本质上是熵驱动的．

§5.1　高分子的大小及表征参数[3]

§5.1.1　高分子的大小

如前所述，高分子是很长的链状分子，是由相当大数目(约$10^3\sim10^5$数量级)的单体单元键合而成．例如由乙烯单体$CH_2=CH_2$聚合生成聚乙烯大分子$+CH_2CH_2+_N$，其中每一个单体单元—CH_2CH_2—相当于一个小分子．于是，定义一个大分子中包含的单体单元的数目N称做聚合度X(DP)．因此，聚合度是高分子大小的一种量度．

与长链高分子的质量相比，它的两个端基的质量常常可以忽略不计，因而不难得出高分子的分子量与聚合度间的关系：

$$M = XM_0 \tag{5.1}$$

式中M_0为单体单元的分子量．对于由双单体缩聚制备的高分子，可将式中M_0视为构造重复单元(见§1.1.1)的分子量，X视为构造重复单元的数目．因此，高分子的分子量是与其聚合度一致的表征高分子大小的另一个指标．

由于高分子在制备过程中，经历链引发、链增长、链终止以及伴随可能发生的支化、交联及环化等各种复杂的过程，故生成的高分子将是具有相同和不同的链长，即具有相同和不同聚合度或分子量的高分子同系物．也就是说，作为单个高分子其聚合度或分子量是均

一的;作为由许多高分子组成的聚合物其聚合度或分子量是非均一的、分散的、具有某种分布的.即聚合物的分子量具有多分散性,每个聚合物试样皆有它的分子量分布,其分子量只具有统计平均的意义.

人们往往认为这种平均摩尔质量的概念似乎是聚合物特有的,对于低分子化合物都有固定的分子量,可以直接从分子式计算出来.实际上,严格讲对于所有的化合物和许多元素,这是一种普遍的现象.只不过在元素和低分子量化合物中,这是由同位素产生的,而在聚合物中则主要是通过每个分子中构造重复单元的数目不同引起的.而且原子和小分子的数均和质均摩尔质量的差别很小,以至于在有限的实验误差范围内它们是相等的.比如氢含有 99.985% 的 $^1H(A_r=1.007\ 825\ 035)$ 和 0.015% 的 $^2H(A_r=2.014\ 101\ 779)$;它的相对数均原子量(用化学法)是 $A_{n,r}=1.007\ 975\ 976$,而它的质均原子量(用物理法)是 $A_{w,r}=1.008\ 126\ 64$.氢的多分散指数是 1.000 15.

§5.1.2 聚合度

非均一的或称多分散的聚合物,不具有单一的聚合度,而是各种聚合度的平均,最简单的平均是数均聚合度 X_n. X_n 是不同聚合度 X_i 的所有分子按照其数量统计权重的平均,而数量可以是分子的数目 N_i、数量(摩尔数量)$n_i=N_i/N_A$ 或者数量(摩尔)分数 $x_i=N_i/\sum N_i=n_i/\sum n_i$,其中,$N_A\approx6.023\times10^{23}mol^{-1}$.数均聚合度的定义:

$$X_n\equiv\frac{\sum_i N_iX_i}{\sum_i N_i}=\frac{\sum_i n_iX_i}{\sum_i n_i}=\sum_i x_iX_i \tag{5.2}$$

其中,$x_i\equiv n_i/\sum n_i=n_i/n$,是 i 种分子的摩尔分数.

质均聚合度是根据质量统计权重的平均,也就是根据 i 种分子的质量 m_i、质量分数 $w_i=m_i/\sum m_i=m_i/m$ 或者质量浓度 $c_i=m_i/V$.质均聚合度的定义:

$$X_w\equiv\frac{\sum_i m_iX_i}{\sum_i m_i}=\frac{\sum_i m_iX_i}{m}=\sum_i w_iX_i=\frac{\sum_i c_iX_i}{\sum_i c_i}=\frac{\sum_i c_iX_i}{c} \tag{5.3}$$

质量浓度通常简称为"浓度".它不应叫"重量浓度",因为"重量"是质量和加速度(由于重力)的乘积,具有 SI 单位千克·米·秒$^{-2}$($kg\cdot m\cdot s^{-2}$,力的物理单位),而"质量"的 SI 单位是千克(kg).然而,可以使用"重量分数"代替"质量分数",如 w_i 也可称"重量分数",因为"分数"是个相对的无量纲的量.从这一概念出发,质均聚合度也可称为重均聚合度.

聚合度是个重要的理论上的量.然而,它不能直接测量,必须从实验上测定的摩尔质量(通常简称分子量)来计算.对于分子量较低的高分子,在从分子量计算聚合度时,端基分子量是不可忽略的,则有

$$M_n=\sum_u X_uM_u+\sum_{end}N_{end}M_{end} \tag{5.4}$$

式中,X_u、M_u 分别为聚合度和单体单元的分子量,N_{end}、M_{end} 分别为每个分子上端基的数目和端基的分子量.

§5.1.3 高聚物的统计平均分子量

多数物理方法测定的高聚物的分子量是平均摩尔质量,而不是分子的质量或分子的

重量，因为它们是根据系列简单的相关的统计权重得到的. 分子量的定义是 i 种分子的质量 m_i 与它的数量——摩尔数量之比值：

$$M_i = \frac{m_i}{n_i} \tag{5.5}$$

对于非均一的高聚物体系，系列统计权重因子可以是物质的数量——摩尔数量 n，质量——m（克），z 参数和$(z+1)$参数等等，它们分别被定义为：n_i，$m_i \equiv n_iM_i$，$z_i \equiv m_iM_i \equiv n_iM_i^2$，$(z+1)_i \equiv z_iM_i \equiv m_iM_i^2 \equiv n_iM_i^3$ 等等.

对于非均一的级份 i，M_i 必须是与所乘的统计权重相应的平均分子量. 比如用数量 n_i 来表达统计权重 m_i，应是 $m_i = n_i(M_n)_i$；相应地，$z_i = m_i(M_w)_i$ 等等. 对可以忽略端基影响的分子，定义其数均、重均（质均）和 z 均分子量分别为：

$$M_n \equiv \frac{\sum_i n_i(M_n)_i}{\sum_i n_i} \tag{5.6}$$

$$M_w \equiv \frac{\sum_i m_i(M_w)_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i n_i(M_n)_i(M_w)_i}{\sum_i n_i(M_n)_i} \tag{5.7}$$

$$M_z \equiv \frac{\sum_i z_i(M_z)_i}{\sum_i z_i} = \frac{\sum_i m_i(M_w)_i(M_z)_i}{\sum_i m_i(M_w)_i} = \frac{\sum_i n_i(M_n)_i(M_w)_i(M_z)_i}{\sum_i n_i(M_n)_i(M_w)_i} \tag{5.8}$$

对于均一的级份 i，式(5.6)～(5.8)分别还原为：

$$M_n = \frac{\sum_i n_iM_i}{\sum_i n_i} \tag{5.9}$$

$$M_w = \frac{\sum_i n_iM_i^2}{\sum_i n_iM_i} \tag{5.10}$$

$$M_z = \frac{\sum_i m_iM_i^2}{\sum_i m_iM_i} = \frac{\sum_i n_iM_i^3}{\sum_i n_iM_i^2} \tag{5.11}$$

由于 $M_i > 1$，这些方程隐示 $M_z \geqslant M_w \geqslant M_n$. 对分子量非均一的聚合物，这些平均中任何一个较高的与较低的比都可以作为分子量非均一性也就是聚合物多分散性的量度. 实际上，最常用的是多分散指数 $D = M_w/M_n$. 对于均一的聚合物，$D=1$；所谓活性聚合得到的“窄分布”聚合物，$D \approx 1.04$；平衡缩聚的线性聚合物，$D=2.0$，然而存在分子聚集体的缩聚物，$D>2.0$；某些工业聚合物，此指数可高达 20～40.

高分子的平均分子量也可以用分布函数的矩数来表示. 定义围绕原点的分子量 g 分布的第 q 次矩数 $\mu_g^{(q)}$ 为

$$\mu_g^{(q)} = \frac{\sum_i g_iM_i^q}{\sum_i g_i} = \sum_i G_iM_i^q$$

$$G_i = \frac{g_i}{\sum_i g_i} \tag{5.12}$$

具有均一级分 i 的聚合物的重均分子量是分子量的数量分布的二次矩与相对应的一次矩之比：

$$M_w \equiv \frac{\mu_n^{(2)}(M)}{\mu_n^{(1)}(M)} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \tag{5.10a}$$

数均和 z 均分子量分别为

$$M_n \equiv \frac{\mu_n^{(1)}(M)}{\mu_n^{(0)}(M)} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \tag{5.9a}$$

$$M_z \equiv \frac{\mu_n^{(3)}(M)}{\mu_n^{(2)}(M)} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \tag{5.11a}$$

矩的次数 q 可以为任何值：正的或负的；有理的或无理的；整数的或分数的等等. 因此，分子量分布的矩数常常有与分子量不同的物理单位. 黏均分子量可用分数次的矩数表示：

$$M_\eta \equiv \left[\frac{\mu_n^{(1+\alpha)}(M)}{\mu_n^{(1)}(M)}\right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[\frac{\sum_i n_i M_i^{(1+\alpha)}}{\sum_i n_i M_i}\right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[\frac{\sum_i n_i M_i M_i^{\alpha}}{\sum_i n_i M_i}\right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

$$= \left[\frac{\sum_i m_i M_i^{\alpha}}{\sum_i m_i}\right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[\sum_i w_i M_i^{\alpha}\right]^{\frac{1}{\alpha}} \tag{5.13}$$

式中，α 为高分子溶液特性黏数与分子量之间关系——Mark-Houwink 方程（$[\eta] = KM^{\alpha}$）指数，一般柔性链高分子体系 α 在 0.5～0.8 之间，w_i 为 i 种高分子占总重量的重量百分数.

§5.2 平均分子量的测定

分子量的测定方法可以分为绝对的、等价的和相对的三种[4].

绝对方法给出的实验数据可分别用来计算分子的质量和摩尔质量而不需要任何关于聚合物结构的假设. 相反，等价的方法需要高分子结构的信息. 相对的方法依赖于溶质的化学结构和物理形态以及溶质-溶剂相互作用，同时它们总是需要用其他绝对分子量测定方法进行校准.

绝对方法　包括所有的散射过程（静态光散射、小角 X 射线散射和中子散射），沉降平衡法和依数（膜渗透、沸点升高、冰点降低和蒸汽压渗透）方法以及体积排除色谱-光散射仪联用方法. 与上述方法不同，质谱是惟一的一种给出分子质量的方法.

等价方法　只要已知高分子的化学结构，即端基结构和每个分子上端基的数目，通过

端基测定可以计算高分子的摩尔质量.然而,端基测定的灵敏度强烈地依赖于测定端基的方法.^{13}C NMR 分析可得到分子量最高约 8000,化学滴定方法最高约 4×10^4,对放射性基团的分析法最高可达 2×10^5,而荧光基团分析最高可达约 10^6.

相对方法　最重要和常用的相对方法是稀溶液黏度法和体积排除色谱法.

本节将着重介绍质谱法和体积排除色谱法.

§5.2.1　质谱法测定高分子的分子量

质谱是精确测定物质分子量的一种方法.质谱测定高聚物分子的质量,给出的是每一个分子的质量 m 对电荷数 z 的比,即质荷比(m/z).

通常对测定低分子量化合物十分有用的经典质谱方法,对测定高分子量的聚合物却用途不大,因为它们需要将处于凝聚态的大分子以完整的、分离的和离子化的分子转换到气相中.这一转换对有极性的、难挥发的大分子来说是相当困难的.在过去 20 年,新的离子化技术的发展使其愈来愈成为现实.

新的离子化技术包括场解吸(FD)、快离子或原子轰击(FIB,FAB)等,特别是两种新的软电离技术——基质辅助激光解吸电离和电喷雾电离的出现被认为是质谱技术的又一次革命.从而发展了基质辅助激光解吸/离子化飞行时间质谱(matrix assisted laser desorption/ionization time of flight mass spectrum,简写为 MALDI-TOF MS 或 MALDI-MS)和电喷雾离子化质谱(electrospray ionization mass spectrometry,简写为 ESI-MS).这使得质谱法不仅能表征齐聚物,区别环线结构,也成为测定分子量高达百万的高分子量生物大分子(如蛋白质、多肽等)和合成高分子(如 PS、PE、PMMA 等)的分子量和分子量分布的有力工具[5].

1. 激光质谱

MALDI-TOF MS 方法的原理由两部分组成[6,7]:其一是光解吸电离(LDI),即激光通常选在 UV 范围下发射,在此波长上通过共振吸收作用有效地、可控地将能量转换给被测样品.应用脉冲宽度在 1～100ns 范围内的脉冲激光实现间隔的、短时间的能量转化,以避免高分子的热分解.同时,在如此短的周期下激光束可以容易聚焦到一个很小的点离子源上,使其与 TOF 质谱相结合.其二是 TOF 质谱的应用,在 TOF 质谱仪中,离子通过一个电场被加速到适当的动能,然后再经过一个非场区域,在此离子的飞行速度将正比于$(m_i/z_i)^{1/2}$,它们被分离成一系列空间上分散的单个的离子,每个离子的运动都带有它质量的速度特征.最后,到达检知器,所有离子共同的开始时间和一个单个离子到达检知器的时间之间的差别正比于$(m_i/z_i)^{1/2}$.经信号转换得到传统上的质谱图.

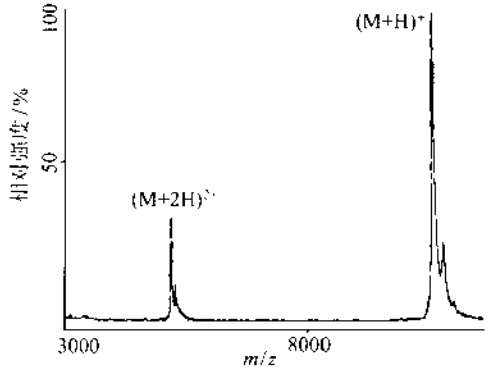


图 5.1　蛋白质 ARPP-16 的激光质谱图
(基质为芥子酸)

在这一过程中,必须加入基质(matrix).它有两个重要的作用:即吸收激光能量和将聚合物分子相互分隔开来.实际上,基质和被分析样

品的摩尔比在 100∶1 到 50 000∶1 之间的范围对离子的产生是最适宜的. 作为基质物质必须满足在激光波长上有充分的共振吸收和被分析物质形成一种均一的固体或液体.

图 5.1 为蛋白质 ARPP-16 的激光质谱谱图[8]. 该样品通过十二烷基磺酸钠凝胶电泳法(SDS-PAGE)测定的分子量为 16kDa(1Da = 1Dalton = 1g/mol,生物化学中使用的分子量单位). 图中显示两个明显的谱峰,分别代表单质子化和双质子化的蛋白质分子,由此得出的分子量为 10 708.8Da. 此值与从 CDNA 序列结构中推测得到的值(M = 10 665.2Da)非常接近. 两者之差仅为 43.6Da,刚好是胺端基封闭组分中的乙酰基团引起的.

图 5.2 是标称分子量为 3.3×10^5 的窄分布聚苯乙烯样品 PS330 的激光质谱图[9]. 在这样高的分子量下,分子量差为 104Da 的同系物是不能分辨的,因此所有同系物的分布为一个宽峰. 图中有两个分子离子峰,一个单电荷分子离子峰在 $m/z\sim3.1\times10^5$ 和一个双电荷分子离子峰在 $m/z\sim1.55\times10^5$. 计算得到的重均分子量比激光散射测定值低约 4%.

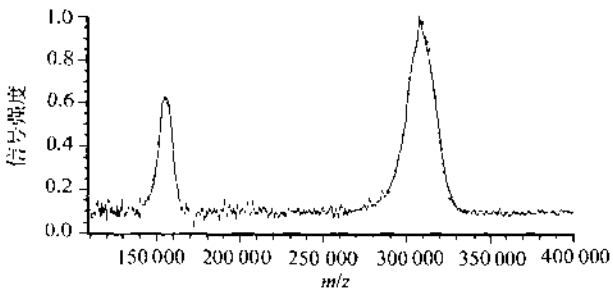


图 5.2 聚苯乙烯样品 PS330 的激光质谱图(D = 1.03)

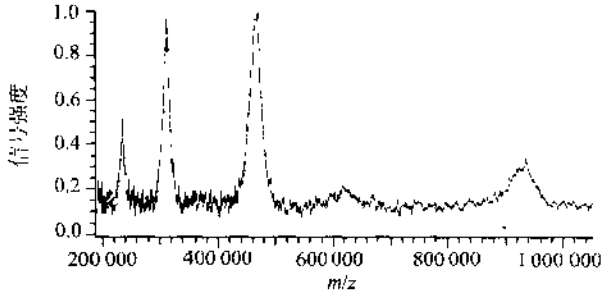


图 5.3 聚苯乙烯样品 PS900 的激光质谱图(D = 1.04)

图 5.3 是标称分子量为 9×10^5 的窄分布聚苯乙烯样品的激光质谱图[9]. 该谱图的一个特点是,除了具有单电荷分子离子峰在 $m/z\sim9.2\times10^5$ 和双电荷分子离子峰在 $m/z\sim4.6\times10^5$ 外,还出现了多电荷分子离子峰. 在 $m/z\sim3.1\times10^5$ 是三电荷分子离子峰,而在 $m/z\sim6.2\times10^5$ 是三电荷双分子离子峰. 计算得到的重均分子量比激光散射测定值低约 2%.

然而,MALDI-MS 法表征合成高分子并不是完全令人满意的. 实际上,用此方法测定的分子量值只对窄分子量分布的样品才与传统方法测定的值相吻合. 当样品分布宽度指数在 1.20 左右时,用 GPC 和 MALDI-MS 测定的分子量间差约 20%. 故对分布宽度指数较大的宽分布样品给出的分子量值是不可靠的[10]. 通过采用 GPC 方法将宽分布样品如葡聚糖分级得到窄分布级分,然后用 MALDI-MS 分析,结果与传统技术——高效 SEC 与小角激光散射(HPSEC-LALLS)联用法得到的值非常符合. 这一发现开辟了质谱技术的新天地,即 MALDI-MS 可发展作为多分散样品通过 GPC 分级的分子量检测器.

2. 电喷雾质谱

电喷雾电离(ESI)是 20 世纪 70 年代发展起来的一种多电荷电离技术,直到近年来才出现商品化的仪器. 由于它在分析极性大分子方面的优越性,从而成为测定生物大分子的最佳手段. ESI-MS 不仅具有高的灵敏度,而且几乎没有碎片,多电荷离子的形成降低了

m/z 值，使其可以测定几万到几十万 Da 的生物大分子.

关于电喷雾电离的机理主要有两种，即 Dole 的“电荷残留机理”[11]和 Iribarne 与 Thomson 的“离子蒸发理论”[12-14]. 离子阱技术是 Paul 早在 20 世纪 50 年代发明的，它具有存储离子和质量分析的功能. 利用这一性质便产生了一种新的时间尺度上的串联质谱，它把离子产生、质量选择、离子活化及质量分析过程统一在同一离子阱中. 电喷雾电离与离子阱质谱有效的结合形成电喷雾离子阱质谱(ESI-ITMS). 主要过程为：样品溶液经过电喷雾接口引入离子源，经过电喷雾电离成气相离子，而后被引入到离子阱中，经 RF 射频电压扫描，不同质荷比的离子相继排出离子阱而被检测.

1988 年，Fenn[15]等人首先利用电喷雾的原理进行了蛋白质分子量的测定. 图 5.4 是一张典型的电喷雾质谱图. 可以看出，蛋白质分子由于本身含有的碱性氨基酸和 N 末端氨基及电喷雾界面条件容易形成多电荷离子. 因此，一台质荷比在 1500～2000 范围内的质谱仪，可以测得比其范围大几十倍的分子量的蛋白质，这也是电喷雾质谱最突出的特点之一.

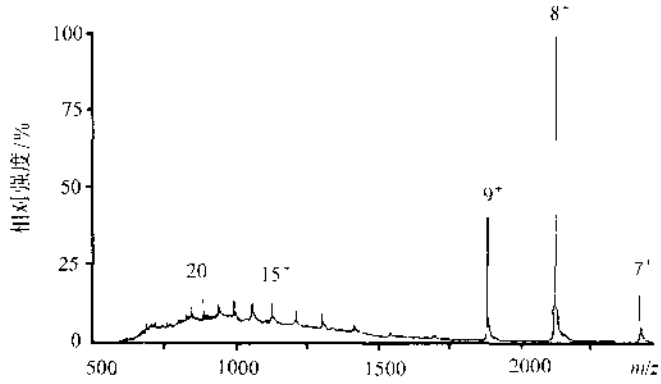


图 5.4 “再生”马脱肌球蛋白的 ESI 质谱图

电喷雾电离与离子阱质谱、飞行时间质谱等相结合，已广泛地应用于生物大分子如多肽、蛋白质[16]、核酸[17]等的分子量测定. 最近，中科院长春应化所将电喷雾质谱应用到含有羧基和磺酸基团的芳香环状聚醚的分子量测定，并对这类极性大环齐聚物的结构进行了表征. 结果表明，在测定、表征不同极性的大环齐聚物中，电喷雾质谱与 MALDI-MS 有明显的互补性[18].

§5.2.2 体积排除色谱

体积排除色谱(size exclusion chromatography，SEC)也称为凝胶渗透色谱或凝胶色谱(gel permeation chromatography，GPC).

联接浓度检测器(示差折光计或红外、紫外光谱仪)或附加自动黏度计检测器的 GPC 仪是测定高聚物平均分子量的重要的相对方法之一. 近 20 年来，随着静态光散射技术的发展，相继出现了直接联接激光小角光散射光度计及两角、三角甚至多角激光散射光度计检测器的 SEC 仪，这种 SEC 已成为快速而准确测定高聚物平均分子量的重要的绝对方法之一.

SEC 是按分子尺寸而不是按对多孔物质的亲和力来分离分子的一种特殊的液体色谱，也是一种柱上分级的方法．色谱柱是用具有孔尺寸在 5～500nm 的多孔材料填充的．多孔材料分为可溶胀的交联有机高聚物凝胶粒子和非溶胀性的无机多孔粒子．前者最典型的是交联聚苯乙烯凝胶，用于有机溶剂体系；交联葡聚糖及聚丙烯酰胺类等亲水性的凝胶用于水体系．后者如多孔硅胶和多孔玻璃球等，经过一定的表面处理可分别用于有机溶剂体系和水体系．

在 SEC 中，聚合物稀溶液（浓度约 0.2%）首先通过进样器进入用溶剂浸泡的多孔填料装满的柱子的顶部，然后用溶剂淋洗柱子．比较普遍接受的分离机理是空间体积排除理论．简言之，是根据聚合物分子渗透进入和流出色谱柱中多孔材料的不同程度来分离的．即在整个淋洗流动、渗透扩散过程中，很大的聚合物分子在溶液中的尺寸大得甚至不能进入填料最大的孔洞中，而经填料粒子间隙流过；较大的分子可以进入少数能容纳它们的较大的孔洞中；中等大小的分子可以进入中等大小以上的孔洞；而较小的分子既可进入较大的和中等大小的孔洞，也可进入较小的孔洞．这样，较大的分子由于可进入的孔体积较少，在柱中经过的总的路程较短，因而在柱中滞留时间也短，结果是较早地被淋洗出来；反之，较小的分子在柱中经过的总的路程较长，相应地滞留时间也较长，所以较晚地被淋洗出来．结果，聚合物分子就按由大到小的次序被淋洗出柱外，而达到分离的目的．通过联接浓度检测器，可以观察到一条淋洗曲线，即淋洗分子的浓度作为淋洗时间或体积的函数；如果联接双检测器则可同时得到两条淋洗曲线（如图 5.5）．

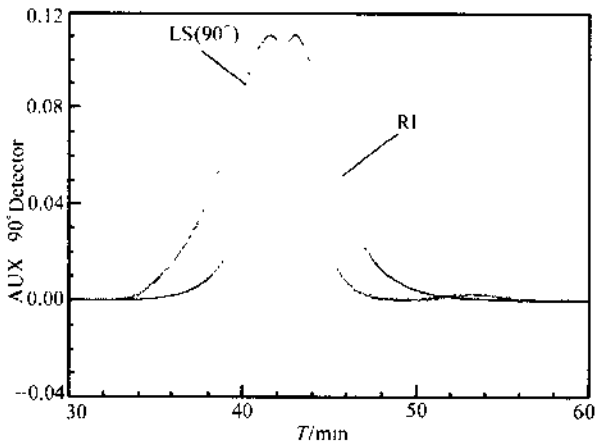


图 5.5　联接双检测器的 SEC 淋洗曲线图
RI：示差信号；LS(90°)：90°光散射信号

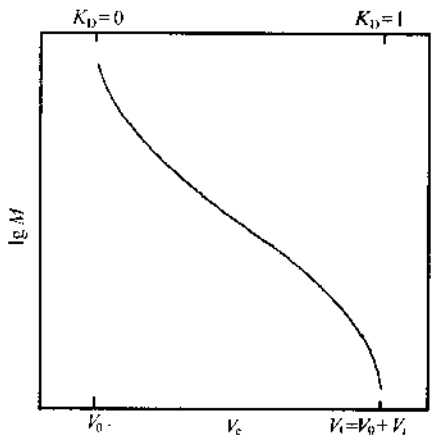


图 5.6　典型的 SEC 校准曲线

淋洗曲线的最大值对应的体积叫做淋出体积 V_e，均一分子在无加宽效应的理想色谱工作条件中，此体积称为保留体积．在高分子量极限时，聚合物同系物的 V_e 几乎不依赖于分子量，这意味着色谱柱的分离上限，即 $V_e = V_0$，V_0 为色谱柱填料粒子之间的间隙体积；在低分子量极限时，得到另一个不依赖于分子量的淋出体积，即 $V_e = V_t = V_0 + V_i$，其中，V_t 为色谱柱总的渗透体积或总的孔体积，而 V_i 为填料粒子具有的总的孔体积（如图 5.6）；在中间分子量范围内，V_e 随着分子量的增加而降低．

图 5.6 是典型的 SEC 校准曲线，对其线性部分，分子量对数对淋出体积作图得到：

$$\lg M = A - BV_e \tag{5.14}$$

式中，A、B 为常数.

聚合物分子的淋出体积：

$$V_e = V_0 + K_D V_i \tag{5.15}$$

其中，K_D 是色谱柱的分配系数，定义为在填料孔（V_i）中的聚合物浓度 c_i 与粒间体积（V_0）中的聚合物浓度 c_0 之比，$K_D = c_i/c_0$. K_D 的范围是从 0 到 1，对于完全排除的聚合物分子 $V_e = V_0$，$K_D = 0$；完全可以自由扩散进入填料孔中的聚合物分子 $V_e = V_t$，$K_D = 1$；可以部分进入填料孔中的聚合物分子 $V_e = V_0 + K_D V_i$，$0 < K_D < 1$. 于是，对于所有聚合物分子，$0 \leqslant K_D \leqslant 1$.

从热力学角度考虑[19,20]，K_D 也可定义为：

$$K_D = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \tag{5.16}$$

其中，R 是气体常数，ΔS 是当聚合物分子从流动相扩散进入填料孔中时产生的熵变. 在 SEC 中，分离是严格地受熵的贡献控制而不像在其他色谱技术中受焓的控制. 正因为如此，SEC 的分离才只依赖于分子尺寸. 聚合物可得到的孔体积是其流体力学体积的函数，在某种程度上是分子形状的函数. 因此，在 SEC 尤其在聚电解质水溶液的 SEC 分离中，要避免存在聚合物分子与色谱填料间的各种焓的相互作用. 在 V_t 以后聚合物的淋出，即 $K_D > 1$ 的情况，亦是由于聚合物分子与填料之间存在着某种吸附作用造成的非体积排除效应.

对未联接光散射检测器的 SEC，式(5.14)中的常数 A、B 通常是可以用窄分布聚苯乙烯标样校准色谱柱来得到的. 但在用于测定其他聚合物样品时，由于同样分子量的不同种类分子具有不同的流体力学体积，结果计算得到的分子量不是测定样品的真实分子量，而是一个相对的分子量，也就是假设它们具有像聚苯乙烯分子同样的流体力学体积时得到的分子量. 用“普适校准”方法可以比较好地解决这一难题. 即用 $[\eta]M$ 乘积代替 M，$[\eta]$ 是高分子溶液的特性黏数，$[\eta]M$ 的乘积单位是 cm^3/mol，正比于高分子溶液中的流体力学体积. 不同种类的聚合物分子，在同一色谱柱同种溶剂中，给出同一条普适校准曲线：

$$\lg J = \lg[\eta]M = A_J - B_J V_e \tag{5.17}$$

理论上均一聚合物试样在 SEC 色谱中应产生很锐利的信号，但实际上由于存在于填充柱及流路中的扩散效应引起色谱峰加宽，得到的淋洗曲线总是有一定宽度的. 对这种扩展效应需要进行改正，尤其是对 $M_w/M_n < 2$ 的窄分布样品. 文献中曾报道了多种分别订定 SEC 色谱柱的分子量校准曲线和扩展效应的方法. 程镕时等[21~23]在对 SEC 的各种校准关系进行理论分析后指出：由于仪器扩展效应的存在，色谱柱的校准曲线和计算所得每个试样的分子量与淋出体积间的实效关系以及实验直接测量（联接分子量检测器）得到的实测关系是互不相同的. 在此基础上，建立了将 SEC 与激光小角光散射联用，可以对分子量校准曲线和扩展因子同时作出校准的方法；以及对只联接示差折光检测器的 SEC，用准确表征的高聚物试样同时作 SEC 色谱的分子量分离和扩展效应校准的方法.

§5.3 高分子链的尺寸及研究方法

如前所述，由于高分子链上的原子或原子基团可以绕单键作内旋转，而使高分子能够

卷曲，单键内旋转愈是自由，高分子链可取的构象数愈多，卷曲的趋势就愈大.

实际高分子链上单键旋转时，由于相邻非键合原子间的相互作用使旋转受阻，不同结构的高分子链单键内旋转受阻的程度不同，因而表现出的卷曲程度也不同. 对这种无规线团状高分子链的卷曲程度可以用高分子链的尺寸——均方末端距和均方旋转半径——作定量的描述.

§5.3.1 均方末端距及几何计算[24]

末端距指的是一个线性分子链的两个末端基团之间的空间距离，是个矢量，以 r 表示(如图 5.7). 显然，不同链长的同类分子的末端距是不一样的；即使同一个高分子链，在观察的时间内，末端距的大小也是在变化的. 因此，通常采用统计平均的方法来处理. 定义末端距平方的平均，叫做均方末端距$\langle r^2\rangle$；或者均方末端距的平方根，叫做根均方末端距$\langle r^2\rangle^{1/2}$.

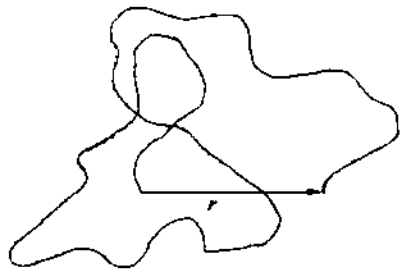


图 5.7 高分子的末端距

一根孤立的高分子链，单键在内旋转时，有键角限制和空间位垒障碍. 欲直接计算其均方末端距是比较复杂的，我们不妨先从最简单的情况入手. 假设具有近程相互作用(最多 5 个相近链原子的距离范围内)的无规线团的几种模型，这样的链原子数目越多，模型越真实. 其差别在于相互作用的链原子的数目及键角(τ)和旋转角(θ)的限制(见表 5.1)，并不特指某种类型的相互作用力.

表 5.1 不同数目的相邻链原子描写的无规线团模型

	自由联接链	自由旋转链	受阻旋转链	旋转异构体
	··—··	---•^•---	---•^•^•---	---•^•^•---
包含的链原子数	2	3	4	5
控制因素	键长	键角	构象异构体	构象异构体对
键角 τ	任何	限定的	限定的	限定的
旋转角 θ	任何	任何	限定的一个	限定的两个
末端距	r_{fj0}	r_{0f}	r_{0r}	r_{ti}

注：• 链原子，— 共价键.

自由联接链(freely jointed chain)是一种假想链. 假设此链具有 N_{seg} 个可以同样几率采取任何空间位置的长度均为 L_{seg} 的无限细(不占体积)的线性链段. 具有不同链段长度的自由联接链叫做无规行走链(random-walk chain or random-flight chain). 其末端距的分布以及链段分布符合高斯分布函数，故又称为“高斯链”.

最简单的情况是由两个共价键联接的链原子组成的“链”(如图 5.8)，其链段长等于键长.

自由联接链惟一的控制因素是键长，它可以具有任何键角和旋转角. 其末端距从几何学考虑可用矢量分析计算，从最简单的模型得到其基本特征.

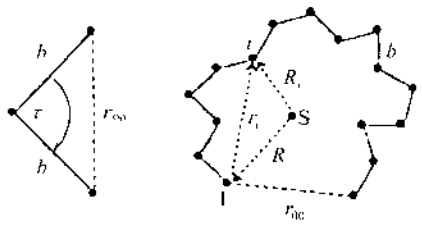


图 5.8 高分子的末端距矢量图

键长为 b 的两个键形成一个键角 τ，利用余弦定理给出“链”的末端距 r_{00}：

$$r_{00}^2 = 2b^2 - 2b^2\cos\tau \tag{5.18}$$

上式也适用于相应的平均 $\langle r^2\rangle_{00}$ 和 $\langle\cos\tau\rangle$，因此有 $\langle r^2\rangle_{00} = 2b^2 - 2b^2\langle\cos\tau\rangle$. 因为所有的键角是等几率的，故 $\langle\cos\tau\rangle = 0$. 于是对于只有两个键的“链”，$\langle r^2\rangle_{00} = 2b^2$. 如果用 N 个键代替 2 个键，则有

$$\langle r^2\rangle_{00} = Nb^2 \tag{5.19}$$

对于以链段为独立运动单元的自由联接链（有的书称为等效自由联接链），得到：

$$\langle r^2\rangle_{00} = N_{seg}L_{seg}^2 \tag{5.20}$$

自由旋转链（freely rotating chain）有 N 个长度为 b 的键，键间有固定的键角 τ. 每一个键都可以在键角允许的范围内自由旋转，不考虑空间位阻对旋转的影响. 局部相互作用由 2 个相邻的链键控制（如表中 3 个链原子模型）. 对聚合度无限大（$X\to\infty$）即 $N\to\infty$ 的极限情况，几何计算可得：

$$\langle r^2\rangle_{0f} = Nb^2\frac{(1-\cos\tau)}{(1+\cos\tau)} = N(b')^2 \tag{5.21}$$

其中，$b' = b[(1-\cos\tau)/(1+\cos\tau)]^{1/2}$，为有效键长. 当 $\tau > 90°$ 时，$b' > b$，则有

$$\langle r^2\rangle_{0f} > \langle r^2\rangle_{00} \tag{5.22}$$

这表明，从不受键角限制的自由联接链转变为限定键角的自由旋转链时，线团扩张了. 比如，自由旋转碳链高分子，$\tau = 109.5°$，$\langle r^2\rangle_{0f} = 2Nb^2$，说明该自由旋转链的均方末端距是自由联接链的 2 倍.

然而，实际上链键周围的旋转并非自由，而是受阻的. 这是因为链原子往往择优向 T、G^+ 和 G^- 这种不连续的微构象（见 §1.3.1），内旋转的位能函数与旋转角 θ 有关（如图 1.11）. 这种内旋转有空间位阻的链叫做受阻旋转链（chain with restricted rotation）. 按照矢量分析，给出其均方末端距为：

$$\langle r^2\rangle_{0r} = Nb^2\frac{(1-\cos\tau)}{(1+\cos\tau)}\frac{(1+\cos\theta)}{(1-\cos\theta)} = N(b'')^2 \tag{5.23}$$

其中，$b'' = b[(1-\cos\tau)(1+\cos\theta)/(1+\cos\tau)(1-\cos\theta)]^{1/2}$，为有效键长. 由于 $(1+\cos\theta)/(1-\cos\theta) > 1$，所以 $b'' > b'$，则有

$$\langle r^2\rangle_{0r} > \langle r^2\rangle_{0f} \tag{5.24}$$

这表明，受阻内旋转的均方末端距总是大于自由旋转链的值.

旋转异构态模型（rotational isomeric state model，RIS model）假设一个微构象出现的几率受前一个微构象的影响. 最简单的 RIS 模型中控制因素是一对微构象，需要引入一个新的参数 Q_{pair}. 分子尺寸是由矩阵方法计算的，导出的无扰均方末端距为

$$\langle r^2\rangle_0 = Nb^2\frac{(1-\cos\tau)}{(1+\cos\tau)}\frac{(1+\cos\theta)}{(1-\cos\theta)}Q_{pair}$$

$$= Nb^2\frac{(1-\cos\tau)}{(1+\cos\tau)}\sigma^2$$

$$= \langle r^2 \rangle_{0f}\, \sigma^2 \tag{5.25}$$

更完善的 RIS 模型是假设由 3 个、4 个等微构象控制的.

§5.3.2 均方旋转半径及与其他尺寸参数间关系

均方末端距是可以用几何的或统计的理论方法计算的物理参数.然而,它不能用实验方法直接测量,并且对多于两个末端的支化分子和没有末端的环形分子它没有物理意义.但是,无论什么形状的分子都具有可以用实验直接测量的尺寸——旋转半径 s,通常引入均方旋转半径$\langle s^2 \rangle$来作为表征分子尺寸的参数.$\langle s^2 \rangle$定义为高分子链中每个链段距高分子质量中心的距离的平方的平均.

假定在一个线性柔性高分子链中,有 N 个同样质量为 m_0 的链段,每个链段的质量中心称为质点,每个质点到整个分子链的质量中心(简称质心或重心)的距离为 s_i,s_i 是矢量(图 5.9).那么,质心应满足的条件是:

$$\sum\nolimits_i m_0 \boldsymbol{s}_i = 0 \quad 或 \quad \sum\nolimits_i \boldsymbol{s}_i = 0$$

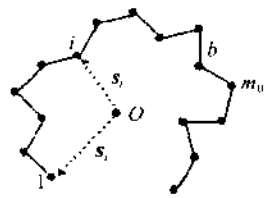


图 5.9 高分子链的旋转半径

按定义,对所有链段、所有可能构象的旋转半径的平方取平均,即均方旋转半径为

$$\langle s^2 \rangle = \frac{\sum_i m_0 s_i^2}{\sum_i m_0} \quad 或 \quad \langle s^2 \rangle = \frac{1}{N}\sum\nolimits_i s_i^2 \tag{5.26}$$

线性柔性链高分子的均方旋转半径和均方末端距之间有一定的相关性,而且这种相关性依赖于溶剂的性质.表达通式为[25,26]:

$$\langle r^2 \rangle_z = n \langle s^2 \rangle_z \tag{5.27}$$

$$n = (2 + \varepsilon)(3 + \varepsilon) \tag{5.28}$$

$$\varepsilon = 2\nu - 1 \tag{5.29}$$

$$\nu = (\alpha + 1)/3 \tag{5.30}$$

式中,下角标 z 指从光散射测得的尺寸为 z 均值,α 和 ν 分别为 Mark-Houwink 方程指数和排除体积指数.

从矢量分析可以证明,对于高斯链,当分子量为无限大时,或者从实验上当高分子在无扰状态,即在 θ 条件(见§5.4.2)下,$n = 6$,则:

$$\langle r^2 \rangle_0 = 6 \langle s^2 \rangle_0 \tag{5.31}$$

高分子在良溶剂中,$n = 7$.薄淑琴等[27]用光散射方法测定了窄分布水溶性高分子聚丙烯酰胺(PAM)在 0.2mol NaCl 水溶液中的 z 均根均方旋转半径与重均分子量的关系,求得排斥体积指数 $\nu = 0.566$,从式(5.28)和(5.29)计算得到 $n \approx 6.7$. Klein[28] 和 Kulicke[25] 等得到 PAM 在纯水溶液中具有较大的体积排斥指数 $\nu = 0.59$,得到 $n \approx 6.9$.显然,对 PAM 来说,水是比 0.2mol NaCl 水溶液更好的溶剂.

不同形状高分子的均方旋转半径与分子的形状参数之间皆存在着某种定量关系,如表 5.2.

表 5.2　分子形状参数与均方旋转半径间关系

分子形状	形状参数	$\langle s^2\rangle$ - 形状参数
圆球	R：圆球半径	$\langle s^2\rangle = 3R^2/5$
圆片	r_d：圆片半径	$\langle s^2\rangle = r_d^2/2$
旋转椭球	A_1：半旋转轴长；A_2：截面半径	$\langle s^2\rangle = (2A_1^2 + A_2^2)/5A_1$
细杆	L：细杆长度	$\langle s^2\rangle = L^2/12$

§5.3.3　光散射方法[3]

光散射方法是直接测定高分子形状和尺寸的最重要的方法，也是测定高分子重均分子量最重要的绝对方法.

当入射光电磁波(频率为 $\sim 10^{15}$Hz 数量级)通过介质(气体、液体或溶液)时，使小粒子(如高分子)中的电子产生强迫振动(原子核质量大，惰性使其无法跟随电磁波的频率振动)，与原子核间彼此位移.这种位移产生的诱导偶极子成为二次波源向各方向发射与振荡电场(光波的磁场同电子的相互作用能比电场的情况小几个数量级，可以忽略)同样频率的散射光波.每个粒子产生的偶极子愈多，也就是该粒子的质量或摩尔质量愈大，散射强度就愈高.散射光的角度依赖于偶极子的分布，也就是依赖于粒子的尺寸和形状.

散射理论适合于任何波长，对高分子最重要的是可见光(300～700nm)、中子束(0.1～1nm)、X 射线(0.02～2nm)和电子束(～0.01nm).静态光散射依赖于高分子和溶剂的极化率的差别，小角 X 射线散射(SAXS)记录分子的电子密度的差别，而小角中子散射(SANS)记录单体单元和溶剂分子的相干中子散射长度.其中静态光散射是最常用的方法，SANS 是最昂贵的方法.

自 1960 年激光器出现以后，特别是近 20 年来综合技术的提高，动态光散射方法得到迅速发展.当入射光电磁波照射到以一定速度运动的粒子上时，产生的散射光频率会发生位移.动态光散射提供与分子运动和分子的流体力学尺寸有关的信息.

1. 静态光散射

(1)无限稀释情况

在低压气体中，每个分子的散射不依赖于其他的分子.在与入射光夹角为 θ 的散射角 θ 处，一个分子的散射光强度为 i_θ，定义 i_θ 与入射光强度 I_0 之比 i_θ/I_0 为相对散射强度.由于强度是指距散射中心单位距离在单位面积上的能量，所以在距散射中心 L 处观察到的强度 $I_\theta = i_\theta/L^2$，散射光强度与观察距离的平方成反比.令相对散射强度为 R_θ，叫做瑞利比(Rayleigh ratio)：

$$R_\theta \equiv \frac{i_\theta}{I_0} = \frac{I_\theta}{I_0}L^2 \tag{5.32}$$

从非偏振光(自然光)的电磁场理论出发，一个粒子极化率为 α，粒子的数量浓度(单位体积中粒子的个数)为 $N/V = cN_A/M$ 的体系，其瑞利比为

$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_0}L^2 = \frac{8\pi^4\alpha^2(\sin^2\theta_h + \sin^2\theta_v)}{\lambda_0^4 N/V} \tag{5.33}$$

其中，$c = m/V$，为质量浓度；M 为摩尔质量；N_A 为阿伏加德罗常量(Avogadro number)；λ_0 为入射光在真空中的波长. 括号中的角度项与非偏振入射光的水平和垂直组分的不同散射有关，在散射角 θ 处，从几何学容易证明$(\sin^2\theta_h + \sin^2\theta_v) = (1 + \cos^2\theta)$.

气体的极化率也可以按 Clausius-Mosotti 方程从气体的相对介电常数计算，如下式：

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N/V}[(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)] \tag{5.34}$$

但在稀溶液中，它的介电常数不是相对于真空(相对介电常数为 1)，而是相对于溶剂(相对介电常数为 $\varepsilon_{r,1}$). 因此，对于溶液，上式中的$[(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)]$必须用$[(\varepsilon_r - \varepsilon_{r,1})/(\varepsilon_r + 2\varepsilon_{r,1})]$来代替. 然而，由于稀溶液的相对介电常数只比溶剂略高，所以有 $\varepsilon_r + 2\varepsilon_{r,1} \approx 3\varepsilon_r$.

而且，按照麦克斯韦(Maxwell)理论，相对介电常数与折光指数有关，即 $\varepsilon_r - \varepsilon_{r,1} = n^2 - n_1^2$. 稀溶液的折光指数有浓度依赖性，表示为 $n = n_1 + (\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)c$，其中 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}c$ 为折光指数增量. 因为$(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)^2c^2$ 项很小，此方程的平方可近似为 $n^2 \approx n_1^2 + 2n_1(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)c$.

将上述各表达式代入方程(5.33)中，得出：

$$R_\theta = \left[\frac{4\pi^2 n_1^2(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)^2}{N_A\lambda_0^4}\right]\left[\frac{1 + \cos^2\theta}{2}\right]cM = K_\theta cM \tag{5.35}$$

其中，$K_\theta = [4\pi^2 n_1^2(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)^2/N_A\lambda_0^4][(1 + \cos^2\theta)/2]$. 上式中，除 M 外，其他所有参数都可预先从实验上测定，因此可以不用任何假定直接得到分子的摩尔质量. 然而，由于上式是根据低压气体的行为推得的，所以只有外推到无限稀溶液才可得到分子的真实分子量，否则结果是表观值.

同时，如果粒子的尺寸大于 $0.05\lambda_0$，从式(5.35)得到的 M 也依赖于散射角. 于是，也必须外推到散射角 $\theta \to 0$. 自从 20 世纪 70 年代初期 Kaye 等提出了用氦氖激光作为入射光源之后，很快出现了小角激光光散射光度计(LALLS)，允许测定很小角度(2°～7°)下的瑞利比 R_θ，而不必外推到 $\theta \to 0$，则 $R_\theta \approx R_0$. 这时可以只考虑 R_θ 的浓度依赖性.

对于组成非均一的共聚物，$\nu = \mathrm{d}n/\mathrm{d}c$ 不再对所有的共聚物分子都是一样的了，它也不再是光学常数 K_θ 中的组成部分. ν 是可变的，依赖于共聚物的组成. 对于由两组分 a 和 b 组成的共聚物，$\nu = w_a\nu_a + w_b\nu_b$，其中 w_a，w_b 分别为组分 a 和 b 的重量百分数，ν、ν_a、ν_b 分别为共聚物、组分 a 和 b 的折光指数增量. 则 ν 必须包括在加合项中. 因此，从式(5.35)中得到的分子量为表观重均分子量 $M_{w,app}$，与真实重均分子量 M_w 关系如下：

$$M_{w,app}/M_w = 1 + 2V_z^{(1)}\frac{(\nu_a - \nu_b)}{\nu} + V_z^{(2)}\left[\frac{\nu_a - \nu_b)}{\nu}\right]^2 \tag{5.36}$$

其中，$V_z^{(1)}$和 $V_z^{(2)}$分别是在分子 i 中"a"单元的质量分数和在共聚物中"a"单元的质量分数之差$(w_{a,i} - w_{a,c})$的 z 分布的一次矩数和二次矩数.

有的书中也用 P、Q 函数来表示 $M_{w,app}$和 M_w 之间的关系：

$$M_{w,app} = M_w + 2P\frac{(\nu_a - \nu_b)}{\nu} + Q\left[\frac{(\nu_a - \nu_b)}{\nu}\right]^2 \tag{5.37}$$

不同类型的共聚物，P 和 Q 有不同的表达式[29]和不同的值[30,31].

聚电解质溶液的光散射通常是在中性无机盐如 NaCl 存在下进行的.因此，从二元体系推导的方程(5.35)对于聚电解质-NaCl-H_2O 体系是不适用的.幸运的是，研究已经指出，假如聚电解质对溶剂是完全透析的，直到达到 Donnan 膜平衡，然后测定透析的样品溶液和溶剂之间的折光指数差，得到恒定化学位的折光指数增量 ν_μ.只要用 ν_μ 代替方程中常数 K_θ 项中恒定组成下的 ν 值，式(5.35)同样适用于聚电解质单盐水溶液体系[32].然而，常规测定 ν_μ 值的透析方法，是麻烦费时的.作者等建立了用定量 SEC 测定水溶性高分子(包括聚电解质)在盐水混合溶剂中 ν_μ 值的方法[33]，可使这一重要光学常数得到快速而准确的测定.

(2)浓度依赖性

上面讲的是指无规分布的、小的、各向同性的分子彼此独立运动的情况.在一级近似中，由布朗运动引起的浓度涨落和溶剂密度涨落在空间和时间上彼此独立.溶质在稀溶液的散射强度简单的是溶液和溶剂散射强度之差，即

$$I_\theta = I_{\text{溶液}} - I_{\text{溶剂}} \tag{5.38}$$

在较高聚合物浓度时，情况复杂化.这时，小体积元的瞬时极化率 α 偏离溶液的平均极化率 α 约 $\Delta\alpha$.式(5.33)中的 α^2 变为 $\alpha^2=(\alpha+\Delta\alpha)^2=\alpha^2+2\alpha\Delta\alpha+(\Delta\alpha)^2$.然而，由于 α 对所有小体积元是一样的，平均涨落 $\Delta\alpha=0$，所以无论是 α 还是 $\Delta\alpha$ 都不增加极化率的涨落.只有最后一项 $(\Delta\alpha)^2$ 是重要的，此项是平均 $\langle(\Delta\alpha)^2\rangle$，它的计算是繁琐的.

计算的主要结果是式(5.35)必须引进浓度涨落的平方 $\langle(\Delta c)^2\rangle$，并用 c^2 归一化.因为在 $\theta=0$ 时，$(1+\cos\theta^2)/2=1$，故得到：

$$R_0 = K_0[\langle(\Delta\alpha)^2\rangle/c^2]cM_w \tag{5.39}$$

进一步对浓度涨落的热力学处理，上式变为：

$$\frac{K_0c}{R_0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \cdots \tag{5.40}$$

在 $c\to0$ 时，$K_0c/R_0\sim c$ 图的截距为重均分子量的倒数，图的初始斜率为 $2A_2$，其中，A_2 叫做第二维利系数，反映高分子与溶剂分子相互作用的热力学参数.

(3)角度依赖性

一个小分子仅具一个散射中心，而一个大分子当其尺寸大于约 $0.05\lambda_0$ 时，便会有许多散射中心.在同一个散射角 θ 处，来自两个散射中心的散射光的光径长不相同，光程差 $\Delta=DB=AB-AD=AB(1-\cos\theta)$(见图 5.10).来源于同样光源、在同一个分子上、不同部分的散射光会产生内干涉，散射角越大，干涉越强烈.内干涉的存在使散射光强减弱，散射光强角分布不对称，前向散射($\theta<90°$)强度大于后向散射($\theta>90°$)强度.因此在散射强度表达式中需引入不对称散射函数或 Zimm 散射函数 $P(\theta)$：

$$P(\theta)=\frac{\text{大分子有内干涉时的散射强度}}{\text{无内干涉时的散射强度}}$$

则静态光散射的基本方程为：

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_wP(\theta)} + 2A_2c + \cdots \tag{5.41}$$

将

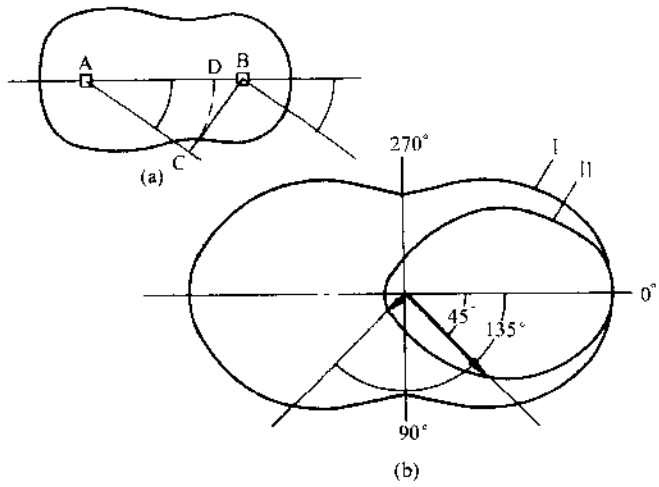


图 5.10 (a)大粒子中两个散射中心 A 和 B 的散射光相位差；
(b)非偏振入射光散射光强与散射角关系
Ⅰ:小粒子；Ⅱ:大粒子

$$P(\theta)=\frac{R_\theta}{R_0}=1-\frac{1}{3}\left(\frac{4\pi n_1}{\lambda_0}\right)^2\langle s^2\rangle_z\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{5.42}$$

表达式(见§5.4.4)代入式(5.41)得

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M_w}\left[1+\frac{1}{3}\left(\frac{4\pi n_1}{\lambda_0}\right)^2\langle s^2\rangle_z\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right]+2A_2c+\cdots \tag{5.43}$$

不用作任何假设，直接从光散射实验测定高聚物分子尺寸——均方旋转半径$\langle s^2\rangle_z$，重均分子量 M_w 及第二维利系数 A_2 的基本方程.式中，$K=4\pi^2n_1^2(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)^2/N_A\lambda_0^4$，将$(1+\cos^2\theta)/2$ 项归入 R_θ 中.

薄淑琴等利用式(5.43)的分解形式得

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{\theta\to0}=\frac{1}{M_w}+2A_2c \tag{5.44}$$

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{c\to0}=\frac{1}{M_w}\left[1+\frac{16\pi^2}{3\lambda^2}\langle s^2\rangle_z\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right] \tag{5.45}$$

式中，$\lambda=\lambda_0/n_1$，用 Kc/R_θ 对$[\sin^2(\theta/2)+kc]$作 Zimm 图(图 5.11，k 为任意的调节网格图形的常数)，外推到 $c\to0$ 和 $\theta\to0$，从截距和斜率分别求得聚丙烯酰胺系列级分样品的 M_w 和在 0.2mol/L NaCl 水溶液中的$\langle s^2\rangle_z$ 及 A_2 值.从而得到该体系中，聚丙烯酰胺的分子尺寸及第二维利系数与分子量间定量关系[27].

2. 小角 X 射线和中子散射[24]

静态光散射实验可以测量旋转半径 $s\geqslant0.05\lambda_0$，对于蓝光($\lambda_0=436$nm)半径约大于 22nm.因此，可见光不是一个灵敏的探针.X 射线波长小得多，因此可测量小得多的旋转半径，约 1nm.但需要在很小的散射角进行实验.

小角 X 射线散射(SAXS)对溶剂和聚合物的电子密度差灵敏.在 $\theta=0°$时光学常数

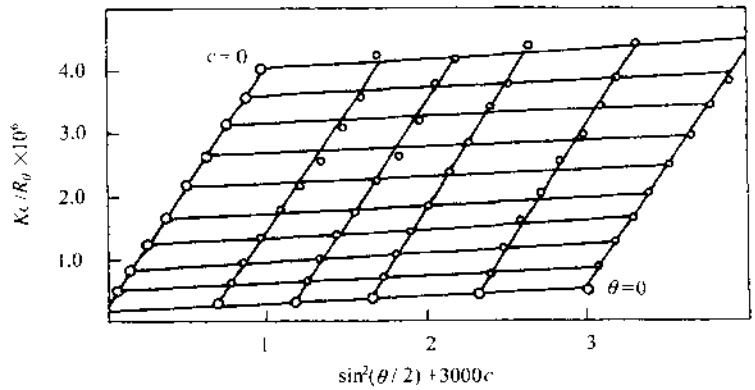


图 5.11　PAM 在 0.2mol/L NaCl 水溶液中的光散射 Zimm 图

为：

$$K_{SAXS} = N_A i_e \left(\frac{d\rho_e}{dc}\right)^2 \tag{5.46}$$

与静态光散射不同，i_e = 一个电子的散射能力，$d\rho_e/dc$ = 比电子密度增量.

为了得到同样散射强度降低的效果，对 SAXS 必须和静态光散射式(5.43)中的(1/3)$[(4\pi n_1)/\lambda_0]^2\langle s^2\rangle[\sin^2(\theta/2)]$量是一样的. 那么用光散射在 $\lambda_0 = 436$nm、90°角和 $n = 1.45$ 的溶剂中观察到的结果，用 SAXS 在 $\lambda_0 = 0.1$nm 测量时，必须在角度 $\theta = 0.027°$. 在这样小的角度，散射函数用 Guinier 函数 $P(\theta) = \exp(-Q^2\langle s^2\rangle/3)$近似；然而，此$\langle s^2\rangle$指的是电子分布的均方旋转半径而不是质量分布的值.

在 $Qs \approx 1$，用 Guinier 函数 $P(\theta) = \exp(-Q_\theta^2 s^2/3)$($Q_\theta \equiv 4\pi n_1[\sin(\theta/2)]/\lambda_0$)估计的旋转半径过低，而用 Zimm 函数 $P(\theta) = 1 - (Q_\theta^2 s^2/3)$估计的过高. 例如对一个 32 臂的星型聚丁二烯聚合物($M = 280\ 000$)，SAXS 得到 $s = 11.4$nm (Zimm)和 $s = 8.7$nm (Guinier)，而静态光散射方法测定 $s = 10.0$nm(Zimm).

小角中子散射(SANS)测量原子核对中子的散射，光学常数为：

$$K_{SANS} = N_A\left[a_u - a_1\left(\frac{V_{u,m}^*}{V_{1,m}^*}\right)\right]^2/M_u^2 \tag{5.47}$$

其中，V_m^* = 偏摩尔体积(下标 u，单体单元；下标 1，溶剂)，M_u = 链节的摩尔质量. 相关散射长度 a_u(单体单元)和 a_1(溶剂分子)分别是链节和溶剂分子中的原子散射长度 b 的加和. 由于氢原子(-0.374×10^{-12}cm)和氘原子(0.667×10^{-12}cm)的相干散射长度差别较大，所以一般在氘代的溶剂中测量非氘代的("质子化的")聚合物.

3. 动态光散射[34,35]

相对于静态光散射，对以一定速度运动的质点，导致熵的涨落，散射光的频率不再与入射光的频率相同，而是发生多普勒位移(Dopplar shift)——频率变宽. 频率变宽的方向(即大于或是小于入射光频率)及大小，与粒子运动的方向和速度有关. 由于粒子布朗运动的速度无法与光速相比，散射光频率的变宽是一个很小的数值，故动态光散射(DLS)又称为准弹性光散射(QELS).

高分子在溶液中的布朗运动的方向是无规的，散射光频率增宽是以入射光频率 ω_0 为中心的洛仑兹(Lorentz)分布(图 5.12)：

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{2\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_0)^2} \qquad (5.48)$$

其中，Γ 为谱峰半高宽的一半，简称线宽. 线宽 Γ 与各向同性高分子在溶液中的平动扩散系数 D 有关：

$$\Gamma = Dq^2 \qquad (5.49)$$

式中，$q = (4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$，称为散射矢量. 再利用 Stokes-Einstein 关系：

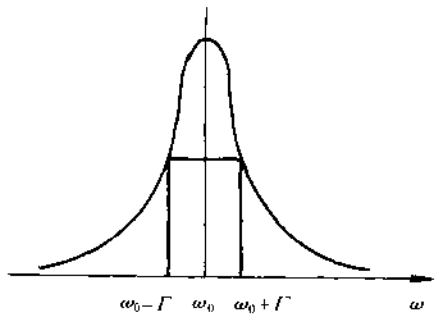


图 5.12 散射光频谱的 Lorentz 分布

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \qquad (5.50)$$

于是可从线宽 Γ 求得扩散系数 D，进一步得到高分子在溶液中的流体力学半径 R_h. 上式中，k_B 是波尔兹曼(Boltzman)常数，T 是绝对温度，η 是溶剂的黏度.

对高分子稀溶液，扩散系数的大小与散射光强度一样，有浓度、角度及分子量依赖性：

$$\frac{\Gamma}{q^2} = D(1 + k_D c)(1 + f\langle s^2\rangle q^2) \qquad (5.51)$$

$$D = k_D M^{\alpha_D} \qquad (5.52)$$

其中，k_D 是平动扩散系数第二维利系数，f 是一个与高分子构型、分子内运动及溶剂性质有关的常数. 因此，只有利用式(5.51)，从动态光散射 Zimm 图(图 5.13)[36]，$c\to 0$，$\theta\to 0$ 求得 k_D、f 和零浓度零角度的 D，才可从式(5.50)得到 R_h 值，并利用不同分子量系列样品得到式(5.52)中常数 k_D 和 α_D；对多分散的高分子体系，可以从线宽分布 $G(\Gamma)$(图 5.14)[37]转换为扩散系数分布 $G(D)$和流体力学尺寸分布 $f_z(R_h)$及分子量分布 $f_w(M)$.

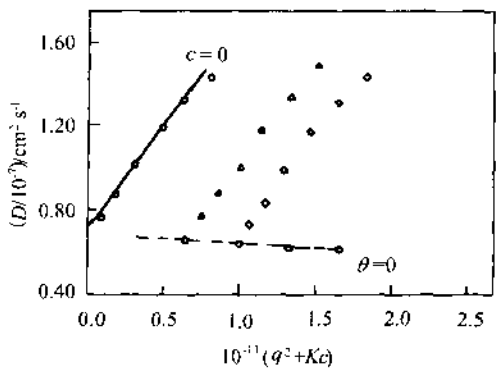


图 5.13 20℃ PINPAM-THF 溶液的动态光散射 Zimm 图

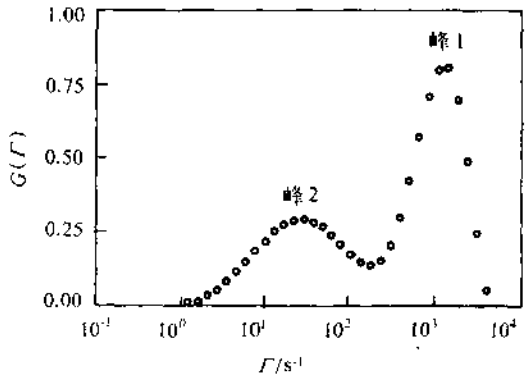


图 5.14 25℃ PEK-C-PK3-$CHCl_3$ 溶液典型的线宽分布图

在实验上，很难用滤波法或干涉法直接测量散射光微小的频率位移. 然而，可以利用快速光子相关仪测量散射光强的时间自相关函数来求得线宽 Γ 及线宽分布 $G(\Gamma)$，因此动态光散射又称为光子相关光谱(PCS).

§5.4 高分子链的形状及散射函数表征方法

不同结构(构造、构型和组成)的高分子在不同体系(良溶剂或劣溶剂)和不同的条件(如温度)下,可以具有不同的形状和尺寸.这些外部形状和内部物理结构对聚合物宏观物理性质的影响远远超过其构造和构型的作用.

高分子的外部形状是由其构象的数目和分布以及链段间的相互作用决定的.

如果链段间排斥力占主导,那么高分子链将采取不同程度的无规线团形状.这样的线团可用均方末端距(§5.3.1)或均方旋转半径(§5.3.2)来表征.同时也往往将这些参数与链的轮廓线长度(contour length)L_{cont}比较.

在过去的著作中,L_{cont}定义为 N 个键长为 b 的主链键的全伸展链长.它表示用步子量出链的轮廓线与主链上键角无关,即数学上可能的最大链长,即:

$$L_{max} = Nb \tag{5.53}$$

IUPAC 指定物理上最大可能链长为轮廓线长度 L_{cont},它依赖于键角.简单的几何计算给出:

$$L_{cont} = Nb\sin\left(\frac{\tau}{2}\right) \tag{5.54}$$

其中,τ 为键角,$b\sin(\tau/2)$为键长 b 的投影长度.此轮廓线长度等于这种物理上全伸展链的末端距.

具有理想螺旋形构象的分子是棒状或圆筒形的,用其外形尺寸如长度和直径(表5.2)来表征.但是,在这样一个棒中的每个单体单元具有一定的柔性.因此,作为一个整体,棒的柔性定会随聚合度的增加而增加.在低分子量时,链的行为像刚性棒;在高分子量时,即使一个理想的螺旋链也将采取线团的形状,如核酸,高等规度的聚 α-烯烃.

对含有中断螺旋构象的分子,如吸引力较强,按照分子中螺旋链段和非螺旋链段之间相互作用程度可分为两种类型.即链段以不同紧密程度排列形成的球形或椭圆形的"紧密物体",其堆积的紧密程度是由分子的构造和构型决定的.球的和椭球的形状在蛋白质中尤其普遍.同样,可以用它们的外形尺寸如直径、轴长和轴比(表5.2)来表征.

高分子链的尺寸和形状直接与光散射的散射光强及其角分布有关,因而静态光散射方法不仅可以直接测定高分子链的尺寸,也是研究高分子链形状的绝对方法.

理论计算表明,当体积浓度相同时,不同形状的高分子稀溶液黏度(η_{sp},增比黏度)有很大差异.三种模型计算的黏度顺序为:$\eta_{sp,棒状} > \eta_{sp,圆盘状} > \eta_{sp,球形}$.高分子溶液的特性黏数($\lim_{c\to 0}\eta_{sp}/c \equiv [\eta] = \nu V$,其中,$\nu$ 为形状因子,V 为单位质量溶质占有的体积)及其与分子量间关系,是研究高分子链形状的方便而重要的相对方法.

高分子在溶液中的形状并不是一成不变的.尤其是水溶性高分子和聚电解质分子的构象及形状,可随实验条件如 pH 值、温度等的变化而转变.比如可以用稀溶液黏度、旋光性等方法研究多糖分子从三螺旋结构到线团的转变[38],用动态光散射方法研究大分子链从线团到球的转变[39]等.

本节将着重介绍静态光散射函数方法.

§5.4.1 线团状分子[40]

在结晶体中能观察到高分子链周期性的微构象序列.然而在溶液中,链分子往往采取非周期性的微构象序列.一个分子链可取的宏构象数是天文数字(§1.3.1),这导致分子链总的无规线团的形状(图1.14),简称线团.

具有相同构造、构型和聚合度的高分子链在任何给定的时间显示不同的宏构象.因此即使是分子量均一的聚合物,实验测得的线团尺寸也是许多宏构象的平均.对分子量非均一的聚合物体系,还包括对分子链长的平均.

线团状分子的形状往往被误认为是球形的.实际上,在其数不清的宏构象中,没有任何一个相应于简单的几何形状,即溶液中的线团既不是棒状的,也不是旋转椭球或球形的.

宏构象的瞬间形状不可能用任何已知的实验方法测定.然而,可以用下面的过程进行计算:

若分子的重心(或称质心)在笛卡儿坐标系(cartesian)的原点,定位在此坐标系的分子,其转动惯量为 $\boldsymbol{I}=\sum_i m_0 s_i^2 = s^2\sum_i m_0$,因此惯量的主轴是沿坐标轴的.分子链每个质点的质量为 m_0,其矢量半径 s_i(图5.9)可以分解成三个互相垂直的分量,$(s_i)_1$,$(s_i)_2$ 和 $(s_i)_3$ 则有:

$$(s_i)_1^2 + (s_i)_2^2 + (s_i)_3^2 = s_i^2 \tag{5.55}$$

同样,旋转半径 s 也可以分解成三个分量 s_1^2,s_2^2 和 s_3^2.由于这三个分量与分子惯量的三个主轴具有特殊的关系,故常称它们为分子链旋转半径的主分量.对完全对称的球形线团分子,得到:

$$s_1^2 = s_2^2 = s_3^2 = \frac{1}{3}s^2 \tag{5.56}$$

但是实际计算指出:主分量的平方在数值上不相等,彼此关系约为11.8∶2.7∶1.这表明,一个线性线团分子的瞬间形状不是球形的,也不是椭球形的,它更类似腰子形.除非主链上增加若干长支链,即支化高分子在溶液中的形状会对称些(见§5.4.4).

§5.4.2 线团分子的排斥体积[40,41]

实际上,更确切地说,只有近程相互作用的线团中链段的位置在空间和时间上都是无规的.这样的线团称为无规线团或统计线团.在具有远程相互作用的线团中,链段的空间分布仅仅是接近无规的.

所谓近程相互作用是指高分子链相邻链节中非键合原子间相互作用,如表5.1和图5.15中列举的2~5个链原子的距离范围内.近程相互作用是由高分子链的构造和构型结构决定的.所谓远程相互作用是指由于主链单键内旋转,沿主链被许多链段分开相距较远而在空间上彼此接近的原子或基团间的相互作用(图5.15).当其接近到小于范德华半径距离时产生排斥力.远程相互作用不仅与高分子链结构有关,也与链段与链段及链段与溶剂分子相互作用有关.

近程和远程不是指力自身或其影响范围,而是指相互作用基团沿主链分开的距离而言.对单个分子链,近程和远程都是指分子内的,前者指链段内的,后者指链段间的.

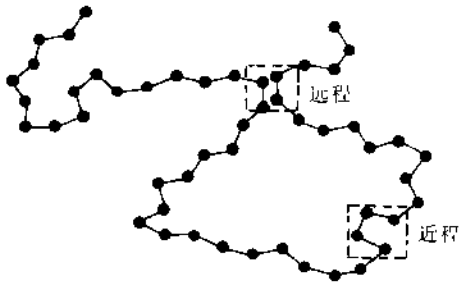


图 5.15 链段之间的远程(long-range)和近程(short-range)相互作用

实际高分子链段总是有一定体积的，一个链段占据的空间对其他所有链段是排斥的，这种远程相互作用导致排斥体积效应. 换句话说，任何两个链段不可能同时占有同一空间，这就是排斥体积效应.

在溶液中的线团分子通常有外部的和内部的两种排斥体积. 外部的排斥体积源于对其他分子的排斥体积，是分子间的. 在无限稀释时，这种效应消失. 内排斥体积是由大分子链的直径具有一定的尺度引起的，即使在无限稀释时仍保持这种效应. 内排斥体积在形式上分为两组分，排斥力导致正的排斥体积；相反，吸引力使链的两个接触部分所占有的体积减小，即小于它们各自体积的加和值，结果排斥体积是负的.

正的和负的排斥体积在特殊情况下彼此能够补偿，那么线团的行为就像它是由无限细的不占体积的链组成. 于是它采取无扰状态，具有无扰尺寸，它是链末端距高斯分布的"理想的"线团.

这种"理想的"状态，从实验上是可以达到的. 在用渗透压法测定聚合物的数均分子量和表征高分子链段间以及链段与溶剂分子间相互作用的参数——第二维利系数 A_2(与高分子在溶液中的形态密切相关)时，当得到 $A_2=0$ 的温度即为高分子溶剂体系的 θ 温度，这时的溶剂称为 θ 溶剂. 在 θ 条件下，高分子链段间由于溶剂化及排斥体积效应所表现的斥力恰与链段间的吸引力达到平衡，高分子链处于排斥体积为零的无扰状态，线团内只存在由局部结构决定的近程相互作用，高分子溶液的行为符合理想溶液的行为.

线团分子在热力学良溶剂中，存在远程相互作用和排斥体积效应. 链段需要的空间体积，不仅由其物理体积所决定，而且也由它们的相互作用所决定. 分子内的排斥体积使线团尺寸扩张，可以通过引入扩张因子 $\alpha_S \geqslant 1$ 来描述.

$$\langle s^2\rangle \equiv \alpha_S{}^2\langle s^2\rangle_0 \tag{5.57}$$

$\langle s^2\rangle_0$ 和 $\langle s^2\rangle$ 分别为高分子在 θ 溶剂和良溶剂中的均方旋转半径. 式(5.57)直接给出线团的平均线形扩张. 当然用这种方式计算的 α_S 是假想的，因为线团的形状不是球形的，故在空间中不同方向上可能有不同的扩张因子. 在空间所有的方向存在不同的扩张因子意味着线团扩张引起链段的空间分布偏离无扰线团的链段分布，排斥体积效应导致扰动的线团. 溶剂愈好，线团愈扩张，α_S 愈大.

从式(5.57)可知，扩张因子是可从实验上直接测定的量，它是链段-链段排斥体积 U_{seg} 的函数. 通过引入与 U_{seg}/M_{seg}^2 和 M 有关的 Z 参数

$$Z = (4\pi)^{-3/2}\frac{U_{seg}}{U_{seg}^2}\frac{M^2}{\langle s^2\rangle_0{}^{3/2}} \tag{5.58}$$

和从理论上得到的各种 α_S 与 Z 的函数关系，进一步求得 α_S 与分子量 M 间的关系，并间接计算得到 U_{seg}/M_{seg}^2 值. 式中，M_{seg} 为链段的分子量. 对给定体系，U_{seg}/M_{seg}^2 是个不依赖分子量只依赖于构造和构型的常数.

人们也定义一个更容易从实验上测定的扩张因子——流体力学扩张因子 α_η：

$$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_\theta \tag{5.59}$$

其中，$[\eta]$和$[\eta]_\theta$分别为高分子在良溶剂和θ溶剂中的特性黏数.通过引入与高分子和溶剂相互作用有关的 Z 函数

$$Z = (3/2\pi)^{3/2}(B/A^3)M^{1/2} \tag{5.60}$$

和从理论上得到的各种 α_η 与 Z 的函数关系，进一步得到 α_η 与 M 间的关系.(上式与式(5.58)相同，只是表达形式不同，式中，$A = (\langle r^2\rangle_0/M)^{1/2}$，$B = \beta/M_{seg}^2$，$\beta$：链段对的双簇积分，即链段对的排斥体积).

薄淑琴等曾利用式(5.60)和 Kurata 和 Yamakawa[42]由扰动理论分析求得的 α_η^3 与 Z 的简化关系：

$$\alpha_\eta^3 = 1 + 1.55Z \tag{5.61}$$

和从 Stockmayer-Fixman 方程：$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0.51\Phi_0 BM^{1/2}$求得的 B，$K_\theta \to A$ 值(见式(5.76))，从实验上得到可溶性耐热高分子——含酞侧基聚醚醚酮(PEK-C)在 $CHCl_3$ 和 DMF 中的 α_η 与 M 间的关系[43]：

$$B = 4.92\times10^{-28}\text{cm}^3, \qquad \alpha_\eta^3 - 1 = 8.43\times10^{-4}M^{1/2}, \quad CHCl_3$$

$$B = 2.65\times10^{-28}\text{cm}^3, \qquad \alpha_\eta^3 - 1 = 4.71\times10^{-4}M^{1/2}, \quad DMF$$

在 $CHCl_3$ 中 B 值或上述线性关系的斜率是在 DMF 中的～1.8 倍.这一结果直观而定量地说明了随着分子量的增加和在 $CHCl_3$ 中的溶剂化作用的增强，排斥体积增大，PEK-C 分子链取更加扩展的构象.

§5.4.3 蠕虫状链[40,44,45]

实际高分子链，键角是固定的，一旦第一个键的方向确定了，后面的各个键的方向都要受到限制，不可能占有空间任何希望的位置，于是链具有持续性.

这种持续性使得链具有一定的刚性.为了描述刚性高分子链，Porod 和 Kratky 提出了一种蠕虫状链(worm-like chain)模型.该模型在推演过程中是从自由旋转链出发的，属自由旋转链的一种极限情况.虽然它更适用于描述刚性高分子，但也可以描述从全伸直的棒到柔性的无规线团之间的所有情况.

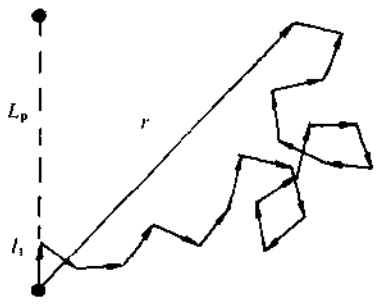


图 5.16 持续长度 L_p 的示意图

在一些高分子物理著作中，对该模型有较详细的讨论，此不详述.这里只强调一个有关的重要参数——持续长度(persistence length)L_p：

$$L_p \equiv \frac{b}{1+\cos\tau} \tag{5.62}$$

定义为：一个无限长的链的末端距在第一个键方向上的平均投影.它描述链持续性导致的链刚性，也可以理解为模型链保持在第一个键方向上"持续"的程度.由式(5.62)可知，L_p 值与链结构有关，随键长 b 和键角 τ 的增加而增大.

§5.4.4 基本粒子形状的散射函数 $P(\theta)$[46]

静态光散射部分(§5.3.3)已指出,大粒子散射的内干涉依赖于各个小散射单元之间的距离和其在粒子中的分布,换句话说,依赖于粒子的尺寸和形状.因此,原则上从散射强度的角度依赖性不仅可求得粒子的尺寸,而且可得到有关粒子形状的信息.

为描写大粒子散射的角度依赖性,已经定义了粒子的散射函数 $P(\theta)$.早在 1915 年,Debye 首先观察到了 $P(\theta)$和粒子构型间的关系,从 X 射线散射导出了无规取向散射粒子的散射函数,其一般形式为:

$$P(\theta) = \frac{1}{n_s^2}\sum_i\sum_j \frac{\sin\mu h_{ij}}{\mu h_{ij}} \tag{5.63}$$

其中,n_s 是小散射单元的数目,h_{ij}是第 i 个和第 j 个散射单元之间的距离,散射矢量 $\mu = (4\pi/\lambda)(\sin\theta/2)$,$\lambda$ 为光在介质中的波长.

当用幂级数展开上式中加和项,然后舍去高次项并结合旋转半径 s 的定义式,得到:

$$\lim_{\theta\to 0}P(\theta) = 1 - \frac{\mu^2\langle s^2\rangle}{3} \tag{5.64}$$

这是个一般性的、没有任何关于大分子粒子形状假设的式子.这一非常重要的结果表明:无论大分子粒子的形状如何,都能从 $P(\theta)$函数的初始部分得到大分子粒子的均方旋转半径$\langle s^2\rangle$.

将 μ 表达式代入式(5.64)中,利用数学关系 $1/(1-y) = (1+y)$(对于 $y\to 0$)可得:

$$\lim_{\theta\to 0}P^{-1}(\theta) = 1 + \frac{\mu^2\langle s^2\rangle}{3} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2}\langle s^2\rangle\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{5.65}$$

那么,无论是从静态光散射 Zimm 图 $c=0$ 外推线,或是从 $P^{-1}(\theta)$对 $\sin^2(\theta/2)$曲线的初始斜率,都能得到大分子的$\langle s^2\rangle$值.实验上,从 Zimm 图 $c=0$ 外推线,按下式很容易求得 $P^{-1}(\theta)$值:

$$P^{-1}(\theta) = \frac{R_\theta}{R_0} = \left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{c=0}\Big/\left(\frac{Kc}{R_0}\right)_{c=0} \tag{5.66}$$

一旦测定了$\langle s^2\rangle$值,做 $P^{-1}(\theta)$对 $\mu^2\langle s^2\rangle$关系曲线,将测定的 $P^{-1}(\theta)$与理论上计算的不同形状粒子的 $P^{-1}(\theta)$函数曲线进行比较.从实验曲线与理论曲线符合的好与不好来估测粒子的形状.

按式(5.64),对小的 $\mu^2\langle s^2\rangle$值,不同形状粒子的散射函数具有同样的初始斜率 1/3.欲得到粒子形状的信息,应该在尽可能宽的 $\mu^2\langle s^2\rangle$值范围内完成实验测量.

由于许多复杂因素,只导出少数 $P(\theta)$函数的理论式,其中三种基本粒子形状的函数如下:

线性无规线团:

$$P(\theta) = \frac{2[e^{-x} - (1-x)]}{x^2} \tag{5.67}$$

其中,$x = (8\pi^2/3\lambda^2)\langle r^2\rangle\sin^2(\theta/2)$,$\langle r^2\rangle$是均方末端距.

细杆状:

$$P(\theta) = \frac{1}{x}\int_0^{2x}\frac{\sin u}{u}du - \left[\frac{\sin x}{x}\right]^2 \tag{5.68}$$

其中，$x=(2\pi/\lambda)L\sin(\theta/2)$，$u=\mu kl$，$L$ 是细杆长度.

球状：

$$P(\theta)=\left[\frac{3(\sin x-x\cos x)}{x^3}\right]^2 \tag{5.69}$$

其中，$x=(2\pi/\lambda)D\sin(\theta/2)$，$D$ 是球直径.

三个基本模型的$\langle s^2\rangle$分别与其特征尺寸——$\langle r^2\rangle$，L 和D 间关系如表 5.2.

按式(5.67)～(5.69)，理论上计算的三个粒子形状的 $P(\theta)$数值列于表 5.3 中，作图如图 5.17. 用同样数据以 $P^{-1}(\theta)$对 $\mu^2\langle s^2\rangle$作图，如图 5.18 所示.

表 5.3　基本粒子形状的 $P(\theta)$函数

x(线团 $x^{1/2}$)	$P(\theta)$			x(线团 $x^{1/2}$)	$P(\theta)$		
	线团	细杆	球		线团	细杆	球
0.1	0.996	0.999	0.998	2.6	0.252	0.543	0.219
0.2	0.987	0.996	0.988	2.7	0.237	0.524	0.191
0.3	0.971	0.990	0.978	2.8	0.223	0.506	0.165
0.4	0.949	0.983	0.968	2.9	0.209	0.489	0.141
0.5	0.922	0.973	0.949	3.0	0.198	0.483	0.120
0.6	0.891	0.961	0.929	3.1	0.187	0.457	0.0999
0.7	0.855	0.948	0.906	3.2	0.176	0.443	0.0824
0.8	0.817	0.933	0.881	3.3	0.167	0.430	0.0671
0.9	0.776	0.916	0.848	3.4	0.158	0.417	0.0534
1.0	0.736	0.897	0.817	3.5	0.150	0.406	0.0420
1.1	0.694	0.878	0.781	3.6	0.142	0.395	0.0320
1.2	0.652	0.857	0.745	3.7	0.135	0.384	0.0237
1.3	0.613	0.835	0.707	2.8	0.129	0.375	0.0172
1.4	0.573	0.813	0.667	3.9	0.123	0.366	0.0117
1.5	0.536	0.790	0.627	4.0	0.117	0.358	0.00757
1.6	0.499	0.767	0.587	4.1	0.112	0.350	0.00453
1.7	0.466	0.745	0.546	4.2	0.107	0.343	0.00231
1.8	0.434	0.720	0.506	4.3	0.103	0.336	0.000930
1.9	0.404	0.696	0.465	4.4	0.098	0.329	0.000199
2.0	0.377	0.673	0.426	4.5	0.094	0.323	0.0000196
2.1	0.352	0.650	0.388	4.6	0.090	0.317	0.000216
2.2	0.328	0.627	0.350	4.7	0.086	0.311	0.000740
2.3	0.307	0.605	0.316	4.8	0.083	0.306	0.00147
2.4	0.287	0.584	0.282	4.9	0.080	0.300	0.00233
2.5	0.269	0.563	0.249	5.0	0.077	0.295	0.00336

值得指出的是，式(5.67)～(5.69)给出的 $P(\theta)$表达式适用于粒子的分子量、形状和

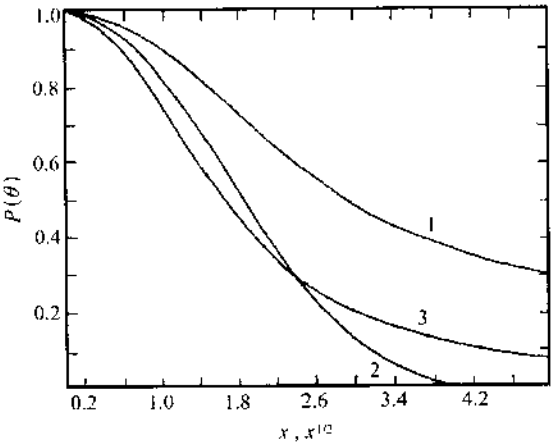


图 5.17 基本粒子形状的 $P(\theta)$函数

1. 细杆，$x=(2\pi/\lambda)L\sin(\theta/2)$；

2. 球，$x=(2\pi/\lambda)D\sin(\theta/2)$；

3. 线团，$x^{1/2}=[(8\pi^2/3\lambda^2)\langle r^2\rangle\sin^2(\theta/2)]^{1/2}$

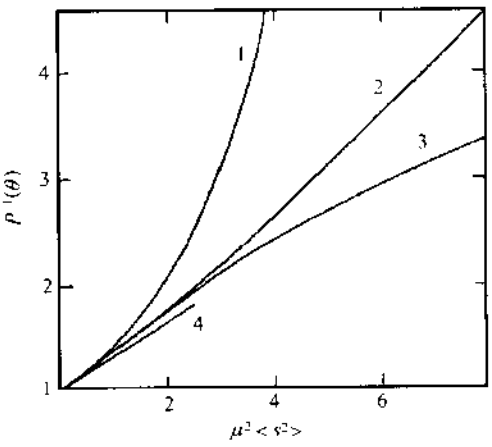


图 5.18 基本粒子形状的 $P^{-1}(\theta)$作为 $\mu^2\langle s^2\rangle$ 的函数 $\mu=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$

1. 球；2. 线团；3. 细杆；

4. 初始切线，斜率 1/3

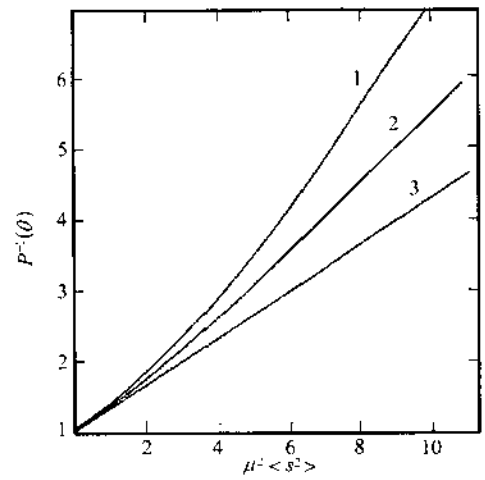


图 5.19 支化对 $P^{-1}(\theta)$函数的影响

$\mu=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$

1. 4个等臂星形分子；2. 均一的线性高斯线团；

3. 具有正常分子量分布多分散的线性高斯线团

尺寸均一的体系. 然而，高聚物分子常是多分散体系，并存在体积排斥效应及各种不同结构如支化、聚集等对粒子形状的影响. 因而，散射函数方法往往不能给出完全确切的结果. 比如，理论计算得到有 4 个等臂支链的星形分子和具有正常分子量分布、多分散线性高斯线团的 $P^{-1}(\theta)$对 $\mu^2\langle s^2\rangle$作图，如图 5.19，由图可知，支化使曲线向上弯曲，$P^{-1}(\theta)$更类似球状，多分散性效应与支化情况相反. 支化分子大多是多分散体系，故两种效应可能互补.

另外，经验告诉我们，对通常的高分子链，当 $M_w<10^5\sim2\times10^5$ 时，由于在整个角度范围内 $P(\theta)\approx1$，故得不到分子形状的信息；当 $M_w>2\times10^5\sim10^6$，尤其分子量达几百万时，可测量的 $P(\theta)$函数值有足够大的范围，因此适于用来研究高分子的形状并得出相应的结论.

§5.5 表征高分子链柔性的参数及实验测定[47,48]

§5.5.1 表征高分子链柔性的参数

前面(§5.3)已经介绍了两个定量描述高分子柔性链的参数——均方末端距$\langle r^2\rangle$和均方旋转半径$\langle s^2\rangle$，即当分子量相同时，分子尺寸愈小，分子链愈柔顺. 然而，由于这两个参数是随分子量和溶剂而变化的相对的量，故一般不方便直接应用. 实际上，常用的易测

量的特征分子参数是：

1. 高分子链的无扰尺寸

$$A = \left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{M}\right)^{1/2} \tag{5.70}$$

A^2 的物理意义是：单位分子量的无扰均方末端距. 只要分子量足够大，A 值只取决于分子的构造和构型. 文献中常列出 A 值来表征分子链的尺寸和柔性. A 值愈小，分子链愈柔顺.

2. 空间位阻因子

$$\sigma = \left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{\langle r^2\rangle_{0f}}\right)^{1/2} \tag{5.71}$$

σ^2 的物理意义是：无扰但受阻内旋转高分子链的均方末端距与键角、键长固定的自由旋转高分子链的均方末端距之比. 故 σ 是链键内旋转受阻程度的量度.

对受阻内旋转，有 $\langle r^2\rangle_0 > \langle r^2\rangle_{0f}$，所以 $\sigma > 1$. 极限情况 $\sigma = 1$，为自由旋转链；σ 值愈小，分子链愈柔顺.

3. Flory 特性比

$$C_\infty = \lim_{n\to\infty} \frac{\langle r^2\rangle_0}{nl^2} \tag{5.72}$$

C_∞ 的物理意义是：无扰但受阻内旋转高分子链的均方末端距与自由联接链的均方末端距（$\langle r^2\rangle_{00} = nl^2$，其中，$n$ 为高分子主链上的价键数，l 为平均键长）之比. 与 σ 不同的是，C_∞ 的参比标准为最柔顺的无键角限制的自由联接链. 显然，$C_\infty > 1$，极限情况 $C_\infty = 1$，为自由联接链；C_∞ 值愈小，分子链愈柔顺.

通常对刚性稍大的高分子链，用持续长度 L_p 来表征其刚柔程度. L_p 值愈大，链的刚性愈大.

§5.5.2 链柔性参数的实验测定

从原理上，可以用静态光散射方法测定高分子链的柔性参数. 实际上，无论是在 θ 条件下直接测定 $\langle r^2\rangle_0$ 和 M_w；还是在良溶剂中测定不同分子量系列样品的 $\langle r^2\rangle$ 和 M_w，然后利用某些理论式外推求 $\langle r^2\rangle_0$，从而按定义式得到 A 以及 C_∞ 值的方法，皆因为受实验精度的限制和麻烦费时的实验而很少应用. 最简便而常用的是稀溶液黏度法.

根据高分子在 θ 状态下的 Mark-Houwink 方程：

$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2} \tag{5.73}$$

和 Flory 黏度方程：

$$[\eta]_\theta = \phi_0(\langle r^2\rangle_0^{3/2}/M) \tag{5.74}$$

结合容易得到：

$$K_\theta = \phi_0(\langle r^2\rangle_0/M)^{3/2} \tag{5.75}$$

则

$$A = (\langle r^2\rangle_0/M)^{1/2} = (K_\theta/\phi_0)^{1/3} \tag{5.76}$$

于是，只要从实验上测得方程(5.73)中常数 K_θ，便可从上式计算得到 A 值. 式中，ϕ_0 为与高分子结构、溶剂和实验温度无关的普适常数，通常对窄分布试样($D<1.25$)，$\phi_0=2.7\times10^{23}$；对一般分级的试样($1.3\leqslant D\leqslant1.75$)，$\phi_0=2.5\times10^{23}$；对分级差的或未分级的试样($1.8\leqslant D\leqslant2.4, D>2.5$)，$\phi_0=2.1\times10^{23}$[48].

进一步，只要将 C_∞ 和 σ 定义式稍加变换，便可发现它们与 A 或 K_θ 间的定量关系.

将 $n=M/M_0$(其中，M_0 为高分子主链上每个价键平均分担的分子量)代入 C_∞ 定义式(5.72)中，则有：

$$C_\infty = \langle r^2\rangle_0/nl^2 = (\langle r^2\rangle_0/M)(M_0/l^2) \tag{5.77}$$

将式(5.70)代入上式，得到：

$$C_\infty = A^2(M_0/l^2) \tag{5.78}$$

将式(5.76)代入上式，得到：

$$C_\infty = (K_\theta/\phi_0)^{2/3}(M_0/l^2) \tag{5.79}$$

如果将自由旋转链均方末端距的表达式(5.21)(令式中 $N=n, b=l$)代入 σ 定义式(5.71)中，则有：

$$\sigma = \left(\frac{\langle r^2\rangle_0}{\langle r^2\rangle_{0f}}\right)^{1/2} = \left[(\langle r^2\rangle_0/nl^2)\frac{1+\cos\tau}{1-\cos\tau}\right]^{1/2} \tag{5.80}$$

将式(5.72)代入上式，得到：

$$\sigma = \left[C_\infty\frac{1+\cos\tau}{1-\cos\tau}\right]^{1/2} \tag{5.81}$$

将式(5.78)代入上式，得到：

$$\sigma = A\left[(M_0/l^2)\frac{1+\cos\tau}{1-\cos\tau}\right]^{1/2} \tag{5.82}$$

将式(5.76)代入上式，得到：

$$\sigma = (K_\theta/\phi_0)^{1/3}\left[(M_0/l^2)\frac{1+\cos\tau}{1-\cos\tau}\right]^{1/2} \tag{5.83}$$

对已知结构的高分子，M_0，l、τ 都是已知的. 显然，从式(5.76)，(5.79)和(5.83)可知，黏度法测定表征高分子链柔性参数 A，C_∞ 和 σ，统一归结为 K_θ 值或 A 值的实验测定.

原则上只要在 θ 条件测定一个已知分子量试样的特性黏数$[\eta]_\theta$，即可以从式(5.73)计算得到 K_θ 值，或从式(5.74)计算得到$\langle r^2\rangle_0$ 或 A 值，进而得到 C_∞ 和 σ 值.

然而，为了提高实验的准确性和精确度，通常采用多点稀溶液黏度法求解 K_θ 值.

1. 多点 θ 溶剂黏度法——直接方法

利用一组已知分子量的窄分布试样，分别测定它们在 θ 溶剂中的特性黏数$[\eta]_\theta$. 然后，按式(5.73)作$[\eta]_\theta$ 和 M_w 的双对数图，从直线的截距可求得 K_θ 值，直线的斜率为 0.5.

2. 多点良溶剂黏度法——间接方法

利用一组已知分子量的窄分布试样，分别测定它们在良溶剂中的特性黏数$[\eta]$，然后

根据从$[\eta]$和M_w数据外推法求得K_θ值.从式(5.74)出发,对良溶剂体系,考虑远程相互作用的影响引起的排斥体积效应,由于对这种效应所作的理论处理方式的不同,文献中已经建议了多种从良溶剂的实验数据求得K_θ值的外推公式,但其中用得最多的是 Stockmayer-Fixman 方程:

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0.51\Phi_0 BM^{1/2} \tag{5.84}$$

用$[\eta]/M^{1/2}$对$M^{1/2}$作图,从直线的截距和斜率可分别得到K_θ和B值.此式适于分子量不是太高的试样.

实验结果表明,良溶剂特性黏数法求得的K_θ值往往有溶剂依赖性.我们的结果指出:在好溶剂中利用式(5.84)外推求得的K_θ值与在θ溶剂中利用方法 1 得到的K_θ值符合得很好;在不十分好的溶剂中两者有明显差异.这可能是由于高分子链溶剂化程度的影响,也从另一角度反映了该公式的适用范围,结果如表 5.4.

表 5.4 不同实验方法求得 PEK-C 和 PES-C 的 K_θ 值比较

试样	PEK-C,25℃[49]			PES-C,25℃[50]			
	θ 溶剂	良溶剂		θ 溶剂	良溶剂		
溶剂	C_2H_5OH/DMF 2.1/97.9(V/V)	$CHCl_3$[1]	DMF	C_2H_5OH/DMF 15/85(V/V)	DMF[2]	$CHCl_3$	$C_2H_4Cl_2$
$K_\theta\times10^2$,ml/g	6.19	6.25	4.42	6.49	6.45	6.73	6.95

1)PEK-C 最好的溶剂; 2)PES-C 最好的溶剂.

参 考 文 献

[1] Billmeyer F W Jr. Textbook of polymer science, 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons Inc, 1971

[2] Elias H G. An introduction to polymer science. New York: Weinbeim, 1997

[3] Elias H G. An introduction to polymer science. New York: Weinbeim, 1997

[4] Elias H G. Macromolecules 1. Structure and properties, 2nd Edition. New York and London: Plenum Press, 1984

[5] 齐颖华, 陈天禄, 姜洪炎, 徐纪平. 高分子通报, 1998, 3: 89~95

[6] Chait B T, Kent S B. Science, 1992, 257: 1885~1894

[7] Beavis R C. Org Mass Spectrum, 1992, 27: 653~659

[8] Covey T R, Huang E C, Henion J D. Anal Chem, 1991, 63: 1193~1200

[9] Schriemer D C, Li L. Anal Chem, 1996, 68: 2721~2725

[10] Giorgio M, Domenico G, Maurizio S M. Macromolecules, 1995, 28: 7983~7989

[11] Dole M, Mach L L, Hines R L. J Chem Phys, 1968, 49: 2240~2249

[12] Tribarne J V, Thomson B A. J Chem Phys, 1976, 64: 2287~2294

[13] Thomson B A, Tribarne J V. J Chem Phys, 1979, 71: 4451~4463

[14] Tribarne J V, Dziedzic P J, Thomson B A. Int J Mass Spectrum Ion Phys, 1983, 50: 331~347

[15] Fenn J B, Mann M, Meng C K. Science, 1989, 246: 64~71

[16] Feng J B, Mann M, Meng C K. Mass Spectrum Rev, 1990, 9: 37~70

[17] Nordhoff E, Kirpekar F, Roepstorff P. Mass Spectrum Rev, 1996, 15: 67~138

[18] 齐颖华. 中国科学院长春应用化学研究所博士论文, 1999

[19] Provder T, ed. Size exclusion chromatography: methodology and characterization of polymers and related materials. ACS Symposium Series 245, Washington DC: American Chemical Society, 1984

[20] Barth H G. Characterization of water-soluble polymers using size-exclusion chromatography. In: Glass J E, ed. Water-soluble polymers. Advances in Chemistry Series 213, Washington DC: American Chemical Society, 1986. 31~55

[21] 程镕时. 高分子通讯, 1981, 2: 123～129
[22] He Z D, Zhang X C, Cheng R S. J Liq Chromatogr, 1982, 5: 1209～1222
[23] Cheng R S, Bo S Q. Size exclusion chromatography molecular weight separation and column dispersion: simultaneous calibration with characterized polymer standards. In: Provder T, ed. Size exclusion chromatography: methodology and characterization of polymers and related materials. ACS Symposium Series 245, Washington DC: American Chemical Society, 1984. 125～134
[24] Elias H G. An introduction to polymer science. New York: Weinheim, 1997
[25] Kulicke W M, Kniewske R, Klein J. Progress in Polym Sci, 1982, 8: 373～468
[26] Chauveteau G. Fundamental criteria in polymer flow through porous media and their importance in the performance differences of mobility-control buffers. In: Glass J E, ed. Water-soluble polymers. Advances in Chemistry Series 213, Washington DC: American Chemical Society, 1986. 227～267
[27] 薄淑琴, 杨虹, 郝克君. 高分子学报, 1992, 1: 9～14
[28] Klein J, Conrad K D. Makromol Chem, 1980, 181: 227～240
[29] Benoit H, Froelich D. Application of light scattering to copolymers. In: Huglin M B, ed. Light scattering from polymer solutions. London and New York: Academic Press, 1972. 467～501
[30] 薄淑琴, 周子南, 郝克君, 杨虹, 吴盛荣. 高等学校化学学报, 1995, 16: 639～642
[31] Fang T R, Bo S Q, Xie H Y, Zhang W J, Li Y. Polymer Bulletin, 1989, 22: 311～316
[32] Nagasawa M, Takahashi A. Light scattering from polyelectrolyte solution. In: Huglin M B, ed. Light scattering from polymer solutions. London and New York: Academic Press, 1972. 671～723
[33] 薄淑琴, 杨国钧, 裴轶慧, 程镕时. 应用化学, 1995, 12: 13～17
[34] 吴奇, 高均. 现代激光光散射——一种研究高分子和胶体的有力工具. 见: 何天白等编. 海外高分子科学的新进展. 北京: 化学工业出版社, 1997. 100～120
[35] 左榘编著. 激光散射原理及在高分子科学中的应用. 郑州: 河南科学技术出版社, 1994
[36] 周水琴, 吴奇. 高等学校化学学报, 1994, 15: 1567～1571
[37] Wu C, Bo S Q, Siddq M, Yang G J, Chen T L. Macromolecules, 1996, 29: 2989～2993
[38] Bo S Q, Milas M, Rinaudo M. Int Biol Macromol, 1987, 9: 153～157
[39] Wu C, Zhou S Q. Macromolecules, 1995, 28: 8381～8387
[40] Elias H G. Macromolecules 1. structure and properties, 2nd Edition. New York and London: Plenum Press, 1984
[41] Yamakawa H. Modern theory of polymer solution. New York, Evanston, San Francisco, London: Harper & Row Publishers, 1971
[42] Kurata M, Yamakawa H. J Chem Phys, 1958, 29: 311～325
[43] 薄淑琴, 杨虹, 陈天禄. 功能高分子学报, 1991, 4: 147～152
[44] 何曼君, 陈维孝, 董西侠编. 高分子物理(修订版). 上海: 复旦大学出版社, 1993
[45] 马德柱, 何平笠, 徐仲德, 周漪琴. 高聚物的结构与性能(第二版). 北京: 科学出版社, 1995
[46] Kratochvil P. Particle scattering functions. In: Huglin M B, ed. Light scattering from polymer solutions. London and New York: Academic Press, 1972. 331～343
[47] 徐仲德, Mays J W, Hadjichristidis N. 高分子链的柔性——表征方法及与结构的关系. 上海: 华东化工学院出版社, 1991
[48] Brandrup J, Immergat E H, ed. Polymer handbook, 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1975
[49] 薄淑琴等. 待发表
[50] Bo S Q, Yang G J. International Microsymposium on Polymer Physics, PP '97 Guilin, 1997. 216

(薄淑琴)

第六章　聚合物附生结晶

§6.1 引　　言

附生结晶，通常定义为一种结晶物质在另一种晶体基底上的取向结晶[1]，实际上是一种表面诱导的取向结晶现象. 由于基底对附生物质的作用致使其两者间存在着严格取向关系，从而使附生物质产生异乎寻常的形态结构. 众所周知，对给定化学组成的聚合物材料而言，形态结构直接决定材料的性能，特殊的附生取向关系必然导致材料的特异性能. 因此，对聚合物附生体系的结构与性能研究不仅能为解释高分子凝聚态的一些基本物理问题提供重要的理论依据，而且对高分子材料的进一步应用开发有着重要的实际意义. 正因为如此它受到高分子物理学家的极大关注，发展成为聚合物材料科学的一个新的研究领域.

早在 1817 年，矿物学家便发现附生结晶存在于天然矿物质中[2]. 在发现附生现象 19 年后，Frankenheim 首次在实验室成功地获得附生生长的小分子单晶[3]，从而为开辟附生结晶这一新的研究领域奠定了基础. 尽管附生现象发现得很早，对附生结晶进行深入系统地研究则始于 20 世纪初. 附生结晶(epitaxy)这一术语是 1928 年由 Royer[4]引入的，Royer 在引入附生结晶这一术语的同时给出了附生结晶的早期理论，认为附生结晶建立在基底和附生物质间结构相似的基础上[5]. 尽管这种结构相似性反映了基底和附生物质间分子水平的相互作用，然而，对这种分子水平的理解却很难达到，尤其在聚合物领域. 所以附生结晶通常被认为以两种物质间的某种几何匹配为基础，例如，原子间距、分子间距、晶面间距等. 并且引入：

$$\Delta = 100 \times (d - d_0)/d_0$$

其中，d 和 d_0 分别是附生物质和基底参与匹配的参数，Δ 为失配率，以百分数表示两种物质间结构匹配情况. 一般认为 10%～15%的失配率是附生结晶能够发生的上限. 当然，附生结晶反映的是附生物质分子在晶体基底上的取向堆砌，仅仅某种几何匹配是否能概括附生结晶的整个分子过程，成为这一领域的争论焦点，这也正是吸引许多科技工作者致力于这一领域研究的原因.

早期的附生结晶研究工作集中于小分子化合物体系. 20 世纪中期，结晶聚合物在无机小分子基底上附生结晶的发现使得附生结晶的研究进入一个新阶段[6～22]. 随后，聚合物在有机小分子基底上的附生结晶研究得到了迅速的发展[23～35]. 对聚合物而言，由于其链的折叠习性，宏观尺寸的聚合物单晶难以得到. 加之其长链特征和特殊的形态结构，许多用于小分子体系的样品制备方法和研究手段不再适用，这使聚合物在聚合物基底上的附生结晶不易实现，因此，聚合物/聚合物体系附生结晶的研究工作起步较晚，系统地研究工作始于 20 世纪 80 年代初期. 但近十几年，研究工作发展十分迅速，在广泛研究聚合物/聚合物附生结晶形态和取向关系的基础上，对附生机理也进行了深入地探讨. 尽管目前看法尚不一致，但毕竟对聚合物间附生结晶的分子过程有所触及. 本章将对聚合物附生结晶

作一全面的概述，以使读者方便系统地了解该学科领域。

§6.2 聚合物附生结晶的基本研究手段

当 Barker 开始系统地研究附生现象时，光学显微镜是惟一的观察工具[36-38]。20 世纪 X 射线衍射的发展使精确地确定附生物质与基底的取向关系成为可能。随着电子显微学、电子衍射和原子力显微学等技术的发展，附生结晶的研究方法也日趋丰富。聚合物附生结晶的大部分研究工作都是依赖于这些最基本的实验技术。

§6.2.1 光学显微镜

光学显微镜能够直观快捷地揭示由于附生物质和基底间特殊相互作用而产生的晶体择优取向。根据基底晶体的结构特征和附生聚合物晶体的相对取向情况，光学显微镜可以用来粗略地确定附生物质与基底的附生关系。光学显微镜用来研究附生结晶的优点在于制样比较简单，可观察样品的厚度范围较宽，其正交偏振光和干涉模式可用于对厚膜的观察(见图 6.1)，而暗场和相差模式可用于对薄样品的观察。另外，装配热台的光学显微镜是研究聚合物附生结晶动力学的直观而行之有效的理想工具。

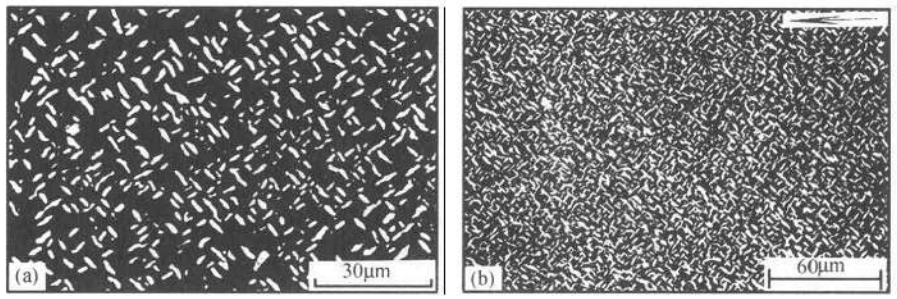


图 6.1 尼龙 12 在间同立构聚丙烯取向基底上附生结晶的偏光显微镜照片
(图中箭头方向为间同立构聚丙烯的分子链方向；
(a)正交偏振光模式；(b)干涉模式

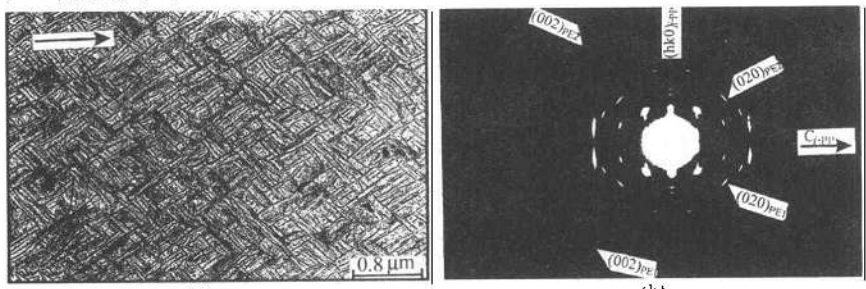
§6.2.2 X 射线衍射

X 射线衍射主要用于研究物质的晶体结构，它对聚合物/聚合物附生结晶研究的飞速发展有着不可磨灭的贡献。广角和小角 X 射线衍射均被用来表征聚合物附生体系的相对晶格取向和片晶排列。对单轴拉伸或熔纺的多相共混体系、经热处理后，由于附生取向作用，往往产生非常复杂的织构，X 射线衍射用于此类复杂结构关系研究时更显得得心应手。对全同立构聚丙烯(*i*-PP)纤维不寻常的均相附生结构[39-41]及 *i*-PP/聚酰胺(PA)[42]、*i*-PP/聚乙烯(PE)[43]复合纤维结构的研究就是其最好的例子。

§6.2.3 电子显微镜和电子衍射

基于聚合物晶体结构单元尺寸小这一特点，电子显微学和电子衍射是研究聚合物附生结晶的最佳手段。另外，由于电子显微镜观察的样品很薄，排除了由正常本体结晶引起的复杂性，从而直接反映聚合物附生体系的界面现象。实际上，这两种技术已广泛地应用

于这一领域，大部分聚合物附生体系取向结构关系是根据电子衍射确定的. 附生取向关系的确定是以形态和衍射的结果为依据，理想情况是得到附生体系的复合衍射图，由此可以精确给出它们相对取向关系和相应的接触面. 这在聚合物/聚合物附生体系不难做到. 例如，PE/γ-PP 体系，图 6.2 给出了聚乙烯在单轴取向 γ-PP 基底上附生结晶的明场电子显微像和电子衍射图. 从明场电子显微图(图 6.2(a))不仅清楚地看到附生生长的聚乙烯片晶相互交叉的草席状织构，而且可以看到聚乙烯交叉片晶下平行排列的 γ-PP 片晶，由两种片晶的相对取向可确定两种聚合物分子链的取向关系，两种聚合物的片晶亦即分子链方向成 50°交角. 电子衍射(图 6.2(b))不仅证实了明场观察的取向结果，而且聚乙烯(002)和(020)衍射的出现及(200)衍射的消失表明聚乙烯的(100)晶面与 γ-PP 基底接触.



(a) (b)

图 6.2 聚乙烯在单轴取向 γ-PP 基底上附生结晶的明场电子显微像(a)和电子衍射图(b)
(箭头表示 γ-PP 的分子链方向)

上述例子表明电子显微学结合电子衍射能清晰方便地确定附生聚合物与基底的取向关系. 然而，样品的制备和处理及其在电子束轰击下的结构不稳定性等严重地限制了电子显微镜在聚合物结构研究中的使用，克服上述缺点需要一些特殊的样品处理和观察技术. 例如，采用在样品上蒸涂一薄层碳膜可增加样品的稳定性以及采用邻近聚焦技术以减轻电子束对样品结构的辐照损伤等. 另外，聚合物材料晶区和非晶区的反差小也给明场观察带来很大困难，从而需采用相应的增加反差的技术. 通常用来增加聚合物材料结构反差的蚀刻和染色方法容易对材料的原始结构产生影响，因此，在对聚合物附生体系的研究中使用欠焦成像技术来分辨其晶区和非晶区[44-46]. 本章提供的明场电子显微像大多在欠焦下拍摄.

§6.3 取向聚合物基底的制备和附生聚合物的沉积方法

§6.3.1 取向基底的制备方法

宏观尺寸的小分子单晶易于得到，任何劈裂面均可作为聚合物附生结晶的取向基底. 然而，宏观尺寸的聚合物单晶很难制得，而深入地理解附生结晶又要求聚合物基底有很好的取向，因此一些特殊实验方法被用来制备聚合物取向基底，常用的方法有三种.

1. 熔体拉伸法

熔体拉伸法是由 Petermann 和 Gohil 引入的一种制备聚合物单轴取向膜的特殊方法[47]. 如图 6.3 所示，将适当浓度的聚合物溶液浇铸在预热的玻璃板上并均匀摊开，待溶

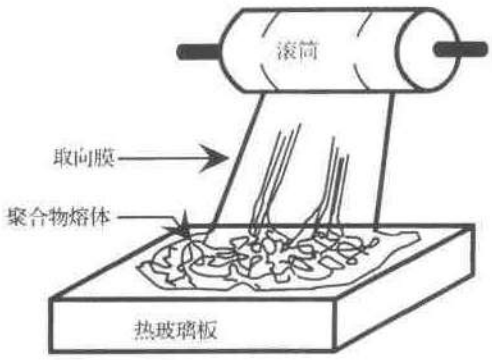


图 6.3　熔体拉膜技术示意图

剂挥发后，用一机械滚筒将玻璃板上的聚合物过冷熔体膜粘起便可收集到单轴取向的聚合物薄膜. 拉膜的温度取决于聚合物的结晶温度，如 HDPE 和 *i*-PP 的拉膜温度分别为 125℃和 140℃. 所得取向膜的厚度取决于聚合物溶液的浓度，溶液浓度约为 0.5%（*W*/*V*）时，所得膜的厚度约 30～50nm，可直接用于电子显微镜观察. 图 6.4 是熔体拉伸聚丙烯高取向薄膜的明场欠焦像及其相应的电子衍射图（图中插入部分）. 明场像中垂直于拉伸方向平行排列的聚合物片晶清晰可见，衍射图中锐利衍射点的出现证明晶体的高度取向. 熔体拉伸膜通常是纤维取向，即结晶学 *c* 轴沿拉伸方向取向，而 *a* 和 *b* 轴任意取向，这不利于确定基底的暴露面. 但某些聚合物，通过调整拉膜温度和对所得膜进行热处理也可以得到单一或近乎单一暴露面的高取向聚合物薄膜. 例如，将 HDPE 在较低温度（120℃）熔体拉伸并在 130℃等温处理即可得到以（100）晶面为主要暴露面的高取向薄膜. 如图 6.5 所示，HDPE 的片晶取向排列形成相互平行的条纹结构（图 6.5(a)）. 在衍射图中（200）衍射点的消失，（110）衍射强度的明显减弱和（020）衍射强度的显著增强，说明此时（100）晶面为其主要暴露面. 熔体拉伸方法的优点是可以得到均匀的大尺寸的聚合物取向薄膜，以实现对附生体系力学性能检测的目的.

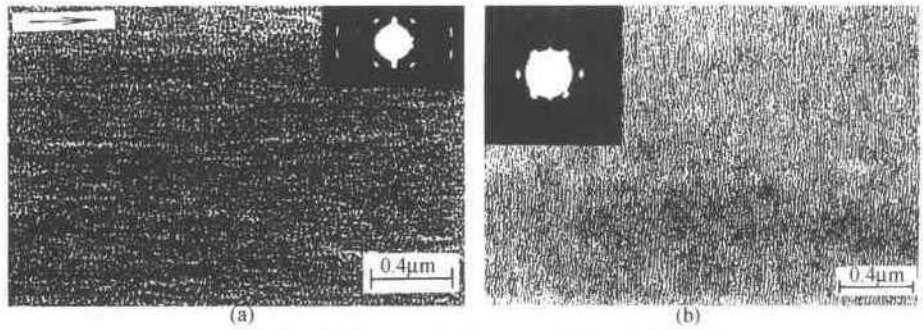


图 6.4　聚丙烯熔体拉伸高取向膜的电子显微像及相应电子衍射图

（图中插入部分，箭头方向为取向膜的拉伸方向）(a)全同立构聚丙烯；(b)间同立构聚丙烯

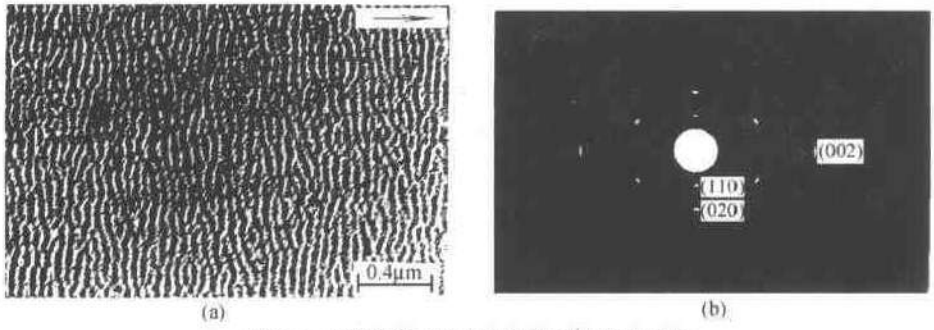


图 6.5　熔体拉伸 HDPE 取向膜 130℃退火后的

(a)明场电子显微像及(b)相应的电子衍射图（箭头方向为取向膜的拉伸方向）

2. 摩擦成膜法

如图 6.6 所示，摩擦成膜是通过聚合物在玻璃载体上摩擦产生高取向薄膜的方法[48~51]. 通过控制玻璃载体的温度和摩擦聚合物的速度、摩擦时加在聚合物上的压力来控制取向膜的厚度和取向度. 该方法简单易行，但所得膜皆为纤维取向结构，这是其不利方面. 其最大的优点在于制备难溶聚合物样品的高取向薄膜，例如，聚四氟乙烯(PTFE). 另外，摩擦后块状聚合物表面与玻璃载体上的薄膜具有相同的取向结构是该方法的另一特点[52].

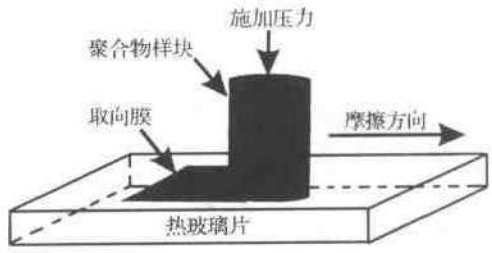


图 6.6 摩擦制备聚合物取向膜方法示意图

3. 附生制膜法

附生制膜法是 Wittmann 和 Lotz 用来制取聚合物高取向薄膜的一种巧妙方法[53~55]. 它的宗旨是让聚合物在无机或有机小分子单晶上附生结晶形成具有固定取向的聚合物单晶薄膜，清洗掉小分子基底后反过来作为聚合物附生结晶的基底用于聚合物异相附生结晶研究. 该方法的优点在于能得到类似于单晶取向的聚合物薄膜，可同时给出附生聚合物和基底的相互作用面，便于深入细致地分析聚合物附生结晶的分子机理.

§6.3.2 附生聚合物的沉积方法

将附生聚合物沉积在取向聚合物基底表面的常用方法有三种：

(1) 将熔点较低的聚合物薄膜置于熔点较高的取向聚合物基底上，然后在高于前者的熔点但低于后者的熔点的温度下热处理，前者熔融重结晶后在后者的表面上附生结晶[53].

(2) 将取向聚合物基底置于附生聚合物的稀溶液中，在适当的温度下，后者在前者表面附生结晶[86,96].

(3) 在真空条件下将附生聚合物蒸涂到取向聚合物基底上，前者在后者表面上凝聚的同时附生生长[53,96].

§6.4 聚合物在无机化合物基底上的附生结晶

对聚合物在小分子无机基底上附生结晶的研究是聚合物附生结晶研究的开端. 早在 20 世纪 50 年代初，Willems[6~9] 和 Fischer[10,11] 就报道了聚乙烯和聚甲醛在 NaCl(001)劈裂面上的附生现象(图 6.7 和 6.8). 随着研究工作的不断开展，发现很多聚合物材料能够在无机化合物基底上附生生长. 表 6.1 列出了一些聚合物/无机化合物附生体系. 金属卤化物新劈裂面常被选为不同聚合物的附生结晶基底. 对不同聚合物在系列金属卤化物上的附生结晶研究发现，大部分聚合物的分子链沿卤化物的[110]和[$\bar{1}$10]方向取向，例如聚乙烯链在从氟化锂到碘化钾的所有卤化物基底上均保持同一取向(表 6.1). 考虑到金属

卤化物的晶面间距变化范围较宽，而这一范围完全与聚乙烯的晶面间距相适应，因此Mauritz[22]等认为在这种情况下晶格匹配并不重要，而基底与聚合物间的静电相互作用是产生附生结晶的主要原因.但Wittmann等则强调，仅此一点尚不能否定晶格匹配的作用，因为晶格匹配是通过聚乙烯晶型和接触面的调整来实现(表6.2).

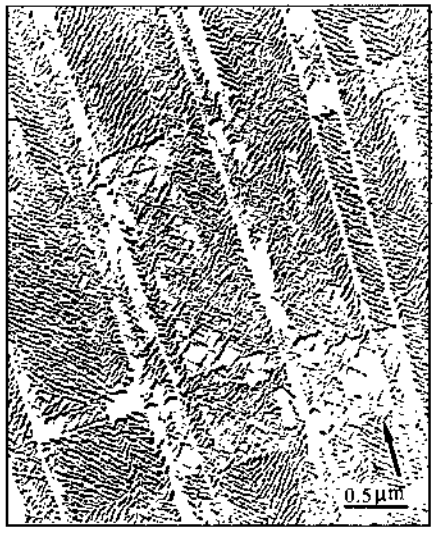


图6.7 聚乙烯在NaCl(001)劈裂面上附生结晶的明场电子显微图

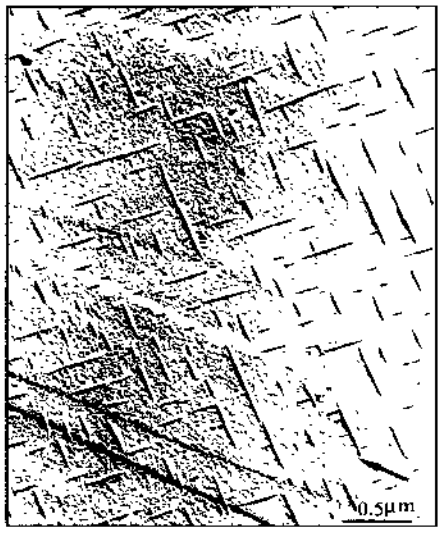


图6.8 聚甲醛在NaCl(001)劈裂面上附生结晶的明场电子显微图

表6.1 聚合物/无机化合物附生体系及其附生取向关系

聚合物	基底表面	聚合物链取向方向	文献
聚乙烯	(001)氯化钠	[110],[$\bar{1}$10]	7,11
	(001)氯化钾	[110],[$\bar{1}$10]	18
	(001)氟化锂	[110],[$\bar{1}$10]	18
	(001)溴化钠	[110],[$\bar{1}$10]	18
	(001)碘化钠	[110],[$\bar{1}$10]	18
聚丙烯	(001)石墨	[100],[$\bar{1}$10],[010]	12
	(001)氯化钠	[110],[$\bar{1}$10],[100],[010]	18
聚苯乙烯	(001)氯化钠	[110],[$\bar{1}$10]	18
聚丙烯腈	(100)石英	[$\bar{1}$20],[001],[$\bar{1}$23]	16
	(101)石英	[$\bar{1}$20],[$\bar{2}$13],[$\bar{4}$53]	16
	(001)氯化钠	[110],[$\bar{1}$10]	101
	(001)氯化钾	[110],[$\bar{1}$10]	101
聚甲醛	(001)氯化钠	[110],[$\bar{1}$10]	19
	(001)氯化钾	[110],[$\bar{1}$10]	101

表6.2 PE/NaCl和PE/KBr附生结构关系对比表

基底	PE晶型	PE链取向方向	PE接触面	匹配参数	失配率/%
NaCl	单斜	[110],[$\bar{1}$10]	(010)	0.404/0.398	1.51
KBr	正交	[110],[$\bar{1}$10]	(110)	0.446/0.465	−4.09

§6.5 聚合物在有机化合物基底上的附生结晶

聚合物/有机化合物附生结晶体系的研究起步稍晚，系统的研究工作始于20世纪70年代初期.像聚合物/无机化合物附生体系一样，由于联苯化合物和芳香族碳氢化合物的化学、物理和晶体结构的多变性，这两类有机化合物常被选为聚烯烃、脂肪族聚酯和聚酰胺等附生结晶的基底.深入地研究表明，二维几何匹配在此类附生结晶中起着十分重要的作用.如聚乙烯在二联苯和蒽单晶上的附生结晶(图6.9和图6.10)，其附生关系分别为：

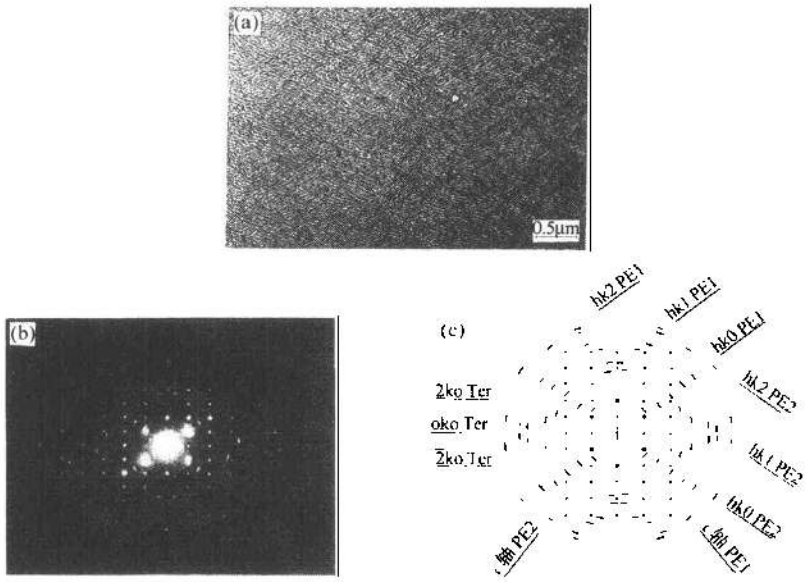


图6.9 聚乙烯在二联苯(001)晶面上附生结晶的(a)明场电子显微图，(b)电子衍射图和(c)电子衍射示意图

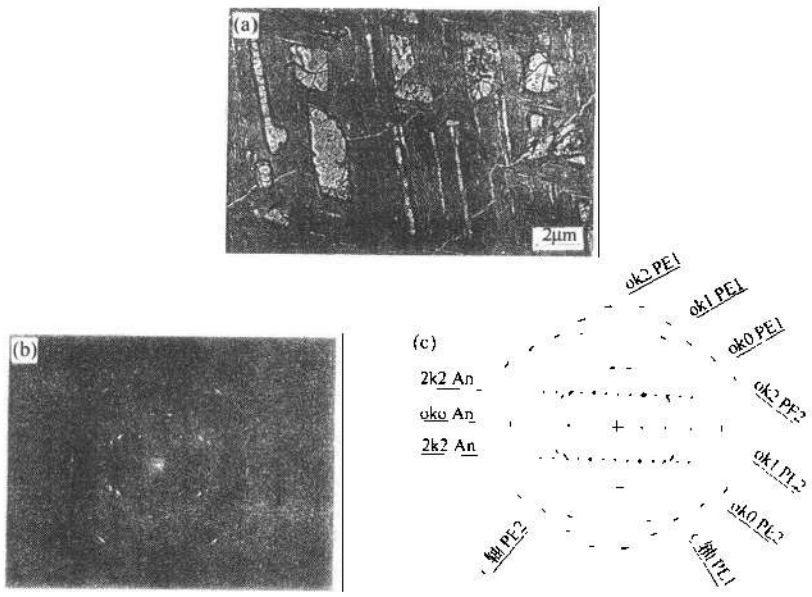


图6.10 聚乙烯在蒽(001)晶面上附生结晶的(a)明场电子显微图，(b)电子衍射图和(c)电子衍射示意图

$C_{PE}//\langle 110\rangle_{terphenyl}$, $C_{PE}//\langle 1\bar{1}0\rangle_{terphenyl}$, $(110)_{PE}//(001)_{terphenyl}$

$C_{PE}//\langle 110\rangle_{Anthracene}$, $C_{PE}//\langle 1\bar{1}0\rangle_{Anthracene}$, $(100)_{PE}//(001)_{Anthracene}$

在上述两个附生体系中，除基底在〈110〉方向的分子间距与聚乙烯 c 轴方向两倍重复单元匹配外，聚乙烯接触面内的分子链间距与基底(110)面间距也存在很好的匹配(表 6.3). Wittmann 等特别强调聚乙烯接触面的变化是为了满足匹配要求的结果.

表 6.3 聚乙烯与三联苯及蒽的附生匹配参数

基底名称	基底接触面内分子间距	聚乙烯接触面内分子间距	失配率	基底〈110〉方向的分子间距	聚乙烯链方向匹配参数	失配率
三联苯	0.460nm	0.446nm	−3%	0.491nm	0.508nm	3.5%
蒽	0.493nm	0.494nm	0.2%	0.524nm	0.508nm	−3.1%

§6.6 聚合物在聚合物基底上的附生结晶

聚合物间的附生结晶种类繁多，根据基底与附生物质的种类和作用性质，聚合物/聚合物附生结晶通常被分为三大类型，即均相附生结晶、异相附生结晶和拟态附生结晶. 下面将分别予以阐述.

§6.6.1 聚合物均相附生结晶

聚合物在同种聚合物基底上的取向结晶现象称为聚合物均相附生结晶(homoepitaxy or less frequently autoepitaxy). 从某种意义上讲，聚合物的结晶过程本身就是一种均相附生结晶，因为晶体的生长即是熔体聚合物链在已经结晶的聚合物晶体表面规则的沉积过程. 串晶结构(shish-kebab structure)则是均相附生结晶的典型示例. 如图 6.11 所示，伸展链纤维晶(shish)作为折叠链片晶(kebab)的基底致使折叠链片晶在伸展链纤维晶上附生生长，从而形成两者分子链轴取向一致的“羊肉串”结构. 结晶性高分子材料在压力或剪切应力作用下很容易形成这种结构[56~61]. 图 6.12 是搅动聚乙烯溶液形成串晶结构的电子显微图. 另外，具有纤维结构的聚合物材料部分熔融重结晶也是获得串晶结构的一种有效途径. 伸直链晶体表面熔融重结晶是导致聚合物均相附生结晶的另一示例，图 6.13 示出高压下形成的聚乙烯伸直链晶体的破裂表面(图 6.13(a))，在低于熔点温度(120℃)较短时间部分熔融重结晶后所生成的折叠链片晶(图 6.13(b)).

附生晶体和基底的分子链轴方向一致是聚合物均相附生结晶的一个普遍现象. 当然，也存在分子链不平行的特例，如，α 全同立构聚丙烯(α-i-PP)的片晶支化现象. α-i-PP 的片晶支化是一种特有而常见的现象，在稀溶液浇铸膜[62]、熔体结晶[63~66]、甚至熔融纺丝得到的纤维中[67~69]均可以观察到此现象. 对其形成机理进行了深入的研究[70~74]. 图 6.14 是 i-PP 溶液浇铸膜片晶支化的明场电子显微图. 很明显，支化片晶(子片晶)与其相应母片晶间成固定的 100°交角，支化片晶继续引发片晶支化，形成一种片晶错综交叉的网状织构. 电子衍射结果证明[62]，α-i-PP 母、子片晶的结晶学 a、c 轴在膜平面内，两者的 b 轴垂直于膜平面，以(010)晶面为接触面形成均相附生结晶. Wittmann 和 Lotz 等[75]从分子水平上对这一附生现象进行了解释. 如图 6.15 所示，α-i-PP 的(010)晶面由同手性螺

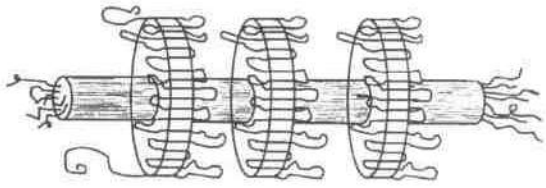


图 6.11　串晶结构示意图

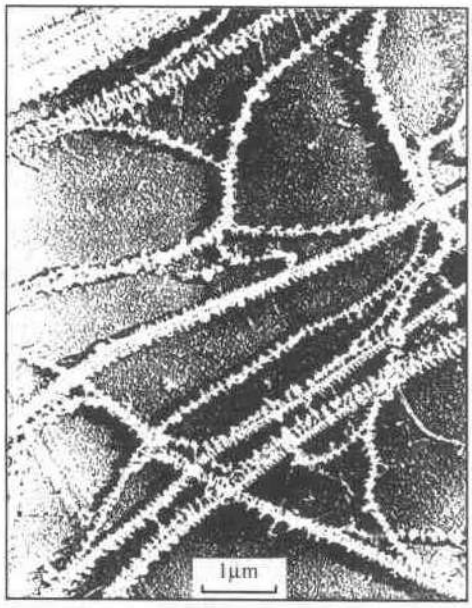
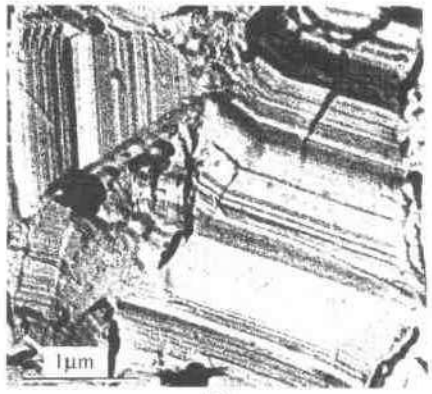
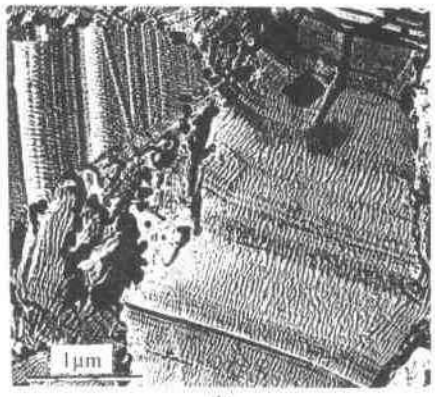


图 6.12　聚乙烯串晶结构的明场电子显微图



(a)



(b)

图 6.13　聚乙烯伸直链晶体表面部分熔融重结晶前后的明场电子显微图
(a)退火前;(b)退火后

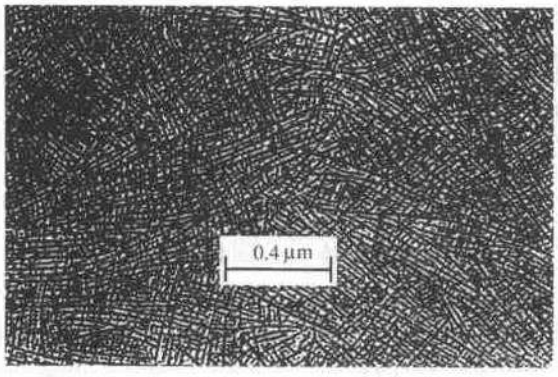


图 6.14　*i*-PP 溶液浇铸膜片晶支化的明场电子显微图

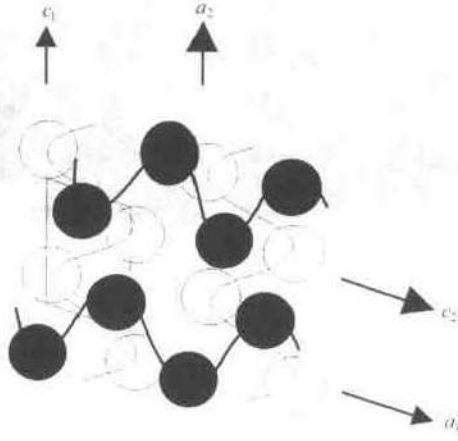


图 6.15　*α-i*-PP 片晶支化分子匹配示意图

旋构成，在其晶面上存在着有规则的凸起甲基排，如果将具有相反手性的聚丙烯螺旋链沉积在此(010)晶面上，甲基排的有利相互作用只有当沉积的聚丙烯螺旋链与作为基底的螺旋链成100°交角时才能实现。换句话说，当子片晶与母片晶的分子链成100°交角时，子片晶(010)晶面上的凸起甲基嵌入母片晶(010)晶面上甲基排形成的沟槽内，考虑到空间效应，这必然是分子链的最有利堆砌。

§6.6.2 聚合物异相附生结晶

一种结晶聚合物在另一种结晶聚合物取向基底上的附生结晶现象称为异相附生结晶(heteroepitaxy)。由于聚合物异相附生结晶异乎寻常的形态结构和力学性能的协同效应，近十几年来成为高分子物理学领域研究的热点。

聚合物间相互作用的早期研究工作主要着眼于结晶聚合物共混体系，对其异相成核现象的跟踪研究确能给出一些有关聚合物间相互作用的信息，但难以揭示这些相互作用的实质。意识到这一点，聚合物界面便成为人们关注的焦点。由于宏观尺寸的具有完整结晶学取向的聚合物基底难于得到，大都采用非取向聚合物复合体系为研究对象，观察一种聚合物在另一种聚合物非取向晶体表面上或边界上的结晶行为，通过对比基底上的聚合物和聚合物本体在相同结晶条件下的不同成核密度和形成的不同形态结构来定性说明聚合物间是否存在相互作用[76~78]。Chatterjee等利用热台偏光显微镜对此类聚合物体系进行了系统地研究[77~80]，并发现强的异相成核作用：(1)与基底和沉积物的化学结构相似性无关；(2)与基底和沉积物的链构象相似性无关；(3)与基底和沉积物的晶体结构相似性无关；(4)与基底和沉积物的晶格匹配情况无关。因此得出结论：基底和沉积物的某种结构相似性不是聚合物间产生作用的必要条件。

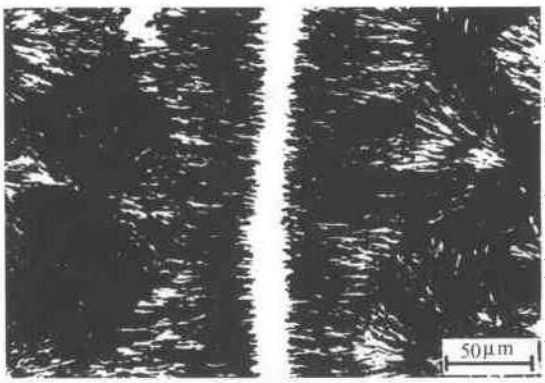


图6.16 聚己内酯(PCL)在HDPE纤维表面横穿结晶的偏光显微镜照片

随着纤维增强复合材料的发展，研究聚合物在纤维表面的结晶行为成为讨论聚合物界面相互作用的热门课题。纤维对聚合物的异相成核作用体现在聚合物在其表面形成所谓的横穿结晶(简称横晶或穿晶)[80~92]。图6.16是聚己内酯(PCL)在HDPE纤维表面横穿结晶的偏光显微镜照片。由于HDPE对PCL的强成核作用，在HDPE纤维表面PCL形成密集的晶核排，致使PCL晶体只能横向生长形成穿晶。另外，聚合物共混体系的固相拉伸或熔融纺丝样品经适当热处理也能提供聚合物间相互作用的信息。对固相拉伸HDPE/*i*-PP共混体系在高于HDPE熔点但低于*i*-PP熔点的温度范围内退火处理后，*i*-PP具有很好的单轴取向结构，而HDPE则形成与*i*-PP链轴成固定交角的交叉片晶结构[93,94]，这正是我们将要讨论的HDPE/*i*-PP间的异相附生结晶现象，只是局限于当时的理论背景，这一现象未能从附生的角度进行合理解释，而被理解为由于热收缩应力导致的聚乙烯球晶的取向生长。与此同时，技巧性制备聚合物取向薄膜方法的相继出现(参见§6.3)，使对聚合物异相附生结晶的系统研究成为可能，从面推动了

聚合物异相附生结晶研究工作的迅速发展.

1. 聚合物异相附生体系

能够产生异相附生结晶的聚合物对很多,其取向结构关系亦各不相同.根据取向关系,聚合物异相附生体系可分为平行链和非平行链两种.

平行链附生结晶,顾名思义,即沉积聚合物与基底聚合物分子链平行的取向结晶现象.这种附生结晶首先发现于具有结构相似性的聚合物间,例如,链烷烃在聚乙烯取向基底上的附生结晶.后来陆续发现不同种类聚合物间的平行链附生结晶,如聚乙烯在PTFE(图6.17)或聚甲醛(POM)取向基底上的附生结晶,聚己内酯(PCL)在聚乙烯和聚甲醛取向基底上的附生结晶等等.表6.4列出了一些平行链聚合物附生体系.

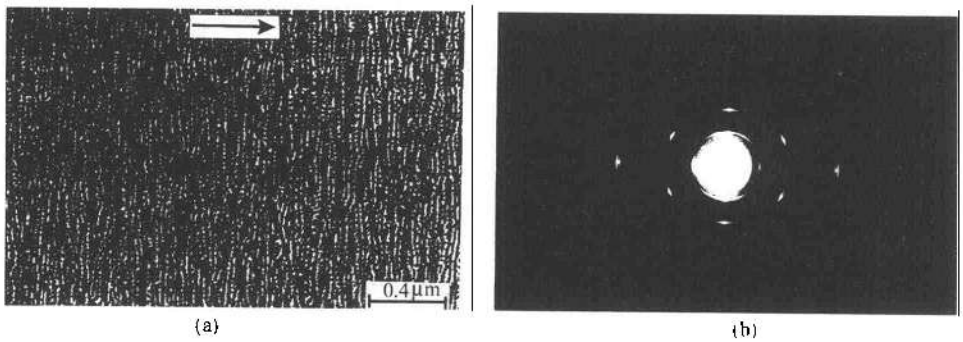


图6.17 聚乙烯在摩擦取向PTFE基底上附生结晶的明场电子显微图
(a)和电子衍射图(b)(图中箭头为两者的分子链方向)

非平行链附生结晶即附生物与基底聚合物分子链方向成一定角度交叉的取向结晶现象.表6.5给出了一些此类聚合物附生体系及其取向结构关系.由表6.5可以看到,非平行链聚合物附生结晶主要发生在具有锯齿链构象的聚合物(例如聚乙烯、聚酯、聚酰胺等)与具有螺旋链构象的全同和间同立构聚丙烯之间,其中,大部分研究工作集中在*i*-PP和锯齿链聚合物附生体系.图6.2示出聚乙烯在单轴取向*i*-PP薄膜上附生结晶的结构形态和附生取向关系,二者分子链方向成±50°交角.图6.18为间同立构聚丙烯(*s*-PP)在单轴取向HDPE薄膜上附生结晶的明场电子显微图和电子衍射图.二者分子链方向成±37°交角.应当指出,*i*-PP在PTFE基底上的附生结晶则系螺旋链聚合物间的一种附生结晶现象(图6.19),二者分子链成±57°交角.

表6.4 平行链聚合物附生体系

附生物	基底聚合物	文献
链烷烃	PE 聚癸二酸乙烯酯 POM	135,136
PE	PTFE POM	128,136,137
PCL	PE PTFE POM	85,128,138
POM	PE *i*-PP Nylon PET	137

表 6.5　非平行链聚合物附生体系

附生物	基底聚合物	取向关系	分子链夹角	文献
PE	α-PP	$(110)_{PE}//(010)_{PP}$ $[001]_{PE}//[101]_{PP}$	50°	35 53
α-PP	Nylon 6, 6,6,11,12	$(010)_{PP}//(010)_{PA}$ $[101]_{PP}//[001]_{PA}$	50°	35
PHB	α-PP	$[001]_{PHB}//[101]_{PP}$	50°	139
PCL	α-PP	$[001]_{PCL}//[101]_{PP}$	50°	140
聚六聚体	α-PP	$[001]_{PHR}//[101]_{PP}$	50°	141
PE	α-PP	$(110)_{PE}//(100)_{PP}$ $[001]_{PE}//[021]_{PP}$	37°	112
α-PP	PE	$(100)_{PP}//(hk0)_{PE}$ $[021]_{PP}//[001]_{PE}$	37°	111
α-PP	Nylon 12	$(100)_{PP}//(hk0)_{PA}$ $[021]_{PP}//[001]_{PA}$	37°	113
α-PP	PTFE	$(100)_{PP}//(100)_{PTFE}$ $[012]_{PP}//[001]_{PTFE}$	57°	142

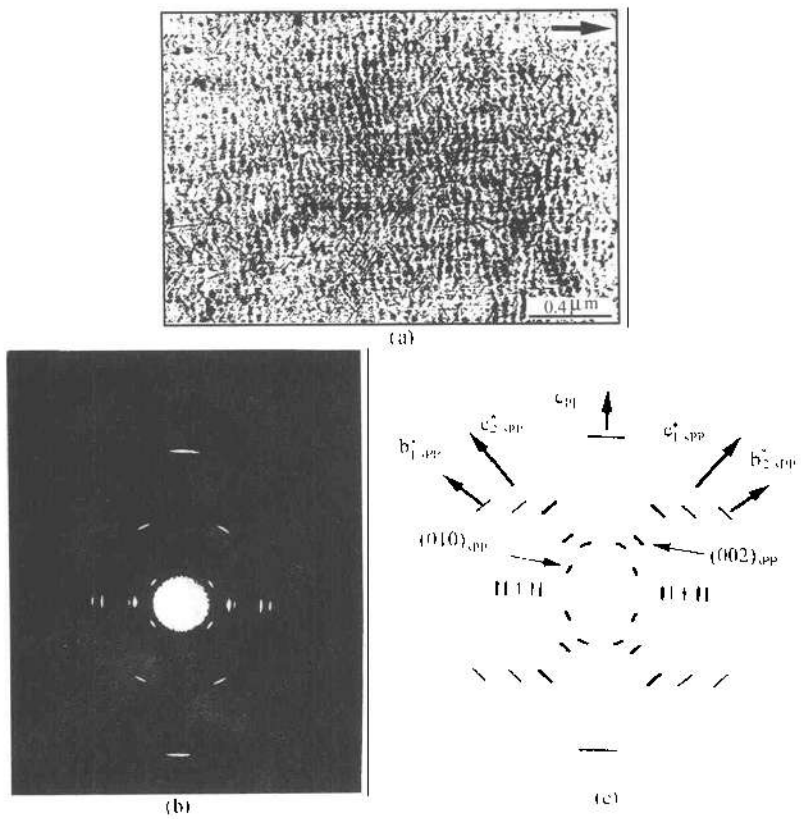
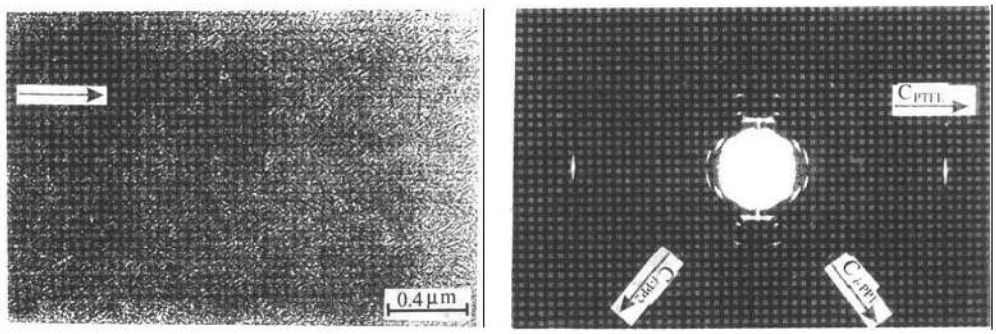


图 6.18　α-PP 在单轴取向 PE 膜上附生结晶的明场电子显微图(a)，电子显微图(b)和电子衍射示意图(c)(图中箭头方向为 PE 的分子链方向)



(a) (b)

图 6.19 聚丙烯在摩擦取向 PTFE 基底上附生结晶的明场电子显微图(a)和电子衍射图(b)(图中箭头为 PTFE 的分子链方向)

2. 聚合物异相附生结晶的理论解释

目前,对聚合物附生结晶的解释主要是以某种方式的简单几何匹配为基础.平行链附生体系由于发生附生的聚合物链相互平行地落在膜平面内,最容易实现的匹配是分子链间距离.有些附生聚合物间尚有分子链方向的匹配,如分子链方向的原子间距,从而形成具有二维匹配的附生结晶现象.大部分附生聚合物间仅能实现一个方向上的匹配,即所谓的一维匹配.例如,聚乙烯与 PTFE 的附生结晶被解释为聚乙烯(100)面的分子链间距(0.494nm)与 PTFE(100)或(010)面的链间距(0.566nm)之间的不甚完美的一维匹配(失配率为 12%).对非平行链附生体系而言,尽管附生物和基底聚合物的分子链皆在膜平面内,但两者交叉成一定角度,因此简单的分子链间距匹配不复存在.下面将分别讨论不同附生取向的几何匹配情况.

(1)锯齿链聚合物/*i*-PP 附生体系

总结表 6.5 可以发现,所有锯齿链聚合物与 *i*-PP 间的附生结晶有两个共同的特点,即:

(i)两种聚合物的分子链方向总是成固定上 50°交叉.

(ii)*i*-PP 的接触面总是其(010)晶面.

这意味着 *i*-PP 的(010)晶面在此类附生结晶中起着十分重要的作用,是产生异相附生结晶的关键.图 6.20 是 *i*-PP(010)晶面的结构示意图.*i*-PP 的(010)晶面具有凸起甲基形成的排状结构,其中[101]方向甲基排间的距离为 0.505nm,这与聚乙烯(100)面内分子链间距 0.494nm 存在着非常好的匹配(失配率仅为 2%),而且[101]方向与 *i*-PP 链方向的夹角 50°正是附生生长的聚乙烯晶体 *c* 轴与 *i*-PP 晶体 *c* 轴的交角,从而这种几何的链-排匹配被认为是产生这种附生结晶的原因.换句话说,由于这种良好的链-排匹配,聚乙烯链沿 *i*-PP[101]方向的甲基排形成的沟槽堆砌(如图 6.20 所示),从而形成两种聚合物链成 50°角固定取向的附生结构关系.

(2)锯齿链聚合物/*s*-PP 附生体系

在锯齿链聚合物/*s*-PP 附生体系中,*s*-PP 的接触面总是(100)晶面,而二者分子链成 ±37°交叉是此类附生体系的另一个共同特点.因此,*s*-PP 的(100)晶面必然是解释此类

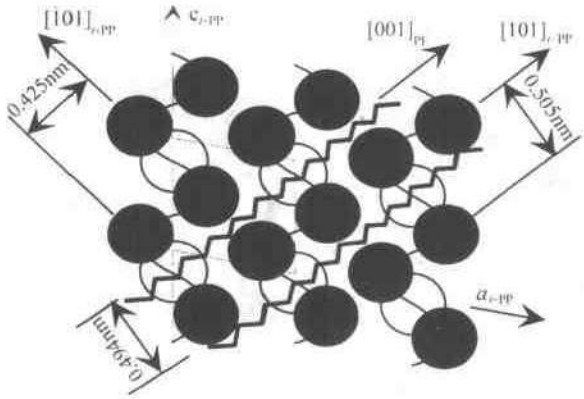


图 6.20 HDPE 分子链在 *i*-PP(010)晶面附生沉积示意图

聚合物附生的关键. *s*-PP 的(100)晶面由穿插交替的右手和左手螺旋链构成,面上有凸起的{CH_3,CH_2,CH_3}基团,如图 6.21 所示. {CH_3,CH_2,CH_3}基团本身呈长方形结构,其长边与分子链方向成±45°角. {CH_3,CH_2,CH_3}基团间又形成排状结构,{CH_3,CH_2,CH_3}基团排在 *s*-PP 的[021]方向,与 *s*-PP 分子链方向成±37°角交叉. 因此,HDPE 在 *s*-PP(100)晶面的附生结晶实际是 HDPE 分子链沿{CH_3,CH_2,CH_3}基团排取向沉积的结果,如图 6.22 所示. 考虑到{CH_3,CH_2,CH_3}基团排的间距,也即 *s*-PP(021)晶面的面间距为 0.4465nm,与 HDPE(110)晶面内的分子链间距 0.445nm 存在十分完美的匹配(失配率 0.3%). 这种附生取向关系又从其特有的链-排匹配角度得到了很好的解释,且聚乙烯在不同聚丙烯(*i*-PP 和 *s*-PP)基底上附生生长的接触面发生变化,说明几何匹配在聚合物附生结晶中的确起着非常重要的作用.

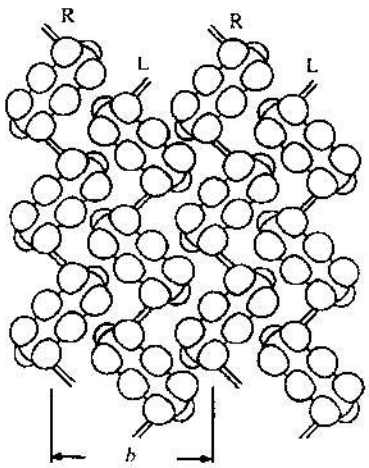


图 6.21 *s*-PP(100)晶面的结构示意图

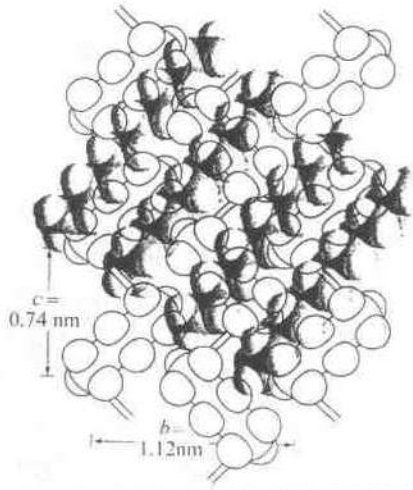


图 6.22 HDPE 分子链在 *s*-PP(100)晶面上沉积示意图

(3)PTFE/*i*-PP 附生结晶体系

PTFE 和 *i*-PP 均具有螺旋链构象,其附生取向关系与锯齿链聚合物/*i*-PP 附生体系完全不同. 在该附生体系中不仅两种聚合物的分子链交角(57°)发生变化,而且 *i*-PP 的接触面由原来的(010)变为(110)面. 对 *i*-PP 晶体结构的计算机模拟发现,其(110)晶面存在

与分子链方向成57°角的凸起甲基排，如图6.23所示.甲基排的间距(0.557nm)与PTFE的分子链间距(0.566nm)很好匹配，这自然成为这一附生结晶的理论解释.*i*-PP接触面的变化也进一步说明了链-排匹配在附生结晶中所起的作用.

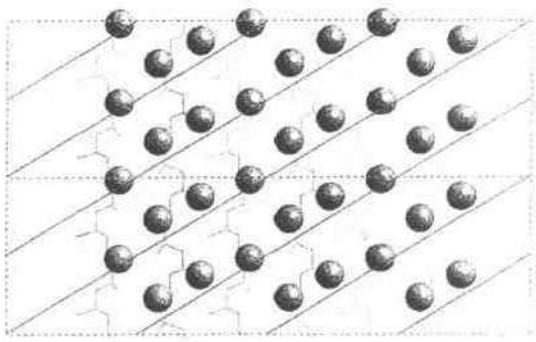


图6.23 *i*-PP(110)晶面的分子结构示意图

通过上述分析不难得出，几何匹配可以很好地解释聚合物间的特殊附生取向关系.为了强调这种匹配的作用，Wittmann和Lotz等特别指出：(i)在聚酯、聚酰胺与*i*-PP的附生结晶中，只有聚酯和聚酰胺的CH_2链段参与匹配；(ii)在以熔体拉伸取向膜为基底的附生体系中，由于基底的纤维取向性，只有那些满足匹配条件的区域，如*i*-PP的(010)晶面为暴露面的区域，才对沉积物起附生成核作用.但Petermann等根据聚乙烯在熔体拉伸聚丙烯基底上冰水淬火条件下仍然形成附生生长的微晶结构这一实验事实提出，在熔体拉伸的取向*i*-PP基底膜中仅有少量的(010)暴露面，难以满足大量附生生长的聚乙烯微晶的需求，因此，认为熔体拉伸*i*-PP的其他晶面同样对聚乙烯起取向成核作用.事实也证明*s*-PP不但在聚乙烯的(110)晶面，而且在其(100)晶面也确能形成具有同样链取向的交叉片晶结构[115].另外，聚乙烯晶体的(110)晶面内的分子链间距为0.445nm，与*i*-PP(010)晶面[$\bar{1}$01]方向的甲基排间距0.425nm也存在良好匹配(见图6.20)，然而，并无该方向上的附生结晶发生(本节第4点中将予以解释).这无疑是对匹配附生理论的冲击，同时说明几何匹配是聚合物异相附生结晶重要的、但不是惟一的决定因子.其后我们将讨论二次成核过程对附生结晶的发生所起的重要控制作用.

3. 聚合物附生结晶层的临界厚度

应当指出，附生结晶发生在基底与附生物的界面上，由于取向基底对附生物质的特殊作用，两者间保持着固定的取向关系，且附生物具有固定的接触面.例如，聚乙烯/*i*-PP附生体系，聚乙烯的(100)晶面是其与*i*-PP基底的固定接触面(参见§6.2.3).此时聚乙烯的*b*、*c*轴落在其与*i*-PP基底接触的平面内，且*c*轴与*i*-PP的*c*轴成固定的50°角，其*a*轴则垂直于附生接触面，这样形成附生取向的聚乙烯结晶层.现在的问题是*i*-PP基底上的附生聚乙烯晶体可以有多厚？即附生聚乙烯能沿其*a*轴生长多高？由于聚合物结晶是通过聚合物链的有规折叠和堆砌来实现的，结合聚合物的半结晶特点，聚合物晶体的横向宽度自然不会是无限的，也就是说附生沉积物存在一个临界厚度.在实际应用中，不仅确定特殊的附生取向关系非常重要，而且确定附生取向层的厚度也同样具有重要意义.

众所周知，聚合物链的规整性直接影响其结晶行为，如链的折叠长度和晶体的横向宽度等，这无疑是影响聚合物的附生结晶的一个因素，尤其是聚合物的附生层厚度，因此不同聚合物的附生层厚度自然不会相同.另外，结晶动力学是控制聚合物结晶过程的关键因素，对聚合物的附生结晶也必然存在着不可忽略的影响.下面将讨论链规整性和结晶动力学对聚合物附生结晶的影响.

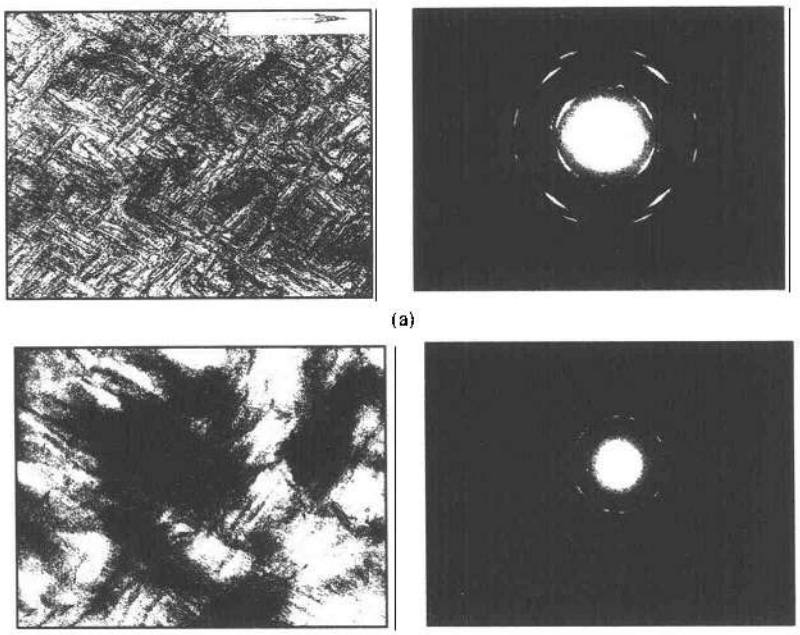


图 6.24　HDPE/*i*-PP 复合膜的明场电子显微图和相应的电子衍射图

图中箭头向为 *i*-PP 的分子链方向，复合膜中 HDPE 的厚度分别为：(a)250nm；(b)500nm

(1)链规整性对聚合物附生层厚度的影响

为了讨论链规整性对聚合物附生结晶的影响，高密度聚乙烯(HDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)被选作研究对象，以跟踪其在 *i*-PP 取向基底上的结晶行为。三种聚乙烯的差异在于链的支化程度，HDPE 系线性高分子，基本无支链，LLDPE 仅含一定量分布比较均匀的短支链，LDPE 则支化严重，且支链分布不均，长短不一，长支链上又带有短支链。也就是说，HDPE 链规整性最好，其次是 LLDPE，LDPE 则最差。对不同聚乙烯在高取向 *i*-PP 基底上的结晶过程和形成的形态结构研究发现[97]：在 *i*-PP 取向基底上的 HDPE 附生结晶最容易实现，且附生层厚，如图 6.24 所示，样品加热至 150℃，恒温 10min，然后于室温淬火，在该处理条件下，其附生层厚可达 250nm；同样处理条件下，LLDPE 也易于发生附生结晶，但最大附生层厚度不超过 120nm，如图 6.25 所示；相比之下，LDPE 在 *i*-PP 取向基底上的附生结晶则较难实现，且附生层厚度非常薄，约为 30nm(见图 6.26)。

(2)结晶动力学对聚合物附生结晶的影响

根据匹配原理，缓慢结晶过程(低过冷度)将有利于沉积物的取向排列，即有利于附生结晶。实验结果证明小分子化合物完全符合这一规律，慢速降温导致完整的附生结晶。但对聚合物体系则恰恰相反，快速结晶反而对附生有利。上一节已经提到，室温淬火条件下 *i*-PP 取向基底上的 HDPE 附生层可厚达 250nm。随降温速率的降低或等温结晶温度的提高[98]，其附生层厚度明显减薄。如将 HDPE/*i*-PP 复合膜加热至 150℃滞留 10min，然后以 0.5℃/min 的速度缓慢降至室温时，HDPE 的附生层则约为 120nm 厚，且此时的附生取向性已经不是很好，如图 6.27 所示，衍射图中的聚乙烯以衍射弧的形式出现。熔体等温结晶

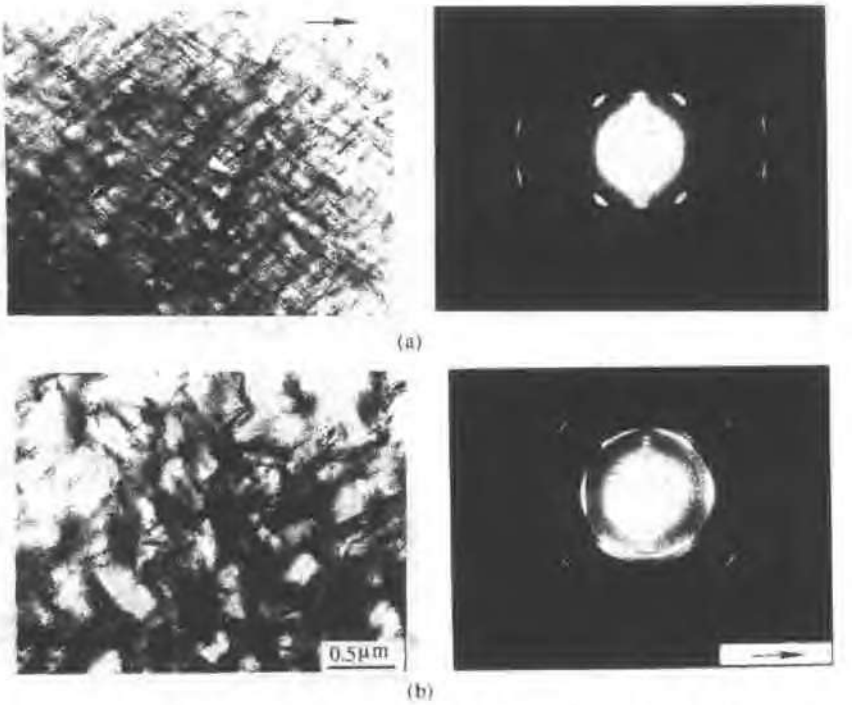


图 6.25　LLDPE/*i*-PP 复合膜的明场电子显微图和相应的电子衍射图
(图中箭头方向为 *i*-PP 的分子链方向)，复合膜中 LLDPE 的厚度分别为：(a)120nm；(b)150nm

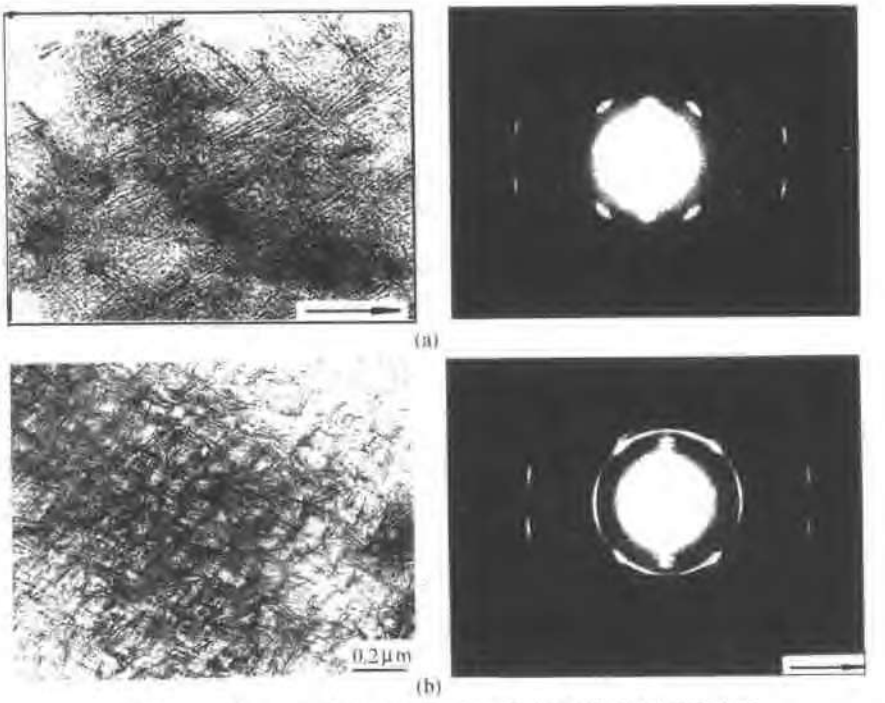


图 6.26　LDPE/*i*-PP 复合膜的明场电子显微图和相应的电子衍射图
(图中箭头方向为 *i*-PP 的分子链方向)，复合膜中 LDPE 的厚度分别为：(a)30nm；(b)60nm

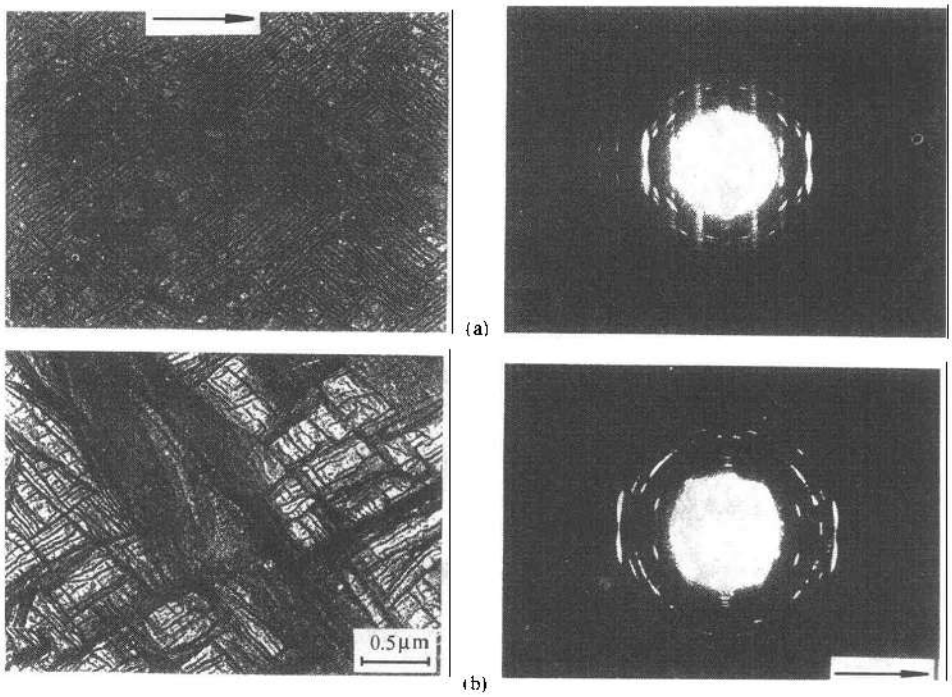


图 6.27 HDPE/*i*-PP 复合膜的明场电子显微图和相应的电子衍射图
(图中箭头方向为 *i*-PP 的分子链方向). 复合膜中 HDPE 的厚度分别为:(a)60nm; (b)120nm

得到类似的结果,相对低温有利于附生,高温则不利. 对 HDPE/*i*-PP 附生体系,在低于 120℃ 等温结晶时,得到非常好的附生结晶. 如结晶温度提高到 124℃,则 HDPE 附生层厚度仅为 100nm(图 6.28). 当结晶温度为 125℃ 时,HDPE 的附生层厚度则不足 50nm[99],如图 6.29 所示,仅在 HDPE 很薄的区域(图的左下角)可观察到不甚完美的 HDPE 附生交叉片晶,而在较厚的右上角(HDPE 约 50nm 厚)则根本无附生可言. 若等温结晶温度超过 125℃,尽管 HDPE 薄的区域取向 *i*-PP 片晶清晰可见,但 HDPE 晶体却是无规沉积的(图 6.30),说明在此条件下 *i*-PP 对沉积在其上的 HDPE 根本无取向成核作用. 上述结果用几何匹配理论根本无法解释,而后面将讨论的二次成核控制作用将对这些现象给予很好的理论说明.

4. 聚合物附生结晶的取向成核和晶体生长

像小分子物质一样,聚合物结晶也分为晶核形成和晶体生长两个阶段,形态结构反映的是整个结晶过程的总结果. 对聚合物附生体系研究通常采用复合膜,最终观察到的是取向基底上附生生长的沉积物的形态,无法区分聚合物附生结晶的成核和生长两个阶段. 将聚合物置于一种能诱导其附生结晶的取向聚合物基底和对其无附生成核作用的基底(如玻璃、碳膜或云母)的边界上,通过观察其在取向基底边界上的结晶行为能够将聚合物异相附生结晶的成核和晶体生长两个过程区分开来. 图 6.31 是 HDPE 在取向 *i*-PP 膜与玻璃边界上重结晶后的原子力显微像[100]. 很明显,取向 *i*-PP 基底上的 HDPE 由于 *i*-PP 的取向成核作用形成相互交叉的附生片晶,玻璃上的 HDPE 则形成无规取向的杂乱片晶.

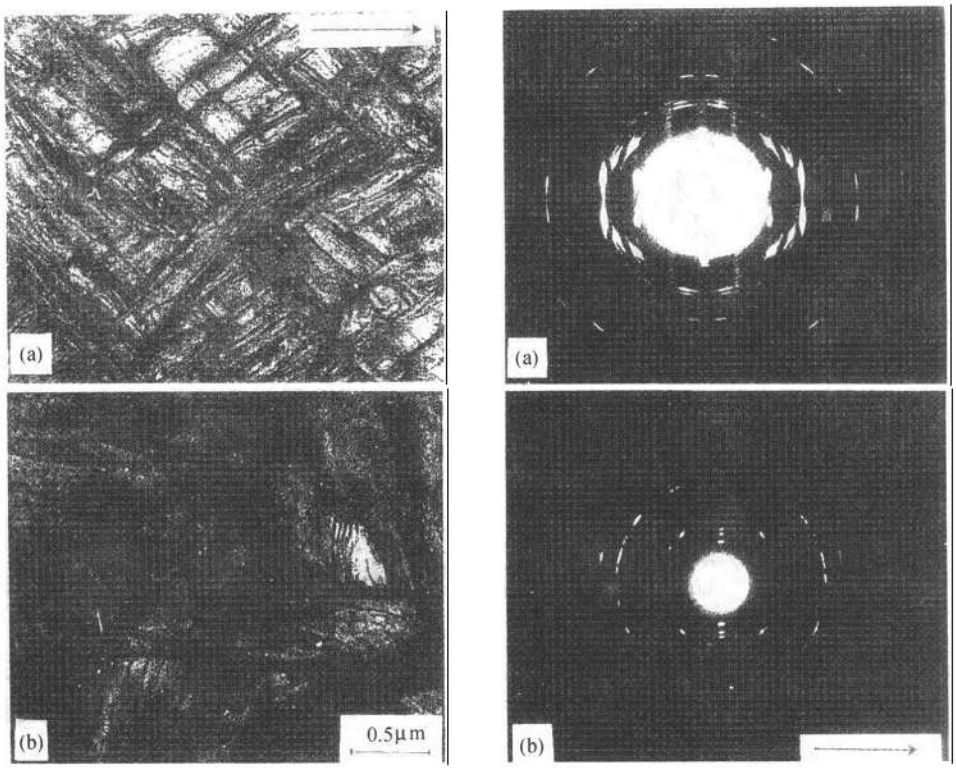


图 6.28　HDPE/*i*-PP 复合膜的明场电子显微图和相应的电子衍射图
（图中箭头方向为 *i*-PP 的分子链方向）. 样品的热历史为加热至 150℃ 恒温 10min，
然后在 124℃ 等温结晶 5h 复合膜中 HDPE 的厚度分别为：(a)100nm；(b)120nm

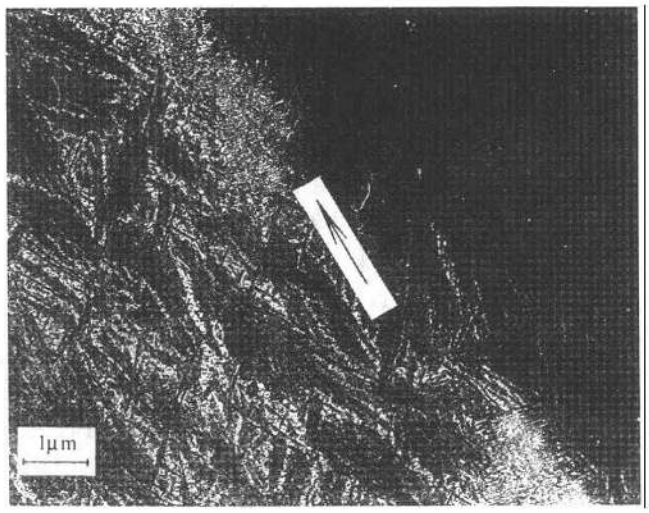


图 6.29　125℃ 等温结晶条件下，HDPE/*i*-PP 复合膜的明场电子显微像
（图中箭头方向为 *i*-PP 的分子链方向）
图的左下角 HDPE 膜厚约为 30nm，右上角的 HDPE 约 50nm 厚

在 *i*-PP 与玻璃的边界上可清楚观察到附生生长的 HDPE 片晶从 *i*-PP 基底延伸到玻璃

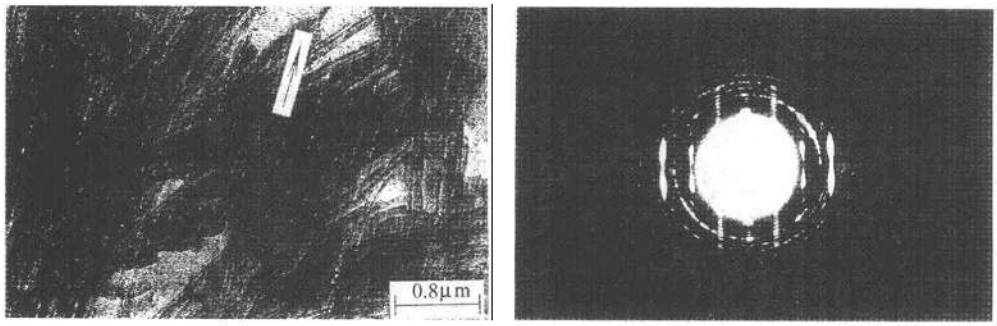


图 6.30　126℃等温结晶条件下 HDPE/*i*-PP 复合膜的明场电子显微像(a)和相应的电子衍射图(b)
(图中箭头代表 *i*-PP 取向基底的分子链方向)

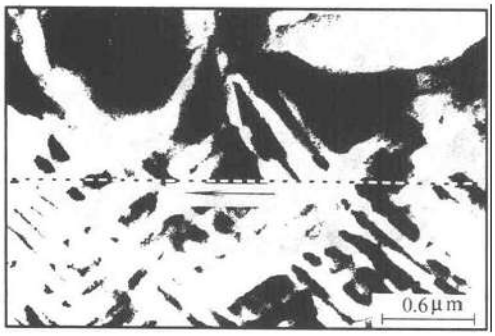


图 6.31　HDPE 在 *i*-PP 取向膜和玻璃基底边界上熔融重结晶后的原子力显微像(*i*-PP 取向膜在图的下半部分，其分子链方向由箭头指出，图中虚线代表 *i*-PP 基底的边界)

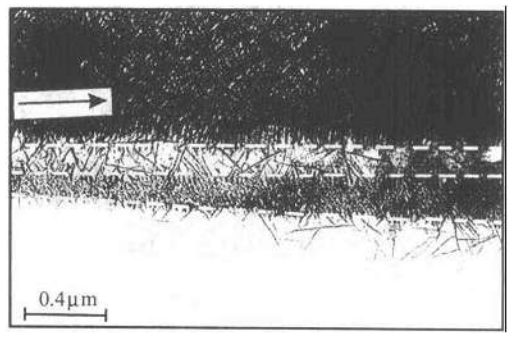


图 6.32　*i*-PP 在 HDPE 取向膜和碳膜基底边界上熔融重结晶后的电子显微像(其分子链方向由箭头指出，图中虚线代表 HDPE 基底的边界)

基底上，玻璃上取向生长的 HDPE 晶体与 *i*-PP 基底自然无直接匹配关系，而是 *i*-PP 边界上或边界附近的 *i*-PP 晶体诱导的 HDPE 取向晶核致使其晶体穿过 *i*-PP 基底边界生长的结果，同时说明 *i*-PP 基底上 HDPE 的取向成核先于玻璃基底上 HDPE 的本体成核。这种附生生长的聚合物片晶穿过取向聚合物基底边界向外延伸的现象在 *i*-PP/HDPE 和 PCL/HDPE 体系中均被观察到(图 6.32 和 6.33)。这一结果说明几何匹配并不控制附生结晶的整个过程，它对附生结晶的作用只体现在取向核的形成阶段。取向晶核一旦形成，结晶生长将自发进行，不再受匹配情况的影响。这是聚乙烯在纤维取向和(010)晶面为暴露面的 *i*-PP 基底上形成同样附生取向结构的原因。与此同时，考虑到晶体的生长有一最快方向，薄膜晶体的最快生长方向通常落在膜平面内，结合 HDPE 的最快生长方向是其结晶学 *b* 轴方向，HDPE 分子链在(100)面内的折叠将优先于在(110)晶面内的折叠，因此，HDPE(110)晶面与 *i*-PP 基底接触的附生现象被抑制。

成核和晶体生长的区别看待使对聚合物附生结晶有了更深入的认识，解释了一些仅靠几何匹配无法解释的实验现象。尽管尚未涉及缓慢结晶过程(低过冷度)不利于聚合物附生结晶这一反常现象的实质，但我们可从中得到启发，对这个问题的解决应从成核阶段入手。

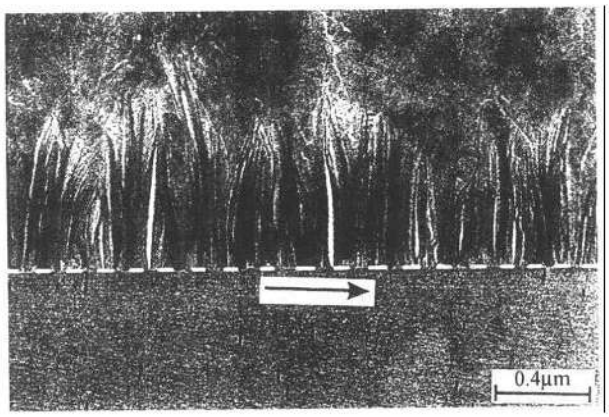


图 6.33　PCL 在 HDPE 取向膜和碳膜基底边界上熔融重结晶后的电子显微像
(HDPE 取向膜在图的下半部分，其分子链方向由箭头指出 图中虚线代表 HDPE 基底的边界)

5、二次成核对聚合物附生结晶的影响

聚合物结晶只能在过冷状态下实现，且只有当高分子链规则排列起来生成足够大的、热力学稳定的晶核时，晶体的生长才能进行. 对此现象的正确理解需分析聚合物的结晶过程[101]. 结晶过程的热力学方程可表示为：

$$\Delta G = G_{\text{crystal}} - G_{\text{melt}} \tag{6.1}$$

式中，ΔG 为结晶过程的自由焓(Gibbs 自由能)，仅当 ΔG 为负值时，结晶才有可能进行. 由于任何晶体的形成均有开始，而开始阶段晶粒的体积小但比表面积却很大，如考虑表面效应，晶体的总自由焓应精确地表示为：

$$G_{\text{crystal}} = G_{\text{bulk}} + \sum \sigma A \tag{6.2}$$

其中，G_{bulk}是不考虑表面效应的晶体自由焓，σ 是比表面自由能，A 为晶体的表面积. 这样结晶过程热力学方程(6.1)式变为：

$$\Delta G = \Delta G_{\text{v}} + \sum \sigma A \tag{6.3}$$

式中，ΔG_{v} 代表本体的自由焓变化，在温度低于熔点时，即处于过冷状态，该项小于零. 求和项 $\sum \sigma A$ 涉及整个表面. 由于比表面自由能 σ 是正值，所以只有处于过冷状态 ΔG 才有可能小于零，也就是说，聚合物结晶只能在过冷状态实现. 在聚合物熔体降温过程中，能够引发晶体生长的热力学稳定晶核形成前有一个 ΔG 大于零的过程，且 ΔG 有一个极大值，与此对应的晶核称为临界核. 图 6.34 给出了成核阶段 ΔG 随晶核尺寸变化的示意图. 临界核的左侧被称作亚临界核或胎核(subcritical nuclei or embryos)，右侧 ΔG 仍为正值的区域相应的晶核称为超临界核(supercritical nuclei)，对应于 ΔG 小于零的晶核称为稳定核或小晶体. 这种从非晶态到晶体生长的初始过程被定义为

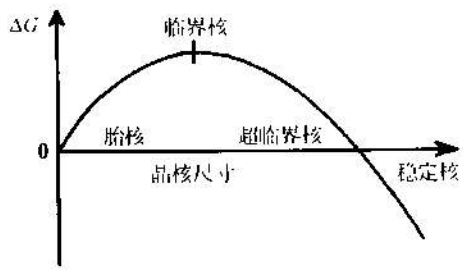


图 6.34　成核阶段 ΔG 随晶核尺寸变化示意图

一级成核.

在分子水平上平滑晶的体表面上新晶体的生长须经过一个二次成核过程. 二次成核与一级成核相似,只是二次核系二维均质核,如图 6.35 所示. 由于二次核的形成需增加的晶体表面积较少,因此易于引发晶体的生长. 除此之外,还有三次成核,所谓的三次成核是指在已经存在晶体的拐角处形成的晶核.

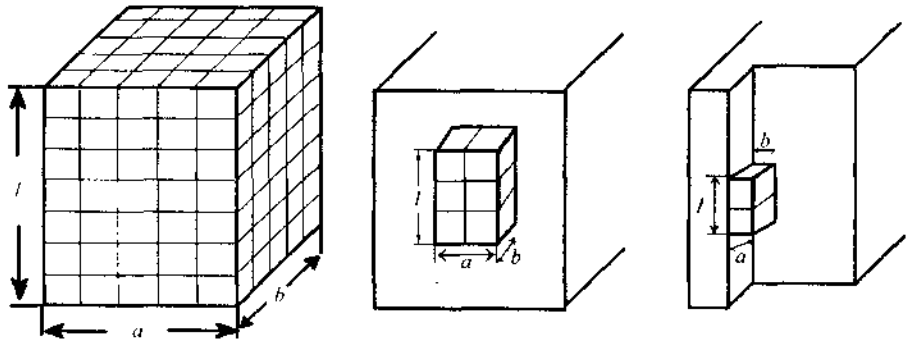


图 6.35 三种不同晶核示意图

(a) 一级核; (b)二次核; (c)三次核

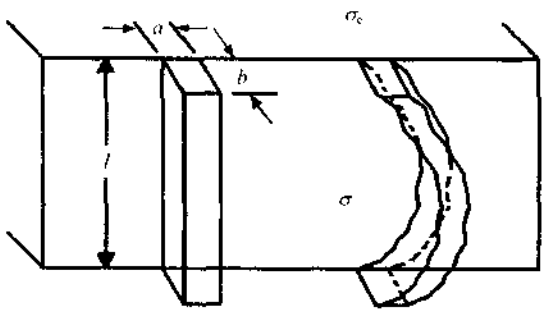


图 6.36 附生结晶过程的二次成核示意图

聚合物附生结晶是一种结晶聚合物在另一种聚合物平滑晶体表面上的结晶行为,晶体是在二次核的基础上生长的,一级成核可不予考虑[102,103]. 根据 Hoffmann-Lauritzen 理论[104,105],热力学稳定的晶核可视为单一链杆(single stem),如图 6.36 所示. 核的稳定性靠获得某临界长度来实现,此临界核长度 l 与过冷度(ΔT)间有如下关系:

$$l = -\frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H_f \Delta T} + \delta l \qquad (6.4)$$

其中,σ_e 为折叠表面自由能,T_m^0 为平衡熔点,ΔH_f 为在平衡熔点的熔融热. 此处,l 既是稳定核的临界长度也代表片晶的厚度. (6.4)式意味着对给定的结晶温度只有形成长度为 l 的晶核时,晶体的生长才是可能的. 这对聚合物异相附生结晶仍然成立,尽管由于两种聚合物表面能的不同,该长度可能需做适当修正.

下面讨论聚合物附生结晶的二次成核过程热力学. 附生聚合物沉积过程的表面能($2bl\sigma$)将被沉积过程释放的融化能(energy of fusion $abl\Delta G_f$)部分抵消. 假定附生聚合物并非以完全有序(伸展链)形式而是部分有序沉积于基底晶体上,如图 6.36 右半部分所示,那么将仅有部分融化能($\Psi abl\Delta G_f$)在沉积过程释放出来,剩余的部分($\Delta\phi_2$)只能在晶格定位(lattice registry)时释放. 这一过程的热力学表达式为[106]:

沉积:
$$\Delta\phi_1 = 2bl\sigma + \Psi abl\Delta G_f \qquad (6.5)$$

晶格定位：

$$\Delta\phi_2 = (1 - \Psi)abl\Delta G_f \tag{6.6}$$

其中，Ψ 为大于零小于 1 的系数. 显然，$\Delta\phi_1$ 是稳定晶核形成的能垒. 式(6.5)中第一项是表面能项，大于零，不利于晶体的生长；第二项为负值，是结晶进行的动力.

现在考虑基底对聚合物附生成核的影响. 由于聚合物的链折叠特征和半结晶性，聚合物晶体通常表现为具有一定厚度的片晶结构，片晶与片晶之间是分子链无规排列的非晶区，如图 6.37 所示. 假设基底的片晶厚度为 l'，那么基底晶体在沉积物附生取向方向（即匹配方向）的最大有效尺寸为：$l'/\cos\theta$. 若 $l < l'/\cos\theta$，则链将沉积，形成临界核. 如 $l > l'/\cos\theta$，则沉积在基底非晶区的聚合物链对融化能项无任何贡献，而其对表面能项的贡献却是不变的，这样，式(6.5)变为：

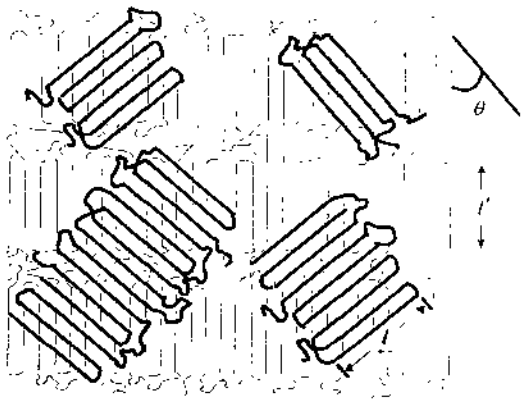


图 6.37 聚合物折叠链晶体和附生聚合物在折叠链晶体上的链沉积示意图

$$\Delta\phi_1 = 2bl\sigma + \Psi ab\Delta G_f l'/\cos\theta \tag{6.7}$$

这意味着式中能够促进结晶进行的第二项的绝对值比正常结晶情况减少了 $\Psi ab\Delta G_f(l - l'/\cos\theta)$，晶体的生长必然被抑制，从而不可能有附生结晶发生. 也就是说，基底在匹配方向的晶体尺寸大于附生物晶体的片晶厚度是产生附生结晶的必要条件. 根据这个结论，低过冷度不利于附生结晶的反常现象便不难理解了. 以 HDPE 在 i-PP 基底上 126℃ 等温结晶为例，由于此时 i-PP 晶体在匹配方向的尺寸($15/\cos 50^\circ \approx 24$nm)明显小于 HDPE 在该结晶温度下的片晶厚度(约 30nm)，因此不可能产生附生结晶.

为了进一步证明该结论的正确性，选用具有不同片晶厚度的 i-PP 高取向膜作为基底，在同样热处理条件下跟踪观察 HDPE 在其上的结晶行为. 当 i-PP 基底片晶较厚时(18nm)，HDPE 附生生长形成完美的交叉片晶织构，而 i-PP 基底片晶较薄时(13nm)，HDPE 熔融重结晶后呈无规取向，无附生结晶现象出现，如图 6.38 所示. 这说明二次成核对聚合物附生结晶的产生与否的确起控制作用.

综上所述，可以得出如下结论：

(1)聚合物异相附生结晶同聚合物本体结晶一样，分晶核形成和晶体生长两个阶段. 几何匹配不控制整个附生过程，只在取向晶核的形成阶段起控制作用，是决定附生物与基底接触面和附生晶体取向的关键因素. 由于它的作用，聚合物附生结晶总是力求发生在具有最佳匹配的晶面内. 但应当指出，对几何匹配的要求并非很苛刻，在最佳匹配无法实现的情况下，匹配较差的基底晶面也可诱导附生物取向结晶.

(2)聚合物附生结晶的晶核形成系二次成核过程，附生结晶二次核形成的必要条件是基底聚合物在附生取向方向的晶体尺寸大于附生聚合物的片晶厚度. 二次成核是聚合物产生附生结晶的一个苛刻控制因素，在二次成核条件不能得到满足的情况下，无论如何完美的匹配皆不可能诱发聚合物的附生结晶.

(3)结晶动力学对聚合物附生结晶有很大影响，主要体现在聚合物附生结晶层的厚度

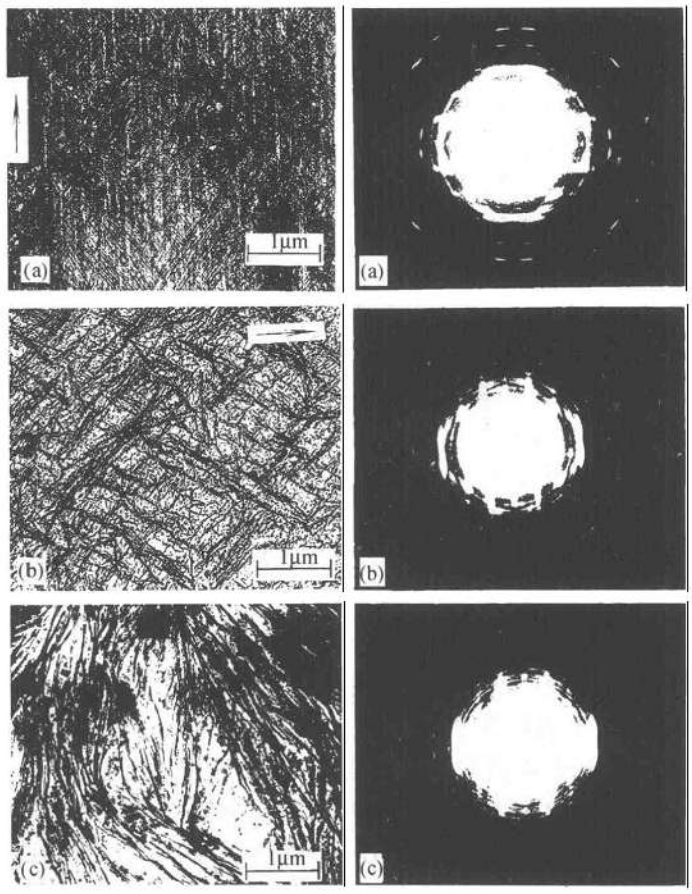


图 6.38 HDPE 在不同片晶厚度 γ-PP 基底上熔融重结晶后的明场电子显微图和电子衍射图(图中箭头方向指示 γ-PP 的分子链方向)样品的热历史为:加热至 140℃恒温 10min,然后以 0.1℃/min 的速度降至室温 γ-PP 基底的片晶厚度分别为:(a)18nm; (b)15nm; (c)13nm

随降温速率的减小或等温结晶温度的提高明显减薄.另一方面,由于附生聚合物的片晶厚度随过冷度的降低而增厚,低过冷度不利于聚合物异相附生结晶的产生.

(4)附生聚合物链的规整性对其附生结晶亦存在影响,同样条件下,随链规整性的降低实现其附生结晶的难度增加,附生层厚度亦明显下降.

§6.6.3 聚合物拟态附生结晶

除均相和异相附生结晶外,另外一种附生结晶称为拟态附生结晶(graphoepitaxy or arrifical epitaxy),它属于结晶物质在晶体或非晶材料形成的拓扑表面上的取向结晶现象,如规则的光栅可作为不少结晶物质的基底,诱导其拟态附生而取向结晶.Sheftal 和 Bcouzynin[116,117]是该领域的开拓者.像其他两类附生结晶一样,对拟态附生结晶研究也是首先出现在小分子体系,然后发展到聚合物领域[118,129].

聚合物在摩擦产生的聚合物基底膜上附生生长是聚合物间拟态附生结晶的典型示例.例如,许多热塑性聚合物、液晶聚合物和生物大分子均可在摩擦取向的 PTFE 薄膜上拟态附生结晶[129].聚合物熔体拉伸膜在研究聚合物异相附生结晶时,由于其纤维取向特征无法确定基底的实际作用面,显得不尽人意.然而,在聚合物拟态附生结晶中则表现出它的独特之处.原子力显微镜研究结果表明,熔体拉伸取向膜的晶体表面存在沿其链轴方向纳米量级的起伏,即具有如图 6.39 所示的表面沟槽结构,这为其他聚合物的拟态附生结晶提供了基础.HDPE/*s*-PP 复合体系中两种聚合物分子链轴平行的附生现象即为 HDPE 在 *s*-PP 熔体拉伸膜上的拟态附生结晶.此类聚合物复合体系的最大特点在于在适当条件下聚合物异相和拟态附生结晶可在同一基底上同时出现(图 6.40).这便于对两种不同附生结晶进行对比研究,加深对聚合物附生结晶的理解.再如 HDPE/*i*-PP 复合体系,在通常采用的热处理条件下,仅有 HDPE 在熔体拉伸 *i*-PP 取向基底上的异相附生现象发生.但在冰水淬火得到的样品中则可同时观察到 HDPE 与 *i*-PP 间的异相和拟态两种取向结构,如图 6.41 所示.通常条件下,在从熔融态到结晶态的过程,HDPE 在 *i*-PP 基底上的异相附生结晶占主导地位,首先发生.当快速将基底上的 HDPE 熔体淬火于冰水时,异相附生取向晶核的形成速度已经不能满足该条件下晶体生长的要求,拟态附生结晶的作用便被体现出来.这说明聚合物间异相附生结晶作用强于相应的拟态附生结晶.

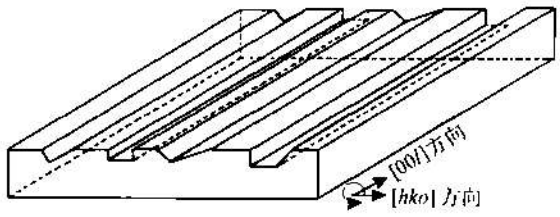


图 6.39 熔体拉伸聚合物取向膜的表面拓扑结构示意图

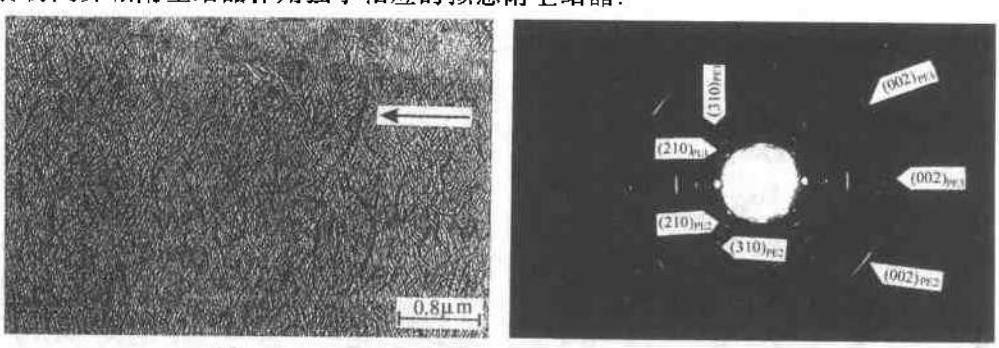


图 6.40 HDPE 在 *s*-PP 基底上熔融重结晶后的明场电子显微图(a)和电子衍射图(b)
(图中箭头方向指示 *s*-PP 的分子链方向).样品的热历史为:加热至 150℃ 恒温 10min,然后直接降至室温

对 HDPE/*i*-PP 冰水淬火膜的退火实验表明,分子链与 *i*-PP 链方向平行的 HDPE 拟态附生晶体处于亚稳定状态[130].在退火温度低于 125℃ 时,除片晶尺寸增大,晶体的取向性提高外,两种附生现象仍然并存(图 6.42).当退火温度超过 125℃ 时,HDPE 与 *i*-PP 分子链平行的拟态附生晶体消失,异相附生关系则保留依旧(图 6.43).这说明在亚稳态拟态附生和稳定的异相附生晶体间存在一势垒,退火温度高于 125℃ 时,分子链能够获得足够动能绕过这一势垒而实现亚稳的拟态附生晶体向稳定的异相附生晶体的转变,即固相重结晶过程.这里应该指出的是,由于固相重结晶过程仅涉及晶体的区域熔融和瞬即结晶现象,其产生的片晶折叠厚度明显小于相应温度熔体结晶的片晶厚度.因此,与熔融重结

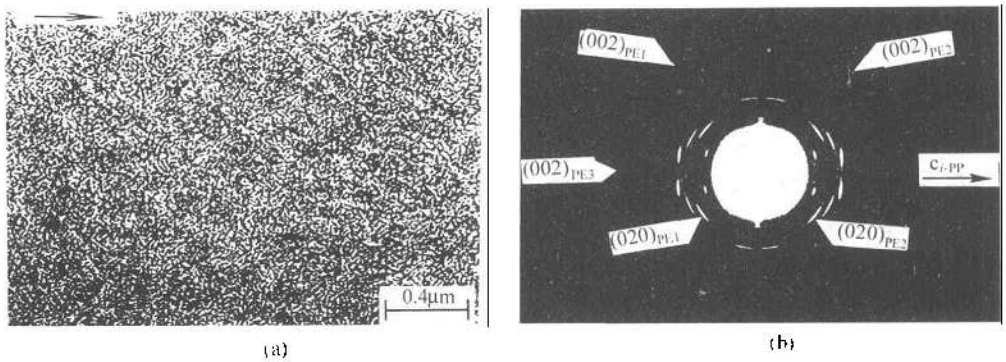


图 6.41　冰水淬火条件下 HDPE 在 i-PP 熔体拉伸膜上异相和拟态附生结晶的明场电子显微图(a)和电子衍射图(b)(箭头指示 i-PP 的分子链方向)

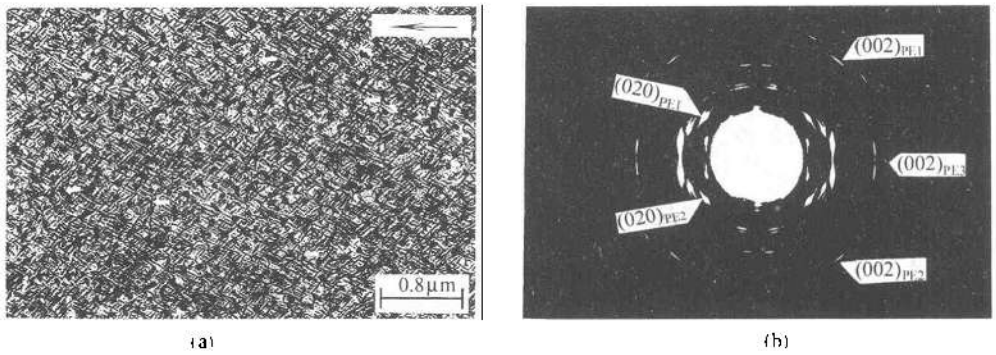


图 6.42　HDPE/i-PP 冰水淬火膜 124℃ 退火后的明场电子显微图(a)和电子衍射图(b)

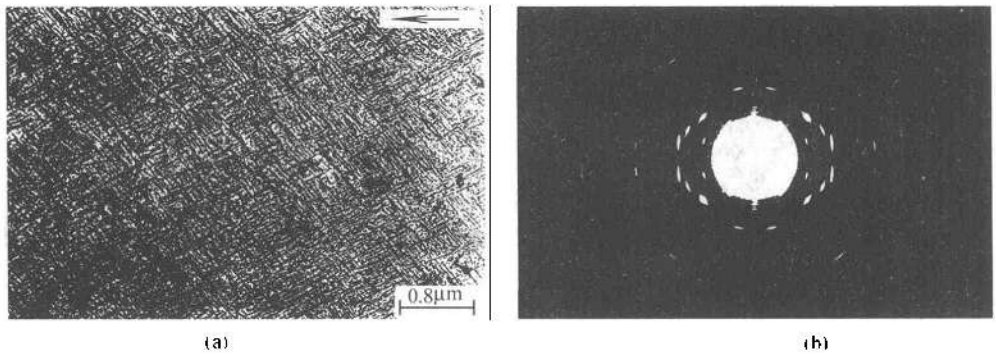


图 6.43　HDPE/i-PP 冰水淬火膜 126℃ 退火后的明场电子显微图(a)和电子衍射图(b)

晶过程不同，在高于 125℃ 的热处理条件下，异相附生结晶仍可发生。

上面仅给出了一些聚合物拟态附生结晶的例子，通过比较聚合物拟态和异相附生结晶讨论了拟态附生结晶形成的难易程度和稳定性等，至于拟态附生结晶的产生机理尚众说不一，主要提法有如下几种[132]：

(1)基底表面拓扑起伏作用下的取向结晶；

(2)表面张力作用下的取向结晶；

(3)热力学、拓扑和其他表面起伏等宏观因素联合作用下晶体有方向性生长；

(4)各向异性形变作用下的取向结晶.

这里应该强调的是上述几种提法并不是一成不变的.首先,在某种程度上各种机理的本身仍不十分清楚;其次,每种提法还可能再细化;另外,拟态附生结晶起因于上述不同提法的结合也是可能的.随着对聚合物拟态附生结晶的深入研究,最后必将有新的机理提出.

§6.7 聚合物附生结晶对材料力学性能的影响

在引言中已经提到,形态结构是决定材料力学性能的关键因素,从不寻常的附生取向结构不难联想到其特殊的力学性能.事实证明,附生聚合物体系的力学性能确有提高[133],且存在明显的协同效应,如图 6.44 所示.产生这一现象的原因有二:其一,聚合物附生的晶体间存在强的物理作用(范德华力),从而增强了附生体系中两种晶体间的黏结力[134];其二,在聚合物异相附生体系中,由于特殊的附生取向关系使两种聚合物的片晶

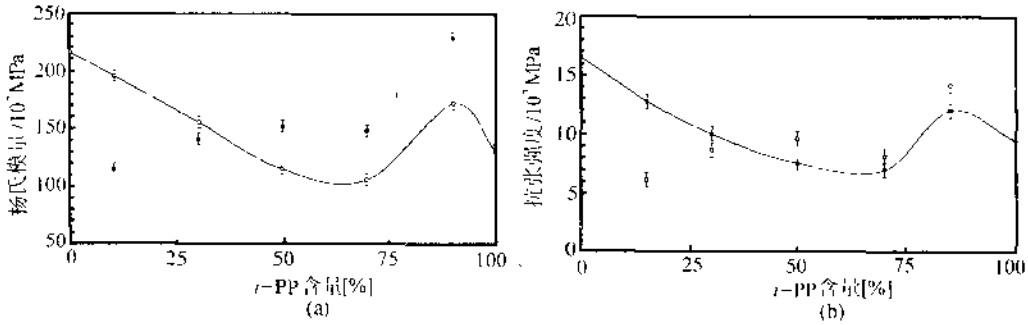


图 6.44 HDPE/i-PP 共混物熔体拉伸膜退火前、后杨氏模量(a)和抗张强度(b)随 i-PP 含量的变化
(图中实线为退火前,虚线为退火后结果,退火温度为 150℃)

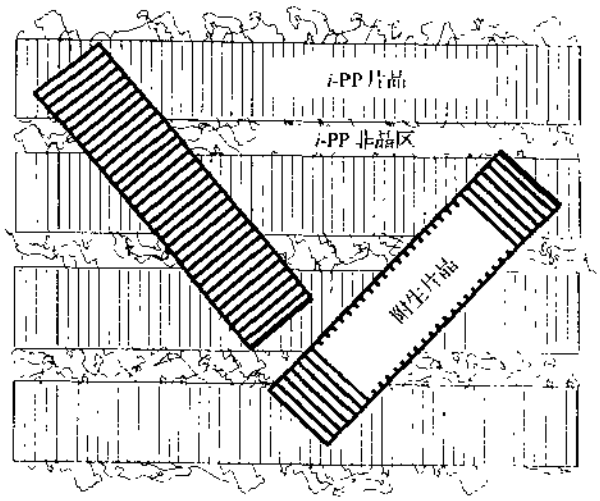


图 6.45 聚合物异相附生结晶结构关系示意图

形成大角度交叉的编织结构，如图 6.45 所示.这样两种聚合物片晶分别成为连结对方晶区和非晶区的桥梁，而非晶区往往是材料力学性能的弱点，这种晶区的架桥连结势必使两者的弱点均得到加强，从而产生力学性能的正协同效应.

参 考 文 献

[1] Bonev I. Acta Crystallogr, Section A, 1972, 28:508 ~ 515
[2] Seifert H. Structure and Properties of Solid Surfaces, Chicago: Uni Chicago, 1953
[3] Frankenheim M L, Ann. Phys., 1836,37:516 ~ 521
[4] Royer L. Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr., 1928,51:7 ~ 15
[5] Royer L. Bull. Soc. Fr Miner. Cristallogr., 1954,77:1004 ~ 1012
[6] Willems J Naturwissenschaften, 1955,42:176 ~ 177
[7] Willems J. Experientia, 1957,13:276 ~ 286
[8] Willems J. Discuss. Faraday Soc., 1958,25:111 ~ 113
[9] Willems J. Experientia, 1959,15:175 ~ 182
[10] Fischer E W. Discuss. Faraday Soc., 1958,25:205 ~ 206
[11] Fischer E W. Kolloid-Z Z. Polym , 1958,159: 108 ~ 118
[12] Tunstra F, Baer E. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1970,8:861 ~ 865
[13] Hobbs S Y. Nature Phys. Sci., 1971,234:12 ~ 17
[14] Boucher E A. J. Mater. Sci., 1973,8:146 ~ 148
[15] Seifert H, Muler-Buschbaum B. Naturwissenschaften, 1965,52:155 ~ 156
[16] Muler-Buschbaum B, Seifert H. Z Kolloid 1965,205:46 ~ 51
[17] Willems J. Experientia,1967, 23:409 ~ 413
[18] Koutsky J A, Walton A G, Baer E J. Polym. Sci., Part A2, 1966,4:611 ~ 629
[19] Carr S H, Keller, Baer E. J Polym. Sci., Part A2, 1970,8:1467 ~ 1490
[20] Mauritz K A, Baer E, J. Hopfinger A. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1973,11:2185 ~ 2197
[21] Ihn K J, Tsuji M, Isoda S, Kawagushi A, Katayama K I, Tanaka Y, Sato H. Makromol. Chem., 1989.190:837 ~ 847
[22] Mauritz K A, Baer E, Hopfinger A J J Polym Sci , Macromol. rev., 1978,13:1 ~ 11
[23] Walton A G, Carr S H, Baer E. Polym. Prep. Am. Chem. Soc., 1968,9:603 ~ 622
[24] Macchi E M, Morossoff N, Morawetz H. J. Polym. Sci., Part A1, 1968,6:2033 ~ 2049
[25] Morossoff N, Lim D, Morawetz H. J. Am. Chem. Soc., 1964,86:3167
[26] Willems J. Angew. Chem., 1950,62:335
[27] Smith P, Pennings J. Polym., 1974,15:413 ~ 419
[28] Smith P, Pennings J. J Mater. Sci., 1976,11:1450 ~ 1458
[29] Wittmann J C, John Manley R St. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977,15:1089 ~ 1100
[30] Wittmann J C, John Manley R St. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978,16:1891 ~ 1895
[31] Wittmann J C, Lotz B, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed , 1981,19:1837 ~ 1851
[32] Wittmann J C, Lotz B. J. Polym. Sci , Polym. Phys. Ed., 1981,19:1853 ~ 1864
[33] Wittmann J C, Hodge A M, Lotz B. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1983,21:2495 ~ 2509
[34] Swei S, Lando J B, Rickert S E, Mauritz K A. Encycl. Polym Sci. Eng., 1986.6:209 ~ 212
[35] Wittmann J C, Lotz B Prog. Polym Sci , 1990,15:909 ~ 948
[36] Barker T V. J Chem. Soc. Trans., 1906,89:1120 ~ 1123
[37] Barker T V. Mineral. Mag., 1907,14:235 ~ 237
[38] Barker T V. Z. Kristallogr., 1908,45:1 ~ 6
[39] Compostella M, Coen A, Bertinotti F. Angew. Chem., 1962,74:618 ~ 628

[40] Katayama K, Amano T, Nakamura N, Kolloid Z. Z Polym. 1968,226:125－134
[41] Andersen P G, Carr S H. J. Mater. Sci., 1975,10:870－886
[42] Nishio Y, Yamane T, Takahashi T, Macromol J. Sci., Phys., 1984,B23:17－27
[43] Seth K K, Kenpster C J E J Polym. Sci., Symp., 1977,58:297－310
[44] Petermann J, Gleiter H. Phil Mag, 1975,31:929－934
[45] Miles M J, Petermann J. J. Macromol. Sci Phys., 1979,B16(2):243－258
[46] Thomas E L. Encyc Polym. Sci. Eng., 1986,5:644－647
[47] Petermann J, Gohil R M. J. Mater. Sci. Lett, 1979,14:2260－2263
[48] Makinson K R, Tabor D. Proc. Roy, Soc. London, 1964,A281:49－61
[49] Pooly C M, Tabor D. Proc. Roy, Soc. London, 1972,A329:251－257
[50] Plummer C J G, Kausch H H. Polym. Bull., 1996,37:393－397
[51] Fenwick D, Ihn K J, Motamedi F, Wittmann J C, Smith P. J. Appl. Polym. Sci., 1993,50:1151－1157
[52] Katzenberg F, Liebertz H, Petermann J. 纤维学会志,1997,53(12):549－558
[53] Lotz B, Wittmann J C. Macromol. Chem., 1984,185:2043－2052
[54] Lotz B, Wittmann J C J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed., 1986,24:1559－1575
[55] Rickert S E, Baer E, Wittmann J C, Kovacs A J. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978,16:895－906
[56] Wunderlich B, Melillo L. Science, 1966,154:1329－1330
[57] Pennings A J, van der Mark J M A A., Booij H C. Kolloid Z. Z. Polym., 1970,236:99－111
[58] Pennings A J, van der Mark J M A A, Kiel A M. Kolloid Z. Z. Polym., 1970,237:336－358
[59] Petermann J, Gleiter H. Prog. Colloid & Polym. Sci., 1978,64:122－124
[60] Natta G, Corradini P, nuovo Cimento, 1960,15:40－45
[61] Morrow D R, Macromol J. Sci., Phys., 1969,3:53－56
[62] Shen Y, Yang D, Feng Z. J. Mater. Sci., 1991,26:1941－1946
[63] Khoury F, Res J. Natl. Bur. Stand., 1966,70A:29－61
[64] Sauer J A, Morrow D R, Richarson G C. J. Appl. Phys., 1965,36:3017－3021
[65] Norton D R, Keller A. Polymer, 1985,26:704－716
[66] Binsbergen F L, de Lange B G M. Polymer, 1968,9:23－40
[67] Compostella M, Coen A, Bertinotti F. Angew. Chem., 1962,74:618－624
[68] Katayama K, Amano T, Nakamura N. Kolloid Z. Z. Polym. 1968,226:125－134
[69] Andersen P G, Carr S. H. J. Mater. Sci., 1975,10:870－886
[70] Selikhova V T, Zubov Yu A, Markova G S, Kargin V A. Polym. Sci. USSR 1965,7:232－238
[71] Padden F J, Keith H D. J. Appl. Phys., 1966,37:4013－4020
[72] Padden F J, Keith H D. J. Appl. Phys., 1973,44:1217－1223
[73] Lovinger A J. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1983,21:97－110
[74] Bassett D C, Olley R H. Polymer, 1984,25:935－943
[75] Lotz B, Wittmann J C. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1986,24:1541－1558
[76] Petermann J. Polypropylene: Structure, blends and composites, Chapman & Hall, 1995
[77] Chatterjee A M, Price F P, Newmann S. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975,13:2369－2383
[78] Chatterjee A M, Price F P, Newmann S. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975,13:2385－2390
[79] Chatterjee A M, Price F P, Newmann S. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975,13:2391－2400
[80] Seth K K, Kenpster C J E. J. Polym. Sci., Symp., 1977,58:297－310
[81] Willems J. Naturwissenschaften, 1963,50:92
[82] Kobayashi K, Takahashi T. The theory of crimp of textile fibers, Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 1964,26－34
[83] Takahashi T, Inamura M, Tsujimoto I. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1970,8:651－657
[84] Willems J. Kolloid Z. Z. Polym., 1973,251:496－497
[85] Takahashi T, Teraoka F, Tsujimoto I. J. Macromol. Sci., Phys., 1976,B12(3):303－316

[86] Buleon A, Chanzy H, Roche E. J Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1976,14:1913 - 1916
[87] Iguchi M, Murase I J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975,13:1461 - 1465
[88] Campbell D, Quayyum M M. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980,18: 83 ~ 89
[89] Ono T, Kumanaru F, Kajiyama T, Takayanagi M. Rep. Prog. Polym Phys. Japan., 1981,24:193 - 195
[90] Wang Chi, Hwang L M J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed, 1996,34:47 ~ 56
[91] Wang Chi, Hwang L M. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed., 1996,34:1435 ~ 1442
[92] Wang Chi, Hwang L M. J Polym Sci., Polym. Phys. Ed., 1998,36:1361 - 1364
[93] Nishio Y, Yamane T, Takahashi T, J Macromol. Sci., Phys., 1984,B23:17 - 27
[94] Kojima M, Stake H. J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed., 1984,22:285 ~ 294
[95] Kawahachi A, Okihara T, Murakami S, Ohara M, Katayama K, Petermann J. J. Polym. Sci., Polam. Phys. Ed., 1991,29:683 - 690
[96] Ashida M, Ueda Y, Watanabe T. J. Polym Sci., Polym. Phys. Ed., 1978,16:179 - 188
[97] Yan S, Lin J, Yang D, Petermann J. Macromol. Chem. Phys., 1994,195(1):195 ~ 201
[98] Yan S, Lin J, Yang D, Petermann J. J. Mater Sci., 1994,29:1773 - 1780
[99] Yan S, Yang D, Petermann J. J. Appl. Polym. Sci., 1997,66:2029 ~ 2034
[100] Yan S, Petermann J, Yang D. Colloid & Polym. Sci., 1995,273(9):842 - 847
[101] Wunderlich B. Macromolecular physics, vol. 1, New York: Academic Press, 1973
[102] Burton W K, Cabrera N, Frank F. C. Phil. Trans. R. Soc., A, 1951,243:299 - 304
[103] Phillips P. J. Rep. Prog. Phys., 1990,53:549 ~ 553
[104] Lauritzen J, Hoffman J D. J. Appl. Phys., 1973,44:4340 - 4352
[105] Hoffman J D, Miller R L. Macromolecules, 1988,21:3038 ~ 3051
[106] Greso A J, Phillips P J Polymer, 1994,35:3373 ~ 3376
[107] Natta G, Pasquon I, Corradini P, Peraldo M, Pegoraro M, Zambelli A. Rend. Accad. Naz. Lincei, 1960,28:539
[108] Natta G, Pasquon I, Zambelli A. J. Am. Chem. Soc. 1962,84:1488 - 1493
[109] Zambelli A, Natta G, Pasquon I. J. Polym. Sci., 1963,4:411 ~ 423
[110] Corradini P, Natta G, Ganis P, Temussi P A. J. Polym. Sci., 1967,16:2477 - 2479
[111] Petermann J, Xu Y, Loos J, Yang D. Polym. Commun. 1992,33:1096 - 1102
[112] Schumacher M, Lovinger A J, Agarwal P, Wittmann J C, Lotz B. Macromol., 1994,27:6956 ~ 6962
[113] Yan S, Petermann J, Yang D. Polym. 1996,37:2681 ~ 2685
[114] Lovinger A J, Davis D D, Lotz B Macromol., 1991,24:552 ~ 560
[115] 门寿科,杨德才. 高等学校化学学报. 1998,19:973 ~ 976
[116] Sheftal N N, Bouzynin N A. Vestn Mosk. Univ Ser Geol, 1972,27(3):102 - 105
[117] Sheftal N N Rost Kristallov, Moscow: Nauka Press, 1974, English translation: Growth of Crystals, New York: Consultants Bureau, 1976
[118] Klykov V I, Sheftal R N, Sheftal N N. Real Crystal Formation, Moscow: Nauka Press, 1977
[119] Klykov V I, Sheftal N N, Hartmann E Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 1979,47:167 - 170
[120] Givargizov E I, Sheftal N N, Klykov V I Curr Top. Mater. Sci., 1982,10:1 ~ 12
[121] Darken L S, Lowndes D H. Appl. Phys Lett., 1982,40 (11):954 ~ 956
[122] Kasukabe Y, Osaka T Thin Solid Films, 1987,146:175 ~ 181
[123] Osaka T, Kasukabe Y. J. Cryst. Growth, 1985,73:10 ~ 20
[124] Klews P M, Anton R, Harsdorff M J. Cryst. Growth, 1985,71:491 ~ 508
[125] Osaka T, Kawana T, Nojima T, Heinemann K. J. Cryst Growth, 1983,61:509 ~ 524
[126] Osaka T, Kasukabe Y, Nakamura H. J. Cryst Growth, 1984,69:149 ~ 154
[127] Smith H I, Geis M W, Tompson C V, Atwater H A J Cryst. Growth, 1983,63:527 ~ 546
[128] Fenwick D, Smith P, Wittmann J C. J. Mater. Sci., 1996,31:128 - 131
[129] Wittmann J C, Smith P. Nature, 1991,352 (1):414 ~ 417

[130] Yan S, Petermann J, Yang D. Acta Polymer., 1996,47:285~289
[131] Yan S, Petermann J, Yang D. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1997,35:1415~1419
[132] Givargizov E I. Oriented Crystallization on Amorphous Substrate. New York: Plenum Press, 1991
[133] Gross B, Petermann J. J. Mater. Sci., 1984,19:105~112
[134] Petermann J, Broza G, Rieck U, Kawaguchi A. J. Mater. Sci., 1987,22:1477~1481
[135] Richards R B. J. Polym. Sci., 1951,6:397~402
[136] Horio M. The theory of crimp of textile fibers, Memoirs Faculty Eng. Kyoto Univ. 1964,26
[137] Takahashi T, Ogata N. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1971,9:895~916
[138] Takahashi T, Inamura M, Tsujimoto I. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1970,8:65~76
[139] Petermann J, Xu Y, Loos J, Yang D. Macromol. Chem. 1992,193:611~617
[140] Tao X, Yan S, Yang D. Chin. Chem. Lett., 1993,4(12):1093~1096
[141] Xu Y, Asano T, Kawaguchi A, Rieck U. Petermann J. J. Mater. Sci. Lett., 1989,8:675~677
[142] Yan S, Katzenberg F, Petermann J, Yang D, Shen Y, Straupe C, Wittmann, J C Lotz B. Polym. 2000,41:2613~2625

（闫寿科　杨德才）

第七章　热塑性聚合物的反应挤出

反应挤出通常包括两个方面：一是聚合物在连续挤出的过程中引入相应的化学反应，对聚合物进行化学改性或制备新的聚合物；二是单体在连续挤出的过程中发生聚合反应，形成聚合物.反应剂的物理状态必须适合于挤出工艺才能正常的进行反应挤出，如聚合物熔体、液化的单体、聚合物浓溶液、悬浮液等.本章涉及的内容主要包括采用连续挤出工艺、在挤出机停留时间较短、伴随有化学反应的工艺过程，不包括间断的、停留时间较长的、在密炼机或捏和机里进行的反应复合，也不包括反应注射成型(RIM).

有关反应挤出的研究在欧、美、日等国家和地区的工业实验室及挤出机生产厂家非常活跃，近20年来，国外共申报了近1000项专利.反应挤出方法已成为对聚合物进行化学改性、研究和开发新型高分子材料的主要手段之一.

§7.1　反应挤出设备

反应挤出采用的主要设备为螺杆挤出机[1].螺杆挤出机传统上是用来熔融、均化和输送热塑性聚合物，或通过在挤出机机头安装不同的口模来得到相应的制品.反应挤出采用的螺杆挤出机除具有传统挤出机的功能外，还可在挤出过程中引入反应介质和化学反应、具有合成反应器的功能.在结构上与通用挤出机的主要差别在于以下几个方面：

(1)反应型挤出机处理的物料的黏度、温度和熔体压力随反应程度的增加而增大，挤出机必须具备可靠的传质、传热和相应的控制系统；

(2)引入的反应单体一般为液体，具有很强的挥发性和一定的腐蚀性，挤出机必须带有液体加料口、精确控制加料量的计量系统、加料口及其与物料直接接触的部位必须采用耐腐蚀的材料制作；

(3)在设计螺杆时必须在单体注入部位产生负压区，以利于单体的注入及单体在瞬间分散到物料之中，同时在反应区两端应形成熔体料封以防止单体溢出；

(4)为保证单体在挤出机中有足够的反应时间，螺杆的长/径比应尽可能大一些，螺旋及相应组件的组合方式能对物料输送速度进行调控；

(5)在挤出机机头安装真空排气口及未反应单体回收装置，提高单体利用率，降低成本，减少由排放引起的环境污染.

具备以上特点的单螺杆挤出机和双螺杆挤出机均能满足反应挤出工艺的要求，现将二者的结构特点及其优缺点介绍如下[1].

§7.1.1　单螺杆挤出机

典型反应型单螺杆挤出机如图7.1所示.初始阶段为物料的熔融区，粒状或粉状聚合物由主料口加入，在螺杆输送的过程中熔融.第二阶段为物料的混合区，熔融的聚合物与新加入的固相、液相反应剂进行混合.第三阶段为反应区，熔融的聚合物与反应剂相接触

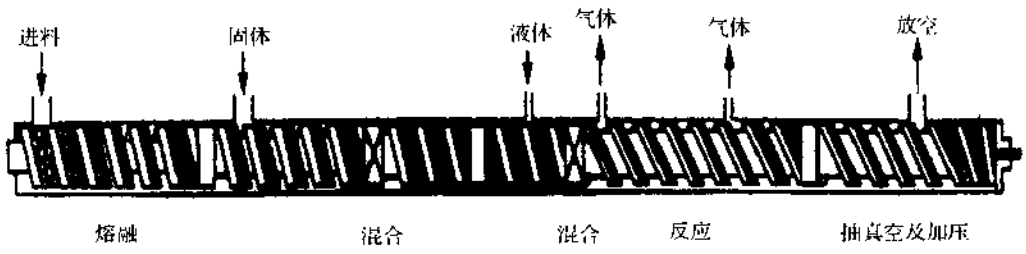


图 7.1 反应型单螺杆挤出机示意图

并发生化学反应.第四阶段为脱挥和加压区,反应完的物料经真空脱气、加压,由机头通过一定的口模排出.

在挤出机中由于螺杆的旋转,熔融态的物料沿挤出机筒体往前滑移.滑移的体积流速 Q_d 取决于螺杆转速(N)、螺杆直径(D)、螺旋片的宽度(W)、螺旋片的深度(h)和螺旋角(ϕ).当 h/D 值比较小时,Bernhardt[2]提出 Q_d 可按下列方程计算:

$$Q_d = F_d \pi DWh\ N\ \cos\phi/2 \tag{7.1}$$

式中,F_d 为与螺槽形状有关的滑移校正系数.

由于螺杆和筒体呈相对运动状态,滑移的体积流速应与熔体的体积位移相等价,Q_d 可用下式表示:

$$Q_d = AZN\cos\phi/2 \tag{7.2}$$

式中,A 为螺旋的横截面积,Z 为螺旋的导程.

因物料的熔体压力而产生的压力流速(Q_p)可理想地按(7.3)式计算:

$$Q_p = F_p Wh^3 \Delta P \sin\phi/12L\eta \tag{7.3}$$

式中,F_p 为与螺槽形状有关的压力校正系数,ΔP 为压差,L 为筒体的长度,η 为物料的熔体黏度.

净体积流速 Q 为滑移流速和压力流速之差,

$$Q = Q_d - Q_p \tag{7.4}$$

在螺杆转速和物料的熔体黏度不变时,体积流速 Q 和压力呈线性关系,如图 7.2 所示.

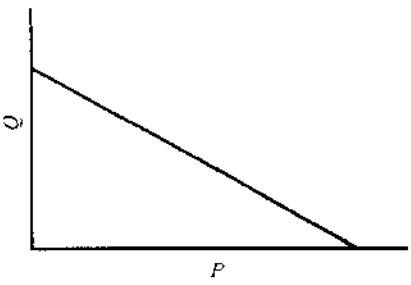


图 7.2 在恒定转速时,挤出机中物料的体积流速和排出压力的关系图

在简单的单螺杆挤出机中,物料的混合程度取决于滑移流速和压力流速的大小.为了获得好的混合效果,可采用各种专门设计的特殊螺杆以不断改变物料层的取向,如图 7.3 所示.

§7.1.2 双螺杆挤出机

与反应型单螺杆挤出机相比,反应型双螺杆挤出机有诸多优点,Frund 和 Brown[3,4]总结了以下六点:

(1)双螺杆挤出机可连续地产生新的、很薄的物

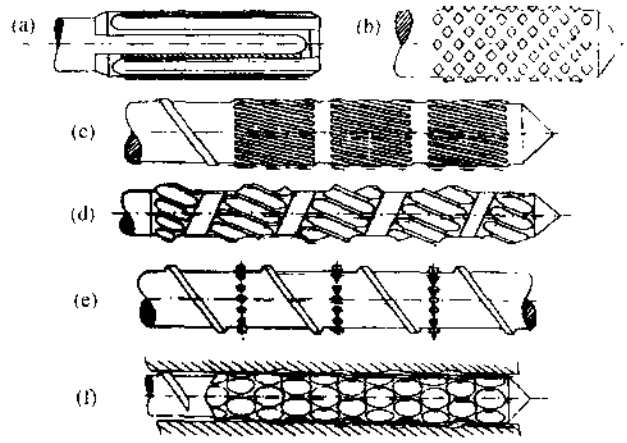


图 7.3 单螺杆挤出机为增加混合效果螺杆采取的特殊设计
(a) 凸缘型；(b) 菠萝型；(c)斜槽型；(d) 凸缘型；(e) 销型；(f) 孔穴输送型

料表面层，从而使物料的表面/体积比增加，物料混合均匀，反应程度提高，热量的传递得到改善；

(2)由于物料表面在双螺杆挤出机中更新快、残留时间短，不会产生物料的局部过热，利于温度控制；

(3)双螺杆挤出机更能处理高黏性物料，反应性介质在物料中分布比较均匀，得到的反应产物的化学结构比较均一；

(4)由于双螺杆挤出机的混合效果好，可在机筒上设置两个或更多的注入反应性介质或相关助剂的进料口，根据不同的反应条件和工艺要求选择合适的加料口；

(5)通过设计和选择不同几何构型、不同组合的螺旋(或螺套)组件，可以有效控制物料在双螺杆挤出机中的停留时间(可在 1～15min 的范围内调节)，从而控制反应程度；

(6)在挤出机中处理的物料压力在 0～500 个大气压、物料温度在 70～500℃ 的大范围内变化，双螺杆挤出机可以防止物料因高温粘结在螺槽内碳化变质.

反应型双螺杆挤出机一般是按照特定的使用对象专门设计和制造的.必须根据物料和反应介质的性质、反应特征和工艺要求等设计和选择螺套组件的几何构型、组合方式、螺杆的直径和长/径比、螺槽的深度、进料口的位置、熔融区和反应区的长/径比大小、压力和温度以及扭力矩传感器的设定位置等等.事实上，人们不可能设计和制造一台万能的、通用型的反应型双螺杆挤出机.对于某一具体的使用对象，最实用的机型应该是由化学家、化工专家和机械工程师密切合作、共同设计和制造的.图 7.4 是中国科学院长春应用化学研究所和北京丰阳工贸集团共同设计和制作、用于聚烯烃反应接枝和反应共混的双螺杆挤出机.其螺杆直径 ϕ 为 30mm，长/径比为 44，物料输送和熔融区的长/径比为 12，反应区的长/径比为 20，采用同向啮合型螺杆设计，反应介质由液体加料口注入，加料量由计量泵控制.挤出机各段装有温度、压力、扭力矩传感器，用于监控料温、料压和熔体黏度.并用矿物油或皂化液作为循环冷却介质，以便将反应热及时排出.接近机头部位装有两个真空脱气口，用于对未反应单体进行脱除和回收.

反应型双螺杆挤出机可粗略地分为三类：非啮合型(相切型)反向旋转双螺杆挤出机、

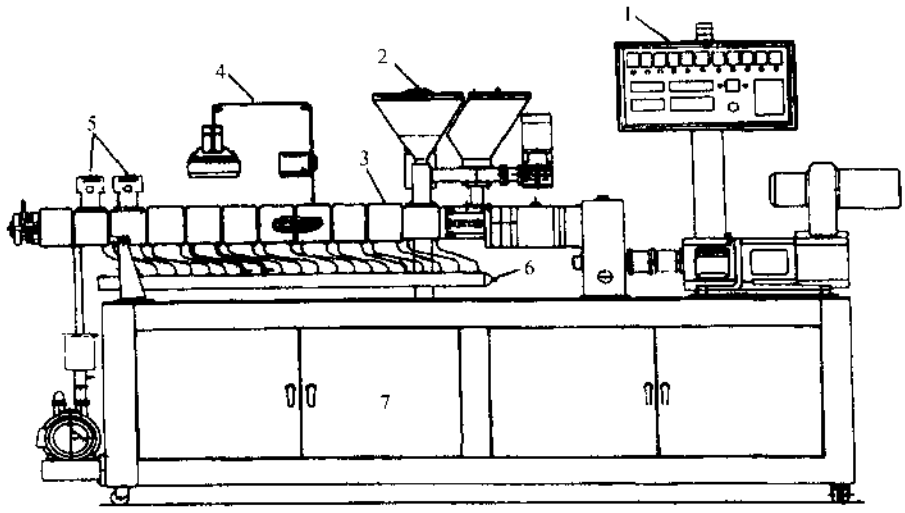


图 7-4　用于聚烯烃反应接枝的双螺杆挤出机

1. 油路控制系统；　2. 料斗；　3. 筒体；　4. 液态反应剂加料计量系统；
5. 真空脱挥系统；　6. 循环冷却系统；　7. 温度、压力、扭力矩监控系统

啮合型反向旋转双螺杆挤出机和啮合型同向旋转双螺杆挤出机. 图 7.5 为非啮合型反向旋转双螺杆挤出机的结构简图，分为两根螺杆的螺旋相配合或相交叉两种类型. 交叉型螺旋配置的优点是利于物料流的重新取向和交换. 此类挤出机的螺杆和螺筒间有一定的间隙，从而保证了物料有一定的轴向混合. 该类型的挤出机脱气能力强，对料筒长度极少限制，其长/径比可达 100. 如图 7.5 所示，物料的排出压力可通过其中一根螺杆的延长部分

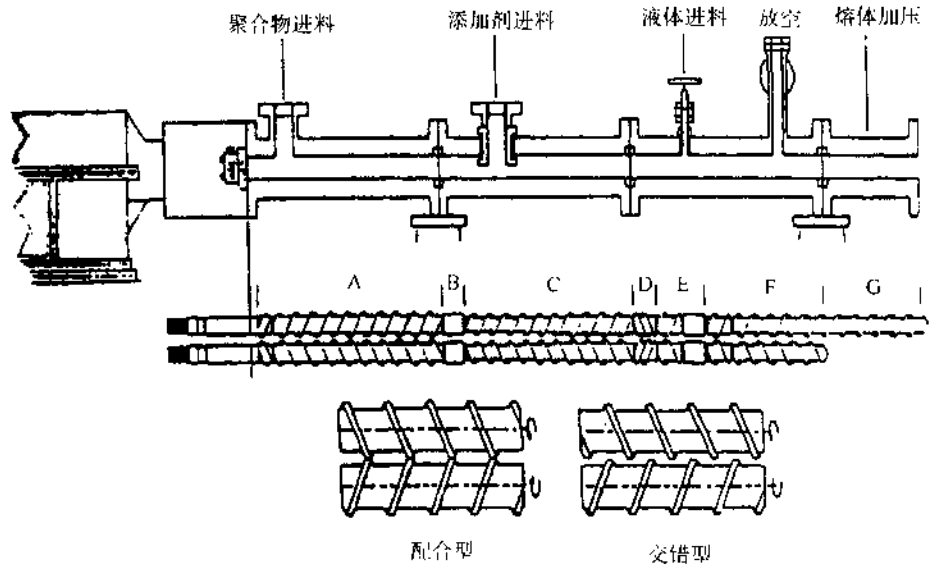


图 7.5　切线型(未啮合型)反向旋转双螺杆挤出机

(相当于单螺杆挤出机)建立起来,因此只需将止推力从齿轮箱传送到该螺杆上即可.

啮合型反向旋转双螺杆挤出机的结构如图 7.6 所示.

其主要特征是每一根螺杆的螺槽被相邻螺杆的螺旋所填充,呈相互啮合状态,其间的间隙随螺旋角的增加而增大.如需要增加轴向混合,螺旋和螺槽间可保留一定的间隙,使之不形成完全啮合的状态.为了使物料流在螺筒中形成多重取向状态以增加混合效果,可在螺杆上安装具有特殊几何构型的捏和块.物料的滑移流速与物料在螺杆中的停留时间分布相关,当某一 C 截面靠近筒体时,则与相邻或相对的 C 截面的相互作用较小.对于啮合型双螺杆挤出机,螺杆的螺槽深度取决于相邻螺杆的螺旋角,如图 7.7 所示.螺杆转速低时产生的压力大,利于物料的排出,这对于热敏感的物料和机头装有滤网时尤其重要.

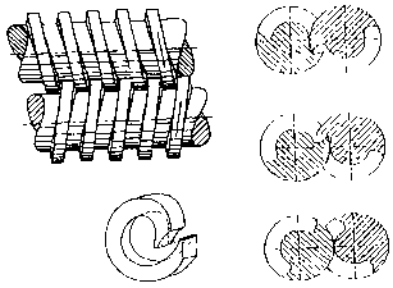


图 7.6 啮合型反向旋转双螺杆挤出机

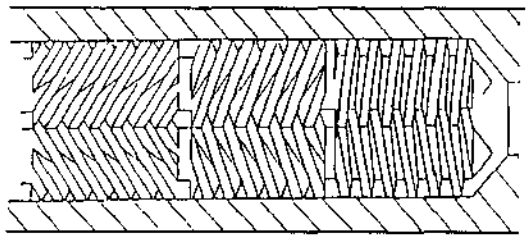


图 7.7 螺旋角渐变的啮合型反向旋转双螺杆挤出机

啮合型同向双螺杆挤出机有三种类型,即单齿顶、双齿顶和三重齿顶型(如图 7.8 所示).

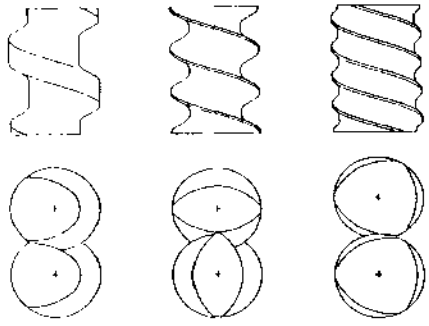


图 7.8 单、双、三齿顶型同向旋转双螺杆挤出机

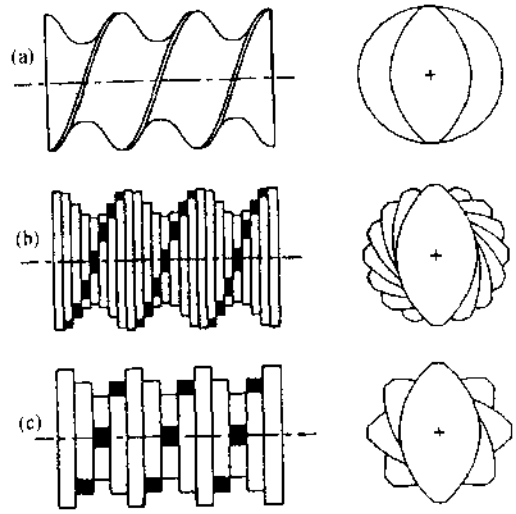


图 7.9 具有螺旋特征的捏和块组装方式
(a)方形节距、双齿顶螺旋;(b)节距相等、厚度 $D/16$、倾斜 22.5°角的捏和块;(c)节距相等、厚度 $D/8$、倾斜 45°角的捏和块

反应型双螺杆挤出机一般采用双齿顶型，其优点是反应体积最大，输入的剪切功最小。在挤出机中绝大部分的混合效果是由安装在螺杆上的捏和块而获得的。捏和块和螺旋的了午尺寸相同，但螺旋角为90°。捏和块的组装方式如图7.9所示，具有螺旋的特征，它们是通过改变捏和块的轴向厚度和两相邻捏和块间的错位角而实现的。

物料在各组装方式中的滑移流速相类似，但压缩流速差异较大，这是由于捏和块间的泄漏通道不一样而引起的。物料分散、混合的效果受捏和块顶部与挤出机筒壁间的间隙的影响(图7.10)。

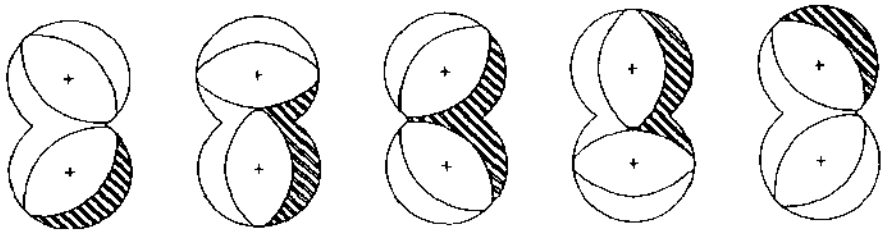


图7.10 啮合型同向旋转双螺杆挤出机的压缩/膨胀混合效应

同向旋转的捏和块可以为物料提供独特的压缩/膨胀混合效果(如图7.11所示)，当轴旋转时片牙形阴影部分先膨胀、然后再被压缩，物料或在某一捏和块前、或在该捏和块后(取决于与之相邻的捏和块的取向)受到轴向力而被挤压。如果两根轴上的捏和块采用如图7.11那样的组装方式，则可产生切割混合作用，获得更好的混合效果。

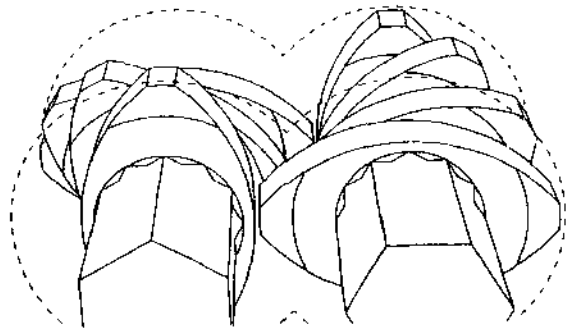


图7.11 捏和块的切割混合作用

齿轮型混合方式(如图7.12所示)具有诸多优点，如物料的多重取向，两相接触的机会多等。

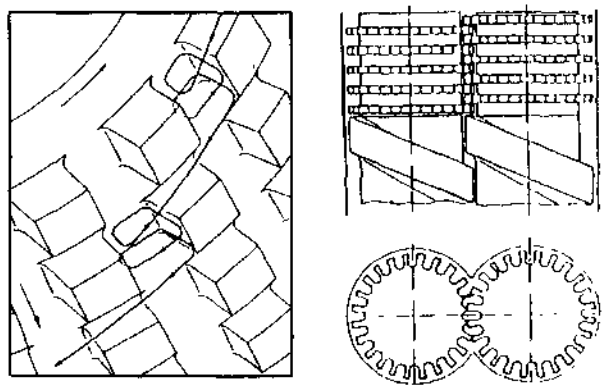


图7.12 齿轮型混合方式

§7.1.3 挤出机的长度和自由体积

挤出机的长度(L)由以下各工艺步骤确定:(1)聚合物的进料和熔融;(2)反应剂和助剂的导入与分散;(3)聚合物熔体和反应剂间的化学反应;(4)反应后物料的脱挥;(5)机头压力区的建立等.反应区的长度由反应所需要的时间来确定,取决于反应动力学和要求的反应程度.单位螺杆长度的螺杆自由体积 V_f 是螺筒直径和螺旋深度的函数,基本上与螺旋角无关.

单螺杆挤出机反应区的螺槽深度(h)和螺杆直径(D)的比值 h/D 一般为 0.07～0.23.螺旋的厚度约为导程(Z)的十分之一,即 $0.1Z$.单位长度螺杆的自由体积(V_f)和螺杆直径及螺槽深度的关系见图 7.13.由于在操作时反应物料脱挥的需要,螺杆中的自由体积并未被物料完全充满,物料实际占有的体积要比采用图 7.13 计算的自由体积小.相切型(未啮合型)反向旋转的双螺杆挤出机的自由体积等于用图 7.13 估算的自由体积的两倍.完全啮合的反向双螺杆挤出机的自由体积与相同直径的单螺杆挤出机的自由体积大致相等.完全啮合的同向旋转的双螺杆挤出机的自由体积要稍大一些,其估算方法如图 7.14.由于两根螺杆螺槽中的物料能自由交换,因此混合效果明显增加,但物料在螺杆中的停留时间延长,对压力的敏感性增大.

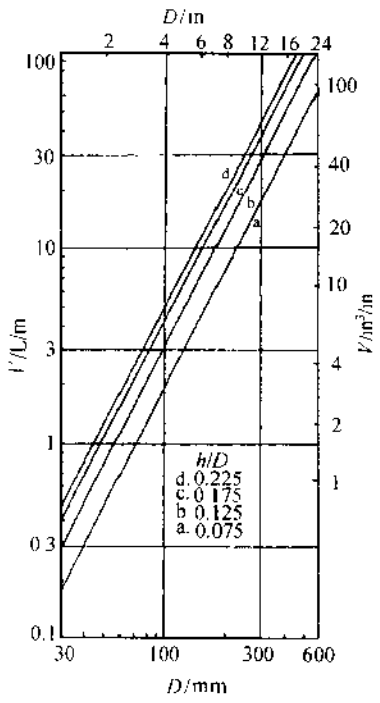


图 7.13 单螺杆挤出机和啮合型反向旋转双螺杆挤出机的工艺体积与螺杆直径 D 和螺槽深度 h 之间的关系(1 英寸(in)=0.0254 m)

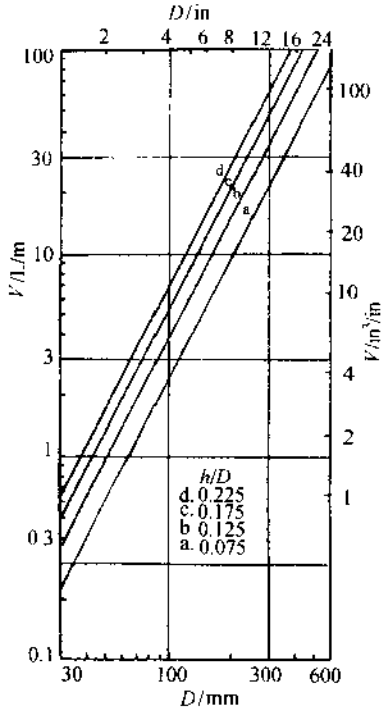


图 7.14 啮合型同向旋转的双螺杆挤出机的工艺体积和螺杆 D 和螺槽深度 h 之间的关系(1 英寸(in)=0.0254 m)

相切型(未啮合型)反向旋转的双螺杆挤出机的自由体积等于用图 7.13 估算的自由体积的两倍.完全啮合的反向双螺杆挤出机的自由体积与相同直径的单螺杆挤出机的自由体积大致相等.完全啮合的同向旋转的双螺杆挤出机的自由体积要稍大一些,其估算方

法如图 7.14. 由于两根螺杆螺槽中的物料能自由交换，因此混合效果明显增加，但物料在螺杆中的停留时间延长，对压力的敏感性增大.

§7.1.4 物料在挤出机中的停留时间

物料在螺杆中的最大停留时间在理论上应为螺杆的总的自由体积与物料的体积流速的比值. 由于物料在固体输送区、反应区、脱挥区和加压区仅为部分填充，实际停留时间(θ)要小于最大停留时间，一般采用下列方程计算：

$$\theta = 2L/ZN \tag{7.5}$$

式中，L 为筒体的长度，Z 为螺杆的导程，N 为转速，导程 Z 约为 0.25～1.5 D.

假设在某一反应挤出工艺过程中物料工艺体积为 V_p，则 V_p 和 θ 间的关系可表示为：

$$V_p = W\theta/\rho f \tag{7.6}$$

式中，W 为物料的重量流速，ρ 为熔体黏度，f 为空载系数(物料未占体积与总自由体积的比值).

利用式 7.5 和式 7.6 可对挤出机螺杆的结构参数及操作的工艺参数进行简单的计算.

[例 1] 对于挤出产量为 250kg/h、物料熔体密度为 1.1kg/L，反应时间为 4min 的反应挤出工艺过程，应选择多大尺寸的单螺杆挤出机？(假设空载系数为 0.65，螺槽深度为 0.175D，反应段的最大长/径比 L/D 为 25.)

具体计算过程如下：

$$V_p = W\theta/\rho f = (250\times 4)\div(60\times 1.1\times 0.65) = 23.31(\mathrm{L})$$

在 $h/D = 0.175$ 时，挤出机螺杆的工艺横截面积 A 为：

$$A = 0.9\pi(1-0.65^2)\,D^2/4 = 0.408\,D^2$$

当 $L/D = 25$ 时，$V_p = LA$

$$V_p = (25D)(0.408D^2) = 10.2D^3$$

$$D^3 = 23310 \div 10.2(\mathrm{cm}^3)$$

$$D = 13.14(\mathrm{cm}^3)$$

$$L = 13.14\times 25 = 330(\mathrm{cm})$$

如螺杆的导程为 $D/3$，物料在反应区停留 4min，螺杆允许的最大转速则为：

$$N = \frac{2L}{\theta Z} = \frac{2\times 25D}{4\times 0.333D} = 37.5(\mathrm{r/min})$$

[例 2] 如某一反应挤出工艺要求反应挤出速度为 1000kg/h，停留时间为 3min，对于单螺杆挤出机，相切型(未啮合型)反向旋转双螺杆挤出机和啮合型同向旋转双螺杆挤出机其相应反应区的长度和长/径比应为多大？转子的转速应为多少？(假设导程 $Z = 0.3\,D$，螺槽深度 $h = 0.175\,D$，物料的熔体密度 $\rho = 0.9$kg/L，空载系数 $f = 0.5$.)

$$V_p = W\theta/\rho f = \frac{1000\times 3}{60\times 0.5\times 0.9} = 111(\mathrm{L})$$

采用螺杆直径小、筒体长、螺杆转速高或螺杆直径大、筒体短、转速慢的螺杆参数和操作参数都可满足以上的工艺体积要求.假设螺杆的直径为某一定值,利用图 7.13 即可得到相应的单位长度螺杆的自由体积 V_f 值,从而可计算出所需要的螺杆长度和转子转速.根据上列方法计算的单螺杆挤出机和相切型反向旋转双螺杆挤出机的螺杆参数和转速见表 7.1.如选用同向旋转啮合型双螺杆挤出机(因具备自清特征,h 可为 $0.225D$),V_f 可由图 7.14 得到,计算的螺杆的长度和螺杆的转速也列于表 7.1 中.

表 7.1 例 2 计算的挤出机的反应挤出区长度和螺杆转速

螺杆直径 mm	螺筒内自由体积 L/m	反应区长度 m	长/径比 L/D	螺杆转速 r/min
单螺杆挤出机 $h = 0.175D$				
100	4.3	25.80	258	578
200	17.0	6.53	32.6	72
300	37.5	2.96	9.9	22
400	66.0	1.68	4.2	9
反向旋转切线型双螺杆挤出机 $h = 0.175D$				
100	8.6	12.90	129.0	284
200	34.0	3.27	16.3	36
300	75.0	1.48	4.5	10
400	132.0	0.84	2.1	5
同向旋转啮合型双螺杆挤出机 $h=0.225D$				
100	6.9	16.1	161.0	354
200	27.0	4.1	20.6	45
300	61.0	1.8	6.1	13
400	106.0	1.05	2.6	6

反应区的螺杆长/径比一般为 10～30 L/D,则单螺杆挤出机反应区的长度约为 200～300mm,双螺杆挤出机反应区的长度约为 170～250mm.如要求物料在单螺杆和双螺杆挤出机中的停留时间为 3min,则直径最大时螺杆的转速为 22r/min,直径最小时螺杆的转

速为 67r/min.

§7.1.5 反应型挤出机的温度控制

在反应型挤出机中,聚合物的塑化是吸热过程,图 7.15 给出了 7 种通用高分子材料的熔融热焓与温度的关系.

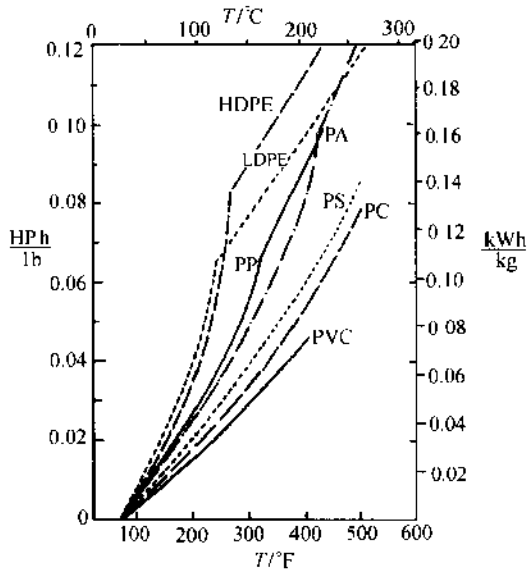


图 7.15 通用聚合物在不同温度时的熔融热焓

但是,在挤出机中发生的许多化学反应为放热反应,放热引起的温升非常严重.以加聚反应为例,结构为 $RHC{=}CH_2$ 的化合物其双键打开、形成 $\leftarrow RHC{-}CH_2\rightarrow$ 的链结构时,释放出的热量为 67~84 kJ/mol[5].R 取代基的分子量越小,放出的热量也越大,苯乙烯聚合时放出的热量为 669 J/g,丙烯腈为 1463 J/g,丙烯则达到 2006 J/g.如挤出机螺杆及筒体的平均比热假设为 2.5 J/g·℃,聚合反应引起的温升将达到几百度.由于在挤出机中物料处于高粘着状态,在混合和输送过程中,马达消耗的输出功较大,最终也转换成热使物料的温度上升.为了控制反应速度(温度每升高 10℃,反应速度增加 1 倍)和反应程度,为了防止局部过热造成的物料的降解和炭化,必须将反应过程中产生的热及时脱除,对反应体系的温度进行精确的调控,才能保证工艺过程的正常进行.

显然,粘性聚合物的传热系数非常低(其值约为 334~1129 kJ/(m²·h·℃),依靠挤出机传热让物料自然冷却几乎是不可能的.为了将螺筒内过量的热及时排出来,通常在筒体外装有夹套,如图 7.16 所示.夹套的总传热系数应达到 1672~2090 kJ/(m²·h·℃)才能满足反应挤出工艺的要求.循环冷却介质一般选用矿物油或水,由于水容易汽化且易在回路内结垢,因此最好采用矿物油.夹套的优点是易更换、价格低,但随挤出工艺变化而产生的响应慢.

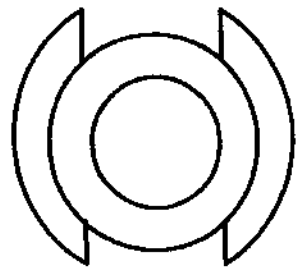


图 7.16 带有夹套的挤出机筒体

采用如图 7.17 所示的内衬式设计比采用夹套要优越得多，冷却介质和筒体内物料的距离最近，响应时间最短，可以最快的速度将系统内过量的热带出来．其缺点是冷却介质易从接缝处和仪表安装口漏出来，如筒体和内衬回路采用的材料的热膨胀系数不等，则会发生爆裂．

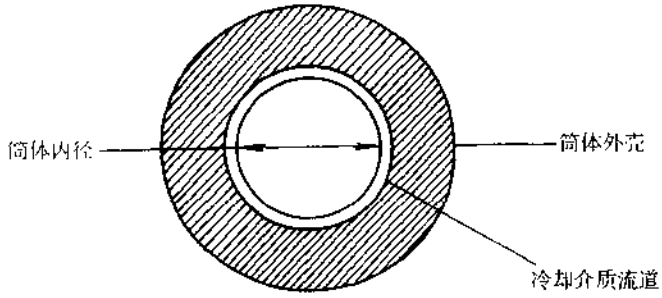


图 7.17　带有内衬式冷却装置的挤出机筒体

机械上最通用、最可靠的设计是筒体钻孔式，如图 7.18 所示．孔一般都位于筒体的内壁侧。距内壁的距离约 20mm 处．通常将几个孔串接成一组，冷却介质从孔中通过，将筒内过量的热带出来．当筒体较长时钻孔是相当费钱的，所有的孔要保证相近的公差也是很困难的．与夹套相比较，后两种热交换式筒体结构的传热效果要好得多，但价格比较昂贵，同时在机械上也存在一定的危险性．

对于反应挤出加工体系，准确的温度测量是至关重要的．通常采用热电来测定筒体的温度或料温．图 7.19 是一种平头型热电偶，测温元件与螺杆内的聚合物不直接接触，其测定的温度实际为料筒的温度，与料温的实际误差可高达 40℃，对料温变化趋势的反应比较滞后．

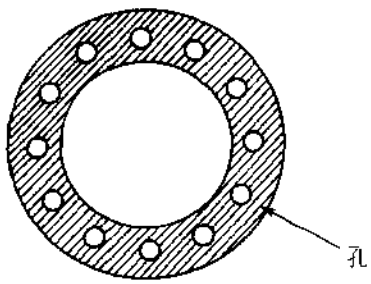


图 7.18　钻孔式挤出机筒体

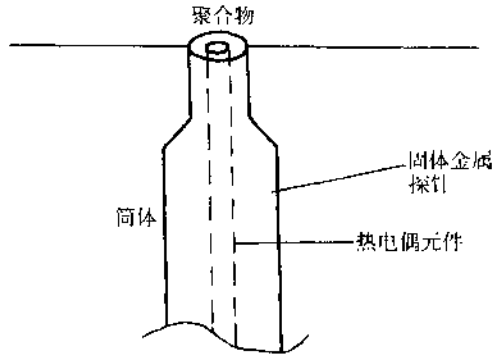


图 7.19　平头型热电偶

图 7.20 所示为预埋式热电偶，其测温元件直接被聚合物熔体所包埋，因此测定的温度值足物料的实际温度．一般在挤出机的机头都装有此类热电偶．其缺点是如在挤出机的中间部位安装此类热电偶时，螺杆设计必须作相应的变更，热电偶的测温探头也易受损

坏，尤其是聚合物未熔融时尤为严重.

目前最准确最灵敏的测温装置采用红外探针作为测温元件，如图 7.21 所示，探针的尺寸约和标准的压力传感器相等，在顶部有一视窗，探针内插有一根光纤，物料产生的红外辐射信号通过光纤传输到检测器，检测器则将红外信号转换成可读的温度信号. 试验表明，用该装置测定的料温其误差在 5℃之内.

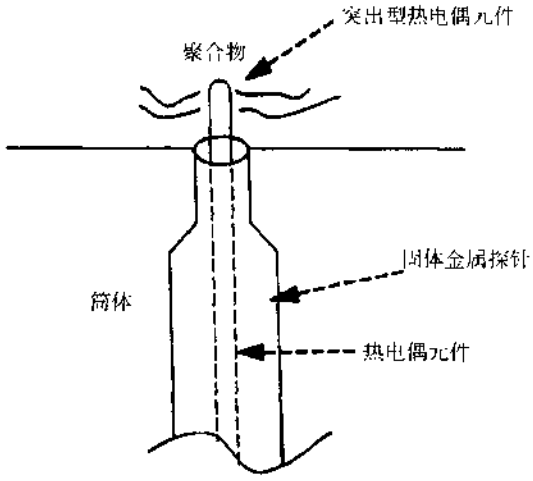


图 7.20　预埋式热电偶

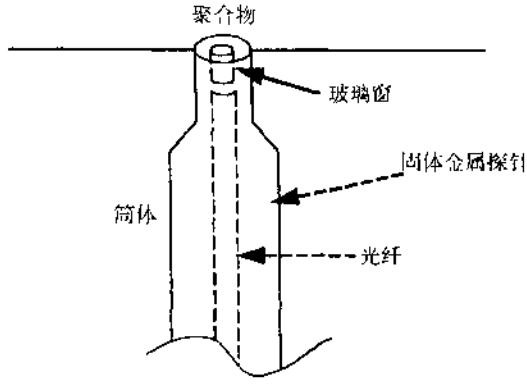


图 7.21　光纤红外温度探针

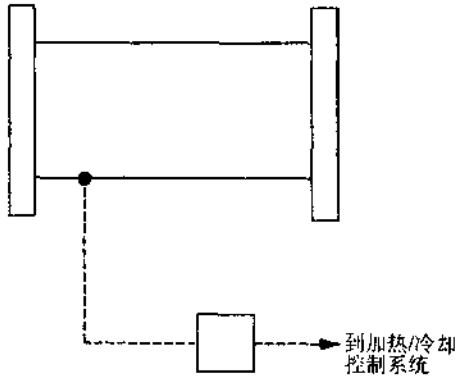


图 7.22　简单挤出机温度控制简图

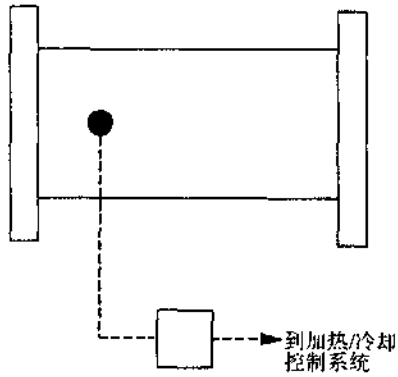


图 7.23　挤出机加工温度控制简图

挤出机的加热/冷却系统能否随料温的变化作出响应并进行准确的控制是保证反应挤出工艺正常进行的关键. 图 7.22～7.24 给出了三种控制方式的示意图. 图 7.22 中测量和控制的是金属筒体的温度，其特点是比较简单、省钱，控制逻辑线路仅为简单的开-关. 其缺点是对工艺变化的响应慢，不能反映真正的反应挤出机内的料温. 图 7.23 测定的是真正的料温，并以此为依据进行温度调控，因此比图 7.22 进了一步. 但是，由于筒体的热阻作用，感应和响应之间有一定的时间滞后，容易导致工艺不稳，对较大的挤出机尤为严

重.图 7.24 所示的为串级式逻辑线路控制方式,该控制方式最实际也最可靠.在该系统中,主控制回路仍采用筒体温度进行控制,但将感应的聚合物的温度作为主回路的设定点.其优点是能对聚合物的实际温度进行控制,同时也对筒体温度进行稳定控制.

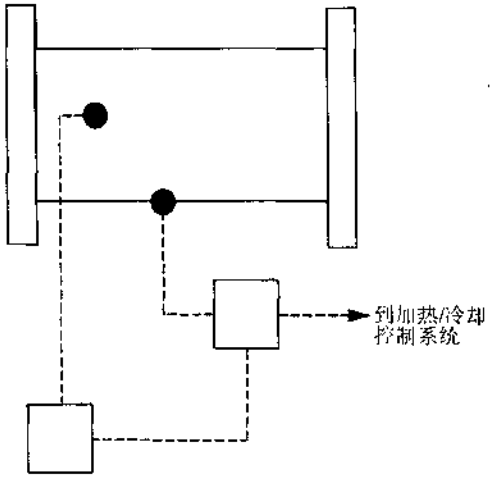


图 7.24 挤出机串接式温度控制简图

§7.2 反应类型

§7.2.1 本体聚合

高分子量的聚合物通常是由单体或低分子量的预聚体合成的.由于反应介质在挤出机中的停留时间较短,为了提高反应速度,必须尽量提高聚合温度.在挤出机中的本体聚合通常为自由基引发的反应,通过选择适当的过氧化物引发剂可以控制自由基的浓度,因为引发剂的分解速度主要取决于其种类及分解温度.

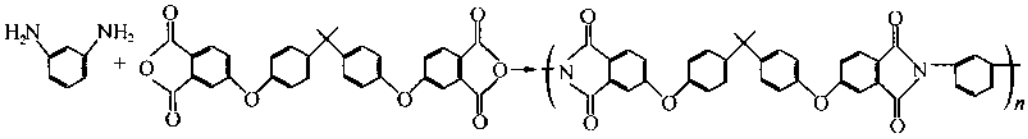
据文献报道,以挤出机为反应器、以过氧化物为引发剂合成的聚合物有聚丙烯酸酯类[6~17],用作黏合剂[6,13];或丙烯酸酯与带有胺基[17]、酰胺基[11,16]、羟基[11]、羧基[14]等官能团的单体共聚,以制备水溶性的共聚物.硫醇为常用的分子量调节剂.Stuber 和 Tirrell 详细研究了甲基丙烯酸甲酯在反应型双螺杆挤出机中的本体聚合[10],并考察了加工条件和分子量及其分子分布之间的关系.丙烯酸酯和丙烯腈的共聚物也有用挤出机制备的专利报道[18,19].如果反应挤出的温度超过 200℃,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)三元共聚物也可以用反应挤出方法得到[19,20].由于苯乙烯的反应活性相对较低,在挤出机中涉及苯乙烯参与的本体聚合需要较高的聚合温度或较长的聚合时间.Illing 尝试了将三个双螺杆挤出机串联在一起来制备苯乙烯-丙烯酸酯的共聚物.

综上所述,挤出机反应器可用来制备自由基引发的乙烯基和丙烯酸酯类聚合物.人们设计了各种模型化的挤出机,既可处理开始阶段黏度很低的单体和预聚体,又能输送反应终了黏度很高的产物.并能将反应温度变化梯度控制在一定范围之内,以免反应热的积累使物料的温升过猛.有时甚至加入挥发性的惰性介质,介质汽化后可带走大量热量并从真空脱气口排出.

挤出机反应器也可用来制备由阴离子引发聚合的聚合物产品.早在20世纪60年代末,Illing[22]就设计了一种具有特殊几何构型的双螺杆挤出机生产聚己内酰胺(尼龙-6).传统的聚合方式需要10h以上,采用反应挤出方法只需要几分钟即可制备出高分子量的聚己内酰胺产品.80年代末,Menges等[23,24]在Illing方法的基础上,用反应挤出方法制备了系列化的聚己内酰胺产品,并将反应挤出与注射成型工艺结合在一起,开发了增强型和非增强型尼龙-6棒材.用反应挤出方法还可以制备均聚或多聚缩醛(单体为三噁烷,阳离子引发)和聚硅氧烷(单体为环硅烷).该类产物的制备已工业化,其共同点是均为开环聚合,不产生挥发型的小分子化合物.

聚氨酯和聚脲也有用挤出机反应器制备的报道[25~27].由于该类聚合物是以逐步增长方式聚合的,必须按严格化学计量的单体比进料才能得到高分子量的聚合物.挤出机为同相旋转的、自清式双螺杆挤出机,螺杆有二到三个捏和区,以保证反应物料混合均匀、防止产物中产生不均一的凝胶.

特殊设计的双螺杆挤出机可作为某些用缩聚工艺制备的聚合物的反应器.例如,将双酚A和间苯二酸二苯酯和对苯二酸二苯酯的混合物(75/25)首先加到连续搅拌的桶式反应器中得到预聚体,然后再将预聚体送入双螺杆挤出机反应器中继续聚合得到最终产品.未反应的双酚A则由脱气口排出回收[28].再如,具有很高热稳定性的一种聚醚酰亚胺就是用挤出机反应器连续生产的[29],其反应方程式如下:



反应物双酚A二酐和间苯二胺必须按化学计量的比例进料,物料在挤出机中的停留时间约4.5min.

§7.2.2 降解反应

为了改善聚合物的加工性能,人们往往需要对聚合物进行降解,以降低其分子量或改变分子量分布宽度.到目前为止,有关可控降解的理论研究和实际应用主要集中于聚烯烃,尤其是聚丙烯(PP).例如用可控降解的方法可以改善聚丙烯的纺丝性能和增韧聚丙烯的注射成型性能.反应挤出方法是对聚烯烃进行可控降解的最有效、最方便的手段.借助熔融挤出过程中的力化学反应(热、剪切应力与氧协同作用的结果),大分子链被截断.如加入过氧化物作引发剂,降解反应的活性将大大提高,并可连续生产.

对聚丙烯来说,力化学反应产生的自由基或过氧化物分解产生的自由基主要进攻分子链上的叔碳原子,以所谓β剪断的方式使分子链断链.在氮气气氛下,如挤出温度高达260℃,停留时间3~4s,聚丙烯即可进行力化学降解[30].但通常对聚丙烯进行可控降解时,为提高降解反应的效率、保持好的重复性,挤出反应往往在空气气氛中进行,同时加入0.1wt%以下的过氧化物作引发剂.在聚丙烯中如不存在稳定剂,降解反应的效率更高,如加有稳定剂,降解反应也可正常进行.如安装在线流变测量设备,则可更好的监控可控降解工艺的正常进行.

由于聚乙烯分子链上的叔碳原子较少，由力化学反应或过氧化物引发产生的大分子自由基主要在分子链内部或链间产生交联反应。有专利报道[31]，如在聚乙烯中加入0.5wt%的链截断剂三(月桂酰硫代)亚磷酸盐或三(月桂酰硫代)磷酸盐，就可用反应挤出方法进行可控降解。在温度为270℃、停留时间为10min的工艺条件下，高密度聚乙烯(HDPE)的分子量可由7×10^4g/mol，降低到4×10^4g/mol，分子量分布宽度由5降到3.5。

在文献中也有关于聚异丁烯可控降解的报道[32~34]。用挤出方法、借助力化学反应产生的自由基可使聚异丁烯的分子量和分子量分布降低。并用实验证明，降解产物中不含有氧原子(羰基)。在挤出温度为220℃、物料在挤出机中的停留时间为0.9min的条件下，丁基橡胶的分子量可降低三分之一，从18.5×10^4g/mol降到6.2×10^4g/mol。

聚苯乙烯经挤出加工后，分子量也会产生明显的下降，但分子量分布宽度却是增加的[35]，这与聚丙烯、聚乙烯和聚异丁烯的情况正相反。

§7.2.3 交联反应

利用反应挤出方法对高聚物进行交联在工业中得到了广泛应用。

聚丙烯被广泛用于制作轿车和轻型车的保险杠、座椅、内衬板和蓄电池壳体等。由于聚丙烯的耐低温冲击性能较差，需要用橡胶进行增韧，但同时带来强度、模量、热变形温度、刚性等严重下降的问题。笔者采用动态交联的方法[36]，很好地解决了上述矛盾。如表7.2所示，在组成相同时，乙丙橡胶(EPDM)交联的体系拉伸强度和断裂伸长率比橡胶未交联的体系高几倍。交联型乙丙橡胶增韧聚丙烯材料的制备在工艺上分两步进行：第一步是采用双螺杆挤出机将橡胶相均匀分散在聚丙烯连续相之中，粒径尺寸控制在几个微米以下；第二步是用反应挤出法使橡胶相在双螺杆挤出机中动态交联，常用的交联剂有过氧化物和硫及促进剂等。在橡胶相交联的同时，聚丙烯相也会产生轻度降解，从而使该材料的加工行为得到一定程度的改善。

表7.2 交联和未交联EPDM的抗张强度和断裂伸长率比较

PP/EPDM (重量比)	抗张强度/MPa		断裂伸长率/%	
	交联	未交联	交联	未交联
80/20	21	13	530	250
75/25	20	12	490	240
50/50	18	10	500	110
40/60	17	6	500	120
30/70	16	2.5	460	63

工业上广泛采用的聚乙烯(PE)硅烷交联工艺一般分两步进行：首先用反应挤出法将乙烯基硅烷接枝到聚乙烯分子链上，引发剂为过氧化物；进而将经专用机头挤出的半成品用温水作介质，通过相应官能团间的缩聚反应，使聚乙烯达到交联的目的。最典型的例子

是低密度聚乙烯(LDPE)经硅烷交联后用作电线、电缆的绝缘材料.选择分解温度合适的交联剂及适当的反应挤出温度和工艺配方,可以实现高密度聚乙烯的在线交联,连续生产交联型聚乙烯管材.反应挤出设备可为单螺杆挤出机,也可为双螺杆挤出机.该类聚乙烯交联管已在中央空调系统等许多领域得到广泛应用.

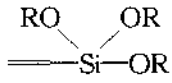
如§7.2.2节所述,在过氧化物的作用下,聚丙烯经挤出后会产生降解.但如加入硫脲(NH_2CSNH_2)、对苯二酚($C_6H_4(OH)_2$)和多烯丙基类化合物等官能团稳定剂[37,38],即可抑制聚丙烯分子链的β剪断,形成交联结构.这是因为该类稳定剂可以和聚丙烯的大分子自由基反应,在大分子内部或大分子间形成偶联结构.乙酸乙烯酯共聚物(EVA)也可以用反应挤出法进行交联,但交联反应主要发生在乙酸乙酯的甲基之间,形成的交联结构在乙酸乙烯酯水解后易被破坏.

用反应挤出方法可以制备支化和交联结构的聚苯硫(PPS)[39].具体制备方法是:将反应介质送入双螺杆挤出机,并将挤出机的温度调控在300℃以上,往挤出机中注入氧气以促进低分子量的PPS的硫化,形成支化和交联结构,从而得到高分子量的PPS.物料在双螺杆挤出机中的停留时间达到30s左右,生成的PPS的熔体流动速率可由2500g/10min降到200g/10min(测定温度为316℃,砝码重量为5kg).

§7.2.4 接枝反应

用连续反应挤出方法可对热塑性聚合物进行接枝改性.如支链较长,原聚合物的物理性质发生很大变化,形成了一种新的聚合物.如形成的支链较短(五个单体单元以下)且带有反应性官能团时,原聚合物的力学性质变化不大,但化学性质会发生明显的改变.

用反应挤出方法在聚乙烯分子主链上接枝乙烯基硅烷已在工业生产中得到广泛应用.乙烯基硅烷的分子式可表示为:



结构式中双键用于接枝反应,与硅相连的烷氧基或其他类型的官能团可以水解形成羟基,进而缩合脱水形成交联结构.最常用的乙烯基硅烷为乙烯基三甲基硅烷.采用过氧化物作为引发剂.

为了增加聚烯烃(聚丙烯、聚乙烯、乙丙共聚物等)的极性、涂装性、与纤维和无机填料的黏着性及与聚酰胺、聚酯等极性高分子材料的相容性,人们广泛采用反应挤出方法在聚烯烃分子主链上接枝马来酸酐和丙烯酸(酯)等类具有反应性官能团的小分子化合物.美、日、欧等有大量的专利报道,并开始有商品出售.国内也有很多科研单位、大专院校、生产企业从事类似研究工作,但由于缺乏专用的设备,解决不了由过氧化物引发剂诱导的降解(聚丙烯)或交联(聚乙烯)等副反应,至今未得到工业产品.

马来酸酐是聚烯烃反应接枝最常用的单体.由于聚烯烃的熔融温度一般高于马来酸酐均聚的上限温度(ceiling temperature),因此很少形成马来酸酐的均聚物或在聚烯烃分子链上形成较长的马来酸酐支链,通常以单个或两个马来酸酐分子的短支链形式存在.马来酸酐分子中酸酐官能团的存在使其双键的反应活性降低,为了增加接枝率,就必须增加过氧化物引发剂的用量,但又会带来严重的降解或交联副反应.为了克服上述矛盾,许多

学者作了有益的尝试.Gaylord 等提出了"电荷-转移络合物"的概念,将不饱和酸酐与富含电子的分子或活化剂进行缔合,形成给予体/接收体对,使马来酸酐的双键富含电子,增加其反应活性,建议的电子给予体有含氧、含氮、含硫或含磷的化合物等[40],并有使用胺、酰胺类化合物的专利报道[41].酮类化合物,如丙酮、丁酮等也可用作聚烯烃接枝马来酸酐的活化剂[42~44].

还有一些学者采用能与马来酸酐缔合、并具有电子给予体功能的共聚单体作为活化剂,如链烯烃、丙烯酸酯、苯乙烯或 α-甲基苯乙烯等.例如,由马来酸酐/苯乙烯/二甲基甲酰胺(或酮类化合物)组成的复合体系的接枝效率就较高,并申请了专利[42,43].寻求聚烯烃接枝马来酸酐的最佳工艺条件是一项非常复杂的工作,影响的因素很多.其中过氧化物的极性对接枝效率的影响就很大[45,46].过氧化物的极性越强,接枝效率就越低,这是因为过氧化物引发剂将富集在马来酸酐单体中,引发聚烯烃大分子自由基的几率小.如果过氧化物引发剂的极性较低,引发剂则主要富集在聚烯烃熔体中,使聚合物交联(PE)或降解(PP).因此,选择极性适当的引发剂显得尤为重要.同时,引发剂的分解温度和半衰期必须与反应挤出的温度相匹配,以保证有适当的自由基浓度和足够的反应时间.

丙烯酸及其酯类也是聚烯烃反应接枝常用的单体.与马来酸酐相比,该类化合物的反应活性较高,因此接枝效率也较高.同时在反应接枝的过程中也存在聚合物分子的接枝反应和反应单体的均聚反应两种不同反应类型的竞争.接枝单体一般为丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环氧丙酯等.为了提高反应速度、增加接枝效率,通常采用过氧化物作为引发剂.单体和引发剂的混合物一般为液态,通过计量泵注入聚合物熔体中.值得指出的是在以上诸类接枝单体中,甲基丙烯酸环氧丙酯(GMA)引起了人们的普遍兴趣.原因是:该化合物不带有羧基,不腐蚀设备,无刺激性气味;沸点较高(204℃),不易挥发;该化合物带有的环氧基团较为活泼,在一定条件下可开环与羧基、羟基、胺基等官能团反应,形成偶联结构.

笔者所在的课题组采用甲基丙烯酸环氧丙酯为接枝单体,过氧化二异丙苯为引发剂,用反应挤出接枝方法制备了聚丙烯-甲基丙烯酸环氧丙酯共聚物,并深入研究了引发剂和单体浓度对 GMA 接枝率的影响[45],如图 7.25、7.26 所示.制备的接枝共聚物(PP-g-GMA)用作聚丙烯和聚酰胺共混体系的增容剂,得到的二元合金材料的拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率等力学性能都比相同组成的非增容体系有显著的提高[46].

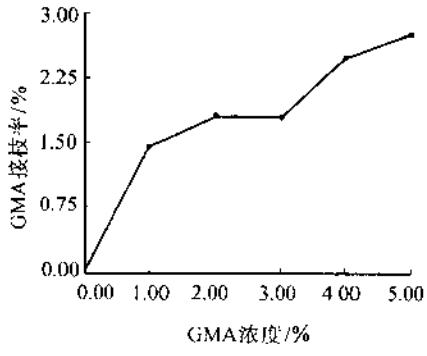


图 7.25 单体 GMA 浓度对 PP-g-GMA 中 GMA 的接枝率的影响

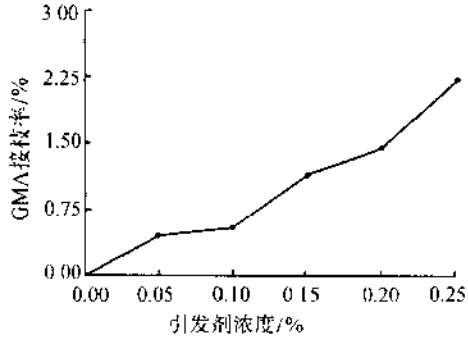


图 7.26 引发剂 DCP 浓度对 PP-g-GMA 中 GMA 的接枝率的影响

苯乙烯类的单体也可用作某些聚合物反应挤出接枝的单体.由于该类单体的接枝效率较低,需要导入大量的苯乙烯单体以增加接枝率,但同时带来一定量的均聚物的生成.在聚丙烯、聚乙烯上接枝少量的苯乙烯可以显著改善该类材料的耐磨耗性、增加自润滑性[47,48].在聚苯醚分子链上接枝苯乙烯可以改进该材料的电性能和加工性能[49].

美国氰化物公司将双官能团单体 *m*-异丙烯基α,α-二甲基苄基异氰酸酯接枝到聚烯烃分子链上,使其带有异氰酸酯反应性官能团[50].文献中也有用乙烯丙酸酯或乙酸乙烯酯作为聚烯烃接枝单体的报道[51,52],接枝率可以高达 10.8%.用反应挤出方法在聚氯乙烯(PVC)分子链上接枝芳香族和脂肪族硫醇盐可以大大改善其低温脆性[53].例如,将熔融态的 PVC 和硫代氰酸钠反应,则产生氯化钠和 C-S-芳香酯(或脂肪酯)侧基,使 PVC 的玻璃化转变温度明显降低,克服了共混型低分子增塑剂易迁移、耐久性差的缺点.

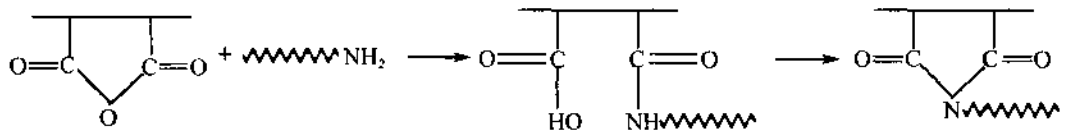
§7.2.5 反应共混

用反应共混方法将具有不同性能的高分子材料通过共价键或离子键组装在一起,制备具有各共混组分优良性能的新型高分子合金材料是当前高分子材料科学发展较快的领域之一.据不完全统计,从 20 世纪 80 年代初至今,国外累计有数百篇专利公开发表,并涌现出了一批已商品化的新型高分子合金材料.

用反应共混方法制备高分子合金材料的关键是共混组分必须含有能产生相互间反应的官能团或在共混体系中加入能使组分间产生化学反应的小分子化合物,如交联剂、引发剂等.如§7.2.4 节所述,用反应接枝方法可以在大分子链上接枝带酸酐、羧基、环氧基、胺基、离子基团等反应性活性官能团.Xanthos 等将共混组分的官能化及其相关反应总结为以下几类[54]:

(1) 含有酸酐的共混组分与含胺的共混组分的反应挤出

其反应形式如下:



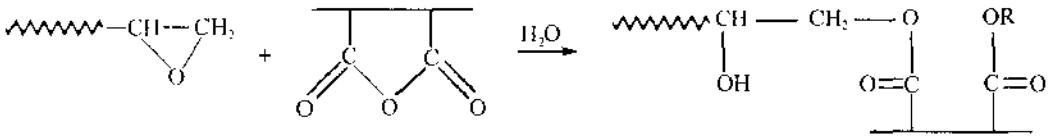
利用酸酐与胺之间的反应研究和制备的典型高分子合金有:PP-g-MA/PA-6[55]、EPM-g-MA/PA-6[56]、EPDM-g-MA/PA-6[57,58]、SMA(苯乙烯-马来酸酐共聚物)/PA-6 或 PS-g-MA/PA-6[59,60]、ABS-g-MA/PA-6[60]、SEBS(苯乙烯-乙烯-苯乙烯)-g-MA/PA-6[61]、PPE-g-MA/PA-6,6[62]、E-AE-MA(乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐共聚物)/PA-6[63]等.其中一些体系已商品化.笔者用反应型螺杆挤出机制备了 PP-g-MA(PP 为共聚型,C_2 含量约 10%),其中 MA 的摩尔份数约 0.7%,并将 PP-g-MA 与尼龙 1010 进行反应共混,得到了 PA1010/PP-g-MA 二元合金.由表 7.3 可见,当 PA1010/PP-g-MA 为 80/20(重量比)时,与相同组成的 PA1010/PP 和纯 PA1010 相比,其主要力学性能都有显著的改善.研制的新材料的吸水率比 PA1010 低 1 个百分点,电性能和尺寸稳定性得到很大改进,材料价格比 PA1010 低 1 万元/吨.

表 7.3　PA1010/PP-g-MA 与 PA1010/PP 及 PA1010 性能对比

性能	PA1010/PP-g-MA (80/20, 重量比)	PA1010/PP (80/20, 重量比)	PA1010
吸水率/%	0.4	0.4	1.4
拉伸强度/MPa	55	26	49
断裂伸长率/%	400	120	290
屈服强度/MPa	42	27	31
弯曲强度/MPa	53	39	38
弯曲模量/MPa	1000	740	620
无缺口冲击强度/kJ/m^2	92	81	80
Izod 冲击强度/J/m	51	45	43

(2) 含环氧的共混组分与含酸酐的共混组分的反应挤出

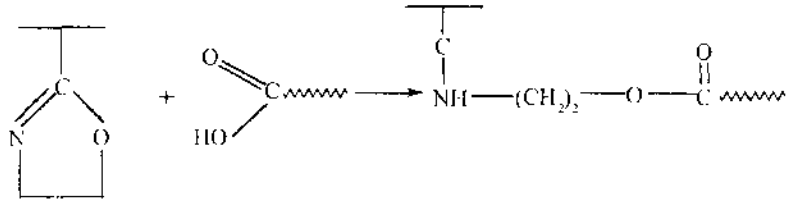
该类反应可用下式表示：



由带环氧官能团的高聚物与带酸酐或羧基官能团的高聚物通过反应挤出制备的二元合金有：PPE + SMA/EVA-co-GMA(聚苯醚 + 苯乙烯-co-马来酸酐/乙烯乙酸乙烯酯-co-甲基丙烯酸环氧丙酯)[64]、PBT/乙烯-丙烯酸酯共聚物-co-GMA[63]和 PA-1010/PP-g-GMA[46]等. 值得指出的是由于 GMA 的热稳定性好、沸点高、无刺激性气味，含有的环氧基官能团比较活泼，可与羟基、羧基、胺基、酰胺基等多种官能团发生反应，是用反应共混法制备高分子合金受欢迎的偶联介质. 我们用反应挤出法制备了 PP-g-GMA 接枝共聚物(GMA 的重量分数为 0.57%)，并将其与 PA1010 进行反应共混，制备了 PA1010/PP-g-GMA 二元合金. 当其组成为 85/25 时，该合金材料的拉伸强度达到 48MPa，比相同组成的 PA1010/PP 合金高 15MPa，接近达到 PA1010 的水平(49MPa).

(3) 含噁唑啉与含羧基的共混组分的反应挤出

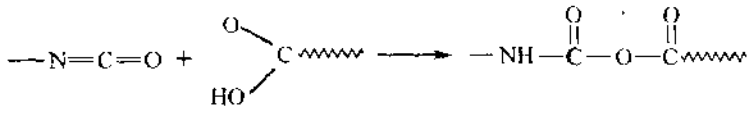
其反应形式如下式表示：



利用噁唑啉官能团和羧基之间的反应制备的二元合金的典型例子有噁唑啉化的聚苯乙烯/乙烯－丙烯酸共聚物(OPS/EAA)[65].

(4) 含异腈酸酯与含羧酸的共混组分的反应挤出

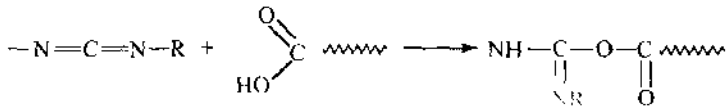
其反应形式可简单表示为：



具体例子有：聚对苯二甲酸二丁酯(PBT)与聚已内酯的熔融共混，并采用异腈酸酯作为终止剂[66].

(5) 含碳化二亚胺与含羧基的共混组分的反应挤出

官能团间的反应表示为：



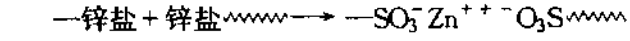
Han 等[67]报道了将聚苯醚(PPE)用碳化二亚胺进行官能化处理，并与 PBT 进行反应共混，借助 PBT 的端羧基和 PPE 中的碳化二亚胺官能团之间的偶联反应，得到了性能优良的 PBT/PPE 二元合金.

(6) 共混组分间的酯交换反应

通过共混组分间的酯交换反应可以得到兼备两种聚酯材料优秀性能的新材料，具体例子有聚碳酸酯(PC)/PBT[68]、PC/聚芳酯(PAR)[69]以及 PC/pheoxy[70]等.

(7) 含锌盐的共混组分的反应挤出

文献中有报道[71]用 PS 锌盐作为(PS＋PPE)/磺化 EPDM 锌盐体系的增容剂，可在不同分子链间形成离子键，具体作用方式可简写为：



磺化 PS 锌盐和硬酯酸锌可用作(PS＋PPE)/EPM-g-二乙基磷酸乙酯共混体系的反应型增容剂[72].

(8) 小分子化合物引发的反应共混

在某些共混体系中加入特定的小分子化合物可以促使共混组分间产生共聚或共交联结构，从而达到增容的效果.小分子助剂的加入量比较少，一般约为 0.1%－0.3%.例如，在聚酰胺和聚酯熔融共混时，加入磺化的对二甲苯可催化组分间酰胺基和酯基间的交换反应[73].在 PA-6/PA-6,6 共混体系中加入少量三苯基亚磷酸盐也可加速组分间酰胺基的交换反应[74].通过在挤出过程中的力化学反应产生的自由基或直接加入的过氧化物引

发剂分解的自由基可使共混组分间形成偶联或共交联结构，从而达到增容效果．例如，在PMMA/丙烯酸树脂中加入过氧化物[75]，在PVC/PP共混体系中加入双马来酰亚胺[76]均可使相应共混组分间形成共交联结构．R-Si-X_3型硅烷偶联剂可用作PPE/PA-6，6[77]、PC/聚芳酰胺[78]、PE-g-MA/无定形聚酯[79]、PBT/甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物[80]等体系的反应型增容剂．其中，R为乙烯基、环氧基团、胺基等，R可与共混组分的端基或分子链中的相应基团发生化学反应，X是硅氧烷一类的基团，可通过水解和相应的缩合反应将不同组分的分子链偶联在一起．二甲基乙酰胺可以加速苯乙烯-马来酸酐共聚物和溴化丁基橡胶之间的偶联[81]．含有有机官能团的钛酸酯既能催化有关共混组分间的化学反应，其本身又参与化学反应，起偶联剂的功能[81]．

总而言之，通过反应共混方法制备二元或多元高分子合金材料几乎是无限的，以上列举的仅为文献中出现的、有代表性的反应类型，作者无意给出至今用反应加工方法制备的所有新材料，事实上也是很难做到的．

以上简单地介绍了用于热塑性聚合物反应挤出加工的设备的结构特点，反应挤出过程中的传热、传质问题，以及在加工过程中发生的各种化学反应类型．可以预言，在不久的将来反应加工技术不但在聚合物的连续聚合方面（螺杆挤出机反应器）继续取得更大进步，而且在通用聚合物材料的化学改性、复合和合金化等方面也将取得突破性进展，成为制备具有多种附加性能的新型高分子材料的最重要的手段之一．这其中需要化学家、高分子材料专家、化工和机械方面的专家以及自动控制和计算机等方方面面的专家的密切配合、共同努力，在设计和制造传统挤出机的基础上，针对不同的处理对象，设计和制造出适合于某一特定体系、特定工艺要求的全新的反应型挤出机．

参 考 文 献

[1] Xanthos M. Reactive extrusion: principles and practice, Oxford University Press, 1992: 203～225, 264～274

[2] Bernhardt E C. Processing of Thermoplastic Materials, New York: Reinhold, 1959

[3] Frund Z N. Plast. Compd., 1986 (9):26－27

[4] Brown S B and Orlando C M. Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, Wiley, 1988(14): 169～189 ; Brown S B Polymer Blends and Alloys, State University of New York, 1990:23～116

[5] Dagli S S, Xanthos M. and Biesenberger J A. SPE ANTEC Tech Papers, 1990(36):1924～1926

[6] Nitto Electrical Industrial Co. Ltd., Jpn. Pat. 58/53901, 58/53969, 58/53970, 58/53973, 58/53974, 58/168610, (1983)

[7] Kotnour T A, Barber R L and Krueger W L. Eru. Pat. 160, (1985):394～395

[8] Matsuoka N, Matsumoto H, Hori Y et al., Ger. Pat. 3,305,727; U. S. Pat. 4,487,897 (1984)

[9] Mistsubishi Rayon Co. Ltd., Jpn. Pat. 59/48121(1984)

[10] Stuber N P and Tirrell M. Polym. Process Eng., 1985(3):71～73

[11] Lucas J M and Perricone A C. Ger. Pat. 3,621,429(1985)

[12] Deibig H and Belz R K. Eru.Pat. 143,935; U S. Pat. 4,612,355(1985)

[13] Engler D and Maistrovich A. Eur. Pat. 160,397(1985)

[14] Belz R K and Deibig H. Ger. Pat. 3,435,468

[15] Bodolus C L And Woodhead D A. U. S. Pat. 4,542,189 (1983)

[16] Sopko T M and Lorentz R. E. U.S. Pat. 4,812,544(1987)

[17] Diebig H and Dinkelaker A Eur.Pat. 320,757(1989)

[18] Lee R W and Miloscis W J. Eur.Pat 28,914(1981)

[19] Bodolus C L and Miloscia W J. Eur. Pat. 96,555; U.S. Pat. 4,463,137(1983)
[20] Bodolus C L and Woodhead D A. U.S. Pat. 4,692,498 (1987)
[21] Illing G. U.S. Pat. 3,536,680(1970)
[22] Illing G. Mod. Plast., 1969(46):70 ~ 70
[23] Menges G and Bartilla T. Polym. Eng. Sci., 1987(27):1216 ~ 1220
[24] Bartilla T. Polymerreaktionen and Reaktives Aufbereiten in Kontinuierlichen Maschine, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1988:117 ~ 118
[25] Quiring B, Niederdellmann G and Wagner H. U.S. Pat. 4245081(1981)
[26] Ullrich M, Meisert E and Eitel A. U.S Pat. 3,963,679 (1976)
[27] Herrmann H. Proceedings of Conference on Reactive Production Goods, Zagreb, 1990(5): 1 ~ 10
[28] Kovanovich G M, Salce G. U.S. Pat. 4,415,721(1983)
[29] Schmidt L R, Lovgren E, Meissner P G. Polymerreaktionen und Reaktives Aufbereiten in Kontinuierlichen Maschinen, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1988:193 ~ 193
[30] Schott H, Kaghan W S. SPE Trans , 1963(3):145 ~ 151
[31] Shimizu A, Yuzawa M. Jpn. Pat. 50/6019,6020(1975)
[32] BASF AG. Fr. Pat. 2222,007,125,2,033,134(1970)
[33] Abbas K B, Porter R S. J. Appl. Polym. Sci., 1976(20): 1289 ~ 1300
[34] Edwards D C and Padiya D. U.S. Pat. 4,614(1986)722.
[35] Arisawa K, Porter R S. J. Appl. Polym Sci., 1970(14):879 ~ 883
[36] Yin J H, Zhou E L, Jin G P, Ji F, Huang B T. Scientia Sinica (Series B), 1986(12): 1233 ~ 1239
[37] Chodak I, Fabianova K, Borsig E, Lazar M. Angew. Makromol. Chem., 1979(69): 107 ~ 115
[38] Raetzch M. Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1989(28): 11 ~ 15
[39] Christensen D C and Voss R V. U.S. Pat. 4,532,310(1984)
[40] Gaylord N G and Mehta R. J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed., 1988(26): 1189 ~ 1903
[41] Gaylord N G. U.S. Pat. 4,506,056(1985)
[42] Banzi V and Fabbri R. Eur. Pat. 187,660(1986)
[43] Vroomans H J. Eur Pat 286,734(1988)
[44] Starit C A, Lancaster G M and Tabor R L. U.S. Pat. 4,762,890(1988)
[45] Zhang X M, Yin Z H and Yin J H. J. Appl. Polym. Sci., 1996(61): 2253 ~ 2257
[46] Zhang X M, Yin Z H and Yin J H. J. Appl. Polym. Sci., 1997(64): 1489 ~ 1498
[47] Zeither G, Hoerh L and Mueller - Thamm H. Ger. Pat. 2,323, 030(1979)
[48] Shimizu S and Kugimiya K. Jpn. Pat. 52/84276(1977)
[49] Peters E N, Bookbinder D C, Fox D W and Smith G F. Eur. Pat. 264,623(1988)
[50] Mod. Plast. Int 1990(20): 36 ~ 37
[51] Asahi Chemical Industry Co. Led. Fr. Pat. 1,533,691(1968)
[52] Wong C S. Eur. Pat. 266,944(1988)
[53] Muangos C, Martinez A and Michel A. Eur. Polym. J. 1986(22): 417 ~ 421
[54] Xanthos M and Dagli S S Polym. Eng. Sci., 1991(31): 929 ~ 935
[55] Ide F and Hasegawa A. J. Appl. Polym. Sci., 1974(18): 963 ~ 974
[56] Wu S. Polym. Eng. Sci. 1987(27): 335 ~ 343
[57] Borggreve R J M, Gaymans R J, Lutter A R. Macromol. Chem. Macromol. Symp. 1988(16): 195 ~ 198
[58] Epstein B N. U.S. Pat., 4,174,358(1979)
[59] Akkapeddi M K, Vanbuskirk B, Gervasi J. Paper TE, Proc. PPS Summer Meetng, Amherst, Mass. August, 1989
[60] Rozek T S. Proc. 2nd Intern. Cong. Compalloy'90, New Orleans, LA, March 1990: 239 ~ 242
[61] Gelles R, Modic M and Kirkpatrick J. SPE ANTEC Tech. Papers, 1988(34): 513 ~ 515
[62] Ueno K and Maruyama T. U.S. Pat. 4,315,086(1982)

[63] Costin R and Billet C Proc. 2nd Intern. Cong., Compalloy'90, New Orleans, LA, March, 1990: 293～294
[64] Abe K, Yamauchi S, Ohkubo A. U.S. Pat 4,460,743(1984)
[65] Baker W E and Saleem M. Polym. Eng. Sci , 1987(27): 1634～1641
[66] Mizuno S, Sugie T. U.S. Pat 4,165,307(1979)
[67] Han C Y, Gately W L, Hills B. U.S. Pat. 4,689,372(1987)
[68] Devaux J, Godard P, Mercier J P. Polym. Eng. Sci., 1982(22): 229～233
[69] Golovoy A, Cheung M F, Van Oene H. Polym. Eng. Sci , 1987(27): 1642～1648
[70] Mondragon I, Gaztelumendi M, Nazabal J. Polym. Eng. Sci., 1988(28): 1126～1131
[71] Brown S B, McFay D J. Am. Chem. Soc. Polym. Prep. 1986(27): 333～334
[72] Campbell J R, Conroy P M, Florence R A. Am. Chem. Soc., Polym Prep., 1986(27): 331～332
[73] Pillon L Z, Otracki L A. Polym. Eng. Sci., 1984(24): 1300～1305
[74] Aharoni S M, Hammond W B, Szobota J S, Masilamani D. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1984(22): 2567～2577
[75] Callais P A Proc 1st Intern. Cong. Compalloy'89, New Orleans, LA, 1989: 245～246
[76] Xanthos M, Rubi F and Bouassida N. SPE ANTEC Tech. Papers, 1985(31): 963～965
[77] Gallucci M, Robert R, Avakian R W. Eur. Pat. Appl. EP 182,163(1984)
[78] Maruyama S, Hayashida H. Jpn. Kokai Tokkyo Koho J.P. 62,256,859(1987)
[79] Koga H, Iwata K, Nishimoto M, Hashimoto M. Eur. Pat. Appl. EP 262,929(1988)
[80] Takahashi K, Tajima Y. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, J.P. 61,174(1986)253
[81] Monte S, Sugerman G. Proc. 2nd Intern. Cong., Compalloy'90, New Orleans, LA, 1990: 32～34

（殷敬华）

第八章　高聚物的增韧改性

在高分子材料开发过程中，早期把很多力量放在新聚合物品种的发明上，到目前为止，见诸报道的聚合物至少有几千种，虽然它们各有不同的特点，但是，最多只有1%具有应用价值，而在这1%中，真正大量生产的很少，目前主要的近十种聚合物的产量已占聚合物材料总产量的80%以上．目前通过聚合方法制备和开发新聚合物品种的工作虽然仍在继续，但是其年增长率的高峰期已经过去．而近些年来发展起来的，利用现有的聚合物，通过物理的或化学的共混工艺过程制备高分子-高分子混合物却显示出它特有的优越性，因而迅速在工业上得到广泛的应用．20世纪70年代出现的许多合成材料的新品种，都是以共混高聚物形式出现的．有关这方面的研究已经成为高分子科学的一个重要领域．

高分子改性技术涉及的内容很多，如增强、增韧以及分子复合材料．其中大多数是以改善材料的力学性能为目的，但是也有些则为了赋予高聚物某些特殊功能，如电学性能、光学性能、磁性、阻燃性能、阻尼性能、阻隔性能以及生物特性等．其中塑料增韧是高分子材料物理改性中的一个古老而又重要的课题，但是迄今为止尚有许多现象未被阐明．这里介绍的内容就是有关橡胶增韧机理和断裂行为的研究结果．

§8.1　一般概念

通常材料发生弹性变形后，如果应力继续增大并超过了弹性极限，可能发生两种现象：①脆性断裂，②屈服并随之出现塑性变形．前者为脆性材料，如PS；后者为韧性材料，如HIPS．所有的热固型树脂和大多数热塑型玻璃态高聚物都具有类似于玻璃的脆性．PS和环氧树脂是这两类脆性聚合物的典型代表．高聚物在屈服点后的大形变微观上称为屈服(yielding)，宏观上称为塑性变形或塑性流动(plastic deformation)，其分子机理主要是高分子的链段运动．屈服有两种方式：剪切屈服和银纹化，两者的区别见表8.1．

表8.1　高分子材料两种屈服现象的比较

	剪切屈服	银纹化
应力分量	剪切应力	正应力
体积变化	不变	增加
温度范围	T_b-T_g	$<T_b$
宏观特征	缩颈	应力发白
强度比较	$\sigma_y<\sigma_b$	$\sigma_y>\sigma_b$
退火影响	不消失	消失
应力状态	平面应力	平面应变
运动单元	链段	链段

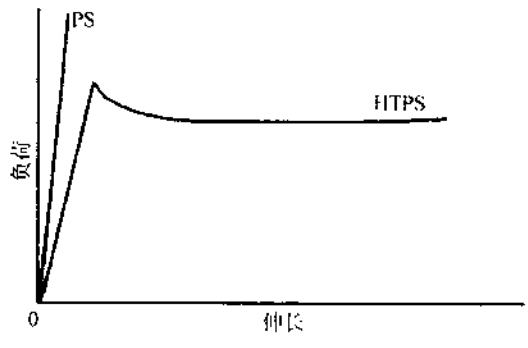


图8.1　HIPS和PS拉伸试验条件下典型伸长-负荷曲线

高分子材料都有一个脆化温度或脆化点T_b，在T_b以下，高聚物不能发生剪切屈服，

只能以脆性方式断裂，只有在 $T_b \sim T_g$ 之间才能发生以剪切带形式的屈服. 如 PVC 和 PC 的脆化点分别为 -200℃ 和 -20℃，T_g 分别为 74℃ 和 150℃，因此在室温下就能够发生剪切屈服，并有较宽的冷拉温度范围. PS 的脆化点为 90℃，玻璃化温度 T_g 为 100℃，因此在低于 90℃ 下拉伸，PS 仅发生脆性断裂而不屈服. 图 8.1 分别为聚苯乙烯和高抗冲聚苯乙烯的伸长-负荷曲线，可见 PS 只有弹性形变阶段，而 HIPS 在屈服点后出现了明显的塑性形变. 研究表明，HIPS 的韧性是由于分散在其中的橡胶粒子作为应力集中物起到了引发银纹和控制其生长并防止其过早断裂的作用，因此成为韧性材料. 人们早已发现，加入 5%～15% 的橡胶，这些脆质塑料就能被增韧，因此，这项技术已成为塑料工业中一个重要的技术领域，已广泛用于几乎所有的产业化的玻璃质热塑性高分子材料，如 PMMA，PVC 和 PC. 后者是玻璃质高聚物中韧性最好的一个. 其中最成功的例子就是 HIPS 和 ABS. 当然这种技术也广泛用于热固型树脂，如橡胶增韧环氧树脂.

材料的韧性是指通过其吸收和耗散能量而阻止其发生破坏的能力. 另一方面，强度则是抵抗高应力的一种能力. 有些情况下，橡胶增韧的高分子材料是以牺牲材料的强度和刚度而达到的. 玻璃质高聚物剪切模量大约为 1000MPa，杨氏模量在 2500～3500MPa 之间. 而橡胶的剪切模量则很低，一般在 0.1～1.0MPa. 由此可见，通过加入橡胶会使塑料的模量有所降低. 但是，只要能使其韧性有显著改善，这种模量上的减小也是可以接受的. 在我们讨论如何使玻璃质的塑料实现增韧之前，我们首先应该了解哪些因素对塑料的韧性起关键性的作用.

增韧塑料的破坏阻抗的大小在很大程度上是由基材的性质所决定的. 玻璃质高聚物通过黏弹性的塑性流动单位体积可耗散很大的能量，所以塑料韧性直接同能够产生这种塑料形变的体积分数有关. 主要的问题在于裂口、缺口和其他各种几何形状缺陷的周围所产生的应力集中能引起材料的局部形变，常常达到引起脆性破坏的范围和程度. 只有当材料能够承受这些高的局部应力时，韧性才能够对形变做出反应，产生应变硬化，即高聚物分子链旋转，沿着最大应力方向取向. 所以，将这个过程称为取向硬化更为合适，在材料接近其最大理论拉伸比 λ_{max} 时，它所反映的是网络增加着的阻抗能力，假如取向硬化能有效地稳定应力高度集中区而防止破坏，那么，屈服就向其周围的材料扩展，最终能够发展到大部分试样或组分. 这种屈服原理已定量地用于描述 PC 行为，是由 Nimmer 于 1987 年用弹性-塑性有限元模型给出的.

从材料的局部受力情况分析，取向硬化不可避免地会使高形变单元上所承受的真实应力增大. 关于这一点可以从延展性试样拉伸过程中微观颈缩的形成清楚地认识到. 如果这种情况发生于材料内部，则表现为银纹.

高分子的破坏过程通常包含链的解缠结和化学键的破坏. 对于一个玻璃态高分子的一个特定的微观单元所需要的临界破坏应力同许多因素有关，如分子链长、网络结点的浓度(缠结和交联)、链结构和负荷条件. 假如分子链十分短且承受负荷周期相对地比较长，那么破坏主要通过解缠结和所发生的流动而实现. 商品化的热塑性高分子的平均链长都很长，以确保有稳定的缠结形成. 承受高应力的化学键的破坏在高聚物破坏过程中起到了重要作用，包括银纹化微纤的形成和破坏两个过程.

网络结点的浓度决定了材料的特征拉伸比和各个链段之间应力的分布状态. 在理想的情况下，所有的链都平行于拉伸应力方向排列(这就意味着材料没有缠结)，这种材料的

强度将接近高分子链的理论强度，大约为 10～30GPa. 在大多数实际情况下，通过拉伸各向同性(缠结链)玻璃态材料形成了许多应力集中单元，破坏时的真实应力通常在 0.2～0.8GPa 之间，并且遭受破坏的链所承受的力要超过平均值. 与此相关的，我们应该注意到不同高分子链的横截面积在很宽的范围变化，例如：PE 为 0.19nm^2，PC 为 0.33nm^2，PS 为 0.74nm^2. 所以，每种化学键的破坏阻抗同其分子链的化学组成有很大关系. 我们在讨论橡胶增韧塑料时应该时刻牢记的基本点就是：基材的性质最终决定着共混物的性能.

同玻璃质高聚物相比，橡胶的强度通常是比较小的. 在低应变状态下，橡胶分子链是十分柔顺的；但是在高应变条件下橡胶具有显著的取向效应和网络硬化. 天然橡胶的拉伸比可以大于 9，在通常应力的概念上它为 30MPa 以上，这就意味着其真应力为 300MPa. 橡胶的这些性质在增韧塑料的形变过程中会产生重要作用，特别是在那些易产生银纹基材的增韧塑料中.

韧性不仅仅受高分子基本组成的控制，而且也同其形态及化学结构的详情有关，例如：粒子尺寸的分布，橡胶相的交联，在界面处的接枝等. 高分子材料的韧性就是断裂过程中所消耗的外界能量大小的度量，也就是说，一种高聚物在断裂过程中所消耗的外界能量越大，其韧性越好，它所能够抵抗破坏的能力越强. 橡胶增韧机理就是要解释这种韧性得以提高的本质，其最初的目的就是要解释为什么 HIPS 比 PS 的韧性高. 高抗冲聚苯乙烯是橡胶增韧塑料的第一个工业化品种，它的历史基本上代表了橡胶增韧塑料的发展史. 下面我们以 HIPS 为例予以说明.

§8.2 聚苯乙烯的釜中增韧

1927 年，Ostromislensky[1] 申请了一个通过聚合含有橡胶的苯乙烯溶液来制备增韧聚苯乙烯的专利，但由于产物交联难以成型而未被开发. 后来研究表明，这种不搅拌聚合条件下，苯乙烯单体易溶胀于橡胶网络中，聚合后形成分散相包埋于其中，给加工造成了困难. 1948 年，美国 Dow[2] 化学公司推出了一种新型抗冲击级的聚苯乙烯. 这种新聚合物是将丁苯橡胶溶于苯乙烯单体中聚合，生成与 Ostromislensky 产物相似的交联聚合物，然后破碎，再在双辊开炼机上捏合，从而将其变成了一种可成型的热塑性塑料. 为了提高韧性，改善聚苯乙烯的外观和降低成本，Dow 化学公司继续其研究. 1952 年，Amos 等[3] 开发出一种新的生产韧性聚苯乙烯的工艺. 其基本原理是在聚合过程中搅拌，从而使橡胶成为分散粒子而不是连续相. 这样生成的韧性聚苯乙烯就是所谓的高抗冲聚苯乙烯(high impact polystyrene，HIPS)，即在搅拌条件下聚合溶有橡胶的苯乙烯溶液，最终得到以 PS 为连续相、橡胶为分散相的两相高分子体系，其结构如图 8.2 所示.

图 8.2 表明，在 HIPS 中，PS 为连续相(白区)，橡胶(黑区)以球形粒子的方式均匀分散于其中，并且有大量的 PS 被分割包埋于橡胶粒子中，形成所谓的细胞结构(cell structure). 这种结构保证了在不过分降低 PS 的刚度和强度的同时，使 HIPS 的拉伸断裂伸长率和 Izod 缺口冲击强度与 PS 相比分别提高了 20 倍和 4.5 倍，见表 8.2. 另外，由于橡胶粒子中包有 PS，使得橡胶相体积分数比未包埋时提高了 2～3 倍，大大提高了少量橡胶的增韧效果. 表 8.2 中 HIPS 的软化点为 96℃，只比 PS 低 4℃，基本保持了原有的使用温度，这正是 HIPS 的另一突出优点.



图 8.2 HIPS 的 TEM 微观形态结构
(×10,000)

表 8.2 典型的 HIPS 与 PS 性能比较[1]

性质	PS	HIPS
杨氏模量/GPa	3.5	1.6
屈服强度/MPa	—	17.5
屈服伸长率/%	—	2
断裂强度/MPa	54	21
断裂伸长率/%	2.1	40
Izod 缺口冲击强度/J/cm	1.0	4.5
软化温度/℃	100	96
透明度	透明	不透明

[1] Bucknall C. B., Toughened Plastics, Applied Science Publishers, London, 1977:2

从此，聚苯乙烯这种由于脆性而限制其应用的高分子材料以增韧聚苯乙烯的新面貌被广泛地用于包装、器件、家用电器和玩具等许多领域。直至今天，大部分 HIPS 都是以这种连续聚合方法生产的。1952 年后，尽管生产技术得到了进一步发展，但均未改变其本质，只是在 60 年代，随着顺丁橡胶产量和质量的提高，丁苯橡胶逐渐被淘汰，而改用顺丁橡胶作为增韧剂，这一改进大大地提高了 HIPS 的低温冲击性能，并延续至今[4]。

今天，包括 HIPS 在内的苯乙烯系树脂已有 30～40 种，牌号近 100 种，品级 400 余种，产量 700 万吨。其中 PS 占 65%，主要用于包装行业。其他树脂有 ABS、MBS、AAS、ABS/PC 合金、发泡级 PS、阻燃级 PS 等。其中，HIPS 和 ABS 是最重要的两种产品，它们在价格和应用领域一直是相互竞争的[5]。近几年来，由于改性 HIPS 树脂的高性能化，大大地提高了其竞争力，ABS 树脂的许多应用领域已被改性的 HIPS 树脂所占据。在高分子合成方面，茂金属催化剂已用于 PE、PP 和 PS 等树脂，生成分子量、构型、规整度可控的高分子材料，成为 90 年代合成树脂工业最重要的技术进展之一；在高分子合金方面，90 年代最热门的是热塑性聚烯烃树脂(TPO)和聚烯烃弹性体(POE)。其中 Dow 公司的商品名为 NordelIP 的聚烯烃弹性体已经商品化，是通过原位聚合技术而制得的，它们是含有 20% 以上烯烃类橡胶的改性聚丙烯。另外，其他塑料品种的发展也是日新月异[6]。

HIPS 之所以能够掀开塑料工业史上的一个新篇章，是因为它的釜中增韧技术已广泛地应用于其他塑料品种，其范围从聚丙烯到环氧树脂。HIPS 中特有的蜂窝状结构已经成为制备其他韧性高分子材料的目标，并将其作为一个经典范例进行研究。同时，HIPS 的改性品种也不断地涌现，主要集中在提高阻燃性[7～10]、冲击性能[11,12]、改善外观[13]、降低成本[14]和改善透明性等[15]，以适应不同场合的需要。

目前高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的制备一般采用本体或本体-悬浮聚合，前者是在单体中加入少量引发剂(甚至不加)的聚合；后者是单体以液滴状悬浮于水中的聚合。这两种方法特别适合 HIPS 的制备，其中本体聚合法是高抗冲聚苯乙烯的标准工业化生产过程，它由三个步骤组成：

(i)原料准备：将未交联的橡胶溶于苯乙烯单体中；

(ii)预聚合：搅拌条件下单体部分聚合；

(iii)收尾阶段：搅拌或不搅拌下完成聚合。

本体聚合时，首先把5%～10%的橡胶（按重量计）组分溶解在苯乙烯单体中，在苯乙烯单体的聚合过程中，需要充分搅拌，直到本体聚合物的黏度相当高，即转化率达到50%左右为止[16]。在此过程中，起初溶解于苯乙烯单体中的聚丁二烯呈连续相，随着聚苯乙烯浓度的增加，聚丁二烯就变得不溶解，进一步产生相分离，当苯乙烯的转化率达到9%～12%时发生相逆转，PS变为连续相，PB成为分散相。当发生相逆转时，两种聚合物相中都包含着大量的苯乙烯单体。在连续相内的苯乙烯单体继续聚合的同时，分散相内的苯乙烯单体含量仍高达80%，它们将继续聚合，体系的黏度增高。聚合过程中形成的苯乙烯-丁二烯接枝共聚物将集中于分散相粒子的最外层，从而使两相间PS大分子的迁移变得困难。因此，在分散相内必然包含有大量的PS均聚物。随着聚合反应的进一步进行，在分散相内部的聚合物PB和PS的总浓度也超过了均相的极限，这样在分散相内部就形成了以橡胶网络分割的包有PS的蜂窝结构。如果在聚合初期不搅拌，就会得到另一种类蜂窝状结构，橡胶为连续相，即使橡胶仅有5%～10%，情况也是这样[17]。同发生了相逆转的材料相比，这种材料通常比较软，冲击强度低。图8.3为未经搅拌下生成的HIPS典型形态结构。

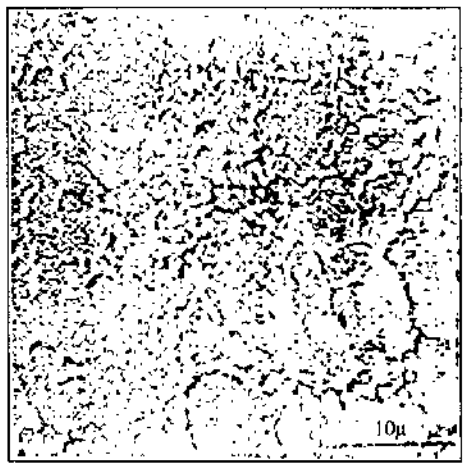


图8.3 在没有搅拌条件下制得HIPS树脂的形态[7]

反应过程中除了苯乙烯的均聚外，还有S-B接枝反应和橡胶的交联反应，它们对于这种特征结构的形成具有决定性的意义。

在本体-悬浮聚合过程中只是将本体聚合过程中第二阶段生成的预聚物以液滴的方式分散于水中，再进行悬浮聚合。这两种方法得到的韧性高聚物具有特征结构，即细胞结构。本体聚合中橡胶的含量一般少于12%，大于这一含量，在一般搅拌条件下体系难以发生相逆转，导致生成了以橡胶为连续相、PS为分散相的产物。

另一个釜中增韧成功的例子是ABS树脂。它同HIPS有相似之处，同属PS家族。但它是将PB溶于苯乙烯单体中，有丙烯腈（AN）单体存在下聚合。由于AN是极性的，它同St对PB链的亲和力不同。这就出现了PB对St优先选择性的溶剂化问题，这种情况在体系产生相分离之前就存在。在PB链周围生成的SAN支链比非接枝的SAN链中有较高的St百分含量。随着转化率的增加，PB接枝链上引入了AN单元，从而使得它对St选择溶剂化能力减弱，接枝链和非接枝链中St-AN的组成趋向一致。在各种反应条件下接枝链的分子量始终大于非接枝链的分子量。以偶氮二异丁腈为引发剂时，两者的分子量比为1.5～2.4；以过氧化苯甲酰为引发剂时，其比值为1.2～1.6。这种接枝链和非接枝链的种种差别都源于两者生成的环境性质的不同，接枝链形成于橡胶链附近，其局部黏度高，终止速度小，因而分子量高。

引发剂在PB链和SAN介质中也有不同的亲合力，故其在PB相中的浓度远高于SAN相中的浓度。这样，较多的引发剂的初级自由基消耗于对PB的链转移反应，产生橡胶链大分子自由基。但后者的活性低，因此会显著降低聚合反应速度。这就是在HIPS和

ABS制备过程中所观察到的反应速度随PB含量的增加而减小的"阻滞"现象.

HIPS分散相区尺寸呈正态分布,ABS的分散相区尺寸则呈现出双峰分布,HIPS和ABS聚合条件对形态结构及性能的影响是很复杂的.

上述这种釜中增韧技术的发明不仅对聚苯乙烯的应用起到了极大的推动作用,而且掀开了塑料工业史上的新篇章.原则上该方法适用于所有热塑性塑料和大部分热固性树脂.

§8.3 塑料增韧的几个模型

橡胶增韧玻璃质高分子材料包括三类不可逆的形变机理:剪切屈服,银纹和橡胶粒子的空洞化.在小形变状态下,材料则表现为可恢复的弹性行为,刚性基材和橡胶粒子都可以近似地认为呈线性黏弹性,在许多情况下可以忽略性能对时间的依赖性.另一方面,也有一些条件是需要考虑的,特别是在橡胶相的玻璃化转变区,这个温区弹性模量对时间和温度的依赖性就变得十分重要了.为了定量地描述增韧模型,我们必须首先了解温度和应力对形变机理的影响.

§8.3.1 温度对橡胶粒子体积膨胀的影响

橡胶粒子以两种方式影响着玻璃质高聚物的弹性行为,第一,它们使其刚度降低;其二,它们使玻璃质的基材内应力分布呈现不均匀性.橡胶具有低的剪切模量 G_r 和高的本体模量 K_r,在23℃,橡胶 K_r 的典型值为2000MPa,玻璃质高分子的 $K_m=4000$MPa.当应力场使这类材料承受剪切力时就会产生应力集中.

由于橡胶有较高的本体模量,即使在小应变条件下,在增韧粒子内的膨胀应力也将变得很显著.如果粒子同基材之间有良好的界面黏结和键合,那么应力会迫使其同基材产生形变.虽然在橡胶粒子内部产生的剪切应力是可以忽略的,但是只要有0.5%的体积应变施加于一个 $K_r=2000$MPa 的橡胶粒子上就可以产生 $\sigma_m=10$MPa 的平均应力(静水应力),而这种数量的体积应变只要从基材的 T_g 开始冷却这种增韧塑料就可以产生.假如橡胶和基材高聚物在基材的 T_g 时处于完全松弛状态,那么在橡胶中的体积应变和平均应力之间的关系可由下式描述:

$$\Delta V_r=\frac{\sigma_m}{K_r}=\frac{(\alpha_m-\alpha_r)\Delta T}{1+\frac{K_r}{K_m(1-c)}\left[\frac{1+\nu_m}{2(1-2\nu_m)}+c\right]} \tag{8.1}$$

其中,$\Delta T=(T_g-T)$为温度降,c 是橡胶的浓度,α_m 和 α_r 分别为两类高聚物的体膨胀系数,角标 m 和 r 分别代表基材和橡胶,ΔV_r 则是橡胶粒子内热引发的体积应变.如果我们选择 $\Delta T=80$K,$c=0.2$,$\alpha_m=2\times10^{-4}$K^{-1},$\alpha_r=6\times10^{-4}$K^{-1},$K_r=2000$ MPa,则可得到热引发的体积应变 $\Delta V_r=1.0\%$.这种作用可在ABS的DMA谱图中检测到,在橡胶含量为2%时,热引发的膨胀足以使损耗峰温度从 −80℃降到 −90℃,但是在30%橡胶时,位移减半,膨胀的橡胶粒子的 T_g 为 −85℃.

§8.3.2 Mertz的微裂纹理论和多重银纹理论

Mertz等[18]于1956年发表了第一个橡胶增韧塑料的理论,即微裂纹理论(microcrack

theory). 其基本思想是：许多橡胶粒子联结着基材中一个正在增长的裂纹的两个表面，于是断裂过程中吸收的能量等于基材的断裂能和橡胶粒子断裂能的总和. 为了解释拉伸屈服，必须假设形成了大量的微裂纹(microcrack)，每个微裂纹中含有一个橡胶粒子，相邻微裂纹之间被一层聚苯乙烯间隔开. 大拉伸形变可以通过微裂纹的张开、橡胶粒子的伸长以及聚苯乙烯层的失稳而发生. 利用这个理论，Mertz 指出，HIPS 的应力发白是由于微裂纹引起的光散射造成的，微裂纹的张开为大应变形变提供了可能性，橡胶粒子的桥联作用要求其具有弹性和与基材的良好黏结性，并指出 HIPS 的密度在拉伸试验后由于空穴的形成而降低了 8%. 然而，增韧 PVC 和增韧 PS 所显示出的不同断裂行为却不能用该理论来解释. 这个理论的主要缺陷是将韧性提高的原因偏重橡胶的作用而忽视了基材所起的作用. 所以，很快就被新的理论所代替.

多重银纹理论(multiple crazing theory)是 Bucknall 和 Smith 于 1956 年提出来的[19]，是 Mertz 微裂纹理论的发展. 其主要不同点是将应力发白归因于银纹(craze)而不是裂纹(crack). 它是在 HIPS 树脂中很容易观察到的一类结构，PS 基材中出现多重银纹，伴有橡胶粒子的拉伸. 我们已知 PS 本身能形成少量的银纹并在应变达 2% 时出现破坏，相反，HIPS 则产生大量的银纹，应变值可达 50%. 观察橡胶增韧的 PS 时可以看到应力发白，能量吸收迅速增加，体积增大. TEM 可以观察到 HIPS、ABS 和其他增韧的玻璃质高分子材料中的银纹. HIPS 的银纹优先引发于粒径在 1μm 以上粒子周围的基材中. 当粒径小于 0.2μm 时，引发银纹就比较困难了.

基材呈现银纹，橡胶呈微纤化，这种微纤拉伸比大约为 5，这意味着它所承受的应力大于 1MPa，使得空洞化带内的微纤呈现出取向硬化. 特别是当 $\phi_r>0.3$ 时，桥接的银纹和成纤的橡胶的作用是十分重要的. 后者有稳定银纹的作用，而大的实心橡胶粒子对 PS 的增韧效果较差. 橡胶粒子空洞化是产生多重银纹的必要先决条件. 银纹是由裂纹体内高度取向的分子链束构成的微纤和空洞组成的，是造成 HIPS 硬弹性行为的原因[20].

如图 8.4 所示，HIPS 的拉伸曲线和回复曲线形成较大滞后圈，弹性回复率达到 90% 以上. 这种相似的行为在聚丙烯(PP)中也被观察到，所不同的是 PP 的硬弹性来源于晶片的弹性弯曲，而 HIPS 则是由于形成了分子链束构成的微纤.

图 8.5 显示了典型的 PS 裂缝尖端部位剖面图，其中阴影部分代表裂纹体，其体积要

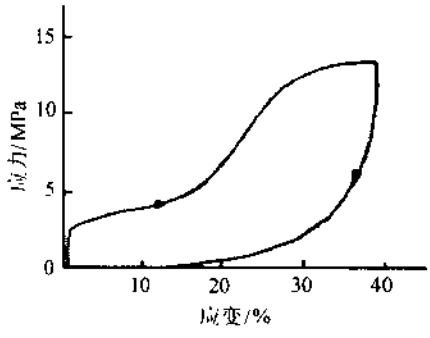


图 8.4 HIPS 的硬弹性行为

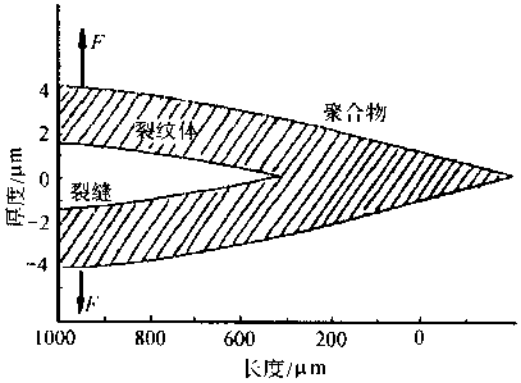


图 8.5 PS 裂缝尖部的剖面图

比裂缝本身大得多，这是由裂缝尖端应力场引起的. 裂纹尖端向基体内生长的同时伴随着银纹丝的断裂. 这个理论的基本观点是：橡胶粒子做为应力集中点既能引发银纹又能控制其增长. 在拉伸应力下，银纹引发于最大主应变点，一般是在橡胶粒子的赤道附近，然后沿最大主应变平面向外增长；银纹的终止是由于其尖端的应力集中降至银纹增长所需的临界值以下或者银纹前端遇到一个大的橡胶粒子或其他障碍物. 拉伸和冲击试验中所吸收的大量能量正是由于基材中生成大量多重银纹造成的. 多重银纹理论已被许多实验所证实[21~24]并成功地解释了 HIPS 的冲击和拉伸行为. 但在单轴拉伸试验中，ABS 和增韧 PVC 与 HIPS 不同，它们显示出明显的成颈现象，尤其在以 PVC 为基材的材料中，这种成颈的出现并未伴有应力发白. 为了解释这一特殊现象，剪切屈服机理必须予以考虑.

§8.3.3 剪切屈服理论

剪切屈服理论(shear yielding theory)是由 Newman 和 Strella 提出来的[25,26]. 其主要观点是：橡胶粒子的应力集中所引起基材的剪切形变是韧性提高的原因.

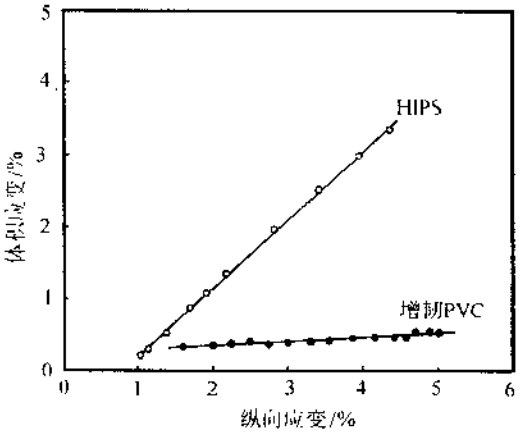


图 8.6 HIPS 和增韧的 PVC 体积应变 ΔV 和伸长率 ε 之间的关系(20℃)

它解释了一些实验结果，尤其是对橡胶增韧 PVC 体系，但对另一类体系中的应力发白、密度变化、拉伸过程中没有细颈等现象的解释遇到了困难. 如图 8.6 所示，HIPS 的体积应变与纵向拉伸应变呈线性关系，斜率近似为 1，说明在 HIPS 中主要形成了银纹；而在增韧 PVC 中这种直线的斜率近似为 0，说明在 PVC 中以形成剪切带为主，拉伸过程中体积不变.

剪切屈服可以用应变能密度的方法进行分析，当达到临界有效应力值时，材料发生剪切形变：

$$\sigma_e \equiv \sqrt{\frac{(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3-\sigma_1)^2}{2}} > \sigma_0 \tag{8.2}$$

式中，σ_1，σ_2 和 σ_3 为三维方向上的应力. 在金属材料的分析中，σ_e 通常可以认为是常数，等于单轴上的屈服应力 σ_y. 相反，高分子材料则不可这样处理，它同压力有关，其改进式为：

$$\sigma_e > \sigma_0 - \mu\sigma_m \equiv \sigma_0 - \frac{\mu(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3)}{3} \tag{8.3}$$

式中，σ_0 是零压力(纯剪切)下的屈服应力，σ_m 是平均标准应力，或称负压力. 如果将空洞的体积分数 f 也考虑进去则有：

$$\frac{\sigma_e^2}{\sigma_0^2} + \frac{\mu\sigma_m}{\sigma_0}\left(2-\frac{\mu\sigma_m}{\sigma_0}\right) + 2f\cosh\left(\frac{3\sigma_m}{2\sigma_0}\right) - f^2 = 1 \tag{8.4}$$

§8.3.4 剪切带和银纹共存理论

剪切带和银纹共存(crazing with shear yielding)理论是多重银纹理论和剪切屈服理论的有机结合[27]. 其基本观点是:银纹和剪切带是材料在冲击过程中同时存在的消耗能量的两种方式,只是由于材料以及条件的差异而表现出不同的形式. 以 HIPS 和 ABS 为例,在 HIPS 中,银纹化起主导作用,剪切屈服贡献极小,所以宏观表现出应力发白;而在 ABS 中,两者的比例相当,于是 ABS 在破坏过程中同时存在应力发白和细颈现象. Jang[28]认为银纹化和剪切屈服是两个相互竞争的机制. 当银纹引发应力 σ_{cr} 小于剪切屈服引发应力 σ_{sh} 时,断裂方式以银纹为主,呈脆性;当 $\sigma_{cr}>\sigma_{sh}$ 时,剪切屈服为主要的形变方式,材料呈现韧性断裂;当 $\sigma_{cr}=\sigma_{sh}$ 时,脆韧转变发生了. 剪切屈服是能量耗散的有效途径,只有剪切屈服机理存在,材料的韧性才会大幅度的提高[29]. 如图 8.7 所示,随着弹性体含量的增加,PS 在单轴拉伸过程中的体积变化逐渐趋于 0,说明体系中发生了由银纹化向剪切屈服的转化[30].

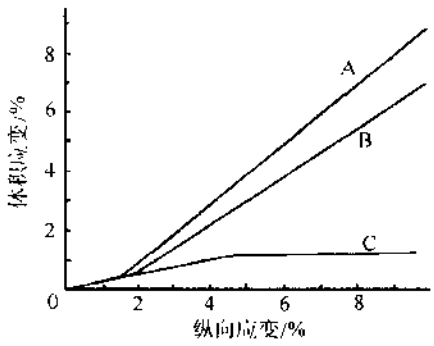


图 8.7 增韧的 PS 体积应变和伸长应变之间的关系(橡胶的含量从 A 到 C 分别是 40wt%, 50wt% 和 60wt%[30])

最近的研究表明:银纹、剪切带和空穴之间存在复杂的相互作用,并且与裂口的生长速率有关. 同时发现,银纹化过程中存在微剪切.

§8.3.5 空穴化理论

许多年以前人们就已经发现了橡胶粒子空洞化(cavitation)的证据,它的重要性越来越被人们所理解和接受. 首先是电子显微镜学者发现在橡胶增韧塑料样品的超薄切片中有孔洞存在,当然这也可能是在切片操作过程中引起的. 但是当人们用 SEM 仔细地研究橡胶增韧环氧树脂破坏表面时也发现了清晰的橡胶粒子的空洞. 在大多数情况下橡胶增韧环氧树脂表现出显著的增韧效果,破坏表面上的每一个粒子都含有一个半球型的孔洞. 每个孔都被一个橡胶坑所包围着,这是由于环氧基材产生屈服时使粒子膨胀造成的. 只有当橡胶粒子很大且同基材间键合能力很差时空洞才会发生于粒子-基材疆界处,TEM 是观察橡胶粒子空洞化的有效工具.

橡胶中空洞生长的条件是由 Gent 和 Wang 在 1991 年用能量平衡法分析得到的. 1993 年,Lazzeri 和 Bucknall 用这种能量平衡法给出均匀橡胶粒子空洞的模型. 假定形变前材料中没有缺陷存在,当橡胶粒子形成一个半径为 r 的球型空洞时,所需要的能量为表面能 $4\pi r^2\Gamma$ 和拉伸项 $2\pi r^3 G_r F(\lambda_f)$ 之和,其中,Γ 是橡胶的比表面能,典型值为 $35m\cdot N\cdot m^{-2}$,G_r 是它的剪切模量,$F(\lambda_f)$ 函数项是围绕生长着空洞达到最大拉伸 λ_f 所做的功. 当粒子的半径 R 在空洞化过程中保持不变时,$F(\lambda_f)$ 在 0.7 和 1.3 之间.

假如 R 为定值,那么形成空洞所需要的能量就必须全部由储存在橡胶中的弹性能供给. 这种假定简化了模型,但是,忽略了来自于基材的能量贡献,而实际上这种能量可能是很显著的. 在具有良好键合的橡胶粒子中体积应变能密度可能会相对地比较高. 对于泊松

比 $\nu \sim 0.4$ 的这类高分子玻璃，10%的拉伸应变在基材中产生的体积应变约为0.2%．在橡胶粒子中则稍高些．对于半径为 R、本体模量 K_r 的橡胶粒子，体积应变为 ΔV 时，其体积应变能 $U_{v(0)}$ 则为：

$$U_{v(0)} = \frac{2}{3}\pi R^3 K_r \Delta V^2 \tag{8.5}$$

在 R 不变的情况下，空洞使其能量降低为：

$$U_{v(r)} = \frac{2}{3}\pi R^3 K_r (\Delta V - \frac{r^3}{R^3})^2 + 4\pi r^2 \Gamma + 2\pi r^3 G_m F(\lambda_f) \tag{8.6}$$

应该强调的是，橡胶粒子中的体积应变不仅可由机械应力而产生，而且也可以由基材从其 T_g 冷却过程中产生的热收缩来实现．这种热效应引起的热膨胀可使橡胶的 T_g 降低．当橡胶粒子十分小时，如在许多SB嵌段共聚物中那样，T_g 位移可达 -18K 之多．但通常并不总是这么大，起因于橡胶相内的破坏或粒子-基材界面黏结破坏．ABS的实验结果表明，在某些条件下橡胶相的动态损耗峰分裂成双峰．没有被空洞化的粒子的峰在 -90℃，而那些空洞化的或解键合的粒子则允许橡胶相恢复到它的非应力状态下的密度，其松弛峰出现在 -80℃．空洞化粒子的分数随橡胶含量增加而降低，因为由周围基材作用于粒子上的收缩而产生的强制力有所降低．

空洞化本身不能构成材料脆韧转变，它只是导致材料从平面应变向平面应力的转化，从而引发剪切屈服，阻止裂纹进一步扩展，消耗大量能量，使材料的韧性得以提高．

这个观点是 Yee 等[31]在研究弹性体改性环氧树脂体系中提出的．后来，Okamoto 等[32]在HIPS中也发现了橡胶空穴化的现象．我国漆宗能等[29]在PP/EPDM共混体系中发现其破坏方式由银纹、空洞化转变为剪切屈服的过程．

与空洞化相关的另一种现象是膨胀带，Gnrson 模型(1997)可用于描述含有一定深度且相互影响的微孔固体膨胀带现象．平面膨胀带的形成是由于平面内的剪切力和垂直于平面的拉伸力相结合作用的结果．带与主应力平面间的角度 θ 由孔的含量和应力状态所决定．理论上，无孔的固体具有不依赖于压力之特性，剪切带和拉伸应力之间的角度 θ 应为 45°．固体高聚物中，屈服对压力的依赖性可使 θ 降至 38°，如果由于孔洞面产生压力依赖性可使其降至 0°，那么，这种情况下膨胀带就是银纹．然而两种形变带之间有一些重要的差别，真正的银纹中含有相连的孔，它们是通过基材中材料的破坏而产生，通常伴随有化学键的破坏，相反，膨胀带含有不连接的孔，在橡胶增韧塑料的情况下它们限于橡胶相之内．

类似于银纹的膨胀带已在橡胶增韧环氧及橡胶增韧PC中观察到．偏光显微镜观察橡胶增韧玻璃质塑料中的膨胀带是特别有效的，因为它可清楚地观察到剪切带的方向以及它们同空洞化了的橡胶粒子之间的作用．

苯乙烯-丁二烯两嵌段共聚物易形成类似于银纹似的膨胀带，在垂直于拉伸方向的平面上，在膨胀带尖部的橡胶重复地空洞化，呈现球形或圆柱型橡胶空洞，其半径为 15nm 左右．

§8.3.6 逾渗理论

逾渗(percolation model)理论是由吴守恒[33,34]最早提出的，我国也有类似的结果发

表[35,36]但较繁琐. 如图 8.8 所示，从(a) ~(d)，随着单位体积内粒子数目的增加，粒子间距缩小，最终形成了所谓的逾渗通道，引起了材料的脆韧转变.

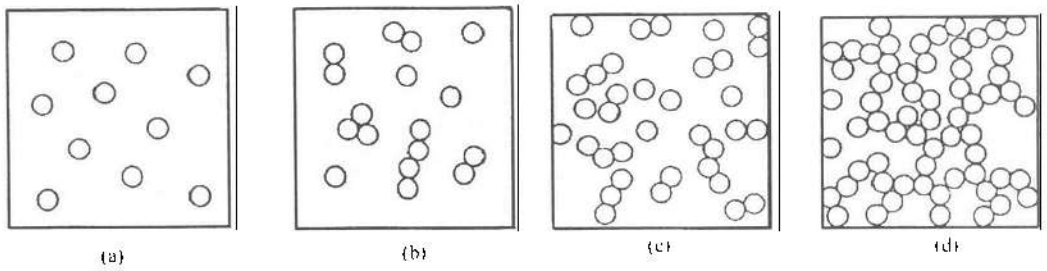


图 8.8 橡胶增韧塑料逾渗理论模型

吴在其理论中提出了临界基材韧带厚度(τ_c)的概念，他将粒子间面对面的距离定义为基材韧带厚度(τ)，当 $\tau<\tau_c$ 时，材料以韧性方式断裂；当 $\tau>\tau_c$ 时，脆断. 冲击过程中，薄的韧带先屈服，厚的韧带不屈服，但若厚的韧带被许多薄的韧带包围，则当周围韧带由于屈服而释放掉三维张应力后也会导致厚韧带的屈服. 当剪切带按以上方式传播并贯穿整个形变区时，韧性行为发生了. 这样，就可以把剪切带的增长及传播按薄韧带的连通(即逾渗)来描述. 并在尼龙/橡胶体系中成功地描述了断裂韧性和橡胶体积分数间的标度律关系，求得临界指数 $g=0.45\pm0.06$. 目前这一理论仍在发展中，在 HIPS 体系中未见报道.

§8.3.7 橡胶增韧塑料理论的最新进展

1. 银纹的缩颈化

银纹化现象已被人们广泛地研究[37~39]，特别是 TEM 技术被广泛地采用后，人们普遍接受的概念是：银纹微纤的形成可能起因于表面拉伸机理. 银纹的形成是由于活性带(active zones)材料被拉伸而扩展变宽，所谓活性带是指在银纹/本体疆界处软化了的材料，在这个窄的区域内成为微纤，拉伸成为银纹，这些被拉伸的微纤具有一定的几何形状、间距和形变状态，并能保持这些状态参数. 这是早期人们对银纹的基本认识. 图 8.9 为 TEM 观察到的 PS 薄膜中典型的银纹结构.

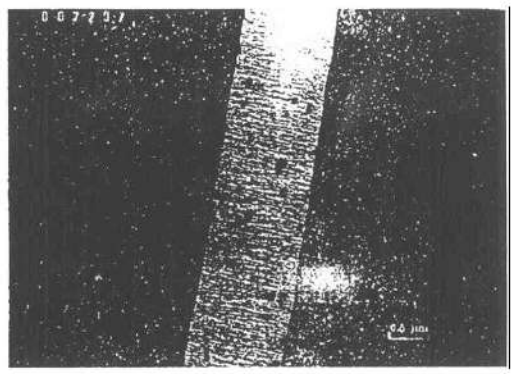


图 8.9 PS 膜中 TEM 银纹

然而，TEM 得到的信息是不全面的，TEM 所得的是三维结构的二维投影，而对于观测方向银纹的空间分布特征则被忽略了. 原子力电子显微镜(SFM，TFEM)技术的发展则可以使我们在三维的所有方向上来研究银纹现象，且具有很高的分辨率. Yang 等[40,41]在采用 SFM 技术研究 PS 膜拉伸情况下生成的银纹

时，观察到银纹区存在很大的凹陷区，其深度随银纹的宽度而线性地增加，当其深度达到膜初始厚度的35%左右则达到一平台值(定值)，如图8.10所示.

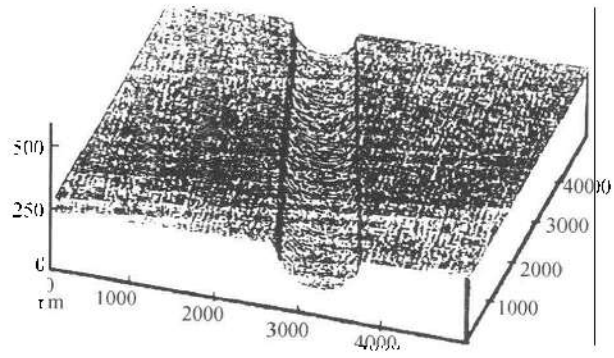


图8.10 用SFM测定的PS膜中典型银纹形态

图8.11是银纹凹陷深度对银纹宽度作图，图中所用试样膜的厚度分别为0.12μm，0.55μm和2.6μm.对于所有的三种厚度膜材料，他们发现了一个普遍性行为，这就是凹陷深度随银纹的宽度呈线性地增加.然而，当银纹的宽度 W 大于临界值 W_c 时，直线关系发生偏离，凹陷深度的偏离值是很高的，大约是膜初始厚度的30%～40%.而且，应变速率和室温老化对银纹深度也不产生什么作用.

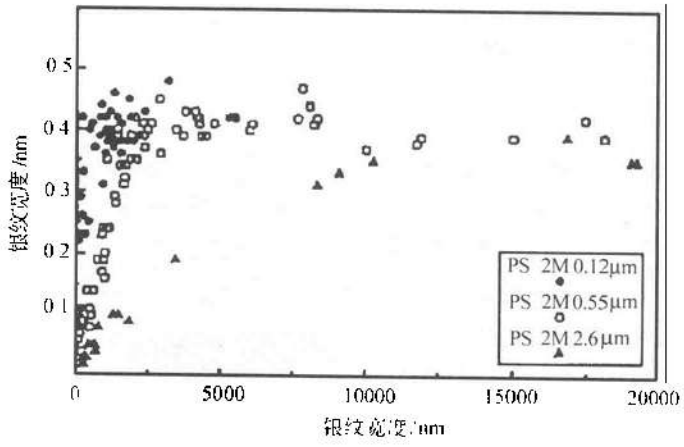


图8.11 不同厚度的膜的银纹最大深度与宽度的关系

银纹的凹陷度与宽度之间的关系的这种普适行为表明：在银纹生长过程中有成颈过程发生.同表面拉伸机理所预测的相反，随着银纹变宽，新拉出的微纤继续产生形变，即使微纤化之后，这种过程仍然继续.这种连续形变产生了银纹区内的收缩导致凹陷.由于银纹的体积分数几乎不随银纹的宽度而发生变化，那么，成颈的机理可推测为：微纤的长度和直径几乎保持不变，但是微纤链段顺着拉伸方向排列，结果使微纤间的空隙减小.

2. 增韧尼龙破坏的微观结构——辉纹

Muratoglu 等[42] 采用 SEM 技术研究了橡胶增韧 PA66 的 Izod 冲击试样的破坏表面形态，发现存在三种破坏表面形态：(a)斑纹型；(b)辉纹型和(c)上述两种破坏表面之结合。图 8.12 总结了这三种不同的破坏表面的形态特征以及它们同材料断裂韧性之间的关系。在脆性破坏区，破坏表面在宏观上为光滑表面并有些不规则的特征，为典型的脆性破坏，如图 8.12(b)。所有韧性破坏表面全部由辉纹所覆盖，如图 8.12(d)。转变区的试样破坏表面是不规则的斑纹脆性破坏与辉纹相结合，如图 8.12(c)。图 8.12 中的这些图片的试样破坏方向是从左向右生长。在所有的情况下，破坏表面形态与韧性之评价都是采用统一的标准，即通过生长着的裂口产生的破坏表面形态的类型只同试样的韧性大小有关，而不考虑橡胶粒子尺寸、橡胶含量或破坏温度。当然，这些因子决定了材料的韧性大小。所以，这种脆-韧突变在破坏表面形态上的表现是从不规则的特征变化到具有规则间隔的辉纹表面，完全是起因于材料韧性程度的变化。

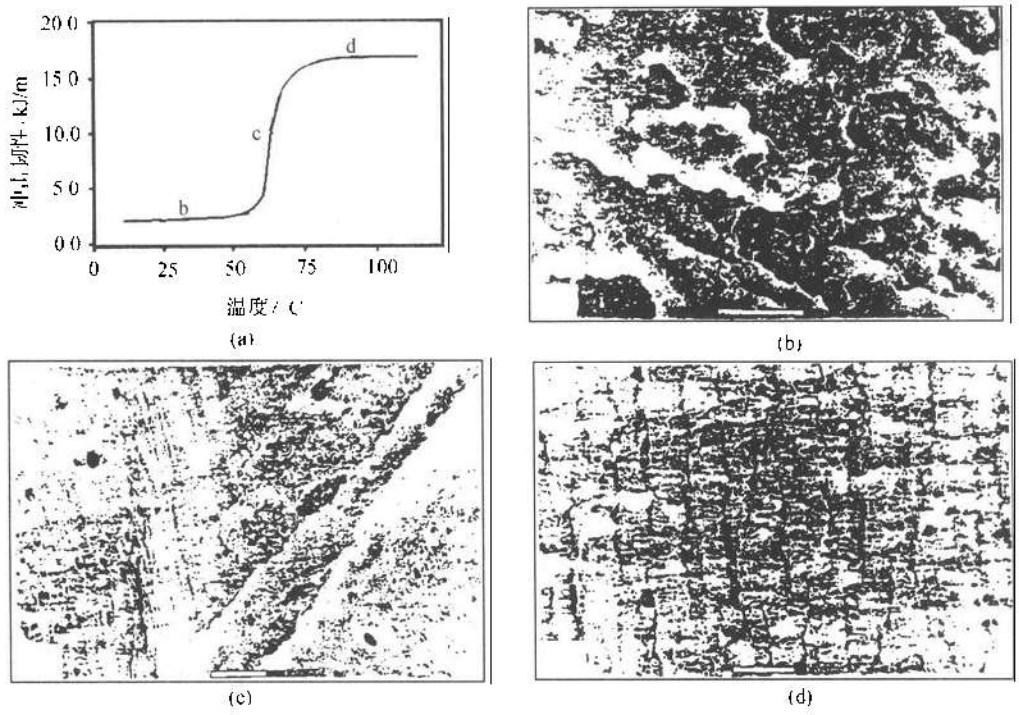


图 8.12　改性尼龙的 Izod 冲击破坏表面形态与材料韧性之间的关系

(a) 韧性随温度变化的示意图；(b)，(c)和(d) 分别为破坏表面的形态，它们分别与图(a)中的韧性水平相对应

Williams 详细研究了冲击试验的动态效应后认为：由摆锤敲击试样的破坏振荡(相对地讲有一定柔性)能够使裂口呈间隔的生长并能够导致冲击试验中出现这种辉纹。实际情况并非如此，辉纹间距 S_d 在各种试样上在整个破坏过程中均不发生变化，这就排除了振荡创造了辉纹的可能性。对于辉纹形成的一种更为合理的解释是：一种薄的、被拉伸的表层呈现出一种规则的弹性-塑性扭结，其中包含了主裂口前方通过试样破坏区之后产生的某种程度的应变协调作用。

3. 橡胶改性环氧树脂的疲劳破坏

目前，人们所接受的增韧机理有：(1)相邻橡胶粒子之间环氧基材剪切带造成的局部剪切屈服；(2)环氧基材中孔洞或塑性缺陷的形成，这两类孔穴是由橡胶粒子的脱黏或空洞化所引起的；(3)裂口尖部后面橡胶粒子的桥接作用。其中，中等交联程度环氧树脂的基材剪切屈服对改善韧性的贡献最大。

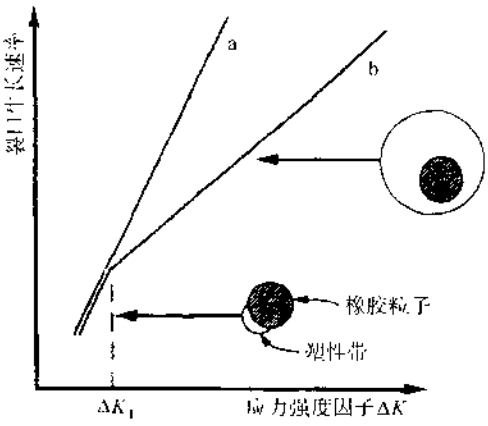


图 8.13 橡胶改性环氧树脂 FCP 行为中观察到的拉伸转变示意图
(在转变点 ΔK_T 以下(a)纯的环氧树脂和(b)橡胶改性环氧树脂具有相同的 FCP 行为，ΔK 为应力强度因子)

橡胶粒子的尺寸是个重要的材料参数，它影响着断裂韧性和增韧机理，橡胶增韧环氧体系中最佳增韧的橡胶粒子尺寸是 0.1～5μm。这些结果不能用 Wu 的粒子间距(ID)判据得到满意的解释。最近，Pearson 和 Yee 提出一种新的概念——粒子和塑性带相互作用——来解释粒子尺寸对橡胶改性环氧树脂断裂韧性的影响，当然他们并没有用以驳斥 Wu 的 ID 模型。他们认为：小于纯环氧树脂塑性带的橡胶粒子是最有效的增韧剂，因为它们能够同尖端的塑性带发生相互作用，由此产生空穴化并有助于剪切屈服的发生。已经证明，尺寸大于环氧树脂塑性带的粒子并不能在裂口尖端增加基材的剪切屈服而只能简单地桥接两个裂口表面。较大的橡胶粒子的这种桥接裂口表面的增韧效果要远小于较小粒子的空穴化和基材剪切屈服所产生的增韧效果。Azimi 等[43]采用稳定疲劳裂口生长(stable fatigue crack propagation，FCP)方法测定的实验结果可以用图 8.13 来解释。

可见，这种基材塑性带和粒子间相互作用在橡胶增韧环氧树脂的 FCP 行为中可观察到一个转变点，发生在 ΔK_T，在这一点以下，纯环氧和橡胶改性环氧具有相似的 FCP 阻抗。当橡胶粒子的尺寸同裂口尖端塑性带尺寸在同一数量级时，发生转变。同时指出，转变点主要受橡胶粒子尺寸控制而不是受 ID 控制。当 $\Delta K < \Delta K_T$ 时，粒子间距和橡胶体积分数对材料的 FCP 阻抗均无影响，而当 $\Delta K > \Delta K_T$ 时，则 da/dN 项受到影响。根据这种转变现象，较小的粒子应该使材料具有较高的 FCP 阻抗，特别是在 ΔK 低的情况下，即在加载的初始区。

§8.4 高抗冲聚苯乙烯的改性和增韧机理

§8.4.1 BR、SBR 和 SBS 对 HIPS 断裂韧性的影响

顺丁橡胶(BR)和丁苯橡胶(SBR)是主要的通用橡胶，就产量而言 SBR 最大，其次是 BR，两者都可以用来制备 HIPS；SBS 为三嵌段线型热塑性弹性体，是苯乙烯类弹性体的主要品种之一，应用广泛。表 8.3 给出了高抗冲聚苯乙烯及其改性样品的拉伸性能。从表中可见，随着每一弹性体含量的增加，同系列样品的杨氏模量、屈服应力和断裂应力均呈

表 8.3 HIPS 和它的改性试样的拉伸性质

样品编号	E/MPa	σ_y/MPa	σ_b/MPa	ε_b/%	U_b/J
HIPS	518.8	28.9	26.8	19	1.35
SBS5	437.8	27.9	25.2	37	2.91
SBS10	433.6	25.6	22.9	34	2.87
SBS15	415.3	24.2	22.5	51	3.59
SBS20	354.1	21.7	21.4	72	5.33
SBS25	323.3	19.1	19.8	73	5.02
BR5	414.6	—	22.0	9	0.45
BR10	374.6	—	19.5	10	0.53
BR15	343.5	—	17.3	8	0.30
BR20	315.2	—	15.1	14	0.60
BR25	307.8	—	12.3	10	0.20
SBR5	433.8	27.6	25.6	27	2.21
SBR10	404.7	24.6	23.3	18	1.20
SBR15	365.7	22.7	21.8	31	2.07
SBR20	351.6	22.4	21.5	44	2.86
SBR25	303.2	19.0	19.1	27	1.75

注：1. 样品在双螺杆挤出机上制备，拉伸样条为 GB 1040－79 中的 III 型；

2. 至少为五个数据的平均值，数据离散率在 20% 以下；

3. 样品编号如下：SBS5 代表 SBS:HIPS＝5:100(wt)，即 5phr，依此类推.

下降趋势，并且均小于 HIPS，符合橡胶/塑料体系的一般规律. 对于弹性体含量相同的改性样品，SBS 和 SBR 改性体系的杨氏模量、断裂强度和屈服强度大体相同，但是均明显高于 BR 体系. BR/HIPS 共混体系没有屈服现象发生，这是由于同量弹性体中 SBS 中苯乙烯含量与 SBR 大体相同，BR 为纯丁二烯聚合物的缘故. 表 8.3 中断裂伸长率和断裂能在一定程度上反映了样品的韧性. 从表中可见，SBS 的加入显著提高了 ε_b 和 U_b 值，SBR 的加入也有一定程度的改善，但却显著地低于 SBS 增韧体系，而 BR 的加入则反而使 ε_b 和 U_b 值下降. 以 5phr 弹性体同 HIPS 共混试样为例，三者在拉伸过程中 ε_b 和能量 U_b 的比值分别为 4.1:3:1 和 6.5:4.9:1. 在拉伸过程中，SBS 和 SBR 系列样条断裂前呈现应力发白现象，标尺内部分完全发白最后断裂，断裂面平整光洁；而 BR 改性 HIPS 样条则无应力发白现象，样条加力后即脆性断裂，断裂面凸凹不平. 从结构上看 SBS 为嵌段共聚物，其中的 S 部分含量较高，这样界面黏结性能优异，其两端的 S 部分与基材成为一相，在受力

过程中，B 部分可发生弹性变形，使得外界作用能在体系中获得很好的传递和分散，并且 B 部分的弹性形变也会吸收一定的能量，但随 SBS 的组分含量的提高，虽然 ε_b 在一直提高，而模量却下降很多，这也不是我们所希望的，SBS15 所得结果是比较理想和适用的. 对于 SBR，它是无规共聚物，其中的 SB 链对改善界面性能也起很大作用，但不如 SBS 来得显著；至于 BR，由于较差的界面黏接性能，PS 和 BR 的不相容性，界面张力大，应力集中情况下，基材和橡胶分离，导致脆性断裂. 三种 HIPS 共混试样在拉伸过程中直至断裂其恒截面积不变，因此其断裂伸长率近似地等于体积增量，而所增加的体积主要是银纹的贡献. 可见多相高分子共混体系的界面性质对材料银纹的形成和发展及其韧性有十分重要的影响.

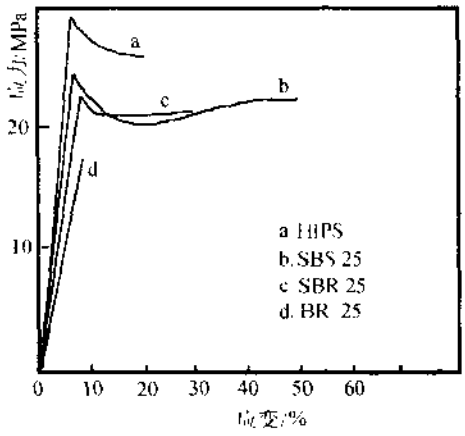


图 8.14 HIPS 及其 25phr 改性样品的应力-应变曲线

图 8.14 为 HIPS 及其 25phr 改性样品的应力-应变曲线. 可见 HIPS 的 σ-ε 曲线是由弹性形变阶段和塑性形变阶段组成的. 在弹性阶段，σ-ε 呈直线，符合虎克定律，其斜率即为杨氏模量，它主要由高分子链键长和键角的变化引起的，整个链段并未运动；达到屈服点后，HIPS 中发生空化，局部释放掉了三维静水张力，此时有利于分子链的跃迁，宏观表现为应变软化行为，模量也开始下降，最后在薄弱处断裂. SBS25、SBR25 和 BR25 样品的应力-应变曲线与 HIPS 不相同，这与三种弹性体的各自结构有关. 在 SBS 中，S 含量为 40%，位于大分子链的两端，被牢固地锚在基材中，黏结性能最好. 外力作用时，B 部分和 HIPS 中的蜂窝粒子同样有引发和终止银纹的作用，同时，B 部分的弹性形变也会吸收一定能量，使得外界作用能获得很好的传递和消耗. 图 8.14 中只有 SBS25 的应力-应变曲线出现应变硬化现象，说明 SBS 改性 HIPS 样品的应变硬化现象归因于 B 部分在高伸长区的拉伸和取向. SBR25 样品的应力-应变曲线屈服点以后，在很大伸长范围内应力基本为定值，这同银纹的生长机理有关. 银纹的增厚和横向生长过程中，微纤承受的应力一般并不改变. 另外，图中没有应变硬化现象，说明橡胶相没有长程的拉伸形变和取向过程. 在 BR25 的应力-应变曲线上，只有弹性部分，没有塑性变形，伸长率很低，这主要是由于顺丁橡胶与聚苯乙烯间的界面张力大，黏结性能差造成的.

图 8.15 为 HIPS，SBS25，SBR25 和 BR25 四个样品的动态力学黏弹谱，其中 E' 为贮能模量，tanδ 称为损耗角正切. 从中可见，在 HIPS 的 DMA 谱中，tanδ 值分别在 +120℃，−30℃ 和 −100℃ 出现极大值，相应地在 E'-T 曲线上呈现三个依次下降的平台. 说明在 HIPS 中存在三个松弛过程：+120℃ 的松弛峰为 PS 的玻璃化转变，此时 E' 下降的幅度最大. 由于 HIPS 中 PS 含量很高，所以这一温度也是其作为材料使用的上限温度；−30℃ 的松弛峰为 PB-PS 接枝共聚物的松弛，它最早是由 Burchdahl 和 Nielsen[44] 发现的. 这些接枝物位于 PS 和 BR 的界面位置，有利于改善黏结性能和能量的传递，也是 HIPS 具有高韧性的一个重要原因；−100℃ 的松弛峰为顺丁橡胶的玻璃化转变，在此温度以上 tanδ 值

显著提高，正是由于具有如此低 T_g 的橡胶相才赋予 HIPS 良好的低温冲击性能.

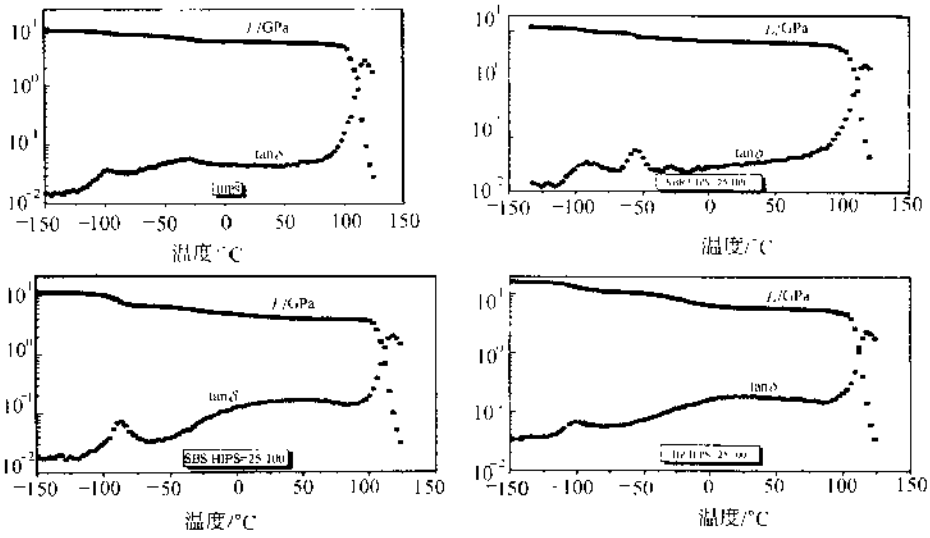


图 8.15　HIPS, SBS25, SBR25 和 BR25 四个样品的动态力学黏弹谱

在 SBS25 的动态力学松弛谱上同样存在这样三个松弛，从中可见，+120℃ PS 的 T_g 转变保持不变，−30℃ 的 PB-PS 接枝物的转变在 tanδ-T 图上已不易被察觉，但在 E'-T 曲线上仍可观察到，其峰位没有变化. 同时，在 −50℃ ~ +100℃ 之间出现一个大范围的松弛过程，这些峰的叠加和归属尚不明确，但这种大范围的松弛对应着分子运动的多重性，说明样品在较宽的温度范围内韧性都是很好的. SBS25 的 DMA 图中，变化最大的是 BR 的玻璃化转变，它由 −100℃ 提高到 −88℃，说明 SBS 与 HIPS 中橡胶相存在较强的相互作用，使其转变温度上移.

在 SBR25 动态力学黏弹谱上，PS 的 T_g 峰和 PB-PS 接枝物的松弛峰位置均保持不变，BR 的 T_g 峰向高温移动. 同时在 −60℃ 出现了一个尖锐的松弛峰，它是丁苯橡胶的 T_g 转变. 说明 SBR 同 BR 有一定的相容性，但丰富的 SB 无规链段仍保持相对的独立性. 在 BR25 的 DMA 图上，出现了同 HIPS 中峰位相同的三个转变峰，BR 的加入使得 tanδ-T 曲线的起始值比前三个样品都高，同时也说明 BR 的加入对界面性能没有改善，如同 PS 和 BR 机械共混的效果，韧性不会得到改善.

图 8.16 为 HIPS 改性样品的冲击强度与弹性体含量的关系. 从中可见，随着 SBS 含量的增加，样品的韧性有明显的改善，25phrSBS 含量样品的 Izod 缺口冲击强度为 225.8 J/m，而 HIPS 为 108.5J/m，提高幅度达一倍以上. SBR 改性样品的韧性随着 SBR 含量的提高也有一定程度的改善，但幅度远不如 SBS 明显. 最大 Izod 缺口冲击强度值为 20phr SBR 的样品，为 137.5J/m，而不是在 25phr. 同时，对于相同含量的 SBS 和 SBR 样品，前者的韧性要远好于后者. BR 改性样品的冲击强度随着 BR 含量的增加呈现下降趋势，说明 BR 的加入没有起到增韧效果，反而使性能变劣. 实验过程中发现，含 SBS 或 SBR 的 HIPS 同 HIPS 一样，其冲击断面出现应力发白现象，表面平整而光洁，属于韧性断裂，含 BR 的 HIPS 的试棒冲断后，断面无应力发白现象，表面凸凹不平，属于脆性断裂.

上述结果表明，SBS、SBR 和 BR 虽然都是橡胶弹性体，在与 HIPS 的共混物中均呈分

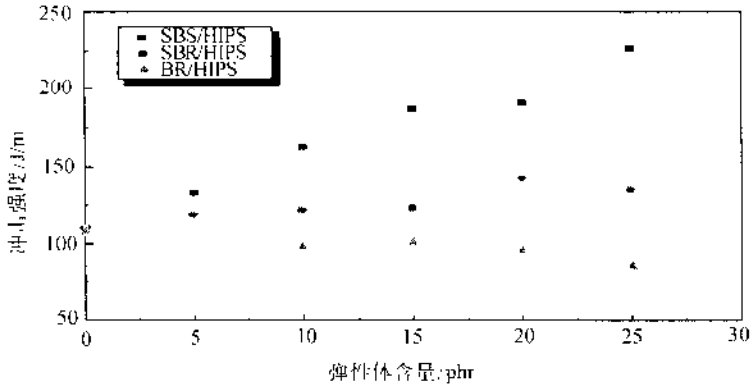


图 8.16 HIPS 改性样品的冲击强度与弹性体含量的关系

散相.然而,进一步分析它们对 HIPS 的增韧作用就可以发现它们之间诸多显著不同点.首先,在相容性方面,SBS 同基材及分散相均有优异的互容性,它们选择性地分散在 HIPS 的两相界面处,起着增容剂的作用,而 SBR 是一种无规共聚物,它的增容作用要显著地差于 SBS,BR 则无增容作用,它只同 HIPS 中的 PB 链段有较好的亲合性,对于基材 PS 来说是不互容的,只能形成锐型界面,导致材料性能变劣.其次,作为分布于两相界面处的增容剂,则有一临界胶束浓度(CMC),当它的含量超过这一浓度时,它将作为独立的相析出,形成胶束.如果这种情况发生在 HIPS/SBS 共混体系,则有利而无害.因为 SBS 即使作为独立胶束存在于 PS 基材中,它的 S 段仍同 PS 有极好的相容性,可以锚在 PS 基材中,嵌段共聚物的接点优先分布于界面处,即界面黏结性能也很好,只是相当于 HIPS 体系中增加了由 PB 段组成的实心橡胶粒子微区.这些微区同样对改善 HIPS 的冲击韧性起着积极的作用.

如果这种胶束发生于 HIPS/SBR 共混体系中,显然上述作用就会减弱,因为 SBR 同 HIPS 中基材的相容性和界面黏结性远不及 SBS.至于 BR 独立相,在不加增容剂的情况下则会起到不良作用.

图 8.17 分别为 SBS25 和 SBR25 样品的冲击强度与温度的关系.可见,-40℃以下,SBS25 样品的冲击值得低,此时冲击断面没有应力发白,为脆性断裂.随着温度的升高,冲击值逐渐上升,断面发白区域的面积也随之增加,并在 -30℃左右发生脆-韧转变;

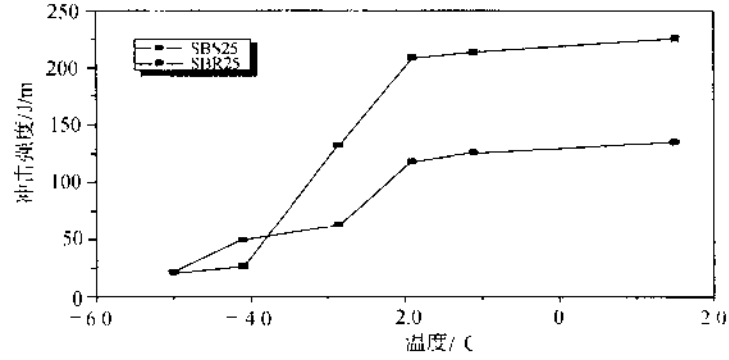


图 8.17 SBS25 和 SBR25 样品的冲击强度与温度的关系

-20℃以上，其冲击强度已经同室温时相当，为韧性断裂，断面全部发白. Bucknall 和 Street[145] 曾研究过 HIPS 的冲击强度与温度的关系，结果表明：+20℃以上，随着温度的增加，HIPS 的冲击强度显著增加，但没有明显的转变区域. 这里，SBS25 样品既存在明显的脆韧转变温度，而且转变温度大大低于 HIPS. 说明 SBS 的加入极大地提高了 HIPS 的低温冲击韧性. 同样，SBR25 样品的冲击值也随温度的上升而提高，但没有呈现明显的转变温度，-50℃～-40℃之间，其韧性反而好于 SBS25，这可能与 SBR 在此温度附近的玻璃化松弛有关. 与 SBS25 相似，-20℃以上 SBR25 的冲击值已与室温相当，并且变化不大，说明 SBR 的加入对 HIPS 的低温冲击韧性也有一定程度的改善.

图 8.18 为 BR5，SBR25 和 SBS25 的微观形态结构. 可见，在 BR5 的 TEM 照片上，除了 HIPS 中典型的蜂窝状粒子外，还有 BR 的实心粒子分散其中，两相间界面清晰，说明相容性很差. 蜂窝粒子的直径在 0.1～20μm 之间，实心粒子的直径要小得多. 在 SBR25 的 TEM 照片中可看到聚集在一起的 SBR 相，并且看到实心粒子与蜂窝状粒子间通过一条或多条细颈连接起来. 由于蜂窝状粒子的外壳是 S-B 接枝共聚物，它同 SBR 有一定的互容性，当含量增加到一定值时，橡胶粒子半径变大，粒子间距变小，粒子在混炼中相互作用，便形成了这种结构. 在 SBS25 的 TEM 照片中未发现橡胶连续相存在，弹性体条状或块状均匀分布在基材中. 这种良好的分散性正是其冲击性能优异的原因所在. 但可以预计，当 SBS 含量进一步提高时，也会有局部的橡胶连续相区出现，力学性能也会下降

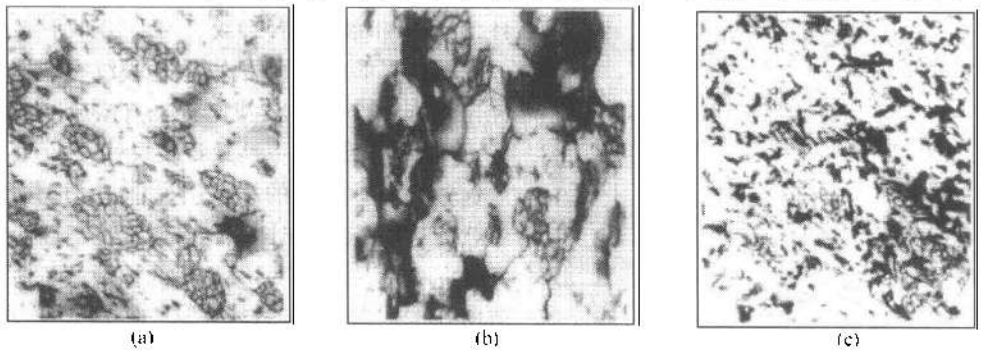


图 8.18　BR5，SBR25 和 SBS25 的 TEM 微观形态结构

(a) BR5；(b) SBR25；(c) SBS25. 样品经 OsO_4 染色(×5000)

§8.4.2　仪器化冲击仪研究 HIPS/SBS 的断裂机理

随着高分子材料在家用电器、机器构件以及工程上应用的日益广泛，高分子材料的力学性能越来越受到重视. 冲击韧性作为衡量材料抵抗外界破坏能力大小的一个重要参数，已有大量的研究报道[46～48]. 由于冲击断裂过程的复杂性，造成同一材料不同测试方法所得到的结果往往不一致，不能互相比较. 常用的摆锤式冲击测试方法是根据摆锤撞击样条前后能量变化的大小来衡量材料的冲击性能. 由于摆锤所失去的能量中既包括了样条断裂所需能量，又包括了体系所消耗的能量，即使经过校正实验，结果仍有一定的偏差，且得到的信息较少. 它只能给出冲击过程中能量的大小，不能对冲击过程中载荷和能量随时间的变化进行记录和分析. 原因是冲击过程极快，一般在几到几十毫秒间变化. 所以难以记录. 采用仪器化冲击仪就能够直接准确地记录在断裂过程中样品所承受的载荷及消耗的

能量.对冲击断裂过程给出全面的分析,可给我们提供许多关于断裂机理方面的重要信息,从而为制造性能优异的材料提供指导.

JJ-20型仪器化冲击仪是由中国科学院长春应用化学研究所与长春智能机械研究所合作开发的摆锤式冲击仪.其基本组成有:冲击负荷传感器;冲击负荷放大器;计算机数据采集处理系统;冲击机及打印机.工作原理是被冲击的试样在受摆锤冲击的瞬间,通过高速负荷测量传感器产生冲击信号,经高速放大器放大后,由A/D快速转换成数字信号,送给计算机进行数据处理、储存、显示、绘制曲线和打印报告单.本机通过更换摆锤和试样夹座,可实现悬臂梁和简支梁两种方式的实验.

图8.19是本工作中的一张典型的结果报告单.它是由两条曲线组成的:一条是冲击过程中载荷-时间曲线,另一条是冲击过程中的能量-时间曲线.载荷-时间曲线呈抛物线状,并带有锯齿,这些锯齿是由于机器噪音信号和裂纹尖端在断裂过程中不断卸载造成的.如图8.19所示,F_{max}为冲击断裂过程中达到的最大载荷,T_{max}为达到F_{max}时的时间,T_e为冲击断裂有效时间,E_t为总的断裂能,E_i为裂纹引发能,E_p为裂纹扩展能,且有$E_t = E_i + E_p$,Izod缺口冲击强度等于断裂能E_t除以缺口根部的宽度,单位为J/m.

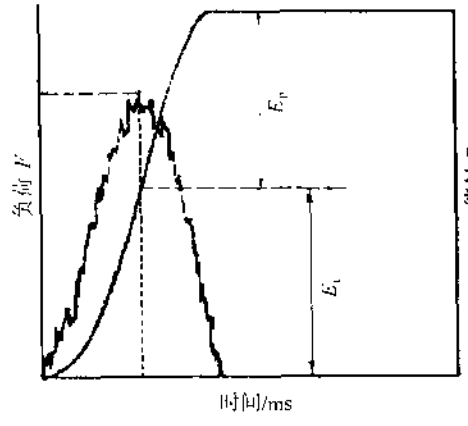


图8.19 JJ-20仪器化Izod缺口冲击试验典型的结果报告单

高分子材料的一个重要特性是黏弹性,因此,高分子材料的力学性能具有温度、时间或频率的依赖性.另外,高分子材料都具有一定的塑性,在裂纹扩展以前,裂纹尖端应力水平必然超过屈服极限形成塑性区,相应地裂纹尖端本身被钝化和张开[49].这里,我们将Izod缺口冲击断裂能E_t分成两部分:一是缺口尖端由于应力集中产生塑性区所消耗的裂纹引发能E_i,即图8.19中载荷达到最大值时所需能量;二是塑性区充分发展完成后,裂纹扩展所消耗的扩展能E_p,为力值达到F_{max}后所耗能量[50,51].

上节述及,随着SBS含量的增加,样品的Izod缺口冲击强度在所研究的组成范围内逐渐增加.其中,100/25质量比样品的Izod缺口冲击强度值(225.8J/m)比未加SBS的样品(即HIPS)的Izod缺口冲击强度值(108.5J/m)提高了一倍以上,说明SBS对HIPS起了增韧作用.

图8.20给出了样品的裂纹引发能和扩展能的归一化值对SBS含量依赖性的曲线.由此可见,冲击断裂过程中,随着SBS含量的增加,裂纹引发能稳定提高,裂纹扩展能没有多大变化,说明HIPS/SBS共混样品的Izod缺口冲击强度的提高主要是由于SBS的加入提高了裂纹引发能的结果.HIPS的屈服过程是由于生成银纹,所以SBS的加入使这种银纹化程度进一步增强.PS体系的增韧原理是引入大量橡胶粒子做为应力集中物,在外力作用下引发大量多重银纹,在银纹的引发和生长过程中消耗大量能量,从而达到增韧的目的[52].在冲击样条缺口处会出现应力集中、钝化,产生塑性区,只有根部塑性区充分发展达到临界状态后,即达到F_{max}后,裂纹才开始扩展,并迅速导致材料破坏.可见,生成塑性区有利于缓冲外界破坏能量,达到提高材料抵抗破坏的目的.由本文的结果可知,SBS

的加入使得 HIPS 中银纹的引发和生长更加完善，消耗了大量的能量，进一步提高了 HIPS 的韧性，同时，由于 SBS 中含有 S 链段，使得它与基材间界面黏结性能良好，有利于能量在两相间传递，而不至于出现剥离现象，防止过早地发展为裂口，导致材料的破坏.

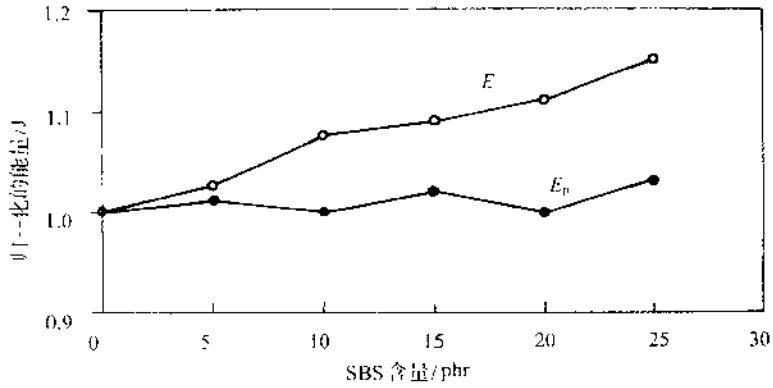


图 8.20　SBS/HIPS 共混样品的裂纹引发能和扩展能的归一化值对 SBS 含量依赖性

§8.4.3　SEBS/HIPS/PS 三元共混体系的冲击性能

SEBS 是一类新的热塑性弹性体，它是 SBS 选择加氢的产物，英文全称为：styrene-ecthylene/butylene-styrene block copolymer. 由于 SEBS 中不含有双键，所以抗老化性能优异成为继 SBS 后又一类应用广泛的塑料冲击改性剂和增容剂. 这里，我们选择了两个牌号的 SEBS 弹性体，分别与 HIPS 和 PS 制备成三元共混物，研究两种 SEBS 对 PS 体系的增韧效果，其中 HIPS 的含量固定，目的是利用 HIPS 中的大的橡胶粒子作为银纹引发体. 表 8.4 给出了两种 SEBS 的基本性能. 可见，G1651 三段相对分子量比 G1650 高，但橡胶含量要比后者低，其他性能基本相同.

表 8.4　SEBS G1650 和 G1651 的性质

性能	G1650	G1651
组成	SEBS	SEBS
分子构型	三嵌段	三嵌段
三嵌段的相对分子量	中	高
苯乙烯/橡胶的比值	29/71	32/68
含油量/%	0	0
橡胶组分的 T_g/℃	−42	−42
物理状态	粉末	粉末

表 8.5　HIPS/PS/SEBS 共混物的 Izod 冲击强度/J/m

HIPS/PS/SEBS 组成	G1650	G1651
4/36/0	3.2±0.4	3.2±0.4
4/34/2	3.5±0.6	31.9±1.1
4/32/4	7.0±0.6	40.4±0.7
4/30/6	9.8±4.4	73.8±2.6
4/28/8	27.9±5.4	129.4±2.8

表 8.5 给出了 HIPS/PS/SEBS 三元共混物的 Izod 缺口冲击强度. 从中可见，在未加入 SEBS 的 HIPS/PS = 4/36 样品的冲击强度仅为 3.2J/m，基本与 PS 的冲击值相同. 说明虽然加入了 HIPS 中大的橡胶粒子，而且其引发银纹的能力很强，但由于橡胶含量过低，能够终止银纹生长的粒子很少，所以其韧性仍然很低，当 HIPS/PS/SEBS = 4/34/2 时，加入 G1650 样品的冲击值只达到 3.5J/m，而加入 G1651 样品的冲击值却提高到

31.9J/m,提高近 10 倍.同时可见,随着 SEBS 含量的提高,无论是 G1651 还是 G1650,三元共混物的冲击值均呈上升趋势,其中含有 G1651 样品的冲击最大值为 129.4J/m,含有 G1650 样品的冲击最大值仅为 27.9J/m,含有 G1651 样品的冲击值明显高于含有同含量 G1650 样品的冲击值.说明 SEBS G1651 是比 G1650 更好的增韧剂.这是由于 G1651 的三段分子量较高,尤其是 PS 段的高分子量使得橡胶粒子被牢牢地固定在基材中,具有良好的界面性能,能够有效地引发、控制和终止银纹,所以尽管其橡胶含量比 G1650 稍低,但却起到了更好的增韧效果.这是由于嵌段共聚物作为增容剂的一个基本要求就是:嵌段的分子量要大于基材聚合物的分子量,以保障两相界面间有较高的缠结密度,否则效果欠佳.

图 8.21 为两个 HIPS/PS/SEBS 共混物的冲击断面照片.可见,在含有 G1650 样品(图 8.21(a))冲击断面上,具有明显的镜面和呈羽毛状向外扩展的同心圆结构,这是脆性断面的特征;而在含有 G1651 样品(图 8.21(b))的断面上,没有上述这些结构,断面起伏明显、发白,是塑性流动造成的,这是韧性断裂的表现.

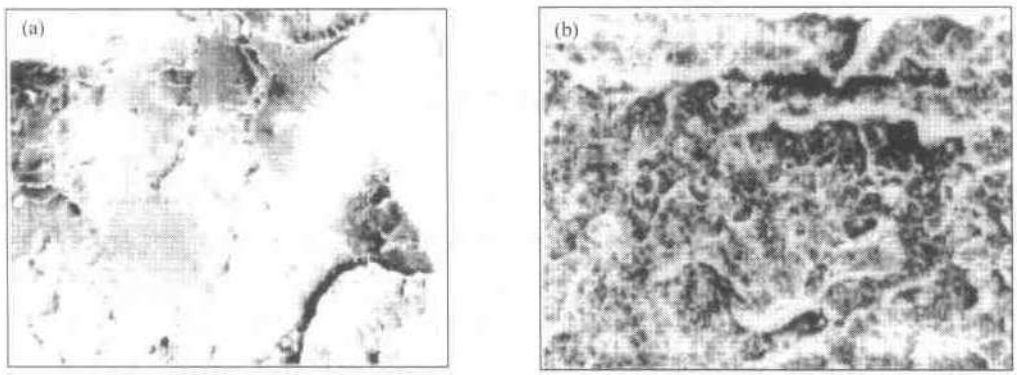


图 8.21 两个 HIPS/PS/SEBS 共混物的冲击断面 SEM 照片
(a) HIPS/PS/G1650 = 4/34/2; (b) HIPS/PS/G1651 = 4/34/2

§8.4.4 HIPS 的增韧机理

空穴化、银纹化和剪切屈服是橡胶增韧塑料的主要机理,但对于具体的体系来说,某一机理起主导作用,而其他机理起辅助作用.而且,在不同的研究条件下,也会出现不同的结果.HIPS 在高温以剪切带形式屈服,低温时发生银纹化就是一例.当多种机理同时起作用时,还会出现一个主次问题.以上这些问题使得橡胶增韧机理的研究复杂化、很难定量化.目前,尽管人们建立了许多模型、公式来描述和预测材料的断裂韧性,但都是很理想化的,同实际情况有很大偏差.研究这类问题的一个有力的工具就是透射电子显微镜(TEM).为了研究能量在 HIPS 中传递和消耗的机理,我们制备了多个 HIPS 的 Izod 缺口冲击样条,然后通过改变冲击仪摆锤的角度来考察不同冲击能量下 HIPS 微观结构的变化.超薄切片均取自冲击断面的应力发白处,经 OsO_4 染色后观察.

图 8.22 为不同冲击角度下 HIPS 破坏断面微观结构的 TEM 照片.可见,在冲击角度

为30°时(图8.22(a))即冲击能量较小时,HIPS中的橡胶粒子发生了内部的空穴化,蜂窝状结构遭到破坏,但是基材与分散相的黏结保持完好.发生空化的原因是橡胶的泊松比近似为0.5,形变过程中体积保持不变,当在外力作用下,纵向应变为 λ 时,横向必然要产生 $-\lambda^{1/2}$ 的应变,以保证体积恒定.而在HIPS中,橡胶粒子与基材间由PB-g-PS接枝物固定,横向形变受到一定限制,体积发生膨胀,从而贮存了一定的能量.但是,橡胶粒子贮存的能量是有限的,当橡胶粒子贮存的体积应变能超过临界值时,此时弹性变形不能完全消耗掉这些能量,橡胶粒子只有通过空穴化,以生成新表面的方式将这些能量转化为表面能.

在冲击角度进一步增加到60°时(图8.22(b)),HIPS中橡胶粒子的蜂窝结构已经不存在了,橡胶粒子的空穴化也不能消耗掉该冲击角度下外界的冲击能.这时,在橡胶粒子的周围出现了一些细小的银纹,有一些已经将橡胶粒子联接起来,说明此时银纹的引发和生长成为消耗冲击能的主要方式.当冲击角度增大到90°时(图8.22(c)),橡胶粒子的空穴化和少量的银纹已经不能消耗掉外界大量的能量,此时橡胶粒子之间出现大量的多重银纹,它们从一个粒子到另一个粒子,形成多条银纹带.可见,生成多重银纹才是HIPS韧性的主要来源.

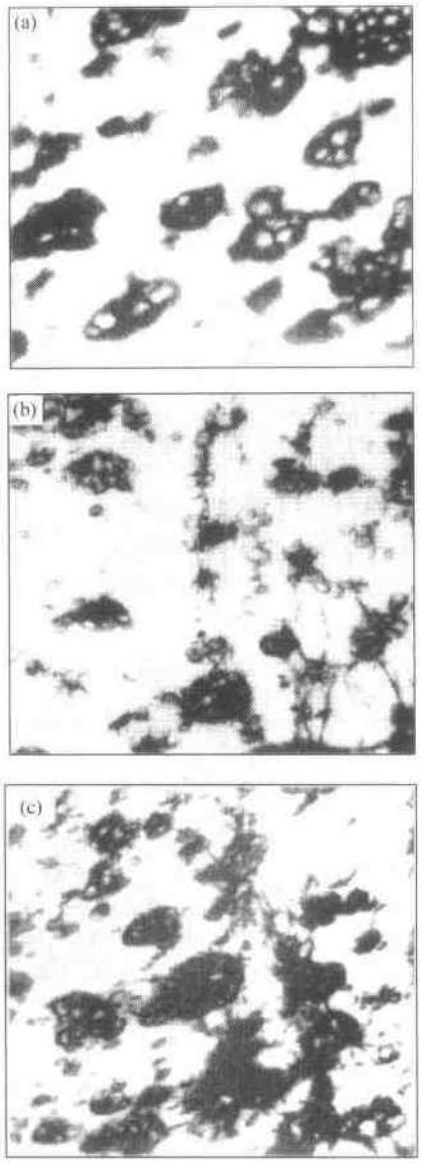


图8.22 不同冲击角度下HIPS破坏断面的微观结构的TEM照片
(a) 30°; (b) 60°; (c) 90°(×6000)

通过计算可知三个不同角度下摆锤势能的相对比值为0.13:0.5:1.我们近似地认为这种势能全部地被转换成动能并被试样所吸收,结合图8.19中的结果可知,冲击试样的破坏可分为三个过程:在摆锤作用于样品上的初期,冲击能量较低时,高抗冲聚苯乙烯中的橡胶粒子内部空穴化,随着作用时间的增加,能量增大,银纹被引发和生长,最后是多重银纹的生成.当外界冲击能较低时,橡胶粒子内部的空穴化和一些细小的银纹就可以消耗掉这些能量;当外界冲击能较高时,只有生成多重银纹才能奏效.

§8.4.5 HIPS中粒子尺寸的影响

在阐明了HIPS的增韧机理后,还有一个粒子大小的问题.我们知道,对于PS这种脆性高分子材料,粒子间距的改变在一定的范围内是没有显著作用的,只有当粒子尺寸达到

或接近 PS 的临界基材韧带厚度(0.05μm)时，橡胶粒子尺寸的变化才会对其韧性的变化产生显著的作用，发生脆韧转变.但是在银纹屈服区也有一个最佳增韧效果粒子尺寸的问题，且确切值尚存在许多争论.我们采用单轴拉伸的方法对 HIPS 施加静载荷，然后观察 HIPS 内部银纹的生长情况，以确定粒子的最佳尺寸.选择缓慢拉伸是因为这样的加载状态比较简单，具有连续性，而冲击是一种力学状态非常复杂的加载方式，不容易分析清楚其中的主要矛盾.图 8.23 为 HIPS 拉伸破坏断面内部微观结构的 TEM 照片.从图中可见，在一定范围的区域内，就存在一个如图 8.23(a)所示的相当大的蜂窝状橡胶粒子，在它周围已经生成大量的银纹并向外扩展.这些已经变形的橡胶粒子起着核心的作用，它们的长轴为 30μm，短轴为 10μm 左右，如果将其近似恢复为球状的话，它们的直径应该为 20μm 左右.其他橡胶粒子的直径也在几个微米到 10μm 之间，它们也应该具有引发银纹的能力，但在这种试验条件下却没有看到这些小橡胶粒子起到引发银纹的作用，只是起到了终止银纹的作用.说明在 HIPS 中只要有较大的粒子存在，那么在其周围的较小粒子引发银纹的几率就要大大降低.由于 OsO_4 能够染色银纹，所以这些大粒子周围颜色特别深.图 8.23(b)为大粒子周围银纹的放大图，可以清楚地看到，一条条的银纹从大粒子引发、生长，最终被较小的橡胶粒子所终止.

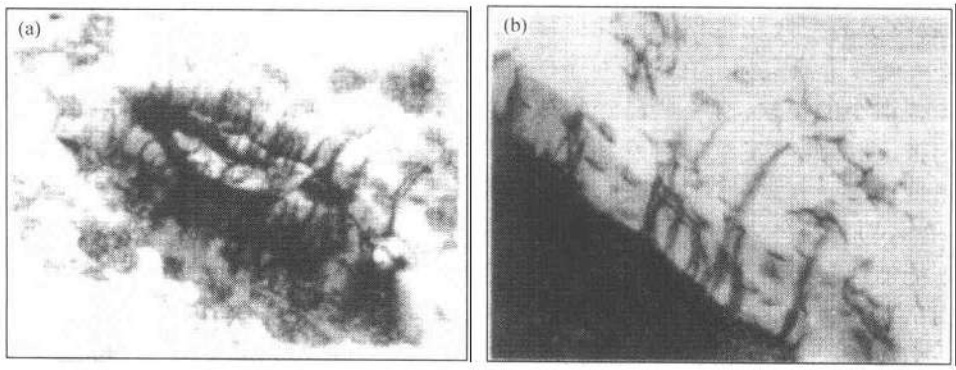


图 8.23 HIPS 拉伸破坏断面内部微观结构的 TEM 照片
拉伸速度为 5 mm/min.(a) 10 000×；(b) 100 000×

橡胶粒子影响 HIPS 断裂韧性的作用是多方面的、复杂的.引发银纹、终止银纹、自身的空洞化、同聚苯乙烯基材的脱黏都会吸收外界的冲击能.上述的实验结果表明：大尺寸的橡胶粒子在引发银纹方面是有效的，但是，在相同体积的条件下，小尺寸的粒子数以及它们同 PS 基材间的界面面积要比大尺寸的橡胶粒子大得多.因此，它们在终止银纹和脱黏所吸收的能量等方面要占有一定的优势.根据我们的经验，HIPS 中橡胶粒子尺寸呈现多分散性和结构的多元化更有利于达到最佳的增韧效果.大的橡胶粒子能够有效地引发银纹，而小的橡胶粒子终止银纹的作用显著；细胞状粒子的刚度大，在外力作用下不易变形，应力集中系数大，易于引发银纹，而实心粒子在较低的应力下就能够发生形变，形成空穴和裂缝，有利于降低银纹尖端的应力强度，阻止裂纹的进一步生长.所以，合理地调整体系中粒子结构和尺寸的分布，从而达到一种协同效应，是 HIPS 获得高韧性的有效途径.

§8.5 有限元分析

研究橡胶增韧机理这类问题的主要手段是电子显微镜.通常采用超薄切片机制成几十纳米厚的切片,为了提高对比度,往往要对橡胶相进行染色处理,然后进行观察和拍照.这样所得到的结果是直观的、微观的和定性的.目前增韧机理的研究正向定量化发展,试图将微观的现象与宏观的结果联系起来.由于剪切屈服、银纹化和空穴化是广为接受的高分子增韧机理,而且它们的引发和生长都与橡胶粒子周围的应力场有关,因此,分析橡胶粒子周围应力大小及其分布对于进一步定量地阐明高分子增韧机理具有十分重要的意义.有限单元法是弹性力学问题数值解法中的有效手段,近年来被用于研究高分子的增韧机理,并且取得了一定成功.本章首先概述了有限单元法的基本原理,然后研究它在橡胶为分散相的高分子体系中增韧机理的应用,以使读者对该方法有一定的了解并引起相应的重视.最后,用有限元法研究了高抗冲聚苯乙烯中粒子周围的应力场分布和屈服区大小、界面性能及粒子尺寸的影响,从力学分析的角度解释 HIPS 的增韧机理.

§8.5.1 有限元法基本原理

由于在高分子中应用的主要是平面应变状态的二维有限元分析,所以这里介绍的内容也集中在平面问题的有限元法.在材料力学中,求解物体内一点的应力时,常采用截面法,即假想将物体剖开,取截面一边的部分物体作为截离体,利用静力平衡条件,以求得截面上的应力.弹性力学解决问题的方法与材料力学是不相同的.这里,为了讨论一点的应力状态,一般是围绕该点切出一个微小的正六面体,称为单元体,见图 8.24.由于切出的单元体十分微小,因而可以认为单元体各个面上的应力均匀,平行面上的应力相等.这样,一点的应力状态可以用六个面上的应力分量来表达,共有九个应力分量.

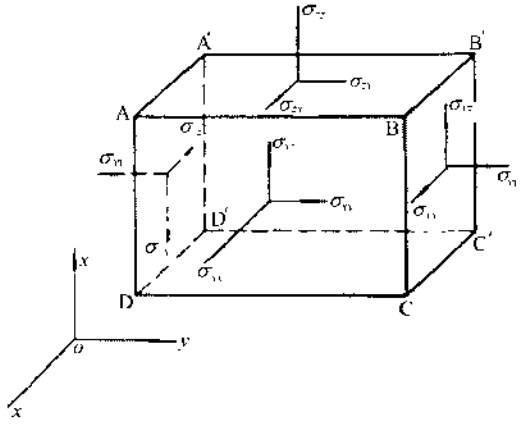


图 8.24 有限元分析单元的应力状态

根据剪应力互等定律,这九个分量中只有六个是独立的.通过应力分析,得到了三个平衡微分方程,在不考虑重力的情况下,以张量符号表示为:

$$\sigma_{ij}=0 \tag{8.7}$$

同理，一点的应变分量也是九个，其中只有六个是独立的，在应变分析中，得到了表达应变与位移之间关系的几何方程，它有六个方程，即：

$$\varepsilon_{ij}=\frac{1}{2}(\mu_{i,j}+\mu_{j,i}) \tag{8.8}$$

在应力与应变关系的讨论中，得到了各向同性弹性材料的广义虎克定律，它也是六个方程，即：

$$\varepsilon_{ij}=\frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij}-\frac{\nu}{E}\sigma_{ij}\sigma,\quad \sigma=\sigma_{ij} \tag{8.9}$$

上述这 15 个方程，称为弹性力学的基本方程，是普遍成立的，适用于任何弹性问题．因此，求解弹性问题就是在已知条件下求出物体内一点的应力、应变和位移．在静止状态下，这 15 个未知量只是位置的函数，它们满足平衡微分方程、几何方程和广义虎克定律．解这些微分方程得到的是通解，加上边界条件就可以求得不同状态下物体内一点的应力、应变和位移的解析解．除一些简单问题能够得到解析解外，对于橡胶增韧塑料这类复杂的实验问题只有采用数值解法．

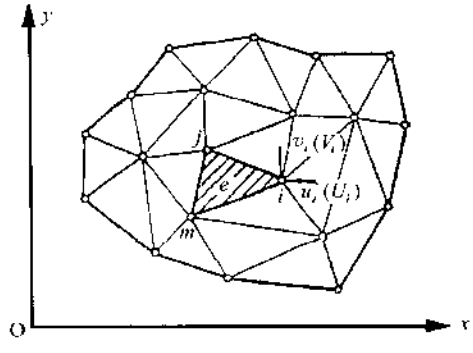


图 8.25　平面应力状态下一块薄板的单元分割图

有限单元法(FEM)是弹性力学问题数值解法中的一种有效手段，它是以虚功原理为理论基础，将连续弹性体看作是有限个单元的集合，这些单元仅在有限个结点上相连接，以这些结点的位移作为基本未知量，进而求得单元的应力和应变．图 8.25 是平面应力状态下，一块薄板的单元分割图．单元可以是三角形也可以是矩形，这里以三角形为例．图 8.25 中阴影所示单元通过结点 i，j，m 与其他单元相连接，我们只需求出这三点的应力和应变，而无需对三角形中每一点进行求解，即以有限个单元的体系代替无限个自由度的连续体．

概括来说，有限单元法的基本步骤如下：

①把连续弹性体分割成许多个有限大小的单元，并把单元载荷等效地移置到结点上成为结点载荷．这就是连续弹性条件的离散化．

②以结点位移为基本未知量，设选一个单元位移函数，并用结点位移表示单元位移；然后通过几何方程用结点位移表示单元应变；通过物理方程用结点位移表示单元应力；最后通过虚功方程用结点位移表示结点力，这就是单元的特性分析．

③通过结点的平衡方程建立以结点位移为未知量、以总体刚度矩阵为系数的线性代数方程组，这就是总体结构合成．求解这个线性代数方程组可解得结点位移，进而求得单元应力．

上述求解过程是非常耗时的，一般在大型计算机上完成，其中单元分割和位移函数的设选对计算结果的准确度和精度具有决定性的意义．一般来说，网络分割越细，位移函数选定得越好，所得结果与理论值越接近．在实际应用中，首先要根据对材料结构和性质的了解，建立具有代表性的有限元模型，并给出相应的边界条件和加载方式以及材质的弹性

模量和泊松比.这些前期工作准备得越充分,所得结果就越符合实际情况.

§8.5.2 有限单元法在研究高分子增韧机理中的应用

目前公认的高分子增韧机理有:剪切屈服、银纹化和空穴化[27].前两者是高分子材料的两种屈服方式,其中剪切屈服是由切应力引起的,适宜的应力状态为平面应力;银纹化是由正应力引起的,适宜在平面应变状态下产生;空穴化是指发生在橡胶粒子内部或橡胶粒子与基材界面间的空洞化现象.它是由于在外力作用下,分散相橡胶粒子由于应力集中,引起周围基体的三维张应力,橡胶粒子通过空化及界面脱黏释放其弹性应变能的过程.在橡胶分散高分子体系中由于橡胶粒子的引入,使得原本均质的高分子体系中应力的分布不再均匀,在粒子周围出现了应力集中.空穴、银纹和剪切带也首先从应力集中程度最大的部位产生和生长,消耗掉大量能量,使材料的韧性得以提高.用有限单元法可以计算出橡胶粒子周围应力场大小和分布以及应力集中程度,并能得出其中屈服区域的大小,由于屈服区的大小与韧性有关,从而达到定量分析的目的.

Goodier[53]最早采用弹性理论求得含有孤立的聚丁二烯球状橡胶粒子的聚苯乙烯基材中一点的应力状态的解析解,结果表明,在球状粒子的赤道线上应力集中程度最大,应力水平大约是外加应力的二倍.但在实际的橡胶增韧高分子体系中,橡胶粒子间距很小,应力场相互叠加,因此不能被看作是孤立的.在这种复杂情况下,解析解是不可能求得的,这时只有采用数值解法.Broutman 和 Panacca[54]首先成功地将有限单元法用于橡胶增韧高分子.他们建立了一个中心含有球状橡胶粒子的二维有限元模型,计算了该模型在单轴拉伸下粒子周围的应力大小及其分布,所得结果在低橡胶含量下与 Goodier 的解析解非常符合.Agarwal 和 Broutman[55]也曾经建立一个三维有限元模型来模拟橡胶增韧塑料的屈服,他们所得到的结果与 Broutman 和 Panizza 从二维模型所得结果一致.由于进行三维有限元分析是非常复杂的而且费用昂贵,而二维模型不仅使计算量大为减少,而且能够很好地解释实验结果,因此在橡胶增韧高分子体系中得到了广泛的应用[56~64].

聚苯乙烯(PS)是第一个获得增韧的大品种塑料,其韧性来源主要归因于断裂过程中产生的大量多重银纹.Okamoto 等[60]在研究高抗冲聚苯乙烯中分散有核壳粒子体系的增韧机理时,发现银纹的数量和长度随着其中空化的橡胶粒子的增加而增加,从而提出了所谓的新空穴化机理,认为银纹先于空穴生成,并且橡胶相能够被吸入银纹中,起到塑化作用,降低了银纹引发应力.为此他们建立了二维有限元模型进行分析,结果证明屈服区的面积由于橡胶相吸入银纹中而迅速升高.Takashi 等[59]在研究 PBT/PC/橡胶三元高分子合金体系的增韧机理时,建立了一个含有多个橡胶粒子的有限元模型,计算表明该模型在单轴拉伸下,橡胶粒子引起了 PBT 和 PC 相的屈服.同时,他们对 PBT/PC/空洞体系也进行了有限元分析,结果表明虽然生成了空洞,但仍可以导致基材的屈服,只是屈服区大小有所下降.这一结果与实验现象一致,说明橡胶粒子在形变过程中发生空化,却仍能保持一定的韧性.证实了橡胶粒子发生空化并导致了 PBT 和 PC 相的屈服是该体系获得增韧的原因.Huang 等[62]在研究橡胶改性环氧树脂体系时,成功地用 2-D 有限元模型表征了与分散相有关的应力场大小及其分布,且模拟了局部塑性剪切带在粒子间的引发和生长.

§8.5.3 孤立橡胶粒子周围的应力分析

所谓的孤立橡胶粒子是指粒子间距足够远，可以不考虑应力场间相互叠加情况下的单个橡胶粒子。分析其在单轴拉伸下的应力状态是最简单的一种情况。HIPS 中的橡胶粒子是细胞结构，即粒子中包埋有聚苯乙烯，而且粒子尺寸呈多分散性，分布也不均匀，为了简化计算，对橡胶粒子进行以下近似处理：

①粒子均为实心橡胶球体；

②粒子大小均一，分布均匀；

③粒子与界面间黏结性良好。

这些假设的目的是为极大地简化计算过程并可以使我们找到问题的主要方面。已经证实这样假设下得出的结果足以定性地解释试验结果。图 8.26 是为 HIPS 建立的二维有限元模型及其网络分割图。由于对称性，这里只取其中 1/4 圆进行分析。网络分割图中的交叉点称为结点。边界条件和加载情况如下：

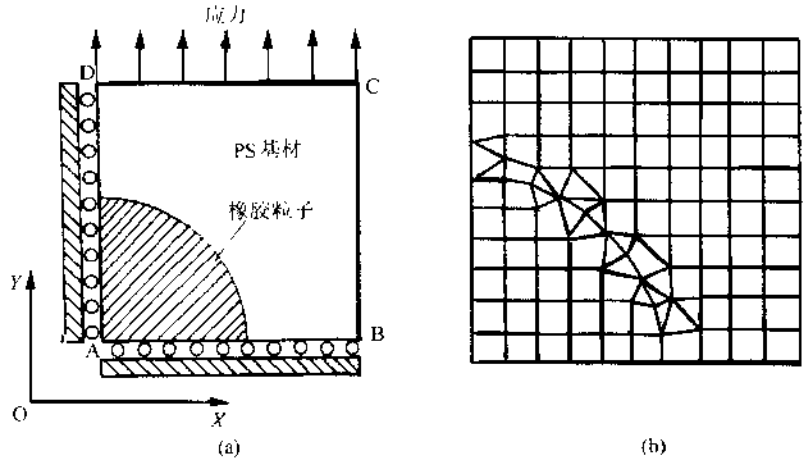


图 8.26 橡胶粒子周围 HIPS 二维有限元模型(a)及其网络分割图(b)

①在 CD 边施加一个沿 y 方向的静载荷，使之产生形变 ε；

②变形前后 BC 边始终保持与 AD 边平行；

③AB 和 AD 边分别在 y 轴和 x 轴方向无位移；

④平面应变状态。

这里，取聚苯乙烯的弹性模量为 $2.7\times10^3\text{N/mm}^2$，泊松比为 0.32；橡胶的弹性模量为 2.0N/mm^2，泊松比为 0.49。采用 ANSYS 软件包计算了每一结点的三个主应力：σ_1，σ_2，σ_3，一点的有效应力 $\bar{\sigma}$ 按下式计算：

$$\bar{\sigma}=\frac{1}{\sqrt{2}}[(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3-\sigma_1)^2]^{\frac{1}{2}} \tag{8.10}$$

有效应力不是作用在具体平面上的应力，但它综合地反映了一点的应力状态。根据 von Mises 屈服准则，若材料中一点的有效应力大于其屈服应力，则该点屈服，将屈服点连接起来就可以计算出屈服区域的大小。这是采用有限元法研究橡胶/塑料体系增韧机理的主

要依据.

名义应力 σ 是材料中没有应力集中物时的应力大小,这里定义为加载边(CD 边)上所有结点的有效应力的平均值,即:

$$\sigma = \frac{\sum_{i=1}^{n} \bar{\sigma}_i}{n} \tag{8.11}$$

应力集中系数 α 定义为一点有效应力与名义应力之比,即:

$$\alpha = \frac{\bar{\sigma}_i}{\sigma} \tag{8.12}$$

它反映了材料中某一点应力集中程度的大小.

图 8.27 是根据有效应力绘制的橡胶粒子周围等应力线.可见,在圆周上,有效应力随 θ 角度的增加逐渐减小,计算表明,当 $\theta=0°$时,应力集中系数为 1.44,$\theta=28°$时,α 减小至 1.06;在赤道线(AB)方向,有效应力随离粒子表面距离的增加而减小,在离粒子表面一个半径处,应力集中系数减小至 1.02.说明在单轴拉伸应力下,橡胶/塑料体系中的应力场分布是不均匀的,在橡胶粒子赤道线附近的应力值最大,应力集中程度最严重.

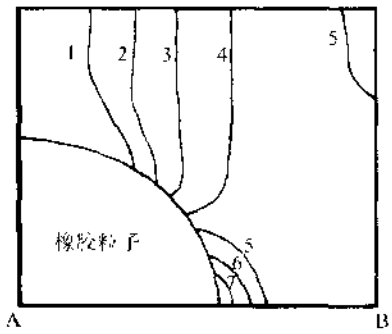


图 8.27 根据有效应力绘制的橡胶粒子周围等应力线,其应变值为 0.001;(1) 3.2;(2) 3.9;(3) 7.6;(4) 13.8;(5) 17.9;(6) 20.8;(7) 25.3

图 8.28 是对该模型分别施加单轴拉伸应变 1% 和 1.5% 时的屈服区分布,图中阴影部分为根据 von Mises 屈服准则确定的屈服区域,在应变为 0.5% 时未出现屈服.由图 8.28 可见,屈服首先在橡胶粒子赤道附近产生和扩展.对于 HIPS 而言,就是银纹首先由橡胶粒子的赤道附近引发,并沿着垂直与外加应力的方向生长,这一结论与前面有关增韧机理的论述相符.

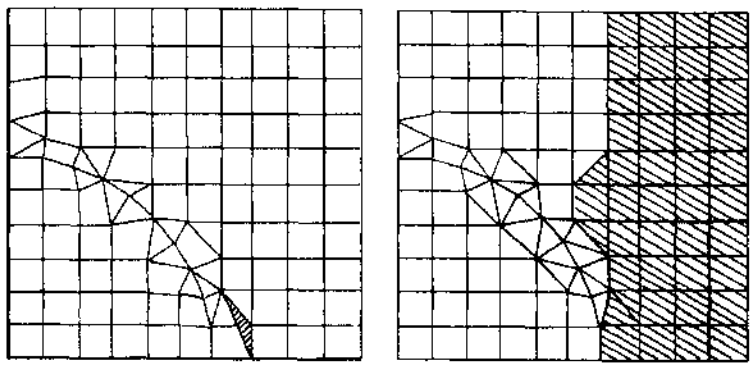


图 8.28 对模型分别施加单轴拉伸应变 1% 和 1.5% 时的屈服区分布

(a)$\varepsilon=1.0\%$; (b)$\varepsilon=1.5\%$

§8.5.4 界面性能的影响

对于溶度参数相差甚远的两种高分子 A、B 来说,其共混物由于组分间的界面张力太

大而导致分相，相应的力学性能变劣．此时，常采用加入第三组分的方法以改善A、B间的黏接性能，从而增加它们之间的相容性，第三组分一般与A、B均有良好的黏结性能，它位于两组分之间，起到了乳化剂的作用．这里，我们通过有限元法来考察界面层的性能对橡胶/塑料体系的影响．

为此，我们建立了如图8.29所示的二维有限元模型及其网络分割图．加载条件和边界条件与第三节中的条件相同．图中环状阴影部分代表界面层，它与橡胶相和PS间的黏结性能良好，厚度保持不变，其 E，ν 值在两相之间变化，见表8.6．通过计算不同 E，ν 值下该模型在单轴拉伸时各结点的应力来研究界面性能变化对橡胶粒子周围应力的分布和屈服区大小的影响．结果表明，界面性能的变化没有影响粒子周围应力的分布，在赤道附近应力集中的程度仍然最强，最大应力集中系数仍在赤道点上．由表8.6和图8.30可见，屈服比例和 α_{max} 随界面层刚度的降低先是稍有下降，然后基本保持不变．说明界面层的性能在一定范围内对韧性的影响不明显，在界面黏结良好的情况下，其性能越接近于刚性基材的性能，越有利于屈服和消耗外界能量，提高体系的韧性．

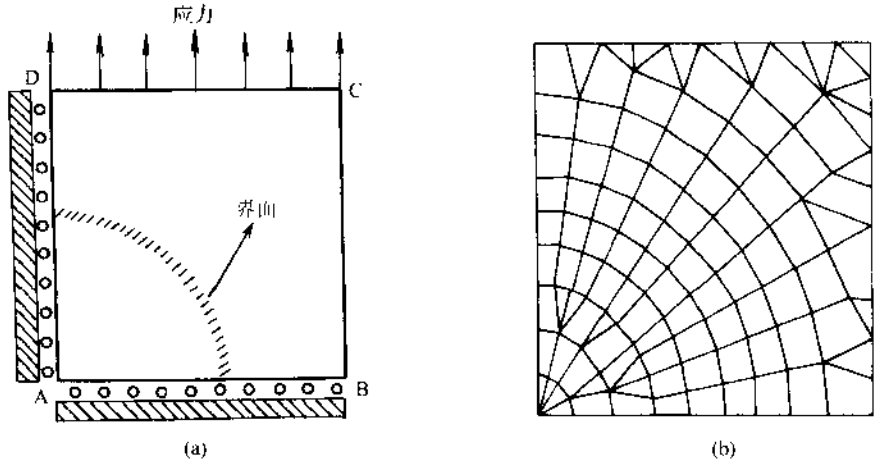


图8.29　用于研究界面性能对韧性影响的二维有限元模型(a)及其网络分割图(b)

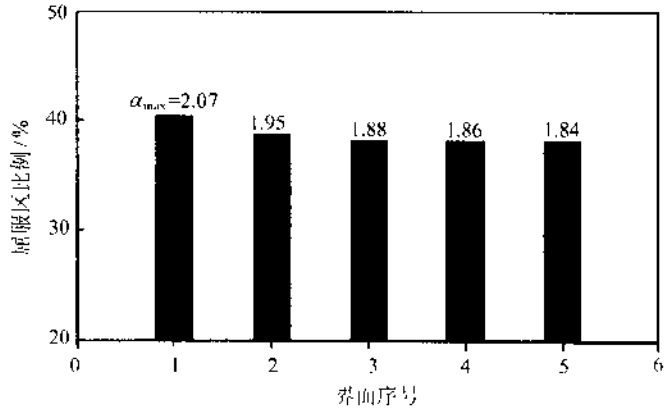


图8.30　FEM模型中界面力学性质对屈服面积百分数的影响

表 8.6　界面层力学性能对橡胶增韧塑料体系最大应力集中系数和屈服比例的影响

界面序号	1	2	3	4	5
弹性模量 E/N/mm^2	2.16E3	1.62E3	1.35E3	1.08E3	0.54E3
泊松比，ν	0.35	0.39	0.40	0.42	0.46
最大应力集中系数，α_{max}	2.07	1.95	1.88	1.84	1.86
屈服比例/%($\varepsilon=0.015$)	40.4	38.8	38.2	38.2	38.2

§8.5.5　粒子尺寸的影响

前文述及，在 HIPS 变形过程中，大橡胶粒子引发银纹的作用是非常明显的，粒子直径最大为 20μm，这些结果是通过电镜分析得到的. 这里，我们采用有限元分析的方法进一步从力学分析的角度加以证实. 为此，我们建立了二维有限元模型，加载条件和边界条件同前，然后在保持橡胶体积分数一定的条件下，改变粒子半径. 利用该模型计算了不同半径的橡胶粒子分别在 0.5%，1.0% 和 1.5% 应变下粒子周围的应力集中系数和屈服区比例，数据列于表 8.7 中. 结果表明：虽然粒子大小不同，但粒子周围应力集中系数的最大值仍位于赤道线上，且随着粒子尺寸的增加而下降，而屈服区域却随之上升. 图 8.31 是在对模型施加1.5% 应变时，其中屈服区面积的比例同粒子半径的关系图，图中的数值为最

表 8.7　橡胶增韧塑料体系中分散相粒子尺寸对最大应力集中系数和屈服比例的影响

粒子半径/μm	10	1	0.5	0.3
屈服比例/%($\varepsilon=0.005$)	0	0	0	0
屈服比例/%($\varepsilon=0.010$)	3.2	2.2	0	0
屈服比例/%($\varepsilon=0.015$)	73.0	44.1	22.9	12.2
最大应力集中系数，α_{max}	1.68	2.08	2.12	3.40

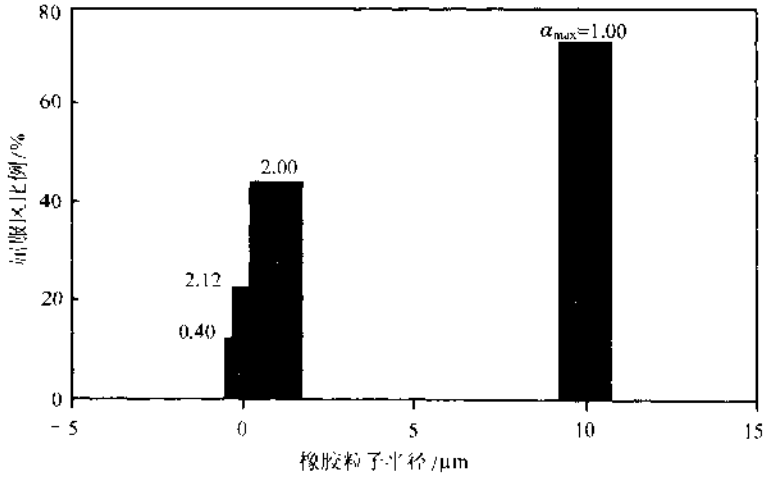


图 8.31　FEM 模型中橡胶粒子的尺寸对屈服面积百分数的影响(其应变值为 1.5%)

大应力集中系数.从中可见,虽然半径为 10μm 的粒子周围的 α_{max}值仅为 1.68,远小于半径为 0.3μm 粒子周围的 3.40,但前者周围的屈服区面积比高达 73.0%,是后者 12.2%的 6 倍左右.说明尽管小粒子应力集中程度大,但其引发周围塑性区的面积却很小,即小粒子引发银纹的效率要远低于大的橡胶粒子.同时,由于小粒子周围应力集中程度严重,在界面黏结性能差的情况下,极易引发裂纹,导致材料脆性断裂.另外,我们在改变粒子尺寸的同时,也改变了粒子间距.降低粒子尺寸等于降低了粒子间距,导致了粒子间应力场的相互叠加,这是小粒子周围应力集中严重的原因.采用有限元法分析了 HIPS 中孤立橡胶粒子周围的应力场分布和屈服区大小.结果表明,在单轴拉伸下,粒子周围的应力场分布是不均匀的,在粒子赤道附近应力集中的程度最大,随着偏离赤道平面角度的增大和粒子表面距离的增加,应力集中程度逐渐减弱.银纹首先从粒子的赤道附近引发并生长.

首次采用有限元法考察了界面层性能对橡胶增韧塑料体系韧性的影响,发现在界面黏结性能良好的情况下,界面层的力学性能越接近基材,体系的韧性越高.

采用有限元法研究了尺寸不同的粒子周围应力的分布和屈服区的大小.结果表明:虽然橡胶粒子尺寸大小不同,但在赤道附近应力集中的程度最大,小的橡胶粒子周围应力集中程度比大粒子更严重,但是它们引发塑性区的面积却远小于大粒子.

上述结论与前面关于 HIPS 增韧机理的描述相符,说明有限元分析是研究橡胶增韧机理的一个有力手段.

§8.6 影响增韧塑料形变的因素

文献中有大量的实验数据是同增韧塑料的形变行为相关,试验条件、试样几何形状和材料的形态对性能的影响已被广泛研究.一般规律性的原则已经确定,但是,仍有许多课题是不清楚的,有争议的.充分认识到橡胶增韧塑料中形成的空洞是关键步骤,它能够有助于我们正确认识问题的本质,理解复杂情况下所出现的各种现象.影响材料破坏阻抗行为的主要因素可概括为以下九个方面:应变速率和温度;缺口;橡胶粒子的含量;粒子与基材间的界面黏结;橡胶粒子的尺寸;橡胶粒子的形态;橡胶粒子的交联;基材的特征和橡胶的松弛行为.我们只讨论其中几个比较复杂的因素.

1.橡胶含量

橡胶含量是影响橡胶增韧塑料形变行为的最重要的因素.低模量的橡胶粒子使得负荷主要加在刚性的基材上,造成了应力集中并降低了屈服应力.屈服应力的降低包含了两种作用:(a)基材上所承受的平均应力随橡胶粒子的体积分数增加而增大;(b)即使在十分低的橡胶粒子体积分数的条件下,在粒子的周围也会产生应力集中.虽然由于橡胶组分的取向硬化和银纹形成使得材料在屈服点之后基材中的平均应力会有所降低,但它仍保持着很高的值.因此,它们不仅会影响形变带的引发而且也影响其生长过程.另一方面,应力集中区局部环境的变化有利于降低或消除应力集中,这主要是通过剪切带或银纹的形成,所以,形变带的引发阶段要比其后的生长过程更为重要.

同基材中局部应力集中相反的是单轴压缩过程中屈服应力,银纹和粒子空洞化对这项性能没有贡献.橡胶增韧的 PMMA 的压缩屈服应力 σ_{yc}几乎是线性地随橡胶粒子的浓

度 ϕ_r 增加而降低，如下式

$$\sigma_{yc}(\phi_r)=(1-1.375\phi_r)\sigma_{yc}(0) \tag{8.13}$$

HIPS 和 ABS 的拉伸试验结果表明，屈服应力 σ_y 对橡胶体积分数的依赖性要大于(8.13)式的预测值.但是，应再一次指出的是基材上的平均应力而不是局部应力集中控制着增韧塑料的屈服行为.

橡胶含量 C_r 和橡胶粒子体积分数 ϕ_r 都对增韧塑料的形变动力学有强烈的影响.

2. 橡胶粒子和基材间的界面黏结

较好的粒子-基材的界面黏结在 HIPS、ABS 和许多增韧塑料中都是很重要的基本条件，通过多重银纹的形成，有助于银纹化和屈服.或者是由于断键或者由于同基材脱黏所造成的橡胶微纤的大量破坏则会导致材料的立即破坏.良好的界面黏结不仅会改善界面强度，而且也会改变粒子的空间分布状态；接枝的表面层会降低聚集并可防止橡胶相区之间的相互接触.

3. 橡胶粒子尺寸

橡胶粒子尺寸对橡胶增韧塑料形变行为的影响是复杂的，主要表现在三个方面：影响橡胶空洞化的临界体积应变；引发银纹的临界拉伸应变；粒子脱黏的体积应变.无论哪一种方式，橡胶-基材间良好的界面黏接总是十分必要的，然后选择粒子尺寸则要根据形成剪切屈服和临界银纹化应力来决定.

PC：具有较高的缠结密度，大的分子横截面积，这些因素使其具有较高的阻止银纹形成的能力.所以，应该选择小尺寸的橡胶粒子来增韧 PC.

PS：其韧性较差，在材料达到剪切屈服应力的下限之前，银纹引发是从材料的表面开始.假如银纹化是不可避免的，那么增韧最好的办法是选择具有良好的键合、大尺寸、复杂结构的粒子，这不仅有助于多重银纹化，而且也利于形成桥接的橡胶微纤，它们可使银纹具有力学稳定性.对 PS 来说，小的橡胶粒子引发银纹是无效的，而较大的粒子($>1\mu m$)则是较好的增韧剂.

PMMA 和 PSAN 的韧性介于 PC 和 PS 之间.在一定的温度和形变速率范围内，橡胶增韧的 PMMA 和 ABS 均呈现出剪切屈服与银纹化两种形变机理之结合.在室温以下，特别是高应变速率条件下，ABS 更大的倾向是形成银纹化.由于这种双形变机理，在 ABS 生成过程中常常使其增韧粒子呈双峰分布，小的粒子有助于剪切屈服，大的粒子或粒子聚集体则在临界条件下可有效地引发银纹.

PVC/MBS 的粒子尺寸在 80～300nm 时，空洞化的临界体积应变随粒子尺寸的增加而下降，电子显微镜研究结果表明较大的粒子先空洞化.冲击试验结果表明，十分小的粒子($D=92nm$)做为增韧剂是无效的.

4. 橡胶粒子的形态

在增韧塑料中，橡胶粒子的形态也是多种多样的，有简单均匀的球体，也有橡胶与刚性包容物的结合体.这些包容体以三种方式影响力学性能：增大粒子的相体积分数，因此降低了承受负荷基材的体积分数；它们限制和阻止在橡胶相内孔洞的生长；它们为橡胶微

纤提供了锚住的结点.

HIPS中分散相粒子呈现出复杂的形态.大的、均匀的橡胶粒子当其空洞化时只能使PS基材性能降低,其作用同球型的孔洞缺陷差不多.一旦空洞化开始,粒子间的PS韧带首先银纹化,然后破坏,橡胶对强度几乎没有贡献.对于含有PS包容物的细胞结构的橡胶粒子形态则不同,粒子的空洞化产生于橡胶膜中的微纤内,在形变结构中橡胶微纤做为应变硬化单元.

刚性包容物使得橡胶粒子的刚度增大.刚度增大的程度则同粒子的形态密切相关.对于HIPS,其模量和屈服应力主要由粒子的体积分数决定,橡胶与包容物之间的比例是次要因素.相反,橡胶增韧的PMMA体系,模量和屈服强度则主要与橡胶相的浓度有关,而同总的粒子体积分数之间的相关性不大.造成不同体系之间这种差别的原因尚不清楚.

在没有刚性包容物的情况下,生长着的缺陷总倾向于形成球型体以减小它们的表面能.但是,含有高浓度玻璃质高分子、具有细胞结构的粒子则不能发生这种行为.缺陷受到约束,在薄的橡胶腹中形成,彼此被包容物相分离.只有当它们是极小的时候,这类空洞才能形成近似于球型的缺陷.因此,欲形成具有相同体积的孔,其所需要的能量要比实心橡胶粒子大得多.为了供给这种额外的能量,必须增大粒子和相邻基材的体积应变,或者使粒子变大,以从较多的材料中得到能量.

空洞化之后,橡胶粒子能够膨胀,呈现出一些真正孔洞的特征.有效的孔洞含量和材料的形变行为则由空洞化的粒子的体积分数及孔洞化粒子的性质所决定.大尺寸、均质的橡胶粒子对继续膨胀的阻力很小;有刚性包容物、被橡胶微纤相接枝的粒子则不同,相对地看比较容易在基材中引发形变,通过微纤的取向硬化刚度变大,局部地减慢了这一形变过程.Starke等已经得出结论:镶嵌在PSAN基材中的三层核壳丙烯酸系橡胶粒子中的应力能变得很大,以致于可以破坏PMMA核.

5. 橡胶的交联

交联使橡胶的剪切模量增大,使得它们更难以空洞化.对于比较韧性的高聚物,如PC,不存在这类问题.假如交联度不是很大,可能会是有益的,因为交联同降低橡胶粒子尺寸的作用相似,它使得橡胶空洞的应力升高,然后立即发生膨胀屈服.如果交联度过大,空洞化将被推迟,可能在材料发生显著的屈服之前来自外表面的银纹化和破坏会导致材料整体破坏.空洞化的、均匀的橡胶粒子对玻璃质高聚物的屈服和破坏的影响极小,因为它们不能形成有效取向硬化且跨越剪切带、银纹和裂口之间的桥.而成纤的橡胶膜可以被包容物所稳定,这种桥接作用要好得多.因此,交联对增韧高分子材料的行为有强烈的影响,它决定于橡胶粒子和基材间的应力分布以及在橡胶微纤中的破坏应变.

从HIPS和ABS试样的力学行为可以清楚地看到橡胶相中交联的作用,这两种材料都是多重银纹增韧机理.粒子的交联提高了拉伸屈服应力并降低了冲击强度.为了使这些材料有最佳的能量吸收,理想的情况是橡胶有轻度交联,以允许粒子早期的空洞化和橡胶微纤有最大的延伸比,但是它们应该同玻璃质高分子形成接枝或者嵌段高聚物,以便为微纤提供锚点.

橡胶的过度交联能够引起冲击强度的显著降低,T_g向高温度移动.HIPS的辐照交联和硫化结果表明,即使T_g只上移几度也会对拉伸伸长和冲击能吸收均产生不利的影响.

6. 基材的特征

橡胶改性高聚物的韧性在很大程度上依赖于基材对银纹的阻抗能力，这种能力是由基材缠结密度和链强度所决定的. PS 是易产生银纹的通用型高聚物，聚苯乙烯系高分子阻抗银纹的能力通过其与 PAN 共聚而增大，与 α -甲基苯乙烯或马来酸酐共聚而降低. 改变苯乙烯系高聚物银纹化能力的另一个办法是使 PS 同 PPE 共混，相容的 PS/PPE 共混物基材具有较高的银纹阻抗. 反映在：随 PPE/HIPS 共混比例增加，可以实现由多重银纹向剪切屈服的转变. 这种共混物的增韧比 HIPS 增韧需要较小的橡胶粒子.

高分子量的基材具有较高的缠结密度，有利于冲击韧性的提高.

7. 橡胶的松弛行为

为了得到较好增韧效果，橡胶相必须具有较低的剪切模量 G_r，要远在玻璃质基材的 G_m 之下. 当 G_r/G_m 降低到 0.1 时，基材中的应力集中增大，剪切屈服应力降低. 但是不存在空洞化的情况下进一步降低 G_r 对发生屈服的影响变小. G_r 的上限是 200MPa. 然而，在橡胶粒子空洞化起重要作用的时候，G_r 必须大幅度降低，应在 0.5MPa 以下.

橡胶在 α 松弛温度之下，其 G_r 大约为 1000MPa，相反，在较高温度下，G_r 为 0.1～1.0MPa.

材料的次级松弛，如 β 和 γ 松弛等，往往会改善材料在 T_β 温度以上的冲击韧性，但是它们之间定量的相关性尚有待于进一步研究.

参 考 文 献

[1] Ostromislensky I I. US Pat. 1,613,673

[2] Keskkula H, Platt A E, Boyer R F Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., Vol. 19, New York: Wiley-Interscience, 1969

[3] Amos J L, McCurdy U L, McIntire O R. US Pat. 2,694,692

[4] Riew C K. Rubber-Toughened Plastics, A C S, Washington DC: 1989

[5] 塑料工业编辑部. 塑料工业. 1997, 25:59～61

[6] 唐伟家. 现代塑料加工与应用. 1997, 9: 1～3

[7] Knox C L. US Pat. 5,414,031

[8] Deanin R D, Mohammad A. ACS Symp. Ser. 1995, 599:56～61

[9] Van Nuffel, Clande T E. PCT Int Appl. WO 95 16,736

[10] Suzuki H, Ookawa K JP 07,188,458

[11] Cantrill J E, Doyle T R. Eur. Pat. Appl. EP 635,524

[12] Sarraf T. Eur. Pat. Appl. EP 649,869

[13] Itakura M JP 07,173,352

[14] Kurbanova R A. SU Pat 1,810,367

[15] Hoshino T, Tanji S. Koburushi, 1996, 45(3): 153～155

[16] Molau G E, Keskkula H. Appl. Polym Symp., 1968, 7:35～42

[17] Keskkula H, Traylor P A. J. Appl. Polym. Sci., 1967, 11:2361～2367

[18] Mertz E H, Claver G C, Baer M. J. Polym. Sci., 1956, 22:325～334

[19] Bucknall C B, Smith R R. Polymer, 1965, 6:437～442

[20] 何曼君，陈维孝，董西侠. 高分子物理. 上海：复旦大学出版社 1990. 306～308

[21] Moskowitz H D, Turner D T. J. Appl. Polym. Sci., 1974, 18:143～148
[22] Matsuo M. Polymer, 1966, 7:421～424
[23] Kambour R P, Russell R R. Polymer, 1971, 12:237～248
[24] Seward R J. J. Appl. Polym. Sci., 1970, 14:852～857
[25] Newman S, Strella S. J. Appl. Polym Sci., 1965, 9:2297～2304
[26] Strella S. J. Polym. Sci. A2, 1966, 3:527～534
[27] Bucknall C B. Toughened Plastics, London: Applied Science Publishers: 1977
[28] Jang B Z. J. Appl. Polym. Sci., 1984, 29:3409～3415
[29] 漆宗能. 中国科学(B辑), 1993, 23(5): 469～473
[30] Vander Sanden M C M. Polymer, 1993, 34: 2148～2162
[31] Pearson R A, Yee A F. J. Mater Sci., 1986, 21: 2475～2481
[32] Okamoto Y. Macromolecules, 1993, 26: 6547～6548
[33] Alla M, Wu S. Polymer, 1988, 29: 2170～2175
[34] William Y H, Wu S. Polym. Eng. & Sci., 1993, 33: 292～234
[35] 郑文革, 漆宗能. 科学通报 1992. 37: 904～914
[36] 李强, 漆宗能. 中国科学(B辑). 1992. 37: 236～242
[37] 沈静姝, 叶卫君. 高分子通报. 1994, 3: 129～135
[38] Kambour R P. Nature, 1962, 195: 1299～1302
[39] Yang A C-M, Kramer E J, Kuo C C. Macromolecules, 1986, 19:2010～2015
[40] Yang A C-M. Macromolecules, 1986, 19:2021～2027
[41] Yang A C-M. J. Polym. Sci.: Polym phys. Ed. 1985, 23:1353～1360
[42] Muratoglu O K, Argon A S, Cohen R E. Polymer, 1995, 36(25):4771～4782
[43] Azmi H R, Pearson R A, Hertzberg R W. J. Mater. Sci., 1996, 31:3777～3786
[44] Burchdahl R, Nielsen L E. J. Appl. Phys., 1950, 21: 482～491
[45] Bucknall C B, Street D G. SCI Monogragh 1967, 26: 272～275
[46] Gonzalez H, Stowell W J. J. Appl. Polym. Sci., 1976, 20, 1389～1398
[47] Memillan P W, Tesh J R. J. Mater. Sci., 1976, 10, 419～428
[48] Adams D F, Miller A K. Mat Sci. Eng., 1975, 19, 245～255
[49] 陈吕麒主编. 材料科学中的固体力学. 北京: 北京航空航天大学出版社. 1994
[50] 刘光琳, 董孝理. 高分子材料形变损伤与破坏学术讨论会论文集 '94. 成都. 219～222
[51] 韩艳春, 李滨耀. 高分子材料形变损伤与破坏学术讨论会论文集 '94. 成都 223～226
[52] Bucknall C B. Toughened Plastics, London: Applied Science, 1977
[53] Goodier J N. J. Appl. Mech., 1933, 55: 39～49
[54] Broutman J J, Panizza G. Int J Poly. Mater., 1971, 1: 95～99
[55] Agarwal B D, Broutman L J., Fibre Sci. Tech., 1974, 7: 63～65
[56] Haward R N, Owen D R J. J. Mater. Sci., 1973, 8: 1136～1147
[57] Sue H J, Yee A F Polymer, 1988, 29: 1619～1626
[58] Takashi Inoue. Polymer, 1993, 34(23): 4868～4876
[59] Takashi Inoue. Polymer, 1993, 35(21): 1994～2005
[60] Okamoto Y, Miyagi H, Mitsui S. Macromolecules, 1993, 26: 6547～6558
[61] Amemiya Y. Polymer Eng. & Sci., 1992, 27: 2753～2830
[62] Huang Y, Kinloch A J. J. Mater. Sci., 1992, 27: 352～364
[63] Masami O, Kiyoshi S. Polymer, 1994, 35(21): 4618～4820
[64] Groeela T A, Naurnan E B. Polymer, 1993, 34(11): 2315～148

（刘景江　杨军）

第九章　聚合物共混体系的界面与增容

§9.1　前　　言

开发一种有用的聚合物共混材料，就是根据共混理论对聚合物之间共混进行设计，最终得到具有特殊性能的某种新材料. 设计共混物的关键是聚合物组分间的相容性，在不相容共混物中，相容性好坏体现在界面区域内聚合物之间的相互作用及行为. 因此，聚合物增容剂(能改善不相容共混物相容性的第三组分)在共混物界面区域的行为一直是这个领域研究的热点. 回顾这方面的发展历史，人们不禁想到一些著名学者的重要工作. 20 世纪 60 年代末，Molau(美国)发现嵌段共聚物在不相容共混物中具有乳化作用. 80 年代初，Teyssie(比利时)实验室率先系统地开展了 A-b-B 对 A/B 型共混体系的相形态和力学性能的研究工作；与此同时，Leilber(法国)和 Noolandi(加拿大)从理论上探索了增容剂对共混物界面的作用. 80 年代末到 90 年代初，Kramer(美国)实验室采用 Forward Recoil Spectrometry (FRES)方法研究增容剂在共混物界面区域的分布状态与分子结构参数的关系；而 Brown(美国)等采用不对称悬臂梁冲击方法和二次离子质谱(SIMS)方法研究共混物界面断裂机理与增容剂分子结构参数关系，建立增容剂界面行为与其分子结构参数的内在联系. 早期研究工作已在 Paul(美国)等的著作中有所总结. 近 10 年来，不相容聚合物共混物增容作用与界面的研究迅猛发展，每年有关这方面的文献报道有几十篇之多，涉及这一领域的学术问题方方面面，急需将现有文献工作进行更系统地总结，明确面临的问题和下一步的研究方向.

§9.1.1　聚合物共混体系的基本问题

由不相容的 A、B 两种聚合物所形成的共混物是一个多相体系，存在两相间的界面及两相结构形态. 相界面形成了材料的薄弱环节，导致材料的性能达不到要求，甚至比任一均聚物组分都差. 为了改善界面状况和不合理的两相结构形态，需加入第三组分，即通常所说的“增容剂”. 增容作用就是降低相界面张力，增进相区间相互作用和相互渗透，改善界面状况和两相结构形态.

聚合物共混物的相容性是首要基本问题. 不同聚合物相容性的热力学原因曾是聚合物物理学者探索的目标之一. 在高分子量的聚合物共混体系中，聚合物间通常的范德华力相互作用是不利于相互溶解、相互渗透的，因混合焓 ΔH_m 均大于零，所以有限的混合熵不能克服混合热以生成均相体系，从而体系自由能增加. 即使分子结构非常相似的聚合物分子，如聚丙烯和聚乙烯、聚苯乙烯和聚 α-甲基苯乙烯等，都不能形成相容体系. 现在的研究表明[1]，若聚合物分子间存在有特殊相互作用，包括分子间形成氢键、离子-离子、偶极-偶极、电荷转移络合、酸碱作用等等，混合时便产生负的混合焓($\Delta H_m<0$)，即放热，成为这类共混体系形成均相体系的热力学驱动力. 这就是一些极性聚合物之间能形成相容共混体系的热力学原因，如：聚甲基丙烯酸甲酯/聚偏氟乙烯(PMMA/PVF_2)[2]、聚

苯乙烯/聚苯醚(PS/PPO)[3]、聚甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯-丙烯腈共聚物(PMMA/SAN)[4]等共混体系,组分之间均有特殊相互作用,混合时便产生负的混合焓($\Delta H_m<0$).

实际上,很少有两种聚合物混合时可以达到分子水平相容;绝大多数聚合物共混物是不相容或部分相容的. 由于没有足够的相容性,不同聚合物界面层分子间形成不了足够的相互缠结,使这些共混物的性能达不到应用的要求. 改善组分间相容性有两种常用方法,第一种方法是将两种组分分别进行化学改性引入极性基团,通过基团间特殊相互作用,产生放热,实现相容. 第二种方法是在共混物中加入少量第三组分,通过它在两相界面区域的聚集,降低两组分间界面张力,提高组分间界面相容性. 这种第三组分通常被称作增容剂. 有关增容剂的增容作用和界面行为是基本问题之一.

早在20世纪60年代,Molau等[5~7]就在不相容共混物中加入嵌段共聚物,他们是基于界面是共混物中最薄弱的区域的认识而采用这一方法的. 由于共聚物可起到乳化作用,因而也可以阻止共混物的宏观相分离;而且,它趋于在相界面上聚集,会导致界面张力的下降,从面使共混物分散相粒径变小,提高共混物的性能[8]. 然面,由于嵌段共聚物在较高含量时一部分分子易在共混物中相互聚集而成为胶束,使其分子不能在界面上分布而降低增容作用[9].

对于A/A-b-B/B这类没有特殊相互作用(如:氢键作用、离子-离子相互作用等)的共混增容体系,从80年代初期,Teyssie研究组围绕聚乙烯/聚苯乙烯共混体系增容作用开展了一系列研究工作[10~13]. 以HPB-b-PS(HPB为氢化聚丁二烯)增容低密度聚乙烯/聚苯乙烯(LDPE/PS)不相容体系为例,发现只需加入2wt%的嵌段共聚物就能使共混物的分散相粒径明显减小,粒子稳定面不相互聚集,增容剂可均匀地分布在共混物的界面区域. 这类共混体系中,增容剂中某一段与相容组分的分子量相对大小是决定增容作用好坏的重要参数[14~16]. Kramer等[17]用forward recoil spectrometry(FRES)进一步证明,只有嵌段共聚物中各段分子量大于与其相容的均聚物分子量时,增容剂才能明显提高共混物的界面相容性. 此时处于界面区域的增容剂分子链段与相应本体聚合物分子相互扩散,形成Leibler提出的界面层"湿刷"结构[18]. 然而,嵌段共聚物分子量增大,其形成胶束的趋势增大,即临界胶束浓度(CMC)减小,从而降低了嵌段共聚物的利用率.

对于A/A-b-C/B共混体系,其中嵌段共聚物中C段与组分B产生特殊相互作用而相容. Kramer[19]用FRES证明,在C与B产生氢键相互作用时,A-b-C在共混物界面区域的定向排列能力(自组装)增强,且密度增大. Stadler等[20,21]用TEM和动态力学仪研究表明,在A/C-b-D/B共混体系中,C-b-D分子量大小对子它在共混体系中的界面自组装和增容作用没有明显影响;但是,D和B间相互作用却有很大影响.

上面提到的嵌段共聚物型增容剂有一个明显的特点,即它是微相分离的,在被其增容的两个本体聚合物中有形成胶束的趋势. 自从Paul[22]提出"二元相互作用"模型以来,许多原本不相容的均聚物经过不同单体间共聚,在一定组成范围内可以得到相容共混物,即有一个"相容窗". 据此,在一定组成时,可以得到像PMMA/SAN、PMMA/苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)和聚氯乙烯/丁腈橡胶(PVC/NBR)的相容共混体系. 经过精心选择可以得到A、B、C三元共混体系,其中A与C不相容,而B既与A相容,又与C相容,从而B可以充当A/C共混物的增容剂. 这类增容剂自身行为与具有微相分离的嵌段共聚物型增容剂不同,它不能在A或C中形成自身的胶束或微区. 同时这类增容剂很容易得到,因

此研究没有胶束行为的无规共聚物、官能化聚合物或均聚物结构参数对其在共混物中界面行为的作用有极其重要的理论意义和实际意义.

在共混物研究中,人们发现共混物的制备方法对增容剂的增容效果具有重要的作用[23,24]. 对 PS/PS-b-PMMA/PMMA、PS/SEBS/LLDPE 及 PS/SEP/LLDPE(SEBS:氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物;PS-b-PMMA:苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物;SEP:苯乙烯-乙丙嵌段共聚物)等三个体系采用了四种机械共混加料方式[23]:(1) 呈片状的共混组分与粉状的增容剂先在混合机中预混,而后再在双螺杆挤出机中共混;(2) 先将增容剂与分散相组分在挤出机中熔融混合,再加入形成连续相的组分共混;(3) 增容剂与连续相组分预混合,再加入分散相组分共混;(4) 将连续相组分、分散相组分和增容剂同时加入挤出机中,从室温开始慢慢升温,同时进行机械共混. 发现在上述四种共混方式中,以最后一种方式制备的共混物增容效果最好.

§9.1.2 聚合物共混体系增容作用的物理本质

聚合物共混物在应用场合下,存在组分间力传递和相形态稳定性问题. 如果组分间相容性不好,不但应力传递受阻,而且共混物相形态也不稳定. 因此,提高组分间界面相容性是关键. 目前,从增容作用所涉及的相互作用方式判定,有两类增容剂:(1)非反应性增容剂,如嵌段、接枝共聚物,一段组分与一种共混组分相容,另一段与另一种共混组分相容[10-17];(2)反应型增容剂,通过组分间某些官能团的相互反应,"就地"生成嵌段或接枝共聚物,从而实现增容作用[24-26]. 根据增容剂的微相分离行为的差别,又可将增容剂分为微相分离型增容剂和均相型增容剂;前者以嵌段共聚物和接枝共聚物为代表,后者包括无规共聚物、官能化聚合物和均聚物. 无论采用哪一类增容剂,增容作用的物理本质是相同的:(1) 降低界面张力,促进分散度提高;(2) 提高相形态的稳定性;(3) 改善组分间的界面黏结,提高共混物的力学性能.

§9.1.3 增容剂在共混物中的分布

在不相容共混物中加入增容剂的目的是希望它能聚集在界面区域,降低界面张力,提高界面黏结性. 为什么增容剂分子能聚集在界面区域自行排列? 其根本原因是热力学第二定律在起作用,即任何一个自发过程均是自由能减小过程. 在 A/B 不相容的共混物中,增容剂 C-b-D 在哪一个相区以何种状态存在,在排除动力学因素前提下,以共混体系达到自由能最小的状态为最可取状态. 当 A 与 B 高度不相容时,增容剂的分布有三种可能:(1)如果 C 与 A 及 D 与 B 相互之间相容性好,则增容剂主要分布在 A/B 界面区域内进行自组装;(2)如果 C 与 A 的相容性很好,而 D 与 B 的相容性不好,则一部分增容剂向界面区域组装,另外一部分分布在 A 组分内自组装形成胶束;(3) 如果 D 与 B 的相容性好,而 C 与 A 的相容性不好,则一部分增容剂向界面区域组装,另外一部分分布在 B 组分内自组装形成胶束. 如果 A、B 部分相容,则除了增容剂的一部分分布在界面区域内,其他部分可能以单分子状态分布在 A、B 相区内.

§9.1.4 聚合物共混体系增容作用与界面的研究方法

高聚物共混体系研究工作的发展可归功于共混理论的逐步建立和现代分析技术在这

一研究领域的广泛应用. 关于增容剂分子在共混物界面区域的聚集状态的探索,“刷子”(brush)理论[17, 18, 27]和统计热力学的“自洽场”理论[28, 29]作出了卓越的贡献. Leibler 于1988年提出“刷子”概念,用于描述自组装在界面上的 A-b-B 两嵌段共聚物的分子构象(图 9.1). 当均聚物分子不能渗透到嵌段共聚物的“刷子”内部时,嵌段共聚物分子处于“干刷”(dry brush)状态;当均聚物分子渗透到嵌段共聚物的“刷子”内部时,嵌段共聚物分子处于“湿刷”(wet brush)状态. 尽管在不相容共混物中加入一定量的嵌段共聚物能降低界面张力,但增容剂分子处于“干刷”状态时共混物的界面强度很小. 只有增容剂分子处于“湿刷”状态时,共混物界面才有足够的强度. 想全面了解“刷子”理论及其应用的读者可参阅文献[17, 18].

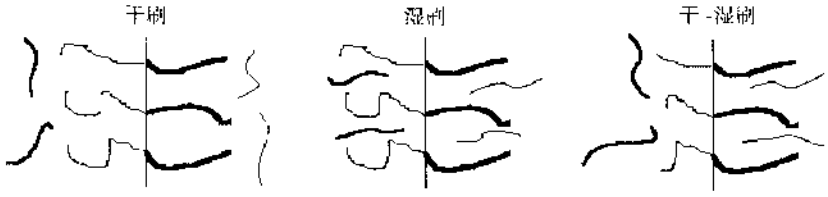


图 9.1 界面区域的嵌段共聚物分子状态“刷子”模型示意图

有关“自洽场”理论应用在共混物增容与界面方面的经典工作简单介绍如下. Leibler[18, 30]基于“自洽场”理论,研究了 A/A-b-B/B 共混体系,认为二嵌段共聚物 A-b-B 具有界面活性可分为两种机理:一是由于共聚物分子链分布于两相中,使组分 A 与 B 有更多的机会相互混合;另一个是嵌段共聚物趋于分布于界面. 当 A、B 几乎相容时,以前者为主;当 A、B 高度不相容时,后一种机理起决定性作用. Noolandi[31, 32]等着重研究了 A、B 高度不相容的情况,发现嵌段共聚物 A-b-B 的分子量及其浓度对界面张力的降低有重要作用. 有关这方面的详细结果可参阅文献[28~33]. 在以后的内容中将介绍“自洽场”理论的一些重要结果.

理论研究结果非常重要,具有指导性作用. 然而,理论结果只有被实验所验证时,才显示其重要性. 围绕高聚物共混体系增容与界面研究的基本问题,以下分析测试手段可以表征共混物的界面状态和增容作用:

(1)共混物的相形态表征

共混物相形态的变化是体现增容作用的一个重要方面. 通常,增容剂的加入导致共混物分散相尺寸减小. 最方便的表征相形态的手段是扫描电子显微镜(SEM),它能观察共混物断面的相形态及组分间界面黏结状态. 其次是透射电子显微镜(TEM),它能观察共混物相形态的细微结构[20]. 所观察样品应是超薄切片,组分之间应有足够的“质厚衬度”. 否则,应采用氧化剂将共混物染色,增加组分间的“质厚衬度”. 动态力学黏弹谱通过测定共混物组分的玻璃化转变温度(T_g)的变化确定增容剂的增容效果[20]. 此外,小角 X 射线散射(SAXS)也可以表征增容共混物的微观结构[34].

(2)界面张力的测量

共混物界面张力降低是增容作用的直接表现. 目前,用于共混物界面张力测量的最精确手段是自动“悬滴”装置[35]. 首先将增容剂与分散相组分预混合,通过一只玻璃毛细管在另一个组分的熔体内形成上述混合物的液滴. 采用录像装置定时跟踪混合物液滴形

状的变化;经过换算,得到界面张力.

(3)界面层厚度的测量

增容剂的加入在一定程度上改变了共混物界面层的尺寸. 可用于测定界面层尺寸的表征方法有:小角中子散射(SANS)[36]、小角X射线散射(SAXS)[34]、中子反射技术[37]和时间分辨(time-resolved)椭圆率测定仪[38]. 其中,SANS和中子反射技术应用的关键是样品必须氘代化.

(4)增容剂在界面区域的分布

增容剂在界面区域的分布直接影响共混物性能. 目前,已有三种测试手段应用在界面区域中增容剂分布的测定,第一是Forward Recoil Spectrometry (FRES)方法[39-41];第二是二次离子质谱(SIMS)方法[42];最后一种是非辐射能量转移方法(NRET)[43].

(5)增容剂胶束行为的表征

在不相容共混物中,增容剂浓度超过临界胶束浓度(CMC)时,它将在某一相区内形成胶束. 采用高分辨率TEM可观察到胶束的存在[20, 43].

§9.2 微相分离型增容剂结构参数及浓度对其界面行为和胶束行为的影响

§9.2.1 增容剂结构参数对其界面行为的影响

1. 增容剂分子量的影响

采用增容剂提高不相容共混物的相容性是近10年来聚合物研究领域的热点,其中以嵌段型共聚物为增容剂的研究最多. 根据嵌段共聚物组成与共混组分的关系,可分为A/A-b-B/B、A/A-b-C/B和A/C-b-D/B三种类型. 一般情况下,在二元不相容共混物A/B中加入嵌段共聚物(以二嵌段共聚物为例),当浓度很低时,嵌段共聚物全部进入界面区域;当增容剂浓度增加时,有一部分增容剂将在某一共混组分中形成胶束(micelles)[40]. 这一部分增容剂对共混物增容作用没有贡献.

A/A-b-B/B体系共混是个热力学绝热过程,许多实验证实了嵌段共聚物中各段的分子量不得低于相应共混组分的分子量[44,45]. Dai等[17]应用FRES研究了dPS-b-PVP二嵌段共聚物在PS/PVP共混物界面区域的聚集行为与均聚物分子量的关系. 可依据下式估算增容剂在界面区域的剩余量 z_i^*:

$$z_i^* = \int_{界面} [\Phi(x) - \Phi_\infty] \mathrm{d}x \tag{9.1}$$

式中,$\Phi(x)$ 代表深度为 x 时的嵌段共聚物的体积分数,Φ_∞代表远离界面位置的嵌段共聚物体积分数. 通过对到界面距离 x 求积分,可求得 z_i^*. 由图9.2可见,其中的阴影部分面积就是增容剂在界面区域聚集的剩余量. 他们发现嵌段共聚物在共混物界面区域的聚集浓度与其在PS本体相所占体积分数(Φ_∞)有关(图9.3). 当 Φ_∞很小时,嵌段共聚物在界面区的浓度随着 Φ_∞增加而增加,且只有界面剩余量;当界面区饱和时,嵌段共聚物在界面区的浓度保持常数;经过饱和区,进一步增加 Φ_∞,增容剂在界面浓度将继续增大. 如果均聚物聚合度 Z_h大于嵌段共聚物中相容链段的聚合度 Z_b,其不能渗透到处于界面

的嵌段共聚物中相应链段相区内，使嵌段共聚物处于“干刷”状态．此时，均聚物的分子量大小对嵌段共聚物在界面区域的聚集浓度几乎没有影响．如果 $Z_h < Z_b$，均聚物分子能渗透到处于界面的嵌段共聚物中相应链段相区内，使嵌段共聚物处于“湿刷”状态．此时，嵌段共聚物在界面区域的聚集浓度低于“干刷”状态下的相应嵌段共聚物浓度(图 9.3)．

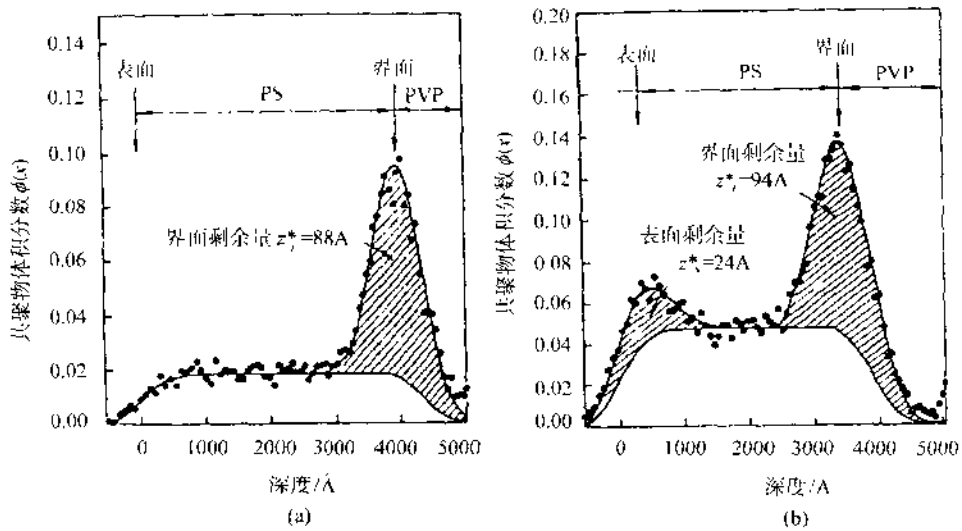


图 9.2　dPS-b-PVP 二嵌段共聚物(Z_{bPS}=391，Z_{bPVP}=68；Z_{PS}=2000，Z_{PVP}=5120)在界面区域的体积分数随到界面距离的变化

(a)Φ_∞=0.019；(b)Φ_∞=0.051

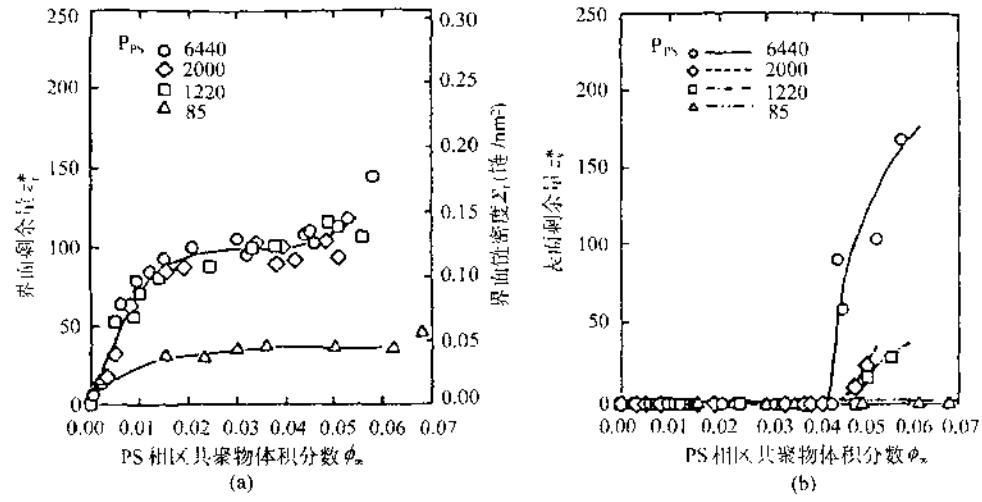


图 9.3　嵌段共聚物的本体浓度 Φ_∞ 对其界面和表面剩余量 z_i^*、z_s^* 的影响

(体系的基本分子参数同图 9.2)

(a) 嵌段共聚物界面剩余量和面链密度；(b) 嵌段共聚物表面剩余量

在 A/C-b-D/B 类型共混体系中，Stadler 等人[20]研究了嵌段共聚物分子量对增容作用的影响．他们以 SAN/PPO=75/25 共混体系为例，PS-b-PMMA 作为增容剂．当 PS-b-PMMA 两段分子量很低时，分散相主要由 PPO 组成，因此分散相 PPO 的 T_g 不变(图 9.4

(a)):但嵌段共聚物分子量很高时,PS 链段渗透到 PPO 相中,产生一个新的均匀链段分布,分散相由 PPO 和 PS 链段均匀混合组成,使 PPO 的 T_g 降低(图 9.4(c)),其 T_g 降低程度可根据 PS 段/PPO 组分体积比预测;当嵌段共聚物分子量适中时,在 PPO 分散相区内产生一个组成分布的梯度(图 9.4(b)),从而使 PPO 的 T_g 转变不明显. 进一步的研究结果显示,改变 PPO 的分子量,即变化 PS 段/PPO 的分子量比值,对于共混物增容没有明显影响. 然而,嵌段共聚物的链长与分散相半径相对大小有重要影响.

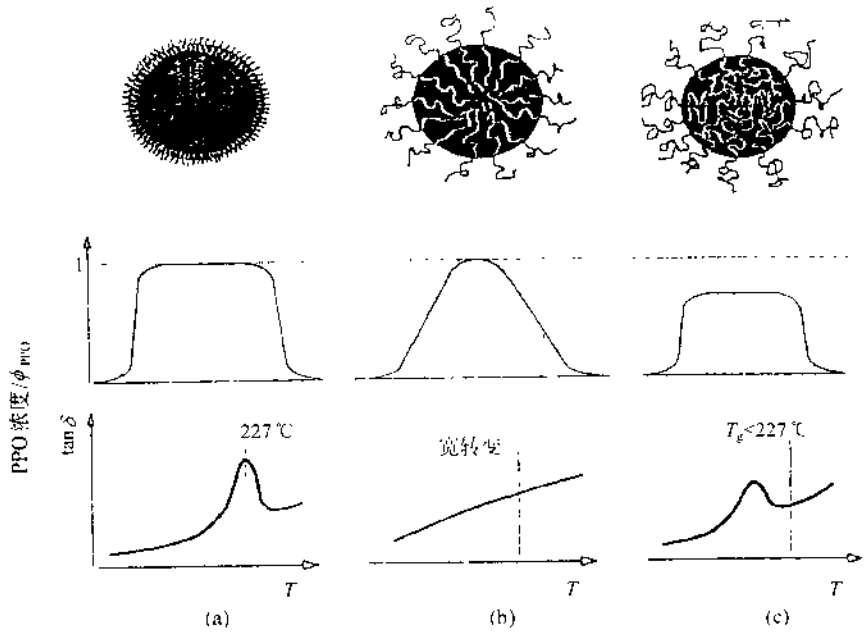


图 9.4 SAN/PS-b-PMMA/PPO 共混物中增容剂分子量对其在界面区域的分布状态和 PPO 玻璃化转变温度(T_g)的影响(PPO 为黑色分散相)

(a) 嵌段共聚物分子量较小;(b) 嵌段共聚物分子量适中;(c) 嵌段共聚物分子量较大

Leibler 研究了 A-b-B 嵌段共聚物在 A/B 不相容共混物中的乳化作用[46]. 对于组成与分子量固定的嵌段共聚物,它在界面区域聚集存在一个热力学平衡. 界面张力的变化可用统计热力学预测. 当共混物处于热力学平衡时,分散相的尺寸分布由界面层的刚度和曲率半径控制. 而这两个因素又是由共聚物的组成所决定的.

对于高分子量的嵌段共聚物,界面张力(γ)的降低遵循下列关系:

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0 = \frac{kT}{a^2}\left(\frac{3}{4}\right)^{1/3}\left(\frac{\Sigma}{a^2}\right)^{5/3}\left[Z_{CA}Z_A^{2/3} + Z_{CB}Z_B^{-2/3}\right] \qquad (9.2)$$

其中,Z_{CA}、Z_{CB}为共聚物中 A、B 组分的聚合度,$Z_C = Z_{CA} + Z_{CB}$;Z_A、Z_B 为均聚物的聚合度,a 为单体单元长度,Σ 为每一个共聚物横穿界面所占的界面面积. 借助方程(9.2)预测,当吸收密度(Σ/a^2)高时,界面张力 γ 很低. 对于相同的 Σ 值,高分子量的共聚物对于降低界面张力更有利.

当嵌段共聚物浓度达到某一值时,共混物界面被嵌段共聚物所饱和. 增容剂浓度继续增加时,多余的增容剂将在某一均聚物相区内形成胶束. 这一浓度被称为临界胶束浓度(CMC). CMC 与增容剂分子结构参数的关系可用下式表示[46, 48]:

$$\Phi_{CMC}^{phenol} = \exp\{1.72(\chi Z_C)^{1/3} f^{4/9}(1.74 f^{1/3} - 1)^{1/3} - f\chi Z_C\} \quad (9.3)$$

式中，f 是增容剂中 A 组分的分数. Kramer 等[49-51]的实验结果已证实了这一公式的合理性. 公式(9.3)预测，随着增容剂分子量增加，Φ_{CMC}减小. 对于增容剂含量高时，界面张力不再继续降低的现象可能还有另外一种原因，即增容剂分子在界面区域形成多层结构.

Noolandi等建立了增容的二元共混物的界面张力与增容剂结构参数的定量关系[31, 32, 52, 53]. 根据他们的理论，界面张力可以用下式表示：

$$\gamma = \int dx(T_1 + T_2 + T_3) \quad (9.4)$$

其中，T_1 主要代表嵌段共聚物从本体迁移到界面所引起的相互作用能的增加，T_2 与嵌段共聚物的组合熵有关，表示嵌段共聚物在界面区定位所致的熵损失；T_3 代表共聚物和均聚物的构象熵损失. 对上式展开，并做近似处理，得到界面张力的降低值 $\Delta\gamma$ 表示式：

$$\Delta\gamma = d\Phi_C\left|\left(0.5\chi\Phi_p + \frac{1}{Z_C}\right) - \frac{1}{Z_C}\exp(Z_C\chi\Phi_p/2)\right| \quad (9.5)$$

其中，d 为界面厚度，χ 为 Flory-Huggins 相互作用参数，Z_C 为嵌段共聚物的聚合度，Φ_p、Φ_C 分别为均聚物和共聚物的体积分数.

当 $Z_C\chi\Phi_p << 1$ 时，式(9.5)简化成：

$$\Delta\gamma \approx -\frac{d}{8}Z_C\Phi_C\chi^2\Phi_p^2 \quad (9.6)$$

显然，Z_C、χ、Φ_p、Φ_C 越大，$\Delta\gamma$ 越大，那么共混物的界面张力也越小，嵌段共聚物的增容作用也就更加明显. 从上式可见，界面张力的变化与增容剂分子量、增容剂在共混物中浓度及共混组分间的相互作用有依赖关系.

从热力学出发，Balazs 等[54]推导出另外一种界面张力 γ 与增容剂结构参数的定量关系：

$$\gamma = \gamma_0 - \left(\frac{2}{\pi}\right)\left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} Z_C^{1/2}(\ln\Phi_+ + \chi Z_C f)^{3/2} \quad (9.7)$$

式中，Φ_+ 为嵌段共聚物在 B 相的体积分数，f 为共聚物组成，Z_C 为嵌段共聚物的总聚合度，γ_0为 A、B 之间的界面张力.

借助 forward recoil spectrometry(FRES)，在研究 dPS/(PS-b-PVP)/PVP(PVP：聚 2 乙烯基吡啶)共混增容体系中，可以将嵌段共聚物分子量对共混物的形态及其对界面黏结的不同作用区别开来. 采用 PS 段聚合度 $Z_{bPS}>390$、PVP 段的 Z_{bPVP}为 68－570 的嵌段共聚物时，均观察到 PS-b-PVP 在 dPS/PVP 界面上的聚集，从而使体系界面张力下降；而界面黏结作用的强弱却与嵌段共聚物分子结构参数密切相关. 只有在 $Z_{bPVP}>200$ 时，其界面黏结作用才得以加强，此时共聚物才能有效地防止共混物材料首先在界面处破坏断裂. 而这所要求的 Z_{bPVP}值又正好与分子链发生缠结时的临界分子量相近，这表明嵌段共聚物中的 PVP 段分子量至少得达到 PVP 段可与 PVP 共混物组分间的分子链发生缠结所需的分子量时，材料才能将施加于界面上的应力有效地传递至共混物本体中.

2. 增容剂分子构造的影响

上面提到的结果主要来源于二嵌段共聚物作为增容剂的共混体系. 由于嵌段共聚物

合成复杂、成本高，近年来人们希望能寻找到可以取代嵌段共聚物的具有其他分子构造的增容剂. Balazs 等[33, 54]采用"自洽场"理论计算了两嵌段共聚物、梳状共聚物和四臂星形共聚物一种不同分子结构的增容剂对其加入后、共混物界面张力的变化.

(1) 两嵌段共聚物 A-b-B 作为增容剂时，共混物的界面张力与增容剂分子结构参数的关系：

$$\gamma = \gamma_0 - \left(\frac{2}{\pi}\right)\left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} Z_C^{1/2}(\ln\Phi_+ + \chi Z_C f)^{3/2} \tag{9.7}$$

(2) 梳状共聚物 A_nB(A 为齿链，B 为主链，n 为齿数)作为增容剂时，

$$\gamma = \gamma_0 - \left(\frac{2}{\pi}\right)\left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} n^{-1} Z_C^{-1/2}(\ln\Phi_+ + \chi Z_C f)^{3/2}(4-3f)^{-1/2} \tag{9.8}$$

(3) 当四臂星形共聚物 A_2B_2 作为增容剂时，界面张力为：

$$\gamma = \gamma_0 - \left(\frac{1}{\pi}\right)\left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} Z_C^{1/2}(\ln\Phi_+ + \chi Z_C f)^{3/2} \tag{9.9}$$

以上三种共聚物对共混体系界面张力下降值 $\Delta\gamma$ 都有影响，它们之间的关系为：

$$\Delta\gamma^d : \Delta\gamma^c : \Delta\gamma^s = 1 : n^{-1}(4-3f)^{-1/2} : \frac{1}{2}$$

式中，χ 为 A、B 的 Flory-Huggins 参数，Φ_A、Φ_B 分别为共混物中 A、B 成分的体积分数(嵌段共聚物及组分之合)，Φ_+ 为增容剂在 B 相的体积分数，Z_A、Z_B 分别对应于嵌段共聚物中嵌段 A、B 的聚合度，$Z_C = Z_A + Z_B$ 为嵌段共聚物的总聚合度，$f = Z_A/Z_C$ 为共混物中 A 嵌段的组成. 上述三个方程的数值计算结果如图 9.5 所示.

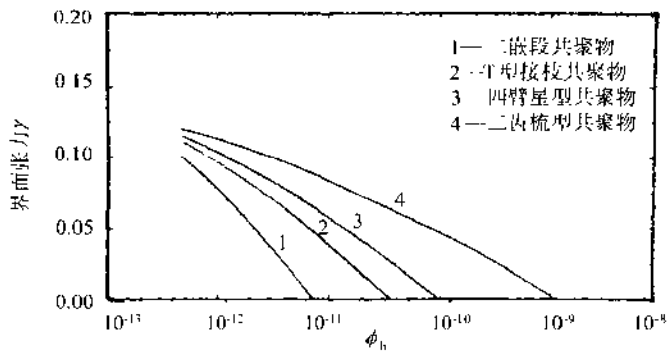


图 9.5 增容剂分子构造对共混物界面张力(γ)的作用

(Φ_b:增容剂在本体中浓度；计算所采用的参数如下：$\chi = 0.1$，$n = 600$，$f = 0.5$)

由此可以得到如下结论：(1)上述三种分子结构的共聚物中以两嵌段共聚物 A-b-B 的加入所引起的 $\Delta\gamma$ 最大，即其增容效果最好；但多齿的长链梳状共聚物的增容效果比短链的两嵌段共聚物好；(2) 梳状共聚物的齿数 n 越多，$\Delta\gamma$ 越小，共聚物的增容效果也越差. 然而，在固定总聚合度和各组分聚合度不变情况下，梳状共聚物的支链数 n 减小一半时，支链分子链长度将增加一倍. 在聚合度固定后，式(9.8)还能反映 $\Delta\gamma$ 随 f 的变化，进而反映支链分子链长短对 $\Delta\gamma$ 的影响.

嵌段共聚物具有最佳增容效果的传统观念曾被质疑. Karasz 等人[55]基于 Flory-Huggins 关于自由能 ΔG_m 的表达式，在共聚物单体单元的序列分布对其增容的共混物相容性

的影响研究中，引入了一个用以描述这个分布的有序参数 θ. $\theta=0$ 时，表示嵌段共聚物；$\theta=1$ 时，表示交替共聚物；$\theta=1/2$ 时，表示无规共聚物. 它与单体间相互作用参数 χ 有关. 对于组成一定的共聚物作为增容剂时，存在一 θ 值，使其在所有的共聚物中达到最佳增容效果. 在考虑了序列分布后，通过计算发现嵌段共聚物有良好的增容作用，但并不意味着它总是最佳增容剂. Balazs 等[56]进一步研究了增容剂形成连续相时，它的序列分布对增容作用的影响. 结果表明，调节有序参数 θ，可改变共混物的相容性. 根据增容剂中 AAA-BBB、ABA-BAB 三元组的相互作用参数 $\chi_{AAA\text{-}BBB}$ 和 $\chi_{ABA\text{-}BAB}$ 及 A-B 相互作用的平均值 $\chi_{A\text{-}B}$ 相对大小，共混物成为相容体系的 θ 值范围不同. 有时 $\theta\to0$ 时，增容效果最好；有时 $\theta\to1$ 时，增容效果最好.

对于一般认为的二嵌段共聚物的增容效果比三嵌段共聚物好的结论，近期实验得到了相反的结论. 用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)和苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物(PS-b-PB)增容聚苯乙烯/聚丙烯(PS/PP)共混体系时，发现 SBS 的增容效果明显比 PS-b-PB 好，其原因是共混物中处于界面上的 PS-b-PB 量很少，它主要以胶束形式分布于 PS 相中，起不到增容作用[57]. 而 SBS 含量低于 2.5%时，它主要分布于界面区域；只有超过这个值时，才在体系中形成胶束.

与上述工作不同，Macosko 等[58]对比了 A-b-B 两嵌段共聚物和 A-b-C-b-B 三嵌段共聚物在同一共混体系中的增容作用. 他们用 TEM 观察二嵌段共聚物与三嵌段共聚物对机械共混方法所制备的不相容共混物的增容作用. 在 PPO/PMMA=30/70 共混物中，加入 5%PS-b-PMMA 的共混物中，分散相尺寸与不含增容剂的共混物相类似. 而加入相同含量的聚(苯乙烯-甲基丙烯酸叔丁基-甲基丙烯酸甲酯)(PS-b-PtBMA-b-PMMA)时，共混物中分散相尺寸明显小于上述两种共混物. 从共混物的相形态可见，在含有 PS-b-PMMA 共混物中，连续相中除了含有分散相外，还有许多共聚物形成的胶束. 即使将共聚物先与 PPO 相预混合，共聚物还是倾向于在 PMMA 相中形成胶束，只有很少共聚物存在于 PPO/PMMA 界面之中. 与此相反，三元共聚物不易形成胶束，临界胶束浓度 CMC 很大. 在含有 5%三元共聚物的共混物中，绝大多数共聚物分子聚集在 PPO/PMMA 的界面区域，使分散相尺寸大大降低. 在 PS/PMMA=70/30 共混物中，三元共聚物中中间链段的长短直接影响分散相尺寸. 中间链段越短，分散相尺寸越小.

Stadler[59]等研究了聚苯乙烯-氢化聚丁二烯-聚甲基丙烯酸甲酯三元嵌段共聚物(PS-b-HPB-b-PMMA)在 SAN/PPO 共混物中的界面行为. 聚苯乙烯段与 PPO 具有很好的相容性，而 SAN 与 PMMA 段相容性随丙烯腈含量而变化. 当丙烯腈含量为 20%时，SAN 与 PMMA 相容；当丙烯腈含量为 43%时，SAN 与 PMMA 不相容. 对于 SAN20/PPO 共混物(共聚物中丙烯腈含量为 20%)，PS-b-HPB-b-PMMA 能充当增容剂. 但中间段 HPB 与两个共混组分的相容性均很差，不能在 SAN/PPO 界面区形成中间层，而是沿着界面形成许多小的橡胶相区. 比较 HPB 段含量对嵌段共聚物增容作用的影响，发现 HPB 含量越高，嵌段共聚物增容作用越差. 然而，三嵌段共聚物增容的共混物界面冲击强度远远大于两嵌段共聚物增容的体系. 这是因为三嵌段共聚物不但改善组分间的界面相容性，同时也影响了界面断裂行为.

3. 增容剂组成及其与共混组分相互作用的影响

在保持三嵌段共聚物总分子量不变时，两段组分体积分数的不同将影响嵌段共聚物

对共混物的增容作用. 对于 A/A-b-B/B 共混体系,具有最佳增容效果的嵌段共聚物中 A 段的体积分数 f_1 随共混物中均聚物 A 在共混物的重量分数而改变[60]. 当均聚物 A 为连续相,B 为分散相时,A 段组分体积分数 $f_1>0.5$ 的共聚物增容效果比 $f_1<0.5$ 的共聚物效果好. 上述结论已被 Kim 等[61] 的 PS/PS-b-PI/PI(聚异戊二烯)增容实验结果所证实.

共混物组分与增容剂分子间引入氢键相互作用对增容作用有重要影响[19]. 对于氢键相互作用强度不同的三个共混体系:PS/PVP、PS/PVPh 及 PS/PVBA(PVPh 为聚 4-乙烯基苯酚;PVBA 为聚 4-乙烯基苯甲酸),dPS-b-PVP 在 PS/PVPh 和 PS/PVBA 共混物中的界面剩余量 z_i^* 明显高于 PS/PVP 共混体系. 这正是嵌段共聚物中 PVP 段与 PVPh、PVBA 的分子间存在强氢键相互作用的结果. 在前两个共混体系中,其界面几乎完全被嵌段共聚物占据,分子链充分伸展. 此结果与 Leibler[46] 描述的界面分子链的"刷子"结构非常相符. 同样,在 PS/PSPHS(PSPHS 为苯乙烯-对羟基苯乙烯的无规共聚物)共混物中加入二嵌段共聚物 dPS-b-PVP,由于 PVP 段与 PSPHS 间的强氢键相互作用,导致 PSPHS 在界面上形成"液滴",体系的界面自由能明显下降[62].

§9.2.2 增容剂浓度对其界面行为的影响

如前所述,增容剂的加入导致下列变化[63]:①降低共混体系的界面张力;②提高分散度;③提高相形态的稳定性;④提高界面黏结强度. 界面张力的降低不但与增容剂的分子结构有关,而且与增容剂的浓度密切相关. Patterson 等[64] 使用旋转悬滴装置研究了二甲基硅氧烷-氧化乙烯两嵌段共聚物(PDMS-b-PEO)对聚二甲基硅氧烷/氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物界面张力的作用,发现只要加入 0.17% 的 PDMS-b-PEO,界面张力下降了 55%;当增容剂的加入量为 1%时,界面张力下降了 68%;进一步增加增容剂含量到 2%,界面张力又降低了 4%. Anastasiadis 等[35] 深入研究了苯乙烯-1,2-丁二烯嵌段共聚物(PS-b-1,2-PB)对聚苯乙烯/1,2 聚丁二烯(PS/1,2-PB)界面张力的作用,加入少量共聚物导致界面张力迅速降低. 当增容剂浓度超过其表观临界浓度(CMC)时,界面张力几乎不再变化. 他们测得的界面张力与增容剂浓度的关系如图 9.6 所示. 当增容剂浓度低于这个 CMC 时,界面张力降低与增容剂浓度基本呈线性关系. 他们认为这与 Noolandi 和 Hong 的理论预测相符.

然而,经过详细分析发现,即使增容剂浓度低于 CMC 时,Noolandi 和 Hong 的理论也不能完全说明 Anastasiadis 等的实验结果. 如何解释 Anastasiadis 的实验结果促使我们进一步研究增容剂的界面行为. 比较实验结果,发现界面张力(γ)随增容剂浓度(C)(以分散相为基准)变化的规律符合下列关系[65]:

$$-\frac{d\gamma}{dC}=K(\gamma-\gamma_s) \tag{9.10}$$

K 为界面张力随增容剂浓度变化的系数,γ 和 γ_s 分别是增容剂浓度为 C 和饱和时的界面张力. 当增容剂浓度 $C=0$ 时,$\gamma=\gamma_0$. 将式(9.10)积分,并代入边界条件,得下列方程:

$$\gamma=(\gamma_0-\gamma_s)e^{-KC}+\gamma_s \tag{9.11}$$

方程(9.11)预测了共混物界面张力随增容剂浓度的变化趋势(图 9.7). 方程中,γ_0、γ_s和 K 均与共混体系的结构参数有关[66,67].

当增容剂浓度 $C\to\infty$ 时，方程(9.11)变成下列形式：

$$\lim_{C\to\infty}\gamma=\lim_{C\to\infty}|(\gamma_0-\gamma_s)e^{-KC}+\gamma_s|=\gamma_s$$

从上式可知，加入增容剂导致共混物界面张力降低，其达到的最小值为 γ_s，而不是零. 因此，增容共混物只能是多相体系. 采用方程(9.11)拟合 Anastasiadis 等人实验结果[35]，发现拟合曲线与实验数据非常相符(图 9.6). 上述结果表明，方程(9.11)可以描述界面张力随增容剂浓度的变化规律. 进一步分析图 9.6 可见，共混物界面张力随增容剂浓度变化符合"三阶段"模型[65]：

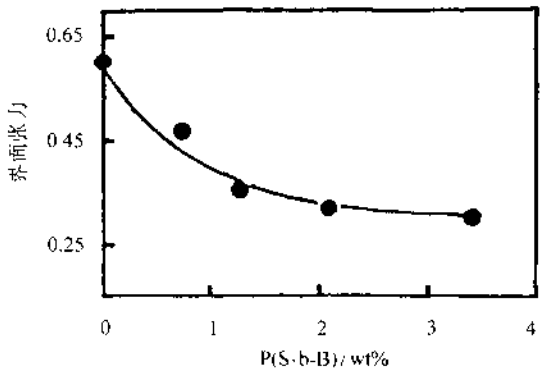


图 9.6 PS-b-1,2-PB 浓度对 PS/1,2 PB 界面张力的作用
●实验数据；—方程(9.11)拟合曲线

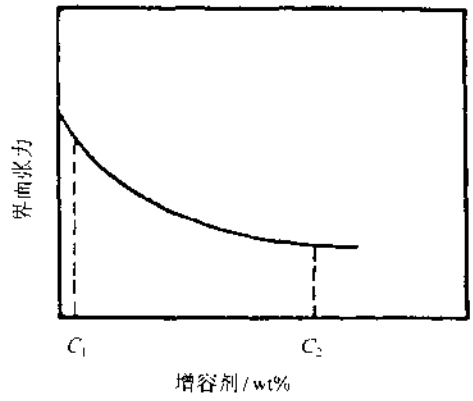


图 9.7 共混物界面张力随增容剂浓度的变化趋势预测

第一阶段：γ 与 C 为线性关系(C:0→C_1)

在这一阶段，所有的增容剂分子均处于共混物分散相与连续相的界面区域中，没有胶束形成.

第二阶段：γ 与 C 为非线性关系(C:C_1→C_2)

在前一阶段基础上，继续加入增容剂，增容剂行为将因增容剂结构不同而异. 当增容剂为嵌段或接枝共聚物时，只有一部分继续进入界面区域，其余部分在某一组分内形成胶束；当增容剂为均聚物、官能化聚合物和无规共聚物时，一部分进入界面区域，其余部分在某一组分内形成自己的相区.

第三阶段：γ 不随 C 变化($C>C_2$)

当增容剂浓度大于 C_2 时，所加入增容剂将全部在某一相区形成胶束. 因此，这部分增容剂对共混物增容作用没有贡献.

这一模型不同于描述小分子乳化剂胶束形成的"二阶段"模型[68].

Gleinser 等[69]用动态力学谱仪测定了 PS-b-PMMA 对 PS/SAN 共混物的增容作用. 结合 TEM 观察共混物的相形态，建立了共混物相形态与流变行为的关系. 在借助 Choi 和 Schowalter 的修改乳化模型研究共混物的颗粒尺寸与界面张力变化趋势的相互关系时，他们发现颗粒尺寸降低和界面张力降低发生在不同的增容剂浓度范围内. 当增容剂含量低于 1.8%时，增容剂主要是将界面饱和，使界面张力降低到最低值；当增容剂含量进一步增加(2.5%)时，多余的增容剂降低分散相的尺寸；当浓度超过 2.5%时，增容剂对

界面的改性作用已完成，大部分增容剂形成胶束.

Kramer[27, 70]用 FRES 对比了 A-b-B 二嵌段共聚物和 B-b-A-b-B 三嵌段共聚物在均聚物 A/均聚物 B 界面区域的聚集行为随增容剂浓度的变化规律. 图 9.8 和图 9.9 分别显示了 dPS-b-PVP 二嵌段和 PVP-b-dPS-b-PVP 三嵌段共聚物在 PS/PVP 界面剩余量(interfacial excess) z_i^* 和面链密度 Σ_i 随嵌段共聚物在本体中的浓度(Φ_∞)变化. 在 Φ_∞ 较低时，界面剩余量 z_i^* 随 Φ_∞ 增加而增加. 当 Φ_∞ 超过某一浓度时，z_i^* 出现一个近似"平台"，即 z_i^* 随 Φ_∞ 变化很小；此时，增容剂在界面的聚集趋于饱和. Φ_∞ 进一步增加时，z_i^* 将出现第二次突增；在二嵌段共聚物体系中，这种现象归结为二嵌段共聚物在表面的聚集，但在三嵌段共聚物体系中，z_i^* 的第二次突增发生时并没有伴随着三嵌段共聚物在表面聚集.

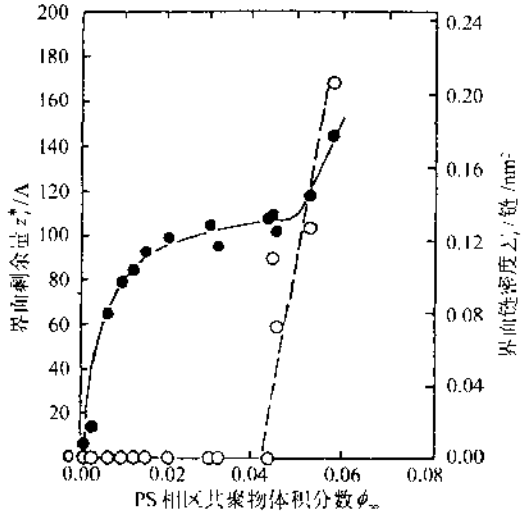


图 9.8 dPS-b-PVP 二嵌段共聚物在 PS/PVP 界面剩余量(interfacial excess) z_i^* 和面链密度 Σ_i 随嵌段共聚物在本体中的浓度(Φ_∞)变化(178℃；$P_{dPS}=391$, $P_{PVP}=68$)
● 界面剩余量；○ 表面剩余量

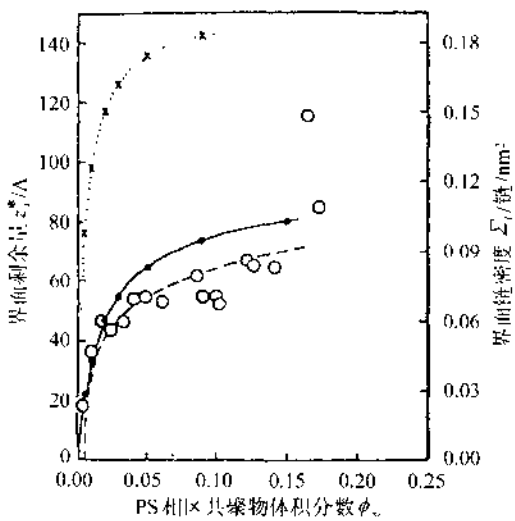


图 9.9 PVP-b-dPS-b-PVP 三嵌段共聚物在 PS/PVP 界面剩余量(interfacial excess) z_i^* 和面链密度 Σ_i 随嵌段共聚物在本体中的浓度(Φ_∞)变化(178℃，三段聚合度分布为 37,434,37)
○ 实验数据；··· SCMF 理论预测(χ 0.105)；– – – 刷子理论预测($\chi=0.065$)；···×··· SCMF 理论对二元共聚物(聚合度为 434/74)预测

z_i^* 随 Φ_∞ 增加而第一次突增的原因是嵌段共聚物的分子向界面区域聚集，使链段间的连接点处于界面层内，形成"刷子"结构. 当很多嵌段共聚物分子聚集在界面区域时，它们将阻碍后来的分子继续向界面区域聚集. 因为处于界面区域的嵌段共聚物分子链必须处于伸展状态，以接纳后来的分子链(图 9.10)，这使得体系的熵减小. 而分子链伸展的变形自由能 ΔG_d 与嵌段共聚物的界面剩余量 z_i^* 具有如下标度关系：

$$\Delta G_d \propto (z_i^*)^2 \tag{9.12}$$

嵌段共聚物在界面区域剩余量 z_i^* 越高，产生相同变形量的变形自由能也越高；同时，体系化学位将不再随 Φ_∞ 增加而增加. 因此，上述两种因素决定聚集图上饱和"平台"的出现.

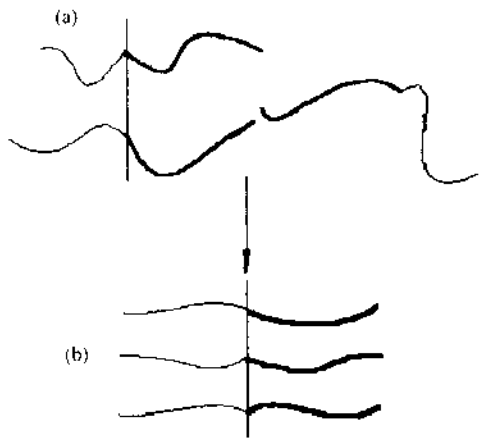


图 9.10　增容剂分子向界面区域插入示意图
(a) 第三个增容剂分子插入之前；
(b) 第三个增容剂分子插入之后

面连接点密度定义为一个嵌段共聚物分子链穿过界面区域的次数. 对于二嵌段共聚物，面连接点密度与面链密度(Σ_i)大致相等. 而在三嵌段共聚物体系中，面连接点密度处于"尾巴"构造(Σ_i)和"环型"构造($2\Sigma_i$)的面链密度之间. 对比图 9.8 和图 9.9 发现，在几乎相同的总聚合度和 PVP 分数条件下，三嵌段共聚物在"平台"区的面链密度 Σ_i 远远低于二嵌段共聚物体系. 图 9.11 给出利用"自洽"平均场理论(SCMF)对三嵌段共聚物中 PVP 段体积分数随界面深度变化的关系预测. 可以看到，在界面区域的 PS 侧出现第二个峰. 此峰随 Φ_∞ 增加而逐渐增加. 这个峰的产生是由于一部分三嵌段共聚物在界面处于"尾巴"构造.

处于"尾巴"构造的嵌段共聚物的分数 f 可按下式估算：

$$f=\frac{2z_{cb}^{*}(x\geqslant x_d)}{z_{cb}^{*}} \tag{9.13}$$

式中，z_i^* 可用式(9.1)计算：

$$z_i^{*}=\int_{界面}[\Phi(x)-\Phi_\infty]\mathrm{d}x$$

而 $z_i^*(x\geqslant x_d)$ 可按同式计算 $x\geqslant x_d$ 时的面积，x 为到界面的距离. 从图 9.11 可见，f 随着 Φ_∞ 增加而增大.

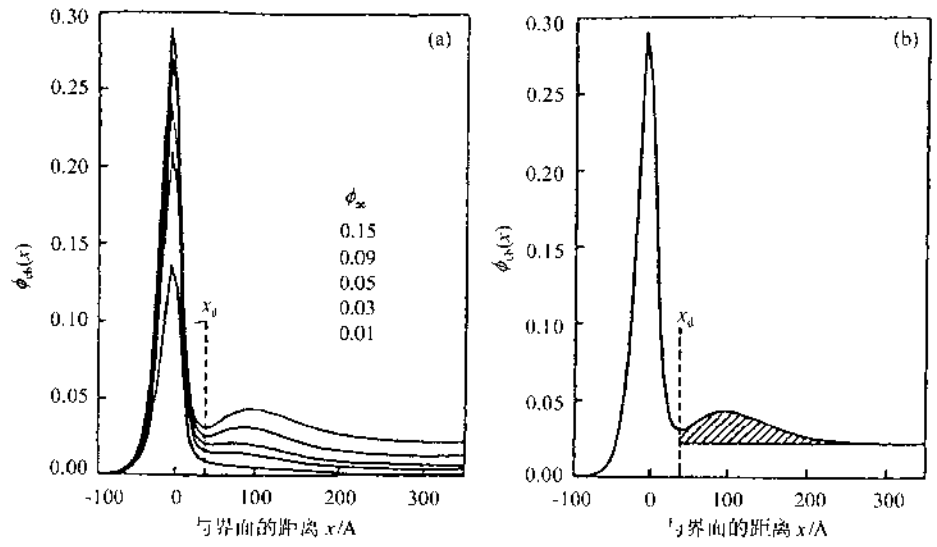


图 9.11　SCMF 理论预测 PVP-b-dPS-b-PVP 三嵌段共聚物中 PVP 段在界面区域的分布
(a) Φ_∞ 的影响；(b) $\Phi_\infty=0.15$ 时，$z_{cb}(x\geqslant x_d)$ 的面积(阴影部分)

根据上述结果，随着越来越多增容剂分子向界面区域聚集，每个增容剂分子所占的有效界面面积势必将逐渐减小. 这一推测已被我们的结果所证实[65]. Paul[71]曾采用下式计算共混物中每个增容剂分子所占界面面积 a：

$$a=\frac{3\Phi_d M}{RNC} \tag{9.14}$$

式中，N 为阿佛加德罗常量，M 为增容剂的数均分子量，R 为分散相颗粒半径，Φ_d 为共混物中分散相的体积分数，C 为加入的增容剂含量. 对于确定的共混体系，Φ_d、M 均已确定，只有 R 和 C 是变量. 如果 R 与 C 之积不随 C 变化，说明每个增容剂分子所占界面面积 a 保持不变；反之，a 将随着共混物中增容剂浓度的变化面改变. 从表 9.1 可见，PP－MA/PA6 共混物中，每个增容剂分子所占界面面积 a 随着增容剂浓度增加而减小[65].

表 9.1　增容剂浓度对共混物中每个增容剂分子所占界面面积 a 的影响

增容剂浓度 C/wt%	6.5	12.5	17.8
a/Å^2	565	512	450

§9.2.3　增容剂结构参数对其胶束行为的影响

通常，作为增容剂的二嵌段共聚物 A-b-B 中 A、B 两段不相容. 它在 A/B 共混物中以不同形式存在. 首先，一部分增容剂分子将以分子状态存在于 A/B 界面区域；其次，一部分增容剂将以分子状态分散在 A、B 本体内；最后，一部分增容剂将以胶束形式分散在 A、B 本体内. 通过对共混体系自由能求最小值，将 A-b-B 在 A-b-B/A 共混物中形成胶束的行为与结构参数相关联[47]. 形成胶束的共混物结构示意图如图 9.12. 胶束中核部分几乎全部由 B 段组成. 核的半径 l_B 主要取决于 B 段聚合度(Z_{CB}). l_B 与 A、B 两段聚合度 Z_{CA}、Z_{CB}有下列标度关系：$l_B \propto Z_{CA}^{\mu} Z_{CB}^{\nu}$，$\mu \approx -0.1 \sim 0$，$\nu \approx 0.67 \sim 0.76$. 胶束中壳部分的厚度 l_A 主要取决于 A 段的聚合度 Z_{CA}，$l_A \propto Z_{CA}^{\omega}$其中 $\omega \approx 0.5 \sim 0.86$. 从物理意义上，$l_B$ 值主要决定于核的伸缩能与界面张力的相对平衡. 而对于胶束壳部分，当 $Z_{HA} >> Z_{CA}$时，胶束壳中的 A 段没有伸展；但是，当 $Z_{HA} < Z_{CA}$时，均聚物 A 分子链能渗进胶束壳中，使嵌段共聚物中 A 段受到拉伸. 此时，l_A 随 $Z_{CA}^{0.5}$迅速增加. 与此同时，l_B 发生收缩，其标度关系为：$l_B \sim Z_{CA}^{\mu}$.

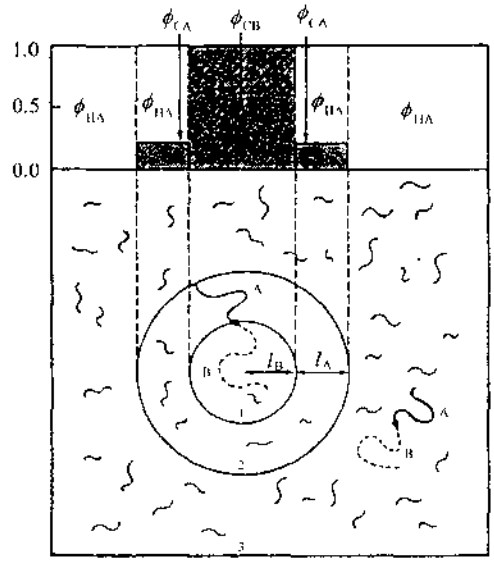


图 9.12　A-b-B 二嵌段共聚物在均聚物 A 中形成球形胶束的结构示意图

嵌段共聚物在 A 组分内的临界胶束浓度(Φ_{CMC})与 $\chi_{AB}Z_{CB}$具有标度关系(χ_{AB}是 A、B 间相互作用参数). Φ_{CMC}对 Z_{CB}的依赖关系主要因为 B 段与均聚物 A 的相互作用. 相对地，Z_{CA}增加导致 Φ_{CMC}略有增加，而 Z_{CB}增加 50%时，Φ_{CMC}将下降两个数量级. 共混物中焓项对胶束的尺寸没有明显影响，但对 Φ_{CMC}起决定性作用. Φ_{CMC}与分子结构参数有如

下关系[47]：

$$\Phi_{CMC}\approx 0.30\frac{\chi Z_C}{(\chi Z_{CB})^{2/3}}\exp\left\{-\chi Z_{CB}+1.65(\chi Z_{CB})^{1/3}+\frac{1}{2}\left[1.65(\chi Z_{CB})^{1/3}+\frac{1.56}{(\chi Z_{CB})^{1/6}}-3\right]+\frac{1}{2}\left[\alpha_A^2+\frac{2}{\alpha_A}-3\right]\right\} \tag{9.15}$$

式中，$\alpha_A=(3/Z_{CA})^{1/2}l_A/b_A$.

然而，在 A/A-b-B/B 共混物中，嵌段共聚物的 Φ_{CMC} 所受影响更加复杂. 其中，χ_{AB}、Z_{CA}、Z_{CB} 大小及与 Z_A、Z_B 的相对大小是影响 Φ_{CMC} 的主要因素. 在分子结构参数保持相同条件下，三元共混物中嵌段共聚物的临界胶束浓度(Φ_{CMC}^T)将大于 A(或 B)/A-b-B 二元共混物的 Φ_{CMC}. 此外，Φ_{CMC}^T 可能还受共混物的分散度的影响. 分散度越高，界面面积越大，需要更多的嵌段共聚物填充界面区域，从而 Φ_{CMC}^T 越大. 但这一设想需要实验结果的支持.

上述 Noolandi 的理论预测结果得到了 Selb 等[50]的小角中子散射(SANS)的证明. 他们测定 PS-b-PB 在溶剂中所形成胶束的核半径 l_B 与嵌段共聚物的聚合度具有下列标度关系：$l_B\propto Z_{CA}^{\mu}Z_{CB}^{\nu}$，其中，$\mu=-0.19\sim-0.14$，$\nu=0.75\sim0.81$. 此结果与上述理论结果十分相符. 在 PS-b-PB 与低分子量 PS 组成的共混物中，当嵌段共聚物浓度大于 CMC 时，共聚物形成球型胶束[72]. 胶束核主要由 PB 段组成，胶束壳由被均聚物 PS 溶胀的 PS 链段组成. 此外，在胶束周围的 PS 均聚物中含有一些分子水平分散的嵌段共聚物. 上述实验基本符合 Noolandi 理论预测. 同样，实验结果也与 Leibler 等人提出的共聚物胶束形成理论基本相符[48].

当共聚物在共混物中浓度增大时，Leibler[73]还从理论上研究了胶束之间的相互作用，并预言了此类共混物中胶束有序结构的形成，同时还指出当继续增大共混物的浓度时，胶束形态将变为非球型. Kinning 等[74]用 TEM 方法研究了 PS-b-PB/PS 共混物中决定胶束由球形转变为非球型的诸种因素. 他们从实验上证实了在下列情况下胶束形态都可能由球形转变为非球形：(1)增大共混物中均聚物的分子量；(2)增大共聚物聚集段的分子量；(3)增大共混物中共聚物的浓度. 而且发现非球状胶束的形态也并非仅仅是柱状，还可以是层状和泡囊状结构. Mayes 等[75]从理论上研究了这类体系中共聚物胶束由球形到柱形的转变.

根据平均场理论，在不相容共混物中加入作为增容剂的二嵌段共聚物 A-b-B 形成胶束的结构变化与体系化学位 μ_{CMC} 有如下关系[70]：

球状胶束：$\mu_{CMC}^{sphere}/k_BT=1.72(\chi Z_C)^{1/3}g^{4/9}(1.74g^{-1/3}-1)^{1/3}$ (9.16)

柱状胶束：$\mu_{CMC}^{cylinder}/k_BT=1.19(\chi Z_C)^{1/3}g^{4/9}(1.64-\ln g)^{1/3}$ (9.17)

层状胶束：$\mu_{CMC}^{lamella}/k_BT=0.67(\chi Z_C)^{1/3}(5.64-g)^{1/3}$ (9.18)

式中，$g=Z_{core}/Z_C$. 根据胶束形成理论的计算，当嵌段共聚物中较短链段形成胶束核部分时，体系自由能最低. 因此，当嵌段共聚物在共混物中浓度超过 CMC 时，它将主要在某一组分内形成胶束.

对于二嵌段共聚物，当它在 PS 本体内形成胶束结构时(图 9.13)，其“壳”部分由纯 dPS 段组成. 由于 dPS 比 PS 的表面能低，所以嵌段共聚物的胶束向 PS 的表面聚集. 进一步地，在“干刷”状态下，界面与胶束壳的刷子间分子相互作用是相互吸引的，这导致了

胶束向界面区域的聚集. 所以 z_i^* 随 Φ_∞ 增加而第二次突增是胶束化的结果,其转变范围与 CMC 相近. 在三嵌段共聚物体系中,没有表面剩余量的原因可能有以下两方面:(1)单个的三嵌段共聚物胶束壳由 dPS 链段组成,但与二嵌段共聚物的区别在于前者胶束壳表面带有一些 PVP 链段(图 9.13);这消除了胶束迁向表面降低表面能的趋势. (2)处于"尾巴"构造的三嵌段共聚物的 PVP 尾巴与周围的 PS 相互排斥,这种不利的相互作用可通过三嵌段共聚物形成"桥联"构造而排除,即新胶束倾向于在已有胶束的周围产生. 孤立的胶束相互聚集将降低体系的化学位. 所以,z_i^* 第二次突增产生于三嵌段共聚物在界面层的聚集.

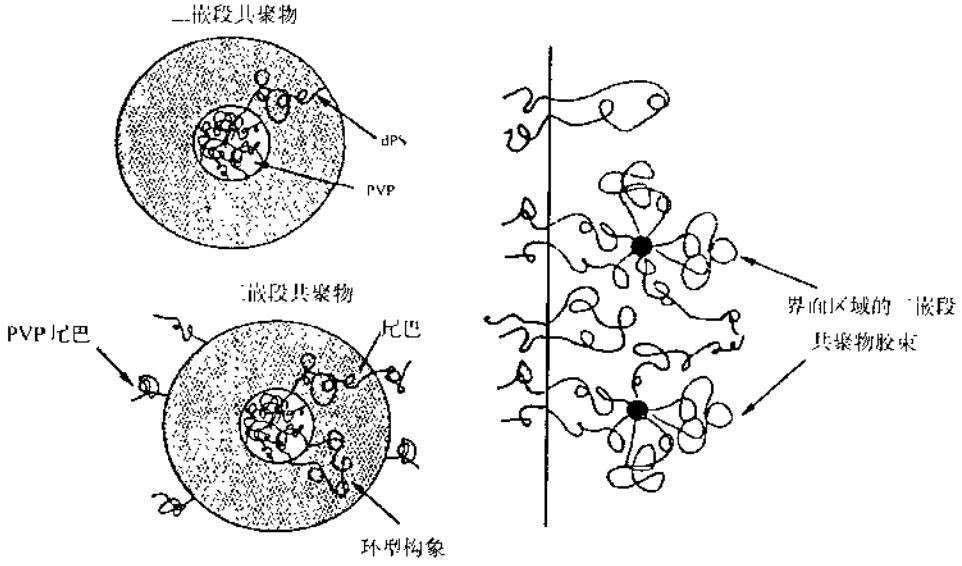


图 9.13 嵌段共聚物的孤立胶束及其聚集在三嵌段共聚物界面刷子内的结构示意图

进一步研究结果表明[27, 76, 77],在相同的嵌段共聚物组成和总分子量情况下,三嵌段共聚物的 CMC 比二嵌段共聚物高,即二嵌段共聚物易形成胶束. 从这方面考虑,三嵌段共聚物的增容作用比二嵌段共聚物强.

§9.2.4 接枝共聚物型增容剂

微相分离型增容剂中,除了嵌段共聚物外,另一类就是接枝共聚物. 与前者相比,后者容易合成,因此实际应用中接枝型共聚物作为增容剂更方便. 在不相容共混物中加入接枝共聚物型增容剂能导致共混物中分散相粒径下降,共混物力学性能提高[78, 79]. Jannasch[80]等将接枝共聚物 PS-g-PEO(PEO:聚环氧乙烷)加入到 PS/PA(PA:尼龙)共混体系中,发现共混物的分散相 PA6 或 PA12 粒子的平均尺寸明显降低,同时粒子尺寸分布也更为均一. 共混物中 PA 组分结晶受阻,这正说明了接枝共聚物分布在两相的界面区域中. 增容共混物的冲击强度也得以提高. 用 FTIR 研究了增容机理,发现接枝共聚物中的 PEO 支链通过与 PA 分子间形成的氢键作用而进入到 PA 相中. 与此相似,用 PP-g-EPC

(EPC:乙烯-丙烯无规共聚物)增容 PP/EPC 共混物时,发现接枝共聚物的加入导致分散相 EPC 的相区尺寸减小;在熔体状态下退火时,EPC 相尺寸增长速率明显降低[81]. 同时,共混物的冲击强度增加,脆韧转变温度下降. TEM 观察表明接枝共聚物 PP-g-EPC 分布在共混物的界面区域.

同样地,对于接枝共聚物作为增容剂的情况,增容剂分子结构参数对其增容作用有重要影响. Eastmond[82~84]等认为其分子链(最好是主链)的一端分布在相界面上时,增容效果较好. 在 PC/PC-g-PMMA/PMMA(PC:聚碳酸酯)共混体系中,当被化学键连接的支链的数目越多,相应的接枝共聚物的增容效果也越差[85],符合 Balazs 等的理论结果[33];特别是在接枝共聚物含量较高、分散相的粒径很小时,由支链被连接的数目多少造成的增容效果间的差异更加明显. 而这主要由接枝共聚物在界面上分布时的空间位阻上的差异所造成的. Peiffer[86]等以 PEA-g-PS 作为 PEA/PS(PEA:聚丙烯酸乙酯)共混物的增容剂,发现在每个接枝共聚物分子的主链上有一至两根支链时,共聚物具有最好的增容效果,相应的共混物拉伸强度达到最大值. 但当增容剂的支链(或主干接枝点间的链段)长度小于某一临界长度时,体系的强度不会有大的提高[87, 88].

进一步地,Eastmond[89]等在 PC-g-PMMA 增容 PC/PMMA(65/35, 重量比)共混物中,发现当组分 PC 的分子量从 3600 增加到 52 400(接枝共聚物的 PC 链分子量为 143 800)时,单个共聚物分子所占界面面积没有明显的变化,这是由于此共聚物在很低的浓度时就已形成了胶束而分布于共混物中. 对于这两种不同分子量的接枝共聚物作为增容剂的情况,都发现 PC 从 PMMA 相中分离出来,这是因为在 PMMA 相中已存在着稳定的、细分散的 PC,共混物的相分离具有双节线行为.

共混物组分与增容剂的相互作用对增容效果也有显著影响. 在 PS/PEO、PS/PMMA 及 PPO/PMMA 等不相容的共混物对子中,加入 PS-g-PEO 增容共混物,发现对于不同的共混物,接枝共聚物具有不同的增容行为. 在 PPO/PMMA 共混物中,接枝共聚物增容效果最佳,而这主要是由于接枝共聚物中支链及主链与相应共混组分的相互作用强弱不同造成的[90]. Bauer[91]等发现对接枝共聚物稍加改性,在其中引入可与共混组分分子发生特殊作用的成分可提高原共聚物的增容效果. 如将 PS-g-PMMA 分子上的一部分 PMMA 水解为 PMAA,其对 PS/PEO 共混体系的增容效果更佳. 采用(PS-b-PB)-g-(CHM-co-MMA)(CHM: 环己烯)的嵌段-接枝共聚物作为 PS/PVC 的增容剂[92],发现其增容效果甚至比 P(S-b-MMA)的还好.

在 LLDPE/PVF_2 共混物中,接枝共聚物 LLDPE-g-PMMA 主要分布于界面区域,主链 LLDPE 扩散到 LLDPE 组分相区内,而支链 PMMA 由于与 PVF_2 相容而扩散到 PVF_2 相区中[93]. 对于 PPO/PMMA=30/70 共混物,加入 10% 的 PS-g-PEO(占共混物总体积的分数)时,PPO 分散相尺寸降低到 1μm 左右[94]. 增容剂主要存在于共混物界面区域,固体核磁共振测试表明,在增容共混物中 PEO 支链与 PMMA 组分部分相容,即界面层结构不是由纯增容剂形成的"干刷",而是由增容剂和两个共混组分组成的"湿刷".

有一类非常特殊的接枝型共聚物增容剂,它们主链上不但带有支链,同时含有可反应的官能团,这就是我们一直使用的通过马来酸酐化方法合成的接枝共聚物(PP-MA)-g-PEO[95]. 对于这种接枝共聚物,极性部分增容有三种情况:如果共混物中极性组分不含可与 MA 易反应的基团,但与 PEO 支链的相容性很好,此时,极性部分起增容作用的主要

是 PEO 支链；如果共混物中极性组分含可与 MA 易反应的基团，但与 PEO 支链的相容性不好，此时起主要增容作用的是 MA 基团；如果极性组分既含有与 MA 易反应的基团，又与 PEO 支链相容，此时起主要增容作用的是 MA 基团和 PEO 支链．下面就两个实例加以具体说明．

通过 SEM 观察聚丙烯/极性聚合物共混物的断裂表面形态，发现马来酸酐化 PP(PP-MA)和其与聚环氧乙烷(PEO)接枝共聚物(PP-MA)-g-PEO 对 PP/热塑性聚氨酯(PP/TPU)、PP/尼龙 12(PP/PA12)有明显的增容效果[96, 97]，但是 SEM 不能明确在同一种共混物中两种增容剂增容作用的好坏．PP/TPU 共混物中，TPU 与(PP－MA)-g-PEO 的 PEO 支链的相容性很好，它的端羟基可与 MA 反应，但此反应速率很小[96]．动态力学性能测试表明 PP 的玻璃化转变温度(T_g)随着(PP-MA)-g-PEO 含量增加而降低．当加入 5wt%的增容剂时，共混物中 PP 组分的 T_g 为 11.4℃；而加入相同量 PP-MA 的共混物中 PP 的 T_g为 12.9℃．通常，共混物中 PP 的结晶状态对 PP 的 T_g 有一定影响．实验结果表明，加入增容剂后，PP 的结晶状态没有变化．因此，加入增容剂后 PP 的 T_g 变化来源于 PP 与 TPU 相容性的提高，证明了在 PP/TPU 共混物中(PP-MA)-g-PEO 的增容效果比 PP-MA 好．从而这一共混物中极性组分的相容性来源于(PP-MA)-g-PEO 的 PEO 支链与 TPU 相容．

在 PP/PA12 共混物中，PA12 的端 NH_2 基团与 MA 基团非常容易反应[97]．加入 PPMA对共混物中 PA12 结晶和熔融行为影响比加入(PP-MA)-g-PEO 大．当加入 5wt%的 PP-MA 时，PA12 的熔融热、结晶峰及结晶温度均减小；当 PP-MA 含量增加到 10wt%时，PA12 的结晶峰进一步降低．而加入(PP-MA)-g-PEO 时，即使(PP-MA)-g-PEO 含量为 10wt%，共混物中 PA12 的结晶峰与纯共混物非常相似．PP-MA/PA12＝80/20 共混物中，DSC 冷却曲线上没有明显的 PA12 结晶峰，但在 DSC 加热曲线上仍然有 PA12 的熔融峰出现．因此，增容共混物中结晶峰减小是 PA12 发生分级结晶所致．根据共混物分级结晶与相容性的关系[98]，在 PP/PA12 共混物中，PP-MA 增容效果比(PP-MA)-g-PEO 好．这可能由于 PEO 支链的屏蔽作用阻碍 MA 基团与 PA12 的—NH_2基团发生化学反应．

§9.3　增容剂对共混物界面状况与结晶性能的影响

§9.3.1　增容剂对共混物界面层的作用

尽管关于不相容高分子的界面特征已有许多理论，但实验却很难直接测定出共混物中界面的性能．共混物界面层厚度是衡量增容剂增容效果的一项重要指标．现有几种不同方法测定界面层厚度，其中包括小角中子散射(SANS)、小角 X 射线散射(SAXS)、中子反射、FRES 及 SIMS 等手段．许多学者以 PS/PMMA 共混体系为例，研究嵌段共聚物对界面的影响．Foster 等[99]采用“焊接劈开”方法测定出 PS/PMMA/P(S-b-MMA)共混体系的界面层厚度为 6.0nm．Fernandez 等[100]则用中子反射技术对同一体系进行测定，其界面厚度为 5.0nm，而 Anastasiadis 等[101]的测定结果是 5.4nm．上述三个实验室所得结果比较接近．Perrin[34]采用 SAXS 测定了相同体系的界面层厚度，发现在加入嵌段共聚物后，界面层厚度从没加嵌段共聚物时的 2.5nm 增加到 3.8nm．Higgins 等[36]用 SANS 来表征 dPS-b-PMMA 对 PS/PMMA 共混物的增容作用．嵌段共聚物的加入使共混物分

散相相区的表面积与其体积之比(S/V)增加了约一个数量级. 这主要是共聚物在界面聚集并呈层状形态的结果. 当嵌段共聚物含量为10%时,S/V 达到最大值. 此时共混体系的界面张力最小. 再继续加入共聚物,界面张力不再明显下降,表明界面已达饱和.

Russell 等[37, 102]采用中子反射技术,发现在不相容的 PS/PMMA 的共混物中,随着嵌段共聚物 dPS-b-PMMA 加入量的增加,界面上增容剂分子链数量增多,其界面上链密度梯度分布区域加宽,分布符合双曲线正切函数. 当处于 PS 与 PMMA 中间的 dPS-b-PMMA 层厚度高达 23.9nm 时,二元共混物的界面层厚度从 5.0nm 增加到 8.5nm[37]. 而且在靠近本体一侧约为界面一半厚度的范围内,界面被共聚物所饱和;再继续加入增容剂,导致体系漫散射的增加,这与在界面上共聚物分子链的有序化及与界面曲率的变化有关. 分析界面层增厚的原因,主要是加入增容剂使共混物组分在界面区域内相互渗透或贯穿作用增强的结果.

Brown[103]则借助 SIMS 来表征 PS/dPS-b-PMMA/PMMA 共混体系,测定了增容剂 dPS-b-PMMA 在共混物界面上的分布. 当共聚物的分子量高于84 000时,界面达到饱和并有较强的黏结,界面韧性也不再与共聚物的分子量有关. 在这种情况下,嵌段共聚物在界面上的排列方式和排列速度只与界面层厚度有关. 嵌段共聚物分子在界面的排列速度随着界面层厚度增加而下降. 当嵌段共聚物界面层厚度超过共聚物长周期的 1/4 时,共聚物分子以较为复杂的方式排列,此时的界面韧性很高;对于薄的界面层,共聚物分子则以简单方式排列,此时界面韧性较差,材料在共聚物的连接点附近开始破坏. 采用低分子量的嵌段共聚物增容时,共混物的界面韧性也较差,其原因是材料受冲击时,伸入共混物组分的共聚物的嵌段首先被"拉出". 但在 PPO/dPS-b-PMMA)/PMMA 组成的共混体系中,界面断裂能只与面链密度有关,而与共聚物分子量无关[104]. 这表明嵌段共聚物非常有序地排列在界面上. SIMS 测试结果说明二嵌段共聚物聚集在界面区域,界面在两段连接点断裂. 这一体系与 PS/PMMA 体系的显著区别是嵌段共聚物在前一个体系能很快在界面排列. 因为 PPO 组分与 PS 段具有很强的相互吸引作用,同时与 PMMA 段有强的排斥作用. 界面韧性达到其最大值时所对应的嵌段共聚物分子量为大约80 000,略低于 PS/dPS-b-PMMA/PMMA 体系的对应值. 界面断裂能 G_c 与嵌段共聚物的界面分布的面链密度 Σ 有以下关系:$G_c \propto \Sigma^2$,嵌段共聚物分子量的增加会导致 Σ 减小,G_c 下降;而分子量低于80 000时,界面断裂将按链拔出机理发生. 这也是 G_c 出现最大值的原因所在.

进一步,Brown 等[42]采用 SIMS 和力学测试证明了 PPO/PS-b-PMMA/PMMA 共混物的断裂首先是分布于界面的嵌段共聚物的连接点沿界面方向进行的. 而这无疑比 PPO/PMMA 的光滑界面的断裂能要高,甚至可使界面断裂能 G_c 增加两个数量级. 界面层在一定的厚度范围内时,G_c 随嵌段共聚物在界面上分布面链密度 Σ 的增加而增加;界面层厚度约为 $0.75L$(L 为嵌段共聚物的长周期)时,G_c 达到最大值. 当界面层厚度较小的情况下,Σ 值比较小时,界面的破坏出现在分布于界面上嵌段共聚物分子的嵌段间连接点附近;当 Σ 值较大时,界面破坏方式主要是某一组分相区银纹破坏,所形成的银纹宽度由连接点附近的分子链的破坏情况而定. 而在界面层厚度较大的情况下,破坏点则移向界面层上共聚物 PS 段形成的层状微区中心,这主要是因为此 PS 层中的共聚物分子链的缠结作用明显弱于 PS/PPO 间及 PMMA 微区中分子链缠结作用.

Vilgis 和 Noolandi[67]从统计理论角度研究了嵌段共聚物作为万能增容剂的可能性.

对于均聚物 A/均聚物 B 组成的二元共混物，如果嵌段共聚物 X-b-Y 做为增容剂，它们的相互作用参数 χ_{XA}、χ_{XY}、χ_{YB}必须满足下列关系：

$$\chi_{XA}<\chi_{XB} \qquad \chi_{YB}<\chi_{XB} \qquad \chi_{XA}<\chi_{XY} \qquad \chi_{YB}<\chi_{XY}$$

界面张力下降，界面层厚度增加，界面张力下降幅度随增容剂含量增加而增加．界面张力变化与增容剂结构参数有如下定量关系：

$$\Delta\gamma=-\frac{1}{Z_C}\exp\left[Z_C\left(\frac{\chi_1}{2}\right)+\chi_2\right] \tag{9.19}$$

式中，$\chi_1\equiv\chi_{BY}=\chi_{AX}=\chi_{XY}=\chi_{AB}$，$\chi_2\equiv\chi_{AY}=\chi_{BX}>\chi_1$．

他们的结果表明，有两种方式可以调节增容剂在共混物界面区域的定位能力．其一是改变不同组分间的相互作用参数：当增容剂中某一段与相容均聚物组分的相互作用增加，增容剂在界面区域的定位能力增强；固定共混体系的各自聚合度和相互作用参数 $\chi_{BY}=\chi_{AX}=\chi_{XY}=\chi_{AB}=0.1$，随着 $\chi_{AY}=\chi_{BX}$增加，即增容剂某一链段与不相容共混组分间相互排斥力增大，它在共混物界面区域的定位能力也增强(图9.14)，表现为增容剂在界面

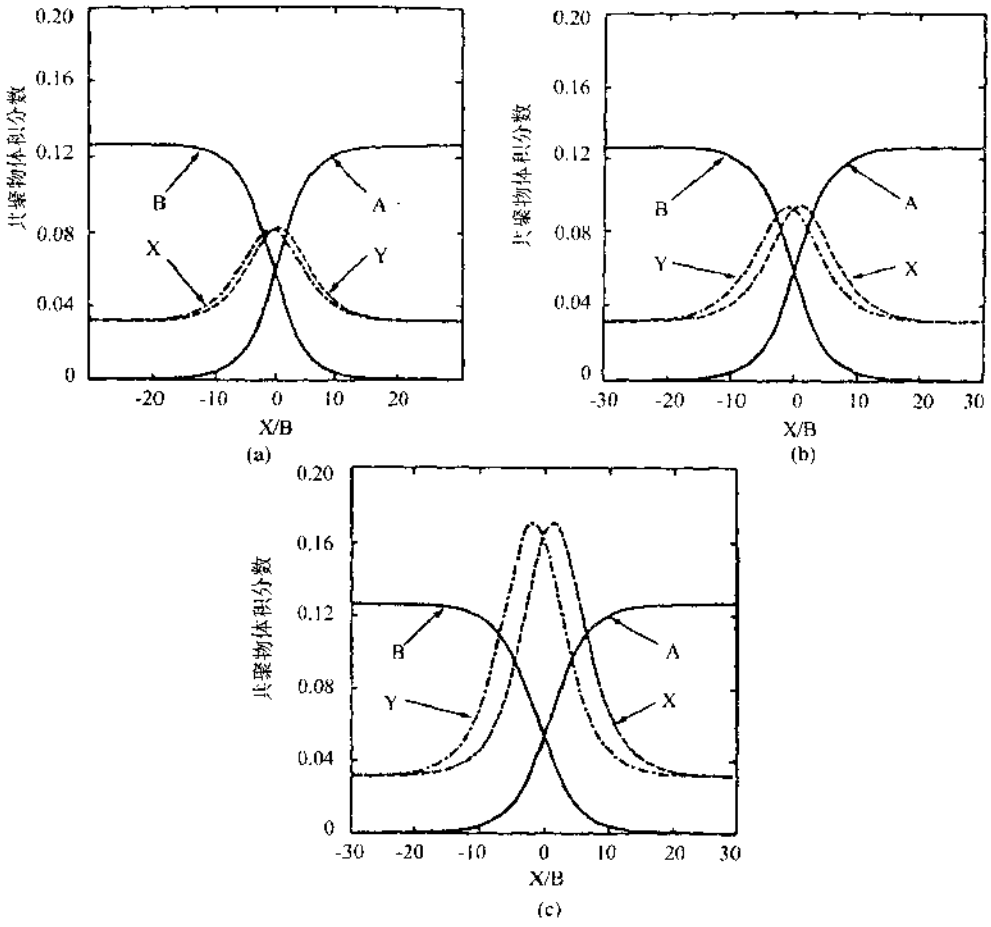


图 9.14　X-b-Y 嵌段共聚物链段与不相容聚合物组分间相互排斥作用对 X-b-Y 在共混物界面区域分布的影响

计算所采用分子结构参数如下：$Z_A=Z_B=400$，$Z_{CX}=Z_{CY}=100$；$\chi_{BY}=\chi_{AX}=\chi_{XY}=\chi_{AB}=0.1$．(a) $\chi_{AY}=\chi_{BX}=0.15$；(b) $\chi_{AY}=\chi_{BX}=0.2$；(c) $\chi_{AY}=\chi_{BX}=0.3$

区域的体积分数增加. 其二是改变嵌段共聚物的链段长度:在共混体系相互作用参数保持一定时,嵌段共聚物的分子链越长,其在共混物界面区域的体积分数越大(图 9.15). 然而,当嵌段共聚物分子链太长时,它更易于在共混物的某一本体内形成胶束. 因此,作为增容剂时,嵌段共聚物链段有一个最佳长度. 既要保证嵌段共聚物在界面区域有足够的增容能力,同时也要避免胶束的形成.

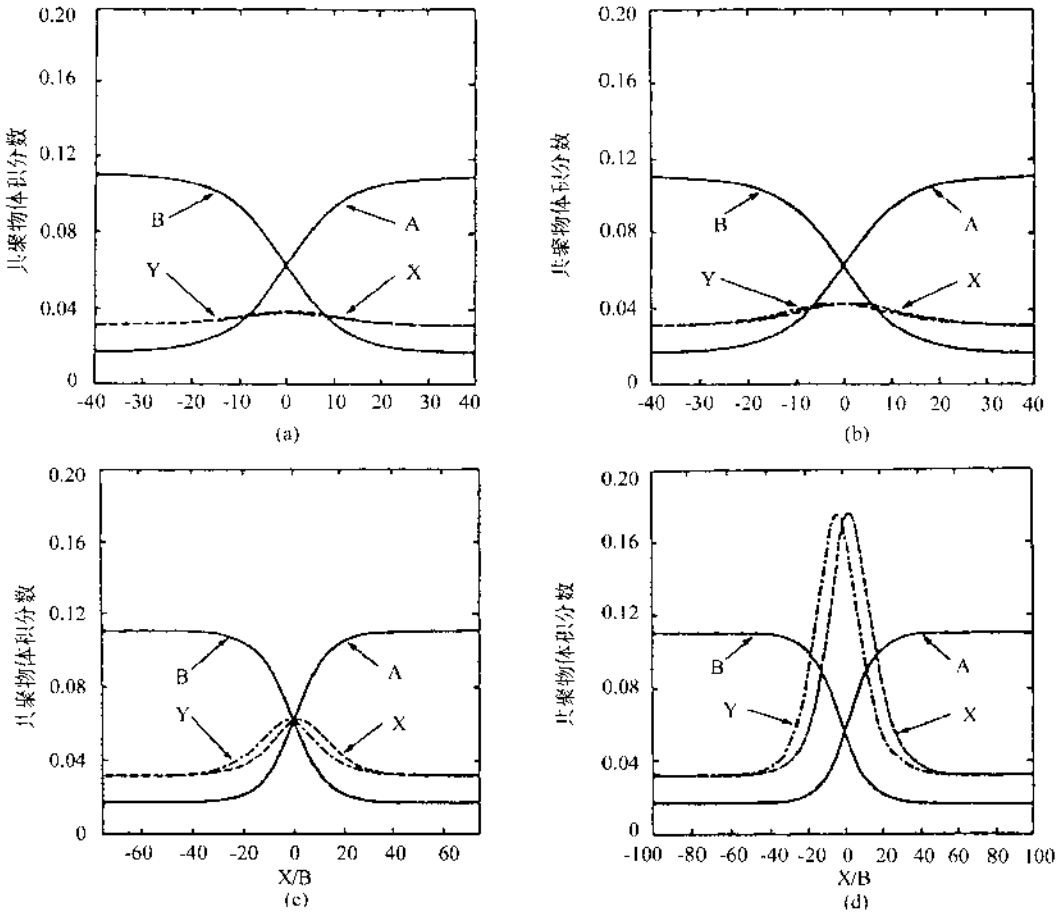


图 9.15　X-b-Y 嵌段共聚物分子量对其在 A/B 共混物界面区域分布的影响

计算所采用分子结构参数如下:$Z_A = Z_B = 400$; $\chi_{BY} = \chi_{AX} = \chi_{XY} = \chi_{AB} = 0.1$; $\chi_{AY} = \chi_{BX} = 0.1$.

(a) $Z_{CX} = Z_{CY} = 100$; (b) $Z_{CX} = Z_{CY} = 150$; (c) $Z_{CX} = Z_{CY} = 300$; (d) $Z_{CX} = Z_{CY} = 500$

Riemann 等[105]比较了 A-b-B 和 C-b-B 两种嵌段共聚物在 PS/PMMA 共混物中的增容作用. 结果发现增容剂为 PS-b-PMMA 的共混物分散度比 PC-b-PMMA(C: cyclohexyl methacrylate)增容的共混物低,同时前者共混物的相结构稳定性也较差. 这主要由于增容剂与 PS/PMMA 共混物的相互作用不同. 在 C-b-B 体系中,C 与 A 的放热相互作用强.

§9.3.2　增容剂对不相容高聚物界面的增强机理

通常,不相容聚合物共混物的界面区域内的分子链段不能彼此向对方渗透,使得界面层非常薄. 聚合物力学性能来源于链间相互缠结. 只有界面区域不同分子间发生链缠

结，界面才有一定的力学强度．对于不相容的聚合物界面，几乎没有分子间链缠结．只有通过增容剂在界面间聚集，向相应聚合物本体扩散，才能提高界面的力学强度．

玻璃态聚合物发生断裂时，首先产生裂纹．一旦裂纹顶端处出现银纹，银纹将按下列某种机理断裂：(1) 银纹处纤维断裂；(2) 均聚物中银纹纤维桥联链解缠结；(3) 界面区非银纹化处桥联链的拔出；(4)1 和 2 两种机理同时作用；(5) 1 和 3 两种机理同时起作用[106]．

Kramer 等[106]用 forward-recoil spectrometry(FRES)和不对称劈裂力学测试，详细研究了二元嵌段共聚物、带有反应性基团的聚合物和无规共聚物在聚苯乙烯与其他聚合物界面的增强作用．通过对断裂表面的 FRES 测试，决定增容剂在界面的浓度和界面断裂机理．结果表明，增容剂在界面区的面链密度(Σ^*)及构造对界面以何种机理(如链拔出、银纹化及链剪切机理等)断裂起决定性作用．

对于增容剂聚合度很大的情况，界面区域的断裂机理是由增容剂在界面区的分子链剪切断裂机理转向银纹断裂机理(图 9.16)．当界面区域的增容剂面链密度 Σ 小于临界值Σ^*时，没有银纹产生，相应地界面的断裂冲击能(G_c)很小；当 Σ 大于Σ^*时，界面的 G_c 很大．对于 PS/PVP 界面，由于 PVP 银纹化应力远远大于 PS 银纹化应力，当界面强度很大时，断裂机理主要是 PS 相的银纹化．所以 Σ^* 代表界面断裂机理由链剪切转变为银纹化临界点．在这种情况下，没有链拔出发生．图 9.17 表明，对于 PS/PVP 界面，增容剂为氘代 dPS-b-PVP 嵌段共聚物，其中，dPS 段聚合度为 800，PVP 段为 870．在 $\Sigma > \Sigma_b^* \approx 0.03$ 链/nm^2，G_c 大于 10J/m^2，且继续提高，最高值达到 80J/m^2．对应地 FRES 结果表明，当 $\Sigma < 0.03$ 链/nm^2，在界面区域的 PS 一侧含有 85% 的 dPS，也就是大多数嵌段共聚物在两段连接点附近断链．而在 $\Sigma > 0.03$ 链/nm^2 时，界面区域的 PS 侧仅含 10%～20% 的 dPS．此时，用光学显微镜、电子显微镜可明显观察到银纹形成．

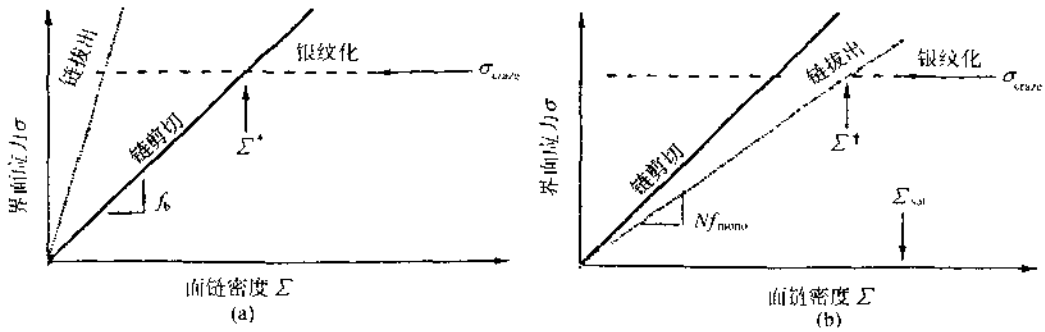


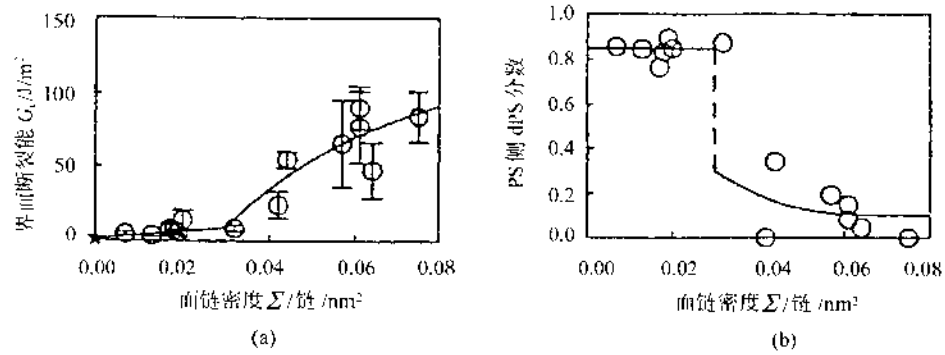
图 9.16　嵌段共聚物相对分子质量对其所增容聚合物间界面断裂破坏机理的影响

- - - 银纹化断裂机理；—链剪切机理；…链拔出机理

(a) 嵌段共聚物聚合度 Z_b 很大，Σ^* 为由链剪切转变为银纹化的临界点；

(b) 嵌段共聚物聚合度 Z_b 较小，Σ^* 为由链拔出转变为银纹化的临界点

如果上面观察到的现象是界面断裂机理由链剪切变成银纹化，那么这种转变在含其他类型增容剂体系中也应观察到．将增容剂改为带有反应基团聚合物时，也在聚苯乙烯/环氧树脂(PS/epoxy)界面观察到类似情况．在用聚合度为838的dPS-COOH增强PS/

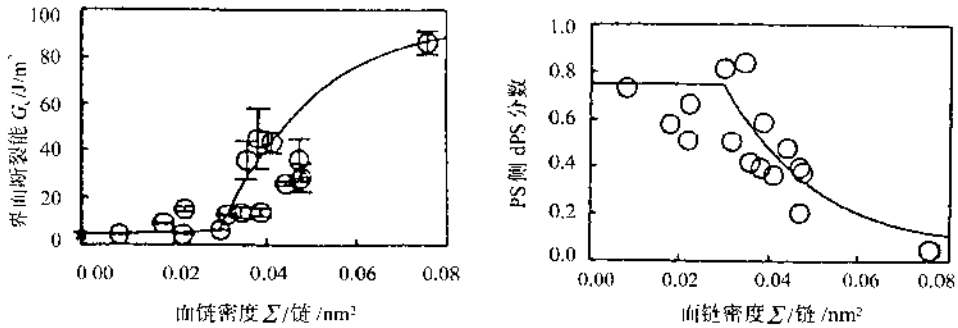


(a) (b)

图 9.17 高分子量 dPS-b-PVP 在界面的面链密度(Z_{dPS}=800, Z_{PVP}=870)与 PS/PVP 界面增强作用的关系

(a) 界面断裂能; (b) 断裂界面 PS 一侧 dPS 分数

epoxy 界面时,当面链密度 $\Sigma<\Sigma_g^*\approx0.03$ 链/nm^2, 界面断裂能 $G_c<10$J/m^2;当 $\Sigma>\Sigma_g^*$ 时,G_c 迅速增加(图 9.18). 与此同时,在 $\Sigma<\Sigma_g^*$ 时,界面断裂的 PS 一侧含 80% 的 dPS 分子链,表明大多数 dPS 支链在靠近 PS/epoxy 界面处断裂. 而 $\Sigma>\Sigma_g^*$ 时,PS 一侧的 dPS 含量迅速减小,此时银纹化断裂机理起主要作用.



(a) (b)

图 9.18 dPS-COOH 支链在界面的面链密度(Z_{dPS}=838)与 PS/epoxy 界面增强作用的关系

(a) 界面断裂能; (b) 断裂界面 PS 一侧 dPS 分数

当增容剂分子中某一组分的聚合度较小时,特别是小于其缠结分子量时,下列两种情况将发生:(1) 界面区域饱和时的面链密度 Σ_{sat}较小,从而链拔出应力 σ 小于银纹化应力. 此时,界面断裂机理是链拔出机理;(2)Σ_{sat}较大,从而链拔出应力大于银纹化应力 σ_{craze}(图 9.16). 此时,界面断裂机理由链拔出转向银纹化机理. 这种转变已在用 dPS-b-PVP 增容 PS/PVP 界面观察到,其中 dPS 段聚合度为 580,PVP 段聚合度为 220. 当界面区链密度 Σ 小于 0.04 链/nm^2 时,G_c随 Σ 缓慢增加,此时,FRES 测试表明,所有 dPS 留在界面区的 PS 一侧. 当 Σ 大于 0.04 链/nm^2 时,银纹化发生(图 9.19). Brown 等[103, 104]进一步研究表明,嵌段共聚物的聚合度过高或过低均对提高界面强度不利. 因为界面断裂所需最大强度为 $G_C^{max}\approx N^{0.66}$. 所以,分子量小的嵌段共聚物的界面增强效果更好一

些. 然而,上述结论只有在所有处于银纹区的增容剂以链剪切方式断裂时才成立. 当处于银纹区的增容剂以解缠结方式断裂时,G_C^{max}不再随聚合度降低而增加,所以增容剂的最佳聚合度略低于增容剂分子链在银纹区发生解缠结的聚合度. 类似现象在反应型增容剂 dPS-COOH 体系中也出现. dPS-COOH 在 PS/epoxy 界面的最大接枝密度 Σ_{sat} 随其聚合度(Z)增加而线性下降. 在 $Z<200$ 时,界面断裂是 dPS 链拔出机理,G_C^{max}很小;当 $Z>1788$ 时,$\Sigma<0.03$ 链/nm^2,界面断裂是链剪切机理. 而在 $200<Z<1788$ 范围内,界面断裂既有链解缠结机理又有链剪切机理.

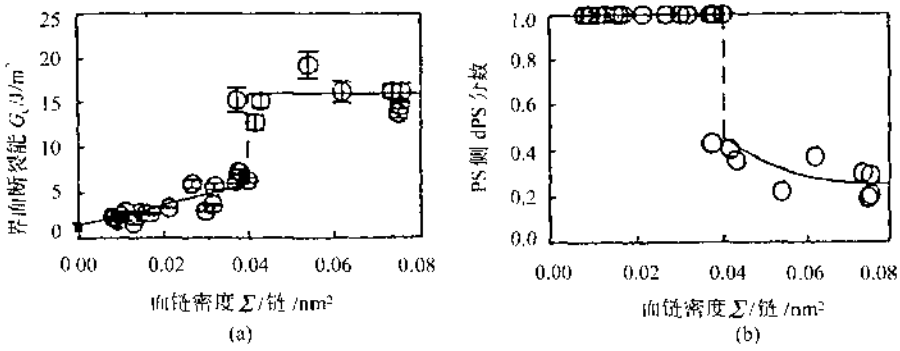


图 9.19　低分子量 dPS-b-PVP 在界面的面链密度($Z_{dPS}=580$, $Z_{PVP}=220$)与 PS/PVP 界面增强作用的关系

(a) 界面断裂能; (b) 断裂界面 PS 一侧 dPS 分数

Brown 等[107, 108]研究了 A-b-B-b-C 三嵌段共聚物和无规共聚物对聚合物界面力学性能的影响. 对于 A-b-B-b-C 三元共聚物,中间 B 段是弹性体. 用含有 6%B 段的 A-b-B-b-C 三元共聚物增容的界面强度远低于用二元嵌段共聚物 A-b-C 所增容的界面强度. 进一步研究 B 段弹性体含量和其相形态对降低界面强度的作用,发现当 B 段在嵌段共聚物中含量低于 1%时,界面强度就明显降低. 但样品温度冷却到 B 组分的玻璃化温度以下时,界面强度与二元共聚物增容体系相近. 这明确说明界面处少量弹性体存在能抑制界面银纹化. 只有当界面屈服时,银纹化才能发生.

当无规共聚物 P(S_fMMA$_{1-f}$)做界面增容剂时,界面韧性与共聚物组成有明显的依赖性. 对于所有厚度的界面层,含 70%苯乙烯的共聚物所增容 PS/PMMA 和 PPO/PMMA 的界面韧性达到最大值,而组成为 30% 和 89%苯乙烯的共聚物对界面增韧没有任何贡献.

§9.3.3　含结晶性聚合物共混物的增容作用

结晶聚合物的一个重要特点是,当分子链从熔融态降温到结晶温度开始结晶时,具有排他性,即将异种分子链排除在晶格之外. 前面涉及到的非晶共混体系中,增容剂分子链与共混组分之间通过链缠结实现增容作用. 而在含结晶性聚合物共混物中,如 PP/TPU 共混物是典型的不相容共混体系,PP-MA 和(PP-MA)-g-PEO 均有增容作用[96];DSC 实验结果表明,增容剂中 PP 链段与 PP 共混组分通过共晶而相容;FTIR 证明了增容剂中极性链段与 TPU 组分具有特殊相互作用,如氢键作用、电荷转移相互作用等.

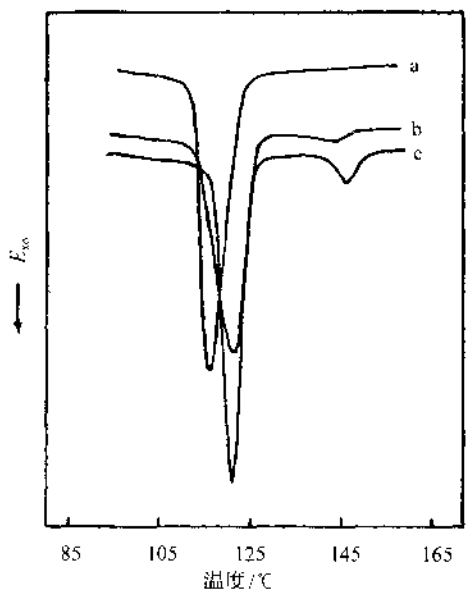


图 9.20 退火时间对 PP/PP-MA/PA12=65/10/25 (MA:2.46wt%)共混物结晶行为的作用
(a) 原始样品;(b) 180℃退火 2h;
(c) 180℃退火 4h

增容作用导致共混物中分散相尺寸下降,界面黏结提高. 对于含结晶性聚合物的共混体系,增容剂的加入不仅具有上述作用,而且能改变共混物的结晶性能[97, 109, 110]. 特别是当结晶组分处于分散相时,增容剂的加入往往导致分级结晶的发生[98]. 在 PP/PA12 = 75/25 共混物中,PA12 为分散相. 当加入 5wt% 的 PP-MA(MA: 1.6wt%)时,PA12 的结晶温度明显比纯 PA12 低;同时,结晶峰高度下降. 当增容剂含量增加到 10wt% 时,共混物中 PA12 的结晶温度比纯 PA12 低 8℃,结晶峰高度进一步下降[97]. 对于 PP/PP-MA/PA12=65/10/25(MA:2.46wt%)共混物,其冷却结晶曲线上没有 PA12 的结晶峰[111](图 9.20). 然而,将共混物从室温升温却发现共混物具有 PA12 的熔融峰,且熔融温度与纯 PA12 相同. 进一步将上述共混物在 180℃ 退火一段时间,退火 2h 的共混物在 145℃ 出现 PA12 的小结晶峰,同时 PP 的结晶峰向高温移动;退火 4h 的共混物中 PA12 的结晶峰进一步增加. 结合共混物相形态的观察,发现当 PA12 分散相尺寸小于 0.5μm 时,它的正常异相成核峰消失,此时 PP 先结晶,接着 PP 晶体诱导 PA12 结晶. 当一部分 PA12 分散相的尺寸大于 0.5μm 时,这部分 PA12 先结晶,接着这部分 PA12 晶体诱导 PP 结晶,最后 PP 晶体反过来再诱导 PA12 微粒发生结晶. 上述结果表明增容作用促进了 PP 与 PA12 的相互成核作用.

在 PP/PEO 共混物中,增容剂的加入同样能增强组分间的相互成核作用;当 PEO 为分散相时,出现分级结晶现象[109].

§9.4 均相型增容剂的增容作用

§9.4.1 均聚物型增容剂

绝大多数共混物需要加入增容剂以改善界面状态,提高力学性能. 通常,增容剂是具有微相分离结构的嵌段、接枝型共聚物. Hobbs 等[112]研究结果表明,即使加入与两种组分均不相容的第三组分,只要三元组分共混物的界面能小于二元共混物,同样可取得增容效果. 相应地,能与两组分同时相容的均聚物均可在相应不相容共混物中充当增容剂[113]. 表 9.2 列举了一部分有关加入第三种均聚物增容不相容共混物的实例.

均聚物增容剂与具有微相分离结构的增容剂明显区别在于前者以分子水平分散在两个本体相和界面相之中,而后者在本体相中主要以胶束状态存在. 由于均聚物的结构特点,使得这种增容剂如何在界面区域存在成为悬而未决的问题. 例如,一个分子链处于界面区域时,哪一部分处于 A 相,哪一部分处于 B 相,比例各占多少,这些均是未知数.

表 9.2 均聚物增容不相容共混物体系

聚合物 A	聚合物 B	增容剂	参考文献
PMMA	PEMA	PVF_2	116
SMA	SAN	PMMA	117
PVF_2	SAN	PMMA	117
PC	SAN	脂肪族聚酯	118
PC	phenoxy	PCL	119

注：PMMA：聚甲基丙烯酸甲酯；PEMA：聚乙基丙烯酸甲酯；PVF_2：聚偏氟乙烯；SMA：苯乙烯-马来酸酐共聚物；PC：聚碳酸酯；SAN：苯乙烯-丙烯腈共聚物；PCL：聚己内酯。

Machado 和 Lee[114]研究 PMMA 对苯乙烯-马来酸酐共聚物/苯乙烯-丙烯腈(SMA/SAN)、SMA/ABS、聚偏氟乙烯/SAN(PVF_2/SAN)及 PVF_2/ABS 四个共混物的增容作用. 首先，加入 PMMA 后，上述四个共混体系的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度均明显提高. 同时，PMMA 的加入导致共混体系的分散度提高. 对于相容性共混物，低表面张力组分易于在共混物自由表面富集[117,118]. 上述增容共混体系中，由于 PMMA 优先在 A/B 两组分界面区域聚集，降低整个体系的界面张力和界面的组成梯度，同时，使 A、B 组分在界面区域相互贯穿，构象熵达到最大值.

Larsson 等[119]研究了聚己内酯(PCL)在 SAN/聚碳酸酯(PC)共混物中增容作用. 其中，SAN 的丙烯腈含量为 25wt%. 对于 SAN/PC=75/25 共混物，相形态研究表明增容共混物是两相的. 即使 PCL 加入量达到 25%，共混物仍然不能形成均相体系. 动态力学测试显示，加入 PCL 导致共混物的两组分的 T_g 下降，其中处于分散相的 PC 组分的 T_g 降低幅度大于 SAN 连续相，PCL 优先分布在 PC 相中. 加入少量的 PCL 能提高共混物的断裂应力、断裂应变和冲击强度，同时共混物的刚性却没有明显的损失. Jo 等[120]发现少量的 PCL 可在 phenoxy/SAN 不相容共混物中充当增容剂. 然而，由于 PCL 与 phenoxy 相互作用很强，它对 phenoxy 含量高的共混物增容作用更好一些.

§9.4.2 无规共聚物型增容剂

近来有关无规共聚物作为增容剂的研究比较活跃[121~124]. 在不相容的 PE/淀粉共混物中加入乙烯-丙烯酸无规共聚物(EAA)，可明显改善两组分的相容性[122]. 而在不相容的 PS/PVF_2 共混物中加入苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯无规共聚物，虽然此三元共混物仍为非均相体系，但其拉伸强度有明显的提高，可达到 PVF_2/PMMA 共混物强度的同一数量级[124].

改善 PP/PE 共混物的相容性一直是许多学者努力的目标，其常用的增容剂是乙烯-丙烯无规共聚物(EPC)或三元乙丙橡胶(EPDM)[125~129]. 祝巍等[130]以 EPC 来增容 PP/HDPE 共混物. 共混物组成不同，EPC 的界面行为也不一样：PP/HDPE=25/75 时，5wt% 的 EPC 就可使共混物的拉伸强度与断裂伸长率提高；对于 PP/HDPE=50/50 的体系，EPC 使共混物形成双连续相结构；而在 PP/HDPE=75/25 共混物中，EPC 的增容作用使分散相 HDPE 的粒径变小，其断裂伸长率增加，但拉伸强度略有下降. Roe[131]等用 EPDM 增容 LLDPE/PP 共混体系，使材料性能得以增强.

无规共聚物中有一类比较特别的增容剂，它不是利用其分子与共混物组分分子间的

特殊相互作用而达到增容目的，而是利用增容剂分子内排斥作用，即各不同单元的高度不相容性，所以影响其分子内相互排斥作用的分子组成对于其增容效果也有明显的影响. SAN 在 ABS/PMMA 共混物中的增容作用就与 SAN 中的 AN 含量有关：在 ABS/PMMA =60/40 共混物中，SAN 中的 AN 含量为 32%时，分散相 ABS 在共混物中以大尺寸粒子形式存在，SAN 的增容效果很差；而当 AN 含量为 35%时，共混物的冲击强度、断裂伸长率及耐磨性能等有明显的提高[132]. Hobbs 等[112]采用与两组分 PC/PBT 均不相容的 SAN 来增加共混物的相容性，SAN 的加入导致界面张力降低，其增容作用是通过它来改善共混物组分间的相互扩散.

上述研究工作主要围绕无规共聚物的增容作用对共混物相形态及力学性能的影响. Brown 等[133]曾观察到二嵌段共聚物在界面区域的"自组装"行为；从而借助每段向相应聚合物本体扩散测试分子间链缠结，增强界面的黏结. 然而，在实际应用方面采用高分子量的二嵌段共聚物作为界面增容剂有下列两方面缺点：(1) 二嵌段共聚物的合成，一般采用阴离子聚合方法，与自由基聚合相比非常昂贵；(2) 二嵌段共聚物在某一种均聚物内有很强的形成胶束的趋势，相对地向界面扩散的动力学速率很小. 因此 Brown 等[103, 104]近来研究了无规共聚物对聚合物界面的作用.

当无规共聚物 $P(S_f\text{-}MMA_{1-f})$(f 为共聚物中苯乙烯的含量)做界面增容剂时，界面韧性与共聚物组成有明显的依赖性. 他们的结果表明，高分子量的苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯无规共聚物，当苯乙烯含量为 70%时，无规共聚物能明显提高 PS/PMMA 界面的强度，但无规共聚物对界面的增强作用($80J/m^2$)比高分子量的 PS-b-PMMA 二嵌段共聚物($330J/m^2$)低. 对于所有厚度的界面层，此组成的共聚物所增容 PS/PMMA 和 PPO/PMMA 的界面韧性达到最大值[107, 108]. 面组成为 30% 和 89%苯乙烯的共聚物对界面增韧却没有任何贡献.

Kramer 等[134]深入系统地研究了苯乙烯-2-乙烯基吡啶无规共聚物组成对聚苯乙烯、聚(2-乙烯基吡啶)界面的增容作用. 对于无规共聚物中苯乙烯含量 $f\approx0.5$ 时，共聚物对界面的增强有两种情况. 首先是无规共聚物面链密度低时，当无规共聚物在 PS/PVP 界面的面链密度 Σ 小于临界面链密度 $\Sigma_\gamma^*=0.004$ 链/nm^2 时，界面断裂能 G_c 很小(<5 J/m^2). 当 $\Sigma>\Sigma_\gamma^*=0.004$ 链/nm^2 时，G_c 迅速增大(图 9.21). 采用 FRES 测定 PS 断裂表面的氘含量，发现当 $\Sigma=\Sigma_\gamma^*$ 时，PS 侧含 50%的氘. 此时，界面断裂从共聚物的链剪切机

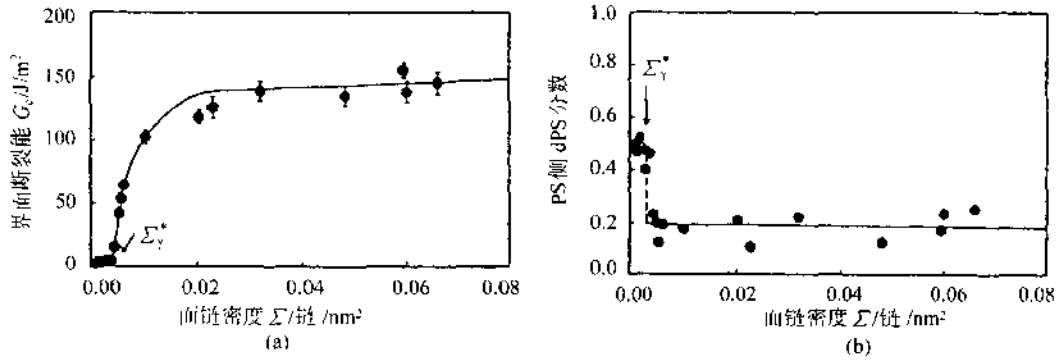


图 9.21 高分子量无规共聚物 $dPS_{0.48}$-r-$PVP_{0.52}$增强 PS/PVP 界面

(a) 断裂韧性；(b) 断裂界面 PS 一侧 dPS 分数

理转变为 PS 相区的银纹化，最后银纹断裂机理．经过转变点，氘的含量下降到 20% 左右．共聚物在界面区的面链密度很高情况下，当 $\Sigma \leqslant 0.08$ 链/nm^2 时，界面断裂能随着面链密度增加而增加，直到 G_c 达到 160J/m^2．对于无规共聚物中 $f>0.5$ 的情况，如 $f=0.6$，与 $f=0.48$ 体系类似，即当 $\Sigma=\Sigma_\gamma^*=0.011$ 链/nm^2 时，界面断裂机理由链剪切转变为银纹化；但当 f 增加到 0.77 时，界面断裂能在面链密度达到 0.15 链/nm^2 时仍然很低．断裂界面的 PS 侧的氘含量近 100%，这说明界面断裂机理不是银纹化，而是共聚物分子链从界面区 PVP 一侧拔出机理．对于 $f<0.5$ 情况，如 $f=0.3$ 时，仍然可观察到界面断裂机理从链剪切到银纹化的转变过程．而当 $f=0.25$ 时，则没有上述转变发生．

综合上述实验结果，发现无规共聚物对界面的增强作用随共聚物组成而改变(图 9.22)．当 $f=0.5$ 时，界面断裂能达到最大值；组成越偏离 0.5，G_c 下降越明显．Kramer 等[134]深入探讨了出现上述结果的原因．他们根据 Milner 等人[135]结果，按下式估算无规共聚物 A_f-B_{1-f} 与均聚物 A 的有效 Flory 相互作用参数 χ_{eff}：

$$\chi_{eff} \approx (1-f)^2 \chi_{AB} \qquad (9.20)$$

式中，χ_{AB} 是均聚物 A 与均聚物 B 链段间的相互作用参数．根据式(9.20)，对于 PS 均聚物与 $dPS_{0.48}$-$PVP_{0.52}$ 无规共聚物之间的界面，$\chi_{eff}=(1-0.48)^2 \times 0.1=0.0324$，这与 PS/PMMA 之间的相互作用参数 χ_{AB} 很相近(−0.037)．但是 PS/PMMA 界面的断裂能只有约 10J/m^2，而此无规共聚物与 PS 之间的界面断裂能在高面链密度时达到了 160J/m^2．从 PS/PVP 相互作用的热力学角度，无规共聚物增强的界面断裂能应很低．实验结果与理论结果的差异产生于在合成无规共聚物过程中共聚物分子间组成存在一个分布．以单体组成 50% 为例，低转化率时所得共聚物组成大约为 40% dPS．随着转化率提高，共聚物中 dPS 含量逐渐增加到高转化率时所得共聚物组成含 65% 的 dPS．当共聚物处于 PS/PVP 界面区域时，dPS 含量高的分子链迁移到 PS 一侧，而 PVP 含量高的分子链将迁移到 PVP 一侧．此时，$f>0.65$ 的无规共聚物与 PS 的 χ_{eff} 将小于 0.015，界面宽度为 $2a/(6\chi_{eff})^{1/2}>45$（其中 a 为统计链段长度），而没有组分偏离的 $dPS_{0.48}$-$PVP_{0.52}$ 无规共聚物与 PS 间的界面宽度约 30．可见共聚物分子间组分分布加宽导致界面区域宽度的增加，从而 PS 与无规共聚物层间链缠结更好，界面断裂能提高．

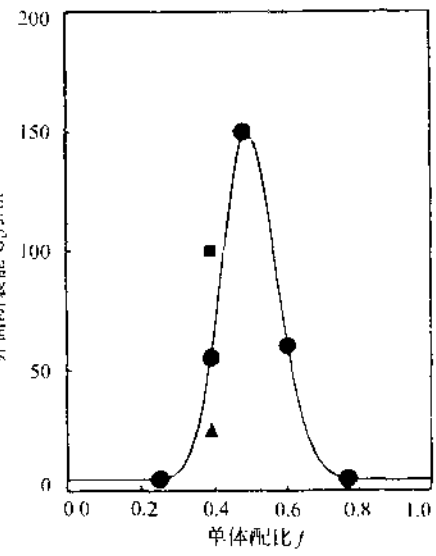


图 9.22　界面断裂能与无规共聚物增容剂组成 f 的关系

这种观点可以让我们理解为什么共聚物组成 f 偏离 0.5 时，其在 PS/PVP 界面的增强作用下降．例如：$f=0.75$ 时，共聚物中苯乙烯含量最低的分子链组成 $f=0.65$，此时，PVP 与该组成共聚物界面的 $\chi_{eff}=0.05$，所以在高面链密度时，界面区域通过 PVP/无规共聚物边界的共聚物分子链拔出而断裂；对于 $f=0.25$ 共聚物，苯乙烯含量最高可达到 $f=0.35$，此组成共聚物与 PS 的 $\chi_{eff}=0.05$，因此，界面区域在 PS/无规共聚物边界通过共

聚物分子链拔出而断裂.

表 9.3　无规共聚物组成对界面区域的增强作用

无规共聚物组成 f	界面断裂能/J/m^2
0.39	60
0.48	160
0.60	60
0.39(50%)/0.60(50%)	150

进一步推测表明，在平均组成相同条件下，组成分布加宽有利于无规共聚物在界面区域的增强作用，如将 $f=0.60$ 和 0.39 共聚物配成 50∶50 混合物，其可使 PS/PVP 界面断裂能达到 150J/m^2，接近于 $f=0.48$ 无规共聚物的增强效果，此值大大高于 $f=0.60$ 或 $f=0.39$ 共聚物界面断裂能 ($G_c\approx60$J/m^2)(表 9.3). 令人惊疑的是 $f=0.77$ 和 $f=0.25$ 的混合物同样具有很强的界面增强作用(~100J/m^2). 并且，界面断裂前出现明显的银纹化过程. 与二嵌段共聚物增强界面结果相比，组成为 $f=0.39$、0.48 和 0.6 的无规共聚物的临界面链密度 $\Sigma_\gamma^*=0.004$ 链/nm^2，而嵌段共聚物的 $\Sigma_\gamma^*=0.03$ 链/nm^2. 因此，无规共聚物分子链在界面区域多次穿过界面. 这一推论已被最近的无规共聚物在液/液界面行为的理论处理结果所支持[136].

§9.4.3　可反应性增容剂

这里所说的反应性增容剂都是指带有反应性基团的聚合物，包括官能化聚合物. 这种增容作用的特点是在两种聚合物混合过程中增容剂"就地"生成. 因此具有这类增容剂的共混物应具有下列特点：(1) 共混物应具有足够的混合度；(2) 两种组分间具有彼此可反应的官能团；(3) 反应能在短时间内完成. Utracki[137]归纳了反应性增容的四类反应：第一种反应类型是链劈裂反应，所产生的产物是嵌段或无规共聚物；第二种反应类型是一种聚合物的端基官能团与另外一种聚合物主链上的官能团反应，生成接枝共聚物；第三种反应类型是两种聚合物主链上的官能团相互反应，生成接枝共聚物或交联共聚物；第四种反应类型是两种聚合物间彼此形成离子键. 反应性增容经常采用的化学反应有下面几种：(1) 酸酐与伯氨基或环氧基团反应；(2) 噁唑啉与羧基反应；(3) 分子链间形成盐. 表 9.4 列举了文献上报道的反应性增容共混体系. 从表 9.4 可见，典型的反应性增容所涉及的化学反应主要是酸酐基团与氨基的反应.

表 9.4　典型反应性增容的共混体系

增容类型	增容剂	共混体系	参考文献
酸酐-胺	PP-MA	PP/PA6	141
	EPDM-MA	EPDM/PA6	142
	SMA	ABS/PA6	24
	SEBS-MA	PPO/PA6	143
噁唑啉-羧基	PP-g-VOx(乙烯基噁唑啉)	PP/PBT	144
环氧-羧基、羟基、酸酐或胺	P(St-co-GMA)	PPO/PA6	145
	PP-g-AA	PP/PBT	146
分子链间形成盐	磺化 PS 锌盐	(PS+PPO)/磺化 EPDM 的锌盐	147

我们曾以 SEM、DSC 和 WAXD 作为手段研究了马来酸酐化聚丙烯(PP-MA)在 PP/nylon12(PP/PA12)中的增容作用及增容机理[97]. 结果表明,PP-MA 的加入使共混物中的两组分的结晶速度及晶体结构都受到了影响,PP 组分的结晶速率低于相应的纯 PP 的值. 其增容机理为增容剂中 PP 主链与组分 PP 形成共晶,而 MA 基团与 PA12 的端氨基反应,"就地"生成接枝共聚物.

Myers 等[145]以 PA6 为连续相,PP 为分散相,不同 MA 含量的 PP-MA 作为增容剂,机械熔融共混. 无论 MA 含量高低(2.7%～0.2%),它们对于 PP 为分散相的共混物都具有增容效果;而当 PP 含量增加,PP-MA 用量在 0～7.5wt%时,共混物中分散相的"核-壳"形态结构消失,PP 相尺寸下降到 1μm 以下,其粒子形态从条状变为微纤状. 以共混物的冲击强度对比,低 MA 含量的 PP-MA 的界面增容效果更好. 这一现象在 PS-g-GMA 增容 PS/PA 的共混物中得到进一步的证实[146]. 由图 9.23 可见,界面区域中 SMA 与 a-PA 通过马来酸酐与 NH_2 反应生成接枝共聚物,增强了 PS 与 a-PA 的界面黏接. 反应性增容的实现由两个过程组成:首先反应性基团 MA 和 NH_2 向界面区域扩散、聚集(图 9.23(a)),反应性基团彼此相互反应,"就地"生成接枝共聚物 SMA-g-a-PA(图 9.23(b)),随着反应性基团在界面区域浓度的增加,"就地"生成接枝共聚物的支链密度增加(图 9.23(c)). 当主链上接枝点密度过高时,SMA 主链与 PS 相区的相容性下降,从而导致界面增强作用的减弱.

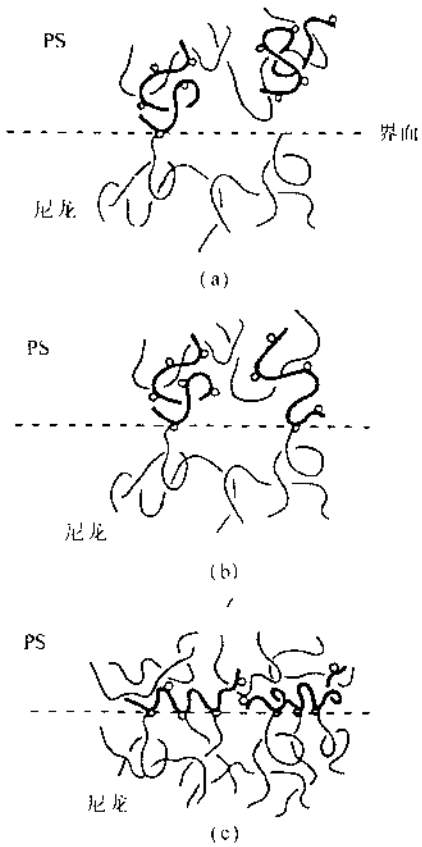


图 9.23 界面区域中反应性增容剂分子状态的变化
(a) 反应性基团向界面区域扩散;
(b) 反应性基团彼此反应生成低接枝密度增容剂;
(c) 反应性基团彼此反应生成高接枝密度增容剂

Kim[24]等以苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)增容 ABS/PA6 共混物,发现共混方式对于共混过程中所形成的接枝共聚物的分布有影响:当 PA6 与预混的 ABS/SMA 混合物共混时,共混过程形成的 SMA-g-PA6 分布于相界面起到有效增容剂的作用;当 ABS 与 SMA/PA6 的预混物共混时,形成的 SMA-g-PA6 易于分布于 PA6 相区中. 显然前一种共混方式比后一种好. 反应型增容的研究大多数局限于共混过程是否发生了化学反应的考察及证明,而对于加入增容剂前后的共混物界面的研究还很少涉及. Lee[25]等研究了苯乙烯-马来酸酐无规共聚物(SMA)对 PS 和无规尼龙(a-PA)界面的增容作用. 当 PS/a-PA 界面之间存在一层 SMA 时,界面断裂能明显提高,且共混温度和退火条件对共混物的界面断裂能 G_c 有显著影响. 据此,他们认为在界面层形成了两个区域,一个是扩散区,另一个是扩散与化学反应作用的共存区域. Inoue[38]用(time-resolved)时间分辨椭圆率分析测量了 PS/aPA、SAN/aPA 两种共混物的界面厚度

随高温退火的变化. 随着退火时间的延长，界面层厚度增加直至达到一个"平台"，其值随退火温度和反应基团浓度而变化. 这类共混物的界面层厚度 Δl 为 10～60nm[147]，远远大于链旋转半径.

在 PP/a-PA 共混物中加入 PP-MA，使分散相尺寸明显减小；退火过程中共混物相形态稳定性提高. 同时，共混物混合过程中分散相尺寸下降速度增加[138]. 椭圆仪和 TEM 测试结果表明，反应性增容体系的界面层厚度约 40nm，这比共混物组分的线团尺寸大几倍. 出现了类似于 SMA/a-PA 体系的现象. 界面层如此厚的原因可能是"就地"形成了接枝共聚物以胶束形式聚集在一起的结果. Inoue 用椭圆仪测试了 PP 层厚度随退火的变化，发现在界面层厚度增加时，PP-MA 层厚度基本不变. 这表明界面层中心向 a-PA 一侧迁移，也就是在反应性界面区域发生了 Kirkendall 作用[149].

Paul[150]等人研究了单螺杆挤出机制备的 SEBS-g-MA 与一系列尼龙的二元共混物相结构. 在尼龙－X 共混物中，如尼龙-6、-11、-12 等，分散相 SEBS-g-MA 形成球形的小颗粒，且分散相尺寸不随 CH_2/NHCO 比值而改变. 在尼龙－X，Y 共混物中，如尼龙-6,6、-6、-12 等，分散相颗粒形状复杂，且尺寸较大，并随着 CH_2/NHCO 比例增加而降低. 这类尼龙中含有一部分双胺基的分子，它们与 SEBS-g-MA 形成环或交联结构，影响了共混物在单螺杆挤出机中相形态的形成.

§9.5 共混物相形态与增容作用

增容作用在共混物形态上的体现主要是分散相尺寸降低，分散度提高；而且，共混物相形态相对稳定，不随时间和温度而改变[151]. 增容剂本身在共混物中的分散状态并不总是分子水平分散. 例如：在 PE/PS 共混物中，当低黏度 PE 做为连续相，苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物(PS-b-PB)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)及无规共聚物只能以小球形态分散在连续相中[151]. 在某些共混体系中，如 PP/PC 共混物，SEBS 可改善共混物的相容性[152]. 对 PC 含量为 10wt%～20wt%的共混物，当 PP/SEBS 比例从 95/5 变化到 90/10 时，共混物相形态发生非常特殊的变化. 用 SEM 观察刻蚀的断裂表面，发现在 PP 基体中存在 SEBS 包裹 PC 颗粒的复合粒子. 我们在乙烯-丙烯酸共聚物(EMA)增容线性低密度聚乙烯/甲基丙烯酸甲酯-4-乙烯基吡啶共聚物(LLDPE/P(MMA-co-4VP))的共混物中观察到类似现象[153]. 对于 LLDPE/P(MMA-co-4VP) = 70/30 共混物，加入水解的 surlyn(EMA，羧酸含量为 13.6%)可以明显提高共混物相容性. 随着增容剂的加入，开始分散相尺寸逐渐减小. 当增容剂浓度为 18%左右时，共混物分散相变成"壳-核"结构，EMA 形成壳，P(MMA-co-4VP)形成核.

Guo[154]等深入研究了二元以上共混物的相形态预测. 他们从多相共混物的 Gibbs 自由能方程出发，得出：

$$G = \sum n_i \mu_i + \sum A_i \gamma_{ij} \tag{9.21}$$

其中，G 为 Gibbs 自由能，n_i 为 i 组分的摩尔数，μ_i 为 i 组分的化学位，A_i 为 i 组分的表面面积，γ_{ij} 为界面张力. 对于同一个共混体系，$\sum n_i \mu_i$ 已确定，共混体系具有什么样的相结构主要取决于 $\sum A_i \gamma_{ij}$ 的大小. 而界面张力 γ_{ij} 是主要决定因素. 分散相的界面面积则是影响相结构的次要因素. 所形成共混物的 $\sum A_i \gamma_{ij}$ 值最小的相结构才是最稳定的. 含有增容

剂的二元不相容共混物是三元共混物的特例. 只有当增容剂处于界面区域时,共混体系$\Sigma A_i\gamma_{ij}$达到最小值,否则,增容剂将不能存在于界面区域. 此时,增容剂可能在某一组分内形成胶束结构.

进一步研究表明,被增容的不相容共混物的分散相尺寸与增容剂浓度有依赖关系[65]. 借助修改的 Weber 准数方程[155],即:

$$\frac{2G\eta_m R}{\gamma} = F(\eta_r) \tag{9.22}$$

式中,R 为分散相颗粒的平均半径,G 为剪切速率,η_m 为连续相的熔体黏度,$F(\eta_r)$为相对黏度的函数. 将 Weber 准数代入方程(9.11),得:

$$R = (R_0 - R_s)e^{-KC} + R_s \tag{9.23}$$

式中,R_0、R_s 分别是增容剂浓度为零和饱和时的分散相平均半径. 当增容剂浓度$C\to\infty$时,$R \to R_s$,而不是零. 公式(9.23)已被一些实验结果所证实[65, 156].

采用半自动图像分析仪测定聚丙烯/高密度聚乙烯(PP/HDPE) = 75/25 共混物中 HDPE 分散相颗粒半径. 所用增容剂为乙烯-丙烯共聚物(C_2:40%). 结果发现分散相颗粒半径(R)随增容剂浓度的变化符合方程(9.23)(图 9.24). 将方程(9.23)与实验结果拟合,结果如下:

$$R = 1.84e^{-0.0234C} + 1.00 \tag{9.24}$$

图中圆点是数据点,曲线是上述方程拟合结果,可见两者非常相符.

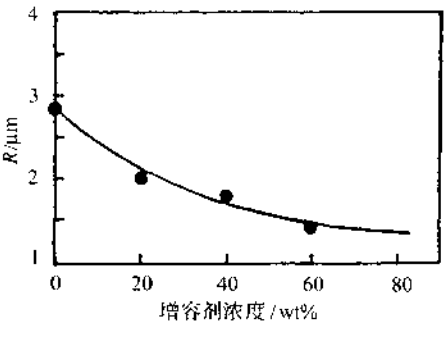


图 9.24 增容剂浓度对 PP/HDPE = 75/25 共混物分散相颗粒平均半径的作用

● 实验数据; — 根据方程(9.23)拟合曲线

增容剂对共混物相形态作用不仅体现在分散相尺寸降低和分散度提高,而且对相形态的结构有影响,有时甚至引起相形态的反转[157]. Adeddeji 等[157]在研究 PS-b-PMMA 增容 PS/SAN 共混物时,发现通过控制增容共混物中分散相和连续相的溶胀度,可以得到具有不同微观结构的共混物. 特别是分散相溶胀度非常大时,分散相通过泡囊熔融机理转变成连续相,共混物中 SAN 与 PMMA 段的混合放热随 SAN 中 AN 含量变化而改变. 当 SAN 含量较少而处于分散相时,它的膨胀度随 SAN 中 AN 含量降低而增加,而 PS 连续相膨胀度决定于 PS 段与本体 PS 分子量相对大小. 当共混物组分分子量为特定值时,随着 SAN 中 AN 含量减小,共混物微观相形态从分离的泡囊结构变到溶合的泡囊结构,最后变到相反转的网络. 这种变化导致含量少组分的界面区域分数达到最大而倾向于产生平面状界面.

参 考 文 献

[1] Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. Polymer-Polymer Miscibility. New York: Academic Press, 1979

[2] Nishi T, Wang T T. Macromolecules, 1975, 8: 909 ~ 915

[3] Shultz A R, Gendron B M. J. Appl Polym Sci, 1972, 16: 461 ~ 471

[4] Stein D J, Jung R H, Illers K H, Hendus H. Angew Makromol. Chem., 1974, 36: 89 ~ 100

[5] Molau G E. J. Polym. Sci., Part A, 1965, 3: 1267 - 1278
[6] Molau G E. J Polym. Sci., Part A, 1965, 3: 4235 - 4242
[7] Molau G E, Wittbrodt W M. Macromolecules, 1968, 1: 260 - 265
[8] Elmendorf J J, van der Vegt A K Polym. Eng. Sci., 1986, 26: 1332 - 1338
[9] Nakayama A, Inoue T, Guegan P and Macosko C W ACS Prepr., 1993, 34: 840 - 842
[10] Fayt R, Jerome R, Teyssie P. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1981, 19: 79 - 84
[11] Fayt R, Jerome R, Teyssie P J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1981, 19: 1269 - 1272
[12] Fayt R, Jerome R, Teyssie P. J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed, 1982, 20: 2209 - 2217
[13] Fayt R, Jerome R, Teyssie P. Makromol. Chem., 1986, 187: 837 - 852
[14] Inoue T, Soen T, Hashimoto T, Kawai H. Macromolecules, 1970, 3: 87 - 92
[15] Romas A R, Cohen R E. Polym. Eng. Sci., 1977, 17: 639 - 646
[16] Coumans W J, Heikens D, Sjoerdsma S D. Polymer, 1980, 21: 103 - 108
[17] Dai K H, Kramer E J and Shull K R Macromolecules, 1992, 25: 220 - 225
[18] Leibler L. Makromol. Chem., Makromol. Symp., 1988, 16: 1 - 10
[19] Dai K H, Kramer E J, Frechet J M J, et al Macromolecules, 1994, 27: 5187 - 5191
[20] Auschra C, Stadler R, Voigt-Martin I G. Polymer, 1993, 34: 2081 - 2093
[21] Auschra C, Stadler R, Voigt-Martin I G Polymer, 1993, 34: 2094 - 2110
[22] Paul D R, Barlow J W. Polymer, 1984, 25: 487 - 494
[23] Ghodgaonkar P, Sundaravaj U. PMSE, 1996, 75: 439 - 440
[24] Kim B K, Lee Y M, Jeong H M. Polymer, 1993, 34: 2075 - 2080
[25] Lee Y, Char K. Macromolecules, 1994, 27: 2603 - 2606
[26] Tang T, Lei Z L, Huang B T Polymer, 1996, 37: 3219 - 3226
[27] Dai K H, Washiyama J, Kramer E J. Macromolecules, 1994, 27: 4544 - 4553
[28] Shull K R. J Chem. Phys., 1991, 94: 5723 - 5738
[29] Shull K R, Kramer E J. Macromolecules, 1991, 23: 4769 - 4779
[30] Leibler L. Macromolecules, 1982, 15: 1283 - 1290
[31] Noolandi J, Hong K M. Macromolecules, 1982, 15: 482 - 492
[32] Noolandi J, Hong K M. Macromolecules, 1984, 17: 1531 - 1537
[33] Lyatskaya Y, Gersappe D, Balazs A C Macromolecules, 1995, 28: 6278 - 6283
[34] Perrin P, Prud'homme R E. Macromolecules, 1994, 27: 1852 - 1860
[35] Anastasiadis S H, Gancarz I, Koberstein J T. Macromolecules, 1989, 22: 1449 - 1453
[36] Bucknall D G, Higgis J S Polymer, 1992, 33: 4419 - 4422
[37] Russell T P, Karim A, Mansour A, Felcher G P Macromolecules, 1988, 22: 1890 - 1893
[38] Yukioka S, Inoue T. Polymer, 1994, 35: 1182 - 1186
[39] Green P F, Mills P J, et al. J. Phys. Rev Lett, 1984, 53: 2145 - 2148
[40] Mills P J, Green P F, et al. J. Appl. Phys Lett., 1984, 45: 957 - 961
[41] Green P F, Mills P J, et al. Polymer, 1986, 27: 1063 - 1066
[42] Creton C, Brown H R, Deline V R. Macromolecules, 1994, 27: 1774 - 1780
[43] Fayt R, Jerome R, Teyssie Ph Polym. Eng Sci, 1987, 27: 328 - 334
[44] Inoue T, Soen T, Hashimoto T, Kawai H. J. Polym. Sci, Part A - 2, 1969, 7: 1283 - 1302
[45] Creton C, Hui H C Y, Kramer E J, Hadziioannou G. Macromolecules, 1991, 24: 1846 - 1853
[46] Leibler L. Macromolecules, 1980, 13: 1602 - 1617
[47] Whitmore M D, Noolandi J Macromolecules, 1985, 18: 657 - 661, 2486 - 2497
[48] Leibler L, Orland H, Wheeler J C. J. Chem. Phys., 1983, 79: 3550 - 3557
[49] Shull K R, Winey K I. Macromolecules, 1991, 24: 2748 - 2751
[50] Selb J, Marie P, Rameau A, Duplessix R, Gallot Y. Polym. Bull., 1983, 10: 444 - 451

[51] Rigby D, Roe R J. Macromolecules, 1984, 17: 1778 - 1785; ibid., 1986, 19: 721 - 728
[52] Hong K M, Noolandi J. Macromolecules, 1981, 14: 727 ~ 735
[53] Hong K M, Noolandi J. Macromolecules, 1981, 14: 736 ~ 742
[54] Israels R, Foster D P, Balazs A C. Macromolecules, 1995, 28: 218 ~ 224
[55] Kressler J, Krammer H W, Morgenstern B, Litauszki B, Karasz F E. Makromol Chem., 1990, 191: 243 - 250
[56] Balazs AC, DeMeuse M T. Macromolecules, 1989, 22: 4260 ~ 4267
[57] Havata D, Harak Z, Fort V. Polym. Networks Blends, 1996, 6: 15 - 19
[58] Guegan P, Khandpur A K, Macosko C W. Polym. Preprin., 1995, 36(1): 188 - 189
[59] Auschra C, Stadler R. Macromolecules, 1993, 26: 6364 ~ 6377
[60] Kim J K. Polymer, 1995, 36: 1243 ~ 1252
[61] Kim J K, Lee S W, et al. Proceedings of 35th IUPAC Symposium, Akron, July, 1994: 1013 ~ 1018
[62] Schull K R, Kellock A J, et al. J. Chem. Phys., 1992, 97: 2095 ~ 2104
[63] Molau G E. Block Copolymers. Aggarwal S. L. Ed.. New York: Plenum Press, 1970: 79 ~ 91
[64] Patterson H T, Hu K H, Grindstaff T H. J Polym. Sci., Part C, 1971, 34: 31 ~ 43
[65] Tang T, Huang B T. Polymer, 1994, 35: 281 ~ 285
[66] Kammer H -W Z. Phys Chem., Leipzig, 1977, 258(6): 1149 ~ 1154
[67] Vilgis T A, Noolandi J. Macromolecules, 1990, 23: 2941 ~ 2947
[68] Blackley D C. Emulsion Polymerization. Theory and Practice. London: Applied Science Publisher, 1975
[69] Geinser W, Braun H, Friedrich Chr., Cantow H -J. Polymer, 1994, 35: 128 ~ 135
[70] Shull K R, Kramer E J. Macromolecules, 1990, 23: 4780 - 4787
[71] Paul D R, Newman S. Polymer Blends(Vol 2) New York: Academic Press, 1976, Ch 12.
[72] Kinning D J, Thomas E L, Fetters L J J. Chem. Phys., 1989, 90: 5806 ~ 5825
[73] Leibler L, Pincus P A. Macromolecules, 1984, 17: 2922 ~ 2924
[74] Kinning D J, Winey K I, Thomas E L. Macromolecules, 1988, 21: 3502 ~ 3506
[75] Mayes A M, Olvera de la Cruz M Macromolecules, 1988, 21: 2543 ~ 2547
[76] ten Brinke G, Hadzioannou G. Macromolecules, 1987, 20: 486 ~ 489
[77] Balsara N P, Tirrell M, Lodge T P. Macromolecules, 1991, 24: 1975 ~ 1986
[78] Heinkens D, Heon N, Barensten W M, Piet P, Landan H. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1978, 62: 309 ~ 314
[79] van Ballegooie P, Rudin A. Makromol. Chem, 1989, 190: 3153 ~ 3166
[80] Jannasch P, Wesslen B. J Appl. Polym. Sci., 1995, 58: 753 - 770
[81] Datta S, Lohse D J Macromolecules, 1993, 26: 2064 ~ 2076
[82] Eastmond G C, Jiang M, Malinconico M. Polymer, 1983, 24: 1162 ~ 1170
[83] Eastmond G C, Jiang M, Malinconico M. Br. Polym. J., 1987, 19: 225 - 230
[84] Sakellariou P, Eastmond G C, Miles I S. Polymer, 1991, 32: 2351 ~ 2362
[85] Sakellariou P, Eastmond G C Polymer, 1993, 34: 3037 ~ 3047
[86] Peiffer D G, Rabetny M. J Appl. Polym. Sci., 1994, 51: 1283 ~ 1289
[87] 马京晶,黄傑同. 应用化学. 1984, 1(5): 34 ~ 39
[88] Shaw S, Singh R P. Eur. Polym. J., 1989, 26: 445 ~ 448
[89] Sakellariou P, Eastmond G C, Miles I S. Polymer, 1992, 33: 4493 - 4504
[90] Kvist L, Bengtsson P, Bertisson H. Polym Networks Blends, 1996, 6: 63 - 71
[91] Bauer B J, Liu D W. PMSE, 1996, 75: 398 ~ 343
[92] Hellmann G P, Dietz M, Fischer M. J. Macromol. Sci.-Phys., 1996, B35: 477 ~ 488
[93] Li L, Tang T, Huang B T. Ang. Makromol. Chem., 1996, 241: 77 ~ 93
[94] Ekhrd H, Schantz S, Maurer F H J, et al. Macromolecules, 1996, 29: 984 ~ 992
[95] Tang T, Li L X, Huang B T Eur Polym. J., 1994, 30: 479 ~ 483
[96] Tang T, Jing X B, Huang B T. J. Macromol. Sci. -Phys., 1994, B33: 287 - 305

[97] Tang T, Li H Y, Huang B T. Macromol. Chem. Sci., 1994, 195: 2931~2945
[98] Tang T, Huang B T. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 53: 355~360
[99] Foster K L, Wool R P. Macromolecules, 1991, 24: 1397~1403
[100] Fernandez M L, Higgis J S, Penfold J, Ward R C, et al. Polymer, 1988, 29: 1923~1928
[101] Anatasiadis S H, Russell T P, et al. J. Chem. Phys., 1990, 92: 5677~5691
[102] Russell T P, Anastasadis S H, et al. Macromolecules, 1991, 24: 1575~1582
[103] Brown H R, Char K, Deline V R, Green P F. Macromolecules, 1993, 26: 4155~4163
[104] Char K, Brown H R, Deline V R. Macromolecules, 1993, 26: 4164~4171
[105] Riemann R E, Cantow H J, Friedrich C. Polym. Bull., 1996, 36: 637~643
[106] Kramer E J, Norton L J, Dai C A, Sha Y, Hui C Y. Faraday Discuss., 1994, 98: 47~48
[107] Brown H R, Russell T P, Hawker C J, Bernard B, Krappe U, Stadler R. IUPAC MACRO SEOUL'96, 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Aug. 4~9, 1996, Seoul, Korea: 331~337
[108] Brown H R, Krappe U, Stadler R. Macromolecules, 1996, 29: 6582~6588
[109] Tang T, Huang B T. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1994, 32: 1991~1998
[110] Li L, Tang, T, Huang B T. Ang. Makromol. Chem., 1996, 241: 77~93
[111] Tang T, Lei Z, Zhang X, Chen H, Huang B T. Polymer, 1995, 36: 5061~5063
[112] Hobbs S Y, Dekkers M E J, Watkins H. Polymer, 1988, 29: 1598~1602
[113] Kwei T K, Frisch H L, Radigan W, Vogel S. Macromolecules, 1977, 10: 157~160
[114] Machado J M, Lee C S. Polym. Eng. Sci., 1994, 34: 59~68
[115] Shah V, Keitz J D, Paul D R, Barlow J W. J. Appl. Polym. Sci., 1986, 32: 3863~3879
[116] Christiansen W H, Paul D R, Barlow J W. J. Appl. Polym. Sci., 1987, 34: 537~548
[117] Wu S. Polymer Interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker, 1982
[118] Bhatia Q S, Pan D H, Koberstein J T. Macromolecules, 1988, 21: 2166~2175
[119] Larsson H, Bertilsson H. Polym. Networks Blends, 1996, 6: 99~104
[120] Jo W H, Kim J Y, Lee M S. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1994, 32: 1321~1328
[121] Lu M. Polym. Eng. Sci., 1994, 34: 33~41
[122] Shorgen R L, Thompson A R, et al. J. Appl. Polym. Sci., 1992, 44: 1971~1978
[123] 刘杰,何嘉松. 高分子学报, 1996, 4: 506~508
[124] Siqueira D F, Galembeck F, Nanes S P. Polymer, 1991, 32: 990~998
[125] Noel O F, Carley J F. Polym. Eng. Sci., 1975, 15: 117~126
[126] Deannin R D, Sansone M F. Polym. Prepr., 1987, 19: 221~227
[127] Lovinger A J and Williams M L. J. Appl. Polym. Sci., 1980, 25: 1703~1713
[128] Roberson R E, Paul D R. J. Appl. Polym. Sci., 1973, 17: 2579~2595
[129] Greco R E, Mucciolo G, et al. J. Mater. Sci., 1980, 15: 845~853
[130] Zhu W, Zhang X, et al. J. Appl. Polym. Sci., 1995, 58: 551~557
[131] Rigby D, Lin J L, Roe R J. Macromolecules, 1985, 18: 2269~2273
[132] Lee S M, Choi C H, Kim B K. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 51: 1765~1770
[133] Brown H R, DelineV R, Green P F. Nature(London), 1989, 341: 221~222
[134] Dai C A, Osuji C O, Jandt K D, et al. Macromolecules, 1997, 30: 6727~6736
[135] Milner S T, Fredrickson G H. Macromolecules, 1995, 28: 7953~7956
[136] Garel T, Huse D A, Leibler S, Orland H. Europhys. Lett, 1989, 8: 9~13
[137] Abdellah A, Utracki L A. Polym. Eng. Sci., 1996, 36: 1574~1585
[138] Ide F, Hasegawa A. J. Appl. Polym. Sci., 1974, 18: 963~974
[139] Cimmoni S, D'Orazio L, et al. Polym. Eng. Sci., 1984, 24: 48~56
[140] Woolbery J C, Moncur M V. USP4,320,213(1982)
[141] Honlfeld R W. USP4,590,241(1986)

[142] Tsai C H, Chang F C. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 61: 321 - 332
[143] Chiang C R, Chang F C. J. Appl. Polym. Sci., 1996, 61: 2411 - 2421
[144] Brown S B, McFay D J. Polym. Prepr., 1986, 27: 331 ~ 332
[145] Pearce R, Brown G R. Polymer, 1994, 35: 3984 ~ 3989
[146] Chang F C, Hwu Y C. Polym. Eng. Sci., 1991, 31: 1509 ~ 1514
[147] Kressler J, Higashida N, Inoue T, et. al. Macromolecules, 1993, 26: 2090 ~ 2094
[148] Li H, Chiba T, Higashida N, Yang Y, Inoue T. Polymer, 1997, 38: 3921 ~ 3925
[149] Wu S, Chuang H-K, Han C D. J. Polym. Phys., 1986, 24: 143 ~ 159
[150] Majumdar B, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 1994, 35: 1386 ~ 1398
[151] Getlichermann M, David C. Polymer, 1994, 35: 2542 ~ 2548
[152] Srinivasan K R, Gupta A K. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 53: 1 ~ 17
[153] Tang T, Zhao H Y, Huang B T, "Polyolefin/Polar Polymer Blends-Compatibilization and Interfaces", Proceeding of The International Chinese Symposium of Polymer Blends, Hsin Chu, Taiwan, July, 1995: 83 ~ 87
[154] Guo H F, Gvozdic N J, Meier D J. PMSE, 1996, 74(2): 120 ~ 126
[155] Wu S. Polym. Eng. Sci., 1987, 27: 335 ~ 343
[156] Riemann R E, Cantow H J, Friedrich C. Macromolecules, 1997, 30: 5476 ~ 5484
[157] Adedeji A, Jamieson A M, Hudson S D. Macromolecules, 1995, 28: 5255 ~ 5261

致谢：作者在本章编写过程中得到中科院长春应化所黄葆同院士的大力支持；在百忙之中，黄教授审阅了部分内容；殷敬华研究员审阅全文；吉林工学院崔冬梅副教授和东北大学的朱宁博士帮助校对全文。作者在此向黄葆同院士、殷敬华研究员及其他两位同仁表示由衷的感谢。

（唐　涛）

第十章　有机高分子/无机物纳米杂化材料

材料的发展伴随着人类的发展，从最早的石器时代到青铜器时代、铁器时代，直至当今的高科技时代，材料的发展反映了人类文明进步的程度[1]。

进入20世纪以来，随着科学技术的发展，特别是近20年来电子、信息科学的发展，人们对材料提出了越来越高的要求。例如，要求器件的微型化、多功能化、集成化、安装的微型化。从已有的材料及制备技术来看，必须有新型材料出现，方能解决这个问题。新材料作为现代文明的支柱之一而备受重视。本文所介绍的杂化材料是从80年代末开始迅速发展的多学科交叉的材料，虽然它的发展历史短暂，但它有很大的应用开发前景。

§10.1　无机材料、有机高分子材料及生物物质的特点

无机材料、有机高分子材料及生物物质在材料科学中占有重要的地位。它们各有特点。无机物由于其具有高强度、高刚性、高硬度而作为结构材料受到人们的青睐。同时，由于它们光谱谱线较窄，又成为应用广泛的光、电、磁等功能材料。此外，无机物还具有性能长期稳定，使用寿命长等优点。但是，它同时也存在着加工成型较难的问题。目前主要有高温烧结、冶炼、晶体培养等加工方法。

有机高分子材料自20世纪初以来得到了迅猛发展，广泛地应用在众多领域中。它较无机材料一个主要的优点就是易成型加工。某些高分子材料具有较高的强度、刚性和硬度，成为结构材料。但由于大多数有机高分子的电子光谱谱线宽，仅有较少的品种可以做为光、电、磁等功能材料，无法满足当前的要求，同时有机高分子的性能、功能的长期稳定性差一些。

生物物质作为一种有生物活性的材料，随着生命科学的发展，得到了科学家们的重视，但它们对环境有极度敏感性。

总之，各种材料在存在优点的同时不可避免地存在着这样或那样的缺点，是否能够制成一种材料使之兼具两类或两类以上材料的特点呢？回答是肯定的，这就是杂化材料。它是两种不同类型材料的复合。过去人们利用大尺寸的杂化曾得到某些性能较为优良的材料，如玻璃钢，兼具有机高分子易加工和无机材料高强度的特点。但是仅仅停留在大尺度上的杂化是无法满足当前信息时代对材料的高技术要求的，就此科学家提出了小尺度的杂化，即在纳米尺度及分子水平上的杂化，以期得到多功能、高密度集成的复合材料。

§10.2　无机物纳米微粒的结构特性

虽然大尺度杂化和小尺度杂化的材料在组成和原子或分子的排布上是一样的，但是作为组成物质聚集态的微粒，在小尺度杂化时为纳米粒子。由于纳米微粒具有一些特殊的性质，因而材料表现出许多人们所需求的优良的性能[2-4]。

1. 纳米微粒表面的原子或分子单元在整个粒子中占有很大的比重，由于外层与内部粒子性质的不同，因而表面原子或分子单元的高含量就为纳米杂化材料在催化科学和非线性光学材料中的应用提供了广阔的前景. 表 10.1 列出了随纳米粒子尺寸变化表面原子所占百分数.

表 10.1 随纳米粒子尺寸变化表面原子所占百分数

粒子尺寸/nm	总原子数	表面原子所占百分数
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

2. 纳米材料中晶体内缺陷出现的几率小. 在光、电、磁等功能材料方面，晶体内部有无缺陷是衡量材料性能的一个重要因素. 在大尺度材料中，缺陷扩散困难，易留在晶格内. 人们研究发现在纳米材料中，随着粒子半径的减小，晶体的平衡熔点降低，且晶胞参数减小，表明其中的缺陷出现的几率小，晶体的规整性强. 所以完整的凝聚态结构可以由纳米体系中获得.

3. 纳米材料可以兼顾无机物分子的分离能级和半导体的连续谱的优点. 因而可以用来作光、电、功能材料 .

4. 纳米微粒具有量子尺寸效应. 其吸收光谱随粒径的减小而发生蓝移. 量子尺寸效应、隧道效应将会是未来微电子器件的基础.

5. 由于纳米粒子尺寸小，因而同样体积的本体，由纳米微粒组成的方式要较大尺寸粒子的组成方式多得多，这就为制备集成化、高存储密度的材料提供了条件.

纳米微粒的这些特点决定了纳米组装体具有高密度、多功能、高集成度、高密存储能力、协调和协同效应，且材料透明，可用于光学通讯，满足了信息时代人们对材料的要求，吸引着众多科研工作者们去开发研制新型纳米组装体，以期得到优良性能的材料. 相信在 21 世纪纳米杂化材料将会得到迅速发展. 在这一领域的研究工作将有较大的实际意义.

§10.3 制备手段

早在 20 世纪 50 年代末，Feynman 就曾经预言：利用刻蚀技术，制成直径为 10～100 个原子大小的导线、储存信息会像生物体那样在非常小的范围内进行、使分子重排、电路在埃数量级的新型计算机等等. 随着当前实验技术的发展，特别是扫描隧道电子显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)、同步辐射(synchrotron)等高精密度、高分辨率的实验仪器的出现，为研究者们能够从原子的角度上观察到材料的结构及研究纳米亚微结构提供了可能. 此外，高真空技术的发展，20 世纪中叶溶胶－凝胶(sol-gel)技术的完善，使得尺寸小到纳米级的材料制备在实践上成为可能. 所有的这一切都为合成制备纳米化学材料提供了条件.

而且，纳米化学，即用化学的方法制备纳米杂化材料，特别是化学纳米工艺学的发展，为制备无机有机纳米杂化材料创造了条件. 化学方法实现纳米杂化的方法主要有以下几种：

(1)在表面活性剂存在的条件下，利用聚电解质制备.

(2)微乳液方法.

(3)利用两亲性的嵌段和接枝共聚物可以制备纳米杂化材料. 两嵌段共聚物的形态随组分的变化而改变,分别具有球形、圆柱型、双金刚石和片层结构,微区尺寸处于纳米级,所以使某些无机化合物处于嵌段共聚物的微区内,会控制好尺寸而成为纳米材料.

(4)利用 sol-gel 方法,通过控制交联网络中孔的大小,可以生成纳米晶体或纳米微粒.

杂化的条件就是必须有共同的合适的环境. 杂化材料制备中较常用的方法就是溶胶-凝胶法. 它是元素烷氧化物经水解和缩合后生成元素氧化物的方法. 例如,SiO_2,TiO_2、ZrO_2 等,这是无机高分子网络,很多元素的氧化物都可用 sol-gel 法制得,见表 10.2[15]中阴影部分. 以正硅酸乙酯为例,反应式如下:

$$M(OR)_n \xrightarrow[\text{催化剂}]{H_2O} \text{M-OXO(无机聚合物)}$$

以 $Si(OC_2H_5)_4$ 为例,

$$n\,Si(OC_2H_5)_4 + 4n\,H_2O \longrightarrow n\,Si(OH)_4 + 4n\,C_2H_5OH$$

$$n\,Si(OH)_4 \longrightarrow n\,SiO_2 + 2n\,H_2O$$

$$n\,Si(OC_2H_5)_4 + 2n\,H_2O \longrightarrow n\,SiO_2 + 4n\,C_2H_5OH$$

表 10.2　溶胶-凝胶法中采用的元素

IA																VIIIA
1 H	IIA										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	2 He
3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB		IB	IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pb	47 Ag	49 In	48 Cd	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104	105													

58 Ce	59 Fr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

sol-gel 方法制备玻璃或陶瓷的优点如下:

①多组分氧化物化学组成十分稳定,可按化学方法配比. 由于起始溶液是分子级或原子级混合,制得的玻璃和多组分陶瓷具有均匀的成分.

②化学成分有选择地掺杂,纯度高.

③可制备具有一定气孔或致密度的样品,不通过化学变化而改变结构,用超临界干燥法形成无开裂和无气泡的块状产品.

④无法熔融的玻璃组分,可从溶液中拉制纤维和薄膜.

§10.4　无机、有机物纳米杂化的基本原理

一个反应或一个过程能否进行必须用热力学判据来判断. $\Delta G=\Delta H-T\Delta S<0$ 时，反应能够进行，对于无机与有机物杂化能否进行，也需用此判断. 小分子与小分子的杂化，$\Delta S_{杂化}\gg 0$，所以使 $\Delta G<0$ 比较容易；小分子与大分子的杂化，其 $\Delta S_{杂化}$ 的贡献也很大，使 $\Delta G<0$ 也能实现；大分子与大分子的杂化情况复杂一些. 对于它们之间简单的混合来讲，$\Delta S_{混合}\approx 0$，要使 $\Delta G<0$，就该有 $\Delta H<0$，即混合体系要放热，而这样的体系太少了. 所以大分子与大分子的杂化不能靠简单混合，而需要反应杂化来实现.

§10.5　杂化类型

杂化材料有多种分类法. 按化合物类型分，有无机－有机、无机－生物、有机－生物、金属－聚合物杂化材料等等；若以界面本质分类[6]，分两类：(1)两相间以弱键(氢键、范德华力或离子键)联接，(2)两相间以强键(共价键，离子-共价键)相连.

我们以起始物是小分子、预聚物、大分子来分类.

§10.5.1　分子间小分子杂化

1. 有机小分子　　无机小分子

无机高分子

有机小分子分散在无机高分子中

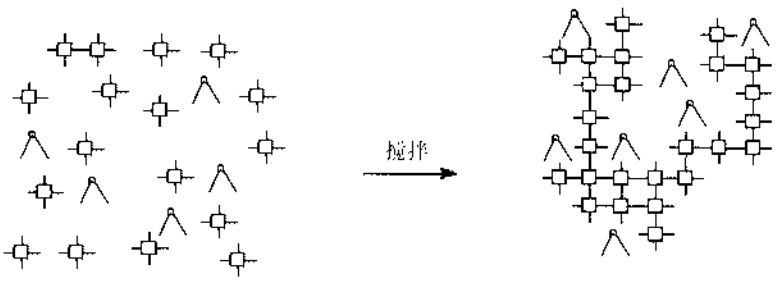


图 10.1　有机小分子嵌夹在无机网络中(○是有机小分子)

有机小分子可以具有荧光、光致变色或非线性光学性质；无机高分子是 SiO_2，TiO_2 或过渡金属氧化物凝胶等.

2. 有机高分子　　无机微粒

无机微粒分散在高聚物中

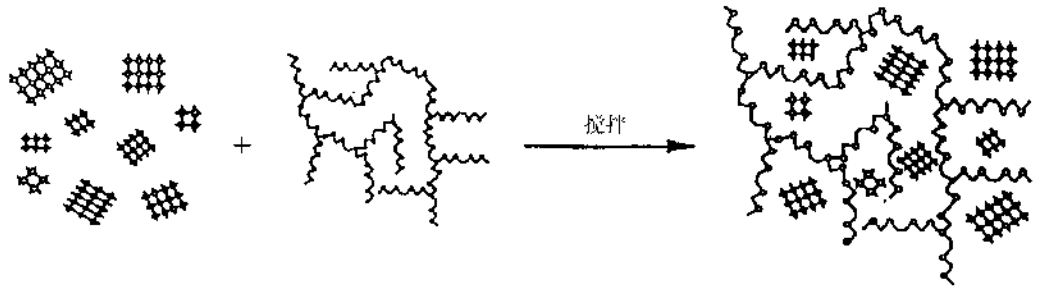


图 10.2　无机微粒分散在高聚物中

长期以来,提高聚合物力学性能的一个途径是加入无机填料,但混合物的高黏度将导致无机粒子的聚集,材料内部的不均匀性降低了聚合物和填料之间的相互作用. 如果使无机小分子经表面处理后,与有机高分子之间有更好的亲和性,将使力学性能得到改善[7~12].

3. 有机小分子单体　　无机小分子单体

有机高分子　　无机高分子

互穿网络[13]

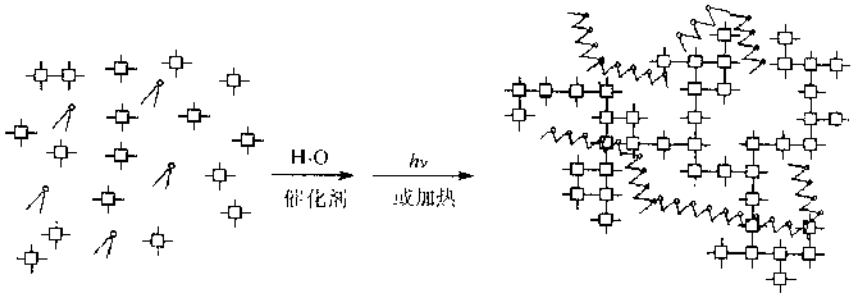


图 10.3　有机与无机互穿网络的形成

§ 10.5.2　分子内自杂化

在第一类杂化材料中,起始的反应物至少有两种,现在由一种反应物出发,它有可水解的基团,水解缩合后生成的产物带有可聚合基团. Novak 在这方面做了很好的工作[13~17].

§ 10.5.3　大分子混合杂化

前面已经提到,大分子与大分子的混合熵较小,要使 $\Delta G<0$,就要有 $\Delta H<0$,而这样的例子是不多的.

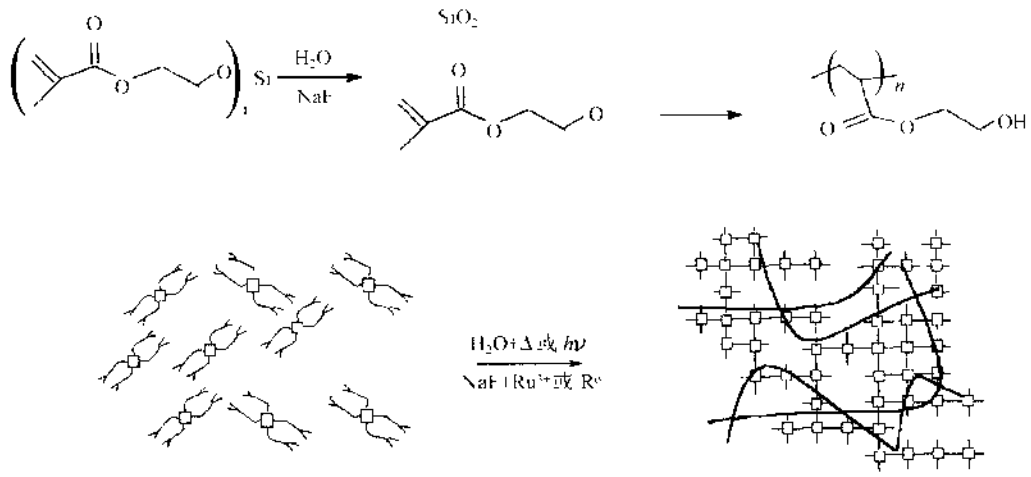


图 10.4　同时形成有机与无机互穿网络

§10.5.4　大分子间反应杂化

两种大分子间以化学键相连已成为杂化材料研究的重要方向[18-28]. 因为相分离一直是困扰形成纳米级或分子水平杂化材料的难题,如果两相间以强化学键(共价键等)相连,将会使微区尺寸缩小. 通常有三种方法来实现:

1. 使聚合物官能化,带有硅烷、硅烷醇或其他官能团,它们可以与金属烷氧化物共同水解和缩合;

2. 利用已存在于聚合物中的官能团;

3. 利用单体 $R'Si(OR)_3$,R′是可在光照或加热情况下聚合的基团.

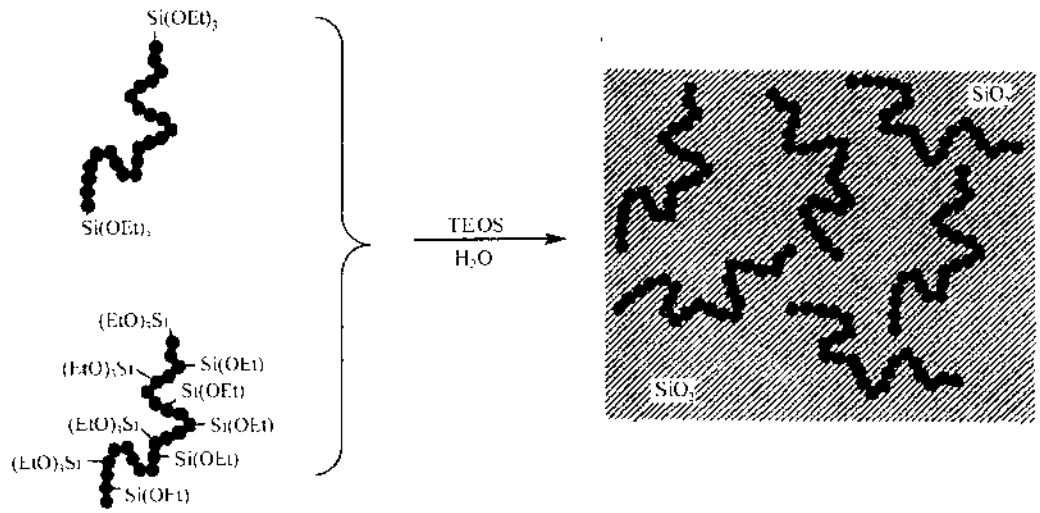


图 10.5　带三乙氧基硅烷的聚合物与 TEOS 形成共价键,得到有机聚合物在二氧化硅基体中

§ 10.5.5　预聚体杂化

如图 10.6 所示，预聚体具有较小的无机网络，端基带有可聚合的基团[6, 29, 30].

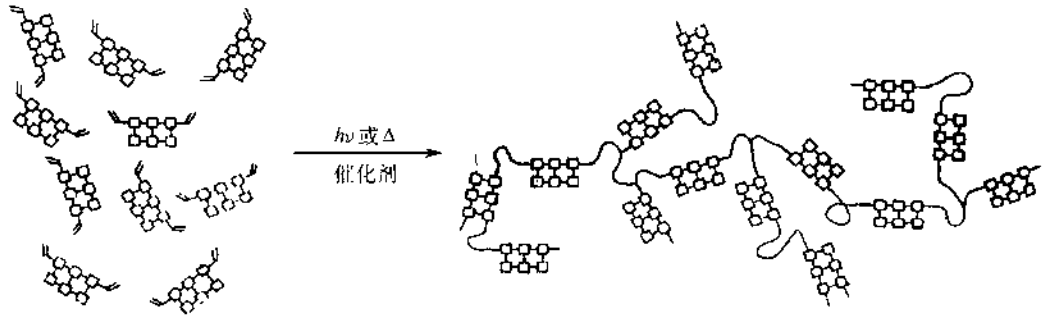


图 10.6　利用模板制备杂化材料

§ 10.5.6　嵌段共聚物杂化

在高分子科学中，两嵌段共聚物组分变化引起的形态变化如图 10.7 所示. 分别具有球形，圆柱形、有序双连续双金刚石和片层状结构，微区尺寸可由嵌段的分子量调节在 50～200Å，处于纳米级，所以使某些无机化合物处于嵌段共聚物的微区内，一定会控制好尺寸成为很好的杂化材料[31, 32].

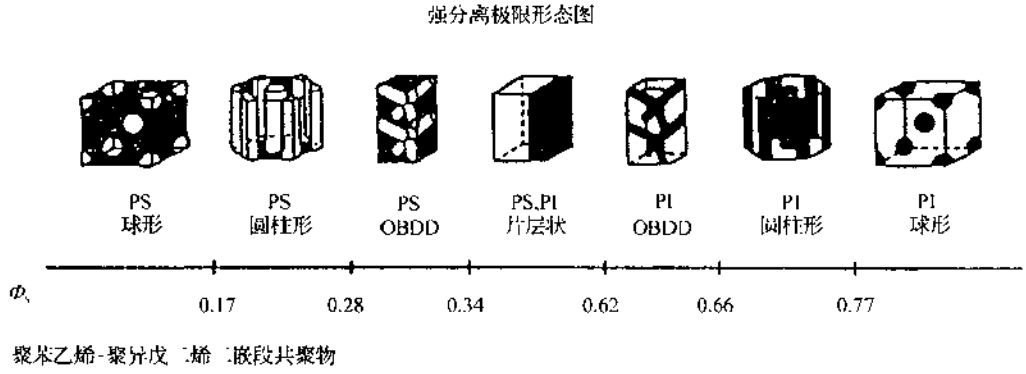


图 10.7　$(A\text{-}B)_n$ 型嵌段高聚物(PS-PI)形态图（Φ_s是 PS 组分的体积分数）

§ 10.6　杂化材料的表征

许多的表征手段都可用于杂化材料的表征，具体要看偏重于哪一方面，一般有跟踪反应过程动力学和结构变化的，还有表征最后样品结构性能、功能的测定. 在这里只简单介绍几种.

§10.6.1 跟踪反应过程

1. 红外光谱法(IR)

用红外光谱法可观察反应过程中特征基团的变化情况，进而估计可能的反应机理[18,33]，判断的正确与否还需其他手段来佐证. 图 10.8 是聚己内酯(poly(ε-caprolactone))与层状硅酸盐的杂化材料的 IR 图. A 是纯 PCL 的，B 是杂化样品，C 是杂化样品用溶剂反复洗以除去纯的 PCL 组分后的样品. A、B 中都有很强的—CO—特征振动在 1726cm^{-1}，如果排除 C 样品中残留 PCL 的可能，C 在 1726cm^{-1}仍然出现—CO—特征振动的原因很可能是在层状硅酸盐与 PCL 之间存在某种化学键.

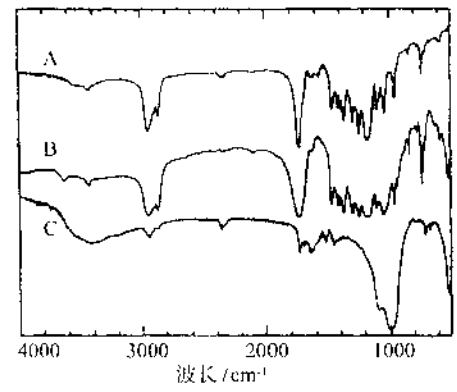


图 10.8 红外光谱
(A)聚己内酯；(B) 纳米复合材料；
(C) 洗去聚合物的纳米复合材料

2. 荧光光谱(fluorescence spectrum)[34~36]

由于荧光探针分子(见图 10.9)本身在几个埃尺寸内对局部黏度和自由体积非常敏感，可用它来研究几种凝胶体系的固化行为. 对于从溶胶-凝胶的转变，如果起始的每个溶胶的胶粒是由很致密的网络组成的，它将转动探针分子排斥在胶粒之外，所以这种探针分子几乎可以自由转动，如图 10.10 所示，转动探针仍然无法进入到网络内部，因此，在这种溶胶-凝胶过程中，转动探针几乎都被排斥在网络外面，所以荧光强度几乎不变，总是很低. 对于可聚合的溶液到凝胶的转变则与以上有所不同. 在可聚合的溶液中，分子链随时间逐渐增长，然后支化、交联，在这个过程中，转动探针分子的运动受阻，能量以辐射跃迁形式放出，出现了荧光强度最大值，随着交联反应的进行，网络变密，转动探针逐渐被排斥到网络外面. 因此，荧光强度逐渐降低. 如图 10.10、10.11 所示.

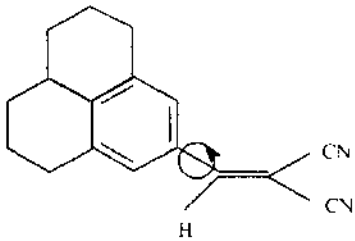


图 10.9 荧光探针分子结构

3. 核磁共振法(NMR)

通常的 sol-gel 反应中，由 TEOS 或 TMOS 出发构成后来的产物之一，NMR 法可以得到一些反应动力学的数据[37]. 以 $Si(OC_2H_5)_4$为例，它的水解产物有四种，如下：

$$Si(OC_2H_5)_4 + H_2O \rightleftharpoons Si(OC_2H_5)_3(OH) + C_2H_5OH$$

$$Si(OC_2H_5)_3(OH) + H_2O \rightleftharpoons Si(OC_2H_5)_2(OH)_2 + C_2H_5OH$$

$$Si(OC_2H_5)_2(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons Si(OC_2H_5)(OH)_3 + C_2H_5OH$$

$$Si(OC_2H_5)(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_4 + C_2H_5OH$$

如果控制反应，使之只水解而不缩合，就会有五种不同的硅化合物，通过^{29}Si-NMR 得到五种不同环境的硅的相对含量，计算动力学参数. 如果考虑缩合反应，包括生成水和醇的缩合，就会非常复杂，目前这方面的工作进行得很少. 但这是在基团水平上研究溶胶-凝胶反应过程的最有效方法.

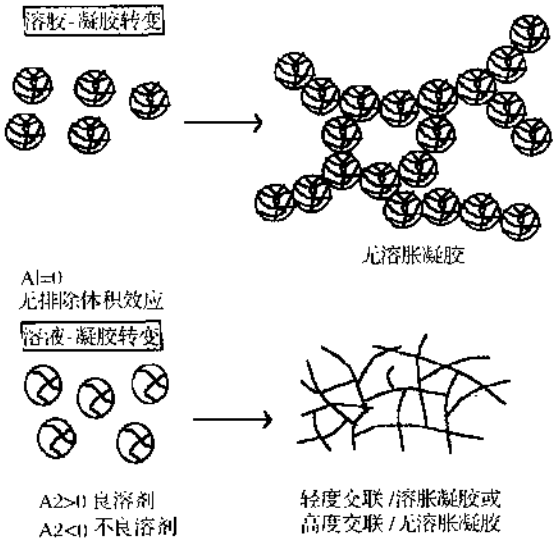


图 10.10　溶胶-凝胶转变得到的胶束凝胶
和凝胶转变得到的聚合物凝胶

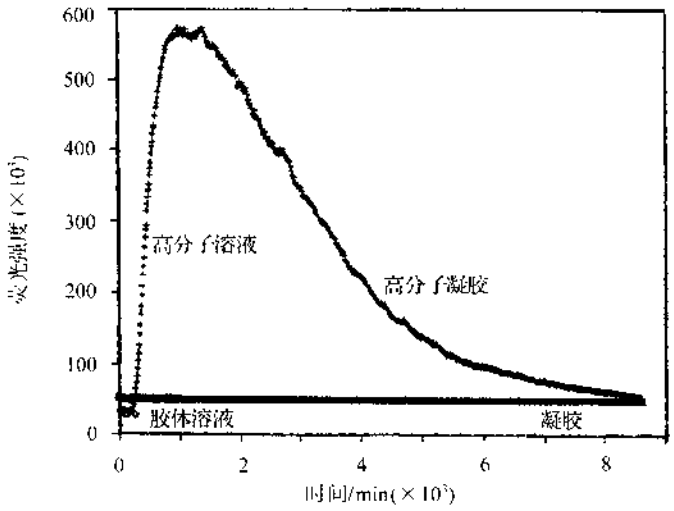


图 10.11　10% RF-water ($R/C=87$) 体系和碱催化的 10% TMOS-ethanol
体系凝胶前后荧光强度随时间变化(□TMOS-EtOH 碱催化，+ RF1087)

§ 10.6.2　结构表征

1. 小角 X 射线散射法(SAXS)

小角 X 射线散射法适合于研究尺寸在 10～10^3Å 数量级范围的与电子密度起伏有关的结构特征[38]. 由于通常的有机和无机组分的电子密度有一定差异，所以，可以通过这一方法来得到结构信息[19,39,40]. 图 10.12 是形态模型，两个无机微区间的距离由 SAXS 得到. 图 10.13 是钛酸丙酯/聚酰亚胺在三个温度下热处理后的 SAXS 图，由图可知，峰

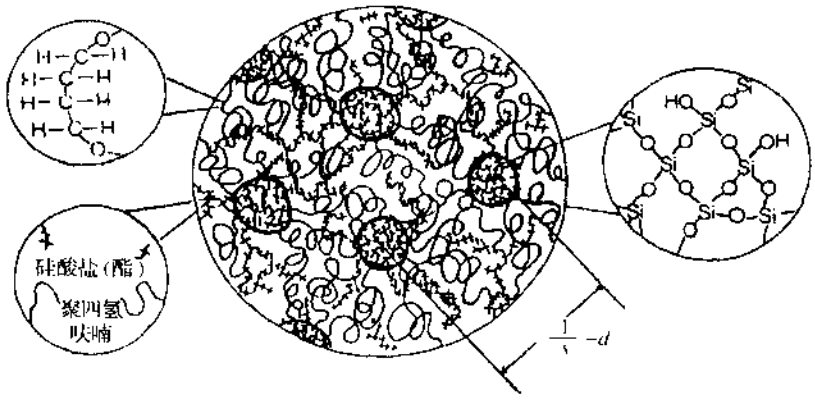


图 10.12　金属烷氧化物/聚四氢呋喃杂化材料模型

d 代表微区间的平均距离；左上角圆圈代表富含有机齐聚物的区域；左下角圆圈代表两组分(有机和无机)混合的区域；右边圆圈代表富含无机组分的区域

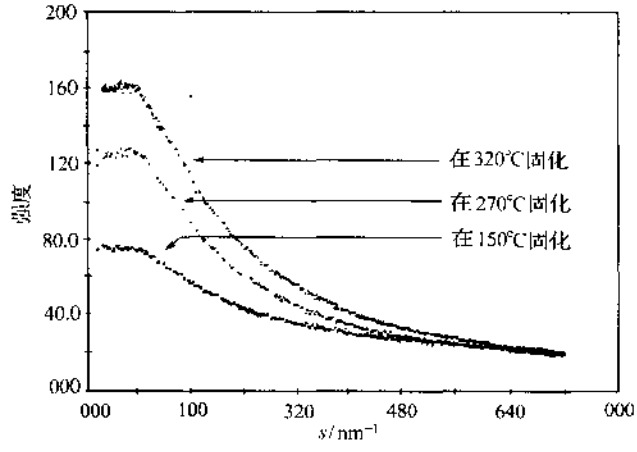


图 10.13　钛酸丙酯/聚酰亚胺杂化材料依次在三个不同温度下固化后的 SAXS 图

位没改变，只是随热处理温度的升高强度提高了，这可由图 10.14 来解释. 热处理使无机微区的质量密度加大，但并不改变两个微区中心间的距离 d，因此，不引起峰位变化，只是使强度增加. 若增加无机组分含量，将使无机微区尺寸加大，引起 d 值增加. 如果固定无机组分含量，改变高聚物的分子量，随分子量增大，d 值增加. 这是因为高聚物分子量的增加使链端基之间的距离拉大，也使无机微区的距离加大，因此 d 值增加.

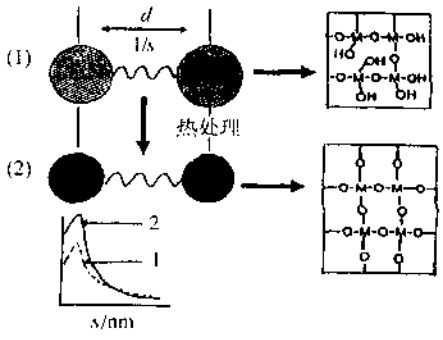


图 10.14　热处理对无机微区和微区间距离(由 SAXS 测得)的影响

2. 电子显微镜法(EM)

用电子显微镜可以直接观察杂化样品表面和内部的形态结构，尤其是透射电镜用得

更多些[41~43]，可得到粒子的形状、大小、尺寸分布等，如图 10.15 所示.

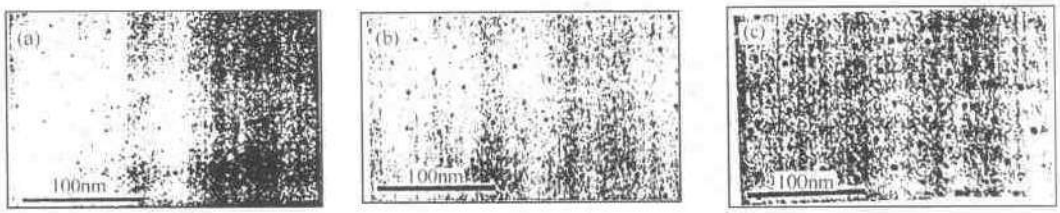


图 10.15 Au 粒子的尺寸控制
(a) 2.5nm; (b) 4nm; (c) 6nm

§10.7 结构型杂化材料

§10.7.1 加入少量一种组分改善力学性能

在杂化类型中，我们已经介绍了一种无机微粒分散在有机高分子中的情况. 这是一种很普遍地用于改善聚合物力学性能的方法，问题在于相分离的尺寸范围是多少. 对于通常的无机组分增强聚合物体系，至少在微米级以上，而杂化材料的相分离尺寸是在纳米级. 纳米级的无机组分的加入，在很低的含量下就可以显著地提高力学性能[7~12,44~46].

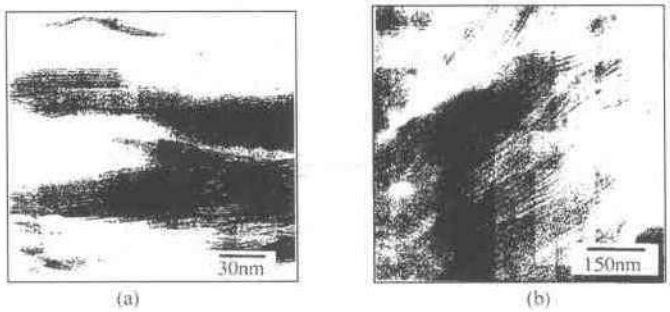


图 10.16 透射电镜照片 (a)嵌夹型杂化材料; (b) 剥离型杂化材料

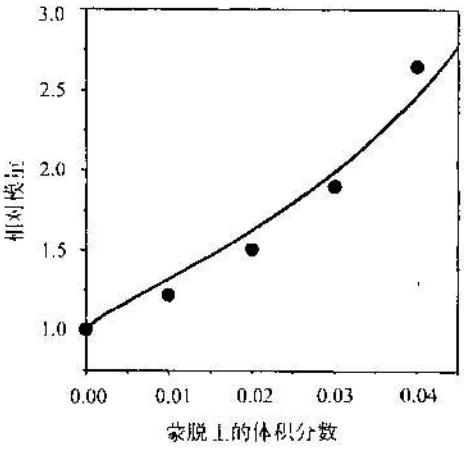


图 10.17 尼龙 6/蒙脱土杂化材料的相对模量随蒙脱土体积分数的变化

图 10.16 是杂化材料的 TEM 照片，黑线部分代表了无机组分[10]. 较常用的无机组分是云母、滑石粉、蒙脱土这些具有片层状的物质. 尼龙 6/蒙脱土的杂化材料，热变形温度由 65℃ (纯尼龙 6) 提高到 152℃ (7wt% 蒙脱土)，它的模量变化如图 10.17 所示[46].

§10.7.2 可调节的性能

无机材料的刚性大，具有高强度、高模量，而聚合物材料具有良好的塑性、韧性，易于加工. 如果使杂化材料的两组分变化，就可得到增韧的陶瓷和增强的聚合物，且性能可在这之

间变化[13~17]. 图 10.18 是无机-有机高分子杂化材料与传统的 SiO_2 增强的聚合物的应力-应变曲线的比较图，前者的最大强度可达 800MPa，且有良好的韧性，而后者的仅为 100MPa. 带有桥键的有机－无机杂化材料，通过桥的基团类型和长短以及加入的无机组分的变化来调节性能[23,25]，见图 10.5.

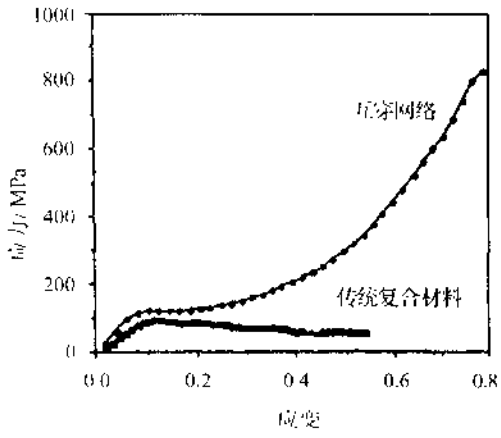


图 10.18 压缩应力-应变曲线比较，非收缩有机无机互穿网络(HEMEA/SiO_2(20%))和传统的纤维增强复合材料(HEMEA/玻璃纤维(20%))

§10.8 功能型杂化材料

§10.8.1 荧光材料

自从 Sol-gel 法首次用于将罗丹明 6G 激光染料均匀掺入 SiO_2 凝胶以来[42]，将荧光物质，例如罗丹明、香豆素等掺杂到 SiO_2 等多孔物质中，得到产生荧光的杂化材料的研究逐渐增多[48~52]. Sol-gel 法使发光物质陷于基质的微孔中，与外界处于隔离状态，避免了因环境分子的振动而产生的非辐射去激活过程，有利于提高荧光效率. 多孔基质的平均孔径可以在几十个 Å 到几千个 Å 之间控制，对荧光物质的分散尺度的控制有很宽的调节范围，此类材料在发光显示、装饰行业、激光介质等方面有应用前景.

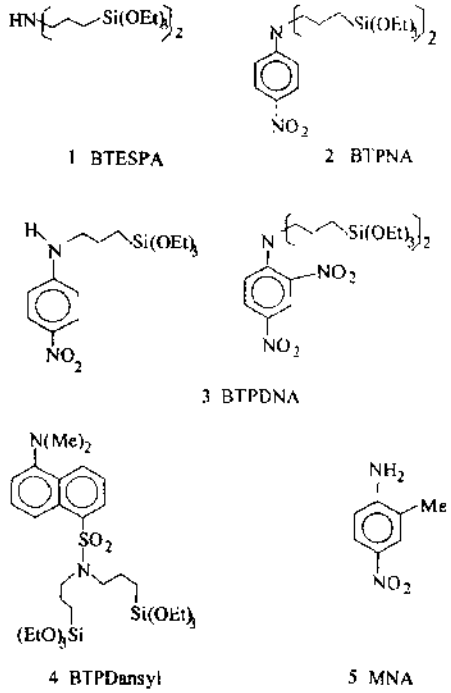


图 10.19 带有发色团的硅氧烷的分子结构

§10.8.2 非线性光学材料

非线性光学材料包括无机非线性光学晶体、有机非线性光学晶体和聚合物非线性光学材料. 无机材料具有稳定性好、不易破裂、均匀性好的特点，而有机和聚合物材料的优点在于非线性光学系数高、响应快、光学损伤阈值较高，利用 sol-gel 技术，可得到有机-无机杂化的具有非线性光学响应的干凝胶或薄膜[23,53]. 图 10.19 是带有发色团的硅氧烷的分子，它们的 $Si(OR)_3$ 基可以水解、缩合，这些分子也可以与 TEOS 起反应[54~57]，多官能单体也可单独聚合[58]或与 TEOS 共同反应杂化[59]，可先于凝胶化直接旋涂或浇铸得光学透明的干凝胶薄膜. 后来的固化是在强电场作用下使分子偶极取向，得到的薄膜与 $LiNbO_3$ 相比具有优异的光学性能和非线性光学响应和可加工性.

§10.8.3 电致发光材料

有机电致发光材料具有发光效率高、易全色大面积显示的优点，但也存在工作电压高、工作特性不稳定的缺点；无机电致发光材料虽然载流子密度高、电阻小、工作电压低，但制备工艺相对复杂. 而有机与无机复合的电致发光材料可结合二者的优点，有可能获得单一材料达不到的性能. 例如：(1) 无机半导体含有大量的载流子，有机材料具有高的发光效率，因此，电荷从无机半导体注入到有机发光层将导致有机发光层高效率的发光；(2) 在蓝色光谱区，用无机半导体构造高效发光器件比较困难，所选材料很难同时满足直接带隙结构和低阻 pn 结传导控制的需要，如果从有机空穴传输层将电荷注入到具有带隙结构的无机 n 型半导体，如 ZnSe 产生窄的蓝色发光[60]；(3) 用低阻的无机半导体代替有机电荷传输层将带来低的工作电压.

无机半导体纳米微粒由于其特殊的光电性质以及在与有机基体结合上显示出的优势，近来被用作有机/无机复合的发光器件的发光层[61~63]. Colvin 等[61]将 PPV 和 CdSe 纳米晶体结合，Dabbousi 等人[62]将 CdSe 纳米微粒分散于聚乙烯咔唑中，均得到发光颜色随电压可调的电发光器件，而且利用纳米微粒的量子尺寸效应，通过改变粒子大小获得不同颜色的电致发光.

§10.8.4 生物材料

对于无机、有机与生物材料形成的杂化材料，近两年也逐渐受到重视[64~67]. 生物材料的生物活性对环境的敏感性使与之杂化的体系受到极大的限制. 但人们不断探索这方面的体系以期得到既保持生物活性、又具有很好加工特点的杂化体系. 酒酵母(saccharomyces cerevisiae)[64]是制造酒的微生物，通过溶胶-凝胶法将它与 SiO_2 形成生物复合材料，它被包裹、固定在 SiO_2 网络中，仍发挥其生物活性，并易于与生成的酒分离，且可以反复使用多次.

§10.8.5 其他材料

导电聚合物聚苯胺进入无机-有机高分子互穿网络中[68]仍具有很高的电导率. 这种杂化材料与无机底物，例如 SiO_2 玻璃和 ITO 玻璃有很好的黏结性，是优良的电活化涂层.

磁性物质，例如 γ-Fe_2O_3 等与聚合物形成的纳米材料仍具有超顺磁性. 通常采用的聚合物是离子交换树脂[69,70]和其他交联聚合物[71,72].

TiO_2 或 ZrO_2 与聚合物制成光学波导材料[73].

§10.9 应用和前景

1. 结构材料具有适宜的力学性能，包括增强的聚合物和增韧的陶瓷将聚合物与玻璃纤维接枝或混合，当两相尺寸降到纳米范围内时，力学性能将得到极大改善.

2. 涂料. 阻隔层和抗划硬质涂料用于保护玻璃和较软的聚合物的表面. 这些涂料如果加入过渡金属氧化物微粒将改变折光指数做成光学纤维和光波导[74]，还有抗腐蚀涂料用于金属表面.

3. 光学可能是杂化材料最早应用的领域之一. 将染料、荧光染料、光致变色染料和非线性光学染料掺入基体材料中是现今很活跃的研究领域并取得了较好的结果. 杂化材料非常可能产生某种先进性能以满足高技术的需要. 例如,光致变色杂化层用于光学数据存储具有高的空间分辨率; 光波导、耦合器、光栅和透镜用于显微光学; 稳定的非线性光学材料和器件;掺杂敏感的荧光分子的粉末用作传感器,或液晶分子分散于凝胶玻璃中在电光学上应用[75]. 电致变色灵巧窗也使用了杂化材料、电活性层和电解质的性质都可调节[76~79].

4. 电子学上应用. 氧化还原靶已嵌入到杂化材料中,得到光活性、电活性材料[80]. 通过确定自扩散系数来研究溶胶-凝胶突变过程中结构的变化[81,82]. 这些性质可望制成氧化还原传感器和生物传感器.

5. 生物学上的应用. 自然界给人类创造了许多杰作,化学家也需要为人类贡献更多更好的合成材料,生物材料覆盖了许多学科也是最复杂的研究领域,杂化技术为生物材料的设计、合成提供了一个新的思想和方法必将在这一领域有所作为. 例如,蛋白质和酶的包裹,生物传感器和模拟生物分子组装等[83,84].

虽然纳米粒子所表现出来的独特的性能及其组装体系和传统材料的复合、杂化体系所表现出的特殊的功能,使其作为一种在微电子产业及信息产业具有广阔应用前景的新型材料已经越来越引起化学家、物理学家、材料学家、微电子学家的广泛关注,但是作为一门新兴的交叉科学,可以说对于纳米微粒自身性能、纳米粒子的组装特性、与其他传统材料的复合、杂化及其在电子器件方面的应用研究才刚刚处于一个起步的阶段,对于化学家来说,如何拓展更新的实验手段使均一粒径、规整结构、粒径可调纳米粒子的大批量的制备成为可能;对于物理学家来说,如何进一步的从更深入的层次来认识纳米粒子的独特的光学和电子学性能;对于材料学家来说,如何发展纳米粒子的组装体系及其与其他传统材料的复合、杂化体系从而获得新型的功能材料;对于微电子学家来说,如何更进一步的开发崭新的硅片刻蚀技术并使其与纳米粒子相结合使真正意义上的纳米微型电子器件成为可能,只有各学科的科研工作者们通力合作,纳米杂化材料作为一种新型材料才能在微电子产业、信息产业及其他领域的实际应用获得本质的突破. 随着人们思路的不断拓宽和技术的发展,杂化材料作为新兴的多学科交叉的研究领域必将在21世纪的材料家族中占有一席之地.

参 考 文 献

[1] 陈贻瑞,王建. 基础材料与新材料. 天津: 天津大学出版社,1994

[2] 张立德,牟季美. 纳米材料学. 沈阳:辽宁科学技术出版社,1994

[3] Appenzeller T. Science. 1991, 254: 1300 - 1301

[4] H. 格莱特. 崔平、方永、吴庭燧译. 纳米材料. 北京:原子能出版社,1994

[5] Dislich H. 特种玻璃. 1985, 2: 59~63

[6] Judeinstein P, Sanchez C. J. Mater. Chem., 1996, 6: 511~525

[7] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 1993, 31: 983~986

[8] Messersmith P B, Giannelis E P. Chem. Mater., 1994, 6: 1719~1725

[9] Mark J E, Lee C Y C, Bianconi P A. ed. Hybrid Organic-Inorganic Composites. ACS Symp. Ser, Washington DC, 1995, 585

[10] Shi H, Lan T, Pinnavaia T J. Chem Mater., 1996, 8: 1584～1587
[11] Krishnamoorti R, Vaia R A, Giannelis E P. Chem. Mater., 1996, 8:1728～1734
[12] Giannelis E P. Adv. Mater. 1996, 8: 29～35
[13] Novak B M. Adv. Mater. 1993, 5: 422～433
[14] Ellsworth M W, Novak B M. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 2756～2758
[15] Novak B M, Davies C. Macromolecules 1991, 24: 5481～5483
[16] Novak B M, Ellsworth M W. Mater. Sci. Eng., 1993, A162:257～264
[17] Ellsworth M W, Novak B M. Chem. Mater. 1993, 5: 839～844
[18] Huang H.-H, Wilkes G L, Carlson J G. Polymer. 1989, 30:2001～2012
[19] Wei Y, Bakthavatchalam R, Whitecar C K. Chem. Mater., 1990, 2: 337～339
[20] Chujo Y, Ihara E, Kure S, Suzuki K and Saegusa T. Makromol. Chem. Macromol. Symp., 1991, 42/43:303～312
[21] Wang S, Ahmad Z, Mark J E. Chem Mater. 1994, 6: 943～946
[22] Huo Q, Margolese D I, Ciesla U, Demuth D G, Feng P, Gier T E, Sieger P, Firouzi A, Chmelka B F, Schüth F, Stucky G D. Chem. Mater., 1994, 6 :1176～1191
[23] Loy D A, Shea K J. Chem. Rev., 1995, 95:1431～1442
[24] Schubert U, Husing N, Lorenz A, Chem. Mater., 1995, 7 : 2010～2027
[25] Loy D A, Jamison G M, Baugher B M, Myers S A, Assink R A, Shea K J Chem. Mater., 1996, 8: 656～663
[26] Jackson C L, Bauer B J, Nakatani A-I, Barnes J D, Chem. Mater., 1996, 8:727～733
[27] Wen J, Wilkes G L Chem. Mater., 1996, 8: 1667～1681
[28] Hobson S T, Shea K J. Chem Mater., 1997, 9: 616～623
[29] Judenstein P Chem. Mater 1992, 4:4～7
[30] Lakshmi B B, Dorhout P K, Martin C R. Chem. Mater. 1997, 7: 857～862
[31] Tassoni R, Schrock R R Chem Mater. 1994, 6:744～749
[32] Antonietti M, Wenz E, Bronstein L, Seregina M. Adv. Mater 1995, 7: 1000～1005
[33] Messersmith P B, Giannelis E P. Chem. Mater. 1993, 5 : 1064～1066
[34] Gebert M S, Pekala R W. Chem. Mater. 1994, 6: 220～226
[35] Dunn B, Zink J I. Chem. Mater. 1997, 9: 2280～2291
[36] Diaz A N, Lovillo J, Peinado M C R. Chem. Mater. 1997, 9: 2647～2651
[37] Doughty D H, Assink R A, Kay B D. Silicon-based polymer Science, ed. Zeigler J E, Gordon Fearon F W, ACS, Washington DC, 1990, 224:241
[38]斯坦 R S. 散射和双折射方法在高聚物织构研究中的应用. 北京:科学出版社,1983,84
[39] Rodrigues D E, Brennan A B, Betrabet C, Wang B, Wilkes G L. Chem Mater., 1992, 4:1437～1446
[40] Rodrigues D E, Risch B G, Wilkes G L. Chem. Mater , 1997, 9:2709～2719
[41] Mark J E, Ning Y-P, Jiang C-Y, Tang M-Y, Roth W C. Polymer. 1985, 26:2069
[42] Spatz J P, Roescher A, Moller M. Adv Mater 1996, 8: 337～340
[43] Martino A, Yamanaka S A, Kawola J S, Loy D A Chem. Mater. 1997, 9: 423～429
[44] Wang M S, Pinnavaia T J. Chem. Mater. 1994, 6: 468～474
[45] Lan T, Pinnavaia T J. Chem. Mater. 1994, 6: 2216～2219
[46] 吴蛟凯. 高分子纳米复合材料的结构和性能研究[学位论文]. 长春应用化学研究所. 1996
[47] Avnir D, Levy D, Reisfeld R J Phys. Chem., 1984, 88:5956～5999
[48] Reisfeld R, Jorgensen Ch K, in "Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-gel Glasses", Springer-Verlag, Berlin, 1991, 207
[49] Reisfeld R. Opt. Mater., 1994, 4: 1～3
[50] Suratwala T, Gardlund Z, Davidson K, Uhlmann D R. Chem. Mater., 1998, 10: 190～198
[51] Suratwala T, Gardlund Z, Davidson K, Uhlmann D R. Chem. Mater., 1998, 10: 199 ～209
[52] Stone B T, Costa V C, Bray K L. Chem. Mater., 1997, 9: 2592～2598

[53] Oviatt H W Jr, Shea K J, Kalluri S, Shi Y, Steier W H, Dalton L R. Chem. Mater. 1995, 7: 493 - 498
[54] Kim J, Plawsky J L, Laperuta R, Korenowski G M. Chem. Mater. 1992, 4: 249 - 252
[55] Kim J, Plawsky J L, Van Wagenen E, Korenowski G M. Chem. Mater. 1993, 5: 1118
[56] Chaput F, Richl D, Levy Y, Boilot J P. Chem. Mater. 1993, 5: 589 - 591
[57] Prasad P, Zhang Y. Chem Mater 1992, 4: 851 - 855
[58] Rubinsztajn S, Zeldin M, Fife W K. Macromolecules 1991, 24: 2682 - 2688
[59] Yang Z, Xu C, Wu B, Dalton L R, Kalluri S, Steier W H, Shi Y, Bechtel J H. Chem. Mater. 1994, 6: 1899 ~ 1901
[60] Fujita S, Yoshie T, Kohama K, Kawakami Y. Jpn. J. Appl. Phys., 1993, 32: 1691 - 1695
[61] Colvin V L, Schlamp M C, Alivisatos A P. Nature, 1984, 370: 354 ~ 357
[62] Dabbousi B O, Bawendi M G, Onitsuka O, F. Rubner M. Appl. Phys. Lett, 1995, 66: 1316 ~ 1318
[63] Yang Y, Xue S H, Liu S Y, Huang J M, Shen J C. Appl. Phys. Lett. 1996, 69: 377 ~ 379
[64] Pope E J A. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1995, 4: 225 ~ 229
[65] Dave B C, Soyez H, Miller J M, Dunn B, Valentine J S, Zink J I. Chem. Mater 1995, 7: 1431 ~ 1434
[66] Reetz M T. Adv Mater. 1997, 9: 943 ~ 954
[67] Mann S, Burkett S L, Davis S A, Fowler C E, Mendelson N H, Sims S D, Walsh D, Whilton N T. Chem. Mater. 1997, 9: 2300 ~ 2310
[68] Wei Y, Yeh J-M, Jin D, Jia X, Wang J, Jang G-W, Chen C, Gumbs R W. Chem. Mater. 1995, 7: 969 - 974
[69] Ziolo R F, Giannelis E P, Weinstein B A, O'Horo M P, Ganguly B N, Mehrotra V, Russell M W, Huffman D R. Science. 1992, 257: 219 ~ 223
[70] Vassiliou J K, Mehrotra V, Russell M W, Giannelis E P, McMichael R D, Shull R D, Ziolo R F J Appl Phys. 1993, 73: 5109 ~ 5116
[71] Kommareddi N S, Tata M, John V T, McPherson G L, Herman M F, Lee Y S, O'Connor C J, Akkara J A, Kaplan D L. Chem. Mater. 1996, 8: 801 ~ 809
[72] Kroll E, Winnik F M, Ziolo R F. Chem. Mater. 1996, 8: 1594 ~ 1596
[73] Faraggi E Z, Sorek Y, Levi O, Avny Y, Davidov D, Neumann R, Reisfeld R. Adv. Mater 1996, 8: 833 ~ 837
[74] Krug H, Sschmidt H. New. J. Chem. 1994, 18: 1125 ~ 1134
[75] Levy D, Pena J M S, Serna C J, Oton J M. J. Non -cryst. Solids, 1992, 147 ~ 148: 646 ~ 651
[76] Judeinstein P, Livage J, Zarudiansky A, Rose R. Solid State Ionics. 1988, 28 ~ 30: 1722 ~ 1725
[77] Macedo M A, Aegerter M A. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994, 2: 667 - 671
[78] Levy D. Chem. Mater. 1997, 9: 2666 ~ 2670
[79] Grate J W, Kaganove S N, Patrash S J, Craig R, Bliss M. Chem. Mater. 1997, 9: 1201 ~ 1207
[80] Sanchez C, Alonso B, Chapusot F, Ribot F, Audebert P. J. Sol-Gel Sci Technol. 1994, 2: 161 - 166
[81] Audebert P, Griesmar P, Hapiot P, Sanchez C. J. Mater. Chem. 1992, 2: 1293 ~ 1300
[82] Lev O, Wu Z, Bharathi S, Glezer V, Modestov A, Gun J, Rubinovich L, Sampath S. Chem. Mater. 1997, 9: 2354 ~ 2375
[83] Zink J I, Valentine J S, Dunn B. New. J. Chem. 1994, 18: 1109 ~ 1115
[84] Avnir D. Acc. Chem. Res. 1995, 28: 328 ~ 334

（姬相玲　蒋世春　姜炳政）

第十一章　导电高分子的化学与物理

根据导电能力的差异，物质通常可以分为导体、半导体和绝缘体. 传统的有机高分子通常不能导电，电导率一般在 $10^{-15}S\cdot cm^{-1}$ 以下，是一类绝缘体. 作为良导体的金属的电导率一般在 $10^{4}\sim10^{6}S\cdot cm^{-1}$ 之间，半导体则介于金属与绝缘体之间，其电导率一般在 $10^{-4}\sim10^{2}S\cdot cm^{-1}$ 之间. 1974 年，日本的 Shirakawa(白川英树)等偶然发现了一种制备聚乙炔自支撑膜的方法，这种聚乙炔薄膜不仅具有优良的力学强度，还有明亮的金属光泽[1]. 这一历史性的发现引起了当时在日本访问的美国 MacDiarmid 教授 (University of Pennsylvania)和 Heeger 教授(University of California at Santa Barbara)的重视，他们与 Shirakawa 等合作于 1977 年发现这种聚乙炔(polyacetylene，简写为 PA)膜经过 AsF_5 掺杂后电导率提高了 13 个数量级，达到 $10^{3}S\cdot cm^{-1}$，表明这种有机高分子是可以导电的[2]. 这个结果突破了传统的导体、半导体和绝缘体的物质范畴，迅速引起了世界范围的关注. 在短短几年内相继合成了聚对苯撑(poly-para-phenylene，简写为 PPP)、聚吡咯(polypyrrole，简写为 PPy)、聚苯硫醚(polyphenylene sulfide，简写为 PPS)、聚噻吩(polythiophene，简写为 PTh)、聚苯撑乙烯撑(polyphenylene vinylene，简写为 PPV)、聚苯胺(polyaniline，简写为 PAn)等本征型导电高分子[3]. 在随后的研究中，以 MacDiarmid 为代表的化学家揭示了聚乙炔、聚苯胺等掺杂、反掺杂产生的不寻常的碳负离子和碳正离子的化学背景. 对由此产生的许多新的物理现象，以 Heeger、Shrieffer、苏武沛等为代表的物理学家提出了孤子、极化子和双极化子概念来加以解释[4]. 化学家和物理学家密切合作，形成了一门新兴的学科——本征型导电高分子(intrinsically conducting polymer，简写为 ICP). Heeger、MacDiarmid 和白川英树也因此获得了 2000 年诺贝尔化学奖。

图 11.1 列出了一些典型绝缘体、半导体、本征型导电高分子、传统导电材料的电导率的范围，很显然本征型导电高分子的电导率基本上处于半导体范畴. 在本征型导电高分子中，聚乙炔是最早被发现的，具有接近铜的电导率，但由于它的环境稳定性一直得不到妥当解决，应用基础研究方面的工作比较薄弱. 环境稳定性较好的聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺尽管发现较晚，发展却十分迅速，目前已上升为导电高分子的三大品种. 尤其是聚苯胺，由于其合成原料易得，合成方法简单，成本远比聚噻吩和聚吡咯等低. 同时聚苯胺电导率高、环境稳定性好，还可以进行溶液和熔融加工，再加上其独特的化学、电化学性能，已成为最有应用价值的导电高分子品种[5].

尽管导电高分子科学迄今为止只有 20 余年的历史，但由于这门学科本身潜在的巨大的学术和应用价值，已经吸引了世界各国众多的科学家从事该领域的工作，取得了许多令人瞩目的研究成果. 由于篇幅所限，本文无法包容所有杰出的研究结果，但仍试图以导电高分子的发展为主线，从合成化学的角度简要介绍本征型导电高分子的合成方法及合成路线，并从高分子物理学的角度揭示导电高分子的载流子、导电机制、多层次结构与性能的关系，另外本文对导电高分子的性能与应用的关系也将作一介绍，以进一步说明导电高分子科学的学术和应用价值，最后将列出导电高分子研究中的关键问题，指出可能的解决

方法，供有志于从事该领域研究的人们参考.

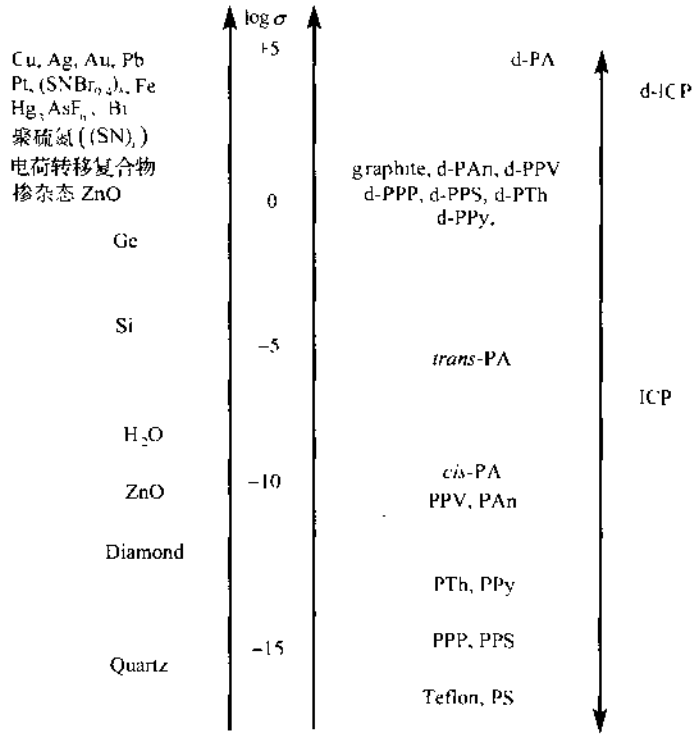


图 11.1　典型的金属、半导体、本征型导电高分子、绝缘体的电导率
(d－ICP 为掺杂态 ICP)

§11.1　导电高分子的化学

§11.1.1　导电高分子的合成化学

高分子合成化学的关键在于合理运用合成概念-目标高分子-合成方法这一主线. 导电高分子的合成化学就是具有长程共轭结构高分子的合成方法. 从结构性能-目标高分子相互反馈和提高的角度考虑，合成具有结构(构型、构象)明确规整、分子量及其分布可控的共轭高分子是整个导电高分子合成化学的核心. 上述原则不仅可从图 11.2 中清晰地表达出来，还将在导电高分子的典型合成方法上得到充分的体现.

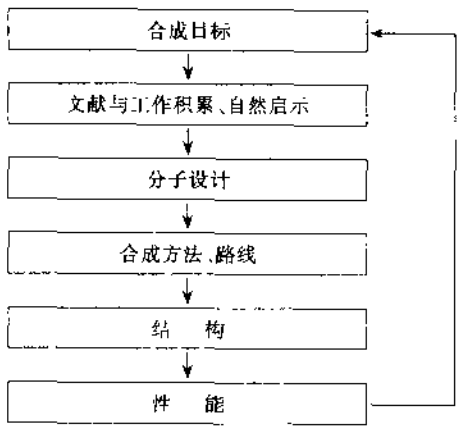


图 11.2　高分子合成化学的概念图

§ 11.1.2　本征型导电高分子的典型合成方法

本征型导电高分子可通过化学法或电化学法一步合成，也可通过预聚体路线分步合成，下面分别作简要介绍.

1. 聚乙炔

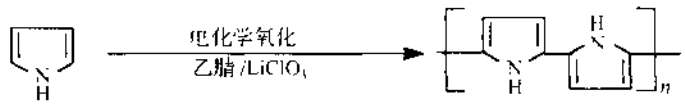
早在 1958 年，Natta 采用普通烯烃聚合的方法，通过烷基铝-四丁氧基钛催化剂合成了具有长链共轭结构的不溶不熔的聚乙炔粉末. 1974 年，日本的白川英树偶然中发现在 195K 下，通过提高催化剂浓度至烯烃聚合用量的 1000 倍，并使聚合发生在玻璃容器壁上的方法可制备力学强度高且具有金属光泽的聚乙炔自支撑薄膜. 白川英树法所得的聚乙炔 98% 为顺式结构，这种结构在 150～200℃ 下处理半小时可完全转化为更稳定的反式结构，经 AsF_5 掺杂后电导率可达 $10^3 S \cdot cm^{-1}$.

$$n(CH{=}CH \xrightarrow[\text{toluene},78℃]{Ti(OBu)_4\text{-}AlEt_3} \textit{cis}\text{-Polyacetylene}(98\%) + \textit{trans}\text{-Polyacetylene}(2\%)$$

1987 年，Naarmann 采用催化剂陈化技术获得了更高电导率的聚乙炔膜，拉伸 5－6 倍，经 I_2 掺杂后电导率高达 $10^5 S \cdot cm^{-1}$，Tsukamoto 采用改进的 Shirakawa 路线也获得了类似电导率的自支撑膜[6].

2. 聚吡咯

最初吡咯是在有机溶剂如乙腈/$LiClO_4$ 中通过电化学氧化的方法聚合生成聚吡咯.



尽管通过电化学法可制成聚吡咯自支撑膜，电导率在 $10^0 S \cdot cm^{-1}$ 左右. 但电化学方法所得的聚吡咯量较少，且聚合物中经常存在不规整偶联(非 2,5 偶联)和支化，加上聚合物本身的刚性导致聚合物很难溶解在现有的溶剂中进行溶液加工.

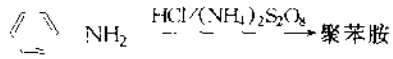
大批量的聚吡咯一般通过化学氧化聚合得到，如在水中采用化学氧化聚合法可得到电导率在 $10^0 S \cdot cm^{-1}$ 左右的聚吡咯，但同样也存在不规整偶联，影响了所得聚合物的溶解性[7].



3. 聚苯胺

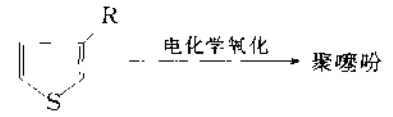
苯胺可在酸性水溶液(HCl/H_2O)或有机溶液(乙腈/$LiClO_4$)中在铂、金等金属或石墨

及其他半导体电极上采用恒电位或恒电流方法(扫描电压法)进行电化学聚合,所得的聚苯胺的电导率在 $10^0S\cdot cm^{-1}$ 左右,恒电流法所得的聚苯胺薄膜比恒电压法更均匀,品质更佳. 由于电化学方法在规模上的限制,目前更多采用如下所示的化学法获得聚苯胺. 通过控制化学聚合的条件,如单体/氧化剂比例、单体浓度、酸度、反应温度及加料方式等,可获得结构较为规整、分子量及分布可控的聚苯胺,室温电导率在 $10^0S\cdot cm^{-1}$ 左右. 本征态聚苯胺则可简单地采用 NH_4OH 反掺杂的方法得到. 化学氧化法是目前合成导电聚苯胺最主要的方法[8].



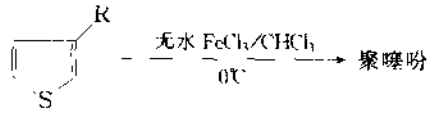
4. 聚噻吩

同吡咯一样,噻吩及其衍生物也可通过在乙腈/$LiClO_4$ 溶液中采用电化学氧化的方法得到聚噻吩:

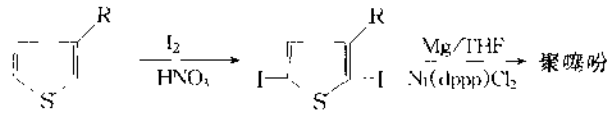


尽管电化学法可得到电导率为 $10^0S\cdot cm^{-1}$ 的自支撑聚噻吩薄膜,但其分子链内存在不规整的非 2,5 偶联和部分因支化引起的缺陷.

采用无水 $FeCl_3$ 为氧化剂,噻吩及其衍生物可在氯仿中聚合. 通过控制氧化剂/单体比例、聚合温度及水的含量,可获得分子量较高的聚噻吩. 但由于聚合反应过程中存在无规偶联,所得聚合物中仍存在许多缺陷,导致其在一般溶剂中溶解性不好. 值得指出的是,尽管绝大部分导电高分子在引入取代基后可改善其在有机溶剂甚至水中的溶解性,但这必须以牺牲电导率为代价才能实现. 但当在噻吩环上引入烷基时,不仅可以增加聚噻吩的溶解性,还能保证电导率不降低. 如聚八烷基噻吩和聚十二烷基噻吩可溶于氯仿中,电导率与母体聚噻吩相当.



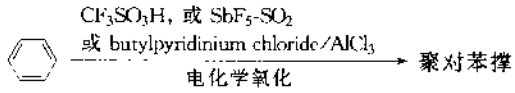
如前所述,高分子合成的一个重要推动力便是合成结构明确、规整的高分子. 具体到聚噻吩上,即为合成具有规整的 2,5 - 偶联的聚噻吩. 由此发展了如下镍催化剂偶联法:



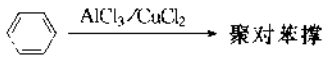
由此得到的聚噻吩中的 2,5 - 偶联结构占 98% 以上,电导率达到 $1000S\cdot cm^{-1}$,不过其分子量仍有待提高[9].

5. 聚对苯撑

尽管苯的氧化电位很高，但在强酸性介质如 CF_3SO_3H，SbF_5-SO_2 或 N－丁基吡啶盐/$AlCl_3$ 可通过电化学氧化法获得不溶不熔的聚对苯，但所得产物中成分较复杂，不能确保规整的 1,4－偶联，电化学聚合路线如下：

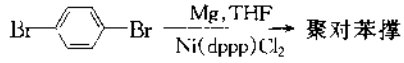


聚对苯撑也可通过 $AlCl_3/CuCl_2$ 催化偶联的路线来合成，如下：

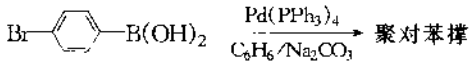


不过所得产物是不溶不熔的，主要原因是反应过程中存在支化和交联现象.

为克服 $AlCl_3/CuCl_2$ 催化偶联路线的结构规整性低的缺陷，采用如下合成路线：



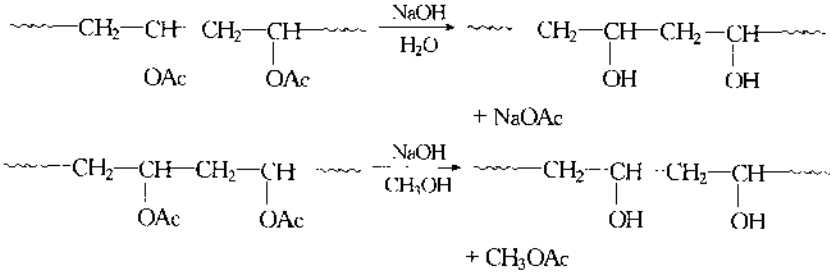
用 1,4－对二溴苯为原料，在镍催化剂作用下可获得规整的 1,4－偶联的聚对苯. 但所得聚合物的聚合度较低，一般低于 30. 主要是由于反应最初生成的苯的齐聚物是高度结晶的，极易终止聚合反应，不利于分子量的提高. 另外，有合成路线如下：



改变初始单体，如采用 4－溴－苯基硼酸为原料，钯催化剂下也能得到规整的 1,4－偶联的聚对苯. 不过同使用镍催化剂一样，用钯催化剂所得的产物聚合度也较低[10].

6. 聚对苯撑乙烯撑——预聚体路线

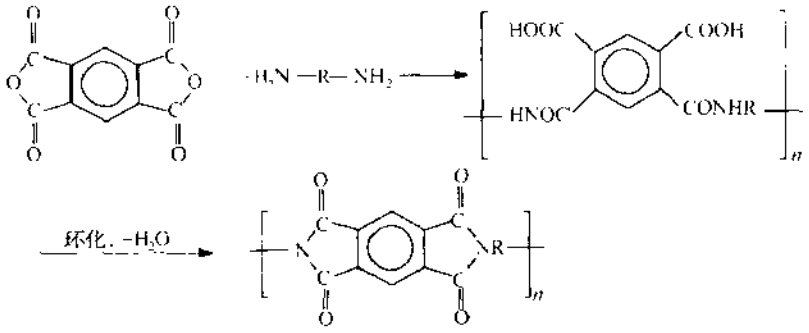
在有机高分子的合成中，预聚体路线是很重要的. 尤其是对无法通过直接聚合得到的聚合物，或最终产物不能进行溶液或熔融加工的聚合物，只能先做成可加工的预聚体，再做成最终聚合物. 最常见的如聚乙烯醇，其合成路线如下：



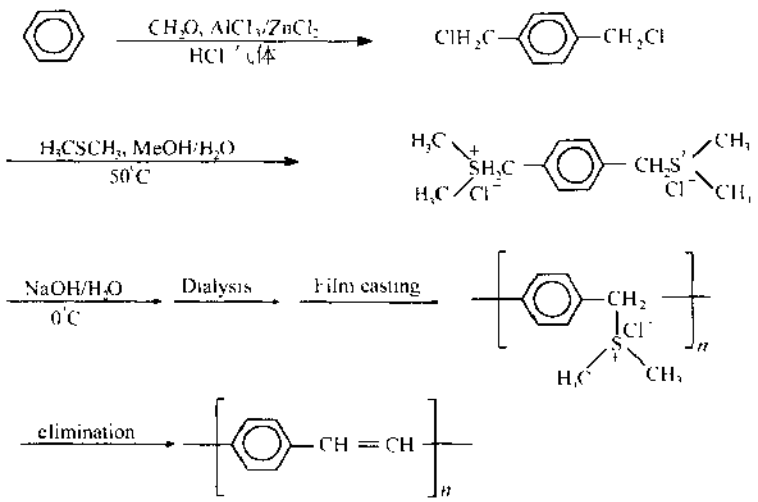
由于乙烯醇单体是不能稳定存在的，通常是先合成聚乙酸乙烯酯，然后采用碱催化水解或醇解的方法制备最终的聚乙烯醇[11].

另一个典型的预聚体路线是聚酰亚胺的合成. 由于普通的聚酰亚胺不溶不熔，难以加工，因此一般先做成可溶的聚酰胺酸，浇铸成膜后再在 170～300℃下闭环形成聚酰亚

胺，具体如下[12]：



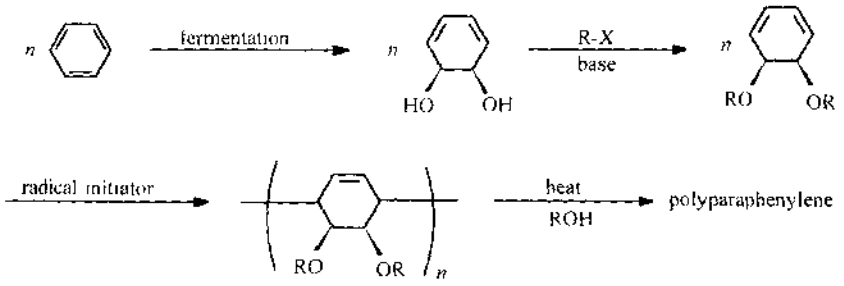
在导电高分子中，最典型的预聚体合成路线是聚对苯撑乙烯撑的合成．如下为从苯开始的路线图，由于最终产物聚对苯撑乙烯撑不溶不熔，因此在合成时一般先做成可溶的硫鎓盐，随后再通过消除反应除去硫鎓离子而形成最终产物[13]．



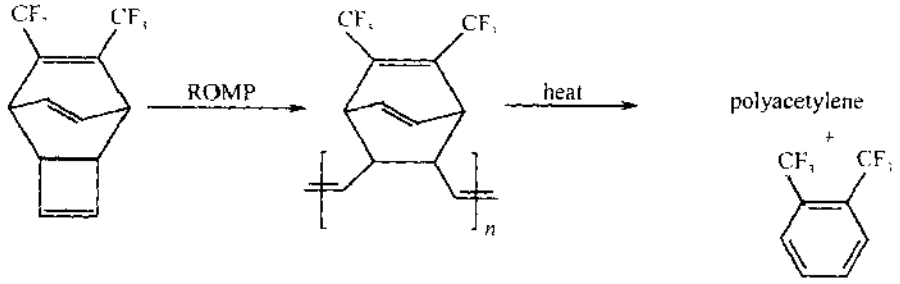
另外从合成规整结构的聚合物出发，也发现一些导电高分子可通过预聚体路线来合成．如图 11.3(a)所示的聚对苯撑合成就是首先利用微生物发酵使苯转化为 3,5－二烯－1,2－环己二醇，后者经酯化后采用自由基方法在有机酸催化下聚合成可溶的结构规整的中间体，最后通过加热消除酯基形成结构规整的聚对苯撑．最终产物在热处理后催化剂残留量低于 1%[14]．

由于合成聚乙炔所用的乙炔气体在运输和具体操作中均存在许多不便，因此人们采用三氟甲基取代的乙炔三聚体为反应单体，即如 11.3(b)所示的 Durham 合成路线制备聚乙炔．第一步先通过开环易位聚合形成可溶性聚乙炔衍生物，最后通过消除 1,2－双三氟甲基苯形成聚乙炔薄膜[15]．

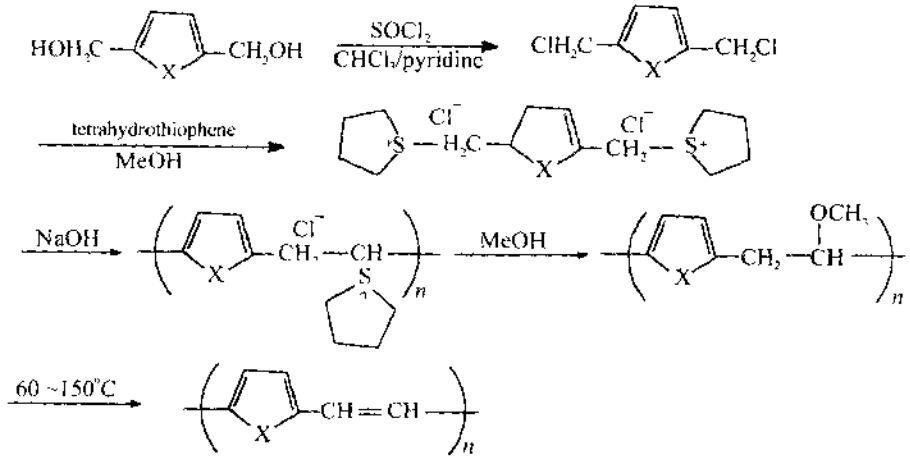
聚杂环乙炔(聚噻吩乙炔和聚呋喃乙炔)的合成也是通过如图 11.3(c)所示的预聚体路线合成的，在合成可溶的硫鎓盐后通过加热消除 CH_3OH 而形成最终的聚合物[16]．



(a) 生物发酵路线合成聚对苯撑



(b) Durham 路线制备聚乙炔

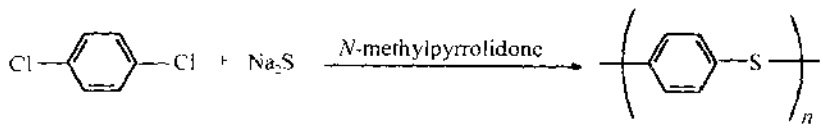


(c) 聚杂环乙炔的预聚体合成路线

图 11.19

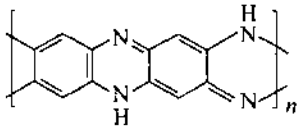
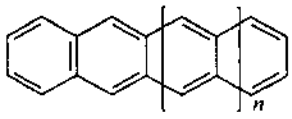
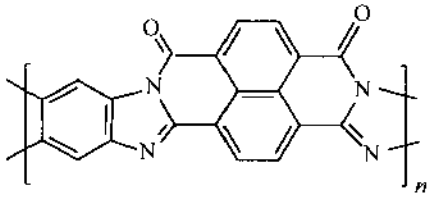
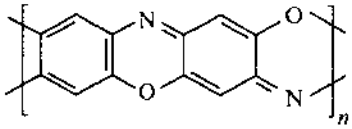
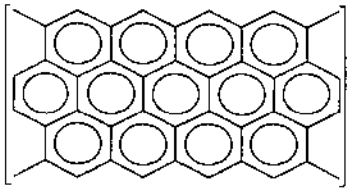
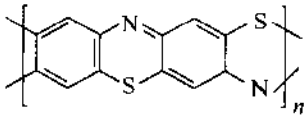
7. 其他导电高分子

聚苯硫醚是共轭高分子中比较特殊的一种，目前荷兰 Phillips 公司大批量生产的商品“Ryton”主要是采用如下所示的对二氯苯和硫化钠在 *N*－甲基吡咯烷酮中缩聚的方法得到的[17].



此外，典型的共轭高分子还有梯形高分子，它们一般通过 Diels－Alder 加成反应或高温成环反应获得，由于篇幅所限，表 11.1 仅列出一些典型的结构简式，详细的合成方法可参考相关的参考文献[18].

表 11.1　一些典型梯形聚合物的结构简式

梯形聚合物	名　称
	聚喹噁啉 polyquinoxaline
	聚并苯(一维) polyacene(1 dimension)
	聚咪唑并喹啉 imidazoisoquinoline
	聚吩噁嗪 polyphenoxazine
	聚并苯(二维) polyacene(2 dimension)
	聚吩噻嗪 polyphenothiazine

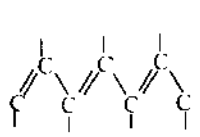
8. 导电高分子合成化学的问题及发展趋势

上面仅以母体导电高分子为主线简要叙述了导电高分子的典型的合成方法，相关的导电高分子的衍生物的合成基本上可参照其母体的合成路线. 在此需要强调的是，尽管目前已采取了多种措施来合成结构规整的导电高分子，不过由于导电高分子在合成过程

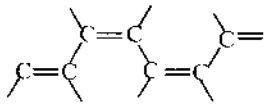
中存在多个活性点，往往很难得到规整偶联、分子量及分布可控的导电高分子．因此获得精确结构（长度、构型、构象）的导电高分子仍将是导电高分子合成化学的一大难点．此外，由于共轭高分子本身的老化、掺杂剂与导电高分子的作用受环境及时间的影响等问题，获得高稳定性的导电高分子也具有十分重要的价值．当然，从导电高分子本身考虑，由于目前理论上已证明导电高分子如聚乙炔的电导率可超过金属铜，达到 $10^6 S\cdot cm^{-1}$，因此合成高电导率的导电高分子是有很大的发展空间的[19]．综上所述，目前导电高分子合成化学的研究方向可归结为合成精确结构、环境稳定性好且具有高电导率的导电高分子．

§11.2　本征型导电高分子的载流子

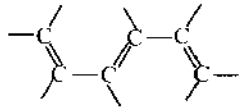
聚乙炔是结构最简单的导电高分子，它是由 CH 单元组成的准一维结构的共轭高分子，主链上含 C—C 单键及 C═C 双键，单键长 1.45Å，双键长 1.35Å，每个碳原子为 sp^2p_z 杂化．按双键、单键两端的两个 H 的位置，聚乙炔具有如下几种异构体：



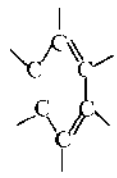
反－反式



顺－反式



反－顺式



顺－顺式

其中反－反式和顺-反式异构体是常见的两种异构体，后两种异构体尽管已从理论和实验上均得到证实，但其稳定性太差．反－反式即为文献上常见的反式异构体，顺－反式即为文献上常见的顺式异构体．反式异构体是热力学稳定状态，顺式仅在低温下存在，如－78℃下采用白川法合成的聚乙炔主要为顺式结构．温度升高则发生顺反异构化，在150℃以上加热几分钟或更长的时间，可使顺式异构体全部转变为反式异构体．

典型的白川法聚乙炔膜的厚度可在 0.1μm 至 0.5cm 间变化，膜中含许多直径在 20nm 左右的细纤维，膜的表观密度为 $0.4 g\cdot cm^{-3}$，而其实际密度为 $1.2 g\cdot cm^{-3}$，因此薄膜中的纤维间的空隙很大，表面积可达 $60 m^2\cdot g^{-1}$，X 射线研究表明，聚乙炔薄膜结晶度很高，达到 80%．在聚乙炔晶体中，链间耦合能仅为 0.1eV，远低于链内相邻碳间的耦合能（2.0－2.5eV），因此聚乙炔可视为准一维体系．由于链间耦合很弱，使得杂质很易在链间移动，因此容易进行掺杂．又由于链内耦合很强，杂质很难取代原来的碳而插入到碳链中，因此杂质只能处于链链间隙中，从而掺杂并不影响聚乙炔链的完整性．因此聚乙炔的掺杂是可逆的，这与一般半导体的插入式掺杂是不同的[20]．

由于聚乙炔中的碳为 sp^2p_z 杂化，每个碳提供一个可导电的价电子．但其室温导电率却仅有 $10^{-10} S\cdot cm^{-1}$，这主要是由于聚乙炔与普通的三维立体结构的碱金属不同，是准一维结构材料．而一维结构材料如 TaS_3，TTF－TCNQ（四硫富瓦烯－四氰基对苯醌电荷转移复合物）的载流子由于在低温下难以克服存在的能隙而不导电，必须在一定温度以上热能大到足以克服存在的能隙时才能变为导体．

一维结构材料的这种由绝缘体到导体的转变称为 Peierls 相变．Peierls 相变温度与一

维结构材料的能隙有关，能隙越大，相变温度越高，TaS_3 及 TTF－TCNQ 的能隙很低，其相变温度低于室温．但聚乙炔的能隙高达 1.5～1.8eV，相变温度高达数千度，而此时聚乙炔早已分解．故聚乙炔必须经过掺杂才能导电．

早在 20 世纪 50 年代，Peierls 便指出一维结构材料存在 Peierls 不稳定性，即原来等距离排列的一维晶格能量较高，是不稳定的，其原子一定要发生位移，位移后可使体系能量降低[2]．对于聚乙炔，由于能带是半充满的，碳原子会发生这样的位移，所有奇数碳向左（右）移动，偶数碳随之向右（左）移动，理论计算和实验测得碳原子位移约 0.04Å，从而形成长短键，并且两个相邻的原子形成了一个新的原胞．这种两个原子配对组成新原胞的过程称为二聚化．由于奇偶数碳原子移动的方向的不同，反式聚乙炔可存在两种能量相同的二聚化的基态，因此其基态是兼并的，在后面将会看到这使得反式聚乙炔中能形成孤子．

传统的金属和半导体中，电子或空穴是主要的载流子，电子或空穴具有电荷（$\pm e$），还有自旋（$s=\hbar/2$）和自旋磁矩（$\boldsymbol{M}=e\hbar/2mc$）．对聚乙炔而言，如前所述，它只有掺杂才能导电．实验发现，如以金属钠掺杂反式聚乙炔，当掺杂浓度低于 1%时，存在较高的磁化率，但掺杂浓度高于 1%以后，直至达到 6%均检测不到磁化率，掺杂浓度超过 6%以后则能检测到磁化率．在后面的叙述中将会看到掺杂浓度低于 1%时产生的载流子主要是极化子．

这里主要探讨掺杂浓度在 1%～6%时的载流子的性质．由于掺杂浓度达到 6%时聚乙炔的电导率已从 $10^{-10}S\cdot cm^{-1}$ 增加到 $10S\cdot cm^{-1}$，因此体系中必定存在载流子，该载流子既无自旋也无自旋磁矩．因此聚乙炔中的这种载流子既不是电子也不是空穴．针对这个异常现象，Schrieffer，Su 及 Heeger 于 1979 年提出了著名的 SSH 理论，该理论认为聚乙炔中的这种载流子是孤子（soliton）．孤子的概念来源于“孤波”，如同声子在水中的传播一样，孤子具有类似“粒子”的性质，具有如下三个特性：

1）定域性：波形局限在比较小的范围内，形成孤立的波峰，在此范围以外，波幅迅速变为 0，因此波动的能量也定域在该有限范围内．

2）稳定性：孤波的波形和传播速度在传播过程中保持不变．

3）完整性：两个孤波碰撞后，每个孤波仍恢复为原来的形状（仅位相发生变化），并按原来的速度传播．

在聚乙炔中主要是畴壁（domain wall）型的孤子，大约每 15 个碳原子含有一个孤子，能携带正、负电荷，其数值等于电子或空穴的电量，但没有自旋和自旋磁矩．理论计算表明其质量大约是电子质量的 6 倍．孤子在聚乙炔链上移动时，形成电流．孤子的能级在导带和价带中间，约为 0.7eV，这个能级与光致吸收光谱的实验结果是一致的，这也是 SSH 理论的成功之处．

对聚乙炔而言，在原来的均匀基态 A（B）相中激发产生孤子，就要使其中的一段变为 B（A）相，此时将出现两个过渡区，如图 11.4 所示．

这两个过渡区代表台阶型的正、反孤子，文献上也称正、反扭结（kink 和 antikink）．由于 A 相和 B 相是相互对称的，因此正反孤子中的原子分布也是对称的．孤子可以失去一个电子带正电而成正孤子，得到一个电子带负电而成负孤子．孤子、正电孤子和负电孤子的能级如图 11.5 所示．

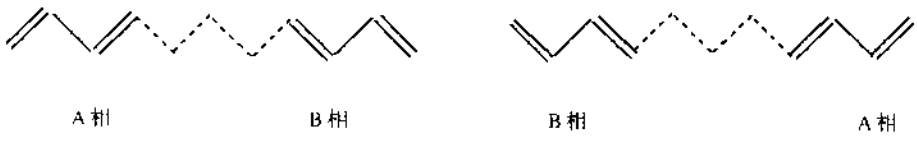


图 11.4　聚乙炔的两个兼并基态

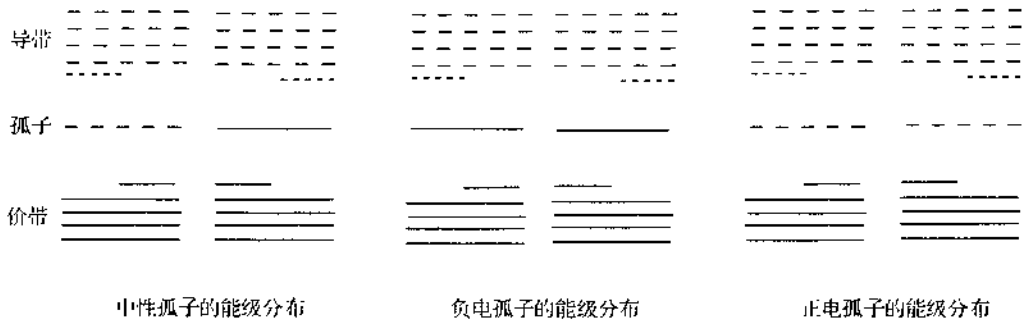


图 11.5　中性孤子、负电孤子及正电孤子的能级分布
——充满电子的能级；- - - -未填满电子的能级

表 11.2　各种载流子的电荷与自旋

载流子	电荷	自旋
中性孤子	0	±1/2
正电孤子	e	0
负电孤子	-e	0
电子	-e	±1/2
空穴	e	±1/2

由图 11.5 可总结各种载流子的电荷与自旋的关系如表 11.2 所示：

理论计算表明，每个电子或空穴的激发能是 Δ（Δ 为价带与导带的能隙），而每个孤子或反孤子的激发能为 $2\Delta/\pi$，小于电子或空穴的激发能，因而先出现的载流子是孤子/反孤子，而不是电子或空穴.

必须指出，孤子和电子（或空穴）在激发形式上有根本差别. 一般地，产生一个电子或空穴只需将一个电子从价带激发到导带中，原子的晶格结构及电子的能带结构都不改变. 当产生一个孤子时，除了使一个电子从价带跃迁到能隙中央的孤子能级外，原子的晶格结构也发生变化，出现了畴壁，同时电子的能带结构也发生了变化（价带和导带中的每种自旋各减少了半个状态）. 因此产生一个孤子要引起整个原子晶格和所有的电子状态的改变，可以说孤子是一种“集体激发”，是所有电子和整个原子晶格协同作用的结果.

由于孤子与反孤子是同时存在的，两者间存在相互作用. 又由于它们各有三种带电状态，因此按总电荷可划分为三类不同的情况.

1）总电荷为 0：此时孤子与反孤子带异号电荷，或均为中性孤子. 由于带异号电荷的孤子相互吸引使其不断靠近，最后相互湮灭，因此这种带电状态的孤子-反孤子对不能稳定存在.

2）总电荷为 $\pm 2e$：此时孤子与反孤子带同号电荷，相互排斥，而成为两个独立的畴壁.

3）总电荷为 $\pm e$：此时孤子与反孤子一个荷电，另一个为中性孤子. 当距离较远时两者相互吸引，距离太近则相互排斥，因此存在一个平衡距离，其能级存在一个极小值，理论

计算表明该极小值为 $2^{3/2}\Delta/\pi$. 此时形成一个束缚态,即极化子.

因此只有当总电荷为 $\pm e$ 的孤子－反孤子对才能形成稳定的束缚态. 在反式聚乙炔中极化子的电荷只能是 $\pm e$,不存在中性或带 $\pm 2e$ 的极化子. 对极化子有两个分立的能级,一个是 $2^{1/2}\Delta/\pi$,另一个是 $-2^{1/2}\Delta/\pi$,是从孤子和反孤子的两个定域状态中产生的. 因此极化子的激发能为 $2^{3/2}\Delta/\pi$,高于孤子的 $2\Delta/\pi$,但低于电子或空穴的 Δ,也小于孤子－反孤子的激发能 $4\Delta/\pi$.

极化子有电子极化子和空穴极化子两类,如图 11.6 所示.



(a) 空穴极化子的电荷和自旋　　(b) 电子极化子的电荷和自旋

图 11.6　荷电极化子的电荷与自旋

从空穴或电子极化子电荷和自旋图可以看出,极化子具有 $\pm e$ 的电荷,自旋为 $\pm 1/2$,因此极化子具有正常的电荷－自旋关系. 按照各种元激发能的大小我们列出如下的顺序:孤子(反孤子)<极化子<电子(或空穴)<孤子－反孤子对<电子－空穴对.

极化子的存在已被反式聚乙炔的电导率与磁化率的实验所证实. 前面曾叙述了当掺杂剂浓度低于 1%时,聚乙炔具有较高的磁化率. 其原因可从各种载流子的激发能的大小加以分析. 由于孤子－反孤子对总是同时存在的,因而尽管极化子的激发能高于孤子或反孤子,但却低于孤子－反孤子对的激发能,也低于电子或空穴的激发能,因此在掺杂时最先产生的载流子是极化子,它具有自旋和电荷. 因而能检测出磁化率. 当掺杂率进一步提高时,由于聚乙炔碳链上杂质浓度增大,每条链上可提供或接受 2 个电荷,而聚乙炔中的一个极化子不能带 2 个电荷. 因此这两个电荷必将激发出两个元激发,此时,孤子－反孤子对的激发能均比两个极化子或两个电子或空穴低,因此主要的载流子变为孤子,由于孤子无自旋,故检测不到磁化率. 掺杂率超过 7%以后,每个碳链上的电荷进一步增加,极化子又成为主要的载流子,因此可同时检测到电导率及磁化率.

值得指出的是,只有当聚合物中存在兼并的基态时才有可能形成孤子. 对于非兼并基态的共轭高分子,将主链上的单双键交换,能级将发生变化,如图 11.7 所示.

理论计算表明,聚噻吩、聚对苯撑和聚吡咯中的 B 相每个单元比 A 相每个单元分别高 67.3、84.1 和 60.2kJ·mol^{-1}. 对聚苯胺而言,由于存在不同的氧化状态(完全还原态 A_1 和中间氧化态 A_2),情况较为复杂,但从能隙上看,A_1 和 A_2 相的能隙均约 3.6eV,而 B 相能隙则约为 1.4eV,与聚乙炔十分相近,因此 B 相能级还是比 A 相高得多[22].

孤子－反孤子对不能分离成相互独立运动的孤子和反孤子,它们将一直处于束缚态中. 当孤子和反孤子带同号电荷时,它们之间存在排斥力,但这种排斥力也不能使孤子与反孤子分开而独立运动,此时该束缚态带 2 个电荷,也称为双极化子. 理论计算表明,极

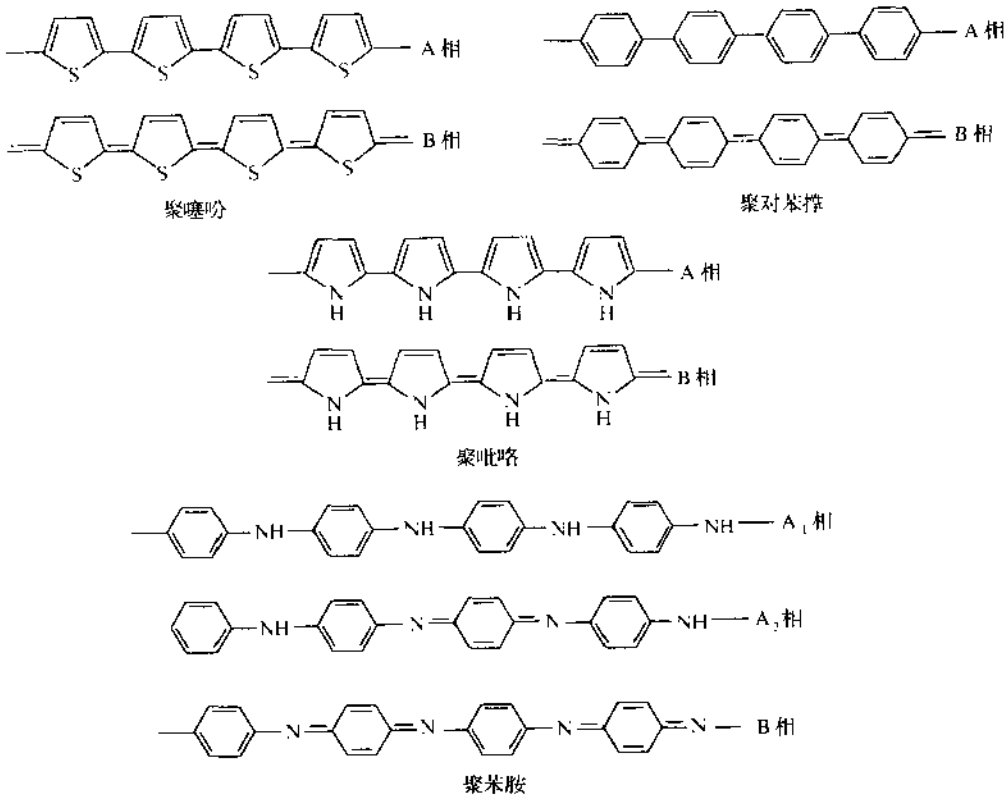


图 11.7　非兼并基态共轭高分子的不同基态的结构

化子的质量远高于孤子，如聚苯胺中的极化子质量可达到电子质量的 60 倍以上，因此其迁移速率远比电子的低[23].

综上所述，在导电高分子中存在孤子、荷电孤子、极化子和双极化子等多种载流子，这些载流子的不同特性决定了导电高分子的载流子传输、电导率、磁化率及导电机制等与常规的金属和半导体是不同的，通过理论和实验的相互促进，形成了一门新兴的学科——导电高分子科学.

§11.3　本征型导电高分子的掺杂及掺杂态结构

导电高分子的能隙较大，如聚乙炔的能隙为 1.5～1.8eV，聚噻吩的能隙约 2.0eV，聚吡咯、聚苯胺的能隙超过 3eV，即使是目前被认为能隙最低的聚异硫茚(polyisothianaphene)的能隙也在 1.0eV 左右，其由绝缘体到导体的转变(Peierls 相变)温度均在数千度以上，因此常温下一般是绝缘体，必须经过掺杂才能导电.

导电高分子的掺杂概念来源于无机半导体，但与无机半导体的掺杂有本质区别，主要有：

1) 掺杂率：导电高分子的掺杂率在 1%～50%，通常超过 6%才有较高的电导率，而无机半导体的掺杂率是 10^{-6}级.

2）掺杂后的载流子存在形式：掺杂剂掺杂导电高分子后，在导电高分子中形成孤子、荷电孤子、极化子和双极化子等各种载流子，同时掺杂剂本身形成了带正电或负电的对离子依附在导电高分子链上．而无机半导体掺杂后形成了电子或空穴两种载流子．

3）掺杂后的结构：导电高分子掺杂后主链原子发生了位移，但掺杂剂不能嵌入到主链原子之间，只能存在于导电高分子的主链与主链之间．而无机半导体的掺杂剂是嵌入到无机半导体的晶格中．

适用于导电高分子的掺杂剂很多，主要有卤素、Lewis 酸、质子酸、过渡金属卤化物等给体型掺杂剂及碱金属、氨、季铵盐等给体型掺杂剂，具体如表 11.3 所示。

表 11.3　典型掺杂剂类型

受体型	卤素	Br_2, Cl_2, I_2
	Lewis 酸	BF_3, PF_5, SbF_5, AsF_5
	（电化学掺杂）	(BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-)
	质子酸	HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, HCl, HF, FSO_3H, CF_3SO_3H, CH_3SO_3H, $C_{12}H_{25}-p-C_6H_4\cdot SO_3H$
	过渡金属卤化物	$FeCl_3$, $MoCl_5$, WCl_5, $SnCl_4$, MoF_5, RuF_5, $TaBr_5$, SnI_4
	有机分子	TCNQ, TCNE, C_{60}
给体型	碱金属	Li, Na, K, Cs
	氨	NH_3
	季铵盐	四乙基铵(TEA^+)，四丁基铵($TBuA^+$)

根据掺杂过程中是否发生电子得失，导电高分子的掺杂可分为氧化还原掺杂和非氧化还原掺杂两类．绝大部分导电高分子的掺杂伴随电子得失，因此属于氧化还原掺杂．到目前为止，仅发现聚苯胺的质子酸掺杂无电子得失，因此聚苯胺是惟一可以进行非氧化还原掺杂的导电高分子．下面分别以聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺为例说明导电高分子的氧化还原掺杂及非氧化还原掺杂．

§11.3.1　导电高分子的氧化还原掺杂[24]

聚乙炔可以采用各种受体型和给体型掺杂剂进行掺杂，受体型掺杂剂掺杂后得到碳正离子（正电孤子），这类掺杂剂中最常用的是碘和 AsF_5．在碘掺杂的聚乙炔中，通过 Mossbauer 波谱和 Raman 光谱证实碘以 I_3^- 和 I_5^- 存在，轻度掺杂时以 I_3^- 为主，所带的电荷为 −0.83，深度掺杂时以 I_5^- 为主，所带电荷为 −0.77．

$$(CH)_x + (ym/2)I_2 \longrightarrow [C^{my+}H(I_m^-)_y]_x$$

其中，m 为 3 或 5．

AsF_5 掺杂聚乙炔情况较为复杂，AsF_5 主要以 $As_2F_{10}^-$、AsF_6^-、$HAsF_6^-$ 等形式存在．如下：

$$(CH)_x + yAsF_5 \longrightarrow (C^{y+}H(As_2F_{10}^-)_{y/2})_x$$

$$2(CH)_x + 3xyAsF_5 \longrightarrow 2(C^{y+}H(AsF_6^-)_y)_x + xyAsF_3$$

给体型掺杂剂掺杂后得到碳负离子（负电孤子），这类掺杂剂中最常用的是碱金属 Li，K，Na 和氨，所得的导电聚乙炔电导率在 $10-10^2 S\cdot cm^{-1}$ 之间．Na 掺杂导电聚乙炔的

结构简式如下：

$$(CH)_x + yNa \longrightarrow (C^{y-}H(Na^+)_y)_x$$

掺杂态聚乙炔具有掺杂－反掺杂的可逆性，如受体型掺杂剂(如 I_2)掺杂的聚乙炔，可被给体型掺杂剂(如 Na 等)反掺杂. 这种掺杂－反掺杂的可逆性是本征型导电高分子的共性之一，在聚苯胺(酸掺杂－碱反掺杂)、聚噻吩($FeCl_3$、$HClO_4$ 或 I_2 掺杂－NH_3 反掺杂)、聚吡咯($HClO_4$ 或 I_2 掺杂－NH_3 反掺杂)中均存在类似的特性.

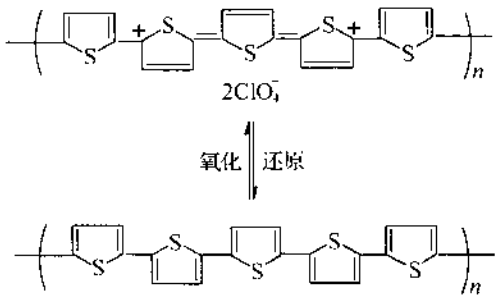


图 11.8 $HClO_4$ 掺杂(电化学掺杂)聚噻吩的结构简式

聚噻吩可通过 $FeCl_3$ 或 $HClO_4$ 等进行氧化还原掺杂，形成碳正离子(极化子)，如图 11.8 所示. 所得聚噻吩的电导率在 $10\sim10^3 Scm^{-1}$之间，电导率的大小取决于掺杂率及本征态聚噻吩的结构.

聚吡咯也可用 $HClO_4$ 进行氧化还原掺杂，形成碳正离子，如图 11.9 所示. 所得导电聚吡咯的电导率在 $10\sim10^2 S\cdot cm^{-1}$之间.

本征态聚苯硫醚在掺杂前是典型的绝缘体，电导率低于 $10^{-16}S\cdot cm^{-1}$，由于其加工性优良，被广泛用于绝缘的热塑性工程塑料. X 射线衍射分析表明聚苯硫醚中芳环—S 键之间成 110°角，相邻的芳环是相互垂直的. 值得指出的是，在 AsF_5 或 SO_3 深度掺杂后，其分子的主链结构发生明显变化，最终形成了聚苯并噻吩，电导率为 $1\sim10 S\cdot cm^{-1}$，其掺杂过程及相应的极化子结构如图 11.10 所示[25].

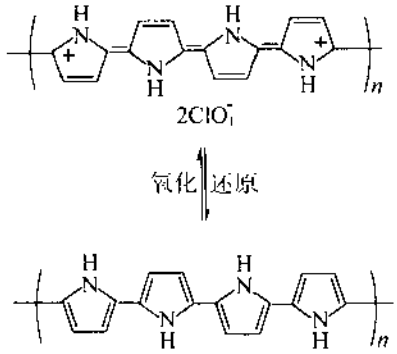


图 11.9 $HClO_4$ 掺杂聚吡咯的结构简式

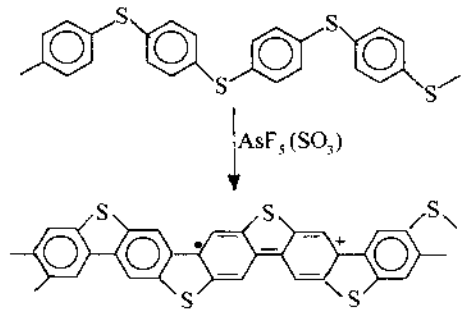


图 11.10 聚苯硫醚本征态及掺杂态结构

§ 11.3.2 质子酸掺杂

根据其氧化程度的不同，聚苯胺具有多种氧化态，图 11.11 列出了相应的结构简式. 这些氧化状态有：全苯式即全还原态(leucoemeraldine)、单醌式(protoemeraldine)、双醌式即中间氧化态(emeraldine)、三醌式(nigraniline)、四醌式即全氧化态(pernigraniline)聚苯胺. 其中可稳定存在的氧化状态有全还原态、中间氧化态和全氧化态聚苯胺三种形

式[26]，见图 11.11.

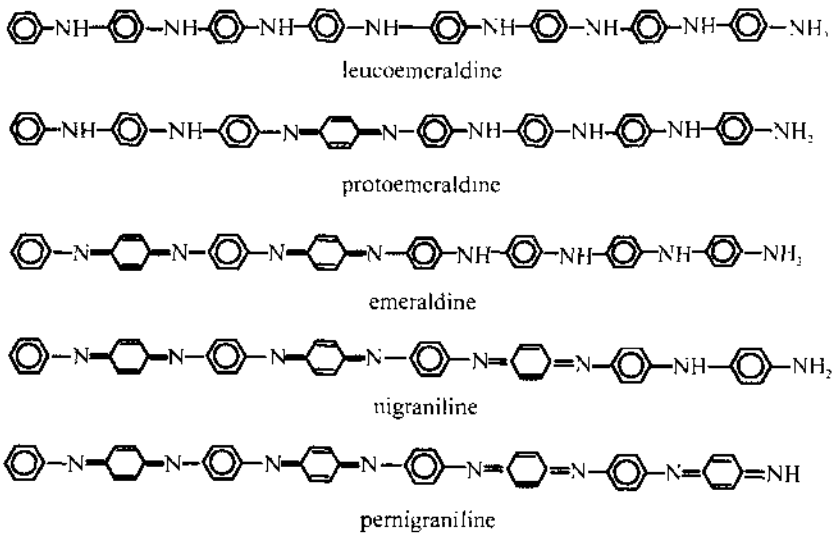


图 11.11　聚苯胺的几种结构简式

在上述几种可稳定存在的氧化态中，只有中间氧化态的聚苯胺可进行质子酸掺杂而获得高电导率的导电高分子. 以 HCl 掺杂中间氧化态聚苯胺为例，整个掺杂反应的过程如图 11.12 所示[27].

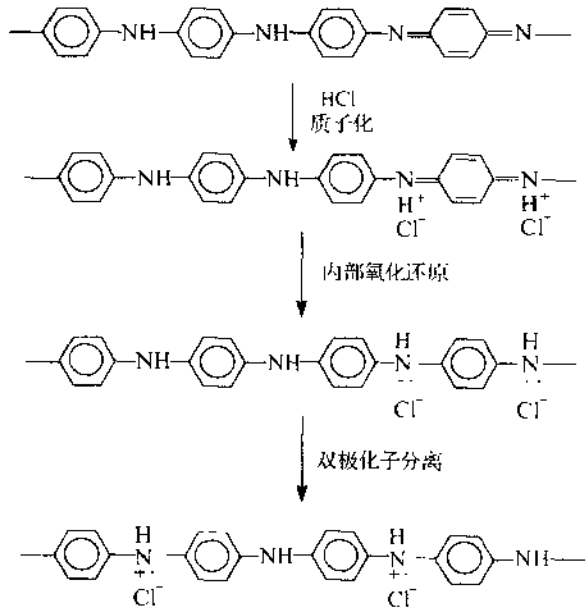


图 11.12　中间氧化态聚苯胺的质子酸掺杂

此外，全还原态聚苯胺必须采用氧化掺杂才能获得导电态聚苯胺，全氧化态聚苯胺必

须采用还原掺杂如碱金属离子注入掺杂得到导电态聚苯胺. 因此聚苯胺的整个掺杂图像可总结到图 11.13 中[28].

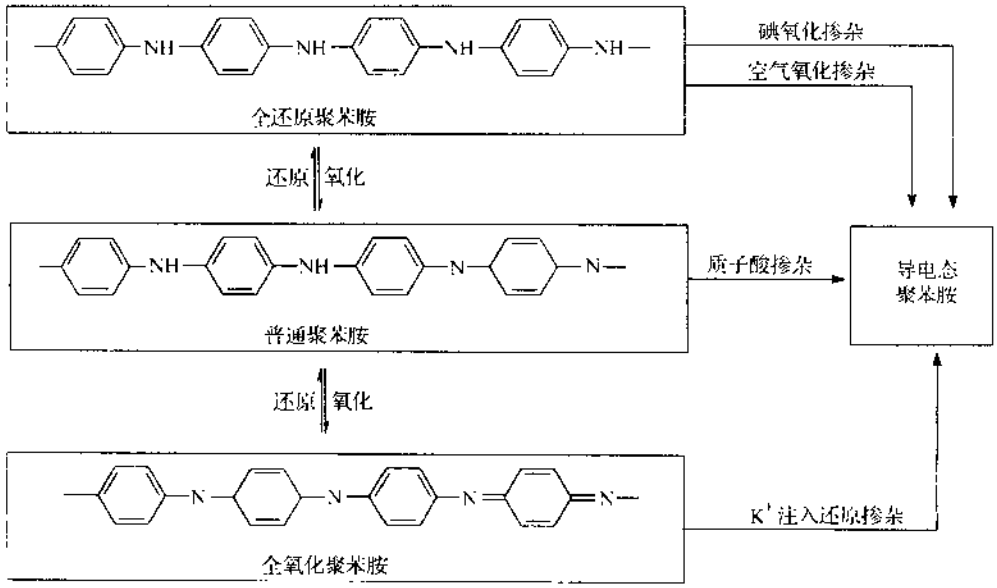
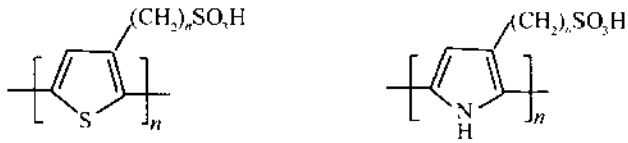


图 11.13 不同氧化态聚苯胺的掺杂图像

§ 11.3.3 自掺杂

将—SO_3H 或—COOH 引入聚噻吩或聚吡咯的杂环上后，对离子以共价键连接在聚合物的主链上，此时掺杂将在导电高分子的自身中进行，这类导电高分子称为自掺杂导电高分子，如图 11.14 所示[29].



(a) 自掺杂聚噻吩　　(b) 自掺杂聚吡咯



(c) 磺化聚苯胺(磺化度0~100%)　　(d) N-烷基磺酸取代聚苯胺

图 11.14 自掺杂聚噻吩及聚吡咯的结构简式

最有意义的自掺杂导电高分子当属自掺杂聚苯胺. 如图 11.14(c)、(d)所示，通过大分子反应方法将—SO_3H 或—COOH 等质子酸引入聚苯胺芳环或 N 上即可获得不需外部

质子酸掺杂的自掺杂聚苯胺. 磺化聚苯胺表现出优良的自掺杂性能，当 pH 在 0～7 间变化时，其电导保持不变，在 pH 超过 5 时仍保持电化学活性. 相比之下，普通聚苯胺在 pH >3 以后迅速丧失导电性和电化学活性.

§11.3.4 二次掺杂[30]

当采用 1mol·L $^{-1}$HCl 掺杂聚苯胺自支撑膜时可获得电导率为 2～5S·cm^{-1}的导电薄膜，再将该膜用间甲酚蒸气饱和后，电导率可增大两个数量级. 光谱分析表明间甲酚的作用改变了薄膜中聚苯胺链的形态，使聚苯胺链从卷曲状态变为伸展状态，并且导电薄膜的结晶度增大到近 50%. 类似的例子还有：从氯仿溶液中所成的聚苯胺/樟脑磺酸薄膜用间甲酚蒸气饱和后，其电导率从 10^{-1}S·cm $^{-1}$增加到 10^{2}S·cm^{-1}. 因此将间甲酚的这种作用称为二次掺杂，间甲酚也就成为一种二次掺杂剂. 此外，经常有报道导电高分子如聚苯胺与水的相互作用，发现部分吸水可增大导电聚苯胺的电导率. 如以甲基磺酸掺杂从 *N*－甲基吡咯烷酮中得到的聚苯胺薄膜，电导率只有 10^{-3}S·cm $^{-1}$，当该薄膜以水分饱和后，电导率可提高 3 个数量级，达到 2S·cm^{-1}. 因此水也是聚苯胺的一种二次掺杂剂，只是其二次掺杂的能力比间甲酚弱. 值得注意的是，二次掺杂剂与普通的掺杂剂不同，当所有的二次掺杂剂被除去后，由二次掺杂所导致的一些性质如高电导率、形态结构仍可保持. 而普通掺杂剂被完全除去后，它们所带来的所有性质几乎也随之消失.

§11.3.5 典型导电高分子的掺杂态结构

由于掺杂态导电高分子一般不溶不熔，因此很难清晰地描述其详细的结构. 掺杂态导电高分子中存在孤子、荷电孤子(碳正离子或碳负离子)、极化子和双极化子等多种载流子. 对导电聚乙炔而言，可存在孤子、荷电孤子和极化子等载流子，当掺杂率低于 1%时，聚乙炔中的载流子主要为极化子，当掺杂率在 1%～7%之间时，孤子成为导电聚乙炔的主要载流子，更高的掺杂率下，极化子重新成为主要的载流子，导电聚乙炔的结构也随着上述载流子－掺杂率的变化而变化. 其他基态非兼并的共轭高分子在掺杂后的载流子主要是极化子与双极化子，其中以受体型掺杂剂(p 型掺杂)掺杂的导电高分子最有实际意义，有关聚乙炔、聚噻吩和聚吡咯的极化子(碳正离子)的形式及有关的链结构参见 §11.3.1. 这儿仅以聚苯胺为例介绍导电高分子的掺杂态结构. 早期提出的极化子晶格模型如图 11.15 所示，该模型认为导电聚苯胺中存在带电的极化子，电荷分布在芳环及 N 原子上，所有芳环带电是均匀的[31].

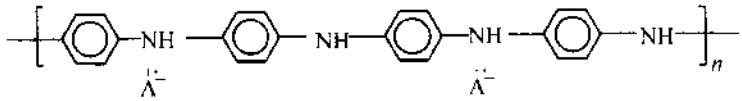


图 11.15 掺杂态聚苯胺的极化子晶格模型(A⁻为对阴离子)

事实上，通过研究聚苯胺及其衍生物在掺杂过程中的光谱变化，发现掺杂态聚苯胺中存在两种不同的氮和变体的苯式和醌式结构，正电荷不均匀地分布在氮和变体的苯式和醌式结构上，因此提出了图 11.16 所示的“四环 BQ 变体模型”. 该模型定性地描述了导电聚苯胺中电荷的分布[32].

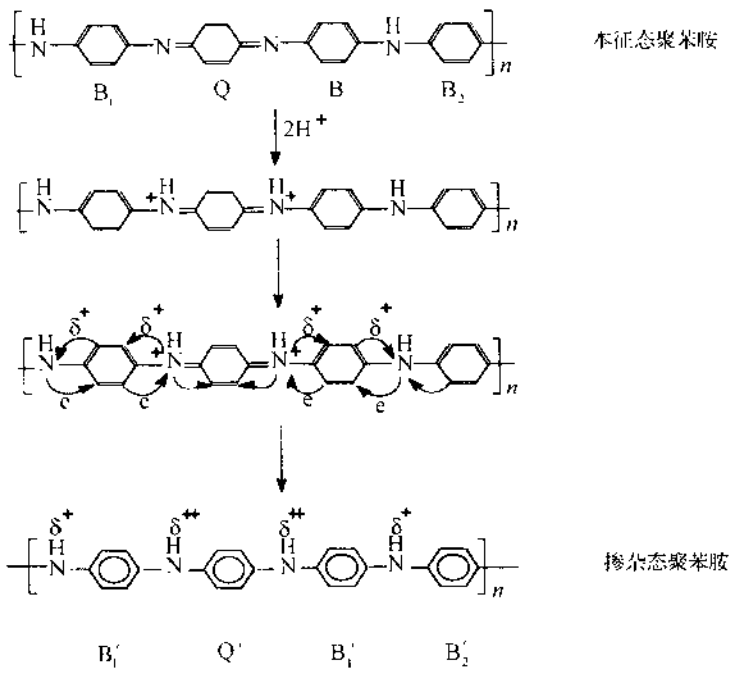


图 11.16 四环 BQ 变体模型

§11.4 本征型导电高分子的导电机制[3, 33]

前面介绍了导电高分子的载流子及掺杂现象，在此将简要介绍载流子的输运方式，即导电高分子的导电机制. 在有关导电高分子的导电模型中，必须考虑到本征型导电高分子是准一维导体这一事实，因此其导电能力是各向异性的(平行于 $\sigma_{//}$ 和垂直于分子链 $\sigma_{\perp}$ 的方向导电率各不相同，$\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$ 可超过 20)，而且整个导电体系是不均匀的，这是所有导电模型的基础.

一般而言，导电模型需解释导电高分子的电导率、磁化率与温度的关系. 这当中最著名的有一维可变程跃迁模型(1D-VRH, one dimension variable range hopping conduction)，受限涨落诱导隧道模型(FIT, fluctuation induced tunneling through potential barrier conduction)及金属岛模型(MI, metallic island conduction). 1D-VRH 模型认为在导电体系中各种定域态、极化子、荷电孤子或中性孤子是无规分布的，整个材料类似一个费米玻璃(Fermi glass). 当费米能级 E_F(E_F 是指最后一个填充电子的能级，对反式聚乙炔 E_F 约 0.7eV，顺式聚乙炔 E_F 约 0.9eV)处于定域态的范围时，变程跃迁导致的电导便可以发生. 当电子从低于费米能级的能态跃迁至高于费米能级的能态时便进入了导电状态. 对三维跃迁体系，该理论得到的电导率与温度的关系为：

$$\sigma_{dc} = e^2 N(E_F) R^2 \nu_{ph} \cdot \exp[-B/T^{1/4}] = \sigma_0(T) \cdot \exp[-B/T^{1/4}] \qquad (11.1)$$

其中，e 为电子电荷；$N(E_F)$为处于费米能级的载流子密度；R 是平均跃迁距离；ν_{ph}为声

子振动频率. 温度越低,跃迁距离就越大,对聚乙炔而言,在100K下 R 约80Å. 由上述电导率与温度的关系可知,对于3D-VRH模型,其特征在于 $\log\sigma$ 与 $T^{-1/4}$ 成线性关系. 进一步的研究表明,对二维跃迁体系,$\log\sigma$ 与 $T^{-1/3}$ 成线性关系,而对准一维跃迁体系,$\log\sigma$ 与 $T^{-1/2}$ 成线性关系.

FIT模型是解释本征型导电高分子的载流子输运机制的另一比较成功的模型. 该模型基于导电体系是一不均匀体系,是由大的导电区及小的不导电区(位垒)组成的,由于导电区域很大,其荷电效应对电荷输运的影响很小. 对聚乙炔而言,可认为是高导电的纤维被纤维间的不导电的区域(位垒)所分离,或是高掺杂区域被不完全掺杂的低导电区域所分割. FIT模型认为电导率随温度下降而下降. 在一定的温度以下(低温),载流子仅依靠量子力学的隧道效应跨越位垒形成有限的电导,而在高温区,热激发跨越位垒占主要地位,导致电导率呈现Arrhenius型的温度依赖性,并有一个饱和电导率. 如下所示:

$$\sigma(T)=\sigma_\infty\exp[-T_1/(T+T_0)] \tag{11.2}$$

其中,σ_∞ 是温度趋向于无穷大时的电导率,也称饱和电导率. 温度趋于0K时的电导率为 σ_0,来源于下式:

$$\sigma_0=\sigma_\infty\exp(-T_1/T_0) \tag{11.3}$$

上述结果在1～300K的范围内均有效,而在超低温(1K以下)下则出现电导率与温度无关的现象,表明此时载流子的输运完全由量子隧道效应所控制,因此与温度无关.

关于热涨落对位垒的影响,尽管有效位垒随温度的升高可以下降或升高,但对该模型所考虑的大导电区被小的位垒区分割的场合,净效应是随温度升高体系电导率也将升高.

目前最流行的本征型导电高分子的导电模型是颗粒金属岛模型. 该模型充分考虑到导电高分子的各项异性及内部的不均匀性,综合了VRH模型和FIT模型的优点,认为整个导电体系由高电导率的金属区及包围在金属区周围的绝缘区所组成. 宏观电导率与链内电导率及链间电导率有关. 链内电导率取决于导电高分子的组成及本身的特性,链间电导率与导电高分子的链间排列有关. 在金属岛内,由于是有序的三维导体,其电导率取决于链内电导率,而在绝缘区,必须依靠"跃迁"或"隧道效应"来传递载流子. 因此对一定的导电高分子而言,链内电导率是导电体系所能达到的最高的宏观电导率,绝缘区的有序化程度直接决定了"跃迁"或"隧道效应"的难易,是整个导电体系宏观电导率的"瓶颈". 拉伸和结晶均有利于改善非金属区的有序化程度,对提高电导率的作用十分明显,如聚乙炔、聚对苯撑乙烯撑在拉伸3～6倍后拉伸方向电导率提高1～2个数量级,聚苯胺拉伸250%～350%后电导率可达350S·cm^{-1}. 但在垂直于拉伸方向的电导率变化不大,由此造成电导率的高度各向异性,如聚乙炔电导率的各向异性可达1000,聚苯胺电导率的各向异性也达到24[34]. 理论计算表明,金属岛的尺寸可达250Å,金属岛内的电导率可达10^6S·cm^{-1}以上. 从这个意义上说导电高分子的电导率的提高还有很大的余地.

§11.5 本征型导电高分子的高次结构[3]

1. 聚乙炔

尽管很难获得聚乙炔单晶,但聚乙炔的结晶度在导电聚合物范围是很高的. X射线衍射图表明顺式聚乙炔的结晶度约为80%,而反式聚乙炔的结晶度可高达90%. 顺式聚

乙炔晶体是正交型，每一个晶胞有 8 个 CH 单元，这与晶体密度为 1.15 相符. 由于晶胞中 CH 间隔仅 2.7Å，该间距比它们的范德华半径 2.97Å 小得多，因此顺式聚乙炔是相当不稳定的. 而反式聚乙炔也具有正交结构，每一个晶胞有 8 个 CH 单元，但也有单斜晶体结构. 不过所有这些晶体结构中相邻的 CH 单元的距离均不低于相应的范德华半径，因而反式聚乙炔晶体结构是稳定的. 这与顺式聚乙炔容易发生顺式－反式转变是一致的.

2. 聚苯胺[3, 35]

本征态 PAn 一般是无定形粉末，但由于合成及加工方式的不同，它可以以晶态出现. 通过热处理可导致结晶结构的聚苯胺的生成，而且掺杂态聚苯胺较本征态聚苯胺具有更高的结晶度. 依据凝聚态结构的不同本征态聚苯胺可分为 EBⅠ和 EBⅡ两类. EBⅠ是由苯胺聚合、反掺杂后直接得到的无定形聚合物，它经溶剂抽提或成膜拉伸可变为结晶态聚合物 EBⅡ. 掺杂态聚苯胺的凝聚态结构取决于掺杂剂及掺杂方式. 无机酸掺杂的聚苯胺粉末或膜一般具有较高的结晶度，而大分子酸掺杂的聚苯胺基本是无定形结构.

掺杂态聚苯胺的宏观导电性是由聚苯胺链共轭程度及链间堆积方式决定的. 不管本征态还是掺杂态，聚苯胺都不是平面结构，相邻芳环之间有一定的夹角. 因此和其他高聚物一样，由于链构象或构型不同，聚苯胺的链伸展程度变化很大，而不同伸展程度聚苯胺链的不同堆积方式导致不同的凝聚态结构. 伸展的链结构有利于高的共轭程度和紧密的链间堆积，从而有利于结晶和电荷的链内、链间传输，产生高电导聚苯胺. 伸展的聚苯胺链结构可通过对聚苯胺薄膜或纤维进行拉伸来得到，也可通过选择掺杂剂/溶剂体系来实现. 拉伸 400% 的聚苯胺薄膜经 HCl 掺杂后，结晶度大幅度增加，电导可达几百 $S\cdot cm^{-1}$，而通过控制间甲酚/氯仿的比例，樟脑磺酸掺杂的聚苯胺电导可在 $0.1S\cdot cm^{-1}$ 到几百 $S\cdot cm^{-1}$ 之间变化.

3. 聚噻吩和聚吡咯[36]

对聚噻吩而言，其烷基取代的衍生物最为重要，主要原因是烷基取代聚噻吩不仅具有良好的溶液及熔融加工性，还能保证不低于母体聚噻吩的电导率. 一般的烷基取代聚噻吩在本征态下是部分结晶的聚合物，在掺杂态下则为无定型结构. 本征态烷基取代聚噻吩的结晶度在 15%～40% 之间，从 X 射线衍射图上可以发现聚(3-辛基噻吩)分别在衍射角(2θ)为 4.4°，4.8°，13.1°有较强的吸收峰，表明该体系由于侧链规整堆积形成了层状有序结构. 层间距离随取代基中 C 原子数的增加而增加. 此外，聚(3－烷基吡咯)也有类似的性质.

§11.6 导电高分子的溶液性质[3, 37]

§11.6.1 本征态导电高分子的溶液行为

由于导电高分子普遍具有很强的刚性，分子间相互作用力很大，因此很难找到合适的溶剂. 为获得可溶性导电高分子，必须削弱导电高分子间的这种强烈相互作用. 其中方法之一便是引入特定的取代基，如在噻吩环上引入长链烷基可增加聚噻吩在普通有机溶

剂中的溶解性，当在噻吩的3位上引入辛基时，所得的聚辛基噻吩可溶于氯仿．同样，当在聚苯胺的芳环上引入甲基时，所得的聚甲基苯胺也可溶于氯仿．而当在噻吩环或苯胺的芳环或N上引入烷基磺酸时，所得的导电高分子甚至可溶于水中[38]．

对本征态聚苯胺而言，最大的进展之一就是它可溶于浓硫酸等高氧化性强酸并可溶液纺丝，但这种加工方法的普适性毕竟是有限的．研究发现，同时具有强极性和弱碱性的溶剂如N－甲基吡咯烷酮（NMP）、N，N′－二甲基丙脲（DMPU）是聚苯胺的优良溶剂，而聚苯胺/NMP溶液更是研究得最多的体系．如图11.17所示，通过跟踪聚苯胺/NMP溶液的比浓增比黏度随稀释的变化，发现在一定的分子量之上的聚苯胺溶液黏度与聚苯胺浓度不成线性关系，在低于某一临界浓度后黏度突然增加，呈现类似"聚电解质"的行为．进一步的研究表明，这并非是真的聚电解质溶液体系，而是一种大分子聚集行为．这种分子聚集在加入LiCl或提高温度下可消除．

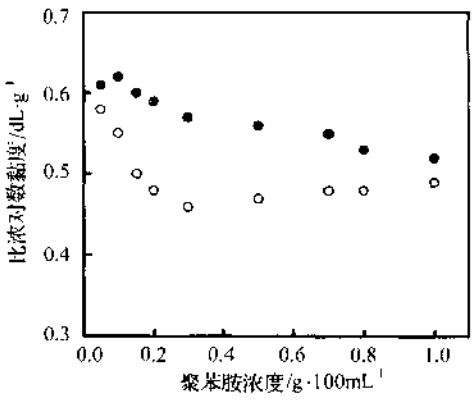


图11.17 聚苯胺/NMP溶液的比浓增比黏度与聚苯胺浓度的关系
○：无LiCl；●：加入0.5wt%的LiCl

聚苯胺可溶于NMP中，其相对分子量及分布可由凝胶色谱法（GPC）测得．但实验中常出现不对称的GPC双峰或多峰，这就是由于聚苯胺在NMP中的大分子凝聚而引起的，加入适量的LiCl可解决多峰现象而获得单一对称的GPC谱峰，保证所得的相对分子量及分布能反映聚苯胺在溶液中的真实存在形式．

§11.6.2 掺杂态聚苯胺的溶液行为[3, 39]

掺杂态导电高分子的链上存在极化子，以聚苯胺为例，质子酸H^+A^-掺杂的导电态聚苯胺具有如图11.15的结构简式．

这是一种典型的大分子电解质的结构特征．由于掺杂态聚苯胺很难溶于水或普通的有机溶剂中，这种聚电解质行为一直得不到证实．目前采用对离子诱导的方法可使掺杂态聚苯胺溶于普通有机溶剂中．具有这种对离子诱导性质的典型掺杂剂有十二烷基苯磺酸和樟脑磺酸．这两类掺杂剂掺杂的导电态聚苯胺在不同极性溶剂中的聚电解质行为有较大差别，在强极性溶剂如间甲酚中显示聚电解质行为，加入中性盐后这种聚电解质行为被有效抑制，在弱或非极性溶剂中则观察不到聚电解质行为．在间甲酚/氯仿混合溶剂中，掺杂态聚苯胺的溶液性质随间甲酚含量变化而不同．当间甲酚含量高于20%（V/V）时，掺杂态聚苯胺显示聚电解质行为．当间甲酚含量在20%（V/V）时，高分子量聚苯胺不显示聚电解质行为，而低分子量聚苯胺则显示一定的聚电解质行为．进一步研究间甲酚与聚苯胺的相互作用，发现间甲酚对聚苯胺有掺杂、还原和降解作用，掺杂作用有利于产生高电导聚苯胺膜，而还原和降解作用则损害了聚苯胺的电导，在酸性条件下间甲酚的掺杂作用占优势，还原和降解作用受到抑制．

§11.7 导电高分子的热学行为

§11.7.1 导电高分子的热稳定性[3]

导电高分子的热学性质直接决定了其环境稳定性及相应的使用寿命. 普通的导电高分子如聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺是不熔融的,早在熔化前它们便已分解. 导电聚乙炔在常温下易被空气氧化而在几小时内失去电导,因此其热稳定性是很差的. 聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩的环境稳定性较好. 在室温下可在空气中储存数年而电导率变化不大.

长链烷基取代的聚噻吩具有热致变色的特性,如聚(3-辛基噻吩)在室温下呈红色,加热到45℃时变为黄色,90℃时颜色更向短波长方向移动. 这主要是由于其侧链烷基随温度的升高而发生较大的构象转变,使得聚合物实际共轭长度下降,能隙升高,造成聚合物的颜色向短波长方向移动. 热致变色的温度与取代基的碳原子数有关,取代基的碳原子数增加,热致变色的温度降低,如聚(3-丁基噻吩)的热致变色温度超过150℃,而聚(3-二十二烷基噻吩)则在80℃以下出现热致变色现象. 同时,这种热致变色是可逆的,但升温时的颜色变化比降温时快得多[18]. 导电态聚噻吩还有热致反掺杂的特性,但冷却后这种反掺杂效应消失,因此这种掺杂-反掺杂也是可逆的,同样,升温反掺杂的速度要比降温时恢复导电态的速度快.

本征态聚苯胺在不同处理温度下,其主链分别发生热交联、热氧化和热分解等反应,而取代聚苯胺还发生取代基的氧化增重反应. 通过研究不同有机酸掺杂的聚苯胺的电导热稳定性,证实有机磺酸掺杂的聚苯胺热稳定性较高,在200℃前在无剪切力下电导随等温处理时间变化不大,220℃以后电导开始迅速下降. 在剪切力下该临界温度将降低,降低的程度取决于剪切力的大小. 掺杂态聚苯胺的热稳定性不仅和掺杂酸的种类有关,而且和所处气氛有关,在空气气氛下,磺酸分解和聚苯胺的氧化反应同时发生. 在氮气气氛下,主要是磺酸的分解,聚苯胺只被轻度还原. 有机磷酸掺杂的聚苯胺无论何种气氛,聚苯胺都发生还原反应. 这就为寻找提高掺杂态聚苯胺热稳定性的方法提供了依据.

§11.7.2 导电高分子的导热性质[18]

普通聚合物材料的导热性很差,如塑料的热导率为0.24W·(m·℃)$^{-1}$,而金属如铝的热导率可达220W·(m·℃)$^{-1}$,石墨在100℃下也达210W·(m·℃)$^{-1}$. 为改善聚合物材料的热传导性,必须在有机聚合物中加入高导热性的金属粉、金属氧化物、金属氮化物、无机非金属粉、无机纤维等无机填料以改善导热性. 但为达到导热性要求,通常需添加大量的无机填料,从而降低基材聚合物固有的机械物理性能.

共轭聚合物具有较高的耐热性和声子各向同性传导的良好环境,具有良好的导热性. 如聚乙炔的热导率为7.5W·(m·℃)$^{-1}$,比塑料高30倍,聚吡咯的热导率为5.0W·(m·℃)$^{-1}$,聚对苯撑为4.0W·(m·℃)$^{-1}$,聚噻吩为3.8W·(m·℃)$^{-1}$. 因此导电高分子的导热能力比普通非共轭聚合物强20~30倍,将导电高分子与普通聚合物共混可大大提高聚合物的热导率,增强其热传导能力[40].

§11.8 导电高分子的应用[3]

尽管本征型导电高分子不能作为金属的代用品而大量使用，但通过广泛深入地研究其物理、化学特性后，人们已发现它们具有许多独特的光、电、磁性能．正是这些金属和其他高分子材料所无法比拟的特性，产生了许多可能的独特应用领域．本文将主要从本征型导电高分子氧化还原性、导电性、掺杂和反掺杂性能出发简要介绍导电高分子已经实现或潜在的应用．

§11.8.1 导电高分子的氧化还原性能与应用

导电高分子如聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等的主链共轭结构存在多种变化，能以不同的氧化程度存在，而且这些不同氧化程度之间能够可逆地相互转化，因此导电高分子具有可逆的氧化还原性能．以聚苯胺为例，它是由苯二胺单元和醌二亚胺单元组成的，随着两个单元比例的不同，聚苯胺显示出各种各样的氧化状态．目前已经证明，本征态聚苯胺至少具有3种能稳定存在的氧化状态，即全部由苯二胺单元组成的全还原态聚苯胺、全部由醌二亚胺单元组成的全氧化态聚苯胺、及两个单元各占一半的中间氧化态聚苯胺，这三种聚苯胺能互相可逆地转化．掺杂态聚苯胺同样具有可逆的氧化还原性能，具体如图11.18所示．

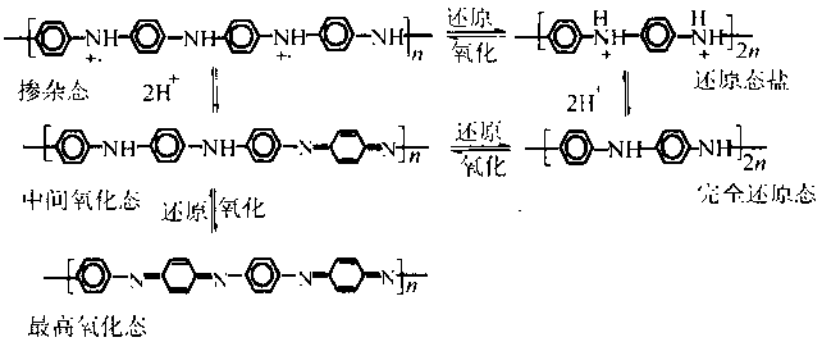


图11.18 聚苯胺的氧化还原性质

氧化还原可逆性是导电高分子最重要的特性之一．对聚苯胺而言，由于其具有上述独特的氧化还原可逆性，在电极活性材料、电化学和催化活性材料、贵金属的回收、金属防腐材料、船舶防污涂料及电致变色等方面有十分重要的潜在应用[3]．下面仅以导电高分子作为金属防腐和海洋防污的用途作简要介绍．

1．金属防腐蚀

导电态聚苯胺可防止低碳钢的腐蚀，将聚苯胺涂在火箭发射塔的内壁可使发射塔避免因在发射过程中产生大量盐酸酸雾而受到严重腐蚀．目前普通的防腐涂料均难以在发射引起的高温酸雾下有效防止发射塔内壁的腐蚀，聚苯胺防腐涂料的出现无疑为解决这一历史难题提供了答案，使导电高分子防腐涂料研究变得十分富有应用价值．

从目前的结果来看，导电高分子(ICP)防腐机制主要有两种解释. 一种是从分析金属与导电高分子的界面入手，认为两者的界面会产生一个电场，阻止电子从金属流向外部的氧化物层，从而起到防腐的作用. 另一种解释是基于金属与导电高分子的相互作用，由于聚苯胺的还原电位在0V/SCE左右，而金属如铁的氧化电位为－0.7V/SCE左右，因此两者作用的结果是在金属表面形成了一氧化层. 导电高分子层通过与氧的可逆的氧化还原反应切断了金属与氧的联系，使金属与氧隔离而达到防腐目的. 通过X射线研究上述金属表面形成的氧化层，发现其厚度约为6.5nm，主要是处于外层的厚度约为1.5nm的γ-Fe_2O_3层及靠近纯铁厚度约4nm的Fe_3O_4层. 用聚酰亚胺保护的钢板表面在相同条件下的Fe_2O_3层和Fe_3O_4层的总厚度超过20nm，表明聚苯胺保护的钢板表面形成了较薄而有效的氧化物保护层，阻止了钢板被进一步氧化.

金属与导电聚苯胺的界面能形成致密的氧化层的原因与两者的相互作用有关. 对不加导电高分子涂层的钢铁表面，在铁表面被腐蚀的过程中，Fe首先被氧化成Fe^{2+}，O_2被还原成OH^-，而Fe^{2+}和OH^-均是水溶性的，必须迁移到某一位置使两者会合后形成$Fe(OH)_2$才能固定下来，$Fe(OH)_2$经过进一步的氧化形成铁锈FeOOH，γ-Fe_2O_3或Fe_3O_4. 正是这种迁移导致所形成的锈层不是致密的，而是呈蜂窝状结构，使腐蚀层进一步深入. 采用导电高分子保护涂层后，由于聚苯胺的还原电位在0V/SCE左右，而金属如铁的氧化电位为－0.7V/SCE左右，聚苯胺的存在使铁无须经过空气中的氧，而只须利用界面间存在的H_2O即可被一步氧化生成氢氧化铁，从面不存在Fe^{2+}和OH^-离子的迁移问题，因此最终能形成致密的氧化膜.

在模拟海水的3.5wt% NaCl水溶液中，本征态与掺杂态聚苯胺的防腐效果差不多，均能提高钢铁的腐蚀电位，减少腐蚀电流. 但在酸性条件下本征态聚苯胺防腐性能要优于掺杂态聚苯胺. 尽管有关原因尚不十分清楚，但聚苯胺类导电高分子对铁等金属的防腐效果是确定无疑的. 这实际上也是聚苯胺乃至导电高分子最有希望的应用领域之一.

2. *船舶防污涂料*

防止海生物污损一直是船舶工业面临的重要难题之一. 传统的船舶防污涂料一般采用含毒性物质如氧化亚铜、有机锡的涂料，通过在航行或停泊时毒料逐渐渗出而阻止海生物的附着. 尽管该防污方法十分有效，但由于释放出的毒料高度集中，使海洋生物携带上重金属铜或毒性的锡盐，严重污染了海洋环境，因此欧美各国已于20世纪90年代开始禁止使用有机锡类防污剂，并逐步立法限制氧化亚铜类防污剂的使用数量，而新型无毒的防污涂料，如含海洋附着物天敌的生物防污涂料、含有机硅酮类低表面能防污涂料和导电防污涂料正日益受到重视.

以有机溶剂或水为介质，采用官能化的质子酸为掺杂剂制备了导电聚苯胺分散液，在与环氧树脂、聚氨酯、氯化橡胶等共聚物或水溶性硅酸盐、醇溶性部分水解正硅酸乙酯共混后制备了固含量在40wt%～70wt%的导电涂料. 涂层电导率在10^{-6}～$10^{-1}S\cdot cm^{-1}$之间，在海洋环境下电导保持稳定时间超过6个月. 一个令人鼓舞的发现是这类导电涂料在不施加微弱电流的情况下仍有较好的防污性能，直接采用这类导电涂料为面漆可使海生物附着量降低60%，而且当加入含5wt%导电组分的Cu_2O时，能进一步提高防污性

能. 经历在海生物生长的旺季(每年的三月至九月)涂层表面基本无海生物附着[41],这可能与导电聚苯胺在海洋环境中可同金属及溶解在海水中的氧发生可逆的氧化还原反应有关,目前有关两者的氧化还原过程的电化学研究正在进行当中. 另外,考虑到海生物生长的最佳 pH 值为 7.0～8.0,导电涂层表面的酸性环境也可能是抑制海生物生长的原因之一.

§11.8.2 导电高分子的电学性能及应用

本征型导电高分子同金属或导电碳黑填充的导电材料相比,不仅密度小,易加工成型,耐腐蚀,还能加工成透明导电材料. 另外,材料的电导率不仅可通过掺杂率来控制,还能通过选择不同的掺杂剂、溶剂和掺杂方法来调节. 不同电导率和透明程度的导电材料用途各异. 电导率在 $10^0 S\cdot cm^{-1}$ 以上且透明的材料适宜于做透明电极,也可在印刷电路上获得应用;电导率在 $10^0 S\cdot cm^{-1}$ 以上的材料可用于电磁屏蔽;电导率在 $10^{-1} S\cdot cm^{-1}$ 以上的则可用于静电释放(ESD)材料;电导率在 $10^{-6} S\cdot cm^{-1}$ 左右的材料则符合抗静电的要求. 下面对一些重要应用作简要介绍.

1. 透明电极

普通的金属或石墨电极是不透明的,而 ITO 电极尽管是透明的,却呈脆性. 导电高分子能制成柔性透明电极,但由于作为电极必须具有较高的电导率,而通常情况下透明性与高电导率是矛盾的,高电导率一般意味着较厚的膜从而导致不透明. 采用现场吸附聚合的方法在透明聚酯薄膜的基底上聚合一层厚度为 0.75μm 的聚苯胺薄膜,表面电阻在几百 $\Omega\cdot sq^{-1}$,可用于透明电极. 采用樟脑磺酸掺杂聚苯胺并从间甲酚溶液中成膜可以制得电导率在 $200 S\cdot cm^{-1}$ 以上的导电薄膜. 在间甲酚中将樟脑磺酸掺杂的聚苯胺与聚甲基丙烯酸甲酯或低分子量聚醚树脂共混后制得导电阈值很低的导电膜. 当导电组分含量为 2wt% 时薄膜电导率在 $10^0 S\cdot cm^{-1}$ 左右,且在 500～900nm 的范围内是透明的.

2. 印刷电路板

印刷电路板工业中,需要在绝缘的基底上镀金属铜. 普通镀铜方法首先是使绝缘基底表面吸附钯等贵金属催化剂,然后在 Cu^{2+} 的甲醛溶液中通过化学沉积(无电解电镀)的方法制成一薄层铜膜,最后通过电镀法完成整个镀铜过程. 这个过程不仅复杂,而且由于使用了 Pd 等贵金属及毒性甲醛,提高了成本,并有环境污染问题. 由于导电高分子如聚苯胺或聚吡咯可通过现场聚合方法沉积在绝缘的尼龙或聚酯薄膜上,因此有可能简化传统的绝缘体上镀铜法的第一、第二步. 将导电高分子如聚吡咯或聚苯胺用于印刷线路板通孔内壁的电镀,继而通过电化学法将铜镀在导电高分子层上,初步解决了印刷线路板通孔内壁电镀这一难题. 如能进一步改善导电高分子层与金属层及绝缘层的黏结性,将有可能引起印刷电路板工业的革命.

3. 微波焊接

聚苯胺类导电高分子在一定的电导率范围具有很高的介电常数,因此具有很强的吸收电磁波的能力,它吸收电磁波后可以将电磁能转变成热能. 导电高分子的这个特性已

被用于微波焊接. 将盐酸掺杂的聚苯胺粉末与低密度聚乙烯按一定比例通过熔融共混制成黑色的片状物. 将这片状物放在欲连接的两块塑料如尼龙之间,压紧后施加频率为2～3GHz的微波,导电聚苯胺吸收的电磁能转化为热能而使聚乙烯熔融,从而将两块塑料焊接在一起. 接合处具有很高的抗冲击强度,整个试件受均匀的外力冲击时,接合处的抗冲击性能达到整体压塑成型的强度的60%. 其他可以焊接的塑料还有高密度聚乙烯、聚碳酸酯、聚酯等,焊接点的抗冲击强度分别可达到整体压塑成型的100%、59%、86%. 表明通过导电聚苯胺进行微波焊接在力学性能上是基本可以满足的,但美中不足的是接合处呈黑色,有可能影响美观.

§11.8.3 导电高分子的掺杂反掺杂性能及应用

1. 气体分离膜

现代气体分离技术中,膜分离技术由于能耗和成本比其他分离方法低、环境友好而十分引人注目. 导电高分子如聚苯胺、聚吡咯可以通过溶液浇铸成膜,膜的电导率可以通过改变其掺杂率来控制,并具有可逆的掺杂反掺杂性能. 通过掺杂、反掺杂、再掺杂循环的方法可简单控制聚苯胺膜的形态结构,从而改变聚苯胺膜对不同气体的透过率. 研究发现,尺寸较小的H_2,O_2,CO_2气体对掺杂反掺杂处理条件不太敏感,透过率经多次的掺杂反掺杂只提高15%,而尺寸较大的N_2,CH_4气体的透过率经多次掺杂反掺杂可减少45%. 同一类气体之间的相对透过率基本保持不变,不同类气体之间的相对透过率则变化较大. 如聚苯胺膜对O_2/N_2和CO_2/CH_4的相对透过率未经掺杂反掺杂处理前仅为6.4和36.6,经过两次掺杂反掺杂处理后可分别提高到14.2和78.1.

2. 导电高分子传感器

导电高分子的掺杂反掺杂性能还可应用在传感器上. 如在吡咯的电化学聚合的同时将葡萄糖氧化酶固定在聚吡咯上,葡萄糖氧化酶使葡萄糖氧化分解时产生过氧化氢,后者可掺杂聚吡咯,从而提高聚吡咯膜的电导率. 因此通过检测聚吡咯膜的电导率的变化就可以测定血液或其他溶液中的葡萄糖浓度,也可将葡萄糖氧化酶固定在聚苯胺上制成聚苯胺葡萄糖氧化酶电极来测定血糖浓度. 由于该方法简单且灵敏度较高,成本较低,医学上可用于制备葡萄糖检测器. 另外,通过建立各种气体与聚苯胺膜或聚吡咯膜的作用引起的电导率的变化规律,可将聚苯胺膜用于检测空气中NH_3、H_2S、SO_2等有害气体以及战场上的毒气和战车尾气,但目前检测灵敏度仍有待提高.

§11.8.4 其他应用

除了上述应用外,导电高分子还有可能在离子控制释放、红外偏振器、三阶非线性光学、人工肌肉等领域获得应用,限于篇幅,不能在此详细评述,感兴趣的读者可参阅有关文献[3].

§11.9 导电高分子领域存在的问题及可能的解决方法

从前面的简要介绍中可以看出,有关导电高分子的掺杂、载流子和导电机制等基础理

论已取得了许多突破性进展，同时世界各国正在以导电高分子作为基础材料开发许多高新技术．尽管导电高分子提供了许多可能的应用前景，但目前仅在抗静电、二次电池等少数领域实现了有限的应用．为充分利用导电高分子的上述特性，目前还需要解决一系列关键性问题．这里对有关问题及可能的解决方法作简要介绍，希望有更多的人来从事该领域的工作．

1．导电高分子的导电率与理论值差距较大．

最新的金属岛理论指出，导电高分子如聚乙炔的电导率可超过金属铜，聚苯胺的电导率可达 $10^4 S \cdot cm^{-1}$，而目前的结果与此相差 2－3 个数量级，因此导电高分子的电导率还有很大的提高余地．从合成角度考虑，主要应在合成低或无缺陷的导电高分子上下功夫，而从加工角度考虑则希望制成高度结晶、高度取向的导电材料．

2．导电高分子的导电机制尚不清晰．

现有的导电模型基本上是从无机半导体科学中演绎过来的，而无机半导体与有机高分子显然是截然不同的两种材料，这正是目前导电高分子理论很难合理解释导电高分子中出现的电导率及磁化率异常的主要原因，而且对电导率的预测也经常落后于实际的进展．希望能结合有机高分子的长链、刚性、多缺陷这些基本特性形成与实际相符的导电模型．

3．导电高分子的成本居高不下

为解决导电高分子的高成本问题目前主要有两个途径，一是将导电高分子与其他通用高分子共混，用最少量的导电高分子使共混物宏观上显示导电高分子的性质，这就需要研究共混体系中多相结构的控制机制以及共混体系中导电的逾渗理论（conducting percolation of conducting－insulating blends）；另一途径是研究低成本高品质导电高分子的合成方法及工艺，从合成的角度直接降低导电高分子的生产成本．

4．导电高分子储存稳定性和使用寿命问题

导电高分子储存稳定性和使用寿命是制约其最终工业化的最主要因素之一．导电高分子的环境稳定性，是温度稳定性、抗酸碱能力、抗氧化能力、耐紫外线及各种辐射能力等的综合表现，必须从热力学和动力学上深入研究导电高分子本身的氧化还原性、掺杂反掺杂性能，探索延长导电高分子储存稳定性和使用寿命的物理和化学方法．

5．导电高分子的加工性

导电高分子的溶液或熔融加工性一直是该领域最引人注目的研究内容．综合分析导电高分子 20 余年的研究历史，可以发现掺杂体系、溶剂体系直接决定了溶液、熔融加工性．必须研究新型的掺杂体系，以获得适合环境和实际需要、高电导率、可溶液或熔融加工的导电高分子．目前，导电高分子的水系加工是其中最主要的一个研究方向．

6．新型导电高分子的研制

自从导电高分子诞生以来，一直没有停止开发新型的导电高分子．目前最主要的趋

势是开发低能隙、本征型导电高分子，另外开发同时具有导电和导磁能力的新型共轭高分子也是人们正在努力的一个重要方向.

参 考 文 献

[1] Ito T, Shirakawa H, Ikeda S. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, 12: 11～20

[2] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, Chiang C K, Heeger A J. Chem. Comm., 1977, 578 - 580; Chiang C K, Druy M A, Gau S C, Heeger A J, Louis E J, MacDiarmid A G, Park Y W, Shirakawa H. J. Am. Chem. Soc., 1978, 100: 1013

[3] Chien J C W. Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science, Orlando: Academic Press, Inc., 1984; Sethi R S, Goosey M T, Chilton J A. In: Goosey M T, eds. Special Polymers for Electronics and Optoelectronics, Chapman & Hall Press, 1995, 1; 朱道本，王佛松主编. 有机固体. 上海：上海科学技术出版社. 1999；金关泰主编，高分子化学的理论和应用进展. 北京：中国石化出版社. 1995；施良和，胡汉杰主编，高分子科学的今天与明天，北京：化学工业出版社，1994

[4] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Phys. Rev. Lett., 1979, 42: 1698～1701

[5] MacDiarmid A G, Epstein A J. Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1991, 51: 217; Yam P. Scientific American, July 1995, 74; MacDiarmid A G, Synth. Met., 1997, 84: 27～34

[6] Naarmann H, Theophilou N. Synth Met, 1987, 22: 1～8; Tsukamoto H, Takahashi A. Jpn. J. Appl. Phys., 1990, 29: 125

[7] Toshima N, Ihata O. Synth. Met., 1996, 79: 165 - 172; Machida S, Miyata S, Techagumpuch A. Synth. Met., 1989, 31: 311 - 318

[8] 杜明，府寿宽主编. 高分子科学的近代论题. 上海：复旦大学出版社，1998，212; Genies E M, Aboyle A, Lapkowski M, Tsintavis C. Synth. Met., 1990, 36: 139～182

[9] McCullough R D, Lowe R D, Jayaraman M, Anderson D L. J. Org. Chem., 1993, 58: 904～912; McCullough R D, Nagle S T, Williams S P, Lowe R D, Jayaraman M. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 4910～4913

[10] Gin D L, Conticello V P, Trends in Polym. Sci., 1996, 4: 217 - 222; Qian X, Pena M, Macromolecules, 1995, 28: 4415～4420; Gorman C B, Grubbs R. H. In: Bredas J L, Silbey R, eds. Conjugated Polymers, the Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials, Kluwer Academic Publishers, 1991, 1～48

[11] 严瑞瑄主编. 水溶性高分子. 北京：化学工业出版社，1998，42

[12] 赵德仁，张慰盛主编. 高分子合成工艺学. 北京：化学工业出版社，1996，346

[13] Wessling R A. J. Polym. Sci. Polym. Symp., 1986, 72: 55; Capistran J D, Gagnon D R, Antoun S, Lenz R W, Karasz F E. Polym. Prepr., 1984, 25(2): 282～283

[14] Ballad D G H, Courtis A, Shirley I M, Taylor S C. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1983, 984～987; Gin D L, Conticello V P, Grubbs R H. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 10507～10519; Gin D L, Conticello V P, Grubbs R. H. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116: 10934～10974

[15] Edwards J H, Feast W J. Polym. Commun., 1980, 21: 595

[16] Pteter L, Geise H J. Trends in Polym. Sci., 1997, 5: 161 - 166

[17] Chance R R, Schacklette L W, Miller G G, Ivory D M, Sowa J M, Elsenbaumer R L, Baughman R H. J. Chem Soc., Chem Comm, 1980, 34

[18] Wang C S. Trends in Polym. Sci., 1993, 1: 199；[日]吉野胜美著. 导电性高分子及其应用. 产业图书出版社，1992

[19] Kivelson S, Heeger A J. Synth. Met., 1988, 22: 371 - 384

[20] Patil A O, Heeger A J, Wudl F. Chem. Rev., 1988, 88: 183～200; 孙鑫善. 高聚物中的孤子和极化子. 成都：四川教育出版社. 1987

[21] Peierls R E. Quantum Theory of Solids, London: Oxford University Press, 1955, 108; Devreese J T, Evrard R P,

Van Doren V E. Eds. Highly Conducting One Dimensional Solids, New York: Plenum, 1978

[22] McCall R P, Ginder J M, Leng J M, Ye H J, Manohar S K, Masters J G, Asturias G E, MacDiarmid A G, Epstein A J. Phys. Rev. B, 1990, 41: 5202～5213

[23] McCall R P, Ginder J M, Roe M G, Asturias G E, Sherr E M, MacDiarmid A G, Epstein A J. Phys. Rev. B, 1989, 39: 10174～10178

[24] MacDiarmid A G. In: Salaneck W R, Lundstrom I, Ranby B, Eds. Conjugated Polymers and Related Materials, The Interconnection of Chemical and Electronic Structure, Oxford University Press, 1993, 73～98

[25] Tabor B J, Magre E P, Boon J. Eur. Polym. J., 1971, 7: 1127～1133; Kazama S, Arai K, Maekawa E. Synth. Met., 1986, 15: 299～309

[26] Richter A F, Ray A, Ramanathan K V, Manohar S K, Furst G T, Opella S J, MacDiarmid A G, Epstein A J. Synth. Met., 1989, 29: E243～E249

[27] MacDiarmid A G, Epstein A J. Faraday Discuss. Chem. Soc., 1989, 88: 317～332

[28] 王佛松，王利祥，景遐斌. 武汉大学学报(自然科学版). 1993, 6: 65

[29] Paul A O, Ikenoue Y, Wudl F, Heeger A J. J. Am. Chem. Soc., 1987, 109: 1858～1859; Yue J, Epstein A J. J. Am. Chem. Soc., 1990, 109: 2800; Wang X H, Li J, Wang L X, Jing X B, Wang F S. Synth. Met., 1995, 69: 147～148

[30] MacDiarmid A G, Epstein A J. Synth. Met., 1994, 65: 103～116

[31] MacDiarmid A G, Chiang J C, Richter A F, Epstein A J. Synth. Met., 1987, 18: 285～290

[32] Wang L X, Jing X B, Wang F S. Synth. Met., 1989, 29: E243

[33] Shante V K S, Varma C M. Phys. Rev., 1973, B8: 4885～4889; Sheng P. Phys. Rev., 1980, B21: 2180

[34] Monkman A P, Adams P. Synth. Met., 1991, 40: 87～96

[35] Pouget J P, Jozefowicz M, Epstein A J, Tang X, MacDiarmid A G. Macromolecules, 1991, 24: 779～789; Wang F S, Tang J S, Wang L X, Zhang H F, Mo Z S, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1988, 160: 175

[36] Gustafsson G, Inganas O, Salaneck W R, Laakso J, Loponen M, Taka T, Osterholm J E, Stubb H. In: Bredas J L, Silbey R. Eds. Conjugated Polymers, the Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991, 315～362

[37] Heeger A J, Smith P. In: Bredas J L, Silbey R. Eds. Conjugated Polymers, the Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1991, 141～210

[38] Nguyen M T, Leclerc M, Diaz A F. Trends in Polym. Sci., 1995, 3: 186

[39] Wang X H. Post Doctoral Thesis, Korea Research Institute of Chemical Technology, 1996; Geng Y H, Li J, Jing X B, Wang F S. J. Macromol. Sci., Phys. Ed., 1997, B36(1): 125

[40] 度边淳. 日本公开特许公报. 昭 60－106856

[41] 王献红，孙祖信，耿延候等. 导电聚苯胺防污防腐涂料的制备. 中国专利, 1997, 97115977.7

(王献红)

第十二章　液晶态和高分子液晶

§12.1　引　　言

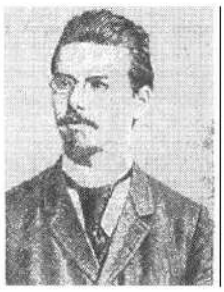



图 12.1　液晶科学之父
Reinitzer(左)和 Lehmann(右)

液晶态是物质的一种存在形态，它具有晶体的光学各向异性性质，又具有液体的流动性质. 对液晶态的了解要追溯到 1888 年，奥地利植物学家 Reinitzer 观察到胆甾醇酯具有双熔点现象，而且从升温和降温到这两个熔点之间呈现出不同的光学各向异性. 为了解这种现象的相变本质，他把所观察到的现象描述给了德国的物理学家 Lehmann. Lehmann 肯定了 Reinitzer 观察到的现象：这种物质到 145.5℃变成雾状液体，178.5℃完全透明；降温出现蓝色，然后变浑浊，继续降温变成紫色，最后变成白色固体；在电场下还观察到类似单轴针状晶体的网状条带织构现象. Lehmann 还研究了第一个化学结构已知的"晶体流体(Crystalline Fluids)"的行为，提出了向列型结构和位错墙模型，阐述了平行织构、垂直织构、纹影织构的分类. 另外，光学显微镜热台和偏光显微镜也是 Lehmann 发明的，至今人们还采用这些方法研究液晶的性质. 正是由于他们真正开始研究液晶，人们才开始对液晶有了基本的了解. 因此，Reinitzer 和 Lehmann 被称为液晶科学之父.

德国化学家 Vorlaender 首次合成出近晶类热致液晶. 在 1908 年，他根据合成出的 170 余种液晶分子的结构提出了形成液晶态分子规则. 根据这些规则，后来理论学家发展出了线性形状分子的液晶态统计学理论和连续体理论. 这些理论对液晶态的解释是分子间形状不对称的色散力稳定分子形成液晶态.

从发现液晶现象开始，人们对液晶的研究主要还是理论方面的兴趣. 20 世纪 60 年代，人们认识到液晶可以在显示方面获得应用，世界范围内再次掀起了液晶研究的高潮. 化学家合成出成千上万种新液晶，物理学家研究它们的性质，工程师研究应用技术. 液晶显示器从简单的扭曲型数字显示、超扭曲型图像显示，发展到今天的有源矩阵驱动平板彩色显示.

§12.2　液　晶　态

液晶态的特点是分子具有沿着某一个方向的取向，这个方向一般叫指向矢($\boldsymbol{n}$). 分子在液态排列没有取向优势，而在结晶态分子排列非常有序，几乎没有自由活动空间. 液晶态中分子介于液态和晶态之间的状态，又称为介晶态. 液晶态的有序性可以定量描述，这个参数叫序参数(S，见图 12.2 下)，序参数一般随温度的升高而降低.

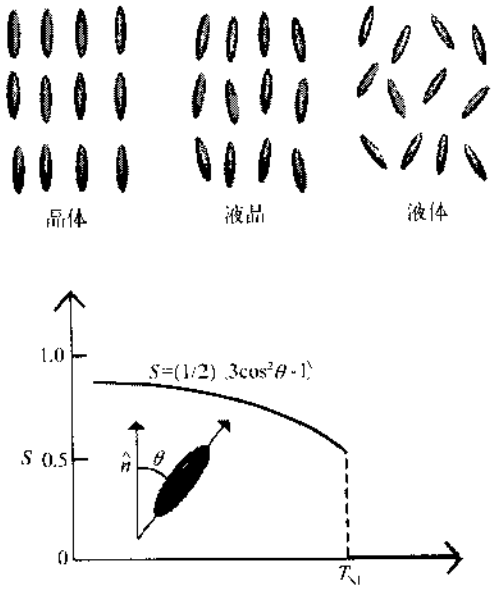


图 12.2　有序性处在晶态和液态之间的液晶态分子堆砌示意图(上)
和定量描述有序性质的序参数(下)

另外,从无序的各向同性态到长程有序的晶态之间的液晶态丰富多彩,描述其特征采用了键取向有序和分子位置(近程)有序. 图 12.3 示意性描述了分子取向序、键取向序和位置序的关系,在后面液晶分类中将具体体现它们之间的差别. 要综合偏光显微镜、热分析、X 射线衍射和核磁共振等现代分析手段,明确液晶态性质的细微差别,才能确切表征出液晶态的晶体类型.

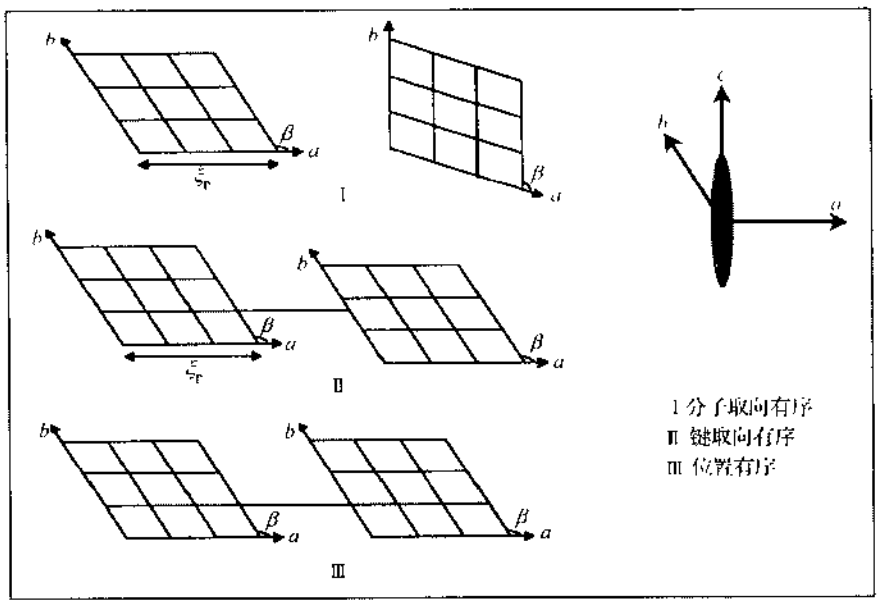


图 12.3　液晶中的有序类型

§ 12.2.1　基本的液晶基元

基本的热致液晶分子一般具有刚性的棒状、盘状、板状等几何形状，凝聚在一起，由于不对称的分子间作用力形成取向排列。例如，图 12.4 中 MBBA 和 5CB 分子呈棒状。图中 C 22°N 47° I 表示 MBBA 具有 C(结晶)、N(向列液晶)液晶相，结晶态到液晶态的转变温度是 22℃，液晶相到各向同性态(I，又称为清亮点) 的转变温度是 47℃。MBBA 是第一个室温具有向列液晶态的合成分子，在液晶显示和理论研究方面具有重要的历史作用。

图 12.5 分子呈盘状，也具有液晶态。de Gennes 预言盘状分子可以形成液晶态后，1977 年 Chandrasekhar 首次合成出芳香内核外接软性尾链的盘状分子，并证明了特征液晶态的存在。这一结果代表了液晶理论的巨大成功。

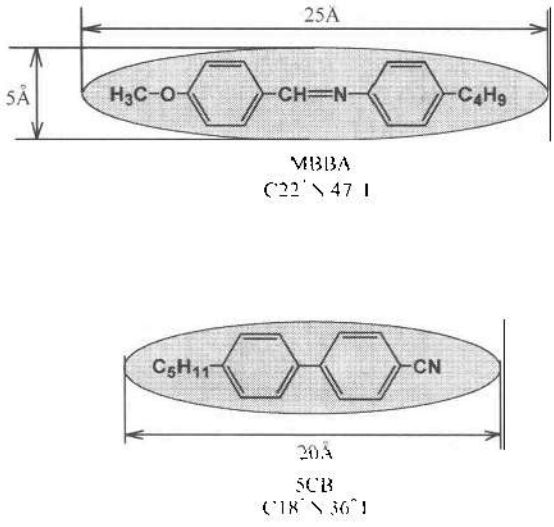


图 12.4　棒状液晶基元

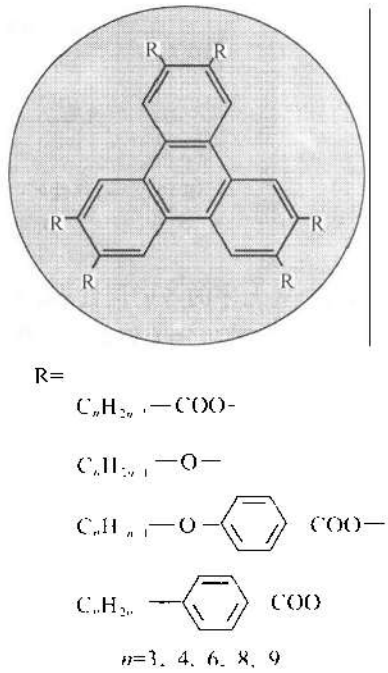


图 12.5　盘状液晶基元

分子以氢键或其他分子间弱相互作用形成分子以上的聚集体也具有特殊几何形状，或不同类型的液晶分子组合也可以形成液晶态。

§ 12.2.2　液晶的热力学性质

图 12.6 是 8OCB 的差热分析谱，扫描速度是 $1℃\cdot min^{-1}$，升温曲线在下，降温曲线在上。图中有两个熔融相转变，升温过程观察到在 55℃ 发生结晶到液晶(近晶 A)的转变，在 67℃ 发生液晶到各向同性的转变。我们看到近晶 A 与各向同性态转变的过冷度明显比结晶与近晶 A 转变的过冷度小，这是低有序液晶相的特点，一般认为是低有序液晶具有较小的表面能(过冷度的解释详见第四章)。

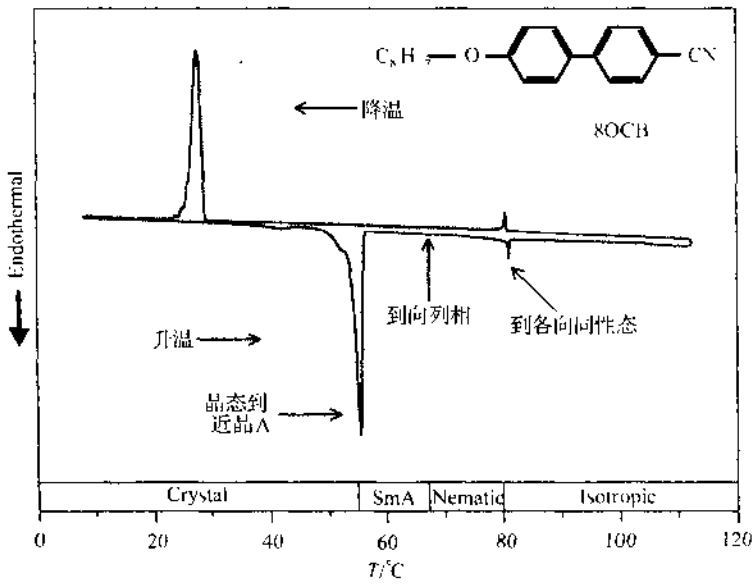
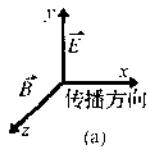


图 12.6　8OCB 升降温差热分析谱

§12.2.3　液晶光学性质和织构



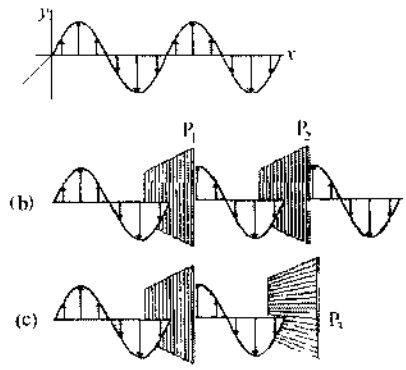


图 12.7　光的传播和偏振性质

光可以用交替的电磁场的传播来描述(图 12.7),电场和磁场方向互相垂直且与传播方向垂直,光的偏振性可以简单地用电场的振动方向表示.自然光是由许多随机分布的偏振光组成,遇到偏振片 P_1 后,仅有与 P_1 极化方向平行的部分通过,产生线偏振光.线偏振光遇到下一个与极化方向平行的偏振片 P_2 时能通过;而遇到垂直的偏振片 P_3 时,不能通过.

两束光线偏振方向分别在 xy 和 yz 平面,初始相位相同合成一束 45℃ 线偏振光(图 12.8(a));初始相位相反合成一束 −45°线偏振光(图 12.8(b));初始相位差是其他情况时,合成一束椭圆偏振光(图 12.8(c)).线偏振光传播遇到双光性物质,因沿双折射指数长轴和短轴方向的传播速度不同产生相位差,导致从液晶中出射的合成光的偏振性质发生改变,成为椭圆偏振光.

液晶的光学各向异性性质反映出分子堆砌的各向异性本质.在偏光显微镜下,自然光通过偏振片变成线偏振光,线偏振光通过液晶变成椭圆偏振光,椭圆偏振光通过第二偏振片时平行偏振片极化方向的部分才可以通过.这样均匀厚度的液晶因不同区域分子取向方向的不同,在偏光显微镜下表现出不同的图案.一种特殊情况是当线偏振光的偏振方向与液晶分子的长轴平行或垂直时,线偏振光不分解,不能通过第二偏振片,因此常常

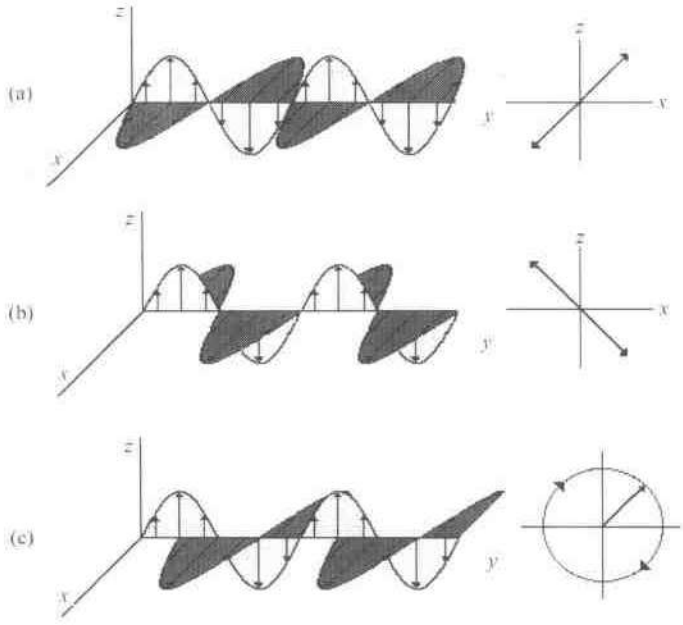


图 12.8　椭圆偏振光的合成

观察到双十字图案.

图 12.9 是向列液晶态典型的纹影织构(schlieren texture). 暗区叫黑刷子,代表分子平行或垂直偏振方向排列.

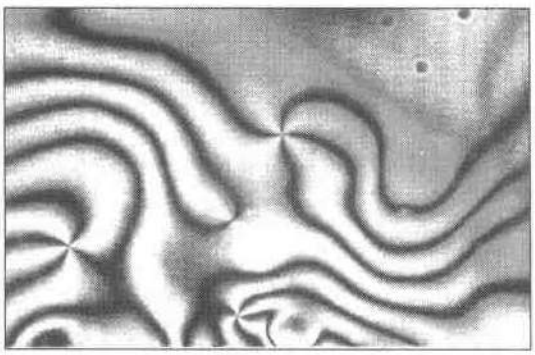


图 12.9　向列液晶纹影织构

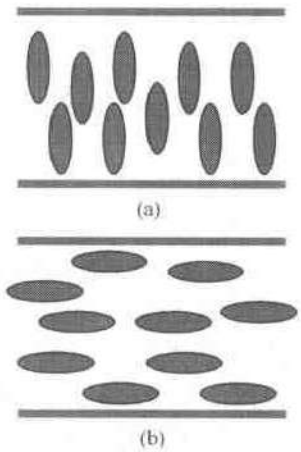
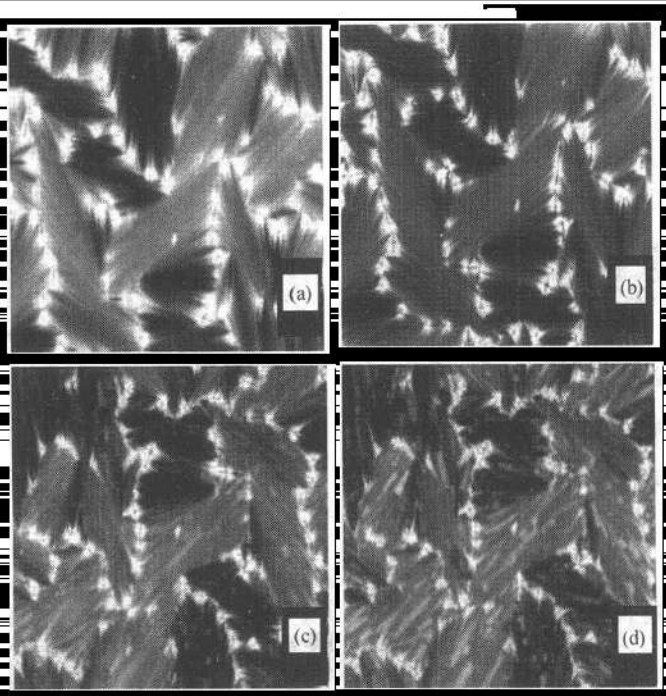


图 12.10　液晶垂直织构(a)和平行织构(b)

液晶的光学织构代表液晶在表面取向行为,每类液晶都有自己的特征图案,可以用来鉴别液晶的类型. 在表面经过摩擦处理的两个盖玻片中间,液晶容易形成平面取向织构(图 12.10(b),homogenous or planar texture);在经过一些表面化学处理或在两个盖玻片中间用垂直电场作用,液晶容易形成直立取向织构(图 12.10(a),homeotropic texture). 下面介绍一些典型的液晶织构.


(a)
(b)
(c)
(d)

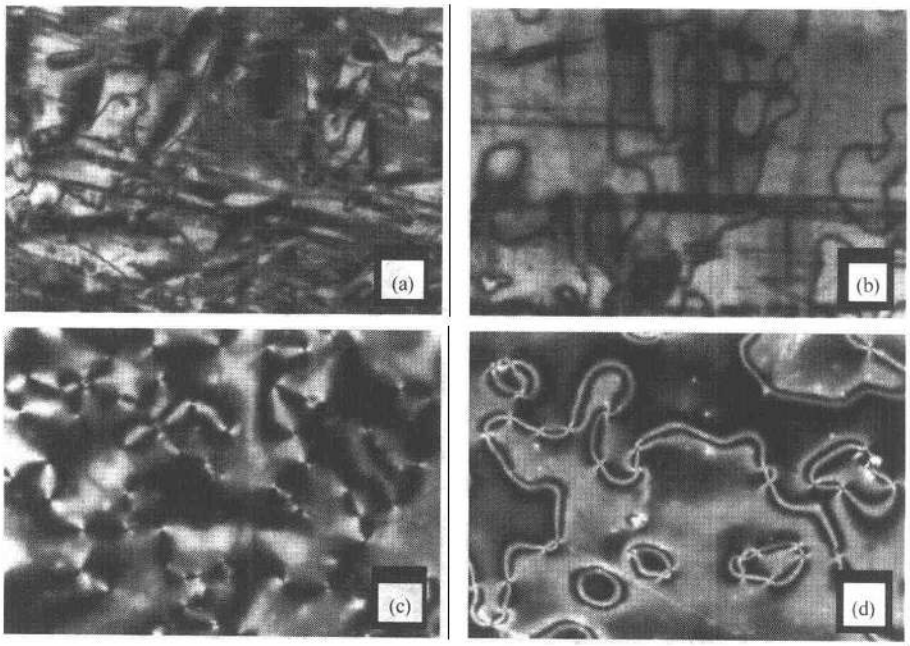


图 12.12　液晶边缘织构

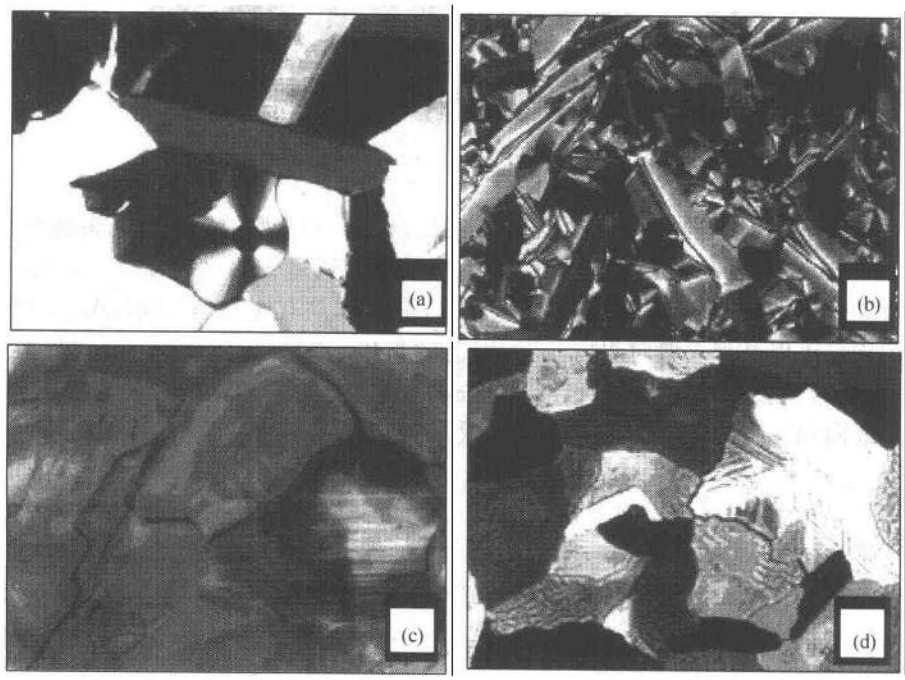
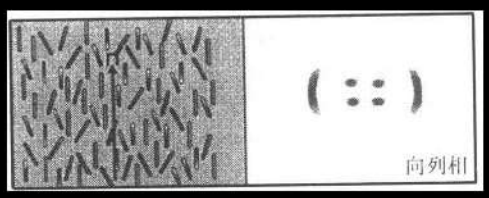
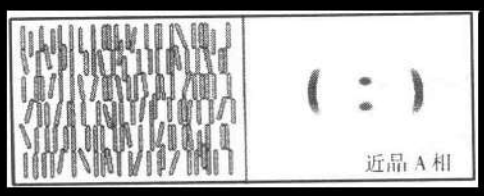


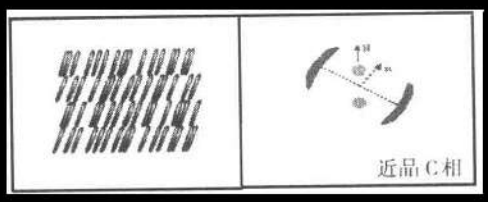
图 12.13　液晶板块织构

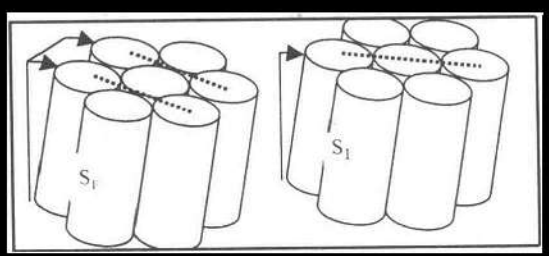
位置有序，层内无序. 近晶 A 相中分子长轴的平均方向垂直层面，近晶 C 相中分子长轴的平均方向与层面有夹角，分子倾斜.

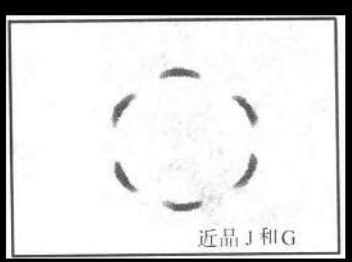
近晶 B、F 和 I 在近晶 A 和 C 相的层状位置有序基础上，层内出现键取向有序的准六

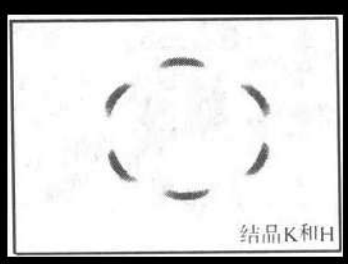

向列相


近晶 A 相


近晶 C 相


S_F
S_I


近晶 J 和G


结晶K和H

结晶 E、K 和 H 相. 结晶 K 和 H 相的有序性在近晶 G 和 J 相基础上,层内分子由准立方密堆积进一步压缩畸变,形成更加密集的类鱼骨排列. 沿分子长轴方向的衍射图有明显变化,属单斜晶系. 结晶 E 类同,属正交晶系. 液晶态的有序排列次序如图 12.17 所示. 近年来还发现了分子长轴即不是向边也不是向角倾斜的类型,按上述有序性质分布称为近晶 L、M 和 N 相.

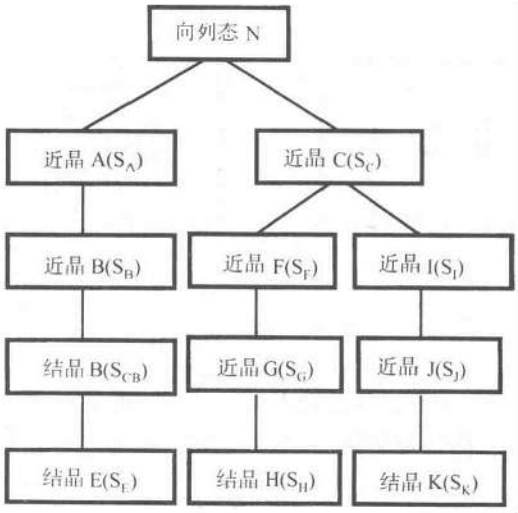
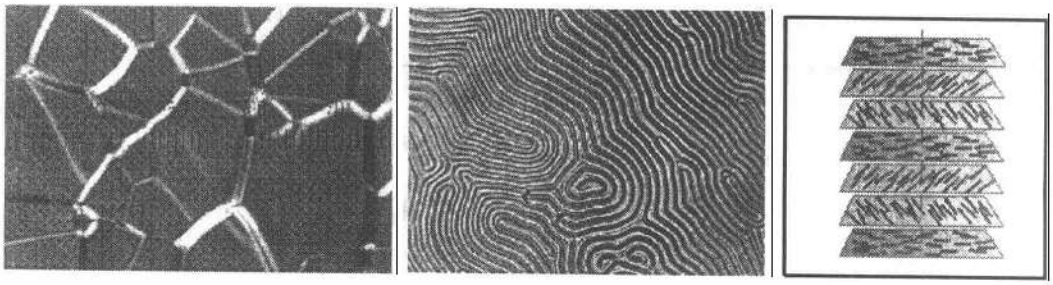


图 12.17 液晶态有序排列次序分类

当分子含手性时,我们知道可以产生非中心对称聚集态结构或叫极化结构. 手性分子的液晶态也发现能够产生极化结构,具有类铁电性质. 在低有序手性液晶态,液晶分子通过形成超螺旋结构来降低或消除极化性质,产生胆甾相、蓝相、扭曲晶界 A 相和铁电 C 相(S_C^*);而在高有序手性液晶态,结晶压制螺旋结构的形成.

胆甾相(手性向列相). 手性的存在使邻近分子的排列发生扭曲,形成尺寸很大的螺旋结构. 螺旋结构的周期落在可见光波长范围时,对特定波长的光有选择发射,使白光出现鲜艳的色彩. 图 12.18(a)中螺旋方向垂直盖玻片,观察不到螺旋效应;图 12.18(b)中螺旋方向与盖玻片存在较大的倾角,这些就是 Reinitzer 发现的液晶现象.



(a) (b) (c)

图 12.18 手性液晶态层线织构(a)、指纹织构(b)和胆甾相螺旋结构的示意图(c)

铁电液晶C相．手性液晶分子在垂直长轴方向存在固有偶极矩，在层内产生极化结构，而层间产生螺旋结构来消弱宏观极化性质．在外界电场影响下产生宏观极化，层间螺旋被解开，图12.19示意这个过程液晶．图12.20中分子基本垂直盖玻片，手性产生的光学活性表现在黑十字中心不完全重合．

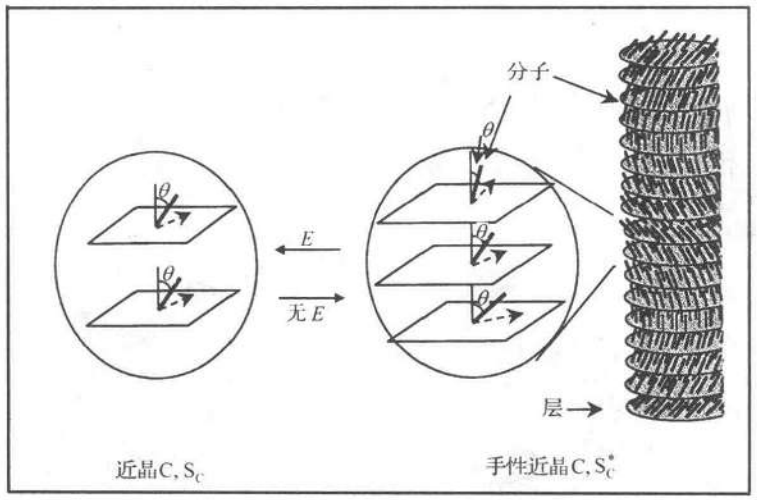


图12.19　铁电液晶态螺旋结构示意图

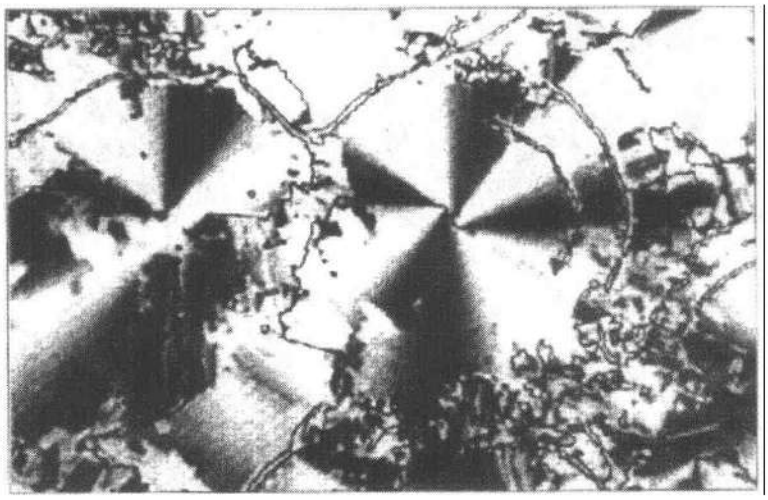


图12.20　手性液晶光学织构中黑十字中心不重合

扭曲晶界A相(twist grain boundary S_A, TGBA)．手性近晶A相从各向同性或向列相到近晶A相转变过程中出现缺陷有序排列的扭曲晶界相．螺型位错墙把近晶相分隔成小块区域，在垂直分子长轴方向形成螺旋结构．图12.21是平行织构从左到右的温度梯度变化，同时观察到近晶A*、TGBA*和胆甾相．

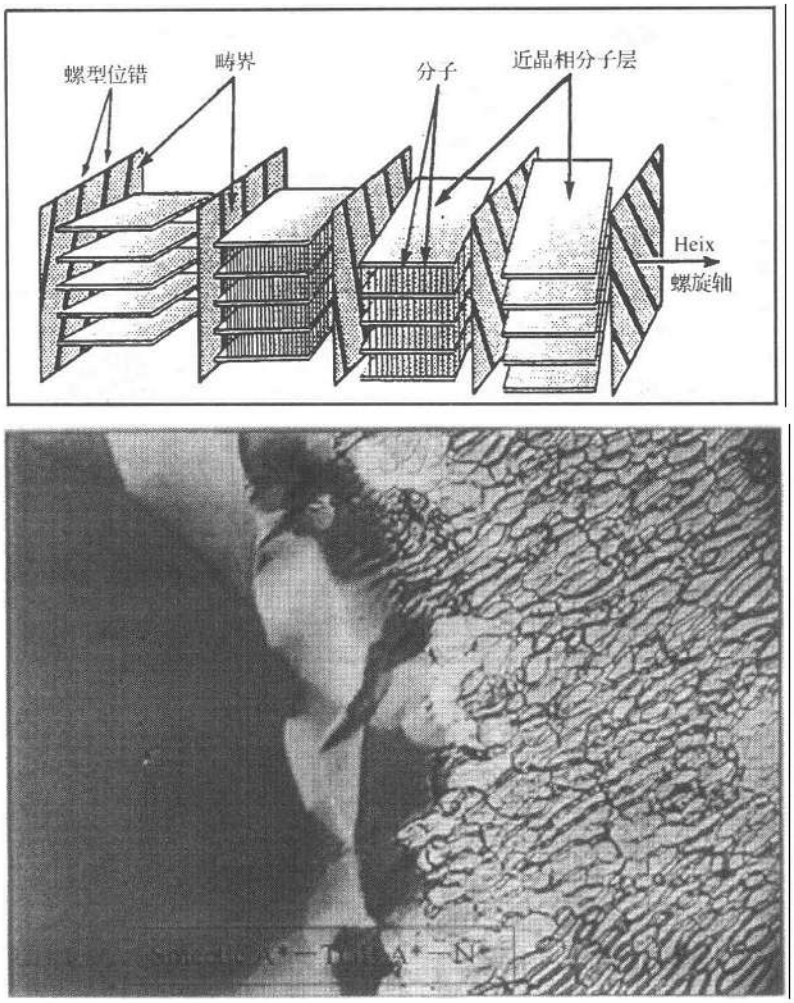


图 12-21　扭曲晶界 A 相的结构示意图和光学织构

§12.3　高分子液晶

高分子液晶融合了聚合物和小分子液晶. 聚合物的链段上含有小分子液晶的化学结构,能表现液晶的性质,同时还兼有聚合物的其他性质. 主要应用领域是:(1)利用聚合物的优异使用性能,提高液晶使用的方便性;(2)利用液晶的流动性质和组装能力,加工聚合物(结构材料和新功能材料).

§12.3.1　液晶基元高分子化

为了让软性的高分子具有液晶性,通常把刚性段镶嵌到高分子链上,刚性段叫液晶基元. 液晶基元本身是聚合物链的一部分,称为主链液晶(main-chain polymer liquid crystals, MC-PLCs). 而液晶基元通过软性链段连接在聚合物主链上,则称为侧链液晶(side-

chain polymer liquid crystals, SC-PLCs)，软性连接链段称为间隔段(the spacer)，模型如图12.22所示.

主链液晶有两类情况. 一类是完全由刚性链段组成的主链，多具有向列态，液晶温度高. 另一类是软性和刚性交替构成的主链，但一般刚性段的形状类似小分子液晶，液晶相态丰富.

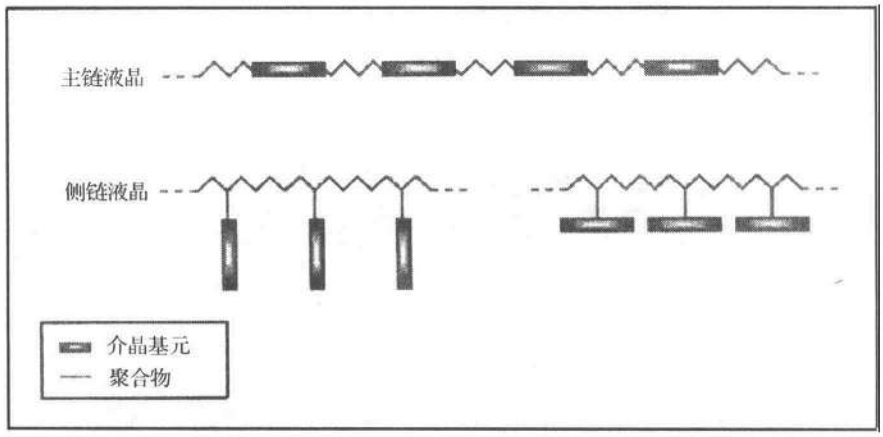


图 12.22 液晶聚合物分子模型

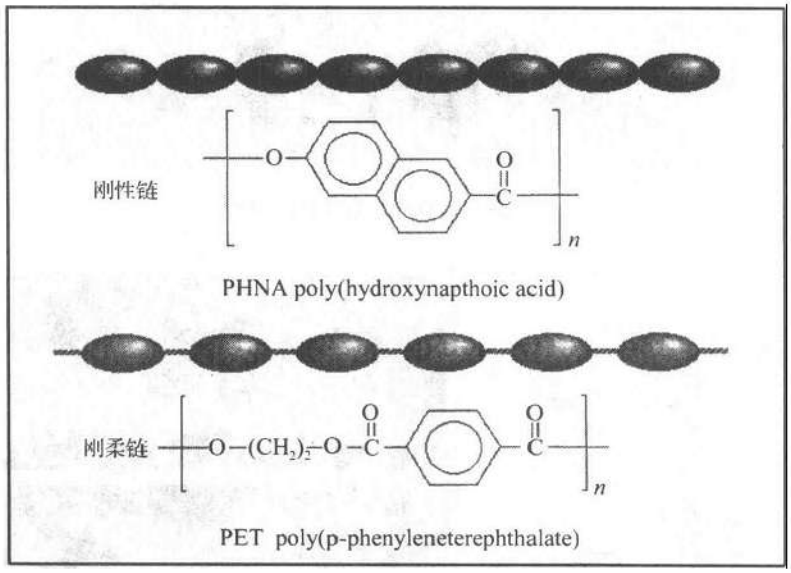


图 12.23 主链液晶聚合物分子模型

利用液晶态制备高强度纤维 Kevlar 是应用主链液晶的一个范例. 它具有钢铁 20 倍的高强度，是用来制作防弹衣和风帆的首选材料. 目前认为它具有的优异综合性能来源于(1)液晶态带来的规整排列；(2)分子直接的氢键缔合；(3)纤维增强的复合效应.

高分子主链液晶对柔性段的奇偶数非常敏感，如在高有序聚酯液晶中表现非常明显，这主要是柔性段的奇偶数的差异造成分子链构象的差别.

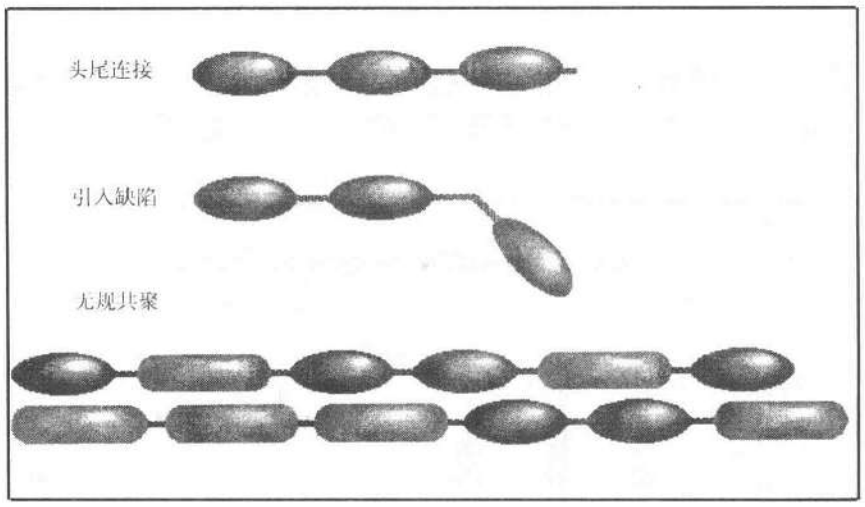


图 12.24　主链液晶聚合物缺陷的分子模型

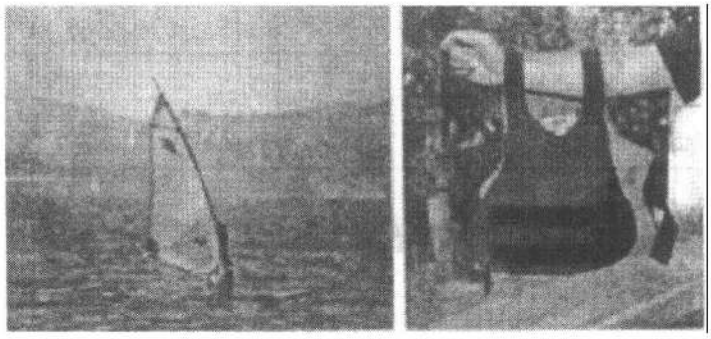


图 12.25　芳纶 Kevlar 防弹衣和风帆

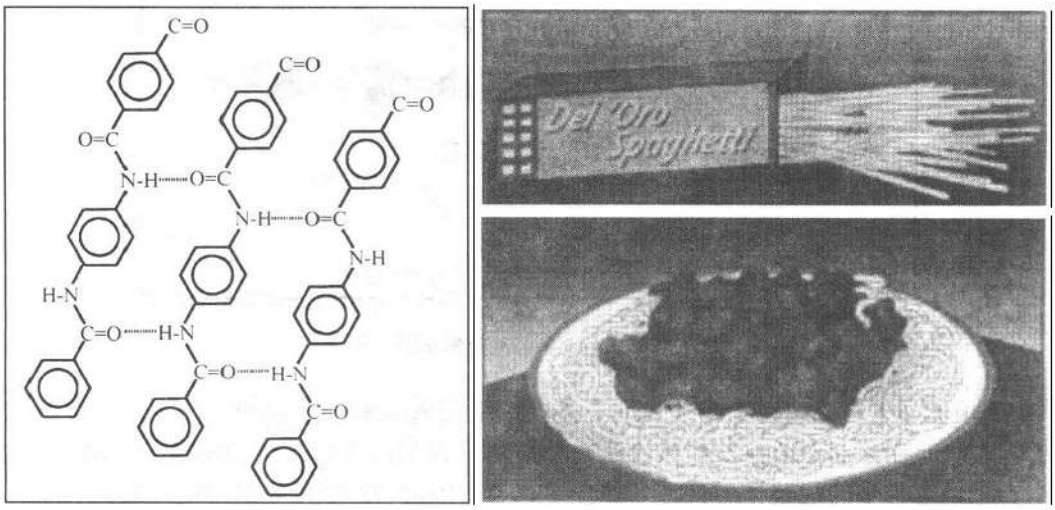


图 12.26　Kevlar 纤维中分子规模模型和复合增强模型

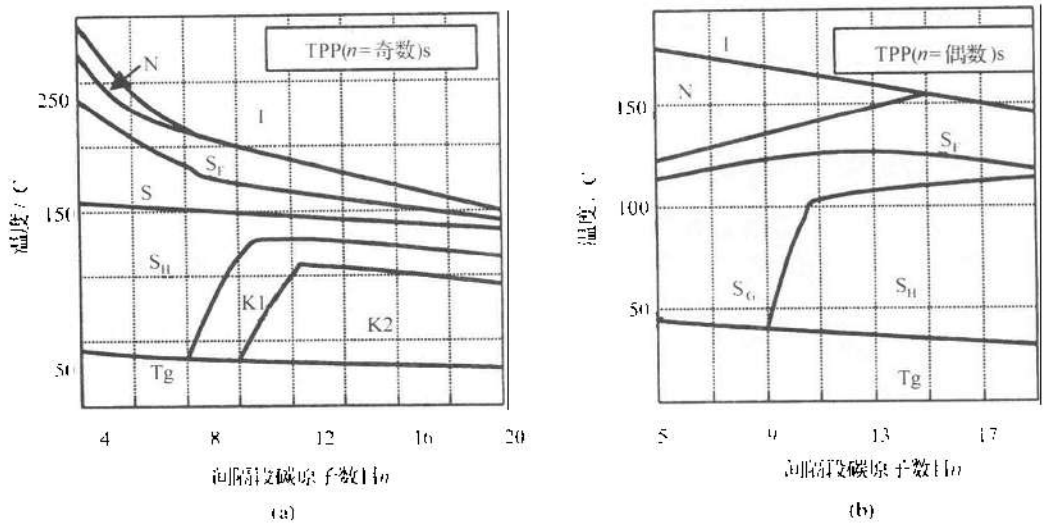


图 12.27　主链高有序液晶的奇偶效应

我国科学家深入研究了主链液晶高分子剪切条带织构的后松弛生成机理. 一般情况下分子链沿着剪切方向,条带与剪切方向垂直. 条带织构的发现为表征液晶高分子的性质提供了非常有效的方法.

主链液晶因其长链本征性带来形状的长宽比增大. 特别是完全刚性液晶高分子,液晶温度非常高,有时只能观察到液晶态,而观察不到各向同性态. 为降低转变温度,一般在化学上采用头尾连接、结构缺陷和无规共聚等方法减小液晶分子直接的相互作用.

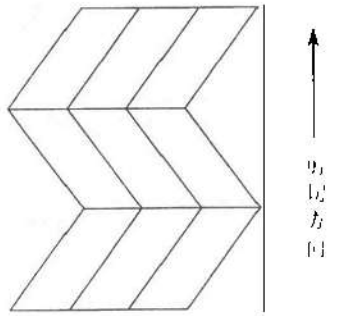


图 12.28　主链液晶的条带织构示意图

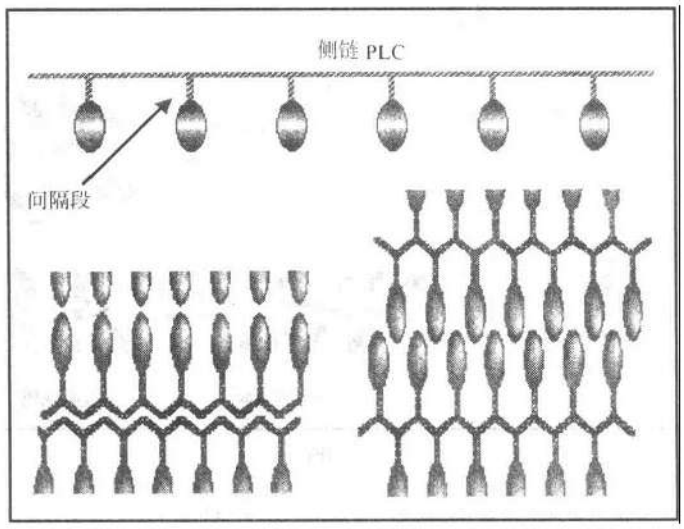
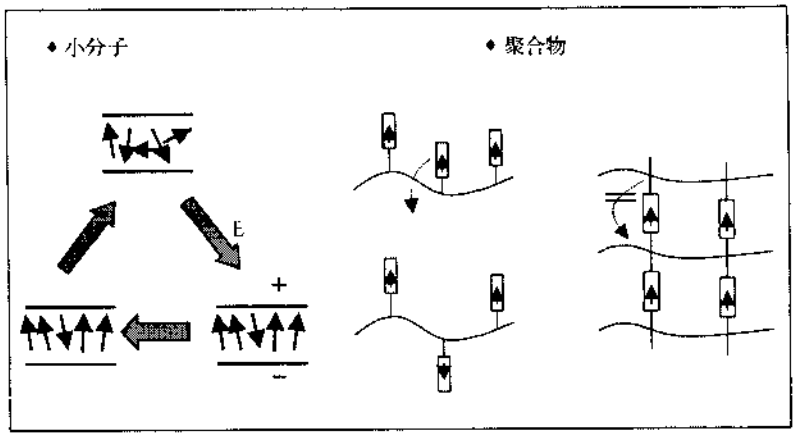


图 12.29　侧链液晶的分子结构示意图

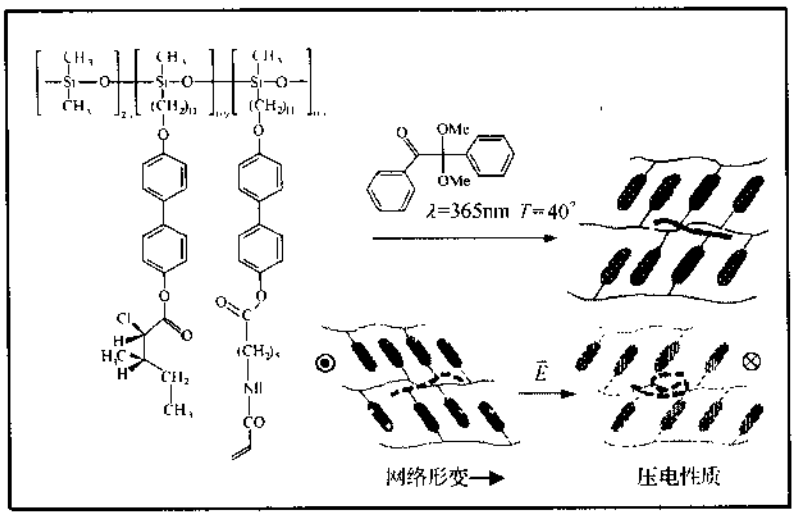
侧链液晶中柔性间隔段的主要作用是给液晶基元充分的活动能力，有利于液晶态的形成. 侧链液晶中主链和液晶基元堆砌时发生微相分离排列，容易产生近晶态. 我国科学家首先提出了腰接侧链液晶形成“甲壳型液晶高分子”的模型.

§12.3.2 液晶高分子网络化

小分子液晶、齐聚物液晶和聚合物液晶中带有可进一步发生化学反应的基团，在液晶态获得有序排列后启动化学反应，产生聚合物网络，从而稳定所获得的液晶态（如图12.30所示）. 例如在液晶中加入少量手性液晶参与液晶态的形成，可以产生手性诱导的极化结构、螺旋结构，从而获得二阶非线性光学、压电性质等.



(a)



(b)

图12.30 (a)极化小分子易形成中心对称排列，网络化有利于稳定极化排列；(b)网络稳定极化排列具有形状记忆性质

§12.3.3 聚合物分散液晶

聚合物分散液晶(polymer-dispersed liquid crystals, PDLCs). 聚合物含量高于20%的重量百分比,小分子液晶以微粒形态分散在聚合物基质中,液晶织构在电场作用下发生取向变化,用来遮挡或减弱光线.

液晶微粒有多种构型. 液晶分子与聚合物垂直排列,形成中心一个缺陷的放射状构型,在电场作用下转变为轴对称构型(缺陷在赤道上),关掉电场后会恢复到放射状构型产生强散射,见图12.31.

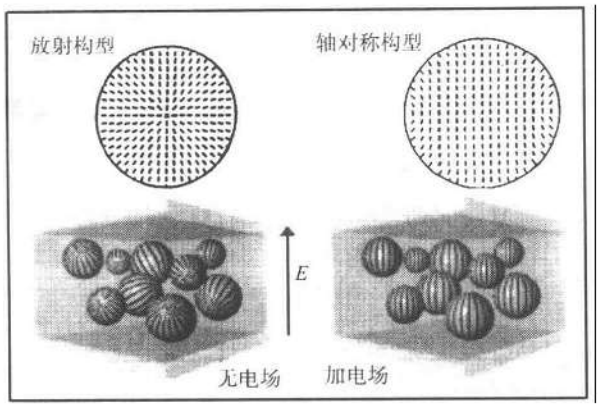


图12.31 液晶微粒构型和开关作用

§12.3.4 聚合物稳化液晶

聚合物稳化液晶(polymer stabilized liquid crystalline, PSLC)指聚合物含量低于10%的重量百分比体系. 聚合物分散在小分子液晶中形成网络,稳定液晶织构,改善液晶的光电性质. 聚合物稳化向列液晶可以降低扭曲液晶显示的驱动电压、提高显示图像的品质. 聚合物稳化胆甾液晶还提供新的功能模式.

在胆甾液晶形成平行织构条件下形成聚合物网络,这样在无电场条件下对透射光散射很弱,是透明状态;外加弱电场,破坏平行织构形成扇形织构,对光有强散射;外场关掉

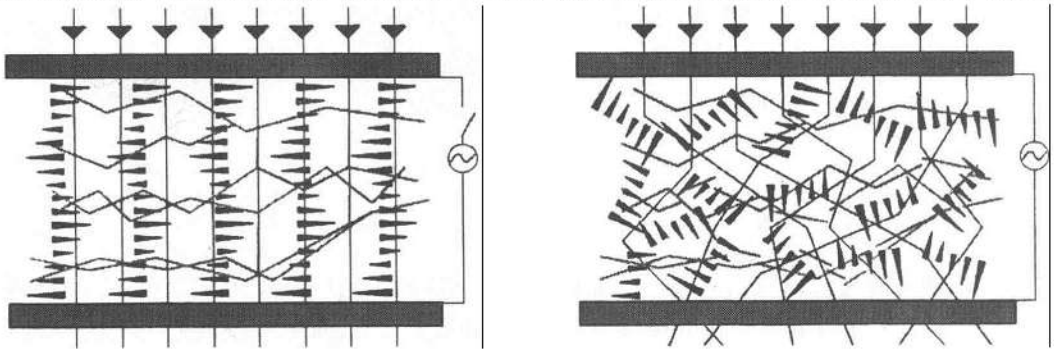


图12.32 聚合物稳化胆甾液晶的平行织构

后又恢复到平行织构，具有双稳态性质(见图 12.32). 适用在偶尔遮光情况. 在垂直织构条件下形成聚合物网络，外场关掉后胆甾液晶松弛形成扇形织构；外加弱电场，重新形成平行织构. 适用在偶尔漏光情况(见图 12.33).

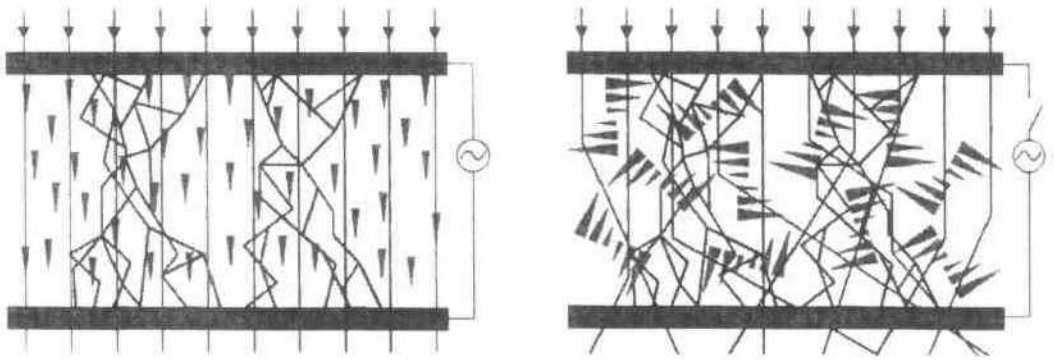


图 12.33 聚合物稳化胆甾液晶的焦锥织构

§12.4 液晶显示技术简介

上面介绍了聚合物液晶应用在低信息显示方面的一些应用，而高信息显示目前应用广泛、市场价值高. 下面简要介绍高信息液晶显示的相关技术.

扭曲液晶(twisted nematic，TN)是先出现的显示模式. 基片通过摩擦处理形成表面沟道，对液晶分子有取向诱导作用. 在上下基片之间形成扭曲平行织构，通过上偏振片的偏振光在液晶的作用下扭曲 90°后通过垂直放置的后偏振片. 外加电场后，液晶分子在外加电场的作用下发生极化，垂直向电场方向扭动，平行织构被破坏，通过上偏振片的偏振光则被垂直放置的后偏振片挡住.

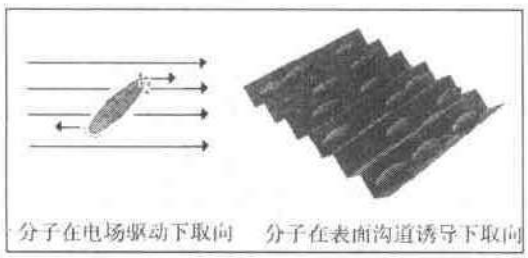


图 12.34 液晶分子对外场和表面诱导的作用

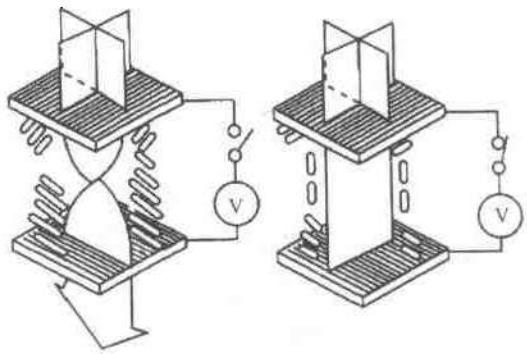


图 12.35 扭曲液晶显示构型

矩阵象素由夹向列液晶基片上行电极和列电极相交产生. 驱动方式从无源发展到有源. 无源驱动是在行电极和列电极分别加扫描和信息信号，两信号叠加处象素被选出直接驱动. 无源驱动方式问题是消除交叉效应和提高灰度矛盾. 有源驱动方式改进了无源驱动方式中直接驱动的方式，增加薄膜晶体管(thin film transistors，TFT)开关功能，不但

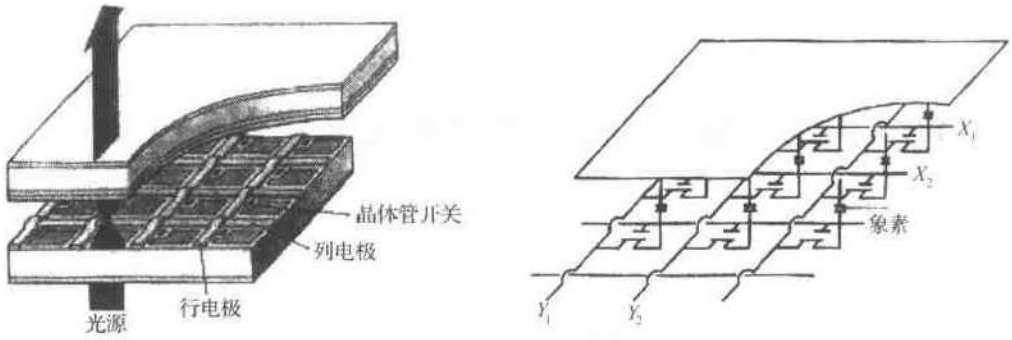


图 12.36 有源驱动象素矩阵和驱动线路

解决了上述矛盾,同时还能够保持信号到下一驱动信号为止.

铁电液晶对外场的响应非常快,显示驱动原理略有不同. 我们知道铁电液晶 C^* 在无外场干扰时表现出螺旋结构,当液晶层很薄时表面稳定液晶态到极化结构. 加合适电场液晶分子旋转到另一个稳定位置. 所以表面稳化铁电液晶具有双稳态. 利用这个性质实现显示的示意图见图 12.37.

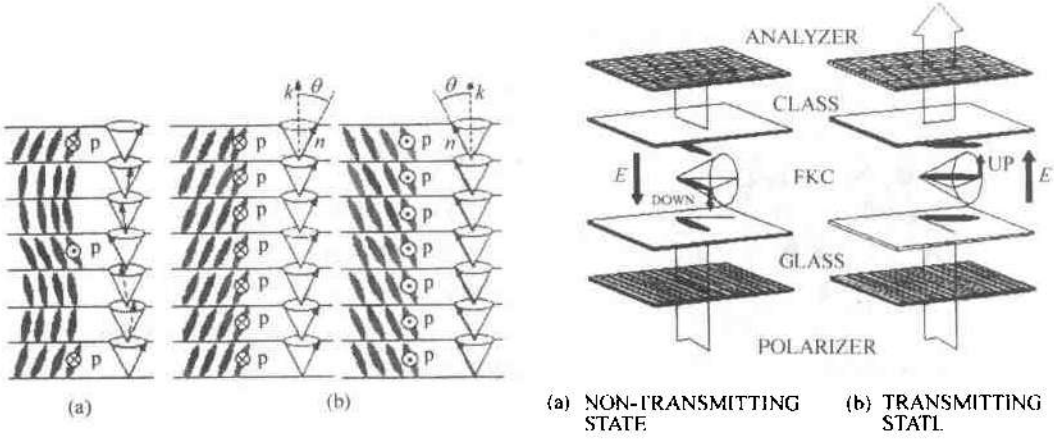


图 12.37 铁电液晶表面稳化(左)及显示构型(右)

参 考 文 献

[1] Gray G W. Smetic liquid crystals, textures and structure, Leonard Hill, 1984

[2] Goodby J W. Ferroelectric liquid crystals: principles, properties and applications, Philadelphia: Gordon and Breach SciencePublisher, 1991

[3] 周其凤,王新久著. 高分子液晶,北京:科学出版社,1994

[4] Vogl O, Jaycox, G D, Vogl J C Progress in polymer science, Vol. 21(1996)& 22(1997)

[5] Polymers and liquid crystals, virtual textbook, Case Western Reserve University, 1998

(阎东航)

第十三章　高分子及其混合体系的统计热力学*

§13.1　Flory-Huggins 格子模型理论

§13.1.1　引言

为了描述高分子及其混合物的热力学性质，Flory 和 Huggins 借鉴了金属的晶格模型，同时考虑了高分子的链接性，分别独立地提出了适用于不可压缩高分子混合物体系的统计热力学模型，即 Flory-Huggins 格子模型理论. 这个理论表述形式简单、物理概念清晰、容易理解，很受高分子化学和物理学家的青睐，得到了广泛的应用和发展，本节将把该理论在高分子混合体系热力学性质研究方面的一些应用和重要理论发展介绍给读者.

§13.1.2　Flory-Huggins 格子模型概述

1. 高分子溶液的混合自由能

经典的 Flory-Huggins 格子模型认为[1]，高分子溶液可以被看成是由 n_1 个溶剂分子和 n_2 个高分子组成，并且每个溶剂分子占有一个格子，每个高分子则占有 x 个格子(如图 13.1)，这里，x 是高分子的摩尔体积与溶剂的摩尔体积之比，那么，体系格子的总数为 $(n_1 + xn_2)$. 由此可推得单一分子量高分子溶液的混合熵为：

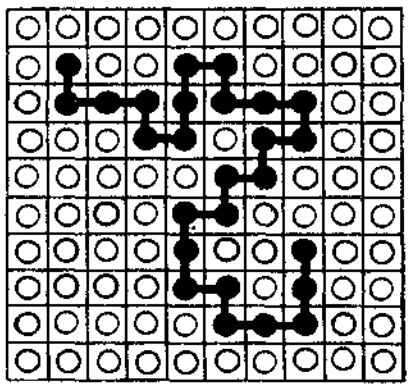


图 13.1　高分子溶液的格子模型图
●：高分子的链节；○：溶剂分子

$$\Delta S_M = -k(n_1 \ln\varphi_1 + n_2 \ln\varphi_2) \tag{13.1}$$

式中，k 是 Boltzmann 常量，φ_1，φ_2 分别是溶剂和高分子的体积分数，即：

$$\varphi_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} \tag{13.2a}$$

$$\varphi_2 = \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \tag{13.2b}$$

如果考虑到高分子的多分散性，即高分子是由一系列不同链长的分子组成，则体系的混合熵可表示成：

$$\Delta S_M = -k\left(n_1 \ln\varphi_1 + \sum_i{}' n_i \ln\varphi_i\right) \tag{13.3}$$

这里，求和 $\sum_i{}'$ 代表仅对高分子不同链长的组分数进行求和，n_i 和 φ_i 分别是占有 x_i 个格子的高分子链的个数和体积分数.

通过考虑最近邻格子之间的相互作用，高分子溶液的混合焓能够被写成：

$$\Delta H_M = kT\chi_1 n_1 \varphi_2 \tag{13.4}$$

---

* 国家杰出青年基金、国家自然科学基金、吉林省科学技术委员会青年基金资助.

其中，T 是 Kelvin 温度，无量纲的量 χ_1 是 Flory-Huggins 相互作用参数. 那么，体系的混合自由能为

$$\Delta F_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \tag{13.5}$$

对于单分散性高分子溶液，

$$\frac{\Delta F_M}{kT} = n_1 \ln\varphi_1 + n_2 \ln\varphi_2 + \chi_1 n_1 \varphi_2 \tag{13.6a}$$

或

$$\frac{\Delta F_M}{(n_1 + xn_2)kT} = \varphi_1 \ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{x}\ln\varphi_2 + \chi_1 \varphi_1 \varphi_2 \tag{13.6b}$$

对于多分散性高分子溶液，

$$\frac{\Delta F_M}{kT} = n_1 \ln\varphi_1 + \sum_i{}' n_i \ln\varphi_i + \chi_1 n_1 \varphi_2 \tag{13.7a}$$

或

$$\frac{\Delta F_M}{\left(n_1 + \sum_i{}' x_i n_i\right)kT} = \varphi_1 \ln\varphi_1 + \sum_i{}' \frac{\varphi_i}{x_i}\ln\varphi_i + \chi_1 \varphi_1 \varphi_2 \tag{13.7b}$$

式(13.7)中，$\varphi_2 = \sum_i{}'\varphi_i$.

2. 化学位和渗透压

根据化学位的定义，我们很容易得到溶剂的化学位：

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^{\ominus}}{RT} = \ln(1-\varphi_2) + (1 - 1/x)\varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2 \quad (\text{单分散}) \tag{13.8a}$$

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^{\ominus}}{RT} = \ln(1-\varphi_2) + (1 - 1/\bar{x})\varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2 \quad (\text{多分散}) \tag{13.8b}$$

和高分子的化学位：

$$\frac{\mu_2 - \mu_2^{\ominus}}{RT} = \ln\varphi_2 - (x-1)(1-\varphi_2) + \chi_1 x(1-\varphi_2)^2 \quad (\text{单分散}) \tag{13.9a}$$

$$\frac{\mu_x - \mu_x^{\ominus}}{RT} = \ln\varphi_x - (x-1) + \varphi_2 x\left(1 - \frac{1}{x}\right) + \chi_1 x(1-\varphi_2)^2 \quad (\text{多分散}) \tag{13.9b}$$

这里，$\bar{x}$是多分散性高分子占有格子位置的平均数，μ_x、φ_x 分别代表多分散性高分子中占有 x 个格子的分子链的化学位及体积分数.

如果用 Π 表示高分子溶液的渗透压，那么，

$$\Pi V_1 = -\left(\mu_1 - \mu_1^{\ominus}\right) \tag{13.10}$$

式中，V_1 是溶剂分子的摩尔体积，代入式 (13.8a) 得

$$\Pi = -(RT/V_1)[\ln(1-\varphi_2) + (1-1/x)\varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2] \tag{13.11}$$

当高分子溶液无限稀时，即 $\varphi_2 \to 0$，则渗透压可 Viral 展开为下式：

$$\Pi = \left(\frac{RT}{V_1}\right)\left[\frac{\varphi_2}{x} + \left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)\varphi_2^2 + \frac{1}{3}\varphi_2^3 + \cdots\right] \tag{13.12a}$$

或

$$\frac{\Pi}{c_2} = \frac{RT}{M} + \frac{RT\upsilon_{sp}^3}{V_1}\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)c_2 + \frac{RT\upsilon_{sp}^2}{3V_1}c_2^2 + \cdots \tag{13.12b}$$

这里，c_2 是高分子溶液的浓度(单位体积溶液含高分子的重量)，υ_{sp}是高分子的特征体积(单位重量高分子占有的体积)，M 是高分子的摩尔质量. 当高阶无穷小被忽略时，我们得到了渗透压与高分子溶液浓度的关系为：

$$\frac{\Pi}{c_2} = \frac{RT}{M} + \frac{RT\upsilon_{sp}^2}{V_1}\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)c_2 \quad 或 \quad \frac{\Pi}{c_2} = A + Bc_2 \tag{13.13}$$

这与实验获得的结论($\Pi/c_2 \sim c_2$)是完全一致的，应用式(13.13)可以测定高分子的分子量.

3. 相平衡和临界条件

在高分子溶液体系中，如果体系达到相平衡，则两相间的化学位相等，即：

$$\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' \\ \mu_2' &= \mu_2'' \end{aligned} \tag{13.14}$$

这里，“′”和“″”分别代表相平衡时的两相. 借助式 (13.8) 和 (13.9)，能够计算高分子溶液的相图.

对于高分子溶液，相分离的临界条件可表示为：

$$\begin{cases} \left.\dfrac{\partial \mu_1}{\partial \varphi_2}\right|_{T,p} = 0 \\ \left.\dfrac{\partial^2 \mu_1}{\partial \varphi_2^2}\right|_{T,p} = 0 \end{cases} \tag{13.15}$$

代入式 (13.8a) 可得：

$$\begin{cases} \dfrac{1}{1-\varphi_2} - \left(1 - \dfrac{1}{x}\right) - 2\chi_1\varphi_2 = 0 \\ \dfrac{1}{(1-\varphi_2)^2} - 2\chi_1 = 0 \end{cases} \tag{13.16}$$

消去 χ_1，可推出高分子溶液的临界体积分数为：

$$\varphi_{2c} = (1 + x^{1/2})^{-1} \tag{13.17a}$$

当高分子的分子量很大时，即 $x \to \infty$，有下式：

$$\varphi_{2c} = x^{-1/2} \tag{13.17b}$$

Flory-Huggins 高分子溶液格子理论模型简单、物理概念清晰，为我们研究高分子溶液的热力学性质提供了一个简单、有效的方法. 下面就简单地介绍一下 Flory-Huggins 格子理论在处理高分子混合体系方面的推广和应用.

§ 13.1.3 Flory-Huggins 格子模型理论的应用与发展

1. 多组分高分子-高分子混合体系

Scott[2]和 Tompa[3]对 Flory-Huggins 格子理论做了必要的修正，推广到高分子混合物体系，提出了体系混合自由能的下述表达式：

$$\Delta G_M = RTV\left|\frac{\varphi_1 \ln\varphi_1}{V_1} + \frac{\varphi_2 \ln\varphi_2}{V_2} + \tilde{\chi}_{12}\varphi_1\varphi_2\right| \tag{13.18a}$$

其中，V 是高分子混合物的总体积，φ_1 和 φ_2 分别是高分子 1 和 2 的体积分数，V_1 和 V_2 分别是高分子 1 和 2 的摩尔体积，$\tilde{\chi}_{12}$是与混合焓有关的相互作用参数，$\varphi_1 + \varphi_2 = 1$.

此后，人们就试图用 ΔG_M来判断高分子混合物的相容性. 因为在热力学中，$\Delta G_M < 0$ 是自发过程，因此，人们设想在高分子混合物中也有同样的结论. 为了简化上述分析过程，令 $M_1 = M_2 = M$(两种高分子有相同的分子量)，$\rho_1 = \rho_2 = \rho$(两种高分子有相同的密度)，$\tilde{\chi}_{12} = 2\rho/M_{cr}$(这里，$M_{cr}$被称作临界分子量)，则：

$$\Delta G_M = \frac{\rho RTV}{M_{cr}}\left|\frac{M_{cr}}{M}[\varphi_1 \ln\varphi_1 + \varphi_2 \ln\varphi_2] + 2\varphi_1\varphi_2\right| \tag{13.18b}$$

分别作混合焓-组成($\Delta H_M \sim \varphi_1$，这里，$M \to \infty$)图、混合自由能-组成($\Delta G_M \sim \varphi_1$，这里，$M = 1.5M_{cr}$、$1.25M_{cr}$、$M_{cr}$、$M_{cr}/1.25$)图和混合熵-组成($\Delta S_M \sim \varphi_1$，这里，$M = M_{cr}$)图[4]. 由图 13.2 可知，当 $M = 1.25M_{cr}$时，虽然 $\Delta G_M < 0$，但在 A 点时，体系处于不稳定状态，相分离将发生. 这样，我们知道体系的混合自由能并不能作为判断高分子混合物相容性的充分条件，它只是相容性的必要条件. 研究发现，相容的均相高分子混合物存在的充分条件为：

$$\left.\frac{\partial^2(\Delta G_M/V)}{\partial\varphi_1^2}\right|_{T,p} > 0 \tag{13.19}$$

式 (13.19) 的进一步说明可参阅文献[5]和[6]. 下面讨论该理论在多组分高分子－高分子混合体系中的一些应用.

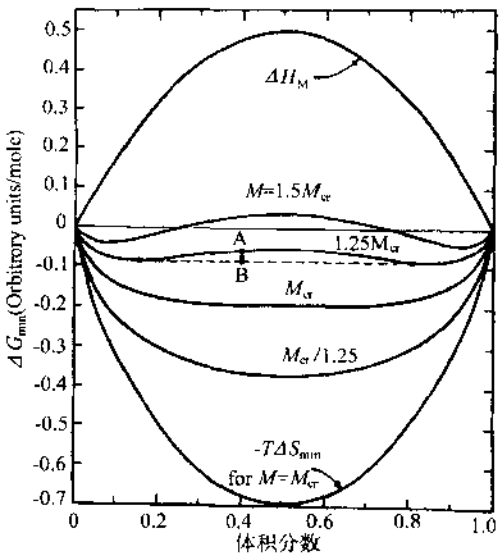


图 13.2 混合自由能的组成依赖关系
(通过式(13.18b)计算而得)

a. 二组分高分子混合物

二组分高分子混合体系的混合自由能也可写成

$$\Delta G_M = \frac{RTV}{V_r}\left|\frac{\varphi_1 \ln\varphi_1}{x_1} + \frac{\varphi_2 \ln\varphi_2}{x_2} + \chi_{12}\varphi_1\varphi_2\right| \tag{13.18c}$$

这里，V_r是参考体积，且 $\chi_{12} = V_r\tilde{\chi}_{12}$，$x_1$ 和 x_2是高分子 1 和 2 相对于参考体积 V_r的链长，即：$x_i = \frac{V_i}{V_r}(i = 1, 2)$.

对二组分高分子混合物，Scott[2]发现了体系的 Binodal、Spinodal 和临界条件分别为：

$$\mu_1' = \mu_1'' \quad , \quad \mu_2' = \mu_2'' \qquad \text{(Binodal)} \tag{13.20}$$

$$\left.\frac{\partial^2(\Delta G_M/V)}{\partial\varphi_1^2}\right|_{T,p} = 0 \qquad \text{(Spinodal)} \tag{13.21}$$

$$\left.\frac{\partial^2(\Delta G_M/V)}{\partial\varphi_1^2}\right|_{T,p} = \left.\frac{\partial^3(\Delta G_M/V)}{\partial\varphi_1^3}\right|_{T,p} = 0 \qquad \text{(临界条件)} \tag{13.22}$$

将式(13.18c)代入式(13.20)、(13.21)和(13.22)中,能够得到,

Binodal 为:

$$\begin{cases} \ln\varphi'_1 + \left(1 - \dfrac{x_1}{x_2}\right)\varphi'_2 + x_1\chi_{12}(\varphi'_2)^2 = \ln\varphi''_1 + \left(1 - \dfrac{x_1}{x_2}\right)\varphi''_2 + x_1\chi_{12}(\varphi''_2)^2 \\ \ln\varphi'_2 + \left(1 - \dfrac{x_2}{x_1}\right)\varphi'_1 + x_2\chi_{12}(\varphi'_1)^2 = \ln\varphi''_2 + \left(1 - \dfrac{x_2}{x_1}\right)\varphi''_1 + x_2\chi_{12}(\varphi''_1)^2 \end{cases} \tag{13.23}$$

Spinodal 为:

$$(\chi_{12})_{sp} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{(\varphi_1)_{sp}x_1} + \frac{1}{(\varphi_2)_{sp}x_2}\right] \tag{13.24}$$

临界条件为:

$$\begin{cases} (\chi_{12})_{cr} = \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{1}{x_1^{1/2}} + \dfrac{1}{x_2^{1/2}}\right)^2 \\ (\varphi_1)_{cr} = \dfrac{x_2^{1/2}}{x_1^{1/2} + x_2^{1/2}} \\ (\varphi_2)_{cr} = \dfrac{x_1^{1/2}}{x_1^{1/2} + x_2^{1/2}} \end{cases} \tag{13.25}$$

由临界条件式(13.25)可知,当高分子的链长相当大时,相互作用参数$(\chi_{12})_{cr}$趋近于零,这样由式(13.18c)看到,混合是吸热过程,即高分子量的聚合物混合体系一般是不相容的.

b. 高分子-高分子-溶剂三组分体系

除了对无溶剂的二组分体系进行研究外,Scott[2]还讨论了二组分高分子混合物在溶剂中的相平衡问题,并得到体系的混合自由能.

$$\Delta G_M = \frac{RTV}{V_S}\left\{\varphi_S\ln\varphi_S + \frac{\varphi_1\ln\varphi_1}{x_1} + \frac{\varphi_2\ln\varphi_2}{x_2} + \chi_{S1}\varphi_S\varphi_1 + \chi_{S2}\varphi_S\varphi_2 + \chi_{12}\varphi_1\varphi_2\right\} \tag{13.26}$$

其中,V_S是溶剂的摩尔体积或参考体积,φ_S是溶剂的体积分数,χ_{S1}和χ_{S2}分别为高分子1与溶剂和高分子2与溶剂间的相互作用参数.并发现了三组分高分子-高分子-溶剂体系的 Spinodal 为:

$$\left(\left.\frac{\partial^2\Delta G_M/V}{\partial\varphi_1^2}\right|_{T,p}\right)\left(\left.\frac{\partial^2\Delta G_M/V}{\partial\varphi_2^2}\right|_{T,p}\right) = \left(\left.\frac{\partial^2\Delta G_M/V}{\partial\varphi_1\partial\varphi_2}\right|_{T,p}\right)^2 \tag{13.27}$$

Tompa[7]对这个 Spinodal 条件进行了细致的研究,并得到了一个相当复杂的表达式,这里就不加以讨论了,有兴趣的读者可参阅文献[7].

在作了对称性假定之后,即$\chi_{S1} = \chi_{S2}$,$x = x_1 = x_2$;Scott[2]推出了体系的 Binodal,即

$$\ln\theta'_1 + x\chi_{12}(1 - \varphi_S)(\theta'_2)^2 = \ln\theta'_2 + x\chi_{12}(1 - \varphi_S)(\theta'_1)^2 \tag{13.28}$$

这里,$\theta_1 = \dfrac{\varphi_1}{\varphi_1 + \varphi_2}$;$\theta_2 = \dfrac{\varphi_2}{\varphi_1 + \varphi_2}$.从上面的 Binodal 方程可以注意到,对称假定情况下,Binodal 不依赖于χ_{S1}和χ_{S2},溶剂的出现只是减弱了两种高分子间的有效相互作用参数,这里,$\chi_{12}(1 - \varphi_S)$可认为是高分子1和2之间的有效相互作用参数.当溶剂量相当大时,

即：$\varphi_S \to 1$，高分子 1 和 2 的有效相互作用参数接近于零，这时整个三组分体系成为一相. 基于上面的讨论，我们可以推断：无论两种高分子的相容性多么差，只要有一种能分别溶解两种高分子的溶剂存在，就总可以制备一个同时溶解这两种高分子的稀溶液. 另外，Zeman 和 Patterson[8]以及 Hsu 和 Prausnitz[9]还对 $\chi_{S1} \neq \chi_{S2}$ 的三组分高分子－高分子－溶剂体系的相图进行了理论预测，并精确地绘出了相图.

在对称假定下，Scott 还得到了三组分高分子-高分子-溶剂体系的临界点.

$$\begin{cases} (\chi_{12})_{cr} = \dfrac{(1/x_1^{1/2} + 1/x_2^{1/2})^2}{2(1-\varphi_S)} \\ (\theta_i)_{cr} = x_i^{1/2}/(x_1^{1/2} + x_2^{1/2}) \qquad (i = 1,2) \end{cases} \tag{13.29}$$

由此可推出三组分体系形成均一相时，所需溶剂的最小体积分数为

$$(\varphi_S)_{min} = 1 - \frac{(1/x_1^{1/2} + 1/x_2^{1/2})^2}{2(\chi_{12})_{cr}} \tag{13.30}$$

式(13.30)对配制高分子混合物的溶液具有一定的指导意义.

此外，Scott[10]和 Krause[11]还对无规共聚物的相互作用参数作了深入地研究，并结合 Hildebrand 的溶解度参数理论，获得了一些相当有意义的结论，这里就不赘述了.

2. 多分散性高分子混合体系

Koningsveld 和 Kleintjens[12, 13]基于 Flory[14, 15]-Huggins[16,17]格子理论对多分散性高分子溶液和混合物的热力学性质进行了深入地研究. 他们提出了多分散性高分子-高分子-溶剂体系的混合自由能表示式[18]：

$$\Delta G_M = NRT\left[\varphi_0 \ln\varphi_0 + \sum_{i=1}^{k} \frac{\varphi_{1i}}{x_{1i}} \ln\varphi_{1i} + \sum_{j=1}^{l} \frac{\varphi_{2j}}{x_{2j}} \ln\varphi_{2j} + \psi(\varphi_1, \varphi_2, T)\right] \tag{13.31}$$

这里，ψ 是组分间的相互作用函数，且假定为：

$$\psi = \varphi_0\varphi_1 g_{01}(\varphi_1, \varphi_2, T) + \varphi_0\varphi_2 g_{02}(\varphi_1, \varphi_2, T) + \varphi_1\varphi_2 g_{12}(\varphi_1, \varphi_2, T) \tag{13.32}$$

其中，g_{01}、g_{02}和 g_{12}是通常意义的相互作用参数，R 是气体常数，φ_0 是低分子溶剂的体积分数，φ_{1i}是高分子 1 中链长为 x_{1i}的分子的体积分数，φ_{2j}是高分子 2 中链长为 x_{2j}的分子的体积分数，φ_1 和 φ_2 分别是高分子 1 和 2 的体积分数，可表示为

$$\varphi_1 = \sum_{i=1}^{k} \varphi_{1i} \quad , \quad \varphi_2 = \sum_{j=1}^{l} \varphi_{2j} \tag{13.33}$$

N 是体系格子总数，即：

$$N = n_0 + \sum_{i=1}^{k} n_{1i}x_{1i} + \sum_{j=1}^{l} n_{2j}x_{2j} \tag{13.34}$$

k 和 l 分别是高分子 1 和 2 中不同链长的分子的组分数.

根据 Gibbs 的工作[19]，如果假定 $Z = \Delta G_M/NRT$，那么，该混合体系的 Spinodal 可以用下面行列式给出：

$$J_{sp}=(NRT)^{k+l}\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{11}^2} & \cdots & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{11}\partial\varphi_{1k}} & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{11}\partial\varphi_{21}} & \cdots & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{11}\partial\varphi_{2l}} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{1k}\partial\varphi_{11}} & \cdots & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{1k}^2} & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{1k}\partial\varphi_{21}} & \cdots & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{1k}\partial\varphi_{2l}} \\ \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{21}\partial\varphi_{11}} & \cdots & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{21}\partial\varphi_{1k}} & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{21}^2} & \cdots & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{21}\partial\varphi_{2l}} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{2l}\partial\varphi_{11}} & \cdots & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{2l}\partial\varphi_{1k}} & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{2l}\partial\varphi_{21}} & \cdots & \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{2l}^2} \end{vmatrix}=0 \tag{13.35}$$

临界条件点能用下列方程组描述：

$$\begin{cases} J_{sp}=0 \\ J_{cr}=0 \end{cases} \tag{13.36}$$

式(13.36)中的行列式 J_{cr} 是用 $\frac{\partial J_{sp}}{\partial\varphi_{11}},\frac{\partial J_{sp}}{\partial\varphi_{12}},\cdots,\frac{\partial J_{sp}}{\partial\varphi_{1k}},\frac{\partial J_{sp}}{\partial\varphi_{21}},\frac{\partial J_{sp}}{\partial\varphi_{22}},\cdots,\frac{\partial J_{sp}}{\partial\varphi_{2l}}$ 取代式(13.35)中行列式的任意一行所得的行列式确定.

借助式(13.31),我们导出下面一系列的关系式：

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{1i}^2}=\Phi_{1i}+L_{11},\ \frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{2j}^2}=\Phi_{2j}+L_{22} \\ &\frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{1i}\partial\varphi_{1i'}}=L_{11}\quad (i,i'=1,2,\cdots,k;i\neq i') \\ &\frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{2j}\partial\varphi_{2j'}}=L_{22}\quad (j,j'=1,2,\cdots,l;j\neq j') \\ &\frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{1i}\partial\varphi_{2j}}=\frac{\partial^2 Z}{\partial\varphi_{2j}\partial\varphi_{1i}}=L_{12}=L_{21} \end{aligned}\right\} \tag{13.37}$$

式中，

$$\Phi_{1i}=(x_{1i}\varphi_{1i})^{-1},\Phi_{2j}=(x_{2j}\varphi_{2j})^{-1} \tag{13.38}$$

$$L_{mn}=\varphi_0^{-1}+\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi_m\partial\varphi_n}\quad (m,n=1,2) \tag{13.39}$$

把式(13.37)~(13.39)代入式(13.35),就得到一个简单的 Spinodal 解析表达式：

$$1+L_{11}\sum_{i=1}^{k}\Phi_{1i}^{-1}+L_{22}\sum_{j=1}^{l}\Phi_{2j}^{-1}+(L_{11}L_{22}-L_{12}^2)\sum_{i=1}^{k}\Phi_{1i}^{-1}\sum_{j=1}^{l}\Phi_{2j}^{-1}=0 \tag{13.40}$$

整理式(13.36)中的 $J_{cr}=0$,我们得到下面的临界条件表达式

$$S_1\left(1+L_{22}\sum_{j=1}^{l}\Phi_{2j}^{-1}\right)-S_2L_{12}\sum_{i=1}^{k}\Phi_{1i}^{-1}=0 \tag{13.41}$$

这里，$S_1=\sum_{i=1}^{k}\Phi_{1i}^{-1}(\partial J_{sp}/\partial\varphi_{1i})$ 和 $S_2=\sum_{j=1}^{l}\Phi_{2j}^{-1}(\partial J_{sp}/\partial\varphi_{2j})$. 进一步整理发现

$$\sum_{i=1}^{k}\Phi_{1i}^{-1}=\sum_{i=1}^{k}x_{1i}\varphi_{1i}=\varphi_1x_{w,1} \tag{13.42}$$

$$\sum_{j=1}^{l}\Phi_{2j}^{1}=\sum_{j=1}^{l}x_{2j}\varphi_{2j}=\varphi_2 x_{w,2} \tag{13.43}$$

$$\begin{aligned}S_1=&\prod_{i=1}^{k}\Phi_{1i}\prod_{j=1}^{l}\Phi_{2j}[(1+L_{22}\varphi_2 x_{w,2})(L_{111}\varphi_1^2x_{w,1}^2+L_{11}\varphi_1x_{w,1}x_{z,1})\\&+(1+L_{11}\varphi_1x_{w,1})L_{221}\varphi_1x_{w,1}\varphi_2x_{w,2}-2L_{12}\varphi_1^2x_{w,1}^2\varphi_2x_{w,2}L_{121}\\&-L_{12}^2\varphi_2x_{w,2}\varphi_1x_{w,1}x_{z,1}]\end{aligned} \tag{13.44}$$

$$\begin{aligned}S_2=&\prod_{i=1}^{k}\Phi_{1i}\prod_{j=1}^{l}\Phi_{2j}[(1+L_{11}\varphi_1x_{w,1})(L_{22}\varphi_2x_{w,2}x_{z,2}+L_{222}\varphi_2^2x_{w,2}^2)\\&+(1+L_{22}\varphi_2x_{w,2})L_{112}\varphi_1x_{w,1}\varphi_2x_{w,2}-2L_{12}\varphi_1x_{w,1}\varphi_2^2x_{w,2}^2L_{121}\\&-L_{12}^2\varphi_1x_{w,1}\varphi_2x_{w,2}x_{z,2}]\end{aligned} \tag{13.45}$$

其中，$x_{w,1}$，$x_{z,1}$，$x_{w,2}$和$x_{z,2}$分别代表高分子1和2的重均和z-均链长[1,7,20]，且

$$L_{mnp}=\partial L_{mn}/\partial\varphi_p=\varphi_0^{-2}+\partial^3\psi/\partial\varphi_m\partial\varphi_n\partial\varphi_p\quad(m,n,p=1,2) \tag{13.46}$$

下面就此理论方法的特例进行一些讨论.

a. 二组分高分子溶液

如果假定φ_1或φ_2等于0，那么，就得到了二组分高分子溶液体系的Spinodal和临界条件.

$$\frac{1}{1-\varphi}+\frac{1}{\varphi x_w}=2g-2(1-2\varphi)\frac{\partial g}{\partial\varphi}-\varphi(1-\varphi)\frac{\partial^2 g}{\partial\varphi^2}\qquad\text{(Spinodal)} \tag{13.47}$$

$$\frac{1}{(1-\varphi_c)^2}-\frac{x_z}{\varphi_c^2x_w^2}=6\frac{\partial g}{\partial\varphi}\Big|_{\varphi\ \varphi_c}-3(1-2\varphi_c)\frac{\partial^2 g}{\partial\varphi^2}\Big|_{\varphi=\varphi_c}-\varphi_c(1-\varphi_c)\frac{\partial^3 g}{\partial\varphi^3}\Big|_{\varphi=\varphi_c}$$

(临界条件) (13.48)

式中，φ代表高分子的体积分数，x_w和x_z代表高分子的重均和z-均链长，g是高分子与溶剂之间的相互作用参数.由此可见，多分散性对高分子溶液的影响表现为：Spinodal仅依赖于高分子的重均链长；而临界点则依赖于高分子的z-均链长与重均链长之比.图13.3中下面的三条曲线给出了Koningsveld等[18]的一些理论计算结果，我们发现：如果x_w给定，临界点随着x_z/x_w的增加沿着Spinodal右半支向下移动，这种变化趋势与$g(\varphi)$的函数形式无关[21].

Koningsveld和Kleintjens[13]认为相互作用参数g与组成φ、温度T和数均链长x_n存在下列关系：

$$g=\alpha+\frac{\beta_0+\beta_T/T+\beta_x/x_n}{1-\gamma\varphi} \tag{13.49a}$$

这里，α、β_0、β_T、β_x和γ是常数.一般情况下，忽略分子量影响，即$\beta_x=0$，那么，

$$g=\alpha+(\beta_0+\beta_T/T)/(1-\gamma\varphi) \tag{13.49b}$$

代式(13.49b)进入式(13.47)和(13.48)，得到下面的Spinodal和临界条件：

$$\frac{1}{1-\varphi}+\frac{1}{\varphi x_w}=2[\alpha+(\beta_0+\beta_T/T)(1-\gamma)/(1-\gamma\varphi)^3]\quad\text{(Spinodal)} \tag{13.50}$$

$$\frac{1}{(1-\varphi_c)^2}-\frac{x_z}{\varphi_c^2x_w^2}=6(\beta_0+\beta_T/T)\gamma(1-\gamma)/(1-\gamma\varphi_c)^4\quad\text{(临界条件)} \tag{13.51}$$

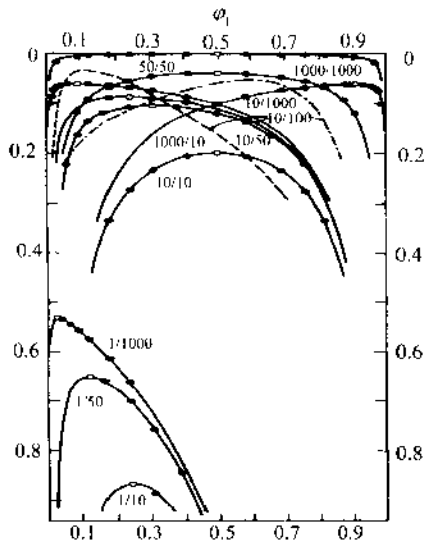


图 13.3 准二组分体系的 Spinodals(—)和临界点随高分子的分子量以及 $\eta_{z/w,1}$ ($=x_{z,1}/x_{w,1}$)和 $\eta_{z/w,2}$ ($=x_{z,2}/x_{w,2}$)的变化关系(图中标出了 $x_{w,2}/x_{w,1}$)

下面的三条线代表多分散性高分子溶液,上面的曲线代表高分子混合物;其中,Spinodals(---和-•-)分别表示 g 的两种浓度依赖关系,即 $\partial g/\partial\varphi_1=-0.1$ 和 $+0.1$.○:代表 Spinodals 的极大值点;在 Spindals 的右半支上,$\eta_{z/w,2}/\eta_{z/w,1}$ 从左至右分别为 0.5,0.2,0.1,0.05,0.02,0.01,0.001;在 Spindals 的左半支上,$\eta_{z/w,2}/\eta_{z/w,1}$ 从右至左分别为 2,5,10,20,50,100,1000

如果考虑相互作用参数(g)的分子量(x_n)依赖关系,也就是说,x_n 是高分子中不同链长分子体积分数的函数,把式(13.49a)代入式(13.47)中,我们能够得到一个相当复杂的 Spinodal 表达式,这里就不详细说明了,详见文献[13].

b. 二组分高分子混合物

二组分多分散性高分子混合物的 Spinodal 可通过以下方法由式(13.40)获得,即:首先用 φ_0 去乘式(13.40)两边,然后,令 $\varphi_0=0$,接着选择 φ_1 为独立变量,那么,$\varphi_2=1-\varphi_1$,这样,Spinodal 能够被写为:

$$\frac{1}{\varphi_1 x_{w,1}}+\frac{1}{\varphi_2 x_{w,2}}=2g_{12}-2(1-2\varphi_1)\frac{\partial g_{12}}{\partial\varphi_1}-\varphi_1\varphi_2\frac{\partial^2 g_{12}}{\partial\varphi_1^2} \tag{13.52a}$$

类似的过程也可以从式(13.41)推出二组分多分散性高分子混合物的临界条件:

$$\frac{x_{z,1}}{\varphi_1^2 x_{w,1}^2}-\frac{x_{z,2}}{\varphi_2^2 x_{w,2}^2}=-6\frac{\partial g_{12}}{\partial\varphi_1}+3(1-2\varphi_1)\frac{\partial^2 g_{12}}{\partial\varphi_1^2}+\varphi_1\varphi_2\frac{\partial^3 g_{12}}{\partial\varphi_1^3} \tag{13.53a}$$

令:$\eta_{z/w,1}=x_{z,1}/x_{w,1}$ 和 $\eta_{z/w,2}=x_{z,2}/x_{w,2}$,则

$$\frac{\eta_{z/w,1}}{\varphi_1^2 x_{w,1}}-\frac{\eta_{z/w,2}}{\varphi_2^2 x_{w,2}}=-6\frac{\partial g_{12}}{\partial\varphi_1}+3(1-2\varphi_1)\frac{\partial^2 g_{12}}{\partial\varphi_1^2}+\varphi_1\varphi_2\frac{\partial^3 g_{12}}{\partial\varphi_1^3} \tag{13.53b}$$

如果假定 g_{12} 与组成无关,那么,

Spinodal 为
$$\frac{1}{\varphi_1 x_{w,1}}+\frac{1}{\varphi_2 x_{w,2}}=2g_{12} \tag{13.52b}$$

临界条件为
$$\varphi_{1,c}=\left[1+\left(\frac{x_{w,1}x_{z,2}^{1/2}}{x_{w,2}x_{z,1}^{1/2}}\right)\right]^{-1}=\left[1+\left(\frac{x_{w,1}\eta_{z/w,2}}{x_{w,2}\eta_{z/w,1}}\right)^{1/2}\right]^{-1} \tag{13.53c}$$

图 13.3 上半部给出了 Koningsveld 等[18]基于式(13.52)和(13.53)得出的一些理论计算曲线,从中可见,在 Spinodal 的右半支上,随着 $\eta_{z/w,2}/\eta_{z/w,1}$ 减小,沿右半支从左到右下降;在 Spinodal 的左半支上,随着 $\eta_{z/w,2}/\eta_{z/w,1}$ 增加,沿左半支从右到左下降.感兴趣的读者还可参阅文献[22~25].

3. 超临界气体-高分子混合体系

对于超临界气体-多分散性的高分子混合物(如:高压聚乙烯合成过程中的聚乙烯-乙烯体系),在 Flory-Huggins 格子理论[1]中,每摩尔格子的混合 Gibbs 自由能可表示成[26]

$$\frac{\Delta\overline{G}_M}{RT} = \varphi_g \ln\varphi_g + \sum_i \frac{\varphi_i}{x_i}\ln\varphi_i + g\varphi\varphi_g \tag{13.54}$$

这里，$\Delta\overline{G}_M$是每摩尔格子的混合 Gibbs 自由能，φ_g 和 φ_i 分别是超临界气体-高分子混合物中气体和高分子中占有 x_i 个格子的分子的体积分数，$\varphi = \sum \varphi_i$ 是高分子的体积分数，g 是相互作用参数，且：

$$g = \alpha + \beta/(1 - \gamma\varphi) \tag{13.55}$$

其中，
$$\beta = \beta_{00} + \beta_{01}/T + (\beta_{10} + \beta_{11}/T)P + (\beta_{20} + \beta_{21}/T)P^2 \tag{13.56}$$

式中，α、β_{00}、β_{01}、β_{10}、β_{11}、β_{20}、β_{21}和 γ 是常数.类似于式 (13.50)和(13.51)的推导方法能够得到超临界气体-高分子体系的 Spinodal 和临界条件：

$$\frac{1}{1-\varphi} + \frac{1}{x_w\varphi} = 2[\alpha + \beta(1-\gamma)/(1-\gamma\varphi)^3] = 2X \qquad \text{(Spinodal)} \tag{13.57}$$

$$\frac{1}{(1-\varphi_c)^2} - \frac{x_z}{(x_w\varphi_c)^2} = 6\beta\gamma(1-\gamma)/(1-\gamma\varphi_c)^4 = 6Y \qquad \text{(临界点)} \tag{13.58}$$

因为 Spinodal 通过临界点，则由上两式得

$$X + \varphi_c Y = \alpha + Y/\gamma \tag{13.59}$$

从式(13.57)和(13.58)可以看出，方程左边完全可以通过实验确定，即：X 和 Y 可通过实验确定，这样，借助这个方程，我们可以通过实验测得的临界点，计算参数 α 和 γ 的值.

a. 理论参数的计算

由式(13.59)可以看出，$(X + \varphi_c Y)$对 Y 作图应该是一条直线，且截距是 α，斜率是 $1/\gamma$.这样，用不同分子量(x_n、x_w 或 x_z)的一系列高分子，就可以测得一系列相应的临界点，进而计算出 X 和 Y.

图 13.4 显示了 de Loos 等[26, 27]基于聚乙烯-乙烯混合体系的计算结果，证明式(13.59)的关系是正确的，根据图 13.4 可以计算参数 α 和 γ.

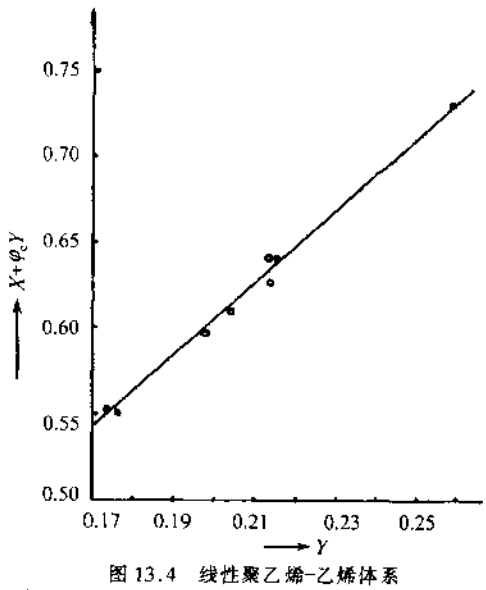


图 13.4 线性聚乙烯-乙烯体系
根据式(13.59)，通过实验的临界点确定 α 和 γ 的值
•：通过绝对平均分子量测得；○：通过凝胶色谱测定的分子量得到

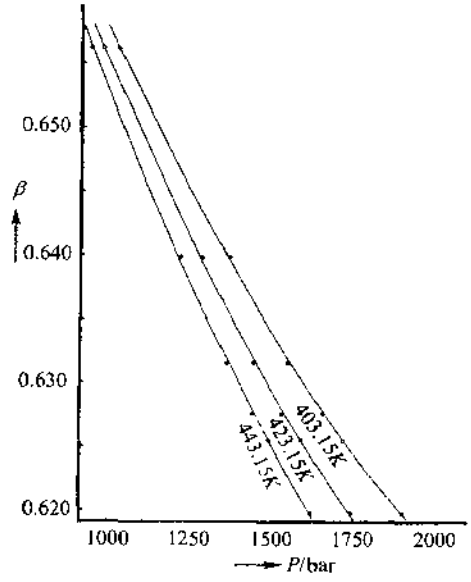


图 13.5 线性聚乙烯-乙烯体系
参数 β 的压力依赖关系
○：根据式(13.57)和实验的临界点数据得到；
—：由式(13.56)得到

知道 γ 值后，我们可以根据式(13.58)和临界点的实验数据计算出不同温度下，参数 β 对临界压力的相应值(见图 13.5)，用式(13.56) 去拟合这些数据，可以得到相应的参数 β_{00}、β_{01}、β_{10}、β_{11}、β_{20}和 β_{21}.

b. 云点曲线的计算

关于计算云点曲线，这里采用的是一种类似于 Šolc 描述[28]的方法，此方法的基础是：①所有组分的化学位在两相中是相等的；②在两相中，高分子中链长为 x_i 的分子的分布保持质量守恒. 由式(13.54～13.55)，我们分别得到了超临界气体 高分子混合体系气体和链长为 x_i 的高分子的化学位

$$\frac{\mu_g}{RT} = \frac{\mu_g^0}{RT} + \ln\varphi_g + \left(1 - \frac{1}{x_n}\right)\varphi + \left[\alpha + \frac{\beta(1-\gamma)}{(1-\gamma\varphi)^2}\right]\varphi^2 \tag{13.60}$$

$$\frac{\mu_i}{RT} = \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln\varphi_i + 1 - x_i\left(\frac{\varphi}{x_n} + \varphi_g\right) + \left[\alpha + \frac{\beta}{(1-\gamma\varphi)^2}\right]x_i\varphi_g^2 \tag{13.61}$$

其中，μ_g^0和 μ_i^0分别是气体和链长为 x_i 的高分子的摩尔自由能.

在云点处，第二相刚刚出现，即第二相的量接近无限小，那么，根据质量守恒有

$$\varphi' = \varphi \tag{13.62}$$

和

$$\varphi'_i = \varphi\varphi_i^0 \tag{13.63}$$

这里，φ_i^0 是链长为 x_i 的分子在纯高分子中的体积分数，这个量能够通过分子量分布获得. 引进 Flory 的分布系数参数[1] σ，即：

$$\varphi''_i/\varphi'_i = \exp(\sigma x_i) \tag{13.64}$$

结合式(13.60)、(13.61)、(13.62)和(13.63)，可推得

$$\varphi'' = \varphi\sum_{i=1}^{m}\varphi_i^0\exp(\sigma x_i) \tag{13.65}$$

$$\beta = \frac{\ln[(1-\varphi)/(1-\varphi'')] - (\varphi'' - \varphi) + \varphi\sum_{i=1}^{m}(\varphi_i/x_i)\exp(\sigma x_i - 1) + \alpha(\varphi^2 - \varphi''^2)}{(1-\gamma)\varphi''^2/(1-\gamma\varphi'')^2 - (1-\gamma)\varphi^2/(1-\gamma\varphi)^2} \tag{13.66}$$

$$\sigma = \ln[(1-\varphi'')/(1-\varphi)] + 2\alpha(\varphi'' - \varphi) + \beta\left[\frac{1-2\varphi+\gamma\varphi^2}{(1-\gamma\varphi)^2} - \frac{1-2\varphi''+\gamma\varphi''^2}{(1-\gamma\varphi'')^2}\right] \tag{13.67}$$

具体的计算过程可分为以下 9 个步骤：①输入 α、γ、w、T 以及 w_i^0 和 M_i；②$\varphi = w_i^0$，$x_i = M_i/M_{mer}$(M_{mer}是链节的分子量)；③根据式(13.57)和(13.58)计算 φ_c 和 β_c；④选择一个试算值 σ：σ_a($\sigma_a > 0$ 对应 $\varphi < \varphi_c$，$\sigma_a < 0$ 对应 $\varphi > \varphi_c$)；⑤根据式 (13.65)计算 φ''；⑥由式(13.66)计算 β；⑦从式(13.67)计算 σ：σ_b；⑧借助适当的优化方法，通过改变 σ_a，并且重复步骤⑤～⑧，使之满足不等式 $|(\sigma_a - \sigma_b)/\sigma_b| < \Delta\varepsilon$(这里，$\Delta\varepsilon$ 是计算所需精度)；⑨从式(13.56)计算云点. 图 13.6 给出了 de Loos 等[26]就超临界的聚乙烯-乙烯体系的一些理论计算结果和实验数据，从中可以看出，计算结果几乎定量地描述了实验事实，但此方法的不足是计算过程中有许多参数，如式(13.56)的参数等，需要通过对实验数据的拟合给出，参数本身没有任何物理意义，这是由于该理论忽略了体系的可压缩性.

4. 剪切流动体系

应用 Flory－Huggins 格子理论[1]计算剪切作用下，高分子溶液和混合物相图的出发点是下面的 Gibbs 混合自由能表达式[29]：

$$\Delta G_{\dot{\gamma}} = \Delta G_z + E_s \qquad (13.68)$$

这里，$\Delta G_{\dot{\gamma}}$是体系的 Gibbs 混合自由能，ΔG_z是体系零剪切时的 Gibbs 混合自由能，E_s是体系稳态流动时储存的能量. 在 Horst-Wolf[30～32]的工作中，ΔG_z就是 Flory-Huggins 理论的混合自由能，即：

$$\Delta G_z/RT = n_1\ln\varphi_1 + n_2\ln\varphi_2 + gn_1\varphi_2 \qquad (13.69)$$

式中，g 是相互作用参数，n_1 和 n_2 分别是组分 1 和 2 的摩尔分数. 体系稳态流动储能 E_s能够表示成[33]

$$E_s = (n_1V_1 + n_2V_2)\eta\tau_0\dot{\gamma}^2(\eta/\eta_0)\,|\,\eta\dot{\gamma}\,|^{-2d^*} \qquad (13.70a)$$

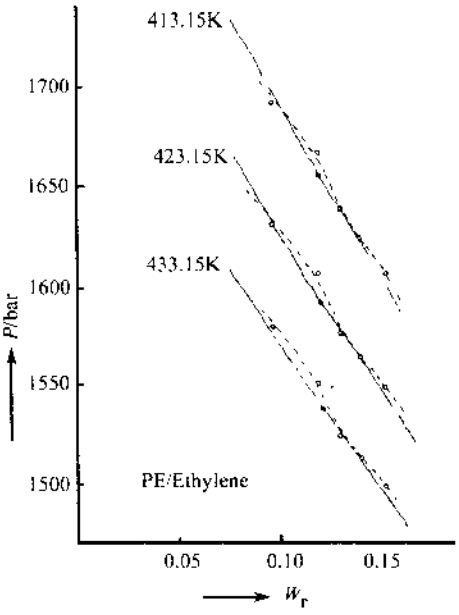


图 13.6 线性聚乙烯/乙烯体系的云点曲线
○：实验点；—：计算曲线；•：临界点；
分子量：55,000

其中，V_1 和 V_2 分别是组分 1 和 2 的摩尔体积，η 是体系在剪切速率为$\dot{\gamma}$时的黏度，η_0 和 τ_0 分别是体系零剪切黏度和特性松弛时间，d^*定义成：

$$d^* = -(\partial\ln\eta)/(\partial\ln\dot{\gamma}) \qquad (13.71)$$

下面以高分子溶液和混合物为例介绍一下该理论方法的应用.

a. 高分子溶液

为了计算剪切作用下体系的相图，就必须知道 ΔG_z和 E_s的组成依赖关系. 对于高分子溶液体系，相互作用参数 g 可表示为[13]：

$$g = \alpha + (\beta_0 + \beta_T/T)/(1 - \gamma\varphi_2) \qquad (13.49c)$$

这样，ΔG_z就表述成了高分子组成和温度的函数. 关于 E_s的计算，采用下面的计算方法. 首先根据下面各式[34]

$$\ln\eta_0 = A + E^{\neq}/RT \qquad (13.72)$$

$$A = A_0 + A_1\varphi_2, \quad E^{\neq} = E_0^{\neq} + E_1^{\neq}\varphi_2 \qquad (13.73)$$

和实验确定的 A_0、A_1、$E_0^{\neq}$ 和 $E_1^{\neq}$ 计算 η_0，并令 τ_0 为 Rouse 松弛时间[35]，即

$$\tau_0 = \tau_R = 6/\pi^2[(\eta_0 - \eta_S)M/(c_2RT)] \qquad (13.74)$$

其中，M 是高分子的分子量，η_S 是纯溶剂的黏度，c_2 是浓度（单位体积溶液中溶质的质量）. 然后，借助 Graessley 理论[36]计算不同剪切速率$\dot{\gamma}$下的黏度 η，具体的计算过程是通过对下列方程的拟合实现的.

$$\eta/\eta_0 = g^{1.5}(\theta)h(\theta) \qquad (13.75)$$

$$\theta = \eta/\eta_0\,\dot{\gamma}\tau_0/2 \qquad (13.76)$$

$$g(\theta) = 2/\pi[\operatorname{arccot}\theta + \theta/(1+\theta^2)] \tag{13.77}$$

$$h(\theta) = 2/\pi[\operatorname{arccot}\theta + \theta(1-\theta^2)/(1+\theta^2)^2] \tag{13.78}$$

使用$\dot{\gamma}$、η和式(13.71)进一步计算d^*，最后代入式(13.70a)得到E_s. 通过对不同组成的计算结果的拟合发现[30]：

$$E_s/RT = (c/a^2)\varphi_2^2\exp[-b(\varphi_2 - a)^2] \tag{13.79}$$

其中，a、b和c是仅依赖于$\dot{\gamma}$的参数. 借助相平衡的条件，可得到模型体系不同剪切速率下的相图(见图13.7[30]). 从图中可见，除了通常所见的相图外，还出现了一条剪切诱导的相分离带，随着剪切速率的增加，相分离带上移，最终两个相分离区域合并.

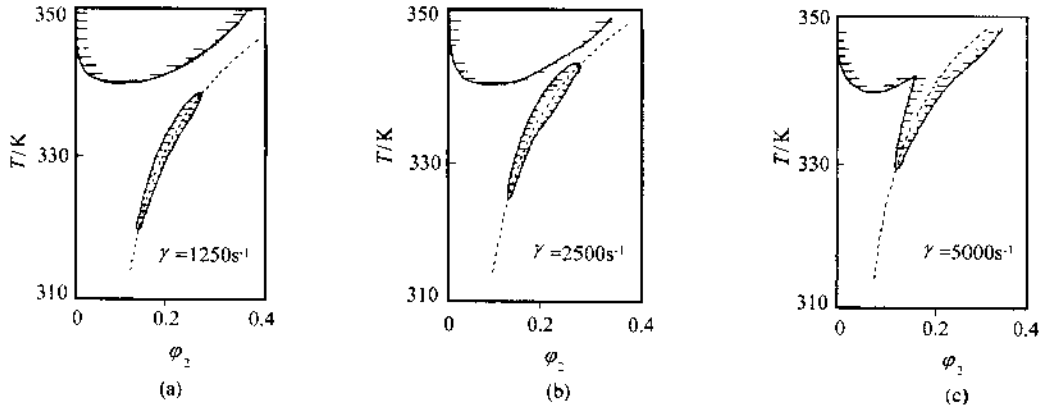


图13.7 剪切速率对具有LCST的模型体系Spinodals的影响

…：剪切速率为零时的Spinodals；—：不同剪切速率下的Spinodal；

---：相应剪切速率下，剪切储能极大值的组成依赖关系

b. 高分子混合物

对于高分子混合物体系，可用一个简单的关系式[32]来描述相互作用参数g的温度依赖关系.

$$g = g_c + g_1(T - T_c) \tag{13.80}$$

式中，T_c是零剪切速率时，相分离的临界温度，g_c是Flory-Huggins格子理论中，临界点处的相互作用参数，即：

$$g_c = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{x_1^{1/2}} + \frac{1}{x_2^{1/2}}\right)^2 \tag{13.81}$$

为方便起见，高分子混合物的E_s可写成：

$$E_s = (n_1V_1 + n_2V_2)J_e^{\circ}(\eta\dot{\gamma})^2 \mid \eta\dot{\gamma} \mid^{-2d^*} \tag{13.70b}$$

这里，J°_e是混合物的稳态剪切柔量. 混合物的η_0和J°_e是通过纯组分的零剪切黏度和稳态剪切柔量计算得到的.

纯高分子的稳态剪切柔量$J^{\circ}_{e,i}$和特性松弛时间$\tau_{0,i}$为[35]：

$$J^{\circ}_{e,i} = \tau_{0,i}/\eta_{0,i} \tag{13.82}$$

$$\tau_{0,i} = \tau_{R,i} = 6\eta_{0,i}M_i/(\pi^2\rho_iRT) \tag{13.83}$$

其中，

$$\eta_{0,i} = \eta_{0,i}(T_c)\exp\left[\frac{E_i^{\neq}}{RT}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)\right] \tag{13.84}$$

$$\eta_{0,i}(T_c) = KM^{3.4} \tag{13.85}$$

高分子混合物的 η_0 和 J_e° 可通过下列组合规则获得[37]：

$$\eta_0^{1/3.4} = w_1\eta_{0,1}^{1/3.4} + w_2\eta_{0,2}^{1/3.4} \tag{13.86}$$

$$J_e^\circ = \frac{w_1\eta_{0,1}^{4.4/3.4}J_{e,1}^\circ + w_2\eta_{0,2}^{4.4/3.4}J_{e,2}^\circ}{\eta_0^{4.4/3.4}} \tag{13.87}$$

这里，w_i 是组分重量分数. 那么，混合物的特性松弛时间为：

$$\tau_0 = J_e^\circ/\eta_0 \tag{13.88}$$

不同剪切速率下混合物的黏度计算与溶液的情况相似. 最后拟合计算结果能够得到一个复杂的 E_c 对组成的依赖关系，这里就不加描述了，详见文献[32]. 类似溶液的计算方法，可以得到模型体系不同剪切速率下高分子混合物的相图(见图 13.8[32]).

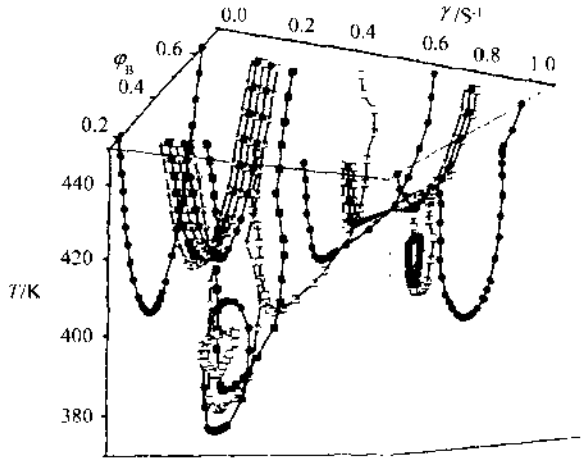


图 13.8　模型体系 A75/B200 在不同剪切速率下的相图

由图可见，低剪切速率导致相分离温度上移，均相区扩大；在某一特定的剪切速率，除了“原有的相分离区”之外，还有一个封闭的剪切诱导的相分离区出现，这个封闭区位于 T_c 之下；进一步提高剪切速率，封闭区随之扩大，在一特定的剪切速率下，与“原有的相分离区”归并；在上面的剪切速率范围内，有两个特征的剪切速率出现，也就是说，在某一特定的组成和温度，可以观察到这样的现象：升温和降温都导致相分离的发生；再进一步增加剪切速率，已经归并的相分离区又一次减小(相分离温度向高温漂移)，出现了一个剪切诱导相分离的反转现象；且随剪切速率的提高，封闭的剪切诱导相分离区又一次出现，但是，此时该封闭区位于 T_c 之上；之后再提高剪切速率，又一次发生封闭区与“原有的相分离区”归并现象；此后，再增加剪切速率，剪切对相分离的影响逐渐消失，即相图逐渐恢复到零剪切时的形状. 该计算结果与 Higgins[38] 的实验现象定性上是一致的.

§13.2　状态方程理论

§13.2.1　引言

经典的 Flory-Huggins 格子理论描述了许多高分子混合体系的热力学性质，但是，由于这个理论忽略了体系的可压缩性，因此，在处理具有下临界共溶温度的高分子溶液和混合物的热力学相图时，遇到了无法逾越的困难. 为了给具有下临界共溶温度的相图一个合理的理论解释，人们借鉴了处理小分子体系的对应态原理，分别提出了一些适合于高分子体系的状态方程理论. 在这些理论方法中，尤以 Flory 等提出的 FOV 理论和 Sanchez 与

Lacombe 的格子流体理论应用最为广泛，本节将对这两个理论及其发展和应用作较详细的介绍.

§13.2.2 Flory-Orwoll-Vrij(FOV)理论

1. 纯组分

为了从理论上解释高分子溶液和混合物相分离过程出现的下临界共溶温度现象(LCST)[39]，Flory 等[40-43]结合 Tonks[44]理论和 Prigogine[45]的 $3c$ 参数理论，对具有 N 个链长为 r 的高分子体系提出了如下配分函数形式

$$Z(T,V) = \text{const}(v^{1/3} - v^{*1/3})^{3crN}\exp(-E_0/kT) \tag{13.89a}$$

这里，T 和 V 分别是纯高分子体系的温度和体积，v 和 v^* 分别是每个链节的体积和硬芯体积，$3c(c<1)$ 是每个链节的平动自由度，k 是 Boltzmann 常数，E_0 是体系的 van der Waals 相互作用能，一般情况下，可表示成下面形式[46]：

$$E_0 = \text{const}/V^m \tag{13.90}$$

通常对于非极性流体，$m=1.0\sim1.5$，为方便起见，在 Flory-Orwoll-Vrij 理论[40~43]中，令 $m=1.0$，这样，体系的 van der Waals 相互作用能可写成：

$$-E_0 = rNs\eta/2v \tag{13.91a}$$

其中，s 是每个链节与其周围非键链节间的接触数目，体系这种相互接触对的总数为 $rNs/2$，η 是相邻非键链节对之间的相互作用能量常数，具有量纲 $J\cdot m^3$. 进一步定义约化体积、约化密度、约化温度和约化压力分别为：

$$\tilde{v} = V/rNv^* = v/v^* \tag{13.92}$$

$$\tilde{\rho} = \rho/\rho^* = v^*_{sp}/v_{sp} = 1/\tilde{v} \tag{13.93}$$

$$\tilde{T} = T/T^* = 2ckTv^*/s\eta \tag{13.94}$$

$$\tilde{p} = p/p^* = 2pv^{*2}/s\eta \tag{13.95}$$

这里，ρ 和 ρ^* 分别是高分子的密度和紧密堆积高分子的密度，v_{sp} 和 v^*_{sp} 分别是单位质量高分子的体积和单位质量紧密堆积高分子的体积. 那么，

$$p^*v^* = ckT^* \tag{13.96}$$

$$-E_0/kT = crN\tilde{\rho}/\tilde{T} \tag{13.91b}$$

所以，配分函数用约化变量可以表示成下式：

$$Z(T,V) = \text{const}v^{*crN}(\tilde{v}^{1/3}-1)^{3crN}\exp(crN\tilde{\rho}/\tilde{T}) \tag{13.89b}$$

通常流体体系的状态方程可通过下面的热力学关系式获得，

$$p = kT\partial\ln Z(T,V)/\partial V\,|_T \tag{13.97}$$

代入式(13.89b)有：

$$\tilde{p}\tilde{v}/\tilde{T} = \tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3}-1) - 1/\tilde{v}\tilde{T} \tag{13.98a}$$

或

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} - \tilde{T}\tilde{\rho}(1-\tilde{\rho}^{1/3})^{-1} = 0 \tag{13.98b}$$

借助状态方程(13.98a)或(13.98b),使用实验测得的高分子 PVT 数据,能够拟合出纯高分子的状态方程参数 T^*、p^* 和 v_{sp}^*或 ρ^*,这些参数是计算高分子及其混合物热力学性质和相分离行为必不可少的.另外,当体系压力较低,即:$p\to 0$ 时,状态方程参数 T^*、p^* 和 v_{sp}^*或 ρ^* 也可以借助高分子的密度 $\rho(T)$或 $v_{sp}(T)$、热膨胀系数 $\alpha(T)$、等热压缩系数 $\beta(T)$和热压系数 $\gamma(T)$的实验值来获得.这是因为热膨胀系数、等热压缩系数和热压系数可以通过约化变量来定义,即:

$$\alpha = v^{-1}(\partial v/\partial T)_p = (\tilde{T}/T\tilde{v})(\partial\tilde{v}/\partial\tilde{T})_{\tilde{p}} \tag{13.99}$$

$$\beta = -v^{-1}(\partial v/\partial p)_T = -(\tilde{p}/p\tilde{v})(\partial\tilde{v}/\partial\tilde{p})_{\tilde{T}} \tag{13.100}$$

$$\gamma = (\partial p/\partial T)_v = \alpha/\beta - (\tilde{T}p/T\tilde{p})(\partial\tilde{p}/\partial\tilde{T})_{\tilde{v}} \tag{13.101}$$

代入式(13.98a),我们得到:

$$\frac{1}{\alpha T} = \frac{1}{3(\tilde{v}^{1/3}-1)} - 1 + \frac{2\tilde{p}\tilde{v}^2}{\tilde{p}\tilde{v}^2+1} \tag{13.102a}$$

$$\frac{1}{\beta p} = \left[\frac{1}{3(\tilde{v}^{1/3}-1)} - 1\right]\left(1 + \frac{1}{\tilde{p}\tilde{v}^2}\right) + 2 \tag{13.103a}$$

$$\frac{\gamma T}{p} = 1 + \frac{1}{\tilde{p}\tilde{v}^2} \tag{13.104a}$$

那么,在零压力下有:

$$v_{sp}^* = v_{sp}\left(\frac{1+T\alpha}{1+4T\alpha/3}\right)^3 \tag{13.102b}$$

$$p^* = \tilde{v}^2 T\gamma = \tilde{v}^2 T\alpha/\beta \tag{13.103b}$$

$$T^* = \frac{T\tilde{v}^{4/3}}{\tilde{v}^{1/3}-1} = \frac{T}{\tilde{\rho}(1-\tilde{\rho}^{1/3})} \tag{13.104b}$$

参数 c 不能通过状态方程参数 T^*、p^* 和 v_{sp}^*或 ρ^* 来确定,即使下列参数很容易得到,即

$$rv^* = Mv_{sp}^* \tag{13.105}$$

$$r\varepsilon^* = Mp^* v_{sp}^* \tag{13.106}$$

$$rc = Mp^* v_{sp}^*/kT^* \tag{13.107}$$

式中,M 是链长为 r 的高分子的分子量.进一步可以得到该高分子体系的摩尔自由能,

$$\begin{aligned}\mu^0 &= (-kT\ln Z + pV)/N \\ &= r\varepsilon^*[-\tilde{\rho} + \tilde{p}\tilde{v} - 3\tilde{T}\ln(\tilde{v}^{1/3}-1)]\end{aligned} \tag{13.108}$$

2. 混合物

根据 Flory 等[40~43]的想法,能够很容易地写出二组分高分子混合物体系的配分函数,其形式与式(13.89a)非常相似,即:

$$Z(T,V) = \text{const}Z_{comb}(v^{1/3} - v^{*1/3})^{3crN}\exp(-E_0/kT) \tag{13.109a}$$

只是一些参数的物理含义不同.这里,T 和 V 分别是二组分高分子混合物的温度和体积,Z_{comb}是体系的组合因子,一般情况下,通常用 Flory-Huggins 组合熵来描述 $k\ln Z_{comb}$,即:

$$k\ln Z_{comb} = -k(N_1\ln\phi_1 + N_2\ln\phi_2) \tag{13.110}$$

N_i 是第 i 组分的分子数，ϕ_i 是第 i 组分的体积分数，v 和 v^* 分别是混合状态下定义的每个链节的体积和硬芯体积，E_0 是混合体系的 van der Waals 相互作用能，rN 是混合体系的链节总数，其中，r 是混合物的平均链长数，N 是混合物的分子总数，即：

$$N = N_1 + N_2 \tag{13.111}$$

为了用纯组分状态方程参数描述混合物的状态方程参数，Flory 等采用了如下组合规则：

(i)混合物硬芯体积等于纯组分硬芯体积的和，即：

$$V^* = V_1^* + V_2^* \tag{13.112}$$

或

$$\begin{aligned} rNv^* &= r_1N_1v_1^* + r_2N_2v_2^* \\ &= N(x_1M_1v_{sp,1}^* + x_2M_2v_{sp,2}^*) \end{aligned} \tag{13.113}$$

这里，r_i、M_i 和 $v_{sp,i}^*$ 分别是第 i 组分的链长、分子量和单位质量紧密堆积体积，x_i 是第 i 组分的摩尔分数，即：

$$x_i = N_i/N \tag{13.114}$$

为方便起见，Flory 等进一步假定：各组分链节的硬芯体积与混合物的硬芯体积相等，即：

$$v_1^* = v_2^* = v^* \tag{13.115}$$

由式(13.113)可知：

$$r = x_1r_1 + x_2r_2 \tag{13.116a}$$

(ii)混合物非键链节间相互接触对的总数是各纯组分非键链节间相互接触对数之和，即：

$$srN/2 = A_{11} + A_{12} + A_{22} = (s_1r_1N_1 + s_2r_2N_2)/2 \tag{13.117}$$

这里，A_{11}、A_{12}和 A_{22}分别代表对应组分的非键链节间相互接触对的数目. 在平均场近似下，混合体系的 van der Waals 相互作用能可表示成：

$$\begin{aligned} -E_0 &= (A_{11}\eta_{11} + A_{12}\eta_{12} + A_{22}\eta_{22})/v \\ &= (s_1r_1N_1\eta_{11} + s_2r_2N_2\eta_{22} - A_{12}\Delta\eta)/2v \end{aligned} \tag{13.118}$$

式中，η_{11}、η_{12}和 η_{22}分别对应混合物中非键链节间相互作用能量常数，其中，

$$2A_{11} + A_{12} = s_1r_1N_1 \tag{13.119a}$$

$$A_{12} + 2A_{22} = s_2r_2N_2 \tag{13.119b}$$

$$\Delta\eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12} \tag{13.120}$$

为了给出 A_{12}的解析表达形式，Flory 等进一步认为：任意一个给定的位置与第 i 组分链节相互接触的概率等于第 i 组分的位置分数 θ_i，其定义为：

$$\theta_i = \frac{s_ir_iN_i}{s_1r_1N_1 + s_2r_2N_2} = \frac{s_ir_iN_i}{srN} \tag{13.121}$$

基于上面假定，很容易知道：

$$A_{12} = s_1r_1N_1\theta_2 = s_2r_2N_2\theta_1 \tag{13.122}$$

代入式(13.118)，整理后可得到：

$$\begin{aligned} -E_0/rN &= (s/2v)(\theta_1\eta_{11} + \theta_2\eta_{22} - \theta_1\theta_2\Delta\eta) \\ &= (s/2v)(\theta_1^2\eta_{11} + \theta_2^2\eta_{22} + 2\theta_1\theta_2\eta_{12}) \end{aligned} \tag{13.123}$$

为下面表述方便，定义第 i 组分的链节分数如下：

$$\phi_i = \frac{r_i N_i}{r_1 N_1 + r_2 N_2} = \frac{r_i N_i}{rN} \tag{13.124}$$

因为在本部分的讨论中，式(13.115)始终成立，因此，第 i 组分的链节分数也就是它的密堆积体积分数；如式(13.115)不成立，在应用 FOV 理论时，一定要小心区分链节分数和密堆积体积分数这两个概念. 借助式(13.124)可知：

$$1/r = \phi_1/r_1 + \phi_2/r_2 \tag{13.116b}$$

$$s = \phi_1 s_1 + \phi_2 s_2 \tag{13.125}$$

$$\theta_i = (s_i/s)\phi_i \tag{13.126}$$

从式(13.95)中，很容易写出纯组分相应的状态方程参数：

$$p_i^* = s_i \eta_{ii}/2v^{*2} \tag{13.127}$$

如果令

$$X_{12} \equiv s_1 \Delta\eta/2v^{*2} \neq X_{21} \tag{13.128}$$

那么，

$$-E_0/rN = p^* v^*/\tilde{v} = ckT^*/\tilde{v} \tag{13.129}$$

这里，

$$c = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2 \tag{13.130}$$

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \tag{13.131}$$

$$T^* = p^*/(\phi_1 p_1^*/T_1^* + \phi_2 p_2^*/T_2^*) \tag{13.132}$$

上面出现的 p_i^* 和 T_i^* 分别对应于纯组分的状态方程参数. 所以，混合体系配分函数可重新写为：

$$Z(T,V) = \text{const.} Z_{\text{comb}} v^{*crN} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3crN} \exp(crN/\tilde{v}\tilde{T}) \tag{13.109b}$$

把式(13.109b)代入式(13.97)，能够得到与式(13.98)形式完全一致的状态方程，v^*、p^* 和 T^* 被称为混合物的状态方程参数.

与 Helmholtz 自由能相关的组分化学位可定义为：

$$\mu_1 = -kT(\partial \ln Z)/\partial N_1 \Big|_{T,\tilde{v},N_2} + \left(-kT(\partial \ln Z)/\partial \tilde{v} \Big|_{T,N_1,N_2}\right)\left(\partial \tilde{v}/\partial N_1 \Big|_{T,V,N_2}\right) \tag{13.133}$$

这里，

$$\partial \tilde{v}/\partial N_1 \Big|_{T,V,N_2} = V\partial(rNv^*)^{-1}/\partial N_1 = -\phi_1 \tilde{v}/N_1 \tag{13.134}$$[4]

式(13.133)中第二项是压力校正项. 在常压下，第二项可以忽略，那么，代入配分函数的表达式并结合式(13.108)，可推得：

$$(\mu_1 - \mu_1^0)/kT = \ln\phi_1 + (1 - r_1/r_2)\phi_2 + (c_1/\tilde{T}_1)\{r_1 X_{12}\theta_2^2/(p_1^* \tilde{v}) + r_1\{1/\tilde{v}_1 - 1/\tilde{v} + \tilde{p}_1(\tilde{v} - \tilde{v}_1) + 3\tilde{T}_1 \ln[(\tilde{v}_1^{1/3} - 1)/(\tilde{v}^{1/3} - 1)]\}\} \tag{13.135}$$

§13.2.3 Sanchez-Lacombe(SL)理论

在FOV理论之后，Sanchez和Lacombe[47~50]基于格子流体模型，又提出了一个新的分子流体理论，从统计热力学角度描述高分子溶液及其混合物的相分离行为.下面就SL理论的发展过程分三个部分予以介绍.

1. 纯组分

在格子流体模型框架下，SL理论[48]认为，一个纯流体是由N个占有r个格子的分子链和N_0个空格组成的.根据Guggenheim[51~53]统计力学知道，体系的格子总数N_r为：

$$N_r = N_0 + rN \tag{13.136}$$

在格子配位数为z时，体系的非键合最近临格子对数$(z/2)N_q$为：

$$(z/2)N_q = (z/2-1)N_r + N + N_0 \tag{13.137}$$

式中，

$$N_q = N_0 + [r(z-2)+2]N/z \tag{13.138}$$

如果分子链的对称数为σ，柔性参数为δ，那么，体系可能的构型数是[51~53]

$$\Omega = \left(\frac{\delta}{\sigma}\right)^N \frac{N_r!}{N_0!N!}\left(\frac{N_q!}{N_r!}\right)^{z/2} \tag{13.139}$$

运用Sterling近似和Flory[15]的$z\to\infty$近似，得到：

$$\lim_{z\to\infty}\Omega = \left(\frac{1}{f_0}\right)^{N_0}\left(\frac{\omega}{f}\right)^N \tag{13.140}$$

其中，

$$\omega = \delta r/\sigma e^{r-1} \tag{13.141}$$

$$f_0 = N_0/N_r \quad \text{(空格子的分数)} \tag{13.142}$$

$$f = rN/N_r \quad \text{(占有格子分数)} \tag{13.143}$$

如果每个格子的体积为v^*，则体系的体积和密堆积体积分别为：

$$V = (N_0 + rN)v^* = N_r v^* \tag{13.144}$$

$$V^* = rNv^* = Vf \tag{13.145}$$

在SL理论[47~50]中，仅考虑了最近临格子之间的相互作用，并且认为：最近临非键合占有格子-格子之间的相互作用能为ε，其他的最近临格子-格子之间的相互作用能均为零，如：空格子-空格子、键合的占有格子-格子、占有格子-空格子等.那么，体系的总相互作用能E为：

$$E = -(z/2)N_r p^2 \varepsilon \tag{13.146a}$$

这里，p代表体系中最近临非键合的占有格子-格子相互作用对出现的概率，在无规混合(空格和分子链)的假定下，p可表示成[51~53]：

$$p = (qN)^2/N_q N_r \tag{13.147a}$$

考虑Flory[15]的$z\to\infty$近似，p成为：

$$\lim_{z\to\infty} p = (rN)^2/N_r^2 = f^2 \tag{13.147b}$$

代式(13.147b)进入式(13.146a)得：

$$E/rN = -\varepsilon^*(V^*/V) = -\varepsilon^* f \tag{13.146b}$$

其中，$\varepsilon^* = z\varepsilon/2$ 是每个格子总的相互作用能.

由于 E 和 Ω 都是单参数 N_0 的函数，那么，体系的配分函数为：

$$Z(T,P) = \sum_{V}\sum_{E}\Omega(E,V,N)\exp[-(E+PV)/kT]$$

$$= \sum_{N_0=0}^{\infty}\Omega\exp[-(E+PV)/kT] \tag{13.148}$$

这里，P 是体系的压力.这样，体系的 Gibbs 自由能可写成：

$$G = -kT\ln Z(T,P) \approx E + PV - kT\ln\Omega \tag{13.149}$$

代入式(13.140)、(13.144)和(13.146b)，可以得到体系的约化自由能：

$$\widetilde{G} = \frac{G}{rN\varepsilon^*} = -\widetilde{\rho} + \widetilde{P}\widetilde{v} + \widetilde{T}\left[(\widetilde{v}-1)\ln(1-\widetilde{\rho}) + \frac{1}{r}\ln\frac{\widetilde{\rho}}{\omega}\right] \tag{13.150}$$

这里，$\widetilde{T}$、$\widetilde{P}$、$\widetilde{v}$和 $\widetilde{\rho}$分别是体系的约化温度、约化压力、约化体积和约化密度，并且，

$$\widetilde{T} = T/T^* \qquad T^* = \varepsilon^*/k \tag{13.151}$$

$$\widetilde{P} = P/P^* \qquad P^* = \varepsilon^*/v^* \tag{13.152}$$

$$\widetilde{v} \equiv 1/\widetilde{\rho} \equiv V/V^* \qquad V^* \equiv N(rv^*) \tag{13.153}$$

对于$\widetilde{v}$，求$\widetilde{G}$的最小值，即：

$$\partial\widetilde{G}/\partial\widetilde{v}\,|_{\widetilde{T},\widetilde{P}} = 0 \tag{13.154}$$

可以得到纯高分子体系的状态方程，

$$\widetilde{\rho}^2 + \widetilde{P} + \widetilde{T}[\ln(1-\widetilde{\rho}) + (1-1/r)\widetilde{\rho}] = 0 \tag{13.155}$$

根据热膨胀系数 $\alpha(T)$、等热压缩系数 $\beta(T)$和热压系数 $\gamma(T)$的定义，并借助状态方程，进一步可推得一些非常重要的关系式：

$$T\alpha = \frac{1+\widetilde{P}\widetilde{v}^2}{\widetilde{T}\widetilde{v}[1/(\widetilde{v}-1)+1/r]-2} \tag{13.156}$$

$$P\beta = \frac{\widetilde{P}\widetilde{v}^2}{\widetilde{T}\widetilde{v}[1/(\widetilde{v}-1)+1/r]-2} \tag{13.157}$$

$$T\gamma = P^*(\widetilde{\rho}^2 + \widetilde{P}) \tag{13.158}$$

在 SL 理论中，每种高分子流体可以通过三个状态方程参数来确定，即：T^*、P^*、ρ^*或 ε^*、v^*、r.这些状态方程参数可通过拟合实验的 PVT 数据来获得；它们也可以借助式(13.156)、(13.157)(或(13.158))和实验测得的 $\alpha(T)$、$\beta(T)$(或 $\gamma(T)$)和 $\rho(T)$来得到[54].

2. 一般流体混合物

假定一个流体混合物是由 N_1 个占有 r_1 个格子的分子链(对称数是 σ_1，柔性参数是 δ_1)、N_2 个占有 r_2 个格子的分子链(对称数是 σ_2，柔性参数是 δ_2)、……、N_n 个占有 r_n 个格子的分子链(对称数是 σ_n，柔性参数是 δ_n)和 N_0 个空格组成的.如果格子的配位数是

z，那么，根据 Guggenheim[51~53]统计力学知道，混合体系可能的构型数是：

$$\Omega = \left(\frac{\delta_1}{\sigma_1}\right)^{N_1}\left(\frac{\delta_2}{\sigma_2}\right)^{N_2}\cdots\left(\frac{\delta_n}{\sigma_n}\right)^{N_n}\frac{N_r!}{N_0!N_1!N_2!\cdots N_n!}\left(\frac{N_q!}{N_r!}\right)^{z/2} \tag{13.159}$$

式中，

$$N_r = N_0 + \sum_{i=1}^{n} r_i N_i \tag{13.160}$$

$$N_q = N_0 + \sum_{i=1}^{n} q_i N_i \tag{13.161}$$

$$q_i z = r_i(z-2) + 2 \tag{13.162}$$

$$(z/2)N_q = (z/2-1)N_r + N_0 + \sum_{i=1}^{n} N_i \tag{13.163}$$

与获得式(13.140)的方法相同，能够得到：

$$\lim_{z\to\infty}\Omega = \left(\frac{1}{f_0}\right)^{N_0}\left(\frac{\omega_1}{f_1}\right)^{N_1}\left(\frac{\omega_2}{f_2}\right)^{N_2}\cdots\left(\frac{\omega_n}{f_n}\right)^{N_n} \tag{13.164}$$

其中，

$$\omega_i = \delta_i r_i/\sigma_i e^{r_i - 1} \tag{13.165}$$

$$f_0 = N_0/N_r \qquad f_i = r_i N_i/N_r \tag{13.166}$$

与获得纯流体体系总相互作用能类似，在 $z\to\infty$ 的近似下[15]（$z\varepsilon_{ij}$ 保持有限，ε_{ij} 是最近临非键合的占有格子(被第 i 组分占有)-格子(被第 j 组分占有)之间的相互作用能），可推得混合物的体系总相互作用能 E

$$E = -N_r\sum_i\sum_j f_i f_j \varepsilon_{ij}^* \tag{13.167}$$

$$\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ji}^* = (z/2)\varepsilon_{ij} \tag{13.168}$$

这里，ε_{ij}^* 是当一个第 i 组分占有的格子被 z 个最近临的第 j 组分占有的格子包围时总的相互作用能.如果混合物的格子体积为 v^*，那么，混合体系的体积、密堆积体积和约化体积分别为

$$V = N_r v^* \equiv (N_0 + rN)v^* \tag{13.169}$$

$$V^* = v^*\sum_i r_i N_i \equiv rNv^* \tag{13.170}$$

$$\tilde{v} \equiv V/V^* = (N_0 + rN)/rN \tag{13.171}$$

式中，

$$N = \sum_i N_i \tag{13.172}$$

$$rN = \sum_i r_i N_i \tag{13.173}$$

$$r = \sum_i x_i r_i \tag{13.174}$$

$$x_i = N_i/N \tag{13.175}$$

与 FOV 理论[40~43]类似，为了获得混合物体系的每个格子体积 v^* 和每个格子总的相互作用能 ε^*，Sanchez 和 Lacombe 采用了如下组合规则：

(i)各组分分子链的密堆积体积守恒，即：

$$r_i^0 v_i^* = r_i v^* \tag{13.176}$$

其中，r_i^0 是第 i 组分的分子在纯态时占有格子的数目，v_i^* 是第 i 组分处于纯态时，每个格子的体积.这个组合规则保证了密堆积体积的加合性，即：

$$\sum_i r_i^0 N_i v_i^* = \sum_i r_i N_i v^* = V^* \tag{13.177}$$

(ii)密堆积态的流体混合物的最近临相互作用对总数等于各组分密堆积纯态的最近临相互作用对数之和，即：

$$(z/2)\sum_i r_i^0 N_i = (z/2)\sum_i r_i N_i = (z/2) rN \tag{13.178}$$

从式(13.177)和(13.178)，很容易推得混合体系每个格子的体积 v^* 与各纯组分每个格子的体积 v_i^* 之间的关系式：

$$v^* = \sum_i \phi_i^0 v_i^* \tag{13.179}$$

其中，

$$\phi_i^0 = \frac{r_i^0 N_i^0}{\sum_i r_i^0 N_i^0} = \frac{r_i^0 N_i^0}{rN} \tag{13.180}$$

(iii)每个格子总的相互作用能 ε^* 能够表示成如下形式：

$$\varepsilon^* = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j \varepsilon_{ij}^* = \sum_i \phi_i \varepsilon_{ii} - kT \sum_{i>j} \sum \phi_i \phi_j \chi_{ij} \tag{13.181}$$

这里，ε_{ii}^* 是第 i 组分纯态时，每个格子总的相互作用能，ϕ_i 是混合物中第 i 组分的密堆积体积分数，且

$$\phi_i = \frac{r_i N_i}{\sum_i r_i N_i} = \frac{r_i N_i}{rN} \tag{13.182}$$

$$\chi_{ij} = (\varepsilon_{ii}^* + \varepsilon_{jj}^* - 2\varepsilon_{ij}^*)/kT \tag{13.183}$$

与推导纯流体 Gibbs 自由能的方法相同，流体混合物体系的约化 Gibbs 自由能可表示成[49]：

$$\widetilde{G} = \frac{G}{rN\varepsilon^*} = -\tilde{\rho} + \widetilde{P}\tilde{v} + \widetilde{T}\left[(\tilde{v}-1)\ln(1-\tilde{\rho}) + \frac{1}{r}\ln\tilde{\rho} + \sum_i \frac{\phi_i}{r_i}\ln\frac{\phi_i}{\omega_i}\right] \tag{13.184}$$

其中，$\widetilde{T}$、$\widetilde{P}$和$\tilde{\rho}$分别是体系的约化温度、压力和密度，并且

$$\widetilde{T} = T/T^* \qquad T^* = \varepsilon^*/k \tag{13.185}$$

$$\widetilde{P} = P/P^* \qquad P^* = \varepsilon^*/v^* \tag{13.186}$$

$$\tilde{v} \equiv 1/\tilde{\rho} \equiv V/V^* \tag{13.187}$$

$$f_i = \frac{r_i N_i}{N_r} = \phi_i/\tilde{v} = \tilde{\rho}\phi_i \qquad f_0 = 1 - \tilde{\rho} \tag{13.188}$$

$$\phi_i^0/\phi_i = r_i^0/r_i \tag{13.189}$$

$$1/r \equiv 1/\sum_i x_i r_i \equiv \sum_i \phi_i/r_i \equiv \sum_i \phi_i^0/r_i^0 \tag{13.190}$$

$$1/v^* = \sum_i \phi_i/v_i^* \tag{13.191}$$

根据状态方程的定义，即式(13.154)，可得

$$\widetilde{\rho}^2 + \widetilde{P} + \widetilde{T}[\ln(1-\widetilde{\rho}) + (1-1/r)\widetilde{\rho}] = 0 \tag{13.192}$$

如果第 i 组分的密堆积密度是 ρ_i^*，分子量是 M_i，那么，有如下重要关系式存在，即：

$$\rho_i^* v_i^* = M_i / r_i^0 \tag{13.193}$$

$$\phi_i^0 = \frac{m_i/\rho_i^* v_i^*}{\sum_i m_i/\rho_i^* v_i^*} \tag{13.194}$$

$$\phi_i = \frac{m_i/\rho_i^*}{\sum_i m_i/\rho_i^*} \tag{13.195}$$

式中，m_i 是混合物中第 i 组分的质量分数，即：

$$m_i = N_i M_i / \sum_i N_i M_i = x_i M_i / \sum_i x_i M_i \tag{13.196}$$

进一步，还可以定义混合物的密堆积密度 ρ^* 为混合物的质量与密堆积体积之商，即：

$$\rho^* \equiv \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i r_i^0 N_i v_i^*} = \frac{1}{\sum_i m_i/\rho_i^*} \tag{13.197}$$

对于二组分流体混合物，根据化学位的定义，可推得[49]

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \partial G/\partial N_1 \mid_{T,P,N_2} \\ &= kT\{\ln\phi_1 + (1-r_1/r_2)\phi_2 + r_1^0\widetilde{\rho}[\chi + (1-v_1^*/v_2^*)\lambda_{12}]\phi_2^2\} \\ &\quad + r_1^0 kT_1^*\{-\widetilde{\rho} + \widetilde{P}_1\widetilde{v} + \widetilde{T}_1[(\widetilde{v}-1)\ln(1-\widetilde{\rho}) + (1/r_1^0)\ln(\widetilde{\rho}/\omega_1)]\}\end{aligned} \tag{13.198}$$

式中，

$$\chi = \chi_{12} = \chi_{21} \tag{13.199}$$

$$\lambda_{12} \equiv \partial(\varepsilon^*/kT)/\partial\phi_1 = 1/\widetilde{T}_1 - 1/\widetilde{T}_2 + (\phi_1 - \phi_2)\chi = -\lambda_{21} \tag{13.200}$$

$$\widetilde{T}_i = T/T_i^* \qquad T_i^* = \varepsilon_{ii}^*/k \tag{13.201}$$

$$\widetilde{P}_i = P/P_i^* \qquad P_i^* = \varepsilon_{ii}^*/v_i^* \tag{13.202}$$

如果均相二组分流体混合物保持稳定，那么，化学位对组分摩尔分数的偏微商应当满足下列关系：

$$\partial\mu_1/\partial x_1 > 0; \qquad \partial\mu_2/\partial x_2 > 0; \qquad \partial\mu_1/\partial x_2 = \partial\mu_2/\partial x_1 < 0 \tag{13.203}$$

代入式(13.198)，整理后得[4]

$$\widetilde{\rho}\{2[(\phi_1 + \nu\phi_2)\chi + (1-\nu)\lambda_{12}] + \widetilde{T}\psi^2 P^*\beta\nu/(\phi_1 + \nu\phi_2)\} < 1/r_1^0\phi_1 + \nu/r_2^0\phi_2 \tag{13.204}$$

这里(参考文献[47]中的式(81a)存在着书写错误)，

$$\nu = v_1^*/v_2^* \tag{13.205}$$

$$\psi \equiv \widetilde{\rho}\lambda_{12} - \frac{\nu}{(\phi_1 + \nu\phi_2)^2}\left(\frac{1}{r_1^0 - r_2^0}\right) + \frac{\widetilde{P}\widetilde{v}}{\widetilde{T}}\frac{(\nu-1)}{\phi_1 + \nu\phi_2} \tag{13.206}$$

$$P^*\beta = \widetilde{v}^2/|\widetilde{T}\widetilde{v}[1/(\widetilde{v}-1) + 1/r] - 2| > 0 \tag{13.207}$$

式(13.207)中的 β 是混合物的等热压缩系数. 式(13.204)取等号即为 Spinodal, 如果令: $v^* = v_1^* = v_2^*$, 可得一简单的 Spinodal 方程:

$$\tilde{\rho}(2\chi + \tilde{T}\psi^2 P^* \beta) = 1/r_1\phi_1 + 1/r_2\phi_2 \tag{13.208}$$

使用式(13.208), Sanchez 和 Lacombe 预测了二组分流体混合物液-液相分离的五种典型相图形式(见图 13.9), 图中 T_s 是 Spinodal 温度, T_0 是 ψ 等于零时的温度, 被定义为

$$T_0 = \tilde{\rho}[r_1 r_2/(r_2 - r_1)]T\lambda_{12} \tag{13.209}$$

其后, Sanchez 和 Lacombe[50]把该模型推广到了高分子溶液体系, 采用了不同形式的组合规则, 并把 ω_i 定义为 1, 感兴趣的读者可详细参阅文献[50].

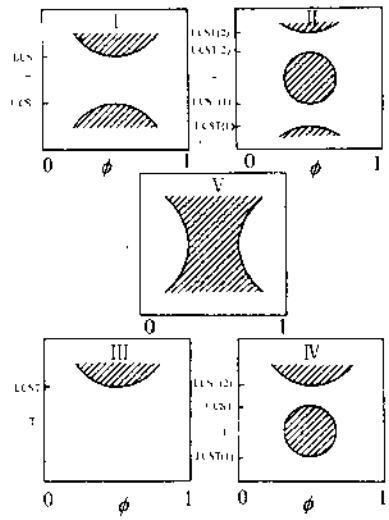


图 13.9 格子流体模型预测的五种类型相图
(Ⅰ)$\chi>0, T_0 \notin (0, T_s)$; (Ⅱ)$\chi>0, T_0 \in (0, T_s)$;
(Ⅲ)$\chi \leqslant 0, T_0 \notin (0, T_s)$; (Ⅳ)$\chi \leqslant 0, T_0 \in (0, T_s)$;
(Ⅴ)是上述四种形式相图的特殊情况

3. 具有特殊相互作用的二组分流体混合物

在 SL 理论基础上, 并借鉴 Brinke-Karasz[55]的处理方法, Sanchez 和 Balazs[56]进一步考虑了二组分流体混合物之间除了较弱的 van der Waals 相互作用外, 还存在着较强的特殊相互作用的情况, 如氢键等. 他们假定: 两个最近临的格子(分别被组分 1 和组分 2 占有)之间较弱的相互作用的平均能量为 ε_{12}, 较强的特殊相互作用的平均能量为 $\varepsilon_{12} + \delta\varepsilon$. 如果混合物中, 组分 1 和组分 2 占有的最近临格子对(称为 1—2 相互作用)的总数为 N_{12}, 其中, 较强的特殊相互作用对占 θ, 较弱的相互作用对占 $1-\theta$, 则, 体系总的 1—2 相互作用能 E_{12} 可写成:

$$\begin{aligned} E_{12} &= -N_{12}[(1-\theta)\varepsilon_{12} + \theta(\varepsilon_{12} + \delta\varepsilon)] \\ &= -N_{12}(\varepsilon_{12} + \theta\delta\varepsilon) \end{aligned} \tag{13.210}$$

在平均场近似下, N_{12} 能够由下式给出:

$$N_{12} = z\tilde{\rho}(r_1 N_1 + r_2 N_2)\phi_1\phi_2 \tag{13.211}$$

在无能量选择的情况下, 若较弱的相互作用和较强的特殊相互作用的统计简并度为 q, 即: q 是较弱的相互作用的方式数与较强的特殊相互作用方式数的比率, 则, 下面事件, 即: 在 1—2 相互作用中, 较强的特殊相互作用为 θ, 较弱的相互作用为 $1-\theta$, 发生的概率 $P(\theta)$ 为[56]:

$$P(\theta) = \frac{N_{12}!}{(\theta N_{12})!\,[(1-\theta)N_{12}]!} \frac{q^{(1-\theta)N_{12}}}{(1+q)^{N_{12}}} \tag{13.212}$$

应注意: 其中, $\sum P(\theta) = 1$, 这样, 与 1—2 相互作用相关的配分函数 Z_{12} 和自由能 F_{12} 能够分别表示成:

$$Z_{12} = \sum_{\theta} P(\theta)\exp[N_{12}(\varepsilon_{12} + \theta\delta\varepsilon)/kT] \tag{13.213}$$

$$F_{12} = -kT\ln Z_{12} = -N_{12}f_{12} \tag{13.214}$$

应用配分函数的一般项近似，可得：

$$f_{12} = \varepsilon_{12} + \theta\delta\varepsilon - kT[\theta\ln\theta + (1-\theta)\ln[(1-\theta)/q] + \ln(1+q)] \tag{13.215a}$$

对 F_{12} 做 θ 的偏微商，并使之等于零，可求出：

$$\theta = [1 + q\exp(-\delta\varepsilon/kT)]^{-1} \tag{13.216}$$

代入式(13.215a)，整理得：

$$f_{12} = \varepsilon_{12} + \delta\varepsilon - kT\ln\left[\frac{1+q}{1+q\exp(-\delta\varepsilon/kT)}\right] \tag{13.215b}$$

在零压力下，Sanchez 和 Balazs[50,56]分别给出了存在较强的特殊相互作用时，每个占有格子的自由能的表达式和体系的状态方程：

$$f = -\tilde{\rho}\varepsilon_T^* + kT\left[\frac{\phi_1}{r_1}\ln\phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2}\ln\phi_2 + \frac{(1-\tilde{\rho})}{\tilde{\rho}}\ln(1-\tilde{\rho}) + \frac{1}{r}\ln\tilde{\rho}\right] \tag{13.217}$$

$$\tilde{\rho}^2\varepsilon_T^*/kT + \ln(1-\tilde{\rho}) + (1-1/r)\tilde{\rho} = 0 \tag{13.218}$$

式中，

$$\varepsilon_T^* = \phi_1^2\varepsilon_{11}^* + 2\phi_1\phi_2 f_{12}^* + \phi_2^2\varepsilon_{22}^* \tag{13.219a}$$

$$f_{12}^* = \frac{z}{2}f_{12} = \varepsilon_{12}^* + \delta\varepsilon^* - \frac{zkT}{2}\ln\left[\frac{1+q}{1+q\exp(-\delta\varepsilon/kT)}\right] \tag{13.220a}$$

$$\varepsilon_{12}^* = \frac{z}{2}\varepsilon_{12} \qquad \delta\varepsilon^* = \frac{z}{2}\delta\varepsilon \tag{13.221}$$

根据热力学原理，均相二组分混合体系的稳定条件和 Spinodal 可分别表示成为：

$$\mathrm{d}^2 f/\mathrm{d}\phi^2 > 0 \qquad \text{(稳定条件)} \tag{13.222}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 f}{\mathrm{d}\phi^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial\phi^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial\phi\partial\tilde{\rho}}\frac{\mathrm{d}\tilde{\rho}}{\mathrm{d}\phi} = 0 \quad \text{(Spinodal)} \tag{13.223}$$

在上式的推导过程中，使用了状态方程的定义：$\partial f/\partial\tilde{\rho} = 0$. 使用式(13.223)，Sanchez 和 Balazs[56]计算了氘代聚苯乙烯(*d*-PS)/聚乙烯基甲醚(PVME)体系的 Spinodal，获得了非常令人满意的结果(见图 13.10).

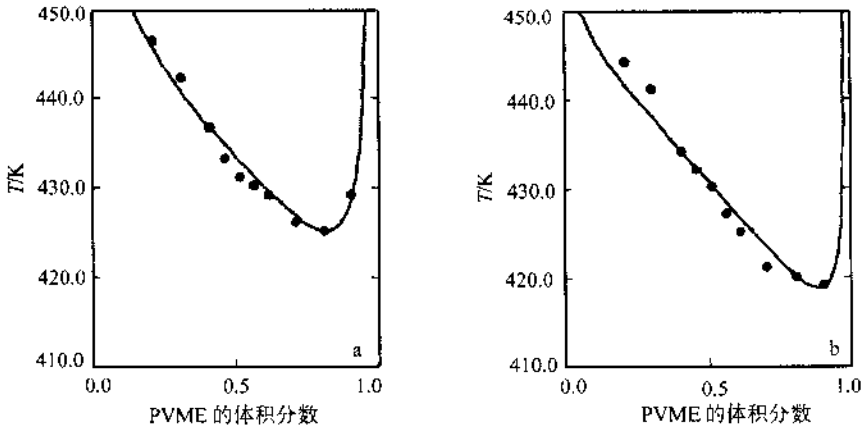


图 13.10 PVME/*d*-PS混合体系的 Spinodal 图

•：实验数据；—：计算曲线

§ 13.2.4 状态方程理论在高分子混合体系中的应用

为了解释流体呈现的对应态现象，许多与之相关的状态方程理论曾被提出，其中著名的有：van de Waals 状态方程理论[57~62]、格子气体理论(Lattice gas)[63,64]、硬球流体理论(Hard sphere)[53,60~62,65,66]、格子模型(Cell Model)和 c 参数理论[45,67~71]. 对于高分子体系，目前应用最广泛、也最有效的当属 FOV 理论[40~43]和 SL 理论[47~50]，这是因为，这两个理论就是为了解释高分子溶液和混合物相分离过程普遍存在的下临界共溶温度(LCST)现象而有针对性提出的. 下面就分别介绍 FOV 理论[40~43]和 SL 理论[47~50]在高分子混合体系中的应用.

1. FOV 理论的应用与扩展

首次将 FOV 理论[40~43]推广应用于高分子混合物体系相图计算的是 McMaster[72]，并且就模型体系计算了 Spinodal、Binodal 和临界点随高分子的分子量、热膨胀系数、热压系数、相互作用能参数、熵参数和分子量分布等的变化，但由于缺少与真实高分子混合物实验数据的比较，因此，使其应用受到了一定的限制. 使用 FOV 理论[42]计算高分子混合物相图的一个比较成功的例子是 Singh 和 Walsh[73]的工作，他们几乎定量地预测了 Polyethersulfone/Phenoxy 体系的云点曲线. 这里仅介绍 FOV 理论的一个重要推广，即：Hamada 等的理论工作[74~76]，因为该方法较成功地修改了 FOV 理论的组合规则，并在高分子混合物相分离行为的理论预测上取得了一定的成功. 下面就具体地介绍一下 Hamada 等的方法.

Hamada 等[74~76]应用分子配分函数因子分解方法，同时考虑到几何因子的影响，具体化了 FOV 理论中配分函数中的常数因子，给出了如下配分函数形式：

对于纯组分：

$$Z_i = Z_{\mathrm{com},i} q_{\mathrm{int},i}(T)^{rN_i}\left[(2\pi m_i kT/h^2)^{1/2}(gv_i^*)^{1/3}\right]^{3rN_i}(\tilde{v}_i^{1/3}-1)^{3rN_i}\exp(rN_ic_i/\tilde{v}_i\tilde{T}_i) \tag{13.224}$$

对于混合物：

$$Z = Z_{\mathrm{com}} q_{\mathrm{int}}(T)^{rN}\left[(2\pi mkT/h^2)^{1/2}(gv^*)^{1/3}\right]^{3rNc}(\tilde{v}^{1/3}-1)^{3rNc}\exp(rNc/\tilde{v}\tilde{T}) \tag{13.225}$$

这里，$Z_{\mathrm{com},i}$ 和 Z_{com} 分别是第 i 组分和混合物的组合因子，$q_{\mathrm{int},i}(T)$ 和 $q_{\mathrm{int}}(T)$ 分别是第 i 组分和混合物的内配分函数，即：仅与化学键有关的配分函数，m_i 和 m 分别是第 i 组分和混合物的每个链节的质量，并且，

$$m = \sum_i \sigma_i m_i \tag{13.226}$$

式中，σ_i 是第 i 组分的链节分数，即：

$$\sigma_i = r_iN_i/rN = r_iN_i/(r_1N_1 + r_2N_2) \tag{13.227}$$

h 和 g 分别是 Planck 常数和几何因子，其他参数的物理意义与 FOV 理论[40~43]相同(不特别说明参数都如此处理). 根据状态方程的定义，可知其形式完全与 FOV 理论相同.

Hamada 等[74~76]的成功之处在于修改了 FOV 理论[40~43]的组合规则，并应用

Prigogine近似[45]确定了纯高分子流体的 c 参数. 对于二组分混合物,Hamada 等[74,75]认为,无规混合势能 E_0 可表示成下式:

$$-E_0/rN = (\sigma_1\theta_1 s_1\eta_{11} + \sigma_2\theta_2 s_2\eta_{22} + 2\sigma_1\theta_2 s_1\eta_{12})/2v \tag{13.228a}$$

与原始 FOV 理论的不同在于 $v_1^* \neq v_2^*$,并且,混合物的链节硬芯体积符合下面组合规则:

$$v^* = \sigma_1^2 v_1^* + 2\sigma_1\sigma_2 v_{12}^* + \sigma_2^2 v_2^* \tag{13.229}$$

这里,

$$v_{12}^* = \zeta[(v_1^{*1/3} + v_2^{*1/3})/2]^3 \tag{13.230}$$

其中,ζ 是一个与组分链节硬芯形状有关的因子,对于硬球 $\zeta=1$.

为了估算组分链段的硬芯体积,Hamada 等[74]采用了 Prigogine 近似[45,77],即:

$$3c_i r_i = 2r_i + 1 \tag{13.231}$$

对于高分子聚合物,r_i 相当大,因此,$c_i \approx 2/3$. 根据式(13.96),可知组分的硬芯体积

$$v_i^* = c_i k T_i^*/p_i^* \tag{13.232}$$

状态方程参数 T_i^*、p_i^* 和 $v_{sp,i}^*$ 可通过 pVT 数据拟合式(13.98)获得.

与 FOV 理论[40~43]处理类似,可得到纯组分的特性压力为:

$$p_i^* = s_i\eta_{ii}/2v_i^{*2} \tag{13.233}$$

如果定义:

$$p_{12}^* = s_1\eta_{12}/2v_{12}^{*2} \tag{13.234}$$

$$p^* = s\eta/2v^{*2} \tag{13.235}$$

$$s\eta = \sigma_1\theta_1 s_1\eta_{11} + \sigma_2\theta_2 s_2\eta_{22} + 2\sigma_1\theta_2 s_1\eta_{12} \tag{13.236}$$

$$p^* v^* = ckT^* \tag{13.237}$$

很容易得到以下关系:

$$-E_0/rN = p^* v^*/\tilde{v} = ckT^*/v^* \tag{13.228b}$$

$$p^* = \sigma_1\theta_1 p_1^*(v_1^*/v^*)^2 + \sigma_2\theta_2 p_2^*(v_2^*/v^*)^2 + 2\sigma_1\theta_2 p_{12}^*(v_{12}^*/v^*)^2 \tag{13.238}$$

就混合物的 c 参数,Hamada 等[74~76]给出了下面表达式:

$$c = \sigma_1 c_1 + \sigma_2 c_2 - \sigma_1\theta_2 c_{12} \tag{13.239}$$

c_{12} 是表征与线性加合关系的偏差,这曾经已被实验证实[78,79]. 那么,根据式(13.228)和(13.239),可得:

$$1/T^* = [\sigma_1 p_1^*(v_1^*/v^*)/T_1^* + \sigma_2 p_2^*(v_2^*/v^*)/T_2^* - \sigma_1\theta_2 k c_{12}/v^*]/p^* \tag{13.240}$$

基于 Flory[41,43]的剩余化学位定义,Hamada 等[74~76]得到如下复杂的关系式:

$$\begin{aligned}(\mu_1 - \mu_1^0)^R = {} & 3p_1^* V_1^\perp \tilde{T}_1\left[\frac{1}{2}\ln(m_1/m) + \frac{1}{3}\ln(v_1^*/v^*)\right] - \frac{3}{2}\sigma_2 p^* V^\perp \tilde{T}(m_1 - m_2)/m \\ & + 3r_1 c_{12} RT\theta_2^2 \ln K + 3p_1^* V_1^\perp \tilde{T}_1 \ln[(\tilde{v}_1^{1/3} - 1)/(\tilde{v}^{1/3} - 1)] \\ & + 3r_1 c_{12} rRT\theta_2^2 \ln(\tilde{v}^{1/3} - 1) + p_1^* V_1^\perp[1/\tilde{v}_1 - (\tilde{T}_1/\tilde{T})/\tilde{v}] \\ & + (V^\perp/\tilde{v})\{p_2^*(v_2^*/v^*)(\sigma_2/\sigma_1)[2(v_2^*/v^*)\theta_2 - \tilde{T}_2/\tilde{T}] \\ & + 2p_{12}^*(v_{12}^*/v^*)^2\theta_2 - p^*(\theta_2/\sigma_1)\} + 2\sigma_2 p^* V^\perp(1/\tilde{v} - \tilde{T})\end{aligned}$$

$$\times [\sigma_1 v_1^* - (\sigma_1 - \sigma_2) v_{12}^* - \sigma_2 v_2^*]/v^* + \theta_2 r_1 c_{12} RT/(\tilde{v}\tilde{T}) \quad (13.241)$$

这里，

$$K = (2\pi mk/h^2)^{1/2}(gv^*)^{1/3}T^{1/2} \quad (13.242)$$

$$V_1^+ = r_1 v_1^* \qquad V^- = r_1 v^* \quad (13.243)$$

一般情况下，使用密堆积体积分数，而不使用链节分数，那么，在 Hamada 等扩展的 FOV 理论中，密堆积体积分数能够表示成下式：

$$\phi_i = r_i N_i v_i^*/(r_1 N_1 v_1^* + r_2 N_2 v_2^*) \quad (13.244)$$

进一步，Hamada 等[74~76]使用 Flory-Higgins 组合熵[1]还定义了 Flory-Huggins 相互作用参数 χ，并推导了低压混合焓(ΔH^M)及混合物超额体积与纯组分体积和之比(V^E/V^0)，即：

$$\chi = (\mu_1 - \mu_1^0)^R/(RT\phi_2^2)$$
$$= (\mu_1 - \mu_1^0)/(RT\phi_2^2) - [\ln(1-\phi_2) + (1 - r_1 v_1^*/r_2 v_2^*)\phi_2]/\phi_2^2 \quad (13.245)$$

$$\Delta H^M = rN[-(3/2)\sigma_1\theta_2 r_1 c_{12} RT + \sigma_1 p_1^* v_1^*/\tilde{v}_1 + \sigma_2 p_2^* v_2^*/\tilde{v}_2 - p^* v^*/\tilde{v}] \quad (13.246)$$

$$V^E/V^0 = v^*\tilde{v}/(\sigma_1 v_1^* \tilde{v}_1 + \sigma_2 v_2^* \tilde{v}_2) - 1 \quad (13.247)$$

到目前为止，认为 Hamada 等[74~76]的理论比较成功地应用于高分子混合物体系相图计算的一个例子就是：聚苯乙烯(PS)/聚乙烯基甲醚(PVME)混合体系的云点曲线的计算[80](见图 13.11).

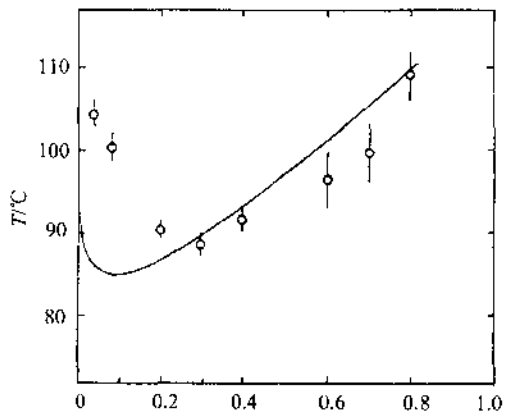


图 13.11 PVME/PS 共混体系的云点曲线
○：实验点；—：计算曲线

2. SL 理论的应用与发展

Sanchez 和 Lacombe[47~50]建立格子流体理论后，很长一段时间一直没有直接应用于高分子混合体系的相图计算；直到 Sanchez 和 Balazs[56]修改了经典的格子流体理论，并引入了特殊相互作用后，才真正地实现了定量预测高分子混合物体系的相图. 后来，安立佳等[81~85]把 SL 理论推广到了多分散性高分子及其混合物体系，在零级近似下，对高分子混合物相图及临界点随多分散性、分子量和组分间相互作用变化规律进行了理论预测，取得了一定的进展. 真正地把 SL 理论推广并成功地应用到高分子溶液及其混合物相图计算，当属安立佳和 Wolf 等[86~88]近期的研究工作，并且他们还成功地计算了高压和剪切速率对高分子相分离行为的影响，下面就 SL 理论的应用作一下介绍.

(1)一般的高分子混合体系

根据 SL 理论[47~50]，很容易得到纯高分子组分和二组分高分子混合物每个占有格子的 Gibbs 自由能和状态方程[86].

对于纯组分有：

$$\overline{\overline{G_i}} = \frac{G_i}{r_i^0 N_i} = \varepsilon_{ii}^* \left\{ -\tilde{\rho}_i + \tilde{P}_i \tilde{v}_i + \tilde{T}_i \left[(\tilde{v}_i - 1)\ln(1 - \tilde{\rho}_i) + \frac{1}{r_i^0} \ln\left(\frac{\tilde{\rho}_i}{\omega_i^0}\right) \right] \right\} \tag{13.248}$$

$$\tilde{\rho}_i^2 + \tilde{P}_i + \tilde{T}_i \left[\ln(1 - \tilde{\rho}_i) + \left(1 - \frac{1}{r_i^0}\right) \tilde{\rho}_i \right] = 0 \tag{13.249}$$

对于二组分混合物有：

$$\overline{\overline{G_M}} = \frac{G_M}{rN} = \varepsilon^* \left\{ -\tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{v} + \tilde{T} \left[(\tilde{v} - 1)\ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r} \ln \tilde{\rho} + \frac{\phi_1}{r_1} \ln\left(\frac{\phi_1}{\omega_1}\right) + \frac{\phi_2}{r_2} \ln\left(\frac{\phi_2}{\omega_2}\right) \right] \right\} \tag{13.250}$$

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[\ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right] = 0 \tag{13.192}$$

式中其他符号的物理意义皆与 SL 理论一致，只是 ω_i 和 ω_i^0 的表示与 Sanchez 和 Lacombe[50,56]处理高分子溶液和混合物时不同，这里选择[86~88]：

$$\omega_i = \delta_{i,\max} r_i / \sigma_i e^{r_i - 1} \qquad \omega_i^0 = \delta_{i,\max}^0 r_i^0 / \sigma_i^0 e^{r_i^0 - 1} \tag{13.251}$$

$$\delta_{i,\max} = z(z-1)^{r_i - 1} \qquad \delta_{i,\max}^0 = z(z-1)^{r_i^0 - 1} \tag{13.252}$$

那么，每个占有格子的 Gibbs 混合自由能很容易定义为下式：

$$\Delta \overline{\overline{G_M}} = \overline{\overline{G_M}} - (\phi_1 \overline{\overline{G_1}} + \phi_2 \overline{\overline{G_2}}) \tag{13.253}$$

对于没有特殊相互作用的高分子混合体系，每个占有格子的总能量为[49,86]：

$$\varepsilon^* = \phi_1^2 \varepsilon_{11}^* + 2\phi_1\phi_2\varepsilon_{12}^* + \phi_2^2 \varepsilon_{22}^* \tag{13.254}$$

对于有特殊相互作用的高分子混合体系，每个占有格子的总能量可写为[56,87]：

$$\varepsilon^* = \phi_1^2 \varepsilon_{11}^* + 2\phi_1\phi_2 f_{12}^* + \phi_2^2 \varepsilon_{22}^* \tag{13.219b}$$

这里，

$$f_{12}^* = \varepsilon_{12}^* + \delta\varepsilon^* - \frac{zkT}{2} \ln\left[\frac{1 + q}{1 + q\exp(-2\delta\varepsilon^*/zkT)} \right] \tag{13.220b}$$

在高分子混合物相图的计算过程中，采用了 Horst-Wolf 方法[89,90]，并仅存在一个可调参数，即：组分间的相互作用能参数 ε_{12}^*（不考虑特殊相互作用）或特殊相互作用能量增量参数 $\delta\varepsilon^*$（考虑特殊相互作用）. 图 13.12、13.13 和 13.14 给出了安立佳等[86~88]的计算结果，可以看出，与实验结果[91~93]基本上定量吻合；理论上同时预测了分子量增加，高分子混合体系的相容性区域减小.

(2)压力对高分子混合体系相行为的影响

理论上解决压力对高分子溶液和混合物相分离影响的一个有效途径，就是考虑可调的组分间相互作用能参数 ε_{12}^* 或特殊相互作用能量增量参数 $\delta\varepsilon^*$ 的压力依赖关系. 安立佳和 Wolf 等[87,88]通过对实验数据进行仔细地分析和研究后，发现了下面线性依赖关系，即：对没有特殊相互作用的高分子混合体系有：

$$\varepsilon_{12}^* = \varepsilon_{12}^*(P = P_0) - (P - P_0)\Delta V \tag{13.255}$$

对具有特殊相互作用的高分子混合体系有：

$$\delta\varepsilon^* = \delta\varepsilon^*(P = P_0) - (P - P_0)\delta V \tag{13.256}$$

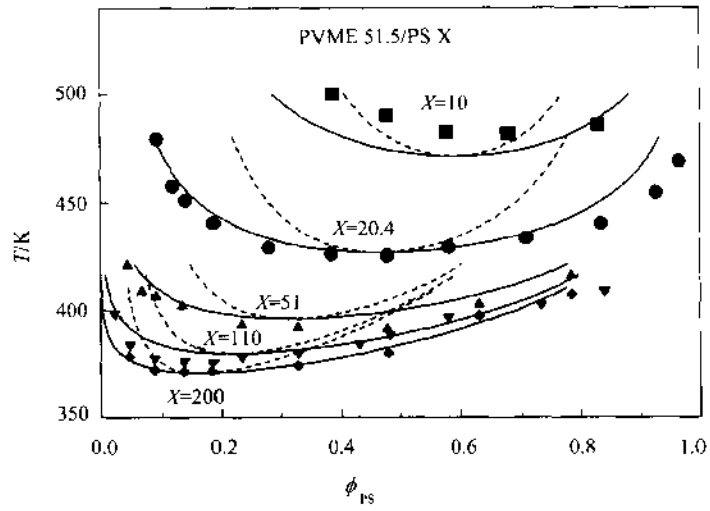


图 13.12　聚乙烯基甲醚与不同分子量聚苯乙烯混合物的相图

符号代表实验的云点[92]

- - -：计算的 Spinodals；—：计算的 Binodals

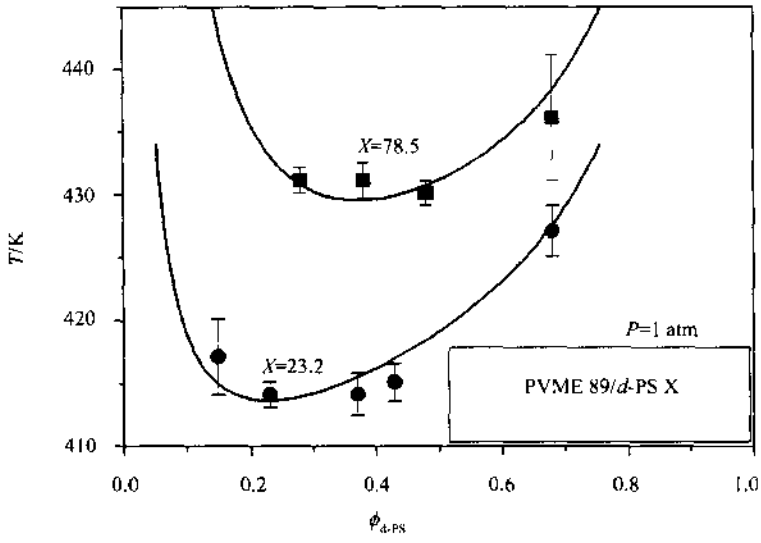


图 13.13　聚乙烯基甲醚与不同分子量氘代聚苯乙烯混合物的相图

符号代表实验的 Spinodals[93]；—：计算的 Spinodals[93]

这里，P_0 是参考压力，一般情况下等于常压，ΔV 和 δV 是组分间的相互作用能参数 ε_{12}^* 或特殊相互作用能量增量参数 $\delta\varepsilon^*$ 随压力变化的斜率。式(13.255)和(13.256)两边对压力 P 做偏微分有：

$$-\left(\frac{\partial\varepsilon_{12}^*}{\partial P}\right)_T = \Delta V \tag{13.257}$$

$$-\left(\frac{\partial\delta\varepsilon^*}{\partial P}\right)_T = \delta V \tag{13.258}$$

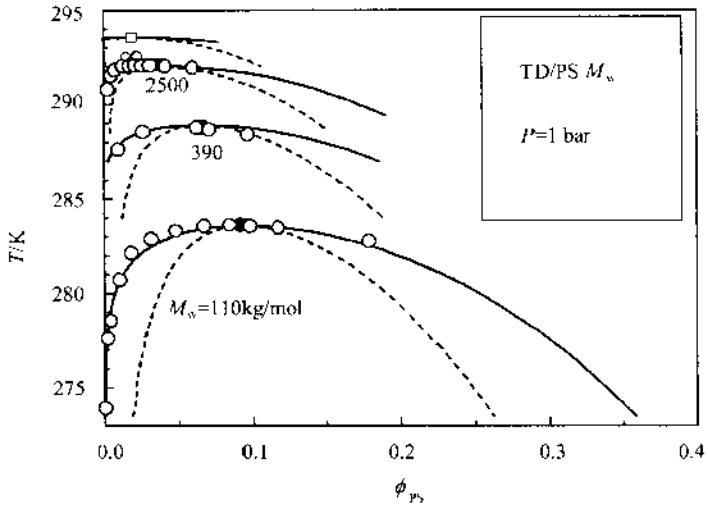


图 13.14 反式十氢化氮与不同分子量的聚苯乙烯溶液的相图

- - -:计算的 Spinodals;—: 计算的 Binodals

○实验的云点;●计算的临界点;□实验预测的临界点[91]

通过量纲分析很容易知道 ΔV 和 δV 具有体积的量纲,因此,更确切地说:组分间的相互作用能参数 ε_{12}^{*}或特殊相互作用能量增量参数 $\delta\varepsilon^{*}$ 应是组分间的相互作用自由能参数或特殊相互作用自由能增量参数.图 13.15[88]和 13.16[87]展示了固定组成情况下,实验和理论的云点温度和 Spinodal 温度随压力的变化关系是定量一致的;理论同时也预测了压力增加,云点温度和 Spinodal 温度升高.但是,具有上临界共溶温度(UCST)的高分子混合体系,随着压力的增加,相容性区域变小;与之相反,具有下临界共溶温度(LCST)的高分子混合体系,随着压力的增加,相容性区域扩大.

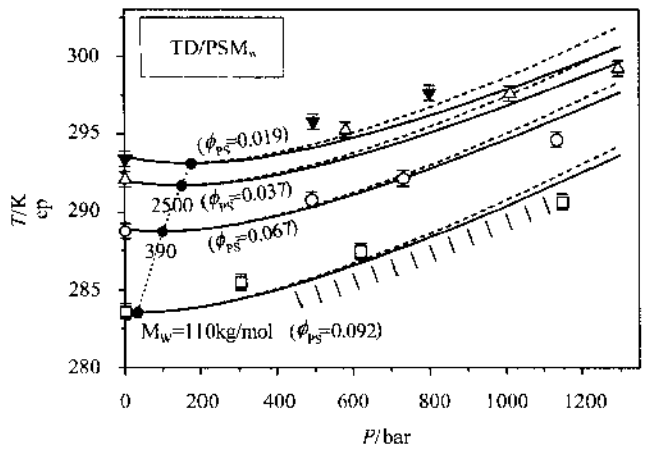


图 13.15 反式十氢化萘与不同分子量聚苯乙烯溶液的相图

空心符号代表实验的云点[91];▼代表根据实验点推得的分子量为无穷大时的云点[91];

●:理论计算的最佳相容压力;—: 计算的云点曲线; - - -: 计算的临界点曲线

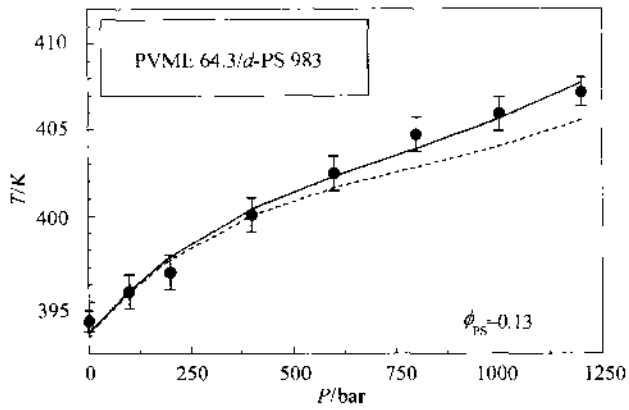


图 13.16 PVME/d－PS 的 Spinodal 图

▪：实验的 Spinodal[93]；—：计算的 Spinodal；…：计算的临界点

(3)剪切和压力对高分子溶液相分离行为的影响

处理剪切对高分子溶液相分离影响的方法是：把剪切储能作为由剪切引起的自由能增加，并入体系的自由能[88,30]，即：

$$\overline{\overline{G}}_\gamma = \overline{\overline{G}}_z + \overline{\overline{E}}_s \tag{13.259}$$

式中，$\overline{\overline{G}}_\gamma$是剪切作用下体系每个占有格子的 Gibbs 自由能，$\overline{\overline{G}}_z$ 是无剪切作用下体系每个占有格子的 Gibbs 自由能，在这个处理中，$\overline{\overline{G}}_z$ 相当于 SL 理论中，混合物每个占有格子的 Gibbs 自由能，$\overline{\overline{E}}_s$ 是剪切速率为$\dot{\gamma}$时体系的剪切储能，可表示为[88,33]：

$$\overline{\overline{E}}_s = \tilde{v}v^* \eta_0 \tau_0 \dot{\gamma}^2 \tag{13.260}$$

其中，η_0 和 τ_0 分别是溶液体系的静态黏度和特性松弛时间.通过对实验数据[94]的拟合，发现静态黏度与温度、压力和溶液浓度存在下面关系[88]：

$$\ln\eta_0(T,P,w_2) = A(T_0,P_0,w_2) + \frac{B(w_2)}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) + \frac{C(T,w_2)}{RT}(P - P_0) \tag{13.261}$$

式中，

$$\begin{aligned} A(T_0,P_0,w_2) &= A_0 + k_1 w_2 \\ B(w_2) &= B_0 + k_2 w_2 \\ C(T,w_2) &= (C_0 + k_3 w_2)T \end{aligned} \tag{13.262}$$

A_0、B_0、C_0、k_1、k_2 和 k_3 是拟合参数.特性松弛时间与 Rouse 松弛时间存在如下联系[34,95]：

$$\tau_0 = k_\tau \tau_R \tag{13.263}$$

这里，τ_R 是 Rouse 松弛时间[96]，即

$$\tau_R = \frac{6}{\pi^2}\left[(\eta_0 - \eta_s)M_2/(c_2 RT)\right] \tag{13.264}$$

在利用 Horst-Wolf 方法[89,90]计算 Spinodal 和 Binodal 时，只需将式(13.253)中的$\overline{\overline{G}}_M$

用$\overline{G_i}$替换即可.图 13.17[88]给出了不同剪切速率下,计算和实验的相分离温度的压力依赖关系.计算结果表明:随着压力的增加,相分离温度的差异变大.

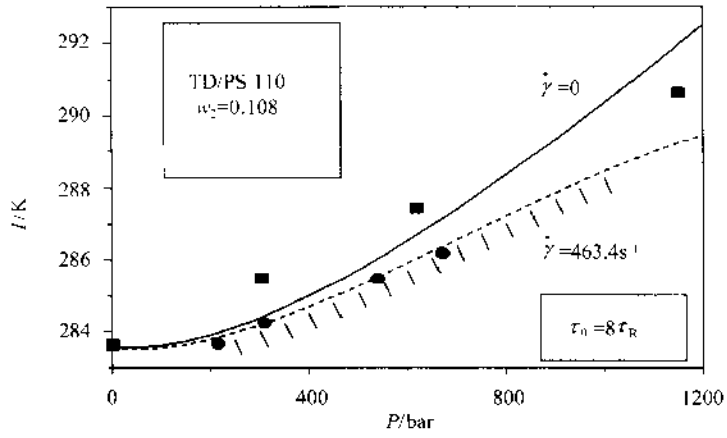


图 13.17 不同剪切速率下,反式十氢化萘和聚苯乙烯溶液的相图

符号代表实验的云点[94];曲线代表计算的 Binodals

(4)Flory-Huggins 相互作用参数的计算

根据 Flory-Huggins 格子模型[1],很容易写出 Flory-Huggins 相互作用参数的表达式:

$$\gamma = \frac{g}{V_r} = \frac{\dfrac{\Delta G_M^{FH}}{kTV} - \left(\dfrac{\varphi_1}{V_1}\ln\varphi_1 + \dfrac{\varphi_2}{V_2}\ln\varphi_2\right)}{\varphi_1\varphi_2} \tag{13.265}$$

这里,γ 是与链段参考体积 V_r 无关的 Flory-Huggins 相互作用参数,Flory-Huggins 相互作用参数 g 是描述第 1 组分的链段与第 2 组分的链段之间的相互作用,依赖于链段的参考体积,ΔG_M^{FH}代表 Flory-Huggins 格子模型中,体系的 Gibbs 混合自由能,V 是混合体系的总体积,V_1 和 V_2 分别是第 1 组分和第 2 组分的摩尔体积,φ_i表示第 i 组分的体积分数.一般情况下,人们总是假定理论推得的体系 Gibbs 混合自由能与体系真实的 Gibbs 混合自由能相等,因此,下式成立

$$\Delta G_M^{real} = \Delta G_M^{FH} = \Delta G_M \tag{13.266}$$

式中,

$$\Delta G_M = rN\Delta\overline{\overline{G}}_M \tag{13.267}$$

从上面可以看出,在 SL 理论中,采用的组成变量是密堆积体积分数;而 Flory-Higgins 格子模型使用的是体积分数;通常很难获得密堆积体积分数和体积分数的函数关系.为了建立密堆积体积分数和体积分数的联系,安立佳等[87]假定:在混合物中,分布在不同组分中的自由体积与该纯组分的密堆积体积成正比,这样,可得到:

$$\varphi_i = \phi_i \tag{13.268}$$

把式(13.267)代入式(13.265),整理可得:

$$\gamma=\frac{1}{(v^*\tilde{v})\phi_1\phi_2}\left\{\begin{aligned}&\left[\frac{-\tilde{\rho}+\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}}-\left[\phi_1\frac{-\tilde{\rho}_1+\tilde{P}_1\tilde{v}_1}{\tilde{T}_1}+\phi_2\frac{-\tilde{\rho}_2+\tilde{P}_2\tilde{v}_2}{\tilde{T}_2}\right]\right.\\&+(\tilde{v}-1)\ln(1-\tilde{\rho})+\frac{1}{r}\ln\tilde{\rho}\\&\left.-\left[\phi_1\left((\tilde{v}_1-1)\ln(1-\tilde{\rho}_1)+\frac{1}{r_1^0}\ln\tilde{\rho}_1\right)+\phi_2\left((\tilde{v}_2-1)\ln(1-\tilde{\rho}_2)+\frac{1}{r_2^0}\ln\tilde{\rho}_2\right)\right]\right.\\&\left.+\phi_1\left(\frac{1}{r_1^0}\ln\omega_1^0-\frac{1}{r_1}\ln\omega_1\right)+\phi_2\left(\frac{1}{r_2^0}\ln\omega_2^0-\frac{1}{r_2}\ln\omega_2\right)\right\}\end{aligned}\tag{13.269}$$

Flory-Huggins 格子模型中，链段的参考体积是随机选择的；但是，比较式(13.265)和式(13.269)，可知，Flory-Huggins 格子模型中链段的参考体积选择 $v^*\cdot\tilde{v}$似乎比较合理. 图 13.18[87]显示了 Flory-Higgins 相互作用参数随压力的变化关系. 可以看出，对于焓贡献部分，计算曲线和实验值基本上定量吻合；而熵贡献部分，则只能定性一致.

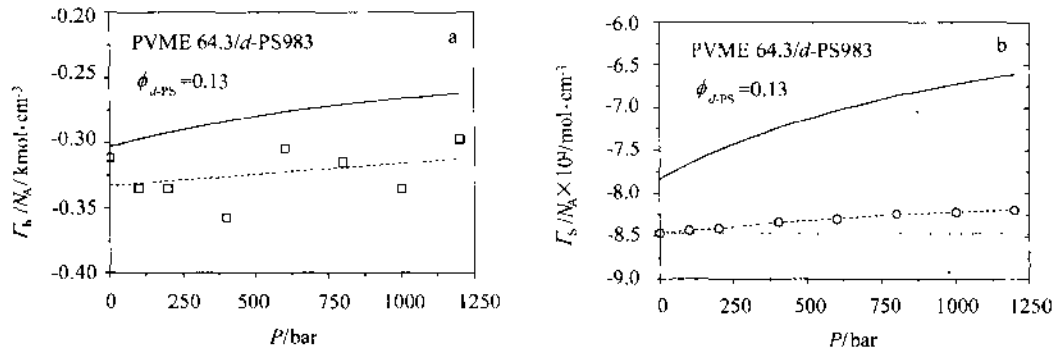


图 13.18　PVME 与 *d*-PS 混合体系的 Flory-Huggins 相互作用参数随压力的变化关系
符号和虚线代表实验测定值；实线代表计算的结果

参 考 文 献

[1] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry, Chapters 12 and 13. New York: Cornell University Press, Ithaca, 1953

[2] Scott R L. J. Chem. Phys., 1949, 17: 279

[3] Tompa H. Trans. Faraday Soc. 1949, 45: 1142

[4] Paul D R, Newman S. Polymer Blends, Vol. 1. New York: Academic Press, 1978

[5] Prausnitz J M. Molecular Thermodynamics of Fluid－Phase Equilibria Prentice-Hill, Chapter 7. New Jersey: Englewood Cliffs, 1969

[6] DiBenedetto A. T. The Structure and Properties of Materials McGraw-Hill, Chapter 7. New York: 1967

[7] Tompa H. Polymer Solutions, London: Butterworth, 1956

[8] Zeman L, Patterson D. Macromolecules, 1972, 5: 513

[9] Hsu C C, Prausnitz J M. Macromolecules, 1974, 7: 320

[10] Scott R L. J. Polym Sci. 1952, 9: 423

[11] Krause S, Smith A L, Duden M G. J. Chem. Phys., 1965, 43: 2144

[12] Koningsveld R, Staverman A J. J. Polym. Sci., Part A-2, 1968, 6: 325

[13] Koningsveld R, Kleintjens L A. Macromolecules, 1971, 4: 637

[14] Flory P J. J. Chem. Phys., 1941, 9: 660

[15] Flory P J. J. Chem. Phys., 1942,10: 51
[16] Huggins M L. J. Chem. Phys., 1941, 9: 440
[17] Huggins M L. Ann. N. Y. Acad Sci., 1942, 43: 1
[18] Koningsveld R, Chermin H A G, Gordon M. Proc. Roy. Soc. Lond. A, 1970, 319: 331
[19] Gibbs J W. Collected Works, Vol. 1, 132. New York: Dover Publications Reprint, 1961
[20] Huggins M L. Physical Chemistry of High Polymers. New York: John Wiley, 1958
[21] Gordon M, Chermin H A G, Koningsveld R. Macromolecules, 1967, 2: 207
[22] Koningsveld R, Staverman A J. J. Polym. Sci., Part C, 1967, 6: 1775
[23] Koningsveld R, Staverman A J. Kolloid Z. & Z. Polymere, 1968, 218: 114
[24] Koningsveld R, Staverman A J. J. Polym. Sci., Part-A, 1968, 26: 305, 325, 349
[25] Koningsveld R. Adv. Colloid and Interface Sci., 1968, 2: 151
[26] de Loos T W, Lichtenthaler R N, Diepen G A M. Macromolecules, 1983, 16: 117
[27] de Loos T W, Poot W, Diepen G A M. Macromolecules, 1983, 16: 111
[28] Šolc K. Macromolecules, 1970, 3: 665
[29] Wolf B A. Macromolecules, 1984, 17: 615
[30] Horst R, Wolf B A. Macromolecules, 1991, 24: 2236
[31] Horst R, Wolf B A. Macromolecules, 1992, 25: 5291
[32] Horst R, Wolf B A. Macromolecules, 1993, 26: 5676
[33] Wolf B A. Makrmol. Chem., Rapid Commun., 1987, 8: 461
[34] Herold F K. [Dissertation]. University of Mainz, 1985
[35] Rouse P E. J Chem. Phys., 1953, 21: 1272
[36] Graessley W W. Adv. Polym. Sci., 1974, 16: 1
[37] Schuch H. Rheol. Acta, 1988, 27: 384
[38] Fernandez M L, Higgins J S, Horst R, Wolf B A. Polymer 1995, 36: 149
[39] Freeman P J, Rowlinson J S. Polymer, 1960,1: 20
[40] Flory P J, Orwoll R A, Vrij A J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86: 3507, 3515
[41] Flory P J. J. Amer. Chem. Soc., 1965, 87: 1833
[42] Eichinger B E, Flory P J. Trans. Faraday Soc., 1968, 64: 2035
[43] Flory P J. Discuss. Faraday Soc., 1970, 49: 7
[44] Tonks L. Phys. Rev., 1936, 50: 955
[45] Prigogine I. The Molecular Theory of Solutions, Chapter XVI Amsterdam: North-Holland Publ., 1957
[46] Frank H S. J. Chem. Phys., 1945, 13: 495
[47] Sanchez I C, Lacombe R H. Nature, 1974, 252: 381
[48] Sanchez I C, Lacombe R H. J. Chem. Phys., 1976, 80: 2352
[49] Lacombe R H, Sanchez I C. J. Chem. Phys., 1976, 80: 2568
[50] Sanchez I C, Lacombe R H. Macromolecules, 1978, 11: 1145
[51] Guggenheim E A. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1944,183: 203
[52] Guggenheim E A. Mixtures, Chapters X and XI. London: Oxford University Press, 1952
[53] Guggenheim E A. Application of Statistical Mechanics, Chapters 4 and 6. London: Oxford University Press, 1966
[54] Sanchez I C, Lacombe R H. J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1977, 15: 71
[55] ten Brinke G, Karasz F E. Macromolecules, 1984, 17: 815
[56] Sanchez I C, Balazs A C. Macromolecules, 1989, 22: 2325
[57] Kac M, Uhlenbeck G E, Hemmer P C. J. Math. Phys., 1963, 4: 216
[58] Uhlenbeck G E, Hemmer P C, Kac M. J. Math. Phys., 1963, 4: 219
[59] Hemmer P C, Kac M, Uhlenbeck G E. J. Math. Phys., 1963, 5: 60
[60] Longuet-Higgins H C, Widom B. Mol. Phys., 1964, 8: 549

[61] Guggenheim E A. Mol Phys., 1965, 9: 43
[62] Guggenheim E A. Mol Phys., 1965, 9: 199
[63] Hill T L. Introduction of Statistical Thermodynamics, Chapter 14. Mass.: Addison-Wesley, Reading, 1960
[64] Lee T D, Yang C N. Phys. Rev., 1952, 87: 410
[65] Kohler F. The Liquid State, Chapter 7. Germany: Verlag Chemie, Weiheim/Bergstr, 1972
[66] Reed N R, Gubbins K E. Applied Statistical Mechanics. Chapter 9. New York: Mcgraw-Hill, 1973
[67] Simha R, Somcynsky T. Macromolecules, 1969, 2: 342
[68] Somcynsky T, Simha R. J. Appl. Phys., 1971, 42: 4545
[69] Nose T. Polym. J., 1971, 2: 124
[70] Nose T. Polym. J., 1971, 2: 427
[71] Beret S, Prausnitz J M. Macromolecules, 1975, 8: 878
[72] McMaster L P. Macromolecules, 1973, 6: 760
[73] Singh V B, Walsh D J. J. Macromol. Sci., Phys., 1986, B25(1&2): 65
[74] Hamada F, Shiomi T, Fujisawa K, Nakajima A. Macromolecules, 1980, 13: 729
[75] Shiomi T, Fujisawa K, Hamada F, Nakajima A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1980, 76: 895
[76] Fujisawa K, Shiomi T, Hamada F, Nakajima A. Polym. Bull., 1980, 3: 261
[77] Prigogine I, Trappeneniers N, Mathot Discuss. Faraday Soc., 1953, 15: 193
[78] Kubota K, Kim Y, Kubo K, Ogino K. Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn, 1977, 20: 43
[79] Kubota K. [Doctoral Thesis] Tokyo: Tokyo University, 1979
[80] Shiomi T, Hamada K, Nasako T, Yoneda K, Imai K, Nakajima A. Macromolecules, 1990, 23: 229.
[81] An L, Ma R, Kou X, Tang X, Jiang B. Polymer, 1993, 34: 1028
[82] An L, Kou X, Ma R, Tang X, Jiang B. Polymer, 1993, 34: 2989
[83] An L, Jiang B, Hu Y, Jiang Z, Tang X. Macromol. Theory Simul., 1994, 3: 743
[84] An L, Jiang B, Jiang Z, Hu Y, Tang X. Macromol. Theory Simul., 1994, 3: 751
[85] An L, Jiang B, Hu Y, Jiang Z, Tang X. Macromol. Theory Simul., 1994, 3:781
[86] An L, Wolf B A. J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem., 1997, A34: 1629
[87] An L, Horst R, Wolf B A. J. Chem. Phys. 1997, 107: 2597
[88] An L, Wolf B A. Macromolecules, 1998, 31: 4621
[89] Horst R. Macromol. Theory Simul., 1995, 4: 449
[90] Horst R, Wolf B A. J. Chem. Phys., 1995, 103: 3782
[91] Wolf B A, Jend R. Makromol Chem., 1977, 178: 1811
[92] Nishi T, Kwei T K. Polymer, 1975, 16: 285
[93] Schwahn D, Mortensen K, Springer T, Yee-Madeira H, Thomas R. J. Chem. Phys., 1987, 87: 6078
[94] Wolf B A, Jend R. Macromolecules, 1979, 12: 732
[95] Ballauff M, Kraemer H, Wolf B A. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1983, 21: 1217
[96] Krause C, Horst R, Wolf B A. Macromolecules, 1997, 30: 890

(安立佳)

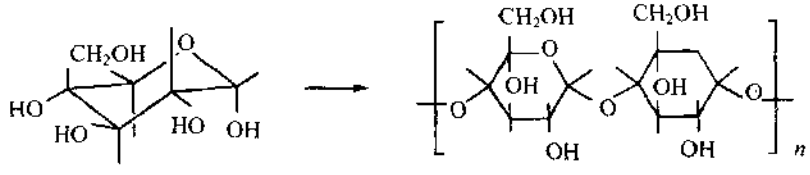
第十四章　生物降解高分子的结构特点及其应用

生物降解高分子，是指在生态环境中，在微生物的作用下，或在人体或动物体内的组织、细胞、酶及体液等的作用下，其化学结构发生变化，导致分子量下降及性能变化的高分子化合物．人们对生物降解高分子的认识从忽视到重视，都是由其生物降解特性引起的．例如聚羟基乙酸(PGA)在1954年初次合成出来时[1]，由于热性能较差及易水解而未得到应用．但20年后，PGA在医学上作为首次化学合成的手术缝合线得到临床应用[2,3]．它在伤口愈合后，能在体内完全降解吸收，因而无需拆线等术后处理．这一优点正源于其生物降解特性，也是其他高分子材料所没有的．随着社会的发展和生活水平的提高，人们愈来愈重视自身身体健康的维护和周围生存环境的保护，而生物降解高分子在这两方面能发挥其独特的作用．由于这种材料既具有普通高分子材料所具有的重量轻、强度好、易加工及价格便宜等优点，又能在发挥作用、使用之后完全降解消失，因而具有广阔的应用前景．例如在日常生活中，用生物降解高分子材料制成的塑料制品，在使用之后，能被土壤中的微生物降解消失，不会像其他塑料制品如聚乙烯形成大量的固体垃圾，造成环境污染．生物降解高分子在医学上可用作临时性的医疗材料，如手术缝合线、骨折固定材料和控制药物释放的载体等，在其发挥医疗作用后，能在体内降解成小分子被吸收或排出体外，无需二次手术取出，减轻了病人的痛苦，简化了手术程序并提高了治疗效果．因此，生物降解高分子的研究和开发，与提高人们的生活质量息息相关．

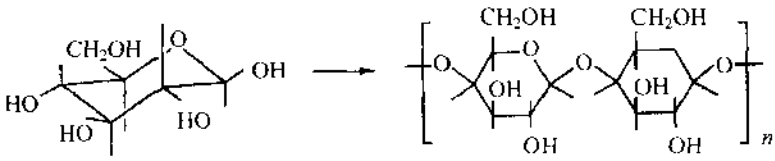
目前研究和开发的生物降解高分子，从其来源上看，主要分为三类，即天然高分子、微生物合成的聚酯及化学合成的高分子．从性能上看，生物降解速率、力学性能和加工性能无疑是生物降解高分子材料能否得到实际应用的三个重要指标，而这些性能与材料的化学结构有直接关系．下面分别介绍这三类生物降解高分子中一些有代表性的高分子的化学结构特点及其应用．

§14.1　天然生物降解高分子

从材料来源和应用的角度来看，淀粉和纤维素是最令人感兴趣的两种多糖化合物，是地球上绿色植物的碳氢储备中最大的两类生物物质．淀粉和纤维素的化学结构中都含有成百上千的六元环状葡萄糖重复单元，但葡萄糖环有两种构象形式，α 构象的葡萄糖生成淀粉，而 β 构象的葡萄糖则构成纤维素，如下所示：



聚-1,4-α-吡喃葡糖苷(淀粉)



poly-1,4-β-glucopyranoside(纤维素)

§14.1.1 淀粉

1. 基本性质

由六元环状葡萄糖重复单元构成的淀粉，分子量可达 $10^4 \sim 10^7$Da[4]. 淀粉中的葡萄糖单元是由 α-1,4 键链接而成，其构象为无规线团构象. 大多数淀粉含有很高的支化结构，称为支链淀粉[5]. 支链淀粉含有 α-1,4 键的主链和大约 5% 的 α-1,6 键的支链，支链的长度与淀粉的植物种类有关. 而直链淀粉则主要由线性高分子构成[6]. 在一些特殊的植物品种中，直链淀粉的含量可高达 50%～70%. 但一般而言，在淀粉颗粒中，20% 为直链淀粉，其余大部分则为支链淀粉. 直链淀粉是结晶性的聚合物，能溶于沸水中，而支链淀粉却不能溶于沸水.

含淀粉丰富的植物主要有马铃薯、谷物和米，淀粉主要以细颗粒的形式存在于这些植物中. 不同的植物种类和基因背景，所含淀粉颗粒的尺寸、形态[7]、组成[5]会有很大的不同. 例如从藜、苋中分离出来的淀粉颗粒，其尺寸小于 μm. 而从美人蕉、马铃薯中分离出来的淀粉，一些颗粒的尺寸大于 100μm. 从形状上看，马铃薯和美人蕉中的淀粉颗粒为椭圆形；而玉米、燕麦和米中的淀粉颗粒为多边形和圆形.

2. 酶促降解

许多微生物都能产生内淀粉酶 (endoamylase) 和外淀粉酶 (exoamylase)，植物和动物则利用这些酶来分解和吸收淀粉. 内淀粉酶一般只分解直链淀粉和支链淀粉上的乙缩醛键，对支化点却不起作用. 而许多外淀粉酶不仅能水解主链，而且能水解支化点. 工业上的一个应用是利用酶促降解的方式，在 70～90℃ 下将淀粉转化成“谷物糖浆”(低聚物的溶液)和葡萄糖[8].

3. 淀粉的改性和应用

淀粉是来源丰富、价格低廉、环境友好的天然生物降解高分子材料，但天然淀粉有时不能很好地满足实际应用的要求，主要的问题有淀粉的亲水性、颗粒的尺寸以及稳定性等等. 因此，要使淀粉有实际应用价值，必须对淀粉进行改性，主要方法有物理改性和化学改性.

物理改性主要是提高淀粉的水溶性和减小淀粉颗粒的尺寸. 分散淀粉颗粒需要进行加热处理，例如直链淀粉含量很高的玉米的加工温度为 150℃，这么高的温度可能会破坏淀粉中的一些活性添加剂. 解决这一问题的方法是制备颗粒状冷水可溶的淀粉(GCWS). 采用喷雾干燥[9,10]、淀粉醇水悬浮液的高温处理[10,11]、醇碱处理[12,13]等方法，可以将普通的淀粉处理成 GCWS 淀粉. 用这些方法制备的 GCWS 淀粉在 25℃ 时水中溶解度可高达 95%. 而当淀粉用作塑料薄膜填充剂、化妆制品时，小尺寸的淀粉颗粒是十分重要的.

天然的小颗粒淀粉来源稀少，因而价格较高．研究表明，可以从玉米等来源丰富的淀粉中制备小颗粒淀粉．例如，可以用酸先处理淀粉颗粒以破坏非晶区的糖键，然后经过机械研磨，淀粉颗粒能粉碎成很小的、直径在次 μm 以下的细颗粒[14]．细颗粒的尺寸可由酸处理过程来控制．

化学修饰可以改善淀粉的一些性能[15]，如交联可以增强淀粉耐机械剪切、耐酸和耐高温的稳定性，磷酸和琥珀酸处理的淀粉增强了与阳离子分子的相互作用力，而琥珀酸辛酯/淀粉/铝的络合物则使淀粉颗粒表面从亲水性变为疏水性，有利于与疏水性的基质如合成高分子之间的相互作用．

无论是物理修饰，还是化学修饰，都是为了提高淀粉的实际应用性能．从应用形式上看，淀粉的应用主要有两种，一是用作填充剂，二是用作基质材料．

淀粉作为填充剂的应用，主要问题是其表面的亲水性，必须经过物理或化学的修饰，才能与疏水性的聚合物很好地结合．此外，不同来源的淀粉由于具有不同的形状和尺寸，对最终填充的聚合物的加工有很大的影响．

20 世纪 70 年代末开发的一项技术，将淀粉经过表面处理后，提高它与聚乙烯的相容性，制成了可生物降解的购物袋，其中淀粉含量为 7%[16,17]．经过特殊处理的淀粉还可以填充到聚丙烯、聚苯乙烯、聚氨酯、乙烯/乙酸乙酯共聚物、聚氯乙烯和 ABS 中[18]．这些淀粉填充聚合物中的淀粉生物降解之后，聚合物材料变空，力学强度下降，但聚合物本身并不能发生降解．因此，从严格意义上讲，淀粉填充的这些聚合物并不是完全生物降解的聚合物．因此开展了将淀粉填充到本身可生物降解的聚合物之中的研究．结果表明，将 5 %～10%的淀粉填充到羟基丁酸酯/羟基戊酸酯共聚物中，可使共聚物的降解速率提高 15%[19]．

70 年代以来，发展了许多技术来制备淀粉基质复合物．将淀粉加入到乙烯/丙烯酸共聚物中，即使淀粉含量高达 60%，但淀粉基质复合物不用添加增塑剂仍可浇铸成膜或吹塑成膜，显示了良好的抗水性和柔韧性[20]．意大利 Novamont 公司生产了商标为 Mater-Bi 的可完全生物降解的淀粉基质复合物，它含有 60%多的淀粉，既可以做成低模量的膜，软而吸水，又可以制成高模量的一次性容器等[21～24]．Warner-Lambert 公司开发的一种全淀粉的新型热塑性塑料，商品名为 Novon[25]，它能用注射、挤出等方法加工，可以代替正在农业和医药上使用的许多生物降解材料，解决了淀粉/聚合物混合物中只有淀粉能降解的问题．

从实际应用的观点来看，无论是淀粉填充的聚合物，还是淀粉基质复合物，其降解行为都受到环境中许多可变因素的极大影响．因此，在短期内，它尚不能在很大程度上取代通用的塑料制品，但随着研究的进展和技术的开发，来源丰富、可生物降解的淀粉作为一种环境友好材料，对解决目前的固体垃圾问题，必然会起很大的作用．

§14.1.2 纤维素

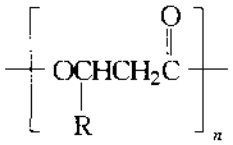
150 多年前，纤维素首次被分离出来，它的分子链很长，但只有一个重复单元——葡萄糖．与淀粉不同，纤维素中的葡萄糖是由 β-1,4 键链接而成，具有刚性的线型结构．纤维素主要是一种结构性的聚合物，主要存在于植物如棉花和树木中，特别是在树木中，纤维素的重量分率可高达 50%．纤维素具有很高的结晶度和分子量，以及不溶解和不熔融等特点．因此，必须将纤维素进行改性，转变成衍生物，才能使其具有可加工性和应用价值．例

如,利用纤维素重复单元上的羟基进行反应,来制备醋酸纤维素和黄原酸纤维素等,就可以将其加工成纤维和膜,采用控制水解的方法,又可以将这些衍生物还原成纤维素[26].

尽管纤维素具有很高的结晶度,但是与淀粉一样,它也能完全水解.自然界的许多微生物都能产生这种水解纤维素的酶,如纤维素酶.纤维素的降解过程比较复杂,降解速率既取决于结构又取决于化学组成.改性纤维素衍生物的生物降解则依赖于取代基的类型和取代反应的程度.例如,如果每个重复单元上至少有一个羟基被取代的话,则改性的纤维素将不能被微生物降解[27].

§14.2 微生物聚酯

微生物聚酯是指由各种微生物合成、作为碳和能源的储备物质而积聚在细胞内的天然聚酯.这种微生物聚酯是热塑性的天然高分子,具有如下的结构通式:



$R=-(CH_2)_x-CH_3$, $x=0\sim8$ 或更大

根据取代烷基的大小和聚合物组成的变化,微生物聚酯的热性能和力学性能都有很大的变化.

在微生物聚酯中,最具代表性的是聚[(*R*)-3-羟基丁酸](P3HB).早在 1925 年,P3HB 就首次被从微生物中分离出来[28].现已发现许多微生物可以合成这种光学活性的 P3HB[29~32].例如许多原核生物可以合成并积聚 P3HB 在体内,直到细胞生长所需的营养物质如氧、氮、磷及钙等被耗尽为止,最终 P3HB 的含量可高达细胞干重的 80%[30].最近已发现许多细菌可合成碳原子数在 4～14 之间的(*R*)-3-羟基烷酸的共聚物[30~32].此外,3-羟基丙酸和 4-羟基丁酸也被发现是一种新型的微生物聚酯[31].由微生物合成的聚酯,包括均聚物和共聚物,总称为 PHA(polyhydroxyalkanoate).

PHA 的一个显著特点就是它们的生物降解性[33,34].许多微生物,如土壤、淤泥和海水中的细菌和真菌,可以分泌出聚合物的分解酶,将固态的 PHA 水解成水溶性的低聚物和单体,作为细胞的营养物质.现已从各种生态环境中分离出这些微生物,并且研究了这些微生物分泌的细胞外 PHA 分解酶的性能[35~37].研究表明,PHA 分解酶含有多肽链,其分子量在 37 000～59 000 之间,活性位置上有一个丝氨酸.

由于微生物聚酯的生物降解特点,它在农业、渔业和医学领域中有广泛的应用前景,已引起研究者的极大兴趣和工业界的重视.

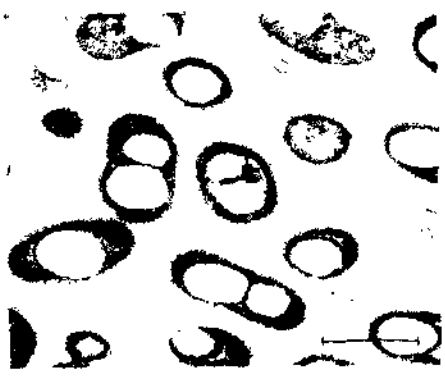


图 14.1 含有 P3HB 颗粒(白色部分)的 Alcaligenes eutrophus 微生物细胞超薄切片的电子显微镜照片(标尺 1μm)

§14.2.1 P3HB 的微生物合成

许多细菌可以合成 P3HB,将其作为细胞内碳和能源的储备材料,以细颗粒的形式存在于细胞

质内(图 14.1).

P3HB 的生物合成和生物降解的新陈代谢过程如图 14.2 所示. P3HB 的生物合成是从乙酰-辅酶 A(acetyl-coenzyme A)出发,经过三个连续的酶反应制得.

(1)两个乙酰-辅酶在 3-酮硫解酶(3-ketothiolase)的催化下进行缩合反应,生成乙酰基乙酰-辅酶(acetoacetyl-CoA);

(2)NADPH 链接的乙酰基乙酰-辅酶还原酶将乙酰基乙酰-辅酶还原成(*R*)-3-羟基丁酰-辅酶;

(3)PHA 合成酶将(*R*)-3-羟基丁酰-辅酶聚合成 P3HB.

P3HB 合成的关键是第一步酶反应[38,39]. 在平衡生长的条件下,当存在过量氧时,乙酰-辅酶进入三羧酸(TCA)循环,产生能量和形成氨基酸,导致自由的辅酶 A 的浓度过高,阻止了 P3HB 的合成反应. 在受限生长条件下,当存在过量的碳源时,乙酰-辅酶 A 的含量增加,降低了自由存在的辅酶 A 的浓度,从而引发了 P3HB 的合成反应. 用

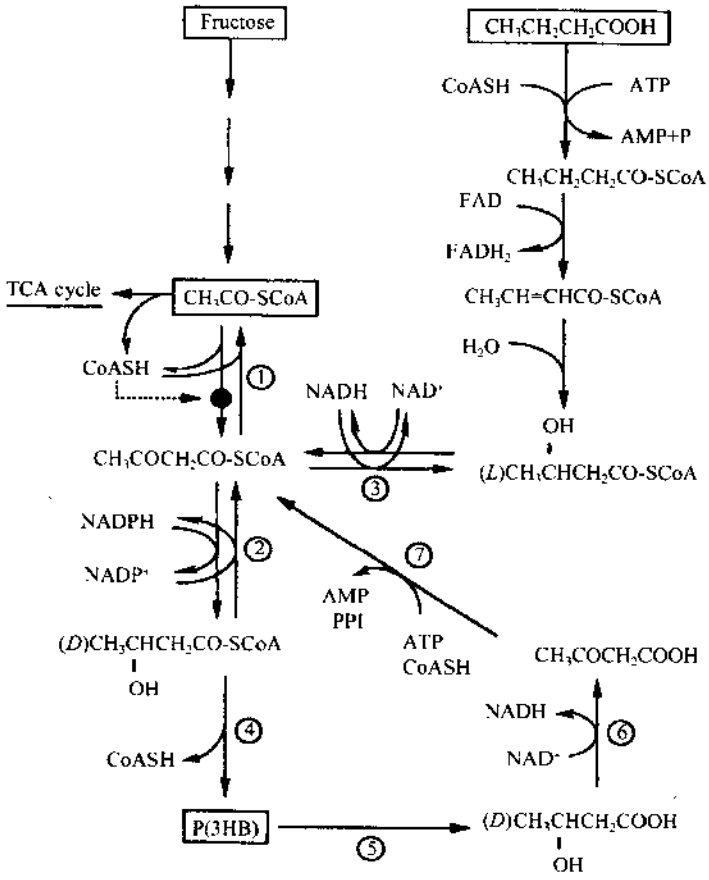


图 14.2 P3HB 生物合成和生物降解的新陈代谢途径

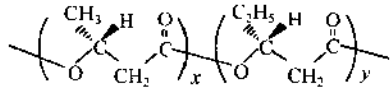
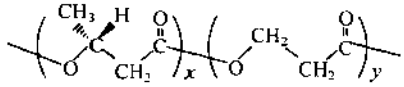
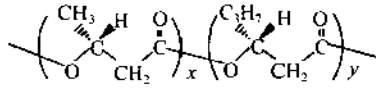
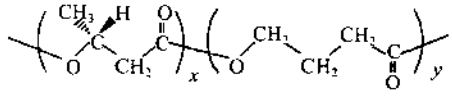
①3-酮硫解酶;②NADPH 链接的乙酰基乙酰-辅酶还原酶;③NADH 链接的乙酰基乙酰-辅酶还原酶;④PHA 聚合酶;⑤PHA 分解酶;⑥*D*(－)-3-羟基丁酸酯脱氢酶;⑦乙酰基乙酰-辅酶合成酶

A.eutrophus 合成 P3HB 的动力学研究表明[40]，当用果糖和丁酸作碳源放在培养液中时，生成的 P3HB 积聚在细胞内. 当碳源被微生物吃尽之后，P3HB 随着时间的延长将逐步降解. P3HB 的合成速率又约是降解速率的 10 倍，P3HB 的分子量随着时间的延长达到一个极大值，随后有所下降，其数均分子量极大值可达 580 000～950 000，这取决于碳源的种类和浓度.

§14.2.2 微生物共聚酯的合成

大约有 70 多种不同的微生物菌株，可以利用不同的碳源如烷链酸、醇和烷烃等，来合成碳原子数从 3～14 的各种微生物共聚酯[32]，共聚酯的组成则取决于生物合成过程中酶对底物的选择性和专一性. 表 14.1 是各种微生物从不同碳源合成的含有 P3HB 的共聚酯. 以无规共聚物 P3HB/3HV 为例，英国的 Zeneca 公司已经能商业化生产，目前每年的产量为 500～1 000t[41]. 通过改变碳源中的组成，可以使共聚物中 3HV 组分的含量在 0～47mol% 间变化.

表 14.1 含 P3HB 组分的 PHA 共聚物的微生物合成

菌种	Carbon substrate	无规共聚物
Alcaligenes eutrophus	丙酸 戊酸	
Alcaligenes eutrophus *Alcaligenes latus*	3-羟基丙酸	
Aeromonas cavie	橄榄油	
Alcaligenes eutrophus *Alcaligenes latus* *Comanonas acidovorans*	4-羟基丁酸 γ-丁内酯 1,4-丁二醇 1,6-己二醇	

Zeneca 公司采用二步发酵法在一个间歇釜中大规模生产 P3HB/3HV 共聚物. 首先，*A.eutrophus* 细胞在碳源和营养物质过剩的情况下在葡萄糖/盐介质中生长和繁殖，然后在磷酸盐逐渐消耗的情况下开始加入丙酸，P3HB/3HV 开始生成. 总发酵时间 120h 后，细胞浓度可达 $100g \cdot L^{-1}$，共聚物的含量可达到细胞干重的 75%，如果采用戊酸和丁酸为碳源，用 A.eutruphus 可以合成 3HV 组分高达 95mol% 的 P3HB/3HV 共聚物[42]，改变碳源中丁酸和戊酸的比例，就可以合成不同组分比例的共聚物.

§14.2.3 微生物聚酯的性质

通过调整微生物合成条件来改变分子结构和共聚物的化学组成，可以使微生物聚酯在物理性能和热性能上有很大的变化[31,43]. 光学活性的 P3HB 是结晶度很高的易碎易脆

的热塑性高分子，通过引入羟基烷酸共单体，可以极大地提高力学性能并改善加工性能. 表 14.2 是注射成型的 P3HB/3HV 共聚物组成对力学性能和热性能的影响. 从表中可以看到，随着 3HV 组分含量的增加，P3HB/3HV 更具柔性（杨氏模量下降）和韧性（抗冲强度增大）.

表 14.2 P3HB/3HV 共聚物的热和力学性能

组成 /mol%		熔融温度	玻璃化转变温度	热形变温度	杨氏模量	抗张强度	缺口悬臂梁式抗冲强度
3HB	3HV	/℃	/℃①	/℃	/GPa	/MPa	/J·m^{-1}②
100	0	179	10	157	3.5	40	50
97	3	170	8	140	2.9	38	60
91	9	162	6	125	1.9	37	95
86	14	150	4	112	1.5	35	120
80	20	145	−1	99	1.2	32	200
75	25	137	−6	92	0.7	30	400

①5Hz 动态力学谱 E″位置.

②1mm 缺口宽度.

§14.2.4 微生物聚酯的生物降解性

微生物聚酯制品如薄膜和纤维能在不同的环境介质中发生降解，但是若没有酶的作用，降解速率很慢或者不能发生. 许多分布在不同环境中的微生物，如土壤中的 *Pseudomonas lemoignei*，活性淤泥中的 *alcaligenes faecalis*，海水中的 *comanonas tesosteroni* 和湖水中的 *pseudomonas stutzeri*，都能分泌细胞外的 PHA 分解酶（extracellular PHA depolymerase），这些分解酶将固体的微生物聚酯水解成二聚体或单体，并利用这些分解产物做为营养来源，透过细胞壁输送到细胞内. 细胞外的 PHA 分解酶与细胞内的 PHA 分解酶（intracellular PHA depolymerase）的最大区别在于前者能分解结晶度很高的微生物聚酯如 P3HB，而后者只能分解天然非晶的 P3HB 颗粒. 有趣的是自然界中的一些微生物如真菌，虽然不能合成 P3HB 并积聚在细胞内，却能分泌细胞外 PHA 分解酶[31].

微生物聚酯的形态结构，特别是结晶度，对降解行为有很大的影响. 对 P3HB 膜的酶降解研究表明，降解速率随着结晶度增大而急剧下降，非晶区的降解速率约是结晶区的 20 倍[44]. 进一步的研究还表明，结晶区的降解，是从片晶的边缘而非表面开始的[45].

§14.2.5 微生物聚酯的应用

由于自然界中许多微生物都能分泌微生物聚酯的分解酶，因此，微生物聚酯可用作农用薄膜、渔网、包装膜、瓶、容器等[31]. 由于能被纤维制品如纸、无纺布完全吸着，可生物降解的 PHA 乳液在黏合剂、涂料等方面的应用也特别令人感兴趣[46].

尽管 P3HB 显示了很低的毒性，而且其降解产物 3-羟基丁酸也是人体血液中新陈代谢的产物，但人体组织并不含有能产生 PHA 分解酶的细菌，因而微生物聚酯在人体内只能进行简单的水解反应，速率较慢. 因此微生物聚酯在医学中的应用，将依赖于其生物相容性及应用的环境[47].

§14.3 化学合成型生物降解高分子

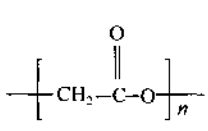
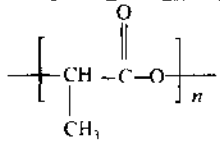
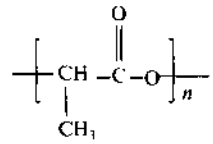
化学方法合成的生物降解高分子，由于其结构的多样性和性能的可调性，能够充分满足实际应用对其性能多方位的要求，因而在医药、农业及环境保护方面有广泛的应用前景，引起了研究者的极大兴趣．在过去几十年所开发研究的生物降解高分子中，主链上一般含有可水解的酯基、酰氨基或脲基[48]，其中脂肪族的聚酯，由于其良好的生物性及物化性，更令人感兴趣．其主链上的酯基，很容易受到微生物分泌的酶的攻击，或者进行单纯的水解反应，因而具有很好的生物相容性．

§14.3.1 聚羟基乙酸(PGA)、聚乳酸(PLA)及其共聚物(PGLA)

1．合成及性能

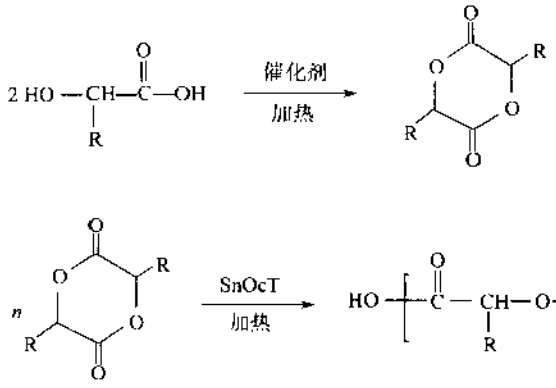
聚羟基乙酸(PGA)和聚乳酸(PLA)是最简单的羟基羧酸聚合物，其化学结构和基本物化性质如表14.3所示[49]．

表14.3 聚乳酸(PLA)和聚羟基乙酸(PGA)的化学结构和基本性质

	PGA	PLA	
		PLLA	PDLLA
化学结构			
熔点/℃	~225	~175	/
玻璃化温度/℃	~35	~65	~57
熔融热 (100% 结晶度) /J·g^{-1}	191.0	93.7	
密度 /g·cm^{-3}	1.5~1.7	1.2~1.3	1.2~1.3
抗张强度 /Psi	10 000~20 000	10 000~15 000	~5 000
弹性模量 /Psi	~1 000 000	~500 000	~250 000

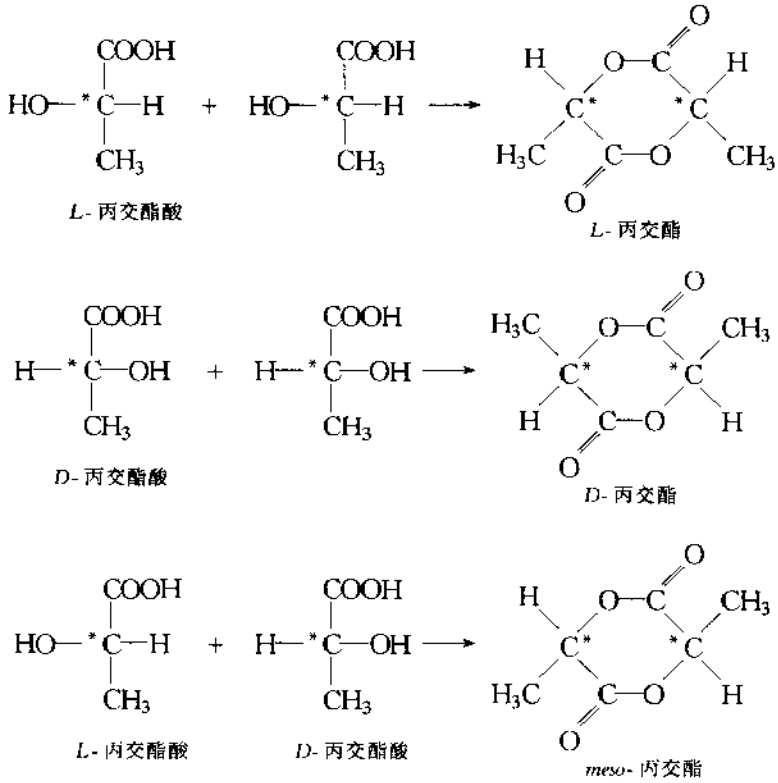
脂肪族聚酯既可由羟基羧酸通过缩聚来制备，亦可由相应内酯通过开环聚合来制备．但高分子量的聚酯，只能通过开环聚合来合成，因为缩聚反应受反应程度和反应过程中产生的水的影响，很难得到高分子量的产物．

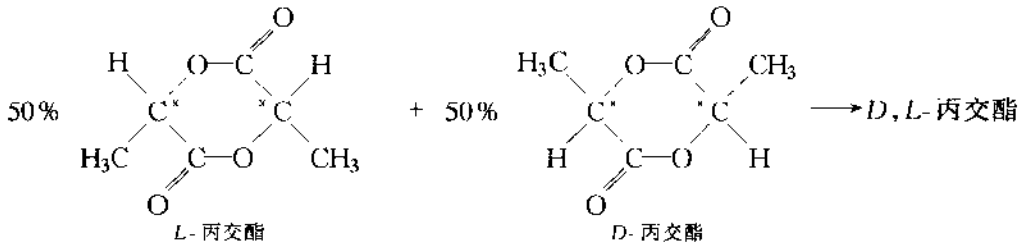
高分子量的PGA和PLA一般是以辛酸亚锡(stannous octoate)为催化剂，从其相应的环状二聚体开环聚合来制备．之所以选择辛酸亚锡为催化剂，一是因为其非常低的毒性(已通过美国食品和药物管理局FDA批准)，使合成的PGA和PLA可以安全地在医药领域中应用；另一原因是辛酸亚锡引发的聚合反应，具有较快的反应速度．其他一些化合物，如Lewis酸、金属有机化合物、稀土配位化合物等[49~52]，也可用做GA和LA开环聚合的催化剂．



与其他生物降解高分子相比，PGA 是结晶度很高的聚酯，分子链能够进行紧密的堆积和排列，因而它有许多独特的物化和力学性能. 例如 PGA 的密度可高达 1.5～1.7g·cm^{-3}，这在聚合物中是很高的. PGA 不溶于大部分有机溶剂，只溶于极少量溶剂六氟异丙醇. 在较高的结晶状态下，PGA 具有很高的抗张强度和弹性模量，因而具有很高的力学强度.

PLA 尽管与 PGA 具有相类似的化学结构，但由于乳酸在 α 位上有一个甲基，使得它与 PGA 在化学、物理和力学性能上都有很大的不同. 同时由于 α 位上甲基的存在，使得乳酸是一个具有光学活性的化合物，存在着左旋(*L*)、右旋(*D*)和消旋(*DL*)三种光学异构体.





由左旋丙交酯(*L*-lactide)制备的聚乳酸 PLLA,右旋丙交酯(*D*-lactide)制备的聚乳酸 PDLA 及消旋丙交酯(内消旋和外消旋)制备的聚乳酸 PDLLA,在性能上存在很大的差异.如左旋的 PLLA 是结晶性聚合物,而消旋的 PDLLA 则是完全非晶聚合物,力学性能较差.

与 PGA 相比,PLLA 的结晶度要低许多,而且能够溶解在氯仿等大多数有机溶剂中.尽管弹性模量较低(~500 000Psi),但仍有较高的抗弯强度(10 000~15 000Psi),因而仍具有较好的力学性能.

由于 PGA 和 PLA 在降解速率和力学性能上的差异,通过共聚反应,制备不同化学组成的 GA/LA 共聚物 PGLA,可以在很宽的范围内来调节共聚酯的性能.与相应的均聚物相比,共聚物 PGLA 的降解速率更快,因为 PGLA 的结晶度大大降低,更有利于进行水解反应.

2. 生物降解性

PGA 和 PLA 的降解是水解反应,主链上的酯基发生断裂,生成低聚物或小分子.降解速率主要取决于聚合物的分子量、结晶度、样品的几何形状和降解的环境等[53~55].与其他脂肪族聚酯相比,PGA 尽管具有很高的结晶度,但由于其独特的化学结构,PGA 具有很好的亲水性,因而具有很快的降解速率.而 PLA 由于侧链上甲基的存在,导致较差的亲水性和空间位阻,使得 PLA 的降解速率较 PGA 慢.而消旋的 PDLLA 由于是非晶聚合物,其降解速率比结晶的左旋 PLLA 要快.

鉴于 PLA 和 PGA 的临床应用意义,大量研究集中在动物甚至人体内,或者在模拟人体环境的缓冲溶液中,来观察聚酯是怎样在活性组织内降解和吸收的[49].从化学的观点来看,PGA 和 PLA 的降解可以分成五个阶段,这五个阶段并不完全独立,有可能相互重叠[56].

第一阶段,水合作用.植入的 PGA 和 PLA 材料从周围环境中吸收水分,这一过程要持续几天或数月,取决于植入材料的质量和表面积.聚合物非晶区的水合作用比结晶区快.由于 PGA 和 PLA 都具有较好的亲水性,水能渗入到材料的本体内部.

第二阶段,聚合物主链由于水解而使化学键断裂,导致分子量和力学性能下降.力学强度的损失主要取决于材料的大小、表面积、聚合物的种类、纯度、结晶度、周围环境的 pH 值、消毒方法和初始分子量等[57~61].非晶区首先开始降解,然后晶区发生降解.图 14.3 和图 14.4 分别是 PLA 和 PGA 在缓冲溶液中的降解曲线[54,62,63].结果表明,PGA 比 PLA 降解快.20 周后,PLA 仍保持有 75%以上的强度,而 PGA 在一周后就下降到 80%,3 周后只残留不到 10%.而对于 PGLA 共聚物 (VICRYL® 手术缝合线),1 周后强度残留初始的

90%,2 周后为初始的 55%,4～5 周后基本上没有强度[62]. 在第二阶段,聚酯的重量基本没有变化.

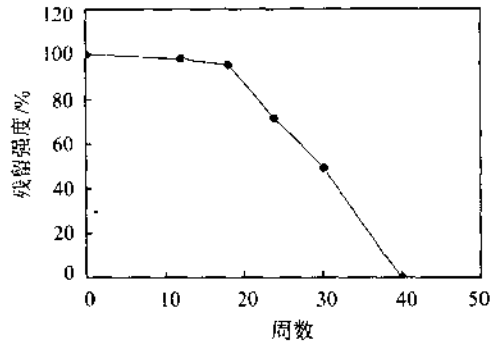


图 14.3 聚左旋乳酸(PLLA)在缓冲溶液中的降解曲线

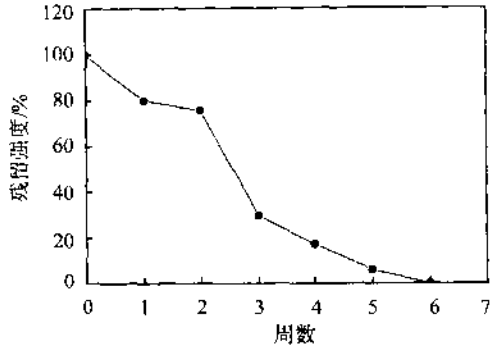


图 14.4 聚羟基乙酸(PGA)在缓冲溶液中的降解曲线

第三阶段,在强度丧失之后,聚酯材料变成低聚物的碎片,整体重量开始减少.

第四阶段,低聚物进一步水解,变成尺寸更小的碎片,从而被吞噬细胞吸收,或进一步水解为单体溶解在细胞液中. 研究表明,PLA 植入物在体内的完全吸收需要 20 个月到 5 年的时间[64～67]. 与 PLA 不同,PGA 首先在细胞外进行水解和酶促水解,所产生的碎片通过吞噬作用进入细胞,在细胞内再水解成甘醇酸酯. PGA 的完全吸收需要 6～17 周[63].

第五阶段,PLA 和 PGA 的最终降解产物,通过新陈代谢和呼吸作用,被吸收或排出体外.

表 14.4 聚乳酸(PLA)典型的注射加工条件

供料区温度	45℃
第 1 段加热区	200℃
第 2 段加热区	215℃
第 3 段加热区	220℃
出料口温度	200℃
注射压力	1.5 bar
模具温度	ambient

3. 加工性能

PLA 和 PGLA 共聚物可以注射加工成型,但在加工前,原料必须很好地干燥. 研究表明,即使存在很少的水分,加工时也会导致分子量的下降[68]. 此外,加工温度和注射速率对材料的抗张强度和分子量也有很大的影响[69]. 典型的加工条件如表 14.4 所示[70].

PLA 和 PGA 已成功地用熔融和溶液方法纺丝[53,71～75]. 一种令人很感兴趣的加工技术是结合纺丝和注射成型方法,并使纤维在本体材料中保持良好的取向,来制备自增强的 PLA 和 PGA 植入材料[76～80]. 这一技术可以显著提高材料的抗张强度和抗弯强度,因而在医学领域,特别是骨科的临床应用中有重大的意义.

4. 生物相容性及临床应用研究

手术缝合线 VICRYL® (PGA90%-co-PLA10%)和 DEXON® (PGA 均聚物)在临床上的成功应用,证明含 PGA 的共聚酯材料可以安全地使用在软组织中. 但将 PGA 圆棒用作骨折固定材料,5%～8%的病人在后期有较严重的异体反应[81,82]. 考虑到 PLA 和 PGA 化学结构的相似性,一些研究者也认为 PLA 植入物也会引起类似的反应. 但是,尽管两者

在化学结构上相似，但降解行为却不同. 首先，PGA 的降解速率比 PLA 快许多，较快的降解速率导致人体组织难以将 PGA 降解产物从植入位置及时排除或吸收，因而可能导致炎症反应. 再者，降解产物羟基乙酸是通过细胞进行新陈代谢的，这一点与 PLA 也不同.

有关 PLA 植入物在体内引起的后期异体反应，文献报道也不尽一致. 显然，可能导致这种后期反应的因素很多，也很复杂. 许多动物实验检验了 PLA 在软组织中的生物相容性[83~91]. 结果表明，在治疗和 PLA 降解过程中，总的来看，只有正常的生理反应，显示出 PLA 具有良好的生物相容性. PLA 用作骨折固定材料植入羊、狗体内，也未发生不良反应[92~94]. 临床应用的研究也表明，只有极少数(约 4.9%)的病人晚期有异体反应. 异体反应与人体植入的部分(如软组织、骨等)、聚合物材料的形状(手术缝合线、膜、块等)有很大关系.

总的来看，PLA 和 PGA 及其共聚物 PGLA 都显示了良好的生物相容性，在医学领域中有广泛的应用，有关其降解产物对人体的长期影响，特别是后期的异体反应等，有待于进一步的研究和评估.

PGA 和 PLA 及其共聚物 PGLA 的一些商业化产品见表 14.5[95].

表 14.5 聚乳酸(PLA)、聚羟基乙酸(PGA)及其共聚物(PGLA)的商业化产品

装置	生产商
DEXON ®PG Suture	Davis & Geck
VICRYL ®PGL Copolymer Suture	Ethicon
MAXON ®TMC/PG Copolymer Suture	Davis & Geck
MONOCRYL ®PG/Polycaprolactone Copolymer Suture	Ethicon
POLYSORB™ PGL Suture	U.S. Surgical
BIOSYN™ PDS/PGA/TMC Suture	U.S. Surgical
BioScrew ®PL Interference Screw	Linvatec Corporation
BIOFIX ®PG and PL Pins	Bioscience, Ltd.
PL-FIX PL Pins	Zimmer Japan, a Bristol－Myers Squibb Company
SURETAC ®TMC/PG Copolymer Suture Anchor	Acufex Microsurgical, Inc.
Biologically Quiet™ PGL Copolymer Interference Screw	Instrument Makar
Biologically Quiet™ PGL Copolymer Staple	Instrument Makar
Bio-Interference Screw	Arthex, Inc.
ENDOFIX ®TMC/PG Interference Screw	Smith and Nephow
SYSORB ®DL-PL Interfence Screw	SYNOS
PHUSILINE 98%L-PL/2%D－PL Interference Screw	PHUSIS
Biostop ®Cement Restricor	BIOLAND

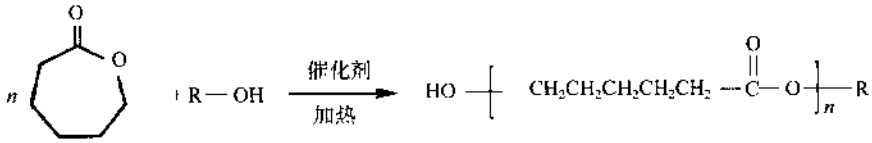
§14.3.2 聚(ε-己内酯)(PCL)

聚(ε－己内酯)(PCL)是一个半晶聚合物，熔点约为 60℃，玻璃化转变温度约为－60℃，其结构重复单元上有五个非极性的亚甲基—CH_2—和一个极性的酯基—COO—，这样的结构使得 PCL 具有很好的柔性和加工性，其力学性能与聚烯烃相似，而且与许多

聚合物具有很好的相容性.酯基的存在同样使 PCL 具有生物相容性,特别是在许多微生物的作用下,能完全生物降解.与其他生物降解高分子相比,PCL 的降解速率是较慢的.

1.PCL 及其共聚物的合成

高分子量的 PCL 是通过 ε－己内酯的开环聚合制备的,所用的催化剂主要有锡化合物,如辛酸亚锡,还有其他一些化合物,如 Lewis 酸、烷基金属化合物和有机酸等[96,97].使用这些化合物作催化剂,PCL 的分子量主要通过加入链转移剂(如醇、水、胺和一些羟基化合物)来调控.另外,采用稀土络合物做催化剂,通过调节催化剂的浓度,也可以很好地调节 PCL 的分子量[52].



PCL 降解速率较慢主要有两个原因,一是由于五个亚甲基的存在,使得 PCL 的亲水性较差,不利于主链上酯基水解反应的发生;另一个原因是 PCL 具有较高的结晶度.因此,将 ε-己内酯与其他生物降解高分子进行共聚,如 α-羟基酸内酯、其他脂肪族内酯,可以很好地改善 PCL 的亲水性并降低结晶度,因而可以提高降解速率.含 PCL 的共聚物,是利用单体反应活性的差异,采用开环共聚的方式来制备.

2.加工性

PCL 均聚物具有与烯烃相类似的良好加工性.由于在加工过程中可能发生水解反应,因此在加工前必须干燥除去水分.典型的注射加工条件如表 14.6 所示[98].PCL 也可以挤出成型,或者拉伸成强度超过 60 000Psi 的纤维,这种单丝在消毒后仍然具有 20%～30%的延伸率,可以用作手术缝合线[99].典型的挤出成型加工条件如表 14.7 所示[98].

表 14.6 聚己内酯(PCL)典型的注射加工条件

螺杆转速	90～290r/min
加热区 1	160°F
加热区 2	180°F
加热区 3	200°F
出料口温度	200°F
熔体温度	230°F
注射压力	2000～3000Psi
模具温度	ambient

表 14.7 聚己内酯(PCL)典型的挤出加工条件

螺杆直径	1.5foot*
螺杆长/径比	24/1
加热区 1	120°F
加热区 2	140°F
加热区 3	145°F
接合器温度	135°F
机头温度	170°F
熔体温度	173°F

有关 PCL 加工的条件,还可参阅文献[100].

3.生物降解性

PCL 均聚物的体内 (in vivo) 和体外 (in vitro) 降解实验表明,PCL 的降解至少要经过两个明显的过程[101,102].第一阶段是 PCL 链上羧端基自催化的酯基无规水解过程,是

一个非酶过程.在这一阶段,PCL 的分子量和化学结构发生了变化,但重量损失并不明显,当分子量下降到 5 000 时,第二阶段开始了,链断裂的速度减慢,但低聚物扩散离开 PCL 本体,因而可以观察到明显的重量损失.研究表明,初始数均分子量为 50 000 的 PCL,需要 3 年才能从体内完全消失,说明 PCL 确实具有很慢的降解速率[103].但在 PCL 的体外降解实验中,加入一些脂肪酶,可以明显加快 PCL 的降解速率.如将 PCL 膜放入含有 *Pseudomonas Lipase* 的磷酸缓冲溶液中,通过调节酶的浓度,可以使 PCL 膜在几天之内完全降解[104].聚合物的尺寸、形状对降解速率也有很大的影响.在其他条件相同的情况下,将 PCL 制成纳米微粒分散在水相中,极大地提高了比表面积,有利于酶的攻击,从而使 PCL 纳米颗粒的降解速率比 PCL 膜提高了约 3 个数量级[105].

4. 应用研究

基于 PCL 缓慢的降解速率和良好的生物相容性,PCL 的主要应用是用作控制药物释放的载体.如早期研究始于 1977 年[106]、并由 Research Triangle Institute 开发并注册商标为 Capronor® 、用于控制释放避孕药的胶囊.首例临床应用是 1983 年在 8 名妇女身上进行的[107].含有 15.9mg levonorgestrel 的胶囊植入到病人的臀部,其中 7 名妇女的排卵受到抑制,该研究表明 Capronor® 值得临床推广.第二例临床应用报道是 1989 年在 48 名妇女身上,时间持续了 40 周[108].将两种不同尺寸的棒(2.5cm 长含有 12mg levonorgestrel,4mm 长含有 21.6mg levonorgestrel)植入皮下,研究表明病人对胶囊并未感到不适,而且无不良反应.

PCL 也可以用作手术缝合线.大多数可吸收的手术缝合线是用 PLA 和 PGA 制成的,如 VICRYL® 、PDS® 、DEXON® 和 MAXON® ,一般在 2～6 周即完全降解吸收.但在矫型外科,由于骨愈合的时间是 3 到 6 个月或更长,因此,与骨相连的软组织的缝合线,也要求有较慢的降解速率.用 PCL 纺丝制成的缝合线,能很好地满足这一要求.图 14.5 是不同聚酯制成的手术缝合线在体内降解曲线.PGA/PCL 嵌段共聚物也可用作手术缝合线,并已商品化,MONOCRYL® .由于 PGA 嵌段的存在,使 MONOCRYL® 缝合线的降解速率较 PCL 均聚物快许多.将同样为 2/0 单丝的 MONOCRYL® 缝合线和 PCL 缝合线植入到鼠的皮下,结果表明,1 周后,MONOCRYL® 缝合线的强度就降到初始的 一半,而 PCL 单丝却在 52 周后才降到初始强度的一半[109].

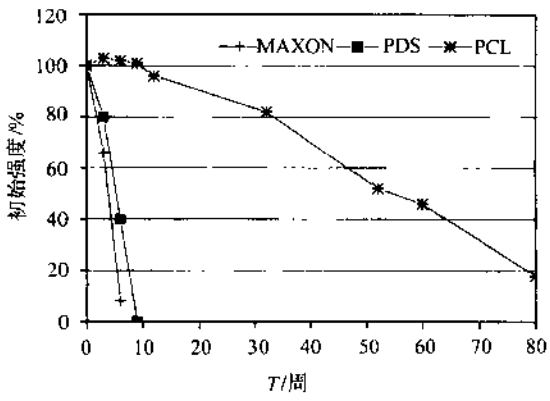


图 14.5 不同聚酯制备的手术缝合线在体内降解曲线

§14.3.3 聚原酸酯[Poly(ortho ester)]和聚羧酸酐[Poly(anhydride)]

控制药物释放是生物降解高分子的一个重要应用领域,与本体降解的生物降解高分子如 PLA、PGA 和 PCL 相比,降解从表面开始的生物降解高分子是更为理想的控制药物

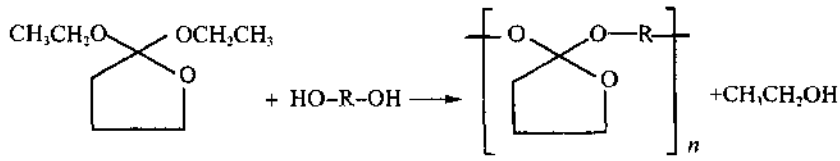
释放的载体，因为对这种聚合物来说，通过控制水解动力学，就能控制药物的释放速率.要达到这一目的，聚合物链上除了有易水解的化学键外，还要有适当的疏水基团，使材料表面的水解速率大于水扩散到材料内部的速率.聚原酸酯和聚羧酸酐是表面降解高分子的两个代表例子[110,111].

1. 聚原酸酯

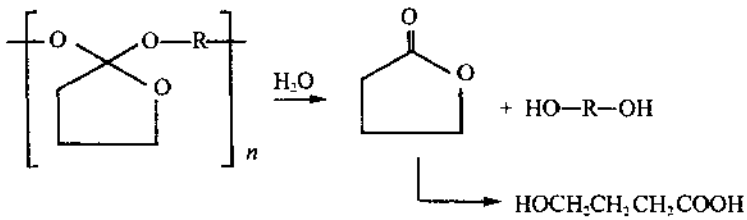
聚原酸酯的研究始于1970年，主要有4种类型，分别为聚原酸酯I、聚原酸酯II、聚原酸酯III和聚原酸酯IV.

(1)聚原酸酯I

聚原酸酯I的制备过程如下所示[112]：



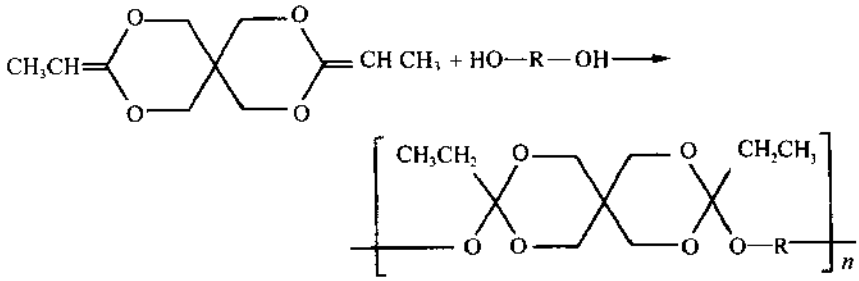
当聚原酸酯I放入水溶液中时，首先水解成γ-丁内酯和二醇，γ-丁内酯再进一步水解成γ-羟基丁酸.水解过程如下：



该水解过程是一个自催化过程，水解产物γ-羟基丁酸能加速对酸敏感的原酸酯键的水解反应，加入适当的碱如碳酸钙，则能克服自催化过程.

(2)聚原酸酯II

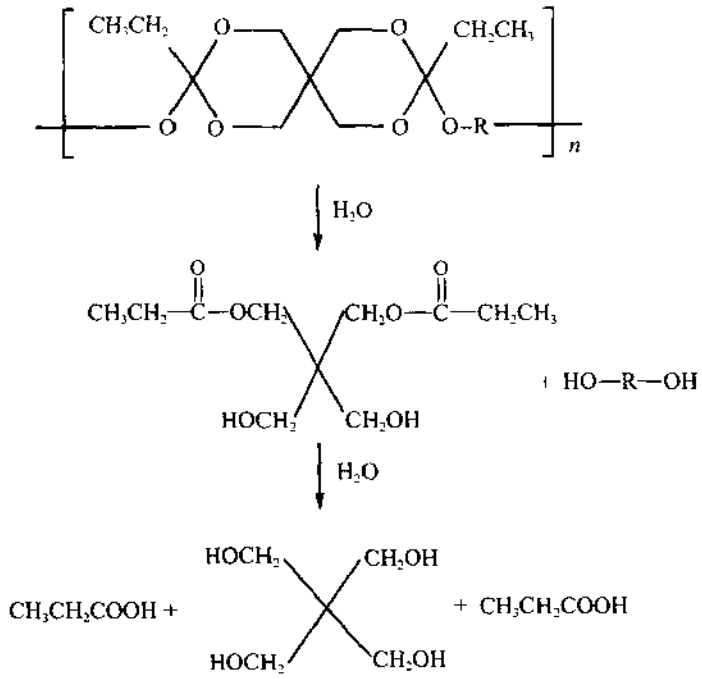
聚原酸酯II是在室温下由二醇与二烯酮缩醛加成反应，然后缩聚来制备[113].



通过二醇的选择，能很好地控制聚合物的力学性能[114].例如，使用刚性的反式环己烷二甲醇，制备的聚原酸酯的玻璃化转变温度 T_g 约为120℃，而用柔性的1,6-己二醇，则聚合物的 T_g 约为20℃，而若使用这两种醇的混合物，通过改变组成比，则能在20℃和

120℃间调节聚原酸酯的 T_g.

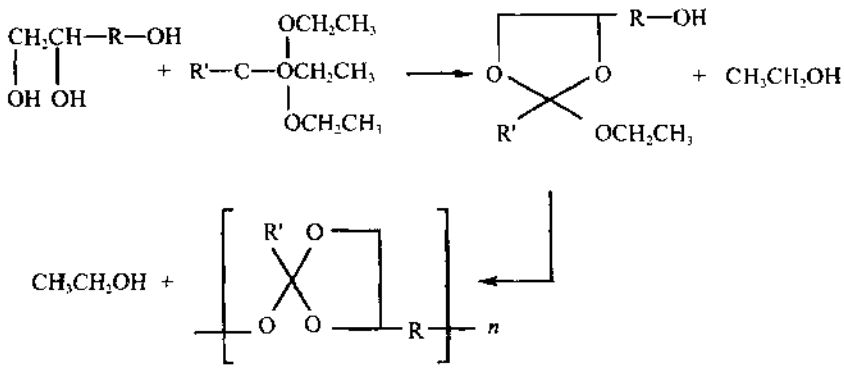
聚原酸酯Ⅱ的水解如下所示：



聚合物的水解速率由原酸酯的酯键来控制，而且不存在酸自催化过程.

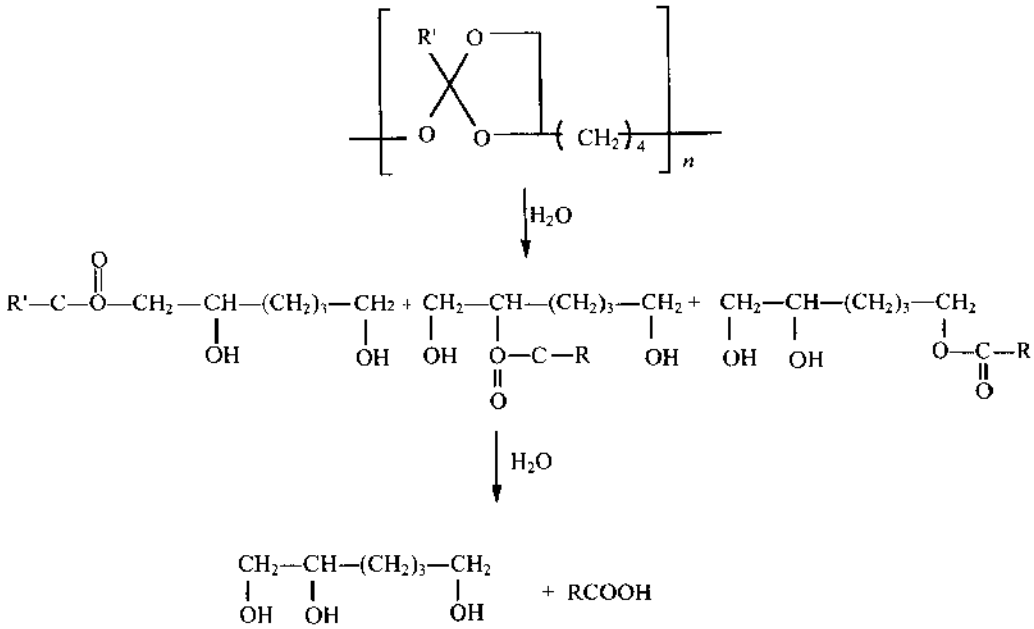
(3)聚原酸酯Ⅲ

这类聚合物是由三元醇与烷基原酸乙酯反应制得[115,116].



采用柔性的三元醇原料如 1,2,6-己三醇所制备的聚原酸酯，具有很高的柔性，即使分子量很高，其形状仍象软膏一样.通过改变聚合物的分子量及烷基取代基 R′的大小，则可以完全调控聚合物的黏度和疏水性.

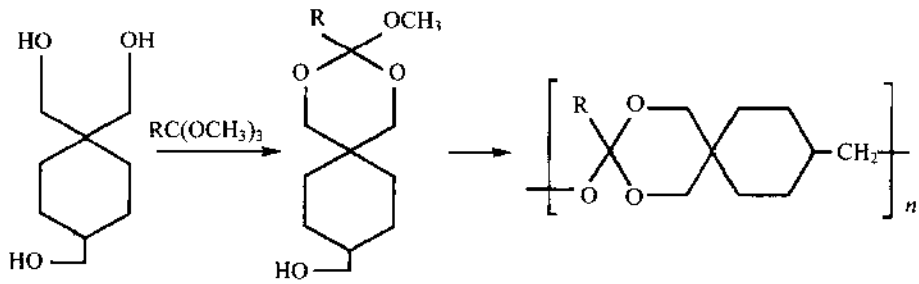
聚原酸酯Ⅲ的水解如下所示(以 1,2,6-己三醇制备的聚原酸酯为例)：



初始水解主要发生在原酸酯的酯键，产生一个或多个三元醇的单酯同分异构体[117]. 随后是很慢的单酯的水解反应，生成羧酸和三元醇. 因此，与聚原酸酯 II 相类似，聚原酸酯Ⅲ水解过程也无自催化反应.

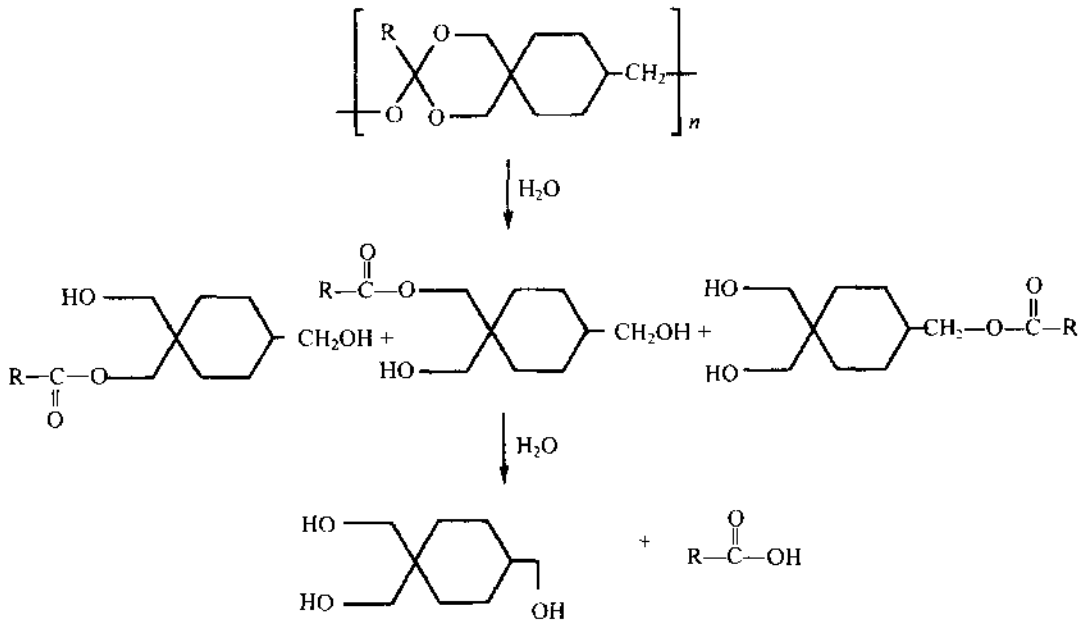
(4)聚原酸酯Ⅳ

与聚原酸酯Ⅲ的制备反应相似，若采用刚性的三元醇，如 1,1,4-环己烷三甲醇取代柔性的三元醇，就能制备聚原酸酯Ⅳ，如下所示[118]：



与聚原酸酯Ⅲ的软膏状不同，聚原酸酯Ⅳ则为固态聚合物. 当 $R=CH_3$ 时，聚合物为结晶态，这也是聚原酸酯中仅有的一例结晶聚合物. 但当 $R=CH_2CH_3$ 时，结晶度消失了[118].

聚原酸酯Ⅳ的水解过程如下所示：



2. 聚羧酸酐

(1)合成

聚羧酸酐的合成主要有四种方法:(1)二酸的本体熔融缩聚;(2)开环聚合;(3)二元酸和二价盐氯化物的反应;(4)界面聚合.有关这些反应及聚合条件的研究见文献[119~121].熔融缩聚是最广泛采用的方法,用来制备脂肪族和芳香族的聚羧酸酐[121,122].

$$HOOC-R-COOH + (CH_3-CO)_2O \xrightarrow{\text{回流加热}} CH_3-CO-(OCO-R-CO)_m-O-CO-CH_3$$

$$CH_3-CO-(OCO-R-CO)_n-O-CO-CH_3 \xleftarrow{180℃/0.1\ mmHg}$$

$$m = 1\sim20,\ n = 100\sim1000$$

缩聚反应分两步,首先是二元羧酸与过量的乙酸酐反应,生成乙酰端基的预聚物,然后在高温和真空条件下进行缩聚.反应条件如单体的纯度、反应温度和时间、真空度等,对最终聚合物的分子量有很大的影响.

(2)聚羧酸酐的结构特点

自1909年首例聚羧酸酐合成报道以来,已有几百种聚羧酸酐见诸文献,一些有代表性的聚羧酸酐见表14.8[123].1980年以来,研究重点放在具有医药应用前景的聚羧酸酐上,现将其结构特点简述如下.

(i)不饱和聚羧酸酐

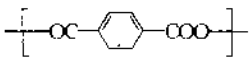
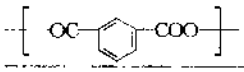
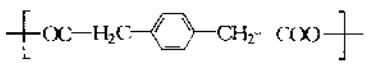
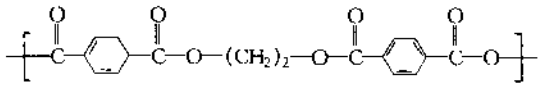
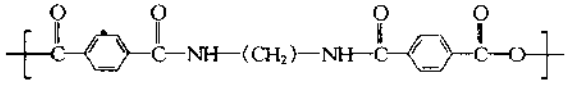
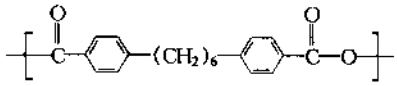
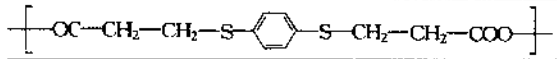
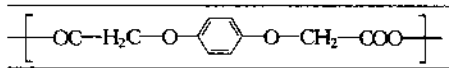
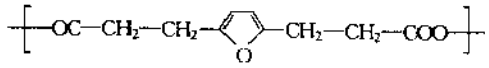
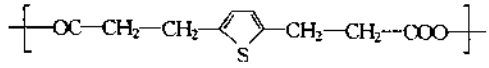
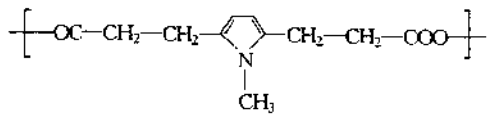
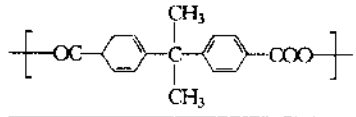
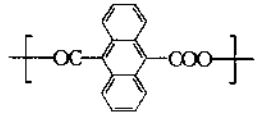
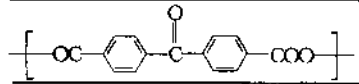
一系列不饱和聚羧酸酐,主要是采用熔融缩聚或溶液聚合方法,由反丁烯二酸(fumaric acid(FA))、乙炔二羧酸(acetylenedicarboxylic acid (ACDA))和芪二羧酸(4,4′-Stilbendicarboxylic acid (STDA))等出发来合成[124].

在聚合过程中单体的双键未受损失,使得最终聚羧酸酐能进一步反应,生成交联结构.不饱和聚羧酸酐是结晶聚合物,不溶于普通有机溶剂[124].

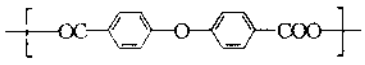
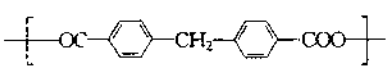
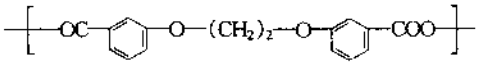
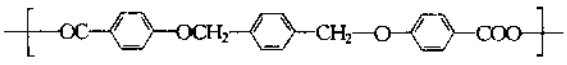
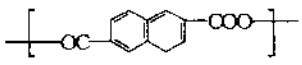
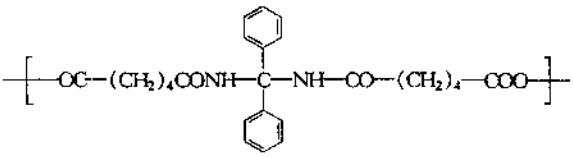
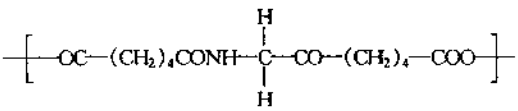
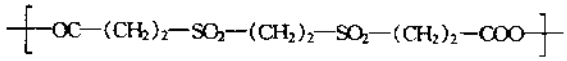
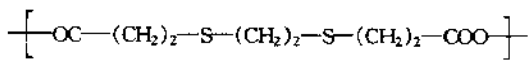
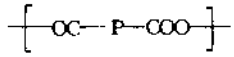
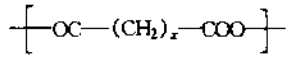
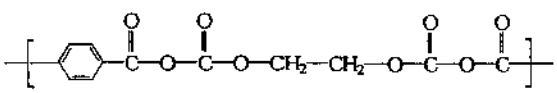
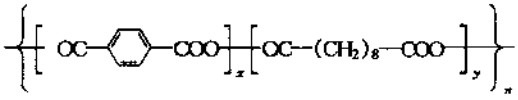
(ii)含氨基酸结构的聚羧酸酐

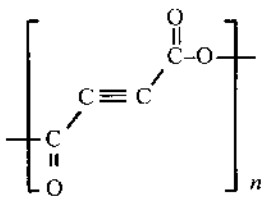
该类聚合物是由二元羧酸来合成,该二元羧酸是由氨基酸的氨基与环状酸酐酰胺化反应来制备,或由氨基酸的氨基与二价氯盐偶合反应制备[125]. 以下是一种含氨基酸结构的聚羧酸酐.

表 14.8　1909～1980 年间所合成的代表性的聚羧酸酐

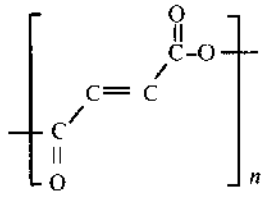
聚合物结构	熔点/℃
	400
	256
	91
	250
	330
	151
	91
	160
	67
	78
	188
	230
	>300
	338

续表 14.8

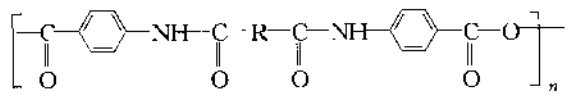
聚合物结构	熔点/℃
	295
	332
	237
	140
	450
	>300
	285
	185
	81
	
 $x=4\sim16$	60～100
	155
	220



PFA



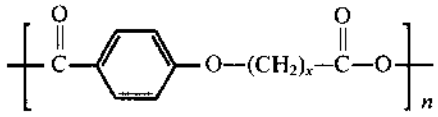
PACDA



poly[methylene bis(p-carboxybenzamide)] $R=(CH_2)_3,(CH_2)_2—O—(CH_2)_8—O—(CH_2)_2$

(iii)脂肪族-芳香族均聚物

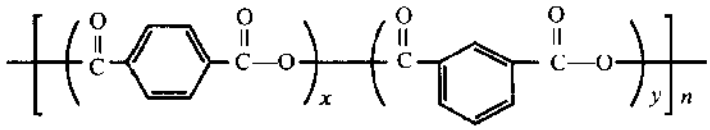
该类聚羧酸酐,可由含有脂肪族和芳香族各一半的二元羧酸单体,通过熔融或溶液聚合方法来制备,分子量可高达 45 000[126]. 例如下述聚合物,当 $x=3,5,7$ 时,它可溶于卤代烃中,熔点低于 100℃,而且该聚合物显示了零级水解动力学,且降解时间随烷酸链的增长而增加.



$n=1\sim10$

(iv)可溶的芳香族共聚物

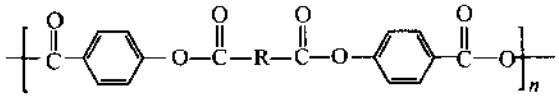
芳香族的聚羧酸酐不溶于普通的有机溶剂,而且熔点高于 200℃[127],这一性质使得它不能用一般的方法加工成膜、微球等. 而一些芳香族二酸的共聚物则能溶于卤代烃中,且熔点低于 100℃,因而易于加工成型.



copolyanhydrides of terephthalic acid and isophthalic acid

(v)聚酯/酸酐共聚物

该类聚合物结构式如下,其熔点可由 R 来调节,在 98～176℃之间变化.

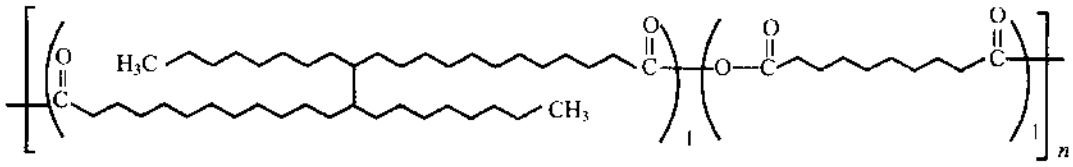


$R=(CH_2)_{2-8}$, $(CH_2)_2—O—(CH_2CH_2O)_2—(CH_2)_2$

(vi)含脂肪酸的聚羧酸酐

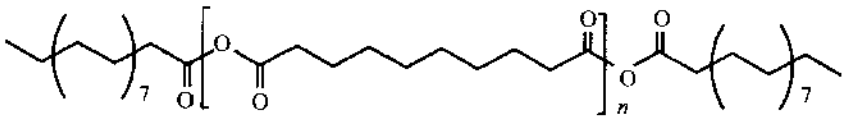
聚羧酸酐可由不饱和脂肪酸的二聚体或三聚体来合成[128]. 油酸和 erucic acid 的二聚

体都是液体状，含有二个羧基，因而能进行脱水聚合反应．其聚合物也是黏稠状的液体．若与癸二酸进行共聚，则能合成固体状聚合物，能溶于卤代烃、四氢呋喃和 2-丁醇，而且共聚物的熔点随癸二酸含量增加而升高．



poly (erucic acid dimer-co-sebacic acid)

长链的脂肪酸如硬脂酸(十八烷酸)由于只有单官能团，因而它可以作为聚合反应的封端剂，控制分子量，而且由于其长链的特点，可以改变最终聚羧酸酐的疏水性并降低分子量[129]．



stearic acid terminated poly(sebucic acid)

§14.4 结 束 语

上述三类生物降解高分子只是众多生物降解高分子中具有代表性的几个例子．随着实际应用的更多要求，近年来化学方法合成的具有不同结构和性能的生物降解高分子、多种方法改性的天然高分子以及各种结构组成的微生物聚酯也越来越多地见诸报道．由于价格的原因，生物降解高分子材料要想完全取代通用塑料用在农业和日常生活方面，如农膜、包装袋和容器等，还难以实现．但在医学应用领域，则不存在此问题．化学方法合成的聚合物，由于其化学结构的可调性，可以很好地控制其降解速率、亲水性、表面性能、力学性能和加工性能等，能满足医学应用的多项要求．例如，在组织工程方面，调节生物降解高分子的表面性能，则改善细胞与它的相互作用；在控制药物释放方面，将生物降解高分子加工成纳米微球，则是理想的定位释放载体．采用一般的皮下注射和口服方式，可使载有药物的纳米微球穿过组织和肠胃，扩散到指定位置释放药物．目前来看，脂肪族聚酯如聚羟基乙酸、聚乳酸和聚己内酯，由于其良好的生物相容性及体内的完全降解性，它们在医学领域中的应用研究尤为活跃．

生物降解高分子的最终应用，取决于人们对其物化性能的认识和调控以及加工性能的掌握．随着人们对提高生活质量和保护环境认识的增强，这一领域的研究必将愈来愈受到重视．

参 考 文 献

[1] Charles E L, Buffalo N Y. US Patent 1954, 2,668,162

[2] Schmitt E E, Polistina R A. US Patent 1967, 3,297,033

[3] Frazza E J, Schmitt E E J Biomed Mater Res, Symposium, 1971, 1:43～58
[4] French D. in MTP International Review of Science: Biochemistry of Carbohydrates (Biochemistry Series One, Vol 5, W. J. Whelan, Ed.), Butterworths, London, 1975. 269:3～25
[5] Lineback D R. Baker's Dig., 1984, 17～21
[6] Kainuma K. French D. Biopolymers, 1972, 11:2241～2250
[7] Jane J, Kasemsuwan T, Lee S, Zobel H F, Robyt J F. Starch/Staerke, 1994, 46:121～127
[8] Robyt J F. in Starch: Chemistry and Technology, Whistler R L, Benuller J N, Paschall E P. Eds. Academic Press, N. Y., 1984. 87～96
[9] Pitchon E, O'Rourke J D, Joseph T H. US Patent 1981 4,280,851
[10] Eastman J E, Moore C O. US Patent, 1984, 4,465,702
[11] Jane J, Craig S A S, Seib P A, Hoseney R.C. Starch/Staerke, 1986, 38:258～265
[12] Chen J, Jane J. Creak Chem., 1994, 71:618～623
[13] Chen J, Jane J. Creak Chem., 1994, 71:623～630
[14] Jane J, Shen L, Wang L, Maningat C C Creal Chem., 1992, 69:280～285
[15] Wurzburg O B. Modified Starches: Properties and Uses, CRC Press, Boca Raton, Florida, Chapter 8, 1986. 113～138
[16] Griffin G J L. US Patent, 1977 4,016,117
[17] Griffin G J L. US Patent, 1977 4,021,388
[18] Griffin G J L, Hashemi S A. Iran J. Polym. Sci Technol., 1992, 1:45～56
[19] Tanna S T, Gross R, McCarthy S P. Polym. Mater. Sci. Eng., 1992, 67:294～295
[20] Otey F H, Westhoff R P, US Patent 1979, 4, 133, 784
[21] Bastioli C, Bellotti V, Del Giudice L, Del Tredici G, Lombi R, Rallis A. Inter. Pat. WO 1990, 90/10671
[22] Bastioli C, Del Giudice L, Lombi R. Inter. Pat. WO 1991, 91/02024
[23] Bastioli C, Bellotti V, Del Tredici G, Lombi R, Montino A, Ponti R. Inter Pat. WO 1992, 92/19680
[24] Bastioli C, Del Tredici G, Inter. Pat. WO 1991, 91/02025
[25] Morris Plains Nj, Modern Oalstics, 1990, 3:22～28
[26] Cooke T F. J. Polym. Eng., 1990, 9:171～175
[27] Sui R G H in Enzymatic hydrolysis of cellulose and related materials, E. W. Reese ed., Macmillan, N. Y., 1951
[28] Lemoigne M. Ann. Inst. Pasteur (Paris), 1925, 39:144; ibid, 1927, 41:148～152
[29] Anderson A J, Dawes E A. Microbial Rev., 1990, 54:450～461
[30] Brandle H, Gross R A, Lenz R W, Fuller R C. Adv. Biochem. Eng. Biotechnol., 1990, 41:77～85
[31] Doi Y. Microbial Polyesters, VCH Publishers, New York, 1990
[32] Steinbuchel A. Biomaterials, Byrom D. Ed., Macmillan Publishers, Basingstone, 1991. 143～159
[33] Lenz R W, Adv. Polym. Sci., 1993, 107:1～5
[34] Doi Y, Kanesawa Y, Tanahashi N, Kumagai Y. Polym. Deg. Stab., 1992, 36:173～178
[35] Tanio T, Fukui T, Shirakura Y, Saito T, Tomita K, Kaiho T, Masamune S. Eur. J. Biochem., 1982, 124:71～73
[36] Schirmer A, Jendrossek D, Schlegel H. Appl. Environ Microbiol., 1993, 59:1220～1227
[37] Mukai K, Yamada K, Doi Y. Inter J. Bio. Macromol., 1993, 15:361～366
[38] Oeding V, Schlegel H G. Biochem. J., 1973, 134:239～248
[39] Haywood G W, Anderson A J, Chu L, Dawes E A, FEMS Microbiol Lett., 1988, 52
[40] Kawaguchi Y, Doi Y. Macromolecules, 1992, 25:2324～2329
[41] Byrom D. Trends Biotechnol., 1987, 5:246～250
[42] Doi Y, Tamaki A, Kunioka M, Soga K. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1988, 28:330～334
[43] Holms P A, in Development in Crystalline Polymer－2, Bassett D.C. ed., Elsevier, London, 1988 1～23
[44] Kumagai Y, Kanesawa Y, Doi Y. Makromol. Chem., 1992, 193:53～57
[45] Iwata T, Doi Y, Tanaka T, Akehata T, Shiromo M, Teramachi S. Macromolecules, 1997, 30: 5290～5296

[46] Marchessault R H, Monasterios C J, Lepoutre P. in Novel Biodegradable Microbial Polyester, Dawes E A ed., Kluwer Adademic, Dordrecht, The Netherlands, 1990. 97 -121
[47] Saito T, Tomita K, Juni K, Ooba K Biomaterials, 1991, 12:309 - 312
[48] Huang S J, Bittritto M, Leong K W Stability and Degradation of Polymers, (Am. Chem. Soc.), 1978, 17:209～214
[49] Perrin D.A, English J P. in Handbook of Biodegradable Polymers, edited by Domb A J, Kost J, Wiseman D M. Hatwood Academic Publishers 1997. 3
[50] Kricheldorf H.R, Kresier-Sauuders I, Scharnagl N. Makromol.Chem., Makromol. Symp., 1990, 32:285～298
[51] Shen Z Q, Sun J Q, Wu L J, Wu L T. Acta Chin. Sin., 1990, 48:686～689
[52] Zhang J, Gan Z, Zhong Z, Jing X. Polym. Inter., 1998, 45:60～66
[53] Ginde R M, Gupta R K. J. Appl. Polym. Sci. 1987, 33:2411～2429
[54] Browing A, Chu C C. J. Biomed. Mater. Res., 1986, 20:613～618
[55] Katz A R, Tirner R J. Surgery, Gynecology and Obstetrics, 1970, 146:701～705
[56] Kronenthal R L. in Polymers in Medicine and Surgery, Kronenthal R L, Oser A, Martin E. ed., Plenum Publishing, N.Y. 1975. 119～132
[57] Tatsusue Y, Yamamura T, Yoshii S, Oka M, Ikada Y, Hyon S, Jhikinami Y. J. Appl. Biomat., 1991, 2:1 -7
[58] Miller R A, Brady J, Cutright D, J. Biomed. Mater. Res., 1977, 11:711～719
[59] Cutright D E, Perez B, Beasley J, Larsona W, Posey W. Oral Surgery, 1974, 37:142～150
[60] Nakamura T, Hitomi S, Watanabe S, Shimizu Y, Jamshidi K, Hyon S, Ikada Y. J. Biomed. Mater. Res., 1989, 23:115～121
[61] Rozema F R, Bos R, Boering G, Vanasten J, Nijenhuis A, Pennings A, J. Appl. Biomat., 1991, 2:23～28
[62] Chu C C, in Biomaterials in Biocompatible Polymers, Metals and Composites, Szycher M. ed., Technomic Publishing, Lancaster, PA, USA, 1983. 477～482
[63] Hollinger J.O, Battistone G C, Clinical Orthopaedics and Related Research, 1986, 207:2900～2906
[64] Bergsma J E, Rozema E R, Bos R R M, Van Rozendael A W M, De Jong W H, Teppema J S, Joziasse C A P. J. Mater. Sci., Mater. Med., 1995, 6:715～722
[65] Bergsma J E, Rozema E R, Bos R R M, Boering G, Joziasse C A, Pennings A J. J. Mater. Sci., Mater. Med., 1995, 6:642～648
[66] Bergsma J E, Rozama F R, Bos R R M, Boering G, De Bruijinand W C, Pennings A J. Biomaterials, 1995, 16:267～274
[67] Pihlajmaki H, Bostman O, Hirvensalo E, Tormala P, Rokkanen P, Bone J. Jiont Surg. [Br.], 1992, 74 - B:853 - 859
[68] Von Oepena R, Michaeli W. Clinical Materials, 1992, 10:21～28
[69] Ellis D N, Tipton A. 20th Annual Meeting of the Society for Biomaterials, Boston, MA, USA, Abstracts, 1994. 479
[70] BIKA, Technical Report: Guidance for the injection moulding of Poly-l-lactide, Boeringer Ingelheim KG, Ingelheim am Rhein, Germany
[71] Eling B, Gogolewski S, Pennings A J. Polymer, 1982, 23:1587～1593
[72] Gogolewski S, Pennings A J. J. Appl. Polym. Sci., 1983, 28:1045～1061
[73] Frazza E J, Schmitt E E. J. Biomed. Mater. Res., Symposium 1971, 1:43～58
[74] Horacek I, Kalisek V. J. Appl. Polym. Sci., 1994, 54:1759～1765
[75] Fambri L, Pegoretti A, Mazzurana M, Miliagressi C J. Mater. Sci., Mater. Med., 1994, 5:679～685
[76] Lautianinen L, Miettinen H, Makela A, Tormala P. Clinical Materials, 1994, 17:197～204
[77] Vainionpaa S, Kilpikari J, Laiho J, Helvirta P, Rokkanen P, Tormala P Biomaterials, 1987, 8:46～48
[78] Tunc D C, Jadhav B. ACS Polymeric Materials Science and Engineering, 1988, 59:383～387
[79] Shimamoto T, Oka T, Adachi M, Hyon S, Nakayama K, Kaito A. US Patent 1995, 5,431,652
[80] Ikada Y, Suong H H, Shimizu Y, Watanabe S, Nakamura T, Suzuki M, Shimamoto T. US Patent 1990, 4,898,186

[81] Bostman O, Hirvensalo E, Makinen J, Rokkanen P, Bone J. Joint Surg., [Br.], 1990, 72-B:592~596
[82] Litsky A S, J. Appl. Biomat., 1993, 4:109~113
[83] Kulkarni R K, Pani K C, Neuman C, Leonard F. Arch. Surg., 1966, 93:839~843
[84] Chawla A S, Chang T M S. Dev. Art. Org., 1985, 13:153~158
[85] Gogolewski S, Jovanovic M, Perren S M, Dillon J G, Hughes M K. J. Biomater. Mater. Res., 1993, 27:1135~1141
[86] Salthouse T N, Matagla B. Second World Congress on Biomaterials, 10th Annual Meeting of the Society of Biomaterials, Washington, D. C., USA, 1984. 272
[87] Brady J M, Cutright D E, Miller R. A, Battistone G C. J. Biomed. Mater. Res., 1973, 7:155~166
[88] Kulkarni R K, Moore E G, Hegyeli A F, Leonard F. J. Biomed. Mater. Res., 1971, 5:169~181
[89] Pistner H, Bendix D, Muhling J, Reather J F. Biomaterials, 1993, 14:291~298
[90] Pistner H, Gutwald R, Ordung R, Reuther J, Muhling J. Biomaterials, 1993, 14:671~677
[91] Pistner H, Stallforth H, Gutwald R, Muhling J, Reuther J, Michel C. Biomaterials, 1994, 15:439~450
[92] Raiha J E. VOCT, 1990, 3:123~133
[93] Manninen M J. Proceeding of the 9th European Conference on Biomaterials, Chester, UK, 1991. 213~216
[94] Suronen R, J. Oral Maxillofac. Surg., 1991, 49:989~992
[95] Perrin D A, English J P. in Handbook of Biodegradable Polymers, edited by Domb A. J, Kost J, Wiseman D M. Harwood Academic Publishers, 1997. 20~42
[96] Schindler A, Hibioada Y M, Pitt C G. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1982, 20:319~326
[97] Interox, Paint and Color J. August, 1997, 10/24, A20
[98] TONE Polymers, UCAR Coatings Brochure # F-60745, 5/90-5M from Union Carbide Corporation
[99] Perrin D A, English J P. in Handbook of Biodegradable Polymers, edited by Domb A J, Kost J, Wiseman D M, Harwood Academic Publishers, 1997. 68~82
[100] Liu Q, Donabedian D, Lisuard A, Wang X, Gross R A, McCarthy S P. 201th National Meeting of the American Society, Atlanta, April, 1991
[101] Pitt C G, Gratzel M M, Kimmel G. L. Biomaterials, 1981, 2:215~220
[102] Pitt C G, Chasalow F I, Hibioada Y M, J. Appl. Polym. Sci., 1981, 26:3779~3787
[103] Gabelnick H. L. in Advances in Human Fertility and Reproductive Endocrinology, Vol 2, Long Acting Steroid Contraception, Raven Press, N. Y., 1983. 149~172
[104] Gan Z, Liang Q, Jing X. Polym. Degrad. Stab., 1997, 56:209~217
[105] Wu C, Gan Z. Polymer, 1998, 39:4429~4431
[106] Schindler A, Jeffcoat R, Kimmel R, Pitt C G, Wall M E, Zweidlinger R. Contemporary Topics in Polymer Science, Vol 2, Plenum Press, N. Y., 1977. 251~283
[107] Ory S J, Hammond C B, Yancy S G, Hendren R W, Pitt C G. American J. Obstetrics & Gynecology, 1983, 145:600~604
[108] Darney P D, Montroe S E, Klaisle C M, Alvarado A. American J. Obstetrics & Gynecology 1989, 160:1292~1295
[109] Bezwada R S, Jamiolkowski D D, Lee I L, Vishvaroop A, Perivale J, Trenka-Benthin S, Ernata E, Surydevara A Y, Liu S. Biomaterials, 1995, 16:1141~1148
[110] Heller J. in Handbook of Biodegradable Polymers, edited by Domb A J, Kist J, Wiseman D. M. Harwood Academic Publishers, 1997. 100~133
[111] Domb A J, Elmalak O, Shastri V R, Ta-Shma Z, Masters D M, Ringel I, Teomim D, Langer R. in Handbook of Biodegradable Polymers, edited by Domb A J, Kost J, Wiseman D M. Harwood Academic Publishers, 1997. 135~157
[112] Choi N S, Heller J, US Patent 1978, 4,079,038; 1978, 4,039,709; 1978, 4,131,648; 1979, 4,1384344; 1979, 4,180,646

[113] Ng S Y, Penhale D W H. J. Heller, Macromolecular Synthesis, 1992, 11:23～26
[114] Heller J, Penhale D W H, Fritzinger B K, Rose J E, Helwing R F. Contracept. Deliv. Syst., 1983, 4:43～53
[115] Heller J, Chang A C, Rodd G, Grodsky G M. J. Controlled Rel., 1990, 13:295～302
[116] Heller J, Ng S Y, Fritzinger B K, Roskos K V, Biomaterials, 1990, 11:235～237
[117] Wuthrich P, Ng S Y, Fritzinger B K, Roskos K V, Heller J. J. Controlled Rel., 1992, 21:191～200
[118] Heller J, Ng S Y, Fritzinger B K, Macromolecules, 1992, 25:3362～3368
[119] Leong K W, Simontev V, Langer R. Macromolecules, 1987, 20:705～712
[120] Cottler R J, Matzner M. Chemical Weekblad, 1967, 11:133～139
[121] Encyc. Polym. Sci. Tech., John Wiley, N. Y., 1969, 10:630～636
[122] Domb A J, Langer R. J. Polym. Sci., Polym. Chem.; 1987, 25:3373～3386
[123] Domb A J, Amselem S, Shah J, Maniar M. in Advances in Polymer Sciences, Peppas N A, Langer R. eds., Springer-Verlag, 1992. 93～124
[124] Domb A J, Mathiowitz E, Ron E, Giannos S, Langer R. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 1991, 29:571～579
[125] Domb A J. Biomaterials, 1990, 11:680～685
[126] Domb A J, Gallardo C E, Langer R. Macromolecules, 1989, 22:3200～3210
[127] Domb A J, Macromolecules, 1992, 25:12～17
[128] Domb A J, Maniar M. J. Polym, Sci., Polym. Chem., 1993, 31:1275～1285
[129] Domb A J, Maniar M. US Patent 1993, 5,179,189

（甘志华　任　卉）

第十五章　原子力显微镜

人类依靠感官来认识世界，仪器是感官的延伸.人眼的分辨率约为0.2mm.17世纪光学显微镜的发明使人类进入了观察微观世界的时代，光学显微镜可以在 X、Y 二维方向上观察物体的形貌.由于受光波波长的限制，光学显微镜分辨率一般仅能达到微米级水平.20世纪40年代发明了另一种广泛用于观察样品微观形貌的显微镜——电子显微镜.电子显微镜以透射或反射的方式成像，最高分辨率可达5nm.同样，电子显微镜也只能获得样品表面二维信息.

原子力显微镜(atomic force microscope，AFM)与前两种显微镜相比有明显不同，它用一个微小的探针来"摸索"微观世界.AFM超越了光和电子波长对显微镜分辨率的限制，在立体三维上观察物质的形貌，并能获得探针与样品相互作用的信息.典型AFM的侧向分辨率(X，Y 方向)可达到2nm，垂直分辨率(Z 方向)小于0.1nm.AFM具有操作容易、样品准备简单、操作环境不受限制、分辨率高等优点.

§15.1　原子力显微镜原理

AFM的原理较为简单，它是用微小探针"摸索"样品表面来获得信息.如图15.1所示，当针尖接近样品时，针尖受到力的作用使悬臂发生偏转或振幅改变.悬臂的这种变化经检测系统检测后转变成电信号传递给反馈系统和成像系统，记录扫描过程中一系列探针变化就可以获得样品表面信息图像.下面分别介绍检测系统、扫描系统和反馈控制

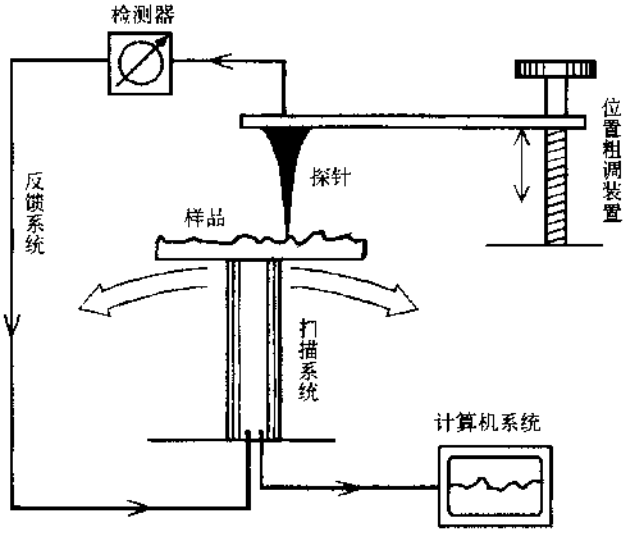


图15.1　AFM示意图

系统.

§15.1.1 检测系统

悬臂的偏转或振幅改变可以通过多种方法检测，包括：光反射法、光干涉法、隧道电流法、电容检测法等. 目前 AFM 系统中常用的是激光反射检测系统，它有简便灵敏的特点. 激光反射检测系统由探针、激光发生器和光检测器组成，下面主要对探针和光检测器加以介绍.

1. 探针

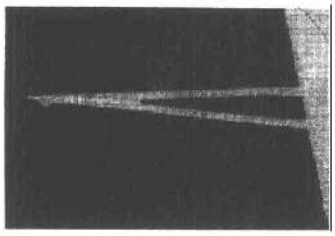


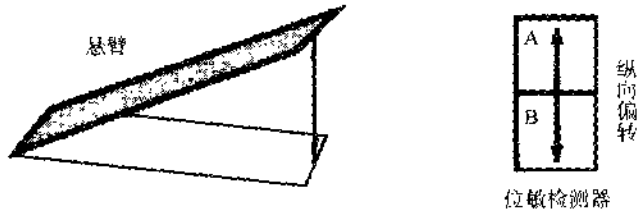
图 15.2 V 形悬臂的电镜图片

探针是 AFM 检测系统的关键部分，它由悬臂和悬臂末端的针尖组成. 随着精细加工技术的发展，人们已经能制造出各种形状和特殊要求的探针. 悬臂是由 Si 或 Si_3N_4 经光刻技术加工而成的. 悬臂的背面镀有一层金属以达到镜面反射. 在接触式 AFM (contact mode AFM) 中 V 形悬臂是常见的一种类型(如图 15.2 所示). 它的优点是具有低的垂直反射机械力阻和高的侧向扭曲机械力阻. 悬臂的弹性系数一般低于固体原子的弹性系数(约 $10N\cdot m^{-1}$). 悬臂的弹性常数与形状、大小和材料有关. 厚而短的悬臂具有硬度大和振动频率高的特点. 商品化的悬臂一般长为 100～200μm、宽 10～40μm、厚 0.3～2μm，弹性系数变化范围一般在几十 $N\cdot m^{-1}$ 到百分之几 $N\cdot m^{-1}$ 之间，共振频率一般大于 10 kHz. 在敲击式 AFM (tapping mode AFM)中使用的悬臂与接触式 AFM 的有所不同，它一般是由单晶硅制成的. 此种探针的弹性常数一般为 20～100$N\cdot m^{-1}$，共振频率范围一般在 200～400kHz 之间. 探针末端的针尖一般呈金字塔形或圆锥形. 针尖的曲率半径与 AFM 分辨率有直接关系. 一般商品针尖的曲率半径在几纳米到几十纳米范围.

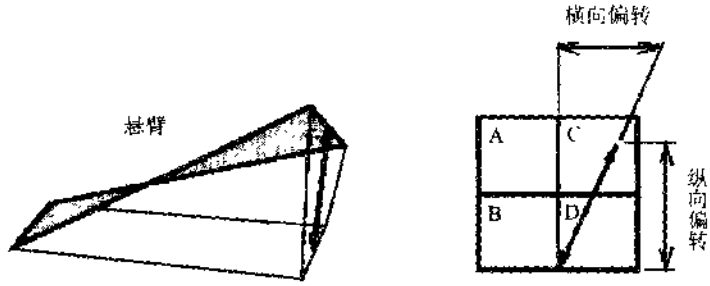
2. 光检测器

AFM 光信号检测是通过光电检测器来完成的. 激光由光源发出照在金属包覆的悬臂上，经反射后进入光电二极管检测系统. 然后，通过电子线路把照在两个二极管上的光量差转换成电压信号方式来指示光点位置.

二极管位敏检测器分为两种类型：一种是 AB 型(如 15.3(a)图)，它由 AB 两个独立二极管子部分组成，此检测器可用来检测样品高度变化. 另一种位敏检测器由 ABCD 四个独立二极管子部分组成. 图 15.3(b) 为 ABCD 型二极管检测器，它除了检测样品高度外，还可以测探针与样品的侧向力. 当探针接触样品时，反射激光量在四个二极管的分布发生变化，其中(A+C－B－D)的变化与高度形貌图有关，而(A+B－C－D)反映侧向力的变化与摩擦力图像直接相关. 图 15.4 和图 15.5 分别为 multimode AFM 和 dimension AFM 的光路图(digital instruments).



(a)



(b)

图 15.3 高度图像(a)和侧向力图像(b)光电检测器对比图

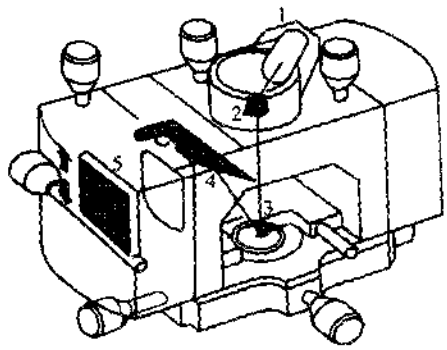


图 15.4 Multimode AFM 光路图
1. 激光源; 2. 反射棱镜; 3. 探针悬臂;
4. 反射镜; 5. 光电检测器

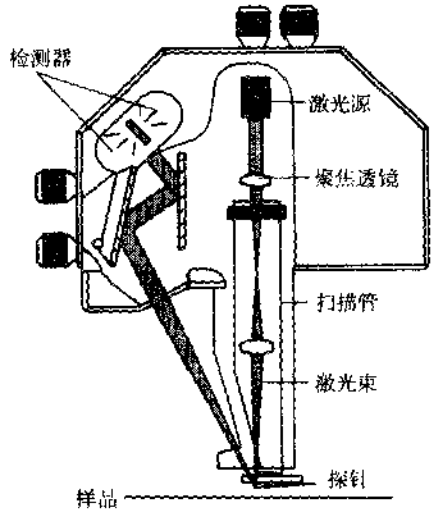


图 15.5 Dimension AFM 光路图

§15.1.2 扫描系统

AFM 对样品扫描的精确控制是靠扫描器来实现的. 扫描器中装有压电转换器. 压电装置在 X, Y, Z 三个方向上精确控制样品或探针位置. 目前构成扫描器的基质材料主要是钛锆酸铅[$Pb(Ti,Zr)O_3$]制成的压电陶瓷材料. 压电陶瓷有压电效应, 即在加电压时有收缩特性, 并且收缩的程度与所加电压成比例关系. 压电陶瓷能将 1mV～1000V 的电压信号转换成十几分之一纳米到几微米的位移. 压电陶瓷的收缩依靠所加电压的极性. 图

15.6 为压电陶瓷收缩示意图.

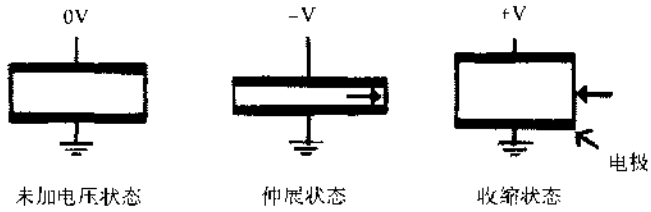


图 15.6 电压对压电陶瓷运动影响

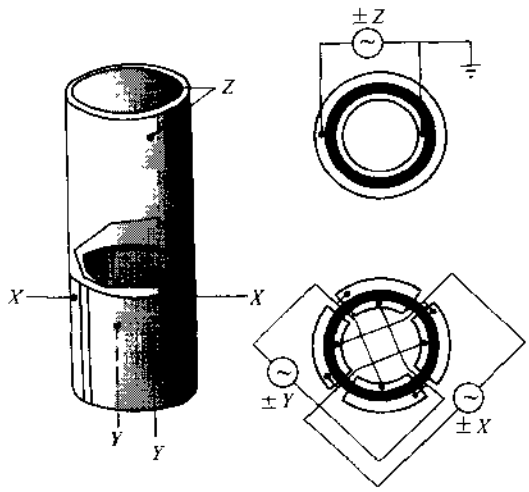


图 15.7 压电陶瓷管示意图
(交流电压施加在压电陶瓷管相应部位产生 X、Y、Z 三个方向运动)

目前扫描器多呈管状,如图 15.7 所示.控制不同方向的压电陶瓷块组装在一起构成一个在 X、Y 和 Z 方向控制极其精确的扫描器.电极分别接在 X、Y 和 Z 压电陶瓷的内外壁来控制三维方向的运动.在 X 和 Y 之间加交变电压,扫描器将在 X 或 Y 方向上来回摆动,如果电压加在 Z 上,将会引起扫描器垂直方向的伸缩.

在一些 AFM 系统中(如 multimode AFM),扫描器移动样品而探针相对静止,而在另一些 AFM 系统中(如 dimension series),样品静止不动,扫描管移动探针运动.

§15.1.3 反馈控制系统

AFM 反馈控制是由电子线路和计算机系统共同完成的.AFM 的运行是在高速、功能强大的计算机控制下来实现的.控制系统主要有两个功能:(1)提供控制压电转换器 X-Y 方向扫描的驱动电压;(2)在恒力模式下维持来自显微镜检测环路输入模拟信号在一恒定数值.计算机通过 A/D 转换读取比较环路电压(即设定值与实际测量值之差).根据电压值不同,控制系统不断地输出相应电压来调节 Z 方向压电传感器的伸缩,以纠正读入 A/D 转换器的偏差,从而维持比较环路的输出电压恒定.

电子线路系统起到计算机与扫描系统相连接的作用.电子线路为压电陶瓷管提供电压、接收位置敏感器件传来的信号、并构成控制针尖和样品之间距离的反馈系统.AFM 有两种基本的反馈模式:

(1) 恒力模式,即接通反馈系统.当打开反馈系统时,调节样品位置的压电陶瓷管根据样品与针尖接触力的大小来上下移动样品以保持针尖与样品之间距离恒定,即恒力.通常用此模式可以获得样品高度形貌图.

(2) 恒高度模式,即关闭反馈系统.关闭反馈系统时样品在 Z 方向不移动,通过样品与针尖在不同位置作用力的不同来检测样品的起伏变化.此种模式适用子表面十分平整的样品.下面以恒高度模式来说明 AFM 如何进行反馈成像的(图 15.8).

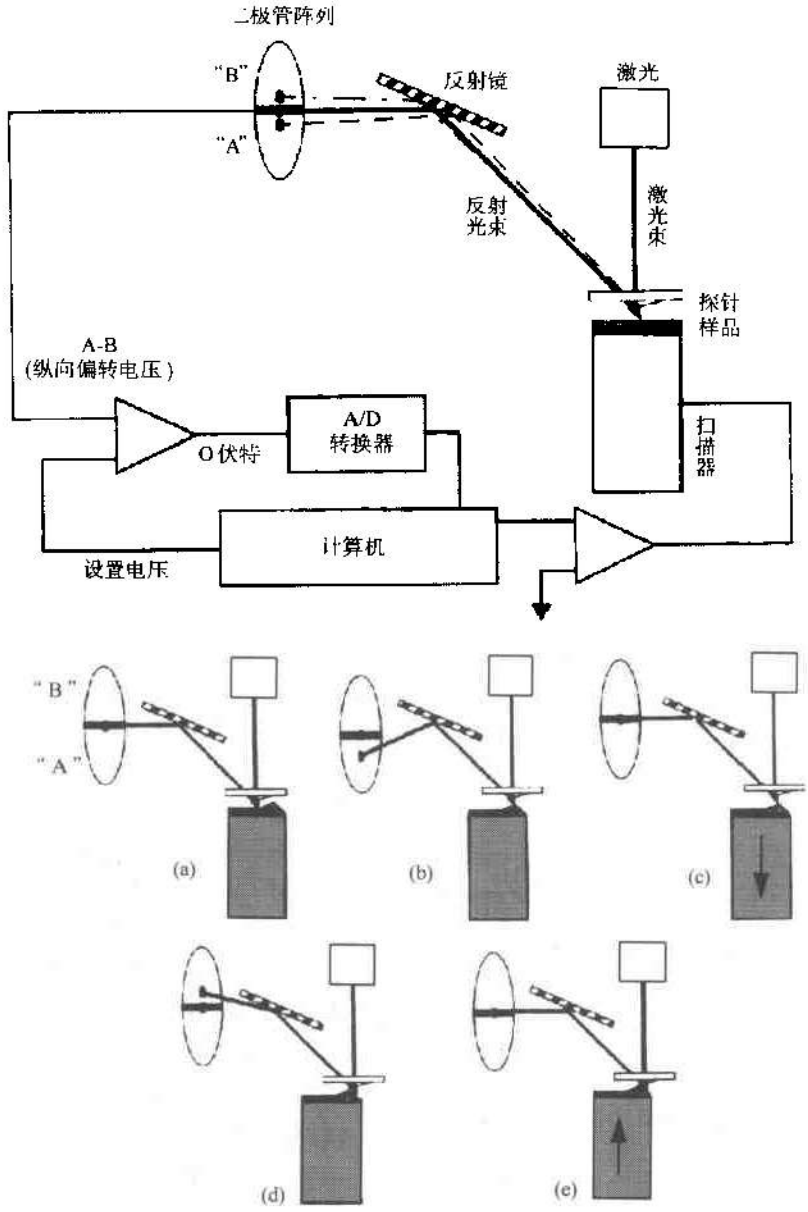


图 15.8　接触式 AFM 反馈成像示意图

在接触式 AFM 体系中，悬臂末端的针尖与样品接触. 针尖在 X, Y 方向上扫描样品表面. 样品表面的高低起伏变化反映在悬臂的起伏变化上，这种变化经光学系统转换成光点位置在光电管上的变化. 光点位置变化再由反馈回路接收后在 Z 方向上移动样品来调节光点到初始位置.

图 15.8(a)为针尖正由左至右扫描样品较平坦区域，这时激光束打在二极管阵列的中心位置并保持不变. 图 15.8(b)为针尖遇到样品的凸起部位时，悬臂向上弹起，致使激

光束位移到 A 检测器的一侧.伴随 A 光电管吸收光量的增加,A 的输出电压也增加,而 B 的输出电压则相应减少.图 15.8(c)表示当反馈电子线路检测到垂直反射电压差值(A－B)时,系统就减少对 Z 压电晶体施加的电压,导致压电管收缩.伴随 Z 压电管的收缩,悬臂重新调节反射激光点到最初位置(A＝B).图 15.8(d)表示当针尖遇到样品的凹陷部分时,悬臂向下倾斜,结果使更多的激光量照在光二极管的 B 区段.B 光电二极管部分接收更多激光量导致 B 的输出电压增加,而 A 的输出电压减少(A 小于 B).图 15.8(e)表示反馈电子线路检测到电压差(A－B)后,增加 Z 压电晶体上的电压,压电管开始伸展,并改变针尖的位置,最终把激光束调到光二极管的初始位置(A＝B).

§15.2 原子力显微镜基本成像模式

原子力显微镜有四种基本成像模式,它们分别是接触式(contact mode)、非接触式(non-contact mode)、敲击式 (tapping mode) 和升降式(lift mode).

§15.2.1 接触成像模式

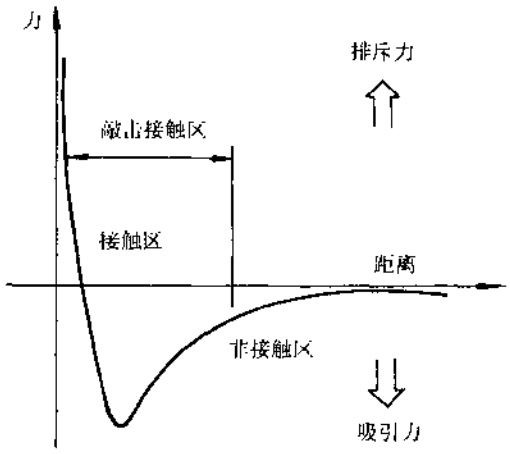


图 15.9 原子间的范德华力与距离关系曲线

在接触式 AFM 中,探针与样品表面进行"软接触".当探针逐渐靠近样品表面时,探针表面原子与样品表面原子首先相互吸引,一直到原子间电子云开始相互静电排斥.如图 15.9 所示,这种静电排斥随探针与样品表面原子的进一步靠近,逐渐抵消原子间的吸引力.当原子间距离小于 1nm,约为化学键长时,范德华力为 0.当合力为正值(排斥)时,原子相互接触.由于在接触区域范德华力曲线斜率很高,范德华斥力几乎抵消了使探针进一步靠近样品表面原子的推力.当探针弹性系数很小时,悬臂发生弯曲.通过检测这种弯曲就可以进行样品形貌观察.假如设计很大弹性系数的硬探针给样品表面施加很大的作用力,探针就会使样品表面产生形变或破坏样品表面,这时就可以得到样品力学信息或对样品表面进行修饰.

除了范德华力外,在接触式 AFM 中还经常遇到两种力:毛细作用力和探针悬臂弹簧弹力.在大气环境中,探针及样品表面容易吸附一薄层水膜;通过毛细作用,这层水膜产生很强的吸引力(约为 10^{-8}N) 使探针与样品表面结合在一起.毛细作用力的大小取决于探针与样品间的距离.假如吸附于探针与样品表面之间的水膜比较均匀,当探针与样品表面接触时,毛细作用力基本保持恒定.因为探针和样品表面距离不可再被压缩,探针悬臂弹簧弹力相当于被压缩了的弹簧所受的力.探针悬臂弹簧弹力大小和正负(斥力或吸引力) 取决于探针悬臂弹簧的弯曲程度和弹性常数.实际上,在接触式 AFM 中,可变化的力是探针悬臂弹簧弹力.探针和样品接触时所受的毛细作用力和弹簧弹力在接触式

AFM 中被范德华斥力所平衡.作用在样品表面力的总和一般在 10^{-8}～10^{-6}N 范围.

§15.2.2 非接触成像模式

非接触式 AFM 中，探针以特定的频率在样品表面附近振动.探针和样品表面距离在几纳米到数十纳米之间.这一距离范围在范德华力曲线上位于非接触区域.在非接触区域，探针和样品表面所受的总力很小，通常在 10^{-12}N 左右.在非接触式 AFM 中,探针以接近于其自身共振频率的频率(一般为 100kHz 到 400kHz)及几纳米到数十纳米的振幅振动.当探针接近样品表面时，探针共振频率或振幅发生变化. 检测器检测到这种变化后，把信号传递给反馈系统,然后反馈控制回路通过移动扫描器来保持探针共振频率或振幅恒定,进而使探针与样品表面平均距离恒定.计算机通过记录扫描器的移动获得样品表面形貌图.

非接触式 AFM 不破坏样品表面，适用于较软的样品.对于无表面吸附层的刚性样品而言，非接触式 AFM 与接触式 AFM 获得的表面形貌图基本相同.但对于表面吸附凝聚水的刚性样品，情况则有所不同.接触式 AFM 可以穿过液体层获得刚性样品表面形貌图，而非接触式 AFM 则得到液体表面形貌图.

§15.2.3 敲击成像模式

敲击式 AFM 与非接触式 AFM 比较相似,但它比非接触式 AFM 有更近的样品与针尖距离.和非接触式 AFM 一样,在敲击模式中，一种恒定的驱动力使探针悬臂以一定的频率振动(一般为几百千赫).振动的振幅可以通过检测系统检测.当针尖刚接触到样品时,悬臂振幅会减少到某一数值.在扫描样品的过程中，反馈回路维持悬臂振幅在这一数值恒定.当针尖扫描到样品突出区域时，悬臂共振受到阻碍变大，振幅随之减小.相反，当针尖通过样品凹陷区域时，悬臂振动受到的阻力减小，振幅随之增加.悬臂振幅的变化经检测器检测并输入控制器后，反馈回路调节针尖和样品的距离，使悬臂振幅保持恒定.反馈调节是靠改变 Z 方向上压电陶瓷管电压完成的.当针尖扫描样品时,通过记录压电陶瓷管的移动就得到样品表面形貌图.

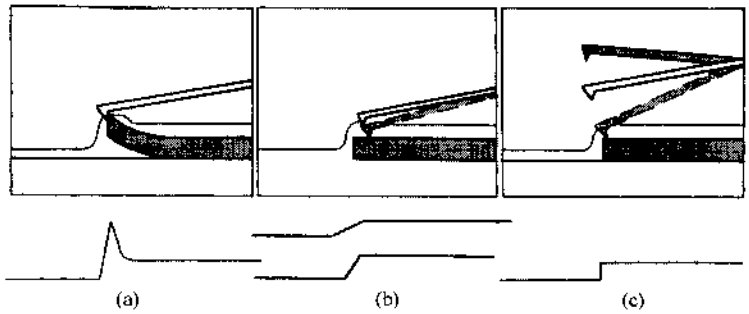


图 15.10 接触模式(a)、非接触模式(b)和敲击模式(c)成像对比图

敲击式 AFM 与接触式和非接触式 AFM 相比有明显的优点.敲击式 AFM 有效防止了样品对针尖的黏滞现象和针尖对样品的损坏.如图 15.10 所示，当遇到固定不牢的样品时，用接触式 AFM 成像易使样品因摩擦力和黏滞力被拉起，从而产生假象.用非接触

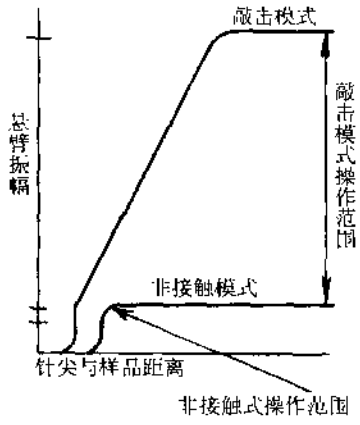


图 15.11　敲击式 AFM 与非接触式 AFM 线性操作范围对比

式 AFM 成像时，因其分辨率低，所以不能得到样品的精细形貌. 敲击式 AFM 集中了接触式分辨率高和非接触式对样品损害小的优点，得到了既反映真实形貌又不破坏样品的图像. 敲击式 AFM 的另一优点是它的线性操作范围宽(图 15.11)，这为反馈系统提供了足够高的稳定性，从而保证了样品检测的重现性.

§15.2.4　升降成像模式

与非接触式一样，升降成像模式检测共振频率和振幅的变化来获得样品信息. AFM 家族中的一些技术需要除去形貌特征而得到特殊信息. 在磁力显微镜和静电力显微镜中，首先获得高度信息，然后把探针抬到设定的高度(一般为 10～100nm)，再沿形貌图路线扫描样品，从而得到除去高度影响的静电力和磁力分布. 图 15.12 为升降成像模式的扫描路线图. 以这种方式成像时，针尖和样品的距离不受形貌的影响，所得到的图像反映针尖与样品长程作用力的变化，如磁力分布等.

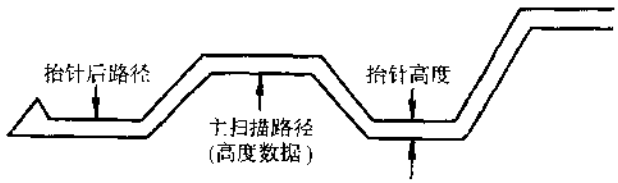


图 15.12　升降模式成像扫描路线

§15.3　原子力显微镜的分辨率

原子力显微镜分辨率包括侧向分辨率和垂直分辨率. 图像的侧向分辨率决定于两种因素：采集图像的步宽(step size)和针尖形状.

1. 步宽因素

原子力显微镜图像由许多点组成，其采点的形式如图 15.13 所示. 扫描器沿着齿形路线进行扫描，计算机以一定的步宽取数据点. 以每幅图像取 512×512 数据点计算，扫描 1μm×1μm 尺寸图像得到步宽为 2nm(1μm/512). 高质量针尖可以提供 1～2nm 的

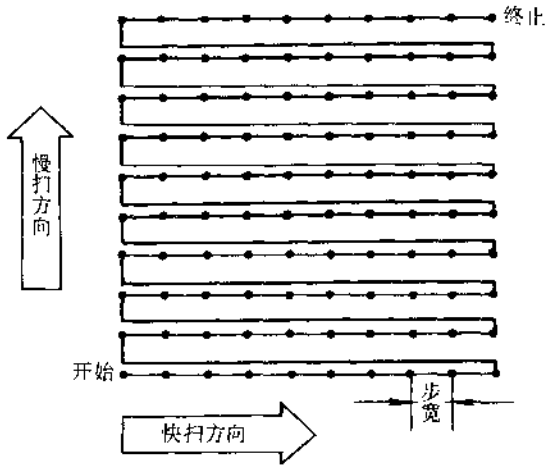


图 15.13　扫描管运动方向和数据点的采集

分辨率.由此可知,在扫描样品尺寸超过 1μm×1μm 时,AFM 的侧向分辨率是由采集图像的步宽决定的.

2. 针尖因素

AFM 成像实际上是针尖形状与表面形貌作用的结果,针尖的形状是影响侧向分辨率的关键因素.针尖影响 AFM 成像主要表现在两个方面:针尖的曲率半径和针尖侧面角(tip sidewall angles).曲率半径决定最高侧向分辨率,而探针的侧面角决定最高表面比率特征(high aspect ratio feature)的探测能力.如图 15.14 所示,曲率半径越小,越能分辨精细结构.当针尖有污染时会导致针尖变钝(图 15.15),使得图像灵敏度下降或失真,但钝的针尖或污染的针尖不影响样品的垂直分辨率.样品的陡峭面分辨程度决定于针尖的侧面角大小.侧面角越小,分辨陡峭的样品表面能力就越强,图 15.16 说明了针尖侧面角对样品成像的影响.

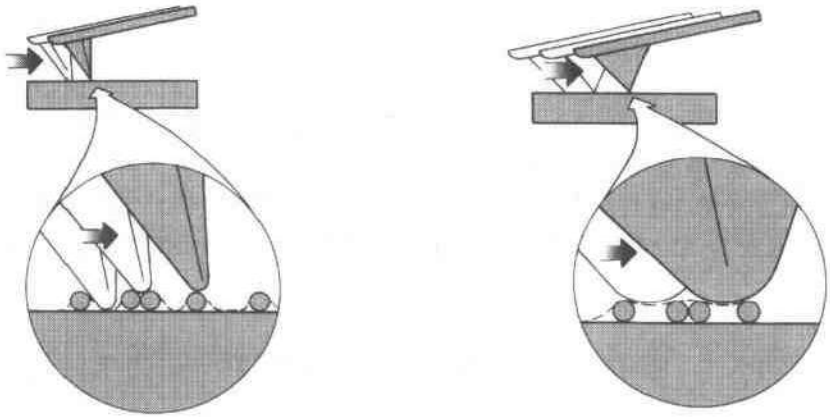


图 15.14 不同曲率半径的针尖对球形物成像时的扫描路线

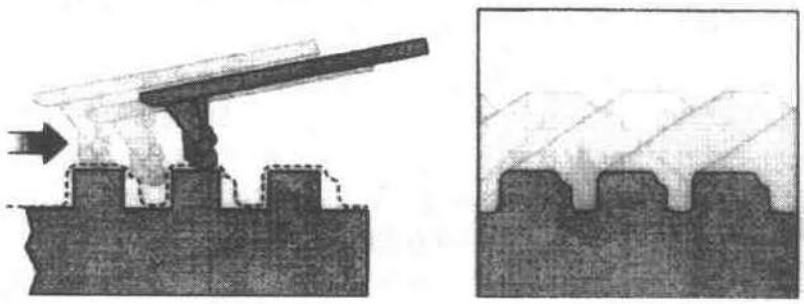


图 15.15 针尖污染时成像路线和相应形貌图

AFM 的垂直分辨率与针尖无关,面是由 AFM 本身决定的.它与下面几种因素有关:

(1)扫描器分辨率:它是仪器质量好坏的一个重要评判指标.一般商品扫描器可提供小于 0.1nm 的垂直分辨率.

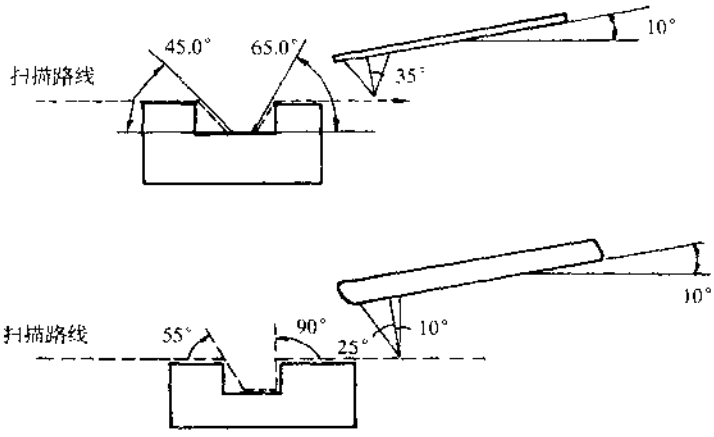


图 15.16　不同侧面角针尖对样品表面成像路线影响
(a)Si_3N_4 针尖，侧向角为 35°；(b)Si 针尖，侧向角分别为 10°和 25°

(2) 噪音影响：噪音是影响垂直最高分辨率的决定因素. 其因素很多，包括电源、声源和机械振动等因素. 高质量的 AFM 体系可提供小于 0.1nm 的噪音影响.

(3) AFM 象素影响：与侧向分辨率一样，垂直方向所取数据点的数目限制最小可分辨尺寸. 象素因素与 AFM 仪器本身设计有关，一般 AFM 设计都能满足最小可分辨尺寸要求.

§15.4　原子力显微镜作为表面分析工具——力学曲线

AFM 除了可以获得样品的形貌图外，还可以通过力学曲线分析样品局部表面的物理特性. 所谓力学曲线是指 Z 方向 AFM 悬臂所受的力对样品 Z 方向位置作图. 力学曲线通常被用作测量图像扫描过程中针尖对样品所加的垂直力大小. 这种技术同样可以分析污染物的黏性、油脂厚度以及局部样品表面弹性变化.

严格地讲，力学曲线是悬臂反射激光位置的变化对压电陶瓷管的伸缩作图. 悬臂反射是各种针尖与样品作用力的综合反映，范德华力只是其中的一种作用力. 某位点力学曲线形式的变化可以反映局部样品表面的黏性. 在实验中，力学曲线的测量是相当复杂的. 污染物、润滑剂和样品表面上的超薄水膜都会影响力学曲线的测量，并且不同 AFM 系统的力学曲线也会有所不同. 在此仅对力学曲线作以简单讨论.

图 15.17 为不同条件下的力学曲线. 让我们先考虑最简单的情况——真空中的力学曲线(图 15.17(a)). 在曲线的左边扫描器呈收缩状态，探针还没有接触样品，这时悬臂的反射没有变化. 伴随扫描器的伸展，样品与针尖的距离逐渐达到范德华引力范围内，在 a 点处探针与样品接触，悬臂突然向样品方向弯曲. 随着扫描器继续伸展，悬臂受斥力作用而向背离样品方向弯曲，弯曲程度与受力近似成线性关系(图 15.17(a)中(b)区). 在扫描器完全伸展之后(图 15.17(a)最右区)，扫描器开始收缩. 样品与针尖分离的过程中，悬臂反射近似按原路线返回.

在空气中，由于在许多样品表面吸附有水分子(图 15.17(b))，力学曲线有所不同. 当扫描器收缩时，吸附的水分子仍然企图使探针与样品表面接触，使得悬臂向样品表面弯曲(图 15.17(b)中(c)区). 当扫描器进一步收缩到某一点(脱离点 snap-back points)时，探针

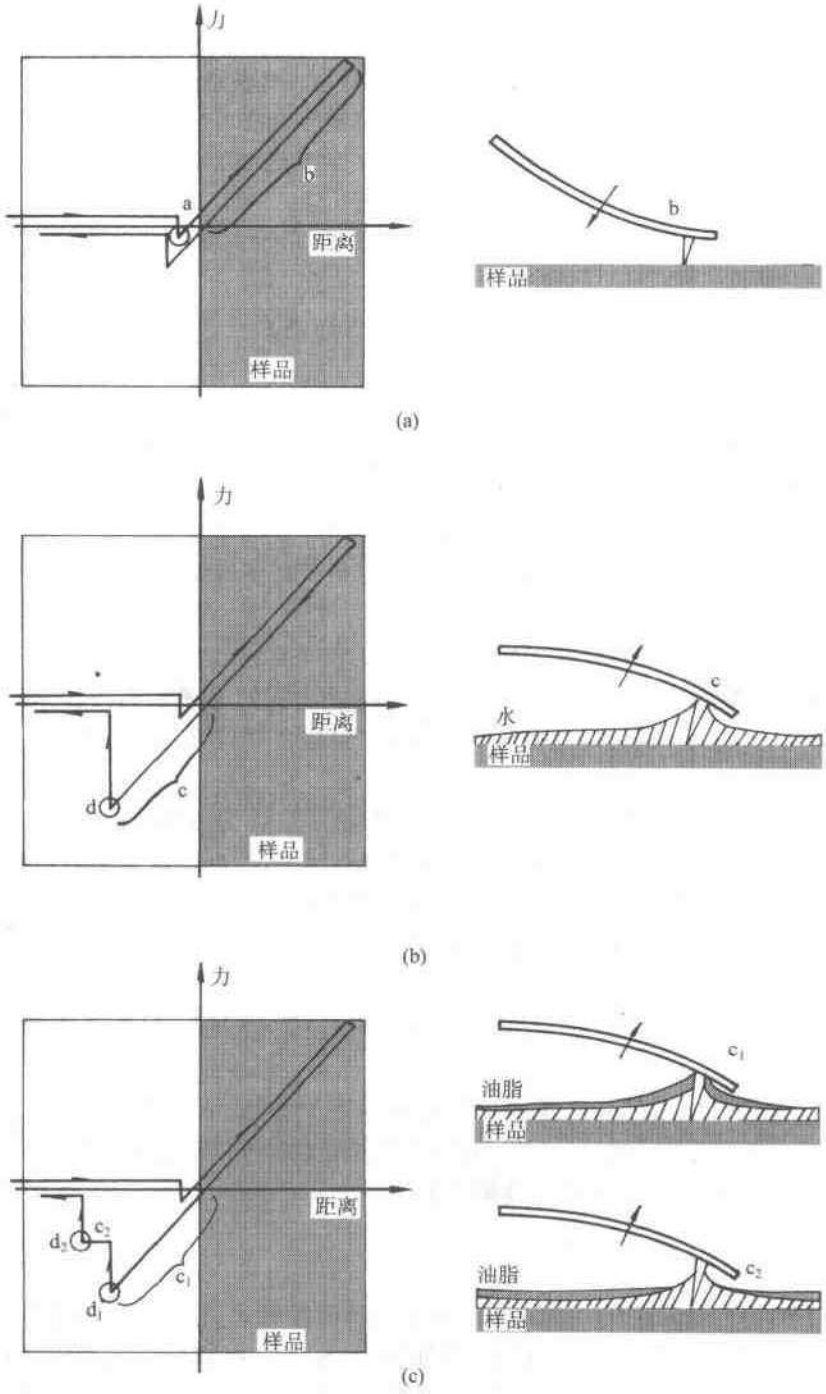


图 15.17　真空(a)、空气(b)和覆有污染物(c)条件下的力学曲线

脱离样品表面.图 15.17(b)中(d)点为脱离点,它是研究不同物质表面性质的重要参数.在脱离点之后,悬臂不再随扫描器收缩而弯曲.

当在水层上有一层油脂时力学曲线将变得更加复杂,力学曲线出现了更多的脱离点(图 15.17(c)).脱离点的位置和幅度与油性物质的黏度和厚度有关.

在力学曲线的线性范围内(图 15.17 b 区),曲线的斜率与体系的弹性模量有关.在悬臂比样品软的情况下,曲线的斜率反映悬臂的弹性常数;而在悬臂比样品表面硬的情况下,曲线的斜率可以用来研究样品表面的弹性行为.纳米压痕技术(nanoindentation)和力调制显微镜(force modulation microscopy)就是力学曲线研究物质性能的具体应用技术.

§15.5 原子力显微镜工作环境

原子力显微镜受工作环境限制较少,它可以在超高真空、气相、液相和电化学的环境下操作.

(1)真空环境:最早的扫描隧道显微镜(STM)研究是在超高真空(UHV)下进行操作的.后来,随着 AFM 的出现,人们开始使用真空 AFM 研究固体表面.真空 AFM 避免了大气中杂质和水膜的干扰,但其操作较复杂.

(2)气相环境:在气相环境中,AFM 操作比较容易,它是广泛采用的一种工作环境.因 AFM 操作不受样品导电性的限制,它可以在空气中研究任何固体表面.气相环境中 AFM 多受样品表面水膜干扰.

(3)液相环境:在液相环境中,AFM 是把探针和样品放在液池中工作,它可以在液相中研究样品的形貌.液相中 AFM 消除了针尖和样品之间的毛细现象,因此减少了针尖对样品的总作用力.液相 AFM 的应用十分广阔,它包括生物体系、腐蚀或任一液固界面的研究.

(4)电化学环境:正如超高真空系统一样,电化学系统为 AFM 提供了另一种控制环境.电化学 AFM 是在原有 AFM 基础上添加了电解池、双恒电位仪和相应的应用软件.电化学 AFM 可以现场研究电极的性质,包括化学和电化学过程诱导的吸附、腐蚀以及有机和生物分子在电极表面的沉积和形态变化等.

§15.6 与 AFM 相关的显微镜及技术

AFM 能被广泛应用的一个重要原因是它具有开放性.在基本 AFM 操作系统基础上,通过改变探针、成像模式或针尖与样品间的作用力就可以测量样品的多种性质.下面分别介绍一些与 AFM 相关的显微镜和技术.

§15.6.1 侧向力显微镜

侧向力显微镜(lateral force microscopy,LFM)与接触式 AFM 工作原理十分相似,所不同的是侧向力显微镜检测悬臂的侧向扭曲反射.施加在探针悬臂上的侧向力方向与样品相平行.侧向力大小通过 ABCD 型位敏检测器检测(图 15.3).侧向力显微镜主要应用于研究不均一组分样品的摩擦力变化,并能获得样品边缘增强图像.如图 15.18 所示,悬

臂的侧向力来源于两种情况：表面摩擦力变化和样品斜率的改变. 第一种情况是针尖经过高摩擦力区域时悬臂产生较大的扭曲，扭曲的程度与表面摩擦力大小成比例. 第二种情况是探针遇到了倾斜的表面时导致悬臂扭曲，扭曲的程度反映样品表面斜率的变化. LFM 和接触式 AFM 图像同时采集可以区分是哪一种因素致使侧向力的变化.

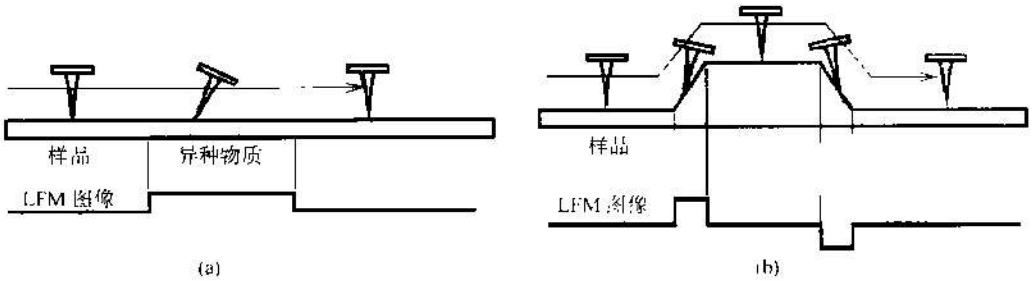


图 15.18　侧向力成像两种因素：摩擦力(a)和表面斜率变化(b)

LFM 对于研究摩擦性质不同的多组分表面有重要意义. 结合高度形貌图，LFM 可以区分不同组分的分布. 值得注意的是，LFM 图像显示的差别能被粗糙的表面形貌或表面的杂质干扰. 图 15.19 为抛光过的碳化硅多晶膜的 LFM 图像，从中可以看到单独的颗粒存在，这在高度形貌图中不能看到.

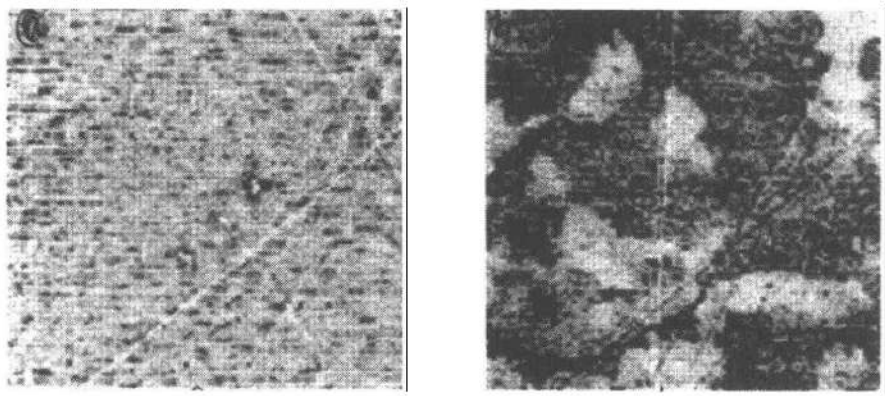


图 15.19　抛光后的碳化硅多晶膜高度图(a)和侧向力图(b)

§15.6.2　磁力显微镜

磁力显微镜(magnetic force microscopy，MFM)研究样品表面的空间磁场分布. 磁力显微镜与普通模式 AFM 不同之处在于它的探针针尖包裹着一层铁磁性材料. 图 15.20 为磁探针扫描样品示意图. 磁力显微镜检测的是样品与针尖间磁场诱导的悬臂共振频率的变化. 磁力显微镜操作模式为升降式，它可以同时得到高度形貌图和磁学性质图. 这两种图在不同的针尖与样品距离下获得. 当针尖离样品表面较近时，针尖与样品之间的范德华力显得很重要，这时得到样品的形貌图. 当针尖与样品的距离超过范德华力作用范围而在磁力作用范围之内时，磁力效应将占主导地位，这时扫描得到的是磁学性质图. 采集一系列不同针尖高度的图像进行比较就可以把磁学图与形貌图分开. 如图 15.21 所示，磁力

显微镜可以用作研究磁盘等的磁场分布情况.

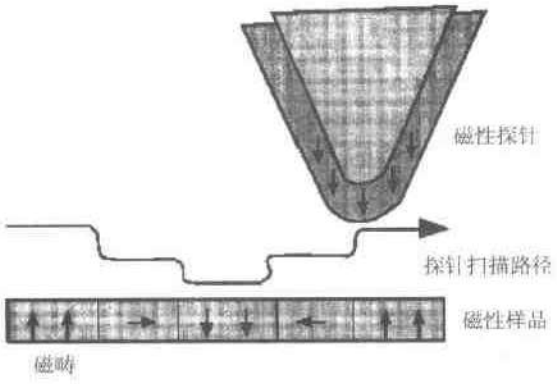


图 15.20 磁探针扫描磁性样品示意图



图 15.21 MFM 下获得的硬盘存储单元图像(扫描范围为 30μm)

§15.6.3 静电力显微镜

静电力显微镜(electrostatic force microscopy,EFM)用来研究样品表面的电荷分布.静电力显微镜探测样品局部电荷分布的方式与磁力显微镜探测样品表面磁性类似,都是以升降式对样品进行扫描.所不同的是静电力显微镜的探针带有电荷而不是磁性.如图15.22所示,当荷电探针扫到有静电荷的区域时,悬臂反射发生变化.悬臂反射的变化量与样品表面局部电荷密度成比例,这可以用标准的 AFM 激光检测系统来完成.通常用 EFM 研究表面电荷载体密度的空间变化.例如 EFM 可以探测器件开关过程中电子线路的静电场.

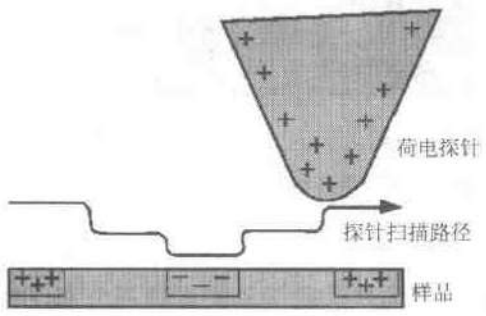


图 15.22 EFM 探针扫描带电样品表面



图 15.23 甲基修饰的探针对排列有序的羧基和甲基表面成像
(图中亮处为甲基区域,暗处为羧基区域)

§15.6.4 化学力显微镜

化学力显微镜(chemical force microscopy,CFM)是由侧向力显微镜衍生而来的.与侧向力显微镜不同的是化学力显微镜针尖修饰有特殊的官能团.化学力显微镜检测的是针尖上功能基团和样品表面基团之间黏滞力的差别.由于针尖表面修饰有特殊的化学基团,

在扫描过程中与针尖基团作用强的基团黏滞力强，而与针尖作用力小的基团黏滞力弱，结果在图像中显现出不同基团的区域.

化学力显微镜可以用来研究黏性、润滑、高分子表面基团的性质和分布，以及生物体系中的键合识别作用等. 如图 15.23 所示，探针针尖通过自组装方法修饰一层疏水的甲基. 用这种针尖研究由甲基和羧酸基团精细排列的表面时得到了特征相反的图像. 除此之外，还可以在针尖表面修饰抗体或单链 DNA 分子利用力学曲线检测分子之间的作用力.

§15.6.5 力调制显微镜

力调制显微镜(force modulation microscopy，FMM)是 AFM 对样品机械性能表征的扩展. 在力调制显微镜中，探针针尖以接触式扫描样品，Z 反馈回路维持悬臂反射在恒定值. 与此同时，给针尖或样品外加一定周期的信号，使悬臂产生一定频率的振动. 当探针接触样品时，样品表面对悬臂共振产生阻碍作用. 在相同的共振驱动力条件下，样品表面较软区域比硬区域易发生形变. 也就是说，硬的表面区域对共振的阻碍比软区域大，相应的悬臂弯曲程度也比软区域大. 通过检测悬臂反射的变化就可以测量样品表面的相对硬度(图 15.24). 力调制显微镜中外加信号的频率远快于 Z 反馈回路的频率，从而形态信息就能与局部样品弹性的变化分开. 高度图和 FMM 图像可以同时采集(图 15.25).

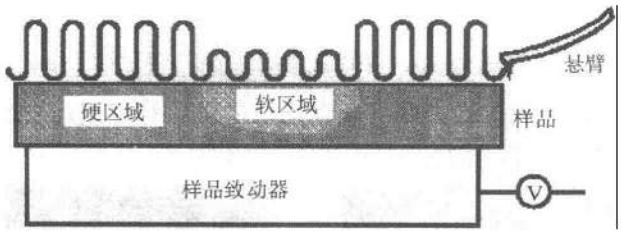


图 15.24 样品表面机械性能对悬臂振幅的影响

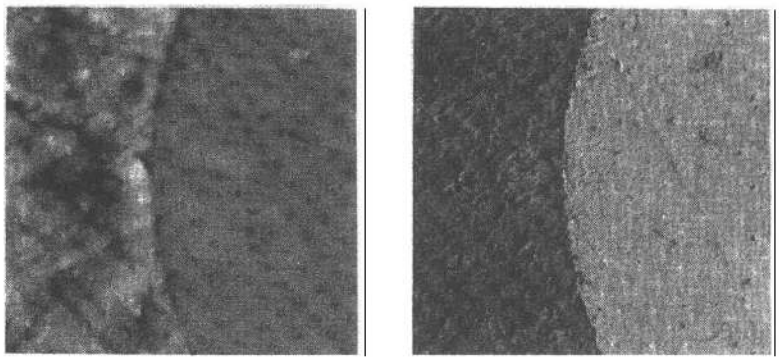


图 15.25 碳纤维与高分子复合物的高度图像(a)和力调制图像(b)(扫描范围为 5μm)

§15.6.6 相检测显微镜

相检测显微镜(phase detection microscopy，PHD)是另一种研究样品表面黏性、弹性和摩擦力的显微术. 在任一振动悬臂模式下(如非接触式 AFM、敲击式 AFM、MFM)都可以

得到相图.相信息与高度信息可以同时采集.相检测是指监测驱使悬臂振动的输入信号与悬臂振动的输出信号的相位差.相位差的改变反映样品表面机械性能的变化(图 15.26).同一般检测系统一样,相检测显微镜用悬臂反射或振幅变化来采集形貌图,与此同时,通过监测相位差的变化来获得样品表面相分布和性质信息.

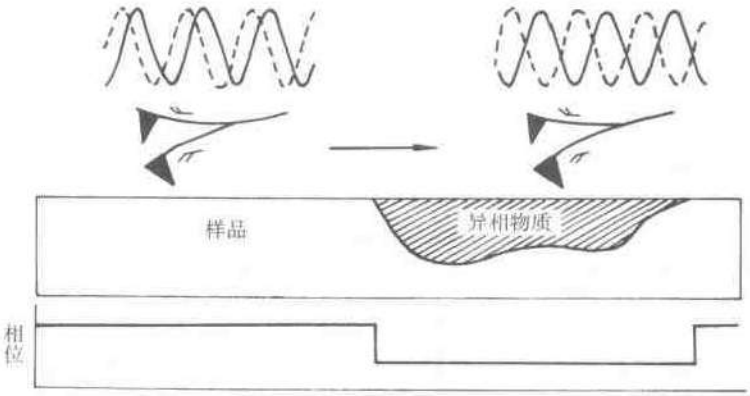


图 15.26 样品表面机械性能对相位的影响
(虚波线为输入信号,实波线为输出信号)

相检测的重要价值是在用敲击式 AFM 获得最佳样品的形貌图同时还可以获得物质性质信息.对于某些不耐力样品,力调制显微镜扫描样品时可能对其有破坏作用,这时相检测就成了很好的替代技术(图 15.27).

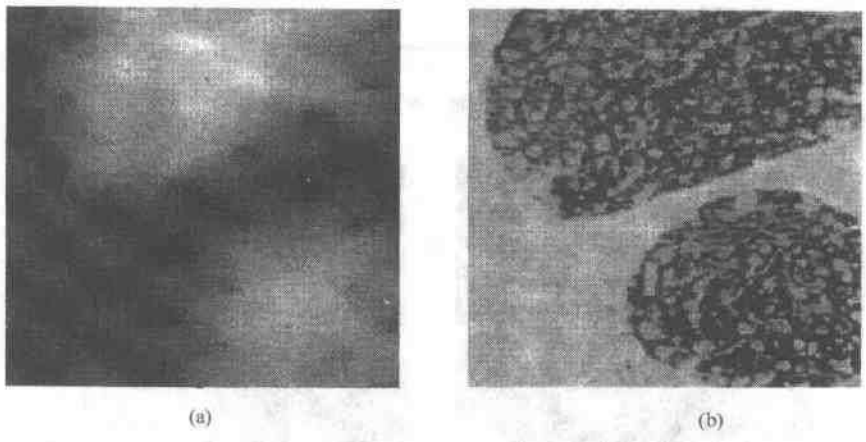
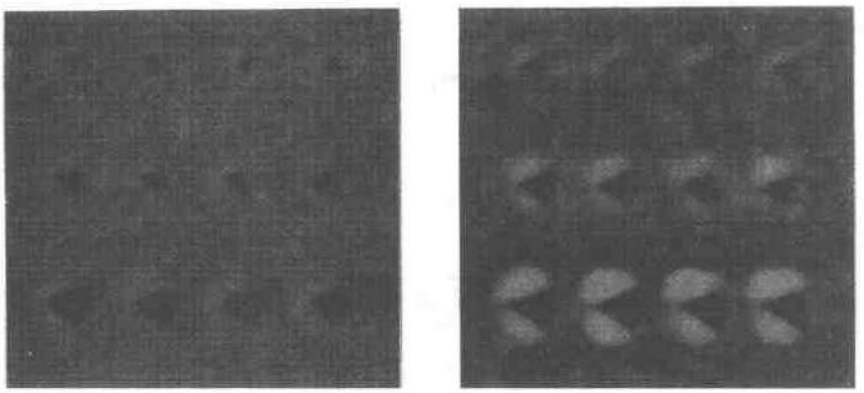


图 15.27 复合高分子嵌入均一基质的高度图(a)和相图(b)

§15.6.7 纳米压痕技术

纳米压痕技术(nanoindentation)是 AFM 新近发展起来的一种技术.此技术是用一个嵌有金刚石针尖的金属悬臂压陷样品表面,然后立即对凹陷成像来获得样品性能信息.纳米压痕技术以敲击模式(tapping mode)成像,因此它对于软样品同样可以获得高分辨的图像.纳米压痕技术可用于测量薄膜(如类金刚石碳膜)的硬度、黏性和耐久性.近来,已经用

纳米压痕技术来研究化学机械抛光、高分子膜性能等.如图 15.28 所示为探针以相同的力对两种样品进行压陷实验,明显可以看出(b)图的凹陷比(a)图深,从而得知(b)图的膜比(a)图的软.



(a) (b)

图 15.28 两种类金刚石膜的压痕实验对比

(从上至下施加力依次为 23,34,45μN,每种力重复四次,扫描范围为 500nm)

§15.6.8 纳米加工技术

通常人们用 AFM 扫描样品表面时尽可能对样品加很小的力,这样可以避免对样品表面的损害.然而,另一极端想法是给样品加足够大的力,从而达到对样品微观表面进行修饰的目的.这种想法使得纳米加工技术(nanolithography)成为可能.现在人们用 AFM 刻出各种纳米字(图 15.29),并用 STM 对原子进行搬运.这种技术大大开拓了人们的机械操纵视野,它对纳米科学有巨大的潜在作用.

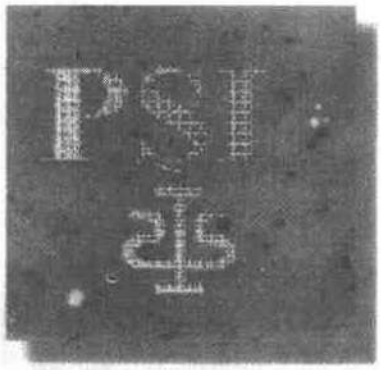


图 15.29 纳米刻字(扫描范围为 40μm)

§15.7 AFM 假象

在所有显微学技术中,AFM 图像的解释相对来说是容易的.光镜和电子显微镜成像都受电磁衍射的影响,这给它们辨别三维结构带来困难.AFM 可以弥补这些不足,在 AFM 图像中峰和谷明晰可见.AFM 的另一优点是光或电对它成像基本没有影响,AFM 能测得表面的真实形貌.尽管 AFM 成像简单、易解释,AFM 本身也有假象存在.相对来说,AFM 的假象比较容易验证.下面讨论一些假象情况.

(1) 针尖成像:AFM 中大多数假象源于针尖成像.如图 15.30 所示,针尖比样品特征尖锐时,样品特征就能很好地显现出.相反,当样品比针尖更尖时,假象就会出现,这时成像主要为针尖特征.高表面率的针尖可以减少这种假象发生.

(2) 钝的或污染的针尖产生假象:当针尖污染或有磨损时,所获图像有时是针尖的

磨损形状或污染物的形状.这种假象的特征是整幅图像都有同样的特征(图 15.31).

(3) 双针尖或多针尖假象:这种假象是由于一个探针末端带有两个或多个尖点所致.当扫描样品时,多个针尖依次扫描样品而得到重复图像(图 15.32).

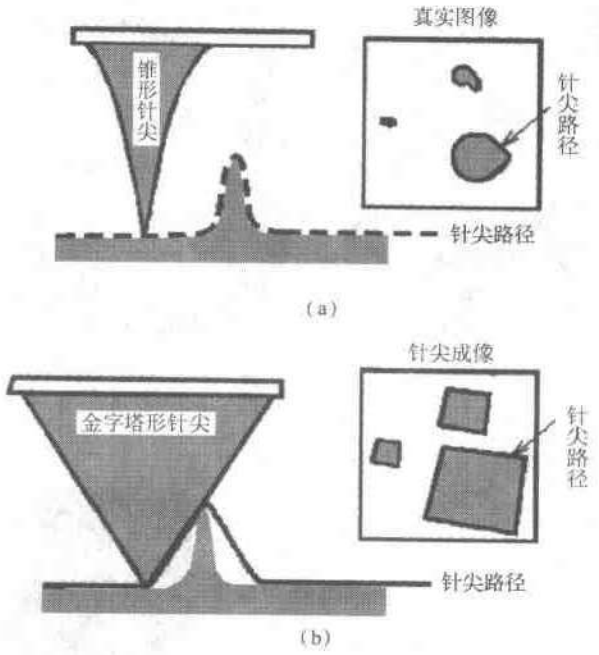


图 15.30 真实图像(a)和针尖成像(b)对比

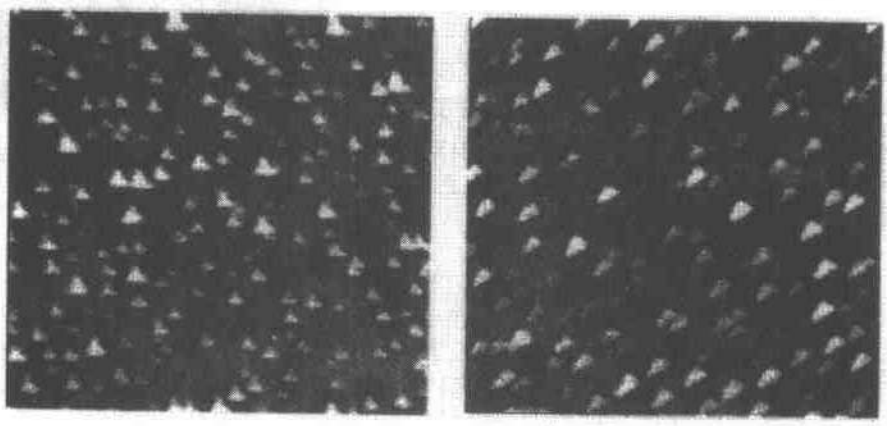


图 15.31 钝的针尖和污染的针尖产生假象

(4) 样品上污物引起的假象:当样品上的污物与基底吸附不牢时,污物可能被正在扫描的针尖带走,并随针尖运动,致使大面积图像模糊不清(图 15.33).

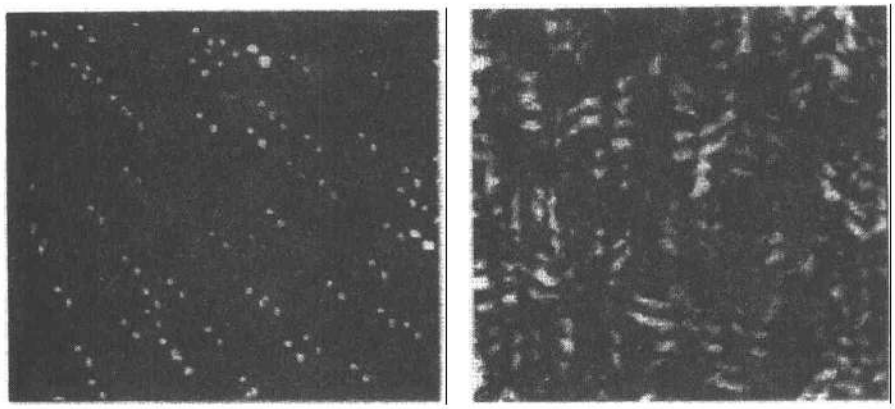


图 15.32　双针尖和多针尖产生假象

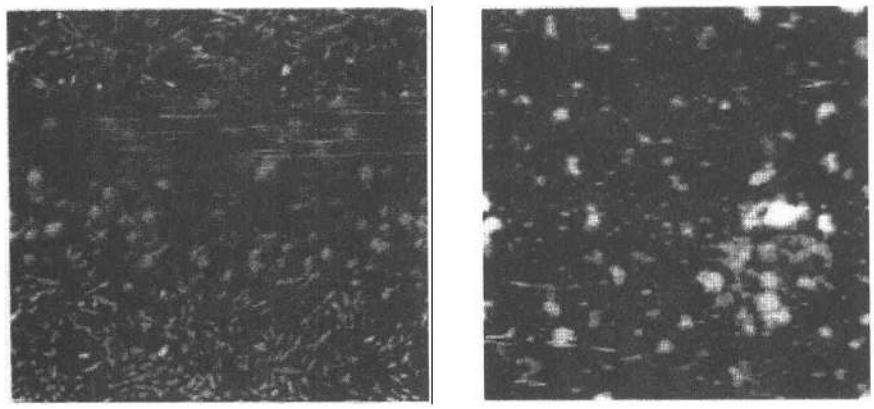


图 15.33　固定不牢的样品对成像的影响

§15.8　AFM 的一些应用

如前所述，AFM 的应用范围十分广泛，这里仅介绍在高分子和生物大分子领域的一些应用.

§15.8.1　AFM 在高分子领域的应用

AFM 在高分子科学方面的应用起源于 1988 年. 如今，AFM 已经成为高分子科学的一个重要研究手段. AFM 对高分子的研究发展十分迅速，这里仅对一些应用加以介绍：(1) 高分子表面形貌和纳米结构的研究；(2) 微观尺寸下材料性质的研究；(3) 多组分样品的相分布研究；(4) 亚表面结构的研究.

1. 形貌观察

AFM 可以用在高分子表面形态、纳米结构、链堆砌(chain packing)和构象等方面研

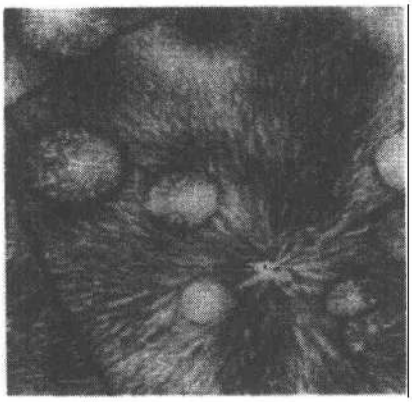
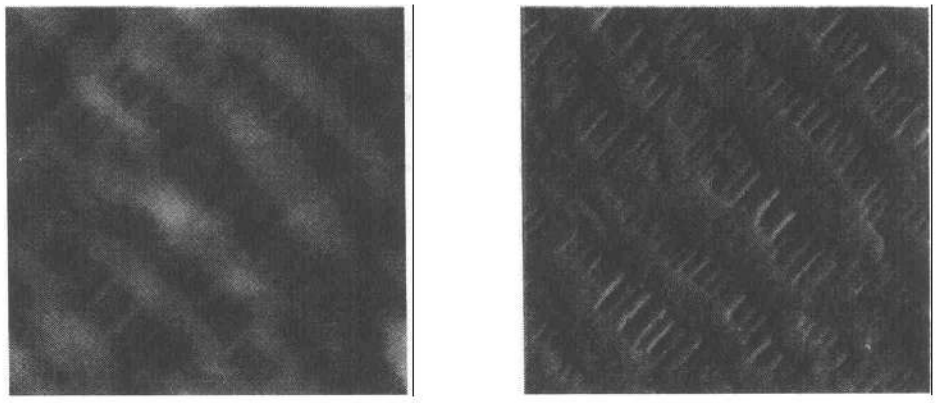


图 15.34　敲击式 AFM 获得的聚偏氟乙烯球晶(α 和 γ 相)高度图像(扫描范围 100μm)

究.图 15.34～15.36 所示为常规的 AFM 在高分子方面的应用.高分子的形貌可以通过接触式 AFM、敲击式 AFM 来研究.接触式 AFM 研究形貌的分辨率与针尖和样品接触面积有关.一般来说,针尖与样品的接触尺寸为几纳米.接触面积可以通过调节针尖与样品接触力来改变,接触力越小,接触面积就越小;同时也减少了针尖对样品的破坏.为了获得高分辨高分子图像,人们用各种方法来对样品进行微力检测.在空气中扫描样品时,由于水膜的存在使得样品与针尖有较强的毛细作用,这就加大了针尖与样品的表面作用力.为了消除毛细作用,人们提出在液相中扫描样品.液相中扫描聚乙烯(PE)时可得到几纳牛的扫描力.除了用高度图来研究高分子表面形貌外,还可以用侧向力图像来获得样品精细结构.对于平整的样品表面来讲,侧向力图像可以反映样品不同区域的摩擦力.而对于起伏不平的表面来讲,侧向力图像有助于形貌特征的研究.使用侧向力成像的缺点是它对样品表面有机械损伤.敲击式 AFM 的出现弥补了这个缺点.敲击式 AFM 以针尖轻轻敲击样品表面的方式成像,这大大减少了针尖对样品的形变或破坏.在水中使用敲击式 AFM 方式成像能得到更理想的图像效果.



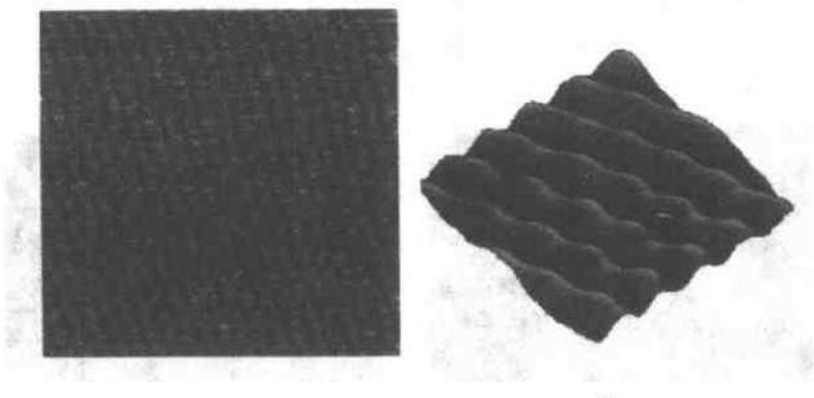
(a)　　(b)

图 15.35　敲击式 AFM 下获得的多孔各向立构聚丙烯膜的高度图(a)和振幅图(b)(拉伸力向为左下至右上,扫描范围为 1.7μm)

2.AFM 对高分子材料纳米机械性能的研究

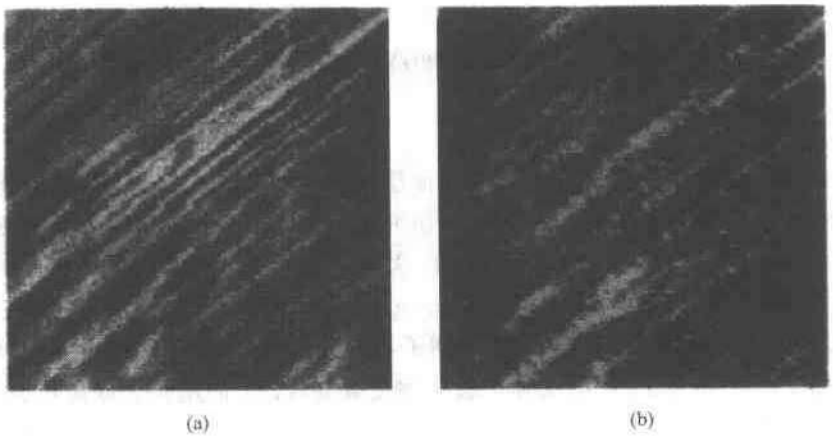
扫描探针技术是研究高分子材料纳米范围机械性能的强有力工具.在接触式 AFM 中,以不同的力扫描样品可以得到样品机械性能的信息.高分子材料弹性模量的变化范围从几 MPa 到几 GPa.这就需要根据样品的不同性质来选择低力或高力对样品成像.图 15.37 示为对水中拉伸 PE 条带施加不同力时获得的样品变形图像.在强力(high-force)扫描样品时,可以看到沿纤维走向有以 25nm 为周期的明暗变化.

除调节力大小外,还有其他几种技术可用来研究高分子材料机械性能.力调制显微



(a) (b)

图 15.36 (a)接触式 AFM 下获得的高分辨聚四氟乙烯高度图，从中可以看出分子链特征；(b)图(a)中一部分经傅立叶变换结果



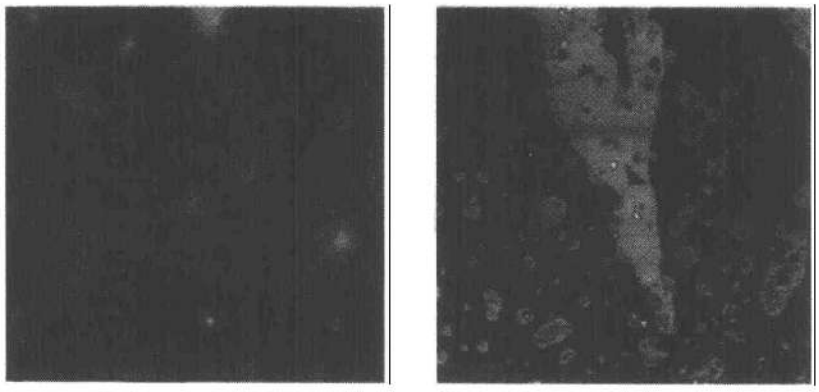
(a) (b)

图 15.37 水相中接触式 AFM 下获得的聚乙烯高度图
(a)图为 1nN 接触力；(b)图为 10nN 接触力(扫描范围为 750nm)

镜是研究高分子材料力学性能的一种有力手段，它可以测量样品表面的弹性. 相检测显微镜是另一种强有力手段，因其对样品破坏小而广泛用于样品性质研究. 力学曲线分析也可以对纳米机械性能进行研究，它能获得针尖与样品表面黏滞力或其他表面作用力的信息. 纳米压痕技术可以诱导样品表面发生黏性或弹性形变，从而可以比较不同高分子材料的力学性质.

3. 高分子组分分布的研究

许多高分子材料由不均一相组成，因此研究相的分布可以给出高分子材料许多重要的信息. 最初人们用力调制显微镜根据样品的软硬程度不同来区分不均一样品相组分(图 15. 25). 近来，随着敲击式 AFM 和相检测技术的发展，AFM 在检测相组分上的应用更加广泛了. 这是由于敲击模式是以轻力成像的，从而减少了针尖对样品的破坏作用. 如图 15.38 所示，增韧塑料(impact modified plastic)是由两种不同高分子材料和橡胶颗粒共混



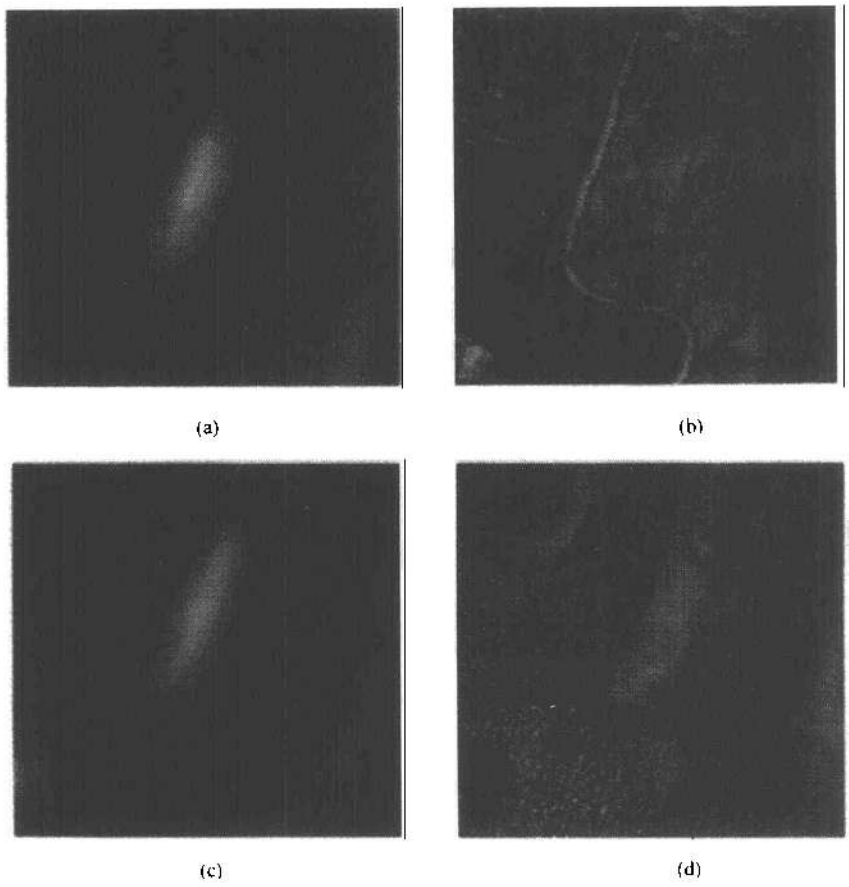


图 15.39　制备在单晶硅基底表面上的聚二甲基硅氧烷高度图(a),(c)和相图(b),(d)
(a)和(b)图为轻力成像,(c)和(d)图为强力成像,扫描范围为 2.5μm)

双链 DNA 中两条单链之间、及其他生物识别分子之间的作用力.通常，将针尖镀上一层金膜，用自组装方法把特异分子固定在针尖上，然后去识别基底上的特异配体，最后用力学曲线来测量它们之间的作用力.生物素和抗生物素蛋白是一对亲和分子.如图 15.40 所示，在针尖组装一层生物素分子，抗生物素蛋白结合在生物素分子上.基底上同样修饰一层生物素分子，它们可以与抗生物素蛋白的另两个亲和位点结合.通过分析黏滞力的变化，可以测定单个生物素和抗生物素蛋白之间的键合力约为 160pN.

生物样品一般较软，因此需要低力对其进行检测.空气中生物样品表面有一层水膜，用接触式对样品扫描时增加了生物样品的黏滞作用，从而影响成像的质量.敲击式 AFM 的出现大大扩展了 AFM 对生物样品的观察.用敲击式 AFM 成像可以消除样品表面水膜影响，同时也减少了针尖压力对生物样品的形变作用.液相中观察生物样品为在生理条件下观察生物分子的活性和功能提供可能.在生理条件下已观察到 DNA 的转录和溶菌酶的活性.

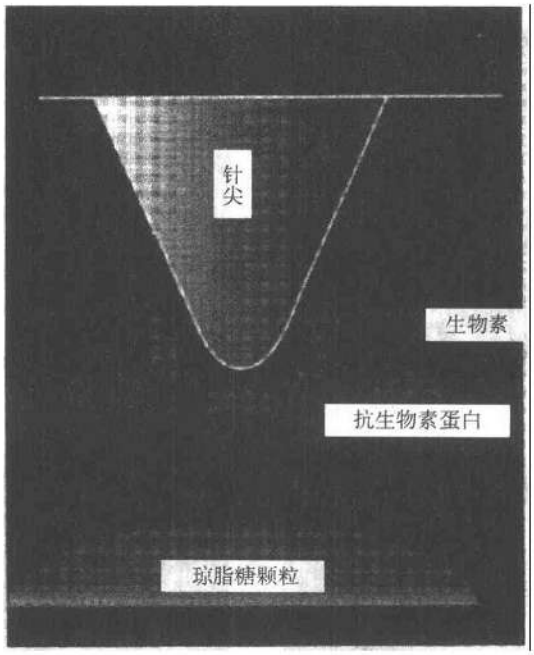


图 15.40　生物素修饰的针尖测量生物素(biotin)和抗生物素蛋白(avidin)之间的亲和力

参 考 文 献

[1] Howland R, Benatar L. A practical guide to scanning probe microscopy. Park Scientific Instruments, 1993

[2] Scanning probe microscopy training book. Digital Instruments, 1998

[3] Multimode scanning probe microscope instruction manual. Digital Instruments, 1998

[4] Bioscope scanning probe microscope instruction manual. Digital Instruments, 1998

[5] 白春礼编. 扫描隧道显微术及其应用. 北京：科学出版社，1994

[6] Prater C B, Maivald P G, Kjoller K J, Heaton M G. Tappingmode imaging applications and technology, DI Application Notes

[7] Heaton M G, Prater C B, Kjoller K J. Lateral and chemical force microscopy mapping surface friction and adhesion, DI Application Notes

[8] Schmitt C C, Elings J R. Nanoindenting, scratching and wear testing using scanning probe microscopy, DI Application Notes

[9] Magonov S. Studies of polymer surfaces with atomic force microscopy, DI Application Notes

[10] Magonov S N, Heaton M G. Atomic Force Microscopy: Recent developments in AFM of polymer, DI Application Notes

[11] Prater C B, Maivald P G, Kjoller K J, Heaton M G. Probing nano－scale forces with the atomic force microscope, DI Application Notes

（李壮　王宏达）

注：1. 参考文献 1～4 是 Park Scientific Instruments 和 Digital Instruments 公司出版的培训手册及仪器说明书.

2. 参考文献 6～11 是 Digital Instruments 公司在因特网上发布的仪器应用文章，只有署名，没有具体日期

第十六章　X射线衍射在聚合物中的应用

§16.1　X射线性质

X射线是在1895年由德国物理学家伦琴(W. C. Roentgen)发现的.因当时对这种射线的本质还不了解,伦琴把它称作"X"射线(源于数学中常用X代表未知数).后来为了纪念伦琴,人们也称它为伦琴射线.X射线一经发现就被医师们用作检查人体伤、病的工具;其后不久,又被工程师们用来检测金属或其他不透明物体内部的缺陷.但X射线的确切本质,直到1912年才被肯定.这年,劳埃(Max Von Laue)等发现了X射线的晶体衍射现象,证实了X射线是光的一种,它使结晶学家手中增添了一种研究物质微细结构极其有利的工具,使结晶学进入了一个新时代.

§16.1.1　X射线产生及其性质

X射线的发生如图16.1所示,当高速电子冲击在阳极靶上时,则产生X射线.而电子所具有的能量能够转变为X射线的是极其有限的,绝大部分转变为热能.X射线管效率用下式表示

$$E = 1.1\times10^{-9}ZV \qquad (16.1)$$

式中,E为X射线产生的效率;Z为阳极物质的原子序数;V为X射线管操作电压.

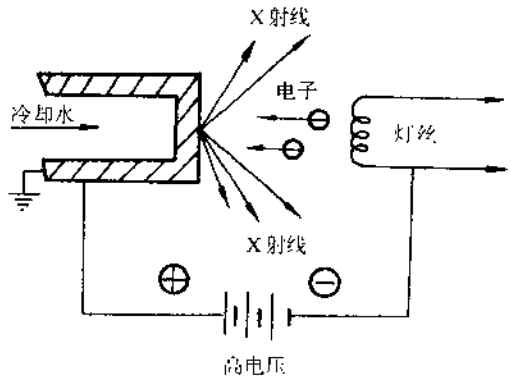


图16.1　X射线发生示意图

例如,一个具有30kV操作电压的Cu靶阳极X射线管,其消耗的电能只有0.2%左右转变为X射线,绝大部分转变为热.因此要求阳极靶材料导热良好,同时必须通入足够量的冷却水及时将阳极靶的热量传走(图16.2).

图16.2(a)是X射线衍射用封闭式X射线管示意图,靶是由高纯度的物质(如Cu)组成,工作时由高压变压器将30～60kV负高压加到阳极上,从灯丝发射出热电子束,经聚焦罩聚焦,在高电压加速下,形成一个极端狭窄的电子束,以高速度冲击在阳极上,在靶面上形成一个异常小的"焦斑",此时所产生的X射线从焦斑上向各个方向发散,其强度分布在与靶面约成6°角度处最强,故在管壁上按此角度开两个或更多窗口让X射线透过.窗口必须严格密封,保持真空,且还要对X射线高度透过.因此,一般多采用铍、铝或云母制造.按X射线管结构特征,除上述封闭X射线管外,还有日前较广泛采用的高功率旋转阳极X射线管(图16.2(b)),这种管可时刻为高速电子流提供新鲜的冲击表面,有利于产

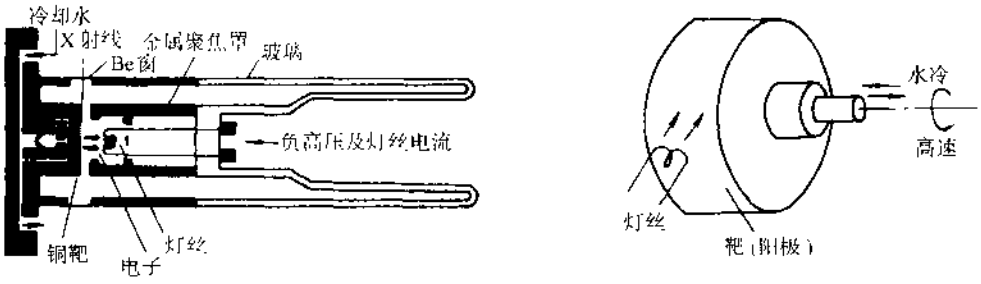


图 16.2　封闭式 X 射线管示意图(a)和高功率旋转阳极(b)

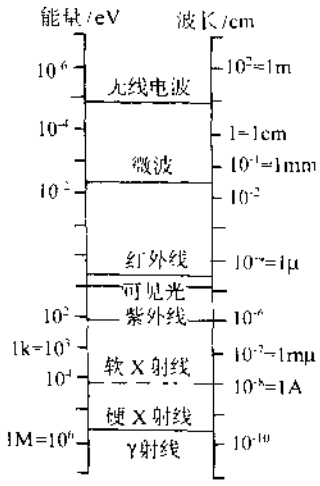


图 16.3　电磁波的波长范围

生高强度 X 射线.此外还有可拆式 X 射线管及细聚焦 X 射线管等.

X 射线和光相同,是一种电磁波,显示波-粒二象性,但波长较光更短一些.X 射线的波长范围如图 16.3 所示在 0.001～10nm.但在高聚物的 X 射线衍射方法中所使用的 X 射线波长一般在 0.05～0.25nm 左右(最有用的是 CuK_α=0.1542nm),因为这个波长与高聚物微晶单胞尺寸 0.2～2nm 大致相同.

§16.1.2　X 射线谱

从 X 射线管出来的 X 射线,可以分为以下几种.

1. 具有连续波长成分的连续 X 射线

也称"白色"X 射线(图 16.4).因在 X 射线管内,被加速的电子冲击在靶子上,电子运动突然受到制止,产生极大负加速度,这样电子周围的电磁场发生急剧的变化,必然产生一个电磁波——X 射线.由于极大数量的电子射到阳极时穿透阳极物质深浅程度不同,动能降低多少不一,因此产生种种波长的 X 射线.波长最短的是那些保持了原来电子动能并转为 X 射线光子时具有的波长 $\lambda_{短波限}$(或 λ_0).故有:

$$eV = h\nu_{短限} = hc/\lambda_{短波限}$$

$$\lambda_{短波限} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (16.2)$$

式中,e 为电子电荷,等于 4.803×10^{-10} 静电单位(一个静电单位电压降=300V);V 为电子通过两极的电压降(静电单位);h 为 Planck 常量,等于 6.625×10^{-27}

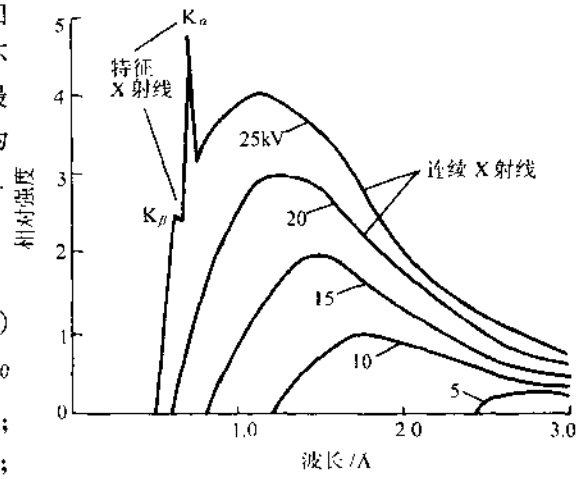


图 16.4　钼的 X 射线光谱与电压关系

erg·s(尔格·秒)；λ_0 为 X 射线短波极限(cm)；ν 为 X 射线频率(s^{-1})；c 为 X 射线速度 $=3\times10^{10}cm\cdot s^{-1}$.

2. 特征 X 射线

特征 X 射线是由阳极物质原子序数决定的，具有特定波长的 X 射线. 特征 X 射线的产生是由于高速的电子流冲击在阳极物质上，把其原子内层(如 K 层)的电子击出，此时原子的总能量升高. 原子外层电子跃入内层填补空位，由于位能下降而发射出 X 射线. 图 16.5 是特征 X 射线产生的机理，其波长见表 16.1. 靶的 K 层电子被击出后出现空位，L 层电子具有最大迁入几率，产生的 X 射线称为 K_α. L 层内有三个不同能级，由量子力学选择定则有两个能级电子允许迁入 K 层，故 K_α 是由 $K_{\alpha1}$ 和 $K_{\alpha2}$ 组成，$K_{\alpha1}$ 强度系 $K_{\alpha2}$ 的 2 倍，波长较 $K_{\alpha2}$ 短 0.004Å，当分辨率低时，$K_{\alpha1}$ 与 $K_{\alpha2}$ 分不开. K_α 线的波长用下式表示

$$\lambda_{K_\alpha}=\frac{2}{3}\lambda_{K_{\alpha1}}+\frac{1}{3}\lambda_{K_{\alpha2}} \tag{16.3}$$

由 M 层电子跃迁入 K 层空位，发生的 X 射线称 K_β 线. K_β 线是由 $K_{\beta1}$ 和 $K_{\beta2}$ 组成的，$K_{\beta2}$ 因强度太弱常常被忽略. 对高聚物 X 射线衍射最有用的是 CuK_α 线(表 16.1).

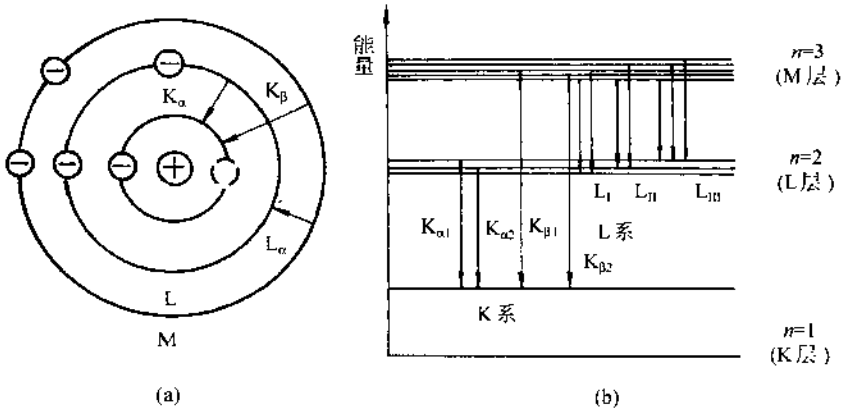


图 16.5 特征 X 射线产生机理

(a)电子跃迁；(b)X 射线的原子能级及电子跃迁图

表 16.1 常用 X 射线特征波长数据及滤波条件

靶材料		靶面发射的 X 射线				滤波			操作电压/kV	被 K_α 强烈吸收及散射的元素
原子序数	元素	K_α 平均值/Å	$K_{\alpha2}$/Å	$K_{\alpha1}$/Å	$K_{\beta1}$/Å	原子序数	元素	K 吸收限/Å		
24	Cr	2.2907	2.29361	2.28970	2.08487	23	V	2.2691	30～40	Ti,Sc,Ca
26	Fe	1.93731	1.93998	1.93604	1.75661	25	Mn	1.8964	35～45	Cr,V, Ti
27	Co	1.7903	1.79285	1.78897	1.62079	26	Fe	1.7435	35～45	Mn,Cr,V
29	Cu	1.5418	1.54439	1.54056	1.39222	28	Ni	1.4881	35～45	Co,Fe,Mn
42	Mo	0.7107	0.71359	0.70930	0.63229	40	Zr	0.6888	50～55	Y,Sr,Ru

§16.1.3 X射线吸收

强度 I_0 单色X射线，透过厚度为 l(cm)的物质，其吸收为

$$I = I_0 e^{-\mu l} \quad 或 \quad \mu = \frac{1}{l}\ln\frac{I_0}{I} \tag{16.4}$$

式中，I_0 为入射X射线强度；I 为穿透X射线强度；μ 为线吸收系数，单位是 cm^{-1}；l 为样品厚度(cm)。

μ 的数值随物质的状态而变，它可由物质的化学组成、密度(ρ)、质量吸收系数(μ_m)算得：$\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$。表16.2列出了一些常见高聚物及其元素的质量吸收系数。

表16.2 物质对 CuK_α 质量吸收系数 μ_m

元素	$\mu_m/cm^2\cdot g^{-1}$	元素	$\mu_m/cm^2\cdot g^{-1}$	高分子物质	$\mu_m/cm^2\cdot g^{-1}$	高分子物质	$\mu_m/cm^2\cdot g^{-1}$
H	0.435	Si	60.6	聚乙烯	4.00	聚丙烯腈	5.13
C	4.60	S	89.1	聚乙烯醇	6.72	聚氯乙烯	61.9
N	7.52	Cl	106	聚丙烯	4.00	聚偏氯乙烯	78.7
O	11.5	Br	99.6	尼龙6、	5.53	聚四氟乙烯	13.53
F	16.4	I	294	尼龙-66		纤维素	7.75
				聚酯	6.72		

对某高聚物质量吸收系数可按下式计算：

$$\mu_m = \sum \mu_{mi} W_i \tag{16.5}$$

式中，μ_{mi} 为第 i 种元素原子的质量吸收系数；W_i 为第 i 种原子的重量分率，例如聚乙烯 $+C_2H_4+_n$ 中

$$重复单元分子量 = 2\times 12.01 + 4\times 1 = 28.02$$

$$\mu_m(H) = 0.435(cm^2\cdot g^{-1}),\ \mu_m(C) = 4.60(cm^2\cdot g^{-1})(表\ 16.2)$$

$$\mu_m = \frac{24.02}{28.02}\times 4.60 + \frac{4}{28.02}\times 0.435 = 4.00(cm^2\cdot g^{-1})$$

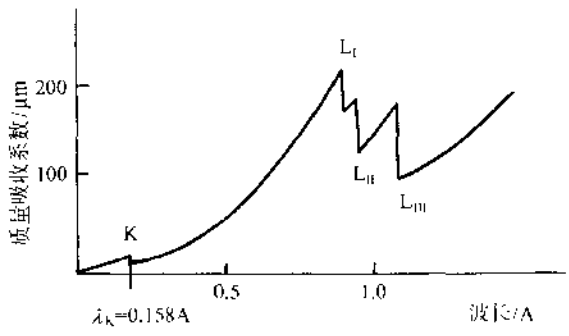


图16.6 白金质量吸收系数与波长的关系

μ_m 与X射线波长及吸收物质的原子序数有关，$\mu_m \approx k\lambda^3 Z^3$，$k$ 为常数。但物质的这种吸收性质在某一定波长时是不连续的，会有突跃式的改变(图16.6)。吸收突变的产生可解释为当入射X射线光子具有足够能量(波长较短)时，可将样品中K层电子击出产生荧光X射线。当入射X射线波长逐渐增加时，对物质穿透减少，相当于 μ_m 逐渐增加。由于X射线波长加长，X射线光子能量下降；而当下降到某一数值不足以使物质产生K层电子激发时，此时入射线光子能量除消耗一部分激发

L,M 层电子外，大部分透过，相当于 μ_m 反而降低，这就是图 16.6 中第一个突变产生的原因，这个突变称 K 吸收限，还有 L 吸收限出现(图 16.6). 对 Ni 而言，K 吸收限波长 $\lambda=1.4881$Å(表 16.1). 当吸收物质一定时，一般地说吸收系数随波长的减小而急剧下降，但减小到某一波长时吸收突增，这个吸收跃增的波长称为吸收限，它是吸收元素的特征量，不随实验条件而变.

利用吸收限的性质，选择滤波材料的吸收限刚好在靶材料特征 X 射线 K_α 与 K_β 辐射波长之间(滤波材料一般比靶材料元素的原子序数小 1 或 2)，可将大部分 K_β 辐射滤掉，而 K_α 很少损失，基本上得到 K_α 单色辐射. 有关靶材料及其相应滤波材料的选择见表 16.1. 图 16.7 是铜靶 X 射线光谱经 Ni 滤波前后的比较示意图. 这种采用对 K_β 线质量吸收系数很大，而对 K_α 线质量吸收系数较小的物质做成的 X 射线滤波片称 K_β 滤波片. 目前使 X 射线单色化广泛应用于单色器，单色器是利用单晶的某一晶面，例如石墨的(002)晶面，将 X 射线单色化的装置.

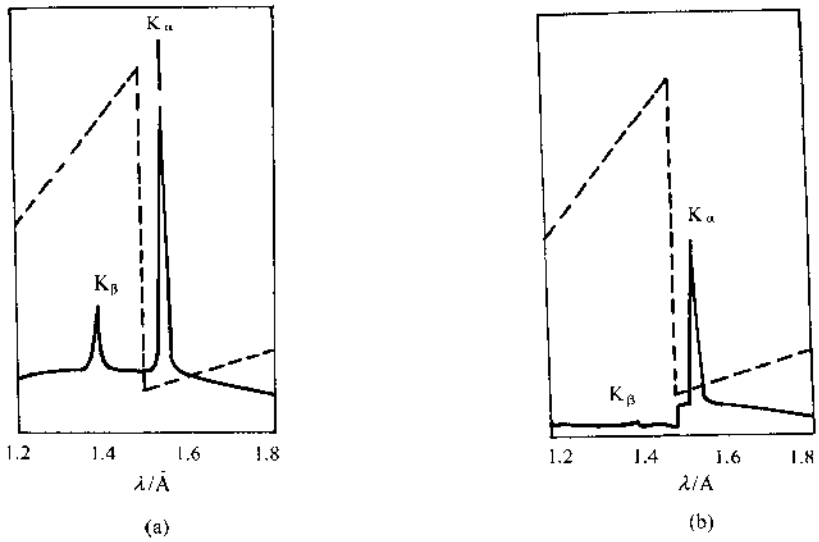


图 16.7 Cu 靶 X 射线谱示意图
(a)滤波前；(b)经 Ni 滤波后虚线表示 Ni 质量吸收系数

§16.1.4 X 射线安全防护

衍射工作用的 X 射线波长比医学上用的波长更长，易被人体组织吸收，危害人体健康. 人体受过量 X 射线照射后，轻者造成局部组织灼伤、坏死，重者白血球数目下降，毛发脱落，精神衰退，绝育，甚至发生射线病等. 但是采用适当的安全防护措施，严格按照安全防护条例操作，上述伤害是可以防止的. 光路准直时要绝对避免身体各部分受射线直接照射，在调整衍射仪或小角散射仪时应戴上防护用具(面罩、铅玻璃眼镜、铅胸围裙等)，窗口附近要用 1mm 以上铅皮挡好，使 X 射线限制在一个狭窄的范围，防止射线散射到整个房间；暂时不操作应立即关好窗口. 还要定期用伦琴计量仪检查操作人员位置是否在允许的计量范围. 室内通风必须良好，以避免由于高压设备或 X 射线电离作用，产生有害人体的

气体含量增加.经常检查X射线衍射仪接地线路是否正常.专职工作人员还应定期到医院放射科体检.

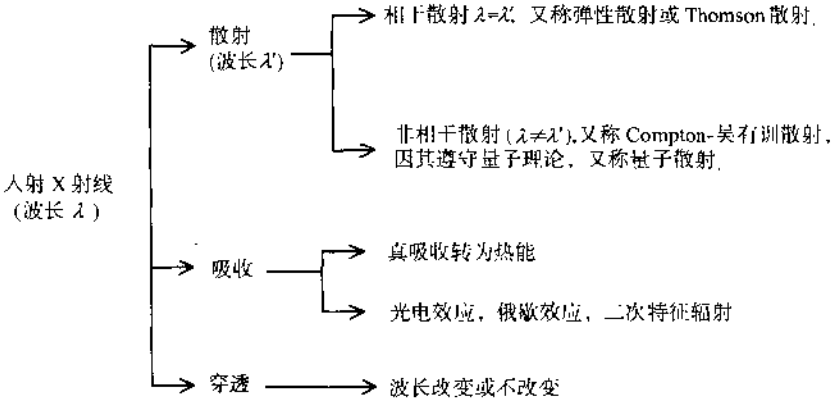
§16.1.5 X射线源

X射线源有三种:一是X射线机源(图16.1),它是X射线实验室最常用的设备,是通用X射线源;二是电子同步加速器源,在同步加速器中电子作接近于光速的圆周运动时连续产生辐射,称同步辐射,这种辐射在某些需要高强度辐射源的特殊研究中应用,由于它设备庞大,价格昂贵,不是通用的X射线源;三是放射性同位素源,放射性同位素^{55}Re放射MnK_{α}辐射,它体积小,可供野外地质工作者使用,它发射X射线弱,在X射线实验室一般不使用.

§16.2 聚合物X射线衍射

§16.2.1 原理

当一束X射线入射到聚合物晶体样品时,其间相互作用过程相当复杂,按能量转换及能量守恒规律,大致可分为三个方面:①被散射;②被吸收;③透过.



一般而言,相干散射系衍射工作基础,是我们期望收集到的衍射强度,非相干散射会造成背景,给衍射带来困难.现仅考虑相干散射,当一束单色X射线入射到晶体时,由于晶体是由原子有规律地排列成的晶胞所组成,而这些有规律排列的原子间的距离与入射X射线波长具有相同数量级.故由不同原子射线的X射线相互干涉迭加,可在某些特殊的方向上产生强的X射线衍射.衍射方向与晶胞的形状及大小有关,衍射强度则与原子在晶胞中的排列方式有关.

§16.2.2 X射线衍射强度

1.衍射强度公式

根据X射线强度理论,对多晶粉末样品(绝大多数聚合物系使用多晶样品),某 *hkl* 衍射面的累积强度一般要考虑的影响因素:

(1)偏振因子(或称 Thomson 因子)$\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$;

(2)洛伦兹(Lorentz)因子$\frac{1}{4\sin^2\theta\cos\theta}$;

(3)温度因子 e^{-2M};

(4)原子散射因子 f;

(5)结构因子 F_{hkl};

(6)多重性因子 P;

(7)吸收因子 $A(\theta)$. 综合上述各因素的影响,可导出多晶粉末衍射某 hkl 的强度 I_{hkl}:

$$I_{hkl} = I_0 \frac{\lambda^3}{32\pi r} \cdot \frac{e^4}{m^2c^4} \cdot V_c^{-2} \cdot V \cdot P_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot L_p \cdot A(\theta) \cdot e^{-2M} \quad (16.6)$$

式中,I_0 为入射 X 射线强度;λ 为 X 射线波长;π 为圆周率;r 为由试样到照相底片上 hkl 衍射环间距离或衍射仪测角计半径;e 为电子电荷;m 为电子质量;c 为光速;V 为被入射 X 射线照射的试样体积,对于多晶试样,相当于产生 hkl 衍射相的分体积;V_c 为单位晶胞体积;$|F_{hkl}|^2$ 为结构因数,它是强度测量中的因数,$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$;$L_P$ 为角因子$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$(偏振因子和洛伦兹因子的联合,计算强度时略去常数$\frac{1}{8}$);$A(\theta)$为吸收因子,此项取决于试样的形状. 若为平板试样(聚合物大多为此形状),则 $A(\theta)=\frac{1}{2\mu}$;P_{hkl}为多重性因子;e^{-2M}为温度因子;$e^{-2M}=e^{-2B\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)}$,对大多数聚合物 $2B=10$.

2. 结构因子 F_{hkl}及其计算

F_{hkl}称为衍射指标 hkl 的结构因子,它是由晶体结构决定,即由晶胞中原子的种类和原子位置决定. 通常原子种类用 f_j 表示,原子位置用 x_j, y_j, z_j 表示. f_j 称原子散射因子. f 的物理意义:$f=\frac{\text{一个原子的散射波振幅}}{\text{一个电子的散射波振幅}}$. F_{hkl}有各种表达式,常见有

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (16.7)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp 2\pi i\left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right) \quad (16.8)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{2\pi i(\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{r}_j)} \quad (16.9)$$

在上式中,

$$\boldsymbol{H} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*,\ \boldsymbol{r}_j = a\boldsymbol{x}_j + b\boldsymbol{y}_j + c\boldsymbol{z}_j$$

F_{hkl}的绝对值——模量$|F_{hkl}|$称为结构振幅. 它的物理意义是

$$|F_{hkl}| = \frac{\text{一个晶胞内全部原子散射波的振幅}}{\text{一个电子散射波的振幅}} \quad (16.10)$$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \exp(i\alpha_{hkl}) \quad (16.11)$$

结构因子 F_{hkl}包含两方面数据,结构振幅$|F_{hkl}|$和相角 α_{hkl}. 由于一般从衍射强度数据只能得出结构振幅$|F_{hkl}|$,或$|F_{hkl}|^2$——称结构因数,它是衍射强度测量的因数,某晶面 hkl

的衍射强度 I_{hkl} 正比于 $|F_{hkl}|^2$. 相角问题一般不能从强度数据测量中获取，这就是结构测定的棘手问题.

F_{hkl} 的计算：

(1)简单点阵

单位晶胞中只含有一个结构基元(原子，分子等)

其位置在原点上：$(x_jy_jz_j)=(000)$

$$F=f_je^{2\pi i(0)}=f_j,\ F^2=f_j^2$$

F^2 不受 hkl 改变的影响.

由于 PE 属 P 格子，故 F 不受 hkl 的影响.

(2)底心点阵

单位晶胞中含有两个同类基元

$$(x_jy_jz_j)=(000),(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}0)$$

$$F=f_j[1+e^{\pi i(h+k)}]$$

由于 $e^{n\pi i}=(-1)^n$，n 为任意整数.

a. 当 h，k 全为偶数或奇数时，$F=2f_j$，此时底心点阵晶体 F_{hkl} 不受 l 影响，因此，像(420)，(421)，(422)，(423)，…等晶面族具有同样的 h，k，其衍射的结构因子 F_{hkl} 相同.

b. 当 h，k 为一奇一偶时，$F_{hkl}=0$，称为结构消光.

(3)面心点阵

一个晶胞含有四个同类基元

$$(x_jy_jz_j)=(000),(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}0),(\frac{1}{2}0\ \frac{1}{2}),(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$$

$$F=f[1+e^{\pi i(h+k)}+e^{\pi i(h+l)}+e^{\pi i(k+l)}]$$

a. 当 hkl 为全奇全偶时，$F=4f$.

b. 当 hkl 为奇偶混杂时，此时有两项为奇数，一项为偶数，则 $F=0$.

例 Al，Cu 为立方面心点阵，故有(111)，(200)，(220)，(420)，(311)，…等衍射，但不出现(100)，(110)，(210)，(211)的衍射.

(4)体心点阵

每个晶胞有两个同类基元

$$(x_jy_jz_j)=(000),(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$$

$$F=f[1+e^{\pi i(h+k+l)}]$$

a. $h+k+l$ 为偶数，$F=2f$.

b. $h+k+l$ 为奇数，$F=0$.

有关复杂晶体结构的 F_{hkl} 的计算首先应确定化合物各元素的原子在晶胞中的坐标位置，此时 F_{hkl} 的表达式可参阅有关专著.

3. I_{hkl} 的计算

在衍射仪法中，各衍射线条相对强度由式(16.6)可简化为

$$I_{相对} = |F|^2 \cdot \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta} \cdot P_{hkl} \cdot A(\theta) \cdot e^{-2M} \qquad (16.12)$$

由于在大多数情况下，聚合物使用平板试样，入射和反射线束在试样表面始终形成相等角度 θ，故入射线束和衍射线束在各个不同衍射角的吸收作用相等，因此计算相对累积强度时，可以不必计及吸收因子，式(16.12)可改写为

$$I_{相对} = |F|^2 \cdot \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta} \cdot P_{hkl} \cdot e^{-2M} \qquad (16.13)$$

若不是采用平板状试样，而是细圆柱状试样，相对强度计算和德拜-谢乐法相同.

表 16.3 系 PE 晶体结构分析数据，并列出了计算值与实验值的比较.

表 16.3 PE X 射线晶体结构分析数据

No.	*hkl*	2θ/°	d_o/Å	d_c/Å	I_o	I_c
1	110	21.44	4.14	4.10	4400	4400
2	200	23.82	3.70	3.70	1165	1165
3	210	30.13	2.97	2.96	35	48
4	020	36.38	2.47	2.47	100	226
5	120	38.34	2.35	2.34	10	18
6	011	39.81	2.25	2.25	105	73
7	310	40.82	2.20	2.20	100	218
8	111	41.68	2.17	2.16	75	48
9	201	43.01	2.10	2.10	140	91
10	220	44.12	2.06	2.05	70	175
11	211	46.93	1.93	1.92	70	60
12	400	49.23	1.85	1.85	5	41
13	320,410,121	52.57	1.74	1.72	25	161
14	311	53.00	1.67	1.66	10	134
15	130,211	57.44	1.60	1.60	5	35
16	230	61.59	1.50	1.50	1	20
17	321,411,510	64.72	1.44	1.44	6	56
18	510	65.84	1.42	1.40	4	67
19	031	67.77	1.38	1.38	4	81
20	330	68.80	1.37	1.36	6	36
21	231	73.26	1.30	1.29	2	103
22	520	74.67	1.27	1.26	5	108
23	511	76.69	1.24	1.24	<1	34
24	040,600	77.64	1.23	1.23	–	–
25	530	88.81	1.10	1.09	1	1

§16.2.3 几个重要方程

1. Bragg 方程

若把晶体空间点阵结构看成一簇平面的原子点阵结构(图 16.8)，衍射 X 射线可以看作在这簇平面点阵(面网)上的反射，则可推导出晶体反射的 Bragg(布拉格)条件. X 射线通过两个相邻的平面后，其光程差(图 16.8)为

$$\Delta = \overline{MB} + \overline{BN} = 2d\sin\theta$$

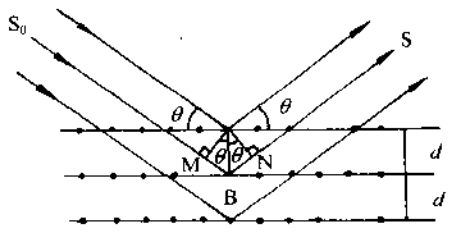


图 16.8 Bragg 反射条件

虽然把 S 当成反射，但它的本质仍是 X 射线通过晶体后发生的衍射线，所以通过两相邻平面 X 射线光程差 Δ，一定是波长 λ 的整数倍，即

$$2d\sin\theta = n\lambda, \qquad n = 1,2,3,\cdots \tag{16.14}$$

式(16.14)中 d 是原子面网间距(晶面间距)；θ 是 X 射线束与平面间夹角；λ 是 X 射线波长. 可见一束 X 射线入射在一个晶体面网上，只有满足上述 Bragg 条件才有可能产生“反射”. 为区别不同平面反射(或衍射)，式(16.14)有时写成

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

hkl 称衍射指标，它们值越小，d 值越大；d_{hkl} 表示属于 (hkl) 平面族中两个相邻平面的平面点阵间距，有时简写为 d. 不同晶系面间距计算公式列于表 16.4.

表 16.4　不同晶系晶面间距计算公式

晶　系	晶面间矩计算公式
三斜 triclinic $a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$	$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{1}{(1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma)}\times\left[\frac{h^2\sin^2\alpha}{a^2}+\frac{k^2\sin^2\beta}{b^2}+\frac{l^2\sin^2\gamma}{c^2}+\frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+\frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+\frac{2lh}{ac}(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)\right]$
单斜 monoclinic $a\neq b\neq c$ $\alpha-\gamma=90^\circ\neq\beta$	$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2\sin^2\beta}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}-\frac{2hl\cos\beta}{ac}\right)$
正交 orthorhombic $a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}$
四方 tetragonal $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}$
三方 trigonal $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ<120^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+lh)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1+2\cos^3\alpha-3\cos^2\alpha)}$
六方 hexagonal $a=b$ $\alpha=\beta=90^\circ,\gamma=120^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\frac{l^2}{c^2}$
立方 cubic $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$

2. Polyanyi 方程

假设波长为 λ 的一束 X 射线，垂直入射在一维点阵上，结构单元为点原子，其周期为 I（图 16.9(a)），当满足 Polyanyi（坡兰尼）条件的方向（式(16.15)），由点阵点可产生强的 X 射线衍射，

$$I\sin\phi_m = m\lambda \qquad m = 0,1,2,\cdots \tag{16.15}$$

m，ϕ_m，λ 均为常数，即衍射线空间轨迹是以直线点阵为轴，以 $2(90^\circ - \phi_m)$ 为顶角的圆锥面（图 16.9(b)）. 当使用圆筒照相机获得高聚物纤维图后，可利用公式(16.15)计算纤维等同周期.

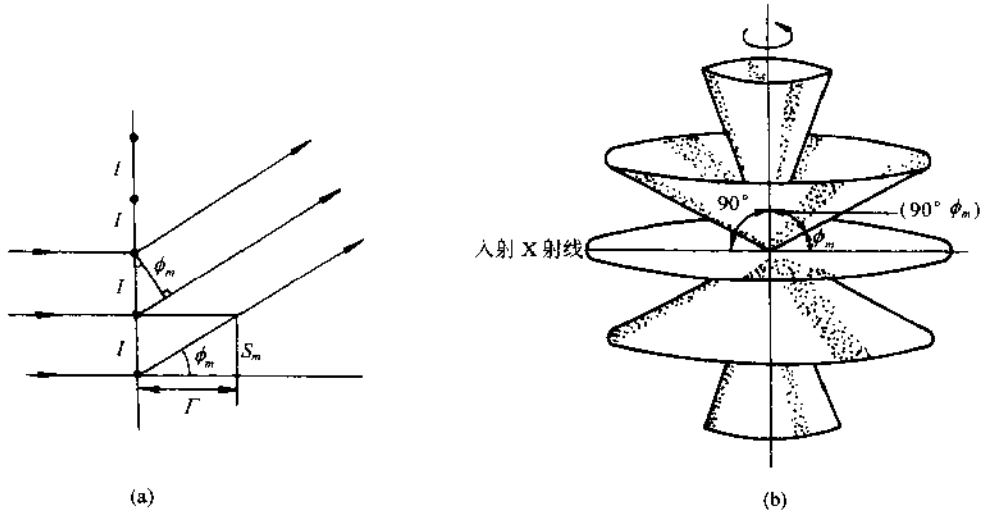


图 16.9 Polyanyi 反射条件及空间轨迹

$$I = \frac{m\lambda}{\sin[\mathrm{arctg}(\frac{S_m}{r})]} \tag{16.16}$$

I 为晶体点阵周期，即聚合物纤维轴方向 c 周期长.

$$\mathrm{tg}\phi_m = \frac{S_m}{r} \tag{16.17}$$

其中，r 是圆筒照相机半径；S_m 是 0 层与第 m 层层线间距. 对许多晶态高聚物，用 X 射线测得等同周期后，便可判断分子链的构象属伸展平面锯齿形、螺旋或滑移面对称型等.

3. Laue 方程

设波长为 λ 的单色 X 射线 S_0 射到一维点阵上（图 16.10），其衍射 X 射线 S，某一方向加强条件，其程差为波长的整数倍

$$\Delta = \overline{\mathrm{BN}} - \overline{\mathrm{AM}} = c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = L\lambda$$

同理，由二维以及三维点阵衍射可导出

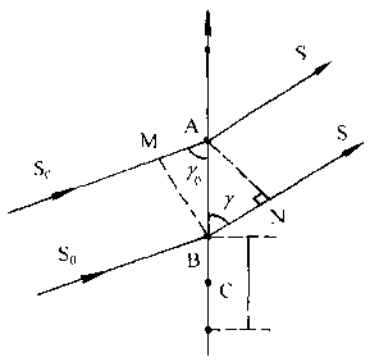


图 16.10　一维原子列衍射

$$\left.\begin{aligned} a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= H\lambda \\ b(\cos\beta - \cos\beta_0) &= K\lambda \\ c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= L\lambda \end{aligned}\right\} \qquad (16.18)$$

式(16.18)是著名的 Laue 方程，它表明了晶体产生衍射所必需满足的条件. 式中，a,b,c 为晶胞三个轴；$\alpha_0,\beta_0,\gamma_0$ 分别为入射 X 射线与三个晶轴的交角；待求 α,β,γ 分别为衍射线与三个晶轴的交角；H,K,L 为整数，称衍射级次. 由立体几何知式(16.18)中有

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \qquad (16.19)$$

上面 4 个方程 3 个未知数，求解 Laue 方程常采用增加变量方法：(a)不滤波用"白色"X 射线，即 λ 改变；(b)转动晶体，$\alpha_0,\beta_0,\gamma_0$ 改变.

§16.2.4　倒易点阵

1. 倒易点阵概念及其与正点阵的关系

倒易点阵是由德国物理学家 Ewald 于 1912 年发展的方法，在 X 射线结构分析中是一种非常有用的数学工具，它可以简化 X 射线衍射图的解析，简化计算工作. 倒易点阵是从晶体点阵(正点阵，真实点阵)推引出来的一套抽象点阵(虚点阵)，倒易点阵空间称倒易空间，所以它也是一种点阵. 设 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 是正点阵三个方向矢量，则 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 为对应倒易空间矢量. 如果两个点阵有一个共同的原点 O(图 16.11(a),(b))，则可以推引出下面几个重要关系.

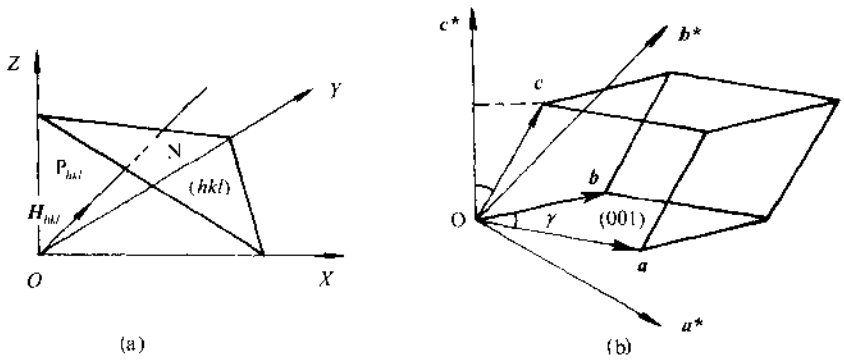


图 16.11　晶体点阵中晶面 hkl 和倒易点阵中相应结点 P_{hkl} 及 $\boldsymbol{H}_{hkl}$ 关系

(1)晶体点阵中 hkl 晶面在倒易点阵中可以用一点 P_{hkl} 来表示，P_{hkl} 点和原点间联线 OP，$|OP| = |\boldsymbol{H}_{hkl}|$，$\boldsymbol{H}_{hkl}$ 称倒易矢量，它可以分解到三个方向 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 上，

$$\boldsymbol{H}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* \qquad (16.20)$$

它垂直于 hkl 晶面，即 $\boldsymbol{H}_{hkl} \perp (hkl)$ (16.21)

(2)$\boldsymbol{H}_{hkl}$ 的绝对值为

$$|\boldsymbol{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \qquad (16.22)$$

有时为了将比例放大 K 倍也可以取 $|\boldsymbol{H}_{hkl}|=\dfrac{K}{d_{hkl}}$，$d_{hkl}$是$(hkl)$晶面族的面间距．$\boldsymbol{H}_{hkl}$方向由(16.20)式决定．

根据上面关系，任一晶体点阵可以转化为相应倒易点阵，反之，由一个已知倒易点阵可以转化为正点阵，这种转变可以通过图 16.12 说明．

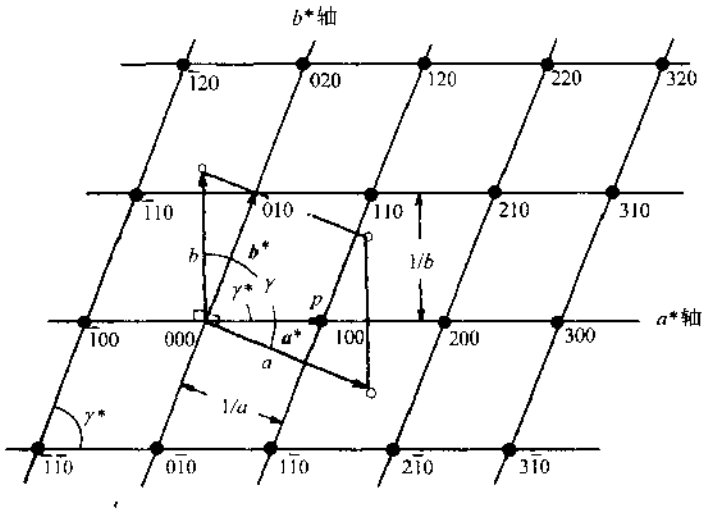


图 16.12　单斜点阵($c\perp ab$)的正点阵(粗黑线)与倒易点阵(细线)关系

$$a^*=\frac{1}{a\sin\gamma},\quad b^*=\frac{1}{b\sin\gamma},\quad c^*=\frac{1}{c} \tag{16.23}$$

图 16.12 是一个普通单斜晶体 ab 平面，其 c 轴垂直图面，图中划出一个晶胞用粗黑线表示，结点用空心圆圈表示，由这个点阵转化而得出一部分倒易点阵，用细实线表示，其结点用黑实点代表，两个点阵具有共同的原点．由图 16.12 可以看出，倒易点阵的结点 P_{100}，P_{010}分别在晶体点阵面(100)(010)的法线上，故其与原点间联线距离长度为

$$|\boldsymbol{H}_{100}|=a^*=\frac{1}{d_{100}}$$

$$|\boldsymbol{H}_{010}|=b^*=\frac{1}{d_{010}}$$

为使 $\boldsymbol{H}_{hkl}$在图中有较方便长度，可将倒易点阵放大 K 倍(表 16.5)，在多数场合取 $K=1$，有时也令 K 等于 X 射线波长．

(3)从图 16.12 还可以看出，倒易点阵 $\boldsymbol{a}^*$，$\boldsymbol{b}^*$及其夹角 γ^*如同晶体点阵中 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 夹角 γ 一样，倒易点阵中相应夹角 α^*，β^*，γ^*分别与原晶体点阵中相应夹角 α，β，γ 互补．倒易点阵和原晶体点阵具有相似的形状，但由原点阵绕原点旋转了一个 90°，其轴比与原晶体点阵的轴比关系为

$$\frac{\boldsymbol{a}^*}{\boldsymbol{b}^*}=\frac{\dfrac{K}{d_{100}}}{\dfrac{K}{d_{010}}}=\frac{\dfrac{K}{a\sin(180-\gamma)}}{\dfrac{K}{b\sin(180-\gamma)}}=\frac{\boldsymbol{b}}{\boldsymbol{a}} \tag{16.24}$$

表 16.5　正点阵与倒易阵换算表

三斜 triclinic	$a^*=\frac{Kbc\sin\alpha}{V},b^*=\frac{Kca\sin\beta}{V},c^*=\frac{Kab\sin\gamma}{V}$ $V=abc(1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma)^{1/2}$ $=2abc\lvert\sin s\cdot\sin(s-\alpha)\cdot\sin(s-\beta)\cdot\sin(s-\gamma)\rvert^{1/2};V^*=\frac{1}{V};2s=\alpha+\beta+\gamma$ $\cos\alpha^*=\frac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma},\cos\beta^*=\frac{\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha},\cos\gamma^*=\frac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}$
单斜 monoclinic	$c\perp ab;a^*=\frac{K}{a\sin\gamma},b^*=\frac{K}{b\sin\gamma},c^*=\frac{K}{c},\alpha^*=\beta^*=90°,\gamma^*=180°-\gamma$ $b\perp ac;a^*=\frac{K}{a\sin\beta},b^*=\frac{K}{b},c^*=\frac{K}{c\sin\beta},\alpha^*=\gamma^*=90°,\beta^*=180°-\beta$
正交 orthorhombic	$a^*=\frac{K}{a},b^*=\frac{K}{b},c^*=\frac{K}{c},\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90°$
四方 tetragonal	$a^*=b^*=\frac{K}{a},c^*=\frac{K}{c},\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90°$
立方 cubic	$a^*=b^*=c^*=\frac{K}{a},\alpha^*=\beta^*=\gamma^*=90°$
六方 hexagonal	$a^*=b^*=\frac{2K}{a\sqrt{3}},c^*=\frac{K}{a},\alpha^*=\beta^*=90°,\gamma^*=60°$
三方 trigonal	$a^*=b^*=c^*=\frac{Ka^2\sin\alpha}{V}$ $V=a^3(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha)^{1/2}$ $\cos\alpha^*=\cos\beta^*=\cos\gamma^*=\frac{\cos^2\alpha-\cos\alpha}{\sin^2\alpha}=-\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}$

表 16.5 中 K 为任意标度常数，由于正点阵与倒易点阵的互易关系，可以把表中有 * 处去掉，把没有 * 的地方加上 * 关系式仍成立.

2. 倒易点阵的应用

(1)倒易点阵的长度

正点阵方向矢量(点阵)表示为 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$，其长度用 a,b,c 表示；倒易点阵方向矢量表示为 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$，其长度用 a^*,b^*,c^* 表示.

根据矢量概念，倒易点阵与其晶体点阵基本关系为

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}=\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}=\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a}=\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a}=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b}=0 \tag{16.25}$$

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}=\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b}=\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}=1 \tag{16.26}$$

根据式(16.25)及(12.26)可以决定 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 三个矢量的方向及其长度. 由式(16.25)知 $\boldsymbol{c}^*$ 和晶体 ab 平面垂直(图 16.13)，同理，$\boldsymbol{a}^*\perp bc,\boldsymbol{b}^*\perp ac$. 而由式(16.26)得出相应长度，

$$a^*=\frac{1}{a\cos\boldsymbol{a}\wedge\boldsymbol{a}^*}$$

$$b^* = \frac{1}{b\cos(\boldsymbol{b},\boldsymbol{b}^*)}$$

$$c^* = \frac{1}{c\cos(\boldsymbol{c},\boldsymbol{c}^*)}$$

又根据图 16.13,令 $\boldsymbol{c}$ 与 $\boldsymbol{c}^*$ 夹角为 δ,可有下面关系

$$\begin{cases} c^* = \dfrac{|\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}|}{(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})\times\boldsymbol{c}} = \dfrac{|\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}|}{V} = \dfrac{|\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}|\sin\gamma}{V}, c^* = \dfrac{1}{d_{001}} \\ b^* = \dfrac{|\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}|}{(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})\times\boldsymbol{b}} = \dfrac{|\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}|}{V} = \dfrac{|\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}|\sin\beta}{V}, b^* = \dfrac{1}{d_{010}} \\ a^* = \dfrac{|\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}|}{(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})\times\boldsymbol{a}} = \dfrac{|\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}|}{V} = \dfrac{|\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}|\sin\alpha}{V}, a^* = \dfrac{1}{d_{100}} \end{cases} \tag{16.27}$$

式中,V 为晶胞体积.

对晶轴均正交的点阵:

$$\begin{cases} a^* = \dfrac{1}{a}, \boldsymbol{a}^* \parallel \boldsymbol{a} \\ b^* = \dfrac{1}{b}, \boldsymbol{b}^* \parallel \boldsymbol{b} \\ c^* = \dfrac{1}{c}, \boldsymbol{c}^* \parallel \boldsymbol{c} \end{cases} \tag{16.28}$$

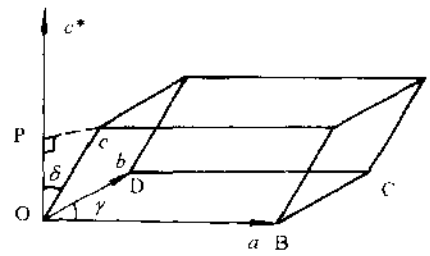


图 16.13 c^* 与 a,b 关系

(2)倒易晶胞体积

基本关系式:$V^* = \dfrac{1}{V}$

V^* 倒易晶胞体积,由图 16.13,OBCD 面积 $= \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\sin\gamma$

故晶胞体积

$$\begin{aligned} V &= \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\sin\gamma\cdot\mathrm{OP} = \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\sin\gamma\cdot\boldsymbol{c}\cdot\cos\delta \\ &= (\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})\times\boldsymbol{c} = (\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})\times\boldsymbol{a} = (\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})\times\boldsymbol{b} \end{aligned}$$

(3)晶面间距

由表 16.4 可知,对于非正交晶系的面间距计算是相当复杂的.倒易格子的应用使问题大大简化,由式(16.22)得

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\boldsymbol{H}_{hkl}|}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} &= |\boldsymbol{H}_{hkl}|^2 = |h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*|^2 \\ &= h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^* + 2lhc^*a^*\cos\beta^* \end{aligned} \tag{16.29}$$

利用式(16.26)及表 16.4 和表 16.5 中各晶系公式,可以推得出表 16.4 中各晶系的晶面间距公式(推导从略).

(4)Ewald 反射球

图 16.14 是著名的 Ewald 反射球,S 为球心(样品位置),以 S 为圆心 λ^{-1} 为半径作圆.入射 X 射线方向 AO,$|\mathrm{AO}| = 2\lambda^{-1}$,$\mathrm{AO}(\mathrm{S}_0)$ 为入射线方向,O 为入射 X 射线 AO 与反射球交点——即原点.SP(S)为衍射方向,与反射球交点 P 为倒易格子点.OP 系平面簇

hkl 的法线方向，即 AP 与晶体点阵平面簇平行，根据(16.22)有

$$|\mathrm{OP}| = |\boldsymbol{H}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

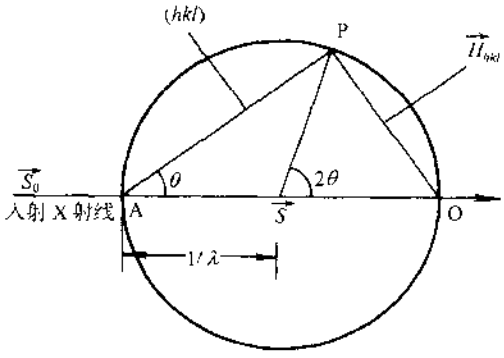


图 16.14　Ewald 反射球

由图 16.14 很方便地导出 Bragg 方程

$$\sin\theta_{hkl} = \frac{\mathrm{OP}}{\mathrm{AO}} = \frac{\dfrac{1}{d_{hkl}}}{\dfrac{2}{\lambda}}$$

则

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda \qquad (16.30)$$

同样，利用图 16.14 及式(26.20)可导出 Laue 方程

$$\boldsymbol{H}_{hkl} = \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* \qquad (16.31)$$

在式(16.31)等式两边分别乘以 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$，即

$$\frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \cdot \boldsymbol{a} = (h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*) \cdot \boldsymbol{a}$$

$$\frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \cdot \boldsymbol{b} = (h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*) \cdot \boldsymbol{b}$$

$$\frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \cdot \boldsymbol{c} = (h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*) \cdot \boldsymbol{c}$$

则有

$$\begin{aligned}(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \boldsymbol{a} &= h\lambda \\ (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \boldsymbol{b} &= k\lambda \\ (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \cdot \boldsymbol{c} &= l\lambda\end{aligned} \qquad (16.32)$$

方程(16.32)是著名的 Laue 方程，要产生衍射，必须同时满足三个方程，其一般表达式是式(16.18).

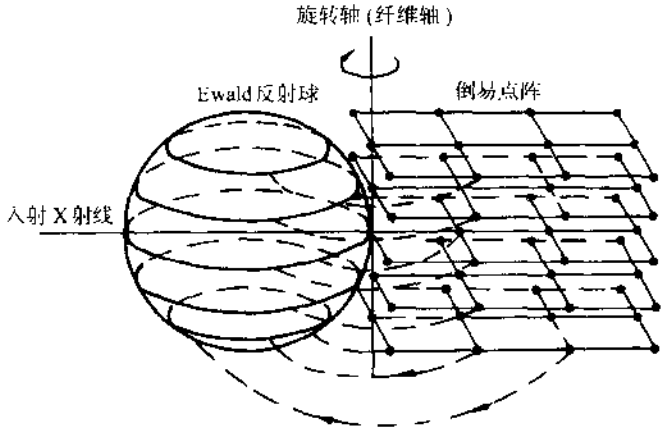


图 16.15　反射球和倒易点阵

利用图 16.15 反射球和倒易点阵可以简明地描绘出聚合物多晶样品(常常是纤维状)衍射的几何图像.当聚合物多晶样品绕纤维轴(c 轴)旋转时,由于样品是由许许多多微晶组成,由微晶的倒易格子点组成的薄片或层状的平面,垂直于旋转轴.旋转的结果,倒易格子平面上点与同一水平面上反射球相撞,可见旋转晶体可增加反射球与倒易点阵相交概率,增加产生衍射条件,形成层线衍射图样(详见下节实验方法).当使用"白色"X 射线时,相当于增加反射球厚度,同样可增加倒易点与反射球相交概率.

§16.3 各种实验方法

依据使用样品不同,可分为单晶法及多晶法;依据对 X 射线记录探测方法不同也可分为照相法和衍射仪(计数器)法.对聚合物结构分析大多数情况是使用多晶材料.采用粉末状晶体或多晶体为试样的 X 射线衍射(无论照相或计数器法)均称粉末法.

§16.3.1 照相法

照相法是用底片摄取样品衍射图像的方法,在高聚物研究中常使用平面底片法、圆筒底片法、德拜-谢乐(Debye-Scherrer)(粉末法).各种照相法都有自己的特点.

1. 平面底片法

最常使用的照相机是平面底片照相机,或称平板照相机(常被误称为 Laue 相机).使用一定波长 X 射线,如 CuK_α 辐射,若使用的是无规取向高聚物多晶样品,所得到的结果为如图 16.16 所示的许多同心圆环,又称为德拜-谢乐环,显然只有入射 X 射线入射到面间距为 d 的原子面网,并满足 Bragg 条件特定的 θ 角,才会引起 n 次反射,此时每个圆环代表一个(hkl)面网,衍射圆轨迹为以入射 X 射线为轴 2θ 为半顶角的圆锥(图 16.16).

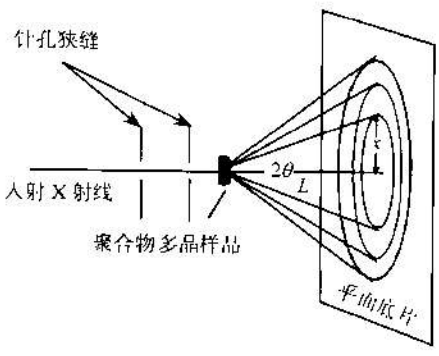


图 16.16 平面底片(平板)照相法

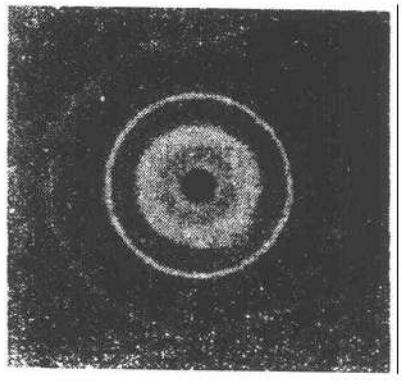


图 16.17 无规则取向 POM(六方)平板图

图 16.17 系无规取向聚甲醛平板图.由图 16.16 得

$$\theta = \frac{1}{2}\mathrm{arctg}\left(\frac{2x}{2L}\right)$$

式中,x 是衍射环半径为测量准确,常测环的直径 $2x$,故有 $2x/2L$ 的关系;L 是样品至底

片间距离.由 Bragg 公式

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\left[\frac{1}{2}\operatorname{arctg}\frac{2x}{2L}\right]} \tag{16.33}$$

d 是衍射平面距离,λ 是入射 X 射线波长.因 POM 属六方晶系,若每个环的指数已知,将测得的每个环 $2x$ 值代入上式,求得 d 后,再代入表(16.4)相应晶系的面间距计算公式中

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + l^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \tag{16.34}$$

可粗略算出晶胞参数,结果列于表 16.6 中.

表 16.6 POM 晶胞参数

hkl	$2x$/mm	d/Å	a/Å	c/Å
100	34	3.86	4.46	—
105	55	2.60	—	17.6
110	68	2.23	4.46	
115	89	1.89	—	17 8

如使用单轴取向样品,沿 POM 纤维轴拉伸,此时微晶 c 轴(纤维轴)沿拉伸方向择优取向,其他轴是无规取向,使用平面底片照相得到入射 X 射线垂直纤维轴的照片(常简称纤维图),由于样品取向,图 16.17 连续对称的衍射圆环在平面底片上退化为弧,随取向程度增加成为斑点,沿着层线排列的弧(或斑点)常常呈双曲线(图 16.18(b)).图 16.18(c)是摄取(a)图的衍射几何排布.

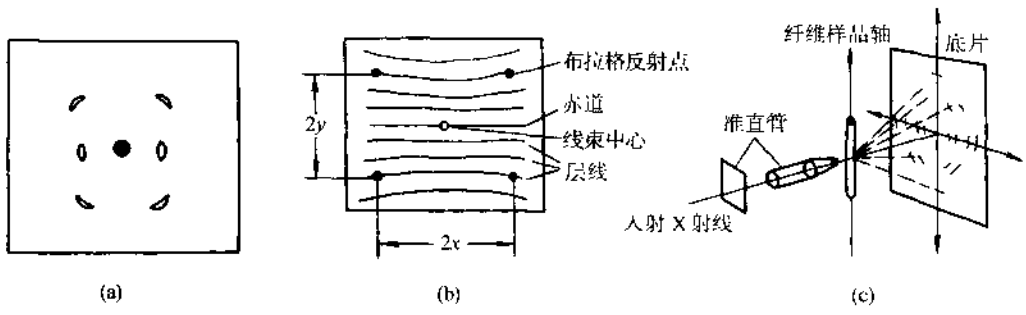


图 16.18

(a)取向聚甲醛平板图;(b)层线示意图;(c)实验几何排布

2. 圆筒底片法(回转晶体法)

底片沿着圆筒相机壁安装(图 16.19(a)),使纤维轴与圆筒形底片轴一致,入射 X 射线垂直于纤维轴,结果得到衍射斑点排列在一些平行直线上(称层线),如图 16.19(b)所示.若纤维是高度取向,应该和绕着纤维轴回转一个单晶体具有相同的效果.但实际上,由于高聚物材料取向不完全衍射斑点沿着德拜-谢乐环形成弧状,这样的图形常称为纤维图(图 16.20).

由于入射 X 射线是垂直于纤维轴,纤维轴和链轴方向一致(常常是 c 轴),根据

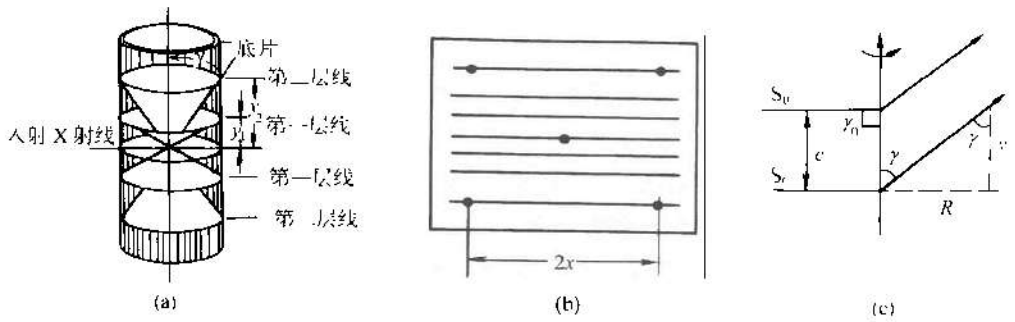


图 16.19　回转晶体形成衍射圆锥(a)，形成层线示意图(b)，纤维周期计算几何(c)

式(16.18)

$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda \qquad (16.35)$$

或

$$c \cdot \cos\gamma = l\lambda \qquad (16.36)$$

式中，l 是层线数，当 $l=0$ 时，圆锥成为一平面与圆筒底片相截，称为赤道线，指数为 $hk0$. 赤道线上面是第一层线，指数为 $hk1$；第二层为 $hk2$；……

由图 16.19(c)得

$$\cos\gamma = y/R \qquad (16.37)$$

R 是圆筒底片半径；y 是直接在底片上测得的层线高，故纤维等同周期

$$c = \frac{l\lambda}{\cos[\operatorname{arccot}(y/R)]} \qquad (16.38)$$

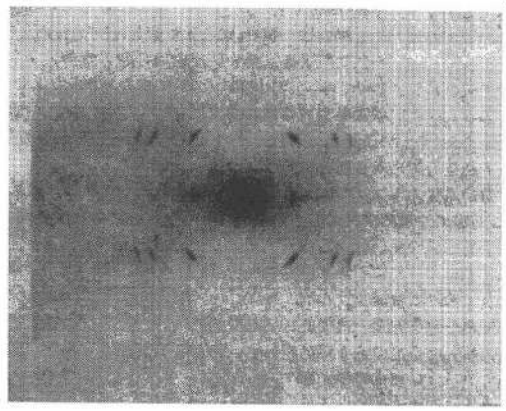


图 16.20　POM 纤维圆筒照片(纤维轴垂直放置)

由图 16.19(b)，16.20 测得 $l=5$ 时，层线 $2y=29\text{mm}$，相机直径 $2R=57.3\text{mm}$，代入(16.38)式，计算得 $c=17.1\text{Å}$.

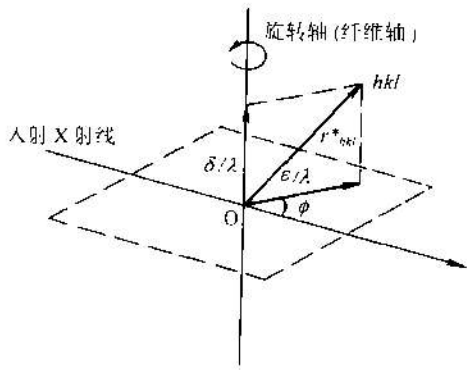


图 16.21　倒易空间 hkl 点的圆筒坐标

由图 16.19(c)的几何关系有

$$c = \frac{l\lambda}{\cos\gamma} = \frac{l\lambda\sqrt{R^2+y^2}}{y} \qquad (16.39)$$

再由图 16.18(b)及图 16.19(b)，底片坐标转化成倒易空间圆筒坐标.

对平板底片

$$\delta = \left(\frac{y}{L^2+x^2+y^2}\right)^{1/2} \qquad (16.40)$$

$$\varepsilon = \left[2-\delta^2-2(1-\delta)^{1/2}\left(\frac{L}{L^2+x^2}\right)\right]^{1/2} \qquad (16.41)$$

对圆筒底片

$$\delta = \frac{y}{\sqrt{R^2 + y^2}}, \quad c = \frac{l\lambda}{\delta} \tag{16.42}$$

$$\varepsilon = \left[2 - \delta^2 - 2(1-\delta)^{1/2}\cos\left(\frac{360^\circ}{2\pi R} \cdot x\right)\right]^{1/2} \tag{16.43}$$

上列各式中，L 为样品至底片距离；x 为 Bragg 出现四个象限中反射点；δ，ε 为倒易格子点的圆筒坐标(图 16.21)；δ/λ 为倒易格子点在 O 层以上的高度(距离)的坐标；ε/λ 为倒易格子点垂直纤维轴(旋转轴)的径向距离.

表 16.7 给出从纤维图测得 Nylon 1010 的 c 方向周期的计算模式.

表 16.7　从纤维图测定 Nylon 1010 的 c 周期长的数据

l	$2y$/mm	$\bar{y}$	y^2	$\sqrt{R^2+y^2}$	δ	$\frac{l\lambda}{\delta}$	$\bar{c}$
7	23.00						
	23.10	11.52	132.60	30.88	0.373	4.134	28.924
10	36.00						
	36.40	18.09	327.25	33.88	0.534	2.888	28.88

3. 德拜-谢乐法

通常所说的粉末法，如不另加说明，均指此法. 此法用单色 X 射线，用本体或模压高聚物试样，当高聚物样品量非常少时，常常用此法. 试样若是本体粉末，可填充入一个 ϕ1.5～2mm 的薄壁玻璃管内，模压板材(无取向)可剪割成 ϕ1mm 左右试样条，将上述制备好的样品安装在照相机中心轴上，使试样旋转时其旋转轴正好与照相机中心轴线一致. 然后在暗室将一窄的照相机底片沿德拜-谢乐相机壁安装(图 16.22(a)，方法有：(b)正装；(c)反装；(d)偏装. 粉末衍射图的形成可用图 16.23(a)说明. a. Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ为前反射($0^\circ < 2\theta < 90^\circ$)同轴圆锥；b. Ⅳ，Ⅴ背反射($90^\circ < 2\theta < 180^\circ$)同轴圆锥.

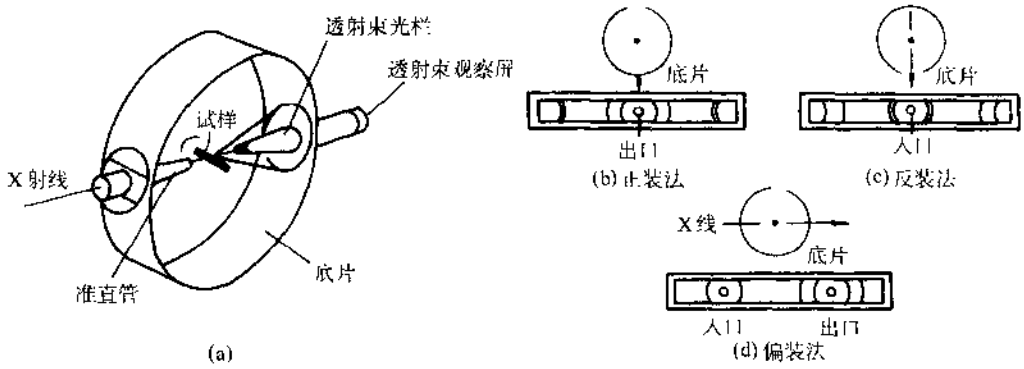


图 16.22　德拜-谢乐相机底片安装法

图 16.23(b)为窄条底片截下 $0^\circ < 2\theta < 90^\circ$ 圆锥弧时的情况. 测出各衍射线对的 4θ 角所对应的弧间距(图 16.23)，可按下式算出各条线的 θ 值，

$$\theta = \frac{S}{4R} \times \frac{360^\circ}{2\pi} = \frac{S}{4R} \times 57.3^\circ = \frac{S}{2}(^\circ) \quad 或 \quad \theta = \frac{S}{2c} \times 180^\circ \tag{16.44a}$$

式中，R 为相机半径；c 为相机周长，$2R = 57.3\text{mm}$，即 $c = 180\text{mm}$，在底片上测得 S 的单位为 mm. 因高聚物微晶尺寸较小，线条宽化，测量时只能读每条线中心值，取多次平均值. 若相机半径 $R - 57.3\text{mm}$，则

$$\theta = \frac{S}{4}(^\circ) \tag{16.44b}$$

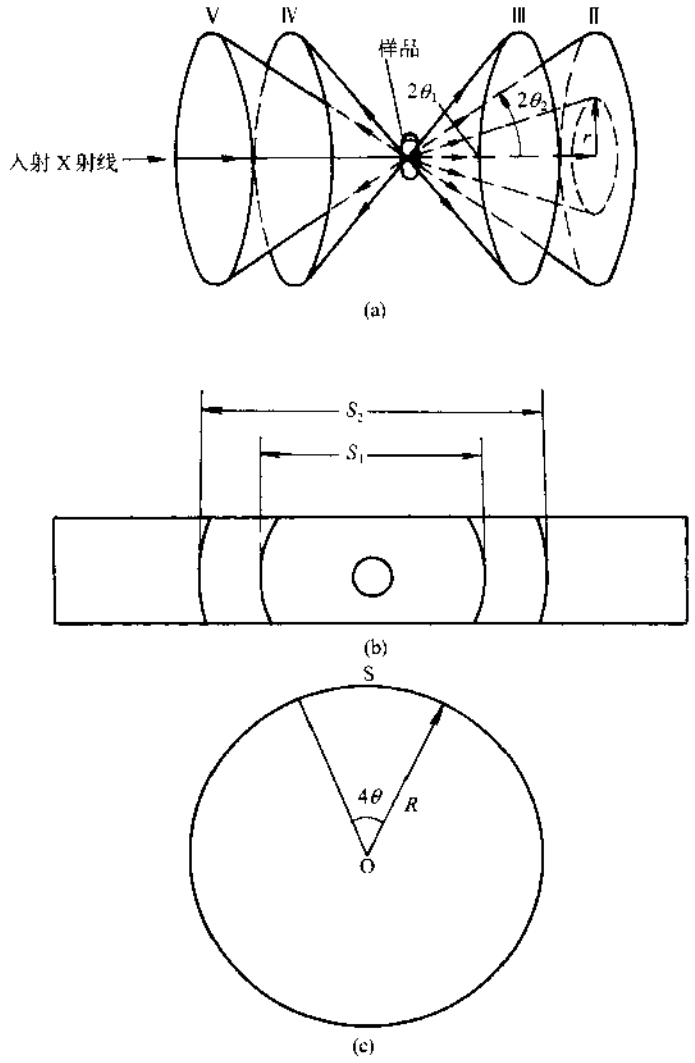


图 16.23　无规则取向高聚物多晶样品粉末图

(a)衍射圆锥形成；(b)无取向 POM 粉末图(本实验室，1965)；(c)4θ 角对应弧

将由 16.44(a)，16.44(b)求出的 θ 值代入 Bragg 公式中，则可求出各衍射线的 d 值.

§16.3.2　衍射仪法

近 30 年来，由于各种辐射探测器的发展和应用，除 SC 外，出现了 PSD(线探测器)，CCD、IP(面探测器)记录衍射强度，在许多领域中已经代替照相法记录多晶样品衍射图.

衍射仪测量具有快速、方便、准确等优点.其组成方框图(图 16.24)由四部分组成:(a)X 射线发生单元;(b)测角仪;(c)X 射线衍射强度检测;(d)计算机控制.测角仪是衍射仪的中心部分,是精确测定衍射角的部件.测角仪的狭缝、检测器以及试样的光学布置如图 16.25 所示.由靶面出来线焦点 X 射线,其长轴方向为竖直,S_1、S_4 为梭拉狭缝,是由一组平行的金属片组成,相邻两金属片间距离为 0.5mm 以下,薄片的厚度约为0.05mm,长约60mm,梭拉狭缝可以限制入射线的衍射束在垂直方向发散度在 3~5°间,而 S_2 发散狭缝、S_3 散射狭缝、S_5 接收狭缝是限制入射 X 射线及衍射 X 射线在水平方向的发散度,散射狭缝 S_3 限制非试样散射的 X 射线进入,仅允许样品表面散射 X 射线通过,使峰与背景比得以改善.衍射 X 射线通过狭缝 S_5 后进入计数管.在测定时,可根据样品的情况选择各狭缝,接收狭缝的宽度,直接影响衍射峰形及强度. 一般测量时可选择发散狭缝 1°,接收狭缝 0.15~0.3mm,满足下面条件时,可得到较满意的衍射图形.

$$T \leqslant \frac{10 \cdot R}{S}\ (\mathrm{s}) \tag{16.45}$$

式中,T 为时间常数;R 为接收狭缝;S 为扫描速度.

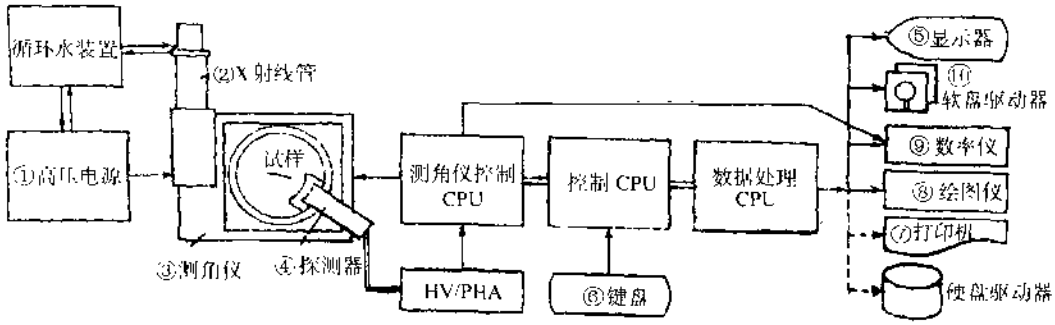


图 16.24 X 射线衍射仪方框图

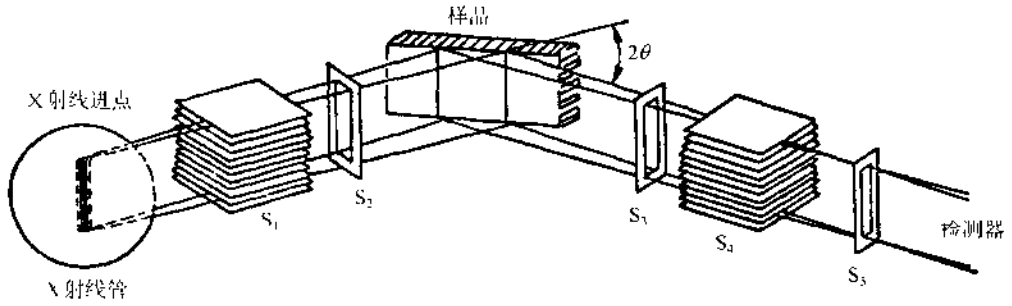


图 16.25 测角仪光学系统

S_1,S_4—梭拉狭缝;S_2—发射狭缝;S_3—散射狭缝;S_5—接收狭缝

取向高聚物板材、薄膜以及纤维等取向度的测定可使用衍射仪附件——纤维样品架(图 16.26).对于板材、薄膜可剪割成小条,直接固定在样品夹上便可.对于纤维样品,先将样品紧密地绕在一个金属架上,然后再放到纤维样品架测角头上(图 16.27(a)),若样

品量过少，可用胶黏结在框架上(图 16.27(b))，再放到测角头上测试。一般衍射仪还附有高低温，极图仪、加热拉伸装置等各式各样不同目的使用的附件。

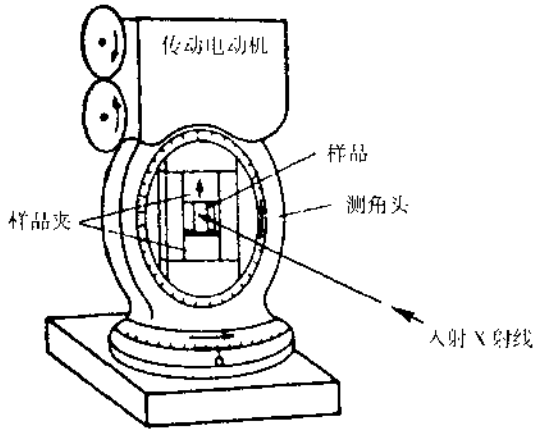


图 16.26　衍射仪测角头纤维样品架

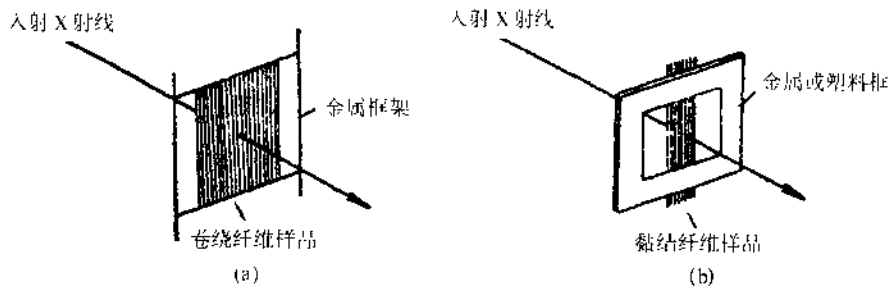


图 16.27　纤维样品的框架

§16.4　高聚物 X 射线衍射图分类

所谓 X 射线衍射图就是用照相法拍摄成衍射图或用衍射仪法记录成衍射图。前面已从不同实验方法叙述了高聚物各种衍射图，现从高聚物衍射图的特征，可大致分类如下。

§16.4.1　回转图(纤维图)

对于拉伸过(直径为 0.1～0.5mm)的纤维使拉伸方向的择优取向轴与回转轴一致，使用圆筒照相机照相，此时不管试样是否转动，均可以得到像图 16.28 和图 16.29 的衍射图。因在这样的结晶高聚物中，沿着择优取向轴(纤维轴)周围，圆筒形地分布着无数微晶，所以尽管试样是静止的，但和回转单晶体方法具有相同效果。高聚物这样的衍射图称为 X 射线纤维图。这种试样称为一轴取向试样，即高聚物试样的一个主轴方向与取向轴(纤维轴)方向平行。从图 16.28 和图 16.29 还可以看出衍射斑点是排列在一些平行直线上(称为层线)。通过原射线(直射线)与底片相交的直线称为赤道线。以下依顺序第一层线、第二层线……(见 §16.3.1)。

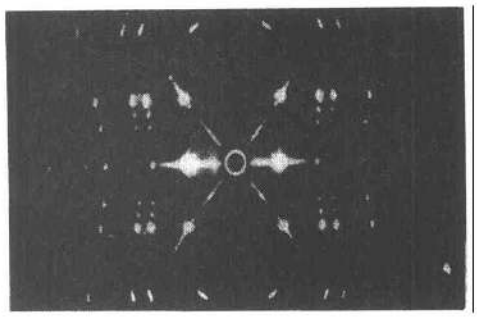


图 16.28　聚氧化四次甲基

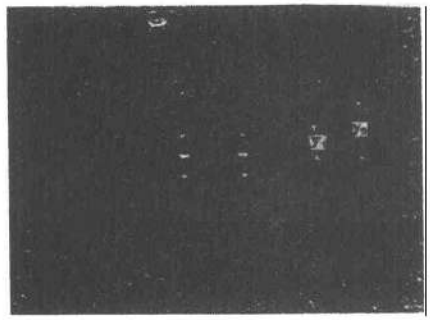


图 16.29　等规聚丙烯纤维回转图

§16.4.2　粉末衍射图

实验时，一般使用单色 X 射线照射高聚物多晶试样，衍射的 X 射线用底片或计数法记录(见§16.3.1 和§16.3.2).

1. 照相法

(1)无规取向高聚物　图 16.30 具有一个或两个弥散环，为非晶高聚物衍射图，如无规立构聚苯乙烯、聚氨基甲酸酯橡胶、聚甲基丙烯酸甲酯等属此类型.

图 16.31 具有一个或两个清晰圆环，为结晶性较差的高聚物衍射图，如聚丙烯腈、聚氯乙烯等属此类型.

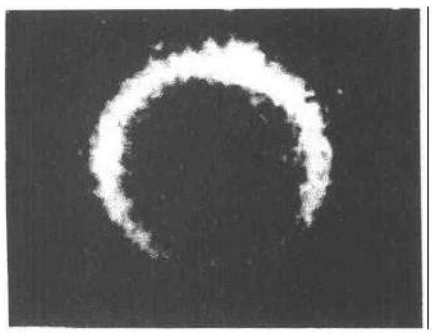


图 16.30　非晶高聚物的 X 射线图

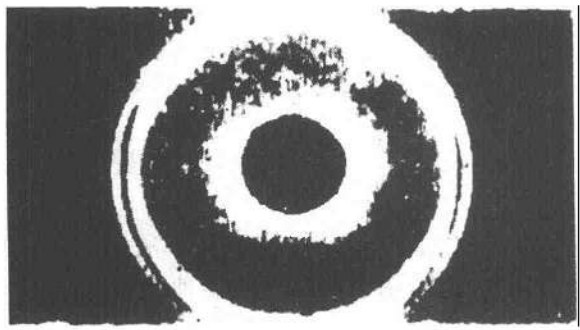


图 16.31　低结晶度高聚物的 X 射线衍射图

图 16.32 具有清晰圆环，为结晶性好的高聚物衍射图，如聚甲醛、聚丙烯、聚乙烯等属此类型.

由图 16.31 及图 16.32 可见，无规取向高聚物的 X 射线衍射图的特点为圆环的分布是对称的. 一般称为德拜-谢乐环.

(2)取向高聚物　非晶高聚物的弥散环集中在两个赤道线上，形成两个弥散斑点，如聚苯乙烯属此类型，见图 16.33.

结晶性较差的高聚物，在赤道线上有明显的弥散点，如聚丙烯腈、聚氯乙烯等属此类

型，见图 16.34.

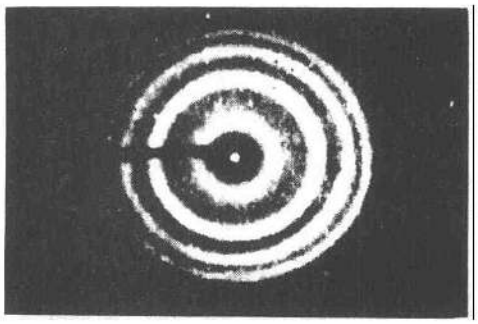


图 16.32　结晶高聚物的 X 射线衍射图

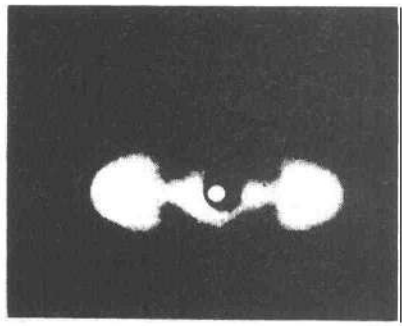


图 16.33　取向非晶高聚物 X 射线衍射图

图 16.35 所示的是结晶较差的高聚物衍射图．显现出的层线，说明沿纤维轴排列着周期性的片层，圆环系非晶物质．

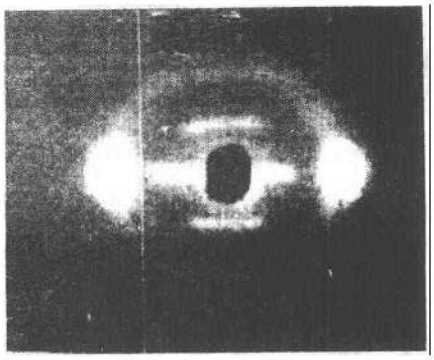


图 16.34　低结晶度取向高聚物的 X 射线衍射图

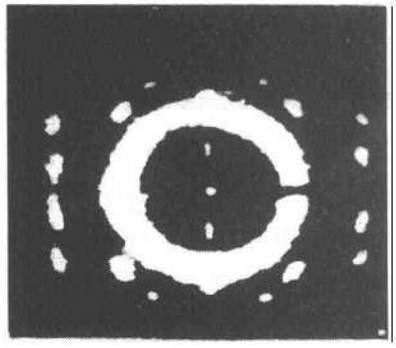


图 16.35　低结晶度取向高聚物的 X 射线衍射图

结晶性较好的高聚物，集中在赤道线上的衍射点很鲜明，如聚乙烯、聚酰胺等属此类型，见图 16.36.

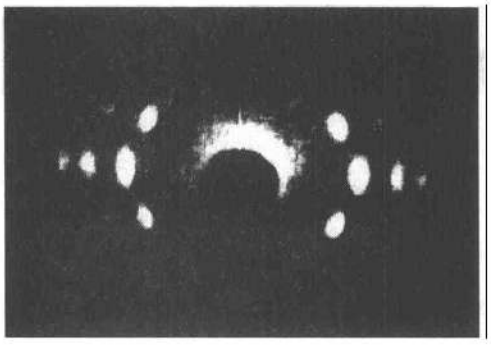


图 16.36　结晶取向高聚物的 X 射线衍射图

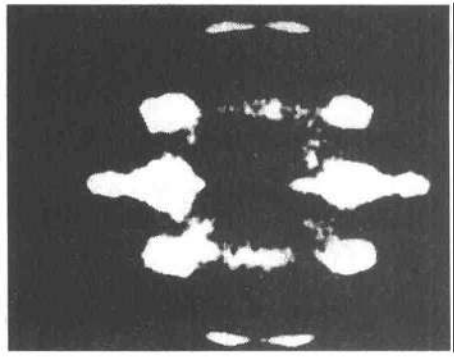
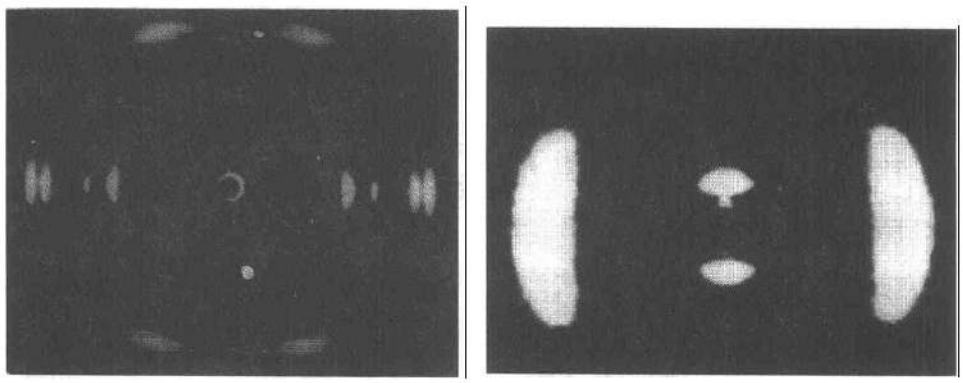
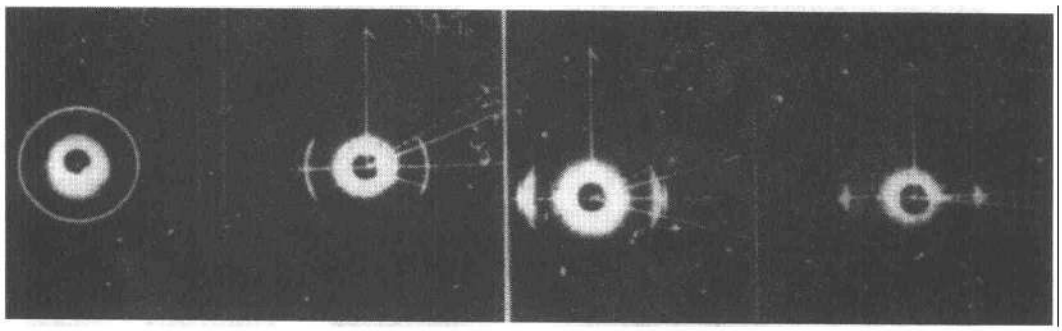


图 16.37　结晶取向具有螺旋构象高聚物的 X 射线衍射图





腈就属此类型.(d)系非晶高聚物的衍射曲线,没有明显的尖锐峰,只有一个"钝峰"的连续强度分布曲线.(e)可以认为是典型半结晶高聚物的X射线衍射图,具有(b)(c)(d)三者的特征.

图16.42系几种非晶高聚物X射线.

图16.43系用不同溶剂抽取的等规立构聚丙烯X射线(CuK_α)衍射谱.

图16.44为低压聚乙烯X射线衍射图.

图16.45为等规立构聚丙烯(CuK_α)图.其中,a系取向聚丙烯,b系无规取向及未经退火的聚丙烯(CuK_α).在图中可以看到取向样品衍射强度有明显增加的趋势(取向可导致某些晶面反射强度增加,也可能促使另一些晶面的反射强度降低,甚至消失).

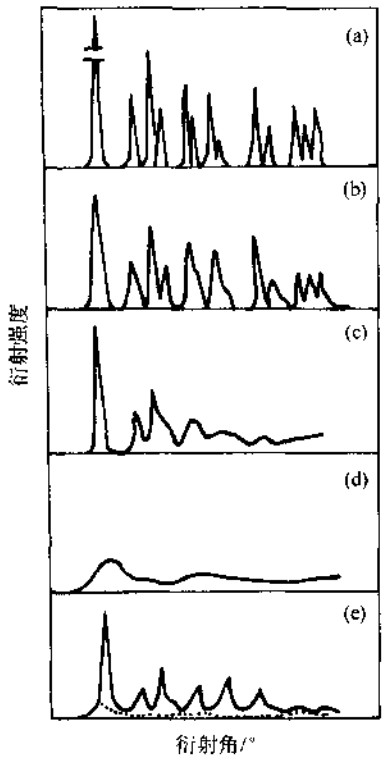


图16.41 不同结构的高聚物衍射图

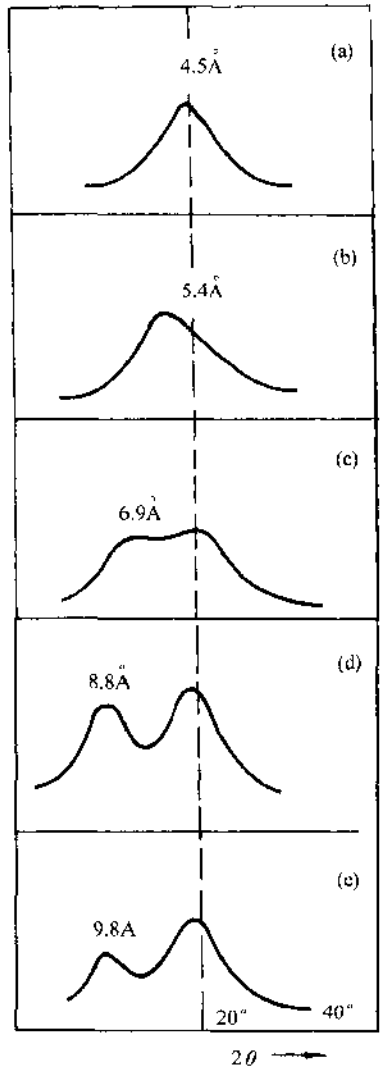


图16.42 非晶聚合物X射线(CuK_α)衍射图
(a)非晶聚乙烯,非晶峰的$d=4.5$Å;(b)聚丙烯,$d=5.4$Å;
(c)聚丁烯-1,$d=6.9$Å;(d)聚戊烯-1,$d=8.8$Å;
(e)聚己烯-1,d 9.8Å

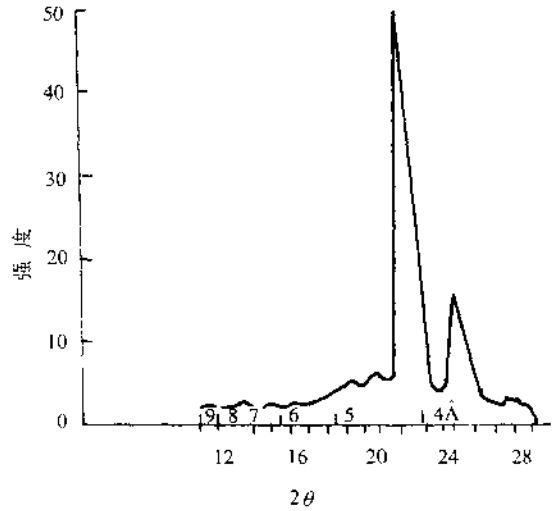


图 16.44　低压聚乙烯(CuK_α)图

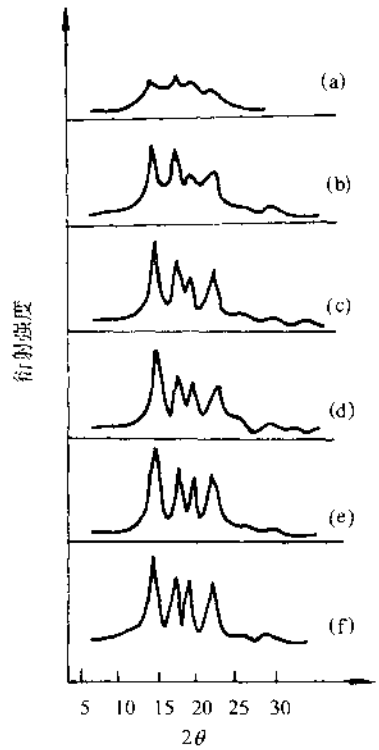


图 16.43　等规立构聚丙烯(CuK_α)图

(a)沸腾戊烷抽出物结晶度 27%，m. p. 115℃；

(b)沸腾己烷抽出物结晶度 36%，m. p. 130℃；

(c)沸腾庚烷抽出物结晶度 52%，m. p. 160℃；

(d)沸腾 2-乙基己烷抽出物结晶度 62%，m. p. 170℃；

(e)沸腾辛烷抽出物结晶度 64%，m. p. 174℃；

(f)辛烷抽提后的残渣结晶度 66%，m. p. 175℃

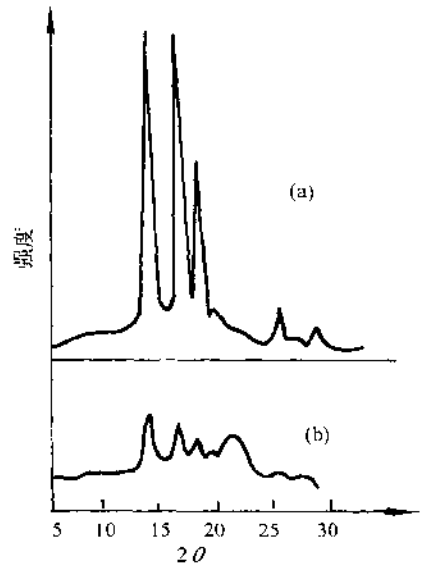


图 16.45　等规立构聚丙烯(CuK_α)图

(a) 取向聚丙烯；(b)无规取向(未经退火)聚丙烯

§16.5 高聚物材料分析鉴定

用 X 射线衍射方法分析鉴定高聚物材料，一般可分为以下几种方法.

§16.5.1 高聚物晶型及有规立构的分析鉴定

用 X 射线对高聚物各种晶型及不同有规立构的鉴定，有其独到之处.举例说明如下.

图 16.46 系等规立构 α、β、γ 晶型的聚丙烯 X 射线衍射图. α-PP 单斜晶系，γ-PP 三斜晶系及 β-PP 六方的主要衍射峰见表 16.8.

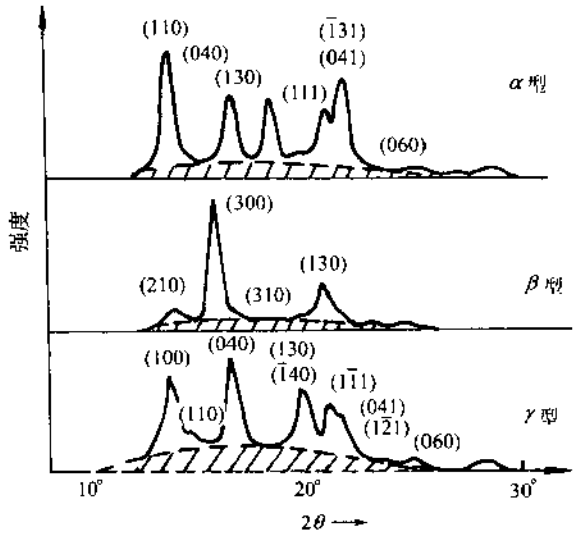


图 16.46 不同晶型聚丙烯的(CuK_α)X 射线衍射图

表 16.8 等规立构 α-PP，γ-PP 及 β-PP 的主要衍射峰

α-PP				γ-PP				β-PP			
/Å	2θ/°	强度	hkl	/Å	2θ/°	强度	hkl	/Å	2θ/°	强度	hkl
6.26	14.16	最强	110	6.37	13.90	很强	100	6.24	14.18	弱	210
5.19	17.08	很强	040	5.29	16.76	很强	040	5.51	16.08	最强	300
4.77	18.60	很强	130	4.42	20.10	很强	130	4.582	19.37	弱	310
							$\bar{1}40$				
4.19	21.20	强	111	4.19	21.20	强	$1\bar{1}1$	4.20	21.15	中强	301
4.04	21.94	很强	$\bar{1}31$	4.05	21.94	强	041	4.13	21.53	弱	400
			041				$1\bar{2}1$				
3.48	25.58	弱	060					3.85	23.10	弱	221

主要差别是：在 α-PP，晶型中有 $2\theta=18.6°$强(130)晶面反射，γ-PP 晶型中则无此衍射峰；但在 γ-PP 晶型中存在着 $2\theta=20.1°$强(130)、($\bar{1}40$)晶面反射，α-PP 晶型中则不存在此衍射峰. β-PP 在 $2\theta=16.08°$存在最强峰(300).

图 16.47(a)系六方聚甲醛($a=7.74$Å，$c=17.35$Å；$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$)；(b)系正交的聚甲醛($a=4.767$Å，$b=7.660$Å，$c=3.563$Å；$\alpha=\beta=\gamma=90°$).

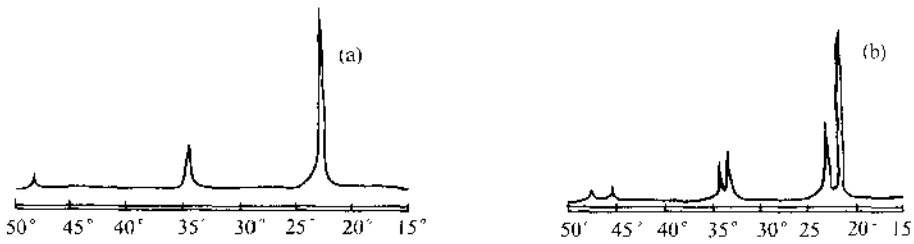


图 16.47

(a)六方；(b)正交聚甲醛 X 射线(CuK_α)图

图 16.48 为不同有规立构顺式-1,4 聚戊二烯的 X 射线(CuK_α)图，以及用 X 射线测得的不同等同周期和链的构象．它们的结构及物理性质比较见表 16.9．

图 16.49 系各种有规立构聚丁二烯的 X 射线衍射图．顺式-1,4 聚丁二烯在室温时是非晶性的．当拉伸 3～4 倍、冷至 -30℃时，X 射线衍射图显现得非常鲜明．各种聚丁二烯的结构分析结果见表 16.10．

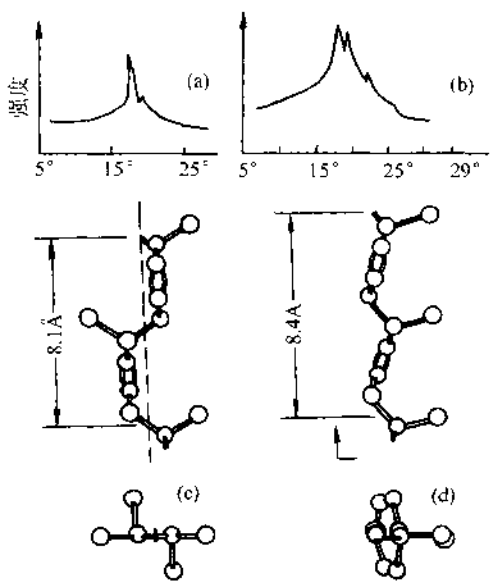


图 16.48 (a)等规立构顺式-1,4 聚戊二烯 X 射线(CuK_α)图；(b)间规立构顺式-1,4 聚戊二烯 X 射线(CuK_α)图；(c)等规立构顺式-1,4 聚戊二烯连的构象；(d)间规立构顺式-1,4 聚戊二烯连的构象

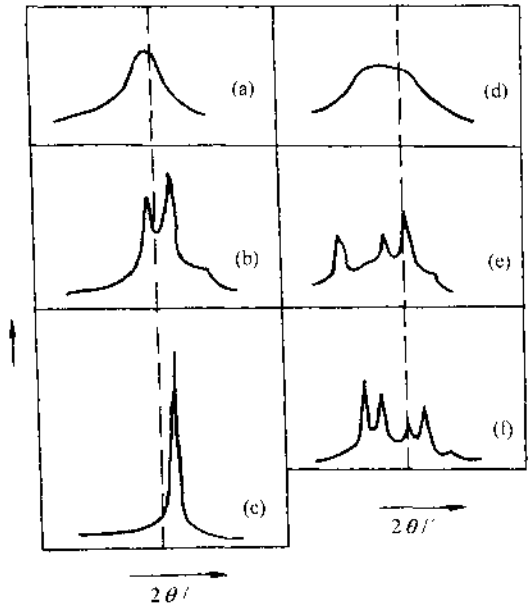


图 16.49 各种结构的聚丁二烯低温(CuK_α)X 射线衍射图

(a)无规-1,4 聚丁二烯；(b)顺式-1,4 聚丁二烯；(c)反式-1,4 聚丁二烯；(d)无规-1,2 聚丁二烯；(e)等规-1,2 聚丁二烯；(f)间规 1,2 聚丁二烯

表 16.9 不同有规立构聚异戊二烯等同周期

聚合物构象	熔点/℃	等同周期/Å	密度/$g \cdot cm^{-3}$
等规	43～47	8.1	0.924
间规	50～53	8.4	0.915

§16.5.2 高聚物物相鉴定分析

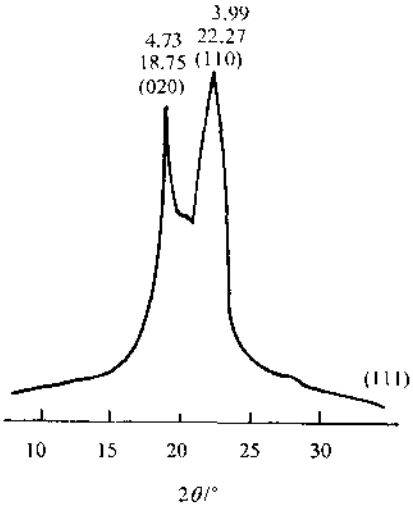
这与低分子物质的物相分析无原则差别，除了可参阅 PDF“粉末衍射卡组”（由 JCPDS 编辑，1992 年以后称为 ICDD）收集的高分子粉末数据外，还可借助标准样品及有关文献所列出的粉末衍射数据．但因高聚物衍射条较少，且又宽阔，还常常受非晶弥散环重叠的影响，给鉴定工作带来困难．因此往往要求助于红外光谱、核磁共振、裂解气相色谱等测试工具．但对一些通用的结晶高聚物材料，如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺类、聚甲醛、聚酯等，可用 X 射线方法鉴定，无需破坏原来的试样，且快速方便．对于定性鉴定一个合成高聚物材料是否结晶，及其和已知材料是否相同，用 X 射线衍射方法测定是一目了然．图 16.50 为一些典型高聚物材料（CuK_α）X 射线图，如用其他靶子则在每个衍射图中标明，图中每个峰标的数值，从下至上依次为 hkl，$2\theta°$及 d/Å 值，A 代表非晶峰．

表 16.10 聚丁二烯结晶结构数据

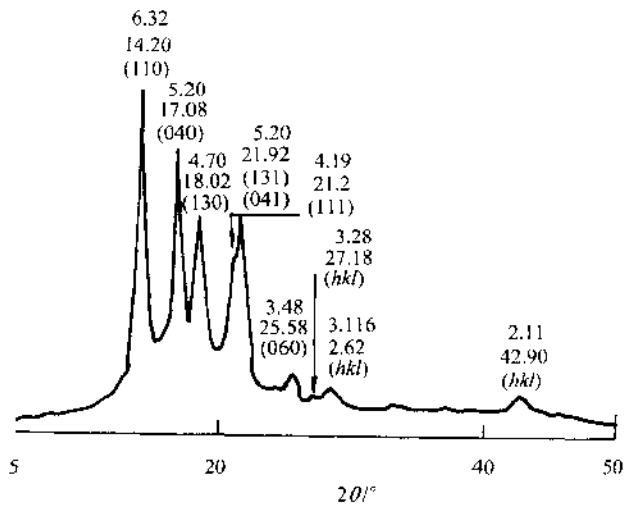
不同结构	等同周期 /Å	等同周期内重复单元数	空间群 晶胞常数 单胞分子链数目	密度 /g/cm³ (X 射线)	熔点 /℃
反式-1,4	4.83	1	单斜，$P2_1/a-C_{2h}^5$， $a=8.63$Å $b=9.11$Å，$c=4.83$Å $\beta=114°$，$N=4$	1.04	96～100
顺式-1,4	8.60	2	单斜，$C2/c-C_{2h}^6$ $a=4.60$Å，$b=9.50$Å $c=8.60$Å， $\beta=109°$，$N=2$	1.01	<－1
等规-1,2	6.50	3	三方，$R3C-C_{3V}^6$ $a=b=17.3$Å，$c=6.5$Å $\gamma=120°$，$N=6$	0.96	154
间规-1,2	5.14	4	斜方，$D_{2h}^{11}-P_{bcm}$ $a=10.98$Å，$b=6.60$Å $c=5.14$Å，$N=2$	0.96	120～125

§16.5.3 高聚物材料中各种添加剂的剖析

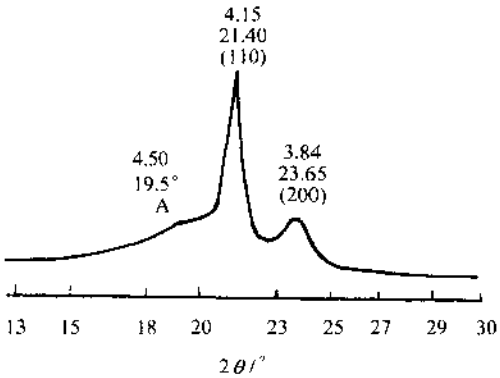
对高聚物材料中各种添加剂的剖析，特别是无机填料，X 射线衍射是不可缺少的手段．它不仅能测定每一组分的状态（结构），而且还能给出各组分是否有同分异构．目前国外应用在高聚物材料中的添加剂，组分复杂、作用广泛、种类繁多，如消光剂、颜料、抗静电剂、降低摩擦系数剂、阻燃剂、充填剂、抗氧化剂、防老剂、结晶成核剂等，其中有的像石墨、有机磷化合物、钛白粉、聚氧化烯烃、石棉、各种金属粉末、云母、滑石粉、高岭土以及废矿渣等，其添加量多至 80％以上，少为万分之几．由此可见，对高聚物材料中的各种添加剂的剖析，除 X 射线衍射外，用有机及无机质谱、红外、等离子体质谱、发射光谱、X 射线荧光分析、化学分离分析等作配合也是必不可少的．



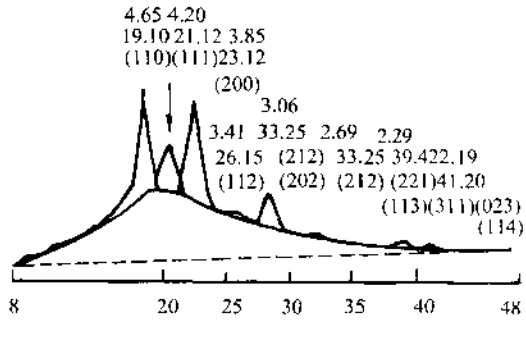
(1)*cis*-1,4-PB,单斜,A 2θ – 19.70°



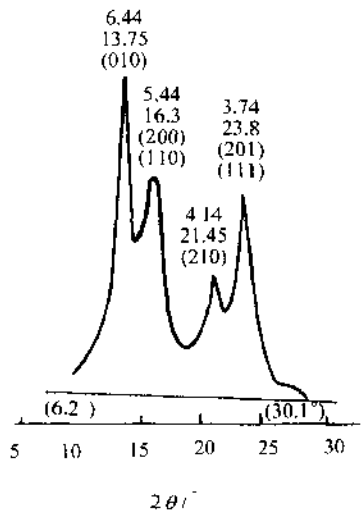
(2)*i*-PP(α-型)单斜,A 2θ – 16.3°



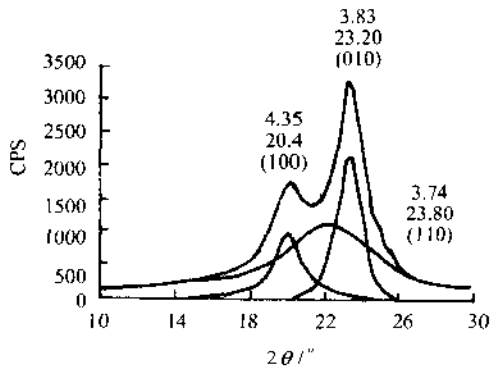
(3)PE,正交



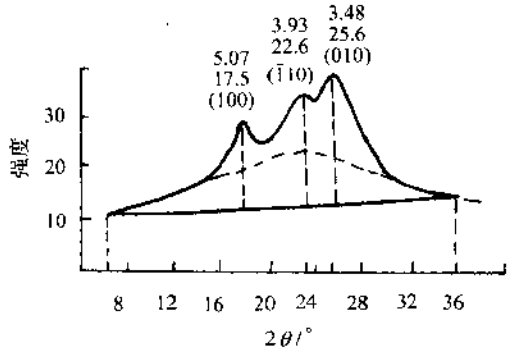
(4)PEEK,正交,A 2θ ≈ 19.50°



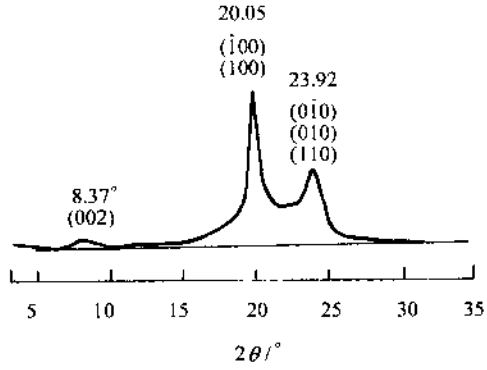
(5)*st*-1,2 PB,正交,A 2θ = 19.4°



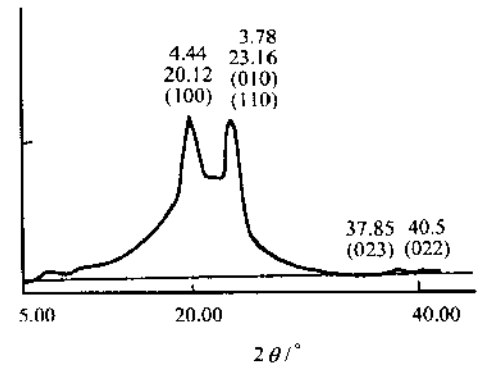
(6)Nylon-66,三斜,A 2θ ≈ 22.0°



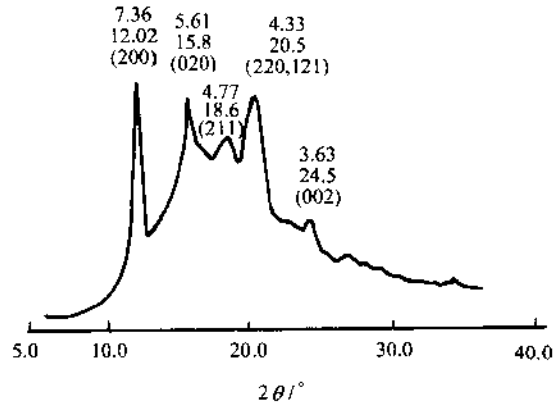
(7)PET，三斜，A $2\theta=23.4°$



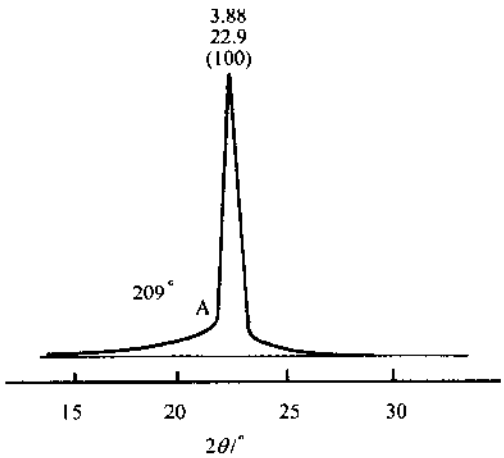
(8)Nylon-1010，三斜，A $2\theta=21.5°$



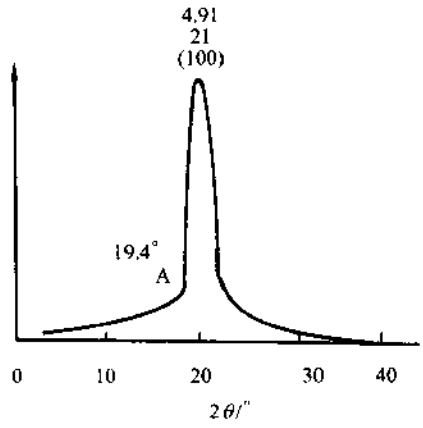
(9)Nylon-11，三斜，A $2\theta=21.85°$



(10)正交，s-PP，A，$2\theta=15.1°$



(11)六方 POM



(12)PTFE 三斜(C_0K_a)

图 16.50　典型高聚物材料 X 射线图

§16.6 多晶X射线衍射方法测定聚合物晶体结构

§16.6.1 高聚物晶体衍射特点

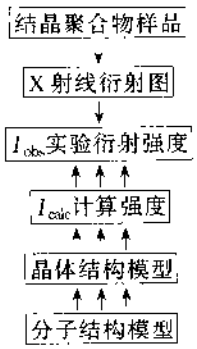
1957年,Keller等人发现许多高聚物可从溶液中生长出高聚物单晶体(0.1μm～数微米).直到今天,由合成聚合物获取单晶体仍在这个数量级范围.但这个尺寸及其形态、结构,只能用电子显微镜和电子衍射法研究,不适于X射线衍射用.高聚物晶体X射线衍射至少有下列几个特点:

(1) 至今尚未能培养出0.1mm以上聚合物单晶(蛋白质高分子情况例外),一般采用多晶或单轴、双轴取向聚合物材料.

(2) 衍射角(2θ)增加,衍射斑点增宽,强度下降.聚合物晶体共存有晶区及非晶区,微晶(crystallite size)尺寸一般(<30nm).

(3) 取向后衍射点(环)成为分立的弧.

(4) 独立反射点少(10～几十个),无低分子解晶体结构的成熟方法可循.一般只能使用尝试法 (trial and error method).



§16.6.2 高聚物晶体结构分析方法

目前获得有关高聚物链堆砌、链排列、分子间相互作用本质、以及晶体结构参数等,都是使用高聚物多晶材料(纤维,薄板等),基本是使用尝试法,测定步骤如左框图所示.对于低分子单晶体的结构测定,由于重原子法、直接法、以及其他统计方法的应用,这种尝试法已大有不必要趋势.其中箭头向上、下的数目表示了过程的复杂情况.

目前,聚合物晶体结构分析基本理论及实验方法虽不能遵循使用低分子单晶体结构分析成熟理论及方法,但大有可借鉴之处,从下面简介便可见一斑.

X射线单晶体结构分析的理论是以晶体的衍射结构因子 F_{hkl} 和晶体电子云密度分布的如下函数关系为基础的:

$$F_{(hkl)} = \phi\rho(x_j y_j z_j) = \sum_j^n f_j \exp 2\pi i\left(\frac{hx_j}{a} + \frac{ky_j}{b} + \frac{lz_j}{c}\right) \tag{16.46}$$

$$\rho_{(xyz)} = \phi^{-1}F_{(hkl)} = \frac{1}{V}\sum_{h=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=-\infty}^{+\infty}\sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{(hkl)} \cdot \exp\left[-2\pi i\left(\frac{hx_j}{a} + \frac{ky_j}{b} + \frac{lz_j}{c}\right)\right] \tag{16.47}$$

这里,n 为晶胞中原子数目;F_{hkl} 代表衍射指标为 hkl 的结构因子;$\rho_{(xyz)}$ 代表衍射晶体电子云密度;x_j, y_j, z_j 代表第 j 个原子在晶胞中的坐标;ϕ 及 ϕ^{-1} 分别代表傅里叶的正和逆变换.从式中可知,结构因子是由晶体结构决定的,即由晶胞中原子的种类和原子的位置决定.原子的种类由原子散射因子 f_j 表示,衍射 hkl 的衍射强度 $I_{(hkl)}$ 正比于 $F_{(hkl)}$ 和它的共轭复数 $F^*_{(hkl)}$ 的乘积,即

$$I_{(hkl)} = K \cdot F_{(hkl)} \cdot F^*_{(hkl)}$$

式中，K 为常数，它和所用晶体及具体实验条件有关.

由于从实验求得的衍射强度中一般只能引出结构振幅数据，位相角数据一般不易直接从强度数据中获得，这就是结构测定工作的主要困难.详细过程可参照有关专著.

在实际工作中，尤其是对测定单晶体结构以外的内容而言，在大多数情况下，只测定 X 射线衍射强度即可.衍射强度的测定方法分成照相法和衍射仪法两种.照相法有利于了解衍射图的全貌，衍射仪法有利于定量测定衍射强度.

聚合物晶体结构测定工作一般分为三个步骤：(1)单胞常数及空间群的确定；(2)单胞内原子或分子数的确定；(3)单胞内原子坐标的确定.这些步骤与测定低分子情况无本质差别.但在(2)中所谓的分子数，对高聚物而言，就是化学结构重复单元数.

1. 圆筒底片法

先考虑采用由纤维照片确定单胞的方法，然后根据纤维照片层线间距，即可确定沿纤维轴方向的纤维周期 I——沿分子链方向的结晶主轴长，习惯上称为等同周期(identical period).由图 16.51 及式(16.48)可以计算 I 值.

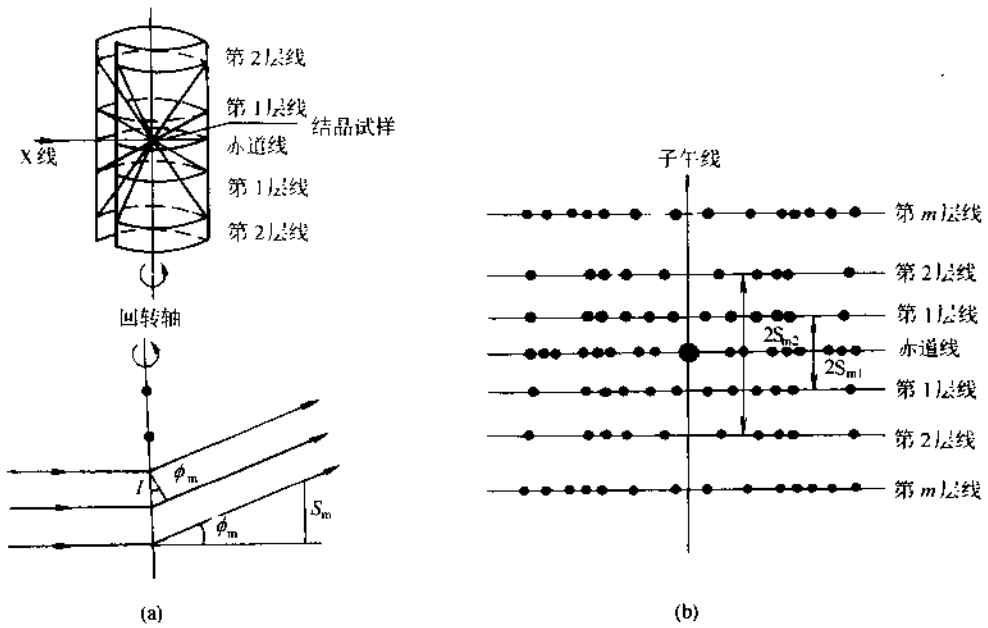


图 16.51 回旋晶体法和等同周期的测定

$$I\sin\phi_m = m\lambda, m = 0,1,2,3 \qquad \phi_m = \mathrm{arctg}\left(\frac{S_m}{R}\right) \tag{16.48}$$

其中：ϕ_m 为 m 层线的仰角；S_m 为底片上从赤道线至 m 层线距离；R 为圆筒照相机半径.

其余 5 个常数可用尝试法决定.从照片各衍射点的位置可求得 θ 角(布拉格角)，$2\sin\theta$ 或 d_{hkl} 值可由布拉格公式算得，由这些数值可以确定单胞的大小和形状，例如正交晶系($a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$)

$$\left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 = \left(\frac{k}{b}\right)^2 = \left(\frac{1}{c}\right)^2 \tag{16.49}$$

由式(16.49)求出所有满足实验测得的 d 值的米勒指数的晶胞常数.若 c 为纤维轴，c 和 l 为已知.得到各衍射点的米勒指数的时候，某种米勒指数表现出系统不出现，这种现象称为消光规律.这种现象是由晶胞内原子排列对称性所引起.由晶体对称性及消光规律可确定空间群.消光规律与空间群的对应关系，可查阅"T. Hahn Edited, International Tables for X-ray Crystallography Vol. A,1983".

2. 单胞内化学重复单元数目的确定

单胞内化学重复单元数目 L 和密度 ρ_c 的关系如下：

$$\rho_c = \frac{ML}{N_A V},\quad L = \frac{\rho_c \cdot V \cdot N_A}{M} \tag{16.50}$$

其中，M 为化学结构单元分子量；N_A 为 Avogadro 常量；6.23×10^{23}/mol；V 为单胞体积；ρ_c 为完全理想结晶聚合物密度(由晶胞参数计算得到).

但由于完全结晶高聚物 ρ_c 往往比由实验测得的密度 ρ 值大，故由实验求得的 ρ_c 代入(16.50)式后，所求得的 L 值往往略偏低.

3. 单胞内原子位置的确定

为了确定单胞内原子位置，衍射强度数据的收集是非常必要的.衍射强度 $I_{(hkl)}$ 是由 $F_{(hkl)}$ 所决定，或者说是正比于 $|F_{(hkl)}|^2$ 值.由(16.46)式可知 $F_{(hkl)}$ 值为

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j \exp\left[2\pi i\left(h\frac{x_j}{a} + k\frac{y_j}{b} + l\frac{z_j}{c}\right)\right]$$

而

$$I_{(hkl)} \propto |F_{(hkl)}|^2 = k \cdot F_{(hkl)} \cdot F^*_{(hkl)}$$

f_j 称原子散射因子(或称原子结构因子)，系单胞内第 j 个原子的散射因子，它与原子内电子数目分布及散射角有关.因此原子越重，f 就越大.所谓原子坐标，即电子云的重心位置.电子云密度分布 $\rho_{(xyz)}$，用傅里叶级数表示为

$$\begin{aligned}\rho_{(xyz)} &= \frac{1}{V}\sum\sum_{-\infty}^{+\infty}\sum F_{(hkl)}\exp\left[-2\pi i\left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c}\right)\right]\\ &= \frac{1}{V}\sum\sum_{-\infty}^{+\infty}\sum |F_{(hkl)}|\cos\left[2\pi\left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right) - \alpha_{(hkl)}\right]\end{aligned} \tag{16.51}$$

其中，V 为单胞体积；$\alpha_{(hkl)}$ 为位相角.

前面已经谈过衍射强度的测定有照相法和衍射仪法.前者系根据底片上衍射点黑度求得.由式(16.51)可知，如果 $F_{(hkl)}$ 值已知，电子云密度分布即原子坐标可以求得.实验强度经若干修正后的平方根值则等于 $|F_{(hkl)}|$ 值.由此可见，从实验求得的仅仅是 $F_{(hkl)}$ 的绝对值，而相位角的问题还不能得知.故从实验测得的强度不能直接求得 $\rho_{(xyz)}$.解决相角的方法可用重原子法或直接法等多种方法，可以先解决部分(例如 10%)强度较大的衍射的相角，通过电子云密度函数的计算，求出其他衍射的相角.由式(16.46)可知，$F_{(hkl)}$ 与原子坐标有关.假定求得的原子坐标值合理，则由此计算出的 $|F_{cal(hkl)}|$，应与实验值 $|F_{obs(hkl)}|$ 相一致.尝试法所求得的结构正确与否，可用偏离因子(R 因子)作大致判别的标准.

$$R/\% = \frac{\sum \left| |F_{obs(hkl)}| - F_{cal(hkl)} \right|}{\sum |F_{obs(hkl)}|} \times 100\% \qquad (16.52)$$

这是结构分析的最后精度，对复杂的低分子化合物，R 为 10% 左右；简单组成的化合物，为 4% ～6%；高聚物为 15% 左右，一般即可认为求得的结构是正确的。表 16.11 列出了 R 因子的例子。

若实测值 $F_{obs(hkl)}$ 与计算值 $F_{cal(hkl)}$ 完全符合时，则计算出的位相角 $\alpha_{(hkl)}$ 可看作是正确的位相角。由式(16.51)得知位相角后，可计算出电子云密度，从而原子坐标亦可求得。再根据化学知识、晶体对称性及一切可利用的线索，可以假设出初步的试探模型。

表 16.11　几个偏离因子(R 因子)例子

化合物(头一个为低分子)	所决定因子数[1]	衍射点数	R/%
氯化乙烯	3(0)	365	4.8
环丙烷-1,1-二羧酸	30(12)	1669	4.9
对乙氧基苯甲酸乙酯	18(8)	1460	9.3
聚乙二酸乙酯酯	12(6)	67	19
聚 α-苄基乙酸	5(1)	80	13
聚甲醛[2]	4(2)	95	8.8

1)括号内为氢原子数目。

2)由三聚甲醛固相聚合得到单晶状聚甲醛

图 16.52 是用圆筒照相机摄取的取向聚乙烯试样的纤维图，可以看到，上下为第一层线衍射。根据这个层线和赤道线之间的距离，使用公式(16.48)，就可求出纤维的周期

$$c = 0.2534\text{nm}$$

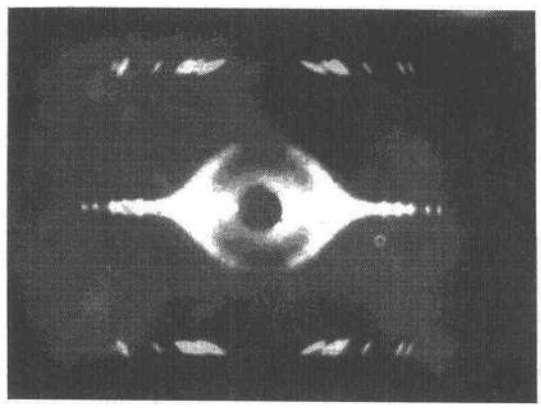


图 16.52　取向聚乙烯试样的纤维图
(圆筒照相机，纤维轴上下方向，X 射线垂直纤维轴)

无取向聚乙烯 X 射线衍射图和饱和碳氢化合物非常相似，二者的结晶结构也相雷同，Bunn 参考了饱和碳氢化合物后，根据尝试法，可对赤道线及各层线进行指标化(结构列在表 16.12 中)，由此得到聚乙烯晶胞常数(正交晶系)：

$$a = 0.740\text{nm}, \quad b = 0.493\text{nm}, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

表 16.12 中面间距的计算值是由上述晶胞常数以公式(16.49)计算求得。从表中可以

看到试样值和计算值很一致.至于每个单胞中含有多少个化学重复单元—CH_2—可从其与密度的关系(公式 16.50)求得,若结晶的密度为 ρ_c,则

$$L = \frac{\rho_c \cdot V \cdot N_A}{M}$$

表 16.12

晶面间距/Å		*hkl* 衍射			其他晶面衍射		
测定值	计算值	指数	测定强度[1]	计数强度	指数	测定强度[1]	计算强度
4.106	4.102	110	4400	4400			
3.696	3.696	200	1160	1165			
2.964	2.956	210	35	48			
2.467	2.467	020	100	226			
2.346	2.340	120	(10)	18			
2.252	2.254				011	105	73
2.202	2.203	310	100	248			
2.162	2.156				111	75	48
2.088	2.089				201	140	94
2.063	2.050	220	70	175			
1.925	2.924				211	70	60
1.846	1.848	400	(5)	41			
1.720	1.720	320,410	(5)	56	121	20	161
1.665	1.663				311	10	134
1.598	1.596	130	(2)	28	221	(3)	35
1.499	1.502	230	(1)	20			
1.434	1.435	510	(0)	9	321,411	(3)	(56)
1.381	1.379	330	(0)	9	031	(2)	67
1.294	1.292				231	(2)	89
1.267	1.267	520	(0)	28	002	(3)	36
1.237	1.236	040,600	(0)	1	511	(2)	103
1.210	1.210				112	(5)	108
1.123	1.127				022	(<1)	34
1.098	1.098	530			312	(1)	61

1)括号内数据系目测强度,其他数据用光度计测定.

其中,L 为单胞内所含化学重复单元数目;M 为化学结构单元分子量;N_A 为 Avogadro 常数;V 为单胞体积.将聚乙烯由实验测得的 $\rho = 0.970 g \cdot cm^{-3}$,代入上式,得

$$L = \frac{0.970 \times 7.40 \times 4.93 \times 2.53 \times 10^{-24} \times 6.023 \times 10^{23}}{14.024} = 3.84 \approx 4$$

L 必须是整数.对聚乙烯,若取 $L = 4$ 计算,则 $\rho_c = 1.01 g \cdot cm^{-3}$.此值之所以大于实验值,因为在实际聚乙烯结晶中,不仅包含着分子链有序折叠晶区,还包含着分子链无序非晶区.根据消光规律可以确定空间群.此后进一步求算原子坐标,再由原子坐标值可计算出聚乙烯各峰的衍射强度.实验尝试法可使实验值与计算值尽可能一致(表 16.12).使用图 16.54 可计算出原子坐标值.图 16.53 为聚乙烯结晶结构模型.因 X 射线的衍射,仅仅是原子中的电子作用,从 X 射线衍射强度的测定结果,根据傅里叶级数变换可求得电子云密度状态分布图(图 16.54).由图 16.53 可知,聚乙烯为平面锯齿型分子,分子链

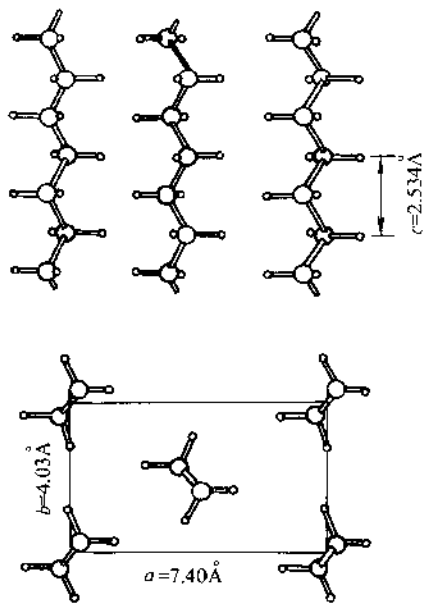


图 16.53　聚乙烯结晶结构

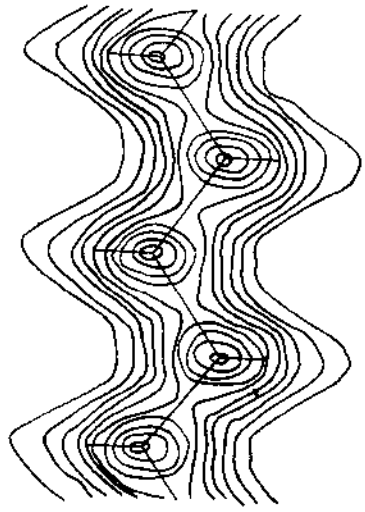


图 16.54　聚乙烯电子云密度分布

分别通过单位格子棱角及格子中央.聚乙烯平面锯齿型与 bc 面成 41°角倾斜，C—C 键长为 0.153nm，C—C—C 键角为 112°，锯齿的等同周期 $I=0.253$nm.综上所述，高聚物结晶结果的解析与结晶的低分子物质相比，反射点数目较少，测定空间群及计算电子云密度分布困难较多.但是由于其结构单元的重复性，是沿着链方向以共价键结合的链状高聚物，当测得纤维等同周期后，再来推测分子晶体结构是完全可能的.

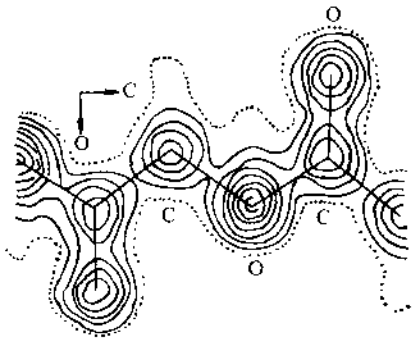


图 16.55　聚 α-羟基乙酸电子云密度图

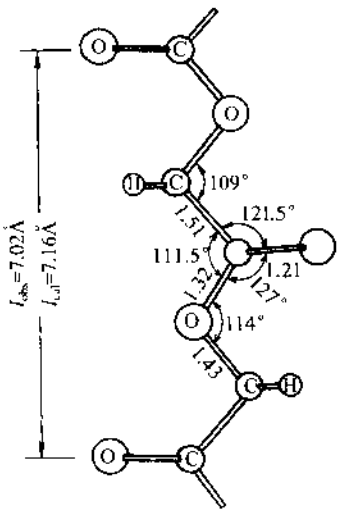


图 16.56　聚 α-羟基乙酸的纤维周期

图 16.55 系聚 α-羟基乙酸电子云密度分布图.图 16.56 系聚 α-羟基乙酸等同周期，

实验测得纤维周期为0.702nm. 如分子链以平面锯齿状结构伸展(图16.56)和以两个化学结构单元为立体重复单元，则计算得到纤维周期为0.716nm，这与实验结果几乎一致.

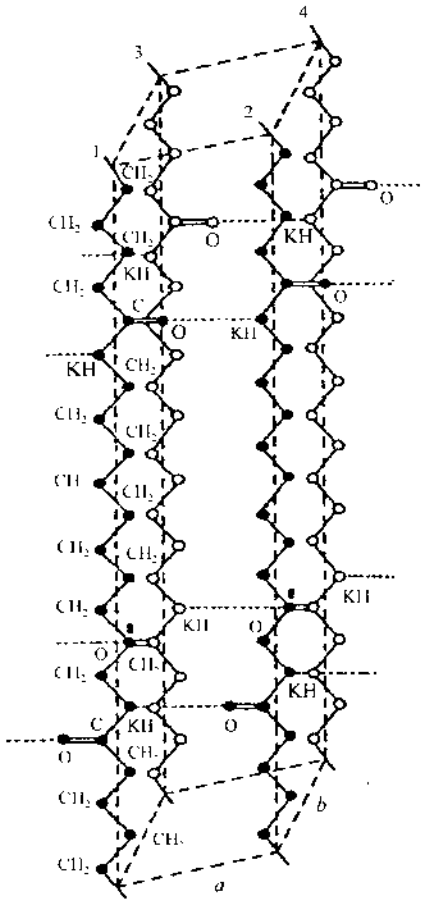


图16.57 Nylon-1010晶体结构
[Mo, Zhisheu et al., Polym. Int. 30. 53(1993)]

表16.13 Nylon-1010观察和计算的衍射强度与面间距

n	hkl	I/I_0	I/I_c	d_0	d_c
1	100,100	50	21	4.437	4.363
2	010,010	44	50	3.720	3.724
3	002	13	5	10.272	10.385
4	014	11	2	2.386	2.390
5	214	10	1	2.417	
6	115	10	0	2.220	
7	203	9	1	2.013	
8	110	8	24	3 693	3.660
9	220	8	6	1.832	1.830
10	205	6	1	1.846	
11	125	5	1	1.760	1 760
12	115	3	2	1.749	
13	216	3	1	1.303	

表16.14 Nylon-1010的原子坐标

原子	x	y	z
C_1	0.388	0.036	0 036
C_2	0.586	−0.032	0.084
C_3	0.380	0.035	0.129
C_4	0.582	−0 027	0.175
C_5	0.362	0.031	0.303
C_6	0.586	−0.029	0.345
C_7	0.359	0.036	0.389
C_8	0.619	−0.036	0 432
C_9	0.393	0.037	0.475
C	0.359	0.039	0.219
O	0.102	0.020	0 230
N	0.592	−0.035	0.261

表16.15 键长/nm

O—C	0.1260	C_3—C_4	0.1557	C_6—C_7	0 1559
N—C	0.1550	C—C_4	0.1561	C_7—C_8	0 1693
C_1—C_2	0.1567	C_5—N	0.1549	C_8—C_9	0.1553
C_2—C_3	0.1557	C_5—C_6	0.1560	C_9—C_9'	0.1701

表16.16 键角/°

C_1—C_2—C_3	110.7	C_4—C—N	98 9	C_5—C_6—C_7	100.2
C_2—C_3—C_4	109.6	C—N—C_5	96.5	C_6—C_7—C_8	96.9
C_3—C_4—C	105.8	N—C_5—C_6	99.0	C_7—C_8—C_9	97.2

§16.7 聚合物材料结晶度

聚合物系部分结晶或非晶.前者如 PE、PET、PP 等,后者如无规立构 PS、PMMA 等,部分结晶聚合物习惯上称为结晶聚合物,结晶度是表征聚合物材料的一个重要参数,它与聚合物许多重要性质有直接关系. 随着聚合物材料日益广泛被应用,准确测定聚合物这个重要参数越来越受到人们的重视.目前在各种测定结晶度的方法中,X 射线衍射法被公认具有明确意义并且应用最广泛.本文将重点介绍此方法.

§16.7.1 结晶聚合物结构模型

1. 樱状胶束模型

对结晶聚合物分子链在晶体中的形态,早期用"经典两相模型"——樱状胶束模型(fringed micelle model)(图 16.58)解释.这个模型的特点是结晶的聚合物分子链段主要属于不同晶体,即 1 个分子链可以同时穿过若干个晶区和非晶区,分子链在晶区中互相平行排列,在非晶区相互缠结卷曲无规排列.这个模型似乎解释了早期许多实验结果,受到高分子科学工作者近 30 年的偏爱.

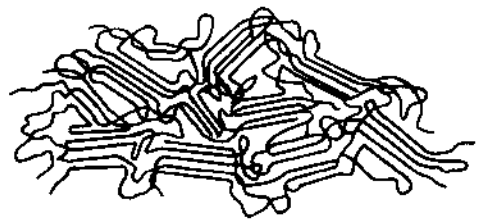


图 16.58 结晶聚合物樱状胶束模型

2. 插线板模型

20 世纪 60 年代初,Flory 等提出"插线板"模型(switchboard model),与 Keller 等的邻位规则折叠模型(图 16.59(a))相比,此模型主要特点是组成片晶的杆(stem)为无规连接.即从一个片晶出来的分子链并不在其邻位处回折到同一片晶,而是在非邻位以无规方式再折回,也可能进入另一片晶(图 16.59(b)).

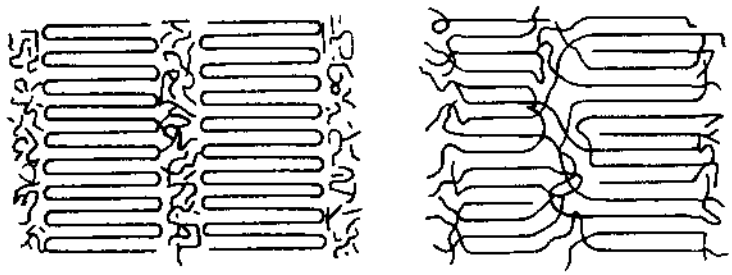


图 16.59 结晶聚合物分子链折叠模型
(a)邻位规则折叠;(b)非邻位无规折叠

3. 结晶-非晶中间层

随着对聚合物结晶结构研究的深入,"两相模型"结构已不能满意解释聚合物的结晶

结构，已证明在 PE 的晶区与非晶区间存在一个过渡区(transition zone)，或称中间层(中间相)(interphase)(图 16.60).

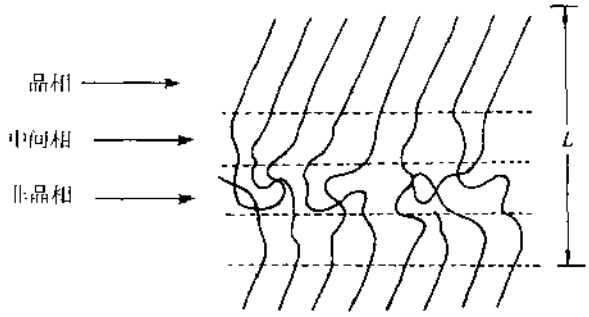


图 16.60 结晶聚合物结晶-非结晶中间层示意图

不久前，Flory 等从统计力学出发，将晶格理论应用到高分子界面，指出半结晶聚合物片层间存在一个结晶-非晶中间相(crystal-amorphous interphase). 中间相的性质既不同于晶相，也不同于非晶相(各向同性)，即高聚物结晶形态由三个区域组成：片层状三维有序区、非晶区、中间层(过渡层). 有关结晶聚合物中间层研究的进展，吴志深等已有研究报道及综述.

综上所述，无论经典樱状胶束还是折叠链模型，都忽略中间层的存在，把结晶聚合物视为晶相及非晶相“两相”组成. “两相模型”理论是测定聚合物结晶度的理论基础.

§16.7.2 结晶度概念

结晶度是表征聚合物材料中，结晶与非晶在质量分率或体积分率上大小的直观数值. IUPAC(1988)推荐用 W_c 表示质量分率结晶度，ϕ_c 表示体积分数结晶度. 根据“两相模型”假定，计算结晶度应注意下面几方面问题：(1)样品可以划分为“明显”的结晶及非结晶相(即所谓“两相”模型)；(2)假定两相与它们理想状态、结晶、非晶相具有相同性质，界面的影响可忽略；(3)结晶度可以用质量分率或体积分数表示，两者关系如下：

$$W_c = \phi_c \cdot \rho_c/\rho \tag{16.53}$$

式中，ρ 为整体样品密度；ρ_c 为结晶部分密度；(4)聚合物材料结晶度的测定可以有多种方法，其中最常用的有：(a)X 射线衍射，(b)量热法，(c)密度法，(d)红外光谱法(IR). 上述诸方法不易将晶体缺陷与非晶区分开. 不同测量方法反映的晶体缺陷及界面结构不同，因而不同方法获得的定量结果有所不同也常有之. 为区别不同方法测得的结晶度，1988 年，IUPAC 建议使用 $W_{c,\alpha}$，脚注 α 根据方法不同有不同表示.

§16.7.3 几种常用方法

1. X 射线衍射

用 X 射线衍射方法测得的结晶度用 $W_{c,x}$ 表示，$W_{c,x}$ 用下式求得

$$W_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + K_x I_a} \tag{16.54}$$

式中，I_c 及 I_a 分别系在适当角度范围内的晶相及非晶相散射积分强度，K_x 系校正常数，若样品存在各向异性，样品必须适当被消除取向，求取平均倒易空间的衍射强度.

2. 量热法

量热法测得的结晶度用 $W_{c,h}$ 表示，由下式求得

$$W_{c,h} = \Delta h_{fus}/\Delta h_{fus,c} \tag{16.55}$$

式中，Δh_{fus} 和 $\Delta h_{fus,c}$ 分别是在相同温度范围内，测得的样品熔融热及完全结晶样品的熔融热，熔融热是温度函数. 下面以尼龙-1010 为例说明 $\Delta h_{fus,c}$ 求法. 用密度梯度管法测得一系列不同退火条件下得到的尼龙-1010 的密度 ρ（换成比容 $\overline{V}_{sp}$），并用 DSC 测得相应 Δh_{fus} 值（表 16.17），并由红外吸光度-密度外推法求得尼龙-1010 的非晶密度（ρ_a）= 1.003g/cm^3. 作 Δh_{fus} 对 $\overline{V}_{sp}$ 图（图 16.61）. 用 X 射线衍射方法测得尼龙-1010 结晶密度 ρ_c = 1.135g/cm^3. 换算 $\overline{V}_{sp}$ = 0.881cm^3/g，在图 16.61 中，外推 Δh_{fus} - V_{sp} 直线到 $\overline{V}_{sp}\overline{V}_{sp}^{c}$ = $1/\rho_c$ = 0.881cm^3/g 处，求得尼龙-1010 的 $\Delta h_{fus,c}$ = 244.0J/g(58.3cal/g).

表 16.17　尼龙-1010 样品的熔融热 Δh_{fus} 和相应的比容 $\overline{V}_{sp}$

Δh_{fus}/J·g^{-1}	66.31	74 89	83.96	90.56	100.28	105.96	114.01
$\overline{V}_{sp}$/cm^3·g^{-1}	0.964	0.962	0.957	0.954	0.950	0.947	0.942

3. 密度测量

设结晶聚合物总体积为 ϕ，ρ 为整体密度，ϕ_c、ϕ_a 分别为结晶及非晶组分的体积分率，ρ_c、ρ_a 分别为结晶及非晶组分的密度.

(1)质量分率结晶度

质量结晶度表示为 $W_{c,d}$，由上面假设得

$$\phi = W_{c,d} \cdot \phi_c + (1 - W_{c,d})\phi_a$$

故

$$W_{c,d} = \frac{\phi_a - \phi}{\phi_a - \phi_c} = \frac{1/\rho_a - 1/\rho}{1/\rho_a - 1/\rho_c} \tag{16.56}$$

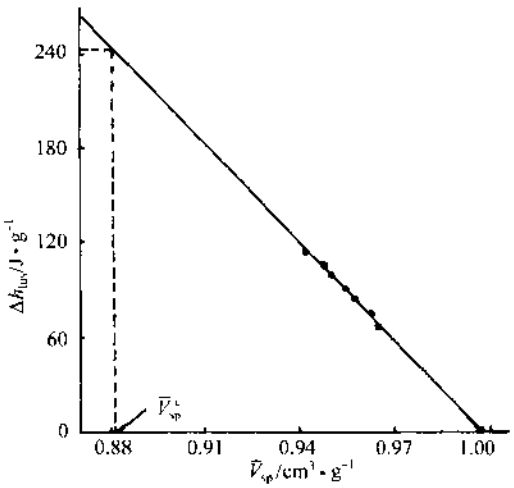


图 16.61　尼龙-1010 的熔融热 Δh_{fus} 与比容 $\overline{V}_{sp}$ 的线性关系图

(2)体积分率结晶度

体积分率结晶度用 $\phi_{c,d}$ 表示，由上面假设同样得

$$\rho = \rho_c \cdot \phi_{c,d} + (1 - \phi_{c,d})\rho_a$$

故

$$\phi_{c,d} = \frac{1/\phi_a - 1/\phi}{1/\phi_a - 1/\phi_c} = \frac{\rho_a - \rho}{\rho_a - \rho_c} \tag{16.57}$$

联系式(16.56)及式(16.57)则有

$$W_{c,d} = \phi_{c,d} \cdot \rho_c/\rho \tag{16.58}$$

由式(16.58)可知，由密度测得质量分率 $W_{c,d}$ 常常大于体积分率 $\phi_{c,d}$. 为了计算质量分率结晶度 $W_{c,d}$ 式(16.56)及体积分率结晶度 $\phi_{c,d}$ 式(16.57)，由聚合物晶胞参数计算 ρ_c，比重计或膨胀计分别测定全非晶样品的密度 ρ_a 及整体样品的密度 ρ 是必要的. 上述方法测

得结晶度值大小顺序为 $W_{c,x} \geqslant W_{c,d} > W_{c,h}$，主要因为上述诸法不易将晶体缺陷与非晶区分开，不同测量方法反映的晶体缺陷及界面结构不同. WAXD 是基于晶区非晶区电子密度差，晶区电子密度大于非晶区，相应产生结晶衍射峰及非晶弥散峰的倒易空间积分强度计算的结果. 密度测定是根据分子链在晶区与非晶区有序密堆积的差异，晶区密度大于非晶区，此法测得晶区密度值实际上是晶相及介晶区的加和. 故两种方法测得结晶度往往较接近. 而 DSC 测得的结晶度是以试样晶区熔融吸收热量与完全结晶试样熔融热相对比的结果，此法仅考虑了晶区的贡献，所以，$W_{c,h}$ 值要比 $W_{c,x}$ 和 $W_{c,d}$ 值都低些.

4. 红外光谱方法

由红外光谱法测得结晶度，用 $W_{c,i}$ 表示，通常表达式如下

$$W_{c,i} = \frac{1}{a_c \rho l} \cdot \lg(I_0/I) \tag{16.59}$$

先选取某一吸收带作为结晶部分的贡献，I_0、I 分别为在聚合物结晶部分吸收带处入射及透射光强度；a_c 为结晶材料吸收率；ρ 为样品整体密度；l 为样品厚度.

§16.7.4 X 射线衍射方法

用 X 射线衍射方法测定结晶度的理论基础为：在全倒易空间总的相干散射强度只与参加散射的原子种类及其总数目 N 有关，是一恒量，与它们聚集状态无关. 设 $I(s)$ 为倒易空间某位置 s 处局部散射强度，则整个空间积分强度为

$$\int_0^\infty I(s)\mathrm{d}V = 4\pi\int_0^\infty s^2 I(s)\mathrm{d}s \tag{16.60}$$

式中，散射矢量 $|s| = s = 2\sin\theta/\lambda$，如果将 X 射线衍射图中结晶散射强度 $I_c(s)$ 和非晶散射强度 $I_a(s)$ 分开，则结晶度($W_{c,x}$)可用下式表示

$$W_{c,x} = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s)\mathrm{d}s}{\int_0^\infty s^2 I_t(s)\mathrm{d}s} \tag{16.61}$$

式中，$I_t(s) = I_c(s) + I_a(s)$，式(16.61)是 X 射线衍射方法测定聚合物材料结晶度的基本公式. 实际上，用式(16.61)需注意下面一些问题：式(16.61)中 $I_t(s)$、$I_c(s)$ 系相干散射强度，故应从实验测得的总散射强度中减去非相干散射(compton 散射)及来自空气的背景散射，同时还有对原子的吸收及偏振因子校正. 实验时不可能测得所有 s 值下的散射强度，仅仅是测得某一有限范围内的 s 值，并假定散射强度发生在这个范围以外是可以忽略的. 还应指出，由于热运动、聚合物微晶的不完善性(畸变、缺陷等)，使得来自晶区散射部分表现为非晶散射，准确地将一个结晶聚合物衍射曲线分解为结晶及非晶贡献，对结晶度的测定是一个关键问题. 基于上面讨论，式(16.61)可以简写成式(16.54). 式(16.61)及式(16.54)系 X 射线衍射方法测定聚合物材料结晶度的基本公式，下面仅就常用几种测定计算方法作一简述.

1. 作图法

根据式(16.54)，一个多组分聚合材料的结晶度计算公式为

$$W_{c,x}=\frac{\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{P(M)}C_{i,j}(\theta)I_{i,j}(\theta)}{\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{P(M)}C_{i,j}(\theta)I_{i,j}(\theta)+\sum_{i=1}^{M}\sum_{j=1}^{N(M)}k_iC_{i,j}(\theta)I_{i,j}(\theta)}\times 100\% \qquad (16.62)$$

式中，M 代表聚合物的组分数；P 是某组分所具有的结晶衍射峰数；N 是某组分所含有的非晶峰个数；$C_{i,j}(\theta)$是与衍射角有关的第 i 个组分第 j 个衍射峰的校正因子；$C_{i,1}(\theta)$是第 i 个组分 1 个非晶峰校正因子；$I_{i,j}(\theta)$是第 i 个组分第 j 个衍射峰强度；$I_{i,1}(\theta)$是第 i 个组分第 1 个非晶峰强度；k_i 为校正系数，$k_i=\sum I_{i,\mathrm{cal}}/\sum I_{i,\mathrm{total}}(k_i\leqslant 1)$. 是计算时所采用第 i 个组分衍射强度与全部可能观察到的衍射强度之比，一些常见聚合物 K_i 值可由文献查得(见文献[37,54]). 式(16.62)中校正因子 $C(\theta)$值(包括结晶及非晶峰)可由下式求得：

$$\begin{aligned}C^{-1}(\theta)&=f^2\cdot\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cdot\cos\theta}\cdot e^{-2B(\sin\theta/\lambda)^2}\\&=\sum_i N_i f_i^2\cdot\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cdot\cos\theta}\cdot e^{-2B(\sin\theta/\lambda)^2}\end{aligned} \qquad (16.63)$$

式中，f 是每个重复单元中所含有全部原子散射因子；N_i 是每个重复单元中含有的第 i 种原子数目；θ 为衍射角；$(1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2\theta\cdot\cos\theta)$是角因子($Lp$)；$e^{-2B(\sin\theta/\lambda)^2}$是温度因子($T$)，定义 $K_x=K_i\cdot C_{i,1}(\theta)$，$K_x$ 称总校正系数；原子散射因子 f_i 可近似地表示为

$$f_i(\sin\theta/\lambda)=a_j\cdot e^{-2b_j(\sin\theta/\lambda)^2}+C \qquad (16.64)$$

a_j,b_j,c 值可由文献查得.

对于单一组分聚合物，式(16.62)可简化为

$$W_{c,x}=\frac{\sum_i C_{i,hkl}(\theta)I_{i,hkl}(\theta)}{\sum_i C_{i,hkl}(\theta)I_{i,hkl}(\theta)+\sum_j C_j(\theta)I_j(\theta)k_i}\times 100\% \qquad (16.65)$$

式中，i,j 分别为计算结晶衍射峰数目和非晶衍射峰数目；$C_{i,hkl}(\theta)$，$I_{i,hkl}(\theta)$分别是 hkl 晶面校正因子及衍射峰积分强度；$C_j(\theta)$，$I_j(\theta)$分别系非晶峰校正因子和散射峰积分强度. $C_{i,hkl}(\theta)$及 $C_j(\theta)$求法见式(16.63). $K_x=k_i\cdot C_j(\theta)$. 我们应用式(16.65)计算间规-1,2-聚丁二烯(st-1,2-PB)和稀土顺-1,4-聚丁二烯(Ln-*cis*-1,4-PB)的结晶度. 由 *st*-1,2-PB 的广角 X 射线衍射(WAXD)图(图 16.62)可见有明显的 4 个衍射峰，因 *st*-1,2-PB 每个重复单元有 4 个碳原子、6 个氢原子，故总的散射因子 $f^2=4f_C^2+6f_H^2$，它的 4 个主要衍射晶面位于 $2\theta_{010}=13.75,2\theta_{110}^{200}=16.3,2\theta_{210}=21.45,2\theta_{111}^{201}=23.8,2\theta_a=19.4$.

把上述数据分别代入式(16.63)和式(16.64)中，取 $2B=10$，并按(010)晶面积分强度值归一化，得到各衍射峰的校正因子为 $C_{010}(\theta)=1$，$C_{110}^{200}(\theta)=1.56$，$C_{210}(\theta)=3.15$，$C(\theta)=4.93$，非晶峰的 $C_a(\theta)=2.46$. 据衍射强度正比于结构振幅，即 $I_{hkl}\propto F_{hkl}^2$，据文献可以求出 *st*-1,2-PB 的 $K_1=0.414$. 将求得的 $C(\theta)$和 k_i 值代入式(16.65)，则得到 *s*-1,2-PB 的具体结晶度公式

$$W_{c,x}=\frac{I_{010}+1.56I_{110}^{200}+3.51I_{210}+4.93I_{111}^{201}}{I_{010}+1.56I_{110}^{200}+3.51I_{210}+4.93I_{111}^{201}+1.02I_a}\times 100\% \qquad (16.66)$$

高压聚乙烯(HPE)的 WAXD 谱及其分解见图(16.63). 表 16.18 给出了按式(16.63)～

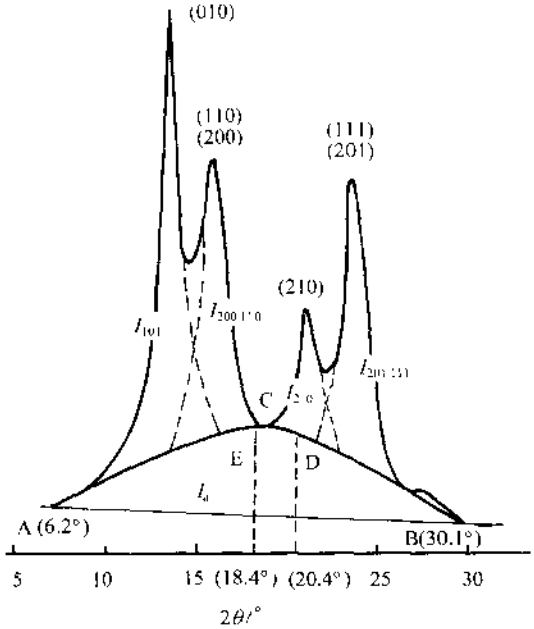


图 16.62 *s*-1,2-PB(WAXD)衍射曲线分解

$2\theta=19.40$ 为非晶峰顶点，C 为结晶峰非晶峰分离的最低点

(16.65)计算 PE 结晶度的具体步骤. 表中取 $2B=10$,以(110)晶面为标准进行了规一化. 由表 16.18 可知,$C_{110}(\theta):C_{200}(\theta):C_a(\theta)=1:1.142:0.75$,$k_i=0.9$,据此可得 PE 的结晶度公式为

$$W_{c,x}=\frac{I_{110}+1.42I_{200}}{I_{110}+1.42I_{200}+0.75I_a}\times 100\% \tag{16.67}$$

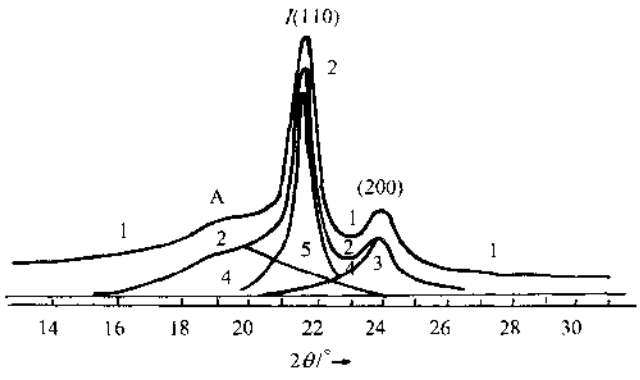


图 16.63 PE 的 WAXD 曲线分解

表 16.19 列出了按本方法得到的 11 种聚合物结晶度计算公式及 $C(\theta)$、k、K 值. 前 8 种聚合物是我们实验测试结果求出的 $C(\theta)$、k、K 值. 表中同时列出了文献 K 值以便比较. 表 16.19 中文献栏中有 * 号的 K 值,其定义是不确切的. 如对 PE,文献中给出 $K=1$,实际是 k_i,但如 $k_i=1$,意味着计算时把所有的结晶衍射峰强度都考虑进去了. 事实上并非如此,仅只考虑了 I_{200},I_{110}两个强衍射峰,即 $k_i<1$. 本文算得 $k_i=0.9$. 因此对聚合物结晶度按式(16.65)进行计算,除了对角因子、吸收因子、温度因子、非相干散射和背景散射扣除外,很重要的一点是对被忽略的结晶衍射强度进行补正.

在惯常分析中,作图法由于简便易行而常被采用. 计算时只要把 X 射线衍射强度曲线分解为结晶与非晶两部分,按本文给出的校正因子定义和计算方法,对各晶面衍射强度

进行修正后，由式(16.65)或表 16.19 中相应聚合物结晶度计算公式就可简便地获得 $W_{c,x}$值.

表 16.18　PE 的 $C(\theta)$计算

项目	A	110	200
$2\theta/°$	19.5	21.36	23 78
$\theta/°$	9 75	10.68	11.89
$e^{-2B(\sin\theta/\lambda)^2}=T$	0.8864	0.8655	0.8365
f_H^2	0 6063	0.5518	0.49
f_C^2	24.1971	22.5415	20.6455
$f^2=2f_C^2+4f_H^2$	50.8094	47.2903	43.251
$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}=Lp$	66.8166	55.3287	44 2333
f^2LpT	3009.8432	2264.5861	1600.3386
$C(\theta)$	0 75	1	1.42

我们应用式(16.62)，计算了多组聚合物(乙丙共聚物及其链转移共混物)的结晶度值.从 X 射线衍射图(图 16.64，图 16.65)中可以清楚地看到，所研究的聚合物样品基本上保持了 i-PP 的单斜晶系结构，也存在表征 PE 乙烯长序列规整的结晶衍射峰，计算中必须考虑这两种聚合物各自对结晶的贡献.按 i-PP 和 PE 非晶峰的位置(分别为 $2\theta=16.3°$和 $2\theta=19.5°$)将共聚物(或共混物)的非晶散射峰分解为两部分，由表 16.20、表 16.21的值及具体测得各衍射峰强度值结果代入式(16.62～64)中得到：

$$W_{c,x}=\frac{\Delta_1+\Delta_2}{\Delta_1+\Delta_2+\Delta_3}\times 100\%\ (\text{共聚物}) \tag{16.68}$$

式中，$\Delta_1=(I_{110}+1.64I_{040}+2.16I_{130}+2.73I_\gamma+2.91I_{111})$ PP

$\Delta_2=(5.37I_{110}+6.86I_{200})$ PP

$\Delta_3=3.4I_a$ PP$+1.29I_a$ PP

$$W_{c,x}=\frac{\diamondsuit_1+\diamondsuit_2}{\diamondsuit_1+\diamondsuit_2+\diamondsuit_3}\times 100\%\ (\text{共混物}) \tag{16.69}$$

式中，$\diamondsuit_1=(I_{110}+1.60I_{040}+2.16I_{130}+2.68I_V+3.18I_{111})$ PP

$\diamondsuit_2=(5.29I_{110}+6.88I_{200})$ PP

$\diamondsuit_3=3.3I_a$ PP$+1.27I_a$ PP

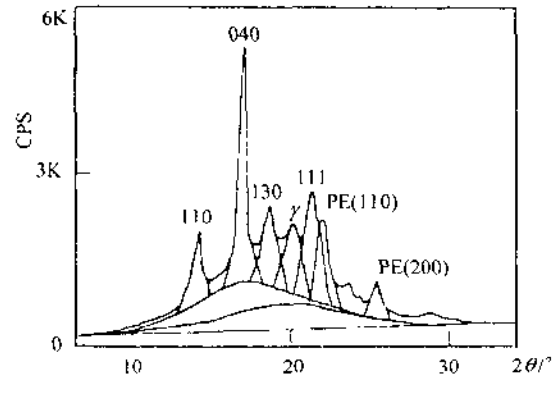


图 16.64　乙丙共聚物 WAXD 图及分解

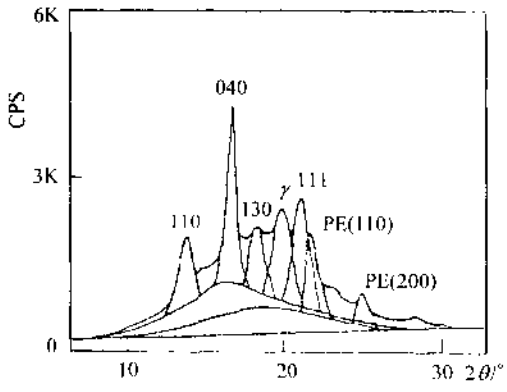


图 16.65　乙丙共混物 WAXD 图及分解

表 16.19　高聚物结晶度计算公式及校正因子

聚合物	*hkl*	2θ/°	T	Lp	f_1^2	$C(\theta)$	k_1	$K_c=C_n(\theta)k$		公式 $W_{c,x}$/%	
								本工作	文献	本工作	文献
$\{C_2H_2\}_n$ HDPE	110	21.60	0.86	54.06	47.68	1	0.89	0.65	1*	$\frac{I_{110}+1.42I_{200}}{I_{110}+1.42I_{200}+0.65I_A}\times100$	$\frac{I_{110}+1.46I_{200}}{I_{110}+1.46I_{200}+0.75I_A}\times100$
	200	24.00	0.83	43.39	43.41	1.42					
	A	19.50	0.89	66.82	51.54	0.73					
$\{C_2N_4\}_n$ LDPE	110	21.36	0.87	55.53	48.12	1	0.90	0.68	1*	$\frac{I_{110}+1.42I_{200}}{I_{110}+1.42I_{200}+0.68I_A}\times100$	$\frac{I_{110}+1.46I_{200}}{I_{110}+1.46I_{200}+0.75I_A}\times100$
	200	23.78	0.84	44.23	43.80	1.42					
	A	19.50	0.89	66.81	51.40	0.75					
$\{CH_2O\}_n$ POM	100	23.06	0.85	47.17	68.83	1	0.74	0.55	0.56	$\frac{I_{100}}{I_{100}+0.55I_A}\times100$	$\frac{I_{100}}{I_{100}+0.56I_A}\times100$
	A	20.90	0.87	57.89	73.35	0.74					
$\{C_2F_4\}_n$ PTEE	100	18.05	0.90	78.35	325.89	1	0.74	0.61	0.66	$\frac{I_{100}}{I_{100}+0.66I_A}\times100$	$\frac{I_{100}}{I_{100}+0.66I_A}\times100$
	A	16.68	0.92	92.12	334.78	0.82					
$\{C_3H_6\}_n$ *i*-PP	110	14.08	0.94	130.19	92.19	1	0.85	1.25	0.9*	$\frac{I_c}{I_c+1.25I_A}\times100$ $I_c=I_{100}+1.63I_{040}+2.14I_{130}+3.51I_{041}^{111}$	$\frac{I_c}{I_c+0.9I_A}\times100$ $I_c-3.06I_{110}+5.18I_{040}+6.89I_{130}+10.3I_{041}^{111}$ $I_A\ 6.9I_a$
	040	16.90	0.91	89.68	84.54	1.63					
	130	18.60	0.90	73.66	79.82	2.14					
	131,111	21.86	0.86	52 73	70.82	3.51					
	041A	16.30	0.92	96.57	86.20	1.47					
$\{C_4H_5\}_n$ *trans*-1,4-PB	*hkl*	22.24	0.86	50.87	92.00	1	1	0.72	0.70	$\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}+0\ 72I_A}\times100$	$\frac{I_{hkl}}{I_{hkl}+0\ 7I_A}\times100$
	A	20	0.88	63.41	100.05	0.72					
$\{C_4H_6\}_n$ *cis*-4PB	020	18.90	0.89	71 27	104.06	1	0.85	0.98		$\frac{I_{020}+1.69I_{110}}{I_{020}+1\ 69I_{110}+0\ 98I_1^-}\times100$	
	110	22.40	0.85	50.12	91.43	1.69					
	A	19.80	0.88	64.74	100.78	1.15					

续表

聚合物	hkl	2θ/°	T	Lp	f_1^2	$C(\theta)$	k_1	K_c $C_R(\theta)k$		公式 $W_{c,X}$/%	
								本工作	文献	本工作	文献
$+C_2H_6+_n$ st-1,2PB	010	13.51	0.94	141.6	123.35	1	0.41	1.10		$100\times(I_{010}+1.57I_{110}^{200}+3.5I_{210}+4.99I_{111}^{201})/(I_{010}+1.57I_{110}^{200}+3.5I_{200}+4.99I_{111}^{201}+1.1I_A)$	
	200,110	16.05	0.92	99.68	114.43	1.57					
	210	21.03	0.87	56.59	95.96	3.50					
	201,111	23.57	0.84	45.06	87.35	4.99					
	A	19.40	0.89	67.53	102.24	2.69					
$+C_6H_4S+_n$ PPS	110	18.70	0.89	72.85	350.35	0.79	0.92	0.92	0.92*	$\frac{I_c}{I_c+0.92I_A}\times100$ $I_c=0.79I_{110}+1.06I_{110}^{200}+2.07I_{112}+2.63I_{211}$	$\frac{I_c}{Ic+0.92I_A}\times100$ $Ic=I_{110}+I_{110}^{200}+I_{112}+I_{211}$
	200,111	20.68	0.87	59.17	330.15	1.06					
	112	25.60	0.81	37.89	281.97	2.07					
	211	27.43	0.79	32.74	265.34	2.63					
	A	20.30	0.88	61.49	334.01	1					
$+C_{10}H_8O_4+_n$ PET	100	17.5	0.91	83.49	479.35	1	0.9	1.58		$100\times(I_{100}+2.11I_{1\bar{1}0}+3.17I_{010})/(I_{100}+2.11I_{0\bar{1}0}+3.17I_{010}+1.58I_a)$	$\frac{I_c}{Ic+KI_A}$ $I_c=I_{100}\pm I_{010}+I_{110}$
	010	22.5	0.85	49.66	411.92	2.08					
	110	25.5	0.81	38.20	372.48	3.13					
	A	21.3	0.87	55.65	428.07	1.76					
$+C_{20}H_{38}N_2O_2+_n$ Nylon-1010	002	8.37	0.98	43.77	915.98	0.064	0.71	0.54		$100\times(0.064I_{002}+0.61I_{\bar{1}00}^{100}+I_{\substack{010\\0\bar{1}0}}^{110})/(0.064I_{002}+0.61I_{\bar{1}00}^{100}+I_{\substack{010\\0\bar{1}0}}^{110}+0.504I_a)$	
	$100,\bar{1}00$	20.05	0.88	60.25	665.36	0.61					
	$110_{\bar{1}10}^{010}$	23.92	0.84	372.57	589.35	1					
	A	21.5	0.86	54.59	642.69	0.71					
$+C_{12}H_{22}O_2N_2+_n$ Nylon-66	100	20.4	0.88	60.2	221.8	1.0	0.9	1.062		$\frac{I_{100}+1.41I_{110}^{010}}{I_{100}+1.41I_{110}^{010}+1.18I_A}\times100$	
	010	23.20	0.84	44.9	220.2	1.41					
	110	23.80									
	A	22.0	0.85	52.0	220.9	1.18					

表 16.20　乙丙共聚物结晶度计算格式[1]

样品	晶面	2θ/°	θ/°	T	Tp	f^2	$C(\theta)$	I
PE	110	21.76	10.88	0.861	53 24	47.39	5.37	5.51
	200	32.45	11.73	0.841	45 55	44.38	6.86	3.52
	A	19.5	9.75	0.886	66.82	51.54	3.82	35.54
PP	110	13.89	6.95	0.940	133.84	92.69	1	6.70
	040	16.74	8.37	0.915	91.45	84.99	1.64	20.02
	130	18.44	9.22	0.898	74.98	80.26	2.16	6.05
	γ	19.95	9.98	0.881	33 74	76 06	2 73	16 92
	111	21.10	10.55	0.969	56.76	72.89	2.91	28.90
	A	16.30	8.15	0.919	96.57	86.20	1.52	81.40

1）表中 A 为非晶；以 PP 的(110)晶面为标准，对 $C(\theta)$进行归一化；γ 峰是 EPR 共聚物中乙丙长序列所形成，且 PE 的 $K_1=0.89$，PP 的 $K_1=0.85$.（表 16.21 同）

表 16.21　乙丙共混物结晶度计算格式[1]

样品	晶面	2θ/°	θ/°	T	Tp	f^2	$C(\theta)$	I
PE	110	21.84	10.92	0.860	52.83	47.52	5.29	20.1
	200	23.64	11.82	0.838	44.79	44.04	6.88	7.6
	A	19.50	9.75	0.886	66.82	51.54	3.72	90.7
PP	110	14 04	7.02	0.939	130 94	92 30	1	5 5
	040	16.76	8.38	0.916	91.23	84 93	1.60	28.4
	130	18 60	9.30	0.896	73 66	79.82	2.16	9.7
	γ	20.00	10.00	0.881	63.41	75.93	2.68	13.9
	111	21.14	10.57	0.868	56.53	72.78	3.18	33.7
	A	16.30	8.15	0.919	96.57	86.20	1.49	66.5

2. Ruland 方法

使用式(16.54)计算结晶度时，Ruland 考虑了热运动晶格畸变的影响，从而使算得的结晶度值较合理. 在不失计算结晶度 $W_{c,x}$数值精度的情况下，在 Ruland 方法的实验中可以只取具有较大衍射峰强度的 s 范围，就可提高计算结晶度的数值准确性，克服了其他方法必须收集尽可能大范围 s 内的衍射强度数据的限制. Ruland 方法测定结晶度的基本公式：

$$W=\frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s)\mathrm{d}s}{\int_0^\infty s^2 I_t(s)\mathrm{d}s}\cdot\frac{\int_0^\infty s^2\bar{f}^2\mathrm{d}s}{\int_0^\infty s^2\bar{f}^2 D\mathrm{d}s} \tag{16.70}$$

式中，$W_{c,x}$系聚合物中结晶物质的重量分数，即结晶度；$s=2\sin\theta/\lambda$，是倒易空间矢量 s 值；θ 为衍射角；λ 是 X 射线波长；$I(s)$，$I_c(s)$分别为聚合物样品在倒易空间 s 处的总散射(结晶加非结晶)强度和结晶部分的散射强度；$\bar{f}^2$ 为均方原子散射因子，

$$\bar{f}^2=\sum_i(N_i f_i^2)/\sum_i N_i \tag{16.71}$$

式中，f_i 为第 i 种物质的原子散射因子；N_i 为第 i 种物质在每个重复单元中的原子数目. D 称为晶格无序度参数，它与晶格不完善性参数 k 有下述关系.

对第一类晶格畸变

$$D = e^{-k_1 s^2} \tag{16.72}$$

对第二类晶格畸变

$$D = 2e^{-a_2 s^2}/(1 + e^{-a_2 s^2}) \tag{16.73}$$

式(16.70)最右端分式是考虑了热运动和晶格不完善性引起衍射强度改变对结晶度的修正,此修正称校正因子,常用 K 表示,

$$K = \frac{\int_0^\infty s^2 \bar{f}^2 \mathrm{d}s}{\int_0^\infty s^2 \bar{f}^2 D \mathrm{d}s} \tag{16.74}$$

为计算校正因子 K 值,作为近似可仅考虑第一类晶格畸变式(16.72)即已足够. $K = k_T + k_1 + k_2$,即 K 来源于分子的热运动(k_T)和第一类(k_1)(短程无序)、第二类(k_2)(长程无序)晶格畸变.由于热运动及晶格畸变的影响,往往使来自晶区的衍射强度降低,表现为非晶弥散峰,故若使用式(16.61)或(16.70)不经校正计算结晶度值将偏低,式(16.74)校正因子 K 与 $s, D, \bar{f}^2$ 有关,因此式(16.70)可改写为

$$W_{c,x} = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s) \mathrm{d}s}{\int_0^\infty s^2 I_t(s) \mathrm{d}s} \cdot K(s_0, s_\infty, D, f^2) \tag{16.75}$$

实际上,在实验中衍射角不可能(也不必)取得无穷大,只需在某一有限角范围内即可, s_∞ 相应地取至较强衍射峰所对应的衍射角值.现以我们应用 Ruland 方法计算聚噻吩(PTh)和聚环氧乙烷(PEO)为例加以说明.在 PTh 的计算中我们取 $2\theta = 7°$ ($s_1 = 0.65 \times 10^8 \mathrm{cm}^{-1}$)到最大 $2\theta = 60°$ ($s_2 = 0.07 \times 10^8 \mathrm{cm}^{-1}$)(图 16.66).在此范围内应用式(16.75)进行计算可获得合理的 $W_{c,x}$ 值.计算时,当固定 s_1,改变 s_2,在某些足够大的 $s_1 \sim s_2$ 范围内,所得 $W_{c,x}$ 值基本与 s_2 无关.换句话说,为求 $W_{c,x}$ 值,在某些假定 k 值下,可以找到在某个 k 值下,得到与 s_2 基本无关的 $W_{c,x}$ 值,即式(16.75)化为

$$W = \frac{\int_{s_1}^{s_2} s^2 I_c(s) \mathrm{d}s}{\int_{s_1}^{s_2} s^2 I_t(s) \mathrm{d}s} \cdot \frac{\int_{s_1}^{s_2} s^2 \bar{f}^2 \mathrm{d}s}{\int_{s_1}^{s_2} s^2 \bar{f}^2 D \mathrm{d}s} \tag{16.76}$$

将图 16.66 中实验数据经偏振因子校正后,把散射强度分解为非晶散射和结晶部分散射,以 $s^2 I_c(s)$ 对 s 作图 (图 16.67).表 16.22 中列出了由式(16.76)求出的不同热处理条件下 $W_{c,x}$ 值,表中可以看出,当 $k = 3$ 时, $W_{c,x}$ 值趋于与 s^2 无关的常数.

未经热处理的样品 $W_{c,x} = 36.5\%$;在 N_2 中分别经 200℃,250℃ 和 300℃ 热处理后, $W_{c,x}$ 各为 42.5%,46.3% 和 51.6%.可见热处理对 $W_{c,x}$ 的影响是明显的.这里据式(16.74),取 $s_1 = 0.16 \times 10^8 \mathrm{cm}^{-1}$ 为固定,仅 s_2 改变,对原于散射因子 f 的计算,取 PTh 的重复单元为 $C_8H_4S_2$,将 K 对 s_2 作图可知,对不同的 k 值, K 与 s_2 是线性关系(图 16.68).利用此图可以简化用式(16.76)计算聚合物结晶度.由图 16.68 可以直接查出某一 s_2 下,不同 k 值时的 K 值.

表 16.22　PTh 的 $W_{c,x}$ 与 k 值及积分区间

室温						250 ℃					
s_2	k / Å^2					s_2	k / Å^2				
	0	2	3	4	5		0	2	3	4	5
0.65	19.9	32.0	39.8	48.9	59.4	0.65	23.0		46.1	56.7	68.9
0.54	22.0	30.6	34 9	41.7	48 3	0 54	25.3	37.1	41.2	48.0	55.5
0.49	24.2	32.2	36.9	42.1	47.8	0.49	28.8	35.2	43.8	50.0	56.8
0.45	27.1	34.5	38.7	43.3	48.4	0.45	23.6	38.2	47.9	53.6	59 9
0.41	25.9	31.6	34.8	38.3	42.0	0.41	34 4	42 7	46.3	50 8	55 8
0.37	28 1	33.0	35.7	38.6	41.6	0.37	38 7	42.0	49.2	53.1	57.3
0.30	27.6	29.1	32.5	34.3	38.1	0.30	37.8	45.4	44.5	47.0	49.5
0 28	32.7	36.1	37.8	39.6	41 4		44.3	42.7	51.0	53.5	56 0
			36.5[1)]			0.28		48.7	46.3[1)]		
200 ℃						300 ℃					
s_2	k / Å^2					s_2	k / Å^2				
	0	2	3	4	5		0	2	3	4	5
0 65	20.9	33.7	41.9	51.5	62.6	0.65	28.7	46.2	57.5	70.7	85.9
0.54	23.2	32.4	37.9	44.1	51.1	0.54	29.1	40.6	47.5	55.3	64.0
0.49	26.1	34.7	39.7	45.3	51.5	0.49	31.6	42.0	48.1	54.9	62.4
0.45	30 1	38.2	42.9	48.1	53.6	0.45	36.4	46.3	52.0	58.2	60.0
0.41	31.1	37.9	41.8	45.9	50.4	0.41	37.1	45.2	50.0	54.7	60.8
0.37	34.5	40.5	43.8	47 3	51.0	0.37	41.1	48.2	52.2	56.3	54.8
0.30	36.3	40.5	42.7	45.1	47.5	0.30	41.8	46.7	49.3	52.0	61.8
0.28	42.7	47.0	49.2	51.5	54.0	0.28	48.9	53.8	56.4	59.1	67.6
			42.5[1)]						51.6[1)]		

1)表示平均值

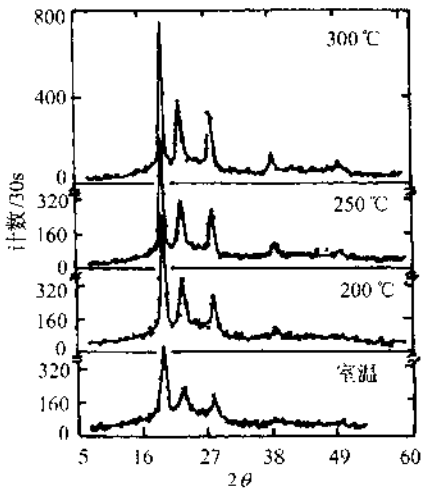


图 16.66　不同热处理条件的 PTh WAXD 图

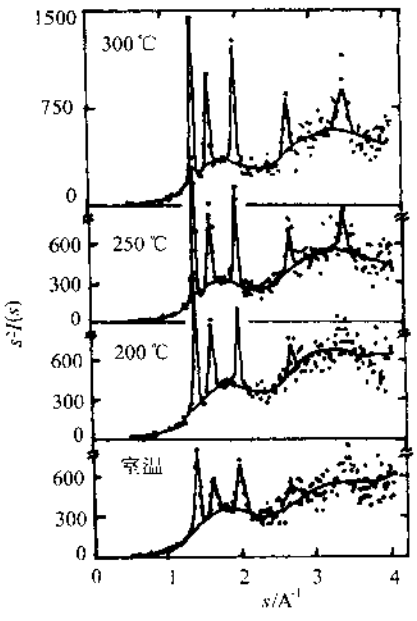


图 16.67　PTh 在不同热处理条件的 $s^2I(s)$ - s 曲线

应用 Ruland 方法我们曾对不同分子量 PEO 的结晶度值进行了计算. 分子量 M_n = 1.2 万的 PEO 大角 X 射线衍射强度如图 16.69 所示. 表 16.23 给出了衍射角 $2\theta = 9° \sim 72°$, 不同取角范围不同 k 值下计算结果. 应用 Ruland 方法对不同分子量 PEO 的结晶度与分子量的关系列于表 16.24.

表 16.23 PEO(M_n = 12000)的 $W_{c,x}$值

2θ	1	2	3	4	5	6	7
72°	0.67	0.77	0.89	1.02	1.16	1.31	1.48
64°	0.62	0.71	0.80	0 90	1.01	1.13	1 26
52°	0.58	0.64	0.72	0.79	0.87	0.96	1.06
44°	0.56	0.62	0.67	0.73	0.80	0 87	0.94
32°	0.62	0.65	0.70	0.75	0.81	0.86	0.92
28°	0.66	0.71	0.75	0 80	0.85	0.90	0.95
24°	0.68	0.72	0.76	0.80	0.84	0.89	0.94
20°	0.74	0.78	0.82	0.86	0 90	0.95	0.99
平均	0.70						

表 16.24 不同分子量 PEO 的 $W_{c,x}$值

M_n	600	1000	2000	12000	20000
$W_{c,x}$	非晶	0.40	0.65	0.70	0.77

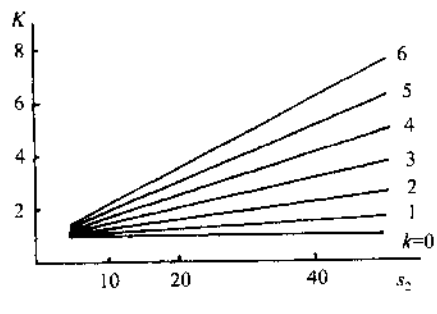


图 16.68 不同 k 值的 K 与 s_2 图

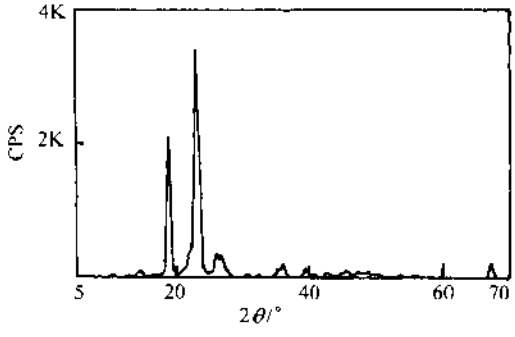


图 16.69 PEO(M_n = 12000)的 WAXD 图

Ruland 方法是各种测定聚合物结晶度方法中理论基础较完善的. 但此法实验数据采集及计算处理较复杂. 特别是在划分原始衍射曲线为结晶及非晶界线上往往带有任意性. 为克服这一缺点, 在可能的条件下应作出非晶散射曲线以资参考. 另外本方法仅考虑了温度和晶格畸变的修正, 为此我们对实验衍射强度进行极化因子和背底的校正, 进一步提高了结果的准确性.

§16.7.5 X 射线衍射曲线计算拟合分峰法

聚合物 X 射线衍射曲线中, 某些结晶衍射峰由于弥散往往会部分地重叠在一起, 另外结晶峰与非晶峰一般是完全重合或大部分重叠, 如何把结晶聚合物 X 射线衍射强度曲线准确地分解为结晶部分与非晶部分, 是一个很有意义的工作. 在过去, 分峰对从事结构

研究的工作者而言，是个很难处理的问题，随着电子计算机的发展与广泛应用，给这一问题的解决带来了令人鼓舞的生机. Hindeleh 等在前人工作的基础上，根据任意一组晶面的衍射强度在倒易空间的分布是正态函数的特性，提出了用 Gauss-Cauchy 复合函数来表征结晶衍射峰强度曲线的办法. 设第 t 个衍射晶面的衍射强度为 Q_t，则结晶部分总衍射强度为

$$Q(X) = \sum_{t=1}^{B} Q_t = \sum_{t=1}^{B} [f_t G_t + (1 - f_t) C_t] \tag{16.77}$$

式中，B 是衍射峰数目；f_t 是第 t 个衍射峰的峰形因子；G_t，C_t 分别是 Gaussian 和 Cauchy 函数.

$$G_t = A_t \exp\{-\ln 2[2(X - P_t)/W_t]^2\} \tag{16.78}$$

$$C_t = A_t / \{1 + [2(X - P_t)/W_t]^2\} \tag{16.79}$$

其中，X = 计算点(衍射角)；A_t 为第 t 个衍射峰的峰高；P_t 为第 t 个衍射峰的位置；W_t 为第 t 个衍射峰的半高宽，可见每个衍射峰含有 4 个待定量：P_t，F_t，A_t，W_t.

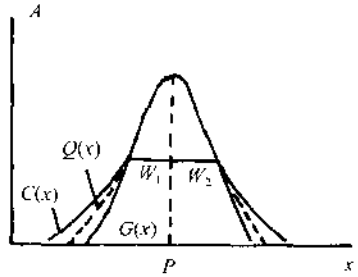


图 16.70 Gauss-Cauchy 及其复合函数曲线

上述 3 种表征函数的曲线见图 16.70. 由图 16.70 可知，式(16.77)～(16.79)所表征的曲线在 P_t，A_t，W_t 值相同时是互相近似的，具有极其相似的曲线形状. 在半高宽以上的曲线是相同的，只是在峰两端尾巴部分有些不同. Gaussian 函数适合于更窄些的正态分布，Causs-Cauchy 复合函数介于两者之间.

非晶态散射与晶态不同，在非晶态中，原子排列不呈周期性，杂乱无章. 非晶态散射曲线弥散不对称，呈“馒头”状，Hindeleh 提出用三次多项式拟合.

$$R(X) = a + bX + cX^2 + dX^3 \tag{16.80}$$

a，b，c，d 是待定参数，X 定义同前. 由此晶态与非晶态总的衍射强度 Y_{cal}(计算值)为：

$$Y_{cal} = \sum_{t=1}^{B} Q_t + R(X) \tag{16.81}$$

式(16.81)共含有 $4B + 4$ 个未知量，计算时可采用阻尼最小二乘法，对给定适当小量 δ，使目标函数 S 满足

$$S = \sum_{i=1}^{n} [Y_{obs,i} - Y_{cal,i}]^2 \leqslant \delta \tag{16.82}$$

则求得了拟合后各衍射峰的 P_t，A_t，f_t，W_t，实现了衍射曲线的结晶叠合峰以及结晶峰非晶峰互相重叠的分解. 在此基础上便可以按结晶度定义进行 $W_{c,x}$ 的计算了.

应用上述方法我们计算了 Nylon-66 的峰分解，在 $2\theta = 10° \sim 20°$ 之间，Nylon-66 样品的 WAXD 谱仅观察到 3 个相互重叠的衍射晶面(100)，(110)，(010). 很明显，非晶散射峰亦与结晶峰相重合(图 16.71). 图中曲线 a 是实测值，b，c 分别为分解后的结晶衍射峰和非晶散射峰. 从图中可见，拟合计算值与原实测值除在 $2\theta = 13° \sim 15°$ 之间有稍许偏差外，其他衍射角部分两者是重合的，拟合中样品的非晶曲线采自文献值.

近年来，拟合分峰法在理论和应用上都得到了进一步的发展，吴文斌等提出了既可用于描述多种聚合物的结晶峰，又可用于描述非晶散射峰的统一数学表达式.

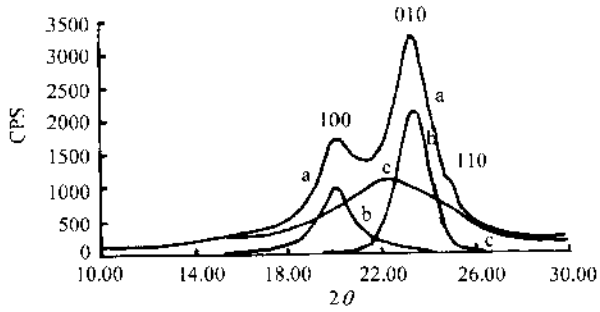


图 16 71 Nylon-66 衍射曲线分解

$$Y = fA_e\exp[-Q\ln 2] + (1-f)A/(1+Q) \tag{16.83}$$

式中，$Q=(X-P)^2[(W_1-W_2)X+(W_1-W_2-P)^2+(W-P)(W_2+P)]/(W_1W_2)^2$；$Y$ 代表每一个散射峰(晶态或非晶态)的散射强度；A、P、f、X 分别为散射峰(晶态或非晶态)的峰高、峰位、峰形因子、散射角；W_1、W_2 为散射峰左半高宽和右半高宽. 对于结晶衍射峰，$W_1=W_2$，且 $f=1$ 则为 Gaussian 函数形式(式 16.78)；若 $W_1=W_2$，且 $f=0$ 则是 Cauchy 函数形式(式 16.79).

某些聚合物可获得纯非晶 X 射线衍射强度实验数据，这样可消除分峰计算时与非晶态划分的任意性. 尽管如此，由式(16.82)可知在求解目标函数时仍存在多解性. 不同的初始条件，完全可以求出满足式(16.82)的解. 然而，实际问题只能存在惟一解，因此本方法的初始值选取很重要，并且由本方法获得的结果应与其他方法相比较，否则尽管拟合偏差 δ 很小，但与实际物理背景却大相径庭. 这里经验也是非常重要的，它既可以使计算量大为减少，又会获得满意的结果. 假如我们不能取得非晶样品的散射强度数据，本方法也进行分峰计算，只是需要借助经验给定非晶的有关参量进行拟合分峰，将所得结果再与密度法或其他方法结果相比较以确定其合理性.

我们曾采用此法对不同分子量的 PEO 先进行分峰拟合，据此得到各峰的位置，宽度与峰高，然后再用 Ruland 方法计算其结晶度，获得了满意的结果.

§16.7.6 回归线法

Hermans 和 Weidinger 首先应用这一方法计算了纤维素的结晶度，以后又用于 PE，*i*-PP(等规聚丙烯)，*i*-PS(等规聚苯乙烯)等的 W_c 计算中. 此法要求被测定的聚合物样品，在所考虑的衍射角范围内，应包括主要结晶衍射峰以及非晶散射强度，且在此范围内，结晶峰与非晶峰可以分开. 设结晶分率正比于结晶衍射强度 I_c，非晶分率正比于非晶散射强度 I_a，则

$$W_c = pI_c;\ W_a = gI_c;\ W_c + W_a = 1;\ W_{c,x} = [1/(1+KI_a/I_c)]^{-1} \tag{16.84}$$

这里，W_c，W_a 分别为结晶和非晶在所研究体系占有的分率；p，g 为常数. 将式(16.84)稍变化一下得到 $I_c=1/p-g/pI_a$，令 $A=1/p$，$k=g/p$，则

$$I_c = A - KI_a \tag{16.85}$$

由式(16.85)可见，I_c，I_a 呈线性关系，截距为 A，斜率为 K. 根据式(16.85)，将 I_c 对 I_a 作图，求得 K 值代入式(16.84)，则 $W_{c,x}$ 可得.

本文作者曾用此方法计算了稀土顺-1,4-聚丁二烯(*cis*-1,4-PB)的结晶度. *cis*-1,4-PB分子链规整度高,在低温下极易结晶(图 16.72).将在不同分子量下结晶的 *cis*-1,4-PB样品以 I_c 对 I_a 作图(图 16.73),从图中可以求得各样品的 K 值.表 16.25 列出了不同分子量的 *cis*-1,4-PB 在低温结晶时用作图法及回归法求得的 K 值.从表中可以看到,两种方法的 K 值非常接近,这说明前面作图法中我们提出的 $K=C_a(\theta)\cdot k_i$ 的定义是合理的.

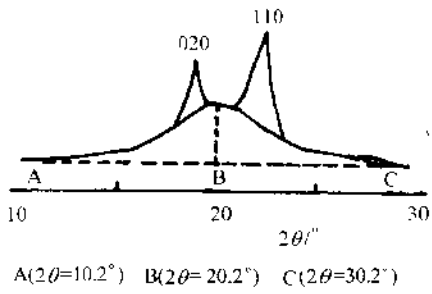


图 16.72 *cis*-1,4-PB 的 WAXD 谱

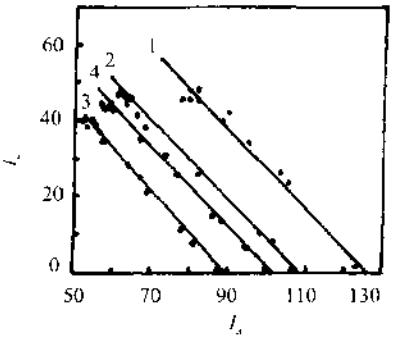


图 16.73 不同分子量 *cis*-1,4-PB 的 I_c-I_a 图

表 16.25 不同分子量 *cis*-1,4-PB 的 K 值

序号	特性黏数 η/dl·g^{-1}	回归线法 K	作图法 K $C_a(\theta)\cdot k$
1	2.49	1.050	1.08
2	3.94	0.991	1.09
3	8.31	1.084	1.12
4	15.13	1.030	1.10

当某些聚合物样品不能完全获得非晶态时,用本方法测定 W_c 值是适宜的.但此法要求有一组接近范围较宽的系列样品,且各衍射图必须规格化,使各样品吸收系数、厚度、大小、表面平滑度及入射光强度等均应相同.

§16.8 聚合物材料取向度的测定

聚合物材料在挤出、注射、压延、吹型等加工过程中,以及在温度场、压力场,电(磁)场等的作用下,大分子链或链段、微晶必然要表现出不同程度的取向.在以共价键相连的分子链方向上,单位截面化学键数目明显增加,抗拉强度大大加强;在垂直分子链方向上,主要是分子链间较弱的范德华力作用,强度可能降低.从而使材料具有各向异性,对材料的物理机械性能以及使用均有相当大影响,因此研究聚合物取向度及其过程是很有实际意义的.本节着重阐述用 X 射线衍射方法测定结晶聚合物材料的取向.

取向是指样品在纺丝、拉伸、压延等作用下分子链产生重排的现象.在取向态下,结晶聚合物材料择优取向,可分为单轴取向(如纤维)和双轴取向(如双向拉伸膜)(图 16.74),以及空间取向,即三维取向(如厚压板).本节只讨论用 X 射线法测定聚合物的单轴和双轴取向.对于择优取向的表征,一是要确定取向单元,二是要选定参考方向.纤维

状单轴取向聚合物，取向单元可取聚合物结晶主轴(分子链轴)或某个晶面方向；参考方向取外力作用方向或称纤维轴方向.双轴取向单元可取一个晶面；参考方向也可取晶体的某个晶轴或晶面.因结晶聚合物包含有晶区与非晶区，所以取向分为晶区取向、非晶区取向和全取向.

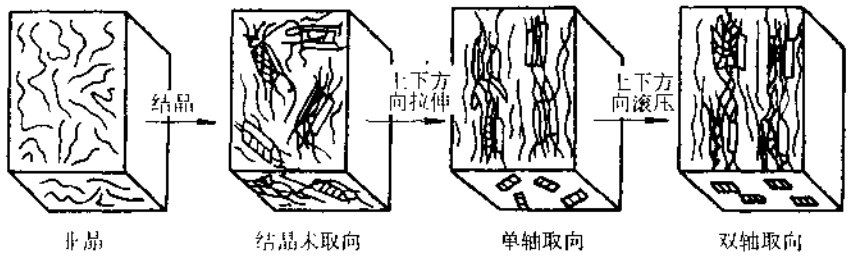


图 16.74　单轴和双轴取向示意图

聚合物材料的取向研究，在许多实验室常采用下面的经验公式计算取向度 Π：

$$\Pi = \frac{180^\circ - H}{180^\circ} \times 100\% \tag{16.86}$$

H 是赤道线上 Debye 环(常用最强环)的强度分布曲线的半高宽，用度表示(图 16.75).完全取向时 $H=0^\circ$，$\Pi=100\%$；无规取向时 $H=180^\circ$，$\Pi=0$.此法用起来很简单，但没有明确的物理意义.它不能给出晶体各晶轴对于参考方向的取向关系，只能相对比较.为此，Hermans 和 Stein 提出了计算单轴取向的模型.

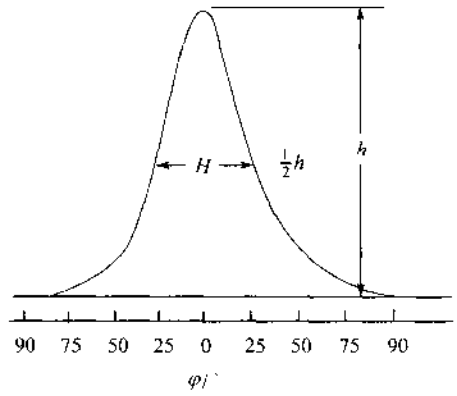


图 16.75　衍射强度曲线半高宽

§16.8.1　单轴取向

1. Stein 正交晶系取向模型

研究聚合物取向度的通常方法是 X 射线衍射法和双折射法.前者可测量微晶晶区的分子链取向，后者可测量整个分子链或链段的取向.非晶区分子链的取向可由两种方法测定的结果换算得到.

整个材料的取向分布函数可以通过 X 射线衍射极图法得到，此法比较复杂，故不常用.一般采用 Hermans 提出的取向因子描述晶区分子链轴方向相对于参考方向的取向情况.

在单位矢量球中，OZ 表示拉伸方向(参考方向)，ON 是分子链轴方向.φ 是 OZ 与 ON 两方向间夹角，称方位角；ψ 是 ON 在赤道平面 XOY 上的投影与 OX 轴间夹角，称经度角(图 16.76).ON 对于 OZ 是均匀分布的，故 ON 在 OZ 方向的平均值为 $\langle\cos^2\varphi\rangle$，在 OY 方向的平均值为 $\langle\sin^2\varphi\cos^2\psi\rangle$.定义取向因子 f 为纤维轴方向平均值与垂直纤维轴方向平均值之差，则：

$$f = \langle\cos^2\varphi\rangle - \langle\sin^2\varphi\cos^2\psi\rangle$$

单轴取向时，ψ 的变化域为$[0,2\pi]$ 所以$\langle\cos^2\psi\rangle=1/2$. 由此 Hermans 得出取向因子 f 为：

$$f=(3\langle\cos^2\varphi\rangle-1)/2 \tag{16.87}$$

$\langle\cos^2\varphi\rangle$称取向参数. 由式(16.87)可知，当

(a)无规取向时，$f=0$，$\langle\cos^2\varphi\rangle=1/3$，$\varphi=54°44'$；

(b)理想取向(简单取向)时，$f=1$，$\langle\cos^2\varphi\rangle=1$，$\varphi=0$；

(c)螺旋取向时，$0<f<1$，$\langle\cos^2\varphi\rangle=(2f+1)/3$，$\varphi=\arccos[(2f+1)/3]^{1/2}$；

(d)ON 垂直 OZ(环状取向)时，$f=-1/2$，$\langle\cos^2\varphi\rangle=0$，$\varphi=90°$.

式(16.87)说明，若想求得 f，必须知道取向参数$\langle\cos^2\varphi\rangle$. 用衍射仪纤维样品架测定取向参数时，$\langle\cos^2\varphi\rangle$计算推导如下：

取单位矢量球(图 16.77)，ON 为晶面(hkl)的法线，$I(\varphi,\psi)$为球面上(φ,ψ)处单位面积衍射强度，则 dA 面元的衍射强度 $dI=I(\varphi,\psi)dA$ ，$dA=r\,d\varphi\,d\psi=\sin\varphi\,d\varphi\,d\psi$.

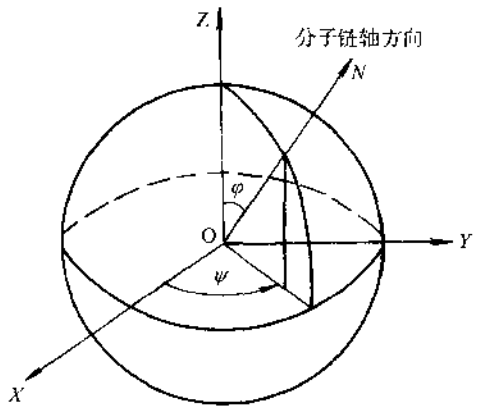


图 16.76　单位取向球点阵矢量带

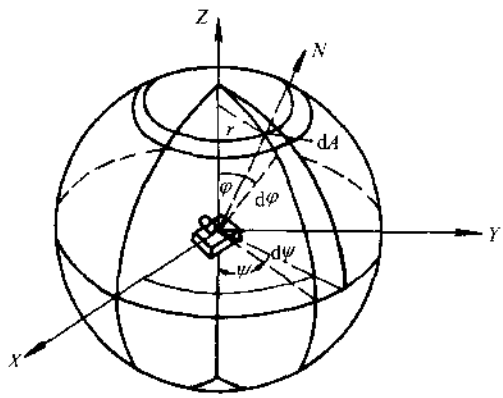


图 16.77　取向晶体在单位矢量球中衍射形成的倒易点阵矢量带

所以全部取向单位矢量球表面的强度为：

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}I(\varphi,\psi)\sin\varphi d\psi d\varphi$$

对单轴取向并考虑样品衍射图对 φ 的对称性，则

$$\langle\cos^2\varphi\rangle=\frac{\int_0^{\pi/2}I(\varphi)\sin\varphi\cos^2\varphi\,d\varphi}{\int_0^{\pi/2}I(\varphi)\sin\varphi\,d\varphi} \tag{16.88}$$

$I(\varphi)$是随 φ 变化的衍射强度. 当采用纤维样品架做实验时，φ 角是纤维样品在测角仪上旋转的角度.

Hermans 取向模型仅给出了纤维轴与分子链轴间的取向关系. Stein 进一步发展了 Hermans 的理论，给出正交晶系晶体三个晶轴与纤维轴间的取向关系. 设 a，b，c 是聚合物微晶的三个晶轴，与 OZ 轴(拉伸方向)的夹角分别为 φ_a，φ_b，φ_c(图 16.78).

则晶轴与拉伸方向的取向关系是：

$$f_a = (3\langle\cos^2\varphi_a\rangle - 1)/2$$
$$f_b = (3\langle\cos^2\varphi_b\rangle - 1)/2 \tag{16.89}$$
$$f_c = (3\langle\cos^2\varphi_c\rangle - 1)/2$$

式中，f_a，f_b，f_c，$\langle\cos^2\varphi_a\rangle$，$\langle\cos^2\varphi_b\rangle$，$\langle\cos^2\varphi_c\rangle$，分别是晶体 a，b，c 三个晶轴相对于纤维轴 OZ 的取向因子和取向参数.对于正交晶系

$$\langle\cos^2\varphi_a\rangle + \langle\cos^2\varphi_b\rangle + \langle\cos^2\varphi_c\rangle = 1$$
$$f_a + f_b + f_c = 0 \tag{16.90}$$

式(16.90)表示 f 和 $\langle\cos^2\varphi\rangle$的相关性.只要各自测定 f，$\langle\cos^2\varphi\rangle$中的任意两个量，第三个量便可由式(16.90)关系求出.

若使用照相法测定取向参数，根据球面三角知识，由单位反射球的几何关系可以导出：

$$\cos\varphi = \cos\theta\sin\beta \tag{16.91}$$

式中，θ 是 Bragg 角，β 是照相底片上以赤道线为起点，沿 Debye 环的方位角(图 16.79).由式(16.91)可以求得平均值：

$$\langle\cos^2\varphi\rangle = \cos^2\theta\langle\sin^2\beta\rangle \tag{16.92}$$

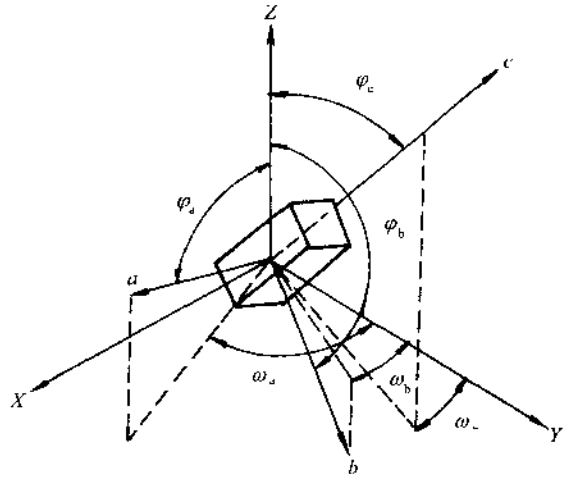


图 16.78 Stein 取向模型

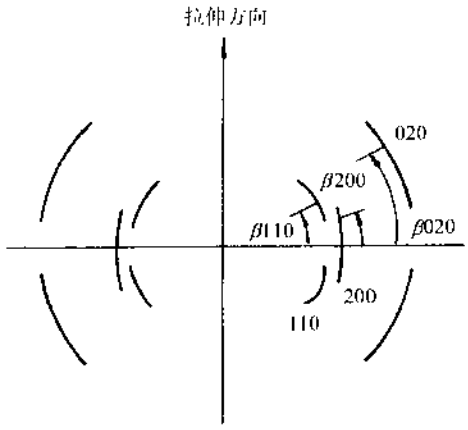


图 16.79 拉伸 PE X 射线衍射强度图

这里，

$$\langle\sin^2\beta\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\beta)\sin^2\beta\cos\beta\mathrm{d}\beta}{\int_0^{\pi/2} I(\beta)\cos\beta\mathrm{d}\beta}$$

因此，相对于三个晶轴 a，b，c 的取向参数为：

$$\langle\cos^2\varphi_a\rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\beta)_{h00}\sin^2\beta_{h00}\cos^2\theta_{h00}\cos\beta_{h00}\mathrm{d}\beta_{h00}}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\beta)_{h00}\cos\beta_{h00}\mathrm{d}\beta_{h00}}$$

$$\langle\cos^2\varphi_b\rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\beta)_{0k0}\sin^2\beta_{0k0}\cos^2\theta_{0k0}\cos\beta_{0k0}\mathrm{d}\beta_{0k0}}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\beta)_{0k0}\cos\beta_{0k0}\mathrm{d}\beta_{0k0}}$$

$$\langle\cos^2\varphi_c\rangle = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\beta)_{001}\sin^2\beta_{001}\cos^2\theta_{001}\cos\beta_{001}\mathrm{d}\beta_{001}}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\beta)_{001}\cos\beta_{001}\mathrm{d}\beta_{001}} \tag{16.93}$$

式(16.93)中的 $I(\beta)_{hkl}$ 是 (hkl) 晶面在 Debye 环上的衍射强度分布.

照相法过程复杂，手续烦琐.采用照相法一般是为了获得一个取向聚合物的直观图貌，实际计算聚合物取向关系时已逐渐被衍射法所替代.

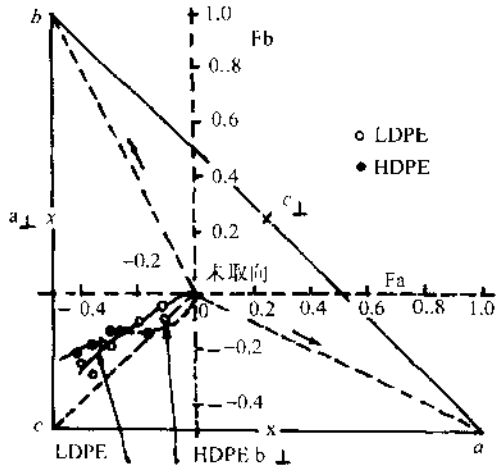


图 16.80 拉伸 PE 取向三角形

单轴正交晶系取向关系可用取向等边直角三角形形象地表达(图 16.80). 图(16.80)中，原点 O 代表无规取向；三角形三个顶点 a，b，c 分别代表各晶轴沿拉伸方向(平行于 Z 轴)的择优取向态；三角形的各边代表某晶轴与拉伸方向垂直；将原点 O 与各顶点相连，则表示趋向该晶轴的取向状态.如沿某晶轴的取向加大，其他两晶轴的取向降低.图 16.80 中给出了高密度及低密度聚乙烯沿其分子链轴(C 轴)的取向变化情况.

2.Wilchinsky 非正交晶系取向模型

Wilchinsky 把单轴取向正交晶系的 Stein 取向模型加以扩展，应用于非正交晶系. Wilchinsky 非正交晶系取向模型如图 16.81 所示. 图 16.81 中 UVZ 非正交，OZ 表示拉伸方向，Oa，Ob，Oc 为晶轴(非正交)，其中，Oc 为分子链轴方向，令 u，v，c 构成直角坐标系；ON(hkl)是截距分别为 m，n，p 的(hkl)晶面法线.令 $\boldsymbol{i}$，$\boldsymbol{j}$，$\boldsymbol{k}$ 为 u，v，c 轴法线的单位矢量；e，f，g 为 ON 方向相对于 u，v，c 轴的方向余弦；$\boldsymbol{Z}$，$\boldsymbol{N}$ 是 Z,N 方向的单位向量.向量 $\boldsymbol{Z}$，$\boldsymbol{N}$ 可表示为

$$\boldsymbol{Z} = (\cos\varphi_{u,z})\boldsymbol{i} + (\cos\varphi_{v,z})\boldsymbol{j} + (\cos\varphi_{c,z})\boldsymbol{k}$$

$$\boldsymbol{N} = e\boldsymbol{i} + f\boldsymbol{j} + g\boldsymbol{k}$$

所以其点积为

$$\boldsymbol{N}\cdot\boldsymbol{Z} = \cos\varphi_{hkl,z} = e\ \cos\varphi_{u,z} + f\cos\varphi_{v,z} + g\cos\varphi_{c,z}$$

因此，(hkl)晶面的取向函数

$$\begin{aligned}\langle\cos^2\varphi_{hkl,z}\rangle = {} & e^2\langle\cos^2\varphi_{u,z}\rangle + f^2\langle\cos^2\varphi_{v,z}\rangle + g^2\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle \\ & + 2ef\langle\cos\varphi_{u,c}\cos\varphi_{v,z}\rangle + 2eg\langle\cos\varphi_{u,z}\cos\varphi_{c,z}\rangle \\ & + 2fg\langle\cos\varphi_{v,z}\cos\varphi_{c,z}\rangle \end{aligned} \tag{16.94}$$

式(16.94)中最令人感兴趣的是$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle$，即晶体分子链轴方向 C 相对于纤维轴方向 Z 的取向程度. 由式(16.94)可知含有六个未知参数，一般应测定六个不同晶面的$\langle\cos^2\varphi_{hkl,z}\rangle$值，方可求算出$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle$，工作量是比较大的. 然而由于 u，v，c 正交，因此

$$\langle\cos^2\varphi_{u,z}\rangle + \langle\cos^2\varphi_{v,z}\rangle + \langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle = 1 \tag{16.94a}$$

加之，晶体存在对称轴与对称面，从而在用式(16.94)进行计算时，可以大大简化. 表 16.26 与表 16.27 给出了不同晶系的简化条件. 式(16.94)中的 e，f，g 可由晶胞几何关系计算得出.

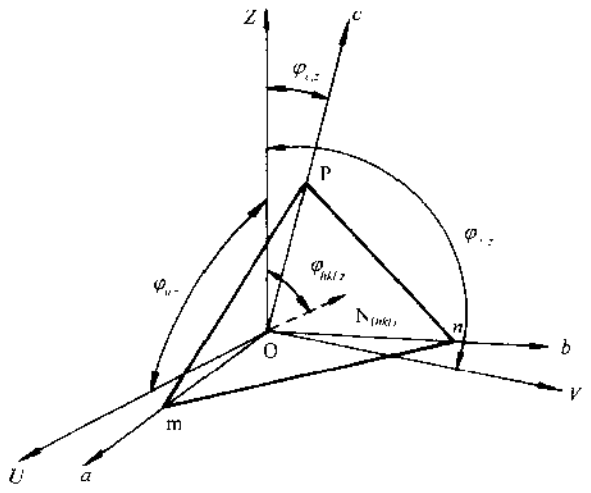


图 16.81　Wilchinsky 取向模型

表 16.26　不同晶系式(16.49)的简化项

对称条件	简化结果
单斜晶系	
$b\perp ac$ 平面	$\langle\cos\varphi_{u,z}\cos\varphi_{v,z}\rangle = \langle\cos\varphi_{v,z}\cos\varphi_{c,z}\rangle = 0$
$c\perp ab$ 平面	$\langle\cos\varphi_{v,z}\cos\varphi_{c,z}\rangle = \langle\cos\varphi_{c,z}\cos\varphi_{u,z}\rangle = 0$
正交晶系	全部交叉点乘平均值为 0
四方和六方晶系	全部交叉点乘平均值为 0 且$\langle\cos^2\varphi_{u,c}\rangle - \langle\cos^2\varphi_{v,z}\rangle$
对$(hk0)$晶面	$g = 0$
对$(00l)$晶面及 $c\perp a$，$c\perp b$	$e = f - 0$，$g = 1$
对 c 轴任意	全部交叉点乘平均值为 0 且$\langle\cos^2\varphi_{u,z}\rangle = \langle\cos^2\varphi_{v,z}\rangle$

表 16.27　确定$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle$所必须的独立晶面数

晶系	hkl	$hk0$	$h0k$	$00l$	对 c 轴任意
三斜	5	3	5		1
单斜					
当 $b\perp ac$	3	2	3		1
当 $c\perp ab$	3	3	2	1	1
正交	2	2	2	1	1
六方	1	1	1	1	1
四方	1	1	1	1	1

§16.8.2 算例

1. PE

PE 是正交晶系，晶胞参数 $a=0.742\text{nm}$，$b=0.495\text{nm}$，$c=0.255\text{nm}$. 按表 16.27 可知，如按(hkl)晶面取，最少独立晶面数为 2. 我们测定了(200)，(020) 两晶面的强度分布曲线 $I(\varphi)_{200}$、$I(\varphi)_{020}$. 由式(16.88)求出$\langle\cos^2\varphi_a\rangle$和$\langle\cos^2\varphi_b\rangle$，再由式(16.90)得到$\langle\cos^2\varphi_c\rangle$. 结果列于表 16.28.

表 16.28 PE 的取向参数

晶面	$\langle\cos^2\varphi_a\rangle$	$\langle\cos^2\varphi_b\rangle$	$\langle\cos^2\varphi_c\rangle$	f_a	f_b	f_c
200	0.0184	—	—	−0.4724	—	—
020	—	0.0137	—	—	−0.4795	—
	—	—	0.9679	—	—	0.9519

由经验公式(16.86)算得 $\Pi=90.7\%$.

2. PAN

聚丙烯氰 PAN 属六方晶系，晶胞参数见表 16.29. 由表 16.26 可知对 PAN 式(16.94)中全部交叉点积项为 0，且$\langle\cos^2\varphi_{u,z}\rangle=\langle\cos^2\varphi_{v,z}\rangle$，因此式(16.94) 化为

表 16.29 PAN 晶胞参数

实测值/Å	文献值[Natta, et al.,(1958)]
$a=b=5.85$	$a=b=5.99$
$c=5.07$	$c=5.10$

$$\langle\cos^2\varphi_{hkl,z}\rangle=e^2\langle\cos^2\varphi_{u,z}\rangle+f^2\langle\cos^2\varphi_{v,z}\rangle+g^2\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle$$
$$=(e^2+f^2)\langle\cos^2\varphi_{u,z}\rangle+g^2\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle$$

对(100)晶面，$g=f=0$，$e=1$，所以$\langle\cos^2\varphi_{100,z}\rangle=\langle\cos^2\varphi_{u,z}\rangle$. 根据实验测知的$I(\varphi)_{100}$，由式(16.88)算出$\langle\cos^2\varphi_{100,z}\rangle$，再由式(16.94a)求出$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle$的值. 表 16.30 还列出了不同拉伸倍数的 PAN 的$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle$，$f_c$ 及 Π 的值. 由表 16.30 可见，PAN 的择优取向为 c 轴，f_c很大；表 16.30 还列出了由经验公式计算的 Π 值，以作比较.

表 16.30 不同拉伸下 PAN 的取向值

拉伸倍数	$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle$	f_c	π
6	0.8340	0.7510	81.3
8	0.8568	0.7652	83.1
10	0.8685	0.8028	84.4
11	0.8664	0.7996	85.3

3. i-PP

等规立构聚丙烯(i-PP)是单斜晶系，晶格常数 $a=0.665\text{nm}$，$b=2.096\text{nm}$，$c=0.650\text{nm}$，$\beta=99.3°$(b 是单斜轴，$b\perp ac$)，采用非正交晶系 Wilchinsky 取向模型，由式(16.94)及表 16.26 可知，只要测量较强的(040)，(110)晶面的 $I(\varphi)$，便可得到$\langle\cos^2\varphi_{040}\rangle=0.9758$，$\langle\cos^2\varphi_{110}\rangle=0.0210$，对(040)晶面，$e=g=0$，$f=1$，则式(16.94)

化为$\langle\cos^2\varphi_{040,z}\rangle = \langle\cos^2\varphi_{v,z}\rangle$，对(110)晶面，$g=0$，式(16.94)化为$\langle\cos^2\varphi_{110,z}\rangle = e^2\langle\cos^2\varphi_{u,z}\rangle + f^2\langle\cos^2\varphi_{v,z}\rangle$，由单斜晶系(110)晶面的几何关系得到$e=0.9537$. 并注意到$e^2+f^2=1$和$u$，$v$，$c$的正交性，由式(16.94a)可得

$$\begin{aligned}\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle &= 1-\langle\cos^2\varphi_{u,z}\rangle-\langle\cos^2\varphi_{v,z}\rangle\\ &= 1-\langle\cos^2\varphi_{040,z}\rangle-[\langle\cos^2\varphi_{110,z}\rangle-(1-e^2)\langle\cos^2\varphi_{040,z}\rangle]/e^2\end{aligned}$$

将$\langle\cos^2\varphi_{040,z}\rangle$，$\langle\cos^2\varphi_{110,z}\rangle$值代入上式，最后求出$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle=0.8889$，$f_c=0.8355$. 据经验公式求得的$\Pi=92\%$.

4. 聚四甲基-1-戊烯

具有四方晶系的聚四甲基戊烯纤维，晶胞参数$a=b=1.85\text{nm}$，$c=1.376\text{nm}$，c轴是分子链轴. 由表16.26可知，对于四方晶系，方程式(16.94)可简化为：

$$\langle\cos^2\varphi_{hkl,z}\rangle = (1-g^2)\langle\cos^2\varphi_{u,z}\rangle + g^2\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle$$

再计及正交关系，最后可得到：

$$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle = [1-g^2-2\langle\cos^2\varphi_{hkl,z}\rangle]/(1-3g^2)$$

这样，只要测定一个晶面的$I(\varphi)$，便可求得$\langle\cos^2\varphi_{hkl,z}\rangle$，从而得到拉伸方向Z与分子链轴C间的取向参数$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle$. 如测定$I(\varphi)_{200}$，因为$g=0$，则：

$$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle = 1-2\langle\cos^2\varphi_{200,z}\rangle$$

实际测得$\langle\cos^2\varphi_{200,z}\rangle=0.232$，所以$\langle\cos^2\varphi_{c,z}\rangle=0.536$. 图16.82给出了聚四甲基戊烯(200)晶面的$I(\varphi)_{200}$，$I(\varphi)_{200}\sin\varphi_{200}$和$I(\varphi)_{200}\sin\varphi_{200}\cos^2\varphi_{200}$与$\varphi_{200}$的关系曲线.

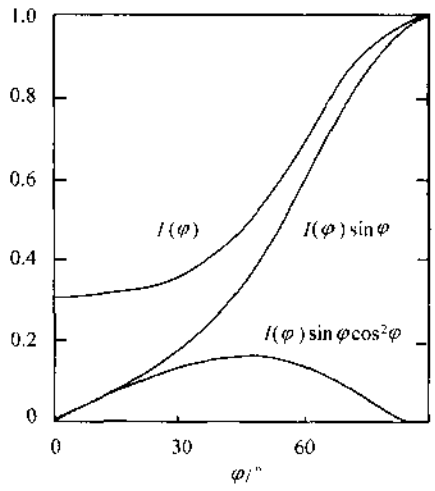


图16.82 聚四甲基戊烯取向曲线

§16.8.3 双轴取向

薄板材、薄膜等聚合物材料，在其加工成型过程中必然要受到平面双向拉伸，从而使材料发生形变. 研究材料在平面方向上的取向情况，对于掌握调节材料的物理及机械性能是极其必要的.

图16.78中，σ_a，σ_b，σ_c分别是晶轴a，b，c在XY平面上的投影与Y轴间的夹角. 对于正交晶系，φ_a，φ_b，φ_c与σ_a，σ_b，σ_c并不是独立的，服从下述关系

$$\cos^2\varphi_a+\cos^2\varphi_b+\cos^2\varphi_c=1 \tag{16.95a}$$

$$\sin\varphi_a\sin\varphi_b\cos\sigma_a = \cos\varphi_a\cos\varphi_b\cos\sigma_b + \cos\varphi_c\sin\sigma_b \tag{16.95b}$$

这样，只要已知φ_a，φ_b，φ_c中的任意两个角和σ_a，σ_b，σ_c中任意一个，则薄膜结晶样品的取向便可完全确定. 单轴取向时，σ_a，σ_b，σ_c是任意的.

除掉以前已定义的三个取向因子f_a，f_b，f_c外，对于双轴取向，相对于σ_a，σ_b，σ_c角的取向因子定义为：

$$\begin{aligned}f\sigma_a &= 2\langle\cos^2\sigma_a\rangle-1\\ f\sigma_b &= 2\langle\cos^2\sigma_b\rangle-1\end{aligned} \tag{16.96}$$

$$f\sigma_i = 2\langle\cos^2\sigma_i\rangle - 1$$

对于某一任意单轴取向 $f\sigma_a$，$f\sigma_b$，$f\sigma_c$ 为0，而如果取向方向位于薄膜面内，则 $\sigma=0$，$f=1$；若取向方向垂直于薄膜，则 $\sigma=90°$，$f=-1$，因此式(16.96)中所定义的取向因子 f 取值范围在1和－1之间．表16.31列出了几种特定情况下的 σ，$\langle\cos^2\sigma\rangle$和 $f\sigma$ 值．

表16.31　几种特定晶轴取向下的 σ，$\langle\cos^2\sigma\rangle$和 $f\sigma$ 值

晶轴取向	σ / °	$\cos^2\sigma$	$f\sigma$
晶轴位于样品平面 YZ 中	0	1	1
晶轴相对样品平面 YZ 随意	45	1/2	0
晶轴位于平面 XZ 中	90	0	－1

这些取向因子 $f\sigma$ 彼此是通过下述关系相联系：

$$\begin{aligned}\sin^2\varphi_a\cos^2\sigma_a + \sin^2\varphi_b\cos^2\sigma_b + \sin^2\varphi_c\cos^2\sigma_c = 1\\ \sin^2\varphi_a\sin^2\sigma_a + \sin^2\varphi_b\sin^2\sigma_b + \sin^2\varphi_c\sin^2\sigma_c = 1\end{aligned} \tag{16.97}$$

如果 f_a 与 $f\sigma_a$、f_b 与 $f\sigma_b$、f_c 与 $f\sigma_c$ 无关，亦即单轴取向与双轴取向无关，则可以由式(16.97)推得：

$$f\sigma_a(1 \quad f_a) + f\sigma_b(1 - f_b) + f\sigma_c(1 - f_c) = 0 \tag{16.98}$$

在正交晶系中，且有：

$$f_a + f_b + f_c = 0 \tag{16.99}$$

这样，六个取向因子中有四个是独立的．只要求得 f_a，f_b，f_c 和 $f\sigma_a$，$f\sigma_b$，$f\sigma_c$ 中的任意两个，则晶体的取向分布可得到．在特殊情况下，独立变量的个数可以大大减少．比如分子链轴 C 方向平行于外力拉伸方向 Z，则 $f_c=1$，$f_a=f_b=-1/2$．$f\sigma_a=-f\sigma_b$，则独立变量数仅为1个．

实际上对于取向因子 $f\sigma$ 的计算是很繁杂的．如果已经测定了(hkl)晶面的 $I(\varphi,\varphi)$ 的强度分布，φ,φ 的定义见图16.77，我们则可以确定相对于 Z 方向的取向分布．特别是在正交坐标系 C-XYZ 中，Z 方向代表样品表面法向；N，Y 方向代表滚压方向；M，X 方向代表横向下．由表征取向的定义：

$$\langle\cos^2\varphi\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} I(\varphi,\psi)\sin\varphi\cos^2\varphi\,\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\varphi}{\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} I(\varphi,\psi)\sin\varphi\mathrm{d}\psi\mathrm{d}\varphi} \tag{16.100}$$

可以求出相对于(hkl)晶面组的$\langle\cos^2\varphi_{hkl,X}\rangle$，$\langle\cos^2\varphi_{hkl,Y}\rangle$，$\langle\cos^2\varphi_{hkl,Z}\rangle$．注意到正交关系，上述三个平均值只需要算出两个已足够．如果所研究的问题是非正交晶系，则按式(16.99)求出有关晶面的$\langle\cos^2\varphi\rangle$值，借助前面已讲过的 Wilchinsky 关系便可求出 C 轴与拉伸方向间的$\langle\cos^2\varphi\rangle$值．

在正交情况下，由于

$$\langle\cos^2\varphi_{hkl,X}\rangle + \langle\cos^2\varphi_{hkl,Y}\rangle + \langle\cos^2\varphi_{hkl,Z}\rangle = 1$$

所以，也可以用等边取向三角形直观地描写取向关系(图16.83)．取向三角形中某点 hkl 的位置决定于晶面指标 h，k，l 和取向状态．我们注意到图16.83中，顶点1表示平行

于 X 轴的完全取向状态，即$\langle\cos^2\varphi_{hkl,X}\rangle=1$，$\langle\cos^2\varphi_{hkl,Y}\rangle=\langle\cos^2\varphi_{hkl,Z}\rangle=0$. 点 2 位于垂直 X 轴的 YZ 平面内，表示只有 YZ 平面上的取向，即：

$$\langle\cos^2\varphi_{hkl,X}\rangle=0,\ \langle\cos^2\varphi_{hkl,Y}\rangle+\langle\cos^2\varphi_{hkl,Z}\rangle=1$$

等边三角形面心点 3 则代表无规取向，即：

$$\langle\cos^2\varphi_{hkl,X}\rangle=\langle\cos^2\varphi_{hkl,Y}\rangle=\langle\cos^2\varphi_{hkl,Z}\rangle=1/3$$

位于等边三角形中线上的点 4 则代表相对于 Z 轴的单轴取向态，即：

$$\langle\cos^2\varphi_{hkl,X}\rangle=\langle\cos^2\varphi_{hkl,Y}\rangle=(1-\langle\cos^2\varphi_{hkl,Z}\rangle)/2$$

如果外力方向为 Z，则由 X 射线实验可以测定(*hkl*)晶面的法线的$\langle\cos^2\varphi_{hkl,Z}\rangle$值；如果外力拉伸方向平行于样品表面，即在 Y 方向. 那么为了求得$\langle\cos^2\varphi_{hkl,Y}\rangle$则需要进行角坐标的转换，即将 $\varphi_Z,\varphi_Z\rightarrow\varphi_Y,\varphi_Y$；$I(\varphi_Z,\varphi_Z)\rightarrow I(\varphi_Y,\varphi_Y)$. 这里，$\varphi_Z,\varphi_Z,\varphi_Y,\varphi_Y$ 分别是对 Z 方向，Y 方向的经纬角. 同理可求$\langle\cos^2\varphi_{hkl,X}\rangle$，或者由正交关系，已知两个均方余弦，第三个即可很容易得出.

对于正交晶系可用 Stein 模型，对非正交晶系则用 Wilchinsky 模型求得其晶轴(比如 C)相对于 X，Y，Z 三方向的均方余弦. 作为例子，我们考虑等规聚丙烯 *i*-PP 的取向. 由(040)，(110)两晶面可以求出，$\langle\cos^2\varphi_{c,Z}\rangle=0.09$，再由坐标转换方法得到$\langle\cos^2\varphi_{c,X}\rangle=0.09$，$\langle\cos^2\varphi_{c,Y}\rangle=0.82$. 图 16.84 是用三角形法直观地给出了晶体 *c* 轴沿拉伸方向 Y 择优取向.

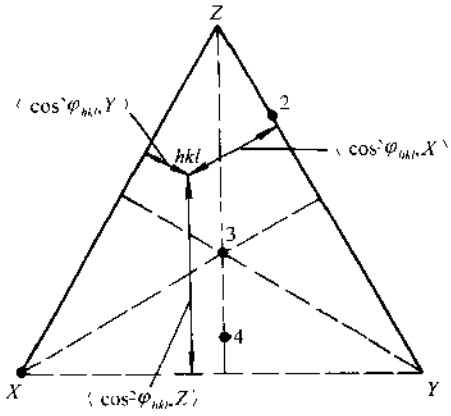


图 16.83　双轴取向三角形

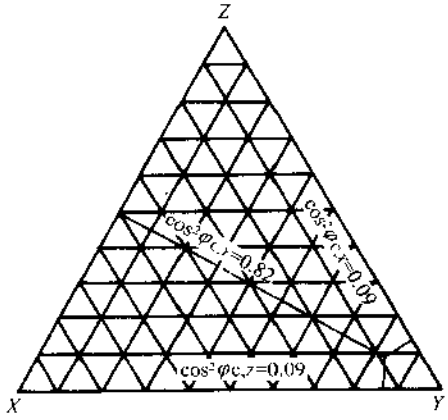


图 16.84　*i*-PP 双轴取向三角形

对于双轴取向的测定，用 X 射线方法是采取极图仪进行实验测量. 极图可以比较清楚地表现出材料的取向分布. 所测定的(*hkl*)晶面的极图就是(*hkl*)晶面法向的空间分布，亦即(*hkl*)晶面的极密度在样品表面所在平面的极射赤道投影值.

其实验方法简单说来就是择取某(*hkl*)晶面，固定此晶面对应的衍射角 2θ 不变，使样品绕其平面法向及与此法向垂直的两个方向进行旋转，即在不同的经纬角 φ,ψ 下测定各点的衍射强度 $I(\varphi,\psi)$值. 实测时是把透射法和反射法相结合. 在 $0\leqslant\psi\leqslant2\pi$ 下，如果在 $0\leqslant\varphi\leqslant40°$范围内采用透射法；在 $40\leqslant\varphi\leqslant90°$范围内采用反射法. 图 16.85 给出了透射法与反射法的原理图.

将所测定的 $I(\varphi,\psi)$经背底校正、角因子校正、吸收校正和非相干散射校正后，再经

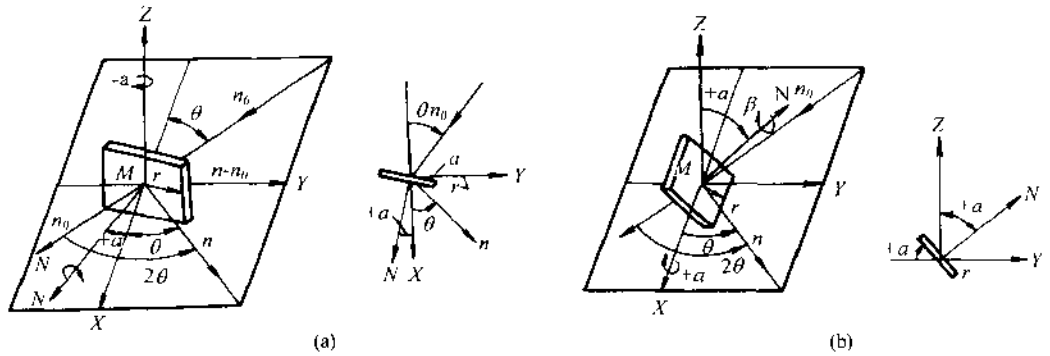


图 16.85　X射线极图测量方法的几何配置

(a) 透射法；(b) 反射法

透反射强度的转换，将透射强度转换为反射强度，并算出所测(hkl)晶面的平均衍射强度$\langle I\rangle$.

$$\langle I\rangle = \frac{\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} I(\varphi,\psi)\sin\varphi \mathrm{d}\psi \mathrm{d}\varphi}{\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} I(\varphi,\psi)d\psi d\varphi} \tag{16.101}$$

这样，即可求得各 φ,ψ 角下对应的规一化相对极密度：

$$I' = I(\varphi,\psi)/\langle I\rangle \tag{16.102}$$

式中，$I(\varphi,\psi)$是经各种校正和转换后所具有的衍射强度值. 图 16.86 是 i-PP(040)晶面的极图.

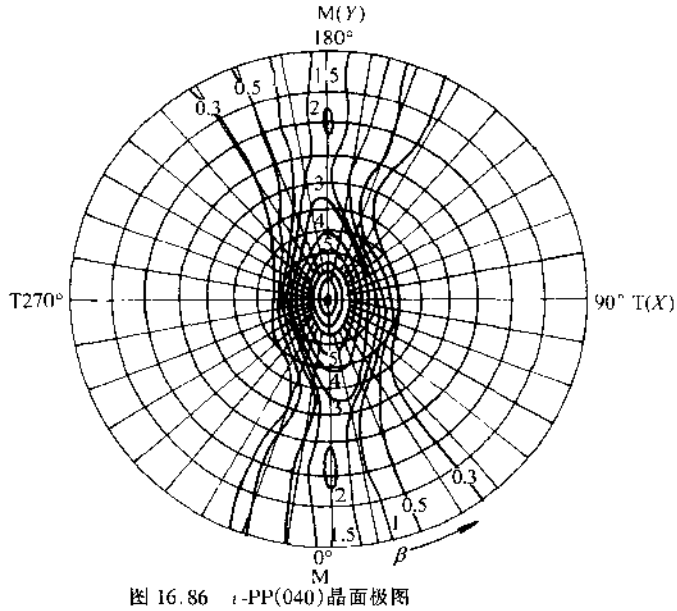


图 16.86　i-PP(040)晶面极图

图 16.86 中的各同心圆代表不同的 φ 值；ψ 角变化方向如图中箭头所示. 由图中可以看到，i-PP 的(040)晶面极密度 $I'(\varphi,\psi)$大部分小于 1，特别是在 T 方向，而在拉伸方向 Y，极密度 I'值则大些，垂直于样品平面 XY 的中心部位附近，极密度要大得多，说明

取向是沿着样品平面方向产生的.

最近，胡家聪等提出了采用全倒易空间X射线衍射法，结合衍射曲线拟合分峰，并以PET样品为例，研究了具有择优取向聚合物的结晶度和取向问题. 该方法具有普遍性，它克服了经典极图仪方法中制备取向样品和实验量大的不足.

近年来，随着科学技术的飞速发展，尤其是电算技术的广泛应用以及对材料的更高要求，在20世纪60年代中期，Bunge和Roe分别发展了计算材料结构的三维取向分析术(ODF). 利用该方法可以定量地求出材料的织构并进一步求得材料的宏观各向异性，对改进材料性能，开拓新材料和合理利用材料均具有重要意义. 对此有兴趣的读者可参阅有关文献.

§16.9 聚合物微晶尺寸

聚合物材料的物性除与其结晶度、取向度有关外，还常常与其微晶尺寸大小和点阵畸变有关. 由于材料加工成型条件的不同常影响这个数值的大小，因而微晶尺寸和点阵畸变的测定及计算具有重要意义. 点阵畸变分为第一类晶格畸变和第二类晶格畸变. 第一类晶格畸变表现为微晶的点阵排列是长程有序，短程无序；第二类畸变表现为微晶的点阵排列是长程无序，短程有序. Hosemann提出的次晶结构模型就属这种结构(图16.87).

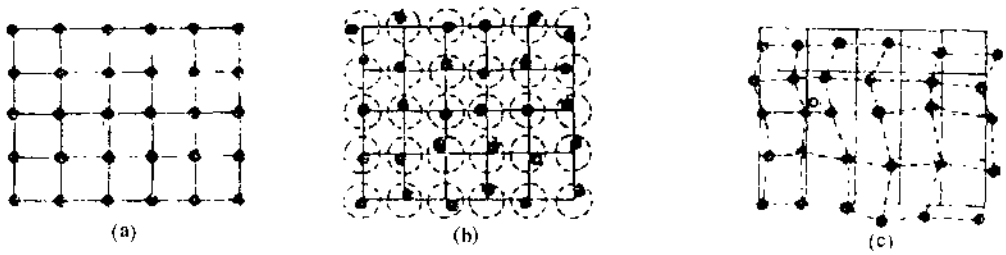


图16.87 聚合物点阵结构图

(a) 理想点阵；(b) 第一类晶格畸变；(c) 第二类晶格畸变

聚合物微晶尺寸是表征高聚物聚集态结构的一个重要参数. 用X射线衍射方法测得的晶体X射线衍射线理论上应是一个很尖锐的衍射峰，但实际上的衍射峰总是被宽化了. 这除了微晶尺寸很小(10～100nm)形成相干衍射，产生衍射线增宽外，实际上还有其他衍射线增宽来源，包括热运动、内应力、点阵的次晶结构引起的畸变，也包括仪器因素如衍射仪的非准直、垂直发散、非单色性、X射线被样品吸收等，所有这些因素都会使衍射线宽化. 但其中微晶尺寸和点阵畸变是引起衍射线宽化的主要方面. 下面将讨论由微晶大小和畸变引起的衍射线宽化以及相应求微晶尺寸和点阵畸变的方法.

X射线衍射强度分布线型，即实验测得的样品衍射线形 $h(x)$，它是由含有物理因素和几何因素迭加所构成的衍射线形. $h(x)$ 和测得的标样，即无形变缺陷试样的仪器衍射线形 $g(x)$ 与纯衍射(物理)线形 $f(x)$ 有如下关系：

$$h(x) = f(x) \cdot g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) f(x - y) \mathrm{d}y \tag{16.103}$$

实验线形 $h(x)$ 包含有材料的点阵畸变及晶粒尺寸大小引起的线形宽化和仪器线形宽

化，因此为求出真实的纯衍射线形 $f(x)$，也须考虑这些因素．式（16.103）表明 $h(x)$ 是 $g(x)$ 和 $f(x)$ 的卷积，求纯线形 $f(x)$ 的过程，实际上就是将式（16.103）展卷。

目前有多种测定晶体的微晶尺寸和点阵畸变的方法，主要的方法有：

（1）近似函数法；

（2）Warren-Averbach 傅氏分析法；

（3）Hosemann 次晶模型法；

（4）方差函数法；

（5）四次矩法．

§16.9.1 近似函数法

为了求得式(16.103)中物理线形 $f(x)$，可用近似函数法，其实质就是将 $g(x)$和 $h(x)$用某种近似函数代替，从而求得在此近似函数 $h(x)$，$g(x)$下获得的 $f(x)$．

1．Scherrer 法

对于理想的无限大的晶体，它的某一晶面的衍射强度的峰值在 θ 角度处出现，θ 是这一晶面的 Bragg 角．但对于有限大小的晶体，当射线稍偏离 Bragg 角时，就会发生衍射峰宽化．Scherrer 方法实质上是假定衍射线形 $h(x)$，$g(x)$均为 Cauchy 函数，当然由此得到的物理线形 $f(x)$亦为 Cauchy 函数．令 $h(x)$，$g(x)$，$f(x)$各线形的积分宽度分别为 B_c，b_c 和 β_c，由实验获得的线形 $h(x)$，$g(x)$可求出各自线形的积分宽度 B_c，b_c（或线形半高宽 $2W(B_c)$，$2W(b_c)$）后，由 $B_c = b_c + \beta_c$ 关系得到线形 $f(x)$的积分宽度 β_c（或半高宽 $2W(\beta_c)$）．对于这种 Cauchy 衍射线形且仅由微晶大小造成的谱线增宽，Scherrer 给出了衍射峰宽度（β）和微晶尺寸（L）之间的关系式：

$$L_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta \tag{16.104}$$

其中，L_{hkl}是垂直于(hkl)晶面的微晶尺寸(nm)；λ 为入射 X 射线的波长(nm)；θ 为 Bragg 角；β 为衍射线宽（用弧度表示）．k 为 Scherrer 形状因子．在 Scherrer 方程中，衍射线宽 β 如取衍射峰的半高宽（$\beta_{1/2}$）时，$k=0.89$，若取积分线宽时，即：

$$\beta_1 = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I(2\theta)\mathrm{d}(2\theta)/I(2\theta_0)$$

其中，$k=1$，θ_0 是衍射峰顶处的 Bragg 角．

Scherrer 形状因子 k 取决于（a）衍射线宽的计算方法；（b）微晶大小的定义；（c）微晶的几何形状；（d）衍射面指标．

应用 Scherrer 方程时还应注意（a）峰宽化仅由微晶大小引起（即 $B_g = b_g = \beta_g = 0$．意义见下）．（b）适用于衍射线形宽度满足 $2W(B_c)/B_c = 2W(b_c)/b_c = 2W(\beta_c)/\beta_c = 0.63662$．（c）X 射线光束是单色的和平行的．

如前所述，Scherrer 方程只能用来对微晶尺寸作近似估算，不能作为严格的精确结果．即使这样，有时在概念上和实验上也会遇到困难，因为在聚合物中点阵畸变普遍存在，通常又相当严重，远远超过微晶尺寸效应．由于微晶尺寸和点阵畸变引起的衍射线宽化是不同概念，只有在把点阵畸变所造成的衍射线宽化影响去掉的情况下，才能使用 Scherrer 方程．

2. Stokes 法

当仅考虑由平均点阵畸变 ε 引起的线形宽化时(即 $B_c = b_c = \beta_c = 0$),若衍射线形 $h(x)$,$g(x)$为 Gauss 线形,则积分宽度和半高宽各为 B_g,$2W(B_g)$;b_g,$2W(b_g)$和 β_g,$2W(\beta_g)$时,有 $B_g^2 = b_g^2 + \beta_g^2$,实验得到 $h(x)$,$g(x)$,即得到 B_g,b_g. Stokes 提出畸变 ε 与衍射线宽度 β_g 有下述关系:

$$\varepsilon = \beta_g \mathrm{ctg}\theta / k' \tag{16.105}$$

式中,$k' = 2\sqrt{2\pi}$。此法适用于衍射线形宽度满足:$2W(B_g)/B_g = 2W(b_g)/b_g = 2W(\beta_g)/\beta_g = 0.93949$.

Scherrer 法和 Stokes 法中衍射线宽 β 的计算是由衍射线宽产生的原因决定.对由微晶尺寸效应引起的线形宽化,$B_c = b_c + \beta_c$(适用于 Scherrer 法).对由微应力畸变引起的线形宽化,$B_g^2 = b_g^2 + \beta_g^2$(适用于 Stokes 法).这里,$B_c$,$B_g$ 和 b_c,b_g是实验样品和标准样品测得的衍射强度线形 $h(x)$和 $g(x)$,经 $K_{\alpha 1}$,$K_{\alpha 2}$双线分离后计算出的积分宽度.

上述两种方法,如果只存在一种线形宽化来源,则可试探其衍射峰积分宽度究竟随 $\mathrm{ctg}\theta$ 的增加而增加,还是随 $1/\cos\theta$ 的增加而增加,以便确定是应变效应还是微晶尺寸效应所引起的线形宽化,从而决定用 Scherrer 法还是 Stokes 法进行分析计算.实际上,上述两种极端形变效应都是不可能独立存在的,而是介于两者之间,当微晶尺寸改变时,应变也要改变.故单用上述每一种方法描述形变结构都要造成较大的近似.

3. Voigt 积分宽度法

当微晶尺寸和点阵畸变同时存在时,1978 年,Langford 提出了 Voigt 函数法,这种方法巧妙地选用了中间变量 K,使得近似函数法变成了单峰测试微晶尺寸和点阵畸变的简易快速方法.理论上 Voigt 函数 $I_v(x)$是柯西函数 $I_c(x)$与高斯函数 $I_g(x)$卷积,即 $I_v(x) = I_c(x) \cdot I_g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} I_c(y) I_g(x-y)\mathrm{d}y$.当它们的积分宽度分别为 β_c,β_g,β_v 时,则可有满意的近似公式:

$$\beta_c/\beta_v = 1 - (\beta_g/\beta_v)^2$$

此法适用于 $0.63662 < 2W/\beta_v < 0.93949$ 的情况,因为对任何一个衍射强度分布曲线确定以后,则它的如下三个量,即:

$$K = \beta_c/\sqrt{\pi}\beta_g \text{和} \ 2W/\beta \ , \ \beta_g/\beta \tag{16.106}$$

都是惟一确定的,其中,$2W$ 及 β 是 $I_v(x)$线形的半高宽度和积分宽度;β_c 和 β_g 是柯西线形 $I_c(x)$和高斯线形 $I_g(x)$积分宽度分量,故式(16.106)中只要能确定一个量,譬如形状因子 $2W/\beta$,则通过查表就可确定 K 和 β_g/β,从而可进一步确定 β_c 和 β_g 分量(可查表).理论和实验结果都表明,微应力畸变效应引起衍射线宽化可以近似用高斯函数线形描述,而微晶尺寸效应更接近柯西线形函数.实验上测出样品 X 射线衍射线形 $h(x)$和标样 X 射线衍射线形 $g(x)$,经 $K_{\alpha 1}$和 $K_{\alpha 2}$双线分离后,算出它们的半高宽 $2W(h)$和 $2W(g)$与积分宽度 $\beta(h)$和 $\beta(g)$.由式(16.106)中的形状因子 $2W(h)/\beta(h)$及 $2W(g)/\beta(g)$可以通过查表分别求得它们的高斯和柯西分量 B_c,b_c,B_g,b_g,代入式 $B_c = b_c + \beta_c$ 和 $B_g^2 = b_g^2 + \beta_g^2$ 中得到物理线形 $f(x)$的高斯与柯西积分宽度分量 β_c 和 β_g.再分别代

入式(16.104)和(16.105)中得到微晶尺寸 L 和应变大小 ε.

§16.9.2 Warren-Averbach 傅氏分析法

这里我们仅介绍 Warren-Averbach 傅氏分析法,它是数学推理上极为严密的一种处理线形分析的方法.该方法直接把衍射实验曲线展成傅氏级数,不同于其他近似方法需用某种假定函数去逼近实验曲线.该方法可以把晶粒尺寸因素和点阵畸变对衍射线形的影响分开考虑.但应用此法要求样品必须具备二个以上同族衍射晶面方可.

首先介绍 Stokes 提出的 Fourier 变换法求解纯衍射线形 $f(x)$.

当将采点间隔取得适当小后,可将式(16.103)的连续求积化为小区间求和过程:

$$h(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} g(x)f(x-y)\delta y \tag{16.107}$$

令线形函数 $f(x)$, $g(x)$, $h(x)$ 的 Fourier 变换分别为 $F(n)$, $G(n)$, $H(n)$.式(16.107)的求和实际上是在有限衍射角范围(即衍射强度线形两端均为0),令其范围为 $\pm\frac{a}{2}$,则 $f(x)$, $g(x)$ 和 $h(x)$的 Fourier 级数为

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_{\pm a/2} F(n)\exp(-2\pi ixn/a) \\ g(x) &= \sum G(n)\exp(-2\pi ixn/a) \\ h(x) &= \sum H(n)\exp(-2\pi ixn/a) \end{aligned} \tag{16.108a}$$

这里,$n=0,\pm1,\pm2,\cdots$.复系数 $F(n)$, $G(n)$ 和 $H(n)$ 为

$$\begin{aligned} F(n) &= \frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2} f(x)\exp(2\pi ixn/a)\mathrm{d}x \\ G(n) &= \frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2} g(x)\exp(2\pi ixn/a)\mathrm{d}x \\ H(n) &= \frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2} h(x)\exp(2\pi ixn/a)\mathrm{d}x \end{aligned} \tag{16.108b}$$

由式(16.103)有

$$\begin{aligned} h(x) &= \int_{-a/2}^{a/2} g(x)f(x-y)\mathrm{d}y \\ &= \sum_{n}\sum_{n'} G(n)F(n')\int_{-a/2}^{a/2}\exp[-2\pi iy(n-n')/a]\exp(-2\pi ixn')\mathrm{d}y \end{aligned} \tag{16.109}$$

注意式(16.109)中

$$\exp[-2\pi iy(n-n')/a] = \begin{cases} 0 & (n \neq n') \\ a & (n = n') \end{cases}$$

故式(16.109)最后化为

$$h(x) = a\sum_{n} F(n)G(n)\exp(-2\pi ix\,n/a)$$

将此式与式(16.108)比较可知:

$$H(n) = aF(n)G(n)$$

即

$$F_n = \frac{H(n)}{aG(n)} \tag{16.110}$$

式(16.108b)采用求和代替积分,则 $G(n)$, $H(n)$ 化为:

$$G(n) = \frac{1}{a}\sum_{-a/2} g(x)\exp(2\pi i x\, n/a)\Delta x$$

$$H(n) = \frac{1}{a}\sum h(x)\exp(2\pi i x\, n/a)\Delta x$$

由于 a,Δx 仅影响线形的高度而不影响线形形状,归一化后

$$G(n) = \frac{1}{a}\sum g(x)\exp(2\pi i x n/a)$$

$$H(n) = \frac{1}{a}\sum h(x)\exp(2\pi i x n/a)$$

如此

$$f(x) = \sum \frac{H(n)}{G(n)}\exp(-2\pi i x n/a) \tag{16.111a}$$

上述级数的每一项均由实部与虚部构成,故

$$G(n) = \sum g(x)[\cos(2\pi x n/a) + i\sin(2\pi x n/a)] = G_r(n) + iG_i(n)$$

$$H(n) = \sum h(x)[\cos(2\pi x n/a) + i\sin(2\pi x n/a)] = H_r(n) + iH_i(n)$$

所以

$$F_{(n)} = \frac{H(n)}{G(n)} = \frac{[H_r(n) + iH_i(n)][G_r(n) - iG_i(n)]}{G_r^2 + G_i^2} = F_r + iF_i$$

这里,

$$\begin{cases} F_r = (H_r G_r + H_i G_i)/(G_r^2 + G_i^2) \\ F_i = (G_r H_i + G_i H_r)/(G_r^2 + G_i^2) \end{cases} \tag{16.111b}$$

式(16.111a)化为

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_n F(n)\exp(-2\pi i x n/a) \\ &= \sum_n [F_r(n) + iF_i(n)][\cos(2\pi x n/a) - i\sin(2\pi x n/a)] \\ &= \sum_n F_r(n)\cos(2\pi x n/a) + \sum_n F_i(n)\sin(2\pi x n/a) \\ &\quad - i\sum_n F_r(n)\sin(2\pi x n/a) + i\sum_n F_i(n)\cos(2\pi x n/a) \end{aligned} \tag{16.112}$$

注意到 $F(-n)$ 和 $F(n)$ 是共轭的,则 $F_r(-n) = F_r(n)$,$F_i(-n) = -F_i(n)$,则式(16.112)中的虚部项在全部 n 值的求和中为零.最后线形函数 $f(x)$ 为:

$$f(x) = \sum_n F_r(n)\cos(2\pi x n/a) + \sum_n F_i(n)\sin(2\pi x n/a) \tag{16.113}$$

上式表明,当知道由于点阵畸变和晶粒尺寸引起的谱线增宽,实验所测衍射强度线形函数 $h(x)$和标准试样(它无畸变和尺寸增宽效应)测得的衍射强度线形函数 $g(x)$ 后,分别求出

$$\begin{cases} H_r(n) = \dfrac{1}{a}\displaystyle\sum_{-a/2}^{a/2} h(x)\cos\frac{2\pi x n}{a} \\ H_i(n) = \dfrac{1}{a}\displaystyle\sum_{a/2}^{a/2} h(x)\sin\frac{2\pi x n}{a} \\ G_r(n) = \dfrac{1}{a}\displaystyle\sum_{a/2}^{a/2} g(x)\cos\frac{2\pi x n}{a} \\ G_i(n) = \dfrac{1}{a}\displaystyle\sum_{-a/2}^{a/2} g(x)\sin\frac{2\pi x n}{a} \end{cases} \tag{16.114}$$

并据式(16.111a)求得 $F_1(n)$，$F_i(n)$，然后由这些线形的 Fourier 系数代入式(16.113)则可得到纯衍射线形 $f(x)$. 具体做法是由经过背景扣除、光滑、双线分离等处理后的实验衍射强度线形 $h(x)$ 和 $g(x)$，可以求出 Fourier 系数 $H(n)$ 和 $G(n)$，从而得到 $F(n)$，据此可以求出纯衍射线形函数 $f(x)$. 应注意由 Fourier 级数法得到的纯衍射线形函数 $f(x)$ 的谱线增宽包含晶粒尺寸和点阵畸变两个因素. 式(16.114)中在实际计算时，衍射范围 a 应分成若干等分，如何选择这种最佳的等分数呢？那就是当 n 值接近 $\pm\frac{a}{2}$ 时，$H(n)$，$G(n)$ 应都趋近于零，此时就可以认为 n 值已选好. 一般可分整个衍射范围为 60，即 $a=60$.

由傅氏变换系数得到纯物理衍射线形 $f(x)$ 后，如果假设 $f(x)=fD(x)\cdot fS(x)$，即线形 $f(x)$ 是由微晶尺寸宽化线形 $fS(x)$ 和微应力畸变宽化线形 $fD(x)$ 的卷积所构成.

Warren 证明，对于柱体形状的晶体，如果此柱体沿 $\vec{a}_1$，$\vec{a}_2$ 和 $\vec{a}_3$ 三个方向上由 N_1，N_2 和 N_3 个晶胞组成，则沿 $\vec{a}_3$ 方向正交晶系(00l)晶面多晶衍射总的衍射强度是所讨论区间内对衍射强度分布 $p(2\theta)$ 的求和：

$$\int p(2\theta)\mathrm{d}(2\theta)=\frac{I_e MR^2\lambda^2 p(hkl)}{4u_a}\iiint\frac{I_{eu}(h_1h_2h_3)}{\sin\theta}\mathrm{d}h_1\mathrm{d}h_2\mathrm{d}h_3 \qquad (16.115)$$

式中，$p(hkl)$ 是多重性因子，I_e 为入射强度，M 是晶粒数目，R 为探测器与样品间距离，λ 是 X 射线波长，u_a 为单胞体积，θ 为 Bragg 角，I_{eu} 为干涉函数；$h_i(i=1,2,3)$ 为连续变量.

设单胞原点位置为(m_1,m_2,m_3)，样品的单胞数为 N，$N_{柱}$ 为样品形成柱状微晶数，$N/N_{柱}$ 为每个柱状微晶中所含平均单胞数，N_n 是整个样品在同一个柱状微晶中第 n 对邻近单胞数，$N_n/N_{柱}=N_n$ 是每个柱状微晶中具有 n 对单胞的平均数. 通过一定的数学推演，可求得样品表面每单位长散射能力为：

$$p'(2\theta)=\frac{KNF^2}{\sin^2\theta}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{N_n}{N_3}\langle\exp(2\pi ilz_n)\rangle_n\exp(2\pi inh_3)$$

即

$$\begin{aligned}p'(2\theta)=\frac{KNF^2}{\sin^2\theta}\sum\frac{N_n}{N_3}[&\langle\cos2\pi lz_n\rangle\cos(2\pi nh_3)-\langle\sin2\pi lz_n\rangle\sin2\pi nh_3\\&+i(\langle\cos2\pi lz_n\rangle\sin2\pi nh_3+\langle\sin2\pi lz_n\rangle\cos2\pi nh_3)]\end{aligned} \qquad (16.116)$$

其中，$N=N_1N_2N_3$，F^2 为散射振幅，$K=C(1+\cos^2 2\theta)$ 为与射线物理性质、$\vec{a}_3$ 方向物理量有关的系数.

注意到式(16.116)中 $n=m_3'-m_3$，$-n=m_3-m_3'$ 和 $Z_n=Z(m_3')-Z(m_3)$，$Z_{-n}=Z(m_3)-Z(m_3')$，故上式的虚部项均可消去. 引入下面两个 Fourier 系数：

$$A_n=\frac{N_n}{N_3}\langle\cos2\pi lz_n\rangle,\quad B_n=-\frac{N_n}{N_3}\langle\sin2\pi lz_n\rangle \qquad (16.117)$$

则式(16.116)化为：

$$p'(2\theta)=\frac{KNF^2}{\sin^2\theta}\sum[A_n\cos2\pi nh_3+B_n\sin2\pi nh_3] \qquad (16.118)$$

上式中对线形分析最感兴趣的是余弦函数 A_n，它是 N_n/N_3 和 $\langle\cos2\pi lz_n\rangle$ 的乘积. 其中 N_n/N_3 只决定柱状微晶的长度，即微晶尺寸，可用 $A_n^S=N_n/N_3$ 表示，另一个量

$\langle\cos 2\pi l z_n\rangle$ 则决定于微畸变，用 $A_n^D=\langle\cos 2\pi l z_n\rangle$ 表示. 因此由实验所确定的系数 $A_n=A_n^S A_n^D$.

Warren 和 Averbach 提出如测出 $00l$ 的多级反射，则可推知余弦系数 A_n，由于微晶大小与 A_n^S 有关，而 A_n^S 与反射级次 l 无关，但微畸变系数 A_n^D 是 l 的函数，且因 $\langle\cos 2\pi l z_n\rangle_{l=0}\to 1$. 如果 n 很小，那么 lz_n 很小. 于是 $\langle\cos 2\pi l z_n\rangle\to 1-2\pi^2 l^2\langle z_n^2\rangle$，故

$$\ln\langle\cos 2\pi l z_n\rangle \approx \ln(1-2\pi^2 l^2\langle z_n^2\rangle) = -2\pi^2 l^2\langle z_n^2\rangle$$

于是

$$\ln A_n(l) = \ln A_n^S - 2\pi^2 l^2\langle z_n^2\rangle \tag{16.119}$$

这样就可以将微晶尺寸和微畸变影响造成线形宽化分开考虑. 由式(16.118)据实测$(00l)$面衍射强度 $p(2\theta)$，以 $p(2\theta)\sin^2\theta/F^2$(它相当于样品衍射线形 $h(x)$)对 $h_3=2a_3\sin\theta/\lambda$($a_3$ 为单位向量 $\boldsymbol{a}_3$ 的长度)由 $h_3=l-1/2$ 到 $h_3=l+1/2$ 范围内作图，可以求出样品实测线形的一组非经修正的 Fourier 系数 A_n和B_n；再由标准样品的实测线形 $g(x)$ 做同样的图，又可得一组修正的 Fourier 系数 A_n和 B_n，借助前述的 Stocks 方法可以求出 Fourier 系数 A_n，[将式(16.113)与式(16.118)比较可知，此式的 A_n相当于 F_r]. 由不同$(00l)$晶面的 A_n结果，按式(16.119)作 $A_n(1)$ 对 l^2 的曲线，其截距($l=0$ 处)为微晶尺寸系数 A_n^S，斜率则给出了与微畸变有关的系数 A_n^D. 根据 Warren 提出的假设条件可以推出 $z_n^2=n^2\langle\varepsilon_l^2\rangle$，从而可由曲线斜率 A_n^D解得微畸变值$\langle\varepsilon_l^2\rangle$.

§16.9.3 Hosemann 次晶模型法

如果结晶点阵是完整的，微晶大小可使用 Scherrer 方程从衍射峰宽度求出. 对第二类点阵畸变，即次晶结构，它是由近邻分子链的不完整堆砌引起的，它不同于原子或原子基团偏离理想位置或被其他元素取代而产生的第一类晶格畸变. 高聚物在加工成型过程中，在外场作用下，大多具有次晶结构. 根据 Hosemann 提出的次晶模型概念可知，微晶大小引起的谱线增宽不取决于衍射面级次，而次晶畸变和微应力畸变引起的谱线增宽则取决于衍射面的级次，由此 Hosemann 导出了计算微晶尺寸和畸变的公式.

当假设衍射线形符合柯西函数时，由应力引起的线形宽化：

$$\beta_S = 1/L_{hkl} + (2\pi)^{1/2}\langle g_t^2\rangle^{1/2}\cdot m/d_0 \tag{16.120}$$

由畸变引起的线形宽化：

$$\beta_S = 1/L_{hkl} + \pi^2 g_p^2\cdot m^2/d_0 \tag{16.121}$$

当假设衍射线形符合高斯函数时，由应力引起的线形宽化：

$$\beta_S^2 = 1/L_{hkl}^2 + 2\pi\langle g_t^2\rangle\cdot m^2/d_0^2 \tag{16.122}$$

由畸变引起的线形宽化：

$$\beta_S^2 = 1/L_{hkl}^2 + \pi^4 g_p^2\cdot m^4(d_0^2) \tag{16.123}$$

β_S 代表除去仪器宽化后，以弧度(S)为单位的积分宽度，m 是衍射面的级次，d_0 为第一级衍射面间距. 以 β_S 或 β_S^2 对 m、m^2 或 m^4 作图，可从直线截距和斜率分别求得微晶尺寸 L_{hkl}和次晶畸变g_p、微应力畸变$\langle g_t^2\rangle$.

应用 Hosemann 次晶模型，作者曾计算了聚乙烯醇/聚 N-乙烯基吡咯烷酮(PVA/PVP)共混物在不同组分比下的微晶尺寸和点阵畸变. 在这一例子中采用(100)，(200)两

晶面，计算中分别用柯西函数和高斯函数逼近样品实测线宽和仪器线宽．应用式(16.121)和式(16.123)，分别以 β_S 对 m^2 和 β_S^2 对 m^4 作图(图 16.88)，则由直线的截距和斜率可求出 L_{100}，g_p(表 16.32)．

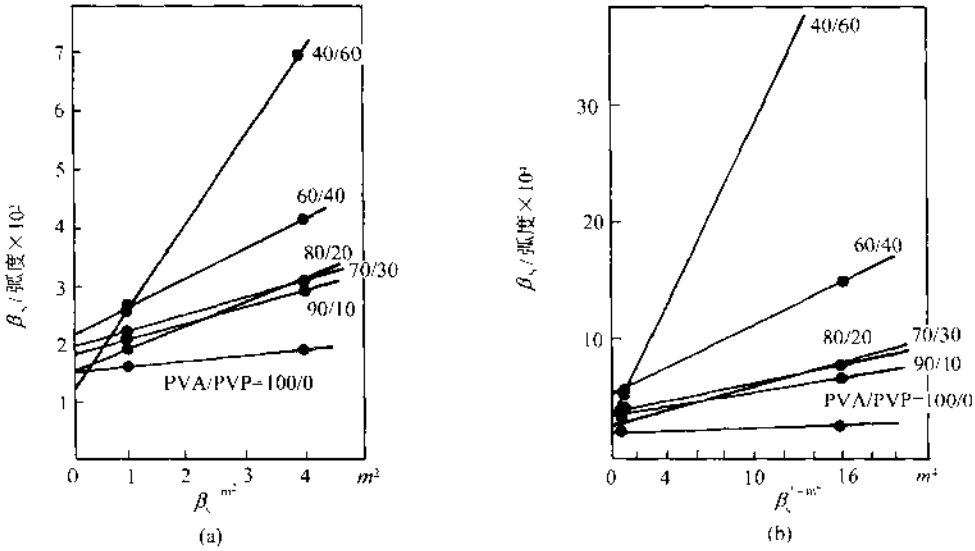


图 16.88　PVA/PVP 样品的曲线

表 16.32　PVA/PVP 不同组分比下的 L_{100}，g_p 和 $\langle g_i^2\rangle$ 值

PVA/PVP	0/0	90/10	80/20	70/30	50/40	40/60
L_c,110/nm	6.53	6.32	6.29	16.10	4.61	8.89
g_p,c/%	2.6	4.5	16.4	4.7	6.2	10.6
L_g,100/nm	6.18	4.76	16.29	4.57	3.91	16.01
g_p,g/%	4.4	6.3	6.9	6.5	8.0	11 3
$\langle g_i^2\rangle$/%	0.02	0.12	0.18	0 14	0 31	1 28

由 Hosemann 提出的具有次晶结构的求微晶尺寸和点阵畸变的方法，对所研究的系统需存在两个以上同族晶面，且微晶大小和点阵畸变产生的谱线加宽应分开独立考虑．该方法得到的微晶尺寸是“重均”结果．

§16.9.4　方差函数法

1. Wilson *方差法*

衍射谱线相对谱线重心偏离的均方值称为*方差*．用符号 W 表示，即

$$W_{2\theta}=\int(2\theta-\langle 2\theta\rangle)^2 I(2\theta)\mathrm{d}(2\theta)\Big/\int I(2\theta)\mathrm{d}(2\theta) \tag{16.124}$$

式(16.124)又称为 W 的二次矩．一般对 W 的 n 次矩为

$$W_{n\theta}=\int(2\theta-\langle 2\theta\rangle)^n I(2\theta)\mathrm{d}(2\theta)\Big/\int I(2\theta)\mathrm{d}(2\theta) \tag{16.125}$$

特别是当 $n=4$ 时，称 $W_{4\theta}$ 为四次矩．式中，$\langle 2\theta\rangle$ 为谱线重心，定义为

$$\langle 2\theta\rangle=\int 2\theta\cdot I(2\theta)\mathrm{d}(2\theta)\Big/\int I(2\theta)\mathrm{d}(2\theta) \tag{16.126}$$

$I(2\theta)$是任意以(2θ)衍射角为变量的X射线衍射强度.

Wilson根据方差的加和性，同时考虑了晶粒大小和畸变对谱线宽化的影响，得到式(16.127)

$$(W_{2\theta}\cos\theta)/(\Delta 2\theta\lambda) = 1/2\pi^2 L_{hkl} + 4\sin\theta\tan\theta/(\lambda\cdot(\Delta 2\theta))\langle e^2\rangle \quad (16.127)$$

其中，$W_{2\theta}$为方差，$\Delta 2\theta$是测量的角度范围，L_{hkl}为(hkl)晶面微晶尺寸，$\langle e^2\rangle$为微晶畸变参数.

作出$W_{2\theta}[\cos\theta/\lambda(\Delta 2\theta)]$随$4(\sin\theta\tan\theta)/\lambda(\Delta 2\theta)$的变化图，由纵坐标的截距可求得$L_{hkl}$值，由斜率可求得$\langle e^2\rangle$值.

由于线性方差敏感地依赖于背底水平的选择和积分范围的变化，因此必须对所得衍射谱图进行精确的背底扣除和断尾校正.目前此种方法大部分用于金属及合金样品的衍射图形分析.Aqua用此法处理了冷加工和退火的SAP-AL锉屑，得到的每个截面的方差数据列在表16.33中，同时给出了$W_{2\theta}(\cos\theta)/\lambda(\Delta 2\theta)$随$4\sin\theta\tan\theta/\lambda(\Delta 2\theta)$的变化图(图16.89).

表16.33 SAP-AL的方差分析结果

	方差$(2\theta)^2$			范围
hkl	$2\theta^2$	退火	冷加工	$2\theta^\circ$
111	38.36	0.0046	0.0018	1.28
200	44.03	0.00537	0.0250	1.44
220	616.03	0.00513	0.0355	1.76
311	78.16	0.00575	0.0429	1.76
222	82.38	0.01295	0 0466	2.00
400	99.00	0 00920	0.1409	3.00
331	111.95	0.00992	0.1193	3.00
420	116.51	0.01322	0.1385	3.24

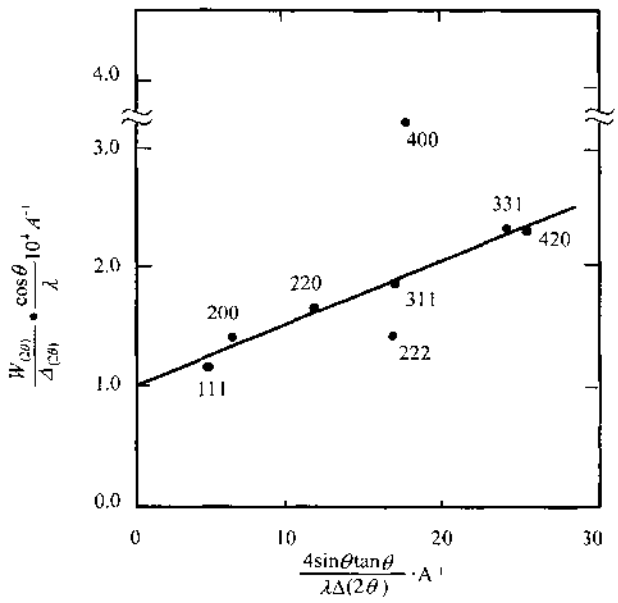


图16.89 对SAP-AL样品八个衍射面的方差函数曲线

2. 方差范围函数(二次矩)法

从描述次晶结构的 Vainshtein 模型出发,并假设衍射线形分布可由高斯函数描述,则在 S 方向的衍射强度公式为:

$$I(S) = C\int_0^L V(t)Y(t)\cos(2\pi \cdot s \cdot t)\mathrm{d}t \tag{16.128}$$

令 $$A(t) = V(t)Y(t)$$

则 $$I(S) = C\int_0^L A(t)\cos(2\pi \cdot s \cdot t)\mathrm{d}t \tag{16.129}$$

式(16.128)中,$V(t) = L - |t|$, $Y(t) = \exp(-Dt)$. 其中,L 是平均微晶尺寸,$D = 2\pi^2 g_t^2/d$, D 是畸变参数,g_t 是微应力畸变,d 是衍射面间距. 根据式(16.129),Wilson 给出了以弧度为单位的方差 W_s 表达式:

$$W_s = -1/4\pi^2[2\sigma A'(0)/A(0) + A''(0)/A(0)] \tag{16.130}$$

其中,$A'(t)$, $A''(t)$代表 $A(t)$对 t 的一次和二次求导. $A(0)$是当 $t\to 0$ 时的 $A(t)$值. σ 是总的衍射范围.

因为
$$A(t) = (L - |t|)\exp(-Dt) \tag{16.131}$$
$$A(t)/A(0) = (1 - |t|/L)\exp(-Dt)$$
$$A'(0)/A(0) = -[(1/L) + D]$$
$$A''(0)/A(0) = (2D/L) + D^2$$

将它们代入式(16.130)得:

$$\begin{aligned} W &= 1/4\pi^2\{-2[(1/L) + D]\sigma + (2D/L + D^2)\} \\ &= \sigma/2\pi^2[(1/L) + D] - (D/2\pi^2)(1/L + D/2) \\ &= k_0\sigma - W_0 \end{aligned} \tag{16.132}$$

其中, $$k_0 = (1/2\pi^2)(D + 1/L) \tag{16.133}$$

$$W_0 = (1/4\pi^2)(D^2 + 2D/L) \tag{16.134}$$

由式(16.124)可以求出 W.

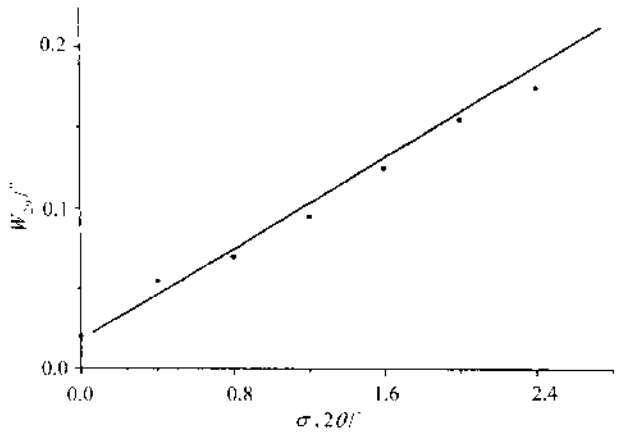


图 16.90 LDPE/EPO 100/0 时的 W-σ 曲线

方差 W 是衍射范围 σ 的线性函数,所以由 W-σ 图中的斜率和截距即可得到两个结构参数 L 和 D 或 g_t. 作为例子,图 16.90 给出了 LDPE/EPO 的 W-σ 图示. 表 16.34 是不同组分比 LDPE/EPO 的 W_0 和 K 值,表 16.35 是利用方差范围函数法求得的不同组分比 LDPE/EPO 的 L_{110}(200) 和 g_{t110}(200)(%)值.

这样,我们使用一个衍射面就可求得微晶尺寸和微应力畸变值. Mitra 和 Chordhuri 指出,使用一个衍射面求得的结构参数值比用多个衍射面

求得的数值更为精确.

表 16.34 LDPE/EPO 共混体系 W-σ 回归分析结果

LDPE/EPO	hkl	W_0	K	相关系数 R
100/0	110	0.013	0.0714	0.999
	200	0.026	0.117	0.999
80/20	110	0.014	0.0725	0.999
	200	0 026	0.120	0.999
60/40	110	0 010	0.0700	0.999
	200	0.031	0.140	0.999
40/60	110	0.008	0.068	0.999
	200	0.040	0.176	0.995
20/80	110	0.003	0.065	0.939
	200	0.056	0.260	0.990
0/100	110	0 0015	0.071	0.985
标准样品	110	0.001	0.0242	0 992
	200	0.001	0.0373	0.997

表 16.35 LDPE/EPO 共混物的微晶尺寸和晶格畸变

DPE/EPO	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
L_{110}/nm	14.34	14.32	13.25	13.12	11.93	9.86
g_{110}/%	2.68	2.77	2 30	2.05	1.09	0.50
L_{200}/nm	7.40	6.96	16.27	3.70	2.18	—
g_{200}/%	2.74	2.67	2.59	2.51	2.33	—

§16.9.5 四次矩法

由式(16.129),对次晶结构系统,Mitra 给出了用四次矩法计算微晶尺寸和微应力畸变的表达式:

$$\mu = \frac{\sigma_1^3 + \sigma_2^3}{6\pi^2} \cdot \frac{A'(0)}{A(0)} + \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{8\pi^4} \cdot \frac{A'''(0)}{A(0)} + \frac{1}{16\pi^4} \cdot \frac{A^{(4)}(0)}{A(0)} \tag{16.135}$$

这里,
$$\frac{A'''(0)}{A(0)} = -\left[\frac{3D^2}{L} + D^3\right], \frac{A^{(4)}(0)}{A(0)} = \left[\frac{4D^3}{L} + D^4\right]$$

令 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma/2$,则

$$\mu(\sigma) = \frac{\sigma^3}{24\pi^2}\left[\frac{1}{L} + D\right] - \frac{\sigma}{8\pi^4}\left[D^3 + \frac{3D^2}{L}\right] + \frac{1}{16\pi^4}\left[D^4 + \frac{4D^3}{L}\right] \tag{16.136}$$

$$\frac{d\mu(\sigma)}{d\sigma} = \frac{1}{8\pi^2}\left(\frac{1}{L} + D\right) \cdot \sigma^2 - \frac{1}{8\pi^4}\left(D^3 + \frac{3D^2}{L}\right) = A_1\sigma^2 + A_2 \tag{16.137}$$

其中
$$A_1 = \frac{1}{8\pi^2}\left(\frac{1}{L} + D\right) \tag{16.138}$$

$$A_2 = \frac{1}{8\pi^4}\left(D^3 + \frac{3D^2}{L}\right) \tag{16.139}$$

根据式(16.137),作$\frac{d\mu}{d\sigma}$-σ^2将得到斜率为 A_1,截距为 A_2的直线.再由式(16.138)和式(16.139)联解求得 L 和D,而 $D=2\pi^2g^2/d$,由此可得到畸变参数 g .

用式(16.131)和式(16.137)得到的 K_0, W_0, A_1 和 A_2都是角度单位.这些值都必须

乘以相应的转换因子 $C=\frac{\pi\cos\theta_0}{180\lambda}$（$\theta_0$ 是衍射峰的 Bragg 角，λ 是 X 射线波长）化为弧度. 由上两式可知，为了由角度转为弧度，应有 K_0（角度）→CK_0（弧度）；W_0（角度）→C^2W_0（弧度）；A_1（角度）→CA_1（弧度）；A_2（角度）→C^3A_2（弧度）.

由方差范围函数法（即二次矩）和四次矩法得到的微晶尺寸是“数均”结果，而 Scherrer 法所得为“重均”结果. 因此 Scherrer 法算得的微晶尺寸 > 矩法算得的微晶尺寸.

作者曾对 PA1010 + BMI 体系利用四次矩法求得了在不同 BMI 含量下对 PA1010 的 (100)和(010)两衍射面的 L 和 g 值（图 16.91，表 16.36）.

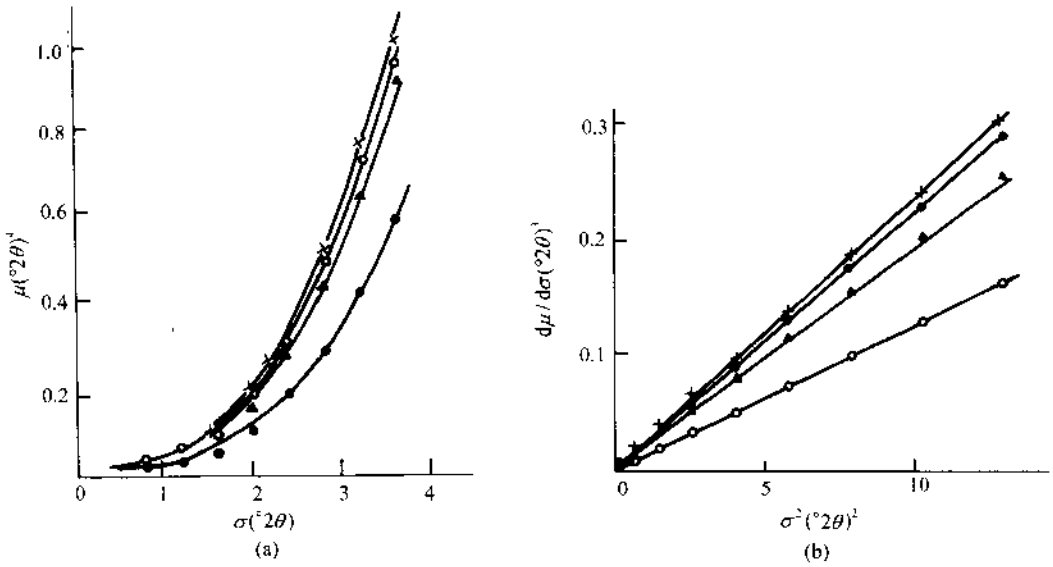


图 16.91 PA1010 + BMI 样品的 μ-σ 和 $d\mu/d\sigma$-σ^2 曲线

表 16.36 由四次矩法求得的 PA1010 + BMI 的 A_1，A_2，L，g 值

样品	A_1		A_2		L/nm		g/%	
	100	010	100	010	100	010	100	010
PA1010	0.0126	0.0684	0.0004	0.1217	14.36	3.87	2.9	0.8
PA1010 + 1%BMI	0 0193	0.0690	0.0028	0.1333	14.03	4.11	4.6	8.2
PA1010 + 2.5%BMI	0.0227	0.0803	0.0050	0.2042	13.42	3.42	16.1	8.7
PA1010 + 5%BMI	0.0219	0.0741	0.0040	0.1672	12.09	3.86	4.8	8.5

§ 16.9.6 几点说明

1. 近似函数法和 Hosemann 方法都只能是将应变效应和微晶尺寸效应可分开时使用. 即采用柯西线宽近似法时，只考虑微晶尺寸效应. 面只注意应变效应时，则用高斯线宽近似法. 事实上具有次晶结构系统一般这两种效应均存在，仅考虑其中一种必然造成计算结果的偏差.

当然近似函数法处理简单，仅用一个衍射面即可得到此晶面的线型宽化和微应力畸变值. Hosemann 方法则必须有两个以上同族晶面方可，这限制了它的应用.

2. Vogit 方法采用一个晶面，可以同时考虑微晶尺寸效应和应力畸变效应，方法也比较简便.但此法对背底截断误差敏感，为此在实际处理时，背底的扣除应仔细；误差分析表明，当线形宽化主要是由点阵畸变(或微晶大小)引起时，使用此法得到的微晶尺寸(或微应力畸变)误差较大，因此使用 Voigt 函数法时，一定注意相应的误差分析.深入研究表明，Vogit 方法是 Warren-Averbach 傅氏分析法的一种简化.由于此方法与傅氏分析法相比较计算量大为简化，故被广泛采用.

3. Warren-Averbach 傅氏分析法在逻辑构思与数学推理方面严谨.所有近似函数法都是假设以某种近似函数代替衍射强度曲线，而傅氏分析法是直接将实验曲线展成傅氏级数，由傅氏变换求出相应的傅氏系数而得到微晶尺寸和应力畸变值.但此法最大的不足是多峰法，需具备二个以上的同族晶面，对高聚物材料而言一般是很难达到的.其次是有"弯勾现象"，尽管近年来为克服"弯勾现象"采用一些新的处理方法，但仍不尽人意.再者这一方法计算量大.

4. 无论采用哪种方法，对聚合物样品进行微晶尺寸和微应力畸变计算时，都需要对原始衍射曲线进行平滑处理、背底扣除、有效衍射范围的确定、叠合峰的分离、峰位的精确定位和进行 X 射线的双线分离.

§16.10 小角 X 射线散射方法

§16.10.1 引言

对于高聚物亚微观结构，即研究尺寸在数百埃乃至上千埃以下的结构时，需采用小角 X 射线散射(SAXS)方法.原因是由于电磁波的所有散射现象都遵循着反比定律，即相对波长来说，被辐照物体的有效尺寸越大则散射角越小.因此，当 X 射线穿过与本身的波长相比具有很大尺寸的高聚物和生物大分子体系时，散射效应皆局限于小角度处.

X 射线小角散射是在靠近原光束附近很小角度内电子对 X 射线的漫散射现象，也就是在倒易点阵原点附近处电子对 X 射线相干散射现象.在 20 世纪 30 年代，Mark、Hendricks 和 Warren 观察纤维素和胶体粉末时发现了 SAXS 现象并提出了 SAXS 的原理.此后，Kratky、Guinier、Hossemann、Debye 和 Porod 等相继建立和发展了 SAXS 理论并确立了 SAXS 的应用.至今他们的理论仍然是 SAXS 方法研究高分子结构的基础.理论证明，小角散射花样、强度分布与散射体的原子组成以及是否结晶无关，仅与散射体的形状、大小分布及与周围介质电子云密度差有关.可见，小角散射的实质是由于体系内电子云密度差异所引起.

高分子材料，包括单一体系的均聚物、聚合物共混物的混合体系、嵌段与支化共聚物体系、纤维增强塑料的复合体系及高分子磁性材料等，这些体系都具有各自的不同结构.作为这些聚合物的结构参数：(1)粒子(微晶、片晶、球晶、填充剂、离子聚集簇和硬段微区等)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)高分子的链结构和分子运动；(4)多相聚合物的界面结构和相分离(特别是近年来对嵌段聚合物微相分离研究).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，大功率旋转阳极 X 射线发生器的开发，位敏探测

器和面探的应用以及计算机的普及，使 SAXS 测试从过去数十小时缩短到几秒，并能在位跟踪几埃到几百埃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、嵌段和支化共聚物微相分离的互逆过程、试样溶胀和低分子向高分子的渗透或扩散、伴随化学反应的结构变化以及对试样进行热、电、力、光诱导过程等. 因而 SAXS 在高分子结构和性能关系的研究中得到广泛的应用.

§16.10.2 散射原理

图 16.92 比较了大角与小角高聚物样品及底片实验装置的不同情况.

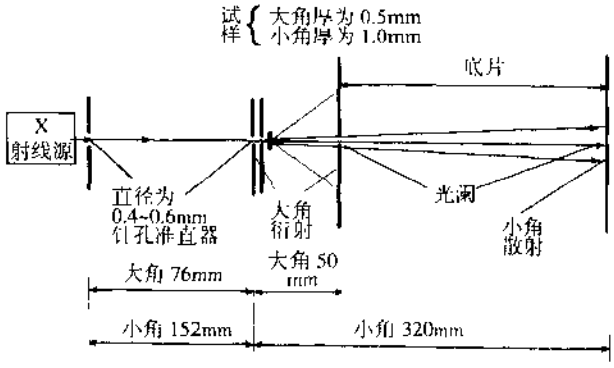


图 16.92 大角与小角高聚物样品及底片的一种实验布置

当 X 射线在前进途中受到两个互相靠近的电子 A_1、A_2 的散射时，由图 16.93 可知，电子 A_1、A_2 的散射程差 δ 为

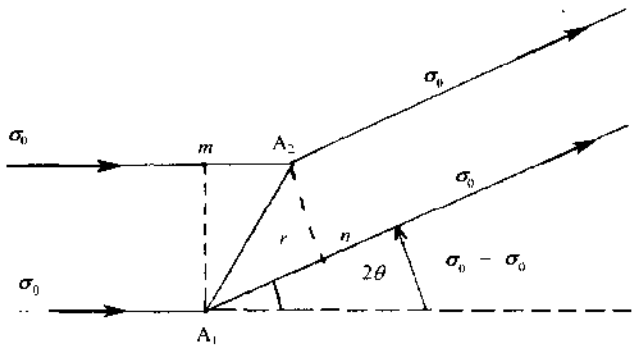


图 16.93 X 射线受到两个电子散射

$$\delta = A_1 n - A_2 m = \boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{\sigma}_0 = \boldsymbol{r} \cdot (\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0)$$

这里，$\boldsymbol{\sigma}_0$，$\boldsymbol{\sigma}$ 分别为入射方向与散射方向单位矢量.

相应位相差为

$$\varphi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda}[\boldsymbol{r} \cdot (\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0)] = \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{r}$$

$$\boldsymbol{S}=\frac{2\pi}{\lambda}(\boldsymbol{\sigma}-\boldsymbol{\sigma}_0)$$

$$\text{即 } S=|\boldsymbol{S}|=\frac{2\pi}{\lambda}|\boldsymbol{\sigma}-\boldsymbol{\sigma}_0|=\frac{2\pi}{\lambda}\cdot 2\sin\theta\approx\frac{2\pi\varepsilon}{\lambda} \tag{16.140}$$

$\varepsilon=2\theta$ 是散射角.

合成振幅为：　　$A(\boldsymbol{S})=Ae(\boldsymbol{S})[f_1e(-ir_1s)+f_2e(-ir_2s)]$

式中，f 为散射因子.

§16.10.3　产生小角散射的体系

图 16.94 是产生小角散射典型胶体粒子体系.这是人们常作为考虑散射理论的基础

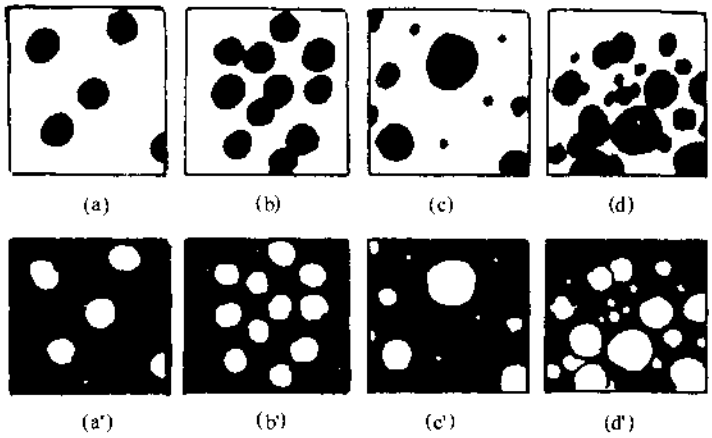


图 16.94　产生小角散射典型胶体粒子体系

模型，即分为稀薄体系和稠密体系.稀薄体系此时粒子之间具有不规则距离，并且这个距离远大于粒子本身的尺寸，此时可忽略粒子间的干涉效应，散射强度可看成为单个粒子散射的简单加和.稠密体系是根据纤维等聚合物存在强烈的小角 X 射线漫散射提出的.在该体系中粒子间的距离与粒子本身的尺度相当，粒子间的干涉是不能忽略的.图 16.94 中(a)是粒子形状相同，大小均一的稀薄体系；(b)是粒子形状相同，大小均一的稠密体系；(c)是粒子形状相同，大小不均一的稀薄体系；(d)是粒子形状相同，大小不均一的稠密体系.a′、b′、c′、d′是它们的互补体系.由于图 16.94 中 a-d 至 a′-d′是互补关系，故它们的 X 射线小角效果是相同的，即在高聚物体系中空洞(微孔)及粒子大小形状相同则它们具有相同的散射图.

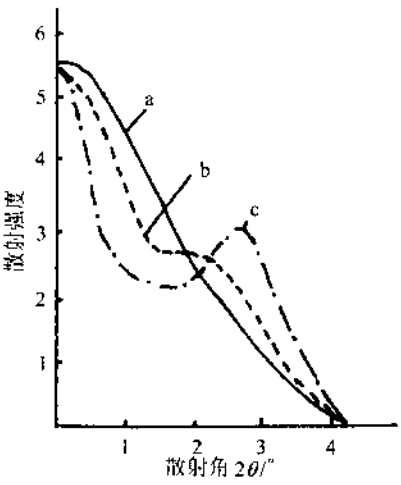


图 16.95　高聚物典型 SAXS 曲线

图 16.95 是高聚物典型小角散射曲线.由图可知，不均一体系实验曲线是凹面曲线(图 16.95(a))，对于稠密体系除了考虑每个粒子(微孔)的散射外，还必须考虑粒子间相互干涉的影响，因而实验曲线产生极大部分(图 16.95(b)、(c))，有长周期存在的纤维小角散

射曲线常属此类型.

§16.10.4 小角散射强度公式

1. 粒子形状相同大小均一的稀薄体系(图 16.94a)

由经典衍射理论得出 X 射线受到一个粒子距原点为 $\boldsymbol{r}_k$ 处的第 k 个原子的散射后,其散射波振幅为

$$A_{ak}(\boldsymbol{S}) = f_k A_e(\boldsymbol{S})\exp(-i\boldsymbol{S}\boldsymbol{r}_k) \tag{16.141}$$

式中,f_k 为原子的散射因子,$A_e(\boldsymbol{S})$为 X 射线受到一个电子散射时的散射波振幅.

由此,当 X 射线受到该粒子中 n 个电子的同时散射时,略去其间的相互作用,则总的散射波振幅为

$$A(\boldsymbol{S}) = \sum_{k=1}^{n} A_e(\boldsymbol{S}) f_k \exp(-i\boldsymbol{S}\boldsymbol{r}_k) \tag{16.142}$$

散射强度 $I(\boldsymbol{S})$与散射波振幅平方成正比.因此对于具有对称中心的粒子有

$$\begin{aligned} I(\boldsymbol{S}) &= A(\boldsymbol{S}) \cdot A^*(\boldsymbol{S}) = |A(\boldsymbol{S})|^2 \\ &= A_e^2(\boldsymbol{S}) \left| \sum_{k-1}^{n} f_k \exp(-i\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r}_k) \right|^2 \\ &= I_e(\boldsymbol{S}) \sum_k \sum_e f_k f_e \cos[\boldsymbol{S}(\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}_e)] \end{aligned} \tag{16.143}$$

式中,$A^*(\boldsymbol{S})$为 $A(\boldsymbol{S})$共轭量,$I_e(\boldsymbol{S}) = A_e^2(\boldsymbol{S})$是 X 射线受到一个电子散射时,在倒易空间矢量 $\boldsymbol{S}$ 处的散射强度.

根据经典电磁散射理论,波长为 λ 的 X 射线,被单电子散射后,距该电子 R 处的散射强度可用 Thomson 公式表示

$$\begin{aligned} I_e &= \frac{I_0}{R^2}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{1+\cos^2\varepsilon}{2} \\ &= \frac{7.90\times10^{-26} I_0}{R^2} \cdot \frac{1+\cos^2\varepsilon}{2} \end{aligned} \tag{16.144}$$

式中,m 为电子质量(9.1086×10^{-23}g),e 为电子电荷(4.803×10^{-10}静电单位),c 为光速(3×10^{10}cm/s),I_0 为入射 X 射线强度,ε 为散射角.

若一个粒子中的总电子数为 n,第 k 个原子的原子序数为 Z_k,在散射角 ε 很小时,$f_k = Z_k$.假如该粒子的平均电子密度为 ρ_0,体积为 V,则

$$n = \sum_k Z_k = \sum_k f_k = \rho_0 V \tag{16.145}$$

这样,(16.143)式通常改写为

$$I(\boldsymbol{S}) = I_e n^2 |\varphi(\boldsymbol{S})|^2 \tag{16.146}$$

$|\varphi(\boldsymbol{S})|^2$ 称散射函数,它与粒子的形状、大小及散射方向有关.$\varphi(\boldsymbol{S})$称形象函数,不同形状的粒子,它的形象函数表达式也不同.

对于形状相同,大小均一的稀薄体系,

$$|\varphi(\boldsymbol{S})|^2 = 1 - S^2R_k^2 + \cdots \approx \exp(-S^2R_k^2) \tag{16.147}$$

将(16.147)式代入(16.146)式,则一个粒子的散射强度为

$$I(\boldsymbol{S}) = I_e n^2 \exp(-S^2R_k^2) \tag{16.148}$$

对于 N 个具有相同形状，大小均一的稀薄体系的粒子，如果体系中的粒子全部任意排列，则散射函数取其平均值，即$(|\varphi(\boldsymbol{S})|^2=\varphi^2(\boldsymbol{S})$. 由于各粒子间相距甚远，略去其间的相干散射作用，则总的散射强度为

$$I(\boldsymbol{S}) = I_e n^2 \exp(-S^2\bar{R}_k^2) \tag{16.149}$$

这里，$\bar{R}_k^2=\frac{\sum_{k-1}^{N} R_k^2}{N}$，$R_k$ 为球形粒子平均半径.

亦可表示为

$$I(S) = I_e n^2 N \exp\left(-\frac{4\pi^2\varepsilon^2 R^2}{3\lambda^2}\right) = I_e n^2 N\varphi^2(SR) \tag{16.150}$$

式中，R 为体系的回旋半径.

此式即为 Guinier 近似式. 它是小角散射的基本公式，该式给出了小角散射强度 I 与散射角 ε 的关系.

如按 10 为底的对数形式表示，则有

$$\lg I(S) = \lg I_0 - \frac{1}{3}R^2S^2\lg e \tag{16.151}$$

对实际的体系，当严格服从 Guinier 定律时，(16.150)式表明 $I(S)$ 对 S 的强度曲线图是 Gaussian 形的，而(16.151)式表明，$\lg I(S)$ 对 S^2 的图在一个广泛的角范围内是一条纵轴截距为 $\lg I_0$ 及斜率为 $-\frac{1}{3}R^2$ 的直线. 由直线的斜率可获得回旋半径 R. 粒子的回旋半径 R 是所有电子与其重心的均方根距离，其定义同力学中的惯性半径. 对简单的几何物体，R 可很容易计算(表 16.37).

R 是重要的参数，常被用作衡量物质不同结构变化的指针，而且可直接给出粒子空间大小的信息. 对子溶液中的大分子，由回旋半径的测定还可研究缔合效应、因变性作用而导致的结构变化、辅酶的键合作用、温度效应以及许多其他效应.

表 16.37　简单几何物体的回旋半径

物体形状	回旋半径
半径为 r 的球体	$R=\sqrt{\frac{3}{5}}r$
半轴为 a 和 b 的椭圆	$R=\frac{1}{2}(a^2+b^2)^{1/2}$
半径为 r_1 和 r_2 的空心球	$R^2=\frac{3}{5}(r_1^5-r_2^5)/(r_1^3-r_2^3)$
半轴为 a,b,c 的三轴椭球体	$R^2=(a^2+b^2+c^2)/5$
边长为 A,B,C 的棱柱	$R^2=(A^2+B^2+C^2)/12$
高为 h 及横截面半轴为 a 和 b 的椭圆柱	$R^2=(a^2+b^2+h^2/3)/4$
高为 h 及底面的回旋半径为 R_c 的椭圆柱及柱	$R^2=R_c^2+h^2/12$
高为 h 及半径为 r_1 和 r_2 的空心圆柱	$R^2=(r_1^2+r_2^2)/2+h^2/12$

Guinier 近似表达式中的形象函数 $\varphi(SR)$，对不同形状的粒子其函数形式也不同，并已由许多学者导出(见表 16.38).

表 16.38　散射函数

粒子形式	散射函数 $\varphi^2(SR)$	说　明
一般形式	$\exp\left(-\frac{S^2R_0^2}{3}\right)$	R_0 为相对重心的回旋半径
球	$\varphi^2=\left[\frac{3(\sin SR-SR\cos SR)}{(SR)^3}\right]^2$	R 是球的半径，$J_{3/2}$ 是 Bessel 函数，$R_0=\sqrt{\frac{2}{3}}R$
	$=\frac{9\pi}{2}\left[\frac{J_{3/2}(SR)}{(SR)^{3/2}}\right]^2$	$J_{3/2}(z)=\frac{\sqrt{2}}{\pi z}\left(\frac{\sin z}{z}-\cos z\right)$
	$\exp(-0.221S^2R^2)$	由 Warren 求得 φ^2 近似值
	$\exp(-S^2R^2/5)$	由 Guinier 表达式得到的近似值，此式精确度比上两式稍差
	$\int_0^{\frac{\pi}{2}}\varphi^2(Sa\sqrt{\cos^2\theta+\omega^2\sin^2\theta})\times\cos\theta d\theta$	a 与 b 是椭圆半轴长
旋转椭圆体（静止情况）	$\exp\left[-S^2\left(\frac{a^2}{4}\right)\right]$（赤道线方向）	$\omega=\frac{a}{b}$，b 是椭圆旋转轴
	$\exp\left[-S^2\left(\frac{b^2}{5}\right)\right]$（子午线方向）	射线垂直于 b 轴 上两式均为近似值
圆柱体	$(\pi R^2L^2)^2\left[1-\frac{1}{6}SR\left(1+\frac{2}{3}a^2\right)+\cdots\right]$	R 是圆柱体半径，L 是圆柱体长
无限长圆柱	$\frac{Si(2SL)}{SL}-\frac{\sin^2SL}{(SL)^2}$	$a=\frac{2R}{L}$
长度可忽略的扁平圆柱体	$\frac{2}{S^2R^2}\left[1-\frac{1}{SR}J_1(2SR)\right]$	$Si(x)=\int_0^x\frac{\sin Z}{Z}dZ$ 是正弦积分 J_1 是一阶 Bessel 函数，$R_0=\frac{R}{\sqrt{2}}$
无限宽薄层	$\frac{1}{ST}\left[\frac{\sin\frac{ST}{2}}{\frac{ST}{2}}\right]^2$	与薄片形状无关，T 是厚度

2. 粒子形状相同，大小不均一的稀薄体系（图 16.94(c)）

若所考虑的体系粒子形状相同，大小不均一时，散射强度和散射角之间的关系就不能用(16.150)式处理. 由于粒子大小不同，就形成了一定的粒度分布. 假设所考虑的体系中粒子的特征尺寸为 r，体积为 $V(r)$，粒子数目为 $N(r)$，该粒子总质量为 $M(r)$，则

$$N(r)=K_1r^3 \qquad M(r)=DN(r)V(r)$$

式中，D 是粒子密度，K_1 是常数.

粒子形状相同，大小不同，这样粒子的各参量仅为 r 的函数.

位于 r 到 $r+dr$ 间粒子的散射强度，由前可知为

$$\begin{aligned}dI(S)&=I_eN(r)n^2\varphi^2(Sr)dr\\&=I_eN(r)[\rho_eV(r)]^2\varphi^2(Sr)dr\end{aligned}\tag{16.152}$$

整个体系的散射强度为

$$I(S)=\int_0^\infty dI(S)$$

$$= I_e\rho_e^2\int_0^\infty N(r)V^2(r)\varphi^2(Sr)\mathrm{d}r$$

$$= I_e\rho_e^2K_1\int_0^\infty N(r)V(r)r^3\varphi^2(Sr)\mathrm{d}r$$

$$= I_eK_2\int_0^\infty M(r)r^3\varphi^2(Sr)\mathrm{d}r \tag{16.153}$$

这里，$K_2=\frac{\rho_e^2K_1}{D}$，$\rho_e-\rho_0-\rho$ 是粒子与周围介质电子云密度差.

(16.152)式表明了粒子散射强度 I 与粒子数目 $N(r)$的关系.(16.153)式表明了粒子散射强度 I 与粒子质量$M(r)$的关系.

把(16.152)式或(16.153)式中的形象函数 $\varphi(Sr)$取 Guinier 的近似式

$$\varphi^2(Sr)=\exp\left(-\frac{1}{3}S^2r^2\right)=\exp\left(-\frac{4\pi^2\varepsilon^2r^2}{3\lambda^2}\right)$$

且质量分布 $M(r)$用 Maxwell 分布函数表达：

$$M(r)=\frac{2M_0}{r_0^{n+1}\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}\cdot r^n\exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \tag{16.154}$$

式中，r_0，n 是 Maxwell 分布函数的参数，M_0是体系全质量，$\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$是 Γ 函数.

把上两式代入(16.153)式

$$I(S)=I_eK_2\frac{2M_0}{r_0^{n+1}\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}\int_0^\infty r^{n+3}\exp\left[-\left(\frac{S^2}{3}-\frac{1}{r_0^2}\right)r^2\right]\mathrm{d}r$$

令 $x=\left(\frac{r}{r_0}\right)^2$，上式 $=\frac{I_eK_2M_0r_0^3}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}\int_0^\infty x^{\frac{n+2}{2}}\exp\left[-\left(\frac{r_0^2S^2}{3}+1\right)x\right]\mathrm{d}x$

令 $Z=\left(\frac{r_0^2S^2}{3}+1\right)$，

$$\text{上式}=\frac{I_eK_2M_0r_0^3}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}\cdot\frac{1}{\left(\frac{r_0^2S^2}{3}+1\right)^{\frac{n+4}{2}}}\int_0^\infty Z^{\frac{n+4}{2}-1}\exp(-Z)\mathrm{d}Z$$

$$=\frac{I_eK_2M_0r_0^3\Gamma\left(\frac{n+4}{2}\right)\left(\frac{r_0^2S^2}{3}+1\right)^{-\frac{n+4}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \tag{16.155}$$

将(16.155)式取对数

$$\lg I_0(S)=\lg\frac{I(S)}{K}=-\frac{n+4}{2}\lg\left(\frac{r_0^2S^2}{3}+1\right) \tag{16.156}$$

式中，$K=\frac{I_eK_2M_0r_0^3\Gamma\left(\frac{n+4}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}$

把(16.156)式再改写一下成为

$$\lg I_0=-\frac{n+4}{2}\lg\frac{r_0^2}{3}-\frac{n+4}{2}\lg\left(S^2+\frac{3}{r_0^2}\right) \tag{16.157}$$

上式中，$\lg I_0$ 与 $\lg\left(S^2+\frac{3}{r_0^2}\right)$ 应为一直线，其斜率为 $-\frac{n+4}{2}$. 若把实验测得的 $\lg I_0$ 与 $\lg\left(S^2+\frac{3}{r_0^2}\right)$ 中的 $\frac{3}{r_0^2}$ 用 x 代替，代入任意的 x 值，画出曲线. 当满足(16.157)式时，则得一直线，这时的 x 就等于 $\frac{3}{r_0^2}$，从而得出 r_0；而 n 值则由此直线的斜率 $-\frac{n+4}{2}$ 求得. 再把不同的 r 值代入(16.154)式中，可得到具体的质量分布函数 $M(r)$(图 16.96). 图 16.96 中绘出了在同样条件下体系的粒度分布曲线的矩形分布 A、Gauss 分布 B 与 Maxwell 分布 C 的比较.

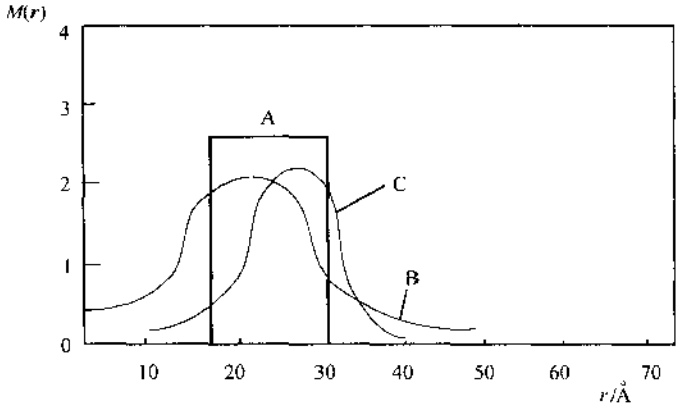


图 16.96 不同分布函数求得的粒度分布

如果粒子分布是不连续的，则可分成 N 个不同等级. 设第 i 种粒子的重量百分比为 $W(R_{oi})$，据(16.153)式，对于粒子分布为不连续体系的情况有

$$I = I_e K_2 \sum_{i=1}^{N} W(R_{oi}) R_{oi}^3 \exp\left(-\frac{S^2 R_{oi}^2}{3}\right) \tag{16.158}$$

这时粒子的 $W(R_{oi})$ 分布可以用作图法求出. 对于粒子大小均一的稀疏体系，Guinier 使用 Gaussian 函数作为一级近似求回旋半径

$$I_{(2\theta)} = I_e N n^2 \exp\left[-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R_0^2 (2\theta)^2\right]$$

$$= K_0 \exp\left[-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R_0^2 (2\theta)^2\right]$$

式中，$K_0 = I_e N n^2$. 将上式取对数

$$\lg I_{(2\theta)} = \lg K_0 - \left(\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R_0^2 \lg e\right)(2\theta)^2$$

可见，若实验测得各散射角 $(2\theta)_i$ 处的散射强度 $I_{(2\theta)_i}$，作 $\lg I_{(2\theta)_i} \sim (2\theta)_i^2$ 图，得一直线，由此直线的斜率 $\alpha = -\left(\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R_i^2 \lg e\right)$ 可求得回旋半径

$$R_i = 0.4183\lambda \sqrt{-\alpha}$$

对 CuK_α 辐射，$\lambda = 1.5418$Å，$R_i = 0.6449\sqrt{-\alpha}$. 若粒子为球形，半径为 r_i，则有(见表 16.37)

$$r_i = R_i/0.7746$$

3. 粒子形状相同，大小均一的稠密体系(图 16.96(b))

在这种情况下，必须考虑粒子(微孔)间的散射相互干涉作用. 对于球形粒子体系，Youdowitch 建议用下述校正公式

$$I = I_e N n^2 \varphi^2(Sr)\left\{1 + P\left[\frac{5\sin(2Sr)}{Sr} - 6\varphi(2Sr)\right]\right\} \qquad (16.159)$$

式中，P 是粒子在样品中密集程度参数，且 $0<P<1$，当 $P=0$ 时表示粒子(微孔)分布极稀薄，间距很大. 此时(16.159)式即归结为(16.151)式，即为稀薄体系的情况.

4. 稠密不均匀粒子体系(图 16.94(d))

粒子在这种体系中的散射作用，Porod 建议采用统计理论进行处理，这里暂不作介绍.

§16.10.5 SAXS 的数据处理

1. 样品厚度及大小

进行样品测试一般测试试样的中心部分. 固体试样有块状、片状和纤维状等. 薄膜试样如果厚度不够，可以用几片同一的试样重叠在一起测试，纤维状试样可夹在试样夹中. 对取向样品，如果测其取向的影响，应把纤维梳理整齐，以伸直状态夹在试样夹中. 研究试样在取向状态的结构变化一般要用孔形狭缝. 此外尚可利用高低温装置以及液体试样采用毛细管容器以测量特殊状态样品的 SAXS 强度.

试样的大小一般只要大于入射光束的截面积即可. 散射强度是随试样的厚度增加而增强，但厚度增大，入射光强的吸收也随之增大，从而导致散射强度降低. 为了达到最大的散射强度，试样的最佳厚度 d_{opt} 应是

$$d_{opt} = 1/\mu$$

式中，μ 是线吸收系数.

2. SAXS 强度数据的前处理

在试样 SAXS 测试完成后，为了对所获数据进行分析计算，对 SAXS 实验数据进行下述处理，以便准确获得所研究样品的结构参数. (1)空气散射；(2)样品的吸收系数；(3)入射光束在水平方向和垂直方向的强度分布；(4)标准试样的散射强度.

(1)空气散射的测定和扣除

实验上测量的散射强度除包括样品的散射之外，尚有由空气、狭缝边缘、分散介质(溶剂)、样品容器等引起的寄生散射——统称为背底散射，应该从总测量曲线中将其扣除. 方法是：去掉样品，按与测量样品时相同的实验条件测量上述的散射，然后逐点地从总散射曲线中将其扣除.

由于散射强度与球粒体积的平方成正比，即与球粒半径的六次方成正比. 从面表明小角散射数据中扣除空气中微尘产生散射的重要性.

空气散射 I_{asn} 一般由三部分组成：①空气中微尘产生的散射 I_{air}；②计数器产生的噪

音 I_{noice};③狭缝体系产生的寄生散射 I_{slit}. 可用下式表示:

$$I_{asn} = I_{air} + I_{noice} + I_{slit}$$

测试空气散射一般采用:(1)把试样放在入射狭缝前;(2)把试样放在计数器的狭缝前.

因此扣除空气散射后,试样的实际散射强度为

$$I(2\theta) = I_{obs}(2\theta) - I_{air}(2\theta)$$

(2)吸收系数的测定与修正

考虑到小角散射强度,对测试样品的厚度有一定的要求. 样品太厚,吸收衰减严重并会产生多重散射;样品过薄,散射强度弱. 由于研究试样的厚度不可能完全一致,在定量计算与质量有关的结构参数时,为了消除试样厚度不同对散射强度的影响,必须要进行吸收修正.

已知 X 射线通过物质时,衰减的规则如下式:

$$I/I_0 = e^{-\mu t} = \mu^*$$

在此把 I/I_0 定义为吸收系数或衰减因子 μ^*.

(3) 狭缝修正

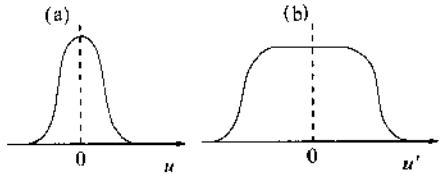


图 16.97 Kratky 光学系统入射光束在宽度(a)和高度(b)方向的强度分布

小角散射的理论公式最初都是对点状截面入射线束推导的,只有用针孔准直的线束才具有这种截面. 但在实际上出于对提高强度的要求,广泛使用狭缝准直,这就产生与针孔准直在角度与强度上的偏差——准直误差.

狭缝修正是消除 X 射线入射光束的强度分布对试样散射强度的影响. Kratky 光学系统得到的入射光束在宽度方向和高度方向的强度分布如图 16.97 所示. 由于采用狭缝准直,入射光束存在的强度分布使试样散射强度分布发生变化,其特点:峰变宽,峰形变得不对称,峰位向小角方向移动.

因狭缝宽度与高度尺寸相差很大,因此狭缝宽度引起散射的误差较小,而狭缝高度引起的散射误差较大. 所以狭缝高度引起的模糊效应比狭缝宽度的大,在散射角较大时,主要是狭缝高度引起的模糊效应. 综上所述,小角散射实验数据的狭缝修正是一个必不可少的步骤.

对被狭缝"失真"或"模糊"的数据进行校正通常有两种方法:(1)推导出对准直误差进行校正的散射强度公式;(2)按事先提出的特定理论框架直接由被狭缝模糊的强度曲线获得以前仅由点光源强度才能获得的几何参数和质量参数.

当入射 X 射线经过一定高度和宽度的狭缝系统后,具有一定强度分布的入射光束照射到试样时,位于 h 处的计数器测得的散射强度为

$$\bar{I}(h) = \int_{\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} W_H(y)\,W_w(t)\,I(\sqrt{(h-t)^2+y^2})\,dt\,dy \qquad (16.160)$$

式中,$W_H(y)$和 $W_w(t)$分别为入射光束在高度和宽度方向的权重函数,可由实验确定. y, t 是接收平面内某点的坐标. $I(\sqrt{(h-t)^2+y^2})$是光束内坐标为(y,t)点在位于 h 处计算得到的试样真正的散射强度. 该式就是狭缝修正的原理及表达式. 由于狭缝宽度与狭

缝高度相比要小得多，由此一般仅对狭缝高度进行修正，则上式化为：

$$\tilde{I}(h) = \int_{\infty}^{\infty} W_H(y) I\left(\sqrt{h^2 + y^2}\right) \mathrm{d}y \tag{16.161}$$

当假定狭缝高度权重函数 $W_H(y)$ 为高斯型和具有无限高度狭缝时，Deutch 和 Guinier 分别给出了上述积分方程的解析解.采用数值解时，可以对任意形式的权重函数 $W_H(y)$进行求解. Schmidt, Lake, Vonk 和 Glatter 等均提出了具体的求解方法，下面仅就 Lake 给出的迭代法做一简要的说明. 假如经过 N 次迭代后的散射强度为

$$I_{N+1}(h) = \frac{I_N(h)}{\tilde{I}_N(h)} \tilde{I}(h) \tag{16.162}$$

在求解式(16.161)时，先将狭缝高度权重函数 $W_H(y)$进行规一化，即使 $\int_{-\infty}^{\infty} W_H(y)\mathrm{d}y = 1$.

根据迭代方程式(16.162)，在进行第一次迭代时，令 $I_1(h) = \tilde{I}(h)$，$\tilde{I}(h)$是样品未经过修正的模糊强度，将实验值 $\tilde{I}(h)$代入式(16.161)，求得 $\tilde{I}_1(h)$代入式(16.162)得 $I_2(h)$，将此代入式(16.161)得 $\tilde{I}_2 h$，再由式(16.162)得 $I_3(h)$，如此下去，直到 $\tilde{I}_N(h) \approx \tilde{I}(h)$，此时的 $I_N(h)$就认为是已经狭缝高度修正的去模糊散射强度.其他作者提出的求解办法读者有兴趣可参照有关文献进行深入研究.

3.SAXS 绝对强度的计算

试样的实测散射强度仅仅是相对强度，为测量与质量、电子密度均方涨落有关的参数，就必须测量绝对强度.绝对强度的定义是试样的散射强度与入射光强之比.

由于直接测试入射光束会损坏探测器.为此，人们采用间接的方法测试入射光强，使入射光强按比例减弱到可测量的程度，然后推算出入射强度.常用的方法有三种：(1)用吸收滤波片衰减；(2)用一带孔的旋转装置衰减；(3)利用一参考标准样品，例如金属溶胶(聚乙烯类)，把欲测量的未知物的散射强度和此标准样品的绝对强度相比较而得到. Kratky 采用聚乙烯作为标准试样测定绝对强度的方法较为简便. Kratky 所用的标准聚乙烯(Lupolen)样品，由德国 BASF 提供，厚约 3mm，具有高度的耐辐射性和化学稳定性，在长期使用后仍能保持其散射能力不变，且随散射角增加，散射强度线性下降的角范围较大，同时在不太大的散射角下，其散射强度为 0.

图 16.98 是 Lupolen 样品的未经狭缝准直修正的散射强度曲线，由图中可以看出它具有较宽大的散射强度随散射角下降的范围.采用标准样品 Lupolen 进行 SAXS 的绝对强度测量步骤如下：

①测量样品至探测器间的距离 a(cm)和探测器前狭缝面积 F(cm^2)；

②记录标样的强度～散射角曲线，检查此曲线是否与图 16.98 相吻合(注意按 Bragg 公式，将散射角换算成 Å 单位)，如符合则记录对应于横坐标为 150Å 处(大约为 $2\theta = 35.3'$)的未经修正的相当于 1cm^2 面积计数器狭缝的散射强度 $\tilde{I}_{c,150Å}$：

$$\tilde{I}_{c,150Å} = \frac{(\text{计数}/\text{min})_{150Å}}{F}$$

由图 16.98 可知，此点大约为散射曲线线性部分的中点，否则应仔细检查调整标样；

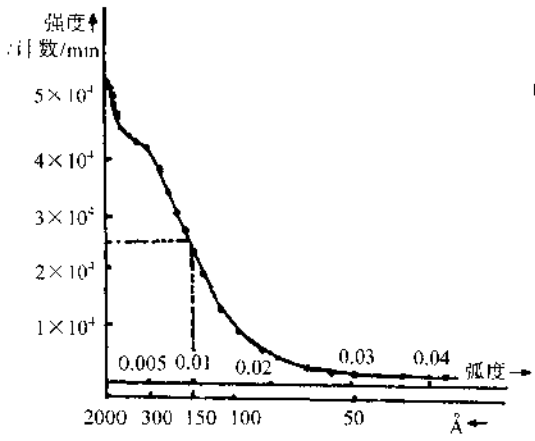


图 16.98 0.33cm 厚度的 Lupolen 样品的散射曲线(CuKα)

③确保当探测器前狭缝长≤0.05a 时探测器表面内的入射光束均匀部分长度在 0.1a 到 0.25a 之间；

④测定标样 Lupolen 和实验样品的吸收系数 A_c,A_s；

⑤测定实验样品在零角度处探测器前狭缝每平方厘米的散射强度 $I_{s,o}$与透过实验样品后入射光束的能量 P_s 比，即 $I_{s,o}/P_s$,$I_{s,o}$ 的确定方法是先测出实验样品的散射强度随散射角改变的曲线.为消除由于入射线长度引起的散射强度曲线的准直误差，应将这一实验强度曲线模拟归一化到点状截面的入射线能量，这个能量即为 1cm 实际入射线的能量.再将该模拟归一曲线外推到零角度得到(计数/min)s,o,此值被 F 除即为 $I_{s,o}$.

$$I_{s,o}=\frac{(\text{计数}/\text{min})_{s,o}}{F}$$

若实验样品的吸收系数为 A_s，标准样品的吸收系数为 A_c，透过实验样品后的入射线强度为 P_s，透过标准样品的入射光能量为 P_c，则有 $P_s/P_c=A_s/A_c$,因此

$$I_{s,o}/P_s=\frac{I_{s,o}A_c}{P_cA_s}=\frac{(\text{计数}/\text{min})_{s,o}\cdot A_c}{FP_cA_s} \tag{16.163}$$

由图 16.98 可知，在曲线的线性部分，散射强度与 $1/a$ 成正比. 所以

$$\tilde{I}_{c,150\text{Å}}a/P_c=\frac{(\text{计数}/\text{min})_{c,150\text{Å}}a}{FP_c}=K \text{ 或 } P_c=\frac{(\text{计数}/\text{min})_{c,150\text{Å}}a}{KF}=\tilde{I}_{c,150\text{Å}}a/K$$

用旋转法可测出标样的 P_c,最后式(16.163)化为：

$$\frac{I_{s,o}}{P_s}=\frac{(\text{计数}/\text{min})_{s,o}}{(\text{计数}/\text{min})_{c,150\text{Å}}}\cdot\frac{K}{a}\cdot\frac{A_c}{A_s} \tag{16.164}$$

由绝对强度的定义和所求得的 P_s，可以求得与所研究系统的均方电子密度起伏有关的积分不变量 Q(绝对强度)：

$$\begin{aligned}Q&=\int_0^\infty h^2I(h)\mathrm{d}h/P_s\\&=\frac{(\text{计数}/\text{min})_s}{(\text{计数}/\text{min})_{c,150\text{Å}}}\int h^2\mathrm{d}h\,\frac{K}{a}\,\frac{A_c}{A_s}\end{aligned}$$

使用标准样品 Lupolen 进行小角 X 射线散射绝对强度测定时，应注意实验是在 21℃做的，如在 4℃到 30℃的范围进行时，其散射强度满足下列关系：

$$I_{21^\circ\text{C},150\text{Å}}=I_{t,150\text{Å}}/(1+0.0077\Delta t) \tag{16.165}$$

Δt 是实验所用温度 t 与 21℃之差 $\Delta t=|21-t|$.

§16.10.6 结果和解释

1.Guinier 作图法

若散射体系粒子(微孔)大小均一，它们间距远远大于本身尺寸，也就是体系是稀薄

的，因此可以忽略粒子间的相互干涉作用．表 16.38 列出了不同形状粒子的散射函数．但在大多数情况下，粒子形状是不清楚的，可使用 Gauss 型散射函数作为一级近似求出粒子回旋半径[见(16.150)式]．

$$I = I_e N n^2 \exp\left(-\frac{4\pi^2\varepsilon^2 R_0^2}{3\lambda^2}\right)$$
$$= K_0 \exp\left(-\frac{4\pi^2\varepsilon^2 R_0^2}{3\lambda^2}\right) \tag{16.166}$$

其中，$K_0 = I_e N n^2$．

把上式两边取对数

$$\lg I = \lg K_0 - \left(\frac{4\pi^2 R_0^2}{3\lambda^2}\lg e\right)\varepsilon^2 \tag{16.167}$$

若在实验中求得不同散射角 ε 的散射强度 $I(\varepsilon)$，在半对数坐标纸上把 $\lg I$ 对 ε^2(或 S^2)作图，若是直线关系(图 16.99)，则可由直线斜率求得平均 R_0．

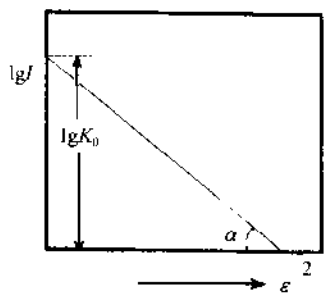


图 16.99 Guinier 作图法

直线斜率

$$\alpha = -\frac{4\pi^2 R_0^2}{3\lambda^2}\lg e$$

$$R_0 = \sqrt{\frac{3\lambda^2}{4\pi^2 \lg e}} \cdot \sqrt{-\alpha} = 0.418\lambda\sqrt{-\alpha}$$

对于 CuK_α 辐射源，$\lambda = 1.542$Å，$R_0 = 0.644\sqrt{-\alpha}$．若是球形粒子，$R_0 = \sqrt{\frac{3}{5}}r$($r$ 是球半径)．

但是实际上粒子体系往往是多分散，实验曲线是凹面向上的．Jellinek 等把实验曲线进行逐级正切线分解，求出各级的斜率及截距，从而由 K_0 及(16.167)式可求得一个级分粒子(微孔)的分布数目和大小，此法一般称为切线法．

2．微孔大小的测定

(1)Jellinek 逐次切线法

切线法已经应用到纤维微孔的测定．现以低压聚乙烯为例(图 16.100)，说明切线法的要点。

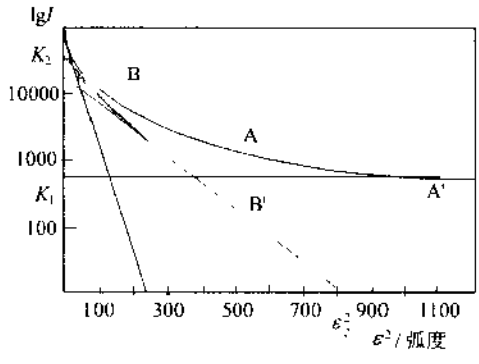


图 16.100 低压聚乙烯小角散射曲线

a．在半对数坐标纸上作 $\lg I \sim \varepsilon^2$(弧度)曲线 A．

b．首先在曲线 A 最大散射角处作一切线 A′，交纵轴于 K_1(即截距 K_1)，然后在原曲线 A 的各点表示的强度值减去对应点切线 A′的值，得一新曲线 B，再在曲线 B 的最大散射角处作一切线 B′，交纵轴子 K_2，横轴于 ε_2^2．如此类推即可求得 K_1、K_2、…直至得一直线为止．

c．由 $\alpha = \lg\frac{K_i}{\varepsilon_i^2}$ 求得各切线斜率 α_1、α_2、….

d. 利用 $R_0=0.644\sqrt{-\alpha}$求得各尺寸等级相应的回旋半径 R_{01}、R_{02}…．

e. 若微孔的形状是圆形，则有 $R_0=\sqrt{\frac{3}{5}}r$，由此求得微孔半径 r_1、r_2、…．

f. 设 $W(r)$ 是半径为 r 的圆形微孔体积百分数，据公式(16.158)，$I\propto W(r)r^3$，则 $W(r_i)=\frac{K_i/r_i^3}{\sum_i K_i/r_i^3}$，求出 W_1、W_2、W_3、…．

g. 散射体系平均微孔大小可由 $\bar{r}=\sum_i r_i W_i$ 求得．

根据图 16.99 的示例，计算结果见表 16.39．

表 16.39　低压聚乙烯微孔尺寸计算

K	$\varepsilon^2\times10^6$	$\lg K$	$\sqrt{\alpha}=\sqrt{\frac{\lg K}{\varepsilon^2}}$	$r=\frac{R_0}{0.7746}$	$W_i=\frac{K_i/r_i^3}{\sum_i K_i/r_i^3}/\%$	$\bar{r}=\sum_i W_i r_i$
580	120	2.7634	47.99	39.77	9.19	
	0					
15700	811	4.1959	71.93	59.61	73.95	
24800	234	4.3945	137.04	113.60	16.87	67(Å)

若微孔形状非圆形，可参阅表 16.38 有关形状的计算公式．

以上是对两相稀疏体系，当微孔(或粒子)形状相同但大小不均一时孔度（或粒度）的测定步骤．对该体系测定以及数据处理和解释的方法还有很多，读者可参阅有关专著及文献．

图 16.101、16.102 系聚酯纤维 X 射线小角散射曲线．从图中可以看出，沿子午线测得的微孔宽度比赤道线大．Hosemann 认为赤道线的散射反映了原纤维宽度，而不是微孔的宽度．

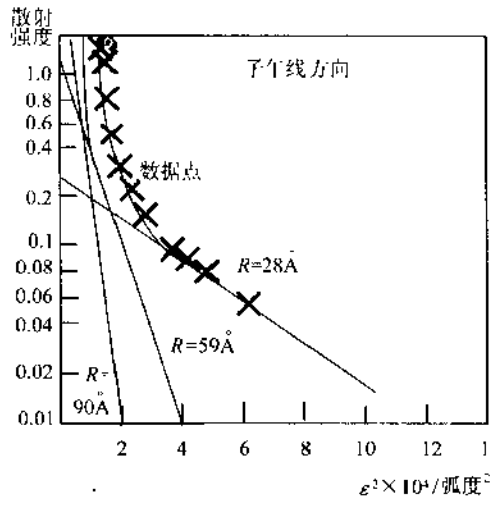


图 16.101　PET 纤维子午线方向小角散射曲线

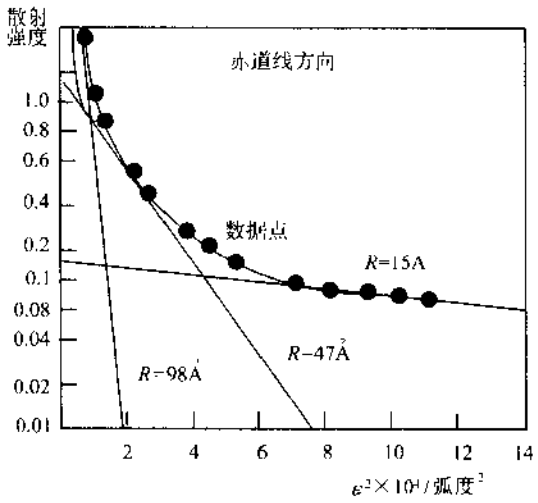


图 16.102　PET 纤维赤道线方向小角散射曲线

纤维散射是由微孔引起的，这方面已经有许多报道和理论证明.但是应该指出切线法有一定的人为性，同一组数据，经不同人处理往往结果不同.另外纤维微孔也比较复杂，有开孔闭孔，形状大小又常不相同，这就给数据解释带来困难.上述例子只是近似的处理和解释.

(2)结晶粒子形状和尺寸测定

在很多情况下聚合物结晶粒子近似具有回转椭球形状，球状粒子则是回转椭球体的特例，此时长短轴比 $\omega=1$.对棒状粒子，其 $\omega>1$，是长椭球体；对圆盘形片状粒子，其 $\omega<1$，是扁椭球体.对于稀薄均一体系的结晶相粒子形状的计算，由于计算繁琐，只是近些年由于计算技术的发展才有所报道.球形粒子体系，理论散射强度服从式(16.150)

$$I(S) = I_e n^2 N\varphi^2(SR)$$

散射函数(表 16.38)为

$$\varphi^2(SR) = \{3[\sin(SR) - SR\cos(SR)]/(SR)^3\}^2 \tag{16.168}$$

式中，R 为球形粒子的半径，其回转半径为 $R_g=0.7746R$.

对于粒子在空间呈随机取向时，半轴为 a，a，ωa 的回转椭球形松散体系，其散射强度表达式为：

$$I(S) = I_e n^2 N\int_0^{\pi/2} \varphi^2(Sa\sqrt{\cos^2\theta + \omega^2\sin^2\theta})\cos\theta d\theta \tag{16.169}$$

半轴为 a，a，ωa 的长回转椭球粒子回转半径：

$$R_g = a[(2+\omega^2)/5]^{1/2} \tag{16.170}$$

为求粒子形状和大小，其具体做法是，对粒子形状相同、大小均一的稀薄体系，由 Guinier 导出的在很小散射角下的适用于各种形状粒子的散射强度为：

$$I(S) = I_e n^2 \exp\left(-\frac{1}{3}S^2R_g^2\right)$$

据此由 $\lg I(S)\sim S^2$ 曲线求出在低角部分直线的斜率 a，由 $R_g=\sqrt{-3a}$ 得出 R_g；再应用式(16.170)，给出不同轴比 ω 的条件下求得 a 值，用这些不同 ω，a 构成的数据组，代入到理论散射强度公式(16.169)求得理论散射强度曲线 $I(S)_c$，将它与实测散射强度曲线 $I(S)_0$ 进行比较，当两者的强度基本一致时，则粒子的形状就已确定.图 16.103 是 $S=0$ 处散射强度为 1000 归一化了的不同 ω 的 $\ln I(S)\sim S$ 曲线，由图可见，当 $\omega=0.3$ 时，$I(S)_c\approx I(S)_0$.

对于 $\omega>1$ 的情况，理论值与实验结果不一致，因此可以确定该体系结晶粒子形状为扁椭球体，$\omega=0.3$，由式(16.170)可以求出 a 值，这样粒子的三个半轴尺寸即已确定.

Brumberger 给出了结晶相粒子的体积计算方法：

$$V_p = R_g I(0)/[\sqrt{3\pi}\int_0^\infty SI(S)dS] \tag{16.171}$$

式中，$I(0)$为 $S=0$ 处的散射强度，可由 Guinier 作图 $\ln I(S)\sim S^2$ 曲线的低角处直线部分外推求得，V_p 求出后，按下式可得到粒子形状因子 W_p：

$$W_p = V_p/V_s = V_p\Big/\left[\frac{4}{3}\pi(\sqrt{5/3}R_g)^3\right] \tag{16.172}$$

V_s 为球形粒子体积.

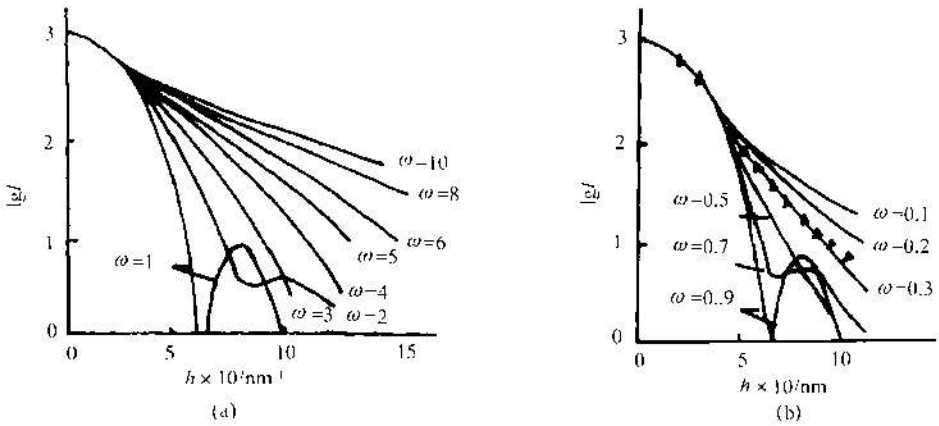


图 16.103 (a)$R_x=5.78nm$ 的不同 ω 值的长椭球理论散射曲线
(b)$R_z=5.78nm$ 的不同 ω 值扁椭球理论散射曲线与实测值比较

3.SAXS 散射图——长周期及散射花样

图 16.104(a)～(e)系聚合物典型 SAXS 散射图.其中图 16.104(a)为无取向聚合物 SAXS 图;图 16.104(b)为取向纤维 SAXS 图;图 16.104(c)为经退火,无取向尼龙-610 的 SAXS 图;图 16.104(d)为取向无支化聚乙烯,在子午线方向存在二级散射;图 16.104(e)为取向聚乙烯,具有弥散散射及分立散射.

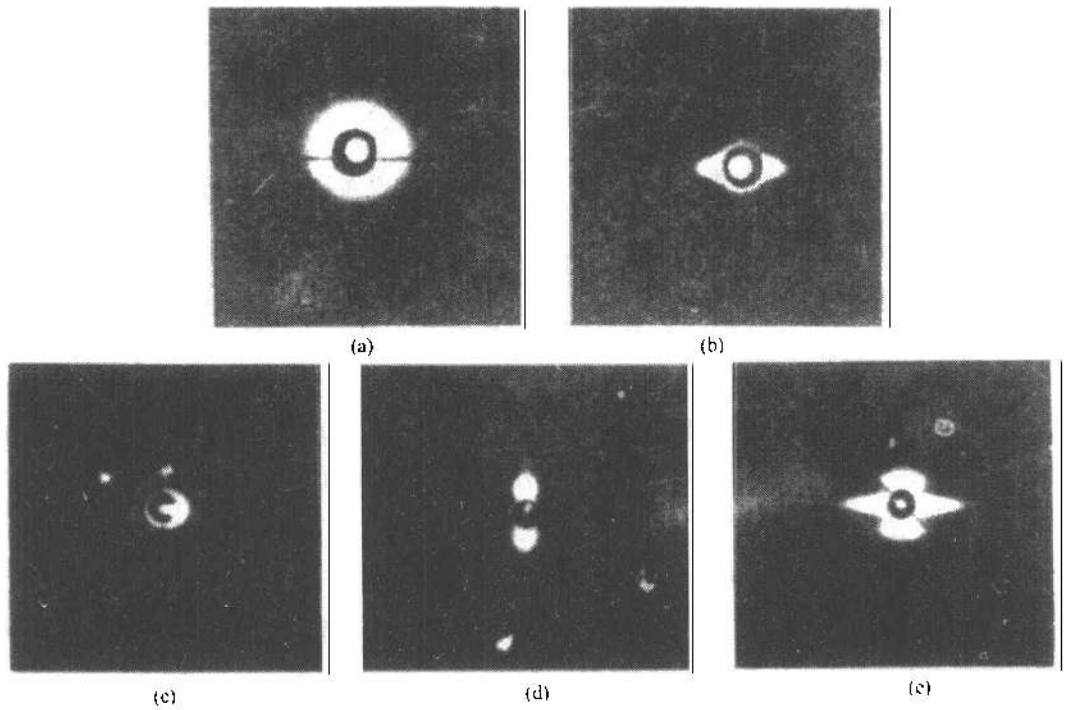


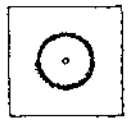
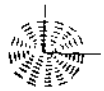
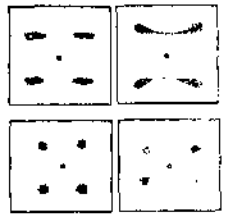
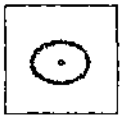
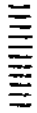
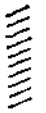
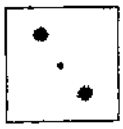
图 16.104 高聚物典型 SAXS 图

SAXS 花样通常有连续和不连续两种类型.在连续散射的场合,散射强度随散射角连

续变化，不出现极大值．当试样无取向时，图形是圆形对称的，取向试样的图形是非圆形对称的．结晶高聚物的散射图形是不连续的，即在某一散射角处出现强度最大值．当试样没有取向时图形变为圆环，有取向时变为圆弧、平行线或斑点等等．

不同类型小角散射花样及其相应的微细结构列于表 16.40 中．

表 16.40　长周期小角散射花样

类型	微细结构	类型	微细结构
1. 圆环状散射		5. 层线状四点散射	
	(a)  (b)  微晶的统计分布呈球形对称(a)球晶(b)未取向片晶聚集．可在较宽范围内获得径向分布函数．	(a) 四点位于水平直线上或凸面朝向赤道线的曲线上． 	 相对于上面 4 型镜面对称两点层线重叠结构：其相应结构是两种向左右倾斜结构的组合．
2. 椭圆环状散射			
	微晶的统计分布呈圆筒形对称，如变形球晶或具有圆筒对称取向的片晶．在样品拉伸及压缩过程中常观察到这种现象．可在较宽范围内获得圆筒形分布函数．		
3. 层线状散射			
	 片晶堆积	(b) 四点位于凹面朝向赤道线的曲线上． 	相对于 2 型具有四个极大值对称球的轻微畸变形成的结构．
	 层线状片晶散射		
4. 层线状两点散射			
	 片晶沿纤维方向堆积	(c) 四点位于两斜交直线上 	 双向取向结构，相对于 3 型层线散射的重叠
	 拉伸纤维颈部结构或薄膜双向拉伸结构		

高聚物长周期（L）的大小可由 Bragg 公式进行计算

$$2L\sin\theta = n\lambda \tag{16.173}$$

n 是反射级次．当 $\theta\to 0$ 时，上式可写成

$$L\varepsilon = n\lambda, (2\sin\theta = \varepsilon) \tag{16.174}$$

长周期的定义若用下面图 16.105 表示时，即由结晶区及非晶区交替组成，那么

$$L = \overline{C} + A \tag{16.175}$$

根据上面定义的长周期，当测得 L 后并用大角测得微晶尺寸大小 t，代入下面公式计算高聚物结晶度

$$x_{cr} \approx t/L \tag{16.176}$$

显然使用(16.176)式计算高聚物结晶度可避免把衍射曲线进行分峰的困难．但其物理意义与大角法有所不同．只有当样品全部是层状结构时，二者一样．

表 16.41 中列出了(共)聚甲醛纤维拉伸倍数与长周期的关系．

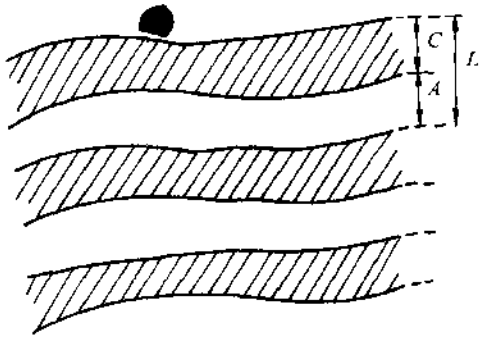


图 16.105　高聚物长周期示意图

表 16.41　(共)聚甲醛纤维长周期与拉伸倍数关系[1)]

拉伸倍数	长周期/Å
0	133
2.7	140
8.5	157
11.0	175

1) 本实验室 1966 年测得数据，样品在 150℃ 拉伸．

图 16.106 给出了聚乙烯由辛烷、二甲苯中生成结晶的长周期与温度的关系．

不仅高聚物具有长周期结构，长链饱和有机化合物也具有长周期．由图 16.107 中可以看到饱和脂肪酸长周期与脂肪酸所含碳原子数目成正比．

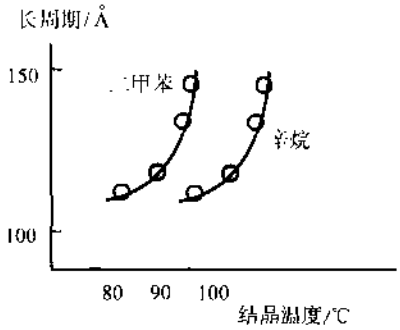


图 16.106　长周期与温度的关系

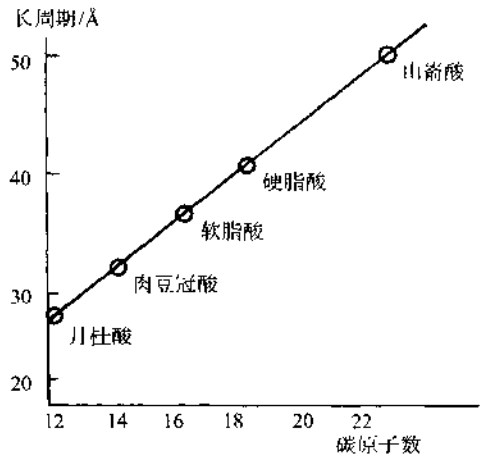


图 16.107　饱和脂肪酸长周期

4．一维电子密度相关函数法

近年来，随着 Flory 等在理论上证实高聚物结晶-非晶之间存在着一个中间相(inter-

phase). 以 PE 为例，其片层厚度约为 100～200Å，它的中间相厚度约为 10～12Å，这是一个不可忽视部分. 中间相对聚合物的物理性质会产生一定影响，可见结晶聚合物是“三相”结构，而不是传统的“两相模型”(图 16.108). 随后许多学者都力图用各种实验技术和方法证明 Flory 理论. 这方面的研究虽已取得了一定进展，但由于实验和数据处理的困难，许多问题尚待解决.

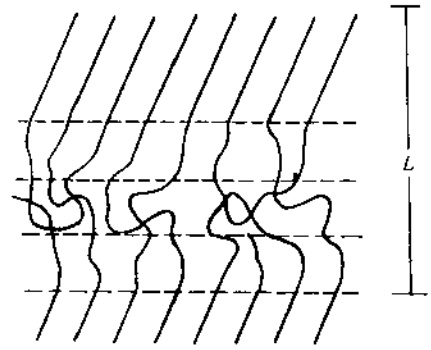


图 16.108 聚合物“三相”结构模型

Strobl 等在总结前人工作的基础上，提出用一维电子密度相关函数分析结晶高聚物的 SAXS 数据. 假定结晶聚合物是由各向同性，均匀分布的薄片稠密堆砌层构成，平行和垂直片层表面堆砌层尺寸远大于片层间距离，片层堆砌遵守相同内部统计规律(图 16.109).

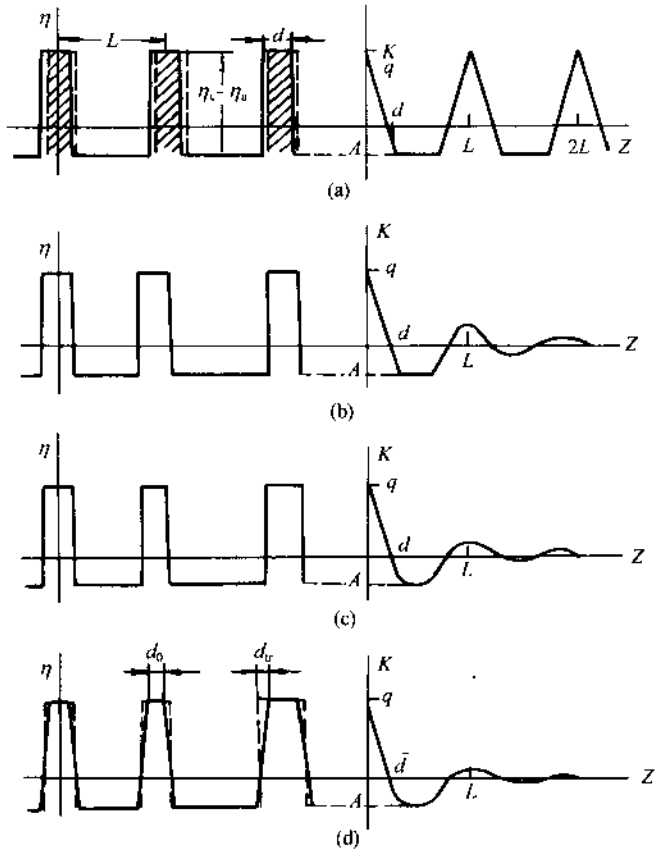


图 16.109 聚合物结构模型的电子密度相关函数 $K(z)$
(a)严格周期性两相体系；(b)非晶层不等；
(c)结晶与非晶层均不等；(d)(b+c)+过渡层(中间相)

假定电子密度的变化服从"线性模型",则一维电子密度相关函数

$$K(z) = \langle [\eta(z') - \langle \eta \rangle][\eta(z + z') - \langle \eta \rangle] \rangle \tag{16.177}$$

式中,Z 为沿片层法向的长度,η 是电子密度.

根据散射强度理论,电子密度相关函数 $K(z)$ 与散射强度分布有关:

$$K(z) = \int_0^\infty 4\pi^2 s^2 I(s) \cos 2\pi sz \, ds \tag{16.178}$$

其中,$s = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$,$\theta$ 是 Bragg 角,λ 是 X 射线波长,$I(s)$是去模糊散射强度.根据图 16.109 的自相关三角形可以求得积分不变量 Q,过渡层厚 d_{tr},平均片层厚 $\bar{d}$ 以及长周期 L,比内表面积 O_s,电子密度差 $\eta_c - \eta_a$ 等,具体计算方法可按下述步骤进行.

由图 16.109 的 $K(z) \sim z$ 曲线的线性部分做其切线,得到自相关三角形,将此直线延长交纵 $K(z)$ 于 Q 点,Q 的数值即为所研究体系的积分不变量,此切线与 z 轴交点即为体系的纯结晶片层厚 $d_0(d_0 = Z_0)$,自相关三角形直线与 $K(z) \sim z$ 曲线的切点所对应的横坐标 Z 值,即 d_{tr}就是过渡层厚,同时由 $K(z) \sim z$ 曲线也可得到长周期 L(见图 16.109),并据自相关三角形有:

$$Q = W_c(1 - W_c)(\eta_c - \eta_a)^2 \tag{16.179}$$

$$\frac{dK(z)}{dz} = -\frac{O_s}{2}(\eta_c - \eta_a)^2 \tag{16.180}$$

$$\rho_c - \rho_a = \left(\frac{M}{Z_e}\right)(\eta_c - \eta_a) \tag{16.181}$$

式中,W_c 为结晶度,由 WAXD 利用图解分峰法求得,ρ_c,ρ_a 分别为样品在某一条件下的结晶密度和非晶密度,M 和 Z_e 是样品化学重复单元质量和核外电子数.利用式(16.179)~(16.181)可以求出 $\eta_c - \eta_a$,O_s 和 $\rho_c - \rho_a$,如果已测知样品非晶密度 ρ_a,则样品在某一特定条件下的密度 ρ_c 亦可算出.

作为例子,图 16.110 是尼龙-1010 由 SAXS 实验经数据处理后得到的电子密度相关函数 $K(z) \sim z$ 曲线,由图中可直接得到 $L = 13.2$ nm,$\bar{d} = 4.7$ nm,$d_{tr} = 0.9$nm,$Q = 7.1 \times 10^{-3}\left(\frac{\text{mol}\cdot\text{e}}{\text{cm}^3}\right)^2$,并据 Strobl 求得的关系可算得 $\eta_c - \eta_a = 0.073\left(\frac{\text{mol}\cdot\text{e}}{\text{cm}^3}\right)$和 $O_s = 1.5 \times 10^{-3}(\text{nm}^{-1})$.

5. 距离分布函数

若系统是非均匀的,即存在电子密度起伏,那么该系统就应该有 X 射线散射发生.假定该系统具有无规非均匀分布且其粒子形状相同,大小不一并略去粒间干扰效应和多重散射效应,根据 X 射线散射强度理论 Debye-Bueche 给出了该体系的散射强度表达式

$$I(s) = 4\pi\int_0^\infty K(z) z^2 \frac{\sin(sz)}{sz} dz$$

$$= 4\pi\int_0^\infty P(z) \frac{\sin(sz)}{sz} dz \tag{16.182}$$

这里,$K(z)$是相关函数,$P(z) = K(z)z^2$是距离分布函数.简约散射角 $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$,$z$ 是某点到散射中心间的距离.

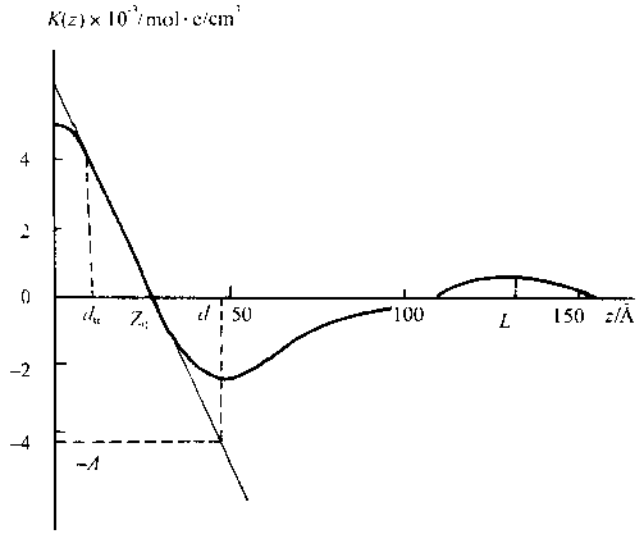


图 16.110 实验测得相关函数
(尼龙-1010,结晶度 60.2 %室温下)

为了计算 $P(z)$，将式(16.182)做傅氏变换得到

$$P(z)=\frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\infty}I(s)(sz)\sin(sz)\mathrm{d}s \tag{16.183}$$

$P(z)$获得后,则系统的零角散射强度 $I(0)$，粒子回转半径 R_g^2以及相关长度 l_c均可求得:

$$I(0)=4\pi\int_0^{D_{max}}P(z)\mathrm{d}z \tag{16.184}$$

$$R_g^2=\int_0^{D_{max}}P(z)z^2\mathrm{d}z\Big/2\int_0^{D_{max}}P(z)\mathrm{d}z \tag{16.185}$$

$$l_c=\pi\int_0^{\infty}I(s)s\mathrm{d}s\Big/\int_0^{\infty}I(s)s^2\mathrm{d}s \tag{16.186}$$

这里,D_{max}是系统的最大粒子尺寸,它可由 $P(z)\sim z$ 曲线得到(见图 16.111).

6. 两相体系边界层厚度计算

对于通常所研究的聚合物体系，一般均可视为无规分布的两相体系，即电子密度为 ρ_A 的一相分散在电子密度为 ρ_B 的另一相中间.假如两相的体积分数分别为 Φ_A 和 Φ_B，则 $\Phi_A+\Phi_B=1$，其均方电子密度差为:

$$\overline{\Delta\rho^2}=\Phi_A\Phi_B(\rho_A-\rho_B)^2 \tag{16.187}$$

而积分不变量 Q 与均方电子密度差 $\overline{\Delta\rho^2}$有下述关系:

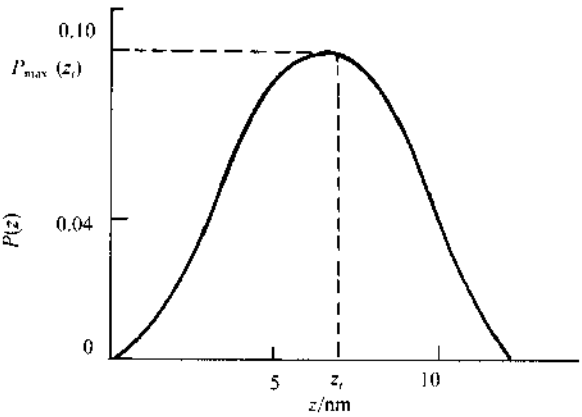


图 16.111 $P(z)\sim z$ 曲线

$$Q = 2\pi^2 I_e \overline{\Delta\rho^2} V \tag{16.188}$$

式中，$Q = \int S^2 I(S)\mathrm{d}S$，$I(S)$ 是去模糊以后的绝对散射强度，可由实验测得，I_e 是汤姆逊散射因子，V 是辐照样品的体积. 从式(16.188)可知，如果求得样品的积分不变量 Q，则两相的均方电子密度差 $\overline{\Delta\rho^2}$ 就可得到，从而由式(16.187)当已知两相的体积分数 Φ_A，Φ_B 时，两相电子密度差 $\Delta\rho = \rho_A - \rho_B$ 便可得到.

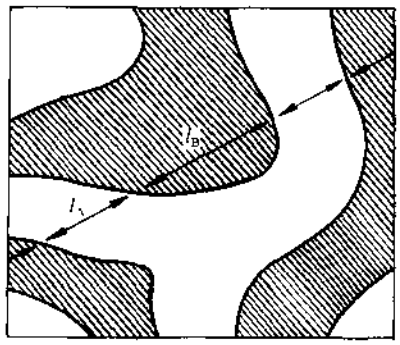


图 16.112　不均匀长度的物理意义

Porod 指出，对无规分布的两相体系，穿过两相区各相的平均切割长度(图 16.112)

$$l_A = l_p/\Phi_A \qquad l_B = l_p/\Phi_B \tag{16.189}$$

对于式(16.189)中表示两相的非均匀平均切割长度 l_p 为：

$$l_p = 4\int_0^\infty S^2 I(S)\mathrm{d}S/\pi k \tag{16.190}$$

式中，k 为 Porod 常数. 因此求平均切割长度的问题就化为如何去获得 Porod 常数 k. Porod 指出，对于两相边界分明的理想体系，在散射角较大的散射曲线尾部，其强度服从：

$$\lim_{S\to\infty} S^4 I(S) = k \tag{16.191}$$

若两相体系边界不分明，有一过渡层存在，则 Porod 定律修正为：

$$\lim_{S\to\infty} S^4 I(S) = k\exp(-\sigma^2 S^2) \tag{16.192}$$

σ 是两相间过渡层厚度. 以 $\ln S^4 I(S)$ 对 S^2 作图，在 S 较大处应获得具有一定斜率的直线，由直线斜率可求得 σ，而由直线的截距可得到 k.

Hashimoto 导出了利用模糊强度计算两相间的过渡层为

$$\lim_{S\to\infty} S^3 \tilde{I}(S) = k\exp(-\sigma^2 S^2) \tag{16.193}$$

σ 大则表明两相的相容性好，电子密度差 $\Delta\rho$ 下降，同时从 $S^4 I(S) \sim S^2$ 曲线可知，直线越接近水平，则表明两相越接近理想体系，斜率越大，两相的过渡层越大，相容性越好，$\Delta\rho$ 越小，l_p 也越小(图 16.113)，求得 k 和 $\Delta\rho$ 后，还可由下式得到结晶粒子的比表面积

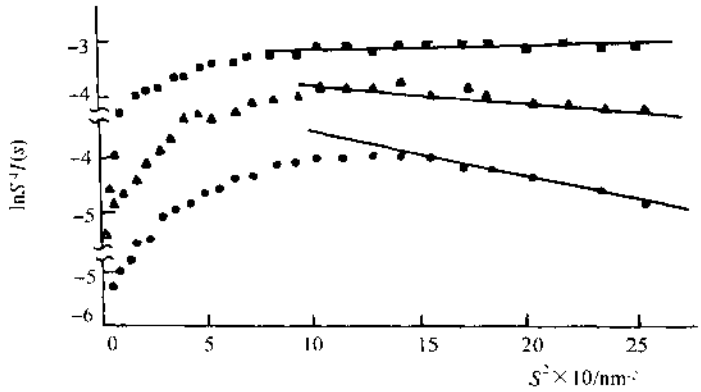


图 16.113　$S^4I(S)$-S^2 曲线

$$k = 2\pi(\rho_A - \rho_B)^2 \frac{S}{V} \tag{16.194}$$

$\frac{S}{V}$为体系结晶粒子的比表面积.

参 考 文 献

[1] Alexander L E. X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science . New YorK: Wiley Interscience, 1969

[2] Kakudo M, Kasai N. X-Ray Diffraction by Polymers. Tokyo : Kodansha Ltd. 1972

[3] Woolfson M M. An Introduction to X-Ray Crystallography . London: Cambridge University Press, 1978

[4] [日]神原周,腾原镇南编. 高分子分析ハンドブシク. 东京:朝仓书店,1965

[5] 托博尔斯基 A V,马克 H F 编.中科院长春应用化学研究所译. 聚合物科学与材料.北京:科学出版社,1977

[6] Buerger M J, Crystal - Structure Analysis. New York : John Wiley and Sons Inc. , 1960

[7] [日]仁田勇监修. X射线结晶学(下). 东京:丸善株式会社. 1961

[8] 梁栋材著.X射线晶体学基础.北京:科学出版社,1991

[9] Tadokoro H. Structure of Crystalline Physics . New York: John Wiley and Sons, 1979

[10] Fava R A Methods of Experimental Physics 16B. New York: Academic Press, 1980

[11] 周公度著.晶体结构测定. 北京:科学出版社, 1981

[12] Klug H P, Alexander L E. X - Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials 2 Ed. New York: Wiley, 1974

[13] 纪尼叶著.施士元译, X射线晶体学.北京:科学出版社,1959

[14] Wilson A J C. Elements of X - Ray Crystallography. Addison - Wesley, 1970

[15] 吴人洁主编.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

[16] Glatter O and Kratky O Ed. Small Angle X - Ray Scattering. New York : Academic Press, 1982

[17] 梁志德,徐家桢,王福.织构材料的三维取向分析技术 - ODF 分析. 沈阳:东北工学院出版社, 1986

[18] Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Academic Press, 1973

[19] 莫志深,张宏放,孟庆波,薛小芙,张利华. 高分子学报,1990, 6: 655～660;
Mo Z S, Meng Q B Feng J H, Zhang H F, Chen D L. Polymer International, 1993, 32(1): 53～60

[20] Mo Z S, Lee K B, Moon Y B, Kobayashi M, Heeger A J. Macromolecules, 1985, 18: 1972 - 1977

[21] Hindeleh A M, Johnson D J. Polymer, 1974, 15: 697 - 705; ibid, 1978, 19: 27～32;
Hindeleh A M, JohnsonD J. J. Phys. D: Appl. Phys., 1971, 4: 259～263;
Ray P K, Montegue P E. J. Appl. Polym. Sci., 1977, 21: 1267 - 1272;
Mcallister P H, Carter T J, Hinde R M. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed, 1978, 16: 49～57

[22] 莫志深,张宏放. 合成纤维,1981, 2: 56～65; 3: 52～58; 4: 36 - 43

[23] Strobl G R, Schneider M S. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 1980, 18: 1343 - 1359

[24] 吴文斌.科学通报, 1984 ,20: 1243～1246

[25] Zhang H F, Yang Baoquan, Mo Z S. Eur. Polym. J. 1996, 32(1): 57～59

[26] Zhang H F, Yang Baoquan, Mo Z S. Makromol. Chem. Rapid Commun., 1996, 17: 117～122

[27] 莫志深,张宏放,魏学军,韩平. 中国科学院长春应用化学研究所集刊,1983, 20: 1～8

[28] 张宏放,莫志深.高分子材料科学与工程, 1991, 7(6): 1～8

[29] 张宏放,莫志深,殷敬华,薛小芙.应用化学,1990, 7(3): 47 - 50

[30] 张宏放,莫志深,甘维建.高分子通讯.1986, 3: 193～196

[31] Hsieh You - Lo, Mo Zhishen. J. Appl. Polym. Sci., 1987, 33: 1479～1485

[32] Ruland W. Acta Cryst, 1961, 14: 1180～1185

[33] Ruland W. Polymer, 1964a, 5: 89～102

[34] 李泮通,戚绍祺,吴文斌.高分子通讯,1980, 3: 129 - 133

[35] Zhang H F, Yu L, Zhang L H, Mo Z S. Chin. J. Polym. Sci., 1995, 13(3): 210～217

[36] 喻龙宝，张宏放，莫志深. 功能高分子学报，1997，10(1)：90～101
[37] Mo Zhishen, Zhang Hongfang. J. M S. Rev Macromol. Chem. Phys., 1995, C35(4): 555～580
[38] Zhang Hongfang, Yang B Q, Zhang L H, Mo Zhishen. Polym. Deg Stab., 1995, 50: 71～71
[39] Zhang Hongfang, Yang Baoquan, Zhang Lihua, Mo Zhishen. Makromol. Chem., 1996, 197: 553～562
[40] Stein R S. J. Polym. Sci., 1959, 31: 327～334
[41] Wilchinsky Z W. Advance in X～Ray Analysis, 1963, 6: 231～241;
Wilchinsky Z W. J. Appl. Phys., 1959, 30: 792～792
[42] Hosemann R and Bagchi S N. Direct Analysis of Diffraction by Matter, Amsterdam: North～Holland Publ., 1962
[43] Mitra G B and Nakherjee P S. J. Appl. cryst., 1981, 14: 421～431
[44] Mo Zhishen, Wang Lixiao, Zhang Hongfang, Han Ping, Huang Baotong. J. Polym. Sci., Part B: polym. Phys., 1987, 25: 1829～1837
[45] Flory P J, Yoon Do Y, Dill K A. Macromol., 1984, 17: 862～868; ibid, Macromolecules, 1984, 17: 868～871
[46] 莫志深，陈宜宜. 高分子通报，1990，3：178～183
[47] 刘天西，张宏放，韩平，志深，那辉，曹俊奎，吴忠文. 高等学校化学学报，1996，17(7)：1142～1146
[48] Wang Shanger, Wang Junzuo, Zhang Hongfang, Wu Zhongwen, Mo Zhishen. Macromol. Chem. Phys., 1996, 197: 4079～4097
[49] Jiang Hongyan, Liu Tianxi, Zhang Hongfang, Chen Tianlu, Mo Zhishen. Polym. Commun., 1996, 37: 3427～3429
[50] Liu Tianxi, Zhang Hongfang, Na Hui, Wu Zhongwen, Mo Zhishen. Eur. Polym. J., 1997, 33(6): 913～918
[51] Liu Tianxi, Mo Zhishen, Wang Shanger, Zhang Hongfang, Na Hui, Wu Zhongwen. Macromol. Rapid Commun., 1997, 18: 23～30
[52] Liu Tianxi, Mo Zhishen, Zhang Hongfang, Li Guang. J. Appl. Polym. Sci., 1998, 69: 1829～1835
[53] 张宏放，高焕，刘思杨，莫志深. 高分子通报，1998，12(4)：41～48
[54] 莫志深. 高分子通报，1992，1：26～34；1992，2：98～104

（莫志深　张宏放）

第十七章　有机质谱学基础

§17.1　引　　言

质谱学是一门应用范围广泛的学科.现代质谱技术已经渗透到诸学科领域中,其自身也迅速发展.质谱学就其应用范围来讲可粗分为同位素质谱、无机质谱、有机质谱(包括生物、药物质谱)等.在质谱学中有机质谱学是发展最快的一个分支,其理论基础是化学反应动力学.本章主要介绍有机质谱学及其应用.

质谱法通过对样品气相离子的质量(确切说是质量电荷比 ratio of mass to charge, m/z)和丰度的测定进行化合物的组分分析和结构分析.样品的分子或原子首先要在外部能量作用下电离或电离后进一步分解而生成各种质荷比的离子,这些离子在分析器(通常是电场、磁场)作用下按其质荷比不同被分离而排列成谱.例如:金属汞原子有七种稳定同位素,它们的天然丰度比列于表 17.1 中,图 17.1 是汞蒸气的质谱图.早些时,质谱仪器的扩散泵以汞为媒质,其本底即是汞的质谱图.

表 17.1　Hg 的七种稳定同位素分布

原子量	丰度/%	原子量	丰度/%
196	0.14	201	13.22
198	10.02	202	29.80
199	16.84	204	6.85
200	23.13		

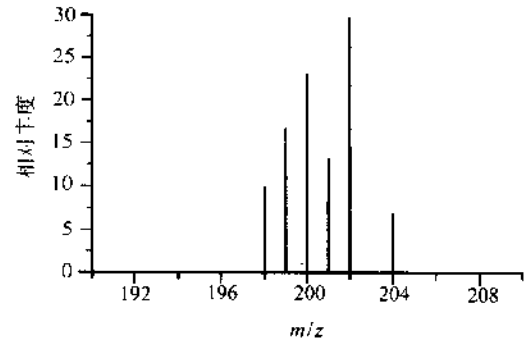


图 17.1　汞蒸气的质谱图

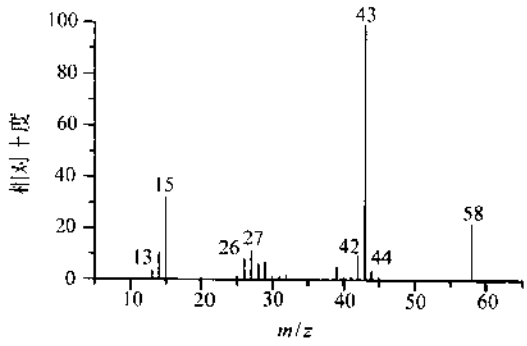


图 17.2　丙酮的质谱图

图 17.2 是丙酮的质谱图.图中 m/z58 离子代表其分子离子,m/z43 离子和 m/z15 离子则为其 α 断裂后产生的碎片离子.

有机质谱是质谱学的一个重要组成部分,它是分析和鉴定有机化合物、研究分子内部结构及气相离子分子反应的一门较新的学科.质谱法不仅仅作为一门分析测试技术,而且

广泛地应用于多种学科领域，成为当前解决许多研究课题的重要手段之一；质谱法已经成为有机化学、高分子化学、金属有机化学、药物化学、生物化学、医学、毒物学、食品科学、法庭科学、环境化学和宇宙化学等许多学科不可缺少的工具，并对其发展起重要作用.

§17.1.1 质谱学的发展历史及质谱法特点

质谱学的历史与物理学有着密切的关系，电磁学的发展促进了质谱仪器、方法、实验技术和理论的建立和发展. 早在 1886 年，物理学家 Goldstein 首先发现了带正电荷的粒子. 1898 年，Wien 利用电场和磁场使正离子束发生偏转. 至 1912 年，英国物理学家 Thomson 在研究气体放电的基本过程时，用放电的方法产生正离子，经过磁场后，在照相底板上记录其谱线. 由此发现了氖有两种同位素，质量分别为 20 和 22. Thomson 当时使用的装置可以认为是最早的质谱仪. 继 Thomson 之后，1918 年，Dempster 用电子轰击方法代替放电方法产生带正电荷离子. 1919 年，Aston 制造出了最早的精密仪器，用之精确测量了 50 多种元素的同位素及其丰度，制成了第一张同位素表. 这一工作对现代科学的发展起到了重要的作用. 为了提高仪器性能，很多物理学家在质谱仪器的离子光学理论方面作了不少工作. 如 1934 年，Stephens 研究了均匀扇形磁场聚焦特性，并给出了球差和质量色散公式. 同年，Herzog 和 Hintenberger 系统地研究了电场和磁场组合的离子光学特性. 1940 年，Nier 制造出了扇形磁场偏转质谱计. 由于他采用了新型气体轰击离子源和双聚焦器，并对供电和测量系统做了改进，使仪器的灵敏度和精确度有了很大的提高，成为商品质谱仪的蓝本. 在此基础上，1942 年，生产出第一台商品质谱仪，标志着质谱学进入了一个新的发展阶段.

第二次世界大战前后，质谱仪已不只用于分析气体和测定化学元素的稳定同位素，而且开始用于原子能工业和核原料测定，如 1940 年，用质谱仪成功地分离了微量的铀-235，实现了铀 235 这种重要核燃料大规模电磁法制备. 在石油化工生产方面，用于汽油分析和石油精炼过程控制，使质谱学从物理学扩展到化学领域，在科技界引起了普遍重视. 随着科学技术的飞速发展，质谱学的应用领域也在不断扩大，而其他科学领域的成就，特别是现代电子技术、真空技术、计算机、材料科学和精密机械等方面的发展，为研制高性能和高水平质谱仪器创造了条件；离子光学、电离和离子探测技术的不断发展，边缘场的研究成果及电透镜的引进，使质谱学的离子光学理论得到了进一步的完善和发展.

1952 年，英国生物化学家 Martin 等人发明了气相色谱，1957 年，Holmes 和 Morrell 首次实现了气相色谱仪与质谱仪的联接(gas chromotograph/mass spectrometry，简称 GC/MS)，从而将质谱法在有机分析上的应用推向了一个崭新的阶段，促进了质谱学的进一步发展，为复杂的有机混合物分析开辟了方便之路. 近 20 年来，尤其是计算机与质谱联用，如计算机控制、数据采集和处理、谱图检索和解析等，大大地提高了工作效率，使复杂的混合物体系的分析能在较短时间内完成. 另外，质量碎片法(MF)、多离子检测(MID)或单离子检测(SID)等技术可大大地提高检测的灵敏度，对微量成分的分析具有重要意义.

进入 60 年代后，有机质谱研究取得飞速发展，高分辨技术已达到了实用阶段，并相继出现了化学电离(chemical ionization，CI)、场致电离(field ionization，FI)、场解吸电离(field desorption，FD)等所谓的软电离(soft ionization，SI)技术，适应了更多类型有机化合物分析的要求. 同时 GC/MS 技术得到了进一步的发展和应用. Gohlke、Teranishi 和 McFadden

等人采用这一联用技术开展了许多毒物化学和生物化学方面的研究，他们发表了大量的著作.这些技术的成就为毒物学、生物化学、药物学和医学等科学中的分析提供了新途径.在此期间，Beimann、McLafferty 和 Budzikiewicz 等人在解释有机化合物质谱谱图方面做了开拓性的工作，他们成功地运用了电磁质谱仪的多种扫描技术，如联动扫描(linked scan)、离子动能谱(ion kinetic energy spectrum，IKES)，特别是质量分析离子动能谱与碰撞诱导解离相结合(mass analyzed ion kinetic energy spectrum/collisional induced decomposition，MIKES/CID)，对理性地解释谱图、研究气相离子结构和气相离子化学反应贡献很大.MIKES/CID 技术为以后出现的串联质谱(MS/MS 以至 MS^n)技术打下坚实的基础.同时，生命科学的迅猛发展向作为分子量测定的权威工具——质谱提出严峻的挑战.将分子量大、热不稳定、具有庞大数目氢键的生物分子如蛋白质、酶、核酸、多糖等变成气相离子是质谱分析需解决的关键问题.液相色谱与质谱联用(LC/MS，liquid chromatography/mass spectrum)和在众多所谓"软电离"方法中，80 年代初快原子轰击电离(fast atom bombardment，FAB)以及之后的电喷雾电离(electrospray ionization，ESI)和基质辅助激光解吸电离(matrix-assisted laser desorption ionization，MALDI)脱颖而出，被公认为是质谱学中革命性的突破.当质谱所测的分子量高达 100 万，而精度高达 0.01%时，我们这种评价并不过分.

质谱分析法具有许多优点，首先应用范围广，目前质谱分析法除在化学学科内广泛应用外，在医学、生物化学、环境科学、食品科学及物理学等方面的应用也相当重要.就样品来说，即可以是气体、液体，又可以是固体.此外灵敏度很高(10^{-7}～10^{-12}g).表 17.2 列出了有机质谱法与某些其他分析方法间灵敏度的比较.

表 17.2　若干分析方法的检测极限

分析方法	检测极限/g	分析方法	检测极限/g
化学分析法	10^{-6}～10^{-9}	紫外光谱法	10^{-6}～10^{-7}
分光光度法	10^{-6}～10^{-7}	质谱法	
核磁共振法	10^{-3}～10^{-5}	直接进样	10^{-11}～10^{-12}
气相色谱法	10^{-6}～10^{-13}	加热进样	10^{-5}～10^{-6}
红外光谱法	10^{-6}～10^{-7}	色质联用	10^{-11}～10^{-12}

从表 17.2 中可以看到，质谱法的灵敏度基本上与色谱法相当，但要比某些气相色谱选择检测器如电子捕获、氮检测器的灵敏度要稍低一些.质谱法分析速度快，自从气相色谱仪与质谱仪实现了在线联机后，对非常复杂的混合物来说，质谱法的分析速度是任何分析方法所难以比拟的.

质谱法便于测定分子量，利用高分辨质谱甚至可以判定分子元素组成，有时根据质谱的特征离子和特殊离子反应可以区分某些异构体.然而在大多数情况下，对异构体的化学结构分析却往往显得无能为力，需借助于红外光谱、核磁共振谱等分析数据.经典质谱仪结构复杂、价格昂贵，使用和维修都比较困难，但近年来质谱仪的简化和小型化以及与其他仪器联用既方便又普遍.

§17.1.2　质谱仪器

1.仪器组成

在此再强调一下，质谱法是通过样品离子的质荷比和强度测定来实现的.样品分子不

论是气态、固态和液态都要经某种方式(如加热)首先进入仪器系统.这部分装置称为进样系统.进样系统的功能是:样品分子进入仪器并变成为气态分子.

$$M(g,l\text{ 或 }s)\longrightarrow M(g)$$

使分子通过外部能量,如用电子束或激光束来轰击,或加高压电场等实现中性分子电离的装置叫离子源(ion source).离子源是质谱仪器的心脏部分.以正离子为例,离子源的功能是:

$$M(g)\xrightarrow{e\text{ 或 }h\nu} M^{+\cdot}(g)\longrightarrow F_1^{+},F_2^{+},\cdots$$

此处,M(g)和 $M^{+\cdot}$ 分别是气相的分子和分子离子;F_1^{+},F_2^{+},…是由分子离子分解形成的碎片离子.

离子源中产生的离子是五花八门的,把它们按质荷比分离开来,这是质量分析器的功能.静电场、磁场、四极电场等都可以做为离子的质量分析器,然后被分离的离子由检测器检出.最后由计算机处理数据,记录出样品的质谱图,并实现数据进一步处理或检索.质谱仪的各部分硬件组成部分都是与气相离子或分子打交道,所以要求高真空,一般说来在 $10^{-6}\tau$ 之下(10^{-4}Pa).近代质谱仪器的控制、操作、数据采集和加工处理都是计算机完成的.

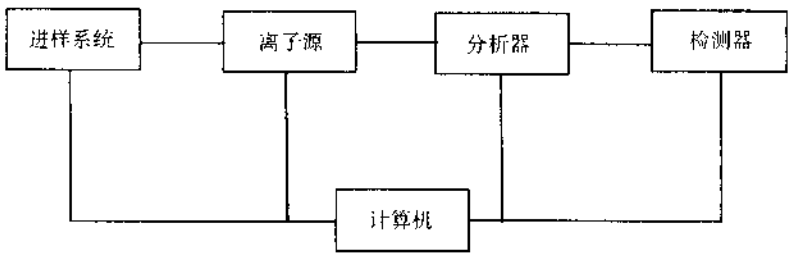


图 17.3 质谱仪的方框图

质量分析器是质谱仪的重要部分.按其工作原理可把质谱仪分为静态和动态两大类型.静态质谱仪是采取稳定的电场、磁场,按空间位置把不同质荷比的离子分开.如常见的扇形或半圆磁场单聚焦质谱仪、静电场和磁场的双聚焦质谱仪.动态质谱仪是采用变化的电场、磁场按时间或空间来区分不同的质荷比离子,如离子回旋共振(ICR)质谱仪、飞行时间(TOF)质谱仪、四极杆质谱仪等.

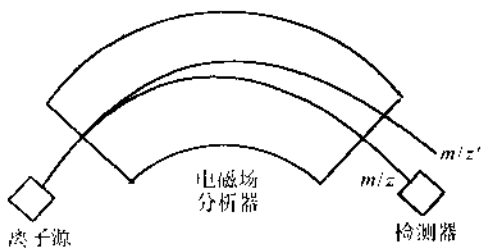


图 17.4 单聚焦质谱仪示意图

2.仪器的基本原理

由于质谱仪电离手段和分析器的多样性,在此只简要以电子轰击电离源和扇形磁场分析器的单聚焦质谱仪为例进行讨论.

样品分子或原子经进样系统进入离子源,实现电离:

$$M(g)\xrightarrow{e} M^{+\cdot}+2e$$

若生成离子的质量为 m，且为单电荷离子，即离子带一个电子电量电荷 e，在加速电压 U 作用下所获得速度为 v，则离子 $M^{+\cdot}$ 经加速电场作用获得动能为

$$E = mv^2/2 = eU \tag{17.1}$$

假如忽略离子被加速前的热运动的动能，具有动能 E 的离子 $M^{+\cdot}$ 进入垂直的均匀磁场，离子改变了运动方向，在磁场洛仑兹力作用下，离子做圆周运动. 离子所受向心力即洛仑兹力 $= Bev$；离心力 $= mv^2/R$，二者相等.

$$mv^2/R = Bev \tag{17.2}$$

式中，B 为磁场强度，R 为离子轨迹的半径.

由式(17.2)得

$$p = mv = ReB \tag{17.3}$$

p 是离子动量. 若离子运动轨迹固定，即圆周半径 R 固定，扫描磁场强度 B，则具有不同动量的离子被检测出来，所以磁场是离子动量的检测器. 假如在离子的动能相同条件下，即式(17.3)与(17.1)联立，则得

$$m/e = R^2B^2/(2U) \tag{17.4}$$

此公式说明离子的质量电荷比即质荷比 m/e 与加速电压 U、磁场强度 B 以及运动半径 R 有关. 通常情况下，R，U 固定时，离子的质荷比 m/e 与扫描磁场强度 B 的平方成正比，因此通过连续调节磁场强度 B 就能检测出具有不同质荷比的离子.

以上是最简单也是最经典的单聚焦磁质谱仪的原理. 不同类型的质量分析器，离子运动的轨迹不同，表达式也不同，可参考有关专著.

§17.1.3 质谱学中常用的术语概念

1. 质荷比 m/z

质谱图中的横坐标即质量与电荷之比. 若离子所带一个电子电量电荷时($z=1$)，离子的质荷比即等于离子的质量数. 离子是以 ^{12}C 原子的 1/12 定义为一个质量数单位的.

2. 离子的强度(或丰度) I

质谱图的纵坐标为离子的强度(在同位素质谱中称丰度). 离子的相对强度单位是任意的. 在质谱学中通常有两种表示法，即百分强度和基峰强度.

在表 17.1 和图 17.1 中的数据表示汞原子同位素的天然丰度，即所有稳定同位素的丰度之和为 100，$\sum I_i = 100$. 每种同位素原子(离子) 所占的份额为 $(I_i/\sum I_i) \times 100$，例如 ^{202}Hg 占 29.80，^{204}Hg 占 6.85.

第二种丰度表示也是有机质谱学中常用的方法，即基峰丰度(强度). 为了方便起见，把谱图中最丰的离子峰称为基峰(base peak)，它的强度定为 100，即 $I_B = 100$，其他离子强度与之相比占的份额称为该离子的基峰丰度. 如图 17.2 丙酮的质谱中，m/z 43 离子为基峰(强度为 100)，m/z 58 离子强度只是 20.

3. 同位素峰

质谱技术的历史贡献是用该法第一次发现同位素 ^{20}Ne 和 ^{22}Ne，从而建立了同位素概

念，为人们以后利用同位素奠定了基础.图 17.1 中可见 Hg 原子的质谱对应一簇峰，每个峰对应一种同位素的原子.因此同位素簇峰有利于质谱图辨认.有机化学中最常见的元素组成是 C、H、O、N、P、S、Si 和卤素 F、Cl、Br、I 等.研究这些元素的同位素丰度特征为有机化合物质谱图的辨认和解释提供了方便.McLafferty 把上述元素从同位素丰度的角度分成 A，A+1 和 A+2 型，列在表 17.3 中.A 型元素可以是单同位素(monoisotope)或一种原子的丰度占绝对优势、其他同位素可忽略不计的元素，如 H.所以在计算含 A 型元素分子量和碎片离子的质量数时，不必考虑 A 的其他同位素的贡献.若某离子为含 A+1 或A+2 型元素时，必须考虑同位素 A+1 或A+2对质量数的贡献.

表 17.3　常见元素的天然同位素丰度

元　素	A		A+1		A+2		元素类型
	质量	%	质量	%	质量	%	
H	1	100	2	0.015			A
C	12	100	13	1.10			A+1
N	14	100	15	0.37			A+1
O	16	100	17	0.04	18	0.20	A+2
F	19	100					A
Si	28	100	29	5.10	30	3.40	A+2;A+1
P	31	100					A
S	32	100	33	0.80	34	4.40	A+2;A+1
Cl	35	100			37	32.5	A+2
Br	79	100			81	98.0	A+2
I	127	100					A

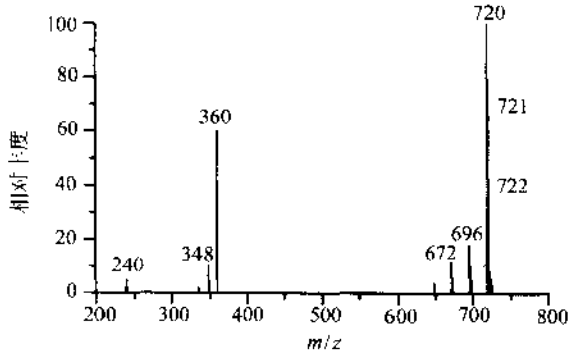


图 17.5　富勒烯 C_{60}的质谱图

C 原子稳定同位素是^{12}C 和^{13}C，尽管后者只是前者丰度的 1.1%，但是在 C 原子数很多的“大分子”中^{13}C 的贡献是不可忽略的.例如 1985 年发现的富勒烯(Buckminster fullerene)C_{60}的分子量 720，但是^{13}C 的贡献 721 是前者的 66%(见图 17.5).

氯原子有两种稳定同位素，即^{35}Cl 和^{37}Cl，其丰度的比大约为$^{35}Cl/^{37}Cl$ = 3/1.CH_3Cl分子量 50(丰度 100)，分子量 52 的丰度为 32.5.溴有两种同位素^{79}Br和^{81}Br，其丰度比为 100:98.因此，含有一个 Br 原子的离子有两个质量数，它们的丰度几乎相同，好比一双筷子，其质量差为 2.在计算同位素峰的丰度时可用二项式$(a+b)^n$展开来计算.这里，a，b 分别为两种同位素的丰度，n 为含该元素的数目.例如在 $C_2H_4Cl_2$ 的分子量处同位素 m/z98，100，102 的丰度比为 9:6:1[$(3+1)^2$ 二项式的系数].总之，同位素丰度比的信息有助于判断离子的构成.

4.仪器的指标

质量范围(mass range)：仪器可测量的最大质量数.由式(17.4)可见，电磁质谱仪可测

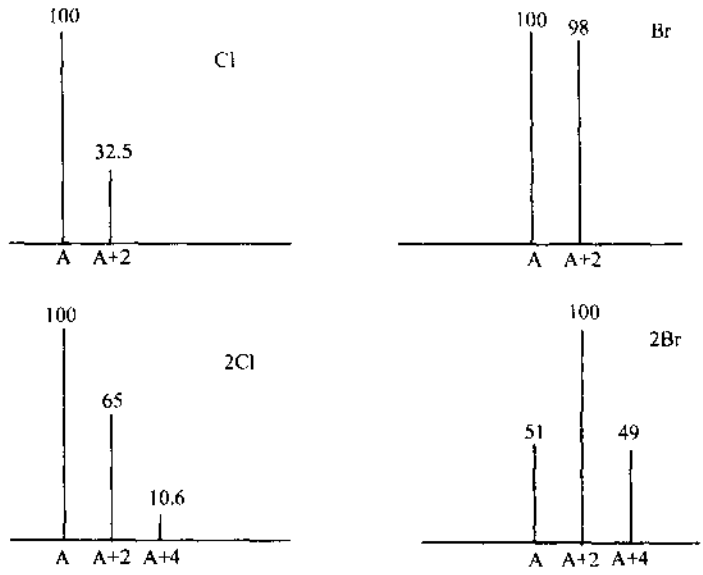


图 17.6 含 Cl、Br 化合物的质谱峰分布

离子的质荷比受加速电压、磁场强度限制.仪器的质量范围因构造而异,选择仪器质量范围由仪器功用而定,如果欲分析电子管中残余气体,质量范围 100 足够;若作为 GC/MS 联用中的 MS 检测器,质量范围 800 即可;若分析生物大分子,要求质量范围高达几万甚至更大(这时离子是多电荷的,离子的质量数是质荷比与电荷数之乘积).一般说来,同类型仪器,质量范围越大越昂贵.

分辨力(resolution power):分开两个邻近质量峰的能力称为仪器分辨力.即 $RP = m_1/\Delta m = m_1/(m_2 - m_1)$.此处,$m_1$、$m_2$ 和 Δm 分别代表两个相邻峰的质量数以及二者之差."分开"的意思有不同的规定,有的仪器厂家规定,若两峰的峰谷低于峰高的 5%(或者 10%甚至 50%),则认为被分开.图 17.7 是不同分辨力仪器对相邻两个离子的描述示意图.

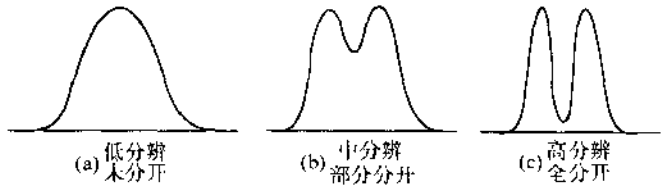


图 17.7 仪器分辨力的示意图

表 17.4 质量数为 28 的三种分子组成的精确质量

组成	整数质量	精确质量
CO	28	27.994914
N_2	28	28.006158
C_2H_4	28	28.031299

例如,在 $m/z28$ 处可能有 CO、N_2、C_2H_4 三个分子,其精确质量数列在表 17.4 中.

若仪器的分辨力较低(如 $RP = 200$),则三种离子重叠为一个峰,如图 17.7(a)所示.若想把 N_2 和 C_2H_4 分开,

$(RP)_1 = 28.006158/(28.031299 - 28.006158) = 1100$，则仪器分辨力须调至 1100；当仪器分辨力至 2500 时则能分辨开 CO 和 N_2，当然 CO、N_2 和 C_2H_4 都能分开，$(RP)_2 = 27.994914/(28.006158 - 27.994914) = 2490$，约 2500.

低分辨仪器通常指低于 2000，高分辨仪器一般指高于 10000. 高分辨质谱仪的功能在于测量离子的元素组成. 有机化合物常可采用元素分析测定其组成，但这种方法样品和时间消耗较多. 高分辨质谱技术不仅能给出有机化合物的准确元素组成，而且还能确定其碎片离子的元素组成并为进一步确定离子的结构及其裂解机理提供可靠数据.

§17.1.4 电离过程

1. 分子的电离势(ionization potential, *IP*)

原子或分子 M 由光子电离或电子轰击而失去一个电子则形成 $M^{+\cdot}$. 此时 $M^{+\cdot}$ 表示自由基离子. 若电子是从分子轨道最高占据上失去的，那么该过程所需能量最低值称为该分子的第一电离势 *IP*. 若电子是从中性分子的低层轨道失去的，则所需能量称为第二或第三电离势. 注意不要混淆第二电离势与双电荷离子的电离势.

在 0K 时，离子 $M^{+\cdot}$ 的生成热由下式给出：

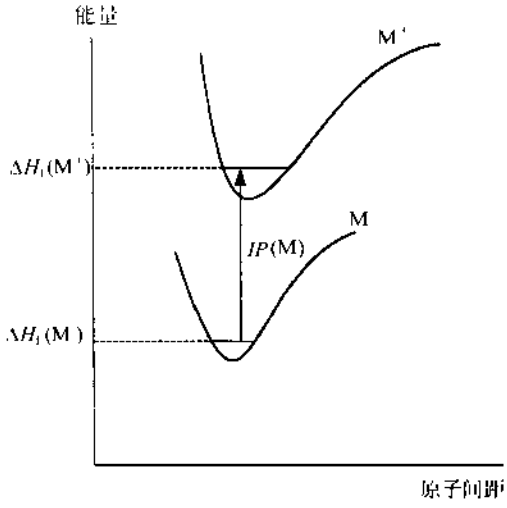


图 17.8 分子 M 电离示意图

$$\Delta H_f^{\ominus}(M^{+\cdot}) = IP(M) + \Delta H_f^{\ominus}(M)$$

式中，$\Delta H_f^{\ominus}(M)$是中性分子的生成热，是由热化学测量得到的数据，有表可查. 一般有机化合物的电离势在 7~14eV.

2. Franck-Condon 原理

电离时失去电子发生在 10^{-16}s 的数量级时间上(例如，50eV 能量的电子具有 $4.2 \times 10^8 cm \cdot s^{-1}$速度，当它打到几个 Å 的大小尺度的分子上，经历的时间在 10^{-16}s 左右). 而分子中振动长于 10^{-14}s，因此在电离发生时原子核之间的距离来不及变化，即是垂直跃迁，这称为 Franck-Condon 原理，如图17.8所示.

3. 离子的出现电位(appearance potential, *AP*)

从中性分子中产生(出现)离子所需最低能量称为离子的出现电位 *AP*. 离子的出现电位与前体中性分子有关. 显然，离子的出现电位大于前体分子的电离势.

4. Stevenson 规则

假想分子离子 $AB^{+\cdot}$(奇电子离子)碎裂成两个部分，

$$AB^{+\cdot} \longrightarrow A^+ + B\cdot$$

或　　$AB^{+\cdot} \longrightarrow A\cdot + B^+$

A^+ 和 B^+ 的质量之和为分子量. A^+ 和 B^+ 两离子称为互补离子. 根据能量最低原理，具有低电离势的部分 A 将产生丰度大的 A^+ 离子，而 B^+ 反之. 这个规则是 Stevenson 在 1951 年发现的，如图 17.9 所示.

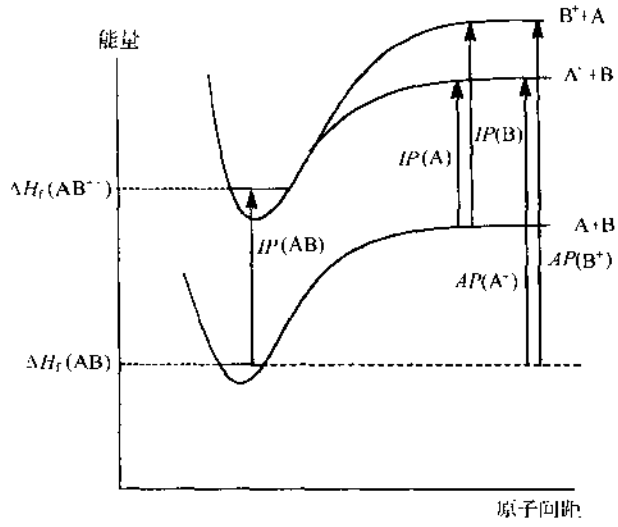


图 17.9　Stevenson 规则示意图

§ 17.2　有机离子碎裂机理

人们对气相离子反应的理解远不如对中性分子反应，也就是说，大多数化学家对此领域比较陌生. 质谱反应中值得注意的是单分子分解反应和离子-分子反应两大类. 但在通常质谱条件下，压力在 10^{-4}Pa 以下，离子-分子反应是可以忽略的. 也就是说，此条件下大多数离子反应是单分子分解反应.

§ 17.2.1　单分子分解反应

分子电离后成为离子即分子离子 $M^{+\cdot}$，在检测前不分解的分子离子称为稳定的分子离子 $M^{+\cdot}$. 一部分 $M^{+\cdot}$ 具有较高内能或称处于高激发态就会分解成碎片. 因为分子离子体系内沉积的能量范围很宽，所以它碎裂的反应是五花八门的. 总的来讲，至少有很多方面分子离子的分解反应与中性体系的裂解、光解、辐照或其他高能分解反应相类似，它们都遵循着薄弱键合的位置优先断裂和能量最低等原则.

为说明方便起见，我们把分子离子 $M^{+\cdot}$ 写成假想的 $ABCD^{+\cdot}$. 在质谱仪的离子源中发生下列反应：(分子式右上角 + 号表示偶电子型离子；· 号表示中性自由基；+· 表示自由基离子，即奇电子型离子).

a. 电离：　　$ABCD \xrightarrow{e \text{ 或 } h\nu} ABCD^{+\cdot} + 2e \text{ 或 } e$　　(17.5)

b. 分解：　　$ABCD^{+\cdot} \longrightarrow A^+ + BCD\cdot$　　(17.6)

$$\longrightarrow A\cdot + BCD^+ \qquad (17.7)$$

$$\qquad\qquad \longrightarrow BC^+ + D \qquad (17.7')$$

$$\longrightarrow D\cdot + ABC^+ \qquad (17.8)$$

$$\qquad\qquad \longrightarrow C + AB^+ \qquad (17.8')$$

$$\qquad\qquad\qquad\quad \longrightarrow A + B^- \qquad (17.8'')$$

$$\longrightarrow AB^{+\cdot} + CD \qquad (17.9)$$

$$\xrightarrow{\text{重排}} AD^{+\cdot} + BC \qquad (17.10)$$

上述各种反应生成的离子称产物离子，反应(17.6)、(17.7)、(17.8)、(17.9)为直接断裂，生成的产物离子称为女儿离子(daughter ion)，如 A^+，BCD^+，ABC^+，AB^+，$AD^{+\cdot}$. 若女儿离子内能足够高，使之进一步分解，如反应(17.7′)BCD^+ 生成 $BC^+ + D$，反应(17.8′)中生成 AB^+. 由上述反应生成的 BC^+ 和 AB^+ 离子称为孙女离子(granddaughter ion)，(17.8″)反应即孙女离子 AB^+ 进一步分解生成曾孙女离子(great-granddaughter ion)B^+. 由上可知，AB^+ 离子总强度应是女儿离子、孙女离子的总和，也就是说，AB^+ 可能从分子离子一步生成，也可能是二步或三步生成，即生成 AB^+ 的机理不同.

反应(17.10)所得产物 $AD^{+\cdot}$ 有些特殊，在中性分子 ABCD 中 A、D 两个原子或基团是不相连的，而分子离子分解过程中使得不相连的部分连到一起，在有机反应中称为重排反应. 产物离子 $AD^{+\cdot}$ 称为重排离子. 在有机质谱学发展初期，人们对重排反应规律认识不清，往往使人困惑不解. 随着人们对有机质谱认识的深化，大部分重排离子会给人们带来极其重要的结构信息，这些重排反应称为有规重排反应，而相反，有些重排规律性不明显或是随机的，称为无规重排反应.

由上述反应可见，有机质谱反应的基础是化学反应动力学. 例如上式中 BCD^+ 离子的丰度取决于一系列生成和进一步分解(连续反应)的反应速率. $AD^{+\cdot}$ 离子的丰度取决于一系列与之竞争反应(平行反应)的速率.

除上述单分子分解反应之外，在离子源中离子还可能由电荷剥离而产生双电荷离子，即

$$ABCD^{+\cdot} \xrightarrow{-e} ABCD^{2+} \qquad (17.11)$$

若离子与分子相碰撞而导致离子-分子反应，生成的离子质量数大于其分子量.

$$ABCD^{+\cdot} + ABCD \longrightarrow ABCDA^+ + BCD\cdot \qquad (17.12)$$

此章主要讨论单分子分解反应，故不考虑反应(17.11)和(17.12).

§17.2.2 影响离子丰度的因素

在质谱图中，离子的丰度是很重要的数据. 影响离子丰度的因素很多.

1. 化学热力学

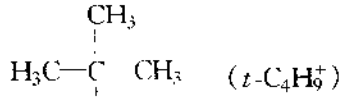
从化学热力学角度看，产物离子的稳定性是最重要的因素. 离域的烯丙基离子

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH_2$$

及乙酰基离子(与 $CH_3C{\equiv}N$ 等电子)

$$CH_3{-}\dot{C}{=}O \longleftrightarrow CH_3{-}C{\equiv}\dot{O}$$

都很稳定.在质谱中经常发现很强的 $m/z41$ 和 43 的离子大多对应上述结构(当然 $C_3H_7^+$ 的质荷比也是 43).叔丁基



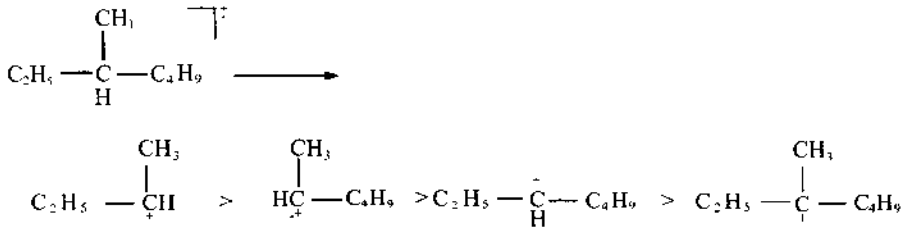
非常稳定,所以只含 C,H 原子(用高分辨质谱可测)的 $m/z57$ 的离子是强峰.

2.产物的稳定性

离子碎裂生成的中性产物的稳定性与相应离子产物的丰度有密切关系.如果生成的中性产物稳定,如小分子 H_2O,CO,CO_2,CH_3OH,HCl 等或叔丁基自由基、烷氧自由基等,则相关的产物离子丰度大.

3.最大烷基失去

有分枝结构的离子,在分枝处极易碎裂,而失去最大烷基产生的离子丰度最大.例如甲基-乙基-丁基取代甲烷质谱峰的丰度顺序如下:



4.键的活泼性

如果断裂键愈活泼愈易断裂,则生成的离子产物丰度愈大.例如卤族元素从 F 到 I 原子,随着电子层数增加,原子半径增大,因此 C—X(X 代表卤素原子)键强减弱,即 C—X 键反应活性增强.因此在含卤原子的化合物 M 的质谱中观察到失去卤原子即 $(M—X)^+$ 离子峰的丰度也随 F 到 I 而增强.

5.空间因素

在化学动力学描述反应速度的 Arrhenius 方程 $k = Ae^{-E/kT}$ 中,指数前因子 A 是空间因子,即反应速度常数与反应物空间因素(如对称性)有关.例如芳香化合物的邻位效应,其邻位二取代化合物能消除小分子,而间、对位二取代化合物则不能.又如,在有机质谱反应中 H 原子迁移反应频繁发生,这是因为 H 原子体积小,空间位阻小的缘故.

6. Stevenson 规则

从分子离子中碎裂生成的互补离子,往往是电离势低的部分离子丰度大,即:$AB^{+\cdot} \longrightarrow A^+ + B\cdot$ 或 $A\cdot + B^+$,若 $IP(A)$ 小于 $IP(B)$,则 $I(A^+)$ 大于 $I(B^+)$,I 为离子的丰度或强度.请参考图 17.9.

§ 17.2.3 反应分类

在物理化学家看来，研究离子反应机理要有化学热力学和动力学的数据作为基础.而此处我们只是用表象的方法来归纳离子反应的规律.为了方便起见，有机质谱学家很注重离子的电子数目的奇偶性.奇电子数离子用 $OE^{+\cdot}$ 表示，偶电子数离子表示为 EE^{+}.一般说来，谱中奇电子离子 $OE^{+\cdot}$ 能给出更多的结构信息，如分子离子 $M^{+\cdot}$ 是一重要的奇电子离子，它给出分子量的信息.根据有机分子元素组成和分子量的"N 规则"，比较容易判断离子是 $OE^{+\cdot}$ 还是 EE^{+}.一般说来，

$$OE^{+\cdot} \xrightarrow{\text{断一个键}} EE^{+}$$

$$\xrightarrow{\text{断二键}} OE^{+\cdot}$$

$$\xrightarrow{\text{断三键}} EE^{+}$$

而

$$EE^{+} \xrightarrow{\text{断一个键}} EE^{+\cdot}$$

$$EE^{+} \xrightarrow{\text{断二键}} EE^{+}$$

此节所说反应分类是沿用著名有机质谱学家 F. McLafferty 分类方法.有机离子的断键分为 σ 断裂、自由基引发的断裂、电荷诱导的断裂、环状结构的断裂、自由基引发的重排、电荷诱导的重排等，下面将逐一介绍.

1. σ 键断裂

若电离时失去的电子来自某一单键，则此处单键断裂是优先的.CH_4 的电离势为 12.6eV，C_2H_6 的电离势为 11.6eV.在烷烃、硅烷及含硫化物中 σ 键断裂如下所示：

$$R_1\overset{+\cdot}{C}H_2—R_2 \xrightarrow{\sigma} R_1^{+} + \dot{C}H_2—R_2$$

$$R_1\overset{+}{Y}—R_2 \xrightarrow{\sigma} R_1^{+} + \dot{Y}R_2$$

Y 代表 Si 或 S.

高度取代的碳原子(即高度分枝)处优先发生 σ 断裂.在断裂时遵守一个基本原则，即失去最大烷基的断裂是最为优先的.图 17.10 是正十二烷质谱.一般长链烷烃质谱特征是每隔 CH_2(14amu)的簇峰，其基峰通常在 $C_3H_7^{+}$ 或 $C_4H_9^{+}$ 处，随着碎片 C 数增加，丰度递减很快，在分子量处有一小峰，但是明显可判断的分子离子峰 $M^{+\cdot}$ (m/z170).图 17.11是 4-甲基十一烷质谱.根据最大烷基失去的原则，在 C_4 分枝处，失去 C_7H_{15}所得分枝的 $C_5H_{11}^{+}$(m/z71)离子有不寻常的丰度(与图 17.10 比较)，同时分子离子峰 m/z170 的丰度减小.

$$C_2H_5—S—C_2H_5 \xrightarrow{e} C_2H_5—S^{+\cdot}C_2H_5 \xrightarrow{\sigma} C_2H_5^{+} + \dot{S}C_2H_5$$

(m/z 61，55%)

$$\xrightarrow{e} C_2H_5—\overset{+\cdot}{S}—CH_2—CH_3 \xrightarrow{\alpha} C_2H_5—\overset{+}{S}=CH_2 + \cdot CH_3$$

(m/z75，100%)

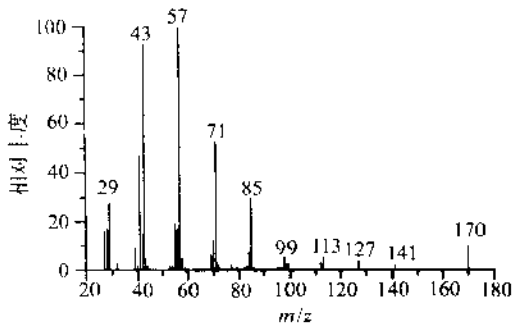


图 17.10　正十二烷质谱图

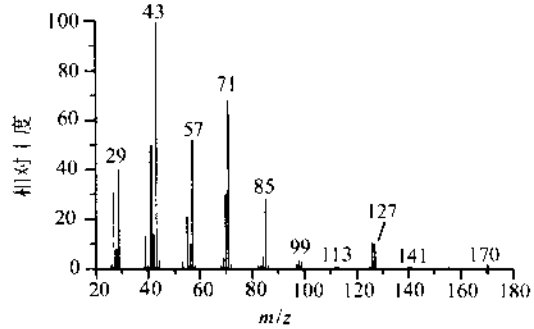


图 17.11　4-甲基十一烷基质谱图

当分子中含有硫原子等杂原子时，尚须考虑自由基引发断裂等与之相竞争（离子下边括号中数字分别表示离子的质荷比和基峰丰度）.

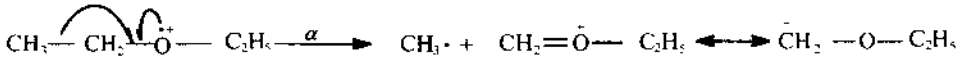
2. 自由基引发的断裂（α 断裂）

自由基引发断裂反应的趋动力是自由基不成对电子趋于配对的能力. 例如丙酮电离优先位置是氧原子上的孤对电子（n 电子），其电离势为 7.7eV，远远低于 C—C 的 σ 键电离势. 氧原子上孤对电子失去一个之后，自由基电子有着与邻近电子配对的趋势，结果下一邻近键断裂，因此称为 α 断裂（有时并不是真正的 α 位）.



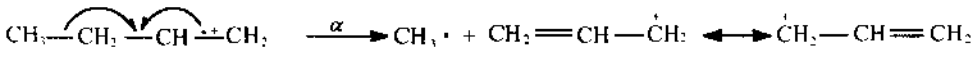
请注意羟基化合物一般是孤对电子电离，而不是 C═O 双键电离. 此处用鱼钩⇀（即单箭头）表示一个电子的转移，与箭头→表示一对电子转移相区别.

自由基引发断裂与自由基给出电子的能力相平行，N 原子给予电子能力最强，S、O 原子、不饱和 C 原子、烷基自由基次之，卤素原子给电子能力再次，最小半径的 H 原子失去惟一的电子最难，可用下式表述：N>S、O、π、R·>Cl、Br>H（其中，π 键表示一不饱和中心，R·表示烷基自由基）.

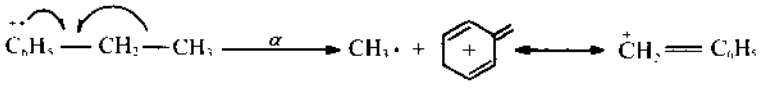


醚类电离主要是失去氧原子一孤对电子实现的，此间形成未成对电子迁移至邻近的 C—O 键上，同时 α 碳原子的另一键也迁移来一个电子与之成对，随之断键形成一烷基自由基和共振稳定的氧鎓离子.

烯烃类化合物中 π 键电子电离继而引发了烯丙基断裂：



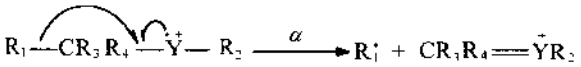
苯基取代烷类是苯环上双键电离继而引发的苄基断裂：



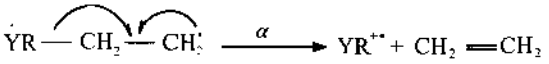
对于羟基化合物有2种可能的 α 断裂，当然优先断裂是遵循最大烷基失去原则；伯醇或伯胺有3种 α 断裂；醚有6种 α 断裂；叔胺则有9种 α 断裂，它们都遵守最大烷基失去原则.

总结：

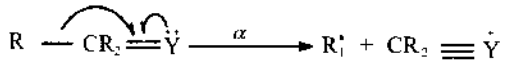
饱和中心(电荷自由基不分，即在同一原子上)：



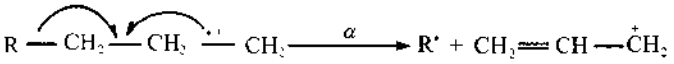
电荷自由基分离离子，distonic ions：



不饱和杂原子：

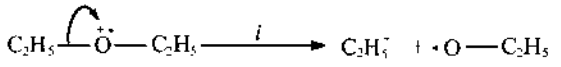


烯烃(烯丙基断裂)：

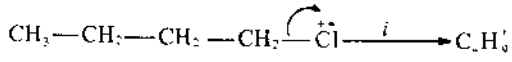


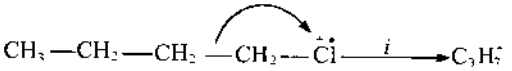
3. 电荷诱导的断裂(i 断裂)

电荷诱导的断裂的驱动力是正电荷对一对电子的吸引能力.例如二乙醚中氧原子上孤对电子电离后生成荷基不分的离子，除上述自由基配对的趋势外，正电荷还有吸引邻键上一对电子的趋向，烷氧键断裂生成氧自由基，而另一部分则是烷基正离子.

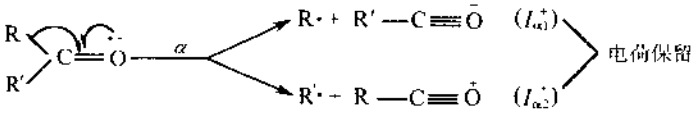


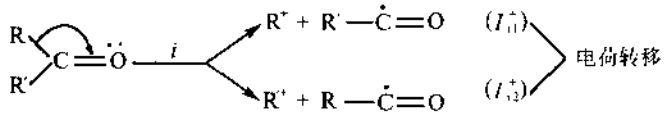
对于卤代烷来说，卤原子上正电荷也强烈吸引邻近键的一对电子.





此处 i 断裂所形成的碎片是烷基离子，电荷发生转移.这与 α 断裂形成电荷保留的产物离子不同，前者(电荷转移)往往是不利的.原子上正电荷吸引一对电子的能力有如下顺序：卤素>O、S≫N、C；电荷诱导断裂不会使杂原子发生多重键断裂.对于脂肪酮类等化合物，α 断裂和 i 断裂产生的碎片是互补的(质量数之和为分子量)，这对判断分子量和解释谱图很有意义.

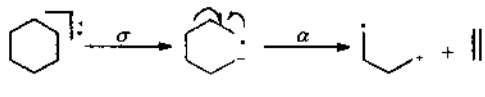




由上式可见，I_{a1}^{+} 与 I_{i1}^{+} 互补；I_{a2}^{+} 与 I_{i2}^{+} 互补. 在 α 断裂中，生成氧酰离子是有利的，失去 R 或 R′遵循最大烷基失去原则. 在 i 断裂中生成稳定的正碳离子是有利的. 在此处我们要牢记质谱反应是众多平行和连续反应竞争的结果，尽管一些反应产物离子丰度较低，这只不过是反应速度较慢而已.

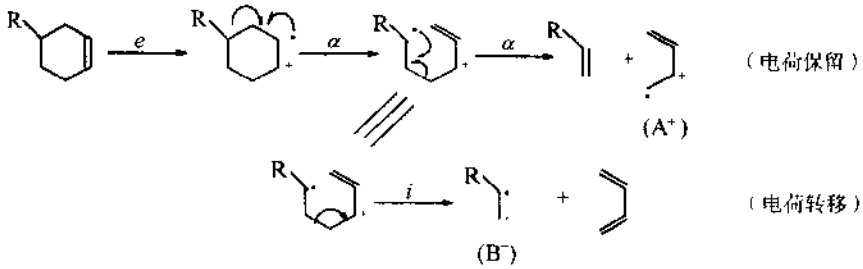
4. 环状化合物的分解

环状化合物必须断两个键才能形成碎片而分解. 饱和环状化合物电离一个键(σ)断裂，自由基和电荷都能引发进一步断裂，不过前者引发的反应是择优的. 我们以环己烷为例：

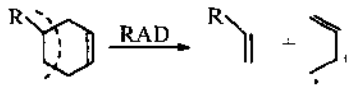


m/z 84　　m/z 56

环己烯衍生物的断裂遵循逆 Diels-Alder 反应，表述如下：



逆 Diels-Alder 反应可简单表示为：



电荷究竟保持在 A 上还是 B 上，与 R 基团有关，最终取决于 A，B 两者的电离势.

A：$IP(C_4H_6)=9.1eV$

B：当 R=H，$IP(C_2H_6)=10.5eV$，

当 $R=C_6H_5$，$IP(C_6H_5-C_2H_3)=8.4eV$.

根据 Stevenson 规则，当 R=H 时，产物离子为 A^{+} ($C_4H_6^{+}$)；而 $R=C_6H_5$ 时，产物离子为 B^{+} (C_6H_5—$C_3H_5^{+}$). A^{+} 和 B^{+} 是互补离子.

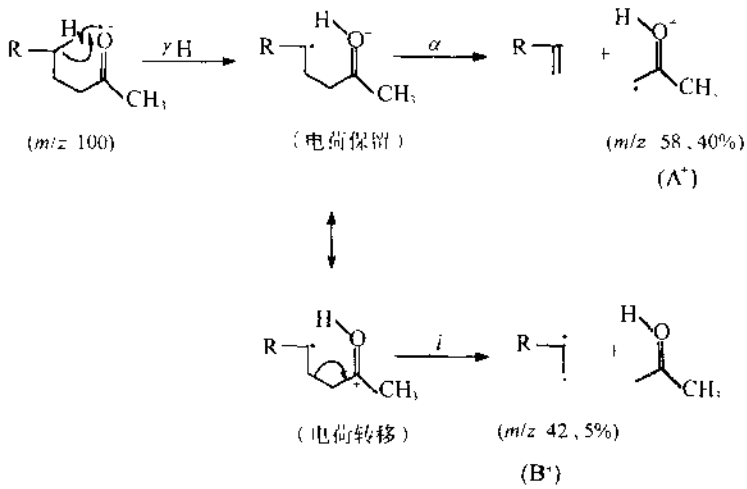
5. 重排反应

质谱中的重排反应是指原子或官能团的连接关系发生改变. 在 σ 或 π 键电离时常发生随机重排，这些随机重排反应对于认识质谱反应的规律帮助甚少. 但是随质谱学发展，

人们对一些重排反应机理的认识愈来愈深刻，被称为“有规重排”.既是有规可循，它们对质谱解释是大有帮助的.重排离子的形成往往是断一个以上的键，但又伴随新键生成，因此能量上是优越的.一般来讲重排离子是分子离子断裂两键形成的，所以它们多数是奇电子离子 $OE^{+\cdot}$，给出的结构信息量较大.

(1)自由基引发的重排反应

McLafferty 重排(γ-H 重排至不饱和基团上伴随 β 键断裂)：凡是具有 γ-氢原子的醛、酮、羧酸、酯、环丙烷、烯烃、侧链芳烃等化合物，经过六元环过渡态，γ-氢原子重排至带正电的杂原子或芳环上，同时发生烯丙基型 β 断裂.这个反应是有机质谱学巨匠 McLafferty 在 1956 年最先发现和证实的.例如：具有羰基不饱和官能团化合物，γ-H 是通过立体化学上有利的六元环过渡态转移，这一步断裂并没有失去碎片，而只是自由基中心位置改变.新的自由基引发 α 断裂反应，导致处于羰基 β 位置的 C—C 键断裂.此时失去一个烯烃分子，而形成新的奇电子碎片离子.因为这个反应中 $M^{+\cdot}$ 有两个键断裂，所以形成的又是 $OE^{+\cdot}$ 离子.



注意 McLafferty 重排反应虽然断裂两键(一个 C—H，一个 C—C)，但是形成两个新键，两个新键的生成补偿了两个断键所需要的能量，因此在能量上是优越的.

上述断裂离子产物总结如表 17.5.

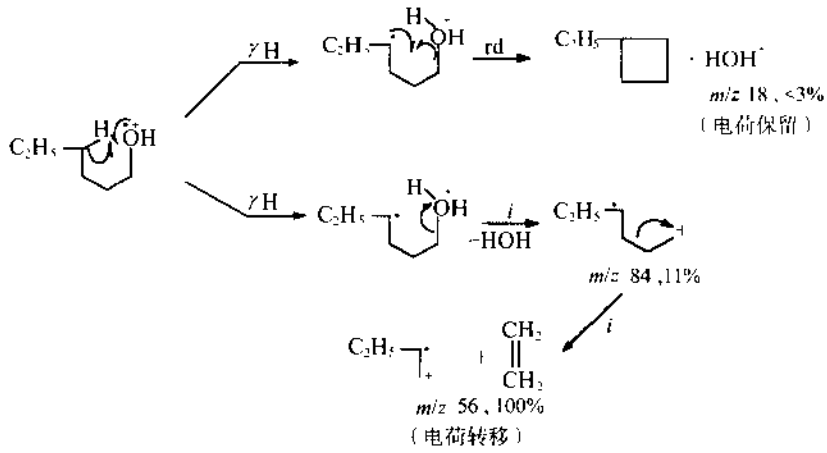
表 17.5 断裂离子产物总结

R	MW	M_A^+(I)	M_B^+(I)	R	MW	M_A^+(I)	M_B^+(I)
CH_3	100	58(40)	42(5)	C_6H_5	162	58(5)	104(100)

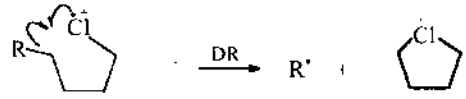
同样，A 部分 $IP(C_3H_6O)=9eV$，B 部分当 $R=CH_3$，$IP(CH_3—C_2H_3)=9.8eV$；当 $R=C_6H_5$，$IP(C_6H_5—C_2H_3)=8.4eV$.根据 Stevenson 规则，当 $R=CH_3$ 时，产物离子为 A^+；而当 $R=C_6H_5$ 时，产物离子为 B^+.

氢重排至饱和杂原子上伴随邻键断裂：由分子内氢原子转移而引发的另一类重要重排反应与饱和杂原子上最初的自由基中心有关.未成对电子与邻近适当构型的氢原子形成一新键，同时与氢原子相邻键断裂.随后电荷中心引发反应，杂原子一个键断裂形成，例

如形成$(M-H_2O)^{+\cdot}$峰.例如1-己醇的断裂:

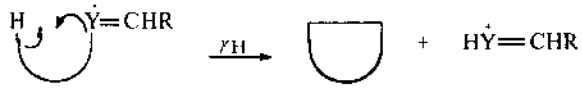


位移反应(displacement reaction,DR):分子内两个原子或基团相互作用,形成新键,同时其中一个基团的另一键断裂.

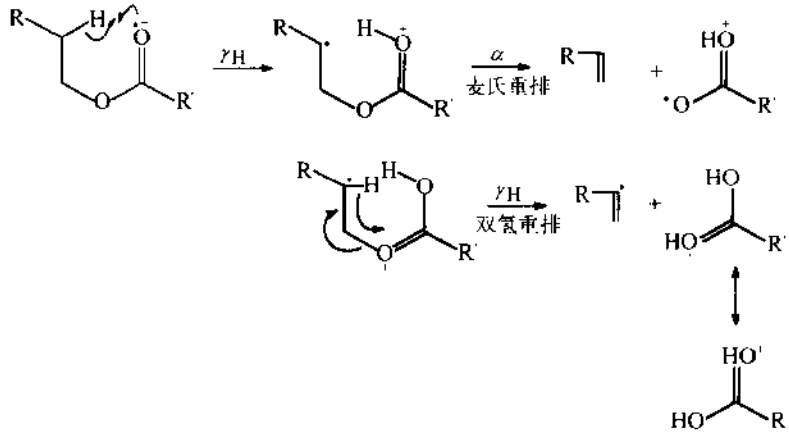


(2)电荷中心诱导和重排

偶电子的链状离子在断裂时若保持电荷位置不变,往往是涉及到电荷中心诱导的重排反应.丢失的中性部分若具有低的质子亲合势(分子结合H^+放出的能量称质子亲合势,proton affinity,是分子广义酸碱性的度量),则有利于电荷诱导的H重排.



酯类化合物除有McLafferty重排外,还有电荷中心诱导的H重排,即双H重排.



§17.3 有机化合物与分类质谱

本节利用上一节介绍的“断裂机理”,具体地解释各类有机化合物的质谱.

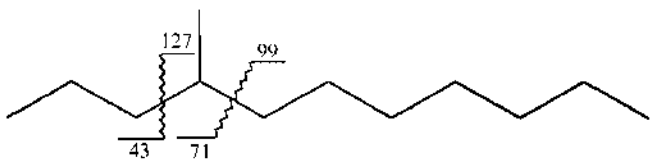
§17.3.1 烃类化合物

1.饱和烷烃

饱和烃分子中只有 C—C 和 C—H σ 键. 一般来说,C—C 键的电离势为 11.5eV,C—H键电离势 12 eV.σ 键电离后离子处于激发态,C—C 键断裂和各种异构化、随机重排都可能发生. 一般来说,直链饱和烃存在分子离子 $M^{+\cdot}$,随着键长增加,$M^{+\cdot}$ 丰度减小、分枝的饱和烃,$M^{+\cdot}$ 丰度更小,甚至不出现. 一般情况下$(M-15)^+$峰很弱(甚至没有).长链烃质谱往往出现 $C_nH_{2n+1}^+$系列离子,其等距 14 个 amu(原子质量单位),其中,在 m/z43 和 57 处强度最大,它们分别对应 $C_3H_7^+$ 和 $C_4H_9^+$. 随着 C 数的增加,$C_nH_{2n+1}^+$ 离子系列丰度迅速衰减.分枝烃类在枝处易于分解,因为叔碳、仲碳离子很稳定,而表现出下列丰度顺序:

$$R_3C^+ > R_2CH^+ > RCH_2^+ > CH_3^+$$

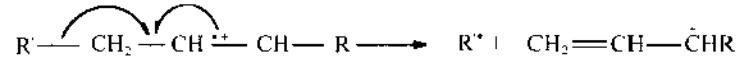
例如 4-甲基十一烷质谱,见图 17.11.



$C_{12}H_{26}$分子量 170,其 $M^{+\cdot}$ 很弱.

2.不饱和脂肪烃

不饱和脂肪烃的离子系列为 $C_nH_{2n-1}^+$ 和 $C_nH_{2n}^{+\cdot}$,此系列离子(后者)来自麦氏重排.不饱和烃的顺反异构体一般表现相同的质谱,因此一般的 EI 质谱不能分析顺反异构化合物.但是用化学电离方法(CIMS)选择特殊的反应试剂可能对异构体产生特异反应来区分异构烃.不饱和烃的典型质谱反应是烯丙基断裂.



链烯烃特别是多烯的质谱一般与双键的位置无关.因双键位置迁移,化合物有强烈的异构化倾向.

3.环烷烃

环烷烃有较强的 $M^{+\cdot}$,因此断一个键时不产生碎片离子. 一般说来有 m/z28、29 和 $(M-28)^+$ 以及 $(M-29)^+$ 离子.图 17.12 是 1-甲基-3-正戊基环己烷的质谱.其分子式

$C_{12}H_{24}$对应的分子量是 168.

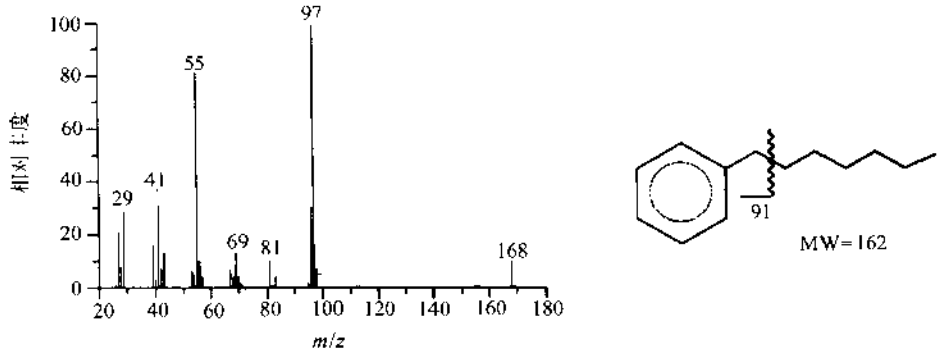
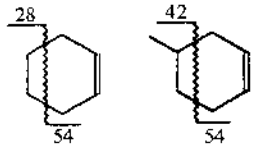


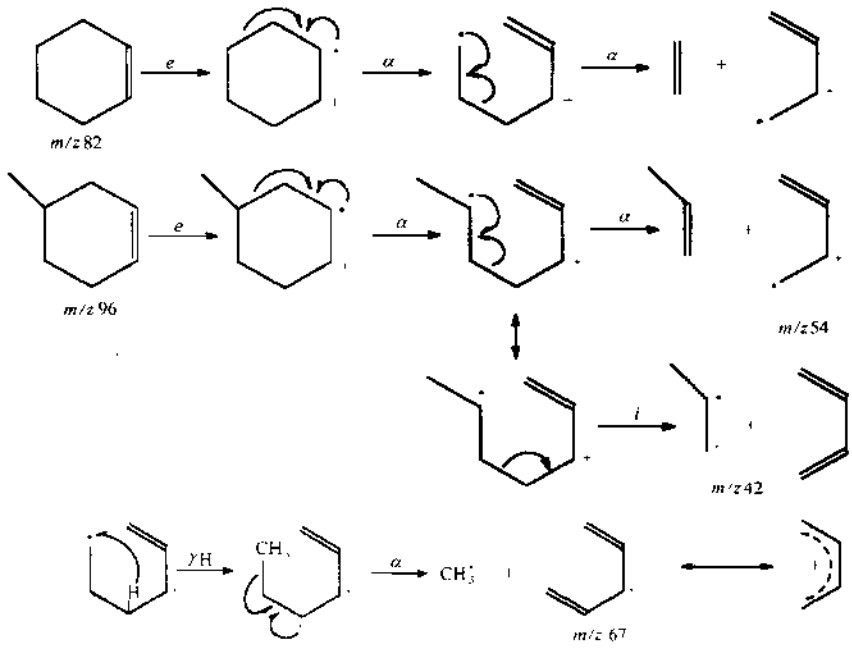
图 17.12　1-甲基-3-正戊基环己烷的质谱图

4. 不饱和脂环烃

不饱和脂环烃与烯烃质谱相似. 异构体的质谱图相近. 不饱和脂环烃的特征是 RDA 反应。RDA 反应的简略表达为：



由两个 α 断裂过程生成的离子丰度强($m/z54$)；而由 α,i 断裂过程产生的碎片离子较弱. 该类化合物质谱的另一特点是失去一 $CH_3\cdot$.



5. 芳香烃

芳香烃电离失去 π 电子. 芳香环的 π 电子的电离势低，因此其分子离子丰度强. π 电子的离域作用使芳香烃易失去 2 个或多个电子，形成双电荷或多电荷离子.

由芳香环碎裂生成系列离子，它们的 m/z 为 39,50,51,52,63,64,65,66 和 75,76,77. 很容易通过这些离子的存在判断芳环存在与否.

芳环最典型的质谱反应是苄基断裂(类似烯丙基断裂)：

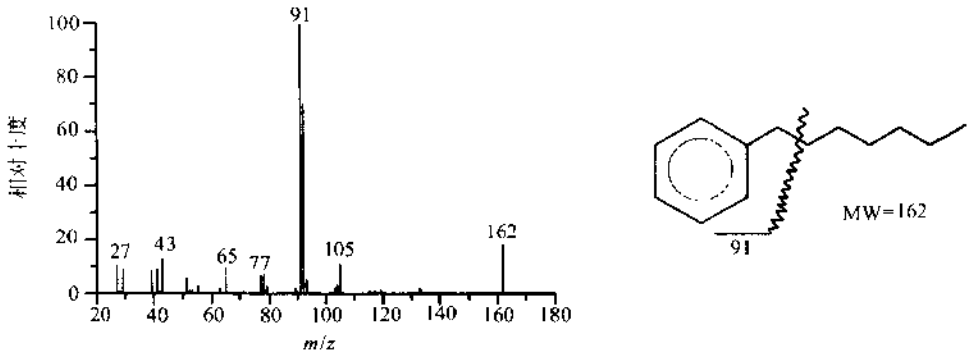
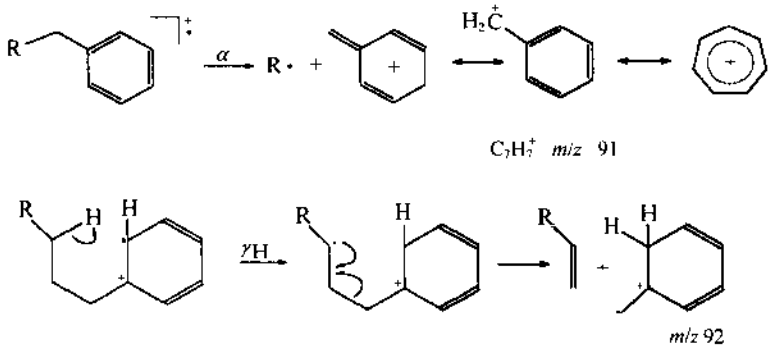
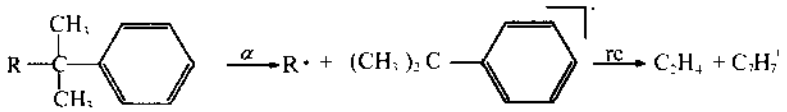


图 17.13　1-苯基正己烷质谱图

当取代基 R 足够长时，可发生麦氏重排：



当 α 碳上有多枝时，苄基断裂与麦氏重排相竞争. 当空间位阻大时，不利于麦氏重排，当苄基断裂之后，再进行麦氏重排. 有时也发生消除反应(一种重排反应，简写为 re). 例如：

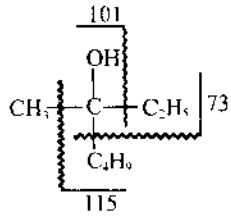


§17.3.2　醇类化合物

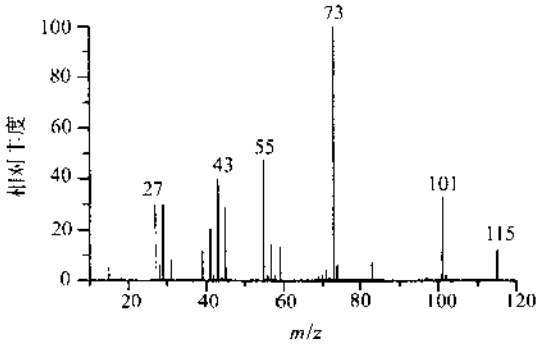
1. 饱和脂肪醇

由于 O 原子的引入，分子的电离势降低. 但是由于—OH 基团反应活性高，所以 $M^{+\cdot}$

易分解，如脱水反应，以至不存在 $M^{+\cdot}$. 醇类在质谱仪中还容易产生离子 分子反应，生成 MH^+. 仲醇易产生 $(M-H)^+$（抽取 H 离子产物）.



醇类化合物的特征质谱反应是 α 断裂. 断裂遵循最大烷基失去原则.



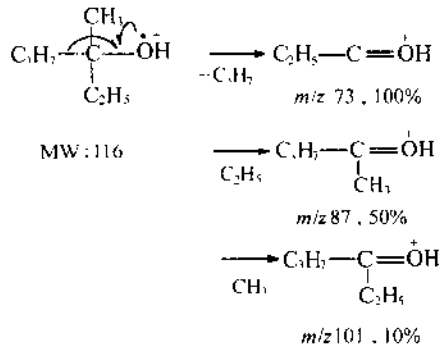
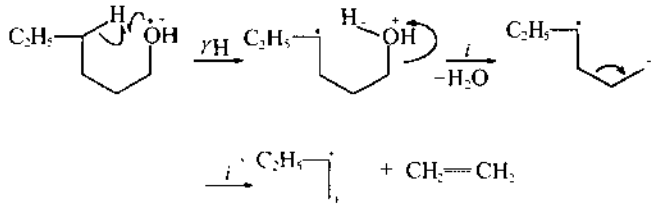


图 17.14　3-甲基-3-庚醇质谱图

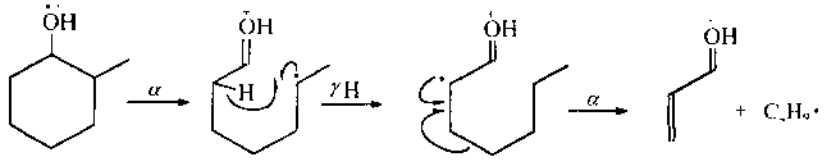
上述离子是醇类和酯类的质谱特征. m/z 73 和 101 能消除 $—C_2H_4$，$—C_3H_6$ 等，生成 m/z 59,45,31 离子. 因此离子系列 31,45,59,73,87…是饱和脂肪醇的特征. 注意其中 m/z 31 和 45 只是醇的特征，59 和 73 离子也可能是酯的产物离子.

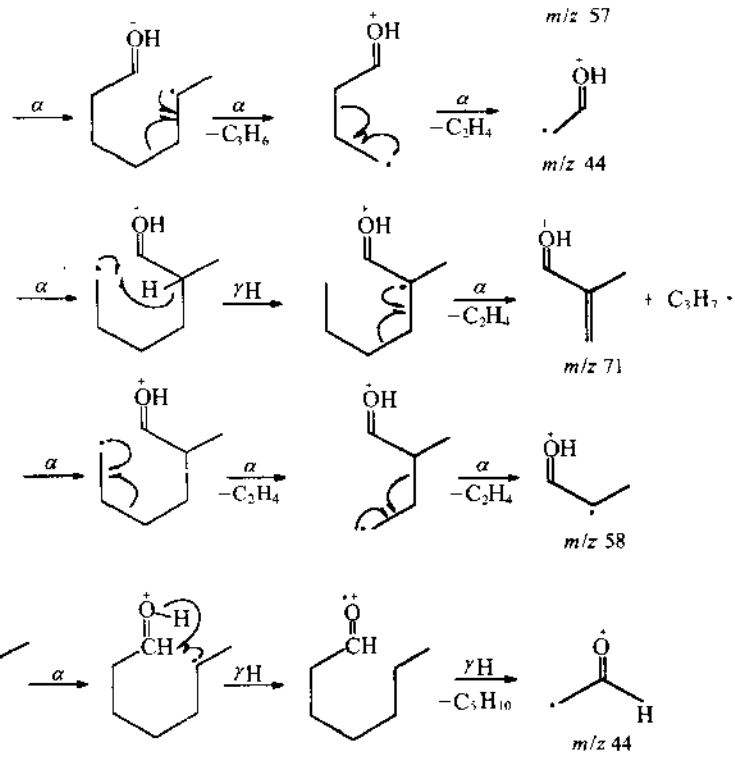
脱 H_2O 也是醇类的质谱特征，尤其是直链醇，而支链醇失去烷基是主要的. 醇脱水后剩余部分是烯烃，因此醇类质谱图酷似脱 H_2O 后生成的烯烃质谱图，但如果细心观察可发现弱的离子系列 31,45,59,73…，而烯烃质谱没有此系列离子.



2. 环脂肪醇

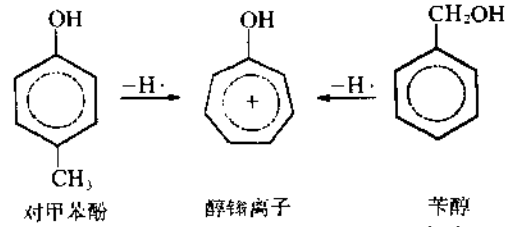
环脂肪醇类易发生 α 断裂. 消除中性烯烃分子给出 $OE^{+\cdot}$ 离子 m/z 44,58 等，也有失去 H_2O 的反应.



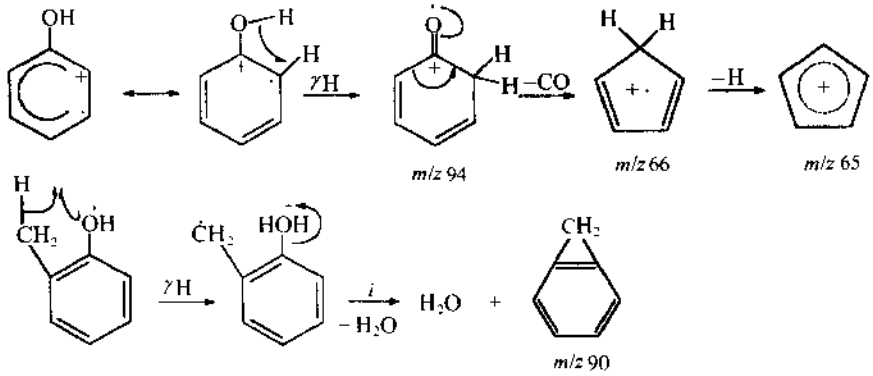


3. 酚类

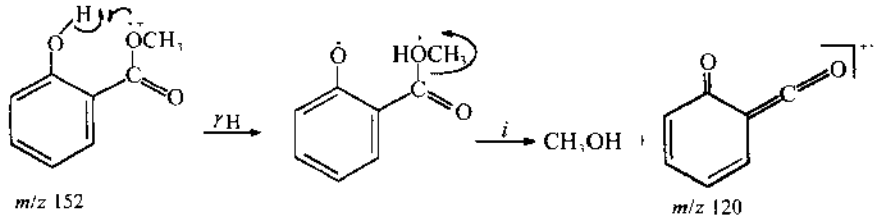
酚类具有较强的 $M^{+}\cdot$. 苯酚的 $(M-H)^{+}$ 离子不强，但是甲苯酚和苄醇的 $(M-H)^{+}$ 离子很强，因为它们都产生稳定的醇鎓离子.



酚类和苄醇类的质谱特征是失去 CO 和 COH，此外还有失 H_2O 的离子.



邻位化合物水杨酸可消除 CH_3OH 中性分子.



m/z 152　　*m/z* 120

§17.3.3　醛、酮类

因为含有羰基，醛、酮类化合物电离势较低，在 9.4～9.8eV 之间. 总的来讲，羰基上孤对电子容易失去，具有较强的 $M^{+\cdot}$，芳香醛酮的 $M^{+\cdot}$ 更为明显. 该类化合物断裂特征是 α 断裂和麦氏重排.

1. 醛类

例如：2-乙基己醛

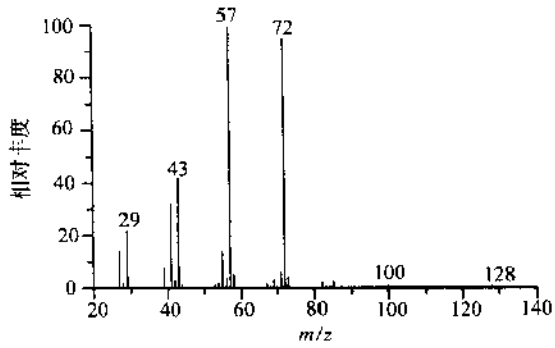
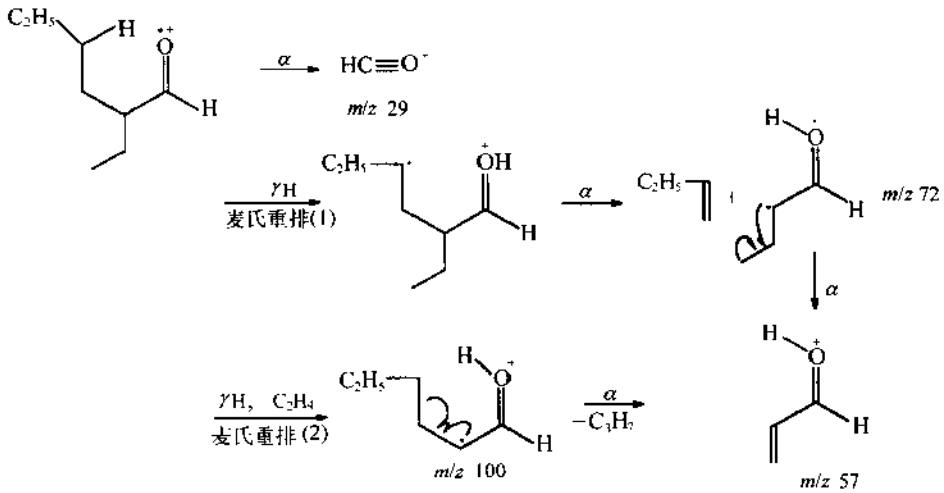
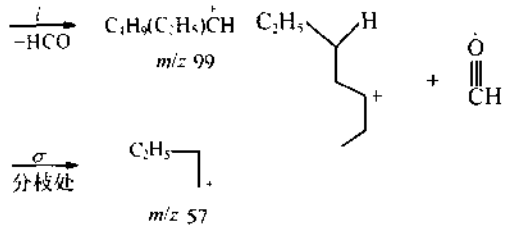


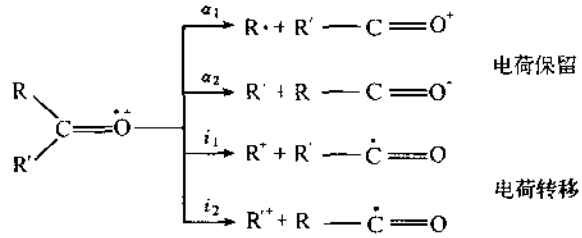
图 17.15　2-乙基己醛质谱图





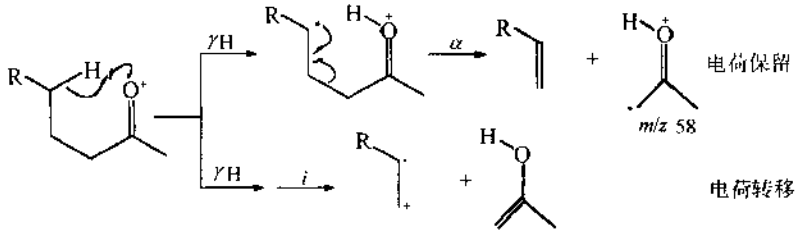
2. 脂肪酮

脂肪酮会产生几种主要离子。其中，四个离子来自 α 断裂和 i 断裂.

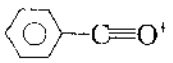


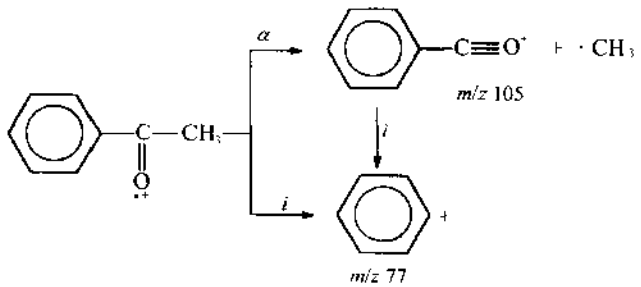
其中 R^+ 与 $R'—C=O^+$ 为互补离子，R'^+ 与 $R—C=O^+$ 为互补离子. 酰氧离子哪一个占优势，由最大烷基失去原理决定；烃基离子哪一个占优势，由其稳定性（氢负离子亲合势）决定.

酮类的麦氏重排是很特征的反应. α 位不分支的甲基酮的麦氏重排离子为 m/z 58.

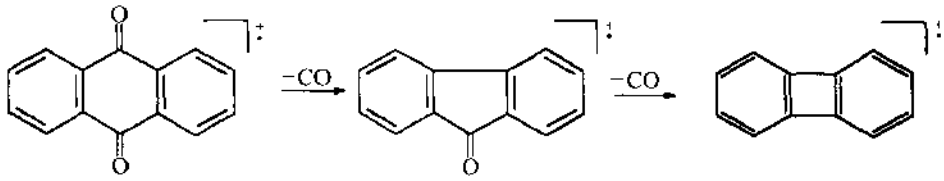


3. 芳香酮

芳香酮类的分子离子 $M^{+\cdot}$ 强. α 断裂是其特征，生成稳定结构的苯酰离子  ，m/z 105 一般为基峰，是芳香酮的特征离子.



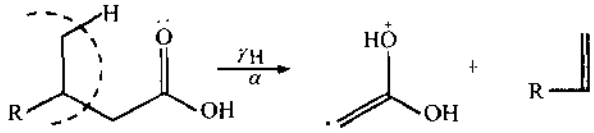
蒽醌也是一种芳香酮，可发生特殊的骨架重排.



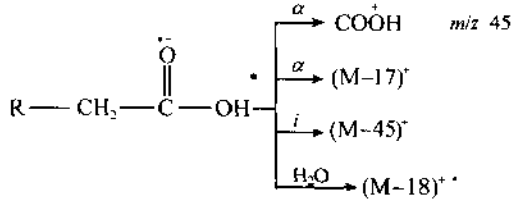
§17.3.4 羧酸及其酯类

1. 羧酸类

总的来说其 $M^{+\cdot}$ 很弱，多元酸没有 $M^{+\cdot}$. 酸类的麦氏重排 m/z 60 是其鉴定的特征.



下列反应对于羧酸类也很重要：

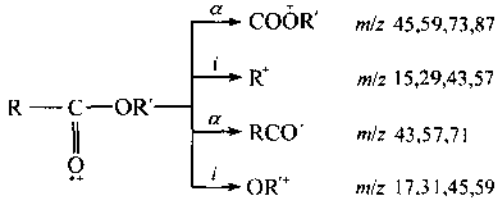


二羧酸脱 CO^+ 也可能是热脱羧，也可失去 2 个 H_2O 分子或失去 CH_2O_2(−46).

芳香酸类的 $M^{+\cdot}$ 较强. 也具有明显的$(M-OH)^+$、$(M-COOH)^+$和失 H_2O 的离子. 此外，羧酸类易发生离子-分子反应，生成$(M+H)^+$离子.

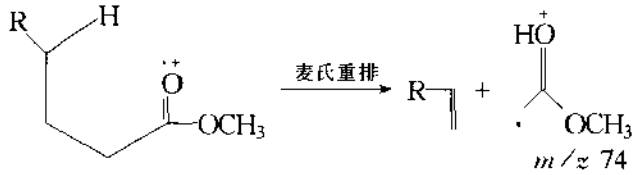
2. 脂肪酯

一般讲，其 $M^{+\cdot}$ 较强，其 α 断裂和 i 断裂产生系列离子：

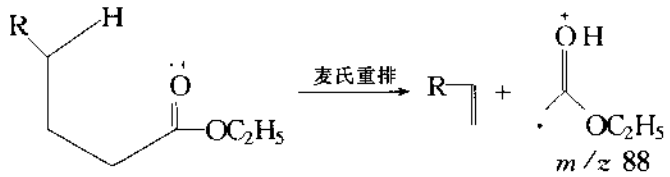


麦氏重排得到特征离子：

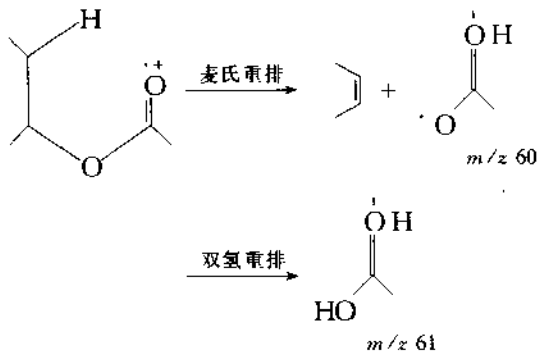
甲酯：



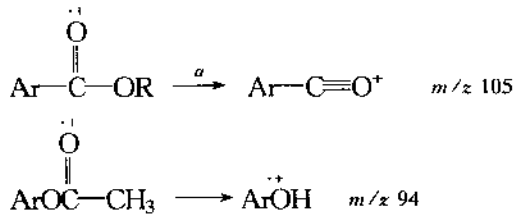
乙酯：



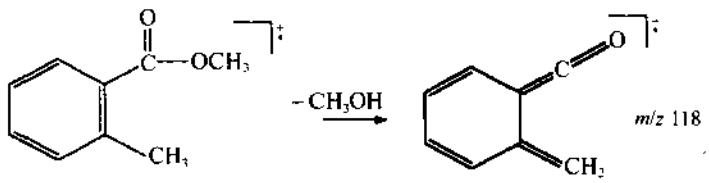
一般来说，酸部分 α 碳取代可以发生两个麦氏重排. 醇部分链足够长时也发生麦氏重排，当大于 C_4H_9 时，$M^{+\cdot}$ 很小，因为麦氏重排可能性多. 乙酸酯有如下特征离子：



3. 芳香酯



邻位效应：

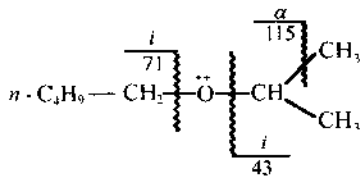


此外，还有脱羧反应和骨架重排等.

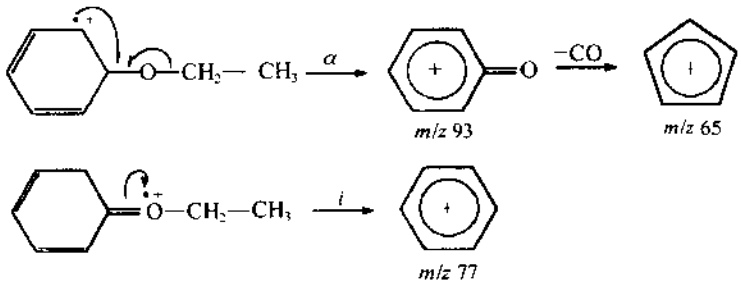
§17.3.5 醚类

1. 脂肪醚

总的讲，醚类的 $M^{+\cdot}$ 较弱，但是比结构相似的醇 $M^{+\cdot}$ 大些. 醚类易产生的 $(M+H)^+$ 离子，来自离子-分子反应. 醚类电离主要是 O 原子 n 电子电离. O 原子上自由基的给电子性及正电荷的吸引电子对能力都较显著，因此 α 断裂，i 断裂都要考虑，甚至 C—C 键的 σ 电离也要考虑. 一般说来 i 断裂比较强，因为 O 原子的电负性较强的缘故.



2. 芳香醚



§17.3.6 胺类和酰胺类

1. 特征

胺类与醇类相似. 由于氨基孤对电子提供电子能力强，致使胺类电离势低并引导 α 断裂，其产物几乎是基峰. 脂肪胺的 $M^{+\cdot}$ 很弱甚至没有. 脂环或芳香胺的 $M^{+\cdot}$ 较明显. α 断裂产生特征离子为 m/z 30,44,58,72,86.

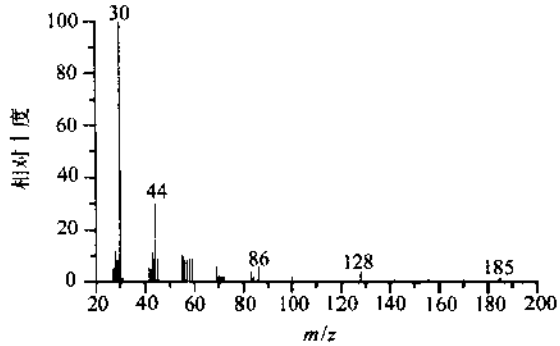
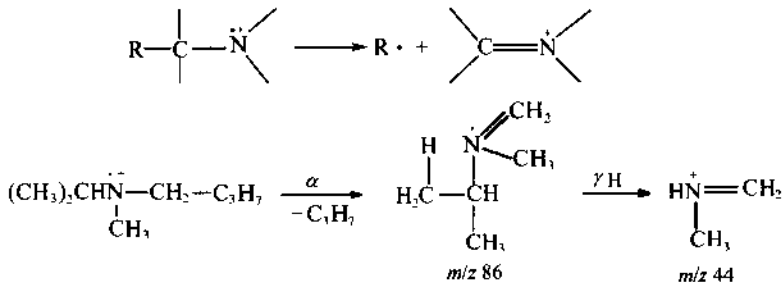
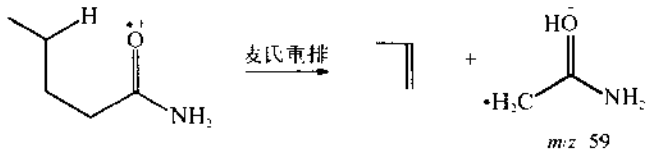


图 17.16 正十二胺质谱图



伯酰胺质谱类似于酸或甲酯.其麦氏重排特征产物离子为 m/z 59.

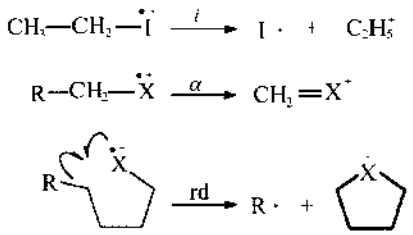


2. 氮规则

在有机化合物常见的多数元素中,除氮元素外,其最大丰度的同位素质量和价键要么均为偶数,要么均为奇数,所以不含氮或含偶数个氮原子的有机化合物的分子量皆为偶数,这就是所谓的"氮规则".在质谱中,含偶数个氮原子(包括不含氮)的奇电子离子,其质量数为偶数;含偶数个氮原子的偶电子离子,其质量数为奇数.此规则对于判断分子离子或碎片离子是否含有奇数个氮原子时非常有效.例如,正十二胺分子离子(奇电子离子)$C_{12}H_{25}NH_2^{+\cdot}$ 质量数 185 是奇数,含一个氮原子.其重排离子 m/z59 是含一个氮原子的奇电子离子.若某一化合物的分子离子质量数为偶数,则该分子一定含有偶数个氮或不含氮原子;若某一偶电子碎片离子的质量数为偶数,则其中必定含有奇数个氮原子,如上述 $C_5H_{12}N^+$(m/z 86)和 $C_2H_6N^+$(m/z 44)离子的质量数为偶数,都含有一个氮原子.

§17.3.7 脂肪卤化物

此类化合物中来自 C—X 键断裂形成 $(M—HX)^{+\cdot}$ 和 $(M—X)^+$ 离子较为明显,它是由 i 断裂产生的,同时位移反应生成 $C_nH_{2n}X^+$ 离子.



卤化物质谱图中要注意同位素峰模式,尤其是含 Cl、Br 原子或其组合的分子,参照图17.6.

上面我们对单官能团有机化合物的电子轰击(EI)质谱的特征分门别类进行了阐述,但实际上有机化合物种类很多,因此其质谱也十分复杂.化学家可从质谱图中最大质量数离子的奇偶性、质量数差值的合理性以及特征离子的结构等得出化合物分子量和结构的信息.近年来计算机技术迅猛发展,由计算机控制仪器、采集数据、谱图处理、谱图检索、人工智能等对已知结构的化合物的分析提供了快速便捷的手段.但是,对于新化合物的结构研究,需要我们运用质谱知识谨慎地解释谱图,并用不同的质谱新技术给予补充并用其他的光谱手段如 IR、UV 和 NMR 等予以佐证.

§17.4 现代质谱学进展

随着技术的不断发展,各种软电离技术得到了长足的进步.在众多的质谱学方法中,

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-MS)和电喷雾质谱(ESI-MS)占有重要的地位,已被广泛地应用于生命、材料、医药、农业、环境、化学科学等诸多领域.本节简述以上两种质谱技术的基本原理及其在一些领域中的应用.

§17.4.1 激光解吸电离飞行时间质谱(LDI-TOF-MS)

激光解吸电离是20世纪80年代末发展起来的一种新的软电离技术,它同传统的飞行时间质谱(TOF)相结合,近几年发展起来的配有反射镜的飞行时间质谱仪能实现源内衰解(ISD)和源后衰解(PSD)技术,可用于化合物的结构分析.激光解吸质谱具有灵敏度高,适用范围广,操作简单等特点.在短短的10年内,得到了迅猛的发展.对于多肽、蛋白质、核酸等生物大分子的分子量以及高分子聚合物的分子量分布的测定,实验上经常需要借助基质的辅助作用实现上述物质的电离,这个方法称为基质辅助激光解吸飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS).

1.原理

激光解吸电离飞行时间质谱仪主要由激光源、飞行管和检测器等几部分组成.飞行时间质谱仪的原理非常简单,样品在一定波长的脉冲激光照射下进行解吸电离,离子经高压电场加速,获得动能,在飞行管中漂移,根据到达检测器时间的不同,而检测出不同质量的离子.可用以下方程表达:

$$mv^2/2 = zE \tag{17.13}$$

$$v = d/t \tag{17.14}$$

所以

$$m/z = 2Et^2/d^2 = kt^2 \tag{17.15}$$

式中,$k = 2E/d^2$ 为一常数,E 为加速电场强度,d 为最后一个加速栅极到检测器的长度.

由式(17.15)可见,离子的质荷比与飞行时间的平方成正比,离子的飞行时间越长,质荷比越大.对于飞行时间质量分析器,理论上对测量范围没有限制,因此它可以分析很高质量的化合物.

飞行时间质谱根据设计的不同可分为线性飞行时间质谱和反射式飞行时间质谱.样品吸收脉冲激光能量而产生带电离子,这些离子经静电场加速,然后经过无场区而到达检测器.但这种质谱仪测量的准确度和分辨率都比较低.为了克服上述缺点,后来又发展了反射式飞行时间质谱仪.在这种质谱仪中,离子反射镜被安装在离子的飞行通道上,如果反射镜电极电压调节适当,仪器分辨率会得到显著提高.

2.应用

(1)生物大分子分子量的测定

在生物化学中,蛋白质和酶等生物大分子分子量的测定具有十分重要的意义,如对均一蛋白质一级结构的测定,首先必须测定蛋白质的分子量,还要测定亚基和寡聚体的分子以及水解、酶解碎片的分子量.目前,在生物化学中,蛋白质的分子量测定主要采用渗透压法、黏度法、光散射法、超离心法、凝胶层析法、聚丙烯酰胺凝胶电泳法(PAGE)等.这些方法存在样品消耗量大、耗时、精确度低并受蛋白质形状影响等缺点,有时往往需要几种方法配合使用才能给出所测蛋白质的分子量.而质谱法能克服上述不足.基质辅助激光解吸

飞行时间质谱以其极高的灵敏度、精确度、对杂质的承受力及极高的质量上限，已被广泛地应用于蛋白质、核酸、高分子聚合物等生物大分子分子量的测定.用 MALDI-MS 直接测定经酸、酶等降解后的多肽混合物，用以确定多肽的氨基酸序列，在蛋白质分析中是一大突破.

(2)生物分子的结构分析

激光质谱仪器的发展，促进了以分子量测定为主的基质辅助激光解吸电离质谱在生物分子结构分析方面的应用.反射式激光飞行时间质谱仪能实现源内衰解(ISD)和源后衰解(PSD)分析，用于多肽、蛋白质、核酸、多糖等生物分子的序列测定.基质辅助激光解吸电离(MALDI)与高分辨双聚焦仪器结合，能实现高能 CID 技术，用于多肽的序列分析.

§17.4.2 电喷雾质谱(ESI-MS^n)

1.原理

电喷雾电离(ESI)是由 Dole 于 20 世纪 70 年代发展起来的一种多电荷电离技术，而商品仪器的出现只是近几年的事情.由于它在分析极性大分子方面的优越性，面成为目前测定生物大分子的最佳手段.ESI 质谱具有很高的灵敏度，同 MALDI 质谱一样几乎没有碎片峰，并且多电荷离子的形成降低了 m/z 值，使其可以测定超出仪器正常质量范围几十倍的生物大分子的分子量，如几万到几十万 Da.

其主要过程为：样品溶液经过很细的针管进入电喷雾室.针尖与雾化室和周围的圆柱型电极间维持着几千伏的电压.液滴表面由于针尖处产生的强电场面带上电荷，库仑斥力的作用使液滴分散成雾状带电小液滴，由于电场的驱使定向漂移至毛细管，同时逆向干燥气流使液滴中的溶剂迅速蒸发.随着溶剂的蒸发，液滴表面电荷密度增加，液滴变得非常不稳定，发生碎裂，产生子液滴，子液滴继续碎裂，直到产生适子质谱分析的准分子离子.

电喷雾的电离机理，主要分为以下两种，即 Dole 的“电荷残留机理”和 Iribarne 与 Thomson 的“离子蒸发理论”.Dole 的理论认为，由于溶剂的大量蒸发使带电液滴的体积不断收缩，液滴表面电荷的密度逐渐增大，当单位带电量超过瑞利极限时，液滴不再稳定，发生碎裂，形成更小的液滴，最终得到仅有溶质和电荷存在的气相离子.针对 Dole 的理论，Iribarne 与 Thomson 则认为强电场的存在能克服液滴表面溶质分子与溶剂间的作用力，使溶质分子挣脱束缚“蒸发”到气相中去.许多质谱学家对上述两种理论进行了补充和完善，并提出了更新的观点.Yamashita 和 Fenn 在电场辅助蒸发的机理上提出了离子形成的模型，定量地描述了场强和离子形成速率的关系；Rollgen 则认为带电液滴在 Electrohydrodynamic 作用下而碎裂，在电荷密度达到瑞利极限前就有离子的释放；Siu 等通过实验认为离子形成于电喷雾的初始阶段.

2.应用

电喷雾质谱作为一种新的质谱技术，经过 10 多年的发展，已被广泛地应用于生命科学的各个研究领域.生物大分子的结构和性能的关系是科学家们开展研究的一个重要方面，而分子量的测定则是结构表征不可缺少的部分.传统的电离方式不适子极性大、难挥发、热不稳定的生物大分子的分析，而电喷雾电离(ESI)技术的出现，则被认为是质谱技术的又一次革命.它使质谱所测得的分子量范围达到以前不可想像的十几万甚至几十万

Da,所需时间仅为几秒钟,而精确度能达到0.01%或更好,远远优于其他分子量测量方法.另外,电喷雾质谱也被应用于多肽、蛋白质、多糖、核酸等序列分析以及非共价生物—有机分子复合物的研究.

(1)生物大分子的分子量测定

1988年,Fenn等成功地利用电喷雾的原理进行了蛋白质分子量的测定,从而揭开了电喷雾质谱用于生物大分子分子量测定的序幕.多电荷离子的产生是电喷雾质谱最突出的特点之一.生物大分子在电离过程中易形成多质子的分子,表现在质谱图上即呈现一系列彼此相差一个电荷的呈高斯分布的峰群.由于蛋白质分子本身含有的碱性氨基酸和N-末端氨基,容易带上多个电荷,因此一台质荷比范围为1500—2000的质谱仪可满足分子量大于其范围几十倍的蛋白质的测定,极大地扩展了质谱用于测量生物分子的分子量范围.

电喷雾电离与三级四极杆质谱、离子阱质谱(ITMS)、傅里叶变换离子回旋共振质谱(FTICR-MS)及飞行时间质谱(TOF-MS)等相结合,已越来越多地应用于多肽、蛋白质、核酸等生物大分子的分子量的测定.

(2)多肽、蛋白质、核酸等的序列分析

蛋白质和核酸是生命的基本组成物质,其一级结构的知识是研究蛋白质结构与性能关系的前提.目前,蛋白质一级结构的测定主要采用以Edman降解原理为基础的自动逐步测序法和以基因遗传密码为基础的模板复制法;而直接的DNA和RNA核苷酸的序列测定主要采用Sanger法和Maxam-Gilbert法.上述方法均存在不足之处,如耗时费力、样品消耗量大等.另外,样品的纯度以及无法分析末端有修饰的或经磷酸化、硫化等化学过程处理过的蛋白样品等,同样影响着蛋白质和核酸一级结构测定的准确性.

质谱法克服了上述方法的诸多不足之处.特别是新的软电离技术的发展,如快原子轰击(FAB)、基质辅助激光解吸电离(MALDI)和电喷雾电离(ESI),大大地提高了质谱法在该领域的地位和影响.快原子轰击与串联质谱相结合,已被广泛地用于解决传统氨基酸测序法无法解决的蛋白质结构问题.电喷雾电离与傅里叶变换离子回旋共振质谱(FTICR-MS)相结合也已应用于核酸的序列测定.Little等系统地研究了上述仪器的结合用于核苷酸结构分析的可能性,并对影响核苷酸结构测定的各种因素进行了分析和总结.

(3)非共价复合物的研究

非共价作用是生物体内普遍存在的一种现象.有机分子与蛋白质分子之间通过静电作用、范德华力、氢键及疏水等作用形成非共价蛋白复合物,在生物体内常以酶-底物、酶-产物、非共价蛋白质-配体、蛋白质-金属离子复合物等形式存在.在生物化学中,非共价生物-有机分子复合物的检测与表征一直是人们普遍关注的课题之一.目前主要采用核磁共振法、X射线衍射法、排阻色谱法和红外光谱法等进行测定,但存在样品消耗量大、耗时、精确度低、灵敏度差等缺点.电喷雾质谱作为一种新近发展起来的软电离质谱技术,由于其自身独有的特点,已在生物化学领域,特别是非共价复合物的研究中得到广泛地应用.

目前,采用电喷雾质谱在气相中不仅研究了溶液中非共价蛋白质-配体、酶作用物/抑制剂、DNA-药物,离子通道-抑制剂和蛋白质-金属离子等复合物,而且还分析了非共价蛋白质-蛋白质、蛋白质-DNA复合物和超分子复合物,在研究药物机理、药物的构效关系及生物分子高级结构方面取得较大进展,为从分子水平上筛选药物先导物开辟了新途径.

大量的实验事实证明，在“温和”的界面条件下，ESI-MS 非常适合分析生理条件下特异性非共价生物-有机分子复合物，该法具有分析速度快、灵敏度高、样品消耗量少等特点. 目前，ESI-MS 法已成功地应用于测定非共价复合物的化学计量和键合常数；利用仪器界面条件对复合物稳定性的影响判断复合物的价键性质；对混合物直接测定它们的相对键合能力等. 从比较有机化合物的键合能力的角度出发，ESI-MS 还具有快速筛选紧键化合物的能力，在探索潜在的药物方面起着关键作用.

参 考 文 献

[1] McLafferty F W. Mass Spectrometry of Organic Ions, Academy Press, 1963, 730 ~ 735

[2] Kingston D G, Bursey J T, Bursey M M. Chem. Rev., 1974, 74: 215 ~ 220

[3] Kingston D G, Hobrock B W, Bursey M M, Bursey J T. Chem. Rev., 1975, 75: 693 ~ 699

[4] Johnstone R A W. Mass Spectrometry. 1975, 3: 330 ~ 338

[5] Levsen K. Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry. New York: Verlag Chemie, Weinheim, 1978

[6] Budzikiewicz H, Djerassi C, Williams D H. Mass Spectrometry of Organic Compounds. Holden-Day. 1967, 690 ~ 672

[7] Rosenstock H M, Draxl K, Steiner B W, Herron J T. Ref. Data, 1977, 6, Suppl. 1

[8] Mclafferty F W. Interpretation of Mass Spectra. New York: University Science Books, 1980

[9] Schlunegger U P. Advanced Mass Spectrometry. New York: Pergamon Press, 1980

[10] Elliott R M, Advances in Mass Spectrometry, New York: Pergamon Press, 1963

[11] 王光辉等译. 质谱解析. 北京：化学工业出版社，1987

[12] 陈耀祖. 有机分析. 北京：高等教育出版社，1981

[13] 高鸿，分析化学前沿，北京：科学出版社，1991

[14] 丛浦珠，质谱学在天然有机化学中的应用，北京：科学出版社，1991

[15] Karas M, Bahr U, Giebmann U. Mass Spectrom. Rev., 1991, 10: 335 ~ 341

[16] Hillenkamp F, Karas M, Beavis R C, Chait B T. Anal. Chem., 1991, 63: 1193A ~ 1198A

[17] Huberty M C, Vath J E, Yu W, Martin S A. Anal. Chem., 1993, 65: 2791 ~ 2796

[18] Spngler B, Kirsch D, Kaufmann R, Lemoine J. Org. Mass Spectrom., 1994, 29: 782 ~ 787

[19] Dole M, Mach L L, Hines R L, Mobley R C, Gerguson L P, Alice M A. J. Chem. Phys. 1968, 49: 2204 ~ 2209

[20] Mach L L, Kralik L, Rheude A, Dole M. J. Chem. Phys. 1970, 52: 4977 ~ 4983

[21] Fenn J B, Mann M, Meng C K, Wong S F, Whitehouse C W. Science, 1989, 246: 64 ~ 65

（刘淑莹　刘子阳）

第十八章　电子显微镜在聚合物结构研究中的应用

§18.1　电子显微镜的基本原理

§18.1.1　电子束及电镜

自17世纪初发明光学显微镜以来，人们第一次看到了细胞这个生物单元，促进了科学的发展.但光学显微镜的分辨本领最多不能超过2000Å，从理论上说，无法看到尺寸小于光波长二分之一的物体.

20世纪20年代，发现电子流也具有波动的性质，是一种电磁波，其波长比光波短10万倍以上.如果能够制成一台用电子束成像的电子显微镜，分辨本领便可大大提高.自1932年德国Ruska和Knoll研制出第一台电子显微镜，迄今已60余年.经过半个多世纪的发展，今天的透射电子显微镜(TEM)不仅是一台放大率可达100万倍以上，可以直接分辨小到一两个埃的单个原子的显微镜，并且还能进行纳米尺度的晶体结构及化学组成分析，成为全面评价固体微观结构的综合性仪器.

电子显微镜利用电磁透镜使电子束聚焦成像，具有极高的放大倍数和分辨率，可以洞察物质在原子层次的微观结构.但是高聚物和生物大分子主要由轻元素组成，轻元素原子对电子的散射很弱，这种分子的结构本身又容易在电子束的照射下产生损伤，因此像的反差及清晰度不高.英国医学研究委员会分子生物实验室的A.Klug博士，把衍射原理与电子显微学巧妙地结合在一起，发展了一整套图像处理方法，把生物标本的电子显微像的分辨率提高到可以观察生物分子内部结构的水平.并用它研究了核酸-蛋白质构成的染色体的结构，对细胞分化和癌症起因的探讨会有重要作用，因而获得了1982年诺贝尔化学奖.这也为从分子水平上阐明高聚物的结构和搞清高聚物结构与性能的关系开辟了新的前景.

§18.1.2　放大倍数及分辨率

分辨本领是能够清楚地分辨物理细节的本领，通常以能够分清两点的最小间距δ来衡量.δ愈小，能分清的物理细节愈细，分辨本领就愈高.

$$\delta = 0.61\lambda / n \cdot \sin\alpha$$

式中，n为物体所处媒质的折射率，λ为光波的波长，α为入射光束与透镜光轴间的夹角.

对光学显微镜来讲，玻璃透镜的折射率为$n=1.5$，$\sin\alpha \leqslant 1$，因此$\delta \approx 0.5\lambda$.对电镜、磁透镜的$n=1$，$\alpha$为$10^{-2}\sim10^{-3}$弧度，则$n\sin\alpha \approx 10^{-2}\sim10^{-3}$.电子显微镜中电子的波长很短，当加速电压为100kV时，λ为0.0037nm，比光学显微镜波长小10万倍.因此电镜的分辨率比光学显微镜高近千倍.目前可达1Å.

实际上两点能否分开与观察者的视力有关，肉眼一般可以分开明视距离25cm处的间距为0.1～0.2mm的两点，更小的细节就需要用放大镜或显微镜来放大到用肉眼能察觉的程度.因此，显微镜的放大倍数应为

$$M = \delta_{眼} / \delta_{oM}$$

光学显微镜的分辨率($\delta_{光M}$)为光波波长的一半(约为2000Å),取眼睛的分辨率为$\delta_{眼}$=0.2mm,因此光学显微镜最大放大倍数为1000倍.超过这个数值并不能得到更多的信息,而仅仅是将一个模糊的斑点再放大而已.多余的放大倍数称为空放大.

为了看清楚原子,电镜必须有优于2.5Å的原子尺寸的分辨率和50万～100万倍的放大倍数,否则就不能在底片上记录下原子的存在.目前200kV电镜的技术水平已达到放大倍数100万倍,点分辨率1.9Å,晶格分辨率1.4Å.目前最高水平仪器的晶格分辨率可达0.5Å.基本可以在底片上记录下原子的存在,清晰地反映原子在空间的排列.

§18.1.3 透射式电子显微镜(TEM)的成像原理和成像衬度

1.透射式电子显微镜(TEM)的构造

电子显微镜的结构和光学显微镜相似.由电子枪、聚光镜、样品室、物镜、投影镜和照相室组成.表18.1给出了光学显微镜和电子显微镜的比较.图18.1为光学显微镜和电子显微镜光路构造示意图.

表18.1 光学显微镜和电子显微镜的比较

	光学显微镜	电子显微镜
光源	可见光	电子射线
介质	大气中	真空(10^{-5}～10^{-7} Torr[1])
波长	4000～6000Å	0.037Å(在100kV下)
分辨率	2000Å	2Å
试样支持	玻璃载片	塑胶或碳支持膜
聚焦	玻璃透镜	电磁透镜

1) Torr为非法定压强单位,1Torr=1.33322×10^2Pa.

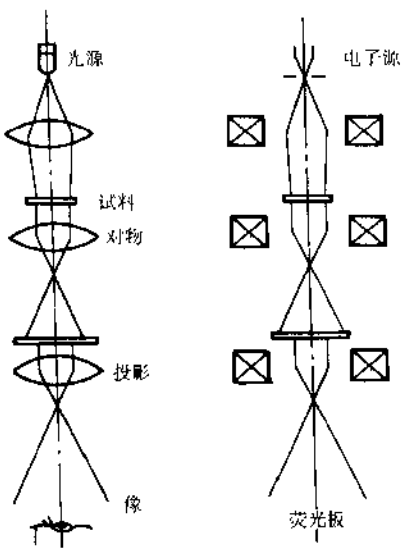


图18.1 光学显微镜和电子显微镜光路构造示意图[6]

JEOL-2010高分辨分析型透射电子显微镜的外形和结构示于图18.2.电子显微镜的结构由照明系统、成像系统、观察和记录系统组成.照明系统是由电子枪和聚光镜组成,成像系统由物镜、中间镜和投影镜组成.观察和记录系统包括观察室、荧光屏和照相底片暗盒等.

电子枪是由阴极、阳极和栅极组成(图18.3).一般用钨丝作阴极,当在阴极和阳极之间加上高压,再加上灯丝电流以后,即可从钨丝发出电子束,通过阳极孔,照射到样品上.近年来又发展了LaB_6灯丝及场发射电子枪,可以得到更好的效果.一般电镜的加速电压为50～200kV.1000kV以上的电镜为超高压电镜,电压越高,电子束对物质的穿透能力越强,可以观察较厚的样品,并且电子束对物质的辐照损伤越

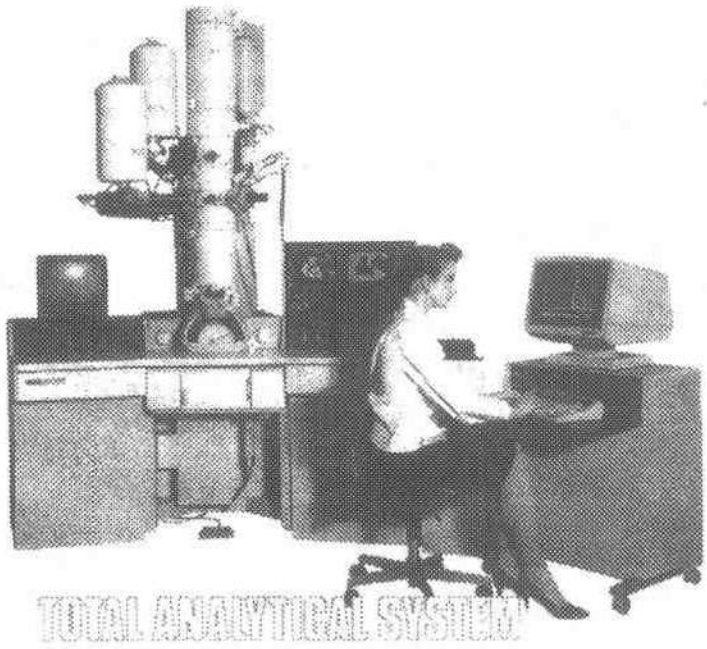


图 18.2　JEOL－2010 高分辨分析型透射电子显微镜[6]

小.但制造超高压电镜是很困难的,图 18.4 是日本电子公司生产的 JEM-ARM 1000 型超高压电镜的照片,具有三层楼高.

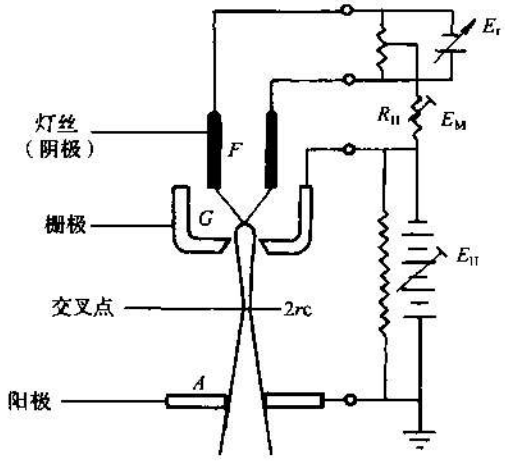


图 18.3　电子枪结构的示意图[7]

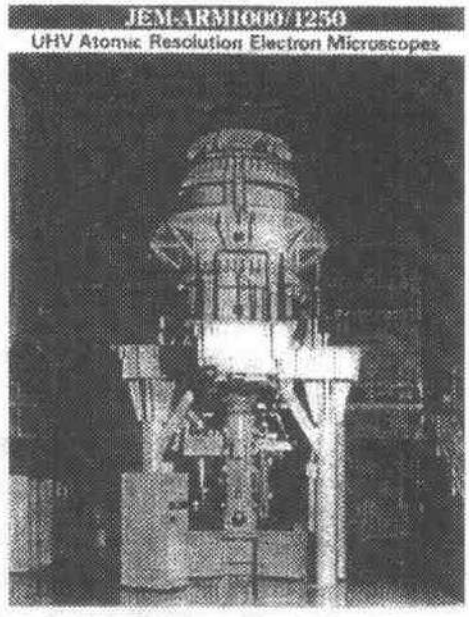


图 18.4　JEM-ARM 1000 型超高压电镜[6]

电镜中用来使电子束聚焦的是电磁透镜.根据电子光学原理,当线圈中通以电流,线圈周围将形成磁场,从线圈中心轴上某一点发出的电子,在磁场中沿螺旋线轨迹前进,然

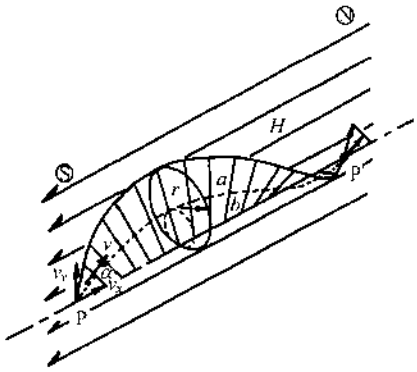


图 18.5　电子在磁场中沿螺旋线前进的轨迹[7]

后聚焦在中心轴上的另一点.如图 18.5 所示,由 P 点以不同发射角发射的电子经过同样时间 T,沿透镜中心轴所前进的距离相等.都会聚在 P′点上.也就是说长螺旋管所产生的均匀磁场有聚焦成像作用.对电子来说,磁场显示出透镜的作用.其焦点 f 为:

$$\frac{1}{f} = 0.02 \times \frac{(IN)^2}{V \cdot d} \cdot F$$

其中,V 为电压,d 为极靴孔径,I 为电流,N 为线圈匝数,F 为透镜结构因数.

对一个透镜来说,N、V、d、F 为固定数值,电流 I 为可调值.因此改变电流,可以方便地调整透镜的焦距.在理想的情况下,电镜中的物镜、中间镜、投影镜可以借用光学薄透镜成像公式:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f}$$

也可用光学中简单作图法,如图 18.6 所示.图中 a 为物距,b 为像距,f 为焦距,F 为焦点,r 为物长,M_r 为像长.放大倍数 $M = b/a$,若 $b \gg f$ 时,则 $a \approx f$,$M = \frac{b}{a} \approx \frac{b}{f} \gg 1$.

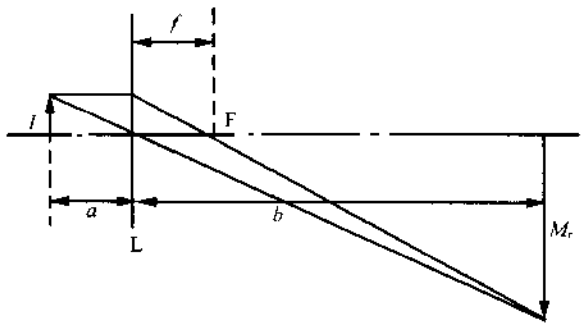


图 18.6　薄透镜成像[5]

电镜中的聚光镜是用来聚拢电子束和调节电子束强度的.一般采用双聚光镜系统,第一聚光镜为短焦距强透镜,它将电子束斑直径缩小几十倍,而第二聚光镜采用长焦距透镜,将电子束斑成像到样品上,从而使聚光镜和样品之间有足够的工作距离,以便放置试样和各种附件.

物镜(M_o)用来获得被检物的正确的一次放大像和衍射谱,它决定显微镜的分辨率,是电镜的心脏.中间镜(M_i)是个可变倍率的弱透镜,它的作用是把物镜形成的一次中间像或衍射谱投射到投影镜的物面上.投影镜(M_p)把中间镜形成的二次像及衍射谱放大到荧光屏上,形成最终放大的电子像及衍射谱.一般具有 2~3 个聚光镜和 4~6 个物镜加投影镜.电镜的总放大倍数等于成像系统各透镜放大倍数的乘积,即:

$$M = M_o \times M_i \times M_p$$

图 18.7 为电子显微镜三级放大成像的光路图.如果是晶体试样,电子透过晶体时发生衍射现象,在物体后焦面上形成衍射谱.如将中间镜励磁减弱,使其物平面与物镜的后

焦面重合，则中间镜便把衍射谱投影到投影镜的物平面，再由投影镜投到荧光屏上，得到晶体二次放大的衍射谱．因此电镜可以作为电子衍射仪使用．

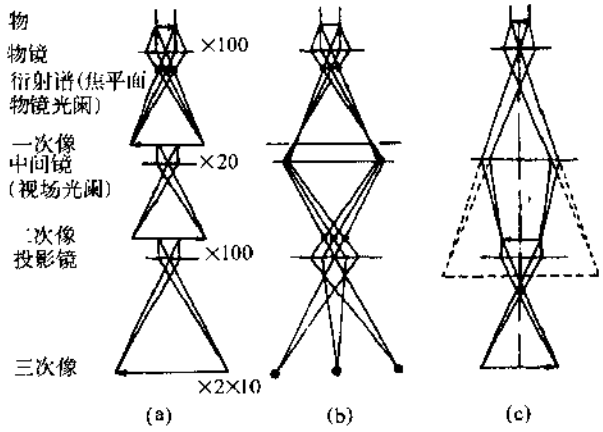


图 18.7　电子显微镜三级放大成像的光路图[5]
(a)高放大率像；(b)衍射谱；(c)低放大率像

光学显微镜所用光源为可见光．能在空气中传播．面电子束是一种粒子流，当它进入物体后，和物质内的电子和原子发生作用而散射．所以只能透过极薄的物体．空气对电子起阻碍作用，因此，电镜内必须保持高真空，一般为 10^{-5} Torr 或更高．另外为了防止污染，也要将真空度提高，使气氛中的碳氢化合物的成分减低．

样品的插入方式分为顶插式和侧插式两种．不同型号电子显微镜的样品台可以作到大角度(60°)的倾斜和 360°旋转．

2. TEM 电子像的衬度

像的分辨率、放大倍数和像的衬度是显微镜的三大要素，如果像不具备足够的衬度，即使电子显微镜具有很高的分辨率和放大倍数，人的眼睛也不能分辨．一幅高质量的图像必须具备以上三方面的要求．

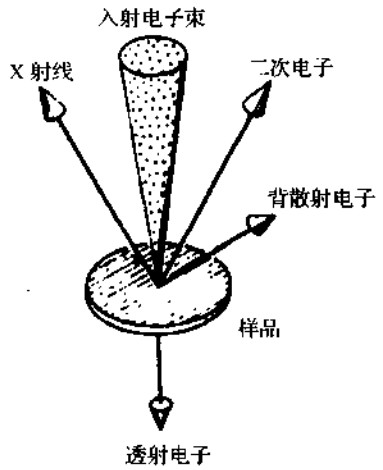


图 18.8　电子与物质交互作用产生的信号[7]

当电子束照射到样品上以后，可以产生吸收电子、透射电子、二次电子、背散射电子和 X 射线等信号(图 18.8)．利用这些信号成像，可以得到不同的图像．透射电子显微镜是利用透射电子成像的．这里发生吸收、干涉、衍射和散射四种物理过程．电子显微镜所形成的图像主要有振幅衬度和位相衬度．振幅衬度又包括质厚衬度和衍射衬度．

质厚衬度：电子在试样中与原子相碰撞的次数愈多，散射量就愈大．散射的概率与试样厚度成正比．另一方面，原子核愈大，试样的密度也愈大，所带的正电荷及价电子数就愈多，散射愈多．因此总散射量正比于试样的密度和厚度的乘积，即试样的“质量厚度”．试样中各个部位质量厚度不同，引起不同的散射．当散射电子被物镜光阑挡住，不能参与成像

时，则样品中散射强的部分在像中显得较暗，而样品中散射较弱的部分在像中显得较亮．试样中质量厚度低的地方，由于散射电子少，透射电子多而显得亮些，反之，质量厚度大的区域则暗些．由于质量厚度不同形成的衬度称为质厚衬度(图 18.9(a))．

衍射衬度：在观察结晶性试样时，由于布拉格反射，衍射的电子聚焦于物镜的一点，被物镜光阑挡住，只有透射电子通过光阑参与成像而形成衬度．这样所得到的像称为明场像．而当移动光阑，使透射电子被光阑挡住，衍射的电子通过光阑成像，则可得到暗场像(图 18.9(b))．由晶体不同部位的衍射不同而形成衬度，称为衍射衬度．

位相衬度：入射电子束中的电子在与试样中原子碰撞过程中产生散射．位相衬度的本质是从试样的各个原子散射的次波的干涉效应引起的．散射电子波与入射电子波产生位相差，在非高斯聚焦的情况下，在像平面上干涉而形成的衬度称为位相衬度(图 18.9(c))．

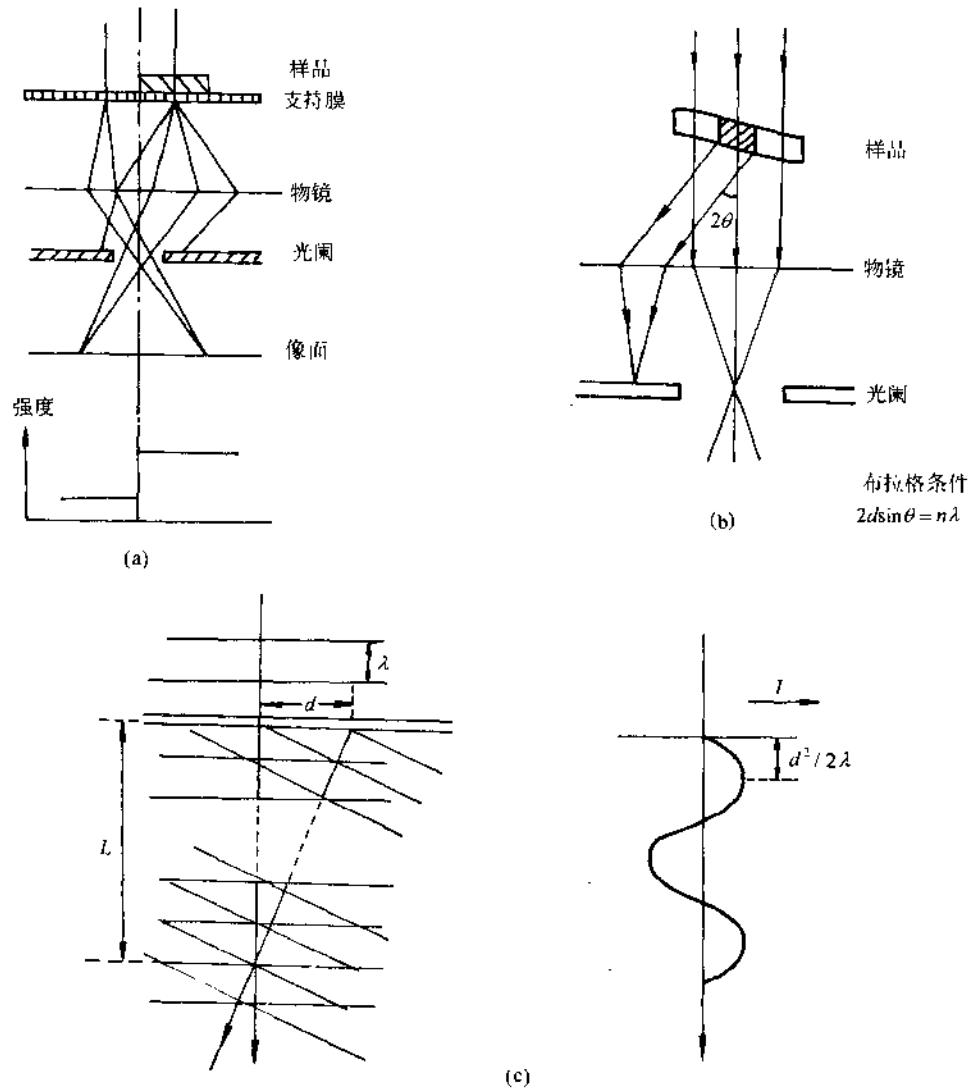


图 18.9 TEM 电子像的衬度[5]
(a)质厚衬度；(b)衍射衬度；(c)位相衬度

在电子显微像中，对于大尺寸的结构，振幅衬度是主要的；对于微小尺寸的结构，位相衬度的重要性增加，而当观察轻元素的极小细节（10Å 以下）时，位相衬度就几乎成为惟一的反差来源.

§18.1.4 电子衍射

1. 电子衍射与 X 射线衍射

由图 18.7 电子显微镜成像的光路图可以看到，只要改变显微镜的中间镜电流，将中间镜励磁减弱，使其物平面与物镜后焦面重合，则中间镜便可把衍射谱投影到投影镜的物平面，再由投影镜投影到荧光屏上，可以很容易地得到试样的电子衍射谱. 电子衍射的几何光学与 X 射线完全一样，都遵守劳厄方程或布拉格方程所规定的衍射条件和几何关系，但与 X 射线有两点不同.

首先，由于电子（加速电压 ~ 100kV）的波长比 X 射线短的多，根据布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$，电子衍射的衍射角 2θ 也要小的多. 其次，由于物质对电子的散射比对 X 射线的散射几乎强一万倍，所以电子衍射的强度要高得多，照相时间要比 X 射线短得多. X 射线的曝光时间以小时计，而电子衍射以秒、分计.

波长短决定了电子衍射的几何特点，它使单晶的电子衍射图变得和倒易点阵的一个二维截面完全相似，可以得到比 X 光衍射更多的信息，使得晶体几何关系的研究变得方便多了. 电子散射强，决定了电子衍射的光学特点，即衍射束强度有时与透射束强度相当，必须考虑它们之间的交互作用（多次衍射及动力学衍射效应）. 对于一些涉及衍射强度的计算，如计算原子在单胞中的位置等工作产生很大困难. 虽然目前发展了动力学衍射理论，但是很繁琐，不能普遍应用. 另外，由于电子在物质中的穿透力有限，比较适合于研究表面结构. 电子衍射对于研究微小晶体的结构具有特别重要的作用. 它可以把几十纳米大小的微小晶体的显微像和衍射分析结合起来，具有突出的优点. 图 18.10 是金的多晶 X 射线与电子衍射谱的比较. 可以看到它们虽然由于波长不同面衍射角不同，但具有相同晶面间距的谱线和指标化，几何关系完全相同.

2. 晶体对电子的散射

电子束的波长与加速电压有关，可用下式来表示：

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2m_0eE\left(1+\dfrac{eE}{2m_0c^2}\right)}}$$

$$\lambda=\frac{1.2268}{\sqrt{E(1+0.977789\times10^{-6}E)}}\qquad(\text{Å})$$

如果不考虑相对论的修正，可以简化为：

$$\lambda=\frac{1.2268}{\sqrt{(1+10^{-6}E)E}}\qquad(\text{Å})$$

在不同电压下所对应的电子波长数据见表 18.2. 在 10 ~ 1000eV 的低能范围内，电子的波长与结构分析中常用的 X 射线波长相仿，电子衍射图的衍射角范围也相似，由于电子的能量低，仅能穿透几个原子层，这种低能电子衍射非常适于研究物质表面 10Å 以内

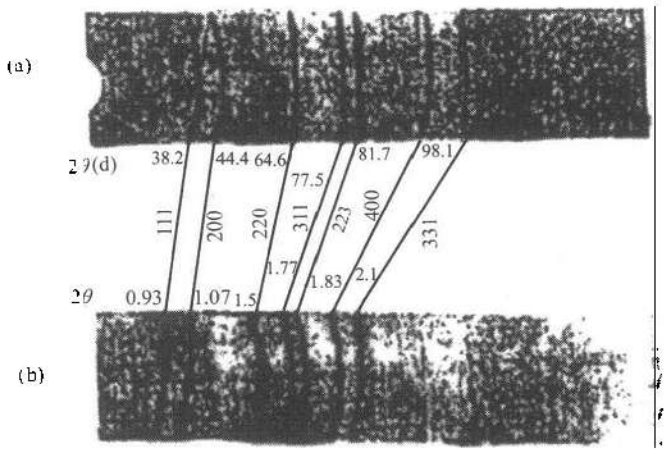


图 18.10 多晶金的 X 射线与电子衍射谱的比较[12]

(a)X 射线衍射谱,CuK_α,$\lambda = 1.59$Å,曝光 1h;(b)电子衍射谱(放大)100 千伏 $\lambda = 0.037$Å,曝光 5s

的表面层结构.而高能电子是指能量大于几十千伏的电子.高能电子的波长远远较常用的 X 射线波长为短.电子衍射图的衍射范围一般小于 2°.

表 18.2 电子波长与加速电压的关系

加速电压 /V	电子波长 /nm	电子速度 v /$\times 10^{10}$ cm·s^{-1}	加速电压 /V	电子波长 /nm	电子速度 v /$\times 10^{10}$ cm·s^{-1}
1	1.226	0.00593	50000	0.00536	1.237
10	0.388	0.01876	60000	0.00487	1.338
100	0.123	0.05932	70000	0.00449	1.427
1000	0.038	0.1873	80000	0.00418	1.506
10000	0.122	0.5846	100000	0.00370	1.644
30000	0.00698	0.9846	300000	0.00197	2.329
40000	0.00601	1.1216	1000000	0.00087	2.822

晶体内部质点的排列是有规则的.结构上的这种规则性使散射波在一些方向互相加强,成为衍射波.在其他方向则相互干涉而抵消.把晶体的衍射看作是点阵平面的反射,则可写出布拉格方程为:

$$2d\sin\theta = \lambda$$

其中,d 是点阵平面间距,是晶体的特征.波长 λ 是入射电子波的特征.衍射角 2θ 是入射电子波、衍射波、晶体间的相互取向关系.

由于电子的波长很短,衍射角小,试样到底片的距离很大,可以把布拉格方程简化.如图 18.11 所示,设电子束通过试样后产生透射电子束 O_2 和衍射电子束 O_2.O_2 为试样到底片的距离,称为相机长度,R 为底片上中心束斑到衍射斑点的距离,2θ 为入射束与衍射束间的夹角,则:

$$R/L = \mathrm{tg}2\theta$$

因 θ 角很小,$\mathrm{tg}2\theta \approx 2\theta \approx 2\sin\theta$,代入布拉格方程:$\lambda = 2d\sin\theta = d\,\mathrm{tg}2\theta = d \cdot R/L$ 所以,

$$L \cdot \lambda = R \cdot d$$

这便是电子衍射几何分析的基本关系式，L，λ 的数值由衍射实验条件确定. $L\cdot\lambda$ 叫作相机常数，可采用内标的方法求出. 用真空镀膜仪将内标物质如 Au，直接喷镀到试样上，同时得到待测样品与内标的衍射图. 从金衍射环的 $R\cdot d$（其中，d 为已知，R 从实验得出）可以求出仪器的 $L\cdot\lambda$. 也可以用相同的聚焦和拍照条件拍照待测样品与标样的电子衍射谱得到. 为了能准确地测定 $L\cdot\lambda$ 值，可使用多晶内标，得到一系列衍射环，量出这些环的直径 $2R$，再以 $1/d$ 对 R 作图，得出直径的斜率即为 $L\cdot\lambda$ 的倒数.

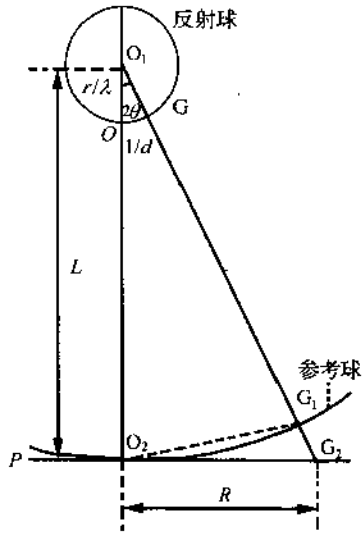


图 18.11　电子衍射的几何关系[3]

电子衍射可提供晶体的衍射束方向和衍射强度两方面资料. 用衍射的方法测定晶体结构分两种情况.

测定晶体的点阵类型：只要测定线条或衍射斑点的位置，将其指标化，即可由此求出物质的晶胞参数和晶系.

测定晶胞中的原子位置：需要根据衍射束的强度进行计算. 计算方法与 X 射线衍射相同.

目前，衍射结构分析可分为电子衍射、X 射线衍射和中子衍射. 但其物理本质不同. 散射电子的是原子的静电场分布 $\phi(\gamma)$；散射 X 射线的是外圈电子密度 $\rho(\gamma)$；而中子散射是核密度 $\delta(\gamma)$ 的散射. 但衍射理论的数学计算原理是相同的. 电子衍射在不计衍射强度的分析中具有优越性. 但由于多重散射，在计及衍射强度的分析中需要进行复杂的动力学处理，实际应用较困难.

3. 选区电子衍射

根据阿贝成像理论，当一平行光束照射到一光栅上，除了透射束（即零级衍射束）外，还会产生各级衍射束，经过透镜的聚焦作用，在其后焦面上产生衍射振幅的极大值. 每一个振幅的极大值都可看作是次级振动中心，由这里发出的次级波在像平面上相干成像. 即透镜的成像过程可分为两个过程：第一个过程是平行光束受到物质的散射作用而分裂为各级衍射谱（在物镜的后焦面上），即由物变换到衍射谱的过程；第二个过程是各级衍射谱经过干涉重新在像平面上会聚成诸像点，即由衍射谱重新变换到物（像是放大了的物）的过程. 这个原理完全适用于电子显微镜成像作用，晶体对于电子束就是一个三维光栅.

在电镜中，物镜产生的一次放大像还要经过中间镜和投影镜的放大作用面在荧光屏上得到三次放大像. 中间镜的物面与物镜的像面相重，而投影镜的物面又与中间镜的像而相重. 这样，中间镜把物镜产生的放大像投影到投影镜的物面上，再由投影镜把它投射到荧光屏上. 既然在物镜的后焦面上有衍射振幅的极大值，就可以通过减弱中间镜电流增大物距，使中间镜的物面不再与物镜的像而相重，而与物镜的后焦面相重. 这样就把物镜产生的衍射谱投射到投影镜的物面上了，再由投影镜把它投射到荧光屏上，从而得到两次放大了的电子衍射谱，如图 18.7 所示. 由于在电镜中成像和形成电子衍射谱的过程中，使用的透镜电流强度不同，图像在镜体中旋转的角度不同，使用旧型号的电镜时，会产生图像

与衍射图方向的旋转.但新型号的电镜如 JEM－2010,在仪器设计上已经克服了这种角度的旋转.图像和电子衍射谱具有完全的对应关系.

为了在电子显微镜中选择成像的视场范围(也就是产生衍射的晶体范围),可在试样上放置一个光阑,只让电子束照射到待研究的视场内.因为一般选择的视场范围很小,视场光阑都放置在物镜的像平面处(图 18.7).即通过选择一次放大像的范围来限制成像或产生衍射的试样范围.由于选区的尺寸可以很小,很容易得到单晶的电子衍射图,可把晶体的像和衍射对照进行分析,从而得出有用的晶体学数据.

4.高分辨电子衍射

图 18.12 为电子衍射示意图,L 为样品到荧光屏的距离,称为相机长度.衍射焦斑半径为 r,分辨指数 $\eta=r/L$,η 越小,衍射分辨率越高.对选区衍射来讲,L 实际等于物镜的焦距.因为中间镜和投影镜可放大相机长度 L,但同时也放大焦斑半径 r,并不能改善选区衍射的分辨率.为提高分辨率,许多电镜设有放在投影镜附近的高分辨衍射样品台.关闭投影镜,相机长度 L 等于样品到荧光屏的距离(图 18.13 所示),物镜只起到缩小焦斑的作用.这样可提高分辨率.高分辨衍射样品台的空间较大,可以放置较大样品,还可以用来进行反射电子衍射试验.

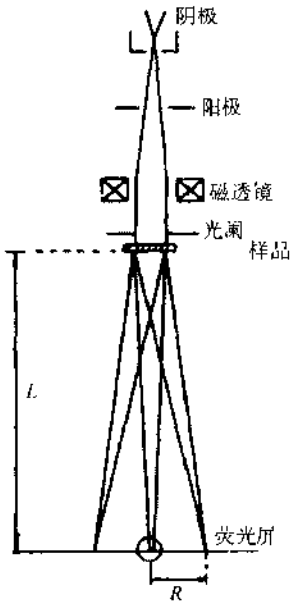


图 18.12 电子衍射示意图[5]

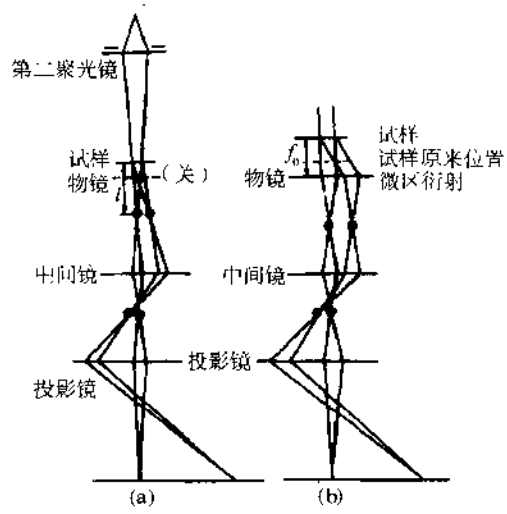


图 18.13 高分辨电子衍射示意图[5]
(a)试样在原来位置关掉物镜 $L=M_1M_p$;
(b)提高试样位置,增大 f_0 而使 $L(L=f_0M_1M_p)$的增大

5.小角度电子衍射

在研究高分子结构时经常会遇到要用电子衍射方法测量晶面间距为几百 Å 甚至到 1000Å 的衍射斑点或衍射环.一般这些衍射斑点距中心束斑为 0.3mm 左右,显然不能分辨.需要进行高分散或小角度电子衍射.

关掉物镜,减弱第二聚光镜电流,使其欠焦.再经中间镜及投影镜放大 $M_1\times M_p$ 倍.有效衍射长度可增大到几米到几十米,达到高分散的要求(图 18.14).

与 X 光小角度衍射对比，细电子束是用磁透镜聚焦得到的，高分散率是用磁透镜放大得到的，电子束的强度损失小，电子衍射强度高．而 X 射线小角度衍射则不是如此，细的 X 射线束是靠一系列狭缝的准直作用得到的，高分散率是靠拉长衍射距离得到的，强度损失很大，摄谱往往需要几十甚至几百小时．而电子衍射仅需几秒钟．

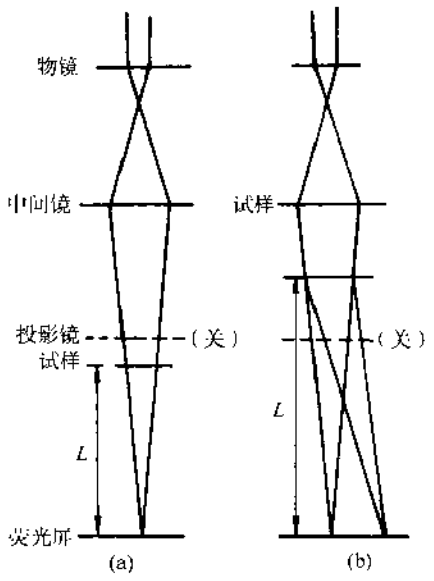


图 18.14　高分散电子衍射示意图[5]

6．扫描电子衍射

扫描电子衍射是将电子束与物质作用产生的衍射电子束，经扫描线圈的偏转作用，逐个扫过入射光阑，进入电子能量分析仪．不同能量的电子在静电场或磁场的作用下产生不同程度的偏转而分散开来．再用能量选择光阑把无能量损失的弹性散射电子挑选出来，经探测器接受并转换为电脉冲信号，经放大和整理后再在显像管的荧光屏上显示出来，可以直接得到弹性散射的电子衍射图，可用来作瞬间电子衍射，适用于研究全过程仅为几秒钟的反应过程中的结构变化．由于可以直接得到衍射强度数据，便于进行数据处理和定量分析工作．

§18.1.5　扫描电子显微镜(SEM)

1．SEM 的原理及构造

扫描电子显微镜的成像原理与透射电镜不同，是利用扫描电子束从固体表面得到的反射电子图像，在阴极摄像管(CRT)的荧光屏上扫描成像的．

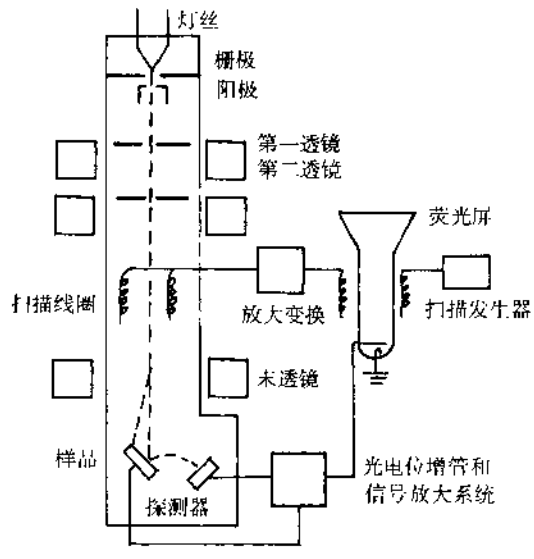


图 18.15　扫描电子显微镜结构示意图[13]

从阴极发出的电子受 5～30kV 高压加速，经过三个磁透镜三级缩小，形成一个很细的电子束，聚焦于样品的表面．入射电子与试样中的原子相互作用而产生二次电子(图 18.8)．这些二次电子经聚焦、加速(10kV)后打到由闪烁体、光电倍增管组成的探测器上，形成二次电子信号．此信号随试样表面形貌、材料等因素而变，产生信号反差．经视频放大后，调制显像管亮度．由于显示器的偏转线圈电流与扫描线圈中的电流同步，因此显像管荧光屏上的任一点的亮度便与试样表面上相应点发出的二次电子数一一对应．结果像电视一样，在荧光屏上形成一试样表面的像．图像可直接观察也可照相(图 18.15)．

图像放大倍数由显像管屏幕尺寸和电子探针扫描区的尺寸之比来决定(长度比).当显像管显示面积不变时,调节样品高度,改变镜筒内扫描线圈的扫描电流,就可以方便地改变图像的放大倍数.扫描电镜的分辨率主要取决于信噪比、电子束斑的直径(一般为3~7nm)和入射电子束在样品中的散射.此外,电源的稳定度、外磁场的干扰等也对分辨率有影响.一般扫描电镜的分辨率为7nm左右.

2.SEM成像衬度

表面形貌反差:电子束照射到试样表面上产生的二次电子与电子束斑相对于试样的入射角有关,入射角越大,二次电子的产率越高,倾斜入射时发出的二次电子多于垂直入射时发出的二次电子量.对凹凸不同的试样表面,各个部位发出的二次电子信号强度差异很大.又由于检测器的位置是固定的,样品表面不同部位发出的二次电子相对于检测器的角度不同,因而形成试样表面形貌衬度.

原子序数反差:由于二次电子的产率与样品所含元素的原子序数有关,如试样表面不同部位的元素不同,则会产生原子序数反差.

电压反差:当电子束照射具有一定电位分布的试样时,由于负电位发射二次电子多,正电位发射二次电子少,形成电压反差.试样导电性如果不好或具有锋利边缘时,针形尖端可局部产生电荷积累区,产生电场集中,局部发亮.为此对不导电材料(如高分子材料),需要在试样表面喷镀一层金属层(金、钯或碳膜均可),镀层厚度为100Å左右为宜.

入射电子与试样相互作用,除产生二次电子外,还可产生背散射电子、吸收电子、透射电子、俄歇电子、X射线及阴极荧光等信号,如图18.8所示.经相应的探测器接受放大后,可获得由各种不同信号形成的图像,如二次电子像、吸收电子像、背散射电子和俄歇电子像等.由于上述各种信号在试样中的散射范围不同(图18.16给出了这些信号的尺寸范围),所以分辨率也不同.在加速电压为20~30kV时,二次电子的分辨率约为几纳米,X光像的分辨率在微米的范围,背散射电子像的分辨率在两者之间.

§18.1.6 电子探针显微分析

应用入射电子与试样相互作用,产生的各种信号可对试样进行综合结构分析.特别是通过X射线谱仪测定自试样发出的特征X射线谱,可进行微区化学成分的定性定量分析[4].

当入射电子作用于试样表面时,不同的元素将发出不同波长的X射线,称为特征X射线,特征X射线光量子的能量E与其波长λ间有下列关系:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

这里,h为普朗克常量,λ、ν为X射线的波长和频率,c为光速.

只要在电子探针或扫描电镜上测得X射线的波长或能量及其强度,便能在观察试样形貌的同时测定其化学组成,进行微区成分分析.

1.晶体分光光谱法(x-ray wavelenth dispersive spectrameter,WDS)

晶体分光光谱法是采用电子探针X射线晶体分光技术来进行微区成分分析的方法.令电子束斑在试样表面上某一点固定不动,改变X射线光谱仪中分光晶体的角度及位

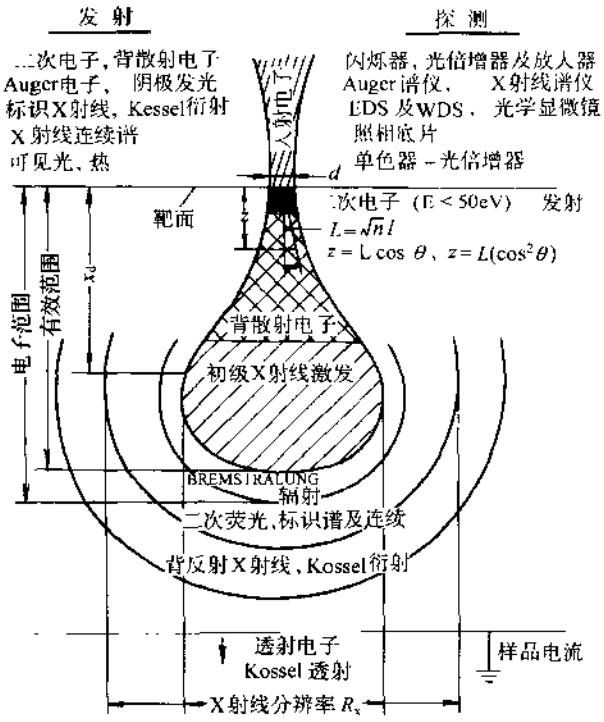


图 18.16 电子束与物质交互作用产生各种信号的尺寸范围[13]

置，即能逐个测定从试样表面某一点内各个元素发出的 X 射线波长及其强度，给出在试样某一点组成的定性及定量分析(点分析)；固定 X 射线光谱仪中分光晶体的角度，改变电子探针在试样表面上的位置，便可得到试样表面微区内某一元素的线分布和面分布及微区内某一化学成分的局部变化，可进行包括超轻元素(Be-O)在内的所有元素(Be-U)的组成分析及低含量的定量分析 (图 18.17)．WDS 的应用详见第 18 章第 3.6 节．图 18.18 为典型的 X 射线波谱点扫描和面扫描图谱．

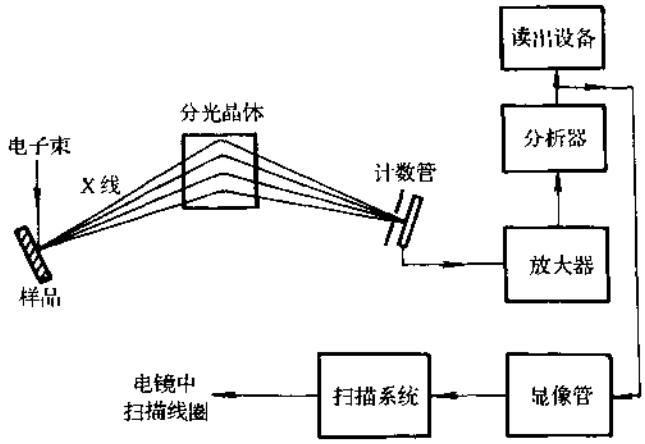
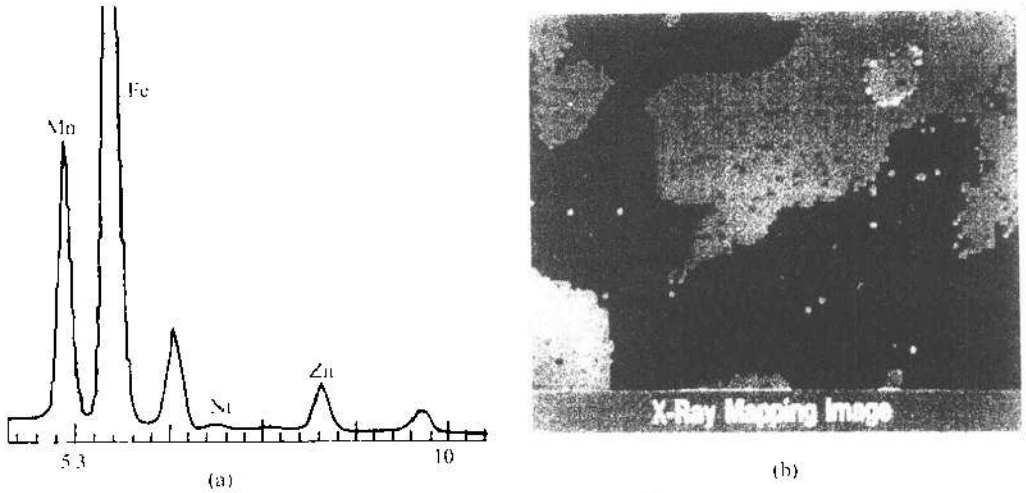


图 18.17 X 射线波谱仪的结构示意图[13]



(a)　　(b)

图 18.18　X 射线波谱谱图[7]

(a)点扫描 X 射线波谱谱图；(b)面扫描 X 射线波谱谱图

2. X 射线能谱法(X-ray energy dispersive spectrameter, EDS)

X 射线能谱法是利用测定从试样表面发出的 X 射线的能量对试样进行微区分析的仪器(图 18.19). 可以分辨原子序数在 11 以上的元素(Na-U). 扫描电子显微镜中为了获得高分辨本领的二次电子图像，电子束斑直径很小，约为 50～100Å 之间. 这时电子束流极小，约为 10^{-11}～10^{-12}A. 而用晶体分光光谱法的束流需在 10^{-7}～10^{-8}A，为此必须增加束斑直径到 0.5μm，因而分辨率降低. 这时可用 X 射线能谱法，从较大的试样范围，甚至粗糙的断口表面上接受特征 X 射线. 能谱法的缺点是分辨率低，峰背比差，分析氟以下的超轻元素时存在一定困难，适用于快速定性及半定量分析. 光谱法则专长于超轻元素及定量分析. 典型的 X 射线 EDS 谱图示于图 18.20.

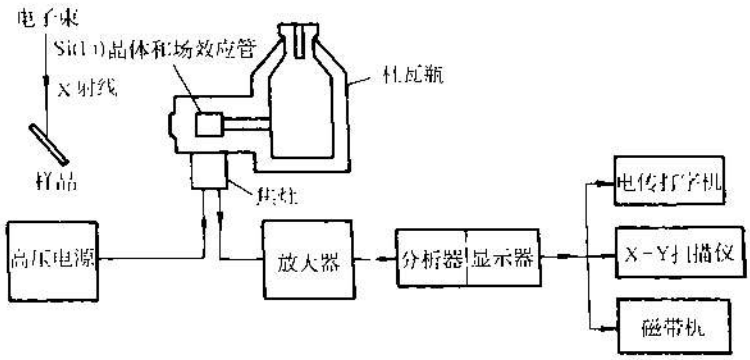


图 18.19　X 射线能谱仪的结构示意图[13]

X 射线能谱法的最大特点是分析速度快，可连续接受大范围的能量，在几分钟内就可完成定性分析，而波谱法须 10～30min 或更长. WDS 定量分析精度高，为 0.1%～0.2%，而 EDS 分析精度差，为 0.5%～5%.

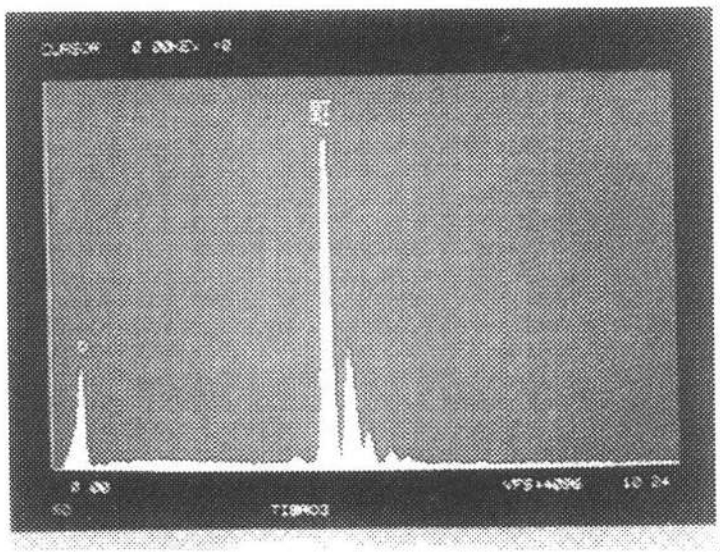


图 18.20　X 射线能谱谱图[7]

3. 能量损失谱法(electron energy loss spectrum, EELS)

电子能量损失谱是一种电子能谱，入射电子原来有近乎单值的能量，经过试样组成原子的弹性和非弹性散射后，离开试样的电子具有不同的能量. 记录电子损失的能量，可进行元素分析. 图 18.21 为能量损失谱仪的结构示意图. 图 18.22 为典型的 EELS 图谱. 由于电子能量损失谱可以和高分辨像结合进行，所以除了能给出元素的含量外，还能提供有关原子近邻关系的信息.

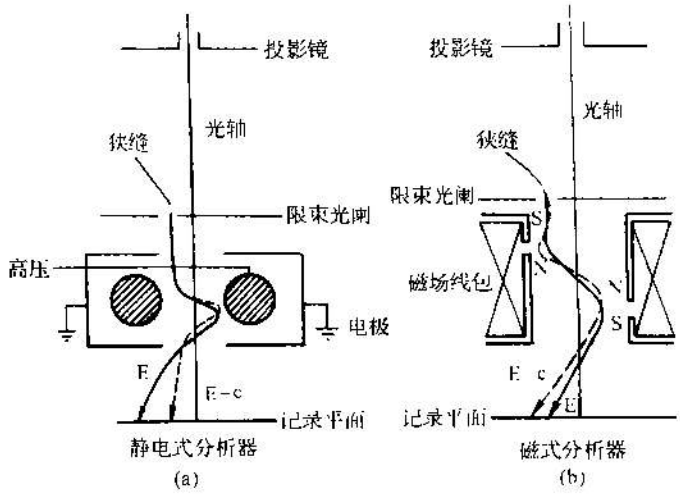


图 18.21　能量损失谱仪的结构示意图[14]

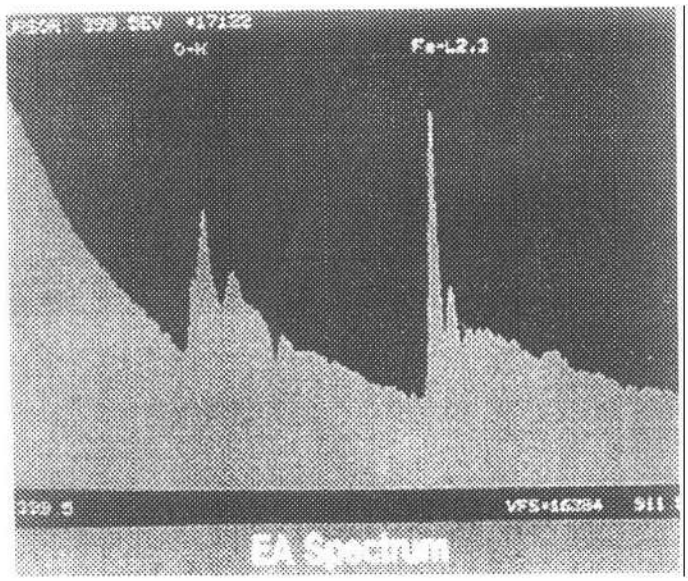


图 18.22　X射线能量损失谱谱图[7]

§18.1.7　高分辨电子显微学

1.成像原理

电子波通过物体以后，产生振幅和相位变化. 一般透射电子显微镜成像的衬度主要是振幅衬度.是由于受到较大角度散射的电子被小孔径的物镜光阑阻挡而形成的振幅衬度(如图 18.23(a)所示).但无论是质量密度的散射效应，还是晶体取向的衍射效应(图 18.23(b))，都因为其分辨率低而不适用于高分辨电子显微学的情况.高分辨电子显微术所观察的是非常薄的物体，对于这种薄物体，最重要的是相位衬度.在薄样品的情况下，电子波通过试样以后，其振幅几乎没有变化，只有相位发生变化，由各衍射束之间相互干涉的效应产生相位衬度.

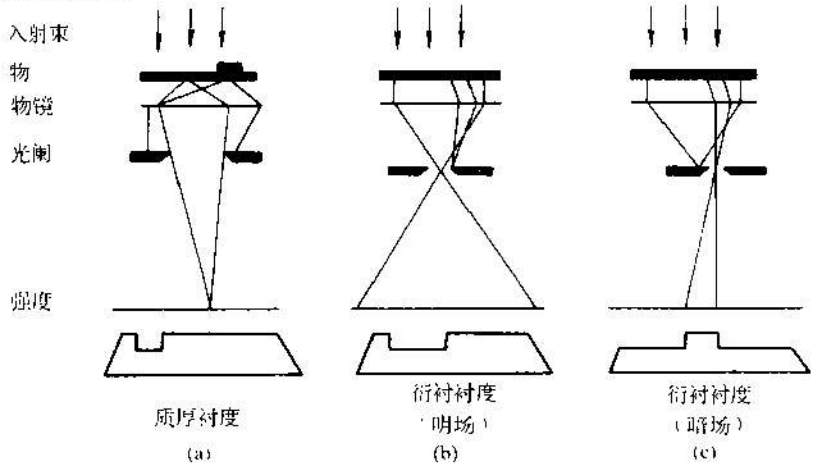
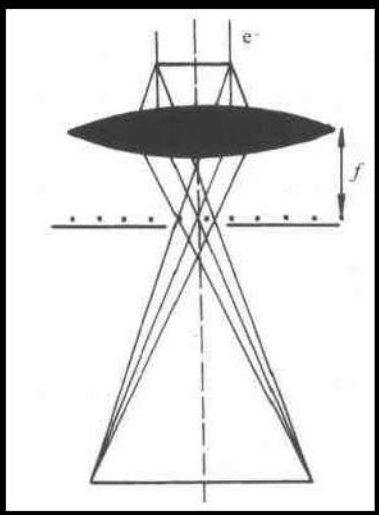
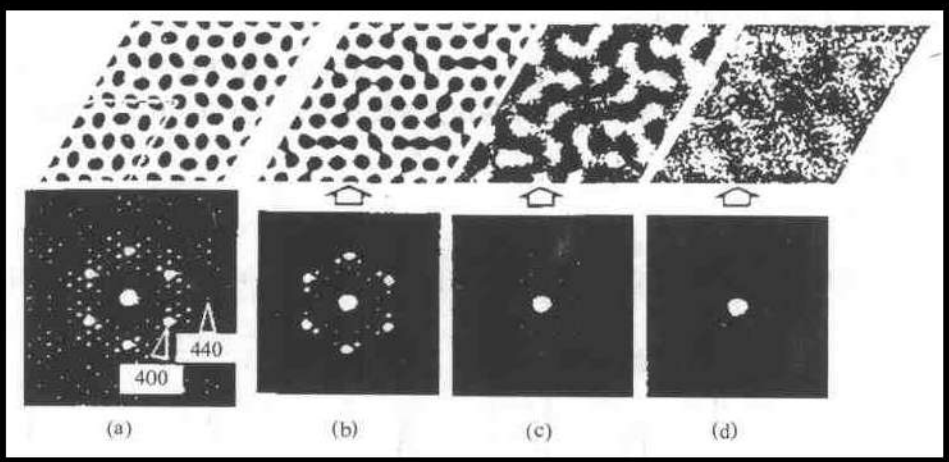


图 18.23　透射电子显微镜成像衬度原理图[42]


e⁻
f


440
400
(a)
(b)
(c)
(d)

响，是评价显微镜分辨率的指标. 传递函数 $\sin\chi=-1$ 作为电镜操作追求创造的条件，使能反映分辨率以内的真实结构.

由于高分辨电子显微像给出的是相位衬度，只适用于非常薄的弱相位体，所以高分辨像的衬度与试样的厚度及成像条件密切相关，同一晶体在不同厚度及不同欠焦量下拍得的高分辨像差别很大. 这就需要根据实验条件计算模拟像，并与观察结果对比，只有基本符合才能认为结构象的诠释是正确的[39,40].

2. HREM 的成像条件

本节以 JEOL JEM－2010 型高分辨透射型电子显微镜为例，讨论成像条件. 该显微镜带有侧插样品杆. 一般在 200kV 下观察与拍照，使用高分辨极穴（SHP），球差系数 C_s 为 1.9 mm. 聚光镜光阑为 100μm，光斑大小为 3. 为了减小试样在拍照过程中的辐照损伤，可采用最小剂量装置（MDS）. 物镜光阑为 $4mm^{-1}$. 采用柯达 SO－163 底片，直接放大倍数为 100000～200000. 在拍照过程中所用辐照剂量一般在 0.02～0.2C/cm^2 的范围. 电子束流由装在显微镜内部的法拉第环与电流表相连接测定.

3. 样品制备

由于高分辨电子显微镜的成像只适用于非常薄的弱相位体，一般样品的厚度在 10nm 左右，不大于晶体的 10 个重复周期. 这时可以不考虑电子衍射的多重散射问题. 高分子试样可采用稀溶液滴膜和超薄切片等方法制备. 本章将以聚芳醚酮为例，采用稀溶液滴膜和直接在聚合釜中成膜结晶的方法制备样品. 见本章 §18.3.4.

§18.1.8 电子显微像的图像处理

在电子显微镜的成像过程中，由于携带了结构信息的电子波受到电镜各种参数的影响，最终可能得到歪曲了的图像. 我们可以采用光学变换或数字计算机图像处理的办法进行滤波，消除系统歪曲或噪音.

1. 光学衍射仪

光与电子的衍射、散射机制不同，但在几何光学上相同. 可见光波长是电子束波长

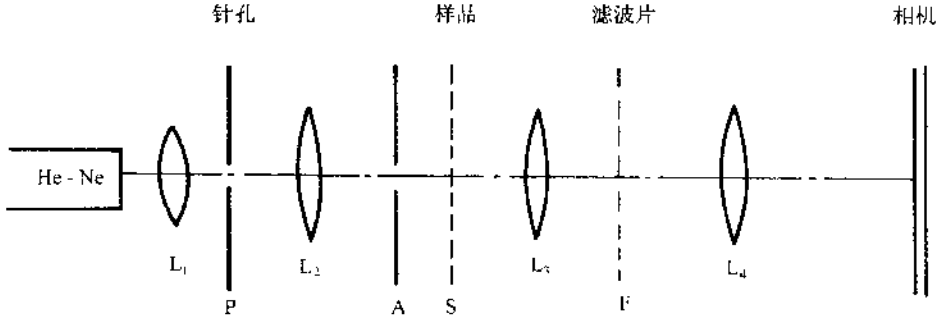


图 18.26 光学衍射仪的光路图[41]

的数十万倍，如果将物质中的原子半径或原子间距也放大数十万倍，就能进行模拟试验．高分辨电子显微像的放大倍数确实为数十万倍，因此可以借助光学衍射来研究高分辨像．

图 18.26 是光学衍射仪的光路图[4]，由 He-Ne 激光器发出的激光($\lambda=6328$Å) 经针孔($d=10\mu$m)实行过滤、扩束，通过透镜 L_2 变为平行光．光阑 A 将光限制在 2～20mm，再照射到样品的电镜底片上(S)，L_3 和 L_4 分别是衍射镜和投影镜，F 是 L_3 的后焦面位置．当电镜底片中的细节(如条纹像)间距足够小时，只用 L_3 就可以得到清晰的光学衍射图，还可用 L_4 将衍射图放大．

在高分辨电子显微术中，光学衍射方法可用来测定高分辨像的成像条件，电镜球差系数、散焦量、像散量、衬度传递函数、包络函数；校正像散、检测样品漂移和焦点漂移；如果将滤波片放在 F 位置，只让样品的衍射点通过，挡住杂散的衍射，进行图像处理，则可提高结构象的信噪比，得到清晰的高分辨像．

2. 计算机模拟

电镜图像的计算机处理与光学变换是电镜像处理的两种基本手段．电镜像的计算机处理可通过傅里叶变换进行电子衍射图和高分辨像计算[4]．

3. 从二维像到物的空间电荷密度分布的三维重构

从不同角度观察一种物体，可以得到它的不同取向的二维投影像，经过二维傅里叶变换，得出不同取向的二维衍射图，它们都是三维衍射空间通过原点的一些二维的截面．将这些二维衍射图按一定的取向关系拼起来，得出衍射在三维倒易空间中的分布，再经过一次三维傅里叶反变换就可以重构出物体的三维结构，和 X 射线结构分析中的三维傅里叶综合相似．图 18.27给出了从试样的二维投影像得出三维重构象的示意图．

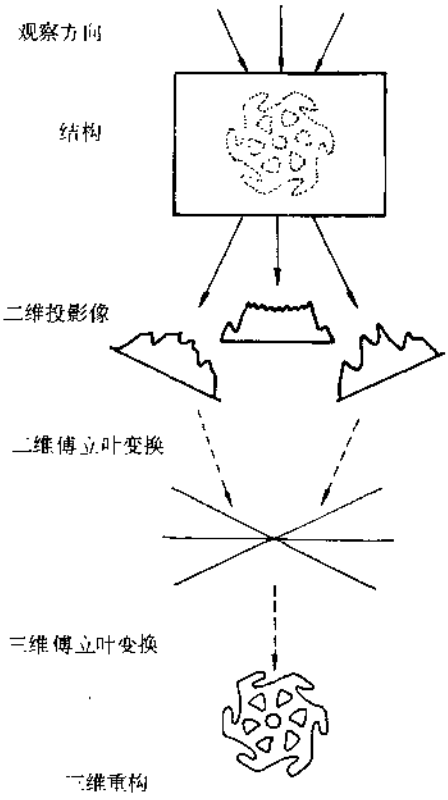


图 18.27 从试样的二维投影像得出三维重构象的示意图[4]

§18.2 高分子材料的制样方法

§18.2.1 金属载网和支持膜

在光学显微镜下研究各种对象时，试样是放置在玻璃载玻片上．但在电镜下，由于电子束的穿透能力很弱，不能采用玻璃片作为支持物，而是采用一种很薄的电子透明的薄膜

附着在金属网上作为支持膜.

常用的金属载网是直径为3mm的铜网.其网孔的样式随制作方法和所观察的试样不同而有差异,如图18.28所示.对超薄切片试样,多用每英寸200目的载网,以保证70%以上的电子光束通过.对粉末样品一般以网孔小为宜,可增加支持膜的牢固性.

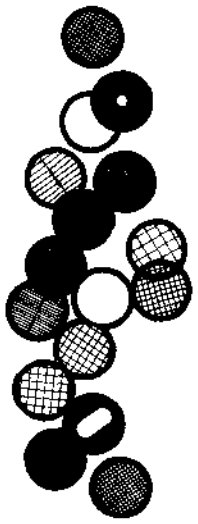


图18.28 电子显微镜常用的各种形状金属载网[45]

支持膜应当易被电子穿透,有足够的机械强度,耐电子束轰击,并具有化学稳定性.由于任何材料制成的膜都或多或少会造成某种程度的电子散射而降低试样的反差和结构分辨率,因此,支持膜不应太厚,一般在200Å以下为宜.对较厚的试片,有时也可不用支持膜,将试片直接放在金属载网上观察.

一般支持膜采用聚乙烯醇缩甲醛(formvar)、火棉胶、聚乙烯醇和乙酸纤维素,用0.2%~0.5%的溶液在蒸馏水表面成膜.

碳膜作为支持膜具有许多优点,原子序数小、透明性好、均匀、容易制作、易固定试样、耐热和耐酸性好,是很好的支持膜.可用真空镀膜机喷镀200Å左右厚度的碳膜而制得.但当观察小于20Å的细小结构时,碳粒子的结构会干扰观察结果.为了观察原子像,目前发展了氧化铍和石墨单晶支持膜,也可用微栅支持膜.

通常formvar支持膜厚度约在200Å时才足够稳定、而最薄的切片大约在100Å左右.在电镜观察时支持膜必然使切片的背景加强,而降低试样的反差.也就是说,支持膜散射了大量电子而使切片背景的透明度降低.为了克服这个缺点,当然最彻底的办法是不用支持膜.可是很薄的样品如果没有支持膜托着,又经不起电子束的直接轰击.微栅支持膜则即可起到支持作用,又不至于降低试样的反差.

微栅的制备原理是,首先在玻璃片上形成微小水珠,再在它上面覆盖一层塑胶稀薄溶液,待溶剂挥发后,形成薄的塑胶膜.其中对应原先各个水珠位置形成小孔,如图18.29所示.图18.30是微栅孔支持膜的电镜照片.

§18.2.2 高聚物薄膜制备法

由高分子试样0.1%~0.5%的稀溶液在水面或甘油表面制成薄膜,或直接滴在带有支持膜的铜网上,待溶剂挥发后,即可得到适子观察的试片.对于不能溶解或不宜溶解的粉末试样,可制成悬浮液,再滴膜.

§18.2.3 超薄切片及电子染色

1.超薄切片技术

透射电镜试样的厚度一般不能超过500Å.超薄切片技术是为电镜观察提供极薄的切片样品的专门技术.首先将1mm×1mm的样品包埋在与其硬度相当的环氧树脂材料中,以便固定样品,然后在超薄切片机上切成500Å厚的试片.由于高分子样品在室温下硬度比较小,有弹性,不易得到薄且不变形的切片.近年,发展了冷冻超薄切片技术.采用冷冻

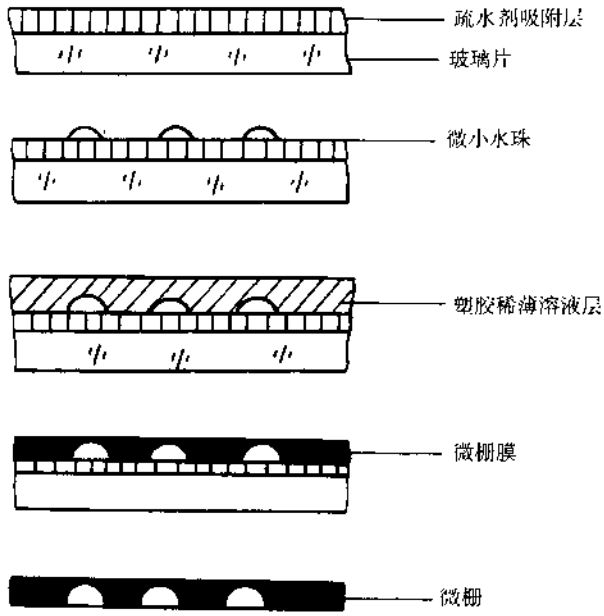


图 18.29　微栅孔支持膜的制备[45]

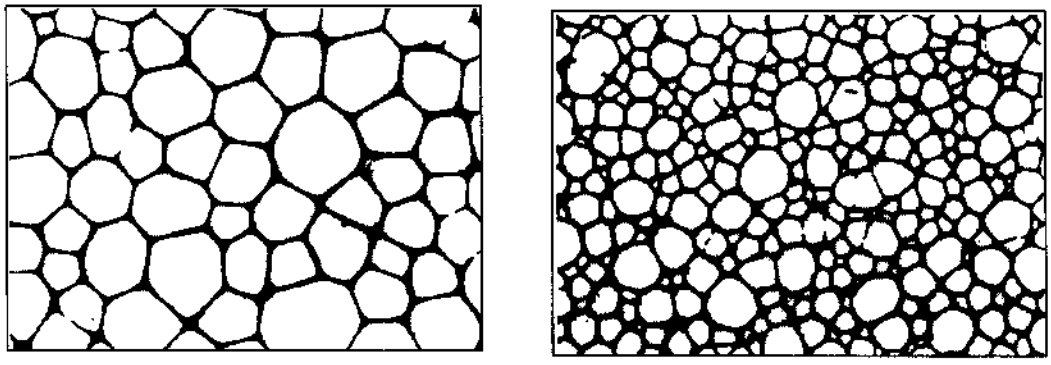


图 18.30　微栅孔支持膜的电镜照片[45]

超薄切片机(图 18.31),可以在 −100℃的低温下切片.冷冻超薄切片的试样可不必包埋,直接用薄膜或块状样品,在玻璃化温度以下切片.图 18.32(a)和 18.32(b)是 EPDM/PP 共混物及 ABS 的冷冻超薄切片的 TEM 照片.图 18.32(c)是预氧化聚丙烯腈纤维横断面的超薄切片 TEM 照片.目前超薄切片是研究本体高聚物内部结构的主要方法.

2.电子染色技术

因为一般高聚物的密度在 $1g\cdot cm^{-3}$ 左右,所以衬度较弱.为了研究 100Å 以下的结构,必须提高衬度.为此,采用电子染色的方法.

对一般生物样品采用正染色,是利用铅、铀、镧等重金属对被检物进行电子染色.使试

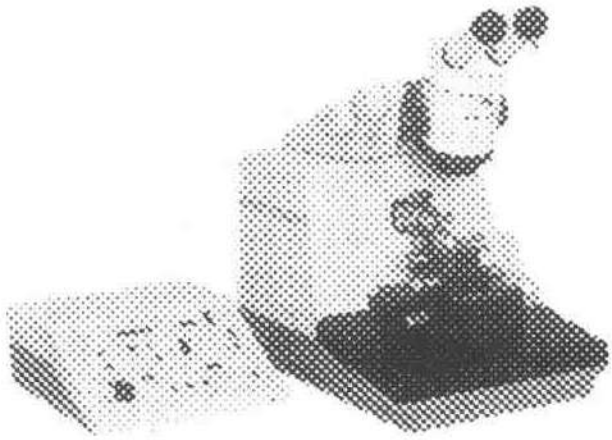


图 18.31　超薄切片机[7]

样的某些结构比较疏松的部位吸收重金属元素而增加密度，但不改变试样的形态，从而提高反差.

目前对高分子材料使用较多的染色剂是四氧化锇和四氧化钌. 它们可与含双键的高

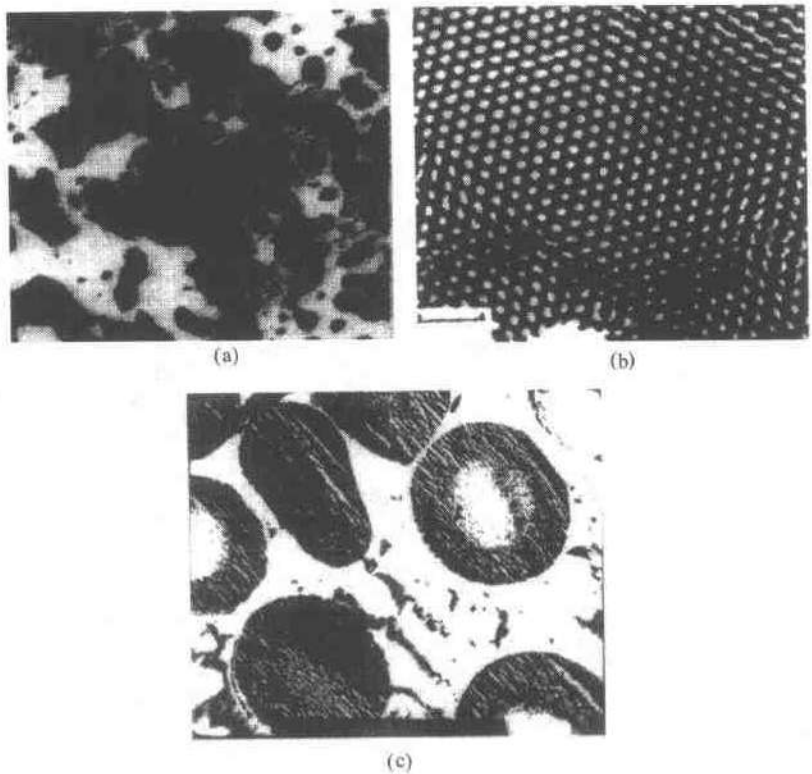
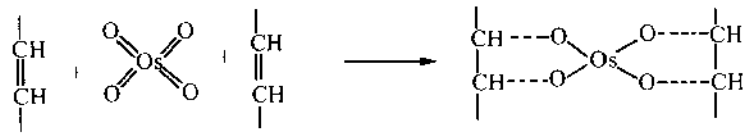


图 18.32　冷冻超薄切片的 TEM 照片

(a)EPDM/PP 共混物冷冻超薄切片的 TEM 照片[43]；(b)ABS 的冷冻超薄切片的 TEM 照片[45]；(c)预氧化聚丙烯腈纤维横断面的超薄切片 TEM 照片[44]

聚物反应，将重原子锇或钌连接到高聚物上．增加材料的散射能力，具有较好的染色效果．锇酸与双键的反应如下：



由于 OsO_4 与双键反应速度很快，非常激烈，对人体各器官，特别对眼睛毒害较大，有时也采用四氧化钌（RuO_4）来代替．RuO_4 与双键反应较温和，对人体毒害较小，同时可能与部分饱和烃反应，因此具有一些优点．对某些材料也可以采用溴化来染色．对 PET、PBT 等聚酯类高聚物采用丙烯胺处理后再用 OsO_4 染色可得到较好的染色效果．

为了在分子水平上阐明微细结构，近年来广泛采用负染色的方法．是用密度比粒子高的化学物质把粒子包围起来，使视野中映现出在黑色背景上显眼的白色粒子．这种方法中粒子与染色剂没有产生任何反应．负染色从本质上说并没有进行染色，为“负反衬法”．具体的作法是把试样和磷钨酸（中性）混合起来，然后载于支持膜上，干燥后即可上机观察，能立体地观察粒子．

§18.2.4 复型及投影

为了观察断面或自由表面结构，可采用复型的方法．将试样表面喷镀一层碳或其他可剥落的材料，使样品表面结构复印在碳膜上．图 18.33 是真空镀膜机的结构示意图．图 18.34 为二级表面复型过程示意图，将碳膜从试样上剥离后，观察复型碳膜的结构．为了增加复型的反差，可采用重金属投影．在一定角度下，喷镀 Au、Pt、Cr 等重金属，以显示样品的凹凸情况（图 18.35）．萃取复型是在从试样上剥离复型材料时，试样表面的细小粒子

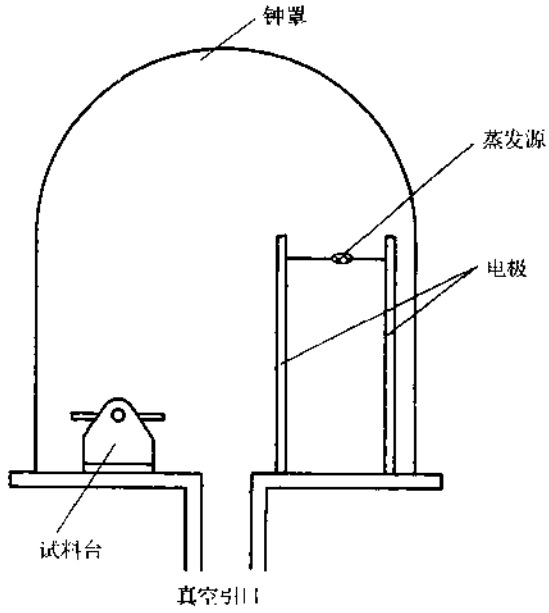


图 18.33 真空镀膜机的结构示意图[6]

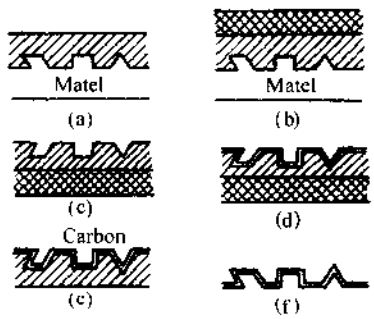


图 18.34 二级表面复型过程示意图[10]

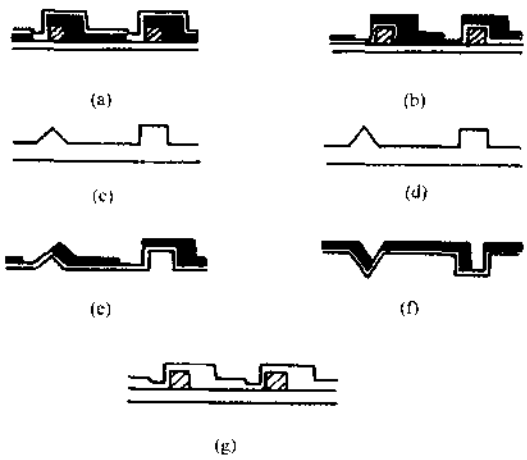


图 18.35　表面复型加投影[10]

可黏敷到复型膜上(图 18.36),在电镜下可直接观察复型膜上的样品.复型试样在电镜下极为稳定,但要注意在复型过程中出现假象.

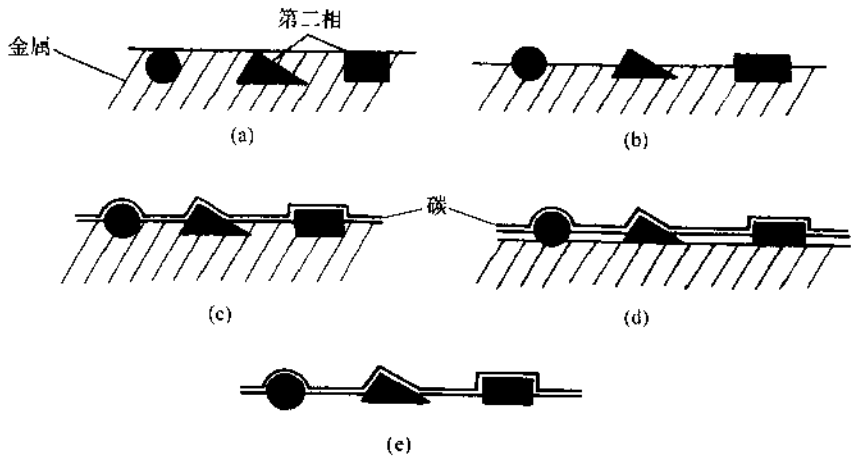


图 18.36　萃取复型[10]

一般对投影金属的要求是,要有大的散射电子能力和高密度,喷镀的粒子尺寸比较小.铂、钨和铀的粒子尺寸<25Å,而铬和金的粒子大些,为 50～100Å.在电子流的作用下金属粒子不会粒化,具有化学稳定性,易于蒸发.喷镀用量按下式计算:

$$M = 4\pi R^2 t\rho/\sin\Theta$$

其中,t 为镀层厚度,ρ 为金属的密度,R 为蒸发器与表面的距离,Θ 为被喷射表面与喷射方向夹角.

§18.2.5 离子减薄法

对本体高聚物可用一种带电原子或分子的束流(O_3^-或Ar^+)对试样表面进行轰击(如图 18.37 所示). 由两侧电极处投射来的 Ar^+ 离子束流,以与试样表面呈 ϕ 角的方向打到旋转的试样 s 上. 被轰击表面的原子一层层剥落. 由于试样的聚集态结构不同,材料的密度不同,因而 Ar^+ 离子对试样表面不同部位的蚀刻速度不同,从而可显示其内在的结构. 在电镜下观察被轰击后的试样表面的复型,可给出试样内部和表面的结构.

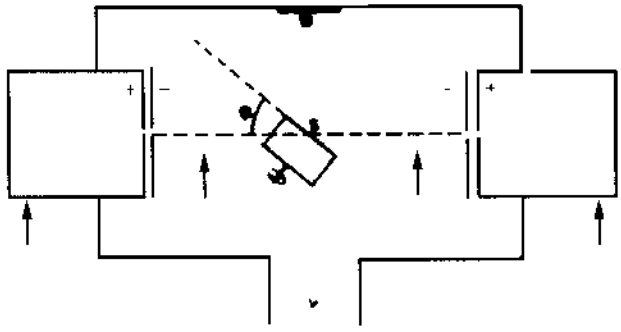


图 18.37 离子减薄装置[45]

如果对试样表面进行长时间的轰击,直到适于电镜观察的厚度,或轰击到试样穿孔,然后直接在电镜下观察试片,或观察孔周围具有一定厚度的部位,可直接拍照试样内部结构的电镜照片. 这种方法称为离子减薄.

§18.2.6 扫描电镜样品制备

扫描电镜样品应具有导电性,以便把照射到试样表面的电子束的电子传导出来. 否则电子在试样表面集中,形成电荷积累而不能成像. 高聚物试样导电性差,需要在试样表面喷镀一层导电层. 一般采用金、铂或碳等材料. 由于扫描电镜观察的是试样的表面,电子束不需透过试样,因此试样不必太薄. 试样制备简单,试样尺寸可在几个毫米至几个厘米的范围. 对一些薄膜或断口可直接观察.

§18.3 电子显微镜在聚合物上的应用

§18.3.1 高分子材料的电子束辐照损伤

由于高分子材料对电子束的照射比较敏感,其晶体结构在电子束的照射下很易被破坏,电子显微术在高分子上的应用受到极大的限制. 将样品从开始接受电子束照射到晶体完全被破坏为止所接受的电子,以每平方厘米的库仑数为单位的量定义为该样品的极限照射剂量(total end point dose)来衡量聚合物的耐电子束辐照能力[20,34,35].

对一个晶体来讲,极限照射剂量 TEPD ($N,e\cdot nm^{-2}$) 是其失去所有结晶衍射所需的电子辐照剂量. TEPD 和在电镜下直接观察到的点阵像的极限分辨率 d/nm 之间的关系,可以用 Rose 方程来描述[27,28]:

$$d = \gamma/C(fQ)^{1/2}$$

其中,γ 为信噪比,$\gamma = 1.5$;C 和 f 为常数,$C = 0.1$;$f = 0.25$;Q 是样品的极限剂量($C\cdot cm^{-2}$).

表 18.3 是室温下几种常见的高分子晶体的极限照射剂量 TEPD 和极限分辨率. 聚合物耐电子束辐照的能力也可以用临界剂量来表示[27]. 一个晶体的电子衍射强度 I/D 随辐照剂量的变化可用下式表示：

$$I/\mathrm{D} = I_0 \cdot \exp(-D/D^*) + I_\infty$$

其中，I_0 和 D^* 为零剂量时的强度和衍射强度降低到 $1/e$ 时的剂量，称为特征剂量(characteristic dose)，也称临界剂量.

表 18.3 室温下几种常见的高分子晶体的极限照射剂量 TEPD 和极限分辨率[42]

聚合物	TEPD, N /e·nm^{-2}	电子能量 /keV	极限分辨率/nm		
			d_{obs}	d_{LD}	d_c
TMPS	4×10^2	200	0.32	1.00	5.0
N12	5×10^2	200	1.5	0.89	4.5
PE	6×10^2	200	0.37	0.82	4.1
i-PS	2×10^3	200	0.49	0.45	2.2
PA	1×10^4	200	0.37	0.20	1.0
PPS	1×10^4	200	0.33	0.20	1.0
PPP	3×10^4	200	0.32	0.12	0.6
PPX	3×10^4	500	0.25	0.12	0.6
PPTA	5×10^4	200	0.43	0.09	0.4
$(SN)_x$	6×10^4	200	0.22	0.08	0.4

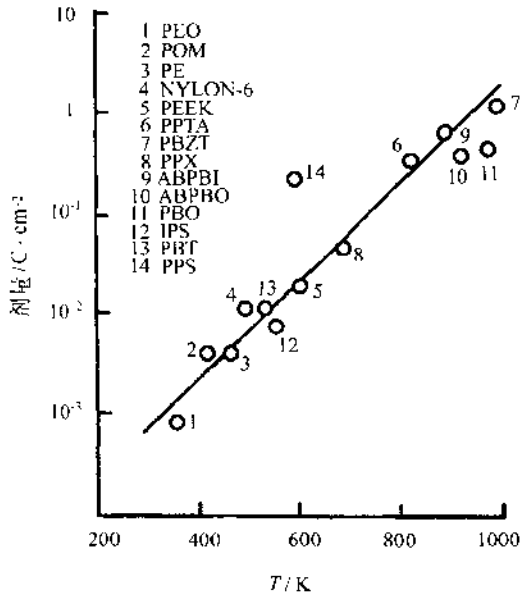


图 18.38 几种常见的高分子晶体的临界照射剂量 D^* 和聚合物熔融温度的关系[38]

从表 18.3 可以看出，聚合物对电子束的稳定性很强地依赖于聚合物的热稳定性. Kumar 等给出了几种常见的高分子晶体的临界照射剂量 D^* 和聚合物熔融温度的关系（图 18.38）[38]. 聚合物材料的耐电子束辐照的能力与熔融温度成正比. 一般高分子材料的最大照射剂量在 0.8 C·cm^{-2} 以下[12,13]. 由此限制了高分子材料的高分辨电子显微像的分辨率.

为了从原子或分子水平上研究高分子材料的聚集态结构，人们采用某些减少电子辐照损伤的高分辨电子显微像的拍摄方法，已成功地拍得高分子材料的晶格像. 本文作者以 PEK 为对象，采用最小剂量装置，成功地拍摄了沿〈010〉及〈001〉方向的高分辨晶格像和结构象[29~33].

§18.3.2 聚合物形态结构观察

电子显微镜可将微小物体放大几十万倍甚至上百万倍，可以分辨零点几个纳米的结构，无疑是研究聚合物形态结构的最有力工具. 自 1957 年 A. Keller 等人应用电子显微镜观察到 PE 的单晶体以来，电子显微镜在阐述高分子的聚集态结构本质上作出了重要贡献. 不仅能够给出聚合物结晶体的外形，而且还可以应用高分辨电子显微学，直接观察到一维晶格像和二维结构象，直接给出分子和原子在空间排列的二维投影.

1. 结晶聚合物的形态结构

图 3.8 和图 3.9 是聚乙烯和聚甲醛单晶的电子显微镜照片，都是具有规则几何外形的晶体. 图 3.42 和图 3.29 为稀土顺-1,4-聚丁二烯在 -30℃ 下结晶的片晶和球晶的电子显微镜照片. 可以清楚地看到球晶是由放射形对称排列的片晶组成. 这些结构的形态及生长条件参见第三章.

2. 非晶聚合物的形态

应用电子显微镜对常温下处于非晶态的高聚物如 PS、PC、PET、PVC 等的形态结构研究，在文献中有大量报道，本书第三章作了详细的描述(图 3.84). 稀土顺 1,4-聚丁二烯在室温下为球粒结构. 多数非晶态高聚物具有 60～100Å 的球粒结构. 球粒结构的尺寸随热处理而改变.

3. 多组分聚合物的形态

电镜也是研究高聚物合金、共聚共混物微相结构的有力工具. 图 18.39 是两种都能结晶、但不共晶的高聚物稀土顺-1,4 聚丁二烯及反-1,4-聚丁二烯结晶的电子显微镜照片. 其中长片层为顺-1,4-聚丁二烯片层，而短的白色片层为反-1,4-聚丁二烯结晶. 图 18.40 是稀土顺 1,4-聚丁二烯与 1,2-聚丁二烯共混物得到的两相聚合物，其中，1,2

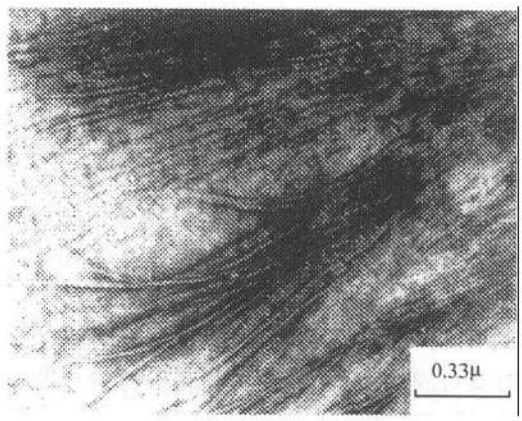


图 18.39 稀土顺-1,4-聚丁二烯及反-1,4-聚丁二烯结晶的电子显微镜照片[45]

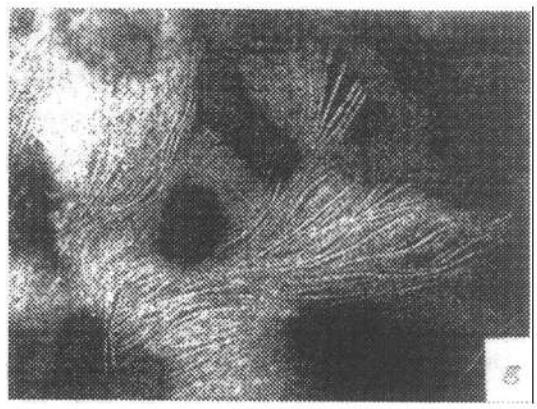


图 18.40 稀土顺-1,4 聚丁二烯与 1,2-聚丁二烯共混物的电子显微镜照片[45]

聚丁二烯中双键在侧链上，OsO_4 染色较容易，为深色区域。而顺-1,4-聚丁二烯中双键在主链上，OsO_4 不易染色，呈浅色的连续相。这个体系在 -30℃ 下顺-1,4-聚丁二烯可以结晶，而 1,2-聚丁二烯不能结晶。在顺-1,4-聚丁二烯的连续相产生片层结构。

图 18.41 是 EPDM/PP 共混型热塑弹性体的扫描电镜照片。白色区域为 PP 的骨架，而黑区域为被溶剂提取 EPDM 橡胶后的孔洞。图 18.42 为玻璃纤维/环氧树脂复合材料断面的 SEM 照片。可清晰地看出玻璃纤维在环氧树脂中的分布。这些材料的电镜研究对加工及结构性能关系研究具有重要意义。

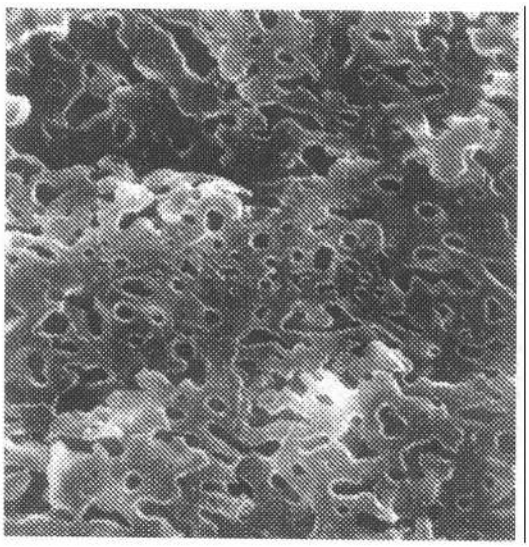


图 18.41 EPDM/PP 共混型热塑弹性体的扫描电镜照片[43]

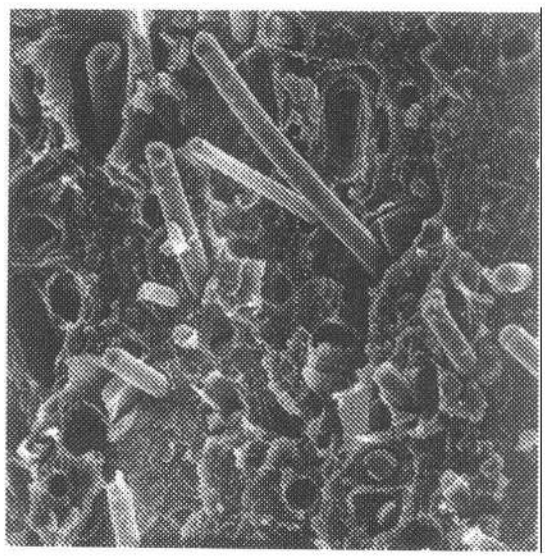


图 18.42 玻璃纤维/环氧树脂复合材料断面的 SEM 照片[6]

§18.3.3 分子量及分子量分布的测定

一般高聚物的分子量及分子量分布的测定主要采用渗透压法、黏度、扩散、光散射及超离心沉降等方法。这些方法对分子量极大的聚合物遇到一定困难，测量的准确度不高。对于分子量极高的样品也可采用电镜法测定。

用电镜法测定处于玻璃态的聚合物的分子量已有文献报道[46]。选择适当比例的良溶剂、沉淀剂为混合溶剂，配制高聚物的极稀溶液，用喷雾的方法，将其分散为微小的雾珠，使每个雾珠中包含一个或不包含大分子，从而得到单分子分散的球粒。如分子量为 5×10^5 的单分子球粒的尺寸约为 100Å 左右，在电镜下极易看到。应用电镜直接测量球粒尺寸，可计算分子量及分子量分布。分子量愈大，观察愈容易，测量误差也愈小。

将水溶性高聚物聚丙烯酰胺溶于水中，得到 0.05% 的水溶液，缓慢加入不同比例正丙醇，用喷雾的方法将稀溶液喷到带有碳加强的支持膜的铜网上。当水与正丙醇的比例为 2:8 时，可得到单分子分散的球粒，如图 18.43 所示。所得照片用带有标尺的测微放大镜测量粒子直径，或用图像处理仪直接测定粒径分布，示于图 18.44。分子量按下式计算：

$$M = 1/6\ N\rho\pi d^3$$

其中，N 为阿佛加德罗常量；ρ 为试样的本体密度；d 为球粒直径。

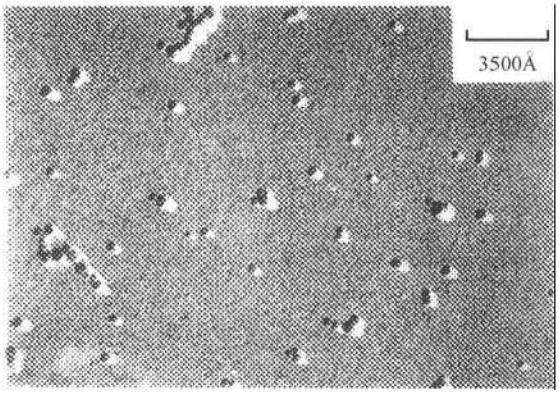


图 18.43 聚丙烯酰胺单分子分散颗粒[46]

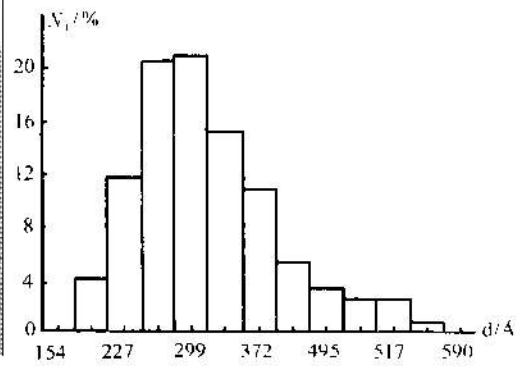


图 18.44 聚丙烯酰胺单分子颗粒的粒径分布[46]

其数均分子量为：

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

重均分子量为：

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

聚丙烯酰胺的数量及重量微分分布曲线示于图 18.45 及图 18.46. 电镜法测定的分子量与黏均分子量相一致. 由于球粒形态随沉淀剂含量、溶液浓度及喷雾方法而变化，因此，首先必须确定所得到的球粒是单分子颗粒，而不是扁平的饼. 这可利用投影角及影长测定出来. 由于制样技术比较复杂，这种方法只能适用于不能用其他方法测定的高分子量试样.

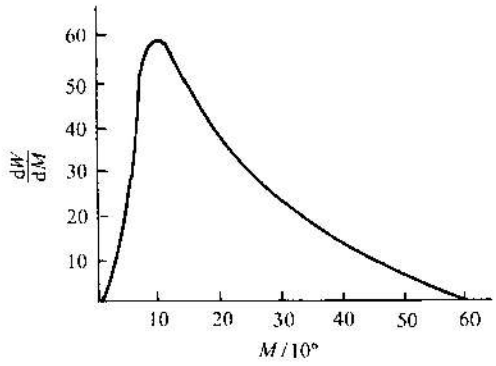


图 18.45 聚丙烯酰胺的数量微分分布曲线[46]

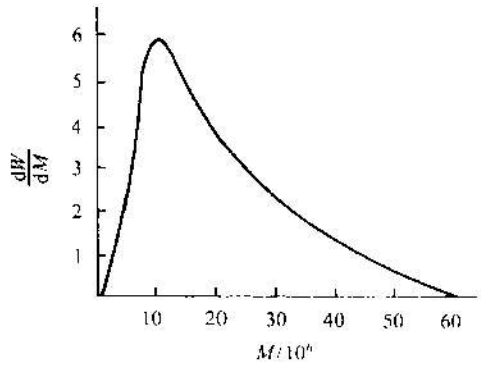


图 18.46 聚丙烯酰胺的重量微分分布曲线[46]

§18.3.4 聚合物的高分辨电子显微学

自 1957 年 A. Keller 等人用电子显微镜及电子衍射技术研究聚乙烯单晶体，提出结晶高聚物的折叠链结构模型以来，人们应用 X 光、红外等多种工具研究高分子的聚集态结构[1-3]，取得了大量结果，具有重要的理论意义. 这些成就无疑是对高分子科学发展的

重要贡献.但这些研究物质结构的方法都是间接的方法,如X射线衍射,给出的是0.1mm大小的单晶中亿万个单胞的平均结构,即按被观察的全部晶胞而平均了的原子配置.

高分辨电子显微学的发展,使晶体结构的直接观测成为现实.自1956年Menter在剑桥观察到酞菁铜的晶格像以来,便发现电子显微像与晶体的晶格或结构之间有一一对应关系.能够直接给出沿晶体某一方向上原子或分子位置的二维投影,从原子和分子水平上研究固体材料的晶体结构,特别是晶体中的局部结构[4].

高分辨电子显微术除直观外,另一特点是能给出晶体中小到几十埃的局部结构.可以观察单个单胞内的原子排列,这比X射线结构分析的体积小10^{14}倍.更重要的是观察对象不一定是周期性结构,如单个空位、位错、层错等晶体缺陷及晶界、畸变等界面都能清晰成像.此外,X射线结构分析记录的是衍射强度,失掉各衍射之间的位相信息,这样就不能直接从衍射强度计算出晶体结构,只能用试解法计算验证.在电镜的成像过程中[4],位相信息基本都保留下来了,从而可以从高分辨像中得出晶体结构的二维投影,粗略地知道单胞中诸原子的位置.随着电子显微术的发展,又拍摄了反映晶体中原子或原子团配置情况的结构象,并且在动态观察中还拍得了单个原子在其点阵平衡位置进行热运动的情景.Cowley应用物理光学发展了电子衍射多片层法计算,Iijima在1971年拍摄出$TiNb_{10}O_{29}$的结构象后,把这种方法应用于结构象的计算.目前关于结构象的模拟计算及图像处理均已发展为完整的理论[14~16].

高分辨透射电子显微术在有机物的聚集态结构研究方面有十分重要的作用,但对于由C、H、O、N等轻元素组成的有机物,高分辨研究存在着像衬度弱及易受辐照损伤等困难,使高分辨像的拍摄十分不容易.目前由于低温设备和最小曝光计量方法的发展,这些困难已得到克服.也可通过图像处理,增强衬度、降低噪音、提高分辨率.现已具备进行高分子材料研究的现时性.

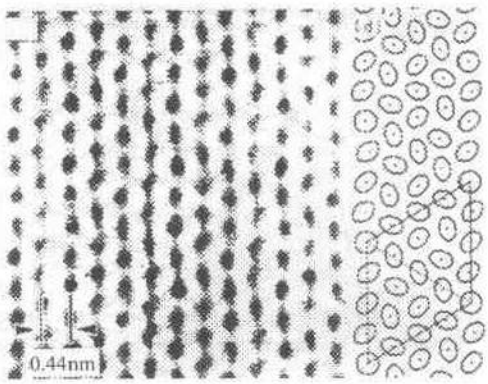


图18.47 PPX的二维结构象[42]

高分辨结构象研究高分子晶体结构的工作在一些实验室已取得了初步的进展.日本京都大学化学研究所Masaki Tsuji等人应用JEM-500型电镜(分辨率0.15nm)拍摄了Poly-(*p*-phenylene therephtalamide)和Poly(*p*-xylene)的一维晶格像,得到了合成高聚物的第一个分子图像.图18.47为PPX的二维结构象.美国麻省大学Thomas E. L.教授研究了Polyparaxylene (18Å), Polyparaphenylene terephthalamide (6.6Å)和Polyparaphenylene benzobisthiazole (12.4Å和5.9Å)的结构[11~19].美国西北大学进行了聚硅氧烷的高分辨电镜研究.

应用高分辨电镜得到高聚物晶体的结构象,可直接观察高聚物大分子的排列.对了解高分子结晶态和液晶态的结构,从原子和分子的水平来研究其物理图像,对解决高聚物凝聚态的基本物理问题具有重要意义.近年来,我们在应用高分辨电子显微术研究刚性链高分子的晶体结构及液晶态结构方面取得了一些结果[29~33].对阐述高分子凝聚态结构提

供了直观的物理图像.本节将以聚芳醚酮(PEK)及古塔胶的单分子链单晶为例,研究其晶体的高分辨像.

1.聚芳醚酮晶体的高分辨像

聚芳醚酮 $\{C_6H_6—CO—C_6H_6—O\}_n$ 是一种具有优异性能的耐热高分子材料.其熔点大约在350℃左右,具有比较耐电子束辐照和结晶度高的特点.1985年,Hay等人应用X射线衍射给出了PEK的晶体结构[8,17],具有与PEEK、PPO和PPS等相似的结构[18,19].PEK分子链具有平面锯齿型的伸展链构象,其中苯环与锯齿平面呈±34°±0.6°.其晶胞为正交晶系,属 P_{bcn} 空间群,晶胞参数为:$a=0.765$nm,$b=0.597$nm,c(分子链方向)$=1.009$nm.

(1)PEK晶体的电子束辐照损伤

图18.48是PEK晶体在电子束辐照不同剂量下,沿〈001〉方向的系列选区电子衍射图.该电子衍射图与PEEK和PPS[32]相似,电子衍射点给出PEK晶体有很好的相关性,样品的尺寸也较大.可以看出,结晶衍射的强度随辐照剂量而降低、最后消失.110衍射为最稳定,其TEPD为0.21C·cm^{-2}.这个数值为PEEK的两倍[26],与PPS[23]相当.把这个数值代入Rose方程,计算极限分辨率为0.26 nm,这个数值小于PEK 110和200反射的晶面间矩0.471nm和0.385nm.所以在室温下,有可能得到PEK的点阵像.

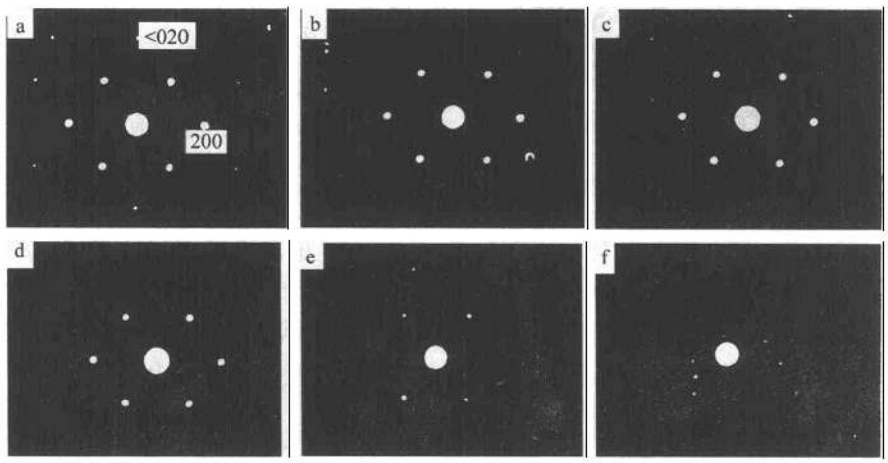


图18.48 PEK晶体在电子束辐照不同剂量下沿〈001〉方向的系列选区电子衍射图[33]

图18.49为PEK晶体(110)、(200)和(020)晶面间距与电子辐照剂量的关系.可以看出,随着辐照剂量的增加,a和b的晶面间距增加.对(110)和(200)衍射的特征剂量为0.17 C·cm^{-2}和0.15C·cm^{-2}.在特征剂量下,晶面间距 d_{110} 和 d_{200} 分别增加4.7%和7.4%.我们所测定的 D^* 值,远远比Kumar所期望的值高[29],类似于PPS,具有较大的耐辐照剂量,是一个耐辐照的高分子.预期可以拍出高质量的高分辨像.

(2)聚芳醚酮晶体的高分辨像

将新鲜云母片放入聚合反应釜中,待反应结束后取出,经乙醇清洗,将聚合物薄膜转移到蒸馏水表面,捞到电镜用铜网上待用.图18.50是PEK单晶体TEM照片.可以看到清晰的叠栅图,这是由于相互倾转一小角度的两层片晶在厚度方向上叠加的结果.

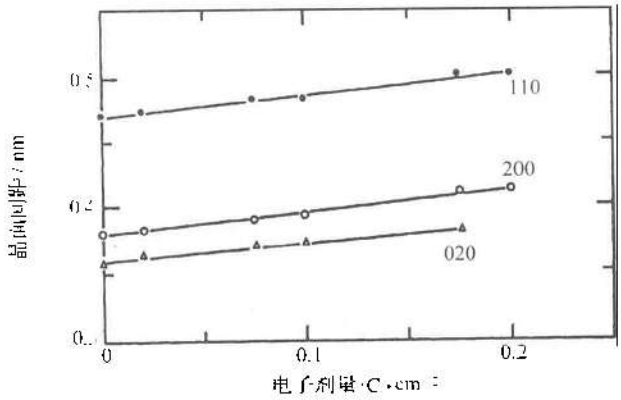


图 18.49　PEK 晶体(110)、(200)和(020)晶面间距与电子辐照剂量的关系[30]

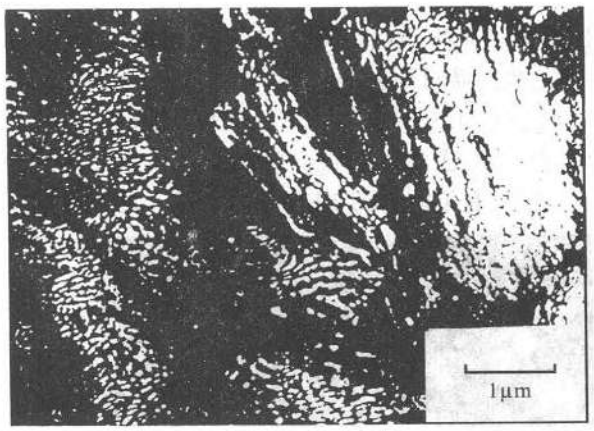


图 18.50　PEK 单晶体的 TEM 照片[30]

聚芳醚铜的高分辨像是在放大倍数为 3×10^5 下拍摄的. 为了尽量减少电子束的辐照损伤,采用 MDS 方法进行拍摄. 首先选取晶体取向较好的薄样品区域,以减少调整晶体取向时间. 把选择好的样品区域位置记录下来并迅速移出电子束斑范围,严格校正物镜像散基本确定欠焦量. 移回记录区域,待样品稳定后拍摄高分辨电子显微像. 图 18.51 是沿〈001〉方向 PEK 晶体的 HREM 照片. 电子束方向与分子链方向平行. 其电子衍射与图 18.48 所示相同. 其中每个黑色斑点对应于一条分子链,两个方向的空间周期为 0.765 ± 0.02nm和 0.597 ± 0.02nm,分别与 (100) 和 (010) 晶面间距相对应. 图 18.52 为 PEK 晶体沿〈010〉方向取向的高分辨像. 左下角所示为其光学衍射图. 照片上相互正交的两个方向空间周期为 0.94 ± 0.02nm 和 0.765 ± 0.02nm,分别与(001)和(100)晶面的间距相对应. 从图中还可以看到由点缺陷引起的晶格畸变.

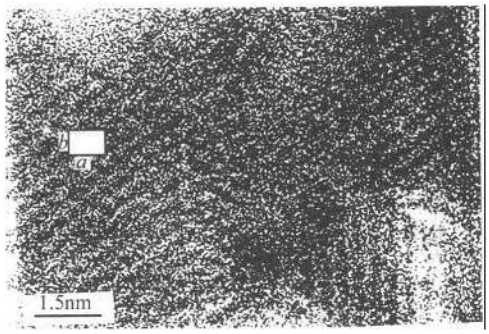


图 18.51　沿 PEK 晶体的〈001〉方向的 HREM 照片[30]

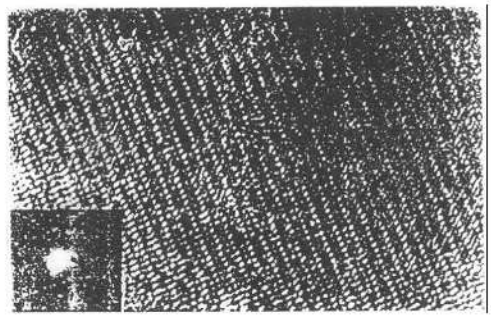


图 18.52　沿 PEK 晶体的〈010〉方向的 HREM 照片[47]

(3)聚芳醚酮晶体模拟像的计算

聚芳醚酮是由碳、氢和氧组成,它们的高分辨像的衬度很低,但是由它们构成的晶体在很大的厚度范围内都满足弱相位体近似条件,因而它们的高分辨像较易解释.由 PEK 晶体的 0,0,0;0,0,2;2,0,0 和 1,1,0 衍射振幅与样品厚度之间的关系可知,随样品厚度的增加,衍射振幅逐渐增强,但它们的比例关系几乎不变.这就是说,样品厚度在一定范围内对其相衬影响不大.按照高分辨像拍摄时的仪器参数,它的最佳欠焦量应满足 Scherzer 条件,我们计算得到欠焦量为 60nm.图 18.53 是 JEM－2000EX 在欠焦量为 60nm 时的衬度传递函数曲线.在这一条件下高分辨像中,0.24nm 以上的细节可以真实地反映其晶体结构,这种高分辨像就是我们通常认为的晶体的结构像.

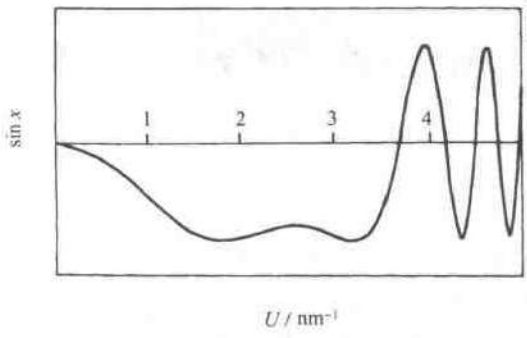


图 18.53 JEM－2000EX 在欠焦量为 60nm 时的衬度传递函数曲线[47]

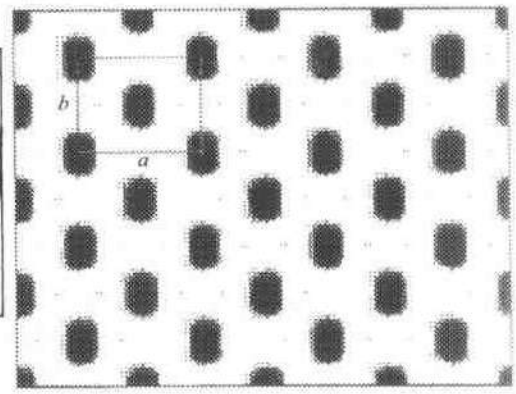


图 18.54 沿 PEK 晶体〈001〉方向计算机模拟的 HREM 像[30]

图 18.54 是利用多片层法弱相位体近似条件[30,31],计算机模拟的沿 PEK 晶体〈001〉方向的 HREM 像,其中每一黑点代表晶体中的一条分子链.图 18.55 是 PEK 晶体沿分子链轴方向投影的结构简图,它与图 18.51 相对应.图 18.56 是沿 PEK 晶体〈010〉方

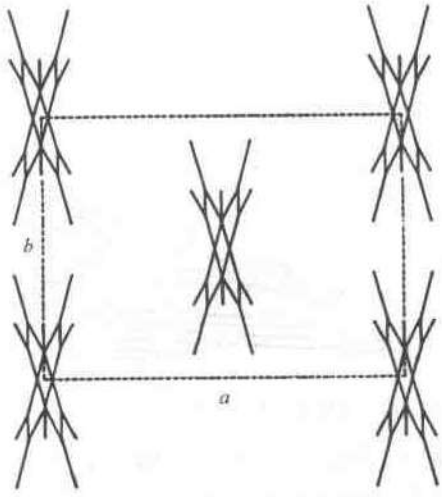


图 18.55 沿 PEK 晶体分子链轴方向投影的结构简图[30]

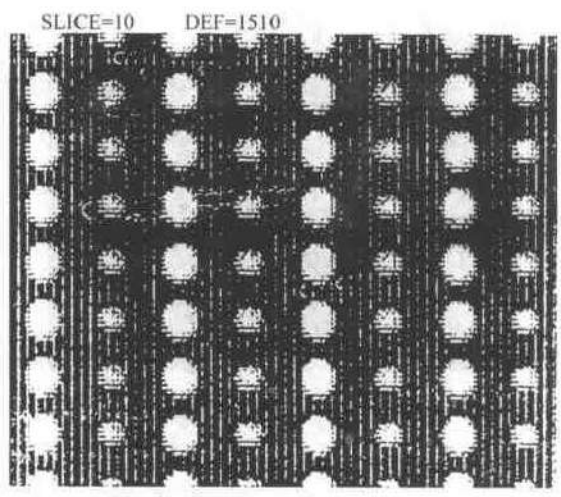


图 18.56 沿 PEK 晶体〈010〉方向的模拟计算 HREM 像[47]

向的模拟像，与图 18.52 的 HREM 像相对应. 图 18.57 是 PEK 分子沿晶体〈010〉方向投影的结构简图. 这些高分辨像不但清晰地显示出 PEK 分子在其晶体中排列规律，而且还给出其他方法很难得到的非周期性结构的排列规律.

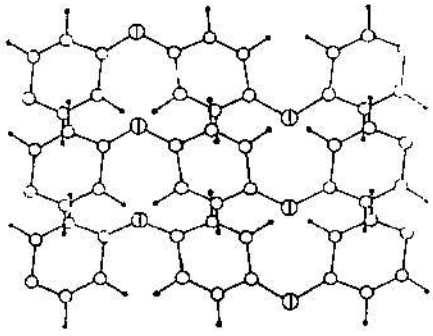


图 18.57 PEK 分子沿晶体〈010〉方向投影的结构简图[47]

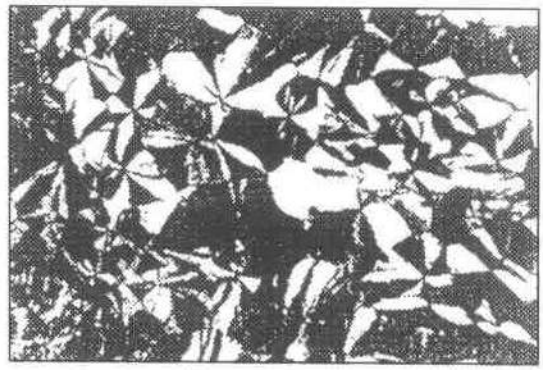


图 18.58 PEK 球晶的偏光显微镜照片[47]

(4)聚芳醚酮球晶的高分辨像

将少量聚芳醚酮粉末样品放在两个载玻片之间加温熔融，然后在 220℃ 下保持 30min，以每小时 20℃ 的速度降至室温，制得不同厚度(20nm～5μm)的样品，待偏光显微镜观察拍照. 经上述处理的薄膜样品分散在乙醇中，捞在带有微栅支持膜的铜网上，待乙醇挥发后，用于高分辨电镜观察. 图 18.58 是 PEK 球晶的偏光显微镜照片，PEK 的球晶虽然具有黑十字的消光特征，但观察不到类似于柔性链高分子球晶中的纤维状片晶，而呈扁形的块状晶片. 其电子显微镜照片(图 18.59)给出，是由纤维状片晶平行排列而成，片晶排列规整伸展，沿球晶的切线方向有裂纹，片晶束由许多相同取向片晶组成. 在偏光显微镜下具有相同消光，说明是具有相同分子取向的块状晶体. 图 18.60 是晶片在球晶中排列的示意图.

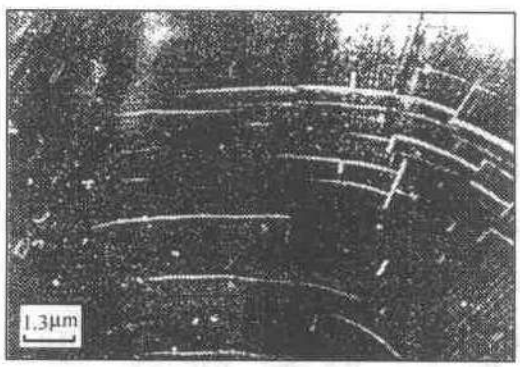


图 18.59 PEK 球晶的电子显微镜照片[47]

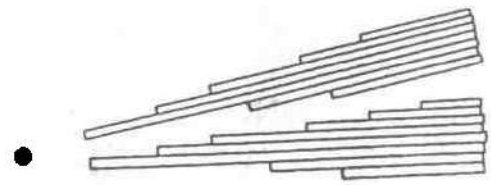


图 18.60 由片晶组成的 PEK 球晶结构模型示意图[47]

图 18.61 是 PEK 球晶的高分辨电子显微像，是沿 PEK 晶体的〈100〉方向拍摄的高分辨晶格像. 图中明显可见间距为 0.596nm 的 (010) 晶面和二倍于 (010) 间距的超结构条纹，有些区域出现了二分之一 (010) 晶面间距的 (020) 晶格条纹区，还有些区域晶格条纹消失. 从晶格的条纹分布情况来看，这些区域是一块完整的晶片，它是由三个取向略有

差别的部分组成.这种现象说明片晶发生了扭曲,扭曲的传播方向为〈001〉.图 18.61 中各像衬相同的区域为片晶扭曲起伏的周期,从图片上测得片晶起伏的周期为 30nm.图 18.62简略地画出这种聚芳醚酮片晶的形态.

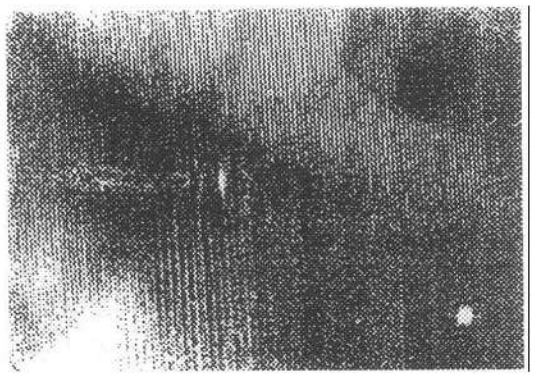


图 18.61 PEK 球晶的高分辨电子显微像(沿 PEK 晶体的〈100〉方向拍摄的高分辨晶格像)[47]

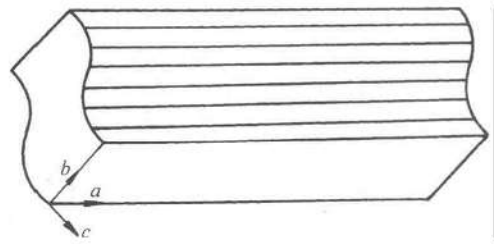


图 18.62 聚芳醚酮球晶中片晶起伏扭曲结构的示意图[47]

(5)聚芳醚酮晶体缺陷

高分子晶体与小分子晶体或原子晶体间的区别在于高分子晶体上的点阵单元不同于小分子,而是长链分子上的一部分,因而导致高分子晶体中缺陷的必然存在.1967 年,Keller 等人用聚对苯乙烯的叠栅图来说明高聚物中晶体缺陷的存在.S. Isoda 等人用高分辨电子显微术直接观察了聚对二甲苯晶体中的缺陷.本工作用高分辨电子显微镜从分子水平上研究了 PEK 晶体中的缺陷.图 18.63 是 PEK 晶体的高分辨结构象,晶格条纹对应(010)晶面.图中两块微晶在〈001〉方向取向相同,微晶间取向差为 58°,晶体非常规整,分子链的排列使得在微晶晶界两侧都处在 bc 平面内,并具有镜面对称构象.这种构象在晶体生长过程中有可能引起缺陷或诱导次级晶体的生长.图中还可以看到晶体缺陷、非晶区和晶区与非晶区的界线.由于聚合物大分子的结构特点决定,一般聚合物晶体的尺寸都比较小,缺陷较多.应用 X 射线等方法对微小的聚合物晶体进行结构分析存在一定的困难.目前,应用高分辨电子显微术、电子衍射技术和计算机分子模拟技术相结合,是研究聚合物晶态和液晶态结构的有效方法.对从分子水平上阐述聚合物的物理图像,具有重要的意义.

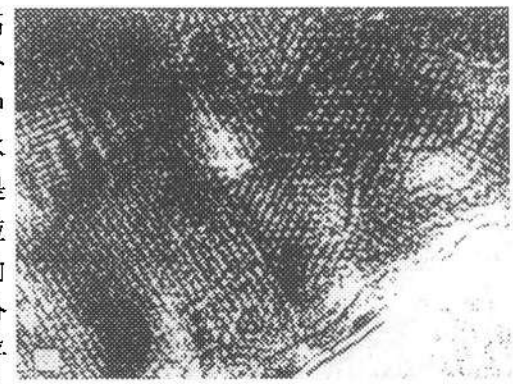


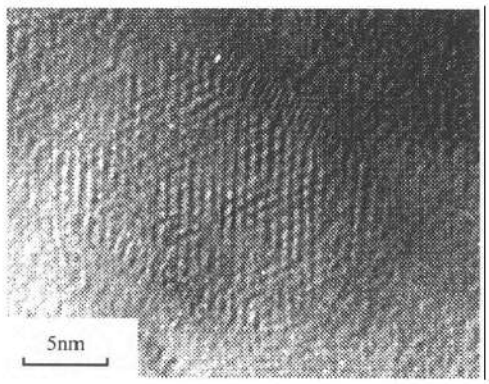
图 18.63 PEK 晶体的高分辨结构象[47]

2.古塔胶单链单晶的高分辨电子显微像

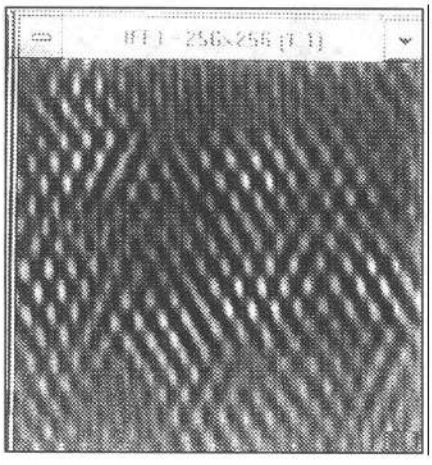
本节介绍应用高分辨电子显微术,首次直接地观察到古塔胶单链单晶中分子排列的物理图像.图 3.60(a)为一个多边形古塔胶单链单晶放大 3000K 时的高分辨像,图 3.60(c)为图 3.60(a)用 Crisp 程序经过滤波处理后的形态照片,图 3.60(b)和图 3.60(d)

分别为这个多边形单链单晶的电子衍射和光学衍射照片.图 3.60(a)中晶体的尺寸约为 20nm,符合单链粒子尺寸要求,晶体具有二维周期性结构,两个方向晶面间距都为 0.60nm、两个方向夹角为 60°,这与电子衍射观察结果一致,该高分辨像为沿晶体〈001〉方向的结构象.晶格在大面积范围内有序,但仍可观察到单晶中有不止一处的 2~3nm 小区域内的缺陷.但缺陷处仍能看到模糊的晶格像,缺陷不影响其周围点阵的有序排列.照片上这些缺陷的产生是由于该部位没有样品或者样品较薄.由于缺陷不影响晶格整体的有序排列,所以单链粒子仍然可以给出很好的单晶的电子衍射.如果把高分辨像放大倍数缩小观察粒子形态(图 3.56),就会看到外形规整,但内部有空洞.在顺-1,4-聚丁二烯单链单晶中也看到这种现象(图 3.55).单链单晶的平均尺寸大约为 15nm,根据该古塔胶单链粒子尺寸,计算出分子量为 2.7×10^6,是单链粒子.

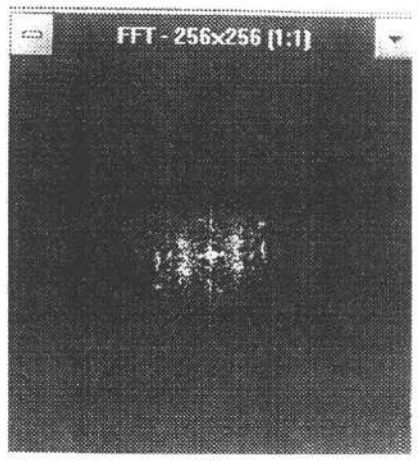
图 18.64 是一个近似四边形古塔胶单链单晶放大 3000K 时的高分辨像.晶体也具有二维周期性结构,其晶面间距与晶面夹角与图 3.60 的结果一致.在图 18.64 中可以看到,在晶体边缘有由更细条纹组成的一维周期性结构,晶面间距为 0.35nm,该晶面间距对应



(a)



(b)



(c)

图 18.64 一个古塔胶单链单晶的高分辨像及衍射图

(a)高分辨像;(b)高分辨像经图像处理放大后的照片;(c)光学衍射图[56]

的衍射指标为(110),这种由细小晶格间距组成的窄的晶面为晶体的另一生长面.晶体中部为二维周期性结构,边缘为一维周期性结构.图 18.65 是一个轮廓清晰的古塔胶寡链单晶(大约由 16 根分子组成)的放大 1500K 时的高分辨像.晶体具有清晰的二维周期性结构,晶面间距为 0.60nm.

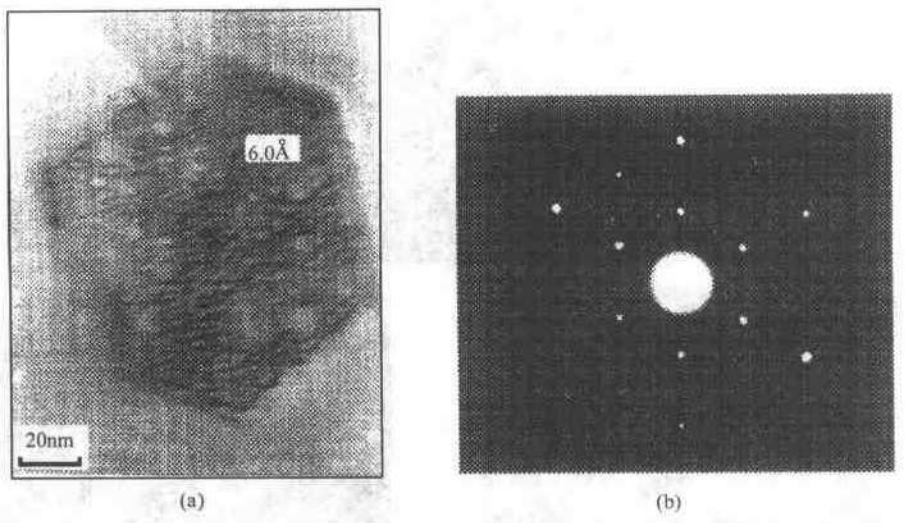


图 18.65 一个轮廓清晰的古塔胶寡链单晶的(a)高分辨像和(b)电子衍射图[57]

δ型古塔胶晶体的高分辨像模拟　通过电子衍射分析,可以确认制得的古塔胶单链单晶属于δ晶型,在下文中(见§18.3.5节),采用微晶倾转电子衍射分析法确定 δ 晶型的晶胞参数,并利用Cerius 2程序,结合实验电子衍射结果,给出单胞内的分子构象,构建合理的δ型古塔胶晶体结构,如图 18.66 和图 18.67 所示.下面以该晶体结构为基础,对δ型古塔胶晶体进行高分辨像的计算机模拟.模拟采用 Cerius 2 程序,进行多片层法高分辨像模拟,模拟条件与实验条件相一致:样品厚度为19.8 nm,加速电压 200kV,图 18.68 为当欠焦量为 -100nm时,模拟的沿〈001〉方向的高分辨像,与实验观测的古塔胶单链单晶的高分辨像基本一致,确认图 3.60 和图 18.64 给出的古塔胶单链单晶的高分辨像的正确性,同时也验证了图 18.66 所给晶体结构的合理性.

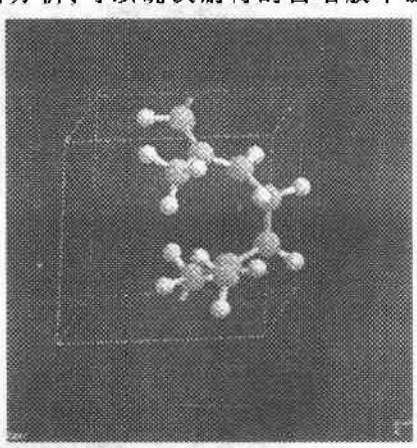


图 18.66 δ型古塔胶单晶中分子在单胞中的排列[57]

§18.3.5 聚合物的晶体结构分析

通常用 X 射线进行直接的单晶体结构解析是一种可靠性极高的经典的晶体结构解析方法.然而对大多数有机或高分子材料来说,不易获得 X 光衍射分析所需的尺寸足够

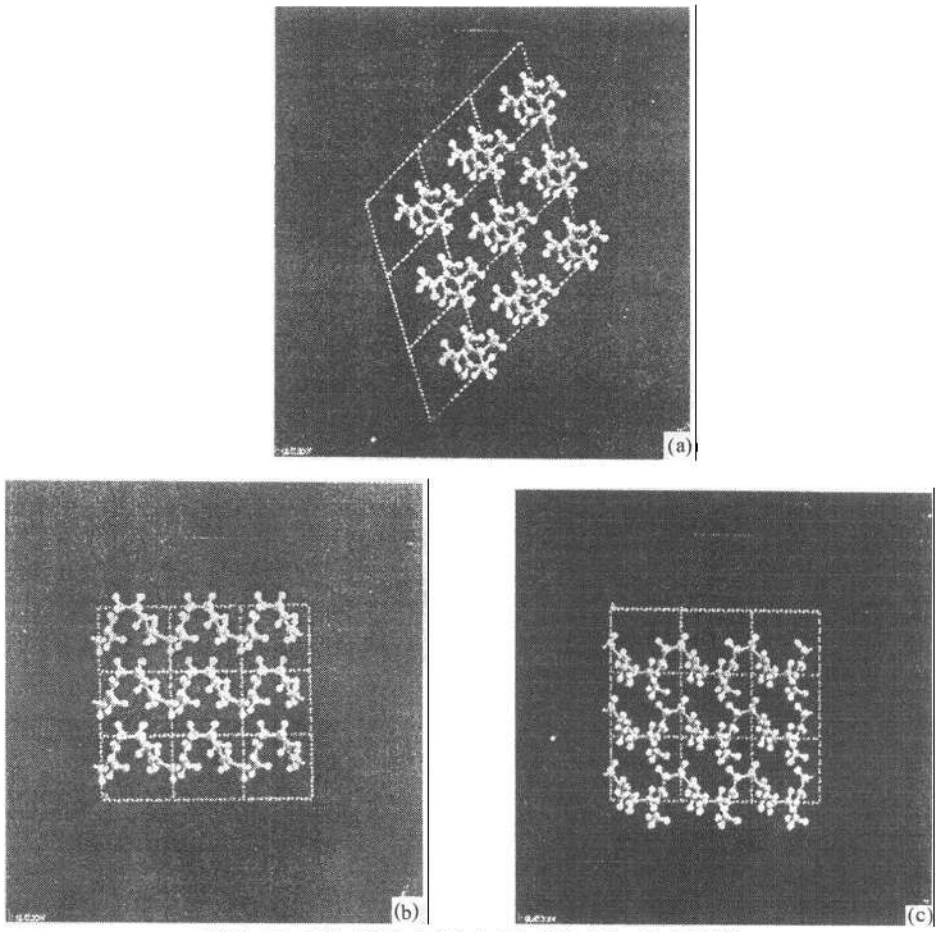


图 18 67　δ型古塔胶单晶中分子在单胞中排列的投影[57]
(a)沿〈001〉方向；(b)沿〈100〉方向；(c)沿〈010〉方向.

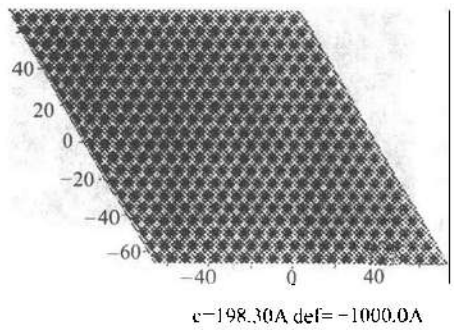


图 18 68　Cerius 2 程序模拟 δ型古塔胶单晶沿[001]方向的高分辨像[57]

大的单晶体.特别对纳米尺寸的高分子单链单晶和寡链单晶体,X 光衍射解析晶体结构已无能为力,而原位倾转电子衍射结构分析是确定聚合物微小晶体结构的一种有效的方法.

微晶原位倾转电子衍射分析是结合选区电子衍射同时进行的.实验中首先选定晶体的一条包含最多衍射点的轴为倾转轴,沿该轴进行倾转,得到试样微小单晶的不同方向的几组衍射图和它们的几何关系,再通过测量和计算,确定样品微单晶的结构参数,构建合理的晶胞.本节将以 δ 晶型古塔胶晶体结构测定为例进行电子衍射分析.

1.原位微晶倾转电子衍射谱

图 18.65(b)为 δ型古塔胶寡链单晶的最常见的电子衍射谱,最内环的六个衍射斑点

的衍射强度相等，具有六次对称排列，表明δ晶在垂直于基片的方向上有一个六次对称轴。为了取得第三维的结构信息，使用倾转样品台，选取具有4个强衍射斑点的一条试样轴，旋转至水平方向(图18.69(a))，再以此试样轴为倾轴进行单晶倾斜，直到转出新的晶带(图18.69(b)～(f))，进行原位微晶倾转晶体结构分析。

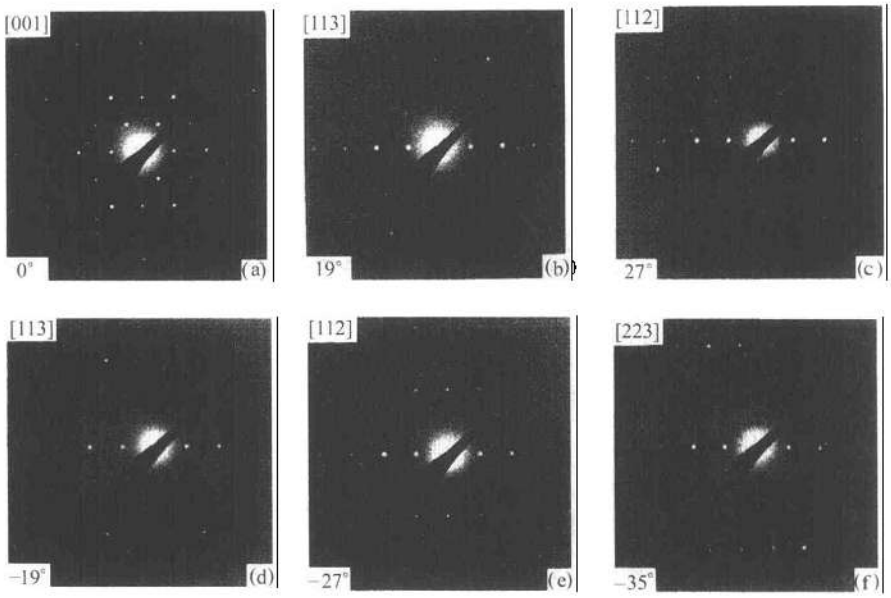
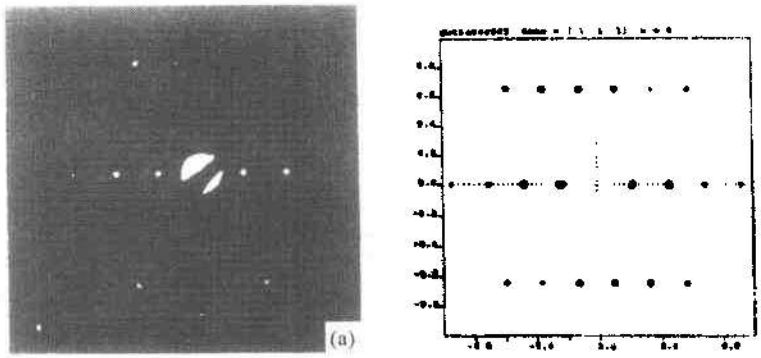


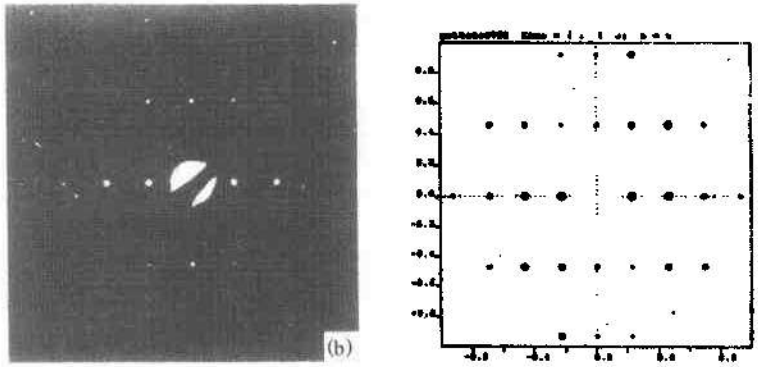
图18.69 系列原位倾转电子衍射图[57]

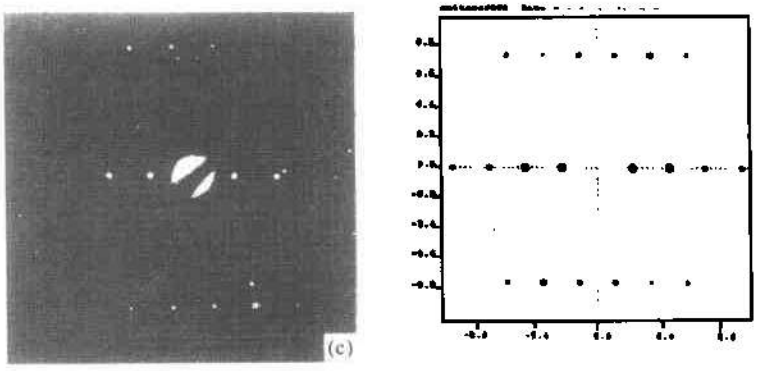
图18.69为δ型古塔胶寡链单晶原位倾转不同角度得到的系列电子衍射图。图18.69(a)为未倾转时的电子衍射谱，倾转19°后，电子衍射谱如图18.69(b)所示，图18.69(c)为倾转27°后出现的新的电子衍射谱。根据三张衍射谱的倾转角度和衍射间距的几何关系，计算得到晶体的晶胞参数列于表18.4。应用所得晶胞参数对衍射谱中各衍射点指标化及晶体的消光规律，给出晶体属六方晶系，空间群为P_6。

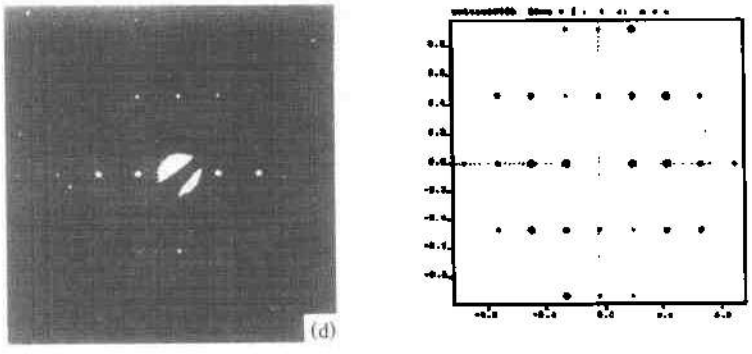
表18.4 古塔胶四种晶型的结构参数[57]

晶型	晶系	晶胞参数	文献
α型 高熔点相	单斜	a 0.798nm; b 0.629nm; c 0.877nm; β 102.0°	6
β型 低熔点相	正交	a 0.778nm; b 1.178nm; c 0.472nm; $\alpha=\beta=\gamma=90°$	5
γ型	单斜	a 0.59nm; b 0.92nm; c 0.79nm; β 94.0°	5
δ型 新晶型	六方	a b 0.695nm; c 0.661nm; α β 90°, γ 120°	55


(a)


(b)


(c)


(d)

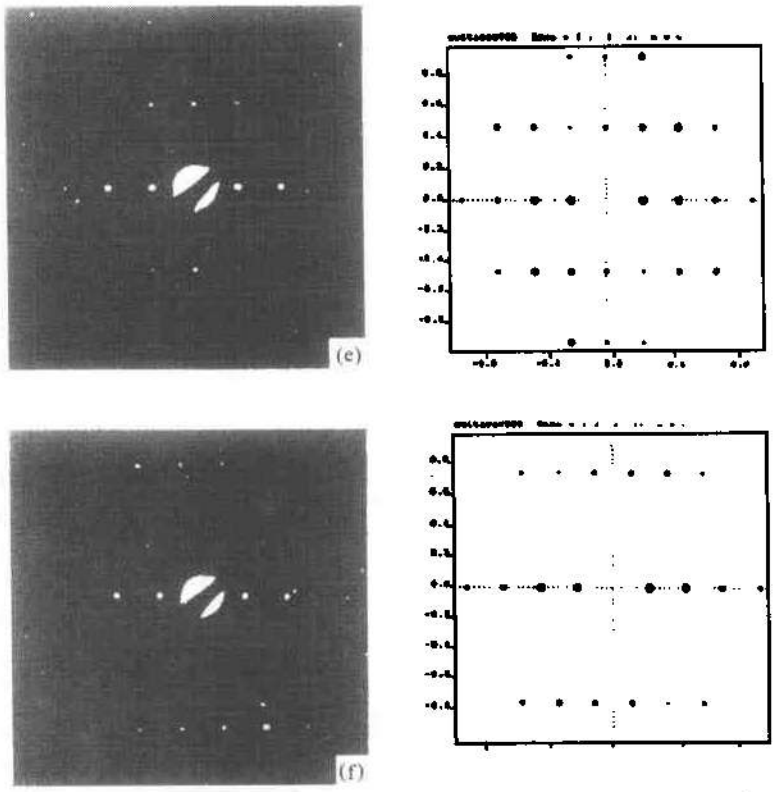
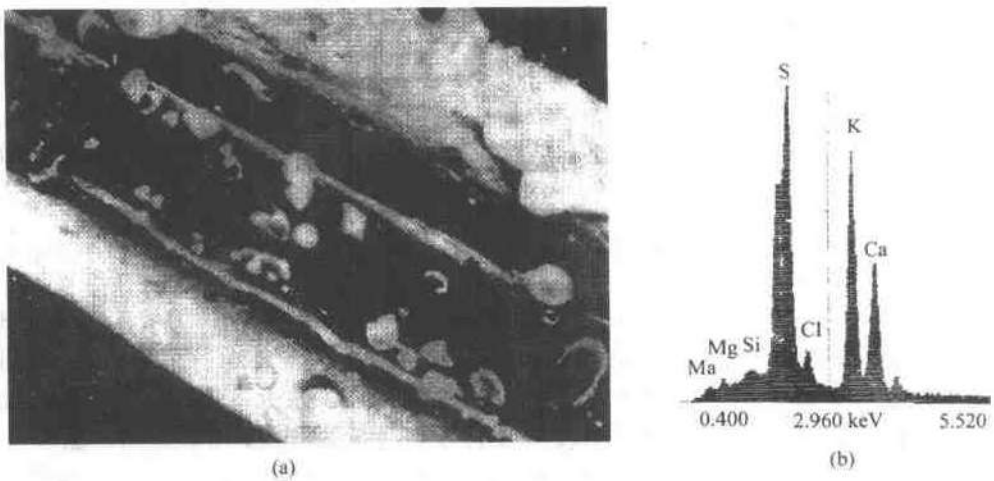


图 19-20 一系列重氏硫铵电子衍射图(左)与计算机模拟的相应晶胞主向单电子衍射图(右)[57]



2. 晶体结构的计算机模拟

通过微晶倾转电子衍射确定了古塔胶六方晶型的晶胞参数，而确定单胞内原子的位置一般采用 X 射线衍射强度分析. 由于 δ 晶型是古塔胶在晶体尺寸很小时才出现的一种晶型，传统的 X 射线衍射强度分析确定单胞内分子排列的方法已不适用，本文用计算机模拟结合电子衍射实验观测构建了单胞内分子可能的排列. 计算机模拟程序为 Cerius 2 程序，给出单胞内的分子排列.

首先采用 Cryatal Building 建立古塔胶单体和晶体结构框架，通过密度计算，一个单胞内含有 2 个分子. 古塔胶(反-1,4-聚异戊二烯)在全反式伸展时链长为 0.5nm，而单胞在 a，b，c 三个方向的长度都远远大于此值，这样每个单胞内的两个链节必须相连，才有可能与相邻单胞内的链节连上，构成高分子. 两个相连的链节在单胞内采取螺旋构象时，能量最低，并且由于分子属于六方晶系，分子链的方向应与 c 轴一致，这样一个单胞内的链节排列就如图 18.66 所示. 一个单胞内包含两个链段，在 c 轴方向相连，以螺旋构象存在，晶体中分子链垂直于基底排列.

3. 电子衍射的模拟计算

根据电子衍射分析得到的 δ 型古塔胶的晶体结构和图 18.66 所示分子在晶体中的排列，利用 Cerius 2 程序进行电子衍射的模拟计算，得到计算机模拟的相应的晶带轴方向的电子衍射图，与实验观测的电子衍射谱很好地相符，如图 18.70 所示. 这样可以确认上述给出的 δ 型古塔胶的晶体结构的正确性.

§18.3.6 聚合物的组成分析

与金属的 X 射线显微分析不同，聚合物的组成元素绝大多数为轻元素，使 X 射线显微分析受到一定的限制. 但只要处理得当，完全可以进行聚合物组成的定性定量分析. 以下仅举几例说明.

1. 芳纶纤维中杂质的化学组成分析

图 18.71(a) 给出了芳纶纤维中杂质粒子的扫描电镜二次电子像. 图 18.71(b)为用 EDS 测定的芳纶纤维中杂质的 X 射线能谱图. 其化学组成含有 Mn、Mg 和 S 等元素.

2. 气体分离膜的电子显微分析

图 18.72(a)为一个具有三层结构的气体分离膜断面的扫描电镜照片. 可以看出由三层组成. 左边是由直径约为 15μm 的 PET 及树脂压制而成的 178μm 厚的不织布；中间为 69μm 厚的聚砜多孔膜，膜孔的尺寸为 0.5～5μm；右边为 33μm 厚的由聚砜和聚硅氧烷共混物组成的较密材料层. 图 18.72(b)、(c)、(d)分别为 S、Si 和 O 元素在同一断面上的 WDS 面扫描照片，可清楚看到三层中均含有氧元素，第二层和第三层含有 S，只有第三层含有 Si 元素.

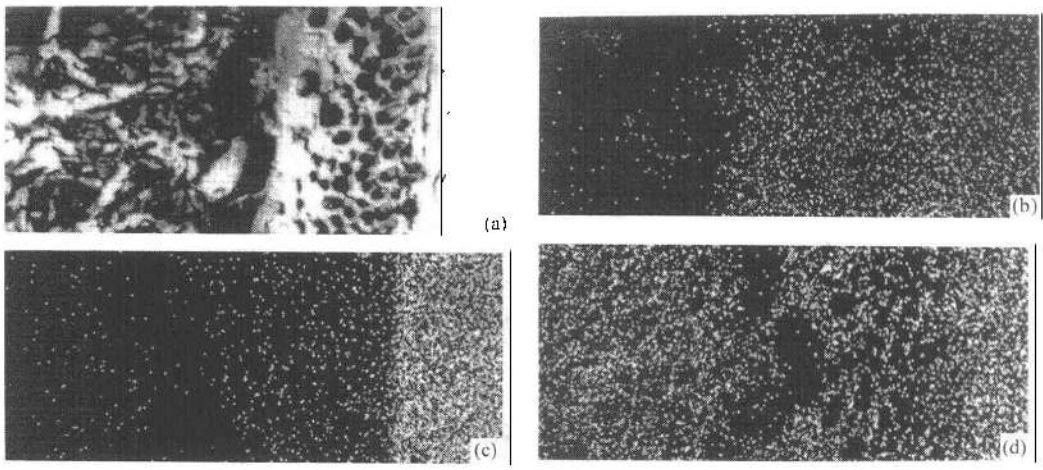


图 18.72 气体分离膜断面的扫描电镜照片[45]
(a)、(b)、(c)、(d)分别为二次电子像和 S、Si、O 的 WDS 面扫描照片

3. 氯化聚乙烯薄膜的 X 射线面分布

图 18.73 给出了氯化聚乙烯薄膜的 X 射线面分布图，图中亮的部分是氯元素的分布，暗的部分是没有被氯化的部分.

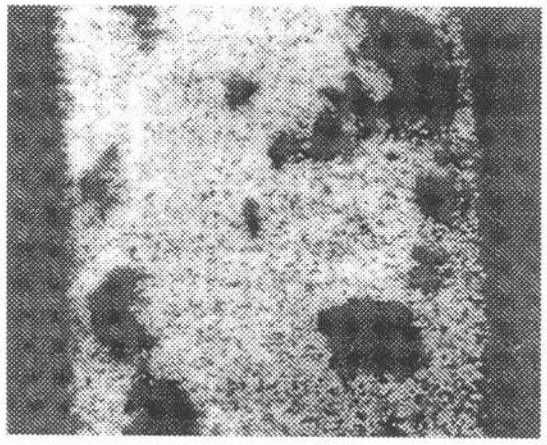


图 18.73 氯化聚乙烯薄膜的 X 射线面分布图[71]

4. GaAsAl 晶体多层结构的高分辨像及组成分析

如果将 EDS 检测器联接到高分辨透射电子显微镜上，则可同时得到高分辨结构象和同一部位的元素组成分析. 图 18.74 为由 H - 8100 高分辨透射电镜拍摄的半导体 GaAs 和 GaAsAl 多层结构(层的厚度约为 5nm)的高分辨像和各层相应的 X 射线能谱图(EDS)，清楚地给出了各层结构的不同.

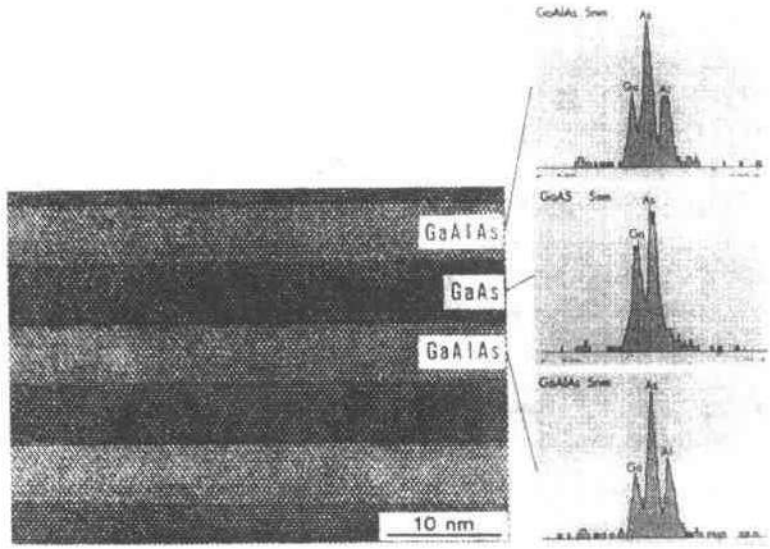


图 18.74　半导体 GaAsAl 多层结构的高分辨像和各层相应的 X 射线能谱图[7]

参 考 文 献

[1] Keller A. Macromol. Chem., 1959, 34: 1～18

[2] Geil P H. Polymer Single Crystals. Wiley Interscience, 1963

[3] Bassett D C. Principles of Polymer Morphology, Cambridge: Combridge University Press, 1981

[4] 郭可信,叶恒强. 高分辨电子显微学——在固体科学中的应用. 北京:科学出版社, 1985

[5] 张权,聚合物显微学.北京:化学工业出版社, 1993

[6] 日本电子,内部资料之一

[7] 日本电子,内部资料之二

[8] Wunderlich B. Macromolecular Physics, Volume 1, Crystal Structure, Morphology, Defects. Academic Press, 1973

[9] Wunderlich B. Macromolecular Physics, Volume 2. Crystal Nucleation, Growth, Annealing. Academic Press, 1976

[10] Kay Desmond. Techniques for Electron Microscopy, Oxford: Bleckwell Scientific Publications, 1961

[11] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990

[12] 郭可信. 电子显微学报,1982, 1(2): 1～5

[13] 陈梦滴. 金属物理研究方法(2).北京:冶金工业出版社, 1982

[14] Cowley J M and Moodie. Acta Cryst., 1957, 10 : 609～619

[15] Scherzer O. J. Appl. Phys., 1949, 20: 20～29

[16] Cowley J M and Iijima. Phys. Today, 1977, 30: 32～36

[17] Hay J N, Kemmish D J, Langford J I and Rae A I M. Polym. Commun., 1985, 26: 283～287

[18] Boon J and Mager E P. Macromol. Chem., 1969, 126: 130～136

[19] Tabor B J, Magre E P and Boon J J. Eur. Polym. J., 1971, 7: 1127～1128

[20] Tsuji M, Isoda S, Ohard N, Kawaguchi A and Katayama K. Polymer, 1982,23: 1568～1574

[21] Katayama K, Isoda S, Tsuji M, Ohara M and Kawaguchi A. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1984, 262 (3): 198～207

[22] Kawaguchi A, Isoda S, Petermann J and Katayama K. Colloid and Polymer Sci., 1984, 262: 429～434

[23] Uemura A, Isoda S, Tsuji M, Ohara H, Kawaguchi A and Katayama K. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1986, 64 (2): 66～69

[24] Isoda S, Tsuji M, Ohara M, Kawaguchi A and Katayama K. Macromol. Chem. Rapid. Commun., 1983, (4): 141～143
[25] Lovinger A J and Davis D D. J. Appl. Phys., 1985, 58: 2843～2853
[26] Tsuji M, Kawamura H, Kawaguchi A and Katayama K. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1989, 67: 77～79
[27] Uemura A, Isoda S, Tsuji M, Ohara M, Kawaguchi A and Katayama K. Bull Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1986, 64: 66～72
[28] Kawamura H, Tsuji M, Kawaguchi A and Katayama K. Bult. Inst. Chem. Res ,Kyoto Univ., 1990, 68: 41～44
[29] Yang D H, Zhou E L, Ge L H and Gin X M. Chinese Sci. Bull , 1989, 34: 1005～1007
[30] Yan D H, Zhou E L, Tsuji Masaki and Kawaguchi Akiyoshi. Bull. Inst. Chem Res., Kyoto Univ., 1992, 70: 6～12
[31] 阎东航,葛辽海, 金晓明, 周恩乐. 科学通报,1988, (9): 671～672
[32] 阎东航,周恩乐. 科学通报,1988, (6): 479～480
[33] 阎东航,周恩乐. 电子显微学报,1988, (3): 252～253
[34] Dobb HG, H. Hindeleh A, Johnson D J and Saville BP. Nature, 1975, 253: 189～190
[35] Hinter J R, Shimamura K and Thomas E L. J. Mater. Sci., 1981, 16: 3303 - 3318
[36] Kuo I A and Glaeser R M. Ultramicrosc., 1975, (1): 53 ～59
[37] Glaeser R M Proc. 3-rd Int. Conf. HVEM, Oxford: p.370, 1974
[38] Kumar S and Adams W W. Polymer, 1990, 31: 15～20
[39] Ishizuka K and Uyeda N. Acta Cryst., 1977, A33: 740 ～749
[40] Ishizuka K. Manual of Multislice and Image-Simulation Programs
[41] Keller A. Marphologie und kristallstrultur, Kollidzeitschrift und zeitschrift fur Polymere, 1969, Band 231, Heftl～2: 381～417
[42] Tsuji M. Electron Microscopy in Volume 1 of Comprehensive Polymer Science, G. Allen; J. C. Bevington Eds. ; Printed in Great Britain by A. Wheaton & Co. Ltd., Exeter, 1989
[43] 殷敬华,周恩乐,金桂萍,纪峰,黄葆同. 中国科学(B辑) 1986, (4): 359～365
[44] 金桂萍,周恩乐,章婉君,邵永仁,葛辽海. 化学通报,1982, 28 (3): 28～31
[45] 周恩乐. 内部资料
[46] 周恩乐,李虹. 高分子学报,1987, 6 (12): 443～448
[47] 周恩乐,阎东航. 高分子科学近代论题(第2章). 上海:复旦大学出版社,1998
[48] Bu H S, Shi S, Chen E, Hu H, Zhang Z, Wunderlich B. J. Macromol Sci Phys., 1996, B35 (5): 731～747
[49] Qian R. in Comprehensive Polymer Science, 2nd Supplement (Ed. Allen G., Aggarwal G S L, Russo S), Oxford: Elsevier Sci, 541, 1992
[50] Bu H S, Cao J, Zhang Z, Wunderlich B. J. Polym. Sci. Polym. Phys., Ed, 1998, 36: 105 - 109
[51] Bu H. S, Chen E, Wunderlich B, et al. J Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, 1994, 32: 1355～1357
[52] 陈尔强, 许胜勇, 卜海山. 高分子学报, 1995 (1): 41～48
[53] Richardson M J. Proc. Royal. Society, 1964, 279: 50 ～61
[54] Liu L, Li H, Jiang Z, Zhou E, Qian R. Macromol. Rapid Commu., 1993, (14): 747～755
[55] 苏峰育博士论文, 1997
[56] Liu L, Su F, Zhu H, Li H, Zhou E, Tan R, Qian R. J. Macromol. Sci. Phys., B, 1997, 36: 195 ～203
[57] Su F, Liu L, Zhou E, Qian R, Polymer, 1998, 39 (21): 5053～5057
[58] Su F, Yan D, Liu L, Luo J, Zhou E, Qian R, Polymer, 1998, 39 (22): 5379～5385
[59] 杨小牛,孔晓华,葛辽海,孙桂芬,周恩乐. 电子显微学报, 1998, 17(5): 635 - 636
[60] Fischer D. Proc. Phys. Soc., 1953, 66: 7～16
[61] 姚俊恩. 电子显微学报,1982, 1 (1): 1～5
[62] 郭可信,叶恒强,吴玉琨. 电子衍射在晶体学中的应用 北京:科学出版社

(周恩乐)

第十九章　热分析在高聚物研究中的应用

§19.1　绪　　论

热分析(TA)是一门多学科通用的分析测试技术，其主要优点有：(1)样品可在很宽的温度范围内进行研究并可使用各种温度程序，如不同的升、降温速率等；(2)样品的物理形态无特殊要求，固态、液态或凝胶等均可；(3)需要的样品量很少(0.1μg~10mg)；(4)样品所处的气氛可标准化；(5)完成实验的时间范围很宽，可从几分钟到几小时；(6)仪器灵敏度高，仪器的价格合理；(7)获取的信息多样.

§19.1.1　热分析的定义与分类

目前得到普遍认可的热分析的定义为[1]：热分析是在规定的气氛中测量样品的性质随时间或温度的变化、并且样品的温度是程序控制的一类技术.该定义是国际热分析协会(ICTA)(1992年更名为国际热分析和量热学协会(ICTAC))于1977年提出的，已被国际纯粹和应用化学委员会(IUPAC)和美国材料试验学会(ASTM)相继接受.定义中样品的"性质"包括质量变化、转变与相变、热焓与比热的变化、结晶、熔融、吸附、尺寸改变、机械性质以及光、声、电、磁学性质等.

热分析方法按测量的性质可分为11类，如表19.1所示.

表19.1　主要的热分析方法

性　质	技　术	缩　写
质量	热重分析法	TG或TGA
表观质量	热磁分析法	TM
挥发性	释放气体检测	EGD
	释放气体分析	EGA
	热解吸	
放射性衰变	放射热分析	ETA
温度	差示热分析	DTA
热或热流	示差扫描量热法	DSC
尺寸	热膨胀法	TD
力学性质	热机械分析	TMA
	动态力学分析	DMA,DMTA
声学性质	热声法(发射)	TS
	热声法(速度)	
电学性质	热电法(电阻)	DETA,DEA
	(电压)	
	(电流)	
	(介电)	
光学性质	热光法(光谱学)	TPA
	热发光(发射)	
	热显微法(结构)	
	热微粒分析	

§19.1.2 热分析技术发展简史

最早发明和得到应用的热分析技术是热重法.公元前2500年,古埃及人留下的壁画中就有火与天平的图案.14世纪时,欧洲人将热重法原理用于黄金的冶炼.1780年,英国人(Higgins)在研究石灰黏结剂时用天平测量了试样受热时产生的重量变化.1786年,Wedgwood测得了黏土加热到暗红时(500--600℃)的失重曲线.1915年,日本人本光多太郎制作了第一台热天平,并使用了"热天平"(thermobalance)这一名词."热分析"这一术语是1905年德国人Tammann在《应用与无机化学学报》(*Praktische und Inorganische Chemie*)上发表的论文中首次提出的,后来被科学界所接受.第一台商品化的热天平是1945年在Chevenard等工作的基础上设计和制作的.Erdey、Garn、Gallagher和Schrey等为当代热天平的研制和商品化作出了杰出的贡献.Cahn和Schultz于1963年将电子天平引入现代自动热天平中,使仪器的灵敏度达到0.1μg,质量变化的精确度达到10^{-5}.目前商品化的热天平有美国TA、Mettler和Perkin-Elmer等公司推出的系列产品.

欧洲人在19世纪末采用热电偶、电阻温度计和光学高温计建立了精确的温度测量方法.例如,法国人LeChatelier于1887年第一次用热电偶测温方法,研究了黏土加热时其加热速度dT_s/dt随时间t的变化.1889年,Roberts-Austin采用差示热电偶和参比物首次获得了电解铁的DTA曲线.20世纪初,人们在参比物中放入第二个热电偶,从而测得了样品和参比物间的温差ΔT.Saladin用照相法直接记录ΔT随T_S的变化,Kurnakov于1904年发明了转鼓式照相记录仪,制作了初始的DTA仪器.此后40年间,DTA仪器主要用于研究陶瓷、土壤和地质,并逐步得到了完善和改进.1951年,Stone在DTA仪器中引入可控的动态气氛,1955年,Boersma对热电偶的插入方式作了改进,避免了样品与热电偶间可能的化学反应.迄今为止,现代商品化的DTA仪都采用了以上方法.

20世纪60年代,美国Perkin-Elmer公司采用Watson和O'Neill等人提出的示差扫描量热法的原理及设计方案,研制了功率补偿型示差扫描量热仪(DSC).由于DSC能在全量程范围内给出准确的热量变化、定量性和重复性好,因此得到了迅速发展.Dupont,Mettler和其他一些热分析仪器制造公司相继开发了有自己特色的热流型DSC仪,如du Pont 910DSC和Mettler DSC20和30等.

20世纪40年代以前,热分析仪主要是手动操作,目测数据,测量时间长,劳动强度大.50年代,由于电子工业的迅速发展,自动控制与自动记录技术开始大量用于热分析仪中,但是商品仪器的体积仍较大.60年代,由于石油化工和合成材料的迅速发展,科学研究和工业分析对热分析仪的要求越来越大.可控硅和集成电路的出现和应用,使热分析仪小型化成为可能.到了70年代和80年代,随着热分析技术应用领域的进一步扩展和热分析技术的不断进步,涌现出许多新的热分析方法和仪器.此外,由于计算机在热分析仪中的广泛应用,使数据处理更为方便和简捷,大大节省了人力,并避免了人为因素引入的误差,提高了测试精度;同时还实现了通过程序控温来控制整个实验过程,并进行多参数实验的分时处理,以及实验数据、热谱图和标准热谱图的存储和检索等.当前,热分析仪的发展趋势仍是向自动化、高性能、微型化和联用技术的方向发展.

§19.1.3 热分析技术的应用领域

19世纪末20世纪初,热分析方法主要用于研究黏土、矿物、金属等.多年来,地质、冶

金和陶瓷专家应用热分析技术进行物质鉴定和研究材料的相变和高温反应等.20 世纪中期以后,热分析技术的应用逐渐扩展到无机化合物、络合物、有机化合物和高分子化合物等领域.近年来,在生物大分子领域,热分析技术的应用越来越广泛,如用于研究生物膜的结构及蛋白质的形态变化等.

热分析方法在高聚物中的应用领域概括如下:

—— 高聚物的热分解或裂解行为

—— 新型或未知高聚物的鉴别

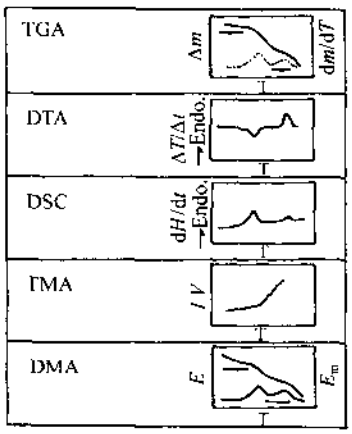


图 19.1 常用的热分析方法及其对应的热谱图

—— 释放挥发物的固态反应

—— 聚合物的吸水性和脱水性

—— 聚合物的热氧化降解

—— 释放挥发物的反应动力学研究

—— 聚合物中水、挥发分和灰分的定量

—— 吸附和解离曲线

—— 聚合物的熔融温度和熔融热焓

—— 结晶温度、结晶速率和结晶度的测定

—— 玻璃化转变现象

—— 共聚物和共混物的分析

在高聚物的分析、测试和表征中常用的热分析方法有热重法(TG)、差热分析(DTA)、示差扫描量热法(DSC)、热机械分析(TMA)和动态力学分析法(DMA),其相应的热谱图如图 19.1 所示[2].

§19.2 差热分析法

§19.2.1 原理

差热分析(DTA)是在程序控温下测量试样与参比物之间的温差与温度关系的一类技术.差热分析所依据的原理如图 19.2 所示.

试样和参比物分别放在加热炉内相应的杯中.当炉子按某一程序升温或降温时,测温

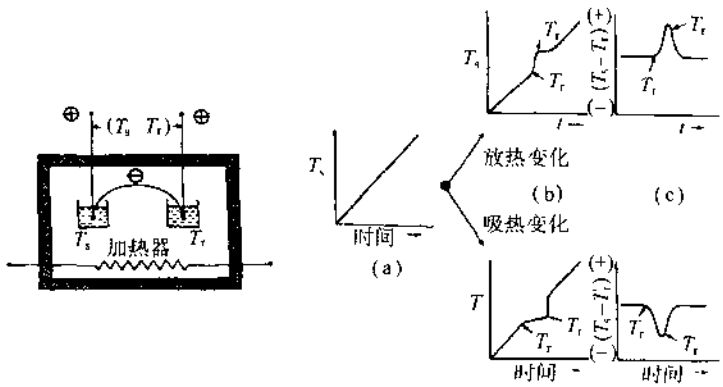


图 19.2 差热分析(DTA)原理图

热电偶测得参比物的温度 T_r，并输入计算机，并由计算机进行控制．差值热电偶测得试样和参比物之间的温差 ΔT，经放大后输入到计算机，最后由绘图仪绘出 DTA 热谱图．

选用的参比物在测量温度范围内必须是惰性的，通常选用 Al_2O_3．在试验过程中，若试样受热产生熔融、脱水、分解或相转变时，将出现吸热效应，试样温度的上升将滞后于参比物，试样和参比物间产生温差，在 DTA 热谱图上出现"低谷"．如试样发生结晶、氧化等现象时，将产生放热效应，试样的温度高于参比物，在 DTA 曲线上则出现"高峰"．

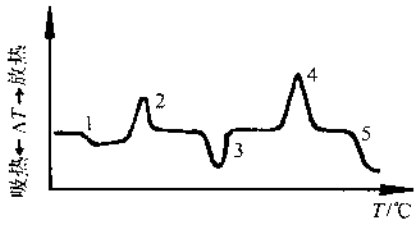


图 19.3　典型 DTA 热谱图的解析

四种常见的 DTA 热谱图如图 19.3．图中：

1 与样品的二级转变有关，如聚合物的玻璃化转变；

2 为放热峰，表征样品的冷结晶现象；

3 是吸热峰，是样品发生熔融、脱水等物理过程引起的；

4 表示由氧化、交联、固化等过程引起的热效应；

5 代表由分解等过程引起的热效应．

§19.2.2　DTA 曲线方程

在差热分析试验中，试样产生的热效应 Gray 提出用下列方程进行定量计算[3]：

$$dQ/dt = KA(dT/dt) \tag{19.1}$$

$$dQ_s/dt = KA[(T_s - T_h)/\Delta x] \tag{19.2}$$

$$dQ_r/dt = K'A'[(T_r - T_h)/\Delta x'] \tag{19.3}$$

$$KA/\Delta x = K'A'/\Delta x' = 1/R \tag{19.4}$$

$$d(Q_s - Q_r)/dt = (T_s - T_r)/R = \Delta T/R \tag{19.5}$$

式中，Q 为热量；T 为温度；K 是导热率；A 是一常数；R 为仪器常数；x 表示试样厚度；角标 s、r、和 h 分别表示试样、参比物、受热器．

Gray 提出了 DTA 曲线的理论表达式．假定热分析池包括样品、样品容器和具有一定热阻(R)的热通路，样品和样品容器的温度为 T_s，热源温度为 T_p，热能以速度 dQ/dt 通过热通路流向样品或从样品流出．同时假设：

(1)样品温度 T_s 是均匀的，而且等于容器温度；

(2)样品和容器的总热容 C_s 与可控热阻 R 在所研究的温度范围内是常数；

(3)单位时间内样品放出的热量为正，而吸收的热量为负，用 $\perp dH/dt$ 表示．

在 DTA 装置中，对参比池来说其 $dH/dt = 0$，那么样品放出热量的瞬间速度可用下列方程表示：

$$R\left(\frac{dH}{dt}\right) = (T_s - T_r) + R(C_s \quad C_r)\left(\frac{dT_r}{dt}\right) + RC_s\frac{d(T_s - T_r)}{dt} \tag{19.6}$$

从方程(19.6)可以看到，在任一时刻，$R\left(\frac{dH}{dt}\right)$ 可看作下述三项之和：

第 1 项：$T_s - T_r$ 为记录曲线的温差；

第 2 项：$R(C_s - C_r)\left(\frac{dT_r}{dt}\right)$ 为基线的零水平偏移；

第 3 项：$RC_s \dfrac{d(T_c - T_s)}{dt}$ 为曲线在任一点上的斜率乘以系统的时间常数 RC_s.

因此，知道 RC_s 就可绘制出曲线，直接反映样品的瞬间热行为.

§19.2.3 影响 DTA 热谱图的因素

1. 升温速率

提高升温速率，会使体系反应的起始温度、峰顶温度和终止温度升高. 升温速度越快，反应滞后越显著，并将反应推向高温区以更快的速度进行，使 DTA 热谱图中的峰幅变窄、峰变高. 对于多阶反应，慢速升温有利于各阶段反应的相互分离，使 DTA 曲线呈分离的多重峰. 同时，升温速度还影响试样内各部位的温度分布.

2. 样品特性及装填

(1) 试样用量

DTA 曲线的峰面积 A 与反应物的质量 m 和反应(或转变)的热效应 ΔH 有关[4]：

$$A = \frac{Gm\Delta H}{K} \tag{19.7}$$

式中，G 为校正因子；K 为导热系数.

试样用量增加，固然能使峰变大，但同时使峰之间的分辨率相应降低. 因此要根据试样特性，选用适量样品.

(2)试样粒度

粒度较细的试样比表面积大，反应进行得较快，与粒度较大的样品相比其 DTA 曲线峰值温度会有所降低. 另外不同粒度的试样，其热传导会有一定差异，也会影响 DTA 曲线的形状.

(3)试样装填紧密程度的影响

试样装填的紧密程度直接影响试样内部的热传导、试样与坩埚间的热阻以及分解产物的排除，从而对 DTA 曲线产生影响.

此外试样的形态、热传导率和热历史等也会影响实验曲线的形状和位置. 因此，对于同一系列试样，每次实验要尽量保持相同的实验条件，以取得可比的实验结果.

3. 洗气种类和流速

对于同类试样来说，选择的洗气是惰性气体还是反应性气体，所得到的实验结果完全不同. 常用惰性气体有 He、N_2、Ar 等，氧化性气体有空气、O_2，还原性气体有 H_2、CO 等. 洗气的流速主要影响反应温度、测温精度以及曲线基线等.

§19.2.4 DTA 仪器的标定

为了得到准确的实验结果，必须在试验前对所使用的 DTA 仪用两种不同的标准物进行标定. 试验温度必须在标定的温度范围之内，用于 DTA 仪进行温度标定的标准物如表 19.2.

§19.2.5 差热分析的应用领域

差热分析仪的主要优点是可用于测量样品在高温下的热性质. 一般 DTA 仪的工作温

度可达1500℃，超高温DTA的炉温可达2400℃．DTA仪的结构比较简单，与DSC等热分析仪相比，价格比较便宜．DTA仪主要用于研究金属、陶瓷等无机材料的热性质．

与DSC相比，DTA的分辨率较低，测量的温度和热焓等参数的精确度不如DSC高，试样用量也比较大．因此，在研究高聚物的热性质时，DTA的应用不如DSC广泛．

表 19.2　热焓标定物质的熔点与熔融焓[5]

元素或化合物的名称	熔点 /℃	熔融焓 /J·g^{-1}	元素或化合物的名称	熔点 /℃	熔化焓 /J·g^{-1}
联苯	69.26	120.41	铅	327.5	22.6
萘	80.3	149.0	锌	419.5	113.0
苯甲酸	122.4	148.0	铝	660.2	396.0
铟	156.6	28.5	银	690.8	105.0
锡	231.9	60.7	金	1063.8	62.8

§19.3　示差扫描量热法

§19.3.1　原理

示差扫描量热法(DSC)是在程序控温下测量输入样品和参比物的功率差与温度关系的一类技术．记录的热谱图称之为DSC曲线，其纵坐标是试样与参比物的功率差dH/dt，也称作热流率，单位为毫瓦(mW)，横坐标为温度(T)或时间(t)．

根据测量方式的不同，DSC可分为两类：一类是"功率补偿型"，美国Perkin-Elmer、日本理学电机和岛津等公司生产的热分析仪均采用该方法；另一类是"热流型"，为美国TA和Mettler等公司所采用．

功率补偿型DSC仪用两个炉子分别对样品和参比物进行内加热，并采用铂电阻温度计测量炉温．如图19.4所示，当样品在程序升温(或降温)过程中产生吸热或放热的热效

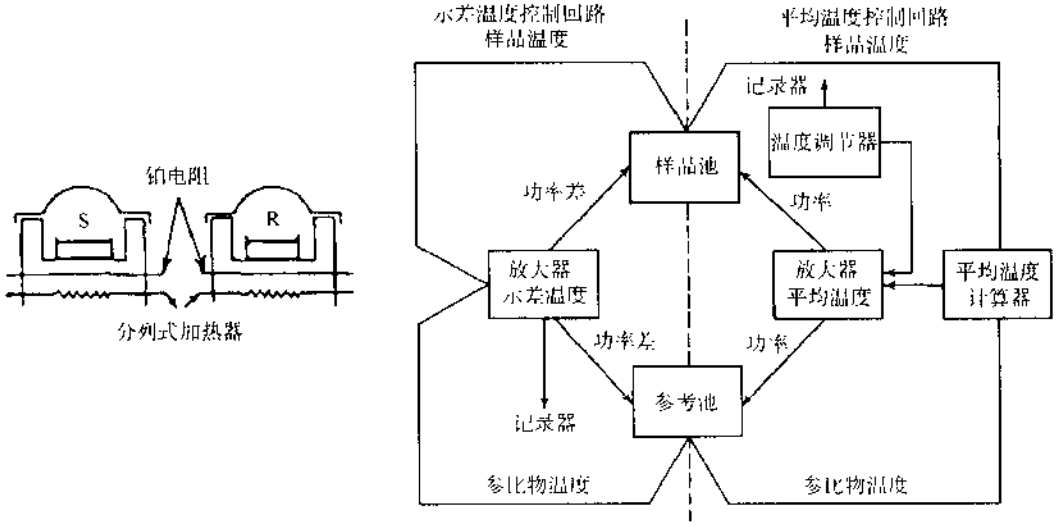


图 19.4　功率补偿型DSC的原理图

应时，系统将针对一只炉子施加功率(能量)，以补偿样品发生的能量变化，使系统始终保持在动态零位平衡状态，即 $\Delta T=0$. 保持系统处于平衡状态所需的功率与样品的能量变化值成绝对正比关系.

图 19.5 为典型 DSC 热谱图. 吸热效应用凸起的峰值来表征(热焓增加)，放热效应用反向的峰值表征(热焓减少).

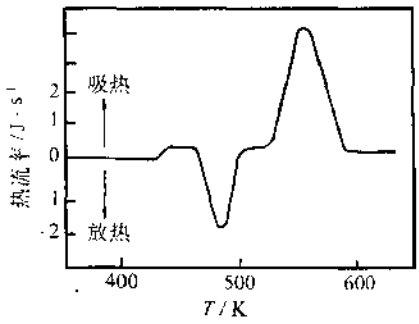


图 19.5 典型 DSC 热谱图

由功率补偿引起的功率差用方程(19.8)表示：

$$\Delta W=\frac{\mathrm{d}Q_s}{\mathrm{d}t}-\frac{\mathrm{d}Q_r}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=f(T)\text{ 或 }f(t) \tag{19.8}$$

式中，ΔW 为功率差；$\frac{\mathrm{d}Q_s}{\mathrm{d}t}$为单位时间内供给试样的热量；$\frac{\mathrm{d}Q_r}{\mathrm{d}t}$为单位时间内供给参比物的热量；$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$表示热流率即单位时间试样的热焓变化.

功率补偿型 DSC 的热谱图方程为：

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}+(C_s-C_r)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}-RC_s\frac{\mathrm{d}^2Q}{\mathrm{d}t^2} \tag{19.9}$$

式中，C_s 为试样及其支持器的热容，C_r 为参比物及其支持器的热容，R 为传热热阻. 假设试样侧与参比物侧热阻相等，则有 $R_s=R_r$.

Gray[3]借助图 19.6 的 DSC 热谱图，对方程(19.9)进行了描述. 方程右边的第一项为$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}Q_s}{\mathrm{d}t}-\frac{\mathrm{d}Q_r}{\mathrm{d}t}$，其符号与$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$相反. 第二项表示 DSC 基线的漂移，其值决定于试样与参比物的热容差($\Delta C=C_s-C_r$)和升温速率$\left(\phi=\frac{\mathrm{d}T_b}{\mathrm{d}t},T_b\text{ 为环境温度}\right)$. 需要说明的是第二项的值与热阻 R 无关，即改变热阻 R 并不影响基线漂移的程度，这是功率补偿型 DSC 的一大优点. 第三项中的$\frac{\mathrm{d}^2Q}{\mathrm{d}t^2}$是 DSC 曲线的斜率，由于$\frac{\mathrm{d}^2Q}{\mathrm{d}t^2}$是个二阶导数，乘上一个常数 RC_s 后第三项的值仍然很小，因此热阻 R 可在较宽的范围内变化. 功率补偿型 DSC 作温度和热焓标定时只需要用金属铟作单点标定即可，仪器可在较宽的温度范围内使用，这是该类型 DSC 仪另一优点.

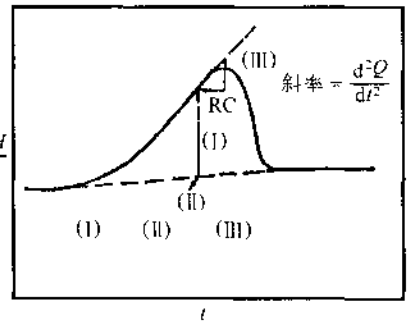


图 19.6 功率补偿型 DSC 热谱图方程所对应的 DSC 热谱图

热流型 DSC 的原理与 DTA 相同，其曲线方程为：

$$R\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=(T_s-T_r)+(C_s-C_r)R\frac{\mathrm{d}T_r}{\mathrm{d}t}+RC_s\frac{\mathrm{d}(T_s-T_r)}{\mathrm{d}t} \tag{19.10}$$

在此不作详细介绍.

§19.3.2 DSC 热谱图的解析

图 19.7 是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的 DSC 曲线，下面以该曲线为典型进行解

析.

图中曲线的纵坐标为热流率 $\Delta H/\Delta t$(mJ·s^{-1}),横坐标为温度(℃).在起始阶段,试样的热流率不随温度的增加而改变,但随着温度的进一步增加,热流率随之增加,并重新达到一稳定值,该转变区称之为 PET 的玻璃化转变区.通常将转变区曲线的中点或拐点所对应的温度取作试样的玻璃化转变温度 T_g,可由计算机给出,同时还可得到玻璃化转变起始温度、终止温度和转变前后比热容变化值 ΔC_p 等参数.

图 19.7 中与玻璃化转变区相邻的放热峰是 PET 的冷结晶峰,经计算机处理可得到 PET 的结晶温度 T_c(峰尖温度)、结晶起始温度、结晶终了温度和结晶热焓 ΔH_c(对应于结晶峰的面积)等.图中结晶峰右边的吸热峰是 PET 的熔融峰,同样经计算机处理可得到 PET 的熔点 T_m(峰尖温度)、起始熔融温度、终止熔融温度和熔融热焓 ΔH_m(对应于熔融峰的面积)等参数.ΔH_m 或 ΔH_c 与 PET 的标准熔融焓 $\Delta H_m^\ominus$ 或标准结晶焓 $\Delta H_c^\ominus$(分别对应于结晶度为 100% 的 PET 的熔融焓或结晶焓)的商为 PET 的结晶度.ΔH_m 或 ΔH_c 按下式计算:

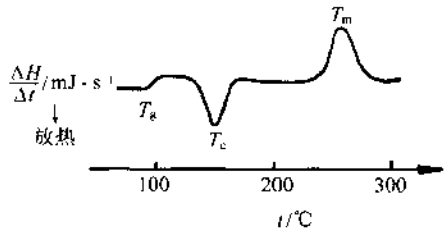


图 19.7 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的 DSC 热谱图解析

$$\Delta H_m(\text{或}\Delta H_c) = \int_{t_1}^{t_2} \Delta H \cdot dt \tag{19.11}$$

式中,ΔH 为补偿给试样和参比物的功率之差;t_1 为起始熔融(或结晶)时间;t_2 为终止熔融(或结晶)时间.如试样在 DSC 中继续升温,有可能发生氧化或交联,产生放热效应,从而在 DSC 曲线上出现放热峰.当温度达到试样的分解温度时,体系吸收热量在 DSC 曲线上会出现吸热峰.

§19.3.3 DSC 在高聚物研究中的应用

1.用于研究非晶态聚合物

(1)玻璃化转变

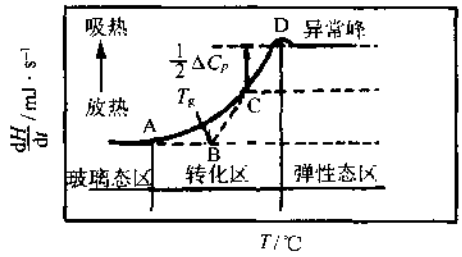


图 19.8 显示玻璃化转变的 DSC 热谱图示意图

非晶态聚合物的玻璃化转变是一种松弛现象,是高聚物从玻璃态转变为高弹态的过渡阶段.在此阶段分子链段从冻结状态开始解冻.高聚物的玻璃化转变类似于热力学二级转变,表现为其比热容、线膨胀系数和自由体积等都有一个突变.图 19.8 是玻璃化转变的 DSC 曲线示意图.

图中 A 点是 DSC 曲线开始偏离基线的点,把前基线由 A 点往右外延,前、后两基线间的距离 ΔC_p 叫阶差.从 $\frac{1}{2}\Delta C_p$ 的 C 点作 DSC 曲线的切线,与前基线延长线交于 B 点.国际热分析协会(ICTA)建议将 B 点温度取作为玻璃化转变温度.Perkin-Elmer 公司的 DSC 7 仪器,则将 B 点标为玻璃化转变起始温度(onset),C 点取作玻璃化转变温度 T_g.也有把转变区间的 DSC 曲线的拐点取作 T_g 的数据处理方法.图

中 D 点有一异常小峰，D 点代表玻璃化转变终止温度.

由于玻璃化转变是一种非平衡过程，因此，操作条件对实验结果有很大影响. 主要影响因素有：

a. 仪器的升温速率. 升温速率越快，玻璃化转变越明显，测得的 T_g 值也越高.

b. 推荐采用的升温速率为 10～20℃·min^{-1}.

c. 样品中残留的水分或溶剂. 水或溶剂等小分子化合物的存在利于高聚物分子链的松弛，使测定的 T_g 值偏低. 试验前，应将样品烘干，彻底除尽残留的水分或溶剂.

d. 样品的热历史. 具有不同热历史的同一样品，测得的 T_g 值不一样. 为保证同类样品玻璃化转变温度的可比性，需消除热历史的影响. 采用的方法是将样品进行退火处理，退火温度应高于样品的玻璃化转变温度.

(2)聚合物分子链的解缠结

用 DSC 研究非晶态聚合物的松弛过程时，往往在温度高于玻璃化转变区的区域有吸热峰出现. 通常把此种吸热现象解释为聚合物分子链解缠结的松弛过程. 与玻璃化转变的松弛过程相比，解缠结松弛过程需要更长的时间. 解缠结吸收的热量大小与聚合物的分子量有关，分子量越高，吸热峰的面积也越大.

(3)研究聚合物的交联和降解

聚合物交联后，链段运动受阻，其表现为玻璃化转变温度升高；聚合物降解后，分子量减小，其玻璃化温度降低. 因此可以用玻璃化转变温度变化的幅度来表征聚合物交联或降解的程度.

2. 用于研究结晶聚合物

(1)测定聚合物的熔点 T_m 和平衡熔点 T_m^0

熔点是物质从晶相到液相的转变温度. 用 DSC 测定聚合物的熔点具有简单、方便、快速、经济、准确等诸多优点，测量精度可达 ±0.1℃. 样品的性质、操作条件等是影响测定结果的主要因素. 升温速度越高、样品的用量越大，则产生的热滞后越显著，测定的熔点也越高. 样品经退火、淬火处理，或样品中含有溶剂、增塑剂、填料等，都会对其熔点产生一定的影响.

结晶高聚物的平衡熔点 T_m^0 定义为分子量为无穷大的、具有完善晶体结构的高聚物的熔融温度. T_m^0 和 T_m 的关系可用 Hoffman-Weeks 方程来表示[6]：

$$T_m = T_m^0(1 - 1/\beta) + T_c/\beta \qquad (19.12)$$

式中，β 为形态因子，$\beta = l^*/l$，即样品结晶终了的片晶厚度 l^* 与动力学确定的折叠链片晶厚度 l 的比值，T_c 为样品的结晶温度.

测定 T_m^0 的实验方法如下：测定在不同结晶温度下等温结晶所得到的系列样品的 T_m，以 T_m 对 T_c 作图，并将 T_m 对 T_c 关系图外推到与 $T_c = T_m$ 直线相交，其交点取作该样品的 T_m^0. 依据的原理为聚合物晶体的完善程度与结晶温度有关，结晶温度越高，生成的晶体也越完善，其相应的熔融温度也越高. 图 19.9 为用该方法得到的聚丙烯的平衡熔点为 201℃. 选择的样品为聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物(C_3 的质量分数分别为 74%，80% 和 88%[7]).

(2)测定聚合物的熔融热焓和结晶度

聚合物的结晶度对其物理性质,如模量、强度、硬度、脆性、透气性、密度等有显著的影响.结晶度定义为聚合物的结晶部分熔融所吸收的热量与100%结晶的同类聚合物熔融所吸收的热量之比.结晶度也可定义为聚合物结晶所吸收的热量与形成100%结晶所吸收的热量之比.从理论上讲,某一结晶样品的熔融热焓 ΔH_m 与其结晶热焓 ΔH_c 应相等,但对于大多数结晶性聚合物,用DSC测定的 ΔH_m 总是稍大于相应的 ΔH_c.其差值大小取决于样品的结晶速度和结晶平衡过程.通常都采用 ΔH_m 来计算结晶度 α_c:

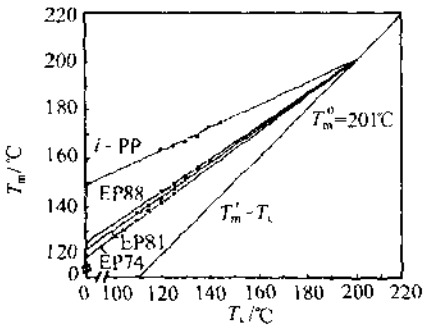


图19.9 EP-74, EP-81, EP-88和 i-PP的 T_m-T_c 图

$$\alpha_c = \frac{\Delta H_{m试样}}{\Delta H_{m标准}} \times 100\% \tag{19.13}$$

式中,$\Delta H_{m标准}$ 为相同化学结构、100%结晶的同类样品的熔融热焓.$\Delta H_{m标准}$ 由以下四种方法获得:

a.从文献手册或工具书中查找;

b.取不同结晶度(用其他方法测得如WAXD、密度法等)的系列样品,用DSC测定其相应的 ΔH_m,以 ΔH_m 对结晶度作图,并将所得的曲线外推到100%结晶度,求得相应的 $\Delta H_{m标准}$;

c.测定已知结晶度为100%的同类试样的 ΔH_m;

d.利用介稳态结晶的 ΔH_m 与比容 $\overline{V}$ 的关系计算.依据的原理为:用量热法测定的 α_c 在理论上应与用密度法测定的 α_d 相等,即

$$\alpha_c = \frac{\Delta H_{m试样}}{\Delta H_{m标准}} = \alpha_d = \frac{\overline{V}_a - \overline{V}}{\overline{V}_a - \overline{V}_c} \tag{19.14}$$

式中,$\overline{V}_a$ 为样品非晶部分的比容;$\overline{V}_c$ 为结晶部分的比容;$\overline{V}$ 为样品的比容.

令 $a = \dfrac{\overline{V}_a}{\overline{V}_a - \overline{V}_c}$,$b = \dfrac{1}{\overline{V}_a - \overline{V}_c}$,则有

$$\Delta H_{m试样} = \Delta H_{m标准}(a - b\overline{V}) \tag{19.15}$$

式(19.15)的边界条件为:$\overline{V} = \overline{V}_a$ 时,$\Delta H_{m试样} = 0$;$\overline{V} = \overline{V}_c$ 时,$\Delta H_{m试样} = \Delta H_{m标准}$.

(3)研究聚合物的双重或多重熔融行为

在某些聚合物的DSC热谱图上会出现双重或多重熔融峰.峰的个数、位置、形状等往往与试样的结构、热历史及测试条件等有关.例如,含有 α 和 β 两种晶型的聚丙烯会出现双重熔融峰,如图19.10所示,在160℃左右的熔融峰对应于 α 晶型的聚丙烯.图19.11是经200℃真空退火的PET样品的DSC曲线,快速升温时(32℃·min^{-1})只有一个熔融峰,慢速升温时则有两个相互重叠的熔融峰,升温速率越慢,高温峰越显著.这是因为慢速升温过程中,一部分不完善的具有晶态结构的PET的分子链进一步有序化,产生重结晶的缘故.随着温度的进一步升高,形成的二次结晶重新熔融,从而在DSC曲线上出现双重熔融峰.

对于某些接枝或嵌段共聚物,如共聚组分均可结晶,则在其相应的DSC曲线上也会出现双重熔融峰.并可由峰的面积(对应于熔融热焓)粗略的估算出共聚物的组成.

试样的热历史和操作条件的变更是产生多重熔融峰的原因之一. 如将聚乙烯在 DSC 中升温到 120℃，恒温 2min 后冷却到 110℃，再恒温 2min 后速冷至室温，然后再将样品升温到 105℃，恒温 2min 后再速冷至室温，如此往复进行数次. 最后再将样品升温到 120℃以上，在其相应的 DSC 曲线上出现多重熔融峰. 如图 19.12 所示.

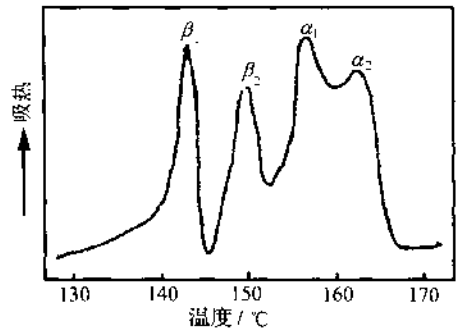


图 19.10　含有 α 和 β 晶型的 t-PP 的 DSC 谱图

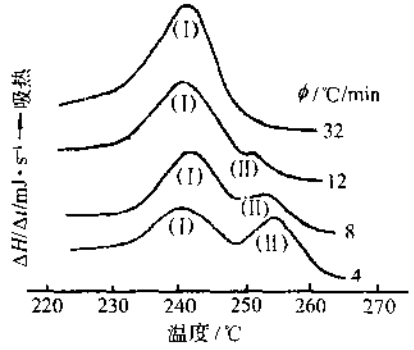


图 19.11　退火处理的 PET 的 DSC 谱图

(4)研究聚合物的结晶行为

结晶和熔融是结晶聚合物的两个可逆的热力学过程. 聚合物的结晶过程一般由三个步骤组成，即成核、生长和后生长(形成次级结晶及结晶的完整化). 用 DSC 研究聚合物的结晶过程主要包括：测定结晶温度 T_c、结晶热焓 ΔH_c 及研究结晶速度等.

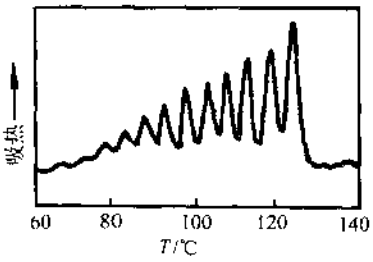


图 19.12　逐步退火的 PE 的 DSC 谱图

a. T_c 和 ΔH_c 的测定及应用

T_c 和 ΔH_c 用等速降温试验来测定. 通常将结晶峰(放热峰)的峰尖温度取作 T_c，结晶峰的面积所对应的热焓取作 ΔH_c.

T_c 可用作筛选结晶成核剂的定量指标，T_c 愈高，表明成核剂的效果愈好，这在塑料加工工业中有实际应用价值. T_c 还可用来表征聚合物经 γ 射线辐照后的交联程度[8]. 相应的关系式如下：

$$T_{CO} - T_{CR} = KR \tag{19.16}$$

$$S + S^{1/2} = A + B/(T_{CO} - T_{CR}) \tag{19.17}$$

上两式中，T_{CO}和 T_{CR}为辐照前及辐照后的结晶温度；K 是比例常数；R 是辐照剂量；S 为溶胶分数；A 和 B 分别为裂解和交联比例常数.

利用 ΔH_c 可以求得聚四氟乙烯的数均分子量 $\overline{M}_n$. Suwa[9]采用恒定降温速度的方法以保持过冷度($T_m - T_c$)恒定，得到了聚四氟乙烯 $\overline{M}_n$ 和 ΔH_c 的关系式：

$$\overline{M}_n = 2.1 \times 10^{10}\Delta H_c^{-5.16} \tag{19.18}$$

式(19.18)适用的分子量范围为 $5\times10^5 \sim 5\times10^7$. 从而为测定不溶、不熔的聚四氟乙烯的分子量提供了方法. 该原理原则上也应适用于其他线性聚合物.

b. 结晶速率的测定及结晶动力学研究

用 DSC 研究聚合物的结晶速率及结晶动力学有两种方法，即等温法和非等温法.

(i)等温法

将样品在 DSC 中加热到其 T_m 以上 20～30℃，恒温数分钟后迅速降温至等温结晶温度，记录的 DSC 热谱图上将出现结晶放热峰. 曲线开始偏离基线的时间取作开始结晶时间 t_0，曲线回到基线的时间取作结晶结束时间 t_∞，如图 19.13. 试验结束后 DSC 仪的数据处理系统将给出不同结晶时间 t 所完成的与之相对应的结晶份数 α.

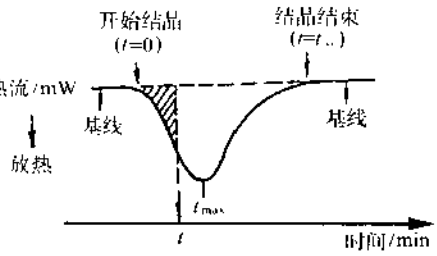


图 19.13 高聚物的结晶放热峰

等温结晶的动力学参数可由 Avrami 方程求得：

$$1 - \alpha = e^{-Kt^n} \tag{19.19}$$

式中，α 为结晶分数；K 是结晶速度常数；n 是与晶体成核和生长方式有关的参数. 将方程(19.18)两边取对数，得到：

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = n\lg t + \lg K \tag{19.20}$$

用 $\lg[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\lg t$ 作图，应得到一直线，其斜率为 n，截距为 $\lg K$. 样品结晶一半所需要的时间 $t_{1/2}$ 与 n 和 K 的关系为：

$$t_{1/2} = (0.693/K)^{1/n} \tag{19.21}$$

等温结晶动力学参数也可由 Knox[10]提出的方法得到，即直接用 α 对 t 作图，用所得曲线的直线部分斜率作为该结晶温度下的结晶速度常数 K. 图 19.14 为聚丙烯在 126℃条件下结晶的 α-t 关系曲线，除起始阶段和终了阶段外，其余部分基本为直线，其斜率为 K.

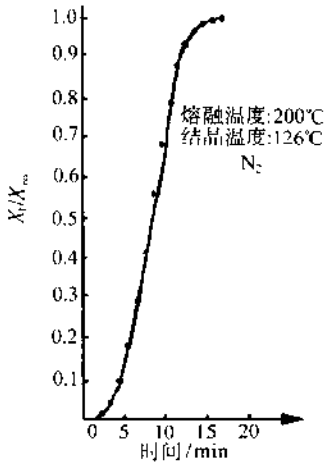


图 19.14 i-PP 的 X_t/X_∞ 关系图

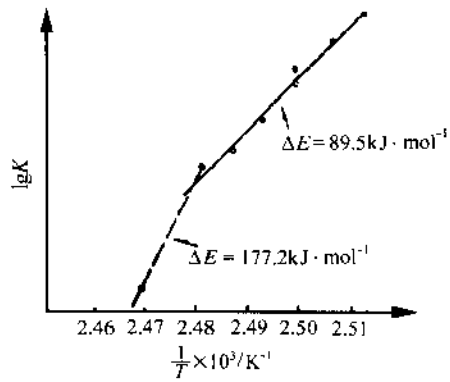


图 19.15 i-PP 在 125～132℃区间的 $\lg K - 1/T$ 关系图

变更等温结晶温度可求得系列结晶速率常数 K，并可用 Arrhenius 公式(19.22)计算相应的结晶活化能 E 和频率因子 A，如图 19.15 所示.

$$K = A \cdot e^{-E/RT} \tag{19.22}$$

式中，R 为气体常数；T 为绝对温度.

(ii)非等温法

在高分子材料加工过程中，结晶过程都是在非等温条件下进行的，因此，研究非等温

结晶动力学更具有实际意义.迄今为止,提出的研究非等温结晶动力学的方法有很多种,现介绍其中主要的三种.

(a)Jeziorny 方法[11]

该方法仍采用描述等温结晶动力学的 Avrami 方程作为基本方程,将得到的结晶速度常数 K 进行修正.假设非等温结晶样品的冷却速度 Φ 为恒定值,则相应的结晶速度常数 K_c 可用下式表示:

$$\lg K_c = \frac{\lg K}{\Phi} \tag{19.23}$$

(b)Ozawa 方法[12]

Ozawa 假设非等温结晶过程是由无限多个微小的等温结晶步骤组成的,并将 Avrami 方程扩展,用于描述非等温结晶过程,他提出的方程如下:

$$1 - \alpha = \exp[-K(T)/\Phi^n] \tag{19.24}$$

式中,$K(T)$是冷却函数;Φ 是冷却速度;指数 m 是与成核机理和晶体增长维数有关的常数,类似于 Avrami 方程中的指数 n.在给定的结晶温度 T_c 下,以 $\lg[-(1-\alpha)]$对 $\lg\Phi$ 作图,可得到一直线(如 Ozawa 方法对研究的体系适用),其截距为 $K(T)$,斜率为指数 m.

(c)莫志深等提出的方法[13]

Avrami 方程和 Ozawa 方程的对数形式如下:

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = \lg\kappa + n\lg t \tag{19.25}$$

$$\lg[-\ln(1-\alpha)] = \lg K(T) - m\lg\Phi \tag{19.26}$$

莫志深等提出,在非等温结晶过程中,结晶时间 t 和温度 T 的关系为:

$$t = |T - T_0|/\Phi \tag{19.27}$$

式中,T_0 是结晶开始时的温度($t=0$),T 是结晶时间为 t 时的温度.对于同一体系,在某一结晶时间 t(或温度 T)时,式(19.25)和(19.26)的右边应相等,因此可得到一新的非等温结晶动力学方程:

$$\lg\kappa + n\lg t = \lg K(T) - m\lg\Phi \tag{19.28}$$

令 $F(T)=[K(T)/k]^{1/m}$,$\alpha = n/m$,则有:

$$\lg\Phi = \lg F(T) - \alpha\lg t \tag{19.29}$$

在某一给定的相对结晶度时,以 $\lg\Phi$ 对 $\lg t$ 作图可得一直线,其截距为 $F(T)$、斜率为 α.这里,$F(T)$和冷却速度有关,是用以表征非等温结晶动力学的参数,可理解为在单位时间内达到某一结晶度时所要采取的冷却速率.

莫志深等用该方法研究了聚 β-羟基丁酸酯的结晶动力学[14].图 19.16 为该体系的 $\lg\Phi$ 与 $\lg t$ 的关系图.表 19.3 列出了在不同结晶度时的 $F(t)$和 α 值.

表 19.3 PHB 在不同结晶度时的非等温结晶动力学参数

X_t/%	熔融结晶		冷却结晶	
	F/T	α	F/T	α
20	22.4	1.06	14.1	1.30
40	28.8	1.09	15.8	1.33
60	32.3	1.09	18.9	1.31
80	35.2	1.10	20.4	1.32

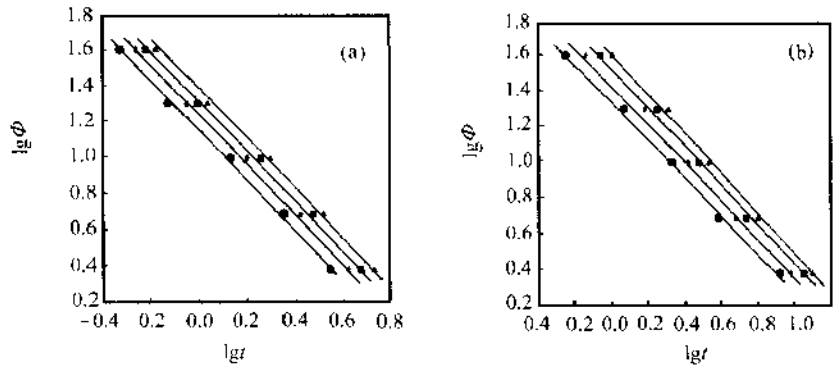


图 19.16 PHB 非等温冷却结晶(a)和熔融结晶(b)条件下 lgΦ 对 lg$t$ 作图

●X1 - 20%,◆X1 - 40%,■X1 - 60%,▲X1 - 80%

3. 用于研究多组分聚合物

(1)测定多组分体系的组成

a. 不相容、非晶相多组分体系

通过测定各组分在玻璃化转变区的比热增量可以定量确定不相容、非晶相多组分体系的组成. 多组分体系中某一组分 i 的含量 x_i 按下式计算:

$$x_i = C_{pi}'/\Delta C_{pi} \tag{19.30}$$

式中,$\Delta C_{pi}'$ 为多组分体系中组分 i 在玻璃化转变区的比热增量;ΔC_{pi} 为纯组分 i 在玻璃化转变区的比热增量.

为了保证测试结果的准确性,实验时应注意以下三点:(i)加热速度应小于或等于冷却速度;(ii)测试前试样应进行退火处理. 可将样品加热到其相应组分的 T_g 以上,以消除取向和热历史的影响;(iii)除掉试样中的水、溶剂及其他小分子类杂质.

b. 相容、非晶相多组分体系

该体系的组成可用 Fox 方程[15]确定:

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} \tag{19.31}$$

式中,T_g、T_{g1} 和 T_{g2} 分别为多组分体系、组分 1 和组分 2 的玻璃化转变温度;W_1 和 W_2 分别为组分 1 和组分 2 的质量分数.

c. 不相容并含有可结晶组分的多组分体系

通过测定可结晶组分的熔融热焓 ΔH_m 及多组分体系的熔融热焓 $\Delta H_m'$,按下列公式计算可结晶组分在多组分体系中的含量 x,

$$x = \Delta H_m'/\Delta H_m \tag{19.32}$$

(2)研究多组分体系的相容性

a. 测定混合热焓

形成相容性多组分聚合物体系的条件为其自由能的变化 $\Delta G<0$,ΔG 对组成的二阶导数$\geqslant 0$. ΔG 用下式表示:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \tag{19.33}$$

式中,ΔH 为混合焓;ΔS 为混合熵;T 为绝对温度.

由于聚合物的分子量很大，ΔS 对 ΔG 的贡献很小，近似为0，因此 ΔG 的符号和大小主要由混合焓决定.

在多组分体系中，组分间的分子相互扩散极慢，产生的热效应 ΔH 很小，不可能用DSC或DTA直接进行测定.下面介绍两种间接方法：

(i) Hess循环法[16]

分别测定多组分体系及各组分在公共溶剂中的溶解热、各组分溶液的混合热，借助以下热力学循环计算 ΔH：

$$\begin{array}{ccccc} \text{组分 1} + \text{组分 2} & & \xrightarrow{\Delta H_{mix}} & & \text{多组分体系} \\ + & + & & + & \\ \text{溶剂} & \text{溶剂} & & \text{溶剂} & \\ \downarrow \Delta H_1 & \downarrow \Delta H_2 & & \downarrow \Delta H_4 & \\ \text{溶液 1} + \text{溶液 2} & & \xrightarrow{\Delta H_3} & & \text{溶液}(1+2) \end{array}$$

$$\Delta H = W_1\Delta H_1 + W_2\Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 \qquad (19.34)$$

式中，W_1 和 W_2 分别为组分1和组分2的质量分数.该试验必须采用专门设计的DSC，测试温度须高于组分的玻璃化转变温度或熔融温度.表19.4为我们用该方法测定的聚氧化乙烯(PEO)和聚乙酸乙烯酯(PVAc)共混体系在343K时的混合热[17]，其值在较宽的组成范围内均为负值，证明该体系为分子状态相容的均相体系，其相容的程度随PEO含量的增大而减小.

表19.4 PEO/PVAc在343K时的混合热

PEO/PVAc 质量分数/%	$W_1\Delta H_1 + W_2\Delta H_2 + \Delta H_3$ /J·g^{-1}	ΔH_4 /J·g^{-1}	ΔH /J·g^{-1}
20/80	16.9	21.4	-4.5
39/61	16.8	20.1	-3.3
66/34	16.0	18.4	-2.4

(ii)测定相分离热

Natansohn[18]和Martina[19]等人提出，通过测定相容性聚合物的起始相分离温度和相分离热可以近似估算出体系的相分离温度和混合热.用DSC测定的起始相分离温度和相分离热在加热速率较小时随加热速率的增大而增加，但当加热速率增大到某一临界值后，二者则趋向恒定.以起始相分离温度对加热速率作图，并将关系曲线外推到加热速率为0，其对应的起始相分离温度取作体系的"浊点"温度或binodal温度.同样，以不同加热速率时的相分离热对其加热速率作图，并将关系曲线往加热速度增大的方向外推，将不再随扫描速率增大而变化的相分离热取作该体系的相分离热.Martina等认为：相容性共混体系的相分离热应近似等于相混合热，但符号相反，前者为正，后者为负.

我们用该方法测定了PEO/PVAc共混体系的混合热和相图[20]，其结果如图19.17和图19.18所示.得到的混合热在较宽的组成范围内仍为负值，再次证明该体系为相容体系.但用该方法测定的混合热比用Hess循环法测定的结果小一个数量级.这是由于两种方法均为间接法，采用的原理各不相同，每个方法均带有一定的实验误差造成的.图19.18

中实验测定的浊点曲线与用 Sanchez-Lacombe 理论计算的 binodal 曲线比较吻合.

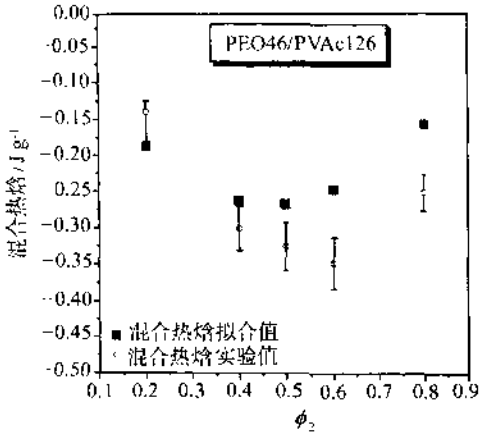


图 19.17 用 DSC 测定的和用 SL 格子流体理论计算的 PEO46/PVAc126 共混体系的混合热焓

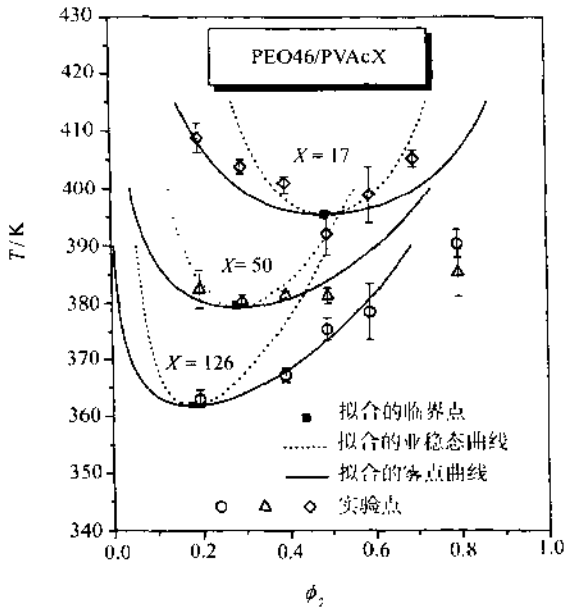


图 19.18 PEO/PVAc 共混体系的相图

b. 测定玻璃化转变温度 T_g

双组分体系若为分子状态的均相体系,则其 T_g 只有一个,且介于原组分的两个 T_g 之间,并随组分相对含量的改变而变化.用以描述相容性多组分体系的 T_g 与其组成之间关系的表达式很多,除 Fox 方程(19 .31)外,还有 Nielsen 方程(19.35)、Pochah 方程(19.36)和 Fied 方程(19.37)等:

$$T_g = x_1 T_{g1} + x_2 T_{g2} + \chi x_1 x_2 \tag{19.35}$$

$$\lg T_g = W_1 \lg T_{g1} + W_2 \lg T_{g2} \tag{19.36}$$

$$\lg(T_g/T_{g1}) = W_2 \ln(T_{g2}/T_{g1}) / [W_1(T_{g2}/T_{g1}) + W_2] \tag{19.37}$$

利用 T_g 作为多组分体系相容性的判据时应注意以下两点:(i)如两个组分的 T_{gi} 相近,则相应双组分体系可能只有一个 T_g.如转变区比较宽,可对样品进行退火处理或对 DSC 谱图进行微商处理,可能会得到两个 T_g.这样的体系不要误认为是相容体系;(ii)若体系的分散相尺寸很小,用 DSC 可能检测不出其 T_g,这样的体系也容易误认为是相容的.应辅以其他表征手段,才能作出准确的判断.

图 19.19 为我们测定的乙酸纤维素和聚乙烯基吡咯烷酮共混体系(CDA/PVP)的 DSC 谱图[21].在所有组成范围内,相应的共混物均只有一个 T_g,表明该体系是相容的.图 19.20 为该体系动态力学试验测定的损耗因子 tanδ 与温度的关系,在研究的组成范围内只有一个损耗峰,进一步证明该体系是相容的.测定的 T_g 与组成的关系曲线与用 Fox 方程计算的 T_g 与组成的关系曲线相比(见图 19.21)具有正偏差,表明组分间存在特定相互作用.红外光谱试验证明,该特定相互作用是由 CDA 和 PVP 分子链间的氢键引起的.

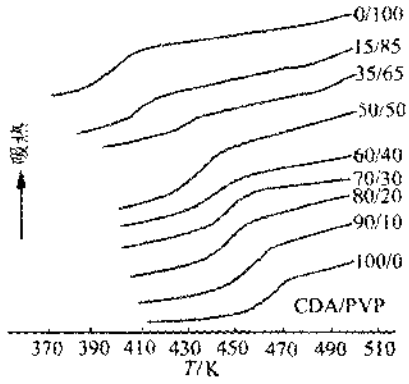


图 19.19 乙酸纤维素和聚乙烯基吡咯烷酮共混体系(CDA/PVP)的 DSC 谱图

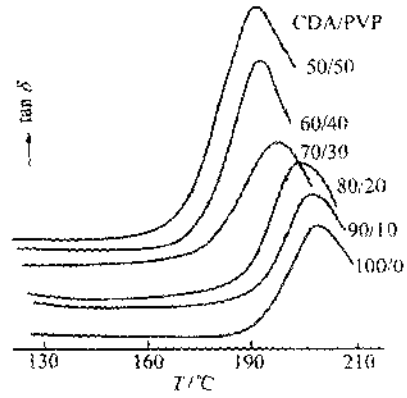


图 19.20 CDA 和 CDA/PVP 共混体系的损耗因子 tanδ 与温度的关系

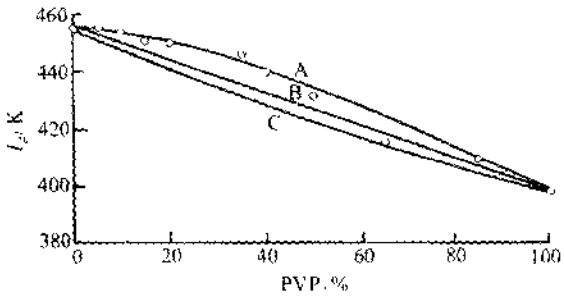


图 19.21 CDA/PVP 共混体系的 T_g 与组成的关系

c.测定 T_m、T_c、X_c 和结晶速度

若多组分体系中含有一种或一种以上结晶性聚合物时,可以通过测定体系中结晶聚合物的 T_m、T_c、X_c 和结晶速度等参数的变化来判断体系的相容性.

(i)T_m 下降

多组分体系中可结晶组分的 T_m 与纯态相比如有显著下降,该体系可能为相容体系.导致 T_m 下降的原因有两种:(a)引入的非晶态聚合物组分对可结晶组分有稀释作用,即热力学方面的原因;(b)引入的非晶组分使结晶聚合物的晶态结构产生缺陷、或使片晶厚度下降,即形态方面的原因.Nishi 和 Wang[22]用 Flory-Huggins 理论导出了聚合物共混物熔点降低的表达式:

$$\Delta T_m = T_m^0 - T_m = -T_m^0 B\phi_1^2(V_{2u}/\Delta H_{2u}) \tag{19.38}$$

式中,T_m^0 为纯结晶组分的平衡熔点;T_m 为结晶组分在共混物中的平衡熔点;ϕ_1 为非晶组分的体积份数;V_{2u}为结晶组分的摩尔体积;ΔH_{2u}为纯结晶组分的熔融热焓.B 为共混体系的相互作用能密度,可写成以下形式:

$$B = -RT\chi/V_2 \tag{19.39}$$

式中,R 为气体常数;T 为绝对温度;χ 为表征体系的相容性及相容程度的参数,$\chi \leqslant 0$ 的体系为相容体系,χ 越小,体系相容的程度越高.

用热学方法可区分造成 T_m 下降的原因.具体方法如下:用 DSC 测定样品在不同 T_c 结晶时其相应的 T_m,并用 Hoffman 方程(19.10)作 $T_m \sim T_c$ 图.如 T_m 下降是由热力学原因引起的,则比例不同的共混物的 $T_m \sim T_c$ 线应是斜率相同的一组平行线(图 19.22(a));如 T_m 下降是由形态上的原因造成的,则比例不同的共混物的 $T_m \sim T_c$ 线的斜率各不相同,随着 T_c 的升高,各共混物的熔点相互接近并最终与 $T_m = T_c$ 线相交,形成统一的平衡熔点.但有时也可出现类似图 19.22(c)的情况,T_c 较低时(图中相互平行的直线部分),两组分在熔融态完全互溶,非晶部分起稀释剂的作用,热力学因素占主导地位,$T_m \sim$

T_c 线类似于图 19.22(a)；在 T_c 较高时，非晶组分和结晶组分的互溶性下降，形成两相体系，$T_m \sim T_c$ 线逐渐转变成类似于图 19.22(b)的情形. PEO/PMMA 体系的结晶-熔融行为类似于图 19.22(c).

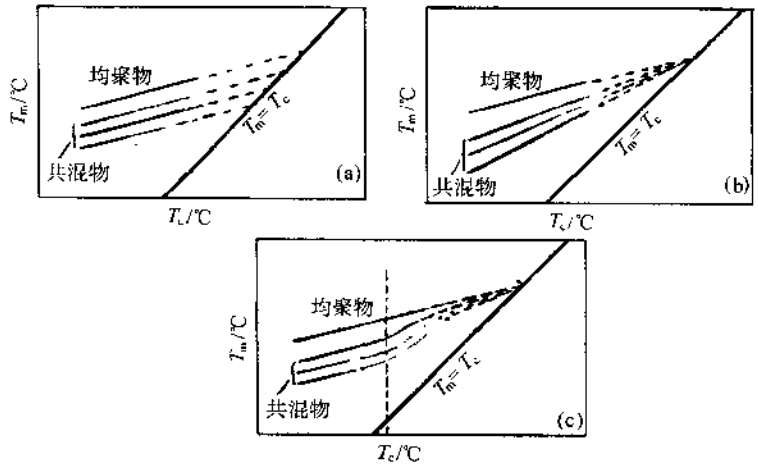


图 19.22　由热力学或动力学原因引起 T_m 下降的相应体系的 $T_m - T_c$ 关系图

(ii)X_c 下降

研究结晶/非晶高聚物共混物的结晶度与组成的关系，可为判断该共混体系的相容性提供有用的信息. 图 19.23 是聚乙烯醇/聚乙烯基吡咯烷酮共混体系(PVAl/PVP)的结晶度与组成关系图. 从图中可以看到，X_c 与组成不成直线关系，曲线也不通过原点. 当 PVAl 的重量份数≤50%时，其结晶度为 0. 该实验结果反映 PVP 对 PVAl 的结晶过程有强烈的抑制作用，该体系应属于相容体系. 该结论已由红外光谱、黏度法、测定 T_g 等其他实验方法证实[23].

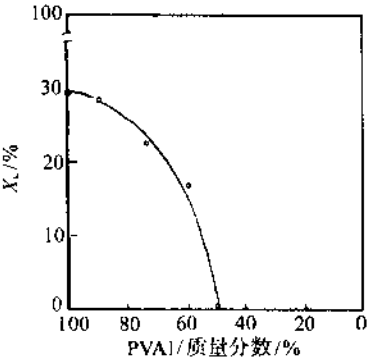


图 19.23　PVAl/PVP 共混体系中 PVAl 的结晶度与组成的关系

(iii)结晶速度下降

相容性结晶/非晶共混体系中，非晶组分的存在不但影响结晶组分的结晶度，还会影响其结晶速度. 因此，通过测定结晶过程的动力学参数随组成的变化，可为判断体系的相容性提供进一步的佐证. 我们用 DSC 研究了 PVAl 和 PVAl/PVP 共混体系的结晶动力学，并用 Avrami 方程对数据进行了处理，发现在相同结晶温度时，共混体系中的 PVAl 结晶一半所需要的时间比纯 PVAl 要长得多. 例如，在 T_c=463K 时，纯 PVAl 结晶一半所需要的时间 $t_{1/2}$=84s，加入 10%PVP 后，$t_{1/2}$增至 285.7s. 此外，用偏光显微镜或 Turnbull-Fisher 方程(19.40)分别测定了 PVAl 和 PVAl/PVP 体系的球晶增长速度，也发现加入 PVP 后，PVAl 的球晶增长速度显著减缓.

$$G = G_0 \exp[-\Delta F^0/\kappa T] \cdot \exp[-\Delta \phi^0/\kappa T] \tag{19.40}$$

式中，G 为球晶增长速度；ΔF^0 是液-固界面迁移活化能；$\Delta \phi^0$ 是成核或形成临界尺寸结晶核的自由能；G_0 和 κ 为常数；T 是绝对温度.

4.测定高聚物的热容

在升温速率不变时,DSC 谱图中基线的偏移量只与试样和参比物的热容差有关.因此,可利用基线偏移量来测定某一高聚物的热容.

通常选择一已知热容的物质(如蓝宝石)为基准,按一定的恒温-升温-恒温程序分别测定蓝宝石、高聚物试样和空坩埚的 DSC 谱图.由蓝宝石和试样的 DSC 谱图与空白基线的热流率差与相应质量之比,得到试样的热容,如下式所示[24]:

$$C_{px} = \frac{h}{H} \cdot \frac{m_s}{m_x} \cdot C_{ps} \tag{19.41}$$

式中,C_{px}和 C_{ps}分别为试样和蓝宝石的热容;m_x 和 m_s 分别为试样和蓝宝石的质量;h 为试样与空白基线的热流率差;H 为蓝宝石与空白基线的热流率差.

5.测定高聚物的热导率

采用 DSC 温度校正测试方法可测定高聚物的热导率.在测温热敏电阻和标样容器之间放置被检高聚物试样,形成一维的热回路.然后测定高纯度标样的受热熔融过程.用相同的升温速度测定无被检试样和有被检试样时标样的 DSC 谱图,用下式计算被检试样的热导率:

$$\lambda = \frac{h}{A \cdot r\left(\frac{1}{P} - \frac{1}{Q}\right)} \tag{19.42}$$

式中,λ 为试样的热导率;h 为试样的厚度;A 是试样与导热盘接触的面积;P 和 Q 分别是有和无试样时标样的 DSC 谱图的斜率;γ 为升温速率.

测得某高聚物的热导率后,可由下式计算该高聚物的热扩散系数 α,

$$\alpha = \frac{\lambda}{C_p} \cdot \rho \tag{19.43}$$

式中,C_p 为热容;ρ 为密度.

§19.4 热 重 法

§19.4.1 原理及仪器结构

热重分析法(TG)是在程序温度下测量试样的质量与温度或时间关系的一种方法.这里的程序温度包括升温、降温或某一温度下的恒温.

TGA 装置由天平、炉子、炉温控制器、温度程序器和温度检测器组成.温度和质量数据同时由计算机记录、存储和处理.

依据记录天平和炉子的配置不同,试样支持器可处于如下三种形式之一:(1)天平之下(下皿式);(2)在天平之上(上皿式);(3)平行于天平(水平式).

记录天平根据动作方式,可分成两大类:指零型和偏转型.

自动指零型天平的基本原理如图 19.24 所示.指零型天平应用较广,它是通过传感器在测量天平梁偏转的同时,产生回位力使天平回复零位并稳定在零位上.

Gordon 和 Camphell[25]总结了检测指零天平梁偏转的方法有:

(1)光学方法

在天平梁上的光闸拦截了来自光源的光束，使作用在光电管上的光强度增加或减少.来自光电管的电流变化使天平回复零位.

(2)电学方法

把电容器的电容变化作为天平位移的函数来检测梁的偏转；或通过线圈与线圈或线圈与金属板之间的感应偶合、磁偶合，把差动变压器的输出信号变化作为铁芯位移的函数.

电学方法适用性更强些，天平测量到的重量变化可以用适当的转换器变成与重量变化成比例的电信号.还可以把记录的原始曲线转换成其他形式，例如原始数据的微分、积分、对数或其他函数等.



图 19.24 热重分析仪的结构图

Cahn 型电子天平原理见图 19.25.

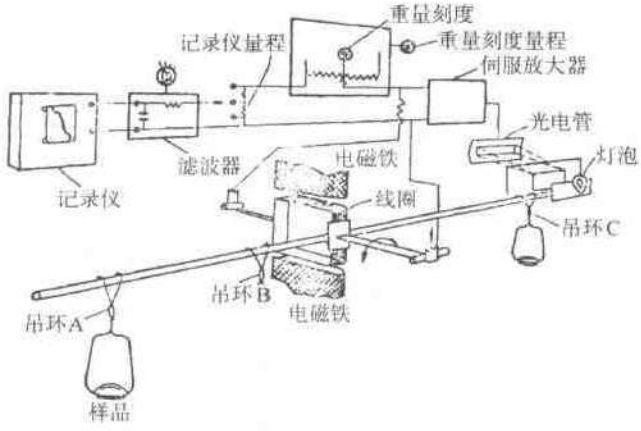


图 19.25 Cahn 型电子天平原理图

§19.4.2 TG 试验及影响试验结果准确性的因素

1.升温速度

升温速度快慢对测试结果影响很大.升温速度越快，温度滞后越大，开始分解温度 T_i 及终止分解温度 T_f 越高，分解温度区间也越宽.对于高分子试样，建议采用的升温速度为 5～10K·min^{-1}，对传热性好的无机物、金属类试样，升温速度一般为 10～20K·min^{-1}.

2.气氛

作热重试验时，样品所处气氛的不同对测试结果的影响非常显著.常见的气氛有空气、O_2、N_2、He、Ar、H_2、CO、CO_2、Cl_2、F_2 和水蒸气等.试验前应考虑气氛与热电偶、试样容器或仪器的元部件有无化学反应，是否有爆炸和中毒的危险等.气氛处于静态、还是动态，

对试验结果也有很大影响.如某一试样在试验时分解产物处于静态,不能充分逸散,则将会使其分压升高,影响反应平衡.气氛处于动态时应注意其流量对试样的分解温度、测温精度和TG谱图的形状等的影响.

3.试样皿

试样皿的材质有玻璃、铝、陶瓷、石英、金属等,其形状有深有浅,如选择不当对试验结果的准确性会带来影响.聚四氟乙烯类试样不能用陶瓷、玻璃和石英类试样皿,因相互间会形成挥发性碳化物.白金试样皿不适宜作含磷、硫或卤素的高聚物的试样皿,因白金对该类聚合物有加氢或脱氢活性.总之,在选择试样皿时应注意试样皿对试样、中间产物和最终产物应是惰性的.试样皿的形状以浅盘为好,试验时将试样薄薄地摊在其底部,不要加盖,以利于传热和生成物的扩散.

4.样品

样品的粒度不宜太大、装填的紧密程度适中为好.同批试验样品,每一样品的粒度和装填紧密程度要尽量一致.试样用量不宜过大,在热天平测试灵敏度范围之内即可.

样品的反应热、热导率和比热容均会对TG热谱图带来影响.反应热会引起样品温度和炉温不一样,个别情况下二者之差可达30℃甚至更高.这将会对用TG研究某些样品加热反应的动力学带来严重误差.因此,必须进行温度校正来消除该类误差.

5.挥发物的再冷凝

在试验过程中挥发物的再冷凝不但污染仪器,而且使测得的样品失重量偏低.待温度进一步上升后,这些冷凝物可能再次挥发产生假失重.为此,应加大热天平室气氛的通气量,使逸出的挥发物立即离开试样皿及其支持器.

§19.4.3 TG试验的谱图解析

在热重试验中,试样质量 W 作为温度 T 或时间 t 的函数被连续地记录下来,即

$$W = f(T \text{ 或 } t) \tag{19.44}$$

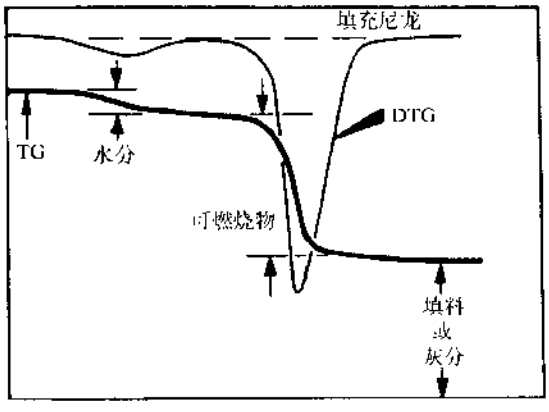


图19.26 热重(TG)谱图和微商热重(DTG)谱图示意图

图19.26是热重(TG)谱图和微商热重(DTG)谱图示意图.TG曲线表示加热过程中样品失重累积量,为积分型曲线;DTG曲线是TG曲线对温度或时间的一阶导数,即质量变化率,dW/dT 或 dW/dt.DTG曲线上出现的峰与TG曲线上两台阶间质量发生变化的部分相对应,峰的面积与试样对应的质量变化成正比,峰顶与失重变化速率最大相对应.

如图19.27所示,TG曲线上质量基本不变的部分称为平台,两平台之间的部分称为台阶.B点所对应的温度 T_i 是指

累积质量变化达到能被热天平检测出的温度，称之为反应起始温度. C 点所对应的温度 T_f 是指累积质量变化达到最大的温度(TG 已检测不出质量的继续变化)，称之为反应终了温度. T_i 和 T_f 之间的温度区间称反应区间. 多步反应过程可看作是数个单步过程的连续进行或叠加. 除将 B 点所对应的温度取作 T_i 外，也有将 AB 平台线的延长线与反应区间曲线的切线的交点 G 所对应的温度取作 T_i 或以失重达到某一预定值(5%、10%等)时的温度作为 T_i. 同样，除将图中 C 点所对应的温度取作 T_f 外，也有将图中的 H 点所对应的温度取作 T_f. T_p 用以表示最大失重速率温度，与 DTG 曲线的峰顶温度相对应.

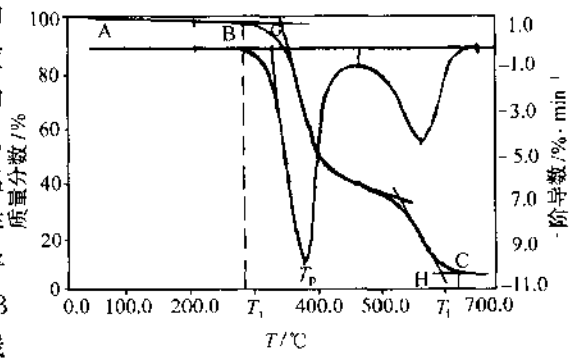


图 19.27 TG 谱图的解析

§19.4.4 TG 在高聚物研究中的应用

1. 测定高聚物的热稳定性

根据 TG 谱图可简捷地比较不同高聚物的热稳定性. 图 19.28 为聚酰亚胺(PI)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯(PE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚氯乙烯(PVC)的 TG 曲线[26]. 显然，具有杂环结构的 PI 热稳定性最好、PTFE 次之、PVC 和 PMMA 较差. 根据 TG 谱图提供的信息，可为正确地选择高聚物的加工温度区间和制品的使用温度极限提供一定的依据.

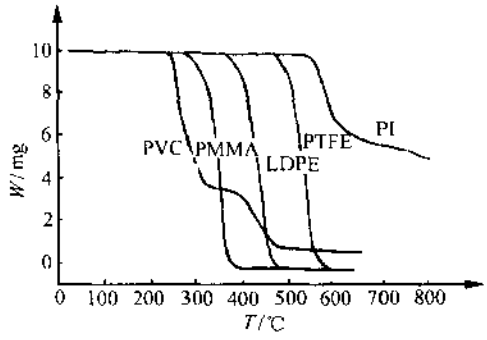


图 19.28 五种高聚物的热稳定性比较

2. 鉴别高聚物的种类

利用高聚物的特征热谱图，可对高聚物的种类进行鉴别. 一般高聚物的 TG 谱图可从有关手册或文献中找到.

3. 确定高聚物中挥发物的含量

如高聚物样品中含有水分、残留溶剂、未反应完的单体或其他挥发组分时，可以很方便地用 TG 进行定量. 另外，样品对某些介质的吸附、吸收和解析作用也可用 TG 进行研究.

4. 测定高聚物中添加剂的含量和高聚物共混物的组成

高聚物中含有无机填料、增塑剂或其他添加剂时，其含量可用 TG 进行测定.

5. 测定电绝缘材料的温度指数 T_{20000}

电绝缘材料的 T_{20000} 是评价该材料耐温等级的重要参数. 通常选用聚均苯四酰-4，

4′,-二苯醚亚胺(PI)为基准,其 T_{20000} 值为 240℃. 测试方法如下:样品进行热重试验,得到 TG 曲线,按式 19.45 计算 T_{20000}

$$T_{20000}/℃ = \frac{A + B}{2K} \tag{19.45}$$

式中,A 为通过 TG 曲线上失重 50% 和 20% 两点的割线与起始基线延长线的交点所对应的温度,B 为 TG 曲线失重 50% 的点所对应温度,$K = 2.47$,为仪器常数.

6.研究反应动力学

采用 TG 法研究反应动力学的优点是快速、样品用量少、不需要对反应物和产物进行定量测定、可在整个反应温度区间连续计算动力学参数.该方法的缺点是误差大,重复性不好,因此使用时应谨慎.

用 TG 法研究的反应类型有:脱水反应动力学、热分解反应动力学和化学反应动力学等.下面以简单的热分解反应为例,说明如何用 TG 法求得相应的动力学参数.

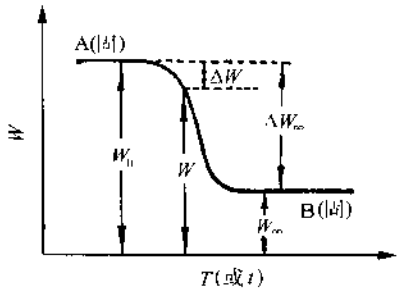


图 19.29 聚合物 A(固)热分解生成 B(固)和 C(气)的 TG 谱图

图 19.29 为某一聚合物 A(固)热分解后生成产物 B(固)和产物 C(气)的 TG 曲线.图中 W_0 为起始物 A(固)的重量;W 为温度 T(或时间 t)时 A(固)和 B(固)的重量之和;W_∞ 为 B(固)的重量;ΔW 为 T(或 t)时的失重量.样品的失重率 α 用下式表示:

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W - W_\infty} = \frac{\Delta W}{\Delta W_\infty} \tag{19.46}$$

由质量作用定律得到

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \tag{19.47}$$

式中,k 为反应速度常数,n 为反应级数.

将 Arrhenius 方程 $k = Ae^{-E/RT}$ 代入式(19.47)得

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-E/RT}(1 - \alpha)^n \tag{19.48}$$

令样品的升温速率为 $\phi = \frac{dT}{dt}$,代入式(19.48),则有

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} \cdot e^{-E/RT}(1 - \alpha)^n \tag{19.49}$$

式(19.49)为简单的热分解反应动力学方程.

求解动力学参数的方法有多种,现介绍几种常用的方法.

(1)等温法

在确定的反应温度区间内,选择 3~5 个温度,分别将样品作等温 TG 试验,得到一系列 $\Delta W \sim t$ 关系曲线.假设 $n = 1$,方程(19.47)可写成:

$$\int \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)} = \int k\,dt \tag{19.50}$$

积分后得

$$\ln(1 - \alpha) = kt \tag{19.51}$$

用方程(19.46)计算出同一等温试验下系列 α 和 t 值,并代入式(19.51),计算 k 值.如得到的 k 值为一常数,说明 $n=1$ 的假设是正确的,该反应为一级反应.将 k 值代入 Arrheniues 方程,并将方程两边取对数得到:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \tag{19.52}$$

以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,其斜率为 $-E/R$,截距为 $\ln A$,进而可求出活化能 E 和频率因子 A.

(2)图解微分法[27]

在样品用等速升温法得到的 TG 曲线上,找出相对应于温度 T_1 和 T_2 的失重率 α_1 和 α_2.用作图法求得相应的斜率 $\frac{d\alpha_1}{dt_1}$,$\frac{d\alpha_2}{dt_2}$.

假设 $n=1$ 则可由方程(19.51)求得 k_1、k_2.用两点法将(k_1, T_1)和(k_2, T_2)分别代入方程(19.52),两式相减得

$$\ln\frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{19.53}$$

进而可求出活化能 E 和频率因子 A.

(3)差减微分法[28]

将式(19.49)的两边取对数,得

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\phi}\right) - \frac{E}{RT} + n\ln(1-\alpha) \tag{19.54}$$

$$d\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = -\frac{E}{R}\cdot d\left(\frac{1}{T}\right) + n[d\ln(1-\alpha)] \tag{19.55}$$

改成以 10 为底的对数,并用差减形式改写,得

$$\Delta\lg\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = -\frac{E}{2.303R}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) + n[\Delta\lg(1-\alpha)] \tag{19.56}$$

方程两边除以 $\Delta\lg(1-\alpha)$,则有:

$$\frac{\Delta\lg\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta\lg(1-\alpha)} = -\frac{E}{4.575}\left[\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\lg(1-\alpha)}\right] + n \tag{19.57}$$

以 $\frac{\Delta\lg\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta\lg(1-\alpha)}$ 对 $\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta\lg(1-\alpha)}$ 作图应得直线,由其斜率得到活化能 E,由截距得到反应级数 n.

该方法的优点是实验工作量小,由一张 TG 图,即可得到相应的动力学参数,缺点是得到 n 值误差较大,且计算比较烦琐.

(4)Anderson-Freeman 法

该方法为差减微分法的改进.当保持 $\Delta(1/T)$ 不变时,对于方程(19.56)来说,可以 $\Delta\lg(d\alpha/dT)$ 对 $\Delta\lg(1-\alpha)$ 作图,得一直线,其斜率为 n,其截距为 $-\frac{E}{2.303R}\cdot\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$,可得到活化能 E.

(5)积分法[29]

对式(19.49)在 $0\sim\alpha$ 和 $T_0\sim T$ 区间进行积分,得到

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\phi}\int_{T_0}^{T} e^{-\frac{E}{RT}} dT \tag{19.58}$$

令

$$F(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} \tag{19.59}$$

令 $y=\frac{E}{RT}$,则有

$$\frac{A}{\phi}\int_{T_0}^{T} e^{\frac{E}{RT}} dT = \frac{AE}{\phi R} \cdot P(y) \tag{19.60}$$

上式中,$P(y)$为 P 函数,其展开式为

$$P(y) = \frac{e^{-y}}{y^2}\left(1 - \frac{2!}{y} + \frac{3!}{y^2} - \frac{4!}{y^3} + \cdots\right) \tag{19.61}$$

当 $20 \leqslant y \leqslant 60$ 时,

$$\lg P(y) \approx 2.315 - 0.457y \tag{19.62}$$

将上式代入式(19.60),则有

$$F(\alpha) = \frac{AE}{\phi R} P(y) \tag{19.63}$$

经整理后得

$$\phi = \frac{AE}{RF(\alpha)} P(y) \tag{19.64}$$

两边取对数,则有

$$\lg\phi = \lg\frac{AE}{RF(\alpha)} + \lg P(y) \tag{19.65}$$

将式(19.62)代入式(19.65),则得

$$\lg\phi = \lg\frac{AE}{RF(\alpha)} - 2.315 - 0.457\frac{E}{RT} \tag{19.66}$$

当 α 为常数时,$F(\alpha)$为常数,以 $\lg\phi$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,得一直线,其斜率为 $-0.457\frac{E}{R}$,进而可求得 E 值.

§19.5 动态热机械分析法

热机械分析法分为静态热机械分析法(TMA)和动态热机械分析法(DMA)两种. TMA 是在程序温度下,测量物质在非振动负荷下形变与温度关系的一种方法. 其测量方式有拉伸、压缩、弯曲、针入、线膨胀和体膨胀等. DMA 是在程序温度下,测量物质在振动负荷下动态模量和力学损耗与温度关系的一种方法,测量方式有拉伸、压缩、弯曲、剪切和扭转等. 有关 TMA 的原理、仪器结构及应用在有关专著中已详细介绍,在此不再赘述. 本节以美国 PERKIN-ELMER 公司的 DMA7 为例,重点介绍动态热机械分析法及其应用.

§19.5.1 仪器结构

DMA 的结构如图 19.30 所示,由马达驱动器、检测器、测量系统和炉子四部分组成.

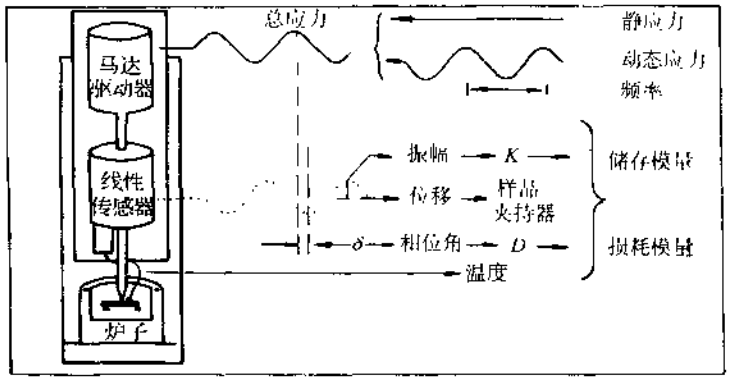


图 19.30 DMA7/7e 结构示意图

1. 马达驱动器

电磁马达驱动器的原理如图 19.31 所示.

根据电磁感应原理,磁场中的线圈通入电流时,线圈将受到电磁力的作用而运动.如通入的电流为正弦交变电流,则将产生上下正弦交变力,使探头按所加电流的频率作上下正弦交变运动.

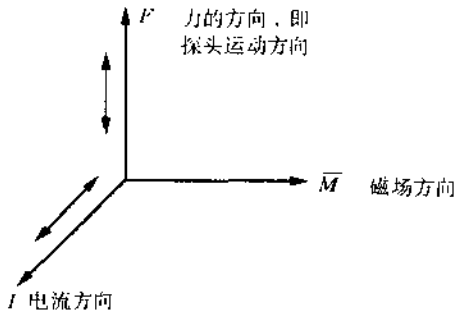


图 19.31 电磁马达驱动器原理图

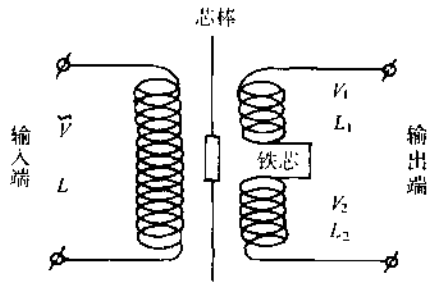


图 19.32 DMA7 线性位移传感器原理图

2. 检测器

美国 PERKIN-ELMER 公司的 DMA7 采用线性位移传感器即差动变压器来测量试样的形变量,其原理如图 19.32 所示.当铁芯上下运动时,将位移转换成电压输出.通过相敏检测可以分辨出芯棒向上还是向下运动.输出电压的波形的相位即为芯棒运动的波形的相位,从而完成了对试样形变的定量测量.

3. 测量系统

DMA 的测量系统包括三点弯曲、拉伸、平行板、双悬臂梁和单悬臂梁等多种测量方式,每种测量方式都有不同试样尺寸供选用.

4. 炉子

DMA7 标准炉的使用温度为 $-170\sim500℃$.如试验温度为室温以下,需在炉体保护套

内加入冰水作为冷源.如需做低温试验,可配置制冷器,Ⅰ型制冷器可达 -40℃,Ⅱ型可达 -70℃,或直接将液氮倒入炉体内.

§19.5.2 DMA 在高聚物中的应用

在介绍 DMA 的具体应用之前,先简单叙述有关动态力学参数的物理意义.

如在试样上施加交变应力 δ,则产生相应的应变 ε.对高聚物来说,由于其特殊的黏弹性,其应变总是滞后于施加的应力,两者的关系可用下式表示:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \tag{19.67}$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t+\delta)} \tag{19.68}$$

上两式中,ε_0 和 σ_0 为最大振幅时所对应的应变和应力;ω 为交变力的角频率;δ 为滞后相位角;$i^2=-1$.复数模量 E^* 可表达为:

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}(\cos\delta + i\sin\delta) = E' + iE'' \tag{19.69}$$

式中,E'为贮能模量,$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\cdot\cos\delta$,$E''$为损耗模量,$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}\sin\delta$.

$\tan\delta = \frac{E''}{E'} = \frac{G''}{G}$表示损耗($G$ 为切变模量).E'、E''和 $\tan\delta$ 是用 DMA 测定的最重要的三个参数.

1.研究动态模量和损耗与温度的关系

在交变力的作用下,高聚物的弹性及黏性均有各自不同的反应,而且这种反应是随温度的变化而改变.因此,在固定频率下测定高聚物的动态模量和损耗随温度的变化,既可了解高聚物的松弛转变和分子运动,又可为高聚物的实际应用提供重要情报.

图 19.33 是典型非晶高聚物的动态力学温度谱.储能模量 E'随温度的升高呈阶梯形下降,损耗曲线出现若干个峰,通常将 T_g 和 T_g 以下所出现的峰按温度由高到低分别命名为 α、β、γ 和 δ.

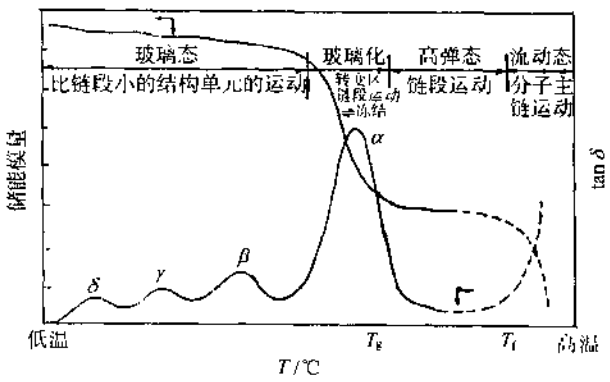


图 19.33 典型非晶高聚物的动态力学温度谱

动态力学温度谱对高分子材料的实际应用有很大指导作用.T_g(α 转变)是塑料使用的上限温度、橡胶使用的下限温度,T_g 还是评价材料的耐寒性、抗低温冲击性以及阻尼减

震性等的重要参数.通常 α 转变以下的次级转变与材料的低温韧性相关,损耗峰的大小则与材料阻尼减震能力的强弱有关.

2.研究动态模量和损耗与频率的关系

在定温、定应力下,研究材料的动态模量和损耗与频率的关系,对减震阻尼材料尤为重要.损耗与频率之间的相关性是选择适当的阻尼材料的最重要依据.

另外,频率扫描还可观察到较不明显的次级转变,如图 19.34 所示.

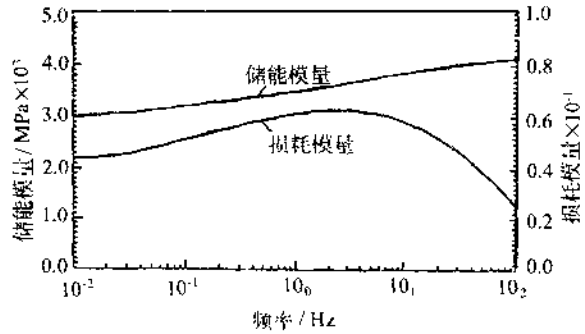


图 19.34 高聚物阻尼材料的动态力学损耗频率谱

3.研究动态力学性能与时间的关系

该方法可用于在恒温、恒频率下,研究材料的动态力学性能对时间的依赖性.常用于研究热固性树脂的固化过程,为固化工艺选择最佳工艺参数,如图 19.35.此外,还可用于研究湿度、吸附等对材料力学性能的影响.

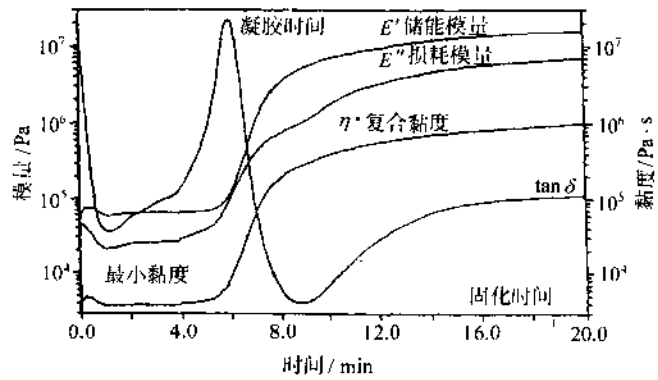


图 19.35 高聚物材料的动态力学性能对时间的依赖性

4.测定材料的动态应力-应变曲线

该方法为了解动态应力-应变的相关性提供了方便.应力-应变曲线下的面积代表断裂能,是评价材料断裂韧性的重要参数.因此,该方法对研究材料的增韧和断裂力学很有用.

§19.6 示差扫描量热法和热重分析法的新进展[30]

§19.6.1 调幅式示差扫描量热仪(MDSC)

1.原理

MDSC(或称为 DDSC)除有一套线性加热系统外,另再重叠一个正弦波振荡方式加热系统,如图 19.36 所示.当装置以缓慢线性方式加热时,可得到高解析度;当采用正弦波振荡方式加热时,可形成瞬间剧烈的温度变化,得到高敏感度.用傅里叶变换方法,可将总热流分解成可逆和不可逆两部分,见图 19.37,从而将谱图中许多相互重叠的转变分开,以便对材料的结构和性能作深入研究.

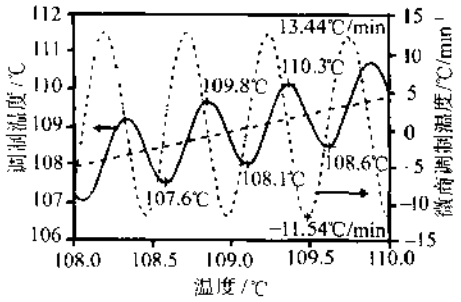


图 19.36 MDSC 加热方式示意图

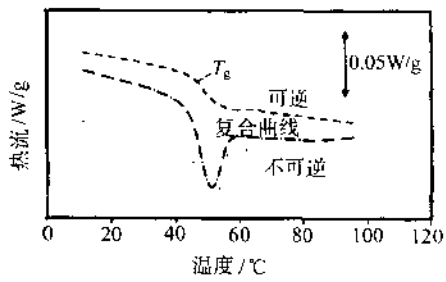


图 19.37 环氧树脂的 DSC 和 MDSC 的谱图比较

2.MDSC 的应用

(1)分开高聚物样品的可逆及不可逆转变

热容(C_p)为可逆转变;玻璃化转变、熔点和结晶等为部分可逆转变;T_g 附近的分子链残留内应力或焓缓和、冷结晶、热固性、热裂解、氧化或蒸发等为不可逆转变.

(2)直接测量高聚物的比热(C_p)

(3)提高测试灵敏度,增加图谱解析度

例如,用 MDSC 可分开重叠的玻璃化转变及焓缓和.图 19.37 为环氧树脂传统的 DSC 及 MDSC 的图谱比较.

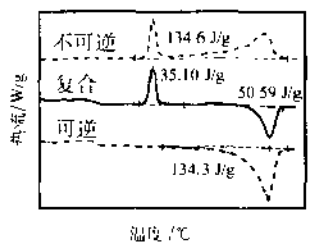


图 19.38 傅立叶变换 PET 的 MDSC 谱图

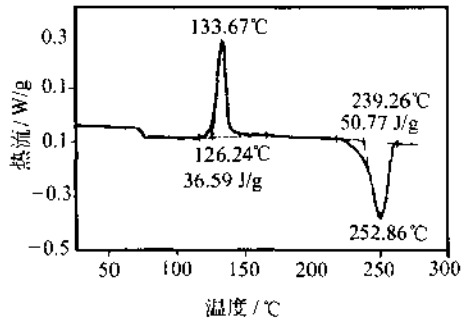


图 19.39 热处理的 PET 的 DSC 谱图

(4)正确测量高分子的初始结晶度

图 19.39 为一骤冷 PET 的传统 DSC 图谱，由此图计算得初始结晶焓值应为 50.77－36.59＝13.18($J \cdot g^{-1}$)，但由广角 X 射线衍射试验结果发现该材料应为完全无定形的材料，故相互矛盾.

图 19.38 为此骤冷 PET 的 MDSC 图谱，PET 的初始结晶焓值由上下两条图谱中冷结晶焓和熔融焓之差表示，为 134.3－134.6＝－0.3$J \cdot g^{-1}$，此结果与广角 X 射线衍射试验结果相吻合.

(5)测定高聚物的热传导系数

§19.6.2 高解析热重分析仪

1. 高解析 TGA 的特征

高解析 TGA 技术可根据样品裂解速率的变化，由计算机自动调整加热速率，以提高解析度.

2. 高解析 TGA 的操作方法

(1)动态加热速率

根据样品裂解速率来调整加热速率. 当样品未裂解时，TGA 以较高的加热速率加热；当样品开始裂解时，则将加热速率降低，以避免温度过头，影响解析度；而当裂解完毕后又可恢复到较高的加热速率，以节省时间.

(2)步阶恒温

当样品未裂解时，TGA 以一定的初始加热速率加热；当达到预定的重量损失或重量损失速率时，则保持恒温；样品完全裂解后，TGA 回复到初始加热速率.

(3)定反应速率

根据选定的裂解速率来控制加热炉的温度，以维持一定的裂解速率.

3. 高解析 TGA 的应用

(1)利用高解析 TGA 分析材料的组成

图 19.40 为用传统 TGA 测定的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 样品的谱图(加热速度 20℃/min)，只能看到第五个结晶水的质量分数(%)，而前四个结晶水的质量分数(%)很难分开. 图 19.41 为高解析 TGA 的谱图，可以清楚地看到五个结晶水的重量%.

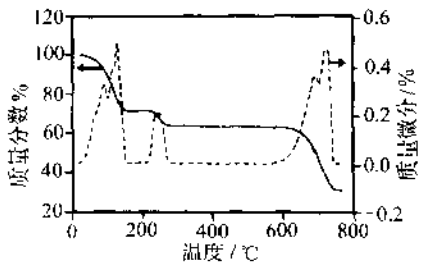


图 19.40 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的 TGA 的谱图

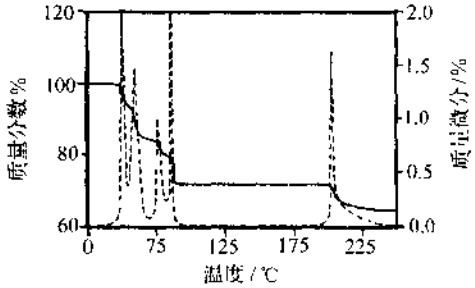


图 19.41 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的高解析 TGA 谱图

(2)利用高解析 TGA,可以更精确地对样品中各组分进行定量.图 19.42 是一两组分样品的传统 TGA 图谱,组分间无明显分界,难于准确定量.图 19.43 为该样品的高解析 TGA 图谱,可清楚地分辨出两个转折,因此,很容易准确定量.

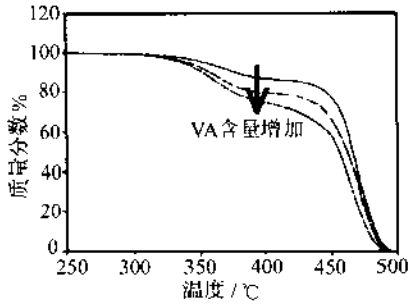


图 19.42 EVA 的 TGA 谱图

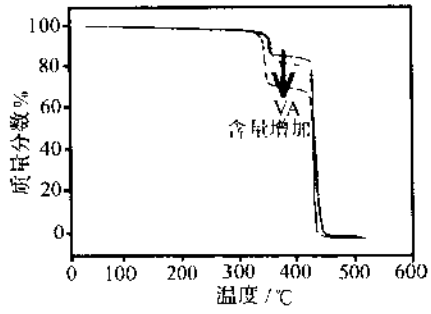


图 19.43 EVA 的高解析 TGA 谱图

参 考 文 献

[1] Patrick K Gallagher. Thermal Characterization of Polymeric Materials,2nd edition, edited by Turi A. New York: Academic Press, Inc. 1997

[2] Hatakeyama T, Quinn F X. Thermal Analysis-Fundamentals and Application to Polymer Science, Chichester. New York, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1994

[3] Gray A P Analytical Calorimetry, Plenum, New York; Porter R F. And John J M. 1968:209~215

[4] Saitoy. Fundamentals of Thermal Analysis for Materials Science, Kyoritsu:1990

[5] Dodd J W, Tonge K H. Thermal Methods. London: John Wiley & Sons, 1987:142~151

[6] Hoffman, J D, Weeks J J. JRES Bur. Stand U.S. 1962(66): 13~20

[7] Yin J, Greco R, Mancarella C, Martuscelli E, Ragosta G. Makromol. Chem. 1987(1988): 2231~2239

[8] Zhang L H, Qi Y C, Li S H and Chen D L. Science in China (Series A), 1990(33): 1115~1112

[9] Suwa M. J Appl. Polym. Sci., 1973(17): 3253~3257

[10] Knox, J R. 1968(1): 14~49

[11] Jezlorny A. Polymer, 1978(19): 1142~1144

[12] Ozawa T. Polymer, 1971(12): 150~158

[13] Liu T X, Mo Z S, Wang S E, Zhang H F. Polym Eng. Sci., 1997(37): 568~575

[14] An Y X, Dong L S, Mo Z S, Liu T X J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics, 1998(36): 1305~1312

[15] Fox T G. Bull. Am. Phys. Soc. 1956(1):123~123

[16] Karasz F E, MacKnight W J. Pure Appl. Chem. 1980(52): 409~417

[17] Chen X, Yin J H, Alfonso G C, Turturro A, Gattiglia E. Polymer, 1998(39): 4929~4935

[18] Natansohn A. Journal of Polymer Science: Polymer Letter Edition, 1985(23): 305~308

[19] Martina E, Rudiger W G, Joachim H W. Makromol. Chem. Rapid Commun. 1986(7): 70~73

[20] Chen X, Yin J H, Li L X, Sun Z Y, and An L J. Macromolecules, 1999(32):5905~5910

[21] Yin J H, Chen X, Alfonso G C Turturro A, Pedemonte E. Polymer, 1997(38): 2127~2133

[22] Nishi T, Wang T T. Macromolecules, 1975(8): 909~916

[23] 殷敬华,阎春珍,张宏放.高分子学报.1992(2):129~134

[24] Hatakeyama T, Kanetsuna H. Thermochim Acta, 1989(146): 311~316

[25] Gordon S, Campbell C. Anal. Chem. 1960(32): 271R~289R

[26] Chiu J. Thermoanalysis of Fiber and Fiber-Forming Polymers, Schwenker, R F. Edi. New York: Interscience, 1966

[27] Newkik A E. Anal. Chem. 1960(32): 1558~1563
[28] Freeman E S, Carroll B. J. Phys. Chem. 1958(62): 394~397
[29] Doyle C D. J. Appl. Polym. Sci. 1961(5): 285~292
[30] 刘振海，吕山立子. 分析化学手册(第6分册)：热分析. 北京：化学工业出版社，1994
[31] 李余增. 热分析，北京：清华大学出版社，1987
[32] 干伯龄. 实用热分析，北京：纺织工业出版社，1990
[33] 张松南，徐国华. 现代科学仪器，1995(1)
[34] 徐昌华. 珀金-埃尔默公司 DMA7/7e 动态热机械分析仪的操作原理及其应用，内部资料
[35] 陈镜涵. 热分析及其应用. 北京：科学出版社，1985
[36] 吴人洁. 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

（殷敬华　綦玉臣）

第二十章　高聚物的断裂行为及其研究方法

力学性能是决定高聚物结构材料合理使用的主导因素.对高聚物力学性能的研究有以下两个相互联系的目的:①高聚物力学性能的宏观描述及测量的合理化;②寻求宏观力学性能与材料内部结构各层次——结晶、支化、交联、取向、共聚物组成、显微结构等因素间的联系,建立结构与性能间关系,为高聚物材料的合理使用和其制品的结构设计提供依据.

高聚物材料的力学性能要比金属、陶瓷等传统结构材料复杂得多.其对时间和温度的依赖性在我们日常生活的尺度范围内就很明显,有的变化甚至很激烈.时间的依赖性是基于这样一个事实:大分子对外力的响应是一个速率过程,表现弛豫行为.对温度的依赖性是由于大分子的运动要有一定的能量支持,或者说需要一定的能量才能激活大分子的运动.

在传统的材料的结构设计和选材方面,人们只考虑到候选材料的屈服性质,如果某种结构的候选材料的屈服强度或拉伸强度满足许用设计应力,就可以认为该材料是可用的.但是,人们对各种材料的力学性能的了解大多是建立在实验的基础上,而环境、仪器设备、测试方法及条件和过程、测试样件的制备过程及其热历史、甚至不同的操作者都使力学性能的测试结果存在不确定性,这就决定了高聚物力学性能有诸多方面的不确定性.这些不确定性的根源是由于材料在其加工成型过程中不可避免的被引入一些缺陷(如微裂纹、孔穴、内应力和杂质等),在一定的应力环境作用下,这些缺陷处将产生不同程度的应力集中.这种应力集中效应首先是破坏了整体材料的受力及其响应的均匀性,其次是使材料在较低应力的作用下就有可能于缺陷处引发脆性断裂.因此,在工程结构材料的设计和选材方面不能忽视材料内各种缺陷的存在及其作用.

基于 Griffith 于 20 世纪 20 年代建立的材料的断裂强度与裂纹尺寸间的定量化关系及其后 Irwin 和 Rice 等人建立起来的线弹性和弹塑性断裂力学已将裂纹体、断裂韧性及材料的屈服强度定量化关联起来,建立了材料的临界断裂判据,并为结构件的安全设计提供更为全面的依据.

§20.1　高聚物的理论强度

在原子和分子的微观水平上看,固体材料的力学强度来自于化学键(主价键和次价键)的键能.主价键源于原子间强烈的相互作用,其离解能的数量级约 100 $kcal \cdot mol^{-1}$;次价键根源于分子间的吸引力,其离解能一般在 10 $kcal \cdot mol^{-1}$ 以下,常称为 van der Waals 力.高分子材料是分子固体,由于分子量很大,分子间的次价键很多,其破坏主要涉及高分子链间的 vander Waals 力或氢键的破坏以及部分高分子主链上化学键的断开.这种化学键断开是由于大分子链间相互缠结、形成交联结构以及结晶性高聚物中晶区的固定作用使形变时分子链段伸展并承受应力而断裂.

在理想情况下，考虑各向同性弹性固体的受拉变形. 如果其破坏只涉及化学键的断开，我们可以从在拉伸应力作用下原子间相对位移的过程中位能的变化来估算理论强度. 图 20.1 为外加力作用下两原子间的位能和作用力对位移的关系. 在正常状态下，原子在其平衡位置（平衡间距对应于位能的最低点）附近作微小的谐振动，原子间作用力近似为零. 在拉伸应力作用下，原子间力表现为吸引力，位能随原子间相对位移的增加而升高. 当外加拉力超过原子间结合力 F_c 后，原子间的吸引力与外力间的平衡被破坏，化学键随即破坏. 因此，F_c 对应于化学键的理论抗拉强度.

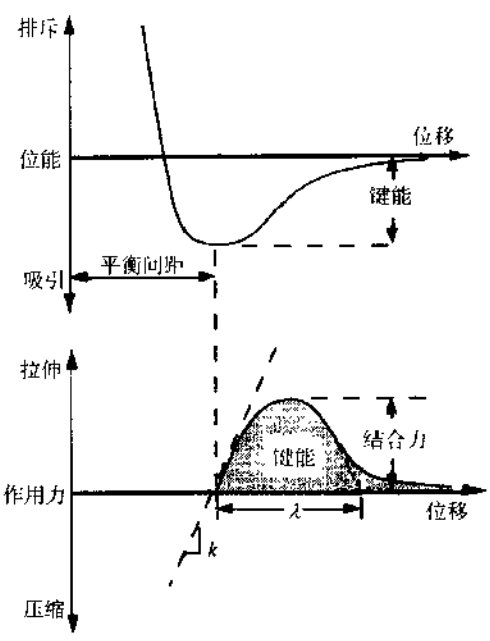


图 20.1　原子间作用力、位能对位移的关系

作为近似估算，可以认为位移 X 大于平衡间距 X_0 的部分 F-X 曲线是半周期的正弦波，λ 为半波长. 以平衡间距 X_0 为原点时

$$F = F_c \sin\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right) \tag{20.1}$$

对于微小的位移振动，力 F 与位移 X 间可近似为线性关系，

$$F = F_c \frac{\pi x}{\lambda} \tag{20.2}$$

上式两边同乘以单位截面面积内所包含的化学键数和平衡距离 x_0，将 F 变换为杨氏模量 E，F_c 变换为结合强度即材料的理论强度 σ_{th}，则有：

$$\sigma_{th} = E\lambda / \pi x_0 \tag{20.3}$$

外力作用下使原子间的内聚力或结合力遭到破坏，此时材料的弹性储能提供了使单位截面积破坏产生两个新的相对表面所需的能量，称为本征破裂能 G_0

$$G_0 = \int_0^{\lambda} \sigma_{th} \sin\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right) \mathrm{d}x = \sigma_{th} \frac{\lambda}{\pi} \tag{20.4}$$

将(20.3)与(20.4)式合并可得理论强度

$$\sigma_{th} = \sqrt{EG_0 / 2x_0} \tag{20.5}$$

上式等号右边各参数都是材料的特性参数，这一关系把材料的理论强度与其模量联系起来，因此我们可以从实验测得的模量值来估算材料的理论强度. 从各种材料的原子间平衡距离、模量和本征破裂能算出大多数固体材料的 σ_{th} 与对应的杨氏模量间有如下关系

$$\sigma_{th} \approx E/10 \tag{20.6}$$

但固体材料的实际拉伸强度 σ_f 远小于由式(20.6)算得的理论值，只有少数材料如高度取向的高聚物纤维，其理论强度与实测强度相近. 这些材料的结构特点是比较完整，其破坏过程不涉及塑性形变. 一些高分子材料的理论强度与实际拉断强度的具体数据见表 20.1.

表 20.1　高分子的理论强度与实际拉伸强度比较

材　料	E/MPa	σ_{th}/MPa	σ_f/MPa
典型非晶态高聚物　PMMA	3000	300	50
典型结晶性高聚物　HDPE	~2000	~200	20
热固性高聚物　环氧树脂	3500	350	70
典型高聚物纤维　尼龙纤维	6000	600	500

§20.2　应力集中效应

应力集中效应是人们在长期经验积累的基础上认识到的.人们发现,带有缺陷的材料的强度总要低于不带缺陷的材料.材料的破坏总是首先发生在那些不均匀、不连续的某些局部区域内,进而发展到整体材料的宏观断裂.

人们从大量的结构件破坏事故分析中发现,结构件中不可避免地存在有宏观尺寸的裂纹这一客观事实.这些裂纹来源于现有加工工艺条件下,材料内部不可避免地存在着的微裂纹、杂质、微孔隙等微观缺陷.在外力尤其是疲劳性周期载荷作用下,由于缺陷处存在不连续性约束,而在其附近局部区域内的材料所承受的应力水平远远超过平均应力,即产生高度的应力集中.这样,在材料所承受的平均应力还没有达到其临界断裂强度以前,存在应力集中的局域内的材料由于首先达到其临界断裂强度值而导致微裂纹的扩展,从而导致材料整体宏观断裂.

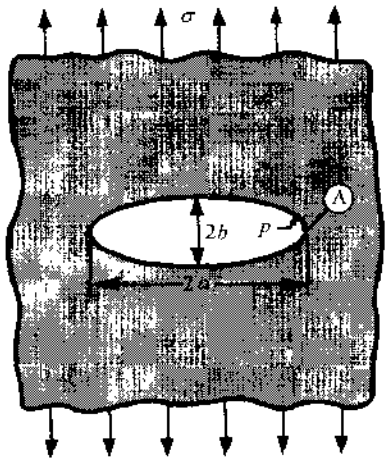


图 20.2　应力集中模型

在 20 世纪初,Inglis(1913 年)[1]首先定量化研究了应力集中效应.他所采用的模型是无限大二维平板中带有一个长、短轴分别为 $2a$ 和 $2b$ 的椭圆形孔,假设椭圆形孔不受平板边界的影响,外力作用方向垂直于长轴,如图 20.2 所示.这个图形是断裂力学理论研究的出发点,它包含了断裂力学的基本思想,即裂纹和因此而产生的应力集中效应.

计算结果表明,在椭圆孔长轴边缘(即图 20.2 中 A 点)处的应力 σ_A 达到极大值且与外加应力 σ 有如下关系

$$\sigma_A=\sigma[1+2a/b] \tag{20.7}$$

将 σ_A 与 σ 的比值$[1+2a/b]$定义为应力集中系数 K_t,它只取决于椭圆孔的形状而与孔的大小无关.下面描述的是两种极限情况:

(1) 当 $a=b$ 时,即圆孔情形,$K_t=3.0$,说明小圆孔产生的应力集中使其局部应力升高了 3 倍;

(2) 随着长轴与短轴之比 a/b 增大,椭圆孔逐渐演变为长 $2a$ 的尖裂纹,$K_t\to\infty$.说明这样一种趋势,即理想的尖裂纹端部可产生无穷大的应力集中.对于这种情况,Inglis

引入了裂纹尖端曲率半径 $\rho=b^2/a$，将式(20.7)改写为

$$\sigma_A=\sigma[1+2\sqrt{a/\rho}] \tag{20.8}$$

当 $a\gg b$ 时，上式相当于

$$\sigma_A=2\sigma\sqrt{a/\rho} \tag{20.9}$$

上式说明，随着曲率半径的减小，尖裂纹端部有更显著的应力集中.作为式(20.9)的极限情况推论，当 $\rho\to 0$ 时，$\sigma_A\to\infty$，这显然是不真实的.因为实际材料既使有宏观的尖裂纹存在，也不可能在无限小的应力作用下就发生断裂，这一悖谬的存在促使 Griffith[2] 于 1920 年提出了其基于能量分析的断裂理论.

§20.3 Griffith 理论

1920 年，Griffith 在研究玻璃和陶瓷材料的脆断强度时，基于能量平衡原理提出了材料中存在的裂纹尺寸与其断裂时的应力间的定量化关系.Griffith 理论认为，首先，裂纹的存在是材料很易被破坏的原因，在裂纹扩展前，外力所做的功以弹性能的形式储存在材料内，已有裂纹的扩展或新裂纹的形成所产生的新的断裂表面所需要增加的表面能由材料内部弹性储能的减少来平衡.其次，为了解释材料实测强度与理论强度间较大的差异，Griffith 认为这些弹性储能并不是均匀地分布于材料中，而是更多地集中分布于微裂纹的附近.当使裂纹扩展引起的弹性储能的减少量($-\mathrm{d}U$)大于或等于生成的断裂表面能($\mathrm{d}W_s$)时，材料就发生断裂，所以，断裂发生的临界条件可以表述为

$$-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}A}\geqslant\frac{\mathrm{d}W_s}{\mathrm{d}A} \tag{20.10}$$

式中，$\mathrm{d}A$ 为裂纹扩展而形成新的表面积.

考虑应力 σ 作用下的一块无限大的具有线性弹性行为的薄板材料，其中有一个长 $2a$ 的裂纹(与图 20.2 相比，此时 $a\gg b$)，Griffith 应用 Inglis 求解平板上椭圆小孔附近应力分布问题的方法，计算得到了弹性储能的变化，

$$-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}A}=\frac{\pi\sigma^2 a}{E} \tag{20.11a}$$

如果以 γ_s 代表单位面积的表面自由能，也就是断裂过程区中分子产生塑性变形所消耗的能量，并考虑到断裂表面为相对的两个，因此，

$$\frac{\mathrm{d}W_s}{\mathrm{d}A}=2\gamma_s \tag{20.11b}$$

由此得到临界断裂应力的表达式，即著名的 Griffith 断裂判据

$$\sigma_f=\sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a}} \tag{20.12}$$

Griffith 判据说明，材料的模量和表面能的增高使其断裂强度增大，微裂纹长度的增加则使断裂强度下降.在 Griffith 判据中不仅包含确定性的材料的特性参数(E，γ_s)，同时也关联到材料中所含有的裂纹的尺寸.也就是说，除自身的结构因素外，材料的断裂强度同样受其加工制造过程中的某些不确定因素的影响.

表 20.2 列出了 PMMA 和交联橡胶的 γ_s、反映键强的本征断裂能 G_0、以及材料的实

际断裂能 G_c(室温和中等应变速率条件下测定值)[3]. 实际材料的表面自由能远低于引发裂纹临界扩展的断裂能. 这是由于材料的断裂在分子水平上看包含有链的滑移和断裂两个不同的局部破坏现象. 在 Griffith 判据中，γ_s 反映的是次价键如 van der Waals 键的破裂能，而实际产生的新的断裂表面同时涉及更强的共价键的破断. 只涉及化学键的破断时，我们可以引入反映键强的本征断裂能 G_0，显然 $G_0>2\gamma$；另一方面，裂纹尖端附近局域内的材料由于高度的应力集中而产生黏弹性形变或塑性形变而耗散能量，而这部分能量往往远大于 γ_s(约大三个数量级[4]). 后者说明，材料的断裂能在很大程度上决定于其断裂过程中的能量耗散形式，也依赖于环境温度和测试条件. 因此说，只考虑断裂形成新的表面的能量效应而忽视了材料在断裂过程中的黏弹性响应因素是 Griffith 理论的不足之处.

表 20.2　高聚物的断裂强度

材　料	$2\gamma_s$/J·m^{-2}	G_0/J·m^{-2}	G_c/J·m^{-2}
PMMA	0.078	0.5	500
交联橡胶	0.072	40	13000

总之，Griffith 理论是对现今人们已熟知的线弹性断裂理论的最早叙述. 尽管它只描述了线性和完整线弹性固体材料中存在尖锐裂纹的情形，但它确实给人们提供了一个用于研究材料脆性破坏的基本框架，为断裂力学的发展奠定了基础.

§20.4　高聚物的断裂力学基础

已经知道，固体材料的实际断裂强度远低于理论计算值. 这是由于材料内部存在有缺陷或微裂纹等不均匀性或不连续性因素，使得外加应力不能均匀分布，而在这些局域内产生高度的应力集中. 这种高度的应力集中作用促使裂纹在较低应力作用下就开始形成和扩展直至宏观断裂. Griffith 于 20 世纪 20 年代提出这一思想，并应用应力分析的方法建立了固体的断裂强度与裂纹尺寸间的定量关系. 在此之后，基于 Irwin 等人的工作，用于描述线弹性固体材料断裂行为的能量释放速率 G 和应力强度因子 K 概念的提出以及断裂韧性实验技术的建立逐渐奠定了今天的断裂力学.

断裂力学有两个符合客观实际的基本假设：(1) 所有材料都存在有微裂纹、杂质等缺陷，这些缺陷的扩展导致了材料的破坏；(2) 材料的断裂强度可以用裂纹前缘应力场的表征量达到其临界值，或由形成新的单位断裂表面所需能量来表征. 这两个基本假设说明了材料的断裂是由于裂纹这种宏观缺陷扩展的结果，它阐明了宏观裂纹降低断裂强度的作用，突出了缺陷对实际材料性能的影响.

断裂力学的基本任务就是要确立裂纹扩展的条件和规律性. 研究裂纹的扩展有两种相互平行又相互补充的方法，即应力分析方法和能量分析方法. 基于应力分析的方法，认为裂纹扩展的临界态是由裂纹前缘的应力场强度达到临界值来表征的，以应力强度因子 $K=K_c$ 作为断裂断据. 基于能量分析的方法，认为驱动裂纹扩展的原动力是结构件在裂纹扩展过程中释放出来的弹性能，它必须足够支付产生新的断裂表面所消耗的能量，

以能量释放速率 $G=G_c$ 或 $J=J_c$ 作为断裂判据.这两种方法有着密切的联系,但又不总是等效的.

在材料力学试验和研究中,许多经典的方法是将问题简化为一维的单轴拉、压状态以及二维的平面应力和平面应变状态,就是说至少有一个正应力或应变数值接近于零.对于很薄的弹性体板,作用于其厚度方向的剪应力及正应力值比其他应力分量小而可以忽略时,仅产生与板面平行的平面上的二维应力,便可简化为平面应力状态.对于厚板情形,由于沿板的厚度方向受到约束而难以变形,所以仅产生与板面平行的两个方向的正应变,称为平面应变状态,如图 20.3 所示.

实际材料中裂纹的形状及其扩展过程非常复杂,应用断裂力学理论作基础研究时,常将实际问题简化,而把裂纹的扩展归结为三种典型的方式,分别称为张开型(Ⅰ型)、滑开型(Ⅱ)及撕开型(Ⅲ型),如图 20.4 所示.其中Ⅰ型裂纹扩展是较常见的低应力下材料发生脆性断裂的主要形式,也是断裂力学理论和实验研究的主体.

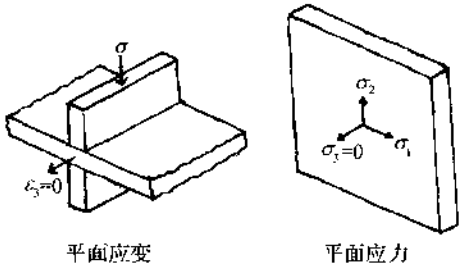


图 20.3 平面应力和平面应变近似

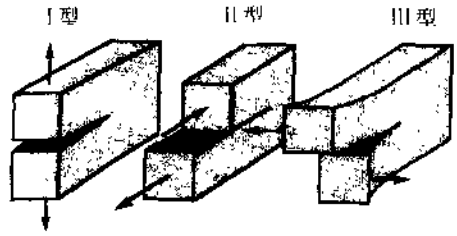


图 20.4 裂纹扩展的典型模式

§20.5 线弹性断裂力学

严格说来,线弹性断裂力学(linear elastic fracture mechanics,LEFM)只适用于描述应力与应变遵循 Hooke 定律材料的断裂行为.实际上,即使是脆性材料,在应力作用下也会在其裂尖前缘产生一定程度的塑性形变.如果在裂尖前缘产生的塑性屈服区域很小,以致于其存在不改变整体材料的线弹性响应的本性,裂纹的扩展只导致弹性能的耗散,对此情形也可用线弹性断裂力学理论进行描述.

§20.5.1 能量释放速率

Irwin[5]于 1956 年提出了更有利于解决工程问题的实际上与 Griffith 模型等同的能量分析方法.对于线弹性固体,Irwin 定义了能量释放速率 G 为使单位裂纹面积增长所需可用能(由加载系统提供的,可用于扩展裂纹的能量)的下降率:

$$G=\frac{\mathrm{d}\Pi}{\mathrm{d}A} \tag{20.13}$$

这里的速率并非指随时间的变化率,而是指位能随裂纹面积增长的变化率.由于是由位能的微商而得,G 也常被称为裂纹扩展力或裂纹驱动力.由式(20.11a),对于无限大平板上含有中心穿透裂纹的试样有

$$G=\pi\sigma^2 a/E \tag{20.14}$$

当裂纹达到临界扩展时，能量释放速率 G 达到其临界值 G_c，称为材料的断裂韧性，它是材料的一个特性参数.

考虑厚度为 b 的实际裂纹体，在线弹性条件下，裂纹未增长前，载荷 P 与施力点位移 Δ 间存在如下关系：

$$\Delta=CP \tag{20.15}$$

式中，C 为裂纹体柔量.

如图 20.5 所示，对应于裂纹长度扩展 δa 引起的 $\delta\Delta$，外加载荷作功为

$$\delta F\approx P\delta\Delta+\frac{1}{2}\delta P\delta\Delta=\left(P+\frac{1}{2}\delta P\right)\delta\Delta \tag{20.16}$$

而弹性储能的变化为

$$\delta U\approx\frac{1}{2}(P+\delta P)(\Delta+\delta\Delta)-\frac{1}{2}P\Delta \tag{20.17}$$

因此，由能量平衡原理，裂纹临界扩展时，断裂韧性表述为

$$G_c=\delta(F-U)=\frac{P_c^2}{2b}\left(\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}a}\right) \tag{20.18}$$

式(20.18)称为 Irwin-Kies 关系，它是实验上用柔度法测量 G_r 的基础.通过材料力学作出分析计算或经过多次实验给出 $C\sim a$ 函数关系，进而通过测量临界载荷 P_c，可求得材料的断裂韧性 G_c.例如，对于双悬臂梁形试件(图 20.6)，由应力分析得出试件的 G 表述为：

$$G=\frac{12P^2a^2}{B^2h^3E}=\frac{3}{16}\frac{Eh^3\Delta^2}{a^4} \tag{20.19}$$

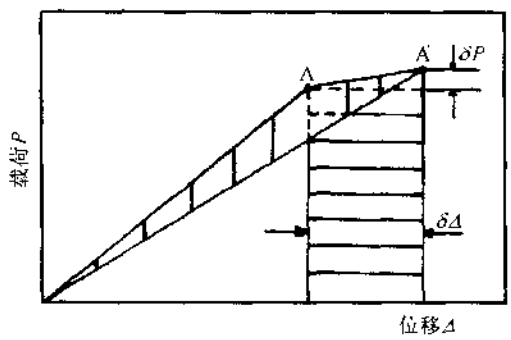


图 20.5 线弹性材料的载荷－位移曲线

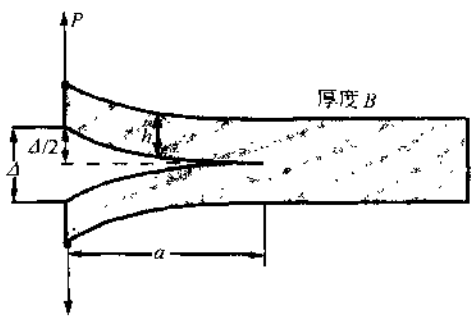


图 20.6 双悬臂梁形试件

§20.5.2 应力强度因子

考虑一个带有裂纹的各向同性线弹性固体，在外加均匀应力 σ 作用下，由固体内应力场的分析得到断裂力学中的另一个基本物理量——应力强度因子 K.

以裂纹的尖端作为原点引入极坐标，如图20.7所示，依据Westergaard(1939)和

Irwin(1957)等人的工作，采用复变应力函数方法可以求得材料中任一点的应力场的精确解.在断裂力学里，关键是要考察裂纹尖端附近区域.对于这一区域，应力场的解析式可大为简化.裂尖附近这个关键区域的应力场的近似解可表述为

$$\lim_{r\to 0}\sigma_{ij}=\frac{K}{\sqrt{2\pi r}}f_{ij}(\theta) \qquad (20.20)$$

式中，σ_{ij}为应力张量，K 是常数，$f_{ij}(\theta)$是角度 θ 的无量纲函数.

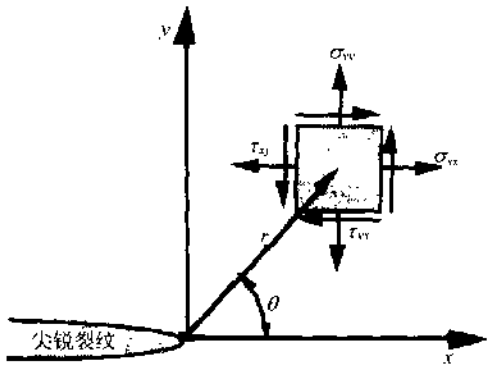


图 20.7　裂纹尖端的应力－位移场

对于较常见的Ⅰ型加载方式，式(20.20)表述为：

$$\begin{bmatrix}\sigma_{xx}\\ \tau_{xy}\\ \sigma_{yy}\end{bmatrix}=\frac{K_{\mathrm{I}}}{\sqrt{2\pi r}}\cos\frac{\theta}{2}\begin{Bmatrix}1-\sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}\\ \sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{3\theta}{2}\\ 1+\sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}\end{Bmatrix} \qquad (20.21a)$$

$$\sigma_{zz}=\begin{cases}0 & \text{平面应力}\\ \upsilon(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}) & \text{平面应变}\end{cases} \qquad (2.21b)$$

当 $\theta=0$ 时，剪切应力分量 $\tau_{xy}=0$，裂纹面是纯Ⅰ型加载情况下的主平面.此时，

$$\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=\frac{K_{\mathrm{I}}}{\sqrt{2\pi r}} \qquad (20.22)$$

对于无限逼近裂纹尖端情形，即当 $\gamma\to 0$ 时，σ_{ij}与 $\gamma^{1/2}$成反比而趋于无穷大，表示裂尖处应力存在奇异性.因此，在裂纹尖端附近任一点的应力场强度由 K 决定，称 K 为应力强度因子.Irwin 提出如下断裂判据：

$$K\geqslant K_{\mathrm{c}} \qquad (20.23)$$

式中，K_{c}为裂纹临界扩展时 K 值，它是材料的结构参数，通常称为断裂韧性.其量纲为 $\mathrm{MPa\cdot m^{1/2}}$，与我们所熟悉的应力、应变等不一样，有其独特的物理涵义.值得注意的是，由 K_{I} 所给出的只是裂纹尖端附近应力场的主项，而不是实际上的应力场强度.

对于无限大平板中含有中心裂纹试样(图 20.2)，应力加载方向垂直于裂纹面，因而属于张开型(Ⅰ型)加载方式.线弹性固体中各处应力必然与外加应力成正比，即 $K\propto\sigma$.根据 (20.21) 式，K 的量纲是[应力]·[长度]$^{1/2}$，而在图 20.2 中，仅有的长度标度是裂纹尺寸，因此，K_{I} 总可表述为

$$K_{\mathrm{I}}=Y\sigma\sqrt{a} \qquad (20.24)$$

式中，Y 是与裂纹和构件的几何形状及加载方式相关的无量纲函数，称为形状因子.实际结构件的宽度都是有限的，通过数学分析方法可求得各种类型构件的 Y 函数形式，我们就能确定线弹性条件下固体材料的 K_{c} 判据.例如，由数学方法导出的无限大平板中含有中心裂纹(长 $2a$)试件的断裂韧性为

$$K_{Ic}=\sigma_c\sqrt{\pi a} \tag{20.25}$$

式中，σ_c 为临界断裂应力，K_{Ic}的标准测量方法见本章§20.8.

在线弹性断裂力学范围内，Irwin 证明了由能量分析法得出的断裂韧性 G 和由应力分析法得出的K 之间存在如下等效的换算关系

$$G_{Ic}=K_{Ic}^2/E \qquad \text{平面应力状态} \tag{20.26a}$$

$$G_{Ic}=\frac{K_{Ic}^2}{E}(1-\upsilon^2) \qquad \text{平面应变状态} \tag{20.26b}$$

式中，ν 为泊松比.基于这一关系，对于各种试件的实测结果，参数 K 与G 之间可以等效换算.显然平面应变状态下的 G_{Ic}低于平面应力状态下的 G_{Ic}值.

根据实验测得的某种材料的断裂韧性及临界断裂应力值，就能估算出材料不发生断裂所允许的最大临界裂纹长度；或者由已知的材料中存在的裂纹长度，估算其可承受的最大应力值.表 20.3 列出了包括高聚物材料在内的一些典型材料在室温下测得的断裂韧性参数[3].需要指出的是，由于材料的形态结构和测试条件千差万别，即使对同一种材料，不同的测试者会得到不同的结果，有时这些结果的分歧很大[6].

表 20.3　一些典型材料的断裂韧性参数

材　　料	E/GPa	G_c/kJ·m^{-2}	K_c/MPa·m$^{1/2}$
PS	3	0.4	1.1
PMMA	2.5	0.5	1.1
EP	2.8	0.1	0.5
橡胶增韧 EP	2.4	2	2.2
PES[7]	2.95	0.47	
PEK－C[8]	2.29		2.34
玻璃	70	0.007	0.7
木材	2.1	0.12	0.5
铝合金	69	20	37
合金钢	210	107	150

§20.6　J 积分方法

在前一节中已讨论了线弹性断裂力学最重要的两个物理量 G 和K.它们可应用于描述明显是脆性材料的断裂行为.具体地说，线弹性断裂力学所描述的材料仅限于以下两类：(1) 对外加应力的响应是线弹性的，裂纹的扩展与弹性储能的释放密切相关；(2)即使裂尖前缘的断裂过程区内有塑性屈服发生，只要这种塑性屈服发生的区域足够小，裂纹的扩展就可视为只导致弹性能的耗散，此时，线弹性断裂力学同样有效.

然而，大多数高分子材料在通常条件下是黏弹性材料(即弹塑性材料)，其变形行为介于弹性和黏流性之间，主要表现为应力和应变的响应与时间或加载速率相关.材料在其受力的初始阶段经历弹性变形过程，随载荷增大，材料会经历非线性弹性以及不可逆的弹塑性变形过程.在断裂过程中，断裂过程区内有较大的塑性屈服形变发生，整体材料的

应力响应明显偏离线弹性，此时线弹性断裂力学已不适于描述这类材料的断裂行为. 如果把弹塑性形变视为理想化的非线性弹性，Rice(1968)提出了用于描述这类材料断裂行为的 J 积分概念，建立了非线性断裂力学基础.

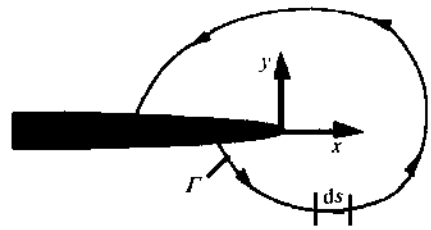


图 20.8 J 积分回路示意图

考虑图 20.8 的单位厚度二维非线性裂纹体，围绕裂纹尖端的任一逆时针回路(Γ)，J 积分定义为围绕裂尖周围区域的应力、应变和位移场组成的线积分，代表着向缺口区域能量的输入. 其数学表示如下

$$J = \int \left(W \mathrm{d}y - T_i \frac{\partial U_i}{\partial x} \mathrm{d}S \right) \tag{20.27}$$

式中，W 为应变能密度，T 和 U 为张力和位移的矢量分量，$\mathrm{d}S$ 是回路上的单位长度弧元.

Rice 的 J 积分具有以下两个重要特性：(1) J 积分值与线积分回路无关(守恒性)；(2) 对于线性或非线性弹性体，在准静态无卸载条件下，J 积分与能量释放速率相等.

式(20.13)定义了线弹性体的应变能释放速率 G，同样，我们可以定义非线性弹性材料的应变能释放速率 J

$$J = -\frac{\mathrm{d}\Pi}{\mathrm{d}A} \tag{20.28}$$

式中，Π 是势能即应变能 U 与外力所做的功 F 之差，A 是裂纹面积. Rice 进一步证明，J 是一个合适的能够替代线弹性条件下的 G 的表征参数，而且它与式(20.27)定义的 J 积分等效.

考虑一个单位厚度 B 的含有裂纹的平板，其载荷 P-位移 Δ 曲线为非线性的，如图 20.9 所示. 当裂纹沿原来平面扩展时，

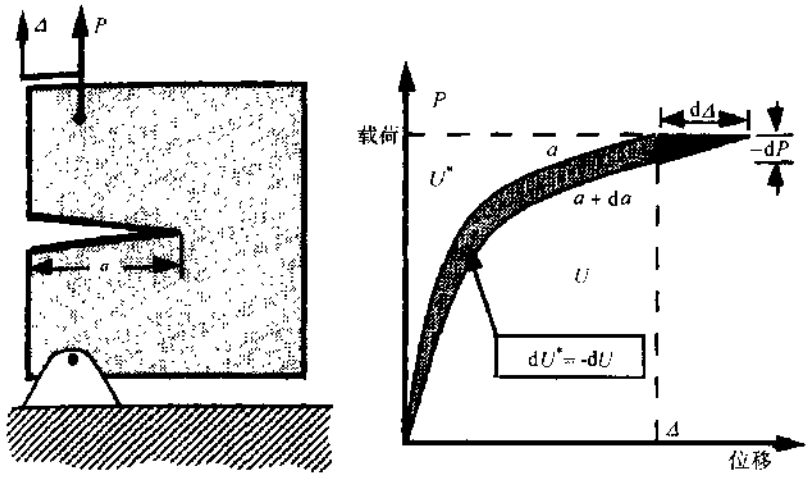


图 20.9 弹塑性材料的非线性载荷-位移曲线

$$J=-\left(\frac{\mathrm{d}\Pi}{\mathrm{d}A}\right)_P=-\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}A}\right)_\Delta \tag{20.29}$$

上式表明，J 积分值等于两个除了裂纹面积不同，其他方面完全等同的裂纹体，加载至同一个位移时，其应变能的差率；或者是加载到同一载荷时位能的差率. 由式(20.29)表达的 J 积分具有重要意义，使得人们很方便地从实验上来测定它. 表 20.4 列出了按 ASTM E813-81 测得的一些高聚物材料在室温(20℃)下的断裂韧性 J_{Ic}[9].

表 20.4　典型高聚物材料 20℃ 下的断裂韧性 J_{Ic}

材　料	J_{Ic}/kJ·m^{-2}	$\mathrm{d}U/\mathrm{d}\Delta a$/MPa	σ_y/MPa	E/GPa
PVC	1.7	0.33	60	3.6
橡胶增韧 PVC	3.0	23.1	50	2.8
HDPE	0.78	0.07	27	1.85
ABS	3.0	8.4	40	2.10
PA	10.0	15.4	80	2.40
PP	15.5	25.0	30	1.40

§20.7　裂纹尖端塑性区模型和厚度效应

利用线弹性应力分析得到在尖裂纹端部的应力和应变存在奇异性(式 20.21)，而实际的材料由于裂纹尖锐度即曲率是有限的，因而应力不可能是无限的. 此外，对于实际的弹塑性体，裂纹顶端应力集中超过材料的屈服应力时，要发生屈服形变而出现一个塑性屈服区. 在该塑性区范围内，由线弹性前提下推出的各项公式当然已不适用. 但是，断裂力学的大量实验结果和裂纹弹塑性问题的有限元分析结果表明，在塑性区尺寸比裂纹长度小一个数量级以上的所谓"小范围屈服"情况下，塑性区占整体材料的比例很小，以致可以忽略，整体材料仍表现线弹性行为. 由式(20.21)所表述的应力场的形式仍近似有效，应力强度因子 K 仍决定了裂纹的扩展与否.

塑性区是由于高应力集中区域内的材料发生塑性屈服(如高聚物材料的剪切屈服与银纹化屈服)而使得应力得以松弛以及满足一定屈服准则的应力松弛区域扩展而形成的. 从这一意义上讲，按塑性屈服准则，通过应力分析，我们可以得到弹-塑性区边界轮廓的定量描述.

§20.7.1　Irwin 修正

对于线弹性固体材料，在Ⅰ型破坏模式下，裂纹端部的主应力为

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\end{bmatrix}=\frac{K_\mathrm{I}}{\sqrt{2\pi r}}\begin{bmatrix}\cos\dfrac{\theta}{2}\left(1+\sin\dfrac{\theta}{2}\right)\\ \cos\dfrac{\theta}{2}\left(1-\sin\dfrac{\theta}{2}\right)\end{bmatrix} \tag{20.30}$$

$$\sigma_3=\upsilon(\sigma_1+\sigma_2)$$

由 Von Mises 屈服条件方程

$$(\sigma_1-\sigma_2)^2+(\sigma_2-\sigma_3)^2+(\sigma_3-\sigma_1)^2=2\sigma_y^2 \tag{20.31}$$

式中，σ_y 为单轴拉伸时的屈服应力. 由上式可求得未考虑应力松弛修正的塑性区的大小和形状的表达式，

$$\gamma_y=\begin{cases}\dfrac{K_I^2}{2\pi\sigma_y^2}\left(\cos^2\dfrac{\theta}{2}+\dfrac{3}{4}\sin^2\dfrac{\theta}{2}\right) & \text{平面应力}\\ \dfrac{K_I^2}{2\pi\sigma_y^2}\left[(1-2\upsilon)^2\cos^2\dfrac{\theta}{2}+\dfrac{3}{4}\sin^2\dfrac{\theta}{2}\right] & \text{平面应变}\end{cases} \tag{20.32}$$

由上式描述的裂尖端部塑性区的形状示于图 20.10. 平面应力状态可用以描述厚板材料的表面附近；平面应变情形可用以描述厚板中部的塑性区.

小范围屈服时，塑性区可近似看作圆形. 在裂纹的延长方向上，$\theta=0$，由式(20.32)可得裂纹沿长线上的塑性区尺寸，通常称为 Irwin 塑性区半径 γ_y：

$$\gamma_y=\begin{cases}\dfrac{1}{2\pi}\left(\dfrac{K_I}{\sigma_y}\right)^2 & \text{平面应力}\\ \dfrac{(1-2\upsilon)^2}{2\pi}\left(\dfrac{K_I}{\sigma_y}\right)^2 & \text{平面应变}\end{cases} \tag{20.33}$$

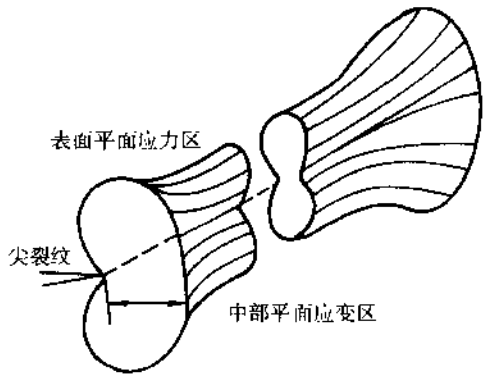


图 20.10　厚板裂尖端部塑性区的形状

上式表明，裂尖塑性区会因平面应力和平面应变状态而不同. 平面应变状态下的塑性区要小些. 考虑到实际情况下，在塑性区中由于发生塑性形变，应力得以松弛并重新分布，结果将导致屈服区进一步扩大至 γ_p，弹性区中的应力场沿裂纹方向发生了平移. 承载不变的条件是

$$\sigma_y\cdot\gamma_p=\int_0^{\gamma_y}\sigma_{yy}\mathrm{d}r=\int_0^{\gamma_y}\frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}}\mathrm{d}r \tag{20.34}$$

因此

$$\gamma_p=\frac{1}{\pi}\left(\frac{K_I}{\sigma_y}\right)^2 \tag{20.35}$$

上式表明，考虑应力松弛后塑性区尺寸扩大了一倍. Irwin 指出，在小范围屈服条件下，通过适当的修正，以有效裂纹长度 $a+\gamma_y/2$ 代替原裂纹长度 a，则可认为线弹性断裂力学的分析仍然有效，应力强度因子的形式并没有变化.

§20.7.2　Dugdale 窄条塑性区模型

与前述圆形 Irwin 塑性区模型不同，Dugdale 窄条塑性区模型是把裂纹端部的塑性区看作是一种类银纹结构，塑性区局限于裂纹的延伸方向上，在塑性区和弹性区的边界上作用力垂直于裂纹面，那么塑性区的伸展度 γ 可用下式表示

$$\gamma=\frac{\pi}{8}\left(\frac{K_I}{\sigma_y}\right)^2 \tag{20.36}$$

上式表明，Dugdale 屈服区比一般平面应力塑性区大 $\pi^2/4$ 倍.

在线弹性条件下，应力 σ 与 K 成正比，而在小范围屈服情况下，在 Irwin 和窄条塑性区修正下，相对应力强度 $K_I/(\sigma_y\sqrt{\pi a})$ 与相对应力 σ/σ_y 的关系曲线如图 20.11 所示[10]. 当应力超过 $0.5\sigma_y$ 时，两个修正将明显偏离 LEFM 理论假设，而在 $0.85\sigma_y$ 以内，两个修正符合得很好.

尽管 Dugdale 提出其模型是想去说明钢板在裂纹尖端产生的塑性屈服区的形状，实际上，这一模型更适用于描述高聚物材料在其裂纹尖端由于银纹化屈服面产生的塑性屈服区的形状.

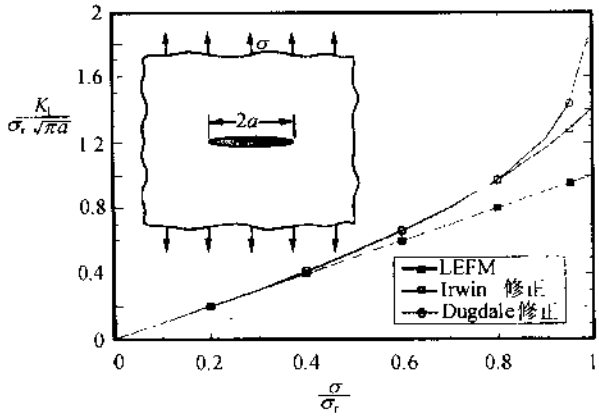


图 20.11 塑性区修正间的比较

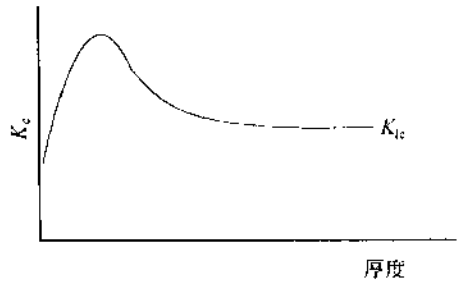


图 20.12 断裂韧性的厚度效应示意图

研究表明，在一定厚度范围内测得材料的断裂韧性明显地依赖于所用试件的厚度，其变化趋势如图 20.12 所示. 在断裂韧性测得值 K_c 随试样厚度的变化关系中，K_c 先随厚度的增加而增大，到其峰值过后随厚度的增加而降低并逐渐趋于一个确定值，即 K_{Ic}. 这种厚度效应的主要原因在于裂尖塑性区中应力状态分布的不同. 对于一定厚度的试件，两表面处由于沿厚度方向的应力能够得以松弛而处于平面应力状态. 在试件中部，沿厚度方向的应变趋于零，而处于平面应变状态. 两种状态下裂尖前缘产生的塑性屈服区的扩展程度不同，对断裂韧性的贡献也就不同. 对于相对较薄的试件，其裂尖前缘平面应力状态下产生的塑性屈服区占主导地位，测得的断裂韧性值相对较高；随试件厚度的增加，裂尖前缘平面应变状态逐渐占据主导地位，裂纹扩展前材料吸收的塑性功相对减少，断裂韧性 K_I 逐渐减小并趋于一个定值 K_{Ic}，而不再依赖于测试所用试件的几何尺寸. 因此，K_{Ic} 是材料断裂韧性的本征值，称为平面应变断裂韧性.

§20.8 断裂韧性的测试方法

目前国际上普遍采用的高聚物材料的断裂韧性测试方法是沿用有关金属材料的相应标准. 由于两类材料结构和性质上的差异，它们在测试上也应有许多重要区别. 例如，由于高聚物材料具有黏弹性，其力学行为表现出很大的速率依赖性，而且高聚物复合材料破坏了断裂力学中的连续性假设，因而不能保证断裂韧性数据的可靠性. 虽然如此，在远低于高聚物材

料相应的玻璃化转变温度下短时间内测试过程中，材料的黏弹性效应可以忽略，因此按金属材料的测试方法和所得结果对高聚物材料仍然有效.此外，预制尖锐裂纹方法有很大差别.对金属材料要求采用疲劳方法预制尖锐裂纹，而对于较柔韧的高聚物材料，采用疲劳方法显得有些不切实际.一种适用于高聚物材料的更简单、实用的方法已被普遍使用.

§20.8.1 预制尖锐裂纹

测试材料的断裂韧性值的准确性首先取决于试样上预制裂纹尖端的"尖锐裂纹"条件的建立，这关系到测得的断裂韧性值是否具有代表性、有效性和符合工程需要.因此，实验技术的关键是在试样上预制规范化的尖锐裂纹.预制裂纹的裂纹面需平直，裂尖前缘应是规整的弧形.对于软质高分子材料，可在精确控制下将尖锐刀片压入试样内以获取预定长度的尖锐裂纹(如图 20.13 所示).对于硬质材料，一个简单有效的方法是将试样固定，用钢锯先在样条上的预定位置锯出一定深度的缺口，再将单面刀片放入此缺口中.在单面刀片的两侧用小夹具将刀片固定住，使其只能沿纵向移动，然后通过控制落锤或摆锤落下的高度，以获得预定长度的预制尖锐裂纹.

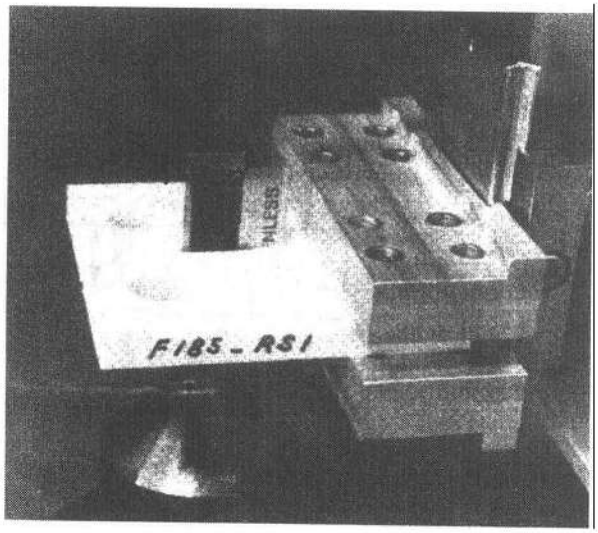


图 20.13 预制尖锐裂纹方法

§20.8.2 ASTM E399 测试 K_{Ic} 方法

测定线弹性断裂力学参数 K_{Ic} 可参照美国材料试验学会标准 ASTM E399[1]（金属材料平面应变断裂韧性标准实验方法）进行.此标准由美国材料试验学会于 1970 年颁布，以后又经过多次修订，是目前国际上普遍采用的方法.测得的 K_{Ic} 表征材料存在有尖锐裂纹的情况下承受严重的张力约束，以致裂纹前缘附近的应力状态近似于三轴拉伸平面应变状态，并且裂纹尖端产生的塑性区尺寸远小于裂纹尺寸和约束方向上的试样尺寸时材料抵抗断裂的能力.实验在电子拉力机上完成，过程如下：将一组外形几何尺寸及预制裂纹长度基本相同的试样(至少三个以上)以一定的实验速度分别加载至断裂，然后停机卸载.在普通光学显微镜下测量预制裂纹长度 a（选择下列三个测量位置，裂纹前缘中心和

该中心与两侧边裂纹前缘端点间的中点处，取三次测量的平均值），针对不同类型试样按下列公式计算 K_{Ic} 值.

$$K_{Ic}=(PS/BW^{3/2})Y(a/W) \qquad \text{三点弯曲} \qquad (20.37)$$

$$K_{Ic}=(P/BW^{1/2})Y(a/W) \qquad \text{紧凑拉伸} \qquad (20.38)$$

式中，P 是临界点载荷；S 是跨距；B 是样品厚度；W 为样品宽度；$Y(a/W)$ 为几何形状因子（见表 20.5）. 表中的 $B,a>2.5(K_{Ic}/\sigma_y)^2$ 条件（即所谓有效性校核）是为了避免试样尺寸尤其是厚度的选取对测试结果产生的影响，要求裂纹尖端处产生的塑性屈服区尺寸足够小，满足线弹性条件、平面应变条件和 K_{Ic} 近似成立条件，以使测得的 K_c 是材料的特征参量而设定的. 测试 K_{Ic} 所用标准试样的几何尺寸见图 20.14.

表 20.5　测试 K_{Ic} 所用试样的 $Y(a/W)$ 计算公式和标准试样的尺寸约束条件

试　样	$Y(a/W)$	尺寸约束条件
三点弯曲	$2.9(a/W)^{1/2}-4.6(a/W)^{3/2}+21.8(a/W)^{5/2}$ $-37.6(a/W)^{7/2}+38.7(a/W)^{9/2}$	$S=4W$（三点弯曲） $a=(0.45\sim0.55)W$ $B,a>2.5(K_{Ic}/\sigma_y)^2$
紧凑拉伸	$29.6(a/W)^{1/2}-185.5(a/W)^{3/2}+655.7(a/W)^{5/2}$ $-1017.0(a/W)^{7/2}+638.9(a/W)^{9/2}$	

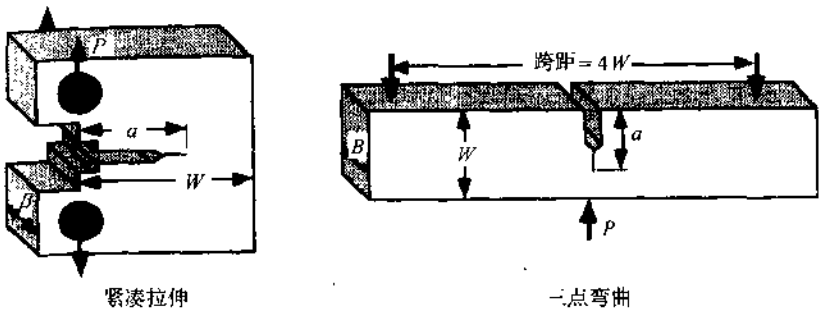


图 20.14　紧凑拉伸和三点弯曲标准试样的几何尺寸

§ 20.8.3　ASTM E813 测试 J_{Ic} 方法

采用三点弯曲实验方法，测定 J_{Ic} 可参照 ASTM E813[12]（包括三点弯曲和紧凑拉伸实验方法）进行. 此标准由美国材料试验学会最初于 1981 年颁布，1987 年再次修订，是目前国际上普遍采用的方法. 所用标准试样的几何尺寸与图 20.14 基本一致. 实验过程如下：采用电子拉力机加载，在记录仪上记录载荷-挠度曲线，同时用计算机记录裂纹扩展所需能量（U）. 将一组外形几何尺寸及预制裂纹基本相同的试样（应尽量使 a/W 值一致）以一定的速率分别加载至载荷-挠度曲线上不同的预定载荷点（适当选择这些停机点，使得裂纹扩展量在 0.6%（$W-a$）和 6%（$W-a$）之间），立即停机卸载. 用榔头将试样快速打断. 在普通光学显微镜下测量预制裂纹长度 a 和相应加载水平时的裂纹扩展量 Δa（在断面沿试样厚度方向上取 9 个等分点并测量各处的 a_i 和 Δa_i 值，取平均即得 a 和 Δa 值），按公式

$$J=2U/B(W-a) \qquad (20.39)$$

计算各试样对应于 Δa 时的 J 积分值，利用有效数据点(需四个以上，且还需有一个以上数据点在钝化线附近)作线性回归拟合 J-Δa 阻力直线，阻力直线与钝化线

$$J = 2\Delta a \cdot \sigma_y \tag{20.40}$$

的交点即是 J_{Ic} 值. 式中 σ_y 为材料的拉伸屈服强度. 图 20.15 为按 ASTM E813-81 测试 J_{Ic} 的原理图. 钝化的意义是考虑到加载过程中，在材料的裂尖前缘处由于产生应力集中而引发塑性形变，裂纹不会立即扩展，而是先在裂尖前缘出现塑性屈服区，使裂尖钝化(见图 20.15(d)). 这一现象的实际观测很困难，Kinloch 和 Williams[13] 曾报道过半径为几个微米的裂尖钝化.

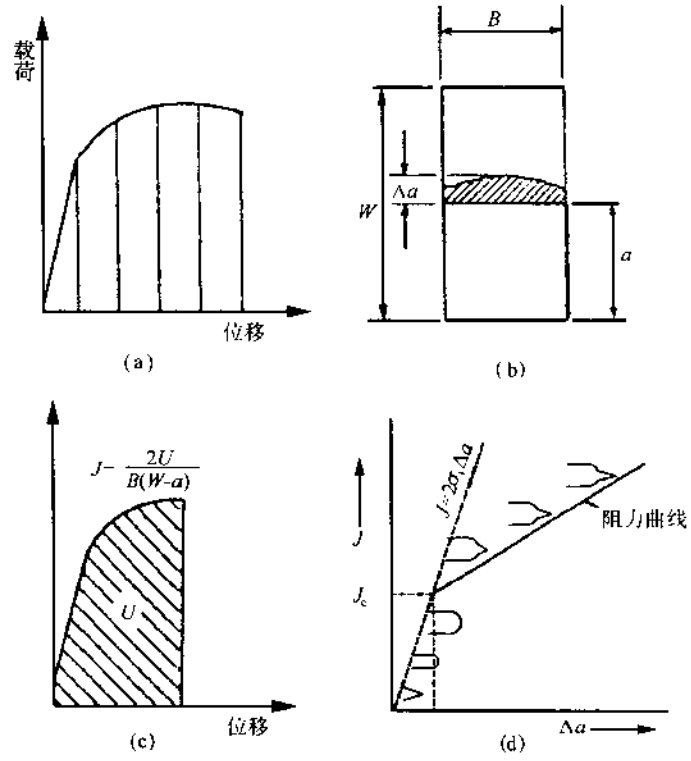


图 20.15 J_{Ic} 测试原理图

ASTM E813-87[14] 标准在开裂点的确定上与 E813-81 有很大不同. 该标准规定，确定阻力曲线 J-Δa 的数据点必须落在平行于钝化线的两条线内. 钝化线向 Δa 方向平行右移0.15mm的平行线称为最小裂纹扩展线；钝化线向 Δa 方向平行右移 1.5mm 的平行线称为最大裂纹扩展线. 要求至少有一个数据点落在最小裂纹扩展线和钝化线平行右移 0.5mm线之间，至少有一个点落在钝化线平行右移 1.0mm 线和最大裂纹扩展线之间，这些数据点用下列的指数回归形式得到阻力曲线，该阻力曲线与钝化线平行右移 0.2mm 线的交点确定出 J_{Ic}.

$$\ln J = \ln C_1 + C_2 \ln \Delta a \tag{20.41}$$

式中，C_1 和 C_2 为拟合常数.

用 ASTM E813-87 标准得到的 J_{Ic}往往比从 ASTM E813-81 得到的 J_{Ic}要高，这种差别源于开裂点的确定，而且阻力曲线的斜率越大，差别越大[15,16].

为了得到有效数据点，测试试样的几何尺寸应满足以下约束条件

$$a=(0.5\sim0.75)W \qquad (\text{最佳为 } 0.6W)$$

$$B,\ W-a\geqslant 25(J_{Ic}/\sigma_y) \qquad (\text{有效性校核})$$

需要注意的是，测试断裂韧性的实验过程比较复杂，影响因素较多.从制样、测试到实验结果的计算和分析，都需按相应的标准进行.因此在给出断裂韧性的实验报告时，需注明制样条件(如样条尺寸、加工方式、尖锐裂纹预制过程以及样条的存放时间或热历史等)、测试条件(如温度、加载方式、数据记录方式等)和测试标准(如 ASTM E399, ASTM E813).

§20.9 韧性-脆性断裂行为转变

高聚物材料对时间和温度的依赖性在我们日常生活的尺度范围内就已经很明显，有的变化甚至很激烈.因此，高聚物材料的力学性能要比金属、陶瓷等传统结构材料复杂得多.不同的环境或结构因素的改变都可能使高聚物材料的断裂形式发生改变，因而将微观机理和宏观形式相结合，综合分析高聚物材料的破坏行为与其微结构间的关系，研究它们的韧性和脆性断裂行为及其相互转变对高聚物材料的合理使用具有重要意义.

对于材料的韧性和脆性，一般可从材料的断裂方式上或其应力－应变曲线的形状来区分.脆性在本质上总是和材料的弹性响应相关联；而所谓的韧性通常有大得多的塑性形变，其断裂能和形变量都很大.对高分子材料的断裂表面形貌进行观察是区分韧性和脆性的最直观的方法，因为断裂表面的粗糙程度反映了材料在断裂过程中吸收能量的多少.

在断裂机理上，材料的脆性断裂主要由出现的微裂纹引起的，银纹化是此种断裂现象的前奏；而韧性断裂则主要归因于剪切屈服.一般地说，环境因素(如降低使用温度、增加加载速率、环境介质引起的化学老化等)以及结构因素(如分子量、结晶、取向和结构松弛等)的改变都会使高聚物的断裂行为发生韧性－脆性转变.通常认为韧性－脆性断裂转变的微观机制是脆性断裂机制(如银纹化)与韧性断裂机制(如剪切屈服)间相互竞争的过程.对于断裂过程区而言，各种类型的韧性－脆性断裂转变可归结为材料由平面应力断裂到平面应变断裂的转变.

在唯象理论上[17]，Ludwik-Davidenkov-Orowan 假说认为脆性破坏和塑性流动为两个在同一材料中独立发展而又互不相关的和相互竞争的独立过程，材料的脆性破坏应力 σ_B 和屈服应力 σ_y 对实验条件(如应变速率、温度、静压强、试样的几何尺寸等)的特征曲线的交点给出韧性－脆性断裂转变点(如图 20.16).同一种材料随实验条件的不同，既可能发生脆性断裂现象，也可能发生韧性断裂现象.在相对较低的温度范围内，材料的断裂应力低于其屈服应力，也就是说在材料发生屈服形变之前就已经发生脆性断裂，材料表现为脆性；而在相对较高的温度范围内，材料首先产生屈服形变，在达到其应变极限时最后发生断裂，此时断裂应力高于其屈服应力，材料表现为韧性.图 20.16(a)中的虚线表示提高应变速率使转变温度升高.

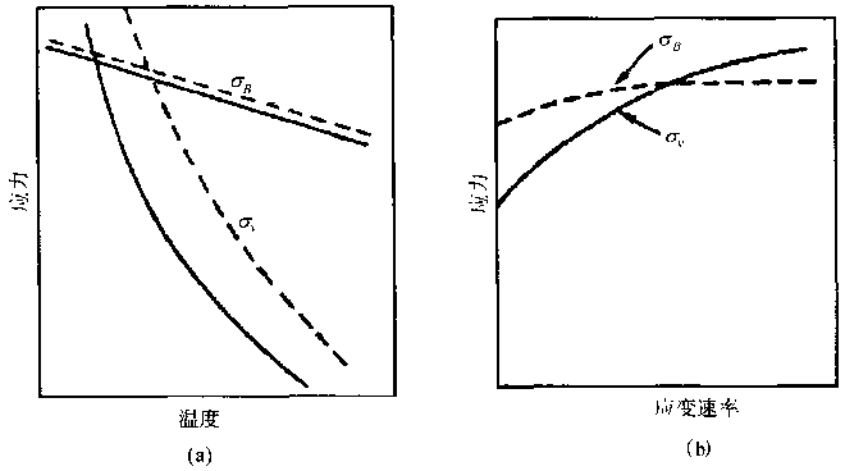


图 20.16　脆性-韧性断裂行为转变

§20.10　结构松弛对断裂行为的影响

早在 1931 年，Simon[18]就指出：非晶固体在其玻璃化温度以下并非处于热力学平衡态，而是一种过冷的液体. 由热力学非平衡态本质所决定的分子链段缓慢的松弛运动使其链构象、体积、热焓等逐渐向平衡态趋近，这一过程称为结构松弛（包括热焓松弛和体积松弛）. 材料的宏观使用性能因此随时间而发生变化的现象称之为物理老化[19]. 一般地说，随松弛时间的增长，高聚物材料的拉伸强度和密度增大、韧性下降、结构松弛和力学松弛速率减缓. 而且，在短时间内，这种物性的变化相对较快，较长时间以后，这种变化逐渐趋于平稳. 这种物理性质的变化趋势体现了物理老化的自衰减特性. 实际上，高聚物材料的强度、密度等宏观性质随时间的变化是由同一种微观结构松弛机制所决定的. 材料的形态结构的变化仅是分子链间排列逐渐紧密的结果. 各种宏观物性的变化也仅是材料内微结构变化在宏观上的不同检测结果或表现方式.

物理老化可使高聚物材料的断裂行为发生从韧性到脆性的断裂转变. 因此，高聚物材料的使用性能将随时间的推移而发生变化，加工后短时间内所测得的高聚物材料的性能并不能代表其长期使用性能.

需要指出的是，非晶材料在其玻璃化温度以上短时间放置，可使其在此之前经历的结构松弛或物理老化过程中产生的结构形态的变化得以回复. 也就是说，物理老化具有可回复性. 这一点与热氧化、光降解等使高聚物材料产生的化学老化现象有本质的区别.

材料的断裂韧性同样也受热历史的影响. 物理老化使得高聚物材料中分子链段的松弛运动逐渐变得困难，从而减小或阻碍裂纹前缘产生塑性形变[20]. Pittman 等人的研究结果表明，物理老化使缺口冲击断面上的屈服程度减小[21]. 物理老化对 PVC 的断裂韧性影响较小，而热氧老化则使其断裂韧性 K_{Ic} 在短时间内急速下降[22]. 物理老化使环氧树脂的屈服强度增大，抑制裂纹钝化机制，因而使材料的断裂韧性降低[23]. 实验结果表明，经过 35 天物理老化后，环氧树脂及其橡胶增韧材料的断裂韧性 G_{Ic} 分别降至原来的 40% 和

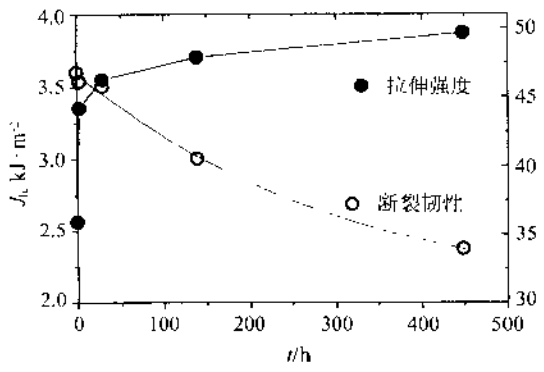


图 20.17 PEK-C 的屈服强度和断裂韧性随物理老化时间的变化

50%. Hill 等人的研究结果表明[24]，经过 240h 物理老化后，PC 的 K_{Ic} 由 3.23 MPa·m$^{1/2}$ 降至 2.63 MPa·m$^{1/2}$. Moore 等人的研究结果表明[25]，经过 24h 物理老化后，PES 的 K_{Ic} 由 2.4 MPa·m$^{1/2}$ 降至 1.9 MPa·m$^{1/2}$，G_{Ic} 由 2.5 kJ·m^{-2} 降至 1.3 kJ·m^{-2}.

断裂韧性 J_{Ic} 是材料在裂纹开始临界扩展时的能量吸收的度量，这种能量吸收决定于材料的韧性及强度. 因此材料的 J_{Ic} 也会随时间而发生变化. 随物理老化时间的增长，耐热树脂 PEK-C 在 200℃时的 J_{Ic} 逐渐减小(图 20.17)，说明材料抵抗裂纹起始扩展的能力降低. 研究结果表明[26]，材料的屈服强度和断裂韧性随老化时间的变化趋势不同. 也就是说，在物理老化过程中材料内部微结构的变化所引起的材料整体平均性能的变化不同于带有裂纹的材料在其裂尖前缘应力集中处的局部区域形变能力的变化. 这种局部区域形变能力的变化是材料在应力作用下，于裂尖前缘局部区域内产生塑性屈服程度的体现. 因此，对高聚物材料的断裂行为的描述应该从整体和局域两方面综合考虑.

近年来，对高分子多相体系的热焓松弛行为的研究也相当活跃[27~29]. 通过测试共混物具有一个或两个玻璃化转变区常被用作共混物是均相或多相的判据. 一般来说，如两相的 T_g 之差小于 10℃时，则可能发生两转变区的交叠而无法判断相容性. 如能使共混物经历结构松弛过程，各组分在 DSC 升温谱上将表现出各自的特征热焓松弛峰. 利用这一特性，可以判断两组分 T_g 相近的共混物的相容性(相当于提高了 DSC 的灵敏度). 由于界面相的存在，共混物中各相的热焓松弛行为受界面相的制约，而且界面相也将表现其特征松弛行为. 因此，人们已开始利用热焓松弛法定性和定量研究高分子多相体系相容性和推测界面微相结构. Quan[27]利用热焓松弛法，基于对界面相结构和松弛过程的简化，估算嵌段共聚物中的界面相含量. ten Brinke[28]通过测量最大剩余热焓，估算 PVDF/PMMA 体系的界面相含量.

在理论方面，以热焓松弛法研究多相体系的微相结构的研究工作刚刚起步，且以唯象描述和对实验现象的定性解释为主；在应用方面，另一类模型(CF 模型)[29]则可能将热焓松弛参数与宏观力学性能的变化相关联，因而更具有实用意义. 从发展的角度讲，热焓松弛能提供在时间尺度上非常独特的共混物微相结构的动态变化信息，因而可能成为描述高聚物多相体系界面相结构的一种新的表征方法.

研究高聚物材料结构松弛或物理老化行为的实验技术是：在实施物理老化实验前，首先需对所有待测试样进行淬火处理，以消除试样在加工过程中热历史的差异. 具体过程是将试样加热至其玻璃化转变温度以上 15~20℃，保持 10~20min，然后使其迅速冷却至室温. 选择一个或多个物理老化温度(一般在 T_g 以下 5~30℃期间)进行结构松弛(物理老化)实验. 实验温度需精确控制，按预定时间分别取出试样，然后放入干燥器内以备性能测试.

§20.11 冲击破坏行为

冲击试验是用来度量材料在高速冲击状态下的韧性或对断裂的抵抗能力，是测定和研究高分子材料强韧度特性的最常用的方法之一.由于设备简单，计算方便，因此比较普及.

但是，聚合物的冲击强度是难于准确表征的力学参数之一，它除了依赖于聚合物本身的结构、测试样品形状和环境条件以外，还依赖于冲击实验类型及加载频率.即使是用标准样品及标准实验方法，也只能得出在这种特定条件下有相对比较价值的实验结果，很难做出规律性的评价.许多种类的冲击实验机已发展起来用于估算材料的冲击强度.已广泛应用的冲击试验有 Izod，Charpy，落重，高速应力-应变试验等.最通用的是 Izod 和 Charpy 冲击实验，以摆锤冲击试样前后的能量差来表征材料的冲击强度.实际上此能量差并不完全消耗在试样的断裂过程中，其中有 29%～83%消耗在试样被冲断后的抛出功以及冲击系统的振动能上[30].所以用这两种标准实验方法只能笼统地描述材料抵抗冲击断裂的能力，因而不能对聚合物的断裂过程进行完整的描述，也不能对聚合物的断裂机制给予更进一步的探讨.

随着对聚合物冲击性能研究的进一步发展，研究它所用的仪器也得到了发展，从而出现了仪器化冲击仪.利用仪器化冲击仪可以记录在冲击过程中的载荷－时间曲线和能量-时间曲线.如果材料在冲击过程中出现屈服、塑性形变及撕裂等现象，那么描述这些现象的参数也可以从上述曲线上分析获得.仪器化冲击仪的基本组成有冲击负荷传感器、冲击负荷放大器、计算机数据采集处理系统、冲击机及打印机等.其工作原理是被冲击的试样在受摆锤冲击的瞬间，通过高速负荷测量传感器产生冲击信号，经高速放大器放大后，由 A/D 快速转换成数字信号，送给计算机进行数据处理、储存、显示、绘制曲线和打印报告单.

利用仪器化冲击仪，我们可以得到下列参数：最大承受载荷 F_{max}；相应于最大载荷的时间 t_i；整个冲击过程所需时间 t_f；从 t_i 到 t_f 的时间 t_p；至 t_i 时材料所吸收的能量 E_i；t_p 到 t_f 所吸收的能量 E_p；冲击过程吸收的总能量 E_t.得到的载荷-时间曲线可被分为两个明显的区域——断裂起始区及断裂扩展区(图 20.18).在起始区，随着载荷的增加，弹性形变能聚集在样品上，这是在与摆锤的冲击头部接触时获得的.在这个区域内，破坏是在微观范围进行的，试样的整体破坏并没有发生.在起始阶段的最后，当达到临界载荷时，断裂扩展或以突然脆断的方式或以在较低的载荷下继续吸收能量的方式结束.

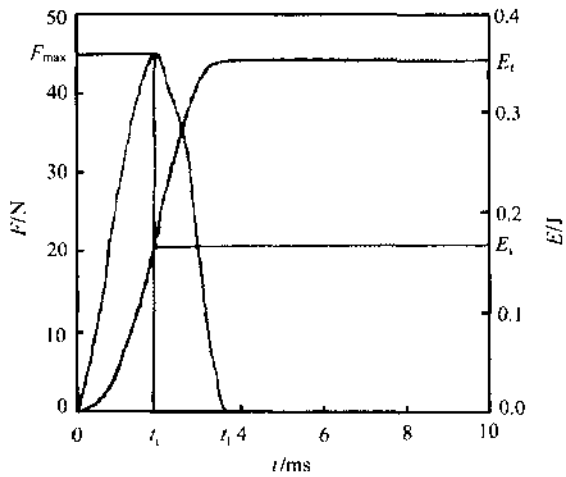


图 20.18 冲击过程中载荷-时间及能量-时间响应示意图

总的冲击能 E_t，就像在显示器的能量-时间图上所显示的那样，是起始能 E_i 与扩展能 E_p 总和(一些实验数据可参见表 20.6)。一般来说，高强度的脆性材料具有较高的起始能与较低的扩展能，而低强度的韧性材料则有较低的起始能与较高的扩展能，但它们可能有相同的总的冲击能。因此利用传统的冲击仪测得的只是总的冲击能 E_t，而对正确地解释材料的断裂行为是不够的和不精确的。把总的冲击能 E_t、起始能 E_i 及扩展能 E_p 除以每个样品的横截面积，就可得到其归一化值。另外我们可以得到另一个描述材料特征的参数——韧性参数 DI，它是一个无量纲的参数，可被定义为扩展能与起始能的比

$$DI = E_p / E_i \tag{20.42}$$

缺口对聚合物冲击行为有很大的影响。由表 20.6 的数据可知，随温度的升高，缺口敏感性越来越不明显。缺口的存在导致聚合物材料冲击强度(I)大大降低，其原因之一是冲击强度包括了裂纹萌生和扩展的过程中所消耗的能量。缺口试样中，因表观裂纹已经存在，并将于该处产生应力集中。破坏过程中吸收的能量主要取决于裂纹扩展过程中所消耗的能量，而无缺口冲击强度包含裂纹萌生所消耗的能量，这部分能量对无缺口试样来说占整个冲击断裂能耗的大半。除裂纹萌生功的影响外，另一效应是缺口的存在导致应力应变集中，使聚合物材料的破坏机制发生了变化。

表 20.6 PEK-C 样品的断裂参数

T/℃	F_{max}/N	σ/MPa	t_i/ms	t_p/ms	t_f/ms	E_t/J	E_p/J	E_i/J	I/kJ·m^{-2}	DI
a 有缺口										
15	36.50	62.86	1.95	1.65	3.60	0.28	0.14	0.14	17.21	1.01
40	45.20	63.56	2.18	1.47	3.65	0.33	0.14	0.18	20.78	0.79
70	46.60	65.37	2.00	1.63	3.63	0.35	0.14	0.21	22.05	0.66
100	48.10	67.47	2.14	1.52	3.66	0.37	0.16	0.21	22.85	0.77
120	46.90	65.79	2.09	1.57	3.66	0.36	0.15	0.21	22.17	0.73
140	42.70	59.90	2.08	1.50	3.58	0.32	0.13	0.19	19.84	0.66
160	39.60	55.55	1.98	1.56	3.54	0.30	0.15	0.16	18.58	0.93
180	35.70	50.08	2.04	1.50	3.54	0.27	0.12	0.15	16.05	0.80
200	33.40	46.85	2.08	1.45	3.53	0.25	0.09	0.16	15.22	0.58
220	32.70	45.87	2.03	1.52	3.55	0.23	0.10	0.13	14.96	0.72
b 无缺口										
15	364.00	151.67	3.68	2.22	5.90	4.97	2.41	2.56	183.00	0.94
40	386.00	160.83	3.97	2.35	6.32	5.06	2.19	2.87	207.87	0.76
70	366.20	152.58	4.02	2.40	6.42	4.88	1.98	2.90	201.89	0.68
100	348.60	145.25	4.04	2.41	6.45	4.64	2.23	2.41	195.88	0.93
120	324.80	135.33	4.07	2.42	6.49	4.44	1.97	2.48	186.94	0.80
140	313.60	130.67	4.13	2.39	6.52	4.31	1.91	2.39	182.62	0.80
160	284.60	118.58	3.94	2.28	6.22	3.82	1.87	1.95	158.10	0.96
180	283.20	118.00	3.71	2.39	6.10	3.60	1.85	1.75	156.06	1.06
200	266.20	110.92	3.82	2.34	6.16	3.37	1.56	1.81	149.92	0.86
220	247.00	102.92	3.62	2.26	5.88	3.03	1.40	1.63	131.36	0.86

利用仪器化冲击仪，通过分析材料的断裂过程，找出材料断裂的特点和规律，可以研究脆性高分子材料的增韧途径和机理，改善材料的综合使用性能。聚芳醚酮(PEK-C)和聚

芳醚砜(PES-C)是两种强度和模量相近的耐高温特种工程塑料，PEK-C 的断裂行为通常表现为韧性，而 PES-C 则表现为脆性. 利用仪器化冲击仪对它们的冲击断裂过程进行研究，我们可以发现，两种材料在裂纹起始扩展时所能承受的最大应力值相同，但 PES-C 的裂纹引发和扩展所需时间仅是 PEK-C 相应值的一半(见表 20.7)，此即 PES-C 的冲击强度较低的原因. 如能延长裂纹引发和扩展的时间，也就是说如能扩大断裂过程区，抑制微裂纹的早期形成就能达到增韧 PES-C 的目的. 在这方面，可以借鉴通用塑料的增韧方法，即在高聚物基体中，以适当的手段掺加第二相粒子，通过粒子的变形和引发基体在粒子周围产生剪切屈服或银纹化等作用机理，实现增韧目的. 所不同的是，对特种工程塑料来说，实现增韧的同时应保持材料原有的高强度和高耐热性等优良性质，以保持其实用性. 另一方面，由于特种工程塑料的加工温度极高，适合于通用塑料的橡胶增韧技术已不再适用. 实验结果表明，刚性有机粒子(如 PPS)对上述两种材料都有增韧作用. 在冲击应力作用下，PES-C/PPS 体系的裂纹引发时间 t_i、裂纹扩展时间 t_p，冲击韧性和断裂韧性相对于纯 PES-C 均有显著提高(见表 20.7). 添加组分在 PES-C 基体中均匀细微的分散及两相间很好的互补和协同作用是韧性提高的重要原因. 这种协同作用一方面能扩大应力作用下材料中的能量耗散区域，另一方面延长了材料中微裂纹的萌生和扩展的时间过程.

表 20.7　几种特种工程塑料的冲击断裂参数

材　料	F_{max}	t_i	t_p	I	K_{Ic}
PEK-C	364	3.68	2.22	183.0	2.65
PES-C	348	1.45	~0	42.9	1.39
PES-C/PPS	357	1.85	0.86	73.1	1.71

很多材料在冲击条件下都呈脆性断裂，因而冲击实验数据可根据线弹性断裂力学理论进行分析. Brown 和 Willams 把断裂力学理论扩展到含尖锐缺口冲击实验断裂样品上. 用仪器化冲击仪研究在冲击条件下聚合物的断裂韧性已引起了人们极大的兴趣，有关这方面的理论和实验工作可参阅文献[31～33].

温度对聚合物冲击断裂韧性的影响在过去已引起人们广泛的注意，多数工作集中在分子松弛过程是否和能量吸收机制间存在一一对应关系. 许多研究者已考虑了聚合物的冲击断裂韧性与动态力学实验或其他准静态实验中观察到的黏弹性松弛具有相关性. 理解和研究这种相关性对发展高冲击断裂韧性聚合物具有重要意义. Heijboer[34] 通过考虑各种聚合物不同温度下的冲击破坏和黏弹性指出，在一些聚合物中黏弹性松弛确实和高的冲击韧性有定性的关系. 已经发现黏弹性松弛和冲击数据对温度依赖性的图谱中有相似的峰. 这种相似性是分子在次级转变过程中能量耗散的体现. 需要指出的是：冲击实验的加载频率约为 1000Hz；而松弛实验是根据典型的标准动态力学实验进行的，其频率比冲击实验低 2 个数量级. 因而，两类实验所反映出的材料的微结构尺度不同，测得结果间的可比性值得注意.

Williams 等[35]认为在冲击实验中，由于实验速率很高，使得裂尖前缘产生了等温绝热过程，这一过程通过在裂纹不稳定扩展前软化材料的方式诱导了裂尖前缘的钝化. 由

于绝热过程的发生，使得裂尖前缘有一定程度的温升，从而提高了裂尖前缘的有效温度，所以提高了冲击断裂韧性，此即热钝化理论.

裂尖前缘的有效温度 T_e 可表示为：

$$T_e = T + \Delta T \tag{20.43}$$

其中，T 是实验温度，ΔT 为温升.它可由下式计算

$$\Delta T = G_c/(\rho c k \pi t)^{1/2} \tag{20.44}$$

其中，ρ 是密度，k 是热传导系数，c 是比热，t 是载荷时间.对于 PEK-C，在实验温度 $T=100$℃时，$T_e=114.87$℃，在 $T=180$℃时，$T_e=202.43$℃，具体数据见表 20.8.这种绝热温升现象在低速拉伸实验过程中也可以观测到[36,37].

表 20.8　PEK-C 的断裂时间 t、ΔT 和 T_e 对温度的依赖性

T/℃	t/ms	ΔT/℃	T_e/℃
15	4.025	5.62	20.62
40	3.950	6.16	46.16
70	4.075	6.45	76.45
100	4.025	14.87	114.87
140	3.950	8.40	148.40
180	3.875	22.42	202.42
200	3.425	6.03	206.03
240	3.575	2.80	242.80

Kinloch[38]曾提出另一个解释在纯环氧树脂和橡胶改性环氧树脂冲击实验中观察到高断裂韧性的原因，他指出，这是动态效应而不是裂尖前缘热钝化效应的结果.他认为 G_c 主要是由断裂时间 t 决定的.如果 t 很小，则 G_c 很大.只有 t 很大时，才可能得到真正的冲击断裂能，因为这时的动态效应可忽略不计.在很短的时间内，由于过高估计了裂纹引发时所吸收的真正的能量和动态效应作用的结果，确实得到了很高的断裂能.

综上所述，对于高分子材料的冲击破坏行为对温度或速率的依赖性可以从材料的形态结构等内部因素和绝热温升及动态效应等过程因素去综合分析研究.

§20.12　共混高聚物的界面强度

对已有工程塑料进行共混改性实现其性能优化是当前高分子材料科学研究的热点之一.通过有效的界面设计，控制形态结构，增进各组分间的相容性，可以获得经济性、成型加工性和综合物性优异的新型共混高聚物材料.对不相容共混体系普遍采用的增容措施主要有：(1)反应增容，适用于带有易反应官能团或可进行官能化处理的高聚物共混体系；(2)合成嵌段或接枝共聚物增容剂；(3)各类互穿聚合物网络(IPN)技术，适用于含热固性高聚物的共混体系.这些增容方法各有其应用，各适用于不同的共混体系.

人们对共混高聚物的增容机理作了大量的研究工作.上述各种措施所起的增容作用可概括为：形成新的化学键；形成互穿或半互穿网络；降低两相间界面能；促进相间均匀分

散;阻止分散相粒子的自凝聚;强化界面黏结等.其中,研究和应用较普遍的共聚物增容剂所起的主要作用是在熔融加工过程中防止分散相粒子的自凝聚,强化相界面相互作用,促使体系形成稳定的微相结构[39].而这些作用主要来源于增容剂与共混组分间形成的链缠结结构[40].

两种聚合物的共混物中存在三种区域:两种聚合物各自独立的相区和两相之间的界面区.界面区域的形成首先是两相之间的相互接触,其次是两种聚合物大分子链段之间的相互扩散.增加两相之间的接触面积有利于大分子链段间的相互扩散.采用焊接的方法,可以模拟两相间界面的形成过程.将两种聚合物板材在室温下接放在一起,快速加热至预定焊接温度,经过一定的时间、温度和压力条件使两种聚合物相互焊接并形成界面层,利用断裂力学的理论和实验方法,可以更直观地研究界面相互作用,定量化地研究和表征界面强度.

通常采用劈裂法对脆性材料的破坏行为进行研究,即将板条状高聚物试样沿长度方向劈开,使裂纹逐渐沿长度方向直线地增长.基于 Kanninen[41]的工作,双悬臂梁试样楔形劈裂的临界应变能释放速率 G_{Ic} 为

$$G_{Ic}=\frac{3}{16}\frac{(m-2h)^2Eh^3}{a^4}\left[1+0.64\left(\frac{h}{a}\right)\right]^4 \tag{20.45}$$

式中,E 是弹性模量,a 是裂纹长度,m 是试样上部张开位移,初始时与试样厚度 $2h$ 相等((如图 20.19).

如果两种聚合物的模量和银纹化应力不同,则应调节图 20.19 中两臂的相对厚度,以使两臂的应变储能得到平衡,避免裂尖前缘产生二次银纹化而导致裂纹扩展方向偏离界面.Brown[42]等人最早采用不对称形双悬臂梁试样研究共混高聚物 PS/PVP 的界面强度,此时,式(20.45)修正为

$$G_{Ic}=\frac{3\Delta^2E_1h_1^3E_2h_2^3}{8a^4}\left[\frac{(E_1h_1^3C_2^2+E_2h_2^3C_1^2)}{(E_1h_1^3C_2^3+E_2h_2^3C_1^3)^2}\right] \tag{20.46}$$

式中,Δ 是楔形压头(实验中多采用单面刀片)的厚度,$C_1=1+0.64h_1/a$,$C_2=1+0.64h_2/a$(如图 20.20).实验结果表明,反应共混增容和添加 A/B 型嵌段共聚物可使界面断裂能明显提高,而且这种采用双悬臂梁试样楔形劈裂实验研究共混高聚物界面强度的方法是十分有效的.

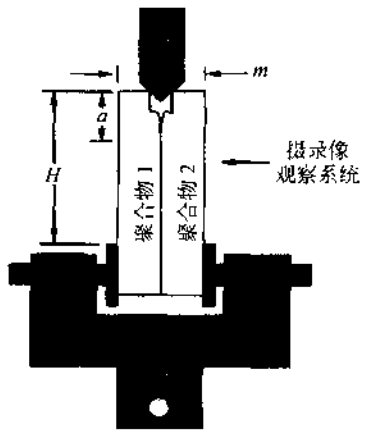


图 20.19 双悬臂梁试样楔形劈裂实验示意图

很多研究工作者注意到这类实验需稳态缓慢地进行,以至于可以忽略与裂纹运动有关的这部分能量损耗.而且,裂纹需沿直线增长,以保证结果的准确性和可重复性.在实验过程中,裂纹是否以稳态形式扩展取决于样品的制备过程或两相间的界面黏合的均匀程度.有时,扩展的裂纹前缘经过黏合程度较差的区域时将向前跳跃 1~2 mm,使测量产生误差.因而只有裂纹稳态扩展时的数据才能用于计算 G_c[43].Creton[44]等的实验结果表明,压入速度在 0.3~300μm 范围内对 G_c 测得值无明显影响.而两臂的相对厚度 h_i/h_{tot} 对 G_c 的准确性影响极大.我们知道,如果两臂材料的力学性质存在差异将导致断裂模式

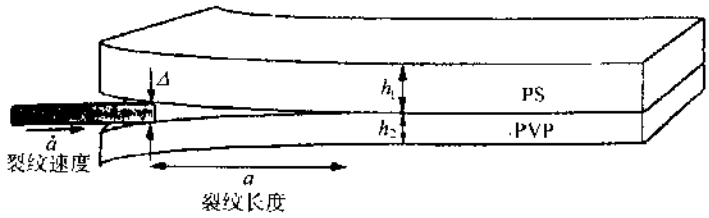


图 20.20　不对称双悬臂梁试样楔形劈裂实验示意图

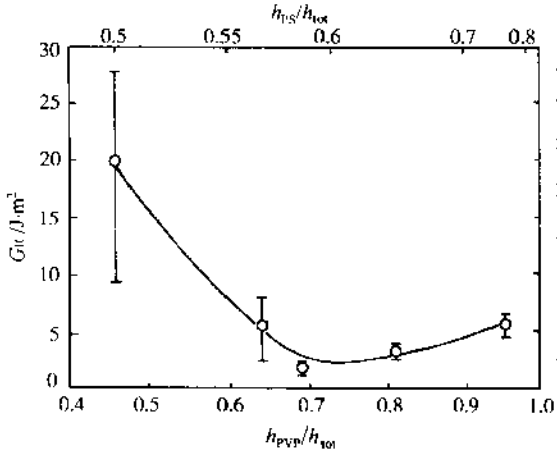


图 20.21　G_c 测得值随相对厚度 h_{PS}/h_{tot} 的变化

的改变，即，除Ⅰ型（张开型）为主的开裂模式外还将出现Ⅱ型（滑开型）破坏模式，因此使断裂过程区更多地倾向于相对柔性的材料一侧，导致实测的 G_c 显著增大. 图 20.21 是在相同的实验条件下测得的 G_c 与相对厚度 h_{PS}/h_{tot} 间的关系[44]. 实验结果表明，柔性臂的相对厚度 h/h_{tot} 在 0.57～0.7 之间所测得的 G_c 值能够真实地反映出两相界面断裂能[42～45].

通过上述方法研究增容高聚物共混物的界面强度，结合各种表面分析方法如扫描电镜（SEM）[43,45]、X 射线光电子谱（XPS）[44,47]、二次离子质谱（SIMS）[46,47]能够在更深层次上关联共混高聚物的界面结构与性能.

参 考 文 献

[1] Inglis C E. Stresses in a Plate due to the Presence of Cracks and Sharp Corners, Transaction of the Institute of Naval Architects, 1913

[2] Griffith A A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids, Philosophical Transactions, Series A, 1920

[3] Kinloch A J, Young R J. Fracture Behavior of Polymers. London: Appl. Sci. Pub., 1983

[4] Berry J P. J. Polym. Sci., 1961, 50: 313～321

[5] Irwin G R, Fracture Dynamics, Fracturing of Metals, American Society for Metals, Cleveland: 1948

[6] 朱锡雄，朱国瑞. 高分子材料强度学. 杭州：浙江大学出版社，1992

[7] Hine P J, Duckett R A, Ward I M. Polymer, 1981, 22: 1745～1753

[8] Han Y C, Yang Y M, Li B Y, Wang X H, Feng Z L. J. Appl. Polym. Sci., 1995, 57: 655～661

[9] Hashemi S, Williams J G. Polym. Eng. Sci., 1986, 26: 760～767

[10] Anderson T L. Fracture Mechanics, Boca Raton. CRC Press, 1995, p. 438

[11] ASTM E399－74, Standard Test Method for Plane－Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, 1974

[12] ASTM E813－81, Standard Test Method for JI_c, A Measure of Fracture Toughness, 1981 Annual Book of ASTM Standards, Part 10(American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, 1981, 810

[13] Kinloch A J, Williams J G. J. Mater. Sci., 1980, 15: 987～996

[14] ASTM E813－87, Standard Test Method for JI_c, A Measure of Fracture Toughness, 1987 Annual Book of ASTM Standards, Part 10(American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania, 1987, 968

[15] Hashemi S, Williams J G. J. Mater. Sci., 1991, 26: 621～630

[16] Moskala E E. J. Mater. Sci., 1992,27:4883～4889
[17] Ward I M,Mechanical Properties of Solid Polymers, John Wiley & Sons Pub., 1983,424
[18] Simon F, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1931,203:219
[19] Struik L C E. Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials, Elsevier, Amsterdam, 1978
[20] Chang T D,Brittain J O. Polym. Eng. Sci., 1982,22:1228～1236
[21] Pittman G L,Ward I M,Duckett R A. J. Mater. Sci., 1978,13:2092～2104
[22] Ragnar Selden. Polym. Testing, 1987,7:431～439
[23] Truong V T, Ennis B C. Polym. Eng. Sci , 1991,31:548～557
[24] Hill A J, Heater K J, Agrawal C M, J. Polym Sci., Part B, 1990,28:387～406
[25] Moore D R,Slater B,Smith J M. Plast. Rubber & Comp. Proc. & Appl., 1992,17:237～245
[26] 杨宇明,何天白,余赋生.高分子学报, 1994,1:34～40
[27] Quan X, Bair H E, Johnson G E. Macromolecules, 1989,22:4631～4635
[28] ten Brinke G, Oudhuis L, Ellis T S. Thermochimica Acta, 1994,238:75～98
[29] Cowie J M G, Ferguson R. Polymer, 1995,21:4159～4162
[30] Spath W,Rosner M. Impact Testing of Materials, Ed. Thames and Hudson, London, 1961,133:163
[31] Brown H R. J. Mater. Sci., 1973,8:941～948
[32] Plati E, Williams J G. Polym. Eng. Sci., 1975,15:470～447
[33] 韩艳春,杨宇明,李滨耀,冯之榴.塑料工业,1996,4:83～87
[34] Heijboer J, J Polym Sci Part C., 1968,16:3755～3763
[35] Williams J G, Hodgkinson, Proc. R. Soc. London, 1981,A375:231～243
[36] Maher J W,Haward R N, Hay J N. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1980,18:2169～2179
[37] Godovsky Y K. Thermophysical Properties of Polymers, Springer－Verlag, New York, 1992,211～248
[38] Kinloch A J, Maxwell D L, Young R J. J Mater Sci., 1985,20:4169～4179
[39] Macosko C W. Macromolecules, 1996,29:5590～5598
[40] Dai C A, Kramer E J. Macromolecules, 1997,30:549～560
[41] Kanninen M F. Int. J. Fract., 1973,9:83～87
[42] Creton C, Kramer E J, Hui C Y, Brown H R. Macromolecules, 1992,25:3075～3088
[43] Bidaux J E,Smith G D,Bernet N,Manson J A E,Hilborn J. Polymer, 1996, 37:1129～1136
[44] Boucher E,Folkers J P,Hervet H,Leger L,Creton C. Macromolecules, 1996,29:774～782
[45] Tan N C, Peiffer D G, Briber R M. Macromolecules, 1996,29:4969～4975
[46] Schaffer M,Janarthanan V,Deng Y,Scala J L,Guo L,Rafailovich M,Sokolov J,Stein R S,Strzhemechny Y, Schwarz S A. Macromolecules, 1997,30:1225～1227
[47] Wool R P. Polymer Interfaces Structure and Strength, Hanser Publishers, 1995,154～163

（杨宇明　刘景江）

第二十一章　表面分析能谱

§21.1　概　　述

§21.1.1　表面分析能谱的发展

电子能谱作为一种研究化学体系的方法，发展很快，它作为一门研究元素及分子、电子结构的学科，从1969年起至今研究工作一直不断增加．无论在理论、实验技术和应用等方面都有所创新．由于在光电子能谱学领域的成就，电子能谱的奠基人——瑞典Uppsala大学的K. Siegbahn教授在1981年获得了诺贝尔奖金．

电子能谱分析是近30年迅速发展起来的一门表面分析技术，已广泛应用于材料科学、高分子物理和化学、有机化学、半导体、催化及固体物理、表面科学等领域，并发挥着日益重要的作用．电子能谱学发展到今天已取得的成就带动了电子能谱和相关技术的发展．同时，推动了化学分析、表面物理和表面电子学的发展．

表面分析能谱一般按激发源的不同分为X射线光电子能谱(XPS)，紫外光电子能谱(UPS)以及同步辐射光电发射能谱(SRPES)等，其他表面分析能谱详见表21.1，其中XPS又称化学分析电子能谱学(ESCA)．ESCA并没有在新物理现象发现后立即发展起来[1]．1905年，Einsten[1]在他的论文中阐明了光电效应；1923年，P. Auger[1]发现了以他姓氏命名的效应，作为ESCA基础的光电离和Auger过程已经为人所知，虽然有些设想已被提出，但是当时受到诸多实际技术条件的制约并没有实现．进行表面分析时需要超高真空，以防止来自表面的信息——光电子和分析室内的气体分子的碰撞．20世纪50年代真空技术不发达，很难能达到$<10^{-5}$ Pa．另一方面微弱信号的检测技术也满足不了来自表面微弱的光电子信号的检测，这两方面的技术困难严重限制了电子能谱的发展．进入20世纪60年代，高真空技术和高灵敏的电子检测技术的发展，新型能量分析器的出现，可以满足在1cm^{2}样品上完成大多数表面化学研究工作．这些条件的成熟为电子能谱学的发展提供了极为有利的条件．K. Sieghabn[2]和D. Turner[3]等人同时在X射线光电子谱和紫外光电子谱方面都作了较为系统的研究，自从20世纪50年代中期瑞典Uppsala大学物理学教授K. Siegbahn研制成功第一台以X射线为光源并命名为ESCA的XPS谱仪以来，多功能商品化表面分析仪器为人们所关注．1961年，原苏联A. Теренин，特别是1963年英国D. Turner开始了UPS的工作，到了20世纪七八十年代，人们把X射线光电子能谱、紫外光电子能谱和俄歇电子能谱、二次离子谱等功能组装在同一台仪器上，为人们研究表面科学提供了一种比较完善的现代分析手段．

虽然多功能能谱仪为多学科的研究带来了便利，但多年来的实验表明，大多数的表面分析技术中使用最为广泛的仍以XPS和AES为主．但是，XPS的空间分辨率低，限制了它在许多应用领域中更好地发挥作用．高空间分辨率XPS能谱仪的问世将给XPS技术应用带来飞跃，具有不可估量的作用[4]．

为了能比较直观地了解各种表面分析能谱，将相应的中英文名称(缩写)列于表21.1．

表 21.1 各种表面分析能谱的中英文名称及其缩写

中文名称	英文名称	缩写
光电子能谱	electron spectroscopy for chemical	ESCA
X射线光电子能谱	x-ray photoelectron spectroscopy	XPS
紫外光电子能谱	ultra-violet photoelectron spectroscopy	UPS
俄歇电子能谱	Auger electron spectroscopy	AES
二次离子质谱	secondary ion mass spectroscopy	SIMS
同步辐射光电发射能谱	synchrotron radiation photoemission spectroscopy	SRPES
扫描俄歇电子显微镜	scaning Auger microscopy	SAM
能量损失谱	energy loss spectroscopy	ELS
表面电位谱	apperance potential spectroscopy	APS
低能电子衍射	low energy electron diffraction	LEED
高能电子衍射	refection high energy electron diffraction	RHEED
电子探针表面质谱	electron probe surface mass spectroscopy	EPSMS
离子中和谱	ion neutralization spectroscopy	INS
离子诱导X线分析	ion induced x-ray analysis	IIR
离子散射谱	ion scattering spectroscopy	ISS

由于光电子能谱是一种物理分析方法，具有对样品破坏性小等特点，使光电子能谱在理论研究和分析测试中发挥了重要作用，它涉及到很多领域. 根据20世纪70年代末的统计[3-5]，表面分析技术已渗透到各个学科，表21.2列出了一些表面分析技术应用的主要领域.

表 21.2 表面分析技术应用的一些领域

表面分析	界面分析	薄膜分析
催化、氧化、环保、地质、冶金、摩擦、磨损、扩散、吸附、聚合物、分子生物学、腐蚀、无机化学、电化学、有机化学、热分解(降解)、分子结构鉴定、半导体、量子化学基础理论	扩散、分凝、烧结、黏结、脆化、复合材料、晶际腐蚀	化学反应层、微电子元件、保护涂层、层间扩散、蒸发层、离子注入

§21.1.2 表面分析的意义

分析化学主要是指目前仍被广泛应用的各种化学分析. 但是，随着数学、物理、电子学、计算机、材料科学的发展，各学科间的相互渗透的深度和广度的不断扩大，以光、电磁等效应为基础的各种现代化分析方法也随之建立起来. 电子能谱作为一门较新的现代分析手段，在提供"原子指纹"信息如：价态、结构、微粒、薄层、纵深等方面显示了它的能力.

作为一门表面科学，早在100年前科学家就已经把表面现象作为较为重要的研究对象[6-8]，那时就开始研究液体表面张力、多孔固体对气体的吸附以及表面热力学参数的测定. 发展到20世纪40年代，科学家们对表面宏观参数(比表面、能量反应活化能及反应动力学速度常数等)又非常感兴趣，在进行广泛研究的同时，为了进一步了解物质的微观

结构，对各种测试技术的要求变得非常强烈，在表面物理和表面化学领域的研究也是这样.

物体的表面是物质存在的一种客观形式，固体从体相延伸到表面，最终在表面形成原子及其电子分布的终结，从而导致表面具有体相所不具备的新的特点和新的特征.同时也破坏了物体体相的连续性，所以，研究物体的表面比研究物体的体相有更大的难度，不论是研究原子间的结构、电子分布方面，还是在化学性质方面都是不一样的.也就是说，表面的特殊性不仅反映在化学性质上，而且在物理性质上也有体现.在体相鉴定中，物质的外观颜色是很有用的信息，然而在表面分析中，由于表面层光学干涉、表面缺陷、粒度大小等表面变化为微观变化，实测结果往往否定了常规观察所做的判断.表面分析实际上是物质的近表面区域的分析，从实验分析角度看大致可分为表面分析、薄膜分析和体相分析.如图 21.1 所示.

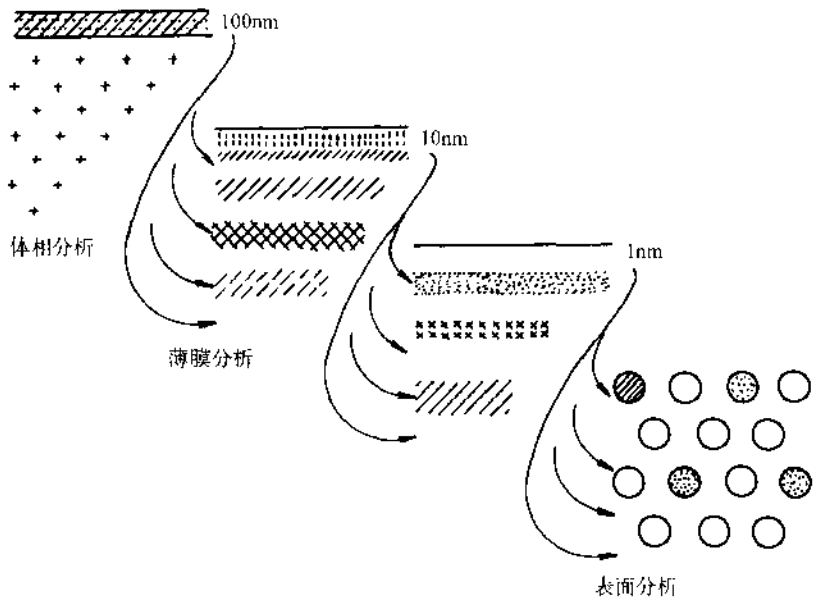


图 21.1　表面分析、薄膜分析和体相分析的区分

随着科学的发展，表面科学研究的范围也随之扩大，主要包括：

(1) 表面的组成和表面状态的研究：对表面上的元素定性、定量分析，元素存在的价态的研究及化学键情况的讨论[9~12]都是有意义的.

(2) 表面电子结构和几何结构的研究：电子能谱是从内层电子结合能的相对位移推定围绕给定原子的电子密度的一种可行的方法.空间电子密度分布代表着空间各种电子能量分布.表面上其他污染元素对表面上的电子结构也会产生明显的影响，表面上的原子与体相内的相同原子在相同的内层能级的电子产生的位移也不一定相同，表面上的电子结构对表面的许多物理、化学性质有着重要的影响.表面的几何结构信息对表面各种化学现象的解释也是一种不可缺少的手段.

(3) 电子能谱在聚合物方面的应用：在聚合物结构研究方面，表面分析也是很重要的.因为聚合物是不溶的固体，在用其他测试方法时，经常会遇到一些分析方法的困难，而

电子能谱的研究对象就是固体，在这方面电子能谱显示出一定的优势.例如：在聚合物的黏结、改性、老化、接枝等性能和结构方面都需要了解表面结构的信息，也可以通过表面的定性、定量等方面信息说明表面处理的效果.值得一提的是在功能高聚物和高聚物催化剂方面的研究工作更需要进行表面分析.

鉴于高聚物体系的特点，在对它的表面结构进行分析时，从大量的研究工作中已经证实 XPS 最为合适.

(4)电子能谱与其他学科的联系：对原子和分子体系的能级鉴定，光学光谱与电子能谱的关系最为密切，光学光谱是研究原子和分子价壳电子结构的主要基础，光电子能谱的发展明显扩大了这个基础，并且已经取得了许多新的数据.

电子能谱测量的终态是离子，质谱测量的终态也是离子，Innorta[13]等人作了质谱与电子能谱数据的平行实验，特别是母离子的第一出现电位和光电子能谱中的第一电离带有着对应关系.虽然在这方面得到的数据是有限的，但是这些数据也是很有用的. Innorta[13]、Danby 和 Eland 等人[14~16]探讨了光电子能谱与质谱数据间的关联.

根据金属文摘 (Metal Abstract) 和化学文摘 (Chemical Abstract) 统计结果，从 1969 年至今，X 光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)成为应用最广范、最为有用的表面分析技术.在化学学科中，XPS 的文章年增长速率远远超过俄歇电子能谱(AES)、二次离子质谱(SIMS)、离子散射谱(ISS)，随着有机化合物、特别是在高分子方面的应用的结果[17,18]，SIMS 的应用呈上升趋势.但是，由金属文摘统计结果表明，AES 和 XPS 文章数年增长率相近.

表 21.1 中的各种表面分析能谱中最常用的有 XPS、UPS、AES、SIMS、ISS. XPS 与 UPS 二者的区别主要在于前者采用 X 射线作为激发源，后者采用真空紫外线作为激发源.所以除了激发源外，其余部分二者是相同的.另外，由于紫外线的能量比较低，因此，它只能研究原子和分子的价电子及固体的价带.现将 XPS、AES、SIMS、ISS 四种较有特点的表面分析能谱列入表 21.3.

表 21.3 XPS、AES、SIMS、ISS 的特点

	XPS	AES	SIMS	ISS
激发源	X 射线	电子束	Ar、Xe 离子	He、Ne 离子
检测对象	光电子	俄歇电子	离子	离子
检测类型	能量	能量	质量	能量
检测方法	能量分析	能量分析	质谱	能量比
定量能力	~50%	30%~50%	不易定量	~50%
定性能力	H、He 以外的所有元素	H、He 以外的所有元素，$Z<33$ 元素有较高的灵敏度	所有元素(包括同位素)	所有元素
深度分辨率	1nm	1nm	0.6nm	0.3nm
表面受损情况	破坏性小，可用于有机化合物分析	可用于金属和无机物测定，对有机物破坏性大	破坏性很大	破坏性很大
化学键信息	能测量电子结合能化学位移，得到元素价态信息	对部分元素可以得到化学键信息	实际上分析非常困难	不能得到化学键信息

§21.2 表面分析能谱

§21.2.1 表面分析能谱的基本原理

为了有助于了解根据不同的分析对象和要求来选择相应的分析方法，本节将介绍几种重要的表面分析能谱的基本原理和特点.

光电子能谱与一般光谱技术相比，能谱峰大多数不涉及能级间的跃迁，使分别研究每一个电子轨道能级成为可能. 光电子能谱与常见的表面分析技术相比，其特点是研究固体表面，由于光电子能谱激发源发射的光子束远比离子束和电子束要弱，样品不易破坏，信息失真比较小.

1. X 光电子能谱(XPS)基本原理

XPS 在目前被认为是表面化学分析最有效的分析方法，它在所有表面分析能谱中获得的化学信息最多. 它具有元素定性、定量分析能力，测定元素在化合物中存在的价态，同时还能感受该元素周围其他元素、官能团、原子团对其内壳层电子的影响所产生的化学位移. 特别是在高聚物体系的表面结构研究中 XPS 是最适宜的.

光电子能谱学的基本原理是光电效应. 所以在介绍 XPS 原理时，必须先介绍一下光电效应过程. 当一种具有一定能量的光照射到物质上时，入射光子会把能量全部转移给物质中原子的某一个束缚电子，光子湮灭，若该能量足够可以克服该束缚电子的结合能(束缚能)，剩下的能量作为该电子逃离原子的动能. 这种被光子直接激发出来的电子称为光电子，这个过程称为光电效应. 这些光电子的动能大小是不等的，而且它们在数量上又具有不同的分布，如果以这些动能(eV)分布为横坐标，相对强度(计数/s)为纵坐标，那么所记录的谱峰即为光电子能谱谱图.

原子的电子层分布可分为 2 个区域，第一个区域是外壳层的价电子层，第二个区域是内壳层. 这两层的电子所反映的信息是完全不一样的，价壳层的电子是构成化学键的电子，它不再属于分子内的某个原子，而是属于整个分子，内层电子则不同，它仍然属于每一个原子，反映这个原子的一些特征信息. 内层电子容易吸收 X 光量子，价层电子容易吸收紫外光量子，所以，激发内壳层电子时，需要用高能的 X 射线作为激发源，激发价电子时，需要用低能的紫外线作为激发源.

根据爱因斯坦光电效应定律，原子中的电子结合能 E_b 应服从下列关系，即

$$E_b = h\nu - E_k$$

式中，$h\nu$ 为入射光子的能量；E_k 为光电过程中电子克服结合能后获得的动能. 因为 $h\nu$ 是已知的，通过对 E_k 的测定，就可以计算出 E_b. E_k 的测定可以通过电子分析器来完成.

束缚电子结合能就是把电子从所在的能级移到不受原子核吸引并处在能量最低的状态时所需要的能量. 对导体来说，把处于束缚能级上的电子移到导带时电子就可以认为是自由电子了. Fermi 能级可以视为束缚和自由的分界线. 对绝缘体和半导体，Fermi 能级是在价带和导带之间的禁带.

图 21.2 给出了光电过程的能量关系. 图中左边为非金属固体样品能级，若是金属样品，导带位置稍有不同，它的 Fermi 能级位置仍是一样和谱仪壁相同. 从图中我们可以设想入射光子的能量 $h\nu$ 可分为四个部分：第一，克服内壳层电子的结合能 E_b，使电子提升到 Fermi 能

级.第二,克服环境对电子的逸出的阻碍作用(如晶体场作用),将电子从 Fermi 能级提升到自由电子能级所需要的能量,即样品的功函数 W_s.第三,根据动量守恒原理,当原子受到冲击时,将带走的部分反冲能量 E_r.但是由于原子的质量远远大于电子的质量,在测量中反冲能量可以忽略不计.第四,光电子的动能 E_k'.所以有下面的关系式

$$h\nu = E_b + W_s + E_r + E_k' \qquad (21.1)$$

其中,$E_b + W_s$ 为相对自由电子能级的电子结合能.

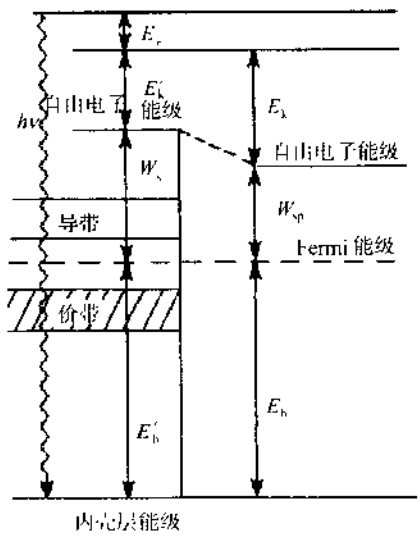


图 21.2 光电过程能量关系

由于样品的不同,其功函数的大小也有所不同,在样品和谱仪入口之间有接触电位,当具有 E_k' 的电子在通过具有上述电位差所形成的电场空间时,或被加速或被减速.所以光电子在进入谱仪的分析器后将具有动能 E_k,E_k 此时就是实际测量的电子动能,即

$$E_k = E_k' + (W_s - W_{sp}) \qquad (21.2)$$

式中,W_{sp}为仪器的功函数,将式(21.2)代入式(21.1),则

$$E_k \approx h\nu - E_b - W_{sp} \qquad (21.3)$$

上式忽略了反冲能量 E_r,各种谱仪材料的功函数的平均值约为 4eV 左右.因为 W_{sp} 与样品无关,它不随着时间变化,就可以在每次测量中利用其校正值计算 E_b 值.

光电子能谱的特点是给出与单个轨道结合能有关的最简单和最直接的信息,是一种无损分析方法.

X 光电子能谱的有效探测深度:

金属是 0.5～2.0nm

氧化物是 2.0～4.0nm

有机物和聚合物是 4.0～10.0nm

虽然绝对灵敏度很高,但是相对灵敏度不高,一般只能检测出样品中的 0.1% 以上的组分.

2. 紫外光电子能谱(UPS)基本原理

UPS 与 XPS 这两种技术的原理和仪器基本相同,主要是激发源不同而已.由于紫外光子能量比较低,射线宽度窄(<0.01eV),只能激发结合能不大于紫外光子能量的原子价壳层中的价电子,而且对激发价电子灵敏度高、分辨率好,可以获得反映分子特征的价层电子能谱的详细信息.所以,用于研究气体分子的情况比较多.但是,由于超高真空技术的发展,在研究固体表面方面也显示了它的作用.

紫外光电子能谱的测量与原子或分子的电离电位 I 有着密切的关系.原子或分子的电离电位是从最高填满轨道能级上激发出一个电子所需要的最小能量.能量为 $h\nu$ 的入射紫外光从分子中激发出一个电子后的离子将具有振动能量 E_v 和转动能量 E_r.如果激

发出来的光电子的动能为 E_k，则入射紫外光的能量 $h\nu$ 将具有如下的分配关系：

$$E_k = h\nu - I - E_v - E_r$$

因为 E_v 能量大约是 0.05～0.5eV，E_r 的能量更小，而且 I 远远大于 E_v、E_r. 目前的高分辨 UPS 的分辨能力大约是 1.0×10^{-2}～2.5×10^{-2} eV，完全可以观测到离子相关的振动精细结构. 由于内层电子的结合能比离子的振动能和转动能大得多，另外，X 射线自然宽度大约是 0.17～0.83eV，而紫外线的自然宽度大约是 0.01eV，二者相差很大，所以，XPS 无法分辨振动精细结构. 因此，在研究振动结构 UPS 具有其他表面分析能谱不可替代的有效方法. 在 UPS 中还可以在谱图上反映出自旋-轨道偶合、离子的离解作用、交换分裂和多重分裂等多种有效信息.

另外，由于分子结构的复杂性，以及诱导效应、中介效应和轨道相互作用对谱图的影响，这些情况相当复杂，造成谱图解析困难. 准确解释 UPS 谱图需要量子化学理论方面的知识和用分子轨道理论作相应的计算.

紫外光电子能谱的特点：是研究原子或分子的价电子，而不是内壳层电子的. 因此，与 X 光电子能谱相比，它从另一个角度提供一些相关的结构信息，所以在实际研究中它们是互补的. 在气体的研究中，由于电离电位近似对应于分子轨道的能量，在解释分子结构和验证分子轨道理论的结果等方面可以提供有利证据. 从 UPS 谱图中，可以得到成键电子和非成键电子的信息，对研究分子中化学键性质也是非常有价值的.

3. 俄歇电子能谱(AES)基本原理

俄歇电子能谱法是样品被一定能量的电子束激发后，原子内层电子(如 K 层)被高能电子逐出后逸出留下一个空穴，此空穴外层(如 L_1 层)的一个电子进入内层填补此空穴，由于这个过程是能量降低过程，这样就要释放一定的能量，若 L_2 层上的某一个电子获得此能量并使之具有一定的动能逸出，那么这个电子称为俄歇电子. 通过记录这个二次电子的能量分布，得到的就是俄歇电子信号. 这种电子的物理意义和能量关系用图 21.3 说明. 其中的能量关系如下：

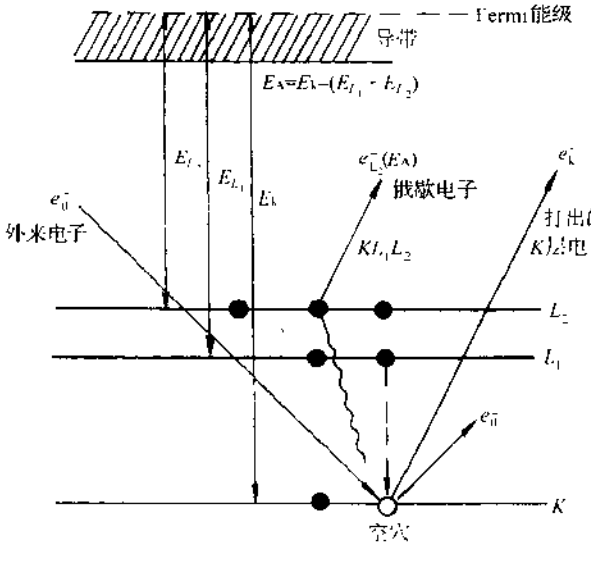


图 21.3 俄歇电子产生的能量关系

$$E_A = E_k - (E_{L_1} + E_{L_2})$$

式中，E_A 为俄歇电子能量，E_k、E_{L_1}、E_{L_2} 分别为 K、L_1、L_2 层电子结合能. 俄歇电子常用 X 射线能级来表示，例如 KL_1L_2 的形式表示. 其俄歇电子表示最初 K 能级电子被电离，L_1 能级上的一个电子填充 K 能级空穴，多余的能量传给 L_2 能级上的一个电

子并且使之逸出.由此看出俄歇跃迁涉及到三个能级,至少涉及二个能级.由于俄歇过程被电离壳层中的空穴与周围电子相互作用所产生的静电力控制,因此没有严格的选择定则,图 21.3 中的 KL_1L_2 跃迁只是示意图.对于原子序数为 3～14 的元素,俄歇峰主要是 *KLL* 跃迁形成的,对于原子序数为 15～40 的元素,俄歇峰主要是 KMM 跃迁形成的.所以,氢和氦不能产生俄歇电子.

俄歇电子能谱的特点:俄歇电子能谱主要适用于原子序数在 33 以下的轻元素.由于俄歇跃迁涉及到的三个能级均在内壳层和次内层(不含价电子层),涉及到三个电子的特性,而且会产生多种组合谱,所以谱图解释较为困难.然而它对表面微量元素有很高的灵敏度,在实际测量中灵敏度可达 0.1% 单原子层.原则上单晶、多晶、无机物、导体、半导体或绝缘体都可以用 AES 进行分析.俄歇电子能量与激发光子能量无关,只与样品中的原子特性有关,所以,改变激发源的能量,光电子能谱峰动能位置将发生改变,而俄歇电子能谱峰的位置不变,以此能分辨出光电子峰和俄歇电子峰.

4.二次离子质谱(SIMS)基本原理

二次离子质谱法是采用质量分析方法检测固体表面受离子轰击后发射出来的正二次离子和负二次离子.SIMS 是用 Ar、Xe 等惰性气体电离后产生一定能量的离子轰击样品表面,引起表面原子、分子或原子簇的二次发射,这些粒子通常为中性粒子,其中一部分或一小部分带正电荷或负电荷,这些就是 SIMS 所要检测的二次离子,然后把这些轰击出的碎片和轰击时弹射出的原激发离子一起送入质谱仪,进行质量分离,最后得到质谱图.它的基本原理除了用离子枪激发样品外,其余的与质谱仪完全相同.因为四极质谱仪的体积较小,而且质量范围又能满足 SIMS 的要求,所以一般采用四极质谱仪与 SIMS 联用.通过表面离子碎片的质量检测可以研究表面的化学组成、表面物种的结构、表面物种和底物的相互作用等.

SIMS 的特点是一种非常灵敏的表面分析方法,同时在通常情况下又是一种破坏样品的分析方法.另一方面,SIMS 方法的缺点是定量分析准确性较差.检测范围为表面 1～2 个原子层,检测极限一般为 10^{-6} 表面单层,它能检测氢及其化合物,这是 XPS 和 AES 等表面分析技术所不能做到的.特别是对碱金属的分析,灵敏度高,可达几个 10^{-9},同时由于分辨率高,又是对表面同位素分析的方法.在解析由 SIMS 得到的质谱图时难度比较大,给常规分析带来一定的局限性,一般是用标准样品和未知样品相对比的方法来解释谱图.另外,在分析 SIMS 谱图时,同位素对我们分析谱图也是非常有用的.例如,Si 有三种同位素,^{28}Si、^{29}Si、^{30}Si,其丰度比为 92.21%、4.70%、3.09%,谱线的相对强度保持天然丰度比的关系.

5.离子散射谱(ISS)基本原理

ISS 用 He、Ne 等惰性气体经电离后产生离子来激发样品,与表层的原子碰撞,把部分能量传给表层原子后又散射出去,由于构成样品的原子各不相同,这样散射出的离子的能量也就有不同的差异,因此下式可以反映其能量关系.

$$E_{散90^\circ}/E_{入射}=(M_X-M_{入射})/(M_X+M_{入射})$$

式中,$E_{入射}$ 为入射离子能量,$E_{散90^\circ}$ 为 90° 散射的离子能量,此值是实际测量的物理量.

$M_{入射}$为已知入射离子质量，M_X 为未知样品的原子质量，所以，通过对 $E_{散90°}$的测量，可以计算出 M_X 值，这样就可以判断是那种元素. 可以获得最表层的一两个单分子层的信息.

ISS特点：一般只适用于晶体或非晶体、金属或非金属样品，但要求表面必须平整. ISS不能提供化学键的信息.

§21.2.2 化学位移

原子的内壳层电子的结合能受到核内电荷分布的影响和核外电荷分布的影响，这些电荷分布的改变都会使内壳层电子的结合能发生一定的变化，各种原子互相结合形成分子轨道时，内层轨道基本保留原子轨道特征，大量的实验表明，内层电子的结合能与分子中原子上的电荷有直接密切的关系. 又因为原子的电负性的差异，相邻的原子的价层电子的分布将有所改变，内壳层电子感受到价电子分布改变的结果导致内壳层电子结合能发生了位移，这种由于原子所处的化学环境（如价态变化或与电负性不同的原子结合等）发生改变所引起的结合能位移称为化学位移. 由物理因素（热效应、表面电荷、凝聚态的固态效应等）引起的结合能的位移称为物理位移. 电子结合能虽然有化学位移和物理位移之分，但是它们可以从不同的侧面提供给我们有价值的信息. 从表面化学分析这个角度看，化学位移提供的化学结构信息是非常有用的数据，这是由于原子中的内壳层电子受到核引力和外层电子斥力的影响，外层电子通过斥力对内层电子起着一种屏蔽作用，因此，当外层电子密度趋向减少时，其屏蔽作用将减少，那么该原子内层电子结合能将增加. 又因为XPS测量的化学位移代表着价电子与原子实之间作用，对结构的讨论非常有用. 最为典型的三氟乙酸乙酯非常好地说明了这一点[19]. 结构中的四个碳原子由于处在不同的化学环境，C_{1s}电子的峰位发生了明显的化学位移. 图21.4给出了相应的结构对应关系. 三氟乙酸乙酯中的F、O、C、H的电负性依次为F>O>C>H，由于电负性的差异可以清楚地看到四个碳原子的化学环境各自不同，氟原子的电负性最强，使与之相邻的碳原子周围的电子密度降低，因此，这个碳原子的 C_{1s}电子受到的屏蔽作用较小，C_{1s}电子和原子核之间引力变大的结果使 C_{1s}电子结合能增大，此 C_{1s}峰对应谱图最左边的那个峰. 同理，其他三个 C_{1s}电子与谱图的对应关系根据电负性的大小依次类推，谱峰之间的结合能最大相差8.2eV.

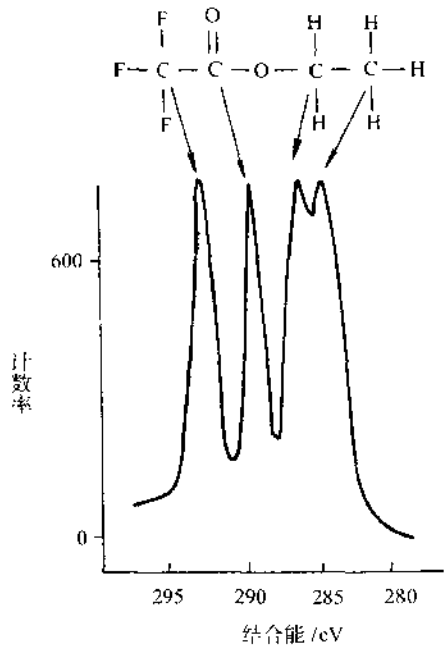


图21.4 三氟乙酸乙酯中 C_{1s}光电子结合能谱图

从这里可以看出，当一种原子构成不同的化合物时，由于本身在化学结构中所处的化学环境不同，如三氟乙酸乙酯中的几种不同的碳原子，另外还有如羰基碳、酮基碳、羟基碳、碳酸根的碳，都表现出同一元素的结合能在不同化学环境中表现出不同的结合能值.

§21.2.3 光电子能谱中几种常见的伴峰

1. 电子振起(shake up)和电子振离(shake off)峰

在X光电子能谱中有时还有电子振起和电子振离伴峰,它是光电效应过程中的两个过程.即当一个内层电子发射时,由于屏蔽电子的损失,原子的有效电荷发生突变,此时伴随正常的光致电离,引起电荷重新分布,从而引起外层电子的激发或电离,从其轨道上以一定几率激发跃迁到外层更高束缚能级的激发态轨道上,此过程称为电子振起.振起过程使某些正常能量的光电子失去一部分固定能量,在XPS谱图中主峰的高结合能端形成一个与主峰有一定间距的振起伴峰.振起峰是一种比较普遍的现象,对于有机化合物,特别是共轭的、芳香体系中经常有这种伴峰出现.其强度一般为主峰的5%～10%,在芳香体系中振起峰指 π-π^* 跃迁.由于这种振起伴峰常常涉及价电子跃迁,因此振起伴峰在化学态鉴定中有很强的指纹作用.特别是在聚合物研究中,更明显地看出了这一点,详见21.4节.如图21.5所示的Cu、CuO和$CuSO_4$的XPS谱图明显说明了这一点.

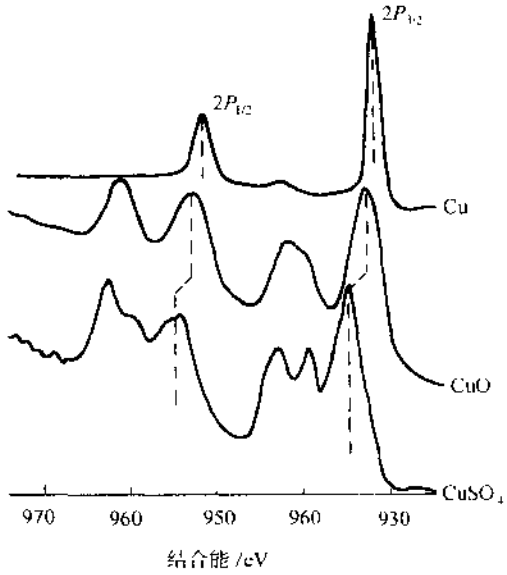


图21.5 Cu、CuO和$CuSO_4$的XPS谱图

振离和振起的差别是外层电子不是被激发到外层的束缚能级上,而是跃迁到自由态.由于振离伴峰距主峰的能量间隔比振起伴峰大而出现在非弹性拖尾区内,一般情况下和大量非弹性散射的电子形成本底信号.

2. 自旋-轨道分裂

自旋-轨道相互作用是一种属于相对论效应的磁相互作用.这种相互作用在光致电离以前就已经存在了,在闭壳层原子体系中,电子的各种相互作用的总角动量和总磁矩为零.当在基态的闭壳层分子受光的作用电离后,生成的离子中将有一个未成对电子出现.只有这个电子的角量子数 $l>0$,就会有自旋-轨道间的偶合作用,其结果导致相应能级分裂,分化为两种不同能量的终态.使 $l>0$ 的光电子峰按自旋-轨道相互作用的量子数 $j=|l\pm1/2|$ 分为两个峰,分别对应于不同状态的电子电离,反映在光电子能谱上的相应内层电子能谱峰为双峰结构.例如 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$,$3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$.图21.6为Ag的全扫描图.可以看出Ag的不同内层能级表现出的双峰结构.自旋-轨道分裂间距随着原子序数增加及光致电离的简并轨道越接近内层,其分裂间距越大.一般情况下,原子自旋-轨道分裂间距受化学态影响较小.但是,在开壳层体系分裂间距随化学态(即光致电离前开壳层不成对电子情况)的不同,可以有明显的变化.因此可以利用自旋-轨道分裂间距及光电子峰

的峰形等帮助区分不同的化学态.根据原子物理学理论，引起能级分裂的双峰间隔大小次序为 $3p>3d$.

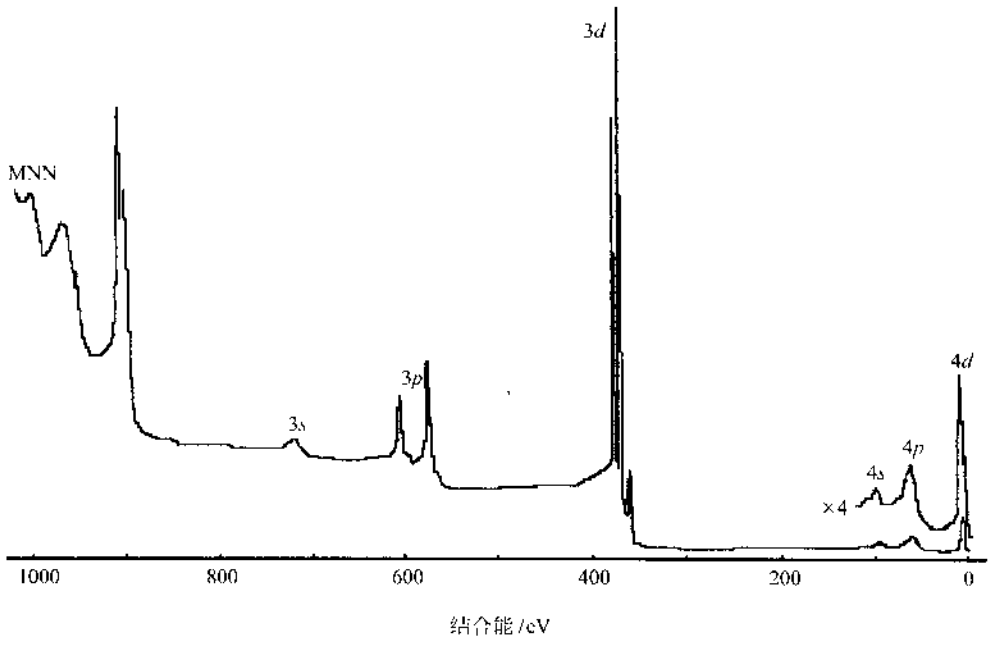


图 21.6 Ag 的全扫描图(Mg K_α)

3.X 射线引发的俄歇能谱峰

在 XPS 测量中，由于 X 射线引发的俄歇电子谱峰在某种程度上对光电子的测量有一定的干扰，最初认为[20]俄歇电子中的化学位移与光电子的化学位移相似，并且位移的方向也是相同的，所以，大量的工作者对光电子的强度、伴峰和化学位移感兴趣，从大量的 XPS 文献的报道中已经看到了这一点.

在后来的一些实验中发现俄歇谱线是谱图的一个重要部分.俄歇电子谱线也可以得到许多有用的信息，特别是用来鉴别化学态.Wagner[21]检测了许多钠化合物，已经认识到俄歇电子谱峰的化学位移比光电子谱峰的化学位移大得多，这是由于周围电子对俄歇过程终态有很大的影响，另外，极化的屏蔽效应也是导致其俄歇电子动能增加量大于光电子的能量.值得一提的是在 X 射线谱图中所激发的俄歇峰是可以辨别的，而且这些俄歇峰一般比光电子峰要宽.图 21.6 给出 Ag 的 XPS 全扫描图，请注意全扫描图中的 MNN 俄歇谱峰.

§21.2.4 定性和定量分析

1.定性分析

被激发出的原子内壳层的光电子是得到原子特征信息的直接方法.如果激发源的能量足够高，如 Mg K_α(1253.6eV)和 Al K_α(1486.6eV)，就可以得到元素周期表中除 H 和

He 以外的全部内层能级谱，所确定相应的内层能级的结合能在谱图中都有特征谱线，即使是元素周期表中相邻元素的相同能级的电子结合能相差也是很大的. 因此在元素定性分析中是非常有效的方法之一. 通过对样品进行的全扫描，在一次快速测定中就可以观察到全部或大部分元素.

在一般情况下，各个能级的强度是不一样的. 1s 能级光电子峰为单峰，而 2p、3d、4f 等轨道的光电子峰表现为双峰. $2p_{3/2}$、$3d_{5/2}$、$4f_{7/2}$等轨道的光电子峰强度大于 $2p_{1/2}$、$3d_{3/2}$、$4f_{5/2}$等轨道光电子峰. $2p_{3/2}$、$3d_{5/2}$、$4f_{7/2}$等轨道作为元素定性的主峰，其峰位一般很少重合，所以，可以利用内层光电子峰的位置和强度作为指纹特征对进行元素定性，特别是聚合物中常见的 C、N、O、S、P、F、Cl、Br 等元素的特征峰彼此不受干扰，这就是说在同一样品中可以同时检测出它们. 这种分析方法属于常规分析，但是这种分析方法样品用量很少，这也是它的一种特点.

2. 定量分析

X 射线电子能谱的定量分析已有几种模型[22~24]，但是影响定量分析的各种因素相当复杂[25]. 例如，构成样品表面的组分不均匀性，样品表面的污染等，这些因素都影响到定量分析的准确性. 光电子峰峰面积与许多因素有关. 但是在一定的条件下，峰强度与其含量是成正比关系的. 因此，光电子能谱的定量是一种半定量分析. 光电子能谱作为一种定量分析手段，在实际分析中也是很有意义的.

下面主要介绍常用的一种定量方法：原子灵敏度因子法(ASF).

这种方法是光电子峰面积与原子含量间的关系通过灵敏度因子联系起来.

$$n_X = \frac{I_X/S_x}{\sum_j^N I_j/S_j}$$

式中，I_X 为元素 X 的峰面积，S_X 为元素 X 相应能级的灵敏度因子，n_X 为元素 X 在样品中的原子个数的百分含量，N 为样品中总的元素数目.

§21.3 表面能谱仪主要构成部分

各种表面分析能谱仪一般可分为如图 21.7 所示的部分.

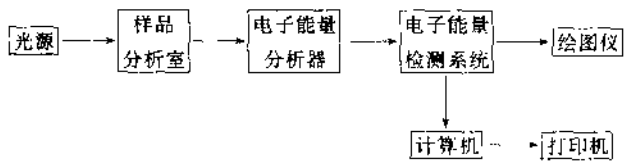


图 21.7 表面分析能谱仪构造示意图

§21.3.1 激发源

目前一般表面分析能谱仪使用的激发源主要有三种.

1. X 射线光电子能谱仪

X 射线光电子能谱仪是用 X 射线作为激发源. X 射线通常是用一定能量的电子轰击用某些物质做成的靶子(阳极),这样在原子内壳层上产生了空穴,内壳层上的空穴当被外层的电子以辐射跃迁的形式填补这个空穴时,将以特征 X 射线的形式释放出多余的能量. 目前阳极材料采用 Al 和 Mg 居多. 即构成常用的双阳极 X 射线源. 作为 XPS 的 X 射线源的主要指标是强度和线宽,一般采用 K_α 射线,因为它是 X 射线谱中强度最大的,两个重要的 X 射线源是 Mg 和 Al 的特征 K_α 射线,它们的能量分别是 1253.6eV 和 1486.6eV,它们的线宽分别是 0.68eV 和 0.85eV. 在大量的分析中充分表明这两种射线源应用的普遍性.

2. 紫外光电子能谱仪

紫外光电子能谱仪是用紫外光射线枪作激发源,一般用惰性气体为放电灯,它的光源主要为氦灯,也有一些其他惰性气体灯,如氖灯、氪灯、氙灯. 这是因为它们所发出的光谱中有若干谱线单色化程度是很高的. 不需要再经单色化就可用于光电子能谱仪上. 光电子能谱仪上常用的是 HeI 线,它的单色性好,但是其强度低,所以,只能激发能量小于 21eV 的分子轨道上的电子.

3. 俄歇电子能谱仪

俄歇电子能谱仪用电子枪作激发源. 由于电子具有容易聚焦和偏转的特点,所以,容易实现空间分辨率的扫描俄歇能谱仪. 又因为俄歇电子的能量和入射电子能量没有关系,所以,入射电子束不需要单色化.

4. 同步辐射光电子能谱

同步辐射加速器是一种十分理想的激发源. 它产生的同步辐射能量连续可调(10eV ~40keV),自然宽度仅为 0.2eV,并且信号强度高,因此它填补了 X 射线和紫外光的波段,对价层和内层能级电子都有效. 中国科技大学国家同步辐射实验室已经建立了能谱工作站,对国内外科技工作者开放. 表 21.4 给出了 X 射线源、紫外光源和同步辐射源的性能比较.

表 21.4 三种光源的性能比较

光 源	能量范围	线 宽/eV	应用范围
X 射线(Mg,Al)	≈1keV	≈0.68 (Mg) ,0.85 (Al)	内层能级电子和价电子
紫外光(HeI)	≈20 - 40eV	<0.01	价电子
同步辐射	10eV - 10keV 可调	0.2 (能量在 8keV)	内层能级电子和价电子

§ 21.3.2 电子能量分析器

表面能谱仪(XPS、UPS、AES 等),它们是通过对来自发射表面的光电子能量的分析,

帮助我们分析样品表面的各种信息，所以就需要能量分析器来解析这些电子的能量分布情况．光电子能谱仪的核心部件是能量分析器，它把光致电离过程中产生的不同能量的电子群，按能量大小依次分开，然后到达接收器．因此关系到整个仪器的分辨能力．能量分析器一般可分为两类，一是磁场聚焦型，二是静电场聚焦型（同轴筒镜分析器和同心半球分析器）．由于静电场聚焦能量分析器具有较好的屏蔽外磁场的干扰、体积小、易安装和易调试等特点，是比较普遍采用的形式之一．

§21.3.3 电子能量检测系统

表面分析能谱所要检测的对象是光电子和俄歇电子，而且它们的动能很低，在这种情况下，只有用电子倍增器和电子倍增管等器件才能满足其要求．

下面简单介绍一下电子倍增器的原理．它是用一定能量的电子去轰击能发射二次电子的电极，由于下一个二次电极加有高的正电位，使前一个二次电极发射出的二次电子加速轰击下面相邻的二次电极，这样多次重复就增加了电子流的强度，最后在阳极上形成阳极电流，这个阳极电流相当于原来入射电子流强度的 $10^4 \sim 10^8$ 倍．电子倍增器阳极输出的电流经过高电阻变为电压，就可以通过电子计数器计数送入记录仪或计算机后，形成一张电子能谱分布的谱图．

§21.4 XPS在聚合物表面结构上的应用

§21.4.1 引言

用XPS研究聚合物（均聚物）情况和研究其单体情况基本相同，而且绝大多数的常用聚合物XPS研究都有报道．聚合物元素的组成各自不同，那么在XPS研究中，我们所得到的XPS结果也就不一样．

一般的聚合物可分为：(1)含碳、氢的聚合物；(2)含碳、氢、氟的聚合物；(3)含碳、氢、氧的聚合物；(4)含碳、氢、氯的聚合物；(5)含碳、氢、氮和氧的聚合物；(6)含碳、氢等其他的聚合物．研究这些聚合物时，有时光电子峰的峰形的变化比较清晰，谱图解释比较简单．可是，有些聚合物电子能谱图比较复杂，给谱图解释带来一定难度．例如：含氟体系的聚合物对XPS研究来说开展的比较早[26,27]，这是因为氟在周期表中电负性最大，当它和其他元素相结合时能明显地引起相邻元素结合能的化学位移．Clark 和 Feast[28]对聚氟乙烯的氟取代氢引起的结合能化学位移进行了研究．图21.8给出了聚乙烯、聚氟乙烯、聚二氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚三氟乙烯、聚四氟乙烯的 C_{1s} 光电子能谱峰．从图中可以看出，聚乙烯只有一个 C_{1s} 峰，结合能为285.0eV；而聚氟乙烯出现CHF和 CH_2 两个 C_{1s} 峰，结合能分别为288.0eV和285.9eV．明显看出由于氟取代一个氢原子后，CHF中的 C_{1s} 向高结合能方向位移了3.0eV，因为氟是电负性最大的元素，由于传递效应的作用，使 CH_2 中的 C_{1s} 也受到影响，导致其结合能向高结合能方向位移了0.9eV．其他的四种氟代物情况相类似．C_{1s} 的化学位移随氟取代数目的增加而增加，结果列于表21.5．

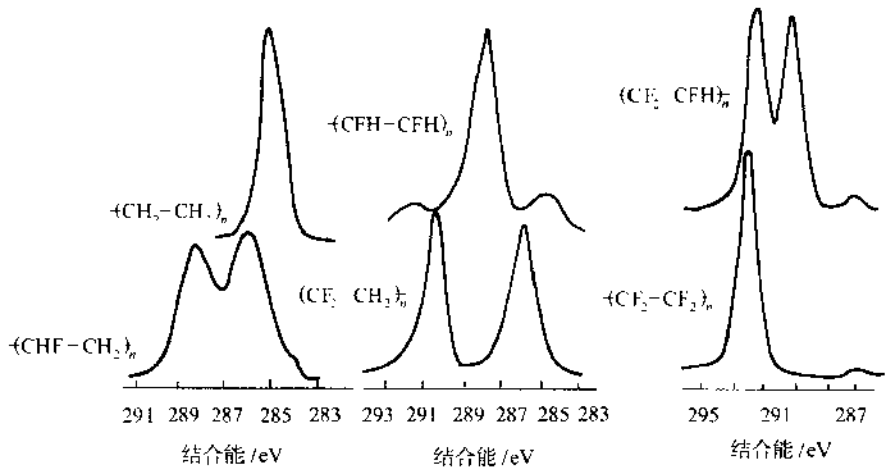


图 21.8 聚乙烯、聚氟乙烯、聚二氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚三氟乙烯、聚四氟乙烯 C_{1s} 的 XPS 谱图

表 21.5 聚乙烯氟代聚合物结合能及其位移

	聚合物		C_{1s}	ΔC_{1s}	F_{1s}	ΔF_{1s}
1	$\leftarrow CH_2—CH_2\rightarrow_n$		285.0	0.0	—	—
2	$\leftarrow CHF—CH_2\rightarrow_n$	$\leftarrow CFH\rightarrow_n$	288.0	3.0	689.3	0.0
		$\leftarrow CH_2\rightarrow_n$	285.9	0.9	—	—
3	$\leftarrow CFH—CFH\rightarrow_n$		288.4	3.4	689.3	0.0
4	$\leftarrow CF_2—CH_2\rightarrow_n$	$\leftarrow CF_2\rightarrow_n$	290.8	5.8	689.6	0.3
		$\leftarrow CH_2\rightarrow_n$	286.3	1.3	—	—
5	$\leftarrow CF_2—CFH\rightarrow_n$	$\leftarrow CF_2\rightarrow_n$	291.6	6.6	690.1	0.8
		$\leftarrow CHF\rightarrow_n$	289.3	4.3	690.1	0.8
6	$\leftarrow CF_2—CF_2\rightarrow_n$		292.2	7.2	690.2	0.9

除了含氟体系的聚合物以外的其他聚合物如：含氧、氯、氮聚合物，这类聚合物的电子能谱的谱图特点是比较复杂一些. 由于氧和氯的电负性比氟低，它们的引入对 C_{1s} 电子结合能的化学位移影响和氟相比要小一些，这里指的是 C—O、C—Cl 单键的情况，如果有 C═O的情况时，对谱图的解析来说也要复杂一些. 如图 21.9 所示的聚丙烯酸和聚烷基丙烯酸酯 C_{1s} 谱图[29]，烷基上的碳的 C_{1s} 的峰位是 285.0eV，但是与氧连接碳的结合能向高结合能方向移动，286.6eV 处的肩峰对应着 C—O 键，289.1eV 处的谱峰对应着 C═O 键. 另外，与碳相邻的取代基的电负性的差异可以导致 C_{1s} 结合能发生不同的位移，但是与碳是以单键还是双键的形式情况略有不同，例如，聚对丙胺乙烯中 C—N 的 C_{1s} 结合能位移是 1.3eV 左右，但是以多重键与碳结合引起的 C_{1s} 结合能化学位移却有所减少[29]，这种情况正好与氧相反. 因为氮原子的给电子能力要比氧原子强，导致对 C_{1s} 能级的电子诱

导效应比较差，所以，C_{1s}结合能化学位移比较小.

那么通过均聚物XPS讨论来研究比较复杂的共聚物就有了一定的基础. 在研究嵌段共聚物和无规共聚物时XPS在区分它们结构的差别方面起着重要的作用. 嵌段共聚物中一定嵌段内层能级的结合能与对应的均聚物结合能相同[30-32]. 一般认为每种均聚物对共聚物谱图的贡献依赖样品表面到体相内5nm的形貌和其总组成. 至于嵌段很长的样品，由于材料形成了微区结构特征，因此XPS所测到的信息并不能代表材料本体特征[30,31]. 在这类聚合物中，XPS结果能给出材料表面结构和本体结构差别的重要信息.

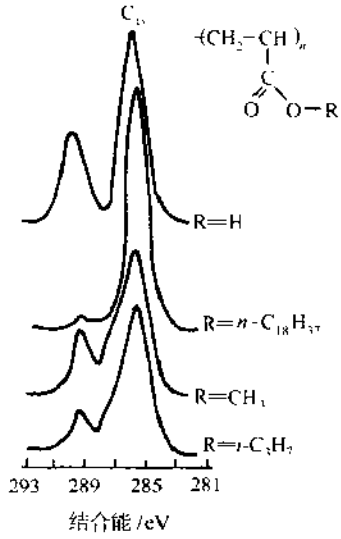


图21.9 聚丙烯酸和聚烷基丙烯酸酯C_{1s}谱图

对于无规共聚物表面结构一般认为是能代表本体特征的，但是结合能的确定往往又是很复杂的[32,33]. 一般说来，在研究无规共聚物时不但要看其峰位，若要得到详细的结构信息，必须注意其峰形的变化，对谱图进行分峰解析处理，这一点是至关重要的，如果忽略它可能就会得出错误的结果.

表面分析技术的发展，特别是电子能谱的出现，对以前不能深刻认识的现象有了更深入的了解. 例如，两种物质黏结界面的相互作用. 两种物质界面的相互作用的宏观研究对作用机理的认识往往是不全面的，有时甚至到了束手无策的境地. 从宏观方面研究表面能、浸润性、黏弹性等因素对界面黏结的影响，虽然用不同的表面处理方法来改善表面的物理和化学状态，都没有从分子水平了解界面间的相互作用本质. 可是用表面分析技术来研究界面时不但可以测定表面的原子组成及基团性质，还可以了解它们间的相互作用. 大量的研究工作说明了表面分析方法为探讨界面间的相互作用和黏结机理提供了必要的信息，更能了解界面黏结现象的本质. 界面间的相互作用的研究涉及到很多方面. Burstrand[34]、Roberts[35]等人对金属与聚合物间的相互作用，Wgatt[36]、Getting[37]、Van Doij[38]、笪有仙[39]等人用XPS技术分别对黏结点的破坏、凝聚点的老化破坏机理、碳纤维表面改性进行了相关的研究.

§21.4.2 XPS在聚合物表面结构上的应用

下面介绍XPS在实际研究中的几个例子.

1. 对聚三甲硅基丙炔(PTMSP)膜用*N*-溴代丁二酰亚胺(NBS)改性的XPS研究，探讨影响气透性的一些因素[41]. 图21.10给出均聚物PTMSP的XPS谱图，C_{1s}谱是一个窄峰，在其高结合能端(~291.3eV)有一个小的振起(shake up)伴峰，这是由于PTMSP主链上有众多双键的结果.

图21.11与图21.10原始样比较，C_{1s}峰明显变宽了，其分峰结果表明，可分为285.0eV、286.0eV、286.6eV的三个峰，后两个峰相当于C—Br、C—O，另外，原始样在291.3eV处的振起伴峰已经不能检测到. 这些结果表明，在试样表面引入的Br主要是以C—Br形式存在，红外结果也证明了这一点. 另一方面，Br在主链双键上发生加成再作

用，也可以使 C_{1s} 谱中的振起伴峰强度降低，并产生 286.0eV 峰，在红外光谱中也说明了这一点，因为在 580cm^{-1} 有吸收峰.

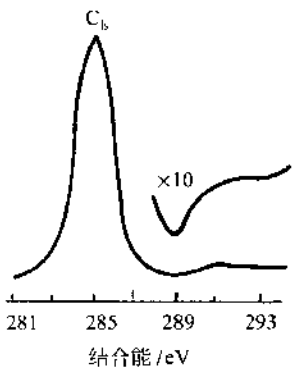


图 21.10 均聚物 PTMSP 的 XPS 谱图

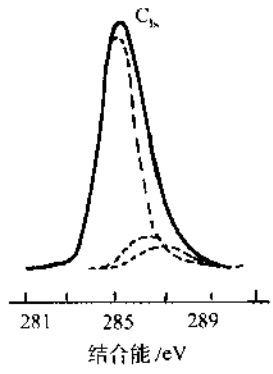


图 21.11 溴化 PTMSP 的 XPS 谱

溴化使试样表面氧量有所增加，C_{1s} 谱中可以观察到 C—O，同时在 C_{1s} 谱中没有检测到振起伴峰，这是由于 Br 的加成作用导致的结果，同时还包括双键氧化的结果. 实际上，PTMSP 试样在室温放置一定的时间后，其表面也会引入一定的氧，C_{1s} 峰也会变宽，振起伴峰强度降低甚至消失，表明 PTMST 主链易于氧化.

2. 近几年来由于高分子催化剂研究的进展，对高分子金属络合物的表征显得十分重要. 对聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯酸与某些金属或稀土元素的氯化物形成的三元络合物结构进行了 XPS 研究[41]. 通过对金属离子的三元络合物及氯化物和高分子配体的 XPS 分析，各金属络合物中金属离子的结合能较其在氯化物中的结合能值低（例如 Er^{2+} 络合物中较在 $ErCl_2$ 中的结合能低 1.0eV，见图 21.12. 金属络合物中的 N_{1s} 显双峰结构，见图 21.13. 低结合能的峰与聚乙烯吡咯烷酮中的 N_{1s} 结合能相近（399.3eV），高结合能的峰比聚乙烯吡咯烷酮中的 N_{1s} 结合能高～1.0eV 以上. 这说明金属氯化物与聚丙烯酸和聚乙烯

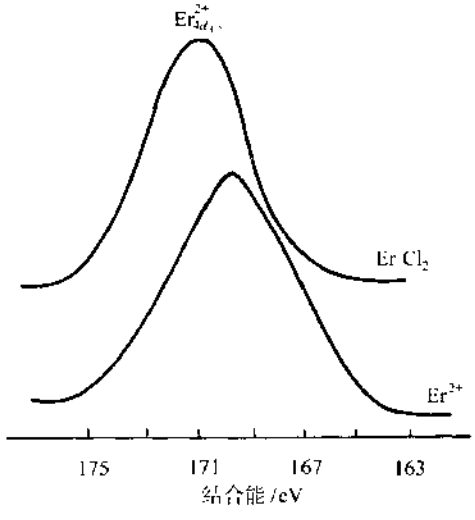


图 21.12 Er^{3+} 络合物及 $ErCl_2$ 的 $Er_4d_{3/2}$ 光电子峰

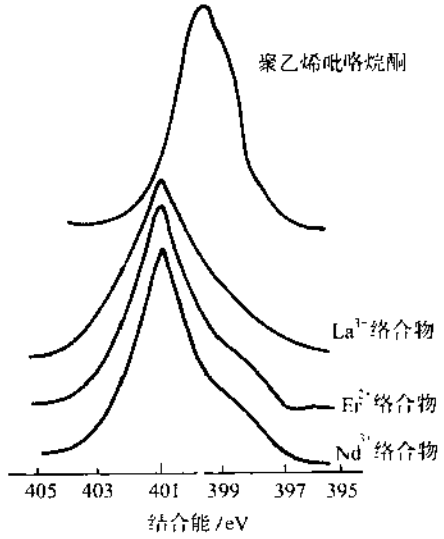


图 21.13 聚乙烯吡咯烷酮及部分金属络合物的 N_{1s} 光电子峰

吡咯烷酮反应形成的络合物中，金属离子(M)与N原子间形成了M←N配位键.络合物中金属离子(比氯化物中金属离子)结合能的降低说明金属离子得到了电子；而N_{1s}高结合能的峰是有电荷转移N的表征，低结合能的峰是未参与络合的聚乙烯吡咯烷酮中的N_{1s}体现.N原子有孤对电子以及各金属离子有空轨道，这为M←N配位键的形成在理论上提供了合理的解释.

另外，从O_{1s}的光电子峰也明显看出羧基氧与金属间形成了配位键，也可以从聚丙烯酸与各络合物的C_{1s}光电子谱中得到反映.由XPS测量得到的结果，在聚丙烯酸中羧基的C_{1s}比本体C_{1s}高4.2eV，而在络合物中相应的差值为3.5eV左右，同时由前者的分离峰变成后者的肩峰，见图21.14.

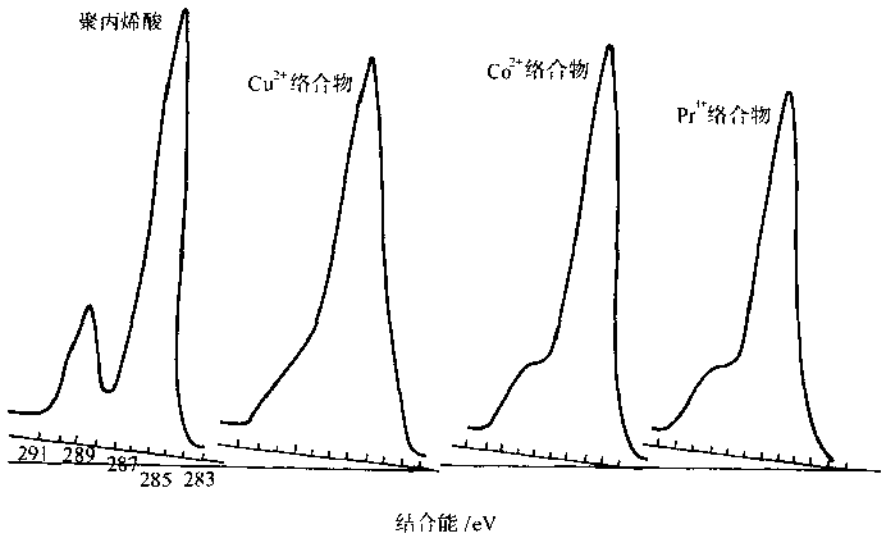


图21.14　聚丙烯酸及部分络合物的C_{1s}光电子峰

3.甲基丙烯酸(MAA)-苯乙烯(PS)嵌段共聚物是一种双亲共聚物，其组成之一PMAA是强极性的，而另一种组成PS则是非极性的.共聚物表面若有PMAA的富集，则表面具有强的亲水性，若表面富集PS，则具有疏水性.对甲基丙烯酸-苯乙烯嵌段共聚物的XPS研究受到了重视[42].为了便于共聚物的研究，首先对均聚物PS和PMAA进行了XPS测定，见图21.15所示.可以看到在PS的C_{1s}谱中，主光电离峰较窄，在主峰高结合能端6.7eV处有一振起(shake up)伴峰，记为C_{su}.同时看到PS表面只有少量的氧存在.PMAA的C_{1s}谱为双峰结构，289.1eV处较小的峰来自羧基碳COOH，其O_{1s}谱为一宽峰，是由于羧基中两个不同化学环境中氧的贡献.

三种嵌段共聚物膜经过不同溶剂处理后，其光电子能谱有相似的变化规律，图21.16仅给出一种共聚物的C_{1s}谱随溶剂变化的情况.可以看出C_{1s}谱的变化主要反映在C_{1s}(COOH)和C_{su}的相对强度变化上.C_{su}相同强度的降低以及C_{1s}(COOH)光电子结合能的增加(从均聚物的289.1eV增到共聚物289.5eV)，暗示了羧基与苯环间某种相互作用的可能性.

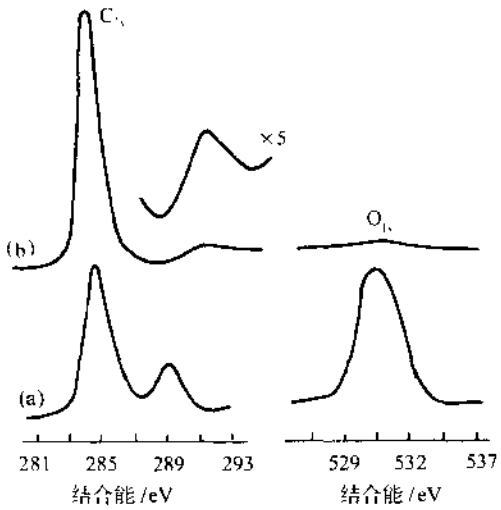


图 21.15 均聚物 XPS 谱
(a)PMAA;(b) PS

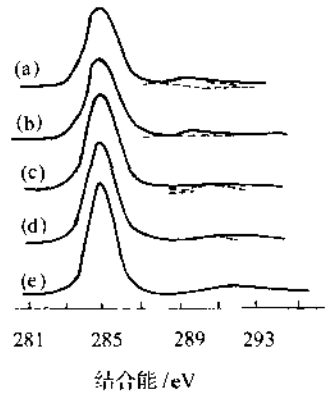


图 21.16 不同溶剂处理的聚合物 C_{1s} 谱
(a)无;(b)水;(c)乙醇;(d)环己烷;
(e)石油醚

4. 聚四氟乙烯(PTFE)微粉辐照接枝苯乙烯(PS)的 XPS 研究[43]. 图 21.17 给出某些样品的 C_{1s} 谱,原始 PTFE 的 C_{1s} 谱在 293.0eV 处有较宽的峰,同时在低结合能端 285.0eV 有弱的污染碳峰,接枝的样品的 C_{1s} 谱为双峰结构,低结合能端峰来自接枝物 PS,该峰的强度按 B、D、F 的次序增大,这正是接枝率增大的次序,见表 21.6,考虑到 PS 的 C_{1s} 谱具有振起(shake up)伴峰,其强度为主峰的 7.8%[44],其位置在 291.7eV 处,因而被293.0eV 处的峰所掩盖,对此作校正后即可得到 I_{PS}和 I_{PTFE},分别表示来自 PS 和 PTFE 的 C_{1s} 谱强度,令 $r = I_{PS}/I_{PTFE}$($r/4$ 即表示样品表面的 PS/PTFE 物质的量之比),则可得到图 21.18 那样的关系.

表 21.6 样品的 XPS 数据和接枝率

样 品	C_{1s} 峰的相对强度/%				F/C	F/C_{PTFE}	I_{PS}/I_{PTFE}	g/%
	I_1	I_2	I_{PS}	I_{PTFE}				
A	13.1	86.9	14.1	85.9	1.69	1.97	0.164	2.37
B	20.9	79.1	22.5	85.9	1.54	1.99	0.290	4.56
C	37.8	62.2	40.7	59.3	1.19	2.01	0.686	18.00
D	38.7	61 3	41.7	58 3	1.25	2.14	0.715	25.46
E	41.5	58.5	44 7	55.3	1.10	1.99	0.808	32.48
F	42.2	57.8	45.5	54.5	1.17	2.15	0.835	54.60

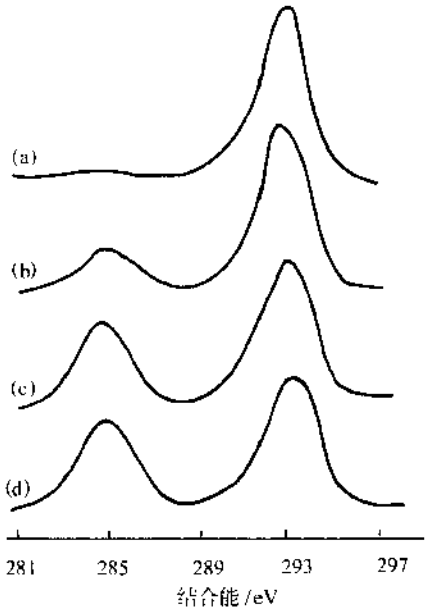


图 21.17 样品的 C_{1s} 谱图

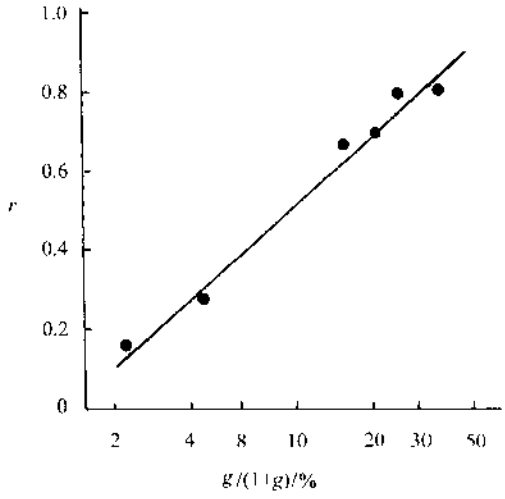


图 21.18 r 和 $g/(g+1)(\%)$ 的关系

对于原始 PTFE 来说，F/C 原子比为 2.00，而对于接枝样品，从表 21.6 可知，F/C< 2.00，而且基本上随着接枝率的增加而变小，故 F/C 可以反映接枝率.

5. 辐射交联聚砜的 XPS 研究[45]. 利用 XPS 研究了聚砜辐射交联前后结构变化，结果表明，在较低温度下辐射交联的聚砜，其表征体系共轭程度强弱的振起(shake up)伴峰相对强度降低，表明交联结构的形成破坏了聚砜分子的共轭体系. 而在高温下辐射交联的聚砜，其振起伴峰随辐照剂量的增大而增强，说明形成了低温时所不同的交联结构. 利用振起伴峰的相同强度与辐照剂量的关系，求得了聚砜的凝胶化剂量.

辐照温度对振起伴峰变化规律的影响见图 21.19 和图 21.20. 图 21.19 所示是 70℃ 下辐射交联砜中的 C_{1s} 谱图，由图可见，位于主峰高结合能端振起伴峰的峰位为 292.0eV，辐射交联对振起伴峰的峰位不产生影响. 但是随着辐照剂量的增加，聚砜振起伴峰的强度逐渐降低. 室温下辐射交联聚砜，其振起伴峰强度也呈类似的变化规律. 这一结果表明，在较低的温度下，聚砜分子间所发生的辐射交联反应部分破坏了复杂主链中的苯环的共轭结构，因而，导致振起伴峰相对强度下降. 图 21.20 所示是 203℃ 下的辐射交联聚砜 C_{1s} 的 XPS 谱图. 显然，与 70℃ 下辐射交联的聚砜不同，在较高温度下辐射交联的聚砜随着辐照剂量的增加，振起伴峰的强度也同时增加，170℃ 下辐射交联的聚砜也表现出相同的振起伴峰变化规律. 由此可见，在较高温度下所发生的辐射交联反应改善了聚砜分子结构中苯环共轭程度.

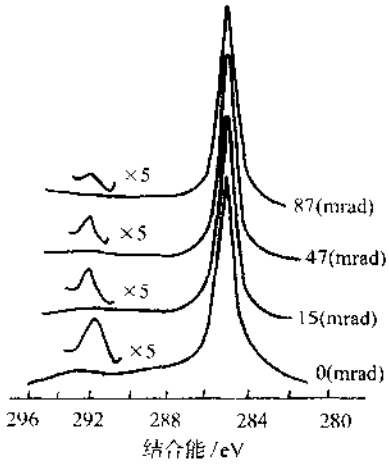


图 21.19 70℃下辐射交联聚砜 C_{1s}的 XPS 谱图

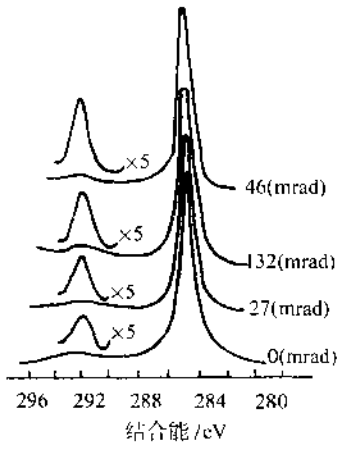


图 21.20 203℃下辐射交联聚砜 C_{1s}的 XPS 谱图

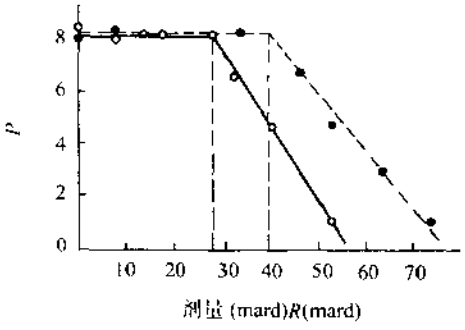


图 21.21 不同温度下辐射交联聚砜的 P 值与辐照剂量的关系

○ 203℃辐射交联；● 174℃辐射交联

实验中可以看出，对于高温下辐射交联的聚砜，其振起伴峰相对强度与辐照剂量之间很有规律．对一系列辐照不同剂量的聚砜分别进行了 XPS 测试．以 XPS 谱图中的 C_{1s}峰的面积与振起伴峰的面积之比 P 作为衡量振起伴峰相对强度的指标．P 愈大振起伴峰相对强度愈小，P 愈小振起伴峰相对强度愈大．图 21.21 所示是不同温度下辐射交联聚砜的 P 值与辐照剂量关系．由图可见，不同温度下辐射交联的聚砜，其振起伴峰相对强度在不同的剂量值分别有一明显的增加，而且，辐照温度愈高，该剂量值愈低．振起伴峰相对强度发生转折时的剂量与用同一样品采用 Charlesby-Pinner 方程[46]所求得的凝胶化剂量值十分接近．因此，可以认为，该剂量就是聚砜的凝胶化剂量．

这样通过研究聚砜振起伴峰相对强度随辐照剂量的变化规律，不仅可以帮助我们了解交联程度对体系共轭程度的影响，而且还找到了一种确定聚砜凝胶化剂量的新方法．

6．聚苯并咪唑金属复合物的 XPS 研究[47]．通过对聚苯并咪唑(PBI)与某些过渡金属卤化物所形成的金属复合物的 XPS 研究，从金属复合物 N_{1s}、C_{1s}振起(shake up)伴峰的消失方面和在 PBI 中 N_{1s}双峰为复合物中的具有高结合能的单峰以及与其复合金属离子结合能降低方面确证金属复合物的形成．

金属复合物中 C_{1s}和 N_{1s}振起伴峰的消失．图 21.22 给出了 PBI 及其与 H_2PtCl_6 复合物的 C_{1s}和 N_{1s}光电子峰及其振起伴峰结构，由图 21.22 可见，PBI 的 C_{1s}和 N_{1s}光电子峰

除分别显示在 285.0eV 和 400.8eV、398.8eV(N_{1s}为双峰)外，又显示出在高结合能端有 290.5eV 和 407.0eV 两个振起伴峰结构. 这种振起伴峰结构在所有 PBI 的金属复合物 C_{1s}和 N_{1s}光电子峰中均未出现. Carlson[48,1]和 Clark[49]均指出这种振起伴峰是某些过渡金属因素和共轭 π 体系的特征，显然这里反映在聚苯并咪唑的 C_{1s}和 N_{1s}光电子振起伴峰正是其 PBI 共轭 π 体系的表征，而在所有 PBI 金属复合物中 C_{1s}和 N_{1s}振起伴峰的消失可认为是这种共轭 π 电子体系转移的结果. 对稠环系列化合物以及咔唑系列化合物所进行的 HMO 和 CNDO/s-Cl 量子化学计算结果也证实了这一点[50,51].

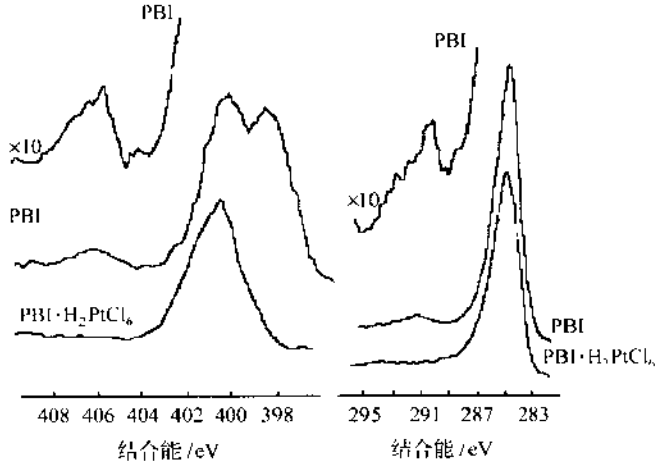
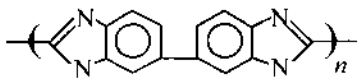


图 21.22 PBI 和 PBI·H_2PtCl_6 的 C_{1s}和 N_{1s}谱

由图 21.22 可以看出，PBI 的 N_{1s}两个光电子峰结合能分别为 400.8eV 和 398.8eV，其强度相等，而 PBI 金属复合物的 N_{1s}只有结合能为 401.0eV 的单峰，PBI 的结构式为：



N_{1s}光电子峰中明显区分出共轭环上两种不同环境(键连质子和不键连质子)的 N 原子，高结合能的 N_{1s}被指定为键连质子 N 原子的反映，而低结合能的 N_{1s}是没有键连质子的反映，这种指定与酞花菁的共轭环上的键连质子和不键连质子的 N 原子相一致[52]. 正是这种共轭环上不键连质子的 N 原子给出孤对电子，从而导致其本身结合能升高，即在所有 PBI 金属复合物中 N_{1s}只呈现高结合能的单峰，键连质子的 N 原子与复合物中导致电荷转移的不键连质子的 N 原子的复合的 N_{1s}光电子峰. 而与其复合的所有过渡金属卤化物的金属离子结合能均降低，这正是接受电子的体现，$Pt^{Ⅳ}$、$Rh^{Ⅲ}$、$Pd^{Ⅱ}$等离子具有未充满 f 或 d 轨道也恰是接受电子转移的基础，说明这类复合物是发生在 PBI 的 N 原子和过渡金属离子间的电荷转移复合物. 由于复合物与其相应金属卤化物 Cl_{2p}结合能没有发生明显的变化，说明它们是分子间复合物.

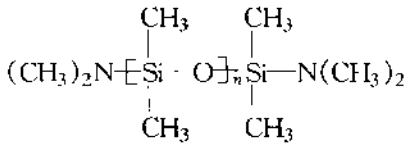
PBI 分子内两种不同化学环境的氮原子分别是有键连质子与无键连质子的共轭环上的 N 原子，高结合能的峰被指认为键连质子 N 原子的反映，在所有 PBI 金属复合物中只显示与此 PBI 高结合能 N_{1s}相近的峰，这似乎说明键连质子的 N 原子并未参与和过渡金

属离子的复合作用，而反映在 PBI 中只有低结合能的不键连质子的 N 原子孤对电子的转移，其数值与键连质子 N 原子的结合能相近，故在 PBI 金属复合物中只显示单一的 N_{1s} 光电子峰.

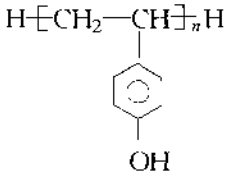
7. 二甲基硅氧烷、对羟基苯乙烯、芳砜三元交联嵌段共聚物的 XPS 研究[53]. XPS 用于高聚物的研究，其中一个重要的内容是研究嵌段共聚物和共混物的表面分相情形[54-57]. 在共聚(或共混)物的组分不相容时，将会产生多相结构，高聚物的表面会含有某种低表面能组分的富集，同时这种富集与组分的分子量、组成和试样的热历史等有关系，在溶剂涂膜时，还与溶剂和温度有关. XPS 方法在研究高聚物表面组成和形态变化方面是一个很好的手段.

三元交联嵌段共聚物由下列三种齐聚物经缩聚反应制得：

α,ω-双二甲胺基聚二甲基硅氧烷(OGN)



对羟基苯乙烯齐聚物(PHS)



芳砜齐聚物(PSO)

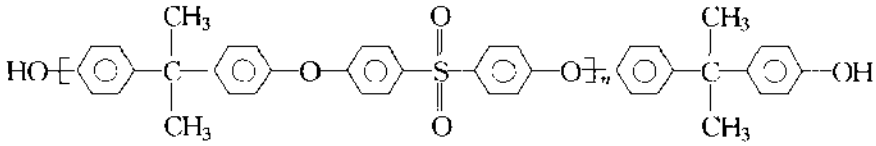


图 21.23 给出了三种齐聚物的光电子能谱图. PHS 的 C_{1s} 谱，主峰可以分为两个成分：286.6eV 为与一个氧单键结合的 C，285.0eV 峰为其余的 C；在约 292.0eV 处存在振起伴峰. PSO 的 C_{1s} 谱与 PHS 相似. OGN 的 C_{1s} 谱为单峰，另外有 Si_{2p} 峰和一个较窄的 O_{1s} 峰(与 PHS 和 PSO 比较)，在计算各试样的各元素的原子比时，取 OGN 的结果作标准，用 C∶O∶Si＝2.00∶1.00∶1.00 来决定各元素的相对灵敏度. XPS 测量的所有的有关数据列于表 21.7 和表 21.8 中.

齐聚物的交联嵌段共聚物的 XPS 结果见表 21.8，三种共聚物间 C、O、Si 原子比的差异可能是聚合条件不同造成的. 各共聚物的光电子峰非常相似，图 21.23 中给出共聚物 2 的谱图. 同时所有共聚物的能谱图都与 OGN 的相似.

从 XPS 结果看到，共聚物表面有二甲基硅氧烷嵌段的富集. 从能谱谱图的基本特征看，与 OGN 的能谱非常接近，即 C_{1s} 谱均呈现简单的单峰，看不到 PSO 所特有的 S_{2p} 信号，也检测不到 PSO 和 PHS 所具有的振起伴峰. 另外，测量的表面原子比提供了表面硅氧烷富集的有利证据，按照共聚物的配料比计算，共聚物的总组成为 C∶O∶Si ＝ 4.00∶1.24∶1.00，现在 XPS 测量的表面组成为 2.56∶1.07∶1.00，与 OGN 的 2.00∶1.00∶1.00 很接近.

因此，试样表面约 5nm 厚度内有硅氧烷的富集，在这个厚度内，PHS 和 PSO 含量很少. 这种表面的富集从表面能的角度考虑是完全合理的，也与 Clark[55] 对 PDMS-PS 嵌段物的 XPS 研究结果相类似.

表 21.7　齐聚物中的 C_{1s}、O_{1s}、Si_{2p} 和 C_{su} 光电子峰的强度比

试 样	C_{1s}/Si_{2p}	O_{1s}/Si_{2p}	C_{su}/C_{1s}	C_{1s}/O_{1s}	$C_{1s}(O)/C_{1s}$
OGN	1.96	2.91	—	0.673	—
PHS	—	—	0.043	1.68	0.15
PSO	—	—	0.070	1.75	0.14

注：C_{su}：C_{1s} 振起伴峰；$C_{1s}(O)$ 为 286.6eV 处的 C_{1s} 峰强度.

表 21.8　聚合物中的原子比

试　样	原　子　比	
	C/Si	O/Si
共聚物 1	2.73	1.09
共聚物 2	2.57	1.09
共聚物 3	2.35	1.04
二元共聚物	2.37	1.09
三元共混物	2.12	1.04

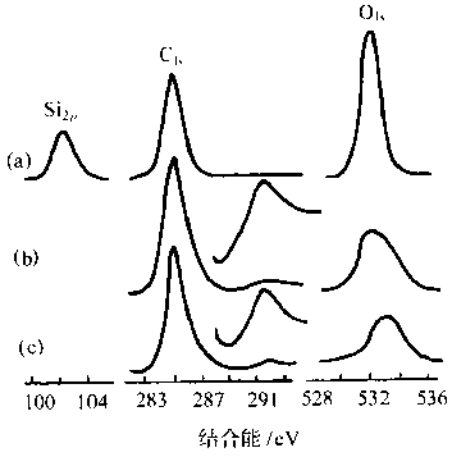
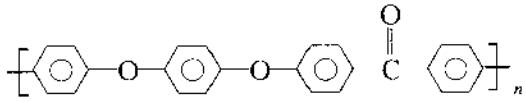


图 21.23　三种齐聚物的 XPS 谱

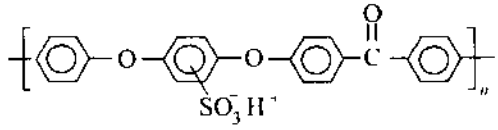
(a)OGN；(b)PSO；(c)PHS

表 21.8 给出了二元共聚物和三元共混物的数据，二元共聚物组成为 OGN∶PHS = 7∶3(重量比)，按此计算的原子比为 C∶O∶Si = 4.15∶1.24∶1.00，现在实测的表面组成为 2.37∶1.09∶1.00，也说明表面有硅氧烷的富集. 三元共混物的组成与三元共聚物相同，实测的原子比为 2.12∶1.04∶1.00，更接近硅氧烷的值，说明共混物表面有更高程度的硅氧烷富集.

8. 聚芳醚醚酮(PEEK)的 XPS 研究[58]. 通过 XPS 研究 PEEK 和硫化 PEEK (S-PEEK)的表面的结构，解释了 XPS 谱的归属问题. PEEK 的结构为：



S-PEEK 结构为：



PEEK 的 XPS 分析，PEEK 的 XPS 窄扫描谱见图 21.24 和图 21.25，其 C_{1s} 和 O_{1s} 呈包络峰，C_{1s}/O_{1s} 原子比为 85.7∶14.3，与理论值 86.4∶13.6 很好地符合. 此外，在 C_{1s} 谱的高

结合能端有一个弱而宽的振起伴峰，其结合能为292.0eV，峰面积为C_{1s}的5%，归属为碳原子光电子发射中所引起的芳香环的π-π*跃迁. 和聚苯乙烯相比，C_{1s}的振起伴峰为292.5eV，强度为主峰的8%[59]. 而PEEK的C_{1s}的振起伴峰的化学位移与聚苯乙烯相仿，但强度较弱，这可以理解为PEEK分子中苯环被对位取代，与聚苯乙烯分子中的单取代芳环相比，芳香性有所减弱.

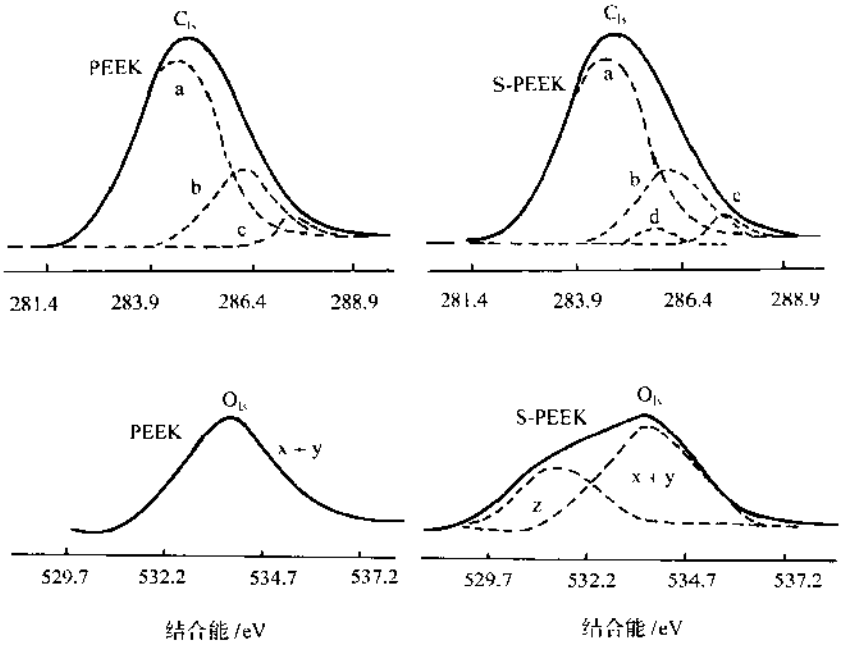


图21.24 PEEK和S-PEEK的C_{1s}、O_{1s}峰的XPS谱图

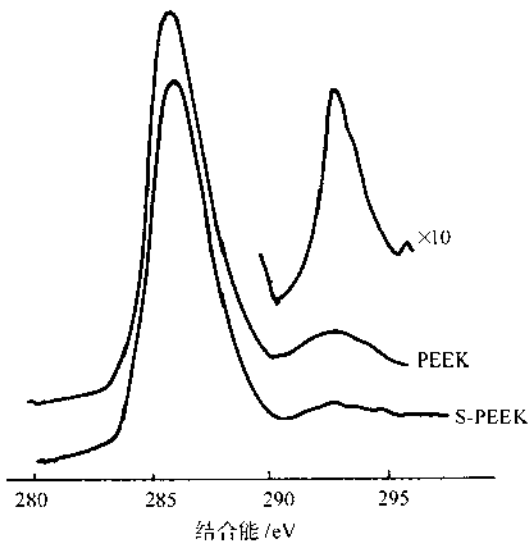
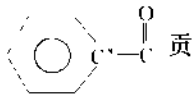
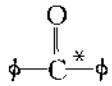
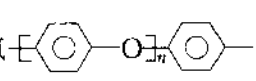
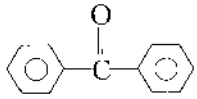


图21.25 PEEK和S-PEEK的C_{1s}的XPS谱上的shake up伴峰

PEEK 的 C_{1s} 主峰可以解析为三个峰，峰值结合能分别为 285.0、286.6、287.8eV，如图 21.24 所示，根据电负性经验计算方法[60]，并与模型化合物对照，其中 285.0eV 的峰归属为苯环上未取代的碳原子和苯环上与羰基相接的碳原子  贡献之和（标为 C^a），后者受邻接 C═O 的 π 键的二级效应影响，结合能可能略高于骨架碳原子（约 0.5eV）；286.6eV  （标为 C^c）光电子峰．三个峰的峰面积比大约为 14:4:1，亦与理论值相符．

PEEK 的 O_{1s} 是由芳醚氧（标为 O^x）和芳酮氧（标为 O^y）组成的．其归属用模型化合物聚苯氧  和二苯酮  分别确定，由于芳酮 C═O 的 π 键可与近邻苯环共轭，因此其 O_{1s} 结合能比脂肪族酮略高（0.5～1.0eV），而与芳醚氧的 O_{1s} 十分接近．两者的峰值均在 533.5～534.0eV 范围内，所以并为一个峰，如图 21.24 所示．此外，在 O_{1s} 谱图上低结合能端（531.5eV）有一个弱峰，应为吸附氧所致．

S-PEEK 的 XPS 分析．S-PEEK 的 XPS 谱与硫化前有明显的变化．首先，C_{1s} 谱图上的 shake up 伴峰强度随硫化度增加而迅速变弱，如图 21.25 所示．当硫化度仅 0.04 时，shake up 伴峰强度已下降至主峰的 2% 以下，而对于 HS-PEEK，甚至观察不到 shake up 峰．这可以理解为由于苯环上取代了强电负性的磺酸基团，使苯环的电子云密度较大幅度减少，芳香性变弱，π-π^* 跃迁几率大为减少，并且这一效应可以通过醚键传递给邻近的苯环．此外，其他高分子（如苯乙烯）的苯环上取代各种负电性基团，或发生交联后，也观察到类似的 shake up 峰减弱现象，表明 shake up 峰对表征高分子的结构提供十分有用的信息．

PEEK 磺化后，被磺化苯环上有一个碳原子直接与强电负性的磺酸基键接，从而改变了它的外层电子化学环境，导致 C_{1s} 光电子峰向高结合能位移．根据计算，峰值在 286.0eV 附近，硫化度增加，这个峰（标为 C^d）增强，同时骨架碳原子（C^a）相应减少，其分峰图见图 21.24．

S-PEEK 的 O_{1s} XPS 谱图上在低结合能一侧出现一个明显的肩峰，见图 21.24，这是磺酸基中氧原子的光电子峰（标为 O^x），它的结合能峰值低于 O^x 和 O^y，经分峰，得到的值为 531.6eV，与计算结果相符，当磺化度增大时，O_{1s} 峰的总面积明显增大，并向高结合能方向移动．

9. Ratner[61]等人用钴 60 将聚（2-羟乙基甲基丙烯酸甲酯）（HEMA）及聚丙酰胺接枝到硅橡胶、聚酯聚氨酯、聚乙烯上，利用 XPS 研究了它们水合及脱水干燥状态下的特征．图 21.26 给出了硅橡胶表面接枝 HEMA 的 C_{1s} 谱．从图中明显地看出，脱水以后硅橡胶薄膜表面上接枝的 HEMA 浓度减少很多．图 21.27 给出了聚酯聚氨酯表面接枝 HEMA 的 C_{1s} 谱．比较谱图中的两条曲线 a 和 b，可以看出主峰的高结合能端的峰对应 HEMA 的特征，a、b 两种情况下其面积分别占总面积的 25%、36%．说明在干燥状态下接枝的 HEMA 浓度有所增加．另外从 N_{1s} 谱也看出，在 b 情况下，本底的聚酯聚氨酯的 N_{1s} 光电子峰有所

减少.图 21.28 给出了聚乙烯表面接枝 HEMA 的 C_{1s} 谱,比较 a、b 两者没有明显的差异.由于聚乙烯上接枝的 HEMA 存在于聚乙烯表面上,不太受脱水的影响.图 21.29 给出硅橡胶表面接枝丙烯酰胺的 C_{1s} 谱,可以看出水合和干燥后的情况完全不同,很明显地看出 XPS 在这方面的优势,非常直观地反映了物质表面的变化情况.

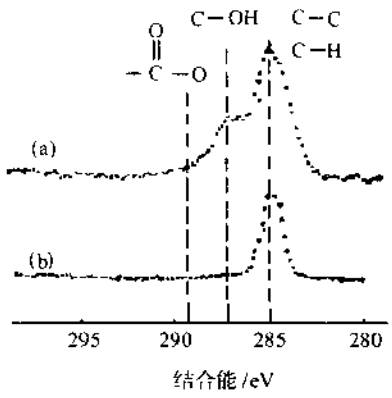


图 21.26 硅橡胶表面 HEMA 接枝的 C_{1s} 谱
(a)水合状态(160K);(b)干燥状态(303K)

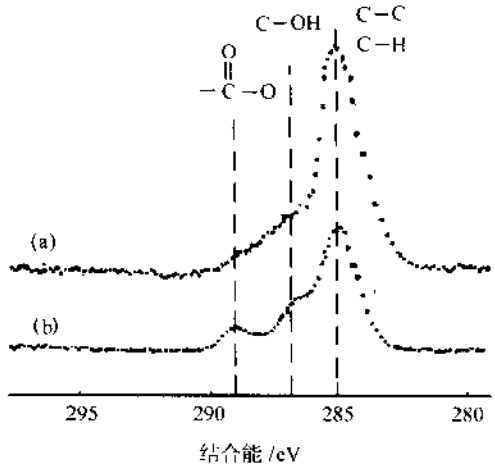


图 21.27 聚酯聚氨酯表面 HEMA 接枝的 C_{1s} 谱
(a)水合状态(160K);(b)干燥状态(303K)

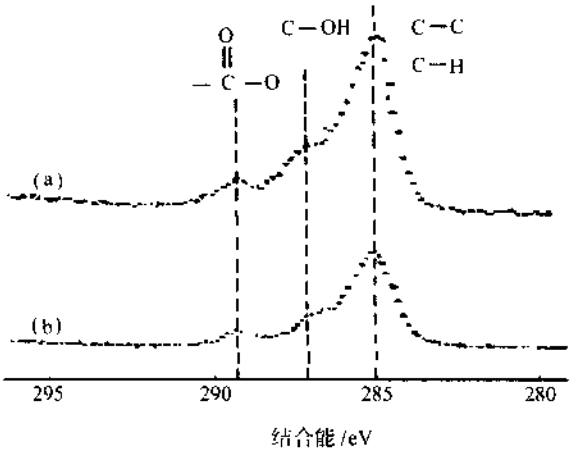


图 21.28 聚乙烯表面 HEMA 接枝的 C_{1s} 谱
(a)水合状态(160K);(b)干燥状态(303K)

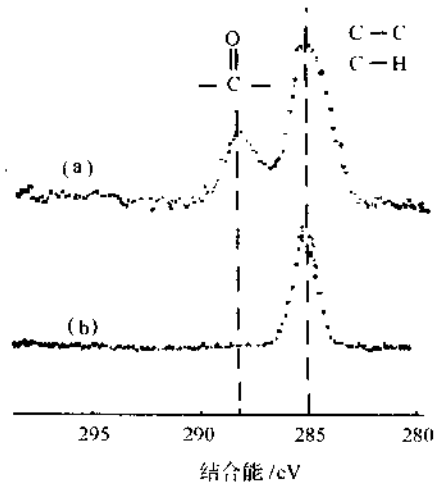


图 21.29 硅橡胶表面丙烯酰胺接枝的 C_{1s} 谱
(a)水合状态(160K);(b)干燥状态(303K)

参 考 文 献

[1] 卡尔森 TA 著.王殿勋,都向荣译.光电子和俄歇能谱学.北京:科学出版社,1983
[2] Siegbahn K. Navaceta Regiae Societatis Scietiarum Upaaliensis, Ser IV., 1967, 20~30

[3] Turner J. J. Chem. Phys, 1967, . 37, 3007～3009
[4] ChhanEg R L. Surf. Interf. . Anal. 1987, 10: 36～47
[5] Seab M P. Surf. Interf. Anal. 1980, 2: 222～230
[6] 佟丕济, 余志华, 王秀盈, 王秀芳. 科学技术的前沿学科展望. 北京: 科学出版社, 1986
[7] MHercules D. J. Chem. Educ. 1984, 61: 483～489
[8] Hofmann S. Surf, Interf, Anal. 1986, 8: 87～89
[9] 李兴林, 张瑞峰, 郭兴华. 分析化学. 1995, 23(10), 1151～1154
[10] 李兴林, 张瑞峰. 分析测试学报. 1994, 13(4): 77～80
[11] 李兴林, 张瑞峰, 傅芳信, 李洪玉. 化学通报. 1996, 12: 22～23
[12] 李兴林, 余益民, 郭军, 蒋大振. 物理化学学报 1996, 12(10): 929～932
[13] Innorta G, Torroni S, Pignataro S. Organic Mass Spectrmetry. 1972, 6: 113～118
[14] Danby G J, . Eland, J. H. D, Imt, J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1972, 8: 153～160
[15] 李兴林, 张瑞峰, 傅芳信, 李洪玉. 光谱学与光谱分析. 1997, 17(5): 20～24
[16] 李兴林, 张瑞峰, 郭兴华, 刘叔莹. 分析测试学报. 1997, 16(1): 11～18
[17] Benninghoven A. J. Vac. Sci. Technol. 1985, A3: 451～460
[18] Briggs D. Surf. Interf. Anal. 1984, 6: 184～192
[19] Siegbahn. K. Nova Acta Regiae Soc. Sci, Vpsaliensis Ser, IV 1967, 20: 1～5
[20] Fahlman A, Hagstrom S, Hamrin K, Nordberg R, Nordling C and Siegbahn K. Phys, Lett. 1966, 20: 159～163
[21] Wagner C D. Anal. Chem. 1972, 44: 967～973
[22] Penn. D R. J. Electron Spectrosc. 1976, 9: 29～32
[23] Ebel. M F J. Electron Spectrosc. 1974, 5: 837～845
[24] Carter W J. J. Electron Spectrosc. 1974, 5: 827～838
[25] Wagner C D. Anal. Chem. 1977, 49(9): 1282～1290
[26] Clark D T, Kilcast D, Feast W J and Musgrave W K R. J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1973, 11: 389～411
[27] Clark C R, Riggs W M. Anal. Chem. 1972, 44: 1310～1312
[28] Clark D T and Feast W J. J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1975, C12: 191～286
[29] Clark D T, Cromarty B. J and Dilks A. J. Polym. Sci. Polym, Chem., 1978, 16: 791～820
[30] Clark D T, Peeling J and Malley J M O. J Polym. Sci. Polym. Chem. 1976, 14: 543～551
[31] Thomas H R and Malley J M O. Macromol. 1979, 12: 323～329
[32] Clark D T. J. Polym. Sci. Polym Chem. 1974. 12: 1049～1063
[33] Clark D T. ibid, 1973, 11: 389～411
[34] Mburstrand J. Appl. Phys. Lett. 1978, 33: 5: 387～388
[35] Robertsk R F. Polymer. Preprints. 1975, 16, 2: 146～148
[36] Wyatt D M. Appl. Spectrosc. 1974, 28, 5: 439～445
[37] Getting M J. Appl. Polym. Sci. 1977, 21: 2375～2329
[38] Van Doij W J. Surface. Science. 1979, 89: 165～173
[39] 笪有仙, 张志谦, 吴人洁. 合成纤维. 1982, 4: 6～9
[40] 许观藩, 肖军, 郑国栋, 张金兰. 功能高分子学报. 1992, 5(3): 221～225
[41] 王殿勋, 刘贵, 扬红波, 何纪纲, 江英彦. 结构化学. 1985, 4(4): 261～266
[42] 许观藩, 方天如, 徐素贤. 高分子学报. 1990, 4: 406～413
[43] 许观藩, 罗云霞, 扬弘. 高分子学报. 1994, 2: 226～228
[44] 许观藩, 方天如, 徐素贤. 高分子学报. 1990, 4: 406～413
[45] 钟晓光, 张万喜, 张月芳, 孙家珍, 陈传正, 孙鹰. 辐射研究与辐射工艺学报. 1988, 6(1): 58～60
[46] Charlesby A, Pinner H. Proc. Roy, Soc. 1959, A249: 376～386
[47] 卢凤才, 王殿勋, 高元明. 高分子学报. 1993, 4: 430～435
[48] Carlson T A, Phys. Rev 1967, 156: 142～149; Krause O, Carlson T A R. Disnukes D, . Phys. Rev. 1968, 170: 37～46

[49] Clark D T, Adams D B, Dilks A, Peeling J, Thomas H. R, J. Electron Spectrosc. 1996, 8: 51～62
[50] Li Z H, Yu Y, Wang D X, Xu, G Z. Scientia Sinica (Series B). 1989, 32(8): 907～917
[51] 张大仁，王殿勋. 化学物理学报. 1983, 8: 224～232
[52] 王殿勋，石祖荣，劳中孚，钱人元. 化学通报. 1980, 11: 15～17
[53] 许观藩，郑国栋. 科学通报 1988, 21: 1637～1641
[54] Clark D T, Peeling J, Malley J M O, Polym J. Sci. Chem. 1976, 14: 543～551
[55] Thomas H R., Malley J J O. Macromolecules. 1979, 12: 323～329
[56] Thomas H R., Malley J J O. Macromolecules. 1981, 14: 1316～1320
[57] 张贤，潘承璜，涂宗能. 高分子通讯. 1982, 5: 349～354
[58] 金熹高，傅秀城，沈电洪，王昌衡，林彰达. 科学通报. 1990, 5: 425～428
[59] Briggs D, Wootton A B, Surf. Interface anal. 1982, 4: 109～115
[60] Dilks A, in Electron Spectroscopy—Theory, Techniques and Applications (Eds Brundle L R and Barker A D) Vol 4, Academic Press, London, 1981
[61] Dratner B, Ratner B D, Weatherbsby P K and Hoffman A S, J. Appl. Polym. Sci. 1978, 22: 643～664

（李兴林）

第二十二章　核磁共振在高分子科学中的应用

§22.1　EV 共聚物链结构的^{13}C NMR 波谱解析

§22.1.1　EV 共聚物的序列结构和对它的表征

EV 共聚物是泛指乙烯(E)和 α-烯烃(1-丙烯、1-丁烯……)、一取代乙烯(氯乙烯、苯乙烯、丙烯腈……)等乙烯基化合物(V)的共聚物.通常称为乙烯(E)和乙烯基化合物(V)的共聚物,简称 EV 共聚物.EV 共聚物的序列结构按亚甲基序列分有两类,即第 1 类和第 2 类(图 22.1).

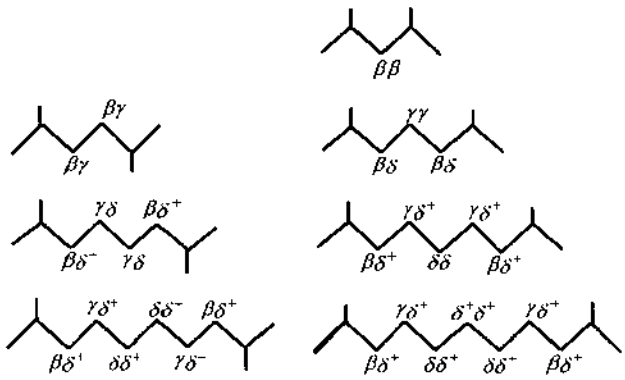


图 22.1　EV 共聚物的两类序列结构:规则链和不规则链

在上述两类亚甲基序列中,第 1 类是结构单元头尾相接的规则链段(或序列),第 2 类是含有反接共单体单元的不规则链段(或序列).希腊字符表示序列中亚甲基对于序列两端取代基的相对位置.这种表示有别于以序列中亚甲基相对于序列两端次甲基的 Carman 表示,被称为 Sung 表示.

从序列结构考虑,规则链的 EV 共聚物和规则链的乙烯基聚合物没有本质的差别.只不过是前者的氢代替了后者的部分取代基.Bovey 在研究聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的立构序列结构时,曾表达了一种睿智的见解.他认为当用亚甲基来描绘 PMMA 的序列结构时,适宜用二元组(四元组、六元组……);当用季碳、甲基或甲酯来描绘 PMMA 的序列结构时,适宜用三元组(五元组、七元组……).这是一种交替使用二元组和三元组来描绘 PMMA 序列结构的科学方法.它使二元组和亚甲基对应,使三元组和甲基(季碳、甲酯)对应.

这种交替使用二元组和三元组来描绘规则链乙烯基聚合物序列结构的方法,同样适合规则链的 EV 共聚物.惟一要注意的是在规则链 EV 共聚物中,被三元组描绘的还有亚甲基.在这个位置上原来的取代基被氢原子所替代了.

无论将 Bovey 的上述见解用于乙烯基聚合物的规则链，还是用于 EV 共聚物的规则链，人们都清楚地看到了规则链与二元组、三元组，与 Sung 表示之间的一一对应关系. 我们称这种关系为 Bovey 关系. 在后面还会看到 Bovey 关系有更深刻的内涵.

上面已经看到交替使用二元组和三元组来表征 EV 共聚物的第 1 类序列时得到了圆满的结果. 当我们交替使用二元组和三元组来表征 EV 共聚物的第 2 类序列，同样地从亚甲基序列的一端到另一端，Bovey 关系还好用吗？如果我们同样地从亚甲基序列的一端到另一端，就会遇到用二元组来表征次甲基的情况. 这显然背离了 Bovey 关系. 怎么办呢？当初 Carman 为了描绘乙丙共聚物含反接丙烯的亚甲基序列，使用了 Carman 表示. 但是并没有人去揭示一一对应的关系和解决对 Bovey 关系的背离. 面对理性认知上的困难，EV 共聚物的 ^{13}C NMR 谱图却表现出异常的自洽与和谐. 这说明应该换个视角看问题. 对于 EV 共聚物的第 1 类序列，我们从亚甲基序列的一端走到另一端. 对于 EV 共聚物的第 2 类序列，我们从亚甲基序列的一端走到另一端就行不通. 如果从序列的两端向中间走要不产生矛盾，只有其中亚甲基是偶数才行得通. 无独有偶，EV 共聚物的第 2 类序列正好包含偶数个亚甲基. 而它的第 1 类序列正好包含奇数个亚甲基.

两类序列结构差异在亚甲基的奇偶个数. 对于 EV 共聚物的第 1 类序列的表征，我们可以从一端到另一端，也可以从序列的两端到中间. 对于 EV 共聚物的第 2 类序列的表征，我们只能从序列的两端到中间. Sung 表示是由 Carman 表示派生而来，它的应用不成问题. 改换视角我们重新建立起 EV 共聚物与二元组、三元组，与 Sung 表示之间的一一对应关系，解决了背离 Bovey 关系的困难.

§22.1.2 取代基参数(SCS)与 EV 共聚物 ^{13}C NMR 谱分类及判据

将聚乙烯的 ^{13}C NMR 谱(图 22.2)与乙丙共聚物(EP)的 ^{13}C NMR 谱(图 22.5)相比较，后者除去甲基峰以外还多出许多峰，这些都是取代基的贡献. 取代基的贡献是沿着 EV 共聚物分子链传递的. 它对于 EV 共聚物分子链中各个次甲基和亚甲基 ^{13}C NMR 化学位移的贡献随距离而变化，可以用取代基参数(substituent chemical shift)表示(图 22.3).

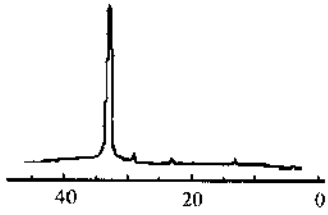


图 22.2 聚乙烯的 ^{13}C NMR 谱($\delta\times10^{6}$)

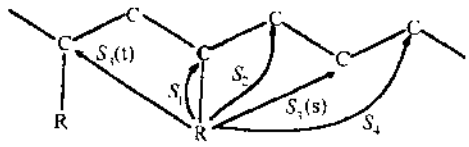


图 22.3 定义 EV 共聚物的取代基参数(SCS)

在图 22.1 中包含 EV 共聚物 10 种亚甲基序列(二元组和三元组)，加上 3 种次甲基序列(三元组：EVE、EVV/VVE、VVV)，共计有 13 种序列. 这 13 种序列的序列结构、符号表示和相对化学位移列于表 22.1 中. 在表的第 2 列中，每种序列由 9 个彼此相连的碳原子组成.

向上伸出的短棒代表取代基. 它们代表EV共聚物分子链的某一部分，位于中间

表 22.1　EV 共聚物的序列结构、表示和相对化学位移（$\delta\times10^6$）

No.	序列结构	常用表示	Sung	$\Delta\delta$
1	CCCC C CCCC	EVE	$\delta^+\delta^+(t)$	S_t
2	CCCC C C CCC	EVV	$\delta^+\gamma(t)$	S_t+S_3
3	CC C C C C CCC	VVV	$\gamma\gamma(t)$	S_t+2S_3
4	CCC C C CCC	VV	$\beta\beta$	$2S_2$
5	C C CCC C CCC	EV(VE)	$\beta\delta$	S_2+S_4
6	C CCCC C CCC	EV(VE)	$\beta\delta^+$	S_2
7	C C CCC C CCC	(VV)	$\beta\gamma$	S_2+S_3
8	C C CCCCC C C	(EE)	$\delta\delta$	$2S_4$
9	C CCCCCC C C	(EE)	$\delta\delta^+$	S_4
10	CCCCCCCCC	EEE+EE	$\delta^+\delta^+$	–
11	C C CCCC C CC	EEV(VEE)	$\gamma\delta$	S_3+S_4
12	C CCCCC C CC	EEV(VEE)	$\gamma\delta^+$	S_3
13	CC C CCC C CC	VEV	$\gamma\gamma$	$2S_3$

的第 5 个碳原子则是该序列所表现的一切物理化学性质的载体，因此它是该序列结构特征的惟一代表. 它所处的化学环境规定了它在^{13}C NMR 谱中特征峰的位置. 这就是 EV 共聚物序列结构与其^{13}C NMR 谱之间对应关系的物理基础.

在表 22.1 的第 3 列和第 4 列中，分别给出了各种序列的常用表示和 Sung 表示. 从表 22.1 的第 2 列到第 4 列以列表的方式表达了 EV 共聚物序列结构的各种表示之间的一一对应关系，即 Bovey 关系. 但是 Bovey 关系还有更深刻的内涵. 迄今为止 Sung 表示的意义还停留在几何学上. 如果把它引伸到物理学的范畴内，希腊字符不仅表示顺序和距离，还应该表示取代基对该序列化学位移的贡献，如图 22.3 所示. 在图 22.3 中用取代基参数代替了希腊字符.

它们之间的对应关系是：$\alpha\sim S_1$，$\beta\sim S_2$，$\gamma\sim S_3(s)$、$S_3(t)$，$\delta\sim S_4$，$\delta^+\sim0(\delta\times10^6)$. 在表 22.1 的第 5 列中给出了用取代基参数表示的各序列的相对化学位移. 这些相对化学位移再加上线型聚乙烯的化学位移（δ_{LE}），就是该序列表现在^{13}C NMR 谱上特征峰的化学位移，即

$$\delta_c=\delta_{LE}+\sum n_iS_i \tag{22.1}$$

这样，通过 Sung 表示和取代基参数，就在 EV 共聚物的序列结构，符号表示和^{13}C NMR 谱的 13 个谱峰之间建立起一一对应的关系. 这就是完整的 Bovey 关系.

表22.2给出了15个EV共聚物的取代基参数. 利用这些取代基参数和线型聚乙烯的化学位移，我们可以重现 15 个 EV 共聚物的^{13}C NMR 谱图. 从现今对 EV 共聚物

表 22.2　EV 共聚物的 SCS 参数($\delta \times 10^6$)

取代基	SCS 参数				
	S_1	S_2	$S_3(s)$	$S_3(t)$	S_4
—CH_3*	3.56	7.83	−2.58	−2.19	0.37
—CH_2CH_3*	9.93	4.40	−2.76	−2.32	0.49
—$CH_2CH(CH_3)_2$	6.39	5.84	−2.85	−2.22	0.49
—$CH_2CH_2CH_2CH_3$	8 55	5 16	−2.73	−2 33	0.53
—$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	8.74	5.12	−2.68	−2.18	0.51
—$COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$*	12.82	1.97	−2.44		0.19
—$COOCH_3$	15.80	2.80	−2.20	−1.65	
—COOH*	19.21	2.25	−3.56	−3.46	−0.37
—$OCOCH_2$*	44.65	4.40	−4.34	−3.02	−0.16
—OH*[1)]	44.79	7.40	−4.51	−3.13	0.63
=O	182.00	12.90	−5.80		
—Cl*	33 91	8.85	−3.03	−3.23	−0.51
—Br	28.79	9.58	−2.02	−4.45	−0.53
—C_6H_5	16.50	7.20	−2.10	−2.44	
—CN	2.12	2.82	−2.47		

1)　溶剂为邻二氯苯.

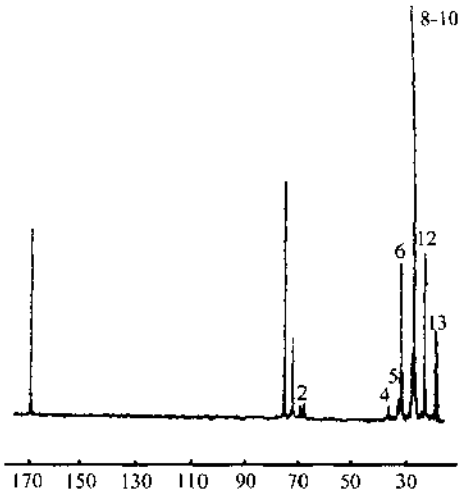


图 22.4　EVAc 共聚物的^{13}C NMR 谱($\delta \times 10^6$)

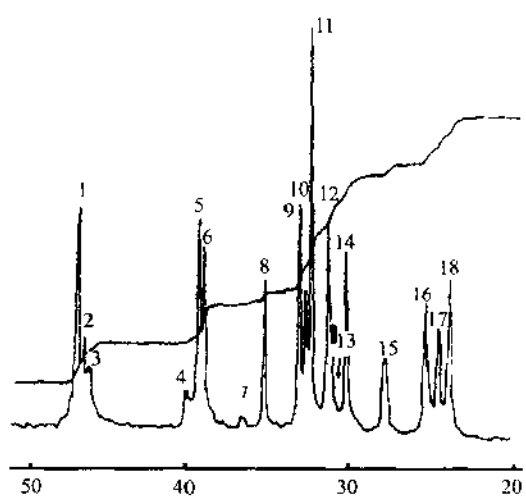


图 22.5　乙丙共聚物(EP)的^{13}C NMR 谱($\delta \times 10^6$)

^{13}C NMR 谱的研究发现,EV 共聚物的^{13}C NMR 谱的分布可分为两类.一类如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAc),见图 22.4.另一类如乙丙共聚物(EP),见图 22.5.EV 共聚物^{13}C NMR 谱图中谱峰的分布有以下规律:谱图中 δ30 左右的位置上是乙烯长序列或聚乙烯的主峰(特征峰 $\delta^+\delta^+$).在这个主峰的低场方向分布着 β 系列亚甲基的谱峰:$\beta\beta$、$\beta\gamma$、$\beta\delta$ 和 $\beta\delta^+$.在它的高场方向分布着 γ 系列亚甲基的谱峰:$\gamma\gamma$、$\gamma\delta$ 和 $\gamma\delta^+$.δ 系列亚甲基的谱峰

$\delta\delta$、$\delta\delta^+$、$\delta^+\delta^+$则环绕在主峰周围.次甲基谱峰的分布则与谱峰的分布类型有关.在图22.4中次甲基谱峰远在低场,与亚甲基谱峰有较大的距离.谱图清晰容易辨认.在图22.5中次甲基谱峰与亚甲基谱峰、尤其是主峰挤在一起,谱图不够清晰,较难辨认,习惯上称图22.4为显性谱,称图22.5为隐性谱.

利用EV共聚物的取代基参数可以方便地判断EV共聚物的^{13}C NMR谱的分布类型.判别指标是$A=S_1+2S_3(t)$和$B=2S_2+2S_3(s)$.对于一个具体的EV共聚物,当$A>B$时,判断它的^{13}C NMR谱属于显性谱.当$A<B$时,则判断它的^{13}C NMR谱属于隐性谱.判别指标A和B的比较实际是化学位移的比较.由于指标A表示PV均聚物次甲基谱峰的化学位移,而指标B表示PV均聚物亚甲基谱峰的化学位移,因此指标A和B的比较也是PV均聚物^{13}C NMR谱上两个谱峰位置谁在低场、谁在高场的比较.$A>B$,次甲基谱峰在低场,谱是显性谱;$A<B$,亚甲基谱峰在低场,谱是隐性谱.引伸下去还可以从取代基的性质推测EV共聚物的^{13}C NMR谱的分布类型.这个就不在这里细说了.

§22.1.3 EV共聚物^{13}C NMR谱的定量分析

对EV共聚物^{13}C NMR谱图的归属及其谱峰强度表达式一并给在表22.3中.为了更直观地表现EV共聚物序列结构,其中第2列给出了用0和1表示(Keller表示)的13个序列.0代表亚甲基,1代表次甲基(隐含取代基).对于不规则链的$\beta\gamma$序列和$\gamma\delta$序列分别按β系列和γ系列归入二元组VV或三元组EEV/VEE.这种处置直接来自图22.1和表22.1.只有乙烯长序列$\delta^+\delta^+$同时归属给了二元组EE和三元组EEE,对它的分配是EV共聚物^{13}C NMR谱定量分析的关键.在Keller表示的基础上,表22.3的第4列直接写出了各谱峰的强度表达式.其中,k为共振吸收系数,$N_{100\cdots001}$表示序列100…001的个数.

由表22.3第4列知:

$$I_{\delta^+\delta^+}=k\sum iN_{1000(0)_i0001}$$

表22.3 乙烯-α-烯烃共聚物^{13}C NMR谱的归属谱峰强度

归属		序列结构		谱峰强度
CH_2(s)	$\beta\beta$	101	VV	$I_{\beta\beta}=kN_{101}$
	$\beta\gamma$	1001	VV'	$I_{\beta\gamma}=2kN_{1001}$
	$\beta\delta$	10001	EV (VE)	$I_{\beta\delta}=2kN_{10001}$
	$\gamma\gamma$	10001	VEV	$I_{\gamma\gamma}=kN_{10001}$
	$\gamma\delta$	100001	EEV (VEE)'	$I_{\gamma\delta}=2kN_{100001}$
	$\delta\delta$	1000001	EE	$I_{\delta\delta}=kN_{1000001}$
	$\beta\delta^+$	$100(0)_i001$	EV (VE)	$I_{\beta\delta^+}=2k\sum^{1}N_{100(0)_i001}$ (0→n)
	$\gamma\delta^+$	$100(0)_i001$	EEV (VEE)	$I_{\gamma\delta^+}=2k\sum^{1}N_{100(0)_i001}$ (1→n)
	$\delta\delta^+$	$1000(0)_i0001$	EE	$I_{\delta\delta^+}=2k\sum^{1}N_{1000(0)_i0001}$ (0→n)
	$\delta^+\delta^+$	$1000(0)_i0001$	EE+EEE	$I_{\delta^+\delta^+}=k\sum^{1}N_{1000(0)_i0001}$ (1→n)
CH(t)	$\delta^+\delta^+$	0001000	EVE	$I_{\delta^+\delta^+}(t)=kN_{0001000}$
	$\gamma\delta^+$	0101000	EVV (VVE)	$I_{\gamma\delta^+}(t)=kN_{0101000}$
	$\gamma\gamma$	0101010	VVV	$I_{\gamma\gamma}=kN_{0101010}$

又知 $I_{\delta^+\delta^-}$ 包含 EE 和 EEE 两部分的贡献.所以

$$I_{\delta^+\delta^-}(\mathrm{EE}) = k[\sum jN_{1000(00)j00001} + \sum jN_{1000(00)j0001}] \tag{22.2}$$

$$I_{\delta^+\delta^+}(\mathrm{EEE}) = k[\sum (j+1)N_{1000(00)j00001} + \sum jN_{1000(00)j0001}] \tag{22.3}$$

其中,j 从 0 到 1.括号中第 1 项是规则链的贡献,第 2 项是不规则链的贡献.通过对图 22.1的分析可知,在包含奇数个亚甲基的乙烯长序列中EEE 比 EE 多占有一个亚甲基.在包含偶数个亚甲基的乙烯长序列中 EEE 与 EE 占有相同数量的亚甲基.若将线形聚乙烯特征峰强度平分给 EEE 和 EE,则 EE 将多出半个亚甲基,EEE 将缺少半个亚甲基,必须进行修正.解联立方程:

$$I_{\delta^+\delta^+}(\mathrm{EEE}) + I_{\delta^+\delta^+}(\mathrm{EE}) = I_{\delta^+\delta^+} \tag{22.4}$$

$$I_{\delta^+\delta^-}(\mathrm{EEE}) - I_{\delta^+\delta^+}(\mathrm{EE}) = k\,N_{1000(00)j00001} \tag{22.5}$$

$$I_{\delta^+\delta^+}(\mathrm{EE}) = \frac{1}{2}(I_{\delta^-\delta^+} - k\,N_{1000(00)j00001}) \tag{22.6}$$

$$I_{\delta^+\delta^+}(\mathrm{EEE}) = \frac{1}{2}(I_{\delta^-\delta^+} + k\,N_{1000(00)j00001}) \tag{22.7}$$

从表 22.3 中知道:

$$I_{\delta\delta^+} = 2k\sum N_{1000(0)j0001} = 2k\sum N_{1000(00)j00001} + 2k\sum N_{1000(00)j0001} \tag{22.8}$$

假设上述半个亚甲基的修正量为 Δ,则有:

$$\Delta \leqslant \frac{1}{4} I_{\delta\delta^-} \tag{22.9}$$

在规则链的情况下,式(22.9)保持相等.在包含不规则链的情况下,与序列 1000(00)j0001 相对应的一部分 $I_{\delta\delta^+}$ 是不该计入修正量 Δ 的,必须从计算中扣除这部分多余的贡献.

修正量 Δ 的求解可以通过二元组和三元组分布(相对浓度)的相互关系进行.这个关系是:

$$(\mathrm{EE}) = (\mathrm{EEE}) + \frac{1}{2}(\mathrm{EEV}) \tag{22.10}$$

与序列相对应的谱峰强度是:

$$I_{\mathrm{EE}} = I_{\mathrm{EEE}} + \frac{1}{2} I_{\mathrm{EEV}} \tag{22.11}$$

从表 22.3 中还知道:

$$I_{\mathrm{EE}} = I_{\delta\delta} + I_{\delta\delta^+} + \frac{1}{2} I_{\delta^+\delta^+} - \Delta \tag{22.12}$$

$$I_{\mathrm{EEE}} = \frac{1}{2} I_{\delta^+\delta^-} + \Delta \tag{22.13}$$

$$I_{\mathrm{EEV}} = I_{\mathrm{VEE}} = I_{\gamma\delta} + I_{\gamma\delta^+} \tag{22.14}$$

将式(22.12)、(22.13) 和 (22.14)代入式 (22.11),经过整理得到:

$$\Delta = \frac{1}{4} I_{\delta\delta^+} - \frac{1}{4} I_{\gamma\delta} \tag{22.15}$$

依据这个结果就可以精确计算 EV 共聚物的序列分布.

§22.1.4 SCS 方法与半经验方法的结合

在 EV 共聚物的序列中存在着两种结构因素，它们是共单体(或取代基)沿聚合链的键接顺序和空间分布.前者表现为 EV 共聚物的键接序列(regiosequence)，后者表现为 EV 共聚物的立构序列(stereosequence).对它们的研究历来是沿着这两个方向分别进行的.在键接序列结构的研究方面，归纳总结了 Bovey，Wu，Ovenall，Keller，Sung 和 Delfini 等人的研究之后发展了 SCS 方法.SCS 方法包含许多内容，但作为其基础的是 EV 共聚物序列结构与其表示(首先是 Sung 表示)，与取代基参数(SCS 参数)及其^{13}C NMR 波谱(谱峰)之间的一一对应关系(Bovey 关系).根据 SCS 方法，EV 共聚物的^{13}C NMR 谱中的一个谱峰既是对一种碳的表征，也是代表一个序列(只乙烯长序列特征峰除外).在新观念的指点之下，EV 共聚物^{13}C NMR 谱的分类和定量处理就是很自然的事情了.总之，SCS 方法澄清了 EV 共聚物序列结构的物理图像，简化了对它的定量计算方法.

在 EV 共聚物立构序列结构的研究方面，Mark 为 EP、EVC 共聚物建立的旋转异构态(RIS)模型，为在 EV 共聚物中应用半经验方法奠定了基础.Tonelli 应用半经验方法计算了上述两个共聚物的^{13}C NMR 化学位移.其后，Hayashi，Inoue，Chujo 和 Asakura 等也对 EP 共聚物的立构序列进行了深入研究.

上述这些工作为 SCS 方法与半经验方法的结合准备了条件.

前已述及，在 SCS 方法中 EV 共聚物主链碳原子的化学位移等于线形聚乙烯碳原子化学位移和相应 SCS 参数的代数和，即 $\delta_c = \delta_{LE} + \sum n_i S_i$(22.1).等式右边第一项 δ_{LE}是常数项，表示线型聚乙烯的化学位移，第二项表示取代基的贡献.在半经验方法中主链碳原子的化学位移为：

$$\delta_c = \delta_0 + \sum P_j \gamma_j \tag{22.16}$$

等式右边第一项 δ_0 是常数项，第二项表示立构效应.当 $\sum P_j\gamma_j = 0$ 时，$\delta_0 = \delta_c$.其意义是当 EV 共聚物中不存在取代基的立构效应时，主链碳原子的化学位移即为 δ_0.显然这种情况只出现在聚乙烯链中.一般情况下 $\sum P_j\gamma_j \neq 0$.在式(22.1)与式(22.16)中作为背景的常数项 δ_{LE}和 δ_0 的物理意义都不够清晰.根据上面的讨论，要用^{13}C NMR 方法同时研究 EV 共聚物的两种序列结构，就必须弄清楚 δ_{LE}和 δ_0 两个常数项的物理意义.

设 EV 共聚物主链碳原子的化学位移 δ_c：

$$\delta_c = \Delta + \sum n_i S_i + \sum P_j \gamma_j \tag{22.17}$$

从式(22.17)来看，只要搞清 Δ 与 δ_{LE}和 δ_0 之间的关系，明确 Δ 的物理意义，新方法就建立起来了.

众所周知，普通的聚乙烯是半结晶聚合物，其链构象中同时包含反式构象和旁式构象(负旁式构象)，是两种构象平衡分布的混合体系.于是聚乙烯的^{13}C NMR 化学位移可以由式(22.18)来计算.

$$\delta_{LE} = (1 - f_g)\delta_t + f_g\delta_g \tag{22.18}$$

式中，δ_{LE}、δ_t 和 δ_g 分别是聚乙烯及其反式构象、旁式构象(包括负旁式构象在内)相对于 TMS 的^{13}C NMR 化学位移.f_g 是聚乙烯的旁式构象(包括负旁式构象在内)的发生概率.

将式(22.18)经过变形、整理得到：

$$\begin{aligned}\delta_{LE} &= \delta_t + f_g(\delta_g - \delta_t)\\ &= \delta_t + 2f_g(\delta_g - \delta_t)/2\\ &\approx \delta_t + 2(P_g + P_{g'})(\delta_g - \delta_t)/2\\ &= \delta_t + \sum P_i\gamma_i \end{aligned} \tag{22.19}$$

应该指出，由式(22.18)到式(22.19)是一个从分析到综合的过程.其中，物理量 f_g，δ_g 表示相关物理作用的加合，而物理量 P_i 与 γ_i 则是上述相关物理量，是意义十分明确的单项物理量.将式(22.19)与式(22.16)相比，前者考虑线型聚乙烯链构象的立构效应，后者考虑 PV 均聚物链构象的立构效应.将式(22.19)带入式(22.1)就得到式(22.20).

$$\delta_c = \delta_t + \sum n_i S_i + \sum P_j \gamma_j \tag{22.20}$$

比较式(22.20)与式(22.17)，不难看出 δ_t 就是我们要寻找的 Δ.式(22.20)说明 EV 共聚物主链碳原子^{13}C NMR 化学位移包括三项内容：EV 共聚物反式构象化学位移 δ_t，取代基效应 $\sum n_i S_i$ 和立构效应 $\sum P_j \gamma_j$.式(22.20)与式(22.1)和式(22.16)相比，它将二者有机地结合起来，更好地描述了 EV 共聚物链结构中的取代基效应和立构效应.因此式(22.1)和式(22.16)只是式(22.20)的特例，此外还揭示了式(22.16)常数项 δ_0($=\delta_t + \sum n_i S_i$) 实际代表 PV 均聚物反式构象(头尾联接)的^{13}C NMR 化学位移.这就建立起 PV 均聚物和 EV 共聚物之间的联系.

§22.1.5 对聚乙烯、聚丙烯和乙丙共聚物的应用

相对于乙丙共聚物(EP)，聚乙烯和聚丙烯在链结构上是它的两个极端情况.聚乙烯的分子链全部由亚甲基组成，不存在任何取代基.此时式(22.20)简化为式(22.21).

$$\delta_m = \delta_t + \sum P_j \gamma_j \tag{22.21}$$

表 22.4 中给出了聚乙烯链中反式构象与旁式构象之间的位垒，以及由此推算得到 300K 温度下聚乙烯旁式构象(包括负旁式构象在内)的发生概率和按式(22.21)计算的亚甲基化学位移.其中，取 δ_t 为 δ34.36，γ 效应值为 δ－3.26.从表 22.4 可见，当聚乙烯 $\Delta E_{g\text{-}t}$ 由 1.7 kJ 变到 2.5 kJ 时，旁式构象的几率由 0.50 下降到 0.36，聚乙烯的化学位移从 δ31.10 增加到 δ32.01.Earl 和 VanderHart 通过液体高分辨 NMR 实验测得正十七烷 5－13 亚甲基碳的平均化学位移是 δ30.96±0.10.通过液体高分辨 NMR 实验测得非晶聚乙烯的化学位移为 δ32.00±0.65.在这里计算值与实验值符合得相当好.

表 22.4 线型聚乙烯亚甲基的化学位移(δ)

$\Delta E_{g\text{-}t}$/kJ·mol^{-1}	P_g(+$P_{g'}$)	$\delta_m\times10^6$
1.7	0.50	31.10
2.1	0.43	31.56
2.5	0.36	32.01
2.9	0.31	32.34
3.3	0.26	32.66

表 22.5 聚丙烯四元组立构序列的化学位移($\delta\times10^6$)

四元组序列	本工作	实验值[22]	二态模型[23]	五态模型[24]
rmr	46.26	45.63	45.67	45.65
rrr	46.03	45.36	45 39	45.39
mmr	45.72	45.17	45.14	45.15
mrr	45.34	44.81	44 75	44.74
mmm	45.18	44.69	44.63	44.68
mrm	44.64	44.02	44.11	44.07

聚丙烯是甲基取代聚乙烯分子链中乙烯单元一个氢原子而生成的.文献中总是运用

式(22.16)来处理聚丙烯的立构序列结构.但是前面已经指出,$\delta_0=\delta_1+\sum n_i S_i$.利用式(22.20)计算聚丙烯四元组立构序列亚甲基的化学位移结果给在表 22.5 中.其中,取 δ_1为 δ34.36,对头尾相连的聚丙烯分子链$\sum n_i S_i=\delta$16.40,γ 值为 $\delta-3.70$.聚丙烯四元组各立构序列的键概率是来自文献[11].

表 22.5 中同时列出了聚丙烯模型化合物 2,4,6,8,10,12-六甲基十三烷 C_7 四元组立构序列^{13}C 化学位移的实验值和利用 Boyd-Breiting 三态模型与 Suter-Flory 五态模型对 C_7 四元组立构序列化学位移进行计算得到的数据.由于引用的实验数据得自 100℃ 下,化学位移相对 HMDS 取值.为了保证数据的可比性,表 22.4 中的计算数据全部减去 δ2.0.

从表 22.5 所列四组数据可见,各四元组序列从低场到高场 rmr, rrr, mmr, mrr, mmm, mrm 是完全一致的.从谱峰 rmr 到 mrm 的展宽来看,模型化合物的实测值是 δ1.62,我们的结果是 δ1.61 ,两个模型分别是 δ1.56 和 δ1.59.从各序列化学位移的绝对值看我们的数据普遍高出 δ0.5 .

乙丙共聚物可以作为一个例子.在表 22.6 中给出了乙丙共聚物四元组序列化学位移的实验观测值和按照式(22.20)得出的乙丙共聚物四元组序列化学位移的计算值.同时,还分别列出了取代基效应和立构效应对亚甲基化学位移的贡献.仍选取 δ_1 为 δ34.36,γ 效应值为 $\delta-3.7$.

表 22.6　乙丙共聚物链结构中各四元组序列的化学位移/$\delta\times10^6$

四元组序列	$\sum P_i\gamma_i$	$\sum n_i S_i$	化学位移		四元组序列	$\sum P_i\gamma_i$	$\sum n_i S_i$	化学位移	
			计算值	观测值				计算值	观测值
$P^rP^mP^rP$	−2.713	16.40	48.05	46.60	P^mEP^rP	−2.547	8.57	40 38	
$P^rP^rP^rP$	−2.960	16.40	47.80		P^rEP^rP	−2.555	8.57	40.38	38.64
$P^mP^mP^rP$	−3.075	16.40	47.68	46.24	P^mEP^mP	−2.954	8.57	39.98	38.34
$P^mP^rP^rP$	−3.395	16.40	47.37	46.12	P^rEP^mP	2.964	8.57	39.97	38.23
$P^mP^mPP^m$	−3.429	16.40	47.33		EP^mEP	−2.974	8.20	39.59	37.78
$P^mP^rP^mP$	−3 834	16.40	46.93		EP^rEP	−2.981	8.20	39.58	
EP^mP^rP	−3.176	16.03	47.21		EEP^rP	−2.984	8.20	39.58	
EP^rP^rP	−3.403	16.03	46.99	45.55	EEP^mP	−3.392	8.20	39.17	37.47
EP^mP^mP	−3.544	16.03	46.85	45.43	EPEE	−3.409	7.83	38.78	36.42
EP^rP^mP	−3.833	16.03	46.56	45.29	PEEP	−2.079	0.74	33.02	
EP^mPE	−3.640	15.66	46.38	44.61	PEEE	−2.501	0.37	32.23	30.75
EP^rPE	−3.846	15.66	46.17		EEEE	−2.923	0.00	31.44	30.41

SCS 参数和键概率来自文献[1,11].表 22.6 中的数据无论是观测值还是计算值,都明显地按二元组序列分成三组.依次为:PP－ 计算值 δ48.05～46.17;观测值 δ46.60～44.61.EP(PE)－计算值 δ40.38～38.78;观测值 δ38.64～36.42.EE－计算值 δ33.02～31.44;观测值 δ30.75～30.41.这一事实有力地证实应用式(22.20)来表征 EV 共聚物的序列结构是可靠的和可信的.

但是以 EP 共聚物同一序列的计算值与观测值相比,前者要大出 δ1.0～1.6 左右.前

面关于聚乙烯和聚丙烯的讨论中计算值与观测值之间也有一些偏差.考虑这个相对误差产生的原因,需要重温从式(22.1)和式(22.16)发展到的式(22.20)的过程.在 SCS 方法中,所用参数或是在 δ_{LE}基础上利用实验数据回归分析得到的;或是从有机核磁共振中借用的.在半经验方法中,过去是在 δ_0 基础上作回归分析获得 γ 效应值.这些参数或多或少都会带进一些误差.现在新方法以 δ_t 为基础,式(22.20)的各个参数都有了明确的物理意义,这就为更精密地描绘 EV 共聚物的序列结构创造了条件.但是基础调整后参数没有来得及重新修正,自然给表 22.5 和表 22.6 中的计算值引入少许误差.另一方面我们也看到,虽然计算值与观测值之间有一些出入,但差别不大.

§22.1.6 附录一:EV 共聚物序列结构定量处理的计算公式

1.二元组序列分布

$$I_{EE} = I_{\delta\delta} + \frac{3}{4} I_{\delta\delta^+} + \frac{1}{2} I_{\delta^-\delta^+} + \frac{1}{4} I_{\gamma\delta} \tag{22.22}$$

$$I_{EV} = I_{VE} = I_{\delta\delta} + I_{\delta\delta^+} \tag{22.23}$$

$$I_{VV} = I_{\beta\beta} + I_{\beta\gamma} \tag{22.24}$$

$$(EE) = \frac{I_{EE}}{\sum I_1} \tag{22.25}$$

$$(EV) = (VE) = \frac{I_{EV}}{\sum I_1} \tag{22.26}$$

$$(VV) = \frac{I_{VV}}{\sum I_1} \tag{22.27}$$

其中,

$$\sum I_1 = I_{EE} + I_{EV} + I_{VV} \tag{22.28}$$

2.三元组序列分布

$$I_{EEE} = \frac{1}{2} I_{\delta^+\delta^+} + \frac{1}{4} I_{\delta\delta^+} - \frac{1}{4} I_{\gamma\delta} \tag{22.29}$$

$$I_{EEV} = I_{EEV} = I_{\gamma\delta} + I_{\gamma\delta^+} \tag{22.30}$$

$$I_{VEV} = I_{\gamma\gamma} \tag{22.31}$$

$$I_{EVE} = I_{\gamma\gamma(t)} \tag{22.32}$$

$$I_{EVV} = I_{EVV} = I_{\gamma\delta^+(t)} \tag{22.33}$$

$$I_{VVV} = I_{\delta^+\delta^+(t)} \tag{22.34}$$

$$(EEE) = \frac{I_{EEE}}{\sum I_2} \tag{22.35}$$

$$(EEV) = (VEE) = \frac{I_{EEV}}{\sum I_2} \tag{22.36}$$

$$(VEV) = \frac{I_{VEV}}{\sum I_2} \tag{22.37}$$

$$(EVE) = \frac{I_{EVE}}{\sum I_2} \tag{22.38}$$

$$(EVV) = (VVE) = \frac{I_{EVV}}{\sum I_2} \tag{22.39}$$

$$(VVV) = \frac{I_{VVV}}{\sum I_2} \tag{22.40}$$

其中，
$$\sum I_2 = I_{EEE} + I_{EEV} + I_{VEV} + I_{EVE} + I_{EVV} + I_{VVV} \tag{22.41}$$

3. 亚甲基(CH_2)、次甲基(CH)、反接共单体的摩尔分数

令：

$$I_\beta = I_{\beta\beta} + I_{\beta\gamma} + I_{\beta\delta} + I_{\beta\delta^+}$$
$$I_\gamma = I_{\gamma\gamma} + I_{\gamma\delta} + I_{\gamma\delta^+}$$
$$I_\delta = I_{\delta\delta} + I_{\delta\delta^+} + I_{\delta^+\delta^+}$$

于是，

$$I(CH_2) = I_\beta + I_\gamma + I_\delta \tag{22.42}$$

$$I(CH) = I_{\gamma\gamma(t)} + I_{\gamma\delta^+(t)} + I_{\delta^+\delta^+(t)} \tag{22.43}$$

$$(CH_2) = \frac{I(CH_2)}{\sum I_3} \tag{22.44}$$

$$(CH) = \frac{I(CH)}{\sum I_3} \tag{22.45}$$

$$(反) = \frac{2(I_{\beta\gamma} + I_{\gamma\delta})}{\sum I_3} \tag{22.46}$$

其中，
$$\sum I_3 = I(CH_2) + I(CH) \tag{22.47}$$

4. 结构单元的数均序列长度

$$n_E = \frac{(VEV) + (EEV) + (EEE)}{(VEV) + \frac{(EEV)}{2}} = \frac{(EE) + \frac{(EV)}{2}}{\frac{(EV)}{2}} \tag{22.48}$$

$$n_V = \frac{(EVE) + (EVV) + (VVV)}{(VEV) + \frac{(EEV)}{2}} = \frac{(VV) + \frac{(EV)}{2}}{\frac{(EV)}{2}} \tag{22.49}$$

其中，(EV) / 2 以及 $I_{EV}/2$ 正比于结构单元的序列数 I_E.

5. 亚甲基(CH_2)的序列分布

共聚物链中亚甲基的序列数 I_M

$$I_M \propto I_{\beta\beta} + \frac{1}{2}(I_{\beta\gamma} + I_{\beta\delta} + I_{\beta\delta^+}) \propto (VV) + \frac{1}{2}(EV) \tag{22.50}$$

因此，亚甲基(CH_2)的数均序列长度等于

$$\eta_M \frac{I_{CH_2}}{I_{VV}+\frac{I_{EV}}{2}} = \frac{2(EE)+\frac{3}{2}(EV)+(VV)}{(VV)+\frac{(EV)}{2}} \tag{22.51}$$

以式(22.50)为基础可以计算亚甲基序列的分布(S_d/MSD)：

$$S_{d1} = \frac{N_{101}}{I_M} = \frac{I_{\beta\beta}}{I_{VV}+\frac{I_{EV}}{2}} \tag{22.52}$$

$$S_{d2} = \frac{N_{1001}}{I_M} = \frac{\frac{I_{\beta\gamma}}{2}}{I_{VV}+\frac{I_{EV}}{2}} \tag{22.53}$$

$$S_{d3} = \frac{N_{10001}}{I_M} = \frac{I_{\gamma\gamma}}{I_{VV}+\frac{I_{EV}}{2}} \tag{22.54}$$

$$S_{d4} = \frac{N_{100001}}{I_M} = \frac{\frac{I_{\gamma\delta}}{2}}{I_{VV}+\frac{I_{EV}}{2}} \tag{22.55}$$

$$S_{d5} = \frac{N_{1000001}}{I_M} = \frac{I_{\delta\delta}}{I_{VV}+\frac{I_{EV}}{2}} \tag{22.56}$$

有了以上数据，$n(CH_2)>5$ 的序列分布 S_{d6} 也就不难得到：

$$S_{d6} = 1 - S_{d1} - S_{d2} - S_{d3} - S_{d4} - S_{d5} \tag{22.57}$$

EV 共聚物的数均序列长度 η_E 和 η_M 之间有如下关系：

$$\eta_E = \frac{2I_{VV}+I_{EV}}{4I_{EV}}(2\eta_M - 1) = \frac{2(VV)+(EV)}{4(EV)}(2\eta_M - 1) \tag{22.58}$$

$$\eta_E = \frac{1}{2}\left[\frac{4I_{EV}}{2I_{VV}+I_{EV}}\eta_E + 1\right] = \frac{1}{2}\left[\frac{4(EV)}{2(VV)+(EV)}\eta_E + 1\right] \tag{22.59}$$

§22.2 高分子动力学核磁共振

动态核磁共振(dynamic NMR)方法是研究物质内部分子、原子运动对核磁共振信号的影响。其研究内容包括化学反应、化学交换、键移、构象变化等，是核磁共振研究的最古老的课题之一。近十年来，由于计算机技术和电子技术的飞速发展，动态核磁共振方法在高分子动态平衡研究中越来越受到众多的科学工作者的青睐，不仅为人们提供了诸多的动态信息，而且还为复杂的实验提供难以观察的数据。

高分子动态 NMR 方法是研究高分子体系的时间相关性。可通过测定分子弛豫数据，考察分子运动的速度，研究分子运动与大分子结构的内在关系。用稳态体系的峰形分析，研究平衡体系的交换过程。用在线分析方法，可得到高分子体系化学修饰、固化、接枝等热力学参数。而且在很多情况下，通过测定峰强度而获得化学反应速率，通过峰形的变化研

究高分子弛豫机理和交换过程.

高分子动态 NMR 方法可分为溶液和固体,本章只讨论溶液高分子 NMR. 在同一种高分子溶液中,多种分子状态是处于相互平衡之中,也就是说同一分子可有不同的构象,而构象间又处于快速平衡态,如酮与烯醇式的互变,络合与非络合间的平衡交换等. 当互变速度与交换位置的共振频率差处于相同数量级时,核磁共振方法检测尤其方便.

随着现代 NMR 新技术的发展,高聚物 2D NMR 应用也随之拓展,如 NOESY、ROESY 等也广泛应用于高分子动态研究中,限于篇幅,本章节暂不讨论. 关于 NMR 理论问题,也请读者参见相关文献与专著[31~35].

§22.2.1 峰形变化实验研究平衡交换体系

核磁共振波谱学方法研究化学平衡态体系的动力学过程,具有理论意义和实际应用价值. 关于这方面的理论基础和应用领域已有许多综合性评论,而大多数的应用报告的重点都放在小分子体系,将这一实验技术应用于高分子这一特殊的领域,仅供读者参考.

无论是小分子还是高分子,我们把交换过程都看作是局部平衡态过程. 由这一假设,可将化学速度过程对峰形影响的理论应用于聚合物中. 假定某一转移从 r 位到 s 位是瞬间发生的,其单位转移概率表示为:

$$\frac{1}{\tau_{rs}} = k_{rs} \tag{22.60}$$

只有当 $s \neq r$ 时,$1/\tau_{rs}$ 才取非零值. 因此,r 状态的相关时间 τ_r 满足方程:

$$\sum_{s \neq r} \frac{1}{\tau_{rs}} = \sum_{s \neq r} k_{rs} = \frac{1}{\tau_r} \tag{22.61}$$

为便于研究观察信号,取横向复合磁化强度 G,且 $G = u + iv$(u 和 v 分别为沿 X' 和 Y' 轴向的分量),改写 Bloch 方程为:

$$\frac{\mathrm{d}G_r}{\mathrm{d}t} = -G_r\left[\frac{1}{T_2} - i(\omega - \omega_r)\right] + i\gamma B_1 M_{zr} \tag{22.62}$$

且横向磁化强度由 s 位到达 r 位的速度是 $\frac{G_s}{\tau_{sr}}$,而 r 位到达 s 位则是 $-\frac{G_r}{\tau_{rs}}$,代入上式,有:

$$\frac{\mathrm{d}G_r}{\mathrm{d}t} = -G_r\left[\frac{1}{T_{2r}} - i(\omega - \omega_r)\right] + i\gamma B_1 M_{zr} - \sum_{s \neq r} \frac{G_r}{\tau_{rs}} + \sum_{s \neq r} \frac{G_s}{\tau_{sr}} \tag{22.63}$$

就稳态实验而言,对时间的微商为零,且有 $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$,则 r 的磁化强度 M_{zr} 等于平衡磁化强度 M_{0r},且

$$M_{zr} \approx M_{0r} = \rho_r M_0$$

代入方程(22.62)可得:

$$G_r\left[\frac{1}{T_{2r}} - i(\omega - \omega_r)\right] + G_r \sum_{s \neq r} k_{rs} - G_s \sum_{s \neq r} k_{sr} = i\gamma B_1 \rho_r M_0 \tag{22.64}$$

r 位的总的横向磁化强度 $G = \sum_r G_r$,便可得到完全的峰形. 然而,在快速交换范围内,如果交换位置的频率差并不比交换速度大很多时,需谨慎处理. 对于强偶合体系,经典公式不再成立,需作量子力学处理.

我们知道，在稳态时解 G_r 和 G_s 线性方程组，可得到总的磁化强度 $G=G_A+G_B$.（用 A、B 代替 r、s）. 当交换足够慢时，相关时间 τ 定义为：

$$\frac{2}{\tau}=-\frac{1}{\tau_A}+\frac{1}{\tau_B} \tag{22.65}$$

当体系交换平衡且粒子分布相同时，即测得的峰宽相等，可得到最简单的情况，即有 $\tau_A=\tau_B=\tau$，峰形是 τ 的函数. 随温度升高，观察到在慢交换条件下分裂的两个信号开始合并，得到一个无特征的宽峰，进而这个宽峰又逐渐窄化，在 $v=\frac{1}{2}(v_A+v_B)$ 处融合为一个均化的单峰. 因此，我们可用实验参数求得相关时间 τ.

§22.2.2 交换体系的反应平衡速度及反应速率常数

在通常情况下，核磁共振信号强度与该共振吸收峰中所对应的样品核的数目成正比. 因此，核磁共振方法可用于非平衡体系样品浓度与时间依赖性的研究，且不破坏样品体系，具有在线研究与动态特性，是研究高分子合成、高聚物化学修饰及其催化机理等强有力的手段. 然而，由于核磁共振方法受样品浓度和反应时间的限制，因此对于具有时间依赖性的体系来说，n 次累加谱是反应过程中某一时间区段的 n 个相等时间间隔取得的 N 次强度的平均值，只要是相对反应半衰期来说，累加时间可忽略不计，平均强度谱可视为瞬时强度谱.

1. 反应活化函数

在实际反应体系中，反应物和产物浓度随时间变化，需要测得反应的活化参数，通常是改变温度，测得反应活化能 E_a. 对于一级反应，浓度 c 随时间变化的反应速度方程如下：

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=k_{\mathrm{T}}c \tag{22.66}$$

实验证明，反应速率常数 k 随时间的变化服从 Arrhenius 方程：

$$\ln k_{\mathrm{T}}=\ln A+\frac{C}{R}\ln T-\frac{E_a}{RT} \tag{22.67}$$

式中，A 是频率因子，E_a 是活化能，C 是摩尔热容. 假定反应是在常压下进行，且无体积变化，其温度变化范围有限（$\Delta T<40\sim50\mathrm{K}$），对于核磁共振测量的准确性而言，上式可简化为：

$$\ln k_{\mathrm{T}}=\ln A-\frac{E_a}{RT} \tag{22.68}$$

由过渡态理论可将上式改写为：

$$\ln k_{\mathrm{T}}=\ln\frac{\alpha k_{\mathrm{B}}T}{h}-\frac{\Delta G^*}{RT} \tag{22.69}$$

传递因子 α 取决于反应途径的多重性. 对于简单反应，$\alpha=1$，对于 n 条途径，则 $\alpha=1/n$，k_{B} 和 h 分别表示 Boltzmann 常量和 Planck 常量. 代入常数，变化(22.69)式为：

$$\ln\frac{k_{\mathrm{T}}}{T}=23.76+\ln\alpha-\frac{\Delta H^*}{8.31T}+\frac{\Delta S^*}{8.31} \tag{22.70}$$

忽略体积变化，可推导出 ΔG^* 和 k_{T}，E_a 和 ΔH^*，$\ln A$ 和 ΔG^* 之间的关系式如下：

$$\Delta G^{*}=8.31T(23.76+\ln\frac{T}{k_{T}}+\ln\alpha) \tag{22.71}$$

$$\Delta H^{*}=E_{a}-RT \tag{22.72}$$

$$\Delta S^{*}=R\ln A-R\ln T-R\ln(k_{B}\frac{e}{h})=8.31(\ln A-\ln T-24.78) \tag{22.73}$$

对于一级反应来说，反应速率常数 k 等于 τ^{-1}. 在通常情况下，反应物的浓度与反应速率常数存在下列关系式：

$$\frac{1}{\tau_{A}}=\frac{1}{[A]}\frac{d[A]}{dt}=k[A]^{n-1}[B]^{m} \tag{22.74}$$

上式中，n 和 m 分别表示反应物 A 和生成物 B 的反应级数. 由此可见多级反应机理，除考虑温度外，还必须考虑其浓度效应.

2. 反应动力学参数计算

对于交换体系，我们可以从谱线随温度的变化来计算动力学参数值，其速率常数由峰形分析得到. 在许多一级异构化反应过程中，假定熵变忽略不计，可以改变温度测到十分可靠的异构化反应速度常数. 在合成反应体系中，固定反应温度，由反应物浓度减少或生成物浓度增加来计算动力学常数. 因此，对于一级反应，一般可由 $\ln k$ 对 $1/T$ 的直线斜率 $-E_{a}/R$ 和 $T\ln k$ 对 T 的直线斜率 $\ln A$ 求得活化能 E_{a} 和频率因子 A. 同理，用 $\ln\frac{k}{T}$ 对 $1/T$ 作图，取直线的斜率和截距推得 ΔH^{*} 和 ΔS^{*}. 在实际应用中，$E_{a}-\ln A$，ΔH^{*} 和 $\Delta H^{*}-\Delta S^{*}$ 两参数可用最小二乘回归分析计算得到，并可求出标准误差.

在通常的情况下，交换基团之间没有偶合. 因此，很容易测定交换临界温度时的速度常数 k_{c}，而且很准确. 为了精确测定 T_{c} 时的 k_{c}，可通过多种方法综合考虑. 如：

(1) 同时测定几组交换合并温度时的 k_{c}；

(2) 用不同频率的谱仪测定同一个化合物；

(3) 在同一频仪上观察不同的核，得到多组 (T_{c},k_{c}) 数值对.

以增加 Arrhenius 图上数据点，覆盖一个宽的温度范围.

为了加大交换核之间的频率差，通常采用两种方法，即在样品中加入一定量的位移试剂和改变样品的浓度(溶液样品). 在很多情况下，不可忽略溶剂效应，许多溶剂与样品之间存在很强的相互作用.

3. 实验误差：$\Delta\nu_{\infty}$(Hz)

对于等交换体系，ΔG_{c}^{*} 取决于 T_{c}，用 ΔG_{c}^{*} 对 T_{c} 作图(见图 22.6)，ΔG_{c}^{*} 随 $\Delta\nu_{\infty}=\nu_{A}-\nu_{B}$ 变化，而随 $1/k$ 变化较小，如果 T_{c} 有 2K 的误差，而 $\Delta\nu_{\infty}$ 为 1Hz 误差，这会导致 $\Delta G_{T_{c}}^{*}$ 分别增加 0.4kJ·mol^{-1} 或下降 0.1 kJ·mol^{-1}，因此，温度的准确性将是动力学实验的关键.

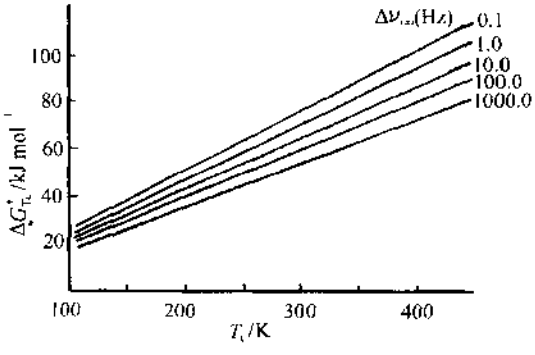


图 22.6 两交换体系交换温度和活化自由能变化曲线

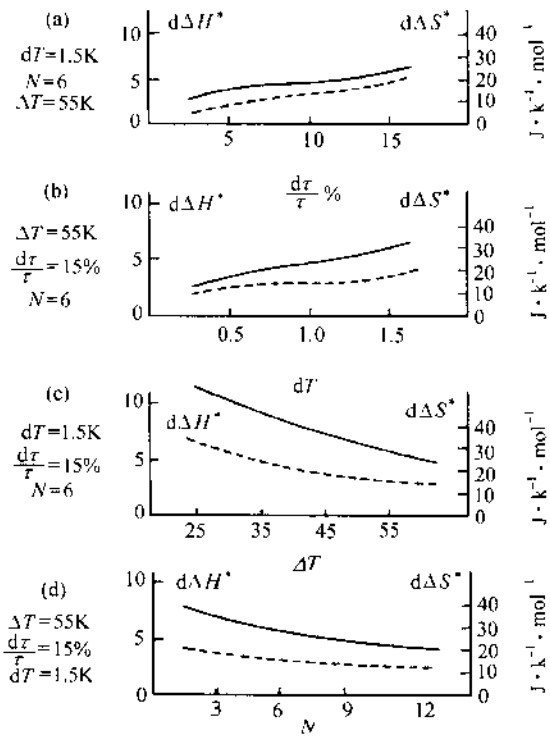


图 22.7 影响 ΔH^* 和 ΔS^* 测定准确性的几种实验因素. (a)峰形变化寿命测定误差; (b)温度测定误差(dT); (c)温度变化范围误差 ΔT; (d)实验数据点数 N 误差

在实验中,我们讨论的相对误差是 $\frac{d\tau}{\tau}$,而温度测量误差为 dT,实验的温度范围是 ΔT,实验取温点为 N,当 $N>9$ 时,数据点的影响几乎为零.图 22.7 示出 ΔH^* 和 ΔS^* 与测定误差的关系图.

就更普遍的情况来说,ΔH^* 和 ΔS^* 的总体误差是统计和系统误差之和.如果温度标定准确性欠佳,频率和峰宽则由温度引起的,进而导致系统误差.因此,在讨论具体样品熵变时,必须认真检查温度及其他导致熵变误差因素的准确性,减小误差.

§22.2.3 聚合反应过程

对于交换体系,NMR 方法研究的出发点是温度变化.而反应体系则是在温度固定的情况下,由实验观察体系随时间的变化.实际上,是观察样品生成物的浓度随时间变化的规律.

1. 聚合反应速度

用 NMR 方法研究聚合反应速度,实际是研究单体消耗速度与生成物链增长速率.若聚合速度对单体浓度呈一级关系,则下式成立:

$$-d[c_B]/dt = k_p[M^*]^m[c_B] \tag{22.75}$$

其中,$[c_B]$为单体浓度,t 为反应时间,$[M^*]$为活性中心分子浓度,m 为反应级数,k_p 为链增长速率常数.假定反应速率与温度无关,在稳定阶段,$[M^*]$变化很少.令 $k = k_p[M^*]^m$,代入式(22.75)并积分,得:

$$-\ln\frac{[c_B]}{[c_B]_0} = kt \tag{22.76}$$

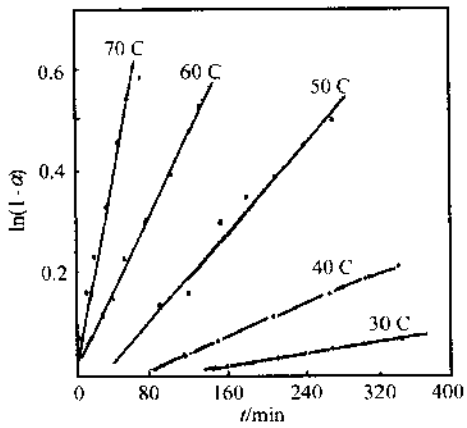
$[c_B]_0$ 为起始单体浓度.则转化率 α 与 K 的关系式为:

$$-\ln(1-\alpha) = kt \tag{22.77}$$

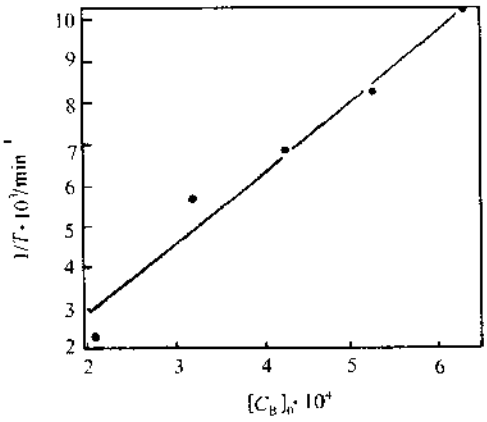
用 $-\ln(1-\alpha)$对 t 作图,在低转化率范围内,二者呈良好的线性关系.如图 22.8 所示。

对于一级反应,由 Arrhenius 关系式可检出聚合速度与温度的线性关系图.由求得的表观活化能找到较适宜的体系聚合温度.

在实际反应体系中,为了适应 NMR 观测尺度,通常采用降低温度使反应速度减慢.在有些体系中,降低催化剂含量,使活性中心分子减少,便于 NMR 观测.



(a) $-\ln(1-\alpha)$与 t 的关系曲线



(b) 聚合速度与单体浓度的关系曲线

图 22.8

2. 聚合度 P

在自由基反应过程中，定义单位体积、单位时间内聚合单体的物质的量 v_p(链增长速度)与增长自由基的物质的量 v_t(链终止速度)之比称为动力学链长 $v=\frac{v_p}{v_t}$. 假定终止反应为歧化反应时，动力学链长 v 和聚合度 P 相等. 在另一种情况下，当结合反应使增长自由基消失时，P 相当于 $2v$，即有

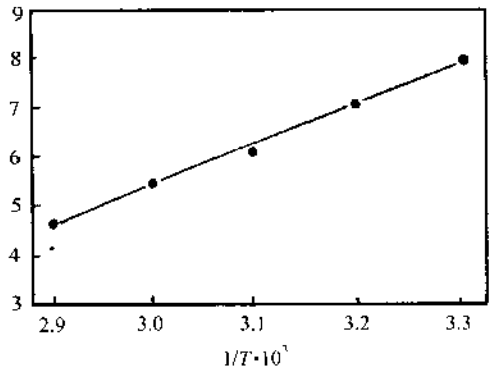


图 22.9 聚合速度与温度的 Arrhenius 关系图

$$P=\frac{v_p}{[v_{tc}/2]+v_{td}} \cdots \qquad (22.78)$$

式中，v_{tc}和 v_{td}分别表示结合与歧化反应速度，在聚合体系中单位体积内链转移次数决定聚合物的含量，设 B 为链转移数，则单位体积内生成的聚合物分子数应为：

$$M_P=[M^*]+B \qquad (22.79)$$

因此数均聚合度应有：

$$\overline{P}_n=\frac{\alpha[c_B]_0}{[M^*]+B} \qquad (22.80)$$

在实验中，我们只要在某一时刻测定聚合物总浓度$[M_P]$，由单体总浓度和消耗浓度，即可计算某一时刻的 $\overline{P}_{nt}$.

在许多情况下，聚合物活性与催化剂有关. 变换(22.80)式，可得：

$$\frac{1}{P_n}=\frac{[M^*]}{[c_B]_0}\frac{1}{\alpha}+A \qquad (22.81)$$

$A=\frac{B}{\alpha[c_B]_0}$在一定条件下可近似于常数. 定义$[M^*]=f[M_C]$，由于 NMR 实验的限制，

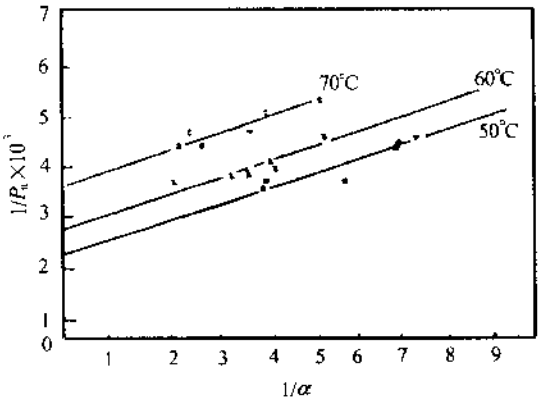


图 22.10 $\frac{1}{\overline{P}_n}$与$\frac{1}{\alpha}$关系曲线

动态过程中难以观察到单个[M*]活性分子的浓度，但可以通过$\frac{1}{\overline{P}_n}$对$\frac{1}{\alpha}$作图，其斜率为催化剂利用率 f，而由利用率 f 可计算活性分子浓度如图 22.10 所示.

当然，实验中 NMR 谱相当复杂，而且受聚合温度的限制，许多放热反应不能在线研究，有些参数是通过研究生成物而得到.

缩聚反应是一种无规反应，速度常数与分子大小无关，考虑最简单的反应——二元酸同二元醇的缩合反应：[~COOH] + [~OH]⟹[~COO~] + [H_2O]

在反应达平衡状态时应有：

$$K=\frac{Pc_{H_2O}}{(1-P)^2} \tag{22.82}$$

c_{H_2O}为水的浓度，P 为反应程度.

数均聚合度 P_n 是反应程度 p 的函数，即：

$$\overline{P}_n=\frac{1}{1-p} \tag{22.83}$$

因此：

$$\overline{P}_n=\frac{2K/c_{H_2O}}{\sqrt{1+4K/c_{H_2O}}-1} \tag{22.84}$$

如果 $K/c_{H_2O}\gg1$，则有：

$$\overline{P}_n=\sqrt{\frac{K}{c_{H_2O}}} \tag{22.85}$$

3. 高分子自由基共聚合的竞聚率

竞聚率是高分子化学的基本参数之一.不仅是共聚合的重要参数，同时也表示共聚合的真实规律，对合成工艺条件的选择尤为重要.

若两种单体 M_1 和 M_2 共存在一个自由基聚合体系中，该体系应有四种链增长反应：

$$\sim M_1 + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1M_1 \tag{22.86}$$

$$\sim M_1 + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_1M_2 \tag{22.87}$$

$$\sim M_2 + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2M_2 \tag{22.88}$$

$$\sim M_2 + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_2M_1 \tag{22.89}$$

若反应在稳态情况下进行，且假定不稳定的中间体 M_1 和 M_2 的浓度几乎不变，可以导出共聚物中两单体含量之比与速度常数以及共聚单体浓度的关系式：

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}\left[\frac{M_1}{M_2}\right]+1}{1+\frac{k_{22}}{k_{21}}\frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{\left(r_1\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)+1}{1+\left(r_2\frac{[M_2]}{[M_1]}\right)} \tag{22.90}$$

式中，$r_1=\frac{k_{11}}{k_{12}}$，$r_2=\frac{k_{22}}{k_{21}}$分别被定义为单体 M_1 和 M_2 的竞聚率. 通过简单的数学换算，可将(22.90)式改写成更实际有用的方程式. 若令 $F=d[M_1]/d[M_2]$，代入上式可得：

$$\frac{[M_1]}{[M_2]}\left(\frac{1}{F}-1\right) = r_2 - \frac{1}{F}\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 r_1 \tag{22.91}$$

实验测得不同的$[M_1]$和$[M_2]$以及 F 值，用$\frac{[M_1]}{[M_2]}\left(\frac{1}{F}-1\right)$对$-\frac{1}{F}\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2$作图，其直线的斜率为 r_1，截距即为 r_2. 式(22.91)称为 Finemann-Roes 方程式. 当然，其他方法也非常有用，可参考其他专著.

综上所述，只要用 NMR 实验测得一组$[M_1]$、$[M_2]$以及 F 值，用作图法即可求得竞聚率 r.

为了精确起见，实验常常是在较低转化率时结束. 在低转化率下，用单体的起始浓度代替$[M_1]$和$[M_2]$. 当然，也可以由 NMR 谱峰面积来计算$[M_1]$和$[M_2]$. 在有些实验中，共聚物 NMR 谱峰重叠较多，F 值难以求得，我们可以由单体的消耗 $f_1=[M_{10}]-[M_{1t}]$，$f_2=[M_{20}]-[M_{2t}]$来进行计算.

当然，用 NMR 方法无论是测数均聚合度 P_n，还是研究竞聚率 r，首先必须测定聚合物的微结构含量，读者可参考这方面的专著.

4. 其他参数的动态测定

在上节已讨论链结构参数的描述，本节对链结构参数的物理意义及理论部分不作描述，而是着重讨论某些链结构参数的应用.

(1)数均序列长度

对于空间不同的两结构单元，其高分子链用立构序列表示应有：

$$r\ m\ m\ r\ r\ r\ m\ r\ r\ r\ m\ r\ m\ m\ m\ r\ r\ m\ m\ m\ r\ m\ m\ m\ r\ r \tag{22.92}$$

若考虑三元组序列分布，那么各立构序列的个数可以作如下表示：

$$N_{mm} = \sum_j N_{r(m)_j mr} \tag{22.93}$$

$$N_{mr} = N_{rm} = 2\sum N_{r(m)_j mr} = 2\sum N_{m(r)_j rm} \tag{22.94}$$

$$N_{rr} = \sum_j N_{m(r)_j rm} \tag{22.95}$$

因此，可定义数均序列长度为：

$$\bar{L}_X = \frac{N_X}{n_X} = \sum\frac{N_X}{n_X} \tag{22.96}$$

式中，N_X 为 X 单元的个数，n_X 为 X 序列数.

对于两个高分子链（r 与 m），数均序列长度的计算可简化为：

$$\bar{L}_m = \frac{N_{mm} + \frac{N_{mr}}{2}}{\frac{N_{mr}}{2}} = \frac{(mm) + \frac{(mr)}{2}}{\frac{(mr)}{2}} \tag{22.97}$$

$$\bar{L}_r = \frac{N_{rr} + \frac{N_{mr}}{2}}{\frac{N_{mr}}{2}} = \frac{(rr) + \frac{(mr)}{2}}{\frac{(mr)}{2}} \tag{22.98}$$

因此，只要在瞬态时间内测得峰强度值 I（或峰面积 S），归属各峰，便可计算高分子链结构的重要参数——数均序列长度. 当然，也可以测得某一时刻的立构序列分布和微结构的含量.

上述方法和计算公式不仅适合于空间构型不同的两结构单元的高分子，而且同样适合于两单体的共聚物. 对于无规共聚物，多元组序列分布以及 L_X 影响高分子材料的性能，动态研究结构参数是揭开高分子链内在关系关键所在.

对于空间立构不明显的均聚高分子，定义 L_{NMR} 为链节单元度：即有

$$L_{NMR} = \frac{\sum N_i}{(f-1)} = \frac{\frac{\sum I_i}{I_i}}{\frac{\sum I_E}{I_E}} = \frac{I_E \sum I_i}{I_i \sum I_E} \tag{22.99}$$

式中，N_i 为总粒子数，I_i 为 NMR 测定的峰强度，I_E 为端单元 NMR 吸收峰的强度. 式中 f 为分子平均功能度，表示特定的聚合反应条件下，一个分子所能提供与其他分子键合的位置数目. 对于线型高分子，其 $f=2$，并将 NMR 测得的端基吸收峰的相对面积作归一化处理，式(22.99)可简化为：

$$\bar{L}_{NMR} = \sum N_i^*, \quad N = \frac{\sum I_i}{I_E} \tag{22.100}$$

平均链节单元数与聚合物平均单元长度相等.

(2)数均分子量

假设有 N 个聚合分子，单位体积试样中含有分子量为 M_1 的分子 n_1 个，分子量为 M_2 的分子 n_2 个…… 即有分子量为 M_j 的分子 n_j 个，故

$$N = n_1 + n_2 + \cdots n_j = \sum n_i \tag{22.101}$$

算术平均分子量应为

$$A = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + \cdots + n_jM_j}{N} = \frac{n_1}{N}M_1 + \frac{n_2}{N}M_2 + \cdots + \frac{n_j}{N}M_j$$

$$= f_1M_1 + f_2M_2 + \cdots + f_jM_j = \sum_j f_jM_j \tag{22.102}$$

取 M_j 分子的摩尔分数 X_j 代替 f_j，数量分布的算术平均值就是数均分子量 M_n，即

$$\overline{M}_n = \sum_j X_j M_j \tag{22.103}$$

对于用 NMR 方法测分子量，通常对谱峰面积或强度作归一化数学处理，将上式改写为：

$$\overline{M}_{NMR} = \sum_i M_i N_i + \sum_j M_{jE} \tag{22.104}$$

式中，M_i 表示高分子中第 i 单元的分子量，N_i 表示单元的数目，M_{jE} 为高分子端单元分子量. 实际上实验中先求得单元数 L，数均分子量就显而易见了. 对于一些较复杂的链段的高分子，用 NMR 方法无法求得单体单元数，而所测信号分类处理，如按链段连接状态或子环境分类处理，计算子谱，那么，M_i 即代表了结构的分子量. 这种分析计算 M_{NMR} 分子量往往是最有效的方法. 当然，对于分子量较大（$M_n > 10^4$）的高分子，用 NMR 方法难以观察到末端基信号，而且不能用归一化方法处理谱图. 因此，用 NMR 方法测高分子数均分子量具有一定的局限性. 但对于聚合过程的前期，动态定量测定分子量的变化，是研究链增长过程分子量与分子量分布变化的最有效方法. 有助于控制聚合条件，设计聚合过程，优化聚合工艺.

§22.2.4 聚合物固化反应过程

高分子固化是通过官能团与小分子分子间相连接，构成更高分子量的大分子聚合物. 因此固化反应通常有线性固化和网状固化. 高分子固化反应实际上是高聚物的化学修饰过程，不仅改变高分子化学结构和状态，而且也改变了原高分子材料的物理性能. 因此，用化学交联和化学反应加工方法制备的高分子材料已广泛应用于航空航天、建筑、涂层、家具、家电等工业中，尤其是近些年发展的高分子化学反应加工新方法不仅充实了高分子制备科学内容，而且在实际工作中已得到广泛应用，因此，研究催化固化过程和固化反应动力学，对于高分子材料制备科学发展有着重要的科学意义和实际应用价值.

用 NMR 方法追踪研究交联固化过程通常采用溶液方法. 当交联点较稀少、网络结构较小、分子量不太大的情况下终止反应，固化产物呈溶胀状态，但不影响 NMR 实验效果，由实验数据外推至反应全过程.

固化反应过程极为复杂，本章只作部分介绍.

1. 固化反应动力学方程

固化反应类似于高分子缩聚反应，但又有本质的区别. 按分子尺寸大小可分为：多功能团小分子与小分子固化，高分子与小分子固化，高分子之间固化. 根据固化产物的需求，选择不同的固化剂. 无论选择哪一种固化方式，固化反应只能在官能团之间进行. 因此，固化反应速度可用反应基团浓度随反应时间的减少来表示. 当体系在催化剂作用下，双官能团反应过程可由下式表示：

$$A\sim A + B\sim B \rightleftharpoons A\sim A'B'\sim B \tag{22.105}$$

反应速度方程可写为：

$$\frac{-d[A]}{dt}=k[A][B] \tag{22.106}$$

当体系反应官能团初始浓度为等当量时，对(22.106)式方程积分可得：

$$kt=\frac{1}{c}+\xi \tag{22.107}$$

式中，ξ 为常数，c 为官能团浓度. 由反应程度 P 的定义有下式存在：

$$P=\frac{c_0-c}{c_0} \tag{22.108}$$

式中，c_0 为初始官能团浓度. 实际上，反应程度 P 是表示 t 时间内已反应的官能团在反应体系中所占比例的一个参数，代入反应速度方程中可得：

$$\frac{1}{1-P}=c_0kt+\xi \tag{22.109}$$

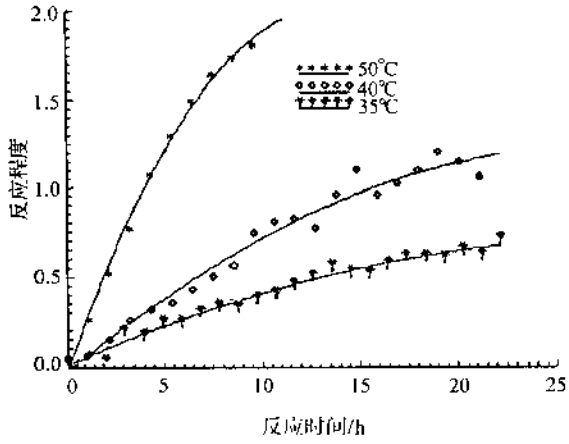


图 22.11　反应程度与反应时间关系曲线

显而易见，用 $1/(1-P)$ 对反应时间 t 作图(图 22.11 所示)，可求得反应速度常数 k 值.

当然，在实验中要精确测得初始官能团浓度. 为测得初始官能团浓度，必须在加催化剂之前将反应物混溶，用 NMR 定量测得官能团浓度. 在混溶过程中，某些官能团之间存在相互作用，会给 NMR 谱分析增加复杂性. 只需读者留意，将会观察到基团之间相互作用过程是推绎固化反应机理的良好开端.

2. 端羟基聚合物与异氰酸酯固化反应举例

异氰酸酯基具有较强的反应能力和独特的化学特性，在家具、建筑、涂层等工业中广泛用作交联与黏结剂. 由于异氰酸酯基间电子密度偏转以及电位能差异，易与活泼氢分子反应，常用作高分子材料的修饰剂. 自身热稳定性与空间结构稳定性较强的聚氨酯弹性链段接于高分子中，赋于高聚物优良的化学与物理特性，增强屈服强度，提高固体力学性能. 因此，异氰酸酯固化反应过程已有许多文献与专著发表. 在本章中只讨论 NMR 方法研究异氰酸酯固化反应过程.

羟基聚合物与异氰酸酯反应可表示为：

$$R—NC^{+}{}^{+}O+R'—C^{+}H_2OH\longrightarrow RNHC^{+}{}^{+}OOC^{+}H_2-R' \tag{22.110}$$

基团	异氰酸酯基	羟基	氨基甲酸酯基
初始浓度	b_0	a_0	x_0
t 时刻浓度	b	a	x
反应终止	b_∞	a_∞	x_∞

^{13}C NMR 方法定量跟踪端羟基聚合物与异氰酸酯反应，可以观察到四种反应特征峰，异氰酸酯基(—$NC^{+}{}^{+}O$，δ121.0)和羟基(—$C^{+}H_2OH$，δC^{+}61.0)将发生反应，生成氨

基甲酸酯基(—$NHC^{+\,+}OOC^{+}H_2$—,$\delta C^{+\,+}$ 156.0, δC^{+} 63.4). 反应过程中 δ61.0 和 δ121.0 处两组峰随反应时间逐步减弱,而出现两个新峰 δ63.4 和 δ156.0(峰面积),且 δ63.4 峰强度逐渐加强,δ156.0 峰面积增加,如图 22.12 所示.

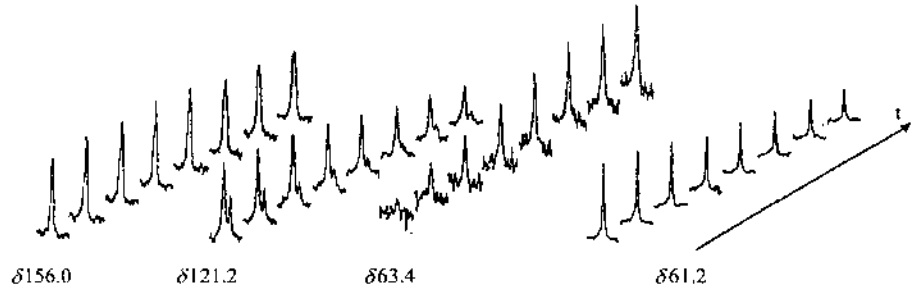


图 22.12 端羟基聚合物与异氰酸酯固化反应过程^{13}C NMR 谱峰强度变化

在定量 NMR 实验中,共振吸收峰面积与相应基团的摩尔浓度成正比. 由于异氰酸酯基在反应过程中可能参与多种反应而消耗,因此用该基团浓度变化计算反应动力学参数,可能带来较大误差. 实验中应选择适宜浓度,累加时间不宜过长. 数据处理采用相对峰面积进行计算,消除反应过程中黏度和分子量增加对峰面积的影响. 在固化体系中,任何时刻羟基的浓度与氨基甲酸酯的浓度之和应等于羟基的初始浓度,所以,反应过程中羟基的相对浓度 a_r 为

$$a_r = \frac{S_{C^{+\,+}}}{S_{C^{+}} + S_{C^{+\,+}}} \tag{22.111}$$

而生成物中氨基甲酸酯基的相对浓度 x_r 为

$$x_r = \frac{S_{C^{+\,+}}}{S_{C^{+}} + S_{C^{+\,+}}} \tag{22.112}$$

式中,$S_{C^{+}}$ 和 $S_{C^{+\,+}}$ 分别表示羟基碳和氨基甲酸酯基碳的共振吸收峰面积. 众所周知,无论是质子还是碳谱中峰面积或峰强度都是相对量,实验中要转化为绝对量. 本体系可用羟基初始浓度进行转换,即有

$$a = a_0 d_r, \quad x = a_0 x_r$$

由反应时间 t 测得一组数据,且由 a 和 x 随时间的变化过程,写出固化动力学方程. 假定体系符合一级反应,其反应速度方程为

$$\frac{dx}{dt} = k'(a_0 - x)(b_0 - x) \tag{22.113}$$

由初始浓度不同,对上式作定积分后可得

$$\frac{1}{a_0 - b_0} \ln \frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)} = k't + \xi \tag{22.114}$$

以 $\frac{1}{a_0 - b_0} \ln \frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)}$ 对 t 作图应呈线性关系. 如图 22.11 所示,该反应符合二级反应

方程.由直线斜率求出不同反应温度下的二级反应速度常数 k(见表 22.7).

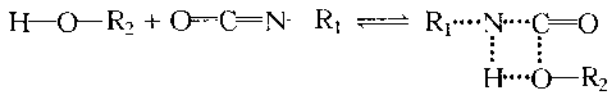
表 22.7 二级反应速度常数 k

T/K	308	313	323
k/10^3L·mol^{-1} h^{-1}	31.39	58.26	198.73

由 Arrhenius 公式 $K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ 可知,将 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,由直线的斜率计算反应活化能,在 DBTDL 或 TPB 催化剂作用下,反应活化能在 10^2 kJ·mol^{-1}范围.当然在催化体系中,催化剂对反应过程影响较大,读者可参看相关文献.

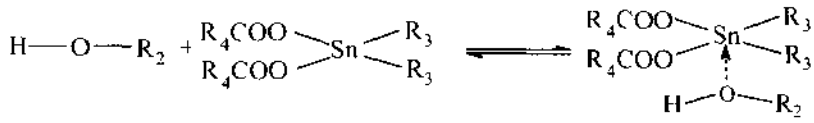
3.催化固化反应机理

高分子溶液固化反应,体系具有相容性特征.固化剂与端官能团高聚物之间有较强的相互作用,有时以络合态形式存在于体系中,构成络合平衡态,如异氰酸酯基之间相互作用.



在高分子反应体系中,该络合物是相对稳定的平衡态,这是由于高分子具有体积排斥作用,且分子链相互缠结,自运动能力和反应活性较差,无催化剂存在时,可以形成自由态和络合态相互平衡体系.

当体系中有催化剂存在时,溶液相互作用被破坏,形成新的过渡态.如:



催化剂中金属离子具有空轨道,而羟基氧中孤对电子与金属离子结合,形成配位络合态,降低了羟基氧的电子云密度,使端羟基高聚物具有活泼质子,易与体系中其他质子发生化学交换,导致 NMR 谱线增宽减弱,如图 22.13 所示.

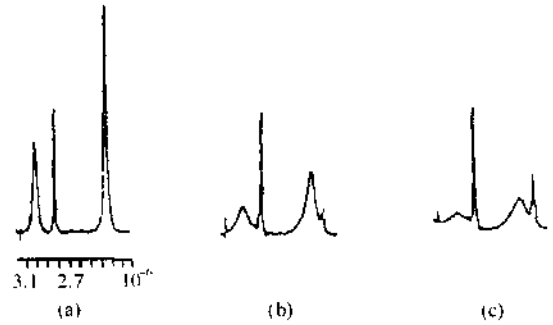


图 22.13 催化剂对端羟 PEG ^{1}H NMR 羟基质子峰的影响(CCl_4)
(a)无催化剂; (b)[M]=0.001mol·L^{-1}; (c)[M]=0.002mol·L^{-1}

图 22.13 中 δ3.0 和 δ2.4 质子信号分别归属于缔合态和自由态的羟基质子共振吸收峰.而固化剂异氰酸酯也极易与催化剂中心离子络合,生成配位络合物.因此,金属催化剂首先破坏固化剂与端羟基高聚物之间的给合平衡态,使之参与催化反应,其反应机理可能为三元过渡催化过程.

应当指出,固化剂与反应物之间生成缔合物不利于固化过程,如图 22.14 所示,络合态异氰酸酯的反应速度慢于自由态异氰酸酯.在另一方面,固化剂与反

应物相互作用随体系浓度增大而变强，且固化反应速率降低，不利于反应的进行.因此，考虑用混合催化剂，使固化反应完全.

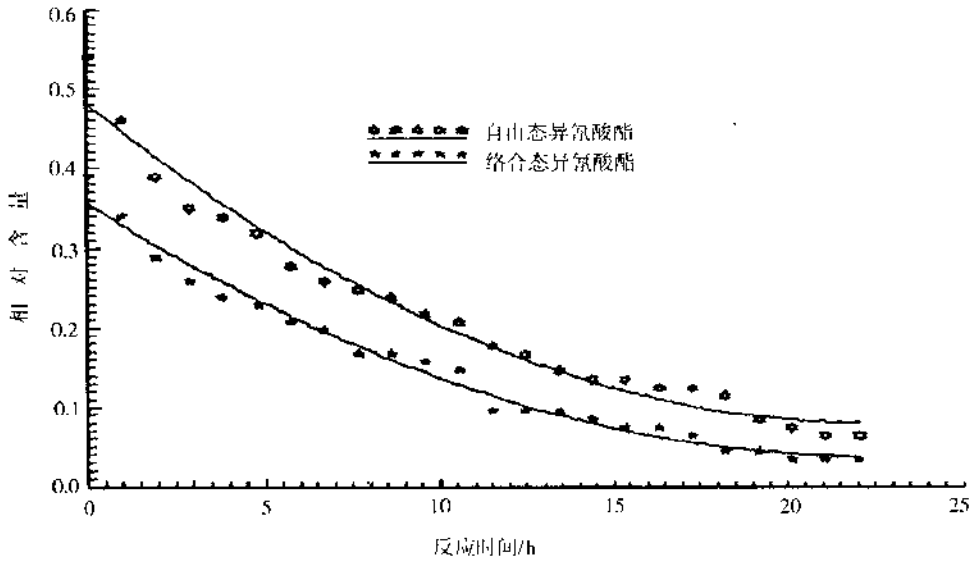


图 22.14 异氰酸酯反应体系中自由态和络合态消耗速度
(T=35℃，[NCO]=3.06mol·L^{-1}，[OH]=2.55mol·L^{-1})

§22.3 聚合物的构象、数均分子量、相容性和界面

§22.3.1 聚合物的构象

核磁共振波谱是研究聚合物构象的最佳方法之一.已知在溶液中不断运动着的聚合物分子，它的每个化学键总是择优选择几个最可几的状态：t、g、g'等.链构象对于^{13}C NMR化学位移的贡献是应用半经验方法研究聚合物立体规整性的主要内容.

对于本体状态的可溶性聚合物或是难溶聚合物的构象，只有借助于固体高分辨NMR技术才能进行研究.固体高分辨NMR方法可以提供难溶聚合物以及可溶性聚合物在本体状态下的链构象信息.这些信息对于深刻理解本体聚合物的物理行为有着重要的价值.

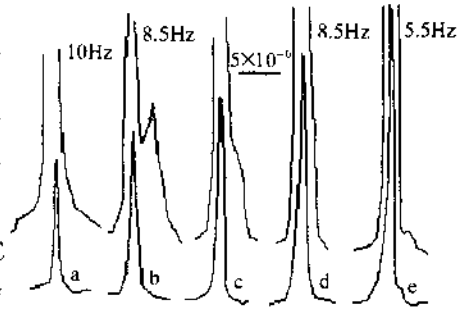


图 22.15 聚乙烯固体高分辨^{13}C NMR谱

图22.15是5个聚乙烯试样的固体高分辨^{13}C NMR谱图.从左至右分别是支化低密度聚乙烯(a)、高分子量($>10^6$)线形聚乙烯(b)、中压下熔体结晶聚乙烯(c)、高压下熔体结晶聚乙烯(d)、挤出的高度取向聚乙烯(e).标示在各谱峰右上方的数值是它们的半高宽(Hz).聚乙烯的固体谱不同于它的溶液谱.分辨率较低，只有一个主峰，不能提供分子链结构微细部分的信息.但是在适当的试样和实验条件下，聚乙烯固体高分辨图谱中主峰的高场方向还会

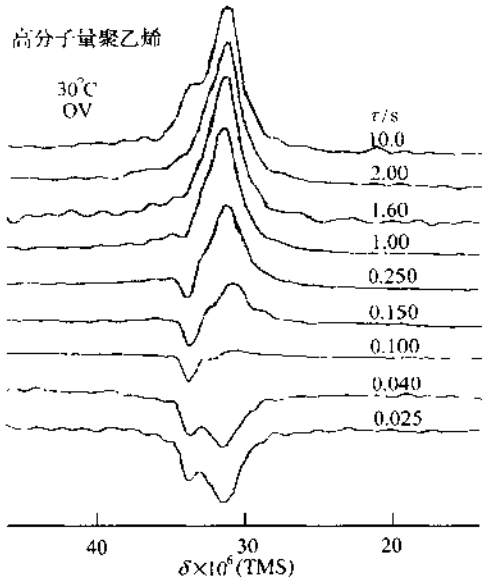


图 22.16 聚乙烯(B)多脉冲实验图谱

展示出一个峰肩或是完整的谱峰来，例如试样(b)．其主峰化学位移 δ 34.1，右侧峰化学位移 δ31.7．

应用固体谱的多脉冲实验技术可以作深入的考察．图 22.16 是试样(b)多脉冲实验图谱．脉冲序列为$(180°-\tau-90°-10'')_x$．当参量 τ 从 0.025s 变到 10.0s 时，与图 22.15 相比主峰与右侧峰都发生了很大的变化．其一，两者相位都倒转 180°；其二，主峰强度变小，而右侧峰强度增大．这些现象不难通过讨论 NMR 实验的物理过程得到解释．在 NMR 实验中，实验分子各部分的相关核都受到激发，吸收能量跃迁到较高的能级．接下来跟环境交换能量，通过弛豫回到基态，如此反复进行．但是在这个实验中试样的不同部分会有不同的反应．弛豫快的部分(T_1 小)很快复原，能给出较强的信号．而弛豫慢的部分(T_1 大)则不能得到充分的恢复，给出的信号很弱．已知聚乙烯晶区部分的 T_1 在 10^3s 量级，而非晶部分的 T_1 在 10^{-2}s 量级，因此，在上述同一个多脉冲实验中，聚乙烯晶区部分难以充分弛豫，给出信号较弱．而它的非晶部分则是得到了充分的弛豫，给出了较强的信号．这就说明了同一个聚乙烯的不同部分在多脉冲实验中何以有截然相反的表现．从上述讨论可以判断在图 22.15 中所有主峰都是聚乙烯晶区的贡献，而右侧峰或峰肩等等则是它的非晶部分的贡献．

我们取前面的实验数据，聚乙烯反式构象的化学位移为 δ34.1、聚乙烯非晶部分的化学位移为 δ31.7．取 300K 下聚乙烯旁式构象的发生概率为 0.37，推算得聚乙烯旁式构象的化学位移为 δ27.62．而 Earl 和 Vander Hart 通过液体高分辨 NMR 实验测得环己烯(聚乙烯旁式构象的模型化合物)的化学位移是 δ27.84±0.10，正十七烷($C_{17}H_{36}$)5－13 亚甲基碳的平均化学位移是 δ30.96±0.10，非晶聚乙烯的化学位移为 δ32.00±0.65．通过固体高分辨 NMR 实验测得聚乙烯晶区部分(反式构象)的化学位移为 δ34.36±0.55．两组数据在实验的误差范围内彼此是一致的．

表 22.8 给出了全同与间同聚丙烯 ^{13}C NMR 固体谱和溶液谱的实验数据．溶液谱数据来自无规聚丙烯试样．实验温度对数据稍有影响，但并不妨碍对构象问题的讨论．

表 22.8 全同与间同聚丙烯的化学位移 $(\delta\times10^6)$

试样	甲基		亚甲基		次甲基	
	固体谱	溶液谱	固体谱	溶液谱	固体谱	溶液谱
全同聚丙烯	22.5	21.58	44.5	45.54	26.5	27.86
间同聚丙烯	21.0	19.90	39.6，48.3	46.14	26.8	27.45

由表 22.8 可以看到全同聚丙烯固体谱谱峰和溶液谱谱峰是按甲基、亚甲基和次甲基

顺序一一对应的.间同聚丙烯在甲基和次甲基的固体谱和溶液谱之间也是如此.值得注意的是间同聚丙烯的亚甲基,它在溶液谱中是一个峰,而在固体谱中却显现出两个峰.图22.17是间同聚丙烯粉末的^{13}C NMR谱.从低场到高场分别是亚甲基峰(δ48.3和δ39.6)、次甲基峰(δ26.8)、甲基峰(δ21.0).显而易见,它告诉人们间同聚丙烯的亚甲基在溶液中只是以一种构象存在,而在本体则是存在于两种构象中.如何来解释上述实验现象呢?利用分子模型进行各种排列,以及作间同聚丙烯分子的构象分析,可以得到间同聚丙烯的(4/1)螺旋结构.在这种螺旋结构中分子链具有$(T_2G_2)_2$构象.

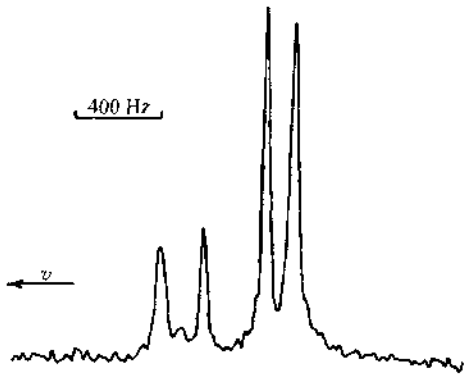


图22.17 间同聚丙烯固体^{13}C NMR谱

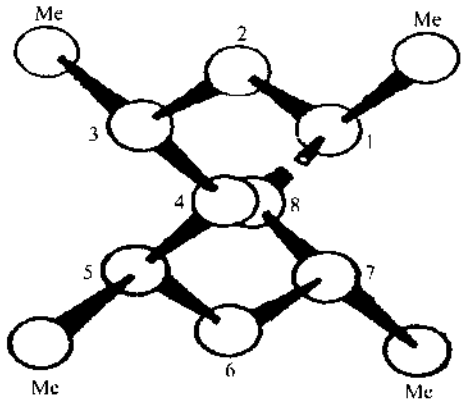


图22.18 间同聚丙烯(4/1)螺旋结构投影图

图22.18是间同聚丙烯(4/1)螺旋结构沿螺旋轴方向的投影.整个分子链沿轴向呈右手螺旋盘旋,各甲基沿径向向外伸展,各次甲基(1, 3, 5, 7)沿径向与甲基相连.从投影图来看,甲基和次甲基分别处在自己的圆柱面上,各自有相同的构象状态,而亚甲基却不是这样.亚甲基(2, 6)与甲基和次甲基相似,也处在自己的圆柱面上,亚甲基(4, 8)则处在螺旋轴心上.从分子内相互作用的观点来看,亚甲基(2, 6)处在两个反式构象之间,没有受到相隔三个化学键的次甲基的屏蔽作用.亚甲基(4, 8)处在两个旁式构象之间,直接受到相隔三个化学键的两个次甲基的屏蔽作用.由于分子内相互作用的这种差异导致谱峰分裂,前者的谱峰出现在低场,后者受到屏蔽作用谱峰移向高场.当间同聚丙烯分子在溶液中作内旋转运动时,上述分立的状态被平均化了.它的亚甲基只能显示出一种统计平均的状态.这种状态在溶液谱上表现为单一的谱峰.

与间同聚丙烯相对应,全同聚丙烯具有(3/1)螺旋结构.它的分子链具有$(TG)_3$构象.其中亚甲基处在一个反式构象和一个旁式构象之间,只受到相隔三个化学键的一个次甲基的屏蔽作用.所以在固体谱上全同聚丙烯亚甲基的谱峰应出现在间同聚丙烯两个亚甲基谱峰之间(见表22.8).Natta, Corradini率先用X光衍射技术研究了全同聚丙烯和间同聚丙烯的结晶结构,分别指出二者分子链的(3/1)与(4/1)螺旋结构.

§22.3.2 聚合物的数均分子量

研究聚合物的数均分子量属于物质组成分析的范畴.应用NMR方法测定聚合物的数均分子量,实际是测量聚合物结构单元与端基的数量比.本质上与测定共聚物的共聚组

成没有什么区别.它们的数学分析方法是相同的,可以应用以下公式(详见附录二).

$$\omega_1=\frac{W_1}{W}=\frac{A_1(x_1k_{11}+x_2k_{21}+\cdots+x_ik_{i1}+\cdots)}{x_1M_1+x_2M_2+\cdots+x_iM_i+\cdots} \tag{22.115}$$

在聚合物的NMR谱中,已知谱峰位置表征结构单元的结构属性:原子、单元、序列.而谱峰强度则表征该原子、单元、序列的数量属性:数量比例、浓度、摩尔分数.

NMR理论认为,聚合物某结构单元(含端基)的谱峰强度与共振核的数量成正比.而共振核又标记化学同类核,因此NMR波谱技术可以用于聚合物结构的定量分析.据此,谱峰强度与被测量的原子之间有以下关系:

$$I_A=kN_A \tag{22.116}$$

式中,I_A为谱峰强度,N_A为被测量的原子数,k为共振吸收系数.对于^{1}H NMR,k是常数.对于^{13}C NMR,在满足脉冲间隔时间$t_s>5T_1$和消除NOE效应的条件时,k也是常数.推广而言,只要NMR实验保证磁化向量经历每一次激发与弛豫都能回到原始状态,就满足了定量分析的条件.

设有二元聚合物,其组成关系可以表示如下.

$$\omega_1=\frac{W_1}{W}=\frac{A_1(x_1k_{11}+x_2k_{21})}{x_1M_1+x_2M_2} \tag{22.117}$$

$$\omega_2=\frac{W_2}{W}=\frac{A_2(x_1k_{12}+x_2k_{22})}{x_1M_1+x_2M_2} \tag{22.118}$$

该聚合物的谱峰强度可以作如下表示.

$$I_1=k\frac{W_1}{A_1}=\frac{W(x_1k_{11}+x_2k_{21})}{x_1M_1+x_2M_2} \tag{22.119}$$

$$I_2=k\frac{W_2}{A_2}=\frac{W(x_1k_{12}+x_2k_{22})}{x_1M_1+x_2M_2} \tag{22.120}$$

取式(22.119)/式(22.120),经整理得:

$$x_1=\frac{I_2k_{21}-I_1k_{22}}{\{I_1(k_{12}-k_{22})-I_2(k_{11}-k_{21})\}} \tag{22.121}$$

已知:

$$x_2=1-x_1 \tag{22.122}$$

由此可得二元共聚物的组成,即摩尔分数.

若令:$\alpha=\frac{x_2}{x_1}$,则

$$M_n=M_1+\alpha M_2 \tag{22.123}$$

可得聚合物的数均分子量M_n.其中,M_1和M_2分别是端基与结构单元的摩尔量.

表22.9是应用^{13}C NMR测量丙烯酰胺-丙烯酸钠共聚物组成所得的分析数据.表中同时列出元素分析数据以资比较.

表22.9 丙烯酰胺-丙烯酸钠共聚物组成

试 样	^{13}C NMR	元素分析
AP-20-01	0.172	0.167
02	0.156	0.160
03	0.179	0.177
04	0.143	0.199
06	0.190	0.186
08	0.169	0.166
10	0.163	0.151
AT-430	0.341	0.319

§22.3.3 聚合物的相容性

两种聚合物通过熔融共混或溶液共混，可以得到高分子共混物．为要得到结构稳定性能优异的多组分高分子"复合"材料，研究聚合物之间的相容性是非常必要的．NMR 技术在聚合物相容性的研究中日益得到广泛的应用．

应用 NMR 技术研究聚合物相容性最初想法是，两个相容的聚合物，其共混物应该有一个共同的弛豫时间（自旋-晶格弛豫时间 T_1、自旋-自旋弛豫时间 T_2 和旋转坐标下的自旋-晶格弛豫时间 $T_{1\rho}$）．若二者不相容，则它们的共混物发生相分离应该有各自的弛豫时间（T_1，T_2 和 $T_{1\rho}$）．下面的实验证明了这一点．

图 22.19 是聚苯乙烯-聚甲基乙烯基醚（PS-PVME）共混物的自旋-晶格弛豫时间（^{1}H）-温度谱（T_1-T）曲线．图中给出了两个均聚物和三个共混物：PVME（○）、共混物（PVME/PS）：75/25（●）、50/50（□）、25/75（■），PS（▲）在 -200℃ 至 180℃ 温度范围内的 T_1-T 曲线．五个试样在广泛的温度范围内展示了单一的自旋-晶格弛豫时间，五条 T_1-T 曲线从 -200℃ 开始直到 140℃ 才交汇于一点．该点的 T_1 为 174ms．在 140℃ 至 180℃ 温度范围内 T_1-T 曲线由五条增至七条．其中，共混物 75/25 和 50/50 的 T_1-T 曲线各分为两条．向上延伸的 T_1-T 曲线（按 T_1 大小顺序）是共混物 75/25，PVME 和共混物 50/50．向下延伸的 T_1-T 曲线是共混物 25/75，PS，共混物 75/25 和共混物 50/50．其中，PS 和共混物 75/25 有些交叉．上面的实验结果说明，在 -200℃ 至 140℃ 广阔的温度范围内，任意比例的 PS-PVME 共混物都具有良好的相容性．在 140℃ 以上共混物 75/25 和 50/50 发生相分离，分为在组成上 PS 和 PVME 各占优势的两相．T_1-T 曲线向上者 PVME 占优势．T_1-T 曲线向下者 PS 占优势．

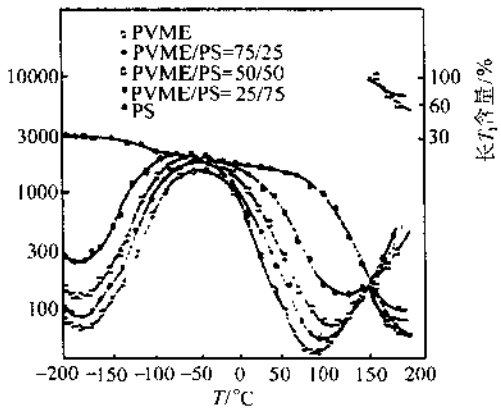


图 22.19 PS-PVME 共混物的 T_1-T 谱

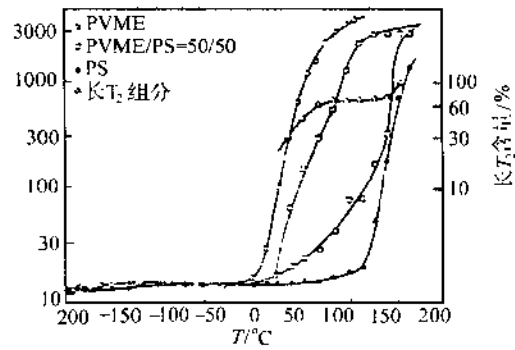


图 22.20 PS-PVME 共混物的 T_1-T 谱

图 22.20 是聚苯乙烯-聚甲基乙烯基醚（PS-PVME）共混物的自旋-自旋弛豫时间（^{1}H）-温度谱（T_2-T）曲线．图中给出了两个均聚物和共混物：PVME（○）、共混物（PVME/PS）：50/50（□）、PS（▲）在 -200℃ 至 180℃ 温度范围内的 T_1-T 曲线．在 -200℃ 至 -20℃ 相当大的温度范围内，三条 T_2-T 曲线几乎重叠在一起（T_2 约为 10μs），并在延伸到约 25℃ 的范围内各自展示了单一的自旋-自旋弛豫时间．从 25℃ 开始，共混物 50/50

的 T_2-T 曲线开始分成两条.共混物 50/50 的两条 T_2-T 曲线分别与 PVME 和 PS 的 T_2-T 曲线接近.直到接近 180℃ 两条 T_2-T 曲线才合二为一.结果表明,共混物 50/50 在 25－180℃之间发生了相分离.共混物 75/25 和共混物 25/75 的实验结果与此相似.

自旋-晶格弛豫时间 T_1 的实验数据表明 PS-PVME 共混物是高度相容的.而共混物的自旋-自旋弛豫时间 T_2 却指出这种相容性还没有达到分子水平(链段相混程度),在 25℃到 140℃之间,就 T_2 尺度而言 PS-PVME 共混物发生了微相分离.在 140℃以上共混物给出了两个 T_1 数据,这表明在热的作用下共混物因热诱导而产生相分离.

当核自旋体系在 NMR 实验中受干扰偏离平衡状态时,为共振核所拥有的过多的或缺少的能量在被分散到环境之前,将会在核自旋体系中保留一个远大于自旋-自旋弛豫时间 T_2 的一段时间.这个物理现象直接来自本体聚合物中 $T_1 \gg T_2$ 这样一个事实.在这段时间中通过能量守恒的 flip-flop 自旋转移,实现核自旋的能量在近邻核直接传递,这就是自旋扩散.自旋扩散提供了一个在几十个纳米的距离上观察能量传递的机会.自旋扩散类似于核自旋体系中的热传导,但它并不表示存在着核的质量传输.

在聚合物的某些区域中,由于分子运动特别容易把能量传输给环境.例如在半晶聚合物中,我们希望观察的部分与环境之间只有微弱的偶合不容易观测.而另一部分则显示了有利弛豫的分子运动,它们与环境有着紧密的联系.在这种情况下,利用核自旋体系内部易子运动的部分,通过自旋扩散转移体系的能量,实现核自旋体系中被观测部分共振核的全部或部分参与弛豫.由于这个原因,自旋扩散影响自旋-晶格弛豫时间 T_1 和旋转坐标中的自旋-自旋弛豫时间 $T_{1\rho}$.已有研究表明,自旋扩散能够为聚合物共混体系提供有关相容性程度或不均匀性尺度的定量信息.

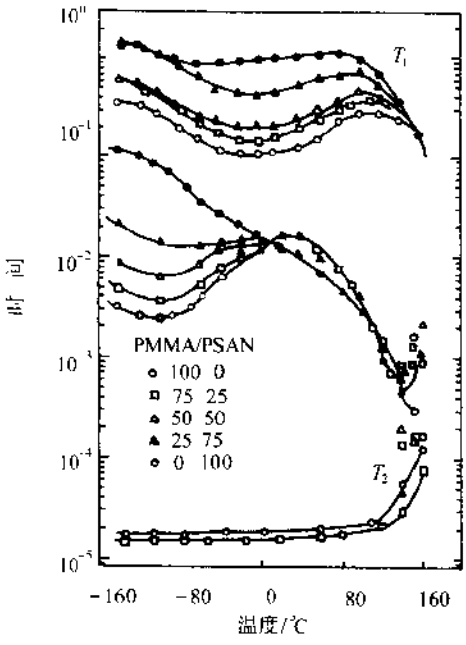


图 22.21 SAN-PMMA 共混物的 T_1, $T_{1\rho}$ 和 T_2 的温度谱

图 22.21 是 SAN-PMMA 共混物的 T_1, $T_{1\rho}$和 T_2 的温度谱.图中给出了两个均聚物和三个共混物: PMMA(○)、共混物(PMMA/SAN): 75/25(□)、50/50 (△)、25/75(▲),SAN(●)在－160℃至 160℃温度范围内的弛豫时间-温度曲线.各条 T_2-T 曲线敛集在一起,其值在 10～100μs 左右,不反映共混物和组分聚合物的特点.而 T_1-T 曲线的最小值对应温度为 0℃, $T_{1\rho}$-T 曲线的最小值对应温度为－100℃.它们分别与 PMMA 中 α-甲基的运动相联系.

在测定 T_1 和 $T_{1\rho}$时,观察核自旋体系磁化向量的指数衰减,发现在共混物两组分之间通过自旋扩散有着强烈的相互作用.其中,α-甲基的运动导致各组分聚合物中别的质子参予弛豫.这种情况可以用一简单的动力学模型加以描述.

$$\frac{dM_T}{dt} = k_1^{\circ} M_m + k_2^{\circ} M_\phi \quad (22.124)$$

公式(22.124)表示共混体系中总的质子弛豫速

率、即总质子的磁化向量(M_T)的时间变化率等于 α-甲基质子的弛豫和苯基质子的弛豫之和. k_1°和 k_2°分别是 α-甲基质子和苯基质子的弛豫速率常数. M_m 和 M_ϕ 分别是 α-甲基质了和苯基质子的磁化向量.

公式考虑了可能的苯基质子运动的贡献. 在假设存在有共同自旋温度的基础上导出式(22.125)

$$(7.1+\omega_1)k=\omega_1(3k_1^{\circ}-3.5k_2^{\circ})+3.5k_2^{\circ} \tag{22.125}$$

式中,ω_1 是聚甲基丙烯酸甲酯在共混物中的质量分数. k 是由实验观察到的自旋晶格弛豫速率 T_1^{-1} 或 $T_{1\rho}^{-1}$.

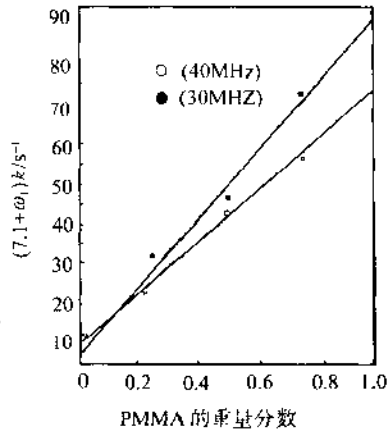


图 22.22 SAN-PMMA 共混物的 T_1 温度谱 $(7.1+\omega_1)k$ 对 ω_1 曲线 ($k=T_1^{-1}$,温度 0℃)

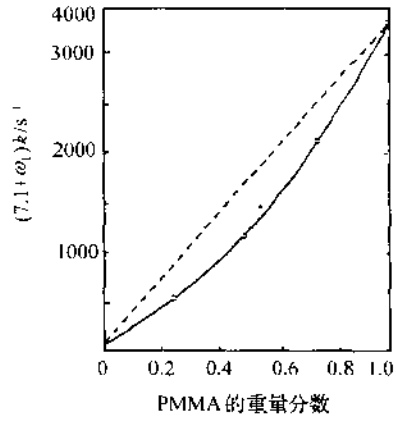


图 22.23 SAN-PMMA 共混物的 $T_{1\rho}$温度谱 $(7.1+\omega_1)k$ 对 ω_1 曲线 ($k=T_{1\rho}^{-1}$,温度 -100℃)

图 22.22,图 22.23 分别表示利用 SAN-PMMA 共混物的 T_1-T 曲线和 $T_{1\rho}$-T 曲线经过式(22.125)处理得到的结果. 如果自旋扩散可以通过 α-甲基质子和苯基质子两种方式使全部质子参予弛豫,而又不作为消除自旋扩散的速率控制步骤,则质子弛豫速率函数 $(7.1+\omega_1)k$ 与聚甲基丙烯酸甲酯的质量分数 ω_1 之间应该保持线性关系. 图 22.22 考察了分别在 30MHz 和 40 MHz 的磁场条件下得到的 T_1 数据. 来自 30MHz 磁场中的数据线性较好,来自 40 MHz 磁场中的数据略为分散. 按照自旋扩散理论,以速率控制步骤消除自旋扩散为条件,计算扩散径迹长度的公式为:

$$L=\left(6\frac{D}{k}\right)^{\frac{1}{2}}=(6Dt)^{\frac{1}{2}} \tag{22.126}$$

式中,D 为扩散系数,t 取为 T_1 或 $T_{1\rho}$. 若 t 为 0.5s,D 为 $10^{-12}cm^2s^{-1}$,则 $L=17$ nm. 这说明,如果共混体系中组分聚合物发生集聚,则基于 T_1 的数据它们的线性尺度将小于 17 nm.

图 22.23 给出了在射频场为 9.4T 得到的 $T_{1\rho}$数据. 图中质子弛豫速率函数 $(7.1+\omega_1)k$并不随聚甲基丙烯酸甲酯的质量分数 ω_1 作线性变化. 实验观察的共混物弛豫速率常数 k 小于强偶合自旋体系. 在这种情况下,为消除自旋扩散,作为速率控制步骤所要求的最小扩散径迹长度为 1.7 nm. 曾经用介电松弛方法和量热学方法研究过 PSAN

－PMMA 共混体系，业已证明组分聚合物之间有着良好的相容性．现有核磁共振动力学研究的结果表明，该共混体系在 2～15 nm 的尺度上存在着微观不均匀性．

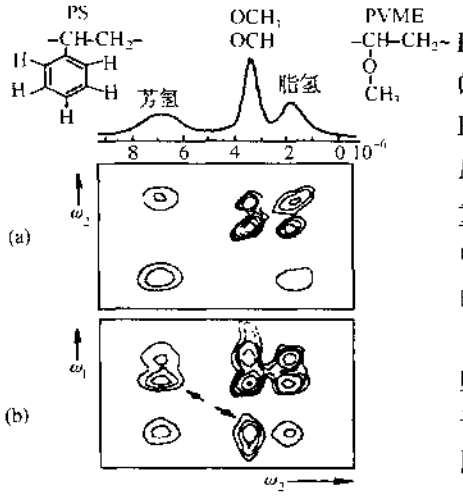


图 22.24 PS-PVME 共混物的二维质子自旋扩散谱

图 22.24 是聚苯乙烯－聚甲基乙烯基醚(PS-PVME)共混物的二维质子自旋扩散谱．实验采用的 MREV-8 脉冲序列请参阅文献[45]．共混组分 PS 的 M_n 为 2.79×10^5，$M_w/M_n=2.5$；PVME 的 M_n 为 5.35×10^4，$M_w/M_n=2.0$．分别以 2.5% 的重量共溶于氯仿或甲苯中．然后在 －60℃ 的石油醚中共沉淀．沉淀过滤后干燥 48h．共混物中结构单元的摩尔比[PS]/[PVME]为 0.61．

图的上方是共混物的一维质子谱．其中谱峰的归属是：PS 芳基质子 $\delta6.9$(a)；PVME 烷氧基质子 $\delta3.5$(b)；PS 与 PVME 的脂肪烃质子 $\delta1.9$(c)．图 22.24(a)，(b)分别是由 PS-PVME 共混物的氯仿与甲苯溶液制样的实验图谱．在图 22.24(a)中除对角线的谱峰分别与 a，b，c 峰相对应外，还有 ac 交叉峰和 bc 交叉峰．但是这不能作为共混组分结构单元之间发生自旋扩散的证明．因为共混组分对 c 峰都有贡献，ac 交叉峰只能认为是 PS 分子内的自旋扩散，bc 交叉峰只能认为是 PVME 分子内的自旋扩散．在图 22.24(b)中就多了 ab 交叉峰．它证明在 PS 与 PVME 的质子之间实现了自旋扩散．已知交叉峰强度取决于质子的偶极相互作用($\propto r_{ij}^{-6}$)．而有效相关时间确定为 NMR 技术所能探知的质子间距离的大小．对共混物来说相关时间在 0.1～0.2ns．核间距大于 0.4nm 时，交叉峰太弱很难看到．上述实验结果表明，对相容性很好的 PS-PVME 共混物来说共混工艺也是很重要的．在甲苯中共混 PS-PVME 共混物达到了分子相容的水平，两种大分子紧密地交织在一起．而在氯仿中共混 PS-PVME 共混物的相容性要差一些，存在有一定程度的微观不均一性．

§22.3.4 聚合物的界面

从物理学的角度出发，聚合物的界面(interface)可分为：(1)结晶聚合物的晶相和非晶相间界面——中间层(interphase)；(2)聚合物共混体系中不同聚合物相间的界面；(3)嵌段和接枝共聚物中微相分离界面；(4)聚合物和其他物质之间的界面等．提出聚合物的界面，并从实验上予以证实，使人们把聚合物聚集态结构的相关理论从“两相模型”发展到“三相模型”．

聚乙烯是结晶聚合物．由宽线 ^{1}H NMR 谱发现，熔融结晶的聚乙烯一般由三个区域组成：晶区(分子链取向垂直于片层)、过渡界面区(分子链的运动受到了限制)和非晶区(分子链的运动类似于各向同性的液体)．Kitamaru 等运用固体高分辨 ^{13}C NMR 技术考察熔融结晶聚乙烯确认，在 $\delta33.0$ 和 $\delta34.4$ 处的两个结晶峰分别归属于正交晶系和单斜晶系．在 $\delta31.0$ 和 $\delta31.3$ 处的两个非晶峰分别归属于非晶相和结晶-非晶界面．Kimura 等采用交叉极化技术进行实验，对磁化向量进行拟合，求得未取向聚乙烯晶区的质子自旋扩

散相关系数 D 和自旋-晶格弛豫时间 T_1 分别为 $6\times10^{-12}cm^2\cdot s^{-1}$ 和 4.0s，中间层的质子自旋扩散相关系数D和自旋-晶格弛豫时间 T_1 分别为 $6\times10^{-12}cm^2\cdot s^{-1}$ 和0.4s，非晶区的质子自旋扩散相关系数 D 和自旋-晶格弛豫时间 T_1 分别为 $2.5\times10^{-12}cm^2\cdot s^{-1}$ 和0.13s.

§22.3.5 附录二：聚合物组成分析计算公式数学推导

设有一试样重 W，含有 n 种分子和 m 种原子，故有

$$W = n_1M_1 + n_2M_2 + \cdots + n_iM_i + \cdots = \sum n_iM_i \tag{22.127}$$

$$W = m_1A_1 + m_2A_2 + \cdots + m_jA_j + \cdots = \sum m_jA_j \tag{22.128}$$

其中，M_i 为 i 分子的分子量，A_j 为 j 原子的原子量．并且，

$$M_i = \sum_{kij} A_j \qquad m_j = \sum n_ik_{ij} \qquad N = \sum n_i$$

所以 $$W_1 = m_1A_1 = A_1(n_1k_{11} + n_2k_{21} + \cdots + n_ik_{i1} + \cdots) \tag{22.129}$$

令式(22.129)/式(22.127) 则有：

$$\omega_1 = \frac{W_1}{W} = \frac{A_1(n_1k_{11} + n_2k_{21} + \cdots + n_ik_{i1} + \cdots)}{n_1M_1 + n_2M_2 + \cdots + n_iM_i + \cdots} \tag{22.130}$$

令式(22.128)右端分子分母同除以 N，则有：

$$\omega_1 = \frac{W_1}{W} = \frac{A_1(x_1k_{11} + x_2k_{21} + \cdots + x_ik_{i1} + \cdots)}{x_1M_1 + x_2M_2 + \cdots + x_iM_i + \cdots} \tag{22.131}$$

移项，并令 $\alpha_1 = \frac{\omega_1}{A_1}$，则有：

$$\alpha_1(x_1M_1 + x_2M_2 + \cdots + x_iM_i + \cdots) = (x_1k_{11} + x_2k_{21} + \cdots + x_ik_{i1} + \cdots) \tag{22.132}$$

整理上式，得到：

$$(\alpha_1M_1 - k_{11})x_1 + (\alpha_1M_2 - k_{21})x_2 + \cdots + (\alpha_1M_i - k_{i1})x_i + \cdots = 0 \tag{22.133}$$

其中，x_i 为摩尔分数，参数 α_j 为 j 原子重量分数与其原子量之比值．

已知 $x_n = 1 - x_1 - x_2 - \cdots - x_i - \cdots - x_{n-1}$，所以

$$\sum\{\alpha_1(M_i - M_n) - (k_{i1} - k_{n1})\}x_i = k_{n1} - \alpha_1M_n \quad (i = 1,2,\cdots, n-1) \tag{22.134}$$

对于 j 由 1 到 m，

$$\sum\sum\{\alpha_j(M_i - M_n) - (k_{ij} - k_{nj})\}x_i = \sum(k_{nj} - \alpha_jM_n) \tag{22.135}$$

$$(i = 1,2,\cdots, n-1; j = 1,2,\cdots, m)$$

$$A_{m,n-1}\cdot X_{n-1} = B_m \tag{22.136}$$

其中，$a_{ij} = \alpha_j(M_i - M_n) - (k_{ij} - k_{nj})$；$b_j = k_{nj} - \alpha_jM_n$．

式(22.136)是一个线性方程组．当 $m \leqslant n-1$ 时方程组可解；当 $m > n-1$ 时方程组不可解．

§22.4 ^{2}H NMR在研究聚合物分子运动中的应用

§22.4.1 引言

聚合物物理科学的基本问题之一是结构与性能之间的关系.迄今为止,人们所知道聚合物的结构是指组成聚合物的原子、分子在外场(四维时空)中的排列与分布.而聚合物的性能则是组成聚合物的原子、分子对外场作用的反应.广义而言,任何物质总是处在运动中.在这个意义上讲聚合物分子的热运动是绝对的.聚合物分子在外场声、光(辐射)、电、磁、热、机械(力)的作用下,发生平移、振动与转动.本体聚合物的松弛与转变,就表现出各种声、光(辐射)、电、磁、热、力学性能来.可见聚合物分子运动是联系其结构性能的桥梁.进而言之,如果我们能够得到有关聚合物分子运动类型(type)和时标(timescale)的知识,我们就能够深刻理解并把握聚合物结构性能关系.

然而,在NMR技术问世并得到长足发展之前,能够得到聚合物分子运动机理的实验方法少得可怜.以往人们曾应用力学、热学和介电方法等对聚合物的松弛与转变进行了大量的研究,得到了许多有用的知识.但那时只能宏观地,间接地去探索和认识聚合物分子运动和运动机理.还不具备在分子水平上从事研究聚合物分子运动的客观条件.

当初人们用质子宽线NMR数据来研究本体聚合物,但是要得到定量的研究结果是很难的.近二三十年得益于计算机技术的发展和NMR脉冲序列的开拓,NMR技术得到了突飞猛进的发展.尤其是交叉极化、魔角旋转、大功率去偶等脉冲序列的开发大幅度地提高了NMR的分辨率.同时还相应地增强了稀核(如^{13}C)的灵敏度.运用这些技术,诸如由于化学位移各向异性而核屏蔽张量很强的NMR固体谱也可以获得.原则上分析这些NMR固体谱可以产生有关聚合物分子旋转运动的定量信息.实际上在这一方面可以列举的实验数是相当有限的.原因来自聚合物本身.已知绝大多数聚合物都是碳氢的脂肪族长链化合物,而在聚合物的脂肪链中,通常碳(^{13}C)与氢(^{1}H)的核屏蔽各向异性都特别小,更何况屏蔽张量不是呈轴对称的,因此这样的实验难做,数据难以分析.

幸运的是有那么一个核,它特别适合于研究聚合物的分子运动.它就是氘核(^{2}H),质子氢核(^{1}H)的同位素.过去20年^{2}H NMR的理论和技术都得到了很好的发展,用它来研究聚合物的分子运动取得了很大的成功.

§22.4.2 ^{2}H NMR的原理和技术

氘(^{2}H)核自旋为1.与外磁场的Zeeman作用导致能级一分为三:+1,0和-1.在射频场的作用下发生能级之间的跃迁,使^{2}H NMR实验得以进行.在部分氘代或全部氘代的聚合物体系中,其相互作用可以用下式表示.

$$H_{\text{total}} = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{quadrupolar}} + H_{\text{dipolar}} + H_{\text{CSA}} \tag{22.137}$$

由于氘的核电荷非球形分布,除去偶极矩它还具有电四极矩.其电四极矩与电场梯度张量(FGT)的相互作用$H_{\text{quadrupolar}}$(250kHz)远远超过式(22.137)中的后两项H_{dipolar}(10kHz)和H_{CSA}(0.5kHz),仅次于Zeeman项H_{Zeeman}(55MHz).据此可知固体氘谱完全由电四极矩项决定.两个跃迁的NMR频率给在式(22.138)中.

$$\omega = \omega_0 \pm \delta(3\cos^2\theta - 1 - \eta\sin^2\theta\cos^2\phi) \tag{22.138}$$

其中，ω_0 是 Zeeman 频率，$\delta = 3e^2qQ/8h$，而 e^2qQ/h 是四极偶合常数，η 是不对称参数. 当 $\eta = 0$ 时，它表示电场梯度张量(FGT)是对称的，而且 FGT 张量的主轴方向和 C—D 键的方向一致. 极角 θ 和 ϕ 又规定了磁场 B_0 相对于 FGT 张量的主轴系统的取向. 这时式(22.138)简化为：

$$\omega = \omega_0 \pm \delta(3\cos^2\theta - 1) \tag{22.139}$$

式(22.139)表示氘谱线频率完全由极角 θ 决定. 为了理解氘谱与分子运动的关系，我们首先考虑一个静止的或不受分子运动干扰的聚合物体系. 这样一个单晶或取向系统绕磁场旋转，通过^{2}H NMR 实验就可以得到相应的氘谱来. 此外，利用式(22.139)还可以定量地计算这些静止系统，如僵硬固体、各向同性粉末等的氘谱，如图 22.25 所示. 图 22.25(a)对应僵硬固体，电场梯度张量 FGT 呈轴对称分布($\eta = 0$). 根据式(22.139)氘谱中线形表示两个左右对称的跃迁. 图 22.25(b)对应各向同性粉末，通过计算得到氘谱的粉末线形，即著名的 Pake 谱，是应用 FT 技术得到的吸收线形. 图 22.25(a)和图 22.25(b)近似一样的结果说明在一个静止的或不受分子运动干扰的聚合物体系中，僵硬固体和各向同性粉末具有近似一样的物理状态. 图 22.25(c)是它们通过宽线 NMR 得到的一阶导数谱线.

在实际情况下分子运动不能回避，分子运动将改变^{2}H NMR 线形，我们正是希望从氘谱中找寻分子运动的蛛丝马迹. 用静态的谱宽 δ 的倒数 $1/\delta$ 定义一个时标，站在这个尺度上一个快速的运动，其相关时间 $\tau_c < 10^{-7}$s，它达到了快速交换运动的极限. 运动导致

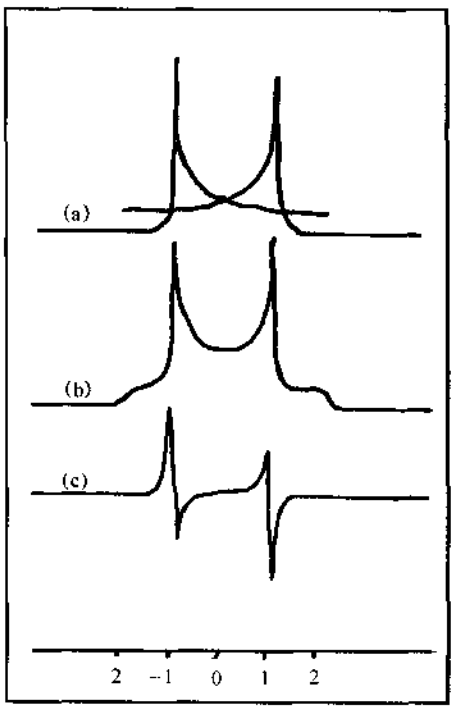


图 22.25 物质在静态下的^{2}H NMR 理论谱线

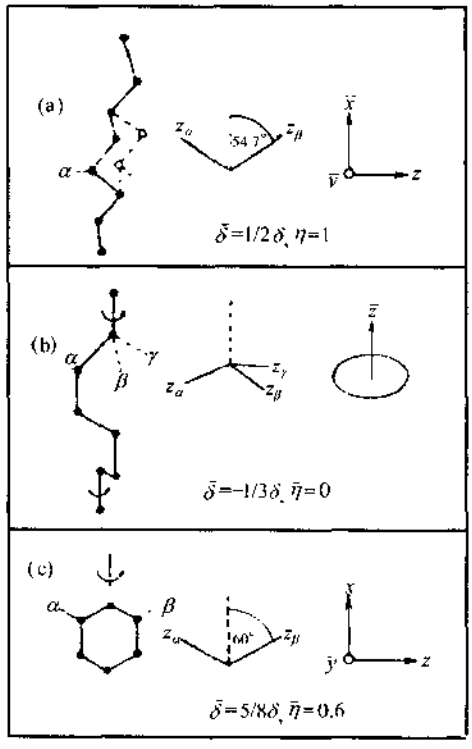


图 22.26 聚合物分子运动的三种模式、平均电场梯度张量和不对称参量

四极偶合作用的部分平均化：

$$\omega = \omega_0 \pm \delta(3\cos^2\nu - 1 - \eta\sin^2\nu\cos^2\chi) \tag{22.140}$$

其中，各物理量是平均电场梯度张量 FGT 的相关物理量．δ 是四极偶合常数，η 是不对称参数．极角 ν 和 χ 规定了磁场 B_0 相对于平均 FGT 张量的主轴系统的取向．值得注意的是，即使 $\eta=0$，而 η 的平均值 η 会偏离 0($\eta\neq0$)．

在图 22.26 中提供了聚合物分子链中三种常见而又简单的运动模式，它们分别是：图 22.26(a)三键的扭动(kink-3-bond motion)．图 22.26(b)五键的曲柄转动(crankshaft-5-bond motion)和图 22.26(c)苯环的 180°跳跃(180°jump of phenyl ring)．这些快速交换运动分别包含了 2 个，3 个和 2 个 C—D 键彼此间的交换．相应的平均不对称参量 η 等于 1，0 和 0.6．将有关数据带入式(22.140)就可以计算出三种运动的氘谱线形来，如图 22.27 所示．

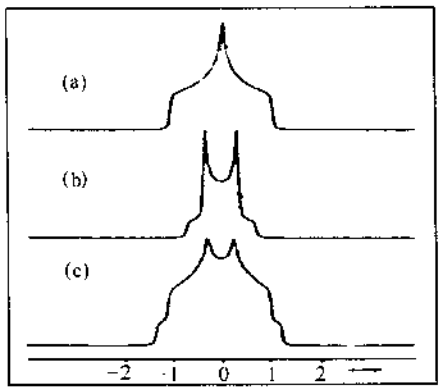


图 22.27　聚合物分子运动的三种^{2}H NMR 理论谱线

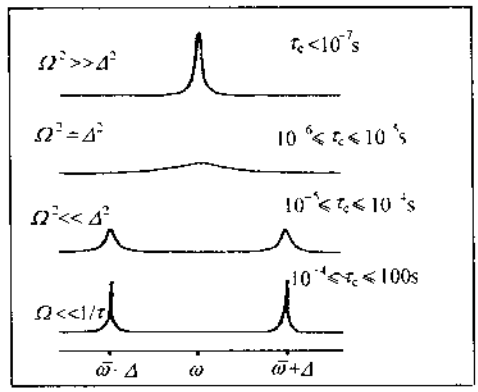


图 22.28　两个 NMR 频率 $\bar{\omega}\pm\Delta$ 之间交换运动的理论线形

实际测试的氘谱其线形比之上述三种典型要复杂得多．但只要考虑到平均的 δ 值和 η 值有一个分布，那么再复杂的氘谱总是可以分析的．前面的讨论限于快速交换运动．我们曾用 $1/\delta$ 定义了一个时标．这个快速交换运动其相关时间 $\tau_c < 10^{-7}$ s．实际上很多特别有趣的运动其相关时间处在 $10^{-4}\text{ s} > \tau_c > 10^{-7}$ s 的区间．在这种情况下，单个 NMR 的跃迁频率给出了两个峰值．类似于高分辨 NMR 图谱中的化学交换．图 22.28 介绍了氘谱线形与相关时间 τ_c 的关系．

为了便于展开讨论介绍三个重要的物理参数：静态谱的裂距 2Δ(d)、交换速率 Ω 和有效自旋-自旋弛豫时间 T_2^*．(a)在快速交换运动的情况下，$\Omega^2 \gg \Delta^2$．在氘谱中产生了一个洛仑兹(Lorentzian)线形谱峰．其半高宽为 $2/T_2^* + \Delta^2/\Omega$．而在超高速交换的情况下，$\Delta^2/\Omega \ll 2/T_2^*$．此时线形与交换速率无关，谱峰半高宽等于 $2/T_2^*$．$\tau_c < 10^{-7}$ s．(b)在适中速度交换运动的情况下，$\Omega^2 \approx \Delta^2$，谱峰信号强度弥散在 $\omega\pm\Delta$ 的整个频率范围内，$10^{-6}\text{ s} \leqslant \tau_c \leqslant 10^{-5}$ s．(c)在慢速交换运动的情况下，$\omega^2 \ll \Delta^2$，在氘谱上产生了两个对称的洛仑兹峰．分别位于 $\omega+\Delta$ 和 $\omega-\Delta$ 的频率位置上．其半高宽为 $2/T_2^* + 2\Omega$．$10^{-5}\text{ s} \leqslant \tau_c \leqslant 10^{-4}$ s．与静态谱相比分子运动的影响导致谱峰加宽．(d)在超慢速度交换运动的情况下，

$\omega \ll 1/T_2^*$，$10^{-4}\ \mathrm{s} \leqslant \tau_c \leqslant 100\ \mathrm{s}$. 此时由于运动的加宽远小于自然线宽，所以谱峰线形不再反映分子运动的影响了. 上面给出了用于氘谱研究含 C—D 键分子运动相关时间的实际数值. 它表明分析氘谱的线形提供了测定分子运动相关时间的手段. 而 τ_c 跨越了 $10^{-7}\ \mathrm{s} \sim 10^{-4}\ \mathrm{s}$ 之间约三个数量级的范围.

图 22.29 给出了^{2}H NMR 波谱方法测试聚合物分子运动相关时间(τ_c)的技术和大致的范围. 图 22.29 告诉对于超慢速度的交换运动可以应用^{2}H NMR 波谱的自旋排列技术(spin alignment)进行研究. 而对于超高速度的交换运动($\tau_c < 10^{-7}\ \mathrm{s}$)则可以应用测量^{2}H NMR波谱的自旋-晶格弛豫时间(T_1)来进行研究. 在 $\tau_c < 10^{-7}\ \mathrm{s}$ 的频率范围内，本体聚合物中的甲基旋转、苯环跳跃、增塑剂扩散、以及某些侧链的运动都是令人感兴趣的动态力学过程.

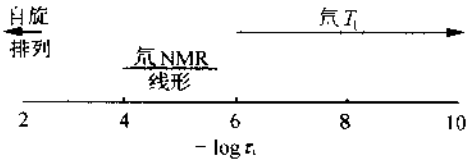


图 22.29 ^{2}H NMR 技术与分子运动相关时间的时间域范围

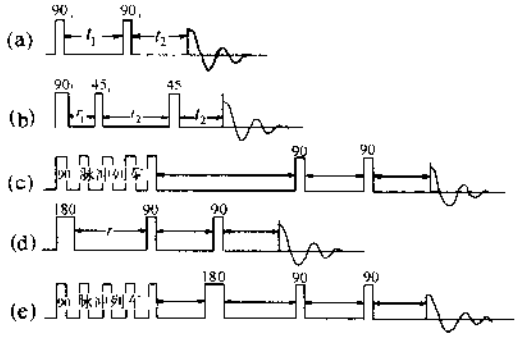


图 22.30 ^{2}H NMR 的五个脉冲序列

图 22.30 给出了实现上述^{2}H NMR 波谱实验的某些固体^{2}H NMR 脉冲序列. 其中，(a)标准四极回波脉冲序列. 时间参数 t_1 和 t_2 分别是 30 和 33μs. 通常自由感应衰减信号的数据点左移，以便严格地在最大回波信号的顶点开始采集数据，进行傅里叶变换. (b)自旋排列脉冲序列(spin alignment)，或称 Jeener－Broekaert 脉冲序列. 可用于区分不同类型的分子运动. (c)检出无定形区脉冲序列. 实际是在标准四极回波脉冲序列之前加上一列五个 90°脉冲的"列车". 它们彼此相距 2ms，用于选择性地检出无定形区域中的氘信号. (d)反转恢复四极回波脉冲序列. 这是在标准四极回波脉冲序列之前加上一个 180°脉冲. 它首先使磁化向量倒转 180°，然后再进行标准的^{2}H NMR 波谱实验，用以测量^{2}D 的自旋-晶格弛豫时间(T_{1D}). (e)检出无定形区的反转恢复四极回波脉冲序列. 用以测量无定形区的^{2}H 自旋-晶格弛豫时间(T_{1D}).

§22.4.3 模型化合物——六亚甲基四胺(HMT)

选用小分子模型化合物 HMT 首先是为了避开大分子运动的多重性. HMT 是正四面体的结晶化合物. 它的热运动无论是绕二重轴还是三重轴的旋转运动，都可以归结为四面体跳跃(tetrahedral Jumps). 这个四面体跳跃是大分子运动的最小单元.

用于^{2}H NMR 研究的 HMT 是全氘代的 HMT，即 $C_6D_{12}N_4$. 它的制备方法是将 ND_3 的 D_2O 溶液定量加入到悬浮在 D_2O 里的全氘代甲醛(D_2CO)中去，反应差不多是定量进行的，反应产物用甲醇重结晶，并在真空中加热到 60℃ 升华. 用于实验的试样在真空下放

入 Φ10 样品管中.试样上方用一段长度适中外径稍小的玻璃柱压紧封死.

HMT 的^{2}H NMR 实验有两种.其一是连续波宽线 NMR 实验.另一种是脉冲 FT NMR 实验.

图 22.31 是经过调制的 HMT 的宽线^{2}H NMR 谱,表示的不是吸收峰,而是它的一阶导数谱峰.其中第 1 列是实验谱,第 2 列是计算谱.图 22.31 中 6 对谱峰提供了从 398K 到 448K 共 50 度范围内 HMT 分子运动的信息.从图 22.31 中可以看出每对谱峰都分为两侧谱线和中心谱线.随着温度升高两侧谱线逐渐加宽与褪化,在 420K 以上就只剩下中心谱线了.另一方面,窄化了的中心谱线还在室温时就已经出现,它的线宽与温度无关,而强度则随温度上升逐渐增强.利用给在图 22.31 中的跳跃频率 Ω 可以计算 HMT 分子旋转跳跃的相关时间 τ_c:

$$\tau_c = \frac{1}{2}\pi\eta \cdot \frac{1}{\Omega} = 1/2\pi\upsilon_0 \tag{22.141}$$

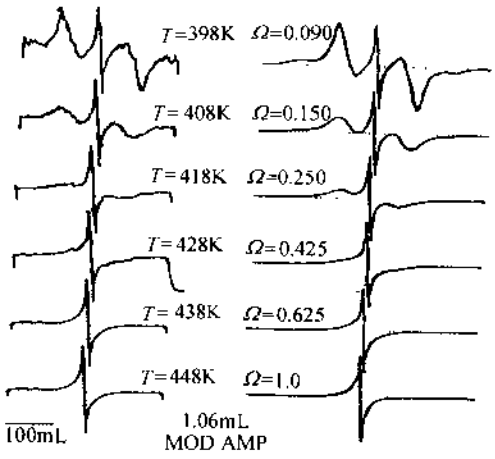


图 22.31 六亚甲基四胺(HMT)的宽线^{2}H NMR 谱

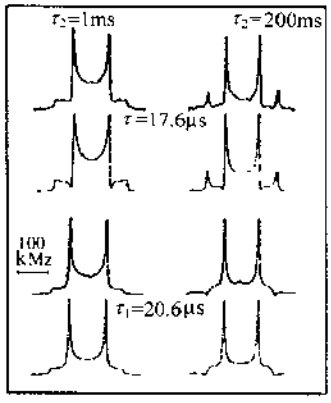


图 22.32 六亚甲基四胺(HMT)的^{2}H NMR 谱(自旋排列技术)

虽然由宽线^{2}H NMR 实验得到了 HMT 的 τ_c,但是数据只跨越 2 个数量级.在较低的温度下,HMT 的旋转跳跃运动逐渐慢了下来,宽线^{2}H NMR 实验不再有效,于是脉冲 FT NMR 实验的自旋排列技术有了用武之地.

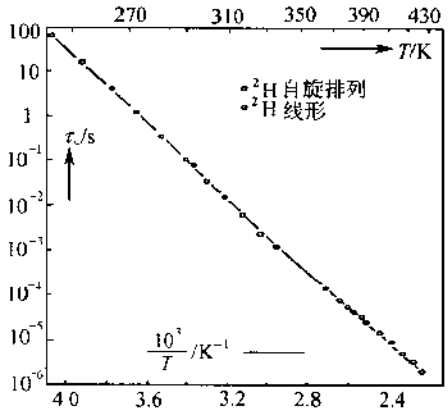


图 22.33 六亚甲基四胺(HMT)τ_c 与 $1/T$ 的 Arrhenius 关系图

图 22.32 是 HMT 的氘核自旋排列图谱.图中实验参数 τ_1 是发展期时间,τ_2 是混合期时间,测试温度约为 310K,HMT 的相关时间是 50ms,它同时给出了实验谱和计算谱,表现了理论分析和实验测试之间的一致.整个实验在 240～340K 之间进行.

图 22.33 把从 HMT 宽线 NMR 实验和氘核自旋排列实验中得到的相关时间 τ_c 与实验温度的倒数 $1/T$ 按照 Arrhenius 方程:$\tau_c^{-1} = \upsilon_0 \exp(-\Delta E/RT)$作图.其中由自旋排列实验得到的相关时间 τ_c

几乎跨越了 5 个数量级，而两种实验结合的结果是相关时间 τ_c 跨越了 8 个数量级，即是在从大约 4μs～66s 的范围内展现了 HMT 分子运动.

在完成了上述实验和数据分析之后，Spiess 等人得到 HMT 分子四面体跳跃运动活化能 $\Delta E = 73.3 kJ \cdot mol^{-1}$ (240～448K). 相比之下，Alexander 和 Tzaimona 由 ^{14}N NMR 弛豫实验得到的 HMT 分子四面体跳跃运动活化能 $\Delta E = 65.3 kJ \cdot mol^{-1}$ (260～300K). Resing 和 Smith ^1H NMR 弛豫实验得到的 HMT 分子四面体跳跃运动活化能 $\Delta E = 75 \sim 80 kJ/mol$ (350～540K). Fyfe 和 Harold Smith 对 HMT 分子的旋转运动利用经典力学势函数进行了理论计算，得到的结果是二重轴旋转运动势垒为 71.1 kJ/mol，三重轴旋转运动势垒为 84.9 kJ/mol.

§22.4.4 线形聚乙烯(LPE)

图 22.34 和图 22.36 分别给出了典型的线形聚乙烯(LPE)结晶部分(僵硬组分)和无定形部分(活动组分)的 ^2H NMR 谱. 实验用的全氘代线形聚乙烯来自 Merck 公司. 重均分子量 $M_w = 1 \times 10^5$. 分子量分布 $M_w/M_n \approx 10$. 试样装入 NMR 样品管，在 430K 熔融，然后在 396K 下等温结晶，并在真空下封装. 采用了四极回波脉冲序列技术，观测频率为 55MHz，实验温度从室温(293K)或低温(143K)到熔点(383K).

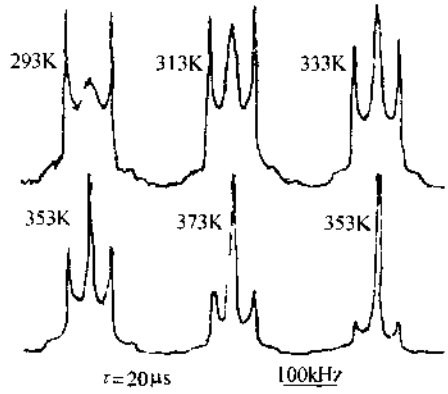


图 22.34 部分结晶线形聚乙烯(LPE)的 ^2H NMR 谱

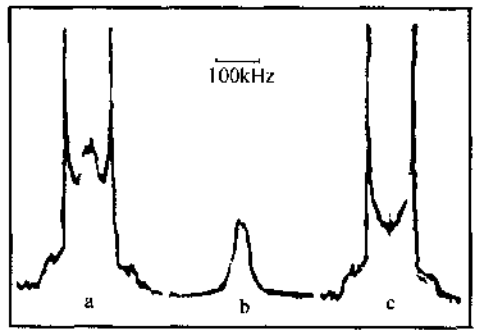


图 22.35 293K 下线形聚乙烯(LPE) ^2H NMR 谱的分解
(a)原谱(结晶与非晶)；(b)结晶谱；(c)非晶谱

图 22.34 是部分结晶 LPE 的 ^2H NMR 谱. 仍然包含了无定形部分的信息，这就是谱线的中心区域部分. 由图 22.34 来看随着温度升高，LPE 结晶部分的信息逐渐转化为无定形，而无定形部分则逐渐发生了运动窄化. 利用 NMR 技术和计算技术可以分解 LPE 的 ^2H 固体回波 NMR 谱，见图 22.35. 图 22.35 介绍了在 293K 下 LPE 的 ^2H NMR 谱的分解. (a)是 LPE 结晶部分经过充分弛豫的原谱；(b)是利用较短的等待时间，压抑去掉结晶部分信息后纯无定形部分的谱图；(c)则是(a)与(b)的差谱和计算的结晶部分的 Pake 谱. 将(b)谱和(c)谱的峰强度作归一化处理，就得到了用 ^2H NMR 谱方法求得的聚合物的结晶度(77±5%)LPE. 这个结果与由 X 光衍射法(WAXD)在 293K 测试的 74% 数据非常接近.

图 22.36 是无定形的 LPE 的 ^2H NMR 谱. 这是用饱和技术与反转恢复法压抑去除结

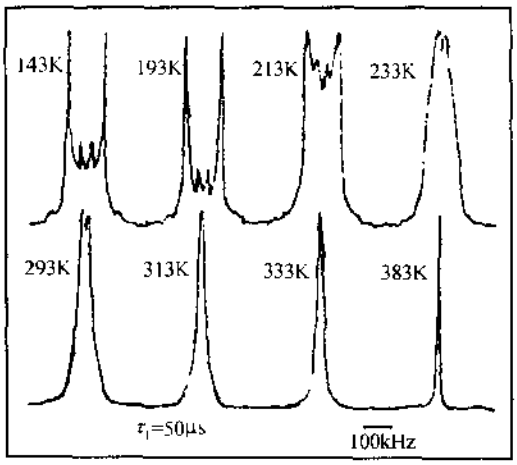


图 22.36 线形聚乙烯(LPE)无定形部分的^{2}H NMR 谱

晶部分信息后得到的 LPE 的^{2}H NMR 谱(脉冲序列参见图 22.30(c)).为了研究 LPE 无定形部分的分子运动,在这里可以通过调制 τ_1 挑选^{2}H NMR 谱线.也可以应用自旋排列脉冲序列(参见图 22.30(b)),通过调制 τ_2 挑选^{2}H NMR 谱线.同理也可以选择一系列实验温度来演绎相应的分子运动.

图 22.36 包含了 LPE 无定形部分分子运动丰富的信息.在 143K 的这个谱峰上我们好似面对了一个僵硬组分,但是在它的中心却显现出两个小峰.它向我们暴露了旋转着的甲基.从 143K 到 213K 对甲基旋转运动的表现由盛转衰,分子链段的运动逐渐增强.分子链段运动的最基本的单元是链构象 t/g 转变.链段运动的强弱涉及链构象 t/g 转变带动的 CD_2 的多少,或链段的长短.而链构象的 t/g 转变涉及主链上连续三个化学键,它就是前面提到的三键扭动(kink－3－bond motion).利用 §22.4.2 节介绍的线形计算方法,模拟分子运动进行线形计算,再通过加权叠加就可以得到与实验谱线一致的有关 LPE 无定形部分的^{2}H NMR 计算谱.图 22.37 列举这方面的结果.



图 22.37 低温下线形聚乙烯(LPE)无定形部分^{2}H NMR 实验谱和计算谱

图 22.38 给出了在 6 个温度下得到的在 LPE 无定形部分中柔性单元所占有的分数.这个结果表观地告诉人们,即使在 123K,无定形 LPE 至少有三成的链段在进行三键扭动(链构象 t/g 转变),在 193 K 达到九成的高峰,然后从 213K 的七成下降到 293 K 的三成.充分表现了链构象 t/g 转变(三键扭动)构成了分子运动的基础.从 123K 到 193K,无定形 LPE 分子链中不运动的僵硬部分从七成下降到一成.到 213K 整个无定形 LPE 分子链都进入了运动.此刻五键的曲柄转动占到了三成.在 293K 三键扭动和曲柄转动的比例倒转,前者三成后者七成.到 313K 前者消失,后者仅占一成.七键及其更长链段的运动占到九成,成为运动的主流.

§22.4.5 聚苯乙烯(PS)和聚碳酸酯(PC)

研究聚苯乙烯(PS)和聚碳酸酯(PC)的分子运动主要兴趣在于苯环.显然对于PS苯环在侧基上;对于PC苯环在主链上.对其一并研究以便对高分子中苯环的运动有个比较全面的理解.

先来看PS.PS的苯环运动就是苯环的180°跳跃(180° jump of phenyl ring).在无定形的无规聚苯乙烯(a-PS)中分子运动十分复杂.包含有α-δ一系列弛豫过程.需要用各种方法来检知.图22.39是a-PS的^{2}H NMR谱,所用a-PS根据研究的需要进行了选择性氘代.图22.39(a)中a-PS的脂氢被氘代,即为PS-d_3,其$M_w=1.41\times10^5$,$M_w/M_n=1.13$.图22.39b中a-PS的芳氢被氘代,即为PS-d_5,其$M_w=2.25\times10^5$,$M_w/M_n=1.2$.两图中温度范围相同,惟个别温度点有所不同.它相应于中等的交换速率区域,在运动频率上属MHz范围,其谱宽可以和粉末谱相比.在T_g以上PS-d_3和PS-d_5的^{2}H NMR谱二者十分相似,运动窄化的现象不难观察.在T_g以下我们只观察到以一阶导数谱峰表现的僵硬固体谱.但是a-PS侧基苯环的运动在图22.39(b)中表现得很清楚,在PS-d_5的383K的宽线谱中心出现了两个小峰,它就是苯环运动的标志.在图22.39(a),(b)中在PS-d_3和PS-d_5 T_g以上二者十分相似,这表示苯环自身的运动是高度受到限制的.完全排除了它沿侧链轴快速旋转扩散运动的可能性.

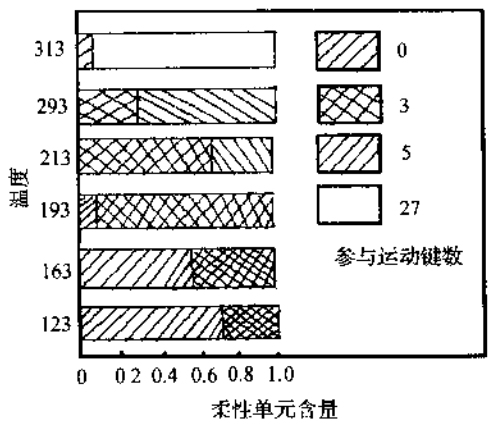


图22.38 线形聚乙烯(LPE)柔性单元含量随温度的变化

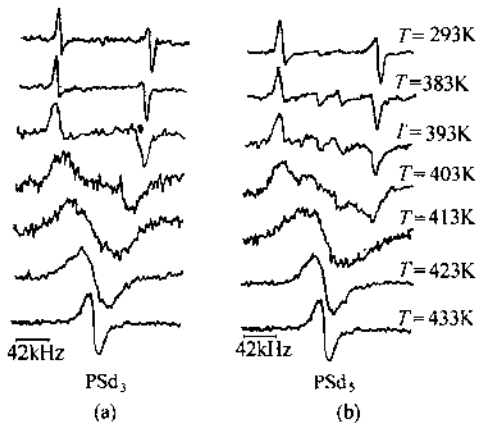


图22.39 聚苯乙烯(PS-d_3和PS-d_5)的^{2}H NMR谱

研究a-PS苯环的180°跳跃运动应用了自旋平行技术.图22.40给出了这方面的结果.图22.40是PS-d_5在T_g以下的FT ^{2}H NMR谱.它是在373K下得到的关于苯环跳跃的实验谱和线形计算图谱.图中上一行采用$\tau_2=3$s,使所有^{2}H(相当于试样中所有苯环)得到弛豫.图中下一行采用$\tau_2=50$ms,使部分^{2}H,即仅仅是参予运动的苯环中^{2}H得到弛豫.在图22.40中PS-d_5的固体谱类似于Pake谱,但中心强度很高,以至两个小峰显露出来了.在处理过程中注意到了这个试样的^{2}H的自旋-晶格弛豫具有高度的非指数特征.改变弛豫条件使a-PS苯环的运动信息得到很好的表现.图22.40很好地表征了a-PS苯环沿

与骨架链相连接的侧链轴作快速 180°跳跃运动，而且实验图谱与计算谱之间的一致令人满意. 就所讨论的苯环运动而言，a-PS 清楚地显示了明显的运动不均匀性. 从图 22.40 的线形分析和对非指数性弛豫的分析，推导出大约 20% 的 PS-d_5 参与了运动.

再来看看 PC. PC 的苯环运动属于另一个类型，即苯环 180°翻转(a flip of the phenyl rings by 180°). 研究认为它对 PC 的理化性能有重要的作用.

图 22.41 是 PC 的 ^{2}H NMR 实验和计算谱. 上半部是甲基谱，下半部是芳环谱. 试样的甲基质子和苯环质子都分别作了选择性氘代. 试样为室温溶液成膜的无定形膜，其 $M_w = 3\times10^4$，$M_w/M_n = 1.8$. 实验温度为 293K 和 380K. 结果表明，无论在 293K 还是 380K，甲基都给出了 Pake 谱. 除去甲基的旋转运动之外，没有显现其他的运动. 甲基沿 C_3 轴的快速旋转使谱宽收缩 3 倍. 自旋平行实验还证实甲基转轴运动受自旋-晶格时间的影响，其时标在 380K 时不小于 50ms.

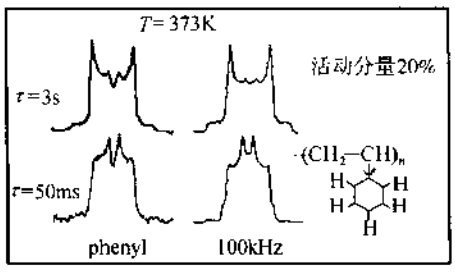


图 22.40 373K 下 PS-d_5 的 ^{2}H NMR 实验谱和计算谱

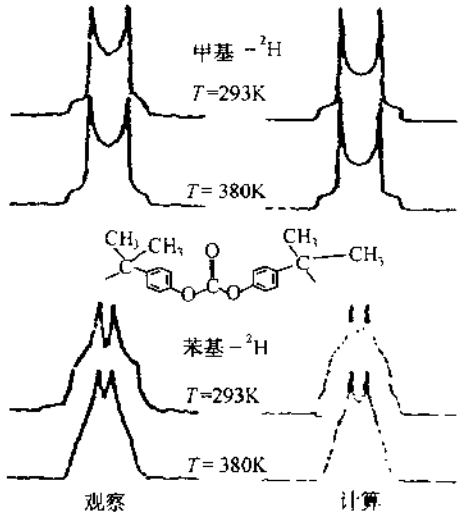


图 22.41 聚碳酸酯(PC)的 ^{2}H NMR 实验和计算谱

从 PC 苯环给出的 ^{2}H 谱来看明显地偏离了 Pake 谱，这当然是分子快速运动造成的. 其主要贡献就是由苯环的 180°翻转运动提供的. 此外还注意到沿同一翻转轴发生的小角度的扰动(涨落)的问题. 估计其均方根角幅(rms amplitude)是 ± 15°(室温)和 ± 35°(380K). 在作理论计算时考虑了对不同的苯环这个角幅不尽相同，设想它们服从高斯分布，角幅变量取为 10°. 结果如图 22.41 所示，实验谱和计算谱达到了一致.

苯环的运动(跳跃，翻转和自由旋转或小角幅谐振)时标是：跳跃(10^{-7}～10^{-8}s)；自由旋转(10^{-13}s).

翻转介于二者之间，但更接近于后者.

参 考 文 献

[1] 田文晶. EV 共聚物序列结构的 ^{13}C NMR 研究. 中国科学院长春应用化学研究所博士学位论文, 1993

[2] Wu T K, Overnall D W, Reddy G S. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1974(12): 901～911

[3] Hoffmann W, Keller F. Plaste und Kautschuk., 1974 (21): 359～362

[4] Sung H N, Noggle J H. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1981(19): 1593~1602
[5] 周子南,李三喜,田文晶,庞德仁,黄葆同. 波谱学杂志,1990(7): 439~444
[6] 周子南,田文晶,吴盛容,张建国,裴奉奎. 波谱学杂志,1991 (8): 55~61,63~72
[7] 周子南,戴莹琨,田文晶,冯之榴等. 中国科学(B辑),1991 (21): 813~817
[8] 周子南,田文晶,冯之榴,沈联芳等. 分析化学,1992 (20): 263~267
[9] 田文晶,周子南,冯之榴,吴盛容等. 波谱学杂志,1993 (10): 47~53
[10] 田文晶,周子南,冯之榴. 中国科学(B辑),1994 (24): 449~456
[11] 田文晶,周子南,冯之榴. 分析化学,1995 (23): 1376~1380
[12] Bovey F A. Polymer Conformation and Configuration. New York: Academic Press, 1969
[13] Mark J E. J. Chem. Phys., 1972(57): 2541~2548
[14] Mark J E. Polymer., 1973(14): 553~557
[15] Tonelli A E. Macromolecules, 1978(11): 634~636
[16] Tonelli A E, Schilling F C. Macromolecules, 1981(14): 74~76
[17] Hayashi T, Inoue Y, Chujo R, Asakura T Polymer J., 1988(20): 107~118
[18] Hayashi T, Inoue Y, Chujo R, Asakura T. Polymer, 1988(29): 1848~1857, 2208~2216
[19] Asakura T, Nishiyama Y, Doi Y, Ando I. Polymer J , 1987(19): 829~837
[20] Hikichi K, Hirecki T, Ikure M, et. al. Polymer J., 1987(19): 1317~1320
[21] Hayashi T, Inoue Y, Chujo R, Asakura T. Polymer J., 1988(20): 895~902
[22] Flory P J. Statistical Mechanics of Chain Molecules, New York: Intersciences, 1969, 145~146
[23] Earl W L, VanderHart D L. Macromolecules, 1979(12): 762~767
[24] Ferro D R, Zambelli A, Provasoli P, et. al. Macromolecules, 1980(13): 179~186
[25] Boyd R H, Breitling S M. Macromolecules, 1972(5): 279~286
[26] Suter V W, Flory P J. Macromolecules, 1975(8): 765~776
[27] Johnson C S. Advances in Magnetic Resonance(1), New York: Academic Press , 1965
[28] Jackman L M, Cotton F A. Dynamic NMR Spectroscopy, New York: Academic Press, 1975
[29] (a) Sandstron J. Dynamic NMR Spectroscopy, London: Academic Press, 1982;
(b) Martin M L, Martin G J, Delpuech J J. Practical NMR Spectroscopy, Heyden and Ltd, 1980
[30] Bloembergen, Nuclear Magnetic Relaxation, New York: Benjamin, 1961
[31] Bax A. Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids, Reidel 1982
[32] Slonim I Ya, Lyubimov A N. The NMR of Polymers, Plenum Press, 1970
[33] Bovey F A. High Resolution NMR of Macromolecules, New York: Academic Press, 1971
[34] 朱善农等编. 高分子链结构. 北京: 科学出版社,1996,199~258
[35] 裘祖文,裴奉奎. 核磁共振波谱. 北京: 科学出版社,1989
[36] Rudin A. The Elements of Polymer Science and Engineering. New York: Academic Press, 1982
[37] Sawada H. Thermaldynamic of Polymerization. Marcel Pekker, 1976
[38] Jonsson K, Flodin P. British Polymer Journal, 1990(23(: 71~75
[39] Sebenic A, Kastelic C, Osredkar U. Polymer Preprint, 1984(25(: 120~121
[40] Frisch K C, Reegen S L, Flouty W V. Journal of Polymer Science(Part A-1), 1967(5(: 35~42
[41] Bunn A, Cudby M E A, Harris R K, Packer K J, Say B J. J.C.S. Chem. Comm., 1981:15~16
[42] 周子南,吴盛容,薄淑琴,郝克君. 分析化学,1993(21) : 199~201
[43] Kwei T K, Nishi T, Roberts R F. Macromolrcules, 1974 (7): 667~674
[44] McBrierty V J, Douglass D C, Kwei T K. Macromolrcules, 1978(11): 1265~1267
[45] Ernst R R. Macromolrcules, 1985(18): 119~122
[46] Horii F, Kitamaru R. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977(15): 821~836
[47] Kitamaru R, Horii F, Murayama K. Macromolecules, 1986(19): 636~643
[48] Kimura T, Neki K, Tamura N. Polymer, 1992(33): 493~497

[49] Spiess H W. Colloid & Polym. Sci., 1983 (261), 193～209
[50] Jelinski L W. High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk, Edited by Komoroski R A, VCH Publishers. Inc., 1986, 335～364
[51] Lausch M, Spiess H W. Chem. Phys. Letters., 1980(71): 182～186
[52] Hentschel D, Sillescu H, Spiess H W. Polymer, 1984(25): 1078～1086

（周子南　张建国）

第二十三章　自由基的电子自旋共振波谱

电子自旋共振(ESR)亦称电子顺磁共振(EPR),是1944年开始发展起来的一门技术.目前在化学、物理、生物、医学、地学、环境等科学领域中已得到广泛应用.

ESR研究的对象是那些包含有未成对电子的物质,如自由基、内电子壳层未充满的金属离子化合物(如过渡金属和稀土金属离子化合物)、固体中的缺陷和色心、顺磁性原子和分子等.它对检测诸如催化、光化、辐照、电化、生化等物理化学过程中产生的自由基是惟一直接的方法.它不仅能检测自由基的存在,测量自由基的浓度,还能鉴别和确认自由基的电子结构,它能跟踪自由基反应过程的始终,是研究反应机制的有力工具.

在高聚物研究中,ESR对光照、电离辐射、阳离子或阴离子引发的聚合过程,接枝共聚和交联,高聚物在光和辐射作用下的降解,机械作用下链的断裂,以及高聚物老化过程都能提供有价值的信息,对高聚物的电子结构及物性研究也特别有用.

本章讨论自由基的ESR谱学原理,并介绍一些有机和高聚物自由基研究实例.欲了解更详细的谱学和应用知识,希望读者参考有关ESR方面的专著[1~6].

§23.1　ESR基本原理

§23.1.1　共振吸收

ESR波谱学像一切其他光谱学一样,是研究辐射场和物质的相互作用的,与辐射场相联系的是相互垂直的振动电场与振动磁场.在大多数光谱学中,辐射场的电场分量和分子相互作用而引起分子能态的变化,例如可见光谱学中的吸收光谱就是电子从轨道基态跃迁到激发态的结果,完成跃迁所需要的能量是以光量子形式从辐射场得到的.一个光量子的能量为 $h\nu$,h 为普朗克常量6.6261×10^{-27}erg·s,ν 是以赫兹(Hz)计的光频率.而ESR和NMR是研究辐射场的磁场分量作用下电子能态和核能态的变化,发生共振时低能态粒子从辐射场吸收光量子能量而跃迁到高能态.但有区别于其他光谱实验的是ESR和NMR必须在静态外磁场下才能实现,原因是电子自旋能态和核自旋能态在正常条件下是简并的,即各能态的能量一样,能级重叠在一起,只有外磁场下基态和激发态能级的简并度才解除.

现在我们分析ESR现象.众所熟知,电子本身有质量和电荷,它绕着原子核作轨道运动的同时还作自转运动.因此,电子既有轨道磁矩 $\boldsymbol{\mu}_L$ 和轨道角动量 $\boldsymbol{L}$,又有自旋磁矩 $\boldsymbol{\mu}_S$ 和自旋角动量 $\boldsymbol{S}$,并且它们有下面关系:

$$\boldsymbol{\mu}_L=-\beta\boldsymbol{L},\ \boldsymbol{\mu}_S=-g\beta\boldsymbol{S} \tag{23.1}$$

其中,$\boldsymbol{L}$,$\boldsymbol{S}$ 以 $\hbar$ 为单位,$\hbar=\frac{h}{2\pi}$;g 是一个量纲为1的因子,称为 g 因子.对于自由电子,$g=g_e=2.0023$.β 称为玻尔磁子,是磁矩的自然单位,其值 $\beta=\frac{e\hbar}{2mc}=0.9274\times10^{-20}$

$erg \cdot G^{-1}$. 此处，e 和 m 分别是电子的电荷和质量，c 是光速.

如果分子中含有一个未成对电子，它处于分子轨道基态能级上，并且这一能级是非简并的，以后我们会知道，电子轨道磁矩对共振吸收的贡献就非常小，因此 ESR 主要是自旋磁矩的贡献. 从经典电磁学理论知道，一个小磁体 $\boldsymbol{\mu}$ 受到外磁场 $\boldsymbol{H}$ 的作用，其作用能为

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} = -\mu H \cos\theta \tag{23.2}$$

式中，θ 是 $\boldsymbol{\mu}$ 和 $\boldsymbol{H}$ 的夹角，前面的负号表示吸引能. 显然当 $\theta = 0$ 时，$E = -\mu H$，这时能量最低，体系最稳定，它意味着小磁体必须沿外磁场方向取向. 在量子力学中这一作用用哈密顿能量算符来描述为

$$H_{哈} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{H} = g\beta \boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{H} \tag{23.3}$$

令外磁场沿 z 方向，则

$$H_{哈} = g\beta H S_z \tag{23.4}$$

式中，S_z 是自旋角动量算符 $\boldsymbol{S}$ 在 z 方向的分量. S_z 的本征值 M_s 只有两个，$\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$，其相应的本征态 $|S, M_s\rangle$ 为 $\left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle$ 和 $\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$，简单地表示为 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$. 于是有

$$S_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle, \quad S_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle \tag{23.5}$$

因此这两个自旋态的能量为

$$\begin{cases} E_\alpha = \langle\alpha|H_{哈}|\alpha\rangle = \dfrac{1}{2} g\beta H \\ E_\beta = \langle\beta|H_{哈}|\beta\rangle = -\dfrac{1}{2} g\beta H \end{cases} \tag{23.6}$$

式(23.6)表明，当 $H = 0$ 时，$E_\alpha = E_\beta = 0$，两种自旋电子具有相同的能量. 当 $H \neq 0$ 时，能级分裂为二，分裂的大小和 H 成正比，即

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\beta H \tag{23.7}$$

电子自旋磁矩和外磁场作用引起自旋能级分裂的效应称为电子自旋的塞曼效应(Zeeman effect). 如果从垂直外磁场 $\boldsymbol{H}$ 的方向加入一频率为 ν 的辐射场，并满足

$$h\nu = E_\alpha - E_\beta = g\beta H \tag{23.8}$$

时，电子自旋就从辐射场吸收能量由低能级跃迁到高能级，产生电子自旋共振吸收现象，见图 23.1.

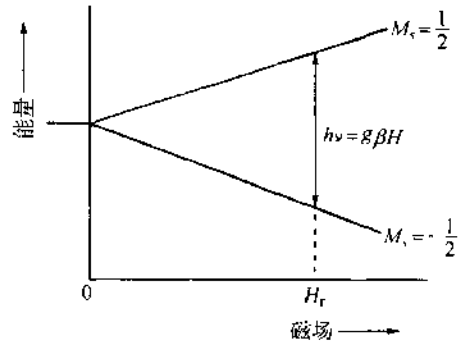


图 23.1 电子自旋能级的塞曼分裂以及在辐射场作用下的共振吸收现象

从式(23.8)可知，当 $g = 2$，外磁场强度从 400G 变到 12 500G 时，共振频率为 1 100 ~ 35 000MHz. 这部分频率的电磁波落在射频区域，其波长在微波区域，因此，实现共振吸收所用的辐射场称为射频场，亦称为微波场.

如果所用的频率 ν 转换成角频率，即 $\omega = 2\pi\nu$，那么式(23.8)可写成

$$\omega = \gamma H \tag{23.9}$$

$\gamma = \dfrac{g\beta}{\hbar}$，称为电子的旋磁化.

现在让我们看一下在热平衡状态下两个能级中电子的分布情况：令 N_α 和 N_β 分别为 E_α 和 E_β 上的电子数目，则热平衡时它们的分布应遵从玻耳兹曼分布规律，即

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta}=\frac{e^{-E_\alpha/k_BT}}{e^{-E_\beta/k_BT}}=e^{(E_\alpha-E_\beta)/k_BT}=e^{g\beta H/k_BT} \tag{23.10}$$

式中，k_B 为波耳兹曼常数，T 为绝对温度. 在正常条件下，由于 $g\beta H\ll k_BT$，因此可将(23.10)式指数函数作级数展开，有

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta}=1-\frac{g\beta H}{k_BT}=1-\frac{h\nu}{k_BT} \tag{23.11}$$

当 $g=2$，$\nu=9\ 400$ MHz 和 $T=300$K 时，$\frac{N_\alpha}{N_\beta}=0.9984$. 也就是说在室温下上、下能级粒子数目差是非常小的，要检测粒子数目差如此微小的能级之间的共振吸收信号，要求 ESR 仪器必须有较高的灵敏度.

§23.1.2 弛豫和线宽

1. 弛豫作用

发生共振吸收时，低能级 E_β 中的电子从辐射场吸收能量而跃迁到高能级 E_α 上去，于是 E_β 上电子自旋数目将不断减少，E_α 上电子自旋数目会不断增加，这就使原来玻耳兹曼分布的平衡状态遭到破坏. 一旦 E_α 和 E_β 两个能级上电子自旋数目趋于相等，甚至 E_α 上的数目比 E_β 的大，那么共振吸收就不会进行下去. 因此，为了连续地观测 ESR 信号，就必须让跃迁到 E_α 的电子自旋通过某种作用机制返回到 E_β 能级，恢复原来的玻耳兹曼平衡状态，这种作用机制即所谓的弛豫作用. 电子分布由不平衡状态恢复到平衡状态的过程称为弛豫过程，它所需的时间称为弛豫时间.

实际上弛豫作用过程很复杂，但主要以能量交换的方式来恢复电子自旋的平衡分布状态，它包括自旋-晶格弛豫和自旋-自旋弛豫两种作用机制. 自旋-晶格相互作用使自旋体系的能量通过旋-轨偶合作用转变为轨道能和分子振动能，最终将能量转移到周围晶格(lattice)中去. 自旋-晶格作用愈强，能量转移就愈快，平衡状态恢复所需要的时间(自旋-晶格弛豫时间 T_1)就愈短. 自旋-自旋作用也能交换能量，假定有两个自旋 A 和 B，A(α)失去能量变为 A(β)，同时自旋 B(β)获得能量变成 B(α)，作为整体，E_α 和 E_β 上自旋数都保持不变，自旋体系的总能量都保持不变，但从某一自旋来看，自旋反转，失去能量，也是一种弛豫作用，这种弛豫也使自旋的寿命变成有限，我们用 T_2 来表示这种弛豫时间，叫做自旋-自旋弛豫时间.

2. 谱线加宽的原因

任一谱线都有一定的宽度，ESR 线也不例外. 引起线宽的因素很多，原因也很复杂，但主要有以下两种因素：

(1)寿命增宽　因为电子永远也不会停留在某一能级上，而是不停地跃迁在两个能级之间，所以电子的玻耳兹曼分布只是一个动态平衡过程. 电子停留在某一自旋能级上的寿命 Δt 只能是个有限值. 这样，根据量子力学测不准原理，能级必将具有一有限宽度 ΔE，亦即

$$\Delta E\Delta t \sim \hbar \text{ 或 } \Delta(g\beta H)\Delta t \sim \hbar$$

故

$$\Delta H \sim \frac{\hbar}{g\beta}\cdot\frac{1}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma\Delta t} \tag{23.12}$$

这说明 ESR 谱线至少应有 ΔH 的宽度，电子跃迁愈激烈，Δt 就愈短，ΔH 就愈宽. 电子不停地跃迁，这是一固有因素，因此这种增宽亦称固有增宽. 导致电子不停地跃迁的主要原因是自旋和周围晶格之间存在着能量的偶合，这种作用愈强，Δt 就愈短，谱线就愈宽，减少这种作用的有效途径是降低实验温度.

(2)久期增宽　因为每一电子自旋都不是孤立存在的，它周围还有许多电子自旋和核自旋，每一自旋都是一小磁体，都有磁矩，都能产生一个局部磁场 $\boldsymbol{H}'$，因此每一小磁体除受外磁场的作用，真正共振磁场 H_r 实际是

$$H_r = |\boldsymbol{H} + \boldsymbol{H}'| \tag{23.13}$$

由于 ν 是固定的，即 H_r 是固定的，但局部的磁场 $\boldsymbol{H}'$ 有个分布，因此 $\boldsymbol{H}$ 是一个变程. 也就是说共振磁场在以 H_r 为中心的某一范围内有一个分布，我们实际测到的谱线是许多无限狭窄谱线的包络线.

影响局部磁场 $\boldsymbol{H}'$ 的因素有二：其一是动态因素. 由于热起伏的影响，每个顺磁中心受到一个均匀分布的、随时间起伏的局部场的作用，导致一定程度的谱线增宽. 其二是空间因素. 由于自旋之间的相对位置不同时的每一顺磁中心所在处的局部磁场也不同，空间分布是不均匀的，它会引起谱线的不均匀增宽. 减少这种增宽的有效途径是减少自旋之间的相互作用. 当顺磁性样品在逆磁性晶格中稀释，或顺磁性样品溶于溶剂中，自旋之间的距离加大，这种作用就会迅速减弱.

3. 弛豫时间和线宽

上面我们已经讨论了谱线增宽的原因，实际上谱线的增宽是个总效应，它包括寿命增宽和久期增宽，也包括其他因素所引起的增宽. 关系式(23.12)启发我们去定义一种物理量——弛豫时间 T，即令

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma T} \tag{23.14}$$

式中，ΔH 是实际观察到的谱线宽度. 弛豫时间应包含自旋-晶格弛豫时间 T_1 和自旋-自旋弛豫时间 T_2 的贡献，理论证明[7]

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2} \tag{23.15}$$

所以

$$\Delta H = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2}\right) = \Delta H' + \Delta H'' \tag{23.16}$$

其中：$\Delta H'$ 为谱线的固有增宽，表征寿命增宽的因素；$\Delta H''$ 为谱线的久期增宽，表征偶极作用加宽的因素. 谱线增宽本质上来讲是由于弛豫作用引起的.

§23.1.3　线型和相对强度

ESR 谱理论线型可分为洛仑兹(Lorentz)型和高斯(Gauss)型两种. 稀溶液中自由基

谱多是洛仑兹型，而固体、粉末、冷冻溶液自由基谱，当自旋-自旋偶极相互作用和其他加宽因素起主要作用时，谱线是高斯型.

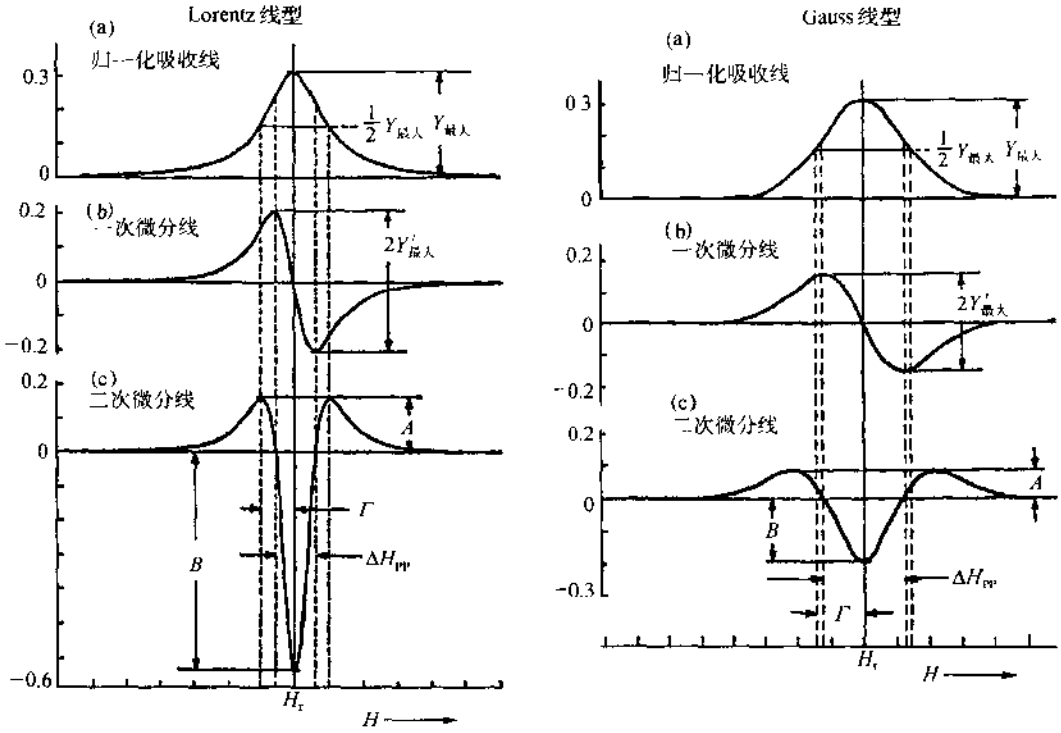


图 23.2　洛仑兹型和高斯型曲线

现代商品 ESR 谱仪多记录一次微分谱，也记录二次微分谱(图 23.2)，它们的理论曲线线型可表示成磁场 H 的函数. 一次微分谱线型函数为

洛仑兹型

$$Y'_L(H)=-Y_{最大}\frac{2\Gamma^2(H-H_r)}{[\Gamma^2+(H-H_r)^2]^2} \tag{23.17a}$$

高斯型

$$Y'_G(H)=-Y_{最大}\frac{2\ln 2(H-H_r)}{\Gamma^2}\cdot\exp\left[\frac{-\ln 2(H-H_r)^2}{\Gamma^2}\right] \tag{23.17b}$$

式中，H_r 是共振曲线中心磁场位置，$Y_{最大}$是吸收曲线峰幅值，Γ 是吸收谱半高处半宽度. 实验测量的一次微分谱的峰峰宽度 ΔH_{PP}和 Γ 的关系为

洛仑兹型

$$\Delta H_{PP}=\frac{2}{\sqrt{3}}\Gamma \tag{23.18a}$$

高斯型

$$\Delta H_{PP}=\left(\frac{2}{\ln 2}\right)^{\frac{1}{2}}\Gamma \tag{23.18b}$$

表 23.1 给出两种线型理论谱参数关系式子. 由于线型公式比较复杂，正确区分谱的线型并不容易. 一般来说，洛仑兹型谱线宽较窄，两侧尾巴拖得较长，而高斯型谱峰峰宽度较大，这些都是外观上的特征. 因为谱线型取决于加宽因素，并且许多谱是这两种基本线

型的混合，要正确判别谱的线型最好用计算机进行谱的模拟.

谱线强度一般是指相对强度. 谱线强度是吸收型谱所包含的面积的大小，所以确定ESR谱中各谱线强度的方法是对一次微分谱进行二次积分. 但是如果两条谱线的线型函数相同，并且线宽也相差不大，那么一次微分谱峰-峰幅度 $2Y'_{最大}$ 就代表它们的相对强度；若线型函数相同，而线宽不同，其相对强度正比于 $Y'_{最大}$ 和 $(\Delta H_{PP})^2$ 的乘积，即

$$I_{强} \propto Y'_{最大} \cdot (\Delta H_{PP})^2 \tag{23.19}$$

表 23.1 洛仑兹型和高斯型谱参数

	Lorentz 线型	Gauss 线型
归一化吸收线方程	$Y = Y_{最大}\dfrac{\Gamma^2}{\Gamma^2+(H-H_r)^2}$	$Y = Y_{最大}\exp\left[\dfrac{(-\ln 2)(H-H_r)^2}{\Gamma^2}\right]$
吸收线峰幅	$Y_{最大} = \dfrac{1}{\pi\Gamma}$	$Y_{最大} = \left(\dfrac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\dfrac{1}{\Gamma}$
半高处的半宽度	Γ	Γ
一次微分线方程	$Y' = -Y_{最大}\dfrac{2\Gamma^2(H-H_r)}{[\Gamma^2+(H-H_r)^2]^2}$	$Y' = -Y_{最大}\dfrac{2(\ln 2)(H-H_r)}{\Gamma^2}\cdot \exp\left[\dfrac{(-\ln 2)(H-H_r)^2}{\Gamma^2}\right]$
峰峰幅度	$2Y'_{最大} = \dfrac{3\sqrt{3}}{4\pi}\dfrac{1}{\Gamma^2}$	$2Y'_{最大} = 2\left(\dfrac{2}{\pi e}\right)^{\frac{1}{2}}\dfrac{\ln 2}{\Gamma^2}$
峰峰宽度	$\Delta H_{PP} = \dfrac{2}{\sqrt{3}}\Gamma$	$\Delta H_{PP} = \left(\dfrac{2}{\ln 2}\right)^{\frac{1}{2}}\Gamma$
二次微分线方程	$Y'' = -Y_{最大}2\Gamma^2\left\{\dfrac{\Gamma^2-3(H-H_r)^2}{[\Gamma^2+(H-H_r)^2]^3}\right\}$	$Y'' = -Y_{最大}\dfrac{2\ln 2}{\Gamma^4}[\Gamma^2-2\ln 2(H-H_r)^2]\cdot \exp\left[\dfrac{(-\ln 2)(H-H_r)^2}{\Gamma^2}\right]$
正部分的峰高	$A = Y_{最大}\left(\dfrac{1}{2\Gamma^2}\right)$	$A = Y_{最大}\dfrac{4e^{-\frac{3}{2}}\ln 2}{\Gamma^2}$
负部分的峰高	$B = -Y_{最大}\left(\dfrac{2}{\Gamma^2}\right)$	$B = -Y_{最大}\dfrac{2\ln 2}{\Gamma^2}$

§23.1.4 g 因子

上面谈到电子自旋磁矩和自旋角动量关系时已经引入 g 因子，但那时是对自由电子而言的，其 g_e 值为 2.0023. 在ESR谱中 g 因子是一个重要参数，由(23.8)式得 $g = h\nu/\beta H_r$. 对于不同分子，共振磁场 H_r 不同，g 值也就不同. g 因子偏离 g_e 的原因来源于电子的轨道磁矩. 电子的自旋-轨道偶合作用往往使轨道激发态成分掺到轨道基态中去，以至轨道基态含有轨道角动量的成分. 因此，还要考虑电子轨道磁矩和外磁场的作用以及电子自旋和轨道的偶合作用，这时哈密顿算符应为

$$H_{哈} = g_e\beta \boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S} + \beta \boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{L} + \lambda \boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{23.20}$$

式中，λ 为旋轨偶合常数. 由式(23.20)求解能量的二级微扰理论计算指出：在选定的 (x,y,z) 坐标系中，g 可表示为一个二级张量，其张量元为[8]

$$g_{ij} = g_e\delta_{ij} - 2\lambda\sum_n \frac{\langle 0 \mid L_i \mid n\rangle\langle n \mid L_j \mid 0\rangle}{E_n - E_0} \quad (i,j = x,y,z) \tag{23.21}$$

式中，$\delta_{ij}=0$(当 $i\neq j$)或 1(当 $i=j$). L_i 和 L_j 为角动量的分量算符，$|0>$为电子基态轨道波函数，$|n>$为电子激发态轨道波函数，$E_n - E_0$ 为第 n 个激发态能级和基态能级之差，所有 g_{ij} 可期待从单晶自由基 ESR 谱中测出.

在选定(x,y,z)坐标系中，各向异性的 g 因子写成张量形式有

$$\boldsymbol{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \tag{23.22}$$

其中，$g_{xy}=g_{yx}$，$g_{yz}=g_{zy}$，$g_{zx}=g_{xz}$. 我们总能找到一个主轴坐标系(X,Y,Z)，使 $\boldsymbol{g}$ 张量对角化，于是有

$$\boldsymbol{g} = \begin{pmatrix} g_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & g_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & g_{ZZ} \end{pmatrix} \tag{23.23}$$

当 $g_{XX}=g_{YY}=g_\perp$，$g_{ZZ}=g_{/\!/}$时，我们说 $\boldsymbol{g}$ 是轴对称张量.

对于有机和高分子自由基，未成对电子基本处于非简并的 p 轨道上，并且轨道基态和激发态距离很大. 因为轨道基态是非简并的，所以矩阵元$\langle 0 \mid L_t \mid n\rangle$及$\langle n \mid L_j \mid 0\rangle$均为零，这时我们说轨道角动量已猝灭，因而式(23.21)的第二项为零，所以 g 很接近g_e值.

§23.1.5 电子和核的超精细相互作用

1. 超精细相互作用

实验告诉我们，很多原子核也具有自旋运动，自旋角动量为 $\boldsymbol{I}$，单位为 $\hbar$. 所以，核的自旋运动可以用自旋量子数 I 表征它. 由于原子核带正电，所以它也具有核磁矩 $\boldsymbol{\mu}_n$，即

$$\boldsymbol{\mu}_n = +g_n\beta_n\boldsymbol{I} = \gamma_n\hbar\boldsymbol{I} \tag{23.24}$$

式中，g_n 称为核的 g 因子，γ_n 为核的旋磁比，β_n 称为核磁子，其值为 $\beta_n=\dfrac{e\hbar}{2M_pc}=5.0509\times10^{-24}\mathrm{erg\cdot G^{-1}}$，$M_p$ 是质子的质量. 表 23.2 列出有机物和高聚物中常遇到的一些磁性核的参数值.

未成对电子自旋磁矩和核自旋磁矩的相互作用使 ESR 谱线进一步分裂成许多超精细谱线，所以这一作用称为电子和核的超精细相互作用. 从作用机制来看，它主要包括偶极-偶极相互作用和费米接触相互作用两种.

偶级-偶级相互作用可以用经典模型加以解释，即把电子自旋磁矩和核自旋磁矩都看成是经典的磁偶极子. 当外磁场比磁偶极作用的局部磁场 $\boldsymbol{H}'$ 大得多的情况下，两个磁偶极子之间的相互作用能 $E_{偶极}$ 近似地等于

$$E_{偶极} \sim \frac{1-3\cos^2\theta}{r^3}\mu_{ez}\mu_{nz} = H'\mu_{ez} \tag{23.25}$$

表 23.2　有机和高聚物分子中常见磁性核参数

核	天然丰度/%	自旋	g_n 因子	核旋磁比 $\gamma_n\times10^4$ /rad·s^{-1}·G^{-1}
^{1}H	99.984	1/2	5.585	2.67510
^{2}H	0.016	1	0.857	0.41064
^{13}C	1.11	1/2	1.405	0.67263
^{14}N	99.64	1	0.403	0.19324
^{17}O	0.037	5/2	−0.757	−0.36266
^{19}F	100	1/2	5.257	2.51665
^{23}Na	100	3/2	1.478	0.70760
^{29}Si	4.70	1/2	−1.111	−0.53141
^{31}P	100	1/2	2.263	1.08290
^{33}S	0.76	3/2	0.429	0.20517
^{35}Cl	75.4	3/2	0.548	0.26212
^{37}Cl	24.6	3/2	0.456	0.21818
^{39}K	93.1	3/2	0.261	0.12484

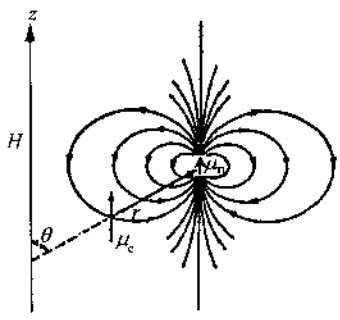


图 23.3　点偶极子 μ_e 和 μ_n 间的相互作用

式中 μ_{ez} 和 μ_{nz} 依次为电子和核的磁偶极矩在 z 方向(外磁场方向)上的分量，r 为磁偶极子间的距离，θ 为磁偶极子间的连线和外磁场间的夹角(图 23.3)．很明显，$\boldsymbol{H}'$ 强烈地依赖 θ 角．随着 θ 角不同在空间各点可以减弱或加强外磁场，因此电子和核的超精细相互作用是各向异性的．

由于电子并不是定域在空间的某个位置上，$\boldsymbol{H}'$ 的有效值必须对电子在空间的所有可能位置进行平均才可能得到，这就牵涉到对电子几率分布函数求平均的问题．如果所有的 θ 值都是等几率的(如电子在呈球对称分布的 s 轨道中)，那么 $\cos^2\theta$ 对球体平均的结果是 1/3，亦即 $\langle H'\rangle=0$，这就是说 s 轨道上的未成对电子没有受到局部磁场 $\boldsymbol{H}'$ 的作用，因此不应当产生超精细结构，这和实验事实有矛盾．实验表明：氢原子的超精细分裂就有 1420MHz (约 507G)，说明除了偶极-偶极相互作用外还应当有另一种超精细相互作用，这种作用是费米接触相互作用．

费米接触相互作用没有对应的经典关系公式，只能从量子力学的 Dirac 方程导出．实验指出：只有 s 电子才有费米接触作用引起超精细分裂．现在考察一下 s，p，d 轨道的电子云的径向分布(图 23.4)，就会看出 s 轨道有一个显著的特征：即它在核处有非零的电子云密度，而 p，d 轨道都在核上有节点，它们在核上的电子云密度为零．

由于 s 轨道在空间分布是各向同性的，因此未成对电子和磁性核的费米接触作用是一种各向同性的超精细相互作用．溶液自由基之所以能出现复杂的超精细结构就是费米接触超精细相互作用引起的，它的哈密顿算符是[9]

$$\boldsymbol{H}_F=-\frac{8\pi}{3}|\Psi(0)|^2\mu_{ez}\mu_{nz}=\frac{8\pi}{3}g\beta g_n\beta_n|\Psi(0)|^2S_zI_z=aS_zI_z \qquad (23.26)$$

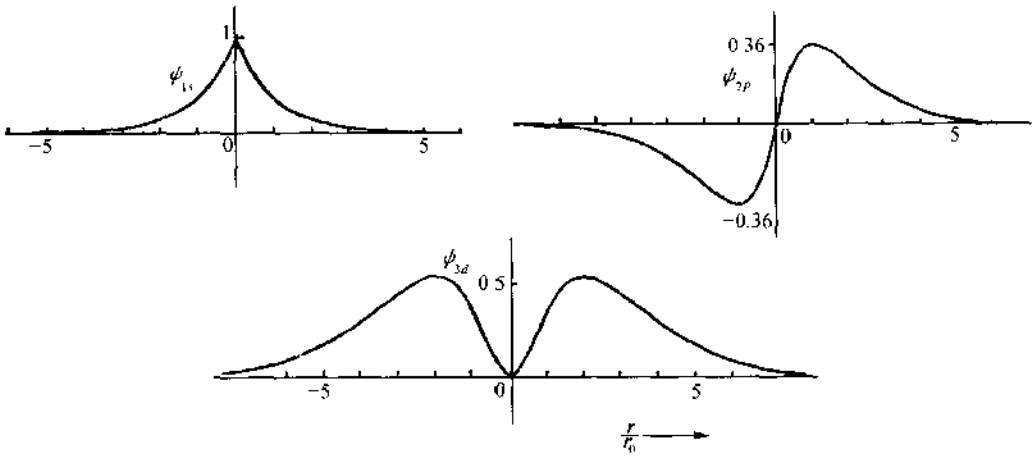


图 23.4　类氢 $1s,2p,3d$ 波函数的径向依赖关系
（r_0 是玻尔半径）

其中，a 称为各向同性超精细偶合常数.

2. 氢原子的超精细分裂谱线

这里以氢原子为例讨论超精细相互作用引起谱线的分裂情况. 氢原子的 $1s$ 轨道有一个电子，原子核中的^{1}H 是磁性核，$I=\frac{1}{2}$，天然丰度 99.98%. 显然，这是一个含有一个未成对电子和一个 $I=\frac{1}{2}$ 磁性核的体系. 当外磁场沿 z 轴取向，一级近似的哈密顿算符为

$$H_{哈}=g\beta HS_z-g_n\beta_n HI_z+aS_zI_z \tag{23.27}$$

式中前两项分别为电子和核的塞曼作用项，最后一项为电子和核的超精细相互作用项. 自旋算符 S_z 的本征值为 $M_S=\pm\frac{1}{2}$，核自旋算符 I_z 的本征值为 $m_I=\pm\frac{1}{2}$. 所以体系有四个自旋态，用 $|S,M_S\rangle$ 和 $|I,m_I\rangle$ 的乘积函数 $|S,M_S,I,m_I\rangle$ 来表示它，简写为 $|M_S,m_I\rangle$，于是有

$$|M_S,m_I\langle:|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle,|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle,|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle,|-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$$

相应的能量为

$$\begin{aligned}E(M_S,m_I)&=\langle M_S,m_I|g\beta HS_z-g_n\beta_n HI_z+aS_zI_z|M_S,m_I\rangle\\&=g\beta HM_S-g_n\beta_n Hm_I+aM_Sm_I\end{aligned} \tag{23.28}$$

亦即

$$E_1=E\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)=\frac{1}{2}g\beta H-\frac{1}{2}g_n\beta_n H+\frac{a}{4}$$

$$E_2=E\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)=\frac{1}{2}g\beta H+\frac{1}{2}g_n\beta_n H-\frac{a}{4}$$

$$E_3 = E\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{1}{2}g_n\beta_n H + \frac{a}{4}$$

$$E_4 = E\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2}g\beta H - \frac{1}{2}g_n\beta_n H - \frac{a}{4} \tag{23.29}$$

根据角动量守恒定律，能级之间发生共振吸收出现谱线跃迁前后体系的总角动量应该不变. 因此，ESR 跃迁的选律为 $\Delta M_S = \pm 1, \Delta m_I = 0$. 根据这一选律，加入微波场后只能产生两条谱线，即

$$h\nu = E_1 - E_4 = g\beta H + \frac{a}{2}$$

$$h\nu = E_2 - E_3 = g\beta H - \frac{a}{2} \tag{23.30}$$

令 $\frac{h\nu}{g\beta} = H_0, \frac{a}{g\beta} \to a$，则

$$H_1 = \frac{h\nu}{g\beta} - \frac{a}{2g\beta} = H_0 - \frac{a}{2}$$

$$H_2 = \frac{h\nu}{g\beta} + \frac{a}{2g\beta} = H_0 + \frac{a}{2} \tag{23.31}$$

从(23.31)式可看出，如果 $a > 0$，则 H_1 出现在低场，H_2 在高场；而若 $a < 0$，则情形正好相反. 但由于我们不能从实验判断出究竟哪一条线是 H_1，哪一条线是 H_2，因此也就无法确定 a 的符号，得到的只是 a 的绝对值，即

$$a = |H_1 - H_2| \tag{23.32}$$

a 的符号可根据量化知识来判定，后面我们将讨论超精细作用机制，很容易判定出 a 的正负值；a 也可以通过 NMR 实验或电子-核双共振(ENDOR)实验来确定，但这一章我们不讨论这个问题. a 是超精细偶合常数，亦称为超精细分裂常数，单位用高斯(G)表示，有时也用频率(MHz)或波数(cm^{-1})表示. 单位可根据式(23.8)进行换算.

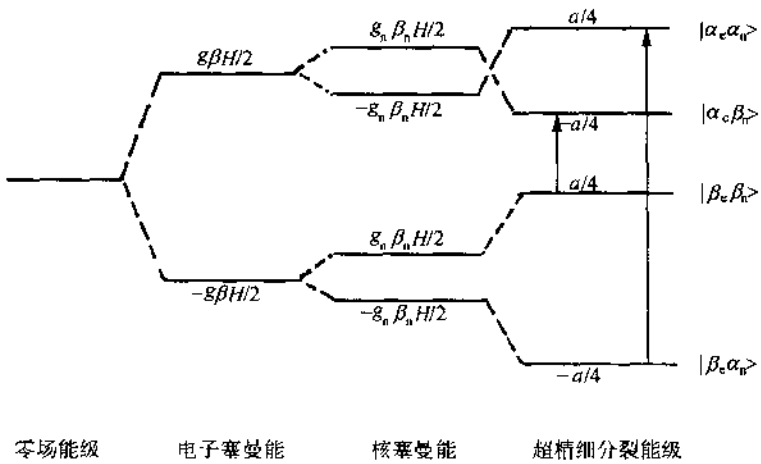


图 23.5 $S = \frac{1}{2}, I = \frac{1}{2}$ 体系的能级和允许跃迁

§23.2 ESR 基本实验及参数计算

由式(23.8)可知,只要 ν 和 H 满足 $h\nu = g\beta H$ 就可以实现共振吸收.因为电子自旋能级之间的粒子布居数之差随磁场升高而线性增大,因此,为了提高灵敏度采用尽可能高的磁场是必要的.但高场谱仪的制作又受到种种因素的限制,它需要高频低噪声的频率发生器,而愈高频率的波谱仪其谐振腔的尺寸就愈小,于是样品的几何尺寸又受到限制,样品尺寸太小,其灵敏度就降低.因此,从实验技术、成本等诸多因素综合考虑,ESR 波谱仪磁场在13 000G 以下,工作频率选在 1～35GHz 之间,或波长在厘米和毫米的波长范围内是最合适的,这个波段就是无线电频谱的微波区域.目前商品仪器根据频率或波长来区分主要有 X 波段和 Q 波段,还有 L,S,K 等波段的谱仪.一般而言,高频谱仪有较高的灵敏度和分辨率,而低频谱仪适于介电损耗大的样品,如含水生物样品和大体积样品的研究.表 23.3 给出连续波 ESR 谱仪的典型频率、波长和磁场参数.

表 23.3 ESR 采用的典型频率、波长和磁场

波段名称	L	S	X	K	Q	E
H/G*	400	1100	3400	8500	12500	25000
ν/10^9Hz	1.1	3.0	9.5	23.7	34.9	70
λ/cm	27	9	3.1	1.2	0.8	0.4

* 1G(高斯) = 10^{-4}T(特斯拉).

§23.2.1 X 波段谱仪结构和工作原理

一种简易的 X 波段 ESR 谱仪如图 23.6 所示.它包括微波系统、电磁铁系统、谐振腔、自动频率控制系统、100kHz 调制和相敏检波单元以及检测、记录系统等.

1. 微波系统

在图 23.6 中微波发生器采用速调管,现代商品仪器常用固体微波元件如 Gunn 氏二极管,它操作比速调管简便得多,并且工作在低电压.微波发生器产生的微波经波导管传输,隔离器保证微波只向一个方向传输而不能反馈回微波源.波长计用来测量波长,衰减器用来控制进入谐振腔的微波功率.衰减器的刻度盘以输出功率的毫瓦数标度,有的仪器以低于体系最大输出的分贝(dB)数标度,分贝的定义为

$$\text{分贝} = -10\lg\frac{P_{出}}{P_{入}} \tag{23.33}$$

此处,$P_{入}$ 为进入衰减器的输入功率,$P_{出}$ 为输出功率,例如:若 $P_{入} = 200$mW,衰减为 −20dB,则 $P_{出}$ 为 2mW.多数商品仪器的速调管输出为 100～500mW,衰减范围为 0～−60dB.经衰减后的微波经环形器或称为魔 T 的微波元件进入谐振腔.环形器和魔 T 的功能是将微波送入谐振腔,而从谐振腔反射回来的微波定向地送到晶体检波器.

2. 电磁铁系统

商品仪器大多使用电磁铁产生静电磁场,磁场的稳定性用高度调整的(即稳压和稳

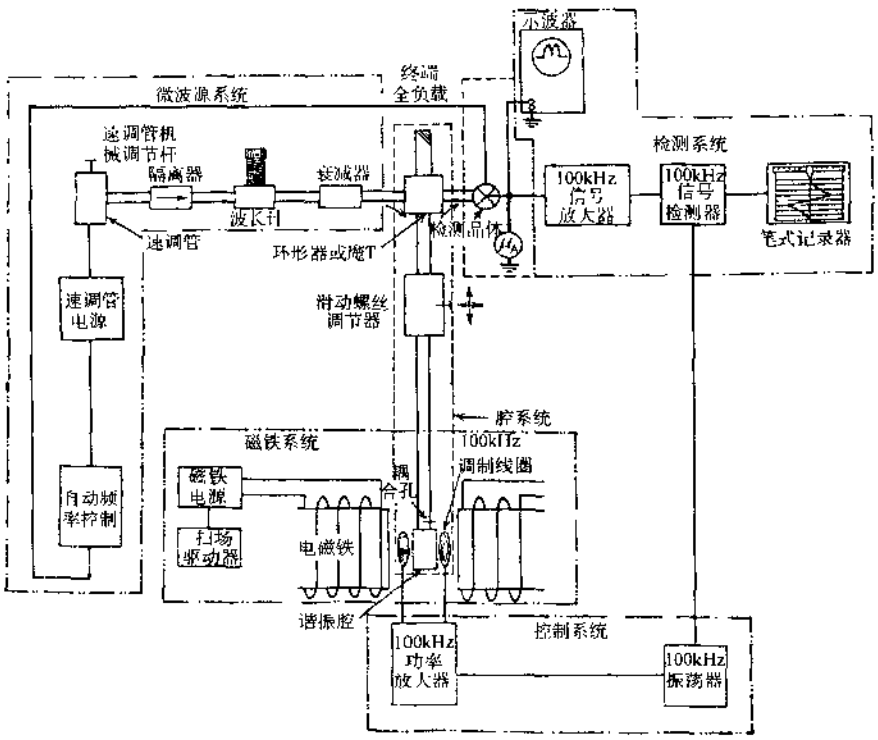


图 23.6 X 波段 ESR 波谱仪框图

流)电源来保证,同时使用一种磁场敏感元件如霍尔效应晶体来稳定微弱变化的磁场.霍尔晶体的电压输出是磁场的线性函数,把它用于反馈电路可以稳定磁场,也可用作线性扫场.磁场稳定度是一个重要指标,当连续扫场或经过长时间(如 24h)慢扫场,在温度适当变化的情况下测定基线漂移情况,其稳定度应达到 $1\times10^{-5}(h\cdot℃)^{-1}$.

记录高分辨谱时要求样品所在处磁场变动(无论是时间或空间上)均小于 10mG,因此,磁场的均匀度也是一个重要指标.现代商品仪器采用磁场平整技术,即利用贴在电磁铁极面上的局部电流均匀线圈以平整极面磁场,从而提高磁场的均匀度,在 3300G 场强下测试,磁场均匀度应达 1×10^{-5}.

购买仪器时,电磁铁的极隙和极面的大小要加以考虑,极隙小的电磁铁可以得到较高的均匀度,但极隙太小,谐振腔和其他实验附件的安装就受到限制.一般采用磁极隙 60~75mm,磁极面直径 150~300mm 的电磁铁对有机和高聚物分子的研究是适宜的.

3. 谐振腔

谐振腔置于两块电磁铁的平行极面中央位置,在磁极隙中间,是放置和测量样品的地方.谐振腔被比喻为谱仪的心脏,它的重要性可想而知.选择性能良好的谐振腔可以大大地提高仪器的灵敏度.从传输方式来分,谐振腔有两种类型:一种是通过式谐振腔,其两端各有一个偶合孔和波导管相偶合;另一种是反射式谐振腔,它只有一个偶合孔.从谐振腔的形状来分,又分为圆柱形和矩形腔两种.谐振腔对微波的作用很微妙,只当空腔尺寸为微波半波长的整数倍时,这种频率的微波在空腔里振荡增强,能产生这种增强作用的最低

频率为空腔的谐振频率.

微波场是一种电磁辐射场,含有两种场:即电场 $\boldsymbol{E}_1$ 和磁场 $\boldsymbol{H}_1$,两者互相垂直.为了取得最佳 ESR 吸收信号,样品必须安放在腔内 $\boldsymbol{H}_1$ 最大而 $\boldsymbol{E}_1$ 最小的地方.$\boldsymbol{H}_1$ 和共振吸收有关,而 $\boldsymbol{E}_1$ 只能导致功率的非共振介电损耗.商品仪器的谐振腔通常由电磁波在腔内形成驻波的模式来命名,例如,TE_{102}矩形腔:TE 的意思是横向电波,即 $\boldsymbol{E}_1$ 场的振动恒垂直于腔的长轴 Z,其下标的数字表示沿 X,Y,Z 轴的半波数目分别为 1,0,2 个.除了 TE 型腔外还有 TM 型腔,TM 的意思是横向磁波,即 $\boldsymbol{H}_1$ 场的振动恒垂直腔的长轴.图 23.7 给出 TE_{011}圆柱型腔和 TE_{102}矩形腔的磁场 $\boldsymbol{H}_1$ 的空间分布,可以看出,若把样品放在 X 轴上,它恰好在 $\boldsymbol{H}_1$ 最大而 $\boldsymbol{E}_1$ 最小的位置上.

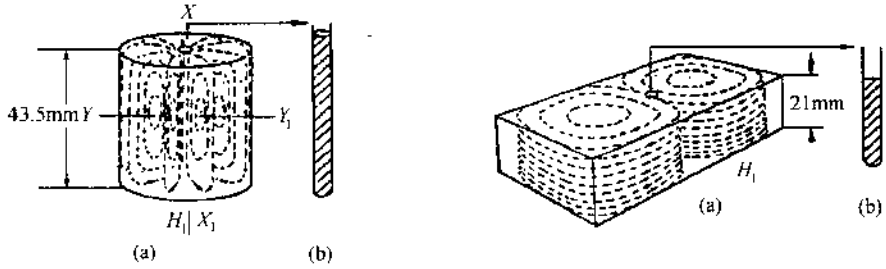


图 23.7 圆柱形 TE_{011}腔和矩形 TE_{102}腔内电磁场分布
(a)磁场 $\boldsymbol{H}_1$;(b)有效样品量

谐振腔有多种多样的设计,除了用于进行惯常的分析测试外,还可用于进行高低温变温测试和光辐照实验.厂家提供多种谐振腔供用户选择,但应注意谐振腔有一个指标,即它的 Q 值,它指出微波在空腔中振荡增强的程度.Q 的定义为

$$Q=\frac{2\pi(\text{储存在腔中最大微波能量})}{\text{每周振荡中能量消耗}} \tag{23.34}$$

X 波段典型矩形腔 Q 值约在 5000～10000,而圆柱形腔的 Q 值高达 20000.因为样品的微波强度正比于 P_0Q,P_0 为入射到腔中的微波功率,因此,高 Q 值谐振腔是得到高灵敏度 ESR 谱的保证.

4. 晶体检波、100kHz 调制和相敏检波

当磁场扫描到接近共振值时,样品开始从微波场吸收能量,引起谐振腔 Q 值的略微下降,从而减小微波的反射.从环形器反射出来的微波通常用硅二极管或回波二极管半导体进行检波,它把微波转换为电流,因此共振吸收是以检波电流的变化表现出来的.这种电流变化的直接的直流检测伴随着大量的热噪声.采用 100kHz 高频调制和相敏检波技术能使被调制信号信息得以保存而将其他频率的噪声过滤掉,这样就能大大地提高信号噪声比.这一技术是在谐振腔的两旁安装一对 Helmhotz 线圈,线圈用一个 100kHz 的交流振荡器来驱动,这样在一个恒定磁场上叠加一个频率为 ν_m 的小幅值的交变磁场.当样品发生共振时,检波二极管检测到的信号是一个被频率为 ν_m 调制的交流信号,这个信号经过一个窄带放大器放大后输送到相敏检波器.相敏检波器的另一个输入是驱动线圈的具

有相同频率 ν_m 的一个信号，这个信号用做参考信号．相敏检波的功能就是只能检出与参考信号同频率而且同相位的接收信号．

图 23.8 表示二极管检波电流经 100kHz 调制和相敏检波后输出信号变化的情况．100kHz 调制幅度是可变的，当调制幅度在 H_a 和 H_b 范围内变动时，检波电流在 i_a 和 i_b 的范围内变化．若调制幅不大，则 $i_a - i_b$ 将正比于吸收曲线的斜率，在吸收曲线的最大斜率处 $i_a - i_b$ 最大，而在吸收曲线 H_r 处的斜率为零，$i_a - i_b$ 也为零．可以看出进入相敏检波器的交流信号形状好像蝴蝶，相敏检波只检测同频率同相位的信号，反相信号被滤去，输出的是一次微分信号．这一信号经检测和记录系统，得到 ESR 谱图．

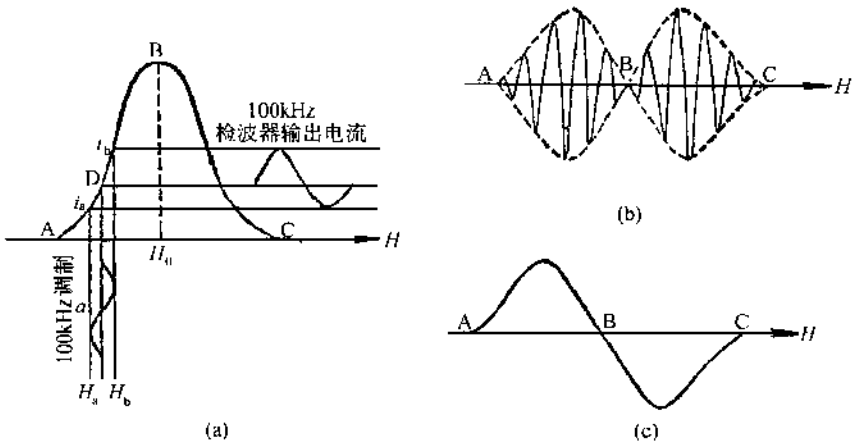


图 23.8　100kHz 磁场调制和相敏检波工作原理

(a)100kHz 调制对检波器输出电流的影响，静磁场在 H_a 到 H_b 限内受到调制，其相应的晶体电流则在 i_a 到 i_b 限内变化；(b)从 100kHz 调制器输出，进入到相敏检波器的信号像蝴蝶状；(c)从相敏检波器输出一次微分信号

现代商品仪器还能测量二次微分信号谱，其办法或者用倍频接收，即调制频率为 ν_m 时其接收器的接收频率为 $2\nu_m$，或者用双频调制，即用两个不同频率作为磁场调制，并用两个相敏检波器，第一个相敏检波器的输出作为第二个调制放大器的输入．使用二次微分信号输出一般可以提高谱线的分辨率．

5．自动频率控制(AFC)单元

AFC 电路是为了在共振时锁定频率而用的，它能使微波发生器频率始终对准谐振腔共振频率，因而能得到最佳的共振吸收信号．

§ 23.2.2　ESR 谱参数值的计算

习惯上，由左到右，磁场从低场向高场扫描．一张 ESR 谱图，横轴是磁场强度，单位是高斯(G)，或特斯拉(T)．纵轴是共振吸收线的幅度，采用相对单位．商品仪器的磁场扫描非常均匀，当扫描速度确定后，谱图横轴每单位长度所代表的磁场宽度是确定的．吸收谱所含的面积表示谱线的强度，而谱线中心位置是 g 值的位置．在惯常测试中，经常测量的参数值是 g 值、超精细偶合常数值和自旋浓度值，有些样品还要测量零场分裂参数．

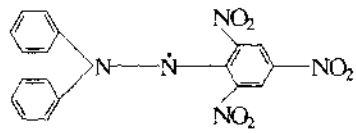
1. g 值的计算

当谱线中心的 H_r 值测准后用下式计算 g 值

$$g=\frac{h\nu}{\beta H_r}=0.714484\,\frac{\nu/\mathrm{MHz}}{H_r/\mathrm{G}} \tag{23.35}$$

例如，当 $\nu=9445\mathrm{MHz}$，$H_r=3345\mathrm{G}$，计算得 $g=2.0174$. 这种计算方法要求实验频率和磁场值必须测准，不使用微波频率计和高斯测场仪，单从谱仪面板提供的频率和磁场值来计算，精度是不够的.

在实验工作中还可用比较法来计算 g 值，此法用已知 g 值的样品作为标准样品，例如粉末状 DPPH(α,α'-二苯基-苦基肼基)，



它的 g 值已经过标定，其 $g_D=2.0036$. 实验时将被测样品和标准样品同时测谱，若它们的共振磁场分别为 H_X 和 H_D，根据

$$h\nu=g_X\beta H_X=g_D\beta H_D$$

有

$$g_X=\frac{g_D H_D}{H_X} \tag{23.36}$$

当然，此法要求频率和磁场二者之中必须有一种测准.

当实验室没有微波频率计和高斯测场仪的情况下，最好用双标样法测 g 值. 此法使用含二价锰离子的物质做标准样品，例如，MgO 中掺有少量 Mn^{2+} 离子的物质，它的 ESR 谱有 6 条超精细结构线，从低场算起的第 3 和第 4 条线相应的 g 值(这里我们说是相应的 g 值，而不是真正的 g 值，Mn^{2+} 离子的 g 值只有一个，在 6 条谱线的中央位置)已经过标定，分别记为 g_3 和 g_4. 实验时被测样品和标准样品同时测谱. 作为一个例子，某被测样品有 5 条超精细线，中心磁场位置为 H_r，它和第 3、第 4 线的距离为 a 和 b(见图 23.9)，那么该样品的 g 值用下式计算

$$g=\frac{g_3 g_4(a+b)}{a g_3+b g_4} \tag{23.37}$$

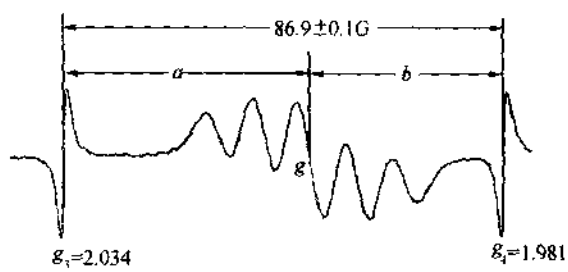


图 23.9　双标样法测量 g 值

2. 超精细分裂值的测量

电子和磁性核的作用产生超精细分裂，从谱线分裂的间距可求出超精细偶合常数值. 当磁场扫描宽度决定之后，谱图横轴标尺上每单位长度的高斯值就已决定，因此定出谱线之间的高斯值是不难的. 此外，我们还可使用标准样品，这种样品的超精细分裂值早已准确测定，它们的超精细线分裂距离可作为一把尺子用来测量被测样品的超精细分裂值. 例如，亚硝基二磺酸钾 $K_2NO(SO_3)_2$ 的超精细分裂常数值为 13.00 ± 0.07G，日本 JEOL 公司提供的 $MgO:Mn^{2+}$ 标样的第 3,4 线之分裂值为 86.9 ± 0.1G，都可作为测量超精细分裂值的尺子.

3. 自旋浓度的测量

自旋浓度是每克样品中未成对电子自旋的数目. 精确地定量样品的绝对自旋浓度从原理上讲是可以做得到的，但做起来非常麻烦，因为影响它精度的因素很多[10]. 实际上，我们许多时候需要知道的是样品的相对自旋浓度，从实用角度出发，我们可以通过比较已知自旋浓度的标准样品和被测样品的谱线强度的方法来做到这一点.

在选用的标准样品的线型、线宽、功率饱和特性与被测样品的类似的情况下，被测样品的自旋数目 N_x 与已知的标准样品的自旋数目 N_s 有下面关系[10,11]

$$N_x=\frac{H_{ms}G_s\sqrt{P_s}\Sigma_x}{H_{mx}G_x\sqrt{P_x}\Sigma_s}\cdot N_s \tag{23.38}$$

其中，H_m 是测谱时磁场调制幅度，P 是微波功率，G 是整个波谱仪的增益，Σ 是吸收谱所包含的面积. 式(23.38)中下角标 s 表示标准样品，x 表示被测样品.

如果被测样品和标准样品的测量条件一致，即 $H_{ms}=H_{mx}$，$G_s=G_x$，$P_s=P_x$，那么

$$N_x=\frac{\Sigma_x}{\Sigma_s}N_s \tag{23.39}$$

因此，只要准确测量出被测样品和标准样品吸收线下的面积，N_x 就可以得到. 然后，根据被测样品的用量，就可计算每克样品的自旋数目，这就是自旋浓度值.

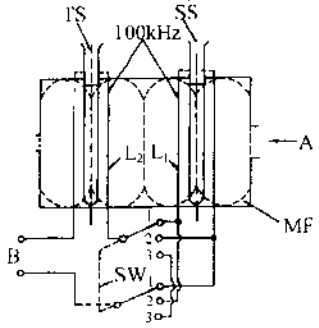


图 23.10 TE_{104}型腔定量测量自旋浓度
TS—被测样品；SS—标准样品；A—微波输入；B—100kHz 调制信号输入；MF—微波磁场；SW—相位开关；L_1，L_2—100kHz 调制线圈

进行定量测量时使用多模谐振腔是有利的，例如 TE_{104} 型腔，这种腔能同时安放两个样品. 被测样品和标准样品被放置在两个微波磁场最强的地方，如图 23.10 所示[12]. 这种腔的 100kHz 调制线圈 L_1 和 L_2 的绕法使我们能够在同相位和反相位下同时记录两个样品的信号. 当同相位测量时，开关 SW 打在 1 位置，而反相位测量时，SW 打在 2 位置. 在记录谱时还可以通过磁场梯度调整将位置不同的两个信号叠加在一起，也可以将两个信号位置分开.

设被测样品和标准样品的信号强度分别为 I_x 和 I_s，那么同相位测试两个重叠信号强度为 $I_1=I_x+I_s$，而反相位测试两个重叠信号强度为 $I_2=I_x-I_s$，使用多模腔后影响谱线测量的各种因素均可保持一致，于是自旋数目和谱线强度成正比关系，即

$$\frac{N_x}{N_s}=\frac{I_x}{I_s}=\frac{I_1+I_2}{I_1-I_2} \tag{23.40}$$

在(23.39)式中计算谱线面积和在(23.40)式中计算谱线强度实际是一回事，只要将一次微分谱进行二次积分就可以了.

§23.3 溶液自由基的 ESR 谱

在溶液中由于分子的快速翻滚运动，g 因子及电子和磁性核超精细相互作用的各向异性部分已被平均掉，只有各向同性部分反映在波谱中，这是溶液自由基谱的一个特点. 其次，在溶液中自由基间电子自旋偶极-偶极相互作用不明显，偶极作用引起的谱线增宽不严重，因此电子和核作用产生的超精细线分辨比较清晰，ESR 谱分析相对来说比较容易. 多数的 ESR 谱只要用一级近似处理就可得到满意的解释，只有极少数的谱需要二级近似或更高级近似处理.

溶液自由基谱分析的主要任务是求出超精细偶合常数和探讨超精细作用的机理，并根据量子化学理论有关未成对电子云密度分布的知识，研究自由基的电子结构和性质.

§23.3.1 溶液自由基谱分析原理

1. 未成对电子和 $I=\frac{1}{2}$ 的磁性核的作用

在§23.1 中我们已经讨论氢原子的超精细结构谱，这是一个未成对电子和一个 $I=\frac{1}{2}$ 磁性核相互作用的典型例子. 现在我们讨论一个未成对电子和两个 $I=\frac{1}{2}$ 磁性核相互作用的情况. 令外磁场 $\boldsymbol{H}$ 沿坐标轴的 z 方向，则描述这种作用的哈密顿算符为

$$H_{哈}=g\beta HS_z-\sum_i g_n\beta_n HI_{iz}+\sum_i a_i S\cdot I_i \tag{23.41}$$

式中，第一和第二项分别代表电子和核的塞曼作用，最后一项为电子和核的超精细作用项. 由于

$$S\cdot I=S_xI_x+S_yI_y+S_zI_z \tag{23.42}$$

当外磁场 $\boldsymbol{H}$ 很强，S 沿 z 取向，作为一级近似含有 S_x 和 S_y 的项可以略去不计. 另外，核的塞曼作用项只引起能级的相对位移，不影响共振吸收线的位置，也可略去，于是式(23.41)有

$$H_{哈}=g\beta HS_z+a_1S_zI_{1z}+a_2S_zI_{2z} \tag{23.43}$$

$|S,M_S\rangle$，$|I_1,m_{I1}\rangle$，$|I_2,m_{I2}\rangle$ 分别为电子和两个核的本征函数，它们的乘积函数是 $H_{哈}$ 的本征函数，简单地记为 $|M_S,m_{I1},m_{I2}\rangle$，其中，$M_S=\pm\frac{1}{2}$，$m_{I1}=\pm\frac{1}{2}$，$m_{I2}=\pm\frac{1}{2}$. 相应的本征值

$$\begin{aligned}E(M_S,m_{I1},m_{I2})&=\langle M_S,m_{I1},m_{I2}|H_{哈}|M_S,m_{I1},m_{I2}\rangle\\&=g\beta HM_S+a_1M_Sm_{I1}+a_2M_Sm_{I2}\end{aligned} \tag{23.44}$$

按照跃迁规则 $\Delta M_S=\pm1$，$\Delta m_{I1}=0$，$\Delta m_{I2}=0$，有

$$\Delta E = E\left(\frac{1}{2}, m_{I1}, m_{I2}\right) - E\left(-\frac{1}{2}, m_{I1}, m_{I2}\right)$$
$$= g\beta H + a_1 m_{I1} + a_2 m_{I2} \tag{23.45}$$

在加入频率为 ν 的微波后，根据共振条件 $h\nu = \Delta E$，即得

$$h\nu = g\beta H + a_1 m_{I1} + a_2 m_{I2} \tag{23.46}$$

令 $H_0 = \frac{h\nu}{g\beta}$，$\frac{a_1}{g\beta} \to a_1$，$\frac{a_2}{g\beta} \to a_2$，则

$$H(m_{I1}, m_{I2}) = H_0 - a_1 m_{I1} - a_2 m_{I2} \tag{23.47}$$

在(23.46)式中 a_i 的单位是尔格，在除以 $g\beta$ 后，式(23.47)中 a_i 的单位是高斯.

若 $a_1 > a_2$，$H(m_{I1}, m_{I2})$有四条等强的共振线，它们的共振磁场是

$$H_1\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = H_0 - \frac{1}{2}(a_1 + a_2)$$
$$H_2\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = H_0 - \frac{1}{2}(a_1 - a_2)$$
$$H_3\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = H_0 + \frac{1}{2}(a_1 - a_2)$$
$$H_4\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = H_0 + \frac{1}{2}(a_1 + a_2) \tag{23.48}$$

由(23.48)式得到

$$a_1 = |H_1 - H_3| = |H_2 - H_4|$$
$$a_2 = |H_1 - H_2| = |H_3 - H_4| \tag{23.49}$$

若 $a_1 = a_2 = a$，则得到强度比为 1:2:1 的三条线

$$H_1\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = H_0 - a$$
$$H_2\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = H_3\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = H_0$$
$$H_4\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = H_0 + a \tag{23.50}$$

相邻两线的间距就是我们要求的超精细偶合常数 a 值. 以后我们就称满足条件 $a_1 = a_2 = a$ 的情形为等性偶合，而那些超精细偶合常数相等的核为等性核. 根据式(23.44)和(23.46)，我们给出一个未成对电子与两个 $I = \frac{1}{2}$ 核作用的能级和允许跃迁线图，见图 23.11. 图中的 M_S, m_{I1}, m_{I2}的 $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$用符号 +，− 代替. 当 $a_1 > a_2$ 时有八个能级，四条允许跃迁线；当 $a_1 = a_2 = a$ 时，只有六个能级，三条跃迁线.

溶液自由基谱分析还有简便的方法，这就是图解法，看图 23.12. 如果自由基中不存在电子和核的超精细相互作用，那么它只有一条线，在磁场 H_0 处出现. 但事实上这种作用是存在的，当受到一个 $I_1 = \frac{1}{2}$ 核的作用，它分裂成间距为 a_1 的二条谱线；又受到另一个 $I_2 = \frac{1}{2}$ 核的作用，每一条线又分裂成间距为 a_2 的两条线. 当 $a_1 > a_2$ 时，最终分裂成等强度的四条线；而当 $a_1 = a_2$ 时，由于有两条线发生重叠，因此出现强度比为 1:2:1 的三条线.

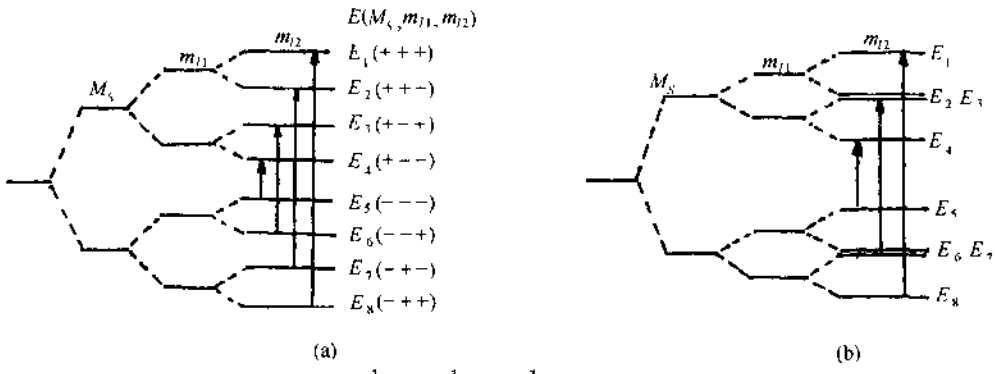


图 23.11 $S=\frac{1}{2}, I_1=\frac{1}{2}, I_2=\frac{1}{2}$体系的能级和允许跃迁

(a) $a_1>a_2$; (b) $a_1=a_2=a$

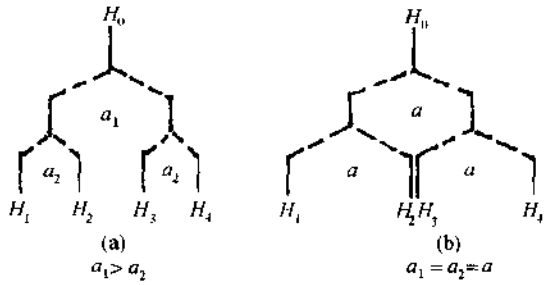


图 23.12 $S=\frac{1}{2}, I_1=\frac{1}{2}, I_2=\frac{1}{2}$体系谱线分裂情况

我们看一个例子:甲基自由基 $\dot{C}H_3$. 未成对电子定位在 C 原子的 p_z 轨道上,C 原子的核同位素 ^{13}C 是磁性核,$I=\frac{1}{2}$,但天然丰度太低,仅 1.108%,在正常的情况下观测不到超精细结构线. 但未成对电子和三个磁等性质子的作用非常明显,图 23.13(a)是甲基自由基在 25℃水溶液中的 ESR 谱,测得 a 值为 23.04G. 图 23.13(b)用图解法进行谱图分析,得强度比为 1:3:3:1 的四线谱.



(a) 实验谱　　(b) 理论杆谱

图 23.13 甲基自由基的 ESR 谱

2. 未成对电子和 $I=1$ 的磁性核的作用

以氮氧自由基(nitroxide radical)为例,未成对电子定位在一个由氮和氧的 p_π 轨道所组成的分子轨道上.氧原子的核同位素^{17}O是磁性核,$I=\frac{5}{2}$,但天然丰度为0.037%,未成对电子和^{17}O核的作用太弱,一般观测不到.但氮原子的核同位素^{14}N,$I=1$,且天然丰度99.63%,因此,它的超精线结构线很容易观测.未成对电子和一个 $I=1$ 核作用的哈密顿算符为

$$H_{哈}=g\beta HS_z+aS_zI_z \tag{23.51}$$

本征函数为$|M_S,m_I\rangle$,其中,$M_S=\pm\frac{1}{2}$,$m_I=1,0,-1$,相应的本征值通过下面矩阵元的计算得

$$E=\langle M_S,m_I|H_{哈}|M_S,m_I\rangle=g\beta HM_S+aM_Sm_I \tag{23.52}$$

有

$$\begin{aligned}
&E_1=\frac{1}{2}g\beta H+\frac{a}{2} && E_4=-\frac{1}{2}g\beta H+\frac{a}{2}\\
&E_2=\frac{1}{2}g\beta H && E_5=-\frac{1}{2}g\beta H\\
&E_3=\frac{1}{2}g\beta H-\frac{a}{2} && E_6=-\frac{1}{2}g\beta H-\frac{a}{2}
\end{aligned} \tag{23.53}$$

按照选律 $\Delta M_S=\pm1$,$\Delta m_I=0$,六个能级间的允许跃迁只有三个,产生三条谱线

$$\begin{aligned}
&h\nu=E_1-E_6=g\beta H+a && H_1=H_0-a\\
&h\nu=E_2-E_5=g\beta H && H_2=H_0\\
&h\nu=E_3-E_4=g\beta H-a && H_3=H_0+a
\end{aligned} \tag{23.54}$$

这三条谱线是等强度的,因为所有的状态都是非简并的.根据实验谱可以定出 a 的绝对值,即

$$a=|H_1-H_2|=|H_2-H_3| \tag{23.55}$$

现在我们看另一个例子,设体系含有两个 $I=1$ 磁性核,那么体系的哈密顿算符为

$$H_{哈}=g\beta HS_z+a_1S_zI_{1z}+a_2S_zI_{2z} \tag{23.56}$$

描述该体系的本征函数$|M_S,m_{I1},m_{I2}\rangle$,本征值

$$\begin{aligned}
E&=\langle M_S,m_{I1},m_{I2}|H_{哈}|M_S,m_{I1},m_{I2}\rangle\\
&=g\beta HM_S+a_1M_Sm_{I1}+a_2M_Sm_{I2}
\end{aligned} \tag{23.57}$$

共振磁场位置

$$H(m_{I1},m_{I2})=H_0-a_1m_{I1}-a_2m_{I2} \tag{23.58}$$

若两个核为等性偶合核,即 $a_1=a_2=a$,则

$$H(m_{I1},m_{I2})=H_0-a(m_{I1}+m_{I2})$$

或

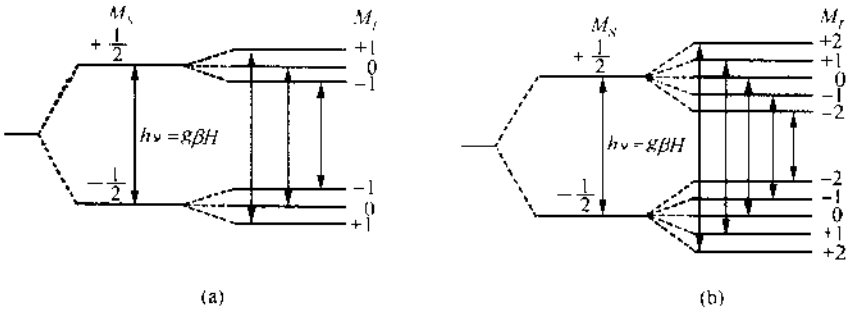
$$H(M_I)=H_0-aM_I \tag{23.59}$$

其中,$M_I=m_{I1}+m_{I2}$.由于 $m_{I1},m_{I2}=1,0,-1$,故 $M_I=2,1,0,-1,-2$.比较式(23.59)$H(M_I)$和式(23.58)$H(m_{I1},m_{I2})$得知

$$\begin{aligned}
&H(2)=H(1,1)=H_0-2a\\
&H(1)=H(1,0)=H(0,1)=H_0-a
\end{aligned}$$

$$H(0)=H(1,-1)=H(-1,1)=H(0,0)=H_0$$
$$H(-1)=H(-1,0)=H(0,-1)=H_0+a$$
$$H(-2)=H(-1,-1)=H_0+2a \tag{23.60}$$

由(23.60)式可见,未成对电子和两个磁等性的 $I=1$ 核的作用产生强度比为1:2:3:2:1的五条超精细谱线.



(a) (b)

图 23.14 ^{14}N 核引起的超精细分裂

(a)—个^{14}N 核; (b)二个等性^{14}N 核

3. 未成对电子和 n 个磁性核的作用

现在可以讨论含有 n 个磁性核的情况,这一体系的哈密顿算符为

$$H_{哈}=g\beta HS_z+S_z\sum_i a_iI_{iz} \tag{23.61}$$

体系的本征函数为$|M_S,m_{I1},m_{I2},\cdots,m_{In}\rangle$,相应的本征值为

$$E(M_S,m_{I1},m_{I2},\cdots,m_{In})=g\beta HM_S+M_S\sum_i a_im_{Ii} \tag{23.62}$$

式中,$M_S=\pm\frac{1}{2}$, $m_{Ii}=I_i,I_i-1,\cdots,-I_i$,满足 $\Delta M_S=\pm1,\Delta m_{Ii}=0$ 的跃迁有

$$\begin{aligned}h\nu&=E\left(\frac{1}{2},m_{I1},m_{I2},\cdots,m_{In}\right)-E\left(-\frac{1}{2},m_{I1},m_{I2},\cdots,m_{In}\right)\\&=g\beta H+\sum_i a_im_{Ii}\end{aligned} \tag{23.63}$$

共振磁场位置

$$H(m_{I1},m_{I2},\cdots,m_{In})=H_0-\sum_i a_im_{Ii} \tag{23.64}$$

式中,a_i 以高斯为单位.

现在我们分析谱线的数目,有下面几种情况:

(1)若 $I_1\neq I_2\neq\cdots\neq I_n$,且所有 a_i 均不相等,在此情况下由于每一个 m_{Ii}都有 $2I_i+1$ 的值,故谱线总数为

$$N=(2I_1+1)(2I_2+1)\cdots(2I_n+1)=\prod_{i=1}^{n}(2I_i+1) \tag{23.65}$$

(2) 若 $I_1=I_2=\cdots=I_n=I$,有下面三种情形:

a. 所有 a_i 都不相等,从式(23.65)得

$$N=(2I+1)^n \tag{23.66}$$

b. 所有 a_i 都相等，并等于 a，即体系含有 n 个磁等性核，则式(23.64)有

$$H(m_{I1}, m_{I2}, \cdots, m_{In}) = H_0 - a\sum_i m_{Ii}$$

或

$$H(M_I) = H_0 - aM_I \tag{23.67}$$

其中，$M_I = m_{I1} + m_{I2} + \cdots + m_{In}$，故 M_I 值有 $nI, nI-1, \cdots, -nI$，谱线总数

$$N = 2nI + 1 \tag{23.68}$$

以苯负离子自由基为例，它有六个 $I = \frac{1}{2}$ 的磁等性核^{1}H，因此有 $2\times6\times\frac{1}{2}+1=7$ 条谱线. 在四氰基乙烯负离子自由基中，有四个 $I=1$ 的磁等性核^{14}N，因此有 $2\times4\times1+1=9$ 条谱线.

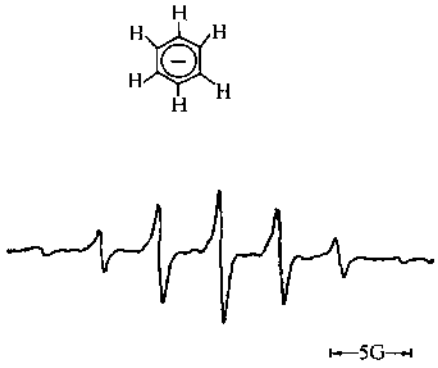


图 23.15 在四氢呋喃溶液中苯负离子自由基的 ESR 谱

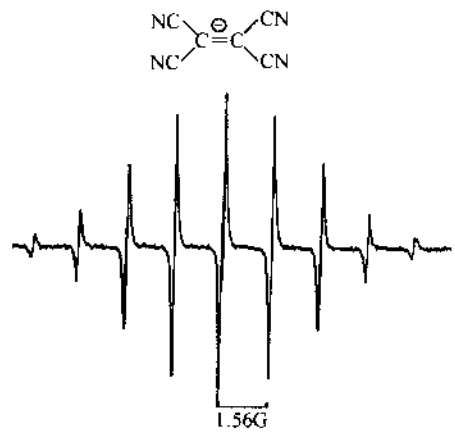


图 23.16 四氰基乙烯自由基的 ESR 谱

c. 所有 a_i 既非全部相等，亦非全不相等，而是 n_1 个核偶合常数为 a_1，n_2 个核偶合常数为 a_2，…等等. 但 $n_1+n_2+\cdots+n_k=n$，则谱数总数为

$$N = (2n_1I+1)(2n_2I+1)\cdots(2n_kI+1) = \prod_{i=1}^{k}(2n_iI+1) \tag{23.69}$$

以三苯基甲基自由基为例，它有三组磁不等性核，而每一组中又有若干的磁等性核. 如三个苯基中共有 6 个等性的邻位质子，6 个等性的间位质子和 3 个等性的对位质子，因此谱线总数应有 $(2\times6\times\frac{1}{2}+1)(2\times6\times\frac{1}{2}+1)(2\times3\times\frac{1}{2}+1)=196$ 条线，但图 23.17 中实测谱线没那么多，原因是谱线有重叠，分辨不开.

下面讨论谱线的相对强度，首先分析含有 n 个 $I=\frac{1}{2}$ 的磁等性核的情况. 由于 $a_1=a_2=\cdots=a_n=a$，并且体系的总角动量 $I=\frac{n}{2}$，故 M_I 可取 $\frac{n}{2}, \frac{n}{2}-1, \cdots, -\frac{n}{2}$ 共 $n+1$ 个值，共振谱线有 $n+1$ 条，其中第 k 条谱线的共振磁场位置为

$$H_k = H_0 - a\left(\frac{n}{2}-k\right) \qquad k=0,1,2,\cdots,n \tag{23.70}$$

要计算这条谱线的相对强度，只要比较式(23.67)和(23.64)，计算出 $H(\frac{n}{2}-k)$ 的

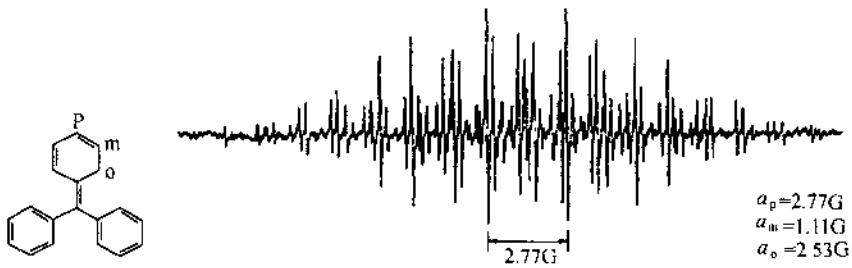


图 23.17　三苯基甲基自由基的 ESR 谱

$H(m_{I1},m_{I2},\cdots,m_{In})$共有多少个就可以了.显然,在 $H(m_{I1},m_{I2},\cdots,m_{In})$中当有 $n-k$ 个 m_{Ii}为$\frac{1}{2}$,k 个 m_{Ii}为$-\frac{1}{2}$时,就有

$$M_I=(n-k)\cdot\frac{1}{2}+k\cdot\left(-\frac{1}{2}\right)=\frac{n}{2}-k$$

从 n 个 m_{Ii}中每次取出 k 个$-\frac{1}{2}$,不管以怎样的顺序并成一组的组合共有 C_k^n 个,其中定义

$$C_k^n=\frac{n!}{k!\ (n-k)!}\qquad k=0,1,2,\cdots,n \tag{23.71}$$

因此,对于含有 n 个磁等性的$I=\frac{1}{2}$核体系,它有 $n+1$ 条线,各线相对强度为

$$C_0^n,C_1^n,C_2^n,\cdots,c_{n-1}^n,C_n^n \tag{23.72}$$

以苯负离子自由基为例,它有 6 个磁等性核^{1}H,按式(23.68)计算有七条谱线,按式(23.72)计算谱线相对强度比为 1:6:15:20:15:6:1.

如果磁性核的 $I\neq\frac{1}{2}$,例如 $I=1$,其相对强度比的分析方法是相同的.下面以四氰基乙烯负离子基(TCNE)为例:它有四个磁等性核^{14}N,$I=1$,所以有 $2nI+1=2\times4\times1+1=9$ 条线.但总角动量 $I=4,M_I=4,3,\cdots,-4$,现在比较式(23.67)和(23.64),计算等于 $H(M_I)$的 $H(m_{I1},m_{I2},m_{I3},m_{I4})$共有多少个.显然,属于 $M_I=4$ 只有一个 $H(1,1,1,1)$;属于 $M_I=3$ 共有四个,如 $H(1,1,1,0)$,其中 0 可以在四个位置中的任一位置;属于 $M_I=2$ 的有两类,一类是 $H(1,1,0,0)$,它共有 $C_2^4=6$ 个,另一类是 $H(1,1,1,-1)$,它共有 $C_1^4=4$ 个,总数为 10 个;属于 $M_I=1$ 的也有两类,如 $H(1,0,0,0)$,共有 $C_1^4=4$ 个,$H(1,1,-1,0)$共有$\frac{4!}{2!}=12$个,总数为 16 个;属于 $M_I=0$ 的有三类,如 $H(0,0,0,0)$只有一个,$H(1,1,-1,-1)$有 6 个,$H(0,0,1,-1)$有 12 个,故总数为 19 个.考虑 ESR 谱线相对强度分布的对称性,TCNE 九条谱线的相对强度是 1:4:10:16:19:16:10:4:1.

当然,我们也可用图解法绘出 TCNE 的杆谱:对于一个氮核,它分成强度比为 1:1:1 的等距三线,对于两个氮核,上述三线中的每一条线又分成裂距相等,强度相同的三线,因此得 1:2:3:2:1 五线,同样的方法,对于三个等性氮核可得强度比为 1:3:6:7:6:3:1 七线,四个氮核为 1:4:10:16:19:16:10:4:1 九线.

表 23.4 给出 $I=\frac{1}{2}$,$I=1$ 及 $I=\frac{3}{2}$时未成对电子与 n 个磁等性核相互作用产生的谱

线总数和相对强度.当核的数目很多时,可查表并用递推法快速计算谱线的相对强度.设 n 个磁等性核的 $2nI+1$ 条谱线相对强度已知为 $Y_1, Y_2, \cdots, Y_{2nI+1}$,那么 $n+1$ 的磁等性的 $2(n+1)I+1$ 条谱线的相对强度 $Z_1, Z_2, \cdots, Z_{2(n+1)I+1}$ 为可依照下列方式推出:

$$
\begin{array}{l}
\text{共 } 2I+1 \left\{\begin{array}{llllllll}
Y_1 & Y_2 & Y_3 & Y_4 & \cdots & Y_{2nI+1} & & \\
 & Y_1 & Y_2 & Y_3 & \cdots & Y_{2nI} & Y_{2nI+1} & \\
 & & Y_1 & Y_2 & \cdots & Y_{2nI-1} & Y_{2nI} & Y_{2nI+1} \\
 & & & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots
\end{array}\right. \\
\hline
\begin{array}{llllllll}
Z_1 & Z_2 & Z_3 & Z_4 & \cdots & Z_{2(n+1)I-1} & Z_{2(n+1)I} & Z_{2(n+1)I+1}
\end{array}
\end{array}
$$

$Z_1, Z_2, Z_3, \cdots, Z_{2(n+1)I+1}$ 分别为各竖列 Y_i 值之和,即

$$Z_1 = Y_1,\ Z_2 = Y_1 + Y_2,\ Z_3 = Y_1 + Y_2 + Y_3, \cdots$$

注意到谱线强度分布的对称性,可节省一半计算时间.

表 23.4

核自旋数 I	核数目 n	相对强度	谱线数目 N
$\frac{1}{2}$	1	1:1	2
	2	1:2:1	3
	3	1:3:3:1	4
	4	1:4:6:4:1	5
	5	1:5:10:10:5:1	6
	6	1:6:15:20:15:6:1	7
1	1	1:1:1	3
	2	1:2:3:2:1	5
	3	1:3:6:7:6:3:1	7
	4	1:4:10:16:19:16:10:4:1	9
	5	1:5:15:30:45:51:45:30:15:5:1	11
$\frac{3}{2}$	1	1:1:1:1	4
	2	1:2:3:4:3:2:1	7
	3	1:3:6:10:12:12:10:6:3:1	10
	4	1:4:10:20:31:40:44:40:31:20:10:4:1	13

4. 溶液自由基的 ESR 谱模拟[13~15]

从以上讨论看出,当自由基谱线数目很多,并且谱线之间互相交叉和重叠时,谱线分析就很困难,这是一方面.另一方面,上面讨论的理论方法仅考虑电子的塞曼作用以及电子和核的超精细相互作用,还没有考虑谱的线型和线宽的变化.一个完整的理论分析方法应把所有可能引起谱线变化的因素都考虑进去,这时需要依靠计算机的帮助来进行谱的模拟和分析.

ESR 谱一次微分曲线用线型函数 $Y'(H)$ 来描述,其谱线强度可表示为

$$I(H) = c_0 P_{ij} Y'(H) \tag{23.73}$$

式中,c_0 为和仪器特性及温度有关的常数,P_{ij} 是两个能级 i 和 j 之间的跃迁几率.溶液自由基线型函数多是洛仑兹型 $Y'_L(H)$,也有高斯型 $Y'_G(H)$,或者是两者的混合型,即

$$Y'(H) = -RY'_L(H) - (1-R)Y'_G(H) \tag{23.74}$$

其中，R 为洛仑兹线型所占的百分数. 注意到溶液自由基谱所有谱线的跃迁几率基本相同，并且谱线强度用相对强度来表示，因此，式(23.73)中的 c_0 和 P_{ij} 可不予以考虑. 于是自由基的 ESR 谱可以看为由 N 条共振位置不同，但具有相同线型的谱线组成，其中每一条谱线的位置为

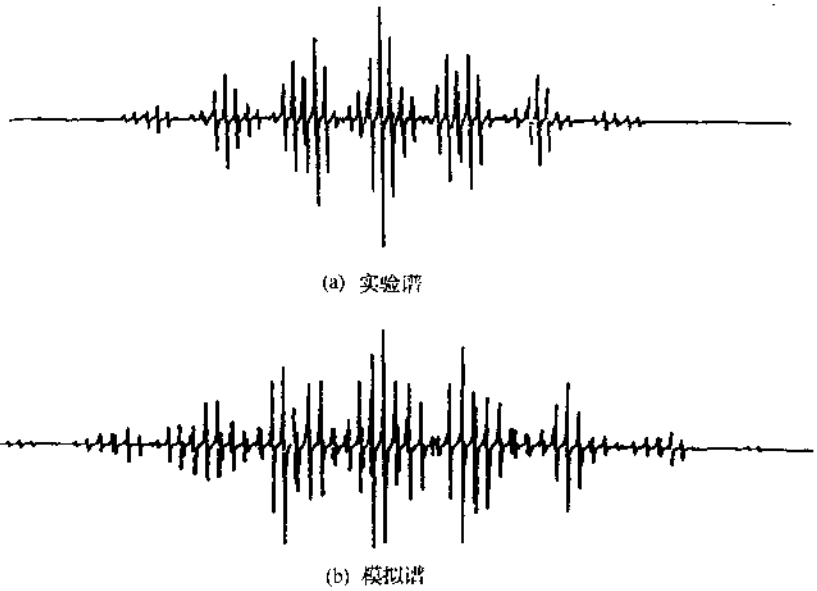
$$H_r = H_0 - \sum_i a_i m_{I_i} \tag{23.75}$$

式中，对所有 n 个磁性核求和，并且每一个 m_{I_i} 有 $I_i, I_i - 1, \cdots, -I_i$，共 $2I_i + 1$ 个值.

根据上述原理编写的程序在计算机上计算，并和实验谱拟合，直到满意为止. 现举两个例子：

(1)二萘嵌苯阳离子自由基

将二萘嵌苯(perylene)溶液中加入适量的 98% 的浓硫酸，浓度调整到溶液呈浅红色为宜，此时迅速将溶液封装入一内径为 1mm 的玻璃毛细管中测量 ESR 谱，谱图见图 23.18(a)二萘嵌苯阳离子自由基包含有三组不等性^{1}H 核，每组中又各有四个等性^{1}H 核，从理论上应有 125 条谱线. 由于谱线交叉排列和相互重叠，用手工进行分析很难. 当输入模拟参数：线宽 0.05G，谱宽 50G，洛仑兹线型百分数 $R = 100\%$，以及不等性核组数，每组等性核的数目、自旋和超精细偶合常数值后、计算机模拟得到三组^{1}H 的超精细偶合常数值分别为 4.101、3.071、0.453G. 计算谱和实验谱拟合很好，见图 23.18(b).



(a) 实验谱

(b) 模拟谱

图 23.18 二萘嵌苯阳离子的自由基的 ESR 谱

(2)硝基苯负离子自由基

硝基苯在水溶液体系中的电还原过程非常复杂，主要是有很多后行化学反应. 实验的超精细偶合常数、谱线宽度随溶液浓度和 pH 值而变化. 但是在合适的电极电位和一定的 pH 下可以观察到第一步还原反应所生成自由基的信号. 图 23.19a 为恒电位 -1.2V，电解 5×10^{-3}mol·L^{-1}硝基苯(KCl 水溶液中)记录到的 ESR 谱. 硝基苯负离子自由基有 6

个磁性核，它们是^{14}N核和苯环上的5个^{1}H核. 实验采用现场电解法，大部分自由基集中在电极表面，偶极-偶极作用加宽比较显著，因此模拟谱线型采用混合线型. 当输入模拟参数：线宽0.5G，谱宽50G，洛仑兹线型占有百分数$R=70\%$，以及各个核自旋和超精细偶合常数值后，计算机模拟得到结果为：^{14}N核的$a_N=13.88G$，两个邻位和一个对位质子的偶合常数值为3.35G，两个间位质子的偶合常数为1.15G. 模拟谱见图23.19b.



(a) 实验谱　　(b) 模拟谱

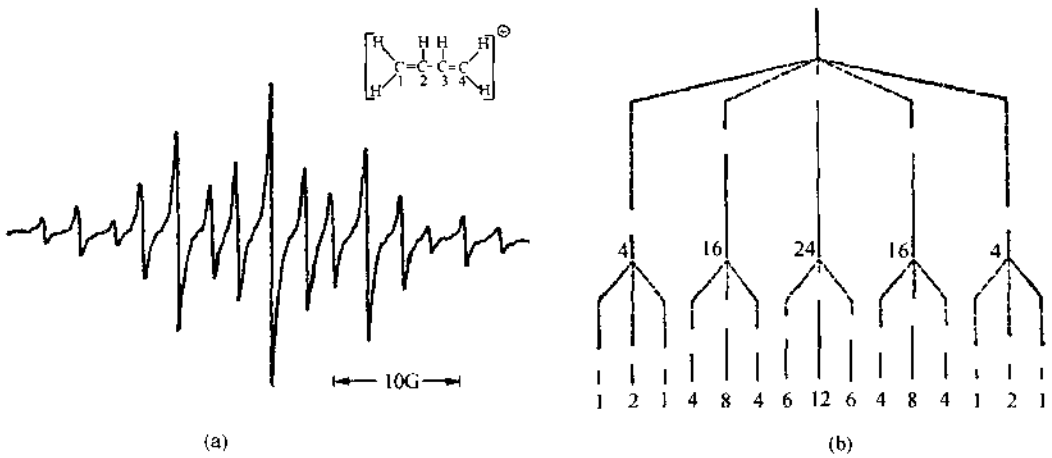
图23.19　硝基苯负离子自由基的ESR谱

§23.3.2　溶液自由基谱分析实例

下面举一些实际的例子，目的是为了掌握上面讲述的理论方法.

1. 丁二烯负离子基

把丁二烯溶于液体NH_3中，低温电解还原即得丁二烯负离子基[16]，ESR谱见图23.20. 它有两组等性质子：C_1和C_4位的四个质子是一组，谱线分裂成1:4:6:4:1五线；C_2和C_3位的两个质子是另一组，每一条线按1:2:1再分裂下去，因此有$5\times3=15$条谱线. 实测谱和理论分析的一致，测得$a_1=a_4=7.62(G)$，$a_2=a_3=2.79(G)$.



(a)　　(b)

图23.20　在液氨溶液中丁二烯负离子基的ESR及理论杆谱

2. 联苯和萘负离子

这两种自由基都是在真空和无水的条件下用碱金属钾(或钠)还原制得. 联苯负离子

基的 ESR 实验谱见图 23.21，它有三组等性质子：4,4′位的质子为一组；2,6,2′,6′是第二组；3,5,3′,5′为第三组．理论上应有 $3\times5\times5=75$ 条线，但实际只测得 $9\times5=45$ 条线，原因是谱线有重叠现象．在理论分析时，设 $a_4=5.4$G，$a_2=2.7$G，$a_3=0.4$G．注意到 $a_4=2a_2$，谱线会有重叠，第一和第二组质子分裂成强度比为 1:4:8:12:14:12:8:4:1 九条线，第三组质子将每一条线按 1:4:6:4:1 再分裂下去，正好是 45 线．实验精确测量值为 $a_4=5.38$G，$a_2=2.67$G，$a_3=0.39$G．

碱金属钾还原制得的萘负离子基有两组等性质子，其中 1,4,5,8 位的质子是第一组，超精细偶合常数记为 a_1；2,3,6,7 位质子是第二组，超精细偶合常数记为 a_2．每一组都分裂成强度比 1:4:6:4:1 的五线，故有 $5\times5=25$ 条线，但由于谱线出现交叉排列而变得复杂，每一条线上方的数字表示相对强度（见图 23.22）．在萘负离子基谱分析时会遇到困难，即无法定出 a_1 和 a_2 的归属，因为如果第二组等性核的超精细偶合常数为 a_1，第一组等性核的超精细偶合常数为 a_2，得到的是同样的谱图．这个问题的解决需要量化知识，参照萘分子轨道理论有关电子云密度分布的数据后可以确定 $a_1=4.95$G，$a_2=1.87$G．

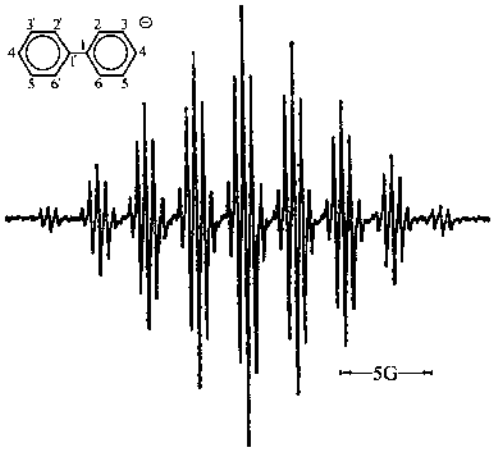


图 23.21　碱金属钾还原的联苯负离子基的 ESR 谱[17]

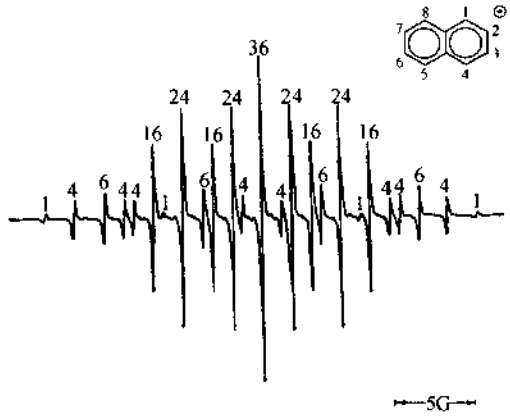


图 23.22　萘负离子基在 298K 得 ESR 谱[18]
（谱线上方的数字表示相对强度）

3．吡嗪负离子自由基

图 23.23(a)是碱金属钾还原的吡嗪负离子自由基（P_y^-）的 ESR 谱．由于吡嗪有两个等性的 ^{14}N 核和四个等性的 ^1H，^{14}N 按 1:2:3:2:1 分裂，而 ^1H 按 1:4:6:4:1 分裂．K^+ 是反离子，^{39}K 的 $I=\frac{3}{2}$，这里不出现 ^{39}K 的分裂，故谱图呈现出 $5\times5=25$ 条线．图 23.23(b)是碱金属钠还原的吡嗪负离子自由基的 ESR 谱，由于 $P_y^-Na^+$ 离子对比较紧密，所以未成对电子还伸展到 Na 原子上，^{23}Na 的 $I=\frac{3}{2}$，未成对电子和 ^{23}Na 核作用，每条谱线进一步分裂成等强四线，出现了极为复杂的谱．

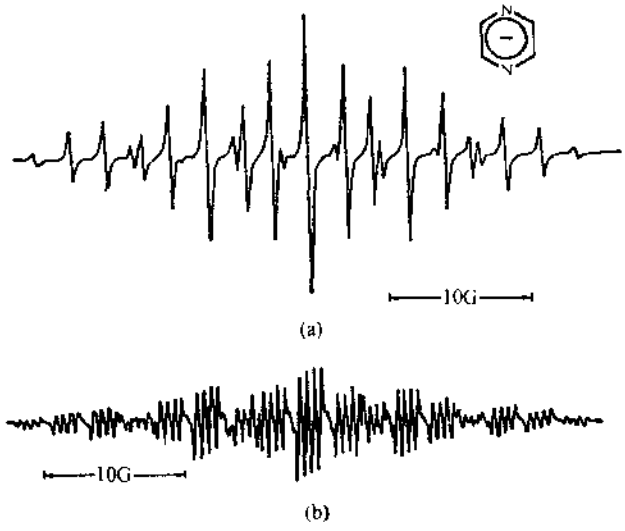


图 23.23　二甲氧基乙烷溶液中吡嗪负离子自由基的 ESR 谱[19]
(a) 用 K 还原，不出现^{39}K的分裂；(b) 用 Na 还原，出现^{23}Na的分裂

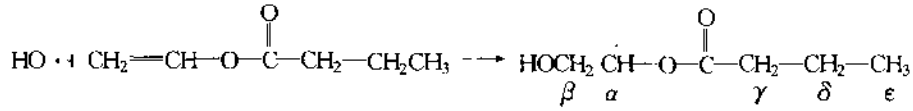
4．丁酸乙烯脂自由基

这里采用一种称为"流动法"的反应装置：将两种溶液分别储在谐振腔上方的两个储槽内，例如第一个储槽中含有 $TiCl_3$，H_2SO_4 和 H_2O，而在第二个储槽内有 H_2O_2，H_2SO_4 和 H_2O. 实验时通过控制阀门开关将两种溶液混合快速通过谐振腔，此时 $TiCl_3$ 和 H_2O_2 发生氧化还原反应产生 HO·自由基，由于 HO·活性较高，它进一步和 H_2O_2 反应产生 HOO·自由基，即

$$Ti^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Ti^{4+} + HO^- + HO\cdot$$

$$HO\cdot + H_2O_2 \longrightarrow HOO\cdot + H_2O$$

如果在第一个储槽内还加入丁酸乙烯脂，则有下面反应



一般，化学反应产生的自由基寿命很短，但只要从开始混合到通过谐振腔的时间短于它的寿命，溶液中就有一定浓度的自由基，因此可测得 ESR 谱.

丁酸乙烯脂自由基中，α 质子产生两条谱线，$a_{\alpha H} = 20.1G$，两个 β 质子的分裂为 1:2:1三线，$a_{\beta H} = 12.1G$，γ 质子离未成对电子所在位置较远，产生分裂值 $a_{\gamma H} = 1.3G$，至于更远的 δ，ε 质子的偶合作用很小，在 ESR 谱中显示不出来. 同样，自由基的另一端的 HO 也反映不出超精细分裂. 图谱如图 23.24 所示，谱中出现 P_1 和 P_2 小峰分别是 HOO·和 HO·的信号，图谱下方用图解法画出质子超精细分裂杆谱.

5．乙酸乙烯酯和马来酸共聚物自由基

使用"流动法"反应装置，在 $TiCl_3 - H_2O_2$ 反应体系中加入适当浓度的乙酸乙烯酯和

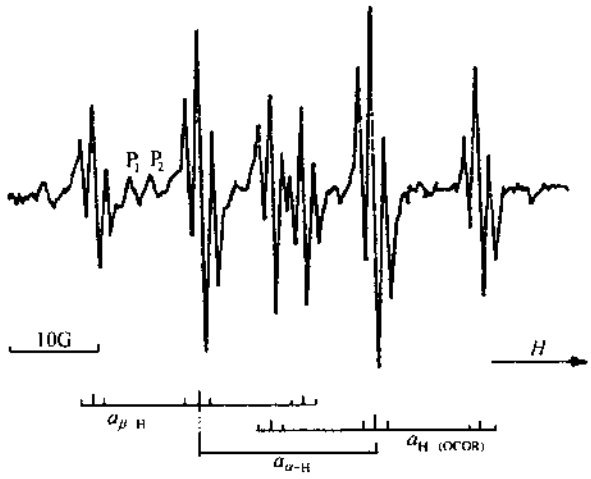
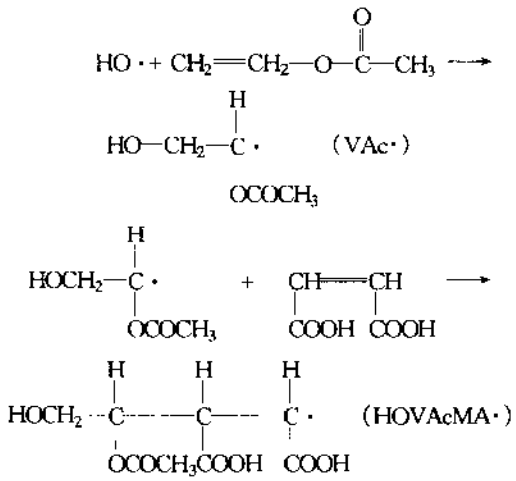
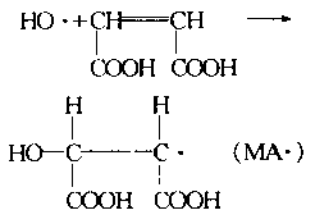


图 23.24　在 $TiCl_3$-H_2O_2 体系中丁酸乙烯脂(VBu)自由基的 ESR 谱[20]
样品浓度:[VBu] = 3.5×10^{-2}mol/L,[H_2O_2] = 1.5×10^{-1}mol·L^{-1},
[$TiCl_3$] = 7×10^{-3}mol/L,[H_2SO_4] = 2.2×10^{-2}mol·L^{-1}

马来酸,在 295K 下 HO·引发下面反应



同时,也有下面反应发生,产生马来酸自由基



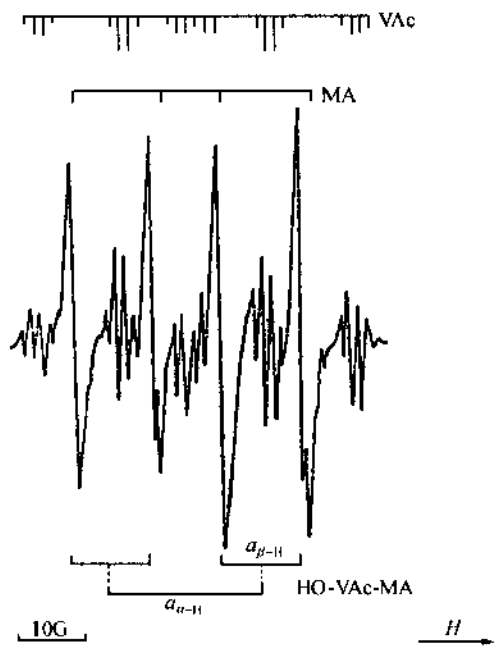


图 23.25　乙酸乙烯脂和马来酸在水溶液中共聚物的 ESR 谱[21]
实验温度 295K,样品浓度:[VAc] = 5.5×10^{-2}mol·L^{-1},
[MA] = 2.1×10^{-2}mol·L^{-1},它们的物质的量之比为 72:28

图 23.25ESR 谱分析确定这三种自由基的存在,最强的四条谱线来自于HOVAcMA·

和 MA·，是 α 质子和 β 质子超精细分裂的结果. 但这两种自由基的超精细偶合常数值略有差别，对于 HOVAcMA·，$a_{\alpha H}=20.80G$，$a_{\beta H}=12.7G$；对于 MA·，$a_{\alpha H}=20.75G$，$a_{\beta H}=11.1G$，因此它们的谱线没有完全重叠. VAC·的超精细分裂复杂一些，α 质子，β 质子和 CH_3 中三个质子对超精细分裂都有贡献，其中 $a_{\alpha H}=20.4G$，$a_{\beta H}=12.9G$，$a_{CH_3}=1.4G$.

§23.3.3 二级近似

溶液自由基波谱通常用一级近似求解就可解决问题了，只是在某些情况下，如超精细分裂较大时，或波谱出现一些附加线时，就必须考虑二级近似或高级近似解. 以 $S=\frac{1}{2}$，$I=\frac{1}{2}$ 体系为例，在二级近似条件下，哈密顿算符(23.42)式中的 $S_xI_x+S_yI_y$ 项就不能省略，于是有

$$\begin{aligned} H_{哈} &= g\beta HS_z + aS_zI_z + a(S_xI_x + S_yI_y) \\ &= g\beta HS_z + aS_zI_z + \frac{a}{2}(S_+I_- + S_-I_+) \end{aligned} \tag{23.76}$$

式中，$S_\pm = S_x \pm iS_y$，$I_\pm = I_x \pm iI_y$，并且

$$\begin{aligned} S_\pm|S,M_S\rangle &= \sqrt{(S\mp M_S)(S\pm M_S+1)}\,|S,M_S\pm 1\rangle \\ I_\pm|I,m_I\rangle &= \sqrt{(I\mp m_I)(I\pm m_I+1)}\,|I,m_I\pm 1\rangle \end{aligned} \tag{23.77}$$

用一级波函数 $|M_S,m_I\rangle$ 作为基函数，$H_{哈}$ 的矩阵表象为

$$\begin{array}{c} \\ \langle\frac{1}{2},\frac{1}{2}| \\ \langle\frac{1}{2},-\frac{1}{2}| \\ \langle-\frac{1}{2},\frac{1}{2}| \\ \langle-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccc} |\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle & |\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle & |-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle & |-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} \frac{1}{2}g\beta H+\frac{a}{4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}g\beta H-\frac{a}{4} & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & \frac{a}{2} & -\frac{1}{2}g\beta H-\frac{a}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}g\beta H+\frac{a}{4} \end{pmatrix} \end{array}$$

从矩阵表象中看出，$E_1=\frac{1}{2}g\beta H+\frac{a}{4}$ 和 $E_4=-\frac{1}{2}g\beta H+\frac{a}{4}$ 已是 $H_{哈}$ 的本征能量，本征函数分别是 $|\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle$ 和 $|-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle$. 现令 $\frac{1}{2}g\beta H-\frac{a}{4}=\alpha$，$-\frac{1}{2}g\beta H-\frac{a}{4}=\beta$，$\frac{a}{2}=\gamma$，则有下面久期行列式

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \gamma \\ \gamma & \beta-E \end{vmatrix} = 0 \tag{23.78}$$

所以

$$E^2-(\alpha+\beta)E+(\alpha\beta-\gamma^2)=0$$

$$E_+ = \frac{1}{2}(\alpha+\beta) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha-\beta)^2+4\gamma^2} = -\frac{a}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(g\beta H)^2+a^2} \tag{23.79}$$

现在求与 E_+ 相应的本征函数 Ψ_+，令

$$\Psi_+ = c_1|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\rangle + c_2|-\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\rangle$$

要得到 c_1 和 c_2，需求解下面联立方程

$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E_+) + c_2\gamma &= 0 \\ c_1\gamma + c_2(\beta - E_+) &= 0 \\ c_1^2 + c_2^2 &= 1 \end{aligned} \tag{23.80}$$

虽然式(23.80)是三个式子，但只有两个是独立的，从方程的第一个式子有

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-\gamma}{\alpha - E_+} = -\frac{\gamma}{\frac{1}{2}(\alpha-\beta) - \frac{1}{2}\sqrt{(\alpha-\beta)^2 + 4\gamma^2}} \tag{23.81}$$

令 $2\gamma = D\sin 2\theta$，$\alpha - \beta = D\cos 2\theta$

则

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{-D\sin 2\theta}{D\cos 2\theta - D} = \frac{-2\sin\theta\cos\theta}{(1-2\sin^2\theta) - 1} = \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \tag{23.82}$$

若 $c_1 = \cos\theta$，$c_2 = \sin\theta$，则本征能级 $E_2 = E_+$ 相应的本征函数为

$$\Psi_2 = \Psi_+ = \cos\theta\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle + \sin\theta\left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \tag{23.83}$$

同样求得本征能级 $E_3 = E_-$ 相应的本征函数为

$$\Psi_3 = \Psi_- = -\sin\theta\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle + \cos\theta\left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \tag{23.84}$$

这样，我们求出二级近似下哈密顿算符 $H_{哈}$ 的本征能级和本征函数：

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2}g\beta H + \frac{a}{4} & \Psi_1 &= \left|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\ E_2 &= -\frac{a}{4} + \frac{1}{2}\sqrt{(g\beta H)^2 + a^2} & \Psi_2 &= \cos\theta\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle + \sin\theta\left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\ E_3 &= -\frac{a}{4} - \frac{1}{2}\sqrt{(g\beta H)^2 + a^2} & \Psi_3 &= -\sin\theta\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle + \cos\theta\left|-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right\rangle \\ E_4 &= -\frac{1}{2}g\beta H + \frac{a}{4} & \Psi_4 &= \left|-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle \end{aligned}$$

当加入微波辐射场后能级之间会出现吸收跃迁，按照量子力学的跃迁理论：从状态 $|M_S, m_I\rangle$ 跃迁到状态 $|M'_S, m'_I\rangle$ 的跃迁几率正比于矩阵 $|\langle M'_S, m'_I, |H_{哈}|M_S, m_I\rangle|^2$. 其中 $H_{哈}$ 是电子自旋磁矩和微波辐射场 $\boldsymbol{H}_1$ 的相互作用能算符，即

$$H_{哈} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\boldsymbol{H}_1 = g\beta\boldsymbol{H}_1\cdot\boldsymbol{S} \tag{23.85}$$

若 $\boldsymbol{H}_1 // z$ 轴，也就是说微波辐射场 $\boldsymbol{H}_1$ 平行于恒磁场 $\boldsymbol{H}$，那么

$$\begin{aligned} \langle M'_S, m'_I|H_{哈}|M_S, m_I\rangle &= g\beta H_1\langle M'_S, m'_I|S_z|M_S, m_I\rangle \\ &= g\beta H_1 M_S\delta_{M'_S M_S}\delta_{m'_I m_I} \end{aligned} \tag{23.86}$$

因此，只当 $\Delta M_S = 0$，$\Delta m_I = 0$ 时，这个矩阵元方不为零. 也就是说，当 $\boldsymbol{H}_1 // z$ 时，能级之间不存在跃迁现象. 若 $\boldsymbol{H}_1 // x$ 轴(或 $\boldsymbol{H}_1 // y$ 轴)，或者说当 $\boldsymbol{H}_1$ 垂直于恒磁场 $\boldsymbol{H}$ 时，则

$$\begin{aligned} \langle M'_S, m'_I|H_{哈}|M_S, m_I\rangle &= g\beta H_1\langle M'_S|\boldsymbol{S}_x|M_S\rangle\langle m'_I|m_I\rangle \\ &= \frac{1}{2}g\beta H_1\langle M'_S|\boldsymbol{S}_+ + \boldsymbol{S}_-|M_S\rangle\langle m'_I|m_I\rangle \end{aligned} \tag{23.87}$$

这个矩阵元只当 $M'_S = M_S \pm 1$，$m'_I = m_I$ 时才不为零. 因此，$\boldsymbol{H}_1 // x$(或 $\boldsymbol{H}_1 // y$)轴时可以发生跃迁，其跃迁规律为 $\Delta M_S = \pm 1$，$\Delta m_I = 0$. 根据以上讨论，现有四个允许跃迁，跃迁线的相对强度根据跃迁几率来计算，例如，E_1 和 E_3 之间跃迁的相对强度为

$$I_{13}=|\langle\frac{1}{2},\frac{1}{2}|S_-|(-\sin\theta|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle+\cos\theta|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle)\rangle|^2=\cos^2\theta$$

而 E_1 和 E_2 之间跃迁的相对强度为

$$I_{12}=|\langle\frac{1}{2},\frac{1}{2}|S_+|(\cos\theta|\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\rangle+\sin\theta|-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\rangle)\rangle|^2=\sin^2\theta$$

其他能级之间跃迁的相对强度可同样计算.这样,四个允许跃迁的能级和相对强度为

跃迁	跃迁能级	相对强度
1－3	$E_1-E_3=\frac{1}{2}g\beta H+\frac{a}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{(g\beta H)^2+a^2}$	$\cos^2\theta$
1－2	$E_1-E_2=\frac{1}{2}g\beta H+\frac{a}{2}-\frac{1}{2}\sqrt{(g\beta H)^2+a^2}$	$\sin^2\theta$
2－4	$E_2-E_4=\frac{1}{2}g\beta H-\frac{a}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{(g\beta H)^2+a^2}$	$\cos^2\theta$
3－4	$E_3-E_4=\frac{1}{2}g\beta H-\frac{a}{2}-\frac{1}{2}\sqrt{(g\beta H)^2+a^2}$	$\sin^2\theta$

一般来说,$g\beta H\gg a$,故 $\cos\theta\approx1$,$\sin\theta\approx0$,所以 1－3 和 2－4 是强跃迁,而 1－2 和 3－4 是弱跃迁.

现在我们计算强跃迁线共振磁场位置. 当微波频率固定的情况下,对 1－3 跃迁有

$$\begin{aligned}h\nu&=\frac{1}{2}g\beta H+\frac{a}{2}+\frac{1}{2}\sqrt{(g\beta H)^2+a^2}\\&=\frac{1}{2}g\beta H+\frac{a}{2}+\frac{1}{2}g\beta H\left[1+\left(\frac{a}{g\beta H}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}\end{aligned}\tag{23.88}$$

将 $\left[1+\left(\frac{a}{g\beta H}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$ 进行二项式展开,保留到第二项后得

$$h\nu=g\beta H+\frac{a}{2}+\frac{a^2}{4g\beta H}\tag{23.89}$$

令 $\frac{h\nu}{g\beta}=H_0$,$\frac{a}{g\beta}\to a$,则

$$H_0=H+\frac{a}{2}+\frac{a^2}{4H}\tag{23.90}$$

这是 H 的二次方程式,容易解出

$$H=\frac{1}{4}\left[(2H_0-a)\pm\sqrt{4H_0^2-4aH_0-3a^2}\right]$$

这里负号没有意义,应弃去,得

$$H_1=\frac{1}{4}\left[(2H_0-a)+\sqrt{4H_0^2-4aH_0-3a^2}\right]\tag{23.91}$$

同理,对于跃迁 2－4,求得另一共振磁场位置

$$H_2=\frac{1}{4}\left[(2H_0+a)+\sqrt{4H_0^2+4aH_0-3a^2}\right]\tag{23.92}$$

在一级近似中,我们知道它有两个特点,即

(1) $\frac{H_1+H_2}{2}=H_0=\frac{h\nu}{g\beta}$

(2) $|H_2-H_1|=a$

考虑二级近似后，这两个特点不再存在.因此，通常我们取两线的中点定 g 值，取两线的间距的绝对值求 a 值，此时并不一定正确，只当实验为一级谱时才可用上述方法.例如氢原子的 $a=506.86\mathrm{G}$，$g=2.0023$，$H_0=3389.91\mathrm{G}$，代入(23.91)和(23.92)式后得 $H_1=3115.86\mathrm{G}$，$H_2=3625.62\mathrm{G}$，所以 $|H_2-H_1|=509.75\mathrm{G}$，它和 506.86G 偏差 2.89G；$\frac{1}{2}(H_1+H_2)=3370.74\mathrm{G}$，偏差 H_0 为 19.16G.

图 23.26 给出 $S=\frac{1}{2}$，$I=\frac{1}{2}$ 体系在二级近似下理论计算的杆谱，同时给出，$S=\frac{1}{2}$，$I_1=I_2=\frac{1}{2}$，$a_1=a_2=a$ 的理论杆谱.可以看出，在二级近似下不但出现谱线位置的不同的位移，还可能出现新的跃迁线.

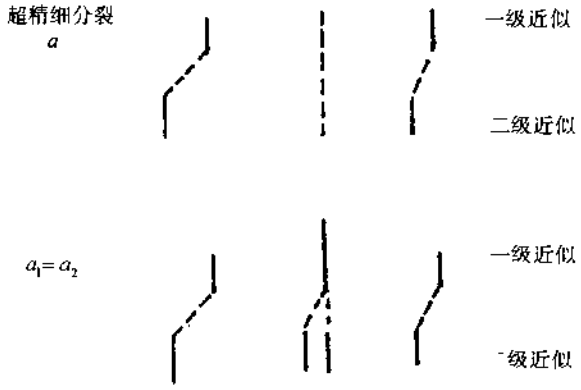


图 23.26　二级近似下的理论杆谱

§23.3.4　超精细分裂机制

1.σ 电子的超精细分裂

有机自由基大体分为两大类：一类是 σ 自由基，未成对电子定位在 σ 轨道上，这个 σ 轨道往往定域在分子失去某一原子的地方，因此，σ 电子只和邻近的一些磁性核有超精细相互作用；另一类是 π 电子自由基，如芳烃正、负离子基，未成对电子处在 π 轨道上，因为未成对电子离域性很大，它可能和更多的磁性核产生超精细相互作用.

溶液自由基 ESR 谱只能测量到各向同性的费米接触相互作用，理论指出只有 s 电子和 σ 电子才有可能产生这种相互作用.以氢原子为例，它在 $1s$ 轨道上有一个未成对电子，各向同性的超精细分裂值

$$a_{\mathrm{H}}=\frac{8\pi}{3}g\beta g_n\beta_n|\Psi_s(0)|^2 \tag{23.93}$$

$|\Psi_s(0)|^2$ 是 $1s$ 电子在原子核处的几率密度.根据 $1s$ 轨道波函数

$$\Psi_s(r)=\sqrt{\frac{1}{\pi r_0^3}}\exp\left(-\frac{r}{r_0}\right) \tag{23.94}$$

式中，玻尔半径 $r_0=0.52918\times10^{-8}\mathrm{cm}$.当 $r=0$ 时，

$$|\Psi_s(0)|^2=\frac{1}{\pi r_0^3}=2.148\times10^{24}/\mathrm{cm}^3=2.148/\text{Å}^3$$

它相当于核处每单位体积 Å^3 中有 2.148 个电子，或者说一个未成对电子在 Å^3 的体积中出现 2.148 次. 于是 a_H 以高斯为单位的理论计算值为

$$a_H=\frac{8\pi}{3}g_n\beta_n|\Psi_s(0)|^2=507.67\mathrm{G}$$

这个值和原子束实验值 506.85G 很接近.

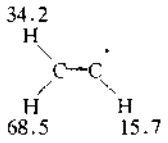


图 23.27

现在看一个例子：乙烯分子失去一个 H 原子生成的乙烯自由基. ESR 测出自由基中各个质子的超精细分裂值如图 23.27 所示. 它表明处子 σ 轨道的未成对电子已伸展到分子的其他成键轨道中去. 在对位位置上的质子的超精细分裂值 68.5G，说明未成对电子有$\frac{68.5}{506.85}=13.5\%$的时间在对位 H 原子的 $1s$ 轨道中出现，这个值我们称为未成对电子在 $1s$ 轨道的电子密度 ρ_H.

未成对电子在分子中其他原子上出现的现象是很有意趣的，事实上，除了未成对电子外，分子中的其他电子都可能在各个原子上出现. 因此，费米接触作用应把所有可能在原子核处出现的 s 电子都考虑进去，于是接触作用的哈密算符应写成

$$H_F=\frac{8\pi}{3}g\beta g_n\beta_n\sum_k\delta(r_k-r_n)\boldsymbol{S}_k\cdot\boldsymbol{I} \tag{23.95}$$

式中，对所有 k 个电子求和，δ 函数保证所有电子都在核处出现. 求超精细偶合常数值是对多电子波函数求平均值，得到

$$a_H=\frac{4\pi}{3}g_i\beta g_n\beta_n\rho(r_n) \tag{23.96}$$

式中

$$\rho(r_n)=\int\Psi^*\sum_k 2\boldsymbol{S}_{zk}\delta(r_k-r_n)\Psi\mathrm{d}\tau \tag{23.97}$$

$\rho(r_n)$是在原子核处的电子密度. 算符 $\boldsymbol{S}_{zk}$ 只能作用到波函数 Ψ 的自旋部分，其本征值均为 $\pm\frac{1}{2}$，因此，$2\boldsymbol{S}_{zk}$有 ±1 的因子出现. $\rho(r_n)$的正负符号取决于求和中电子的 α 自旋和 β 自旋的数目，如果在核处的所有电子求和中，α 自旋数目多于 β 自旋数目，则 $\rho(r_n)$为正值，$\rho(r_n)$亦称为正自旋密度；反之，如果 α 自旋数目少于 β 自旋数目，则 $\rho(r_n)$为负值，$\rho(r_n)$亦称为负自旋密度. 当 $\rho(r_n)$为负时，a_H 也为负值.

在 H 原子 $1s$ 轨道中的电子密度 ρ_H 和在 H 原子核处的电子密度 $\rho(r_H)$的关系为

$$\rho(r_H)=\rho_H|\Psi_S(r_H)|^2 \tag{23.98}$$

所以，当 $r_H=0$ 时，乙烯自由基的对位 H 原子核处的电子自旋密度 $\rho(0)=0.135\times2.148/\text{Å}^3=0.29/\text{Å}^3$. 对于甲醛自由基 $\dot{C}HO$，它的质子超精细偶合常数值为 137.0G，那么在 H 原子的 $1s$ 轨道上的电子密度 $\rho_H=\frac{137.0}{506.85}=0.27$，而在核处的电子自旋密度 $\rho(0)=0.27\times2.148/\text{Å}^3=0.58/\text{Å}^3$.

2. π 电子体系的超精细分裂

对于 π 电子自由基，比如芳香自由基，未成对电子处于分子的 π 轨道上，它由每个碳

原子的$2p_z$轨道线性组合而成.而每个$2p_z$原子轨道在碳原子上有一个节点,这些节点就处在分子骨架所构成的平面上.另一方面,C—H键是碳原子的一个sp^2杂化轨道,H就在分子的骨架平面上.因此就产生一个问题,即质子上不应当引起超精细分裂,原因是H原子上不可能有未成对电子密度分布,这显然和实验事实发生矛盾!为了解释这一矛盾,我们必须重新考虑当加入一个电子而形成自由基时未成对电子对其他电子的影响.以CH为例,当C原子的sp^2杂化轨道和H原子的$1s$轨道重叠而成键时,成键轨道中被两个自旋相反的电子占据.电子填充有两种可能形式,即形成两种电子组态:(a)sp^2轨道为α自旋,而H原子的$1s$轨道为β自旋,形成$\alpha_C\beta_H$组态,(b)C原子的sp^2轨道为β自旋,面H原子的$1s$轨道为α自旋,形成$\beta_C\alpha_H$组态,如图23.28所示.

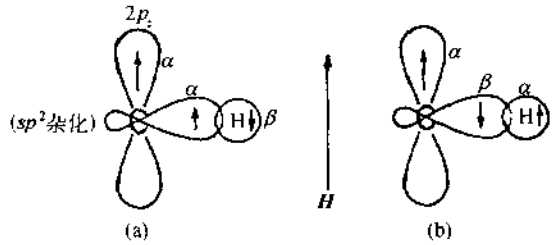


图23.28 C—H碎片中电子自旋的可能组态

当$2p_z$轨道中没有电子时,两种组态a和b是等几率的,但当$2p_z$轨道中放入一个自旋为α的电子而形成自由基后,组态a和b就不再是等几率的.Hund规则告诉我们,在同一碳原子上,如果两个电子分别处在两个轨道上,这两个电子应尽可能平行.所以,对基态来说,组态a的几率应比组态b大,组态a中质子的电子自旋是负的,组态b中质子的电子自旋是正的,由于组态a多于组态b,β自旋就多于α自旋,因此质子上净的自旋密度是负自旋密度,而不是零.自然,负自旋密度将引起负的超精细分裂,即a为负值.在π轨道上加入一个α自旋电子而形成自由基,而这个α自旋引起σ轨道上质子出现负自旋密度和在碳原子上出现正自旋密度,这个效应称为自旋极化效应.

以苯为例,当苯的分子轨道上得到一个α自旋的电子而形成苯负离子自由基时,这个α电子在六个C原子上均匀分布,每个C原子的电子密度均为$\frac{1}{6}$.H原子自旋极化后,每个H原子的$1s$轨道上均出现负自旋密度,因此在核处也出现负自旋密度,于是超精细分裂应该有负值,即$a=-3.75$G.对于苯负离子自由基,一个α自旋在一个H原子上的自旋极化率是$(-3.75\times6)/506.85=-0.044$.甲基自由基的未成对电子基本定位在$2p_z$轨道上,质子的超精细分裂实验值也是负的,即$a=-23.04$G.因此,一个$\alpha$自旋在一个H原子上的自旋极化率为$\frac{-23.04}{506.85}=-0.045$.

3.McConnell公式和电子云密度分布

H.M.McConnell分析芳香化合物π电子自由基ESR谱时发现第i个C原子上质子的超精细分裂常数a_i有下面关系式[22]

$$a_i=Q\rho_i \tag{23.99}$$

其中,Q是一个常数,ρ_i是第i个C原子上未成对电子密度.由(23.64)式知道,ESR谱两

侧(最高和最低场位置)的两条谱线是

$$H_{\text{最高}} = H_0 + \frac{1}{2}\sum_i a_i, \quad H_{\text{最低}} = H_0 - \frac{1}{2}\sum_i a_i$$

故

$$\left| H_{\text{最高}} - H_{\text{最低}} \right| = \sum_i a_i \tag{23.100}$$

另一方面

$$\sum_i a_i = \sum_i Q\rho_i = Q\sum_i \rho_i = Q \tag{23.101}$$

所以，Q 代表 ESR 谱的总宽度，其量纲为高斯. 根据(23.99)式，只要知道自由基分子轨道中每一碳原子上的电子云密度，就能确定 ESR 谱中超精细分裂 a_i 值. 反之，从 ESR 谱测量的 a_i 值，我们可以检验分子轨道理论计算电子云密度的准确程度.

现在有许多计算分子轨道中电子云密度的方法，如休克尔分子轨道(HMO)方法就是最简单的一种. 按照这个理论，π 电子所在的分子轨道 Ψ 是体系中 $2p_z$ 原子轨道 ϕ_i 的线性组合：

$$\Psi = \sum_i c_i\phi_i \tag{23.102}$$

从方程式 $H_{\text{哈}}\Psi = E\Psi$，有

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle \Psi \mid H_{\text{哈}} \mid \Psi \rangle}{\langle \Psi \mid \Psi \rangle} \\ &= \frac{\sum_i c_i^2\langle \phi_j \mid H_{\text{哈}} \mid \phi_i \rangle + \sum_j \sum_k c_j c_k \langle \phi_j \mid H_{\text{哈}} \mid \phi_k \rangle}{\sum_i c_i^2 + \sum_j \sum_k c_j c_k \langle \phi_j \mid \phi_k \rangle} \end{aligned} \tag{23.103}$$

令 $\langle \phi_i \mid H_{\text{哈}} \mid \phi_i \rangle = \alpha_{ii}$，称为库仑积分；$\langle \phi_j \mid H_{\text{哈}} \mid \phi_k \rangle = \beta_{jk}$，称为交换积分；$\langle \phi_j \mid \phi_k \rangle = S_{jk}$，称为重叠积分. 所以

$$E = \frac{\sum_i c_i^2\alpha_{ii} + 2\sum_j \sum_k c_j c_k \beta_{jk}}{\sum_i c_i^2 + \sum_j \sum_k S_{jk}} \qquad (j < k) \tag{23.104}$$

HMO 理论假设：(1)所有库仑积分 $\alpha_{ii} = \alpha$，(2)所有相邻原子间的交换积分 $\beta_{jk} = \beta$，而不相邻的原子间交换积分为零，(3)重叠积分 S_{jk} 中，当 $j = k$ 时，$S_{jk} = 1$，而当 $j \neq k$ 时，$S_{jk} = 0$.

在以上近似条件下，可用变分法求解每一分子轨道的能级 E_i 和相应的本征函数 Ψ_i. 因为 Ψ_i 是正交归一化的，即

$$1 = \langle \Psi_i \mid \Psi_i \rangle = \sum_j \sum_k c_{ij} c_{ik} \langle \phi_j \mid \phi_k \rangle = \sum_j c_{ij}^2$$

由此可知，c_{ij}^2 的物理意义是属于 Ψ_i 分子轨道上的电子在第 j 个碳原子处出现的几率密度，亦称电子云密度. 在自由基的电子云密度计算中，我们着重于未成对电子所在处的分子轨道(亦称前线轨道)的计算，原因是其他轨道都按 Pauli 原理填充自旋相反的两个电子，对 ESR 没有贡献.

丁二烯的 HMO 理论求解得

$E_4 = \alpha - 1.618\beta$　　$\Psi_4 = 0.371\phi_1 - 0.600\phi_2 + 0.600\phi_3 - 0.371\phi_4$

$E_3 = \alpha - 0.618\beta$　　$\Psi_3 = 0.600\phi_1 - 0.371\phi_2 - 0.371\phi_3 + 0.600\phi_4$

$$E_2=\alpha+0.618\beta \qquad \Psi_2=0.600\phi_1+0.371\phi_2-0.371\phi_3-0.600\phi_4$$
$$E_1=\alpha+1.618\beta \qquad \Psi_1=0.371\phi_1+0.600\phi_2+0.600\phi_3+0.371\phi_4 \tag{23.105}$$

对于丁二烯负离子自由基，Ψ_3 是前线轨道. C_1 和 C_4 上的电子密度 $\rho_1=\rho_4=(0.600)^2=0.360$，$C_2$ 和 C_3 上的电子云密度 $\rho_2=\rho_3=(0.371)^2=0.138$. 而 ESR 实验求得 $Q=20.82\text{G}$，$a_1=a_4=7.62\text{G}$，$a_2=a_3=2.79\text{G}$，按 McConnell 公式计算得 $\rho_1=\rho_4=0.366$，$\rho_2=\rho_3=0.134$，它们符合得很好.

苯的 HMO 理论计算有

$$E_6=\alpha-2\beta \qquad \Psi_6=\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1-\phi_2+\phi_3-\phi_4+\phi_5-\phi_6)$$
$$E_5=\alpha-\beta \qquad \Psi_5=\frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1-\phi_2-\phi_3+2\phi_4-\phi_5-\phi_6)$$
$$E_4=\alpha-\beta \qquad \Psi_4=\frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2-\phi_3+\phi_5-\phi_6)$$
$$E_3=\alpha+\beta \qquad \Psi_3=\frac{1}{\sqrt{4}}(\phi_2+\phi_3-\phi_5-\phi_6)$$
$$E_2=\alpha+\beta \qquad \Psi_2=\frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1+\phi_2-\phi_3-2\phi_4-\phi_5+\phi_6)$$
$$E_1=\alpha+2\beta \qquad \Psi_1=\frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1+\phi_2+\phi_3+\phi_4+\phi_5+\phi_6) \tag{23.106}$$

对于苯自由基，由于 $E_4=E_5=\alpha-\beta$，未成对电子处于 Ψ_4 和 Ψ_5 的几率均等. 因此在计算 C 原子上的电子云密度时，应考虑 ϕ_4 和 ϕ_5 中相应原子轨道上的电子云分布，然后取平均值. 例如，我们计算第 1 和第 2 个碳原子上的电子云密度，有

$$\rho_1=\frac{1}{2}\left(0+\frac{4}{12}\right)=\frac{1}{6}$$
$$\rho_2=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{12}\right)=\frac{1}{6}$$

其余碳原子上电子云密度计算均得$\frac{1}{6}$. 按 McConnell 理论和实验结果 $|a_i|=3.75\text{G}$，$|Q|=22.5\text{G}$，则 $\rho_i=\frac{1}{6}$，理论和实验值完全符合.

萘的 HMO 前线轨道为：

$$\Psi_6=0.4253(\phi_1+\phi_4-\phi_5-\phi_8)+0.2628(-\phi_2-\phi_3+\phi_6+\phi_7) \tag{23.107}$$

所以，1,4,5,8 位碳原子上的电子云密度为 $(0.4253)^2=0.181$，而 2,3,6,7 位碳原子上的电子云密度为 $(0.2628)^2=0.069$. 在萘负离子自由基 ESR 谱(图 23.22)分析时曾遇到困难，即无法定出 a_1 和 a_2 的归属，有 HMO 理论的电子云密度计算值后，这个问题可以解决，依据 McConnell 理论可以确定第一组等性核，即 1,4,5,8 位的质子的超精细偶合常数为 a_1，2,3,6,7 位的质子的超精细偶合常数为 a_2. 其次，理论值$\frac{\rho_1}{\rho_2}=2.623$，而实验值$\frac{a_1}{a_2}=\frac{4.95}{1.87}=2.647$，这两个比值非常接近，说明 McConnell 公式和 HMO 理论在处理芳香自由基，特别是偶交替烃自由基是成功的.

应该指出，McConnell 公式是一个经验公式，它对芳香烃 π 电子自由基谱的分析和电

子云密度的计算是有用的.但这公式在使用中也出现一些问题,首先,公式中 Q 值不是一个恒定的常数,它随自由基的不同而异,就是同一种化合物的正负离子自由基 Q 值也有明显的差别,说明自由基带有的过剩电荷对 Q 值有影响.为此,Colpa 和 Bolton 提出一个修正的公式[23]

$$a_i = [Q(0) + K\epsilon_i]\rho_i \tag{23.108}$$

式中,$Q(0)$是中性自由基的 Q 值,K 是一个常数,ϵ_i 是第 i 个碳原子上的过剩电荷.对于正离子自由基 ϵ_i 为正值,而对负离子基 ϵ_i 为负值.对交替烃来说,ϵ_i 近似等于 ρ_i,于是由式(23.108)可得正、负离子基的 a_i 和 ρ_i 的关系式

$$a_i^{\pm} = Q(0)\rho_i \pm K\rho_i^2 \tag{23.109}$$

例如,选用 $Q(0) = -24\text{G}$,$K = -10\text{G}$,我们计算苯正离子自由基的 $a^+ = -4.27\text{G}$,苯负离子自由基的 $a^- = -3.72\text{G}$.这些值和实验值 $a^+ = -4.28\text{G}$,$a^- = -3.75\text{G}$ 比较接近.

4. 负自旋密度

HMO 理论在处理 π 共轭分子是成功的,但对一些分子处理就遇到困难.以烯丙基为例,HMO 理论计算得

$$\begin{cases} E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta & \Psi_3 = \dfrac{1}{2}\phi_1 - \dfrac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \dfrac{1}{2}\phi_3 \\ E_2 = \alpha & \Psi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \dfrac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 \\ E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta & \Psi_1 = \dfrac{1}{2}\phi_1 + \dfrac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \dfrac{1}{2}\phi_3 \end{cases} \tag{23.110}$$

烯丙基的基态电子组态的 Slater 波函数是

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{6}}|\Psi_1(1)\alpha(1), \Psi_1(2)\beta(2), \Psi_2(3)\alpha(3)| \tag{23.111}$$

未成对电子定位在 Ψ_2 轨道上,并且在 C_1 和 C_3 上的电子云密度各为 $\frac{1}{2}$,C_2 上的电子云密度为零.因此,与 C_2 连接的质子没有超精细分裂.这和实验结果不符!说明 HMO 理论是比较粗糙的.首先,它忽略了电子间的相互作用.事实上,前线轨道 Ψ_2 中未成对的 α 电子与 Ψ_1 中的 α,β 电子有作用,其中与 α 电子的排斥能要小一些(和它与 Ψ_1 中的 β 电子作用相比),也就是说,对于处在不同空间轨道中的电子,如果它们自旋平行,体系的能量较低.这样本来 Ψ_1 中的 α 和 β 电子能级是简并的,电子相关效应解除了它的简并度.因此,我们可以认为 Ψ_1 中的 α 电子是处在 Ψ'_1 轨道,Ψ_1 中的 β 电子处在 Ψ''_1 轨道.于是得到另一组波函数:

$$\Psi'_1 = \Psi_1 + \epsilon\Psi_3 = \frac{1}{2}(1+\epsilon)\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}(1-\epsilon)\phi_2 + \frac{1}{2}(1+\epsilon)\phi_3$$

$$\Psi''_1 = \Psi_1 - \epsilon\Psi_3 = \frac{1}{2}(1-\epsilon)\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}(1+\epsilon)\phi_2 + \frac{1}{2}(1-\epsilon)\phi_3$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 \tag{23.112}$$

在(23.112)式中,ϕ_1,ϕ_3 前系数的增大表明电子非定域程度增加,所以具有 α 自旋的电

子应在Ψ'_1，而β自旋电子应在Ψ''_1.

其次，HMO 理论只考虑一个未成对电子的电子云密度分布，如果把所有电子(包括所有α和β电子)的电子云密度都考虑进去，正如我们前面曾说过的，必须引进自旋密度的概念去讨论. 自旋密度通过下面式子计算：

$$\rho_i = \sum_k P_{ik}(\alpha) - \sum_k P_{ik}(\beta) \tag{23.113}$$

$\sum_k P_{ik}(\alpha)$是指k个具有α自旋的电子在第i个碳原子上的总几率密度；$\sum_k P_{ik}(\beta)$是指k个具有β自旋的电子在第i个碳原子上的总几率密度. 在第i个碳原子上所有α和β电子几率密度之和是正的，那么ρ_i具有正自旋密度；反之，如果总几率密度之和是负的，那么ρ_i具有负的自旋密度. 按照(23.113)式我们计算烯丙基的三个碳原子上的自旋密度：由(23.112)式，从ϕ_1，ϕ_3前的系数计算ρ_1，ρ_3有

$$\rho_1 = \rho_3 = \frac{1}{4}(1+\varepsilon)^2 + \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(1-\varepsilon)^2 = \frac{1}{2} + \varepsilon$$

从ϕ_2前系数计算ρ_2有

$$\rho_2 = \frac{1}{2}(1-\varepsilon)^2 + 0 - \frac{1}{2}(1+\varepsilon)^2 = -2\varepsilon$$

由于$\varepsilon > 0$，故ρ_2是负自旋密度，因此C_2位置上质子也会出现超精细分裂.

烯丙基的实验结果如图 23.29 所示，如果 1,3 位质子的超精细分裂用平均值 14.38G，则

$$Q\left(\frac{1}{2} + \varepsilon\right) = 14.38$$

$$Q|-2\varepsilon| = 4.06$$

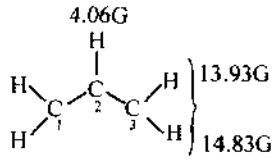


图 23.29 烯丙基的超精细分裂值

解之得 $Q = 24.70$G，$\varepsilon = 0.082$. 自旋密度 $\rho_1 = \rho_3 = \frac{1}{2} + \varepsilon = 0.582$，$\rho_2 = -2\varepsilon = -0.164$.

我们已经知道，电子云密度总是正的，总几率密度为 1. 但自旋密度有正负之分，它的绝对值之和总是大于或等于 1. 只有当自旋密度全都是正的，总自旋密度才为 1，这时电子云密度和自旋密度的概念是一致的. 我们还看到碳原子上自旋密度为正时，自旋极化效应引起相连质子有负超精细分裂值，同样，负自旋密度将引起相连质子产生正的超精细分裂值. 因此，烯丙基的超精细分裂为 $a_1 = a_3 = -14.38$G，$a_2 = +4.06$G.

5. 其他核的超精细分裂

McConnell 公式主要用于 C—H 键中^{1}H 核的分裂，对于其他核需要作一定的修正.

(1) ^{14}N 核

^{14}N 核的天然丰度很高，核自旋 $I = 1$，所以它有核四极矩相互作用. 但核四极矩作用对 ESR 谱线的加宽效应并不显著，因此，只要氮原子上有未成对电子云分布就很容易观测^{14}N 核的超精细分裂. 一般来说，McConnell 公式对含氮自由基还是适用的，即第i个氮原子的超精细分裂有

$$a_{Ni} = Q_N \rho_i \tag{23.114}$$

ρ_i为第i个氮原子上未成对电子云密度. 如果分子中氮原子不连带有氢原子，这时氮原子

上有一对孤对电子，Q_N 一般在 +23～+26G 之间；若氮原子连带有氢原子，其 Q_N 在 +27～+30G 之间.

电子相关效应认为：氮原子 $2p_z$ 轨道若有未成对的 α 自旋电子，它将引起内层 $2s$ 轨道中本来已经自旋成对的两个电子的能级发生变化，并且 p_z 轨道的 α 自旋电子和 s 轨道的 α 自旋电子的互相交换使得 s 轨道的 α 自旋密度增加，所以氮原子的超精细分裂为正值.以吡啶和吡嗪负离子自由基为例，从实验得到 a_{Hi} 和 a_{Ni} 值求 ρ_i，结果 $\sum\rho_i$ 依次为 0.944 和 1.000，证明理论是正确的.

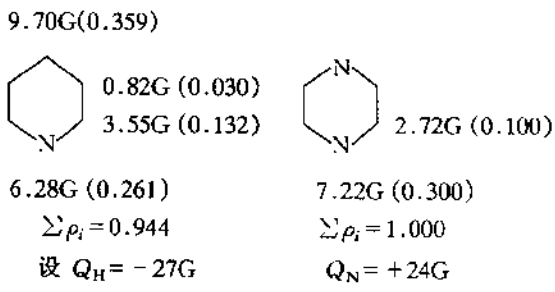


图 23.30 吡啶和吡嗪负离子自由基的 a_i 和 ρ_i 值

(2) ^{19}F 核

核同位素 ^{19}F 的天然丰度为 100%，核自旋 $I=\frac{1}{2}$.含氟的有机自由基 ESR 谱中 ^{19}F 超精细分裂也容易观测.以自由基片断—$\dot{C}$—F 为例，若 C 原子上的未成对电子密度为 ρ_i，则 ^{19}F 的超精细分裂仍满足下面关系式：

$$a_{Fi}=Q_F\rho_i \tag{23.115}$$

但和—$\dot{C}$H 情况不同，$\dot{C}$F 中 ^{19}F 超精细分裂符号是正的，它表明氟原子上有正的 π 自旋密度.原因是氟原子上的非键 p 电子使得 C—F 键具有部分双键性格，因此它就参与整个共轭体系，这样未成对电子密度就部分直接转移到氟原子上，使氟得到净的正自旋密度，所以 ^{19}F 的超精细分裂应当是正的.另外，我们注意到 ^{19}F 和 ^1H 的核旋磁比虽然相差不大，但由于它们的超精细分裂机制完全不同，所以 ^{19}F 的超精细分裂值比 ^1H 的要大 30 多倍.因此，一些含氟有机自由基 ESR 谱要用二级近似或更高级近似处理.

(3) ^2D 核

核同位素 ^2D(或 ^2H)称为氘，它的天然丰度 0.015%，核自旋 $I=1$.当化合物中质子被氘代后，也要出现超精细分裂，超精细分裂来源于 $1s$ 轨道中被自旋极化的 s 电子.但是，氘和质子的核自旋不同，因此谱线分裂数目也不同.其次，^2D 的核旋磁比 γ_D 值和质子 ^1H 的核旋磁比 γ_H 值不一样，所以超精细分裂值也不一样.根据各向同性超精细相互作用原理，^2D 的超精细分裂 a_D 和 ^1H 的超精细分裂 a_H 有下面关系式

$$a_D=\frac{\gamma_D}{\gamma_H}a_H=0.1535a_H \tag{23.116}$$

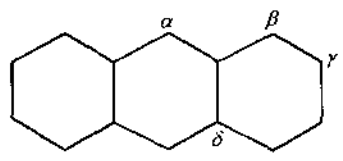
作为例子，甲基自由基 $\dot{C}H_3$ 有 $a_H=23.04G$，强度比为 1:3:3:1 的四线谱，质子全部被氘代后的 $\dot{C}D_3$ 自由基理论计算为 $a_D=3.54G$，并且有强度比为 1:3:6:7:6:3:1 的七线谱.

(4) ^{13}C 核

^{13}C 核同位素的天然丰度为 1.108%，核自旋 $I=\frac{1}{2}$. 实验发现 ^{13}C 的超精细分裂值与 C 原子上的 π 电子密度不成正比关系. 例如，$\dot{C}H_3$ 的 ^{13}C 分裂值为 41G，但苯负离子基的 ^{13}C 分裂只有 2.8G. 如果它正比于 π 电子自旋密度，那么它就应有 41/6≈7G 的分裂，而实验结果却远小于此值. 这是因为 ^{13}C 超精细分裂不仅和 C 原子上的自旋密度有关，还和与 C 原子相邻的其他碳原子 C′上自旋密度有关.

已经说过，当 C 原子的 $2p_z$ 轨道中填入一个自旋为 α 的电子后，C—H 键的 C 端会产生正自旋密度，而 H 端产生负自旋密度，这就是自旋极化现象. 同样道理，对于 C—C′键，C 的 $2p_z$ 轨道中有 α 电子自旋密度，那么自旋极化作用使 C 端有正自旋密度，而 C′端有负自旋密度；而 C′的 $2p_z$ 轨道中有 α 电子自旋密度，那么 C′端有正自旋密度，C 端有负自旋密度；或者 C′端 $2p_z$ 轨道中有 β 电子自旋密度，那么 C′端有负自旋密度，而 C 端有正自旋密度. 由于 C—C′键是 σ 键，C′端电子自旋密度对 C 端的 ^{13}C 各向同性超精细分裂有贡献是不言而喻的. 最后我们还需注意 C 的 $2p_z$ 轨道上未成对电子对内层 $1s$ 轨道电子有负的自旋极化作用，所以 ^{13}C 的超精细分裂情况比较复杂，McConnell 公式要作适当修改.

下面以蒽离子自由基为例说明 ^{13}C 的超精细分裂[24]. 未成对电子自旋密度如图 23.31 所示.



电子云密度：
$\rho_\alpha=0.220$
$\rho_\beta=0.107$
$\rho_\gamma=0.054$
$\rho_\delta=-0.021$

图 23.31

令 $Q_{C-C'}$ 表示在 C—C′键上 C 的 $2p_z$ 轨道中未成对电子所引起的自旋极化作用对 C 端的 ^{13}C 分裂的贡献，$Q_{C'-C}$ 表示在 C—C′键上 C′的 $2p_z$ 轨道中未成对电子所引起的自旋极化作用对 C 端的 ^{13}C 分裂的贡献，显然，$Q_{C-C'}$ 应当是正的，$Q_{C'-C}$ 是负的. Q_{C-H} 表示在 C—H 键上 C 的 $2p_z$ 轨道中未成对电子自旋极化对 C 端 ^{13}C 分裂的贡献，Q_{C-H} 是正的. S_C 表示 C 的 $2p_z$ 轨道电子引起内层 $1s$ 轨道电子的自旋极化对 ^{13}C 分裂的贡献. 定量计算自旋极化常数为

$$Q_{C-H}=+19.5G \qquad S_C=-12.7G$$
$$Q_{C-C'}=+14.4G \qquad Q_{C'-C}=-13.9G$$

则 α 位 ^{13}C 的超精细分裂为

$$a_\alpha=(S_C+Q_{C-H}+Q_{C-C'}+Q_{C-C'})\rho_\alpha+Q_{C'-C}\rho_\delta+Q_{C'-C}\rho_\delta$$
$$=(-12.7+19.5+14.4+14.4)\times0.220+(-13.9)\times(-0.021\times2)=8.42G$$

同样，计算其他位置上 ^{13}C 的分裂

$$a_\beta=(S_C+Q_{C-H}+Q_{C-C'}+Q_{C-C'})\rho_\beta+Q_{C'-C}\rho_\gamma+Q_{C'-C}\rho_\delta=3.35G$$
$$a_\gamma=(S_C+Q_{C-H}+Q_{C-C'}+Q_{C-C'})\rho_\gamma+Q_{C'-C}\rho_\beta+Q_{C'-C}\rho_\gamma=-0.32G$$
$$a_\delta=(S_C+Q_{C-C'}+Q_{C-C'})\rho_\delta+Q_{C'-C}\rho_\alpha+Q_{C'-C}\rho_\beta=-4.89G$$

蒽负离子自由基 ^{13}C 分裂的实验值分别为 $a_\alpha=8.76$，$a_\beta=3.57$，$a_\gamma=-0.25$，$a_\delta=-4.59G$，理论计算值和实验值基本相符.

§23.4 固体自由基的ESR谱

和溶液自由基相比，固体自由基谱分析要复杂得多，原因是它的 g 因子和超精细偶合作用是各向异性的，在描述电子自旋体系能量的哈密顿算符中 g 和 A 要表示成张量形式. ESR 谱的分析实际是求解哈密顿算符的本征值的问题，其准确性决定于所采用的理论方法和求解的近似程度.

g 和 A 的各向异性虽然给波谱分析带来许多麻烦，但它也带来许多好处，因为它比溶液自由基提供更多有用的信息. 特别是单晶样品，分析它们的 ESR 谱可以得到有关自由基分子轴的取向，晶位对称性，自由基电子结构，分子内与分子间相互作用等许多知识.

对 ESR 来说，我们希望样品最好是单晶，但遗憾的是许多有机及高聚物样品很难或不可能做成单晶，它们往往呈多晶、粉末、玻璃态等. 这类样品自由基是无规取向的，怎样从无规则取向样品的 ESR 谱中得到有用的谱参数也是本节讨论的问题.

§23.4.1 固体自由基的哈密顿算符

1. 电子的塞曼作用能及 g 张量的测量

我们首先考虑一种简单的情况，如果自由基中没有磁性核，那么固体中未成对电子的自旋磁矩和外磁场相互作用的哈密顿算符应表示成

$$H_{哈} = \beta \boldsymbol{H} \cdot \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{S} \tag{23.117}$$

其中，$\boldsymbol{g}$ 为一个二级对称张量(即 $g_{ij} = g_{ji}$). 令 $\boldsymbol{1}$ 为磁场 $\boldsymbol{H}$ 方向的单位向量，则 $\boldsymbol{H} = H\boldsymbol{1}$，并且(23.117)式可写成

$$H_{哈} = \beta H \boldsymbol{1} \cdot \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{S} = \beta H |\boldsymbol{1} \cdot \boldsymbol{g}| \boldsymbol{Z}' \cdot \boldsymbol{S} = g\beta H S_{Z'} \tag{23.118}$$

其中

$$g = |\boldsymbol{1} \cdot \boldsymbol{g}| \qquad \boldsymbol{Z}' \cdot \boldsymbol{S} = S_{z'} \tag{23.119}$$

显然，向量 $\boldsymbol{1}$ 和张量 $\boldsymbol{g}$ 之积得到一个新向量，其中 $\boldsymbol{Z}'$ 为新向量的单位向量，而 g 为新向量的绝对值. 现在，由于 $\boldsymbol{g}$ 张量的各向异性，电子自旋不在磁场 $\boldsymbol{H}$ 方向而是在 $\boldsymbol{Z}'$ 方向量子化. 适当的选择 $S_{z'}$ 的本征函数 $|+\rangle, |-\rangle$，相应的本征值 $M_S = \pm\frac{1}{2}$，即

$$S_{z'}|\pm\rangle = \pm\frac{1}{2}|\pm\rangle \tag{23.120}$$

于是，哈密顿算符的本征能量为

$$E_{\pm} = \langle \pm | H_{哈} | \pm \rangle = \pm\frac{1}{2} g\beta H \tag{23.121}$$

加入微波场后满足选律的跃迁有

$$h\nu = E_+ - E_- = g\beta H \tag{23.122}$$

可见，g 是在某一选向的磁场方向下共振信号的有效的测量值. 由(23.119)式有

$$g^2 = (\boldsymbol{1} \cdot \boldsymbol{g})(\boldsymbol{1} \cdot \boldsymbol{g}) = \boldsymbol{1} \cdot \boldsymbol{g}^2 \cdot \boldsymbol{1} = \boldsymbol{1} \cdot \boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{1} \tag{23.123}$$

现在我们选择实验坐标系 (x, y, z)，将(23.123)式表示成矩阵形式. 令 $\boldsymbol{1}$ 在坐标系中的方向余弦为

$$(l,m,n)=(\sin\theta\cos\phi,\sin\theta\sin\phi,\cos\theta) \tag{23.124}$$

则

$$g^2=(l,m,n)\begin{pmatrix}G_{xx}&G_{xy}&G_{xz}\\G_{yx}&G_{yy}&G_{yz}\\G_{zx}&G_{zy}&G_{zz}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}l\\m\\n\end{pmatrix} \tag{23.125}$$

如果 $\boldsymbol{g}$ 张量在(x,y,z)坐标系中已经对角化,则

$$\begin{aligned}g^2&=G_{xx}\sin^2\theta\cos^2\phi+G_{yy}\sin^2\theta\sin^2\phi+G_{zz}\cos^2\theta\\&=g_{xx}^2\sin^2\theta\cos^2\phi+g_{yy}^2\sin^2\theta\sin^2\phi+g_{zz}^2\cos^2\theta\end{aligned} \tag{23.126}$$

在轴对称的情况下,$g_{xx}=g_{yy}=g_{\perp}$,$g_{zz}=g_{/\!/}$,式(23.126)变为

$$g=(g_{\perp}^2\sin^2\theta+g_{/\!/}^2\cos^2\theta)^{\frac{1}{2}} \tag{23.127}$$

在这种情况下,$g_{\perp}$和$g_{/\!/}$很容易测量,只要实验时磁场沿坐标 z 取向,那么测量的有效 g 值就是$g_{/\!/}$值,而磁场沿坐标 x 轴或y 轴取向时,测量的有效 g 值就是$g_{\perp}$值.

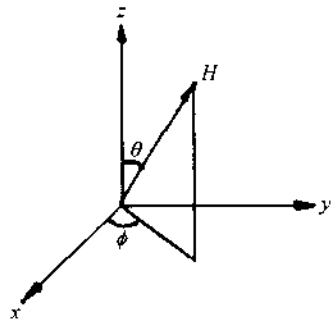


图 23.32 在实验坐标系中 $\boldsymbol{H}$ 的取向

如果选择的(x,y,z)坐标系中 $\boldsymbol{g}$ 张量没有对角化,那么按下面步骤测量 g 值:

首先让磁场 $\boldsymbol{H}$ 在坐标系的(zx)面内旋转(或固定磁场 $\boldsymbol{H}$,旋转选定在晶体上的正交坐标),它和 z 轴的夹角为θ,而 $\phi=0°$.此时$(l,m,n)=(\sin\theta,0,\cos\theta)$,由(23.125)式有

$$g^2(\theta)=G_{xx}\sin^2\theta+2G_{xz}\sin\theta\cos\theta+G_{zz}\cos^2\theta \tag{23.128}$$

当 $\theta=0,90,45$ 和 $135°$时,有

$$\begin{aligned}&g^2(0°)=G_{zz}\\&g^2(90°)=G_{xx}\\&g^2(45°)=\frac{1}{2}(G_{xx}+G_{zz})+G_{xz}\\&g^2(135°)=\frac{1}{2}(G_{xx}+G_{zz})-G_{xz}\\&\frac{1}{2}[g^2(45°)-g^2(135°)]=G_{xz}\end{aligned} \tag{23.129}$$

其次,让磁场 $\boldsymbol{H}$ 在坐标系的(xy)面内旋转,$\boldsymbol{H}$ 和 x 轴的夹角为ϕ,而 $\theta=90°$.此时,$(l,m,n)=(\cos\phi,\sin\phi,0)$,则(23.125)式有

$$g^2(\phi)=G_{xx}\cos^2\phi+2G_{xy}\sin\phi\cos\phi+G_{yy}\sin^2\phi \tag{23.130}$$

并且有

$$\begin{aligned}&g^2(0°)=G_{xx}\\&g^2(90°)=G_{yy}\\&\frac{1}{2}[g^2(45°)-g^2(135°)]=G_{xy}\end{aligned} \tag{23.131}$$

最后,让磁场 $\boldsymbol{H}$ 在坐标系的(yz)面内旋转,$\boldsymbol{H}$ 和 z 轴夹角为θ,而 $\phi=90°$,即$(l,m,n)=(0,\sin\theta,\cos\theta)$,则(23.125)式有

$$g^2(\theta)=G_{yy}\sin^2\theta+2G_{yz}\sin\theta\cos\theta+G_{zz}\cos^2\theta \tag{23.132}$$

并且有

$$g^2(0°)=G_{zz}$$

$$g^2(90°) = G_{xy}$$

$$\frac{1}{2}[g^2(45°) - g^2(135°)] = G_{yz} \tag{23.133}$$

经上述三个测量步骤，我们就求出 $\boldsymbol{G}$ 张量的 9 个元素，其中有 3 个是重复的，独立张量元素正好是 6 个. 我们知道，对于二级张量来说一定存在一组正交坐标系 (X, Y, Z)，称为主轴坐标系，在这组主轴坐标系中张量矩阵形式是对角化的.

设实验坐标系 (x, y, z) 和主轴坐标系 (X, Y, Z) 的变换为

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \boldsymbol{R} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \tag{23.134}$$

$\boldsymbol{R}$ 是由 9 个方向余弦 c_{ij} 做成的矩阵，由于方向余弦满足正交归一化条件，所以 $\boldsymbol{R}$ 一定是一个么正矩阵，即 $\boldsymbol{R}^+ = \boldsymbol{R}^-$，故对角化矩阵 ${}^d\boldsymbol{G}$ 有

$${}^d\boldsymbol{G} = \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{R}^+ = \begin{pmatrix} G_{XX} & 0 & 0 \\ 0 & G_{YY} & 0 \\ 0 & 0 & G_{ZZ} \end{pmatrix} \tag{23.135}$$

G_{XX}, G_{YY}, G_{ZZ} 分别开方，取正值，就得到 $\boldsymbol{g}$ 张量的主值 g_{XX}, g_{YY}, g_{ZZ}.

2. 超精细偶合张量和哈密顿算符

根据经典理论描述，电子和核的偶极相互作用能为

$$E_{\text{偶极}} = \frac{\boldsymbol{\mu}_e \cdot \boldsymbol{\mu}_n}{r^3} - \frac{3(\mu_e \cdot r)(\boldsymbol{\mu}_n \cdot r)}{r^5} \tag{23.136}$$

式中，r 是电子磁矩向量和核磁矩向量的距离，将 $\boldsymbol{\mu}_e = -g\beta\boldsymbol{S}$，$\boldsymbol{\mu}_n = g_n\beta_n\boldsymbol{I}$ 代入(23.136)式，作用能写成算符形式，即得

$$H_{SI} = -g\beta g_n\beta_n\left[\frac{\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{I}}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{I}\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}\right] \tag{23.137}$$

在选定坐标系 (x, y, z) 后，展开(23.137)式，得到

$$\begin{aligned} H_{SI} = -g\beta g_n\beta_n\Big[&\left(\frac{r^2-3x^2}{r^5}\right)S_xI_x + \left(\frac{r^2-3y^2}{r^5}\right)S_yI_y \\ &+ \left(\frac{r^2-3z^2}{r^5}\right)S_zI_z - \left(\frac{3xy}{r^5}\right)(S_xI_y + S_yI_x) \\ &- \left(\frac{3yz}{r^5}\right)(S_yI_z + S_zI_y) - \left(\frac{3zx}{r^5}\right)(S_zI_x + S_xI_z)\Big] \\ = (S_x, S_y, S_z)&\begin{pmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} = \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{T}\cdot\boldsymbol{I} \end{aligned} \tag{23.138}$$

$$T_{ij} = -g\beta g_n\beta_n\left\langle\frac{r^2\delta_{ij} - 3ij}{r^5}\right\rangle \quad (i, j = x, y, z) \tag{23.139}$$

其中式(23.139)中括号〈 〉的意义是对电子波函数求平均，原因是电子并不是固定在空间的某一点上的. 式中张量 $\boldsymbol{T}$ 就是各向异性超精细偶合张量. 容易看出，它是个无迹张量，

即它的主对角线矩阵元之和等于零：

$$T_r(\boldsymbol{T}) = T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = 0 \tag{23.140}$$

正因为 $\boldsymbol{T}$ 张量是无迹的，所以在溶液中由于分子的快速滚动而被平均掉，其平均值为零.

现在，将费米接触作用项也写成张量形式 $a\mathbf{1}$，这里 $\mathbf{1}$ 是单位张量. 于是，电子和核的超精细偶合张量 $\boldsymbol{A}$ 有

$$\boldsymbol{A} = a\mathbf{1} + \boldsymbol{T} \tag{23.141}$$

所以，超精细作用张量形式为 $\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{I}$，体系的哈密顿算符为

$$H_{哈} = \beta\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{S} + \boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{I} - g_n\beta_n\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{I} \tag{23.142}$$

式中最后一项是核自旋磁矩和外磁场的塞曼作用项.

§23.4.2 实验谱的分析

1. 实验谱的分析

有了自旋哈密顿的表达式后，就可以用它来分析实验谱. 这里介绍两种形式不同的方法，但实质上它们是完全等价的，因为它们都是求 $H_{哈}$ 算符的本征值的问题. 其中一种方法是通过 $H_{哈}$ 算符的矩阵表象求解久期方程得到本征值和本征函数，另一种方法是通过算符向量和偶合张量的运算求得体系的本征值和本征函数，并建立起电子和核自旋空间量子化的图像.

我们的近似有两条：(1)当自由基 $\boldsymbol{g}$ 张量的各向异性不大时，把它看为是各向同性的，(2)电子塞曼作用很强，占主导地位，所以电子自旋沿磁场方向量子化. 在这两条近似下，下面介绍这两种方法：

(1) 谱分析方法之一

以 $S=\frac{1}{2}$，$I=\frac{1}{2}$ 体系为例，令磁场沿坐标系 (x,y,z) 的 z 取向，则式(23.142)中电子和核的塞曼作用能分别为 $g\beta HS_z$ 和 $-g_n\beta_nHI_z$，而超精细作用项中略去和 S_x，S_y 有关的项后有

$$\begin{aligned}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{I} &= A_{zz}S_zI_z + A_{zx}S_zI_x + A_{zy}S_zI_y \\ &= A_{zz}S_zI_z + \frac{1}{2}(A_{zx} - iA_{zy})S_zI_+ + \frac{1}{2}(A_{zx} + iA_{zy})S_zI_-\end{aligned} \tag{23.143}$$

令 $\Delta e = g\beta H$，$\Delta n = g_n\beta_nH$，并以乘积波函数 $|M_S, m_I\rangle$ 为基函数. 则 $H_{哈}$ 的矩阵表象为

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{2}(\Delta e-\Delta n)+\frac{A_{zz}}{4} & \frac{1}{4}(A_{zx}-iA_{zy}) & 0 & 0 \\ \frac{1}{4}(A_{zx}+iA_{zy}) & \frac{1}{2}(\Delta e+\Delta n)-\frac{A_{zz}}{4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}(\Delta e+\Delta n)+\frac{A_{zz}}{4} & -\frac{1}{4}(A_{zx}-iA_{zy}) \\ 0 & 0 & -\frac{1}{4}(A_{zx}+iA_{zy}) & -\frac{1}{2}(\Delta e-\Delta n)-\frac{A_{zz}}{4} \end{pmatrix} \tag{23.144}$$

求解其久期方程可得 $H_{哈}$ 的本征值 E_i 和本征态 Ψ_i

$$E_1 = E_{\alpha_n\alpha} = \frac{1}{2}\Delta e + \frac{A}{4}[1 + H(+)]^{\frac{1}{2}}$$

$$E_2 = E_{\alpha_e\beta_n} = \frac{1}{2}\Delta e - \frac{A}{4}[1 + H(+)]^{\frac{1}{2}}$$

$$E_3 = E_{\beta_e\beta_n} = -\frac{1}{2}\Delta e + \frac{A}{4}[1 + H(-)]^{\frac{1}{2}}$$

$$E_4 = E_{\beta_e\alpha_n} = -\frac{1}{2}\Delta e - \frac{A}{4}[1 + H(-)]^{\frac{1}{2}} \tag{23.145}$$

其中

$$H(\pm) = \frac{4\Delta n(\Delta n \mp A_{zz})}{A^2}, \quad A = (A_{zx}^2 + A_{zy}^2 + A_{zz}^2)^{\frac{1}{2}} \tag{23.146}$$

波函数

$$\Psi_1 = a\,|\alpha_e\alpha_n\rangle + b\,|\alpha_e\beta_n\rangle$$

$$\Psi_2 = -b^*\,|\alpha_e\alpha_n\rangle + a^*\,|\alpha_e\beta_n\rangle$$

$$\Psi_3 = -b'^*\,|\beta_e\alpha_n\rangle + a'^*\,|\beta_e\beta_n\rangle$$

$$\Psi_4 = a'\,|\beta_e\alpha_n\rangle + b'\,|\beta_e\beta_n\rangle \tag{23.147}$$

其中

$$a = (A_{zx} - iA_{zy})[(k - A_{zz} + 2\Delta n)^2 + A^2 - A_{zz}^2]^{-\frac{1}{2}}$$

$$b = (k - A_{zz} + 2\Delta n)[(k - A_{zz} - 2\Delta n)^2 + A^2 - A_{zz}^2]^{-\frac{1}{2}}$$

$$a' = (A_{zx} - iA_{zy})[(k' - A_{zx} - 2\Delta n)^2 + A^2 - A_{zz}^2]^{-\frac{1}{2}}$$

$$b' = (k' - A_{zz} - 2\Delta n)[(k' - A_{zx} - 2\Delta n)^2 + A^2 - A_{zz}^2]^{-\frac{1}{2}}$$

$$k = [A^2 + (2\Delta n)^2 - 4\Delta n A_{zz}]^{\frac{1}{2}}$$

$$k' = [A^2 + (2\Delta n)^2 + 4\Delta n A_{zz}]^{\frac{1}{2}} \tag{23.148}$$

如在某一主轴方向上 $A_{zx} = A_{zy} = 0$, $A_{zz} = A$, 则

$$[1 + H(\pm)]^{\frac{1}{2}} = \frac{A \mp 2\Delta n}{A} \tag{23.149}$$

于是(23.145)式所示的四个能级就变为各向同性超精细分裂的能级.

ESR 谱由满足选择定则 $\Delta M_S = \pm 1$ 的四条谱线组成, 当 $|A_{ij}| \gg \Delta n$ 时, 波谱中最外面的两条谱线对应以下的跃迁

$$E_1 - E_4 = \Delta e + \frac{A}{4}[(1 + H(+))^{\frac{1}{2}} + (1 + H(-))^{\frac{1}{2}}]$$

$$E_2 - E_3 = \Delta e - \frac{A}{4}[(1 + H(+))^{\frac{1}{2}} + (1 + H(-))^{\frac{1}{2}}] \tag{23.150}$$

中间两条跃迁

$$E_1 - E_3 = \Delta e + \frac{A}{4}[(1 + H(+))^{\frac{1}{2}} - (1 + H(-))^{\frac{1}{2}}]$$

$$E_2 - E_3 = \Delta e - \frac{A}{4}[(1 + H(+))^{\frac{1}{2}} - (1 + H(-))^{\frac{1}{2}}] \tag{23.151}$$

最外面两条谱线和中间两条谱线的间距分别为 A_0 及 A_i, 有

$$A_0 = \frac{A}{2}[(1 + H(+))^{\frac{1}{2}} + (1 + H(-))^{\frac{1}{2}}]$$

$$A_i = \frac{A}{2}[(1 + H(+))^{\frac{1}{2}} - (1 + H(-))^{\frac{1}{2}}] \tag{23.152}$$

若从实验求得 Δn, A_0, 及 A_i 值, 就能求出 A 及 A_{zz} 值, 即

$$A=[A_i^2+A_0^2-(2\Delta n)^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$A_{zz}=\frac{A_iA_0}{2\Delta n} \tag{23.153}$$

因 $\Psi_i\rightarrow\Psi_j$ 跃迁的相对强度正比于

$$|\langle\Psi_i|S_z|\Psi_j\rangle|^2 \tag{23.154}$$

故波谱中中间两条谱线及外面两条谱线的相对强度分别为

$$I_i=|ab'-ba'|^2=[(2\Delta n)^2-A_i^2]/(A_0^2-A_i^2)$$

$$I_0=|a^*a'+b^*b'|^2=[A_0^2-(2\Delta n)^2]/(A_0^2-A_i^2) \tag{23.155}$$

由上二式可见，I_i，I_0 是随 A_0，A_i 及 Δn 的不同而变化的.

(2) 谱分析方法之二

这一方法认为：电子和核偶极相互作用对能级的影响与在核上电子超精细磁场和核磁矩作用对能级的影响是等价的. 若 1 为磁场 $\boldsymbol{H}$ 方向的单位向量，即 $\boldsymbol{H}=H\mathbf{1}$，则式(23.142)可写为

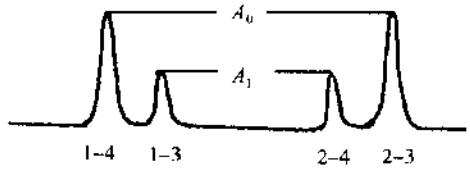


图 23.33

$$H_{哈}=g\beta HS_H-g_n\beta_n\left(\boldsymbol{H}-\frac{S_H}{g_n\beta_n}\mathbf{1}\cdot\boldsymbol{A}\right)\cdot\boldsymbol{I}$$

$$=g\beta HS_H-g_n\beta_n(\boldsymbol{H}+\boldsymbol{H}_e)\cdot\boldsymbol{I} \tag{23.156}$$

式中，$\boldsymbol{H}_e=-\frac{S_H}{g_n\beta_n}\mathbf{1}\cdot\boldsymbol{A}$，$S_H$ 的本征函数为 $|M_s\rangle$，相应的本征值 $M_s=\pm\frac{1}{2}$，$\boldsymbol{H}_e$ 是电子施加到核上的超精细磁场，它的方向取决于本征值 M_s. 当 $M_s=\pm\frac{1}{2}$ 时

$$\boldsymbol{H}_e(\pm)=\mp\frac{\mathbf{1}\cdot\boldsymbol{A}}{2g_n\beta_n} \tag{23.157}$$

并且

$$g_n\beta_n|\boldsymbol{H}_e(\pm)|=\frac{1}{2}|\mathbf{1}\cdot\boldsymbol{A}|=\frac{A}{2} \tag{23.158}$$

$|\boldsymbol{H}_e(\pm)|$ 可以很大，例如，若质子的超精细偶合常数为 100MHz 时，则 $|\boldsymbol{H}_e(\pm)|$ 就有 11 700G. 这个值比 X 波段谱仪实验磁场值(约3 500G)大得多，而和 Q 波段谱仪实验磁场值(约12 500G)相当.

由于 $\boldsymbol{H}_e(+)$和 $\boldsymbol{H}_e(-)$取向不同，故哈密顿算符有

$$H_{哈}(+)=g\beta HS_H-g_n\beta_n\boldsymbol{H}(+)\cdot\boldsymbol{I}=g\beta HS_H-g_n\beta_n|\boldsymbol{H}(+)|I_{H(+)}$$

$$H_{哈}(-)=g\beta HS_H-g_n\beta_n\boldsymbol{H}(-)\cdot\boldsymbol{I}=g\beta HS_H-g_n\beta_n|\boldsymbol{H}(-)|I_{H(-)} \tag{23.159}$$

式中，$\boldsymbol{H}(\pm)=\boldsymbol{H}+\boldsymbol{H}_e(\pm)$. 由此可见，$\boldsymbol{S}$ 沿 $\boldsymbol{H}$ 方向量子化，而核自旋 $\boldsymbol{I}$ 则在 $\boldsymbol{H}(+)$和 $\boldsymbol{H}(-)$两个不同方向量子化. 今设 $|\alpha_e\alpha_n'\rangle$，$|\alpha_e\beta_n'\rangle$为 $H_{哈}(+)$的本征函数，$|\beta_e\alpha_e''\rangle$，$|\beta_e\beta_n''\rangle$为 $H_{哈}(-)$的本征函数，其中 $|\alpha_n'\rangle$，$|\beta_n'\rangle$是 $I_{H(+)}$的本征函数；$|\alpha_n''\rangle$，$|\beta_n''\rangle$是 $I_{H(-)}$的本征函数，即

$$I_{H(+)}\begin{bmatrix}|\alpha_n'\rangle\\|\beta_n'\rangle\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{2}|\alpha_n'\rangle\\-\frac{1}{2}|\beta_n'\rangle\end{bmatrix}$$

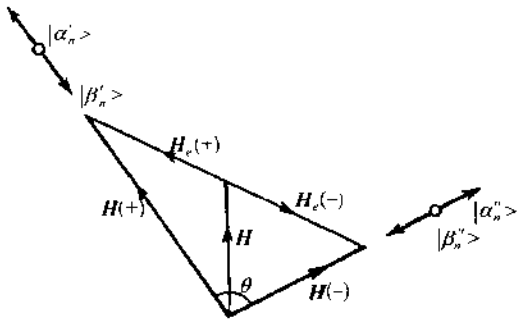


图 23.34　外磁场 $\boldsymbol{H}$ 和电子的超精细磁场 $\boldsymbol{H}_e(\pm)$ 的加合作用以及核自旋的量子化方向

$$I_{H(-)}\begin{bmatrix}|\alpha_n''\rangle\\|\beta_n''\rangle\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\frac{1}{2}|\alpha_n''\rangle\\-\frac{1}{2}|\beta_n''\rangle\end{bmatrix} \tag{23.160}$$

必须注意 $|\alpha_n'\rangle$，$|\beta_n'\rangle$ 和 $|\alpha_n''\rangle$，$|\beta_n''\rangle$ 是不同的，若 $\boldsymbol{H}(+)$ 和 $\boldsymbol{H}(-)$ 的夹角为 θ，可以证明这两组波函数之间存在下面对换关系：

$$\begin{aligned}|\alpha_n'\rangle&=\cos\frac{\theta}{2}|\alpha_n''\rangle+\sin\frac{\theta}{2}|\beta_n''\rangle\\|\beta_n'\rangle&=-\sin\frac{\theta}{2}|\alpha_n''\rangle+\cos\frac{\theta}{2}|\beta_n''\rangle\end{aligned} \tag{23.161}$$

所以，在选定 $|\alpha_e\alpha_n'\rangle$，$|\alpha_e\beta_n'\rangle$，$|\beta_e\alpha_n''\rangle$，$|\beta_e\beta_n''\rangle$ 为基函数后，体系的能量为

$$\begin{aligned}E_{\alpha_e\alpha_n'}&=\langle\alpha_e\alpha_n'|H_{哈}(+)|\alpha_e\alpha_n'\rangle=\frac{1}{2}g_e\beta H-\frac{1}{2}g_n\beta_n|\boldsymbol{H}(+)|\\E_{\alpha_e\beta_n'}&=\langle\alpha_e\beta_n'|H_{哈}(+)|\alpha_e\beta_n'\rangle=\frac{1}{2}g_e\beta H+\frac{1}{2}g_n\beta_n|\boldsymbol{H}(+)|\\E_{\beta_e\alpha_n''}&=\langle\beta_e\alpha_n''|H_{哈}(-)|\beta_e\alpha_n''\rangle=-\frac{1}{2}g_e\beta H-\frac{1}{2}g_n\beta_n|\boldsymbol{H}(-)|\\E_{\beta_e\beta_n''}&=\langle\beta_e\beta_n''|H_{哈}(-)|\beta_e\beta_n''\rangle=-\frac{1}{2}g_e\beta H+\frac{1}{2}g_n\beta_n|\boldsymbol{H}(-)|\end{aligned} \tag{23.162}$$

按照选律 $\Delta M_S=\pm1$，现有四个允许跃迁

$$\begin{aligned}\Delta E_a&=E_{\alpha_e\beta_n}-E_{\beta_e\alpha_n'}=g_e\beta H+\frac{1}{2}g_n\beta_n[|\boldsymbol{H}(+)|+|\boldsymbol{H}(-)|]\\\Delta E_b&=E_{\alpha_e\beta_n}-E_{\beta_e\beta_n''}=g_e\beta H+\frac{1}{2}g_n\beta_n[|\boldsymbol{H}(+)|-|\boldsymbol{H}(-)|]\\\Delta E_c&=E_{\alpha_e\alpha_n'}-E_{\beta_e\alpha_n''}=g_e\beta H-\frac{1}{2}g_n\beta_n[|\boldsymbol{H}(+)|-|\boldsymbol{H}(-)|]\\\Delta E_d&=E_{\alpha_e\alpha_n'}-E_{\beta\beta_n''}=g_e\beta H-\frac{1}{2}g_n\beta_n[|\boldsymbol{H}(+)|+|\boldsymbol{H}(-)|]\end{aligned} \tag{23.163}$$

它们的相对强度是

$$\begin{aligned}I_a&=|\langle\alpha_e\beta_n'|S_+\cdot\beta_e\alpha_n''\rangle|^2=|\langle\beta_n'|\alpha_n''\rangle|^2\\&=|\sin\frac{\theta}{2}\langle\alpha_n''\cdot\alpha_n''\rangle+\cos\frac{\theta}{2}\langle\beta_n''|\alpha_n''\rangle|^2=\sin^2\frac{\theta}{2}\\I_b&=|\langle\alpha_e\beta_n'|S_+|\beta_e\beta_n''\rangle|^2=\cos^2\frac{\theta}{2}\end{aligned} \tag{23.164}$$

同理，

$$I_d=I_a,\quad I_c=I_b$$

现在，我们看一种情况：令磁场 $\boldsymbol{H}$ 沿(0,0,1)方向.亦即沿(x,y,z)坐标系的 z 轴，则

$$\boldsymbol{H}(\pm)=\boldsymbol{H}\mp\frac{1}{2g_n\beta_n}\boldsymbol{Z}\cdot\boldsymbol{A} \tag{23.165}$$

所以

$$g_n\beta_n\boldsymbol{H}(\pm)=\left(\mp\frac{1}{2}A_{zx},\mp\frac{1}{2}A_{zy},g_n\beta_nH\mp\frac{1}{2}A_{zz}\right)$$

$$g_n\beta_n|\boldsymbol{H}(\pm)| = \frac{1}{2}[A^2 + 4g_n\beta_n H(g_n\beta_n H \mp A_{zz})]^{\frac{1}{2}} \tag{23.166}$$

其中，

$$A = (A_{zx}^2 + A_{zy}^2 + A_{zz}^2)^{\frac{1}{2}}$$

令

$$\begin{aligned} A_0 &= \Delta E_a - \Delta E_d = g_n\beta_n[|\boldsymbol{H}(+)| + |\boldsymbol{H}(-)|] \\ A_i &= \Delta E_b - \Delta E_c = g_n\beta_n[|\boldsymbol{H}(+)| - |\boldsymbol{H}(-)|] \end{aligned} \tag{23.167}$$

则

$$A = [A_0^2 + A_i^2 - 4(g_n\beta_n H)^2]^{\frac{1}{2}},$$

$$A_{zz} = \frac{A_i A_0}{2g_n\beta_n H} \tag{23.168}$$

可见，两种分析方法所得的结果是相同的.

现在看一个特例，当$|\boldsymbol{H}_e| \gg |\boldsymbol{H}|$，或当(23.142)式中核的塞曼作用项可忽略时，则$\theta = 180°$，$|\alpha_n'\rangle = |\beta_n''\rangle$，$|\beta_n'\rangle = |\alpha_n''\rangle$，此时 $\boldsymbol{I}$ 在 $\boldsymbol{H}_e$ 方向量子化(图 23.35)，a 和 d 成为强跃迁线，b 和 c 成为弱跃迁线.

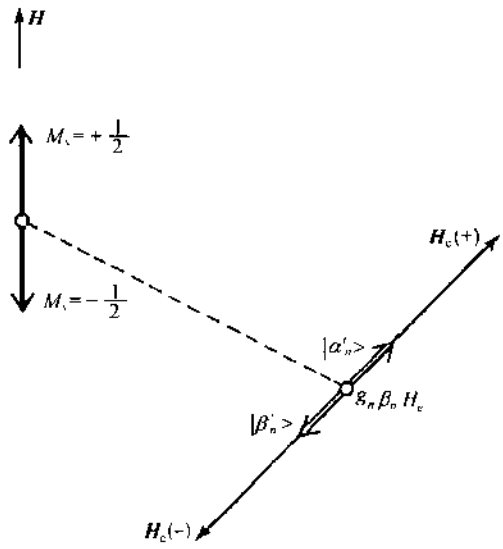


图 23.35 电子自旋和核自旋的量子化方向

2. 超精细偶合张量元的测定

与 $\boldsymbol{g}$ 张量测量方法的情况一样，由于测量值$A = |\boldsymbol{1}\cdot\boldsymbol{A}|$，所以在任一坐标系$(x, y, z)$中，

$$\boldsymbol{A}^2 = (l, m, n)\begin{pmatrix} A_{xx}^2 & A_{xy}^2 & A_{xz}^2 \\ A_{yx}^2 & A_{yy}^2 & A_{yz}^2 \\ A_{zx}^2 & A_{zy}^2 & A_{zz}^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l \\ m \\ n \end{pmatrix} \tag{23.169}$$

其中，(l, m, n)为 $\boldsymbol{H}$ 与 x, y, z 轴间夹角的方向余弦. 上式展开得

$$\begin{aligned} \boldsymbol{A}^2 = {} & A_{xx}^2 l^2 + A_{xy}^2 lm + A_{xz}^2 ln + A_{yx}^2 ml + A_{yy}^2 m^2 \\ & + A_{yz}^2 mn + A_{zx}^2 nl + A_{zy}^2 nm + A_{zz}^2 n^2 \end{aligned} \tag{23.170}$$

欲从实验谱中求出 $A_{ij}^2(i, j = x, y, z)$值，可将晶体相对于磁场 $\boldsymbol{H}$ 在坐标系的 xy, yz, zx 平面内转动不同角度以得其对应的波谱.

在(xy)平面内，$\boldsymbol{H}$ 与 x 轴夹角为 ϕ，$\theta = 90°$，故$(l, m, n) = (\cos\phi, \sin\phi, 0)$

$$\boldsymbol{A}^2 = A_{xx}^2\cos^2\phi + 2A_{xy}^2\sin\phi\cos\phi + A_{yy}^2\sin^2\phi \tag{23.171}$$

在(yz)平面内，$\boldsymbol{H}$ 与 z 轴夹角为 θ，$\phi = 90°$，故$(l, m, n) = (0, \sin\theta, \cos\theta)$

$$\boldsymbol{A}^2 = A_{yy}^2\sin^2\theta + 2A_{yz}^2\sin\theta\cos\theta + A_{zz}^2\cos^2\theta \tag{23.172}$$

在(zx)平面内，$\boldsymbol{H}$ 与 z 轴夹角为 θ，$\phi = 0°$，故$(l, m, n) = (\sin\theta, 0, \cos\theta)$

$$\boldsymbol{A}^2 = A_{xx}^2\sin^2\theta + 2A_{zx}^2\sin\theta\cos\theta + A_{zz}^2\cos^2\theta \tag{23.173}$$

只要在不同平面内，于 0°，90°，45°及 135°时测谱就可得到 $\boldsymbol{A}^2$ 张量的 9 个张量元素，从而

确定 A^2. 设张量 A^2 的全部 9 个元素为

$$\begin{pmatrix} a & d & e \\ d & b & f \\ e & f & c \end{pmatrix}$$

它对角化的具体计算方法是首先求解久期行列式

$$\begin{vmatrix} a-\lambda & d & e \\ d & b-\lambda & f \\ e & f & c-\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{23.174}$$

求得三个主值 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, 然后解下列方程式

$$\begin{aligned} &(a-\lambda_i)c_{i1} + dc_{i2} + ec_{i3} = 0 \\ &dc_{i1} + (b-\lambda_i)c_{i2} + fc_{i3} = 0 \\ &ec_{i1} + fc_{i2} + (c-\lambda_i)c_{i3} = 0 \\ &c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + c_{i3}^2 = 1 \quad i = 1,2,3 \end{aligned} \tag{23.175}$$

求出张量主轴坐标(X, Y, Z)与实验坐标(x, y, z)之间的方向余弦 c_{ij}, 由 c_{ij} 构成的矩阵

$$\boldsymbol{R} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix} \tag{23.176}$$

可以验证

$$\boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{A}^2 \cdot \boldsymbol{R}^+ = {}^d\boldsymbol{A}^2 \tag{23.177}$$

$\boldsymbol{A}^2$ 的对角化阵元开方即得 $\boldsymbol{A}$ 张量的主值 A_{XX}, A_{YY}, A_{ZZ}.

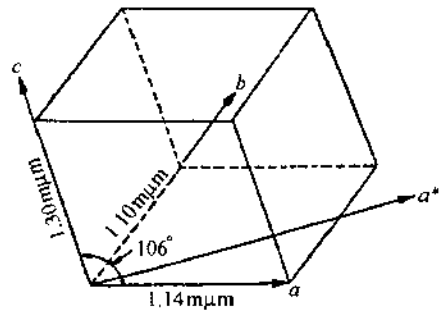


图 23.36 全氟代丁二酸钠单晶的正交坐标系 (a^*, b, c)

3. γ 辐照全氟代丁二酸钠单晶[25]

全氟代丁二酸钠单晶属单斜晶系, $a = 1.14$nm, $b = 1.10$nm, $c = 1.03$nm, a 和 c 轴夹角 $\beta = 106°$, b 和 c 轴夹角 90°. γ 辐照的结果打掉分子中的一个氟原子成为 $^-OOC—\dot{C}F—CF_2—COO^-$ 自由基. 因为 ^{19}F的核自旋 $I = \frac{1}{2}$, ESR 谱的超精细分裂是由未成对电子与 α - F 和两个 β - F 原子核的相互作用引起的.

选 $a^* bc$ 为正交坐标系图 23.36, 在$(a^* b)$, (bc), (ca^*)平面内, $\boldsymbol{H}$ 与 a^*, b 及 c 轴的夹角以及 9000MHz 时 α - F 超精细分裂的有效测量值列于表 23.5 中.

从而 $\boldsymbol{A}^2$ 在$(a^* bc)$坐标系中矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} 1.60 & \pm 4.78 & 0.64 \\ \pm 4.78 & 16.36 & \mp 0.16 \\ 0.64 & \mp 0.16 & 2.71 \end{pmatrix} \times 10^4 (\text{MHz})^2$$

由于单胞中有两个可能的自由基晶位, 它们是相互晶位对称的, 故出现 ± 号两个矩阵. 求解其对应的本征方程

表 23.5　α－F超精细线分裂值

平面	角度	$A^2\times10^4/(\mathrm{MHz})^2$	张量元素
(a^*b)	0	1.61	$(A^2)_{a^*a^*}$
	90	16.24	$(A^2)_{bb}$
	45	13.84	$(A^2)_{a^*b}=4.78\times10^4\mathrm{MHz}$
	135	4.29	
(bc)	0	16.48	$(A^2)_{bb}$
	90	2.72	$(A^2)_{cc}$
	45	9.67	$(A^2)_{bc}=-0.16\times10^4\mathrm{MHz}$
	135	9.99	
(ca^*)	0	2.69	$(A^2)_{cc}$
	90	1.59	$(A^2)_{a^*a^*}$
	45	2.69	$(A^2)_{a^*c}=0.64\times10^4\mathrm{MHz}$
	135	1.42	

$$\begin{vmatrix} 1.60-\lambda & \pm4.78 & 0.64 \\ \pm4.78 & 16.36-\lambda & \mp0.16 \\ 0.64 & \mp0.16 & 2.71-\lambda \end{vmatrix}=0 \tag{23.178}$$

即

$$\lambda^3-(20.67\times10^4)\lambda^2+(51.68\times10^8)\lambda-(1.30\times10^{12})=0 \tag{23.179}$$

得其本征值

$$\lambda_1=17.77\times10^4,\ \lambda_2=2.89\times10^4,\ \lambda_3=0.011\times10^4(\mathrm{MHz})^2$$

即

$${}^d\mathbf{A}^2=\begin{bmatrix} 17.77 & 0 & 0 \\ 0 & 2.89 & 0 \\ 0 & 0 & 0.011 \end{bmatrix}\times10^4(\mathrm{MHz})^2 \tag{23.180}$$

开方得

$${}^d\mathbf{A}=\begin{bmatrix} \pm422 & 0 & 0 \\ 0 & \pm170 & 0 \\ 0 & 0 & \pm11 \end{bmatrix}(\mathrm{MHz}) \tag{23.181}$$

而主轴与 a^*bc 轴间的方向余弦矩阵可将三个 λ_i 值分别代进下面方程

$$\begin{gathered} (1.60-\lambda_i)c_{i1}\pm4.78c_{i2}+0.64c_{i3}=0 \\ \pm4.78c_{i1}+(16.36-\lambda_i)c_{i2}\mp0.16c_{i3}=0 \\ 0.64c_{i1}\mp0.16c_{i2}+(2.71-\lambda_i)c_{i3}=0 \\ c_{i1}^2+c_{i2}^2+c_{i3}^2=1 \end{gathered} \tag{23.182}$$

上述四个方程中，线性独立的只有三个，对应于不同的 λ_i 得三组 c_{i1},c_{i2},c_{i3}，它们构成矩阵 $\boldsymbol{R}$，结果是

A 之主值/MHz	主轴 X,Y,Z 与 a^*,b,c 轴间的方向余弦		
422	0.282	±0.958	0.001
170	0.223	∓0.069	0.972
11	0.933	∓0.278	−0.235

晶胞中有两套自由基位置，所以方向余弦有两套符号.

值得注意的是,在求 $\boldsymbol{A}^2$ 主值开方的过程中,每个主值都有正,负两种可能,因此 $\boldsymbol{A}$ 张量主值有几种可能的组合,究竟那种情况是正确答案? 这一般来说不易确定,但如果在 Q 波段(35 000MHz)再做实验,这个问题可得到解决. 因为在用 Q 波段时,核的塞曼能增大,而超精细项不变. 现在我们可用已得到的张量反过来计算谱线. 因为 $\boldsymbol{R}$ 能使 $\boldsymbol{A}^2$ 对角化,也必能使 $\boldsymbol{A}$ 对角化,即

$$\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{R}^{+}={}^{d}\boldsymbol{A},\text{或 }\boldsymbol{R}^{+}\cdot{}^{d}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{R}=\boldsymbol{A} \tag{23.183}$$

若主值全部用正号,根据上式得

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{R}^{+}\begin{pmatrix}422 & 0 & 0\\ 0 & 170 & 0\\ 0 & 0 & 11\end{pmatrix}\boldsymbol{R}=\begin{pmatrix}46.89 & \pm 103.36 & 32.47\\ \pm 103.36 & 392.72 & \mp 5.87\\ 32.47 & \mp 5.87 & 157.74\end{pmatrix} \tag{23.184}$$

令磁场沿(1,0,0)方向及 $M_S=\frac{1}{2}$,有

$$\begin{aligned}-\frac{1}{2}\boldsymbol{1}\cdot\boldsymbol{A} &= -\frac{1}{2}(1,0,0)\begin{pmatrix}46.89 & \pm 103.36 & 32.47\\ \pm 103.36 & 392.72 & \mp 5.87\\ 32.47 & \mp 5.87 & 157.74\end{pmatrix}\\ &=(-23.45,\mp 51.68,-16.24)\text{MHz}\end{aligned} \tag{23.185}$$

现在计算 α - F 原子在 35 000MHz 的塞曼能 $g_n\beta_n H$,用 MHz 为单位有

$$\frac{1}{h}(g_n\beta_n H)=\frac{1}{h}g_n\beta_n\left(\frac{h\nu}{g\beta}\right)=\frac{\gamma_n}{\gamma_e}\nu=\frac{2.51665\times 10^4}{1.76084\times 10^7}\times 35\,000=50.02\text{MHz} \tag{23.186}$$

所以

$$\begin{aligned}\frac{1}{h}g_n\beta_n\boldsymbol{H}(+) &= (50.02-23.45,\mp 51.68,-16.24)\\ &=(26.57,\mp 51.68,-16.24)\text{MHz}\\ \frac{1}{h}g_n\beta_n\boldsymbol{H}(-) &= (50.02+23.45,\pm 51.68,16.24)\\ &=(73.47,\pm 51.68,16.24)\text{MHz}\\ \frac{1}{h}g_n\beta_n|\boldsymbol{H}(+)| &= [(26.57)^2+(\mp 51.68)^2+(-16.24)^2]^{\frac{1}{2}}\\ &=60.34\text{MHz}\\ \frac{1}{h}g_n\beta_n|\boldsymbol{H}(-)| &= [(73.47)^2+(\pm 51.68)^2+(16.24)^2]^{\frac{1}{2}}\\ &=91.28\text{MHz}\end{aligned} \tag{23.187}$$

向量 $\boldsymbol{H}(+)$与向量 $\boldsymbol{H}(-)$的夹角的余弦 $\cos\theta=-0.178$,故 $\theta=100.28°$.

跃迁线强度也可计算,有

$$\begin{aligned}I_a=I_d &= \sin^2\frac{\theta}{2}=\sin^2 50.14°=0.59\\ I_b=I_c &= \cos^2\frac{\theta}{2}=\cos^2 50.14°=0.41\end{aligned} \tag{23.188}$$

也就是说当磁场沿(1,0,0)方向时,α - F 超精细线有四条,强度比为 0.59∶0.41∶0.41∶0.59.

上面计算的是采用(+422,+170,+11)的符号,我们也可以用(+,+,−),(+,−,+),(+,−,−)的符号考验(1,0,0)方向和其他方向的谱,结果(+,+,+)的选择方式最

符合实验，所以它是正确的结果.

§23.4.3 各向异性超精细偶合张量

1. 中央原子的超精细偶合张量

中央原子是指未成对电子所定位的那个原子，如 $\dot{C}H_3$ 中的 C 原子，$NO(SO_3)_2^{2-}$ 中的 N 原子等. 当未成对电子和中央原子的磁性核有超精细相互作用时，超精细偶合张量的各向异性部分取决于 $2p$ 轨道上未成对电子的密度，而它的各向同性部分则取决于 s 轨道上未成对电子的密度. 如果未成对电子完全定位在中央原子的 $2p_z$ 轨道上，那么各向异性超精细偶合张量可按(23.139)式来计算. 令 p 轨道轴为 z 轴，原子轨道波函数有

$$\Psi_{2p_z}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta f(r) \tag{23.189}$$

故

$$\begin{aligned}T_{ZZ} &= \left\langle \Psi_{2p_z}\left| g\beta g_n\beta_n\left(\frac{3\cos^2\theta-1}{r^3}\right)\right|\Psi_{2p_z}\right\rangle \\ &= \frac{3}{4\pi}g\beta g_n\beta_n\int_0^\infty \frac{f^2(r)}{r^3}r^2\mathrm{d}r\int_0^\pi(3\cos^2\theta-1)\cos^2\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi \\ &= \frac{4}{5}g\beta g_n\beta_n\langle r^{-3}\rangle = 2B\end{aligned} \tag{23.190}$$

$$\begin{aligned}T_{XX} &= T_{YY} = \left\langle \Psi_{2p_z}\left| g\beta g_n\beta_n\left(\frac{3\sin^2\theta\cos^2\phi-1}{r^3}\right)\right|\Psi_{2p_z}\right\rangle \\ &= \frac{3}{4\pi}g\beta g_n\beta_n\int_0^\infty \frac{f(r)}{r^3}r^2\mathrm{d}r\int_0^\pi\int_0^{2\pi}(3\sin^2\theta\cos^2\phi-1)\cos^2\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \\ &= -\frac{2}{5}g\beta g_n\beta_n\langle r^{-3}\rangle = -B\end{aligned} \tag{23.191}$$

计算结果表明，T_{ZZ} 符号是正的，而 T_{XX}，T_{YY} 的符号是负的.

要具体计算 T_{XX}，T_{YY}，T_{ZZ}，需要知道 $f(r)$ 的具体形式，采用目前已知的积分 $\langle r^{-3}\rangle$ 值计算几个常用的核的各向异性偶合常数列于表 23.6，同时列出它们的各向同性偶合常数.

表 23.6 某些核的超精细偶合常数的计算值

核	$\langle r^{-3}\rangle$/原子单位	B/MHz	a/MHz
^{13}C	1.692	90.8	3110
^{14}N	3.101	47.8	1540
^{19}F	7.546	1515	47910
^{17}O	4.974	−144	−4628
^{31}P	3.3187	287	10178
^{35}Cl	6.7095	137	4664

下面看一个实际例子：甲酸钠单晶经 γ 辐照后产生的 CO_2^- 自由基. 实验测得 ^{13}C 超精细偶合张量主值为 $|A_{XX}|=436\text{MHz}$，$|A_{YY}|=422\text{MHz}$，$|A_{ZZ}|=546\text{MHz}$，并知它们具有相同的符号，由此得到：

$$a=\frac{1}{3}(A_{XX}+A_{YY}+A_{ZZ})=468\text{MHz}$$

根据自旋极化机理，a 应是正的，所以

$$T_{XX}=436-468=-32\text{MHz}$$

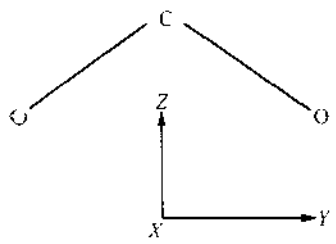


图 23.37 CO_2^- 自由基的主轴坐标系

$$T_{YY}=422-468=-46\text{MHz}$$

$$T_{ZZ}=546-468=+78\text{MHz}$$

图 23.37 是自由基的张量主轴坐标，Z 轴是角∠COC 的分角线，X 轴垂直自由基平面.

现在 $2p_z$ 上的未成对电子密度 $\rho_p=\frac{T_{ZZ}}{2B}=\frac{78}{2\times90.8}=0.43$，$2s$ 上的未成对电子密度 $\rho_s=\frac{468}{3110}=0.15$，所以在中央碳原子上总的未成对电子密度 $0.43+0.15=0.58$，而每个氧原子上的未成对电子密度为 0.21. 得到了 $2s$ 和 $2p$ 轨道上的未成对电子密度就可以计算"杂化比值"和键角 ϕ：

$$\lambda^2=\frac{\rho_p}{\rho_s}=\frac{0.43}{0.15}=2.87$$

$$\phi=2\cos^{-1}(\lambda^2+2)^{-\frac{1}{2}}=2\cos^{-1}(2.87+2)^{-\frac{1}{2}}=126^\circ$$

2. α 质子的超精细偶合张量

由于 α 质子不是定位在未成对电子波谱函数的原点(见图 23.38)，所以它的超精细偶合张量的计算就比较复杂，以 T_{XX} 的计算为例，按式(23.139)来计算

$$T_{XX}=\int\Psi(r,\theta,\phi)\left(\frac{3X^2-r'^2}{r'^5}\right)\Psi(r,\theta,\phi)\mathrm{d}\tau \tag{23.192}$$

式中省去 $g\beta g_n\beta_n$ 因子，采用 Slater 的 $2p_z$ 轨道波函数

$$\Psi(r,\theta,\phi)=(K^3/32\pi)^{\frac{1}{2}}\rho e^{-\rho/2}\sin\theta\cos\phi \tag{23.193}$$

其中，$K=z/r_0$，$\rho=Kr$，Z 是有效核电荷，r_0 是玻尔半径. 从图 23.38 可知

$$\begin{aligned}X&=r\sin\theta\cos\phi\\ r'\cos\theta'&=R+r\cos\theta\\ r'^2&=r^2+R^2+2rR\cos\theta\end{aligned} \tag{23.194}$$

如果将 r 表示成 ρ，并定义 $a=\frac{KR}{2}$，则

$$\begin{aligned}T_{XX}=\frac{K^3}{32\pi}\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi}&\rho^4e^{-\rho}(3\rho^2\sin^2\theta\cos^2\phi-\rho^2-4a^2-4\rho a\cos\theta)\\ &\cdot\sin^3\theta\cos^2\phi(\rho^2+4a^2+4\rho a\cos\theta)^{-5/2}\mathrm{d}\rho\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi\end{aligned} \tag{23.195}$$

这个积分分成三步进行：第一步对 ϕ 积分. 第二步对 θ 积分，要分两种情况，一种是 $\rho<2a$，另一种是 $\rho>2a$. 最后一步是对 ρ 积分. 积分的结果是 a 的函数，由于 $a=\frac{1}{2}KR$，所以积分的结果是键长和有效核电荷的函数. 其他 T_{YY}，T_{ZZ} 也同样进行计算，比较麻烦.

用实验方法能方便地测量出 α 质子的张量主值. 以 γ 辐照丙二酸单晶为例，生成的主要自由基是 $\dot{C}H(COOH)_2$，这里只有一个 α 质子，它的张量主值是 $|A_{XX}|=29\text{MHz}$，$|A_{YY}|=91\text{MHz}$，$|A_{ZZ}|=61\text{MHz}$，并且它们有相同的相对符号. 因此，

$$|a|=\frac{1}{3}(29+91+61)=60.3\text{MHz}$$

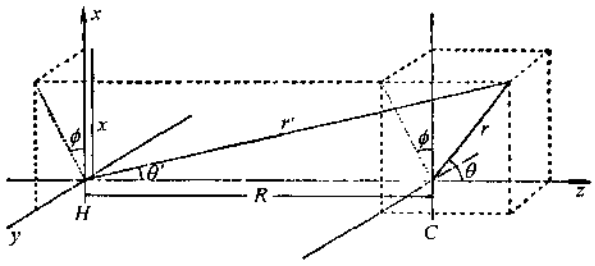


图 23.38　用来计算 α 质子偶合张量的坐标系

根据自旋极化机理，α 质子的各向同性超精细偶合常数 a 是负的，亦即

$$(A_{XX}, A_{YY}, A_{ZZ}) = (-29, -91, -61)\text{MHz}$$

$$a = -60.3\text{MHz}$$

这就得到

$$(T_{XX}, T_{YY}, T_{ZZ}) = (+31.3, -30.7, -0.7)\text{MHz}$$

图 23.39 是 α 质子张量主轴坐标系，它的特点是张量主值约为 $(-30, -90, -60)$MHz，且 -30MHz 的主轴沿 C—H 键方向，-60MHz 的主轴和 $2p_z$ 平行，而 -90MHz 的主轴垂直于由 C—H 键和 $2p_z$ 轴所构成的平面.

如果自由基中未成对电子有离域作用，那么 α 质子的张量主值就会有较大的变化. γ 辐照戊烯二酸生成的 HOOC—CH═CH—ĊH—COOH 自由基就是一例. 这个自由基实际上是烯丙基，实验表明三个质子 H_1，H_2，H_3 的超精细偶合张量具有相同的主轴坐标系，见图 23.40.

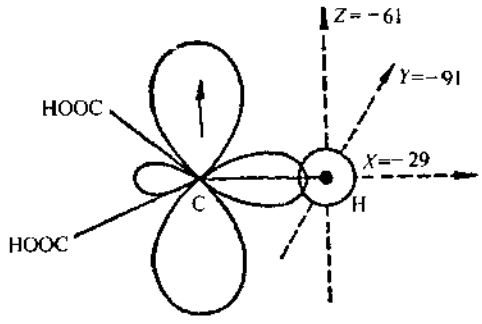


图 23.39　$\dot{C}H(COOH)_2$ 自由基中 α 质子张量主轴坐标系

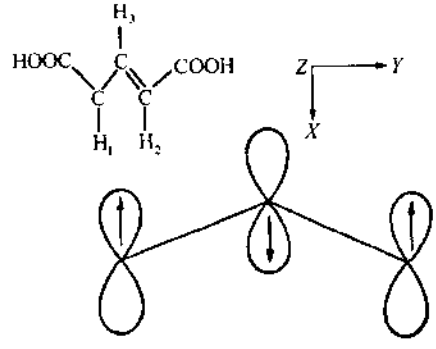


图 23.40　γ 辐照戊烯二酸产生的烯丙基自由基及主轴坐标系

三个质子的张量主值是

	A_{XX}	A_{YY}	A_{ZZ}	a
H_1，H_3	−18	−53	−36	−36MHz
H_2	+12	+17	+7	+12MHz

其中，两个质子 H_1 和 H_3 的张量主值完全相同，它们是等性质子. 表中所列数值的绝对值是从实验得到的，至于符号则根据下列理由确定：烯丙基 1,3 位置 C 原子有正自旋密度，所以相连的 H 原子受自旋极化而具有负的自旋密度，故测量主值取负号；而 2 位的 C 原子有负自旋密度，自旋极化引致相连氢原子有正自旋密度，故质子的张量主值是正的.

对于丙二酸自由基，一个未成对电子定位在 C 原子的 $2p_z$ 轨道上，α 质子的超精细分裂 $a_\alpha = -60.3$MHz. 现在我们可以计算烯丙基 1,3 位 C 原子上的电子自旋密度为 $\rho_1 = \rho_3 = \frac{-36}{-60.3} = 0.597$，而 2 位 C 原子上电子自旋密度为 $\rho_2 = \frac{12}{-60.3} = -0.199$.

3. β 质子的超精细偶合张量

β 质子的各向异性超精细偶合常数也可以像 α 质子的各向异性超精细偶合常数那样计算出来，但从 $\langle r^{-3}\rangle$ 因子可知，β 质子的偶合常数值比 α 质子的要小得多. 但 β 位质子是 CH_3 中的质子，情况就特殊，原因是 CH_3 的三个氢原子组成三个“群轨道”，其中一个轨道和 $2p_z$ 对称性一致，有超共轭作用，所以它的各向同性超精细相互作用很大. 各向异性超精细相互作用显然和氢原子的位置有关，如果 C—H 键平行 $2p_z$（垂直于自由基平面），作用最大. 而 C—H 键垂直于 $2p_z$（在自由基平面内），则作用最小. 若 C—H 键和 $2p_z$ 轴夹角为 θ，则 β 质子的超精细分裂值为

$$A_\beta = B_0 + B_1\cos^2\theta \tag{23.196}$$

根据(23.196)式，我们可以从实验测定的 A_β 值定出 θ 角. 今以 γ 辐照 α 氨基丙酸为例说明之[26]，γ 辐照后它打掉氨基生成 $CH_3\dot{C}HCOOH$ 自由基，在室温时 CH_3 绕 C_β—C_α 轴作自由旋转，三个质子等性偶合，其值为

$$\langle A_\beta\rangle = B_0 + B_1\langle\cos^2\theta\rangle = B_0 + \frac{1}{2}B_1 \tag{23.197}$$

在 300K 记录的谱图 23.41a 中，$\langle A_\beta\rangle$ 值恰巧和 A_α 相同，因此出现 1:4:6:4:1 的五线. 偶合张量的主值为

	A_{XX}	A_{YY}	A_{ZZ}	a
CH_3	+67.0	+67.5	+76.5	+70MHz
H_α	−25.0	−89.4	−49.8	−54.7MHz

在 77K 时，CH_3 旋转发生阻碍，三个质子不等性. 图 23.41b 是其中一张低温测试谱，但此时 α 质子和 β_2 质子恰巧有相等的偶合常数值，故出现 1:1:2:2:1:1:1:1:2:2:1:1 的十二条线. 测得张量主值为

	A_{XX}	A_{YY}	A_{ZZ}	平均值
β_1	116	118	128	120MHz
β_2	77	76	77	77MHz
β_3	11	16	14	14MHz

根据这三个张量的各向同性值，即知 $B_0 = 9$MHz，$B_1 = 122$MHz，从而算得 $\theta_1 = 18°$，$\theta_2 = 138°$，$\theta_3 = 258°$，并且 $(120 + 77 + 14)/3 = 70$MHz，和室温的结果一致. 这个例子说明通过

不同温度测量可以研究 CH_3 在分子中的阻碍旋转问题.

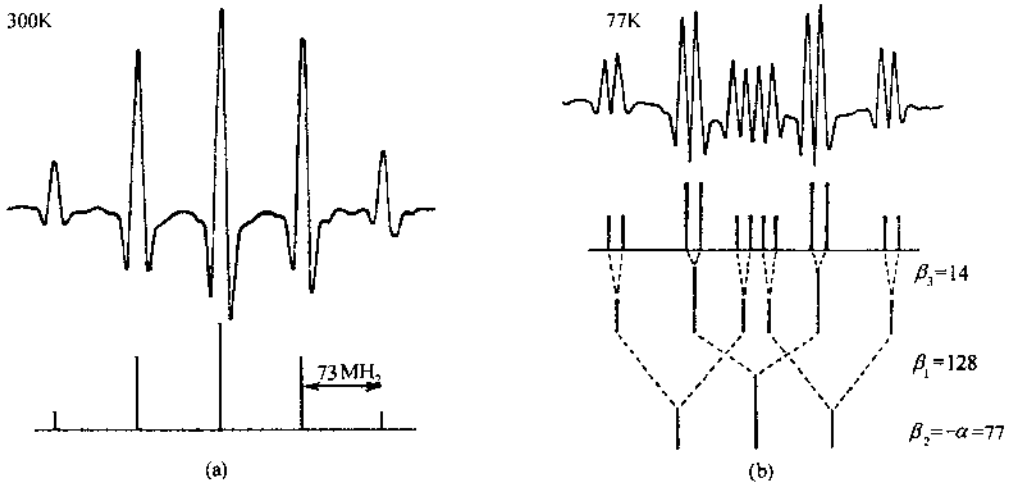


图 23.41 γ辐照 α-氨基丙酸得到的 $CH_3\dot{C}HCOOH$ 自由基的 ESR 谱(二次微分谱线)

§23.4.4 无规取向体系的 ESR 谱

1. 轴对称体系

呈多晶、粉末或玻璃态的自由基样品是无规则取向的,因此它们的 ESR 谱是各种取向谱的叠加.由于 g 和 A 张量的各向异性以及偶合作用加宽因素的影响,叠加的谱形比较复杂,现在的问题是如何从叠加谱中提取出 g 和 A 张量的主值.

我们先看一种简单的情况,设体系 $S=\frac{1}{2}$, $I=0$,并且 g 张量是轴对称的,则共振磁场有

$$H_r=\frac{h\nu}{\beta}(g_\perp^2\sin^2\theta+g_{/\!/}^2\cos^2\theta)^{-\frac{1}{2}} \tag{23.198}$$

θ 为对称轴和磁场 H 的夹角.显然,在多晶谱中 H_r 应在 $H_{/\!/}$(对应于 $\theta=0°$)和 $H_\perp$(对应于 $\theta=90°$)的范围内分布.现在假设 H_r 和 $H_r+\mathrm{d}H$ 之间共振吸收的几率为 $P(H)\mathrm{d}H$,在这个磁场区间发生共振的粒子应是对称轴与磁场 H 夹角为 $\theta-\theta+\mathrm{d}\theta$ 之间的那些小晶体.若把多晶样品的集合看成一个小球体(图 23.42),并且小球表面上每一点和每一取向的几率均相等,那么 $\theta-\theta+\mathrm{d}\theta$ 对应球上圆环带的面积为 $2\pi r^2\sin\theta\mathrm{d}\theta$,相应的立体角 $\mathrm{d}\Omega=2\pi r^2\sin\theta\mathrm{d}\theta/4\pi r^2=\frac{1}{2}\sin\theta\mathrm{d}\theta$.显然,立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 中包含有那些共振吸收的小晶体,

即 $$P(H)\mathrm{d}H\propto\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

或 $$P(H)\propto\sin\theta\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta}\right)^{-1} \tag{23.199}$$

由(23.198)式得

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\theta}=\frac{h\nu}{\beta}(g_\perp^2\sin^2\theta+g_{/\!/}^2\cos^2\theta)^{-\frac{3}{2}}(g_{/\!/}^2-g_\perp^2)\sin\theta\cos\theta \tag{23.200}$$

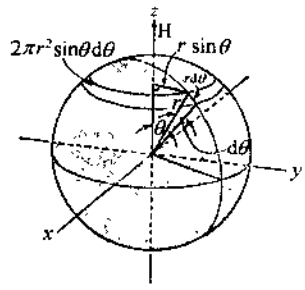


图 23.42 球面上的面积元

所以

$$P(H)\propto\frac{\beta}{h\nu}\frac{(g_{\perp}^2\sin^2\theta+g_{/\!/}^2\cos^2\theta)^{\frac{3}{2}}}{(g_{/\!/}^2-g_{\perp}^2)\cos\theta}=\left(\frac{h\nu}{\beta}\right)^2\cdot\frac{1}{H_r^3(g_{/\!/}^2-g_{\perp}^2)\cos\theta}\qquad(23.201)$$

当 $\theta=0°$，由于 $\frac{h\nu}{\beta}=g_{/\!/}H_{/\!/}$，故 $P(H)\propto\frac{g_{/\!/}^2}{H_{/\!/}(g_{/\!/}^2-g_{\perp}^2)}$，它是一个有限的常数值；由于 $\cos\theta$ 在 0～90°区间内随着 θ 的增大而单调地减少，因此 $P(H)$ 单调地增加. 当 $\theta=90°$ 时，$P(H)$ 趋于无限大，结果如图 23.43(a)所示. 这里还没有考虑谱线的宽度，如果考虑到线宽，它的吸收和一次微分谱如图 23.43(b)和 23.43(c)所示. 可以看出，微分曲线的转折点位置正好是 $g_{/\!/}$ 和 $g_{\perp}$ 值的位置.

上面讲的是轴对称的情形，如果 g 张量的对称性很低，即张量的三个主值全不相等，在这种情况下谱形理论较为复杂，但它告诉我们应当有三个转折点，其吸收和一次微分如图 23.44 所示，从三个转折点位置可以测量到三个主值.

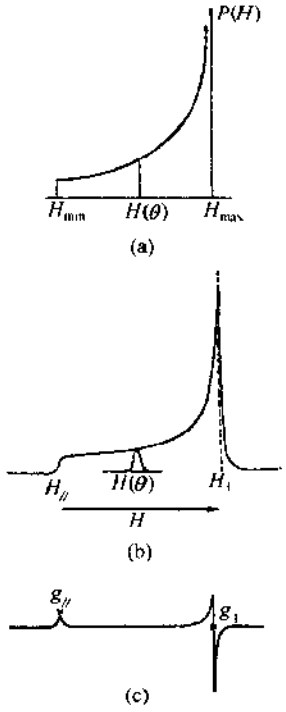


图 23.43 $S=\frac{1}{2}$，$I=0$ 的无规取向体系，g 具有轴对称性，并且 $g_{/\!/}>g_{\perp}$ 时的 ESR 谱.
(a)理论吸收线形；(b)考虑有一定加宽因素后的吸收线形；(c)一次微分谱

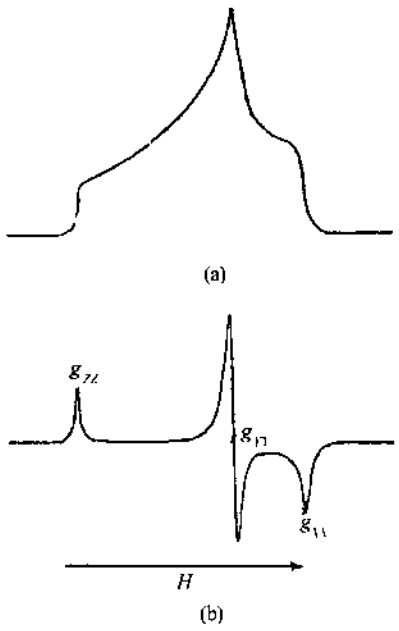


图 23.44 $S=\frac{1}{2}$，$I=0$ 的无规取向体系，g 有较低的对称性时的 ESR 谱
(a)考虑一定加宽因素后的吸收线形；
(b)一次微分谱，
其中 $g_{ZZ}>g_{YY}>g_{XX}$

下面我们看包含有磁性核的多晶谱谱形，若 $S=\frac{1}{2}$，$I=\frac{1}{2}$，并且 g 是各向同性的，A 张量具有轴对称性. 一级近似下共振磁场为：

$$H_r=H_0-(A_{\perp}^2\sin^2\theta+A_{/\!/}^2\cos^2\theta)^{\frac{1}{2}}m_I\qquad(23.202)$$

所以

$$\frac{dH}{d\theta}=(A_{\perp}^2\sin^2\theta+A_{/\!/}^2\cos^2\theta)^{-\frac{1}{2}}(A_{/\!/}^2-A_{\perp}^2)m_I\sin\theta\cos\theta$$

$$P(H)\propto\sin\theta\left(\frac{dH}{d\theta}\right)^{-1}=(A_{\perp}^2\sin^2\theta+A_{/\!/}^2\cos^2\theta)^{\frac{1}{2}}[(A_{/\!/}^2-A_{\perp}^2)m_I\cos\theta]^{-1} \qquad (23.203)$$

这个式子有正负号，选择符号保证 $P(H)$必须是正的. 当 $\theta=0°$时，$H_{/\!/}=H_0-A_{/\!/}m_I$，在 $H_{/\!/}$位置的共振吸收几率 $P(H)\propto\frac{A_{/\!/}}{(A_{/\!/}^2-A_{\perp}^2)m_I}$，是一有限的常数值；而当 $\theta=90°$时，$H_{\perp}=H_0-A_{\perp}m_I$，但 $P(H)$趋于无限大，即从 $0°\sim90°$，吸收谱将单调地增加到无限大. 因为 $m_I=\pm\frac{1}{2}$，因此会出现两个分立的吸收谱形，理论吸收谱和考虑到一定的加宽因素后的一次微分谱如图 23.45 所示. 从两侧外缘线的间距可测得 $A_{/\!/}$值，而从内侧两线间距可测出 $A_{\perp}$值.

图 23.46 列出一些理想化的一次微分谱形，并从微分曲线的转折点位置直接测量 g 和 A 张量的主值. 要注意，对于复杂体系，或当谱的加宽比较显著时，我们无法得到这种理想化的结果.

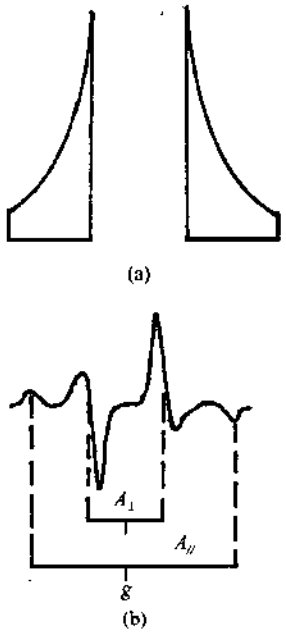


图 23.45 $S=\frac{1}{2}$，$I=\frac{1}{2}$的无规取向体系的 ESR 谱
谱设 g 为各向同性，A 具有轴对称性，且 $A_{/\!/}>A_{\perp}$时，(a)吸收谱形；(b)考虑一定谱线加宽后的一次微分谱

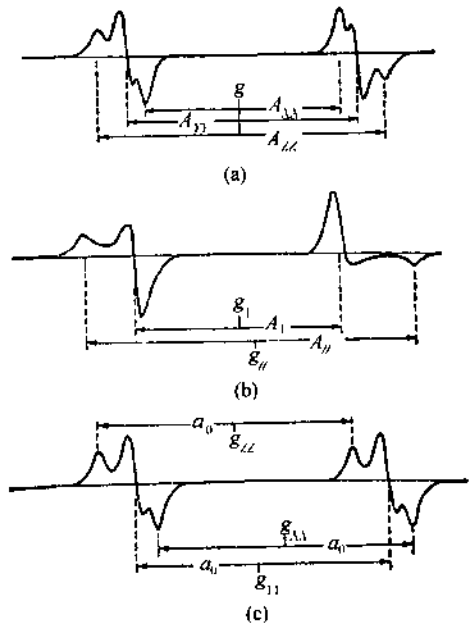


图 23.46 $S=\frac{1}{2}$，$I=\frac{1}{2}$的无规取向体系的几种典型的 ESR 谱

2. 多晶、粉末谱的计算机模拟

一般来说，多晶、粉末谱的正确解释只有通过计算机来分析和模拟. 我们知道，谱线强度和顺磁粒子的跃迁几率 $P(\theta,\phi)$以及线型函数 $Y'(H_r-H,\Delta H)$密切相关，其中 ΔH 为

线宽.现在我们仍然假设自由基均匀地分布在一个小球体中,并且球面上每一点和每一取向都是等几率的.设球面上的一个小面积元为 $\Delta\theta\Delta\phi$,而磁场 $\boldsymbol{H}$ 取向确定在 $\theta-\theta+\mathrm{d}\theta$ 和 $\phi-\phi+\mathrm{d}\phi$ 之间,则在此磁场发生共振的自由基数目也同时由该小面积元所对应的立体角 $\Delta\Omega$ 来决定,其中

$$\Delta\Omega=\frac{1}{2}\sin\theta\Delta\theta\Delta\phi \tag{23.204}$$

对该立体角中所有自由基数目求和之后无规取向集合中的一次微分谱线强度表达为

$$\begin{aligned} I(H) &\propto \sum_{i} P(\theta,\phi)Y'(H_r-H,\Delta H)\Delta\Omega_i \\ &= \sum_{\theta}\sum_{\phi} P(\theta,\phi)Y'(H_r-H,\Delta H)\sin\theta\Delta\theta\Delta\phi \end{aligned} \tag{23.205}$$

原则上所有取向的粒子皆可对某一磁场的吸收做出贡献,因此求和包括所有的立体角,于是式(23.205)的求和变为积分,得

$$I(H)=\frac{\pi}{4}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} P(\theta,\phi)Y'(H_r-H,\Delta H)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \tag{23.206}$$

式中,$\frac{\pi}{4}$ 是归一化因子.应该注意的是无规取向体系中粒子的跃迁几率 $P(\theta,\phi)$ 是随粒子取向不同而变化的.理论计算指出[27,28],

$$\begin{aligned} P(\theta,\phi)=[&g_{xx}^2g_{yy}^2\sin^2\theta+g_{yy}^2g_{zz}^2(\sin^2\phi+\cos^2\theta\cos^2\phi) \\ &+g_{zz}^2g_{xx}^2(\cos^2\phi+\cos^2\theta\sin^2\phi)]/2g^3 \end{aligned} \tag{23.207}$$

同样,多晶谱的线宽也随取向不同而异.因此我们定义一个新线宽参数 σ,有

$$\sigma=\frac{1}{g}[(\sigma_{xx}g_{xx}\sin\theta\cos\phi)^2+(\sigma_{yy}g_{yy}\sin\theta\sin\phi)^2+(\sigma_{zz}g_{zz}\cos\theta)^2]^{\frac{1}{2}} \tag{23.208}$$

于是线型函数有

高斯型
$$Y_G'(H_r-H,\sigma)=-\frac{H_r-H}{\sigma^3}\exp\left[-2\left(\frac{H_r-H}{\sigma}\right)^2\right]$$

洛仑兹型
$$Y_L'(H_r-H,\sigma)=-\frac{(H_r-H)\sigma}{[(H_r-H)^2+\sigma^2]^2} \tag{23.209}$$

式(23.206)变为

$$I(H)=\frac{\pi}{4}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} P(\theta,\phi)Y'(H_r-H,\sigma)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \tag{23.210}$$

其中,H 是磁场变量,H_r 是共振磁场位置.在多晶、粉末状样品中,电子自旋和核自旋的空间量子化以及 $\boldsymbol{g}$ 和 $\boldsymbol{A}$ 张量主轴坐标系取向的差异由于样品的无规和平均分布而失去其重要意义.假设 $\boldsymbol{g}$ 和 $\boldsymbol{A}$ 张量有共同主轴坐标的条件下,一级近似解求得

$$H_r=h\nu/g\beta-Km_I/g\beta \tag{23.211}$$

其中

$$\begin{aligned} K&=\frac{1}{g}[(A_{xx}g_{xx}\sin\theta\cos\phi)^2+(A_{yy}g_{yy}\sin\theta\sin\phi)^2+(A_{zz}g_{zz}\cos\theta)^2]^{\frac{1}{2}} \\ g&=(g_{xx}^2\sin^2\theta\cos^2\phi+g_{yy}^2\sin^2\theta\sin^2\phi+g_{zz}^2\cos^2\theta)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \tag{23.212}$$

m_I 为核的磁量子数,取值范围为 $I, I-1, \cdots, -I$.若考虑到二级近似解,共振磁场位置为[29]

$$H_r=\frac{h\nu}{g\beta}-\frac{Km_I}{g\beta}-\frac{[r_1^2+r_2^2+r_3^2]}{4(g\beta)^2H_0}[I(I+1)-m_I^2]-\frac{(r_4^2+r_5^2)m_I^2}{2(g\beta)^2H_0} \tag{23.213}$$

其中，

$$\begin{aligned}
r_1&=A_{zz}A_{\perp}/K\\
r_2&=A_{zz}A_{yy}/A_{\perp}\\
r_3&=[A_{zz}(A_{yy}^2-A_{xx}^2)g_{xx}g_{yy}g_{zz}\sin\phi\cos\phi\cos\theta]/KA_{\perp}g_{\perp}^2g\\
r_4&=g_{zz}g_{\perp}(A_{\perp}^2-A_{xx}^2)\sin\theta\cos\theta/Kg^2\\
r_5&=[g_{xx}g_{yy}\sin\phi\cos\phi\sin\theta(A_{yy}^2-A_{xx}^2)]/Kg_{\perp}g
\end{aligned} \tag{23.214}$$

这里定义的 $g_{\perp}$ 和 $A_{\perp}$ 是

$$\begin{aligned}
g_{\perp}^2&=g_{xx}^2\cos^2\phi+g_{yy}^2\sin^2\phi\\
A_{\perp}^2&=A_{xx}^2g_{xx}^2\cos^2\phi+A_{yy}^2g_{yy}^2\sin^2\phi
\end{aligned} \tag{23.215}$$

在实际模拟过程中许多有机和高聚物自由基只计算到一级近似就足够了，并且在各个方向的跃迁几率 $P(\theta,\phi)$ 可认为是均等的，谱宽参数 σ 在模拟程序中也作为常数参量，这样计算能节省大量时间.

§23.5 分子运动和线宽

这一节我们讨论由化学和物理的动态过程引起的谱线增宽效应，主要包括两个问题：一是化学交换，如化学反应平衡、电子转换、离子交换、分子重排、顺反异构、构象互变等动态过程引起的谱线宽度的变化；另一是自由基分子运动，如滚动、旋转、扩散等过程中由于自由基 $\boldsymbol{g}$ 和 $\boldsymbol{A}$ 张量的各向异性而引起的不对称增宽. 目的是为了掌握动态过程 ESR 波谱分析方法.

§23.5.1 修正的 Bloch 方程

处理化学交换下 ESR 波谱的理论方法很多，最简单的是用修正的 Bloch 方程组. Bloch 在 1946 年首先用经典理论来描述磁共振现象，提出一组 Bloch 方程描述磁场中自旋集合的动态行为. 经典力学告诉我们，对具有角动量的物体在外力作用下角动量的变化速率等于它的转矩. 所以对具有角动量 $\boldsymbol{S}$ 和磁矩 $\boldsymbol{\mu}$ 的电子在外磁场中的运动方程是

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{S}}{\mathrm{d}t}=\boldsymbol{\mu}\times\boldsymbol{H} \tag{23.216}$$

由于 $\boldsymbol{\mu}=-g\beta\boldsymbol{S}=-\gamma\boldsymbol{S}$，故

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{\mu}}{\mathrm{d}t}=\gamma\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{\mu} \tag{23.217}$$

对于电子自旋集合来说，(23.217)式就变成

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{M}}{\mathrm{d}t}=\gamma\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{M} \tag{23.218}$$

Bloch 方程的关键就在于方程假设磁化强度 $\boldsymbol{M}$ 应该按指数形式趋于热平衡值 M_0，因此要正确描述磁共振现象，还必须在运动方程中加上一些弛豫作用项，即

$$\frac{dM_z}{dt}=\gamma(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{M})_z+\frac{M_0-M_z}{T_1}$$
$$\frac{dM_x}{dt}=\gamma(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{M})_x-\frac{M_x}{T_2} \tag{23.219}$$
$$\frac{dM_y}{dt}=\gamma(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{M})_y-\frac{M_y}{T_2}$$

式中，T_1 为自旋-晶格弛豫时间，T_2 为自旋-自旋弛豫时间.在磁共振实验中外加磁场包括两部分，一是 z 方向的外加恒磁场 $\boldsymbol{H}_0$，另一是垂直于 $\boldsymbol{H}_0$ 的外加微波或射频偏振动 $\boldsymbol{H}_1$，即

$$\boldsymbol{H}_1=\boldsymbol{i}H_1\cos\omega t+\boldsymbol{j}H_1\sin\omega t$$
$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{i}H_1\cos\omega t+\boldsymbol{j}H_1\sin\omega t+\boldsymbol{k}H_0 \tag{23.220}$$

于是式(23.219)变为

$$\begin{cases}\dfrac{dM_z}{dt}=\gamma(-M_xH_1\sin\omega t+M_yH_1\cos\omega t)+\dfrac{M_0-M_z}{T_1}\\[2ex]\dfrac{dM_x}{dt}=\gamma(-M_yH_0+M_zH_1\sin\omega t)-\dfrac{M_x}{T_2}\\[2ex]\dfrac{dM_y}{dt}=\gamma(-M_zH_1\cos\omega t+M_xH_0)-\dfrac{M_y}{T_2}\end{cases} \tag{23.221}$$

要解(23.221)式最好把它变换到一个绕 z 轴以角频率 ω 旋转的旋转坐标中去.设固定坐标系(x,y,z)的单位向量 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$，旋转坐标系$(x',y',z')$的单位向量 $\boldsymbol{e}_1,\boldsymbol{e}_2,\boldsymbol{e}_3$.$\boldsymbol{M}$ 在 x,y 轴分量 M_x,M_y，在 x',y' 轴的分量却是 u' 和 v'，即

$$\boldsymbol{M}=M_x\boldsymbol{i}+M_y\boldsymbol{j}=u'\boldsymbol{e}_1+v'\boldsymbol{e}_2$$

故

$$u'=M_x(\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{i})+M_y(\boldsymbol{e}_1\cdot\boldsymbol{j})=M_x\cos\omega t+M_y\sin\omega t$$
$$v'=M_x(\boldsymbol{e}_2\cdot\boldsymbol{i})+M_y(\boldsymbol{e}_2\cdot\boldsymbol{j})=-M_x\sin\omega t+M_y\cos\omega t$$

我们令 $u=u'$，$v=-v'$，这就得到

$$\begin{cases}u=M_x\cos\omega t+M_y\sin\omega t\\v=M_x\sin\omega t-M_y\cos\omega t\end{cases} \tag{23.222}$$

这里，u 是和 $\boldsymbol{H}_1$ 同相的磁化强度分量，v 是比 $\boldsymbol{H}_1$ 滞后 90°的磁化强度分量.将(23.222)式代入(23.221)式得

$$\frac{du}{dt}=\gamma H_0v-v\omega-\frac{u}{T_2}=v(\omega_0-\omega)-\frac{u}{T_2} \tag{23.223a}$$

$$\frac{dv}{dt}=-\gamma H_0u+\gamma M_zH_1+u\omega-\frac{v}{T_2}=rM_zH_1-u(\omega_0-\omega)-\frac{v}{T_2} \tag{23.223b}$$

设 M_z 达到热平衡时的值为 M_0，并引入一个总复数磁化强度 G，其定义

$$G=u+iv \tag{23.224}$$

这样(23.223a)和(23.223b)式就可合并成一个式子

$$\frac{dG}{dt}+G\left[\frac{1}{T_2}-i(\omega_0-\omega)\right]=i\gamma H_1M_0 \tag{23.225}$$

现在假定未成对电子可以处在两个不同环境 A 和 B 中，当它处在 A 的环境中时其共振频率为 $\omega_0+\omega_A$，当它处在 B 的环境中时其共振频率为 $\omega_0+\omega_B$，那么在 A,B 环境中的总复

数磁化强度贡献为 G_A 和 G_B，它们满足下列微分方程

$$\frac{dG_A}{dt}+G_A\left[\frac{1}{T_{2A}}-i(\omega_0+\omega_A-\omega)\right]=i\gamma H_1 M_{0A} \tag{23.226a}$$

$$\frac{dG_B}{dt}+G_B\left[\frac{1}{T_{2B}}-i(\omega_0+\omega_B-\omega)\right]=i\gamma H_1 M_{0B} \tag{23.226b}$$

(23.226)式是只有两种环境的情形，对于有 n 种环境，它就有 n 个微分方程.

现在考虑化学交换，并且有下面平衡式

$$A \rightleftharpoons B$$

当达到平衡时，向前反应和向后反应的速率必须相等，设 A,B 的寿命分别为 τ_A 和 τ_B，N 是总自旋数目，P_A 和 P_B 是 A 和 B 的部分分数，即 $P_A+P_B=1$，则平衡的条件是

$$\tau_A^{-1}P_A N=\tau_B^{-1}P_B N \tag{23.227}$$

所以 P_A,P_B 和 τ_A,τ_B 的关系是

$$P_A=\frac{\tau_A}{\tau_A+\tau_B},\quad P_B=\frac{\tau_B}{\tau_A+\tau_B} \tag{23.228}$$

热平衡时 z 方向的总磁化强度为 M_0，因此

$$M_{0A}=P_A M_0, M_{0B}=P_B M_0$$

令

$$\alpha_A=\frac{1}{T_{2A}}-i(\omega_0+\omega_A-\omega), \alpha_B=\frac{1}{T_{2B}}-i(\omega_0+\omega_B-\omega) \tag{23.229}$$

则化学交换效应的 Bloch 方程应为

$$\frac{dG_A}{dt}+\alpha_A G_A=i\gamma H_1 P_A M_0 \tag{23.230a}$$

$$\frac{dG_B}{dt}+\alpha_B G_B=i\gamma H_1 P_B M_0 \tag{23.230b}$$

由于 A 和 B 间的化学交换，当 A 变成 B，G_A 减少，G_B 增加；反之，由 B 变成 A 时，G_B 减少，G_A 增加，因此

$$\frac{dG_A}{dt}+\alpha_A G_A=i\gamma H_1 P_A M_0+\frac{G_B}{\tau_B}-\frac{G_A}{\tau_A} \tag{23.231a}$$

$$\frac{dG_B}{dt}+\alpha_B G_B=i\gamma H_1 P_B M_0+\frac{G_A}{\tau_A}-\frac{G_B}{\tau_B} \tag{23.231b}$$

我们只需考虑(23.231)式的稳态解，即令 $\frac{dG_A}{dt}=0$，$\frac{dG_B}{dt}=0$ 这样，(23.231)式所表示的微分方程组就还原成代数方程组，即得

$$G=G_A+G_B=i\gamma H_1 M_0\cdot\frac{(\tau_A+\tau_B)+\tau_A\tau_B(P_A\alpha_A+P_B\alpha_B)}{(\alpha_A\tau_A+1)(\alpha_B\tau_B+1)-1} \tag{23.232}$$

G 是总的复数磁化强度，(23.232)式的求解很复杂，我们考虑两个特殊情况：

(1)当交换很慢时，寿命 τ_A 和 τ_B 就足够长，若 $\frac{1}{\tau_A},\frac{1}{\tau_B}\ll(\omega_A-\omega_B)$，则当 $\omega=\omega_A$ 和 $\omega=\omega_B$ 时将出现两个 ESR 信号. 设 ω 接近 ω_A，则它必远离 ω_B，G_B 的贡献可以忽略，所以 $G\approx G_A$；同理，当 ω 接近 ω_B 时，G_A 的贡献可以忽略，$G\approx G_B$. 于是(23.231)式近似地变成

$$\frac{dG_A}{dt} = -\alpha_A G_A + i\gamma H_1 M_0 P_A - \frac{G_A}{\tau_A} \tag{23.233a}$$

$$\frac{dG_B}{dt} = -\alpha_B G_B + i\gamma H_1 M_0 P_B - \frac{G_B}{\tau_B} \tag{23.233b}$$

现在假设 ω 接近 ω_A,则

$$G \approx G_A = -i\gamma H_1 M_0 \frac{P_A \tau_A}{1 + \alpha_A \tau_A} \tag{23.234}$$

因为 ESR 测量的是 G 的虚数部分 $I_m(G)$,即

$$\begin{aligned} v &= I_m(G) = -\gamma H_1 M_0 \frac{P_A(T_A^{-1} + \tau_A^{-1})}{(T_A^{-1} + \tau_A^{-1})^2 + (\omega_0 + \omega_A - \omega)^2} \\ &= -\gamma H_1 M_0 \cdot \frac{P_A T_{2A}}{1 + T_{2A}^2(\omega_0 + \omega_A - \omega)^2} \end{aligned} \tag{23.235}$$

其中

$$T_{2A}^{-1} = T_A^{-1} + \tau_A^{-1} \tag{23.236}$$

(23.236)式的物理意义很清楚,T_{2A}^{-1}是谱的线宽,它等于自然加宽 T_A^{-1} 和交换加宽 τ_A^{-1} 之和.

同样可以求得 $\omega = \omega_B$ 时的谱线宽

$$T_{2B}^{-1} = T_B^{-1} + \tau_B^{-1} \tag{23.237}$$

(2)当交换很快时,τ_A 和 τ_B 很小,(23,232)式中 $\tau_A\tau_B(\tau_A P_A + \tau_B P_B)$可以忽略,分母展开后出现的 $\alpha_A\alpha_B\tau_A\tau_B$ 近似地等于 $-(\omega_0 + \omega_B - \omega)(\omega_0 + \omega_B - \omega)\tau_A\tau_B$,于是

$$G = G_A + G_B = i\gamma H_1 M_0 \cdot \frac{\tau_A + \tau_B}{\alpha_A\tau_A + \alpha_B\tau_B + P_A P_B(\omega_A - \omega_B)^2\tau_A\tau_B} \tag{23.238}$$

它的虚部

$$v = I_m(G) = -\gamma H_1 M_0 \cdot \frac{T_2}{1 + T_2^2(P_A\omega_A + P_B\omega_B - \omega)^2} \tag{23.239}$$

其中

$$T_2^{-1} = P_A T_A^{-1} + P_B T_B^{-1} + [P_A P_B(\omega_A - \omega_B)]^2(\tau_A + \tau_B) \tag{23.240}$$

(23.240)式中最后一项就是由于快速交换引起谱线的增宽,根据"还原寿命"的定义

$$P_A P_B(\tau_A + \tau_B) = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B} \cdot \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B} \cdot (\tau_A + \tau_B) = \frac{\tau_A\tau_B}{\tau_A + \tau_B} = \tau \tag{23.241}$$

得

$$\frac{1}{(T_2)_{交换}} = P_A P_B(\omega_A - \omega_B)^2\tau \tag{23.242}$$

当 $\tau_A = \tau_B = \tau'$, $P_A = P_B = \frac{1}{2}$, $\tau = \frac{\tau'}{2}$,则

$$\frac{1}{(T_2)_{交换}} = \frac{1}{8}(\omega_A - \omega_B)^2\tau' \tag{23.243}$$

(23.242)和(23.243)式就是我们下面讨论要用的式子.

§23.5.2 化学交换和谱的线宽

1. 化学交换和谱线增宽

在有机和高分子化学中化学交换是一类十分重要的现象，如化学反应平衡、电子转移、离子交换、分子重排、顺反异构、构相互变等都能引起谱线增宽. 现在我们看一种化学交换情况，设自由基 R·和逆磁性分子 L 发生下面反应

$$R\cdot + L \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} (RL)\cdot \qquad K = \frac{[(RL)\cdot]}{[R\cdot][L]} = \frac{k_+}{k_-} \tag{23.244}$$

这里，k_+，k_-是反应速率常数，K 是平衡常数，[R·]，[L]，[(RL)·]是 R·，L，(RL)·的浓度. 现在我们说体系中 R·和(RL)·发生化学交换，在平衡式中由于向前反应 R·有一个平均寿命 τ_R，同样，由于向后反应(RL)·也有一个平均寿命 τ_{RL}. 假设交换是一瞬间内完成的，那么

$$\tau_R = \frac{1}{k_+[L]}, \quad \tau_{RL} = \frac{1}{k_-} \tag{23.245}$$

现在假设 R·和(RL)·具有不同的 g 值 g_R 和 g_{RL}，并且为简单起见，设它们都没有超精细结构，那么当交换很慢时 ESR 应有两条谱线，它们的位置在 ω_R 和 ω_{RL}，线宽是各自的自然线宽 $\frac{1}{(T_2)_R}$ 和 $\frac{1}{(T_2)_{RL}}$，并且谱线的积分强度正比于[R·]和[(RL)·]，谱线的间距中 $\Delta\omega = \omega_R - \omega_{RL} = \frac{\beta H}{\hbar}(g_R - g_{RL})$. 当交换速率增加后，$\tau_R$ 和 τ_{RL}都变短，谱线开始增宽. 若谱线增宽大于两条谱线的间距时就会融合成一条宽谱线，并且它们的平均 g 值有

$$\langle g \rangle = X_R g_R + X_{RL} g_{RL} \tag{23.246}$$

其中

$$X_R = \frac{[R\cdot]}{[R\cdot] + [(RL)\cdot]}, \quad X_{RL} = \frac{[(RL)\cdot]}{[R\cdot] + [(RL)\cdot]} \tag{23.247}$$

其线宽为自然加宽加上交换增宽，即

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{(T_2)_{自然}} + \frac{1}{(T_2)_{交换}} \tag{23.248}$$

我们已证明，此时 $\frac{1}{(T_2)_{交换}} \propto (\Delta\omega)^2\tau$，$\tau$ 称为还原寿命. 当交换更快时，还原寿命 τ 减小，$\frac{1}{(T_2)_{交换}}$也减小，此时，反面出现一条交换变窄的谱线. 图 23.47 给出化学交换谱线宽度变化的情况，a 是慢交换的情形，b，c，d 是交换增宽，而 e 是交换变窄的情形.

由于线形通常是洛仑兹型，它的强度为 $Y'_{最大}(\Delta H_{pp})^2$，所以线宽 ΔH_{pp}的微小改变就会导致微分线幅 $Y'_{最大}$的明显改变. 反过来从线幅的变化就能灵敏地得到谱线增宽程度的变化，从而得到 τ_R和 τ_{RL}，这样就可以研究反应动力学的问题.

2. 含有超精细分裂谱的线宽变化

下面我们举几个例子来讨论超精细分裂和交换速率的关系：

首先，设想自由基只含有一个磁性核，且 $I = \frac{3}{2}$，由于化学交换，自由基存在两种形式

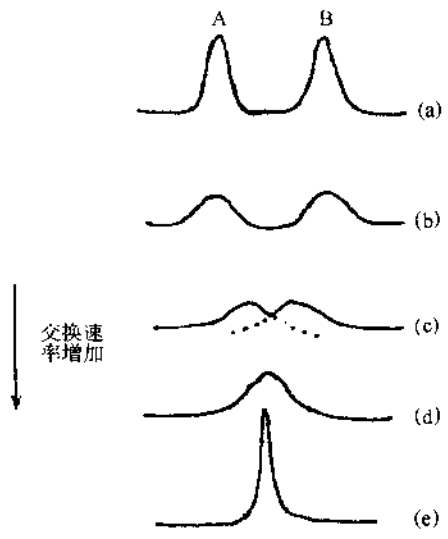


图 23.47　A⟹B 交换时交换速度对谱线宽度的影响

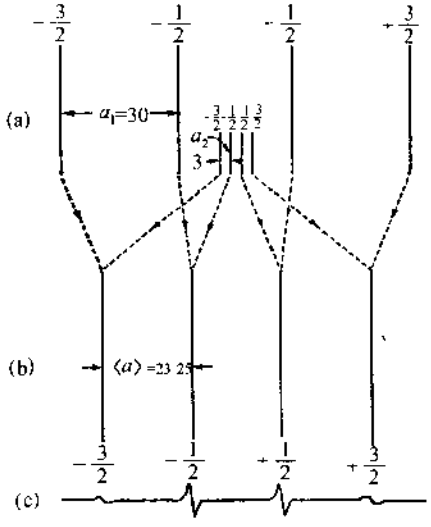


图 23.48　超精细分裂和交换速率的关系
(a)交换非常慢时；(b)交换非常快时；
(c)交换非常快时的一次微分谱

A 和 B，平均寿命为 τ_A 和 τ_B. 当化学交换达到平衡时向前和向后反应速率相等，又设 P_A 和 P_B 分别是 A 和 B 的部分分数. 当自由基为 A 时电子和核的超精细偶合常数 a_1 = 30MHz，P_A = 0.75；当 B 时，a_2 = 3MHz，P_B = 0.25. 图 23.48(a)是交换非常慢时的情况，因为 A 和 B 的寿命足够长，因此同时观测到这两种形式自由基的 ESR 谱，各有 4 条线. 又因为 $P_A = 3P_B$，故谱线强度 $I_A = 3I_B$. 图 23.48(b)是交换非常快的情况，它变成 4 条等强的谱线，其平均 a 值为

$$\langle a\rangle = P_A a_1 + P_B a_2 = 0.75\times 30 + 0.25\times 3 = 23.25\text{MHz}$$

现在我们看这 4 条线的线宽变化情况：设 ω_A 和 ω_B 为 A 和 B 时的共振频率，并且

$$\omega_A = \omega_0 + a_1 m_I, \qquad \omega_B = \omega_0 + a_2 m_I \tag{23.249}$$

所以

$$\frac{1}{(T_2)_{交换}} = P_A P_B(\Delta\omega)^2\tau = P_A P_B(a_1 - a_2)^2 m_I^2\tau \tag{23.250}$$

这就表明：由于交换引起的增宽并不是各条谱线都一样，而是与 m_I^2 成正比，m_I 愈大增宽也愈厉害. 由图可知，由于 $m_I = \pm\dfrac{1}{2}$ 线的位移较小，并且快速交换后仍保持比较尖锐的谱线，而 $m_I = \pm\dfrac{3}{2}$ 的线位移较大，快速交换后谱线加宽也大.

现在我们看含有多个磁性核的情况，以溶液中乙烯自由基的顺反异构互变现象为例子. 已知在刚性介质中乙烯自由基有八条谱线，H_a，H_b 和 H_c 的超精细偶合常数值为 68.5，34.3，和 15.7G. 若以频率为单位，应为 191.80，96.04 和 43.96MHz. 但在溶液中由于顺反异构互变，这两种状态发生快速交换，当达到平衡时，形式为 A 的共振频率为 ω_A，形式为 B 的共振频率为 ω_B，并且有

$$\omega_A = \omega_0 + 96.04 m_{I_a} + 191.80 m_{I_b} + 43.96 m_{I_c}$$
$$\omega_B = \omega_0 + 191.80 m_{I_a} + 96.04 m_{I_b} + 43.96 m_{I_c}$$
$$\Delta\omega = \omega_A - \omega_B = (191.80 - 96.04)(m_{I_b} - m_{I_a}) \tag{23.251}$$

所以，谱线的交换增宽

$$\frac{1}{(T_2)_{交换}} = P_A P_B (\Delta\omega)^2 \tau = P_A P_B (191.80 - 96.04)^2 (m_{I_b} - m_{I_a})^2 \tau \tag{23.252}$$

显然，当 $m_{I_a} \neq m_{I_b}$ 时，$\Delta\omega \neq 0$，谱线有增宽；但是当 $m_{I_a} = m_{I_b}$，$\Delta\omega = 0$，谱线没有增宽，并且有

$$\begin{cases} \omega_A = \omega_0 + 287.84 m_{I_a} + 43.96 m_{I_c} \\ \omega_B = \omega_0 + 287.84 m_{I_b} + 43.96 m_{I_c} \end{cases} \tag{23.253}$$

由此得出结论：由于快速交换，有四条谱线加宽并消失，只测到四条 $m_{I_a} = m_{I_b}$ 的谱线. 它们超精细分裂值为 287.84 和 43.96MHz(或 102.8 和 15.7G)，见图 23.49.

图 23.50 是化学交换下 ^{14}N 核超精细分裂线增宽的一个例子. 2,3,5,6-四甲基-1,4-二硝基苯负离子基的超精细分裂来源于两个 ^{14}N 核和四个甲基中的质子. 在一般的情况下两个 ^{14}N 核是等性的，因而出现强度比为 1:2:3:2:1，裂距 6.99G 的五条主线，而每一条主线上覆盖有质子的超精细分裂，裂距为 0.25G. 由于质子超精细数目较多，彼此又互相重叠而没完全分辨清楚.

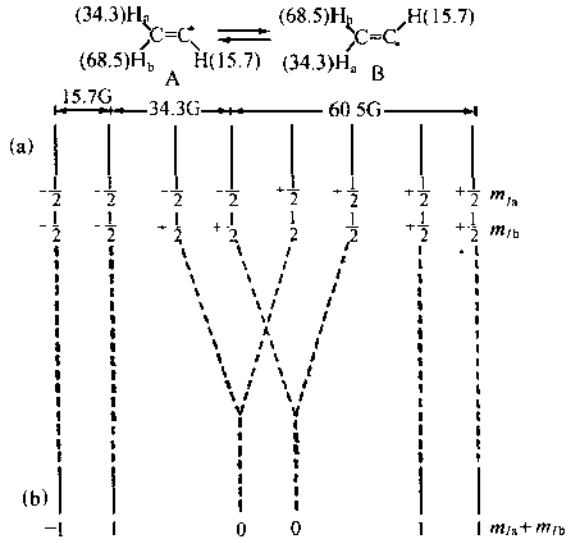


图 23.49 乙烯自由基的 ESR 杆谱

(a)八线是乙炔和 *HI* 在氩基块 4K 时光解的结果[30]；

(b)四线是电子轰击液体乙烷和乙烯混合物的结果[31]，中间四线变宽消失

但在 DMF 溶剂和室温下测的 ESR 谱出现谱线加宽的现象. 原因是 NO_2 基在绕着单键旋转，如果和苯环而同平面，则 a_N 值很大，约 14G，而 NO_2 基和苯环面垂直时 a_N 的值很小，约 0.5G. 两个 NO_2 基因的阻碍旋转出现(a)和(b)两种形式，它们之间的快速交换导致谱线加宽，并且有

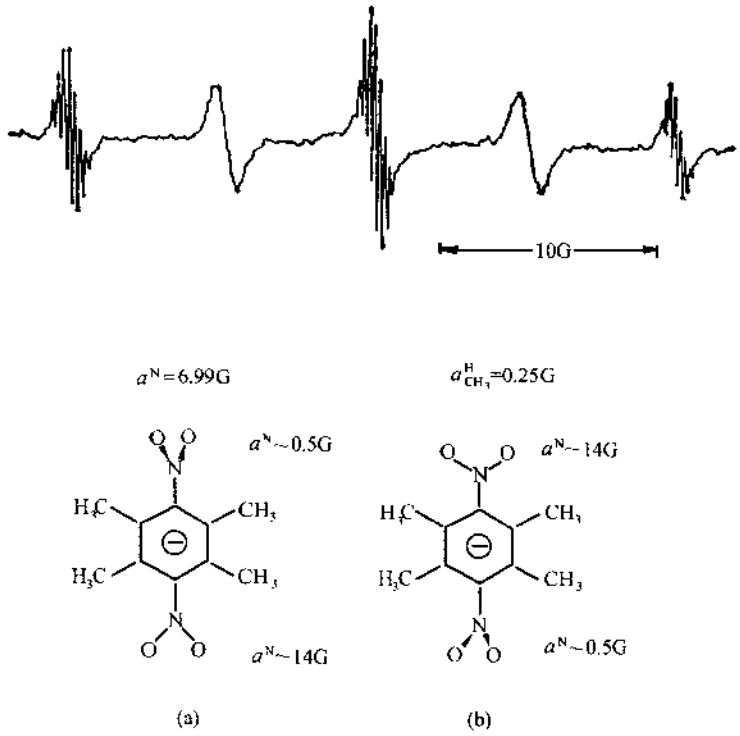


图 23.50　2,3,5,6-四甲基-1,4-二甲基苯负离子在 DMF 溶剂和室温下的 ESR 谱[32]

$$\frac{1}{(T_2)_{交换}} \propto (14-0.5)^2 (m_{I1}-m_{I2})^2 \tau, \quad m_{I1}, m_{I2} = 1, 0, -1 \tag{23.254}$$

显然，当(m_{I1}, m_{I2})为$(1,1),(0,0),(-1,-1)$时谱线不增宽，此时出现 1∶1∶1 三条主线；而当(m_{I1}, m_{I2})为$(1,0),(0,1),(1,-1),(-1,1),(-1,0),(0,-1)$时谱线都增宽，因此整个谱线呈现交替增宽的现象，我们还看到加宽的谱线中质子超精细线已变得模糊.

我们再看一个例子，聚甲基丙烯酸甲酯自由基构相的阻碍振荡交换和谱线增宽现象. 聚甲基丙烯酸甲酯自由基[PMMA]·在聚合物的低温辐照降解产物中容易被检测出来，它的超精细谱线来源于 β 位甲基中三个质子和 β 位亚甲基上的两个质子的贡献. 由于甲基绕单键的快速旋转，它的三个质子是磁等性的，能产生 1∶3∶3∶1 的四线谱结构，但亚甲基上的两个质子一般是磁不等性的. 所以，从理论上讲，[PMMA]·应有 $4\times2\times2=16$ 条谱线. 在刚性介质中的[PMMA]·实际能测到 13 线、9 线、5 线谱，它们随实验条件，如辐照温度、辐照剂量、观测温度的不同而异. 实验还发现 13 线谱和 9 线谱能互相转变，9 线谱还出现所谓的 5+4 线谱的现象，即 5 线始终保持尖锐，而 4 线则容易变宽. 目前，能合理解释这些现象的模型有两个，即构相分布模型和阻碍振荡模型[33~35].

图 23.51 给出[PMMA]·的空间构相示意图. C_β 在纸面里，C_α— C_β 键垂直于纸面，C_α 的 $2p_z$ 轨道轴在纸面上的投影 P_z 和 C_β—H_1，C_β—H_2 键的夹角为 θ_1 和 θ_2. 聚合物增长键 R 的长短不同以及聚合物刚性点阵的不规则性导致两个 β 质子有多种不同的空间分布. 根据超精细偶合理论有

$$A_{\beta-H_1} = B_H \cos^2\theta_1 = B_0 \rho \cos^2\left(\frac{\pi}{3}-\alpha\right)$$

$$A_{\beta-H_2}=B_H\cos^2\theta_2=B_0\rho\cos^2\left(\frac{\pi}{3}+\alpha\right) \tag{23.255}$$

其中，ρ 为 C_α 原子 $2p_z$ 轨道中未成对电子密度，B_0，B_H 均为常数，一般的经验值 $B_H=46G$，α 角是两个质子偏离对称构相的角度，即 θ_1，θ_2，在 $\frac{\pi}{3}-\alpha\sim\frac{\pi}{3}+\alpha$ 的范围内变化.

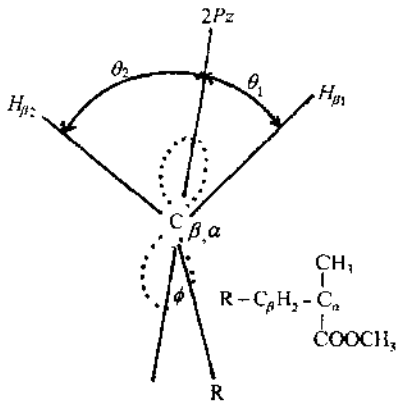


图 23.51 [PMMA]·的构相示意图

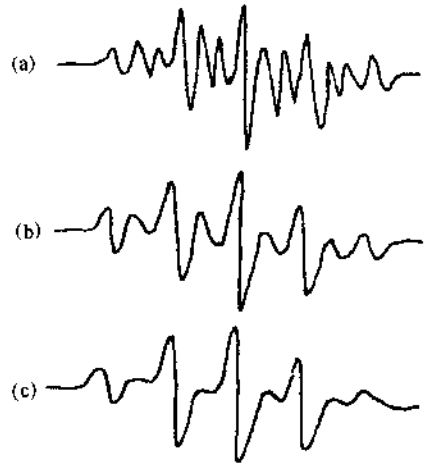


图 23.52 [PMMA]·的 ESR 谱
(a)13 线谱；(b)9 线谱；(c)5 线谱

例如，当 $\alpha=\pm5°$ 时，则偶合常数 $A_{\beta-H_1}=15.1G$，$A_{\beta-H_2}=8.2G$，并且，$A_{CH_3}\approx A_{\beta-H_1}+A_{\beta-H_2}$，这时 ESR 谱出现 13 线，它由强度比为 1:(3+1):(3+3):(1+3):1 的外五线和强度比为 1:1:3:3:3:3:1:1 的内八线组成，对于外五线两个 β 质子的磁量子数 m_{I1} 和 m_{I2} 相等，但对于内五线，$m_{I1}\neq m_{I2}$，或 $m_{I1}=-m_{I2}$. 当 α 接近 0°时，则 $A_{\beta-H_1}=A_{\beta-H_2}=11.6G$，并且 $A_{CH_3}\approx A_{\beta-H_1}+A_{\beta-H_2}$，这时 ESR 谱必然出现 9 线谱，它由 1:(3+1):(3+3):(1+3):1 的外五线和 2:6:6:2 的内四线组成，对于外五线，$m_{I1}=m_{I2}$，而对内四线，$m_{I1}\neq m_{I2}$ 或 $m_{I1}=-m_{I2}$(见图 23.52).

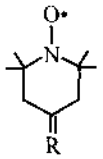
阻碍振荡模型认为自由基在 $\alpha=\pm5°$ 互为镜映的两种最可几构相间发生振荡交换，温度变化将影响其交换速率. 根据化学交换理论，两个 β 质子核自旋磁量子数 $m_{I1}\neq m_{I2}$ 时，其相应的谱线会交换增宽，因此 13 线谱中的内八线将融合成四条宽线而构成 9 线谱，同样，9 线谱中的内四线也出现交换增宽，从而产生 5+4 的现象.

§23.5.3 氮氧自由基的运动和线宽

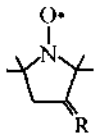
上面我们讨论化学交换引起的谱线增宽效应，这里我们将讨论分子运动的另外一类谱线增宽现象，它是由于 g 和 A 张量的各向异性引起的不对称增宽. 我们知道，溶液中自由基作快速翻滚运动时 g 和 A 张量的各向异性部分被平均掉而等于零. 这里面有一个运动速率问题，当分子运动速率不大时，各向异性部分就无法平均掉，所以当分子取向不同时，谱线位置就要改变，不同取向分子的叠加谱出现了不对称增宽. 用氮氧自由基(nitroxide radicals)作为自旋探针(spin probe)和自旋标记物(spin lable)来研究高分子和生物大分子时就出现这类问题.

自旋探针和自旋标记技术的基本思想是用一个小分子自由基掺入或连接到非顺磁性的高分子或生物大分子中去，然后从观察自由基运动引起谱参数和线宽的变化以及自由基在大分子中旋转相关时间的计算来得到大分子链运动及构相变化的信息.

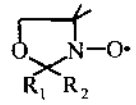
常用的氮氧自由基从结构上分三大类：哌啶烷基类氮氧自由基，如 2,2,6,6-四甲基哌啶-*N*-氧自由基(Ⅰ)；吡咯烷类氮氧自由基，如 2,2,5,5-四甲基吡咯-*N*-氧基自由基(Ⅱ)；噁唑烷类氮氧自由基，如 5,5-二甲基噁唑-*N*-氧基自由基(Ⅲ).



Ⅰ



Ⅱ



Ⅲ

它们的优点是非常稳定，且功能基团 R,R_1,R_2 可以改变以适应各种高分子或生物大分子研究的需要，这些自由基有 ^{14}N 核的超精细谱线，线宽变化有规律，易于研究. 在稀溶液中氮氧自由基有等间距的三条等强谱线，而在单晶中 ***g*** 和 ***A*** 张量呈各向异性，***A*** 张量的主值为 A_{XX}, A_{YY}, A_{ZZ}，主轴为 X, Y, Z 时，Z 将沿氮原子的 $2p_z$ 轨道方向，而 X 轴沿 N—O 键方向，见图 23.53.

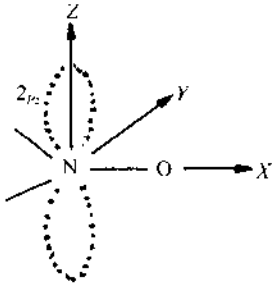


图 23.53 单晶中氮氧自由基的主轴坐标

根据氮氧自由基运动情况可分为各向同性运动和各向异性运动两种，下面分别讨论.

1. 各向同性运动

当氮氧自由基分子很小时，可以近似地看作一个小球体在均匀介质中做滚动，这是理想的各向同性运动的例子. 例如哌啶醇氮氧自由基在甘油-水溶液中的运动，随甘油浓度和温度不同可以记录到如图 23.54 所示的谱图. 我们希望得到谱参数，谱线宽和分子运动速率的关系，为此，我们定义一个描述分子运动速率的参数——相关时间 τ_c，亦称旋转相关时间. 它可以理解为一个小球分子翻滚一周所用的时间，对于大分子自由基可以理解为分子旋转一个弧度所需的时间，或一个分子两次改变方向中间停顿的时间，单位为秒(s). 相关时间 τ_c 与介质的黏度 η 的关系可用 Stokes 公式描述，即

$$\tau_c=\frac{4\pi\eta r^3}{3KT} \tag{23.256}$$

其中，r 为分子有效半径，黏度单位为泊(P).

另一个例子是甲基丙烯酸甲酯与 4-甲基丙烯酰-2,2,6,6-四甲基哌啶(100:1)通过负离子引发共聚制成的氮氧自由基，它的 ESR 谱如图 23.55 所示. 我们可以测定相关时间 τ_c 和温度 T 的关系，一般它服从下面关系式

$$\tau_c=\tau_0 e^{E_a/kT} \tag{23.257}$$

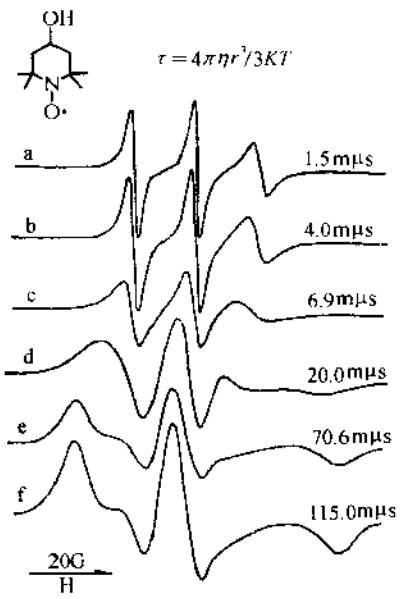


图 23.54　哌啶醇氮氧自由基在不同浓度甘油-水溶液中的 ESR 谱[36]

(a)0.116P,273K;(b)0.367P,293K;(c)0.523P,293K;(d)1.58P,283K;(e)5.77P,273K;(f)9.42P,273K 自由基浓度 1×10^{-4}mol·L^{-1},Stokes 半径 5×10^{-10}m

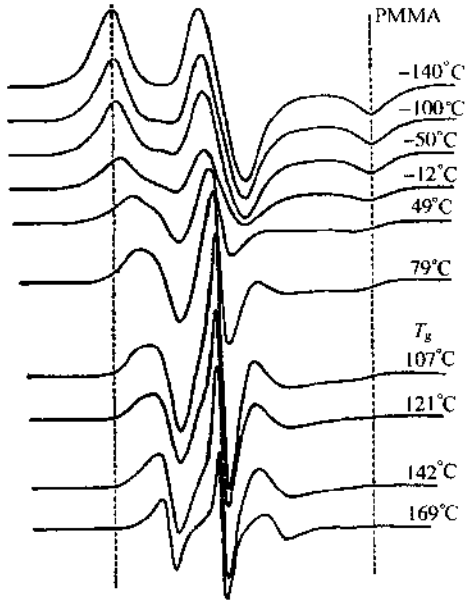


图 23.55　PMMA 自旋标记物 ESR 谱与温度的关系

将 $\lg\tau_c$ 对$\frac{1}{T}$作图,即可求出自由基的转动活化能 E_a,E_a 与自由基的大小无关,只与高聚物的性质有关,从而就可反映高聚物的链运动与温度的关系.

虚线表示在 -140℃ 超精细最大分裂谱线位置,玻璃态转变温度 T_g 为 110±5℃[37].

下面讨论谱的线宽和相关时间计算问题.对谱线增宽 $\Delta\omega$ 有贡献的有两部分,即

$$\Delta\omega=(\Delta\omega)_g+(\Delta\omega)_A \tag{23.258}$$

它们分别是 $\boldsymbol{g}$ 和 $\boldsymbol{A}$ 张量的各向异性引起的.谱线增宽

$$\frac{1}{T_2}\sim(\Delta\omega)^2\tau_c=[(\Delta\omega)_g^2+2(\Delta\omega)_g(\Delta\omega)_A+(\Delta\omega)_A^2]\tau_c \tag{23.259}$$

$(\Delta\omega)_g^2$ 的改变可以改变整个谱的中心位置,对于每条超精细线位移是相同的,谱线间相对距离不变,所以它是均匀增宽;而$(\Delta\omega)_A^2$ 的改变可改变超精细线的相对距离,而不改变整个谱的中心位置,所以它只能产生对称增宽,中央线仍然保持尖锐.由于$(\Delta\omega)_g$ 和 m_I 无关,$(\Delta\omega)_A$ 正比于 m_I,而$(\Delta\omega)_A^2$ 正比于 m_I^2,所以对于 m_I 和 $-m_I$ 增宽是相同的,产生对称增宽.当 g,A 都改变时,$(\Delta\omega)_g(\Delta\omega)_A$ 的交叉项才导致不对称增宽.关于谱线加宽机制的更详细的讨论是复杂的,但由 Kivelson 求得的结果线宽能被表示成[38]

$$\frac{1}{T_2(m_I)}=\Delta H(m_I)$$

$$= \left[\frac{3}{20}(\Delta A)^2 + \frac{4}{45}(\Delta g)^2 H_0^2\right]\tau_0 + \left[-\frac{4}{15}(\Delta A)(\Delta g)H_0\tau_c\right]m_I + \left[\frac{1}{8}(\Delta A)^2\tau_c\right]m_I^2$$

$$= A + Bm_I + Cm_I^2 \tag{23.260}$$

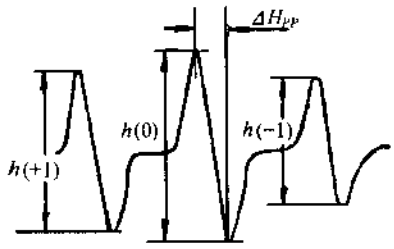


图 23.56 各向同性"快运动"氮氧自由基的 ESR 谱
(从谱中测定的参数可计算相关时间 τ_c)

其中

$$\Delta A = \frac{4\pi}{3}\left[A_{ZZ} - \frac{1}{2}(A_{XX} + A_{YY})\right]$$

$$\Delta g = \frac{|\beta|}{\hbar}\left[g_{ZZ} - \frac{1}{2}(g_{XX} + g_{YY})\right] \tag{23.261}$$

对于氮氧自由基,^{14}N 核的超精细分裂常数为正值,因此,$m_I = 1, 0, -1$ 分别对应于低场、中场和高场的三条谱线,见图 23.56.

因此,中央和其他两条谱线的增宽为,$\frac{1}{T_2(0)} = A$,$\frac{1}{T_2(\pm 1)} = A \pm B + C$ 于是有

$$\frac{1}{T_2(0)}\left[\frac{T_2(0)}{T_2(\pm 1)} - 1\right] = C \pm B$$

$$\frac{T_2(0)}{T_2(-1)} - \frac{T_2(0)}{T_2(+1)} = -2BT_2(0)$$

$$\frac{T_2(0)}{T_2(-1)} + \frac{T_2(0)}{T_2(+1)} = 2 + 2CT_2(0) \tag{23.262}$$

从表 23.1 中知道,一次微分洛仑兹型谱参数中峰峰幅度 $h = 2Y'_{最大} = \frac{3\sqrt{3}}{4\pi}\cdot\frac{1}{\Gamma^2}$,峰峰宽度 $\Delta H_{PP} = \frac{2}{\sqrt{3}}\Gamma$,其中 $\Gamma = \frac{1}{T_2\gamma}$,$\gamma$ 为电子旋磁比.可见 $T_2(m_I)$和 $\Delta H_{PP}(m_I)$成反比,但和 $\sqrt{h(m_I)}$成正比关系.中间 $m_I = 0$ 的谱线不发生不对称增宽,并且 $T_2(0) = \left[\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta H_{PP}(0)\gamma\right]^{-1}$,故有

$$\begin{cases}\sqrt{\frac{h(0)}{h(-1)}} - \sqrt{\frac{h(0)}{h(+1)}} = -2B\left[\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta H_{PP}(0)\gamma\right]^{-1} \\ \sqrt{\frac{h(0)}{h(-1)}} + \sqrt{\frac{h(0)}{h(+1)}} = 2 + 2C\left[\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta H_{PP}(0)\gamma\right]^{-1}\end{cases} \tag{23.263}$$

将式(23.260)中 B, C 值代入式(23.263)就有

$$\tau_c = \Delta H_{PP}(0)\left[\sqrt{\frac{h(0)}{h(-1)}} - \sqrt{\frac{h(0)}{h(+1)}}\right]C' \tag{23.264a}$$

$$\tau_c = \Delta H_{PP}(0)\left[\sqrt{\frac{h(0)}{h(-1)}} + \sqrt{\frac{h(0)}{h(+1)}} - 2\right]C'' \tag{23.264b}$$

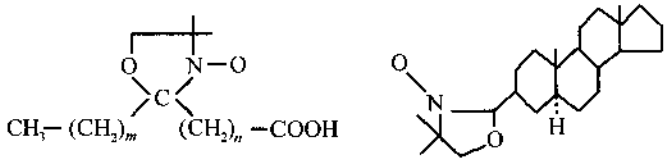
其中

$$\begin{cases} C' = \dfrac{\sqrt{3}}{2}\gamma\left[\dfrac{8}{15}(\Delta A)(\Delta g)H_0\right]^{-1} \\ C'' = \dfrac{\sqrt{3}}{2}\gamma\left(\dfrac{\Delta A}{2}\right)^{-2} \end{cases} \tag{23.265}$$

这就是我们熟悉的计算相关时间 τ_c 的公式，当使用的氮氧自由基选定之后，C' 和 C'' 就可确定. 要注意，计算 τ_c 的公式不止以上这两个式子，如何选择自己的式子，要看实用情况而定. 一般"快运动"的旋转相关时间在 $10^{-11}\sim10^{-9}$s 的范围内，如果分子运动很慢，旋转相关时间显著地大于 10^{-9}s 时，上面的公式不再适用. 通常相关时间 τ_c 处在 $10^{-9}\sim10^{-7}$s 的范围称为"慢运动"范围，在黏滞介质中的氮氧自由基多属此类，自旋标记的多种生物大分子、高聚物，特别是在较低温度下的样品，多牵涉到慢运动的 ESR 谱. 例如图 23.54 中 c 以下的谱，图 23.55 中温度低于 79℃ 的谱都属于此类情形. "慢运动"的情况比较复杂，欲了解这方面的问题，建议读 Mason 和 Freed 等人的文章[39,40].

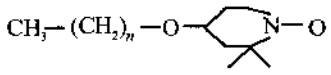
2. 各向异性旋转运动[41,42]

前面讨论了具有近似于比较小的球形结构的氮氧自由基做各向同性旋转运动的 ESR 谱，现在我们讨论在液晶或生物膜结构及其动态性质研究中自旋标记物的 ESR 谱. 所使用的自旋标记物多是氮氧自由基标记的脂肪酸和甾类化合物. 图 23.57 中的 $I(m,n)$，Ⅱ，Ⅲ等标记物都是常用的.



I(m,n)

Ⅱ



Ⅲ

图 23.57

现在我们先看一种简单的情况，让自旋标记物像一个液晶分子那样插入液晶分子集合中，或者将氮氧自由基共价结合到液晶分子的某一部位上. 以近晶型液晶为例，这种液晶分子成棒状，分子整齐排列成层，层内分子长轴 Z' 互相平行，并垂直于双分子层平面(图 23.58). 自旋标记物本身也具有细长结构，可以设想，分子运动主要是围绕着分子长轴 Z' 的旋转运动，那么标记物作快速旋转运动时 ESR 谱有什么特点呢?

为了解答这一问题，我们首先看两种典型的自旋标记物主轴与分子长轴 Z' 的关系. 图 23.59 中脂肪酸类自旋标记物的主轴 Z 与分子长轴 Z' 平行，当绕着 Z' 轴旋转时，超精细作用和 g 因子的各向异性部分被平均掉，但被平均的是 X，Y 分量部分，而 Z 分量保持不变，所以 ESR 谱测得的参数

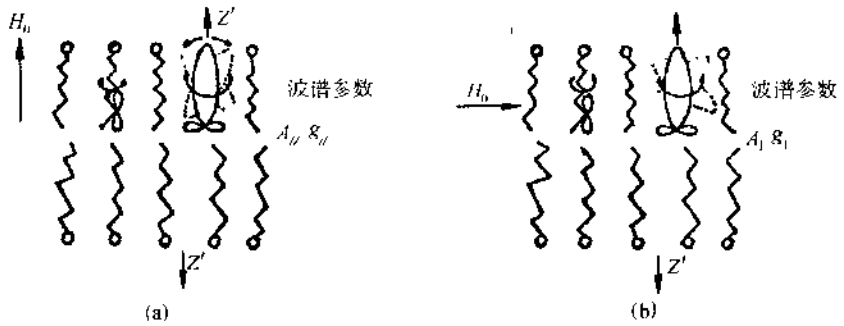


图 23.58　近晶型液晶的双分子层结构及自旋标记物所测的谱参数
(a)当外磁场平行分子长轴 Z' 时，测得 $A_{//}$ 和 $g_{//}$；(b)而当外磁场垂直于 Z' 轴时，测得 $A_\perp$ 和 $g_\perp$

$$\begin{cases} A_{//} = A_{ZZ} \qquad A_\perp = \dfrac{1}{2}(A_{XX} + A_{YY}) \\ g_{//} = g_{ZZ} \qquad g_\perp = \dfrac{1}{2}(g_{XX} + g_{YY}) \end{cases} \tag{23.266}$$

这时 ESR 谱由四个可测的参数 $g_{//}, g_\perp, A_{//}, A_\perp$ 来确定.

对于甾类自旋标记物，如图 23.59 所示的那样，它的主 Y 轴平行于分子长轴 Z'，绕 Z' 轴作快速旋转运动被平均掉的是 X 和 Z 分量，而 Y 分量保持不变，因此测谱得到的参数

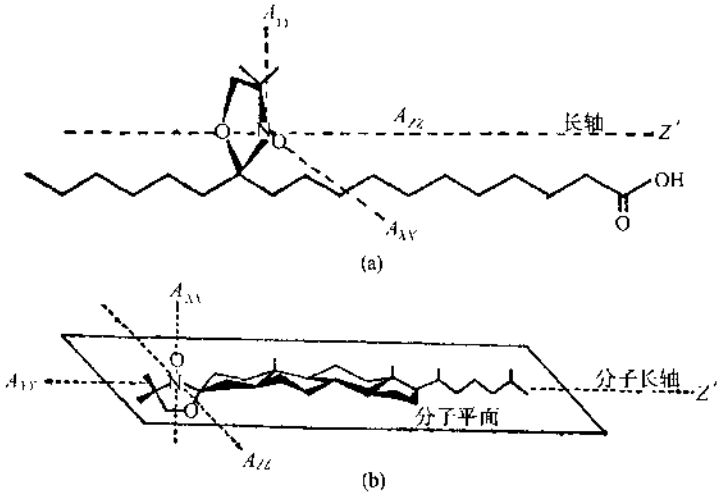


图 23.59　两种典型的自旋标记物的氮氧自由基主轴与近晶型液晶分子长轴 Z' 的关系
(a)脂肪酸氮氧自由基；(b)甾类氮氧自由基

$$\begin{cases} A_{//} = A_{YY} \qquad A_\perp = \dfrac{1}{2}(A_{XX} + A_{ZZ}) \\ g_{//} = g_{YY} \qquad g_\perp = \dfrac{1}{2}(g_{XX} + g_{ZZ}) \end{cases} \tag{23.267}$$

现在我们讨论一般情况，如果微观区域中分子长轴 Z' 并不互相平行，甚至混乱分布时，宏

观液晶 ESR 谱形将是许多取向谱的叠加，如何从 ESR 谱求得氮氧自由基的主值呢？我们注意到：这里存在两个直角坐标系，一个是氮氧自由基主轴坐标系，照例将未成对电子所占的 $2P_z$ 轨道选为 Z 轴，而 N—O 键方向选为 X 轴，在此坐标系中 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{g}$ 张量是对角化的，主值为 A_{XX}, A_{YY}, A_{ZZ} 和 g_{XX}, g_{YY}, g_{ZZ}；另一个为研究液晶分子坐标系 x', y', z'，并且 z' 轴垂直于液晶分子双层平面. 两个坐标系之间存在下面变换关系[41]

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \boldsymbol{D} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}, \boldsymbol{D} = \begin{pmatrix} \cos\eta_1 & \cos\eta_2 & \cos\eta_3 \\ \cos\xi_1 & \cos\xi_2 & \cos\xi_3 \\ \cos\theta_1 & \cos\theta_2 & \cos\theta_3 \end{pmatrix} \tag{23.268}$$

其中，η_1, η_2, η_3 分别为坐标 X, Y, Z 与 x' 轴的夹角，ξ_1, ξ_2, ξ_3 分别为 X, Y, Z 与 y' 轴的夹角，$\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 为 X, Y, Z 与 z' 轴的夹角. 由此可知

$$\boldsymbol{A}' = \boldsymbol{D} \cdot \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{D}^{-1}, \quad \boldsymbol{g}' = \boldsymbol{D} \cdot \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{D}^{-1} \tag{23.269}$$

因为分子绕 z' 轴快速旋转的对称性，测得的对时间平均的 $\boldsymbol{A}$ 张量 $\langle \boldsymbol{A}' \rangle$ 和 $\boldsymbol{g}$ 张量 $\langle \boldsymbol{g}' \rangle$ 应当是轴对称的，即

$$\langle \boldsymbol{A}' \rangle = \begin{pmatrix} A_\perp & 0 & 0 \\ 0 & A_\perp & 0 \\ 0 & 0 & A_{/\!/} \end{pmatrix}, \quad \langle \boldsymbol{g}' \rangle = \begin{pmatrix} g_\perp & 0 & 0 \\ 0 & g_\perp & 0 \\ 0 & 0 & g_{/\!/} \end{pmatrix} \tag{23.270}$$

利用 $\boldsymbol{D}$ 矩阵的正交性，不难求出时间平均的 $\boldsymbol{g}'$ 张量的主值

$$g_\perp = \frac{1}{2}(1 - \langle \cos^2\theta_1 \rangle)(g_{XX} - g_{YY}) + \frac{1}{2}(1 - \langle \cos^2\theta_3 \rangle)(g_{ZZ} - g_{YY}) + g_{YY} \tag{23.271a}$$

$$g_{/\!/} = \langle \cos^2\theta_1 \rangle (g_{XX} - g_{YY}) + \langle \cos^2\theta_3 \rangle (g_{ZZ} - g_{YY}) + g_{YY} \tag{23.271b}$$

对于 $A_\perp$ 和 $A_{/\!/}$ 亦可写出相似的表达式，不过因对氮氧自由基一般都有 $A_{XX} \approx A_{YY}$，并且 $\cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2 + \cos^2\theta_3 = 1$，故可得到如下简化形式

$$A_\perp = \frac{1}{2}(1 - \langle \cos^2\theta_3 \rangle)(A_{ZZ} - A_{XX}) + A_{XX} \tag{23.272a}$$

$$A_{/\!/} = \langle \cos^2\theta_3 \rangle (A_{ZZ} - A_{XX}) + A_{XX} \tag{23.272b}$$

图 23.60 分别示出用标记物 Ⅰ(m, n)和 Ⅱ 标记的混乱分布样品的 ESR 谱，$A_{/\!/}$ 和 $A_\perp$ 值可由波谱的两外缘峰之间的距离及两内缘峰之间的距离测出. 很有意思的是，图 23.60 谱与粉末谱不一样，在粉末谱中 A_{XX}, A_{YY} 不能分辨，因为它们部分落入中央大峰之中；而在各向异性快速旋转的图谱中，由于超精细垂直分量的增大，致使两边峰“逃出”中央大峰之外，结果 $A_\perp$ 得以显现.

最后，我们讨论各向异性旋转运动 ESR 谱参数和分子动态性质的关系. 从(23.272a)和(23.272b)式我们得到

$$S = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2\theta \rangle - 1) = \frac{A_{/\!/} - A_\perp}{A_{ZZ} - A_{XX}} \tag{23.273}$$

式中，$\theta = \theta_3$ 是分子长轴 Z' 和张量主轴 Z 的夹角. $\langle \cos^2\theta \rangle$ 表示由于液晶分子运动而引起分子长轴 Z' 的平均角度波动. S 称为序参数(order parameters). 因为自由基各向同性超精细分裂值随自由基所处的环境有很大的变化，因此张量主值也随氮氧自由基所处的环境而变. 所以在计算序参数之前需要作一修正，有

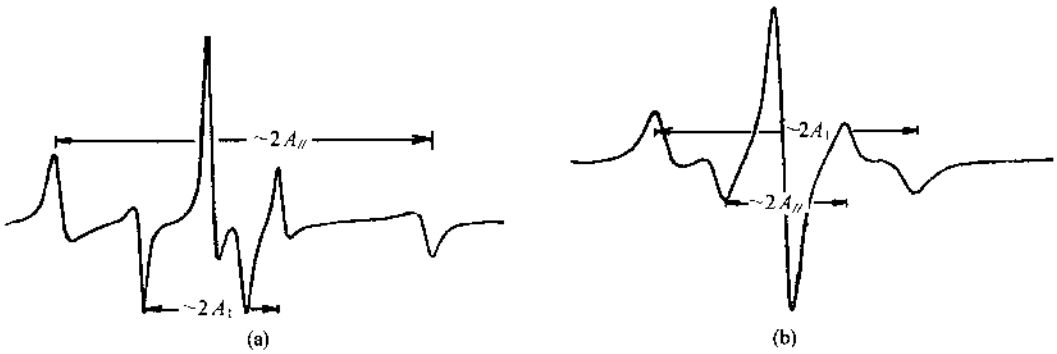


图 23.60　在混乱分布样品中自旋标记物的快速旋转 ESR 谱
(a)脂肪酸自旋标记物 Ⅰ(m,n); (b)甾类自旋标记物 Ⅱ

$$S=\frac{A_{//}-A_{\perp}}{A_{ZZ}-A_{XX}}\cdot\frac{A_0}{A_0'} \tag{23.274}$$

其中,$A_0=\frac{1}{3}(A_{XX}+A_{YY}+A_{ZZ})$,$A_0'=\frac{1}{3}(A_{//}+2A_{\perp})$. 例如,对于平面取向脂肪酸自旋标记物 Ⅰ($m$,$n$)的 ESR 谱测得 $A_{//}=25.7\text{G}$,$A_{\perp}=9.7\text{G}$,$A_0'=\frac{1}{3}(A_{//}+2A_{\perp})=15.0\text{G}$,而自旋标记 Ⅰ($m$,$n$)的 $A_{XX}=A_{YY}=5.8\text{G}$,$A_{ZZ}=30.8\text{G}$,得

$$A_0=\frac{1}{3}(A_{XX}+A_{YY}+A_{ZZ})=14.1\text{G}$$

于是

$$S=\frac{25.7-9.7}{30.8-5.8}\times\frac{14.1}{15.0}=0.6$$

从 $\frac{1}{2}(3\langle\cos^2\theta\rangle-1)=0.6$,得 $\theta=31°$.

我们知道,当自由基作各向同性旋转时,$\langle\cos^2\theta\rangle=\frac{1}{3}$,$S$ 变成 0,而当 $\theta=0°$,54.7°和 90°时,则 $S=1,0,-0.5$,可见即使分子排列情况相同,也可以得到不同序参数. 也就是说,S 与氮氧自由基相对分子轴的取向有关,对 $S=0$ 的任何正或负值的偏差都说明存在各向异性运动. θ 角度的变化与液晶分子运动有关,也与分子构相变化有关,如果自旋标记分子长轴有扭曲构象,也可能引起角度的变化. 实验指出,S 和温度有关系,随着温度上升,分子运动变得剧烈,但 S 随温度上升而变小;相反地,当温度下降时 S 变大,并接近于 1. 所以 S 的大小能够作为液晶流动性的粗略度量,也是液晶状态变化过程的反映.

§23.6　三态分子和双基的 ESR

我们前面讨论的自由基是含有一个未成对电子的体系,如果体系中含有两个未成对电子,如三重态分子(triple molecules),双基(biradicals),自由基对(radical pairs)等,当两个未成对电子靠近时,我们还要考虑两个电子间的交换作用和偶极-偶极相互作用,因此,理论处理要复杂一些.

§23.6.1 电子的交换作用

考虑距离为 r 的两个电子自旋 $\boldsymbol{S}_1$ 和 $\boldsymbol{S}_2$，开始时自旋间距离无限大，由于本征值，$M_{S1}=\pm\frac{1}{2}$，$M_{S2}=\pm\frac{1}{2}$，因此，存在二重简并的两个能级. 当电子自旋靠得很近时，电子发生交换作用，它的哈密顿算符为

$$H_{ex}=-2J_{12}\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2 \tag{23.275}$$

J_{12}称为交换积分. 设两个未成对电子分别占有 Ψ_a 和 Ψ_b 轨道，则 J_{12}可以表示成

$$J_{12}=\iint\Psi_a^*(1)\Psi_b^*(2)\frac{e^2}{r}\Psi_a(2)\Psi_b(1)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \tag{23.276}$$

由于总自旋 $\boldsymbol{S}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2$，因此(23.275)式可写成

$$H_{ex}=-J_{12}(\boldsymbol{S}^2-\boldsymbol{S}_1^2-\boldsymbol{S}_2^2) \tag{23.277}$$

其测量值

$$E_{ex}=-J_{12}[S(S+1)-S_1(S_1+1)-S_2(S_2+1)] \tag{23.278}$$

当总自旋 $S=1$ 时，式(23.278)为

$$E_T=-J_{12}\left[1(1+1)-2\times\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right]=-\frac{1}{2}J_{12} \tag{23.279}$$

而当总自旋 $S=0$ 时，式(23.278)为

$$E_S=-J_{12}\left[0(0+1)-2\times\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right]=\frac{3}{2}J_{12} \tag{23.280}$$

因此，在电子交换起作用的情况下，四个简并的自旋能级分裂而产生 E_T 和 E_S 两个能级. 对于 $S=1$，由于 $M_S=1,0,-1$，有三个自旋本征态，因此称为三重态；而 $S=0$ 时，$M_S=0$，只有一个本征态，称为单重态. 从式(23.279)和(23.280)可知道三重态和单重态之间的能量差为 $2|J_{12}|$. 当 $J_{12}>0$，三重态是稳定的，称为基态三重态；反之，若 $J_{12}<0$，三重态是不稳定的，因此称为激发三重态. 图 23.61 表示电子交换作用引起自旋能级分裂的情况.

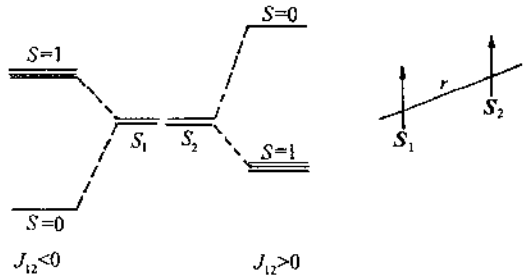


图 23.61 由两个电子自旋 S_1 和 S_2 的交换作用产生的能级分裂

根据电子占据的玻耳兹曼规律，基态三重态占有电子是不成问题的，ESR 谱比较容易观测. 但对于激发三重态，若 $2|J_{12}|\gg KT$，即 $2|J_{12}|$ 比热激发的能量大，此时占据三重态的电子数目很少，ESR 谱就观测不到. 但是，在普通的情况下，$J_{12}<0$ 的双基和自由基对，其 $2|J_{12}|$ 往往比 KT 小，在较低的温度下就能观测到 ESR 谱.

§23.6.2 电子的偶极-偶极相互作用和零场分裂

两个电子自旋相互靠近时，不仅存在电子自旋间的交换作用，而且还存在电子自旋间的偶极-偶极相互作用. 自旋间的偶极-偶极相互作用的哈密顿算符为

$$H_{ss}=g^2\beta^2\left[\frac{\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2}{r^3}-\frac{3(\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{S}_2\cdot\boldsymbol{r})}{r^5}\right] \tag{23.281}$$

在选定正交坐标系(x,y,z)后，式(23.281)可展开如下：

$$\begin{aligned}H_{ss}=g^2\beta^2\Bigg[&\left(\frac{r^2-3x^2}{r^5}\right)S_{1x}S_{2x}+\left(\frac{r^2-3y^2}{r^5}\right)S_{1y}S_{2y}\\&+\left(\frac{r^2-3z^2}{r^5}\right)S_{1z}S_{2z}-\left(\frac{3xy}{r^5}\right)(S_{1x}S_{2y}+S_{1y}S_{2x})\\&-\left(\frac{3yz}{r^5}\right)(S_{1y}S_{2z}+S_{1z}S_{2y})-\left(\frac{3zx}{r^5}\right)(S_{1z}S_{2x}+S_{1x}S_{2z})\Bigg]\end{aligned} \tag{23.282}$$

上式可简写成

$$H_{ss}=\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{D}'\cdot\boldsymbol{S}_2 \tag{23.283}$$

其中

$$D'_{ij}=g^2\beta^2\left\langle\frac{r^2\delta_{ij}-3ij}{r^5}\right\rangle\qquad(i,j=x,y,z) \tag{23.284}$$

这里，方括号〈 〉表示对整个空间波函数求平均，原因是电子并不是定位在空间某一点上的.

式(23.282)还有其他表达方式. 注意到 $\boldsymbol{S}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2$，所以

$$S_x^2=(S_{1x}+S_{2x})^2=S_{1x}^2+S_{2x}^2+2S_{1x}S_{2x} \tag{23.285}$$

当选用$|\alpha\rangle,|\beta\rangle$为基函数后，$S_{1x}^2$和$S_{2x}^2$的本征值都是$\frac{1}{4}$，故有

$$S_{1x}S_{2x}=\frac{1}{2}S_x^2-\frac{1}{4}$$

同理

$$\begin{aligned}S_{1y}S_{2y}&=\frac{1}{2}S_y^2-\frac{1}{4}\\S_{1z}S_{2z}&=\frac{1}{2}S_z^2-\frac{1}{4}\end{aligned} \tag{23.286}$$

其次，

$$S_xS_y=(S_{1x}+S_{2x})(S_{1y}+S_{2y})=S_{1x}S_{1y}+S_{2x}S_{2y}+S_{1x}S_{2y}+S_{2x}S_{1y} \tag{23.287}$$

因为角动量有下面对易关系

$$\begin{cases}S_{1x}S_{1y}=\dfrac{i}{2}S_{1z}\qquad S_{1y}S_{1x}=-\dfrac{i}{2}S_{1z}\\[2ex]S_{2x}S_{2y}=\dfrac{i}{2}S_{2z}\qquad S_{2y}S_{2x}=-\dfrac{i}{2}S_{2z}\end{cases} \tag{23.288}$$

于是有

$$\begin{cases}S_xS_y=S_{1x}S_{2y}+S_{2x}S_{1y}+\dfrac{i}{2}(S_{1z}+S_{2z})\\[2ex]S_yS_x=S_{1x}S_{2y}+S_{2x}S_{1y}-\dfrac{i}{2}(S_{1z}+S_{2z})\end{cases} \tag{23.289}$$

所以 $$S_{1x}S_{2y}+S_{1y}S_{2x}=\frac{1}{2}(S_xS_y+S_yS_x)$$

同理有 $$S_{1y}S_{2z}+S_{1z}S_{2y}=\frac{1}{2}(S_yS_z+S_zS_y)$$

$$S_{1z}S_{2x}+S_{1x}S_{2z}=\frac{1}{2}(S_zS_x+S_xS_z) \tag{23.290}$$

把式(23.286)和(23.290)代入(23.282)式有

$$H_{ss}=\frac{g^2\beta^2}{2r^5}[(r^2-3x^2)S_x^2+(r^2-3y^2)S_y^2+(r^2-3z^2)S_z^2-$$

$$3xy(S_xS_y+S_yS_x)-3yz(S_yS_z+S_zS_y)-3zx(S_zS_x+S_xS_z)] \tag{23.291}$$

式(23.291)更加简洁地写成

$$H_{ss}=\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{S} \tag{23.292}$$

其中，$\boldsymbol{S}$ 是总自旋算符，而

$$D_{ij}=\frac{1}{2}g^2\beta^2\left\langle\frac{r^2\delta_{ij}-3ij}{r^5}\right\rangle \quad (i,j=x,y,z) \tag{23.293}$$

因为

$$D_{xx}+D_{yy}+D_{zz}=\frac{g^2\beta^2}{2r^5}[(r^2-3x^2)+(r^2-3y^2)+(r^2-3z^2)]=0$$

所以 $\boldsymbol{D}$ 是无迹矩阵. 选择主轴坐标系(X,Y,Z)，$\boldsymbol{D}$ 张量对角化，其主值为 D_{XX}，D_{YY}，D_{ZZ}，则式(23.292)可写成

$$H_{ss}=D_{XX}S_X^2+D_{YY}S_Y^2+D_{ZZ}S_Z^2 \tag{23.294}$$

现令

$$D=\frac{3}{2}D_{ZZ}, \qquad E=\frac{D_{XX}-D_{YY}}{2} \tag{23.295}$$

式(23.294)可写成

$$H_{ss}=D\left[S_Z^2-\frac{1}{3}S(S+1)\right]+E(S_X^2-S_Y^2) \tag{23.296}$$

式(23.296)是常遇见的式子，它的好处是能直接反映出对称性质. 轴对称时，$E=0$，则

$$H_{ss}=D\left[S_Z^2-\frac{1}{3}S(S+1)\right]=D\left(S_Z^2-\frac{2}{3}\right) \tag{23.297}$$

若令

$$X=-D_{XX}, \quad Y=-D_{YY}, \quad Z=-D_{ZZ} \tag{23.298}$$

式(23.294)还可表示成另一形式：

$$H_{ss}=-XS_X^2-YS_Y^2-ZS_Z^2 \tag{23.299}$$

式(23.299)在能级计算中用起来比较方便.

现在我们看电子偶极-偶极相互作用引起三态能级分裂情况. 今定义三重态自旋波函数如下：

$$\begin{cases}|+1\rangle=\alpha(1)\alpha(2)\\ |0\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\beta(1)\alpha(2)]\\ |-1\rangle=\beta(1)\beta(2)\end{cases} \tag{23.300}$$

以式(23.300)的自旋波函数为基函数,式(23.299)哈密顿 $H_{哈}$ 的矩阵表象是

$$\begin{array}{c} \\ \langle +1| \\ \langle 0| \\ \langle -1| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} |+1\rangle & |0\rangle & |-1\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(X+Y)-Z & 0 & \frac{1}{2}(Y-X) \\ 0 & -(X+Y) & 0 \\ \frac{1}{2}(Y-X) & 0 & -\frac{1}{2}(X+Y)-Z \end{pmatrix} \end{array} \tag{23.301}$$

利用 $X+Y+Z=0$ 性质,容易求得哈密顿算符的本征值和本征函数

$$\begin{cases} E_X = X, & |T_X\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-1\rangle - |+1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\beta\beta - \alpha\alpha) \\ E_Y = Y, & |T_Y\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}}(|-1\rangle + |+1\rangle) = \frac{i}{\sqrt{2}}(\beta\beta + \alpha\alpha) \\ E_Z = Z, & |T_Z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \end{cases} \tag{23.302}$$

从图 23.62 可知,由于电子的偶极-偶极相互作用,三重态能级的简并度被解除.在轴对称的情况下分裂成两个能级,而在一般情况下简并度被完全解除.这种能级分裂我们称之为零场分裂,因为在没有外磁场下这种分裂就已存在.

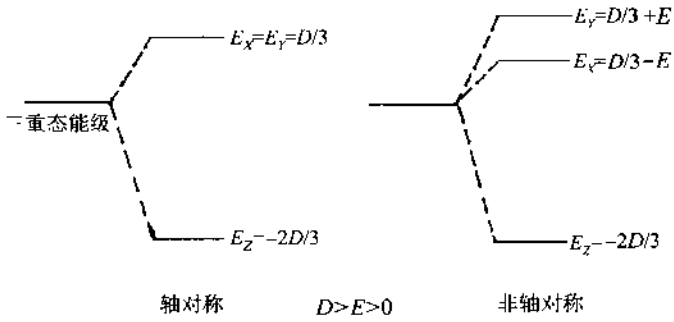


图 23.62 三重态能级的零场分裂

§23.6.3 三态分子的 ESR 谱

1. 三态分子在磁场中的能级和波函数

为使问题简化些,假设 g 张量是各向同性的,并忽略电子和核的超精细相互作用.三态分子在磁场中的自旋哈密顿算符是

$$H_{哈} = g\beta \boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S} - (XS_X^2 + YS_Y^2 + ZS_Z^2) \tag{23.303}$$

以 $|T_X\rangle, |T_Y\rangle, |T_Z\rangle$ 为基函数时 $H_{哈}$ 的矩阵表象为

$$\begin{array}{c} \\ \langle T_X| \\ \langle T_Y| \\ \langle T_Z| \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} |T_X\rangle & |T_Y\rangle & |T_Z\rangle \end{array} \\ \begin{pmatrix} X & -ig\beta H_Z & ig\beta H_Y \\ ig\beta H_Z & Y & -ig\beta H_X \\ -ig\beta H_Y & ig\beta H_X & Z \end{pmatrix} \end{array} \tag{23.304}$$

解上面久期方程可得本征值和本征函数.为简单起见我们考虑几种特殊情况,首先,当

$\boldsymbol{H}\parallel Z$轴，则 $H_Z=H, H_X=H_Y=0$，于是久期方程的解为

$$\begin{cases} E_0=Z \\ E_+=\dfrac{1}{2}(X+Y)+\left[\left(\dfrac{X-Y}{2}\right)^2+(g\beta H)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ E_-=\dfrac{1}{2}(X+Y)-\left[\left(\dfrac{X-Y}{2}\right)^2+(g\beta H)^2\right]^{\frac{1}{2}} \end{cases} \tag{23.305}$$

下面求 E_0, E_+, E_- 相应的本征函数：波函数 $|0\rangle=|T_Z\rangle=\dfrac{1}{2}(\beta\alpha+\alpha\beta)$ 已是 E_0 的本征函数，而 E_+ 和 E_- 对应的本征函数将是 $|T_X\rangle$ 和 $|T_Y\rangle$ 的线性组合. 设其组合系数是 c_1 和 c_2，则它们满足

$$\begin{gathered} c_1(X-E)+c_2(-ig\beta H)=0 \\ c_1^* c_1+c_2^* c_2=1 \end{gathered} \tag{23.306}$$

现令 $E_+-E_-=\delta, \dfrac{1}{2}(X-Y)=\dfrac{\delta}{2}\cos 2\theta, g\beta H=\dfrac{\delta}{2}\sin 2\theta$，并把 $E=E_+$ 代入式(23.306)，满足代数方程的解是 $c_1=\cos\theta, c_2=i\sin\theta$. 又因 $\cos 2\theta=\dfrac{X-Y}{\delta}$，故

$$\sin\theta=\left(\frac{1-\cos 2\theta}{2}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1-\frac{X-Y}{\delta}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\cos\theta=\left(\frac{1+\cos 2\theta}{2}\right)^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1+\frac{X-Y}{\delta}\right]^{\frac{1}{2}}$$

所以

$$\begin{aligned} |+\rangle &= c_1|T_X\rangle+c_2|T_Y\rangle=\cos\theta|T_X\rangle+i\sin\theta|T_Y\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1+\frac{X-Y}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_X\rangle+\frac{i}{\sqrt{2}}\left(1-\frac{X-Y}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_Y\rangle \end{aligned} \tag{23.307}$$

同样地求得与 E_- 对应的本征函数

$$|-\rangle=\frac{i}{\sqrt{2}}\left(1-\frac{X-Y}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_X\rangle+\frac{1}{\sqrt{2}}\left(1+\frac{X-Y}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_Y\rangle \tag{23.308}$$

若磁场沿 X 或 Y 轴，式(23.304)久期方程的解是

$\boldsymbol{H}\parallel X \quad E_0=X$

$$\begin{cases} E_+=\dfrac{1}{2}(Y+Z)+\left[\left(\dfrac{Y-Z}{2}\right)^2+(g\beta H)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ E_-=\dfrac{1}{2}(Y+Z)-\left[\left(\dfrac{Y-Z}{2}\right)^2+(g\beta H)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ |0\rangle=|T_X\rangle \quad |+\rangle=\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(1+\dfrac{Y-Z}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_Y\rangle+\dfrac{i}{\sqrt{2}}\left(1-\dfrac{Y-Z}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_Z\rangle \\ |-\rangle=\dfrac{i}{\sqrt{2}}\left(1-\dfrac{Y-Z}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_Y\rangle+\dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(1+\dfrac{Y-Z}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_Z\rangle \end{cases} \tag{23.309}$$

$\boldsymbol{H}\parallel Y \quad E_0=Y$

$$\begin{cases} E_+ = \dfrac{1}{2}(Z+X) + \left[\left(\dfrac{Z-X}{2}\right)^2 + (g\beta H)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ E_- = \dfrac{1}{2}(Z+X) - \left[\left(\dfrac{Z-X}{2}\right)^2 + (g\beta H)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ |0\rangle = |T_Y\rangle \\ |+\rangle = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(1+\dfrac{Z-X}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_Z\rangle + \dfrac{i}{\sqrt{2}}\left(1-\dfrac{Z-X}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_X\rangle \\ |-\rangle = \dfrac{i}{\sqrt{2}}\left(1-\dfrac{Z-X}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}|T_Z\rangle - \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(1+\dfrac{Z-X}{\delta}\right)^{\frac{1}{2}}T_X\rangle \end{cases} \tag{23.310}$$

从式(23.307)和(23.308)可看到，当 H 很大时，$\dfrac{X-Y}{\delta}\to 0$ 因此，$|\pm\rangle\to|\pm 1\rangle$，这说明在高场时电子自旋间的偶合被解除了. 由式(23.295)和(23.298)的关系，上面式子可写为

$$\boldsymbol{H}/\!/X \quad E_0 = \frac{D}{3} - E$$

$$E_\pm = -\frac{D-3E}{6} \pm \left[\left(\frac{D+E}{2}\right)^2 + (g\beta H)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{23.311a}$$

$$\boldsymbol{H}/\!/Y \quad E_0 = \frac{D}{3} + E$$

$$E_+ = -\frac{D+3E}{6} \pm \left[\left(\frac{D-E}{2}\right)^2 + (g\beta H)^2\right]^{\frac{1}{2}} \tag{23.311b}$$

$$\boldsymbol{H}/\!/Z \quad E_0 = -\frac{2}{3}D$$

$$E_\pm = \frac{D}{3} \pm [E^2 + (g\beta H)^2]^{\frac{1}{2}} \tag{23.311c}$$

2. $\Delta M_S = 1$ 和 $\Delta M_S = 2$ 的跃迁

$\Delta M_S = 1$ 的跃迁是 $|-\rangle\to|0\rangle$ 和 $|0\rangle\to|+\rangle$ 的跃迁，当 $\boldsymbol{H}/\!/Z$ 从式(23.311c)得

$$\begin{cases} E_0 - E_- = -D + [E^2 + (g\beta H)^2]^{\frac{1}{2}} \\ E_+ - E_0 = D + [E^2 + (g\beta H)^2]^{\frac{1}{2}} \end{cases} \tag{23.312}$$

加入频率为 ν 的微波场后共振磁场分别为

$$\begin{cases} H_1 = \dfrac{1}{g\beta}[(h\nu + D)^2 - E^2]^{\frac{1}{2}} \\ H_2 = \dfrac{1}{g\beta}[(h\nu - D)^2 - E^2]^{\frac{1}{2}} \end{cases} \tag{23.313}$$

由此可见，如果零场分裂常数不等于零，共振磁场位置 H_1 和 H_2 对于中心磁场 H_0 是不对称的. 同样从式(23.311a)和(23.311b)得到

$$\boldsymbol{H}/\!/X \begin{cases} H_1 = \dfrac{1}{g\beta}\left[\left(h\nu - \dfrac{D-3E}{2}\right)^2 - \left(\dfrac{D+E}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \\ H_2 = \dfrac{1}{g\beta}\left[\left(h\nu + \dfrac{D-3E}{2}\right)^2 - \left(\dfrac{D+E}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \end{cases} \tag{23.314}$$

$$\boldsymbol{H}/\!/Y\quad\begin{cases}H_1=\dfrac{1}{g\beta}\left[\left(h\nu-\dfrac{D+3E}{2}\right)^2-\left(\dfrac{D-E}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}\\[2ex]H_2=\dfrac{1}{g\beta}\left[\left(h\nu+\dfrac{D+3E}{2}\right)^2-\left(\dfrac{D-E}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}\end{cases}\tag{23.315}$$

现在看 $\Delta M_S=2$ 的跃迁. 上面指出，在高场时，$|\pm\rangle\nrightarrow|\pm1\rangle$，自旋在磁场方向量子化，$M_S$ 是好的量子数，能态可以用 $|M_S\rangle$ 表征. 所以当微波磁场垂直恒磁场方向时，它只产生 $\Delta M_S=1$ 的跃迁，$|+\rangle$和$|-\rangle$态之间的跃迁是禁止的. 但是低场时，波函数是高场状态函数的线性组合，M_S 不再是好量子数. 这样，当微波磁场平行于恒磁场方向时就会产生一种新的跃迁，我们称为“$\Delta M_S=2$ 跃迁”或“半场线”跃迁，因为这条线的 g 值接近于 4.

从式(23.307)和(23.308)可知，当 $\boldsymbol{H}/\!/Z$，并且微波场也平行 Z 轴时，它能产生 $\Delta M_S=2$ 跃迁，而当微波场垂直于 Z 轴时，则不能产生 $\Delta M_S=2$ 跃迁，因为

$$|\langle+|S_Z|-\rangle|^2=\left(\frac{X-Y}{\delta}\right)^2$$

$$\langle+|S_X|-\rangle=\langle+|S_Y|-\rangle=0$$

并且

$$\Delta E=E_+-E_-=\left[\frac{1}{2}(X+Y)+\frac{\delta}{2}\right]-\left[\frac{1}{2}(X+Y)-\frac{\delta}{2}\right]=\delta$$

所以固定微波频率时，它的共振磁场为

$$h\nu=\delta=[(X-Y)^2+4(g\beta H)^2]^{\frac{1}{2}}$$

或

$$H=\frac{1}{2g\beta}[(h\nu)^2-(X-Y)^2]^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{2g\beta}[(h\nu)^2-4E^2]^{\frac{1}{2}}\tag{23.316}$$

如果体系 $E=0$(即轴对称情形)，它在 $g=4$ 处发生共振，这就是“半场线”名称的由来. 上面是 $\boldsymbol{H}/\!/Z$ 的情况，对于 $\boldsymbol{H}/\!/X$ 及 $\boldsymbol{H}/\!/Y$ 而且微波场平行于外磁场时，也能得 $\Delta M_S=2$ 的跃迁：

当 $\boldsymbol{H}/\!/X$ 时，共振磁场为

$$H=\frac{1}{2g\beta}[(h\nu)^2-(Y-X)^2]^{\frac{1}{2}}\tag{23.317}$$

相对强度为 $\left(\dfrac{X-Y}{\delta}\right)^2$；而当 $\boldsymbol{H}/\!/Y$ 时，共振磁场为

$$H=\frac{1}{2g\beta}[(h\nu)^2-(Z-X)^2]^{\frac{1}{2}}\tag{23.318}$$

相对强度为 $\left(\dfrac{Z-X}{\delta}\right)^2$.

3. 单晶取向三态分子的 ESR 波谱

第一个成功的实验是将萘溶于 1,2,4,5-四甲基苯中做成的单晶. 由于这二个物质的几何构型相似，萘可以直接取代单晶中四甲基苯分子. 当萘分子受紫外光照时，基态单态变为激发态单态，通过无辐射跃迁反转成激发三态. 因为萘含量很少，萘分子间没有转移

三态激子的机会，因而在低温下寿命较长，观测到 ESR 谱[43,44].

图 23.63 指出萘三重态的能级分裂情况和 ESR 谱线位置. 当 $\boldsymbol{H}/\!/Z$ 时，两条 $\Delta M_S=1$ 的跃迁 H_1 和 H_2 分别在 4378 和 2230G，$\Delta M_S=2$ 的跃迁线在 1647G 处出现，而当 $\boldsymbol{H}/\!/X$ 轴时，这些线在 4037，2510 和 1588G，$\boldsymbol{H}/\!/Y$ 轴时，在 3672，2929 和 1537G 处出现. 根据上面理论分析求得 $g=2.0030$，$D=1073\text{G}\ (0.1003\text{cm}^{-1})$，$E=-140\text{G}\ (-0.0131\text{cm}^{-1})$.

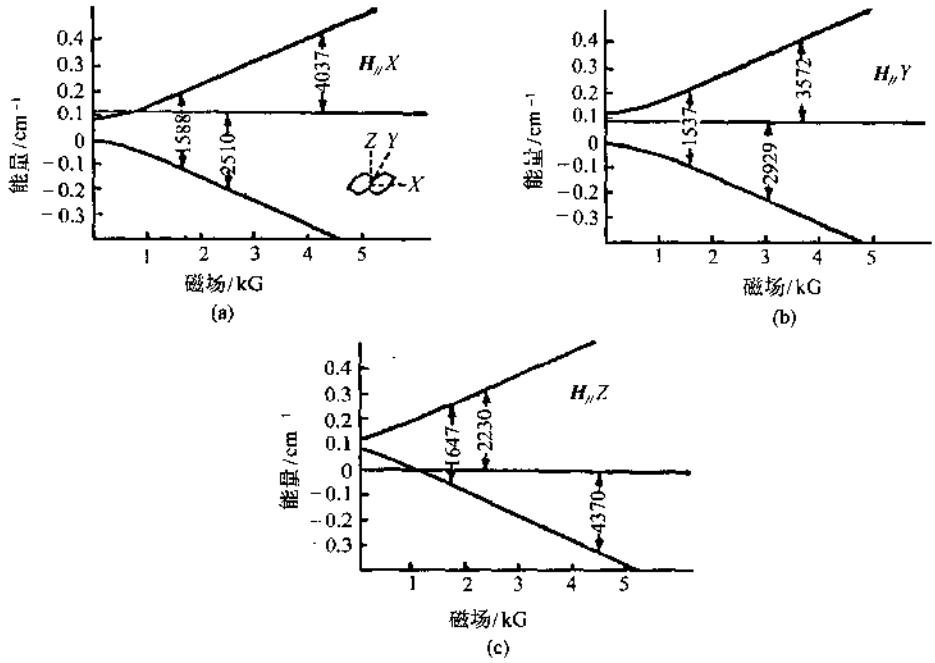


图 23.63 萘最低三重态的能级和磁场的关系(微波频率 $\nu=9.272\text{kMHz}$)

$(a)\boldsymbol{H}/\!/X;(b)\boldsymbol{H}/\!/Y;(c)\boldsymbol{H}/\!/Z$

萘的主轴坐标系见图(a)，图中"半场跃迁线"只能在微波场平行于外磁场时才能看到

4. 无规取向三态分子的 ESR 谱

无规取向分子的共振峰常在共振谱曲线的转折点处出现，对于轴对称分子 $E=0$，$g_{ZZ}=g_{/\!/}$，$g_{XX}=g_{YY}=g_\perp$，$H_Z=H_{/\!/}$ 和 $H_X=H_Y=H_\perp$，由(23.313)式得到 $\Delta M_S=\pm1$ 的两峰位置和两峰间距

$$H_{/\!/}(1)=\frac{1}{g_{/\!/}\beta}(h\nu+D),H_{/\!/}(2)=\frac{1}{g_{/\!/}\beta}(h\nu-D)$$

$$H_{/\!/}(1)-H_{/\!/}(2)=\frac{2D}{g_{/\!/}\beta}\to 2D(\text{以高斯为单位}) \tag{23.319}$$

由式(23.314)和(23.315)经二项式展开，保留前两项得另外两峰位置和两峰间距

$$H_\perp(1)=\frac{1}{g_\perp\beta}\left[\left(h\nu-\frac{D}{2}\right)^2-\left(\frac{D}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{g_\perp\beta}\left(h\nu-\frac{D}{2}\right)$$

$$H_\perp(2)=\frac{1}{g_\perp\beta}\left[\left(h\nu+\frac{D}{2}\right)^2-\left(\frac{D}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{g_\perp\beta}\left(h\nu+\frac{D}{2}\right)$$

$$H_{\perp}(1)-H_{\perp}(2)=\frac{D}{g_{\perp}\beta}\rightarrow D(\text{以高斯为单位}) \tag{23.320}$$

图 23.64 是轴对称分子($E=0$)无规取向的三态体系的理论谱(没考虑线宽)和一次微分谱($\Delta M_S=\pm 1$). 因为 ESR 只能求出零场分裂参数的绝对值,因此外侧两线间距为 $2|D|$,内侧两线间距为 $|D|$. 作为一个例子,图 23.65 给出 1,3,5-三苯基苯二价负离子基刚性固溶体的 ESR 谱,该分子的两个平行电子定位在三个简并轨道上,因此它是基态三态分子[45].

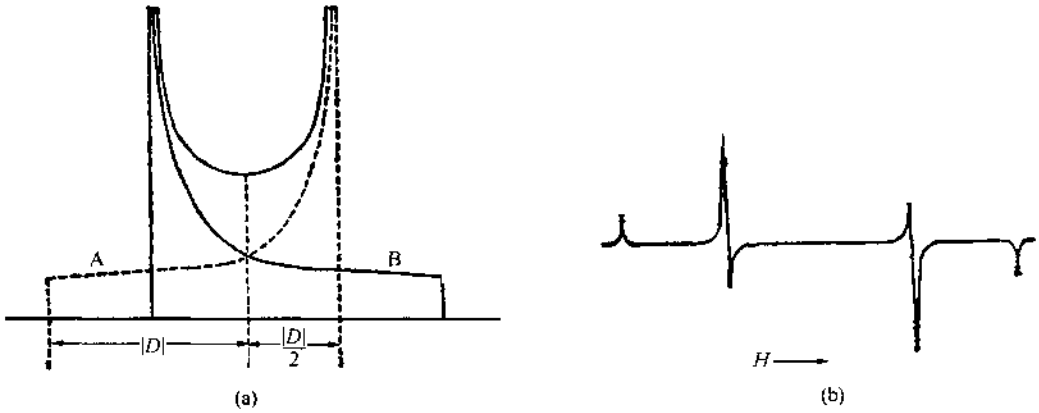


图 23.64 (a)轴对称分子($E=0$)无规取向三态体系的理论吸收线(没考虑线宽);
(b)假设一有限线宽下微分谱($\Delta M_s=\pm 1$). 值得注意外侧两线间距为 $2|D|$,内侧两线间距为 $|D|$

对于非轴对称分子谱线分析起来比较复杂,但共振峰一般在谱转折点处出现,由式(23.314)和(23.315)经二项式展开后得

$$H_X(2)-H_X(1)=\frac{D+3E}{g_X\beta}\rightarrow D+3E(\text{以高斯为单位}) \tag{23.321}$$

$$H_Y(2)-H_Y(1)=\frac{D-3E}{g_Y\beta}\rightarrow D-3E(\text{以高斯为单位}) \tag{23.322}$$

图 23.66 是非轴对称三态分子理论谱,内侧两线间距为 $|D|-3|E|$,中间两线间距为 $|D|+3|E|$,外侧两线间距为 $2|D|$. 这样,我们从实验谱就可求得 D 和 E,每两线之中点位置分别是 g_{XX},g_{YY}和g_{ZZ}.

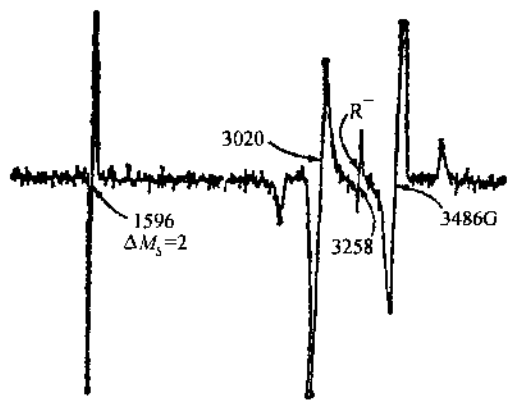


图 23.65 1,3,5-三苯基苯二价负离子基刚性溶液的 ESR 谱
$\nu=9150$MHz,R 来源于一价负离子基(3258G),1596G 是 $\Delta M_S=2$ 跃迁

§23.6.4 双基的 ESR 谱

1. 溶液中的双基

所谓双基就是两个未成对电子彼此相距甚远,自旋间的偶极相互作用很弱的自由基. 在溶液中由于偶极相互作用平均为零,因此不出现零场分裂和精细结构线. 但在溶液中的双基电子间存在交换作用,当电子交换作用很快时,电子自旋的 g 值平均化,测得的

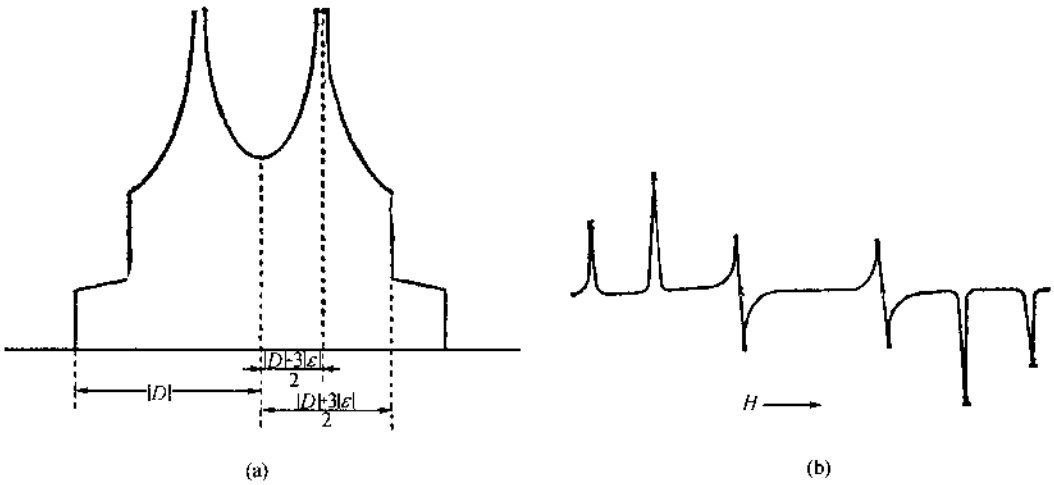


图 23 66 (a)对于给定的 D,E,ν 无规取向三态分子的理论吸收谱(没考虑线宽);
(b)是(a)的一次微分谱,这里假设有一定的线宽.图中只画出 $\Delta M_S=1$ 跃迁

是一平均 g 值.其次,如果存在电子和核的超精细相互作用,还能测到各向同性的超精细分裂线.图 23.67 是一双基的实例,自由基中含有两个 N－O 基,^{14}N 的 $I_1=I_2=1$.由于交换作用,哈密顿算符写成

$$H_{哈}=g\beta H(S_{1Z}+S_{2Z})+a(S_{1Z}I_{1Z}+S_{2Z}I_{2Z})-2J\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2 \tag{23.323}$$

式中

$$2J\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2=2J[S_{1Z}\cdot S_{2Z}+\frac{1}{2}(S_{1+}S_{2-}+S_{1-}S_{2+})] \tag{23.324}$$

如果基函数采用自旋和核波数的乘积函数$|S,M_s\rangle\cdot|m_{I1},m_{I2}\rangle$,即

$$\begin{cases}|1,1,m_{I1},m_{I2}\rangle &=\alpha\alpha|m_{I1},m_{I2}\rangle\\ z|1,0,m_{I1},m_{I2}\rangle &=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta+\beta\alpha)|m_{I1},m_{I2}\rangle\\ |1,-1,m_{I1},m_{I2}\rangle &=\beta\beta|m_{I1},m_{I2}\rangle\\ |0,0,m_{I1},m_{I2}\rangle &=\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta-\beta\alpha)|m_{I1},m_{I_2}\rangle\end{cases} \tag{23.325}$$

那么 $H_{哈}$ 的本征值和本征函数为

$$E_1=g\beta H-\frac{J}{2}+\frac{1}{2}a(m_{I1}+m_{I2})$$

$$\Psi_1=|1,1,m_{I1},m_{I1}\rangle$$

$$E_2=\frac{J}{2}+\frac{R}{2}$$

$$\Psi_2=\frac{1}{\sqrt{2R}}(\sqrt{R-2J}\,|1,0,m_{I1},m_{I2}\rangle+\sqrt{R+2J}\,|0,0,m_{I1}m_{I2}\rangle$$

$$E_3=-g\beta H-\frac{J}{2}-\frac{1}{2}a(m_{I1}+m_{I2})$$

$$\Psi_3=|1,-1,m_{I1},m_{I1}\rangle$$

$$E_4=\frac{J}{2}-\frac{R}{2}$$

$$\Psi_4=\frac{1}{\sqrt{2}R}(\sqrt{R+2J}\,|1,0,m_{I1}m_{I2}\rangle-\sqrt{R-2J}\,|0,0,m_{I1}m_{I2}\rangle \qquad (23.326)$$

跃迁能量和相对强度为：

跃迁	跃迁能量	相对强度
4－3	$g\beta H+J-\frac{R}{2}+\frac{1}{2}a(m_{I1}+m_{I2})$	$(R+2J)/4R$
2－3	$g\beta H+J+\frac{R}{2}+\frac{1}{2}a(m_{I1}+m_{I2})$	$(R-2J)/4R$
4－1	$g\beta H-J+\frac{R}{2}+\frac{1}{2}a(m_{I1}+m_{I2})$	$(R+2J)/4R$
2－1	$g\beta H-J-\frac{R}{2}+\frac{1}{2}a(m_{I1}+m_{I2})$	$(R-2J)/4R$

式中，$R=[4J^2+a^2(m_{I1}-m_{I2})^2]^{\frac{1}{2}}$.有三种情况：

(1)对于 $J=0$ 或 $J\ll a$

这时 4－3 和 2－1 的跃迁都还原成 $g\beta H+am_{I2}$，2－3 和 4－1 跃迁还原成 $g\beta H+am_{I1}$. 很明显，问题简化成两个互相独立的单基，因为^{14}N 核 $I_1=I_2=1$，所以谱线由间距为 a 的三重峰组成(见图 23.67a).

(2) $a\ll J$ 的情况

这种情况下交换作用很强，此时 $R\approx 2J$，跃迁 4－3 和 4－1 的相对强度为 1，有

$$\Delta E=g\beta H+\frac{a}{2}(m_{I1}+m_{I2})$$

所以

$$H=H_0-\frac{a}{2}(m_{I1}+m_{I2})(\text{高斯单位}) \qquad (23.327)$$

而 2－3 和 2－1 跃迁的相对强度为零.式(23.327)形象化地表明，由于交换作用很强，两个未成对电子间有快速交换，因此每个电子在两个核上的时间各占一半，超精细偶合常数测量值也只有一半，即等于$\frac{a}{2}$.对于^{14}N 核 $I_1=I_2=1$，ESR 谱应有五条线，而每两线的间距是$\frac{a}{2}$(见图 23.67b).

(3)中间情况

对于中间情况的谱线，可根据跃迁能量和相对强度计算而得，图谱比较复杂，不过这种情况实验上很少见.

2. 固体中双基的 ESR 谱

上面讲的是溶液中双基的情况，如果固体中有双基，或液晶溶剂中的双基，那么理论处理时必须考虑偶极-偶极相互作用.

作为一个例子，77K 下 γ 辐照拉伸取向聚乙烯 $\Delta M_S=1$，$\Delta M_S=2$ 的 ESR 谱如图 23.68 和 23.69 所示.当 $H\,//\,Z$，即当磁场沿拉伸方向取向时，图 23.68a 中央有间距为 32G 的一组线，是辐照产生的一个孤立的单基—CH_2—$\dot{C}H$—CH_2—的信号，由于 α 质子和 β 质子超精细偶合常数值比较接近，故出现 6 线谱.相距 371G 的谱的两侧各有一组 11 线

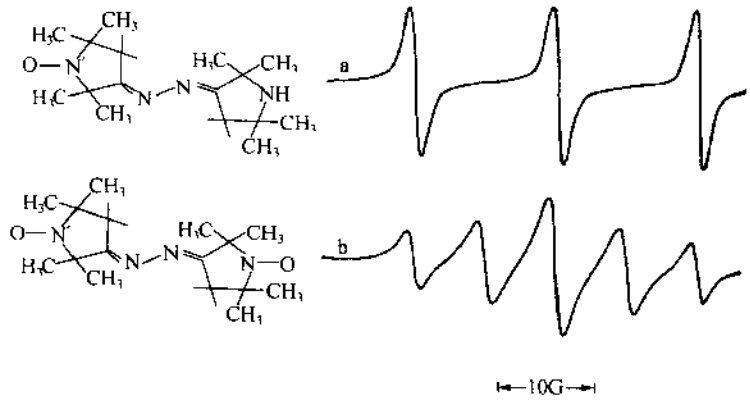


图 23.67 (a)单基的 ESR 谱，$a=14.80$G；(b)双基的 ESR 谱，两线间距为 7.40G，正好等于$\frac{a}{2}$，溶剂是 DMF. 双基谱相当于 $J \gg a$ 的情况[46].

谱，其线间距为 16G，正好是偶合常数值的一半. 显然是两个电子结构基本相同的单基靠得很近时产生的双基谱. 此时，双基的哈密顿算符为

$$H_{哈}=g\beta \boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S}+\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{S}-2J\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{S}_2+A(\boldsymbol{S}_1\cdot\boldsymbol{I}_1+\boldsymbol{S}_2\cdot\boldsymbol{I}_2) \tag{23.328}$$

式中，$\boldsymbol{S}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2$，$g=(g_2+g_2)/2$，$A$ 为质子的超精细偶合常数(平均值)，并且 $\boldsymbol{I}_1=\sum_i \boldsymbol{I}_{1i}$，$\boldsymbol{I}_2=\sum_i \boldsymbol{I}_{2i}$.

式(23.328)的严格求解是比较困难的，一般是把超精细相互作用作为微扰项来处理. 所以在轴对称($E=0$)的情况下，当 $\boldsymbol{H}\,//\,Z$ 时，$\Delta M_S=1$ 跃迁从(23.313)式的结果加上微扰项，得到共振线磁场位置为

$$\begin{cases} H_1=H_0+D-\dfrac{A}{2}(m_{I1}+m_{I2}) \\ H_2=H_0-D-\dfrac{A}{2}(m_{I1}+m_{I2}) \end{cases} \tag{23.329}$$

而 $\Delta M_S=2$ 跃迁从式(23.316)的结果加上微扰项有

$$H=\frac{H_0}{2}-\frac{A}{2}(m_{I1}+m_{I2}) \tag{23.330}$$

$\frac{H_0}{2}$是半场位置. 若把双基看作点偶极子，并使图 23.61 的 r 和 z 轴一致，则

$$D=\frac{3}{2}D_{ZZ}=\frac{3}{2}\left[\frac{1}{2}g^2\beta^2\left\langle\frac{r^2-3z^2}{r^5}\right\rangle\right]=-\frac{3g^2\beta^2}{2r^3} \tag{23.331}$$

由图 23.68 有 $|H_1-H_2|=2|D|=371$G，可算得 $r=0.53$nm，因而双基的结构应为

$$-CH_2-\dot{C}H-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H-CH_2-$$

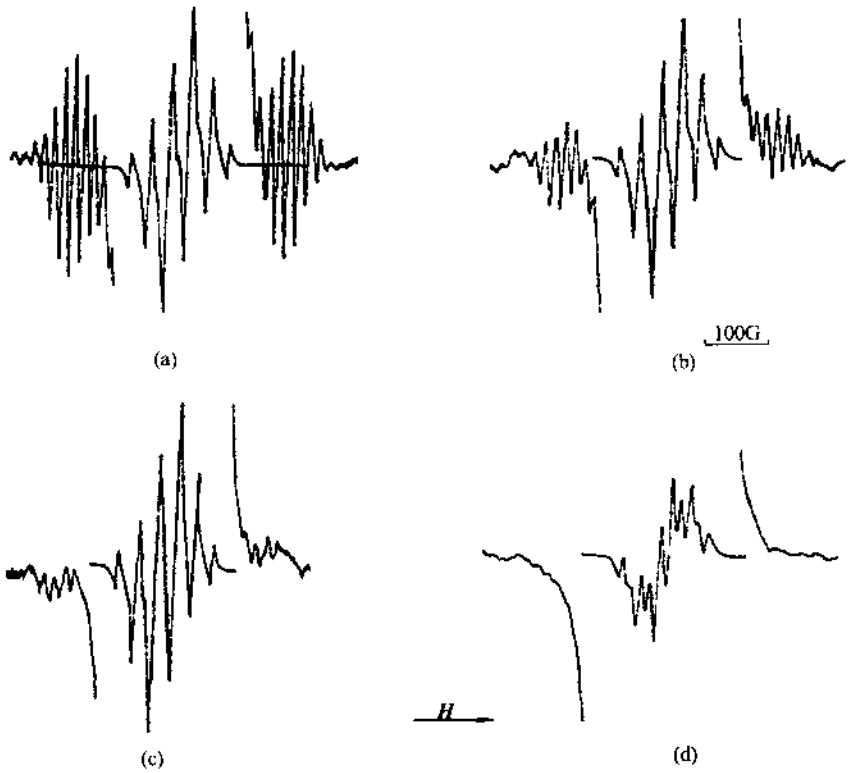


图 23.68　77K 下 γ 辐照拉伸取向聚乙烯的 ESR 谱[47]

双基 $\Delta M_S=1$ 的谱线，磁场和拉伸方向的角度为(a)0°；(b)10°；(c)15°；(d)90°

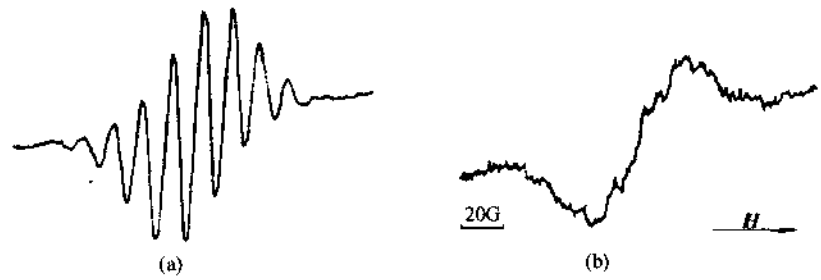


图 23.69　77K 下 γ 辐照拉伸取向聚乙烯的 ESR 谱[47]

双基 $\Delta M_S=2$ 的谱线，磁场和拉伸方向的角度为(a)0°；(b)90°

参 考 文 献

[1] Carrington A, McLachlan A D. Introduction to Magnetic Resonance, New York: Harper and Row, 1976

[2] 裘祖文. 电子自旋共振波谱. 北京：科学出版社，1980

[3] Wertz J E, Bolton J R. Electron Spin Resonance : Elementary and Theory and Practical Applications, New York: McGraw－Hill, 1972

[4] Atherton N M. Electron Spin Resonance Theory and Application, New York: Hill Horwood, 1973

[5] 徐广智. 电子自旋共振波谱基本原理. 北京：科学出版社，1978

[6] Ranby B, Rabek J F. ESR Spectroscopy in Polymer Research, New York ,Berlin, Heidelberg: Spring Verlag, 1977

[7] Carrington A, McLachlan A D. Introduction to Magnetic Resonance, New York: Harper and Row, 1976

[8] 裘祖文. 电子自旋共振波谱. 北京：科学出版社，1980
[9] Bersohn M, Baird J C. An Introduction to Electron Paramagnetic resonance, New York; Amsterdam: Benjamin Inc, 1996
[10] 斯沃茨 H M, 博尔顿 J R, 博格 D C. 电子自旋共振的生物学应用. 北京：科学出版社，1978，132
[11] 〔日〕石津和彦. 王者福；穆运转译. 实用电子自旋共振简明教程. 天津：南开大学出版社，1992
[12] 詹瑞云，唐功本，刘雅言，刘桂珍，徐杰，孙万明. 高压物理学报，1992，6：226～229
[13] 詹瑞云，刘雅言，刘桂珍，王者福. 波谱学杂志，1993，10：205～210
[14] 贾学庆，吕建明，刘中立，吴隆民. 波谱学杂志，1997，14：77～82
[15] 向智敏，徐端钧，徐元植. 波谱学杂志，1998，15：183～188
[16] Levy D H, Myers R J. J.Chem. Phys, 1964, 41: 1062～1065
[17] Bolton J R. Mol Phys, 1963, 6: 219～221
[18] Atherton N M, Wcossman S I. J. Am.Chem. Soc, 1961, 83: 1330～1334
[19] Carrington A, Dos Santos Veiga J. Mol. Phys, 1962, 5: 21～29
[20] Takakura K, Ranby B. J.Polym. Sci, A－1, 1970, 8: 77～94
[21] Takakura K, Ranby B. J.Polym. Sci, B5:1967,83～88
[22] McMonnell H M, Chesnut D B. J.Chem. Phys, 1958,28:107～117
[23] Colpa J P, Bolton J R. Mol. Phys, 1993,6: 273～282
[24] Ward R L. J Am. Chem. Soc, 1962, 84: 332 Talcott C L, Myers R. J. Mol. Phys, 1967, 12: 549～567
[25] Rogers M T, Whiffen D H. J. Chem. Phys, 1964, 40: 2662～2669
[26] Horsfield A, Morton J R, Whiffen D H. Mol. Phys, 1961, 4: 425～431
[27] JEOL, ES－PRIT23 ESR Data System, Instruction－[2] Program, 1986, No. 11
[28] 戴胜，陈克. 波谱学杂志，1987，4：21～27
[29] Bleaney B. Phil. Mag, 1951, 42: 441
[30] Cochran E L, Adrian F J, Bowers V A. J. Chem. Phys, 1964, 40:213～220
[31] Fessenden R W, Schuder R H. J. Chem. Phys, 1963, 39: 2147～2195
[32] Freed J H, Fraenkel G K. J. Chem. Phys, 1962, 37: 1156～1157
[33] Sakai Y, Iwasaki M. J. Polym Sci, 1969, A－1, 7: 1749～1764
[34] Kamachi M, Kohno M, Kuwae Y, Nozakura S. Polym. J, 1982, 14: 749～752
[35] 郑莹光，田元，沈家骢，裘祖文. 波谱学杂志，1987，4：201～209
[36] Hsia J, Piette L. Arch Biochem. Biophys, 1969, 129: 296
[37] Veksli Z, Miller W G. Macromolecules, 1977, 10: 686～692
[38] Krvelson D. J. Chem. Phys, 1960, 33: 1094～1106
[39] Mason R, Freed J H. J. Phys. Chem, 1974, 78: 1321～1323
[40] Freed J H. Theory of Slow Tumbling ESR Spectra for Nitroxides in Spin Labeling, Ed. by Berliner L J, New York; Academic Press, 1976
[41] Seelig J Anisotropic Motion in Liquid Crystalline Structure in "Spin Labeling", Ed. by Berliner L J, New York; Academic Press, 1976
[42] 张建中. 自旋标记 ESR 波谱基本理论及应用. 北京：科学出版社，1987
[43] De Groot M S, van der Waals J H. Mol. Phys, 1963, 6: 545～562
[44] Hirota N, Hutchison C A, Palmer P. J. Chem. Phys, 1964, 40: 3717～3725
[45] Jesse R E, Biloen P, Prins R, Van Voorst J D W, Hoijtink G J. Mol. Phys, 1963, 6: 633～635
[46] Dupeyre R M, Lemaire H, Rassat A. J. Amer. Chem. Soc, 1965, 87: 3771～3772
[47] Fujimura T, Tamura N. J. Phys. Chem, 1975, 79: 1859～1863

（詹瑞云）

第二十四章　振动光谱

振动光谱是表征聚合物化学和物理特性最常用的重要物理方法之一.由实验测得的红外和拉曼光谱可以获得聚合物结构单元的组成、支化类型、端基、添加剂和杂质的化学性质、顺反异构和立体规整性的立体有序、平面折叠或螺旋构象的构象有序、层晶、介晶和无定形的三维有序,单胞中分子链的数目,分子内和分子间的相互作用力场,层晶的厚度以及分子链的取向等大量信息.光谱测量不受物体的状态、外界环境的温度和压力的限制,可以进行原位非破坏分析.利用时间分辨光谱可以得速度变化范围很大的动态过程的动态结构与化学信息.因而在聚合物的研究、工业生产与应用中倍受重视.

振动光谱的解析可分为理论分析与经验规律两种.前者以分子几何构型或聚集态几何形状以及原子和分子间的相互作用力场模型为基础.通过计算对实验所得的谱带进行归属,可以得到分子内和分子间相互作用大小的知识,从微观本质解释聚合物的物理化学特性.而后者以经验总结的基团频率为依据,可以解决聚合物的化学组成、构型、构象和结晶度等结构信息.下面对两种方法均予以介绍,并以相当的篇幅论述实验技术及其在聚合物研究中的应用.

至于振动光谱的理论及其在高分子中的应用,可以参阅有关著作和文献[1~9].

§24.1　振动光谱的理论基础

§24.1.1　分子振动与振动光谱

分子是由同种或异种原子在空间按一定几何图形通过原子间的化学键结合成一个整体而构成的,其中的原子核可以在其平衡位置附近做微小运动,使键长和键角发生周期的微小变化.作为一级近似,原子核所受的力与此变化的大小成正比.因此,分子可以看成是有一组耦合的谐振子构成.显然微观客体原子核的这种运动受量子力学规律所支配,并由此可以证明分子的能级是不连续的.

研究分子振动的方法主要有红外光谱、拉曼光谱和非弹性中子散射.此外从电子光谱,如紫外可见光谱、荧光或磷光光谱和光电子能谱的超精细结构的分析中亦可获得分子振动能级的信息.新近发展起来的非弹性电子调谐光谱 IETS 和电子能量损失光谱 EELS 也可用于分子振动的研究.然而考虑仪器目前的价格以及振动信息的丰富性和易取性,最常用的还是红外光谱 IR 与拉曼光谱 Raman,而前者的应用尤为广泛和方便.

光谱提供的信息主要有谱带频率 ν、强度 I 和半宽 γ.ν 是光谱图的横坐标,常用波数 cm^{-1} 表示,而早期文献用波长微米 μm^{-1},两者的关系是 $1cm^{-1}=10000\ \mu m^{-1}$.$I$ 是光谱图的纵坐标,常用吸光度 A 或百分透光率 $T\%$ 表示,$A=\lg(1/T)$.在一般应用中,用吸收带的峰值强度,但具有理论意义的还是所谓面积强度,它是吸收带所包围的面积.γ 是谱带峰值高度一半处的谱宽,单位亦为 cm^{-1}.当然振动的位相和谱带形状也可用作谱带参数,特别是后者,对于谱带的归属很有用,但对聚合物分析不太重要,而前者仍在研究中,

尚未得到普遍应用.

既然 IR 与 Raman 都源于分子振动,因而可通称为振动光谱.那么,一个分子究竟有多少个振动?每个振动的频率值又是多少?所有的振动都能在光谱中出现吗?各振动的 IR 吸收强度和 Raman 散射强度又如何?显然,这些数据与分子的组成、几何结构、原子间或分子间的相互作用大小有关.就其本质而言,这些问题可以归为频率计算和光谱的选择定则两大类.

在考虑分子振动时,首先要建立分子模型.此模型的要点是:分子是由力组成的粒子集合体,这些粒子具有点质量,即有质量无体积;有电学性质,在外场作用下可以极化,有偶极矩和诱导偶极矩;有力学性质,粒子间的化学键像弹簧.作为一级近似,作用力符合胡克定律.

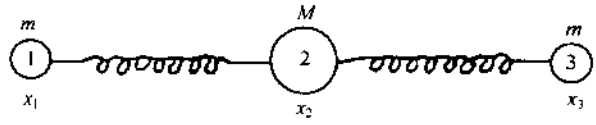


图 24.1 异核三原子线形分子的运动

图 24.1 是线形三原子分子,m 和 M 为两种原子的质量,x_1,x_2 和 x_3 是原子的位移坐标,即离开平衡位置在 X 方向的直角位移坐标.在此,我们只考虑沿分子轴即 X 方向的运动,显然两个化学键"弹簧"的弹性常数 f 是相同的.对其微小的伸长或压缩 D,其位能

$$V = \int_0^D f\xi \mathrm{d}\xi = \frac{1}{2} fD^2 \text{ 或 } 2V = fD^2 \tag{24.1}$$

式中,$f\xi$ 是力,$\mathrm{d}\xi$ 是位移量.就现考虑的三原子分子而言,体系的总位能

$$2V = fD_1^2 + fD_2^2 = f(x_2 - x_1)^2 + f(x_3 - x_2)^2 \tag{24.2}$$

而分子的总功能

$$2T = m\dot{x}_1^2 + M\dot{x}_2^2 + m\dot{x}_3^2 \tag{24.3}$$

而第 i 个原子的运动方程是

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i}\right) + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \tag{24.4}$$

将式(24.2)和(24.3)代入,得方程组

$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 + f(x_1 - x_2) = 0 \\ m\ddot{x}_2 + f(2x_2 - x_1 - x_3) = 0 \\ m\ddot{x}_3 + f(x_3 - x_2) = 0 \end{cases} \tag{24.5}$$

设其解的形式为

$$x_i = A_i^x \cos(\lambda^{\frac{1}{2}} t + \phi) \tag{24.6}$$

式中,A_i^x 为质点 i 在直角坐标系中的振幅,$\lambda = 4\pi^2\nu^2$,ν 为振动频率,ϕ 为位相.对 x_i 微分两次后代入式(24.5),整理后可得振幅方程组

$$\begin{cases}(f-m\lambda)A_1^x - fA_2^x = 0 \\ -fA_1^x + (2f-M\lambda)A_2^x - fA_3^x = 0 \\ -fA_2^x + (f-m\lambda)A_3^x = 0\end{cases} \tag{24.7}$$

此线性齐次方程组具有非平庸解的条件是久期行列式为零，即

$$\begin{vmatrix} f-m\lambda & -f & 0 \\ -f & 2f-Mf & -f \\ 0 & -f & f-m\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{24.8}$$

展开后得 λ 的三次方程，三个根为 $\lambda_a = f/m$，$\lambda_b = f(2m+M)/Mm$，$\lambda_n = 0$，将 λ_a 代入式(24.7)得 $\left(f - m\frac{f}{m}\right)A_{1a}^x - fA_{2a}^x = 0$，由此式得 $A_{2a}^x = 0$，而从 $-fA_{1a}^x + \left(2f - M\frac{f}{m}\right)A_{2a}^x - fA_{3a}^x = 0$ 得 $A_{1a}^x = -A_{3a}^x$，于是三个质点的振幅比是 $A_{1a}^x : A_{2a}^x : A_{3a}^x = 1:0:-1$，同样可求出 λ_b 和 λ_n 的振幅比分别为：

$$A_{1b}^x : A_{2b}^x : A_{3b}^x = M:(-2m):M$$

$$A_{1n}^x : A_{2n}^x : A_{3n}^x = 1:1:1$$

这些结果可用图(24.2)来表示.

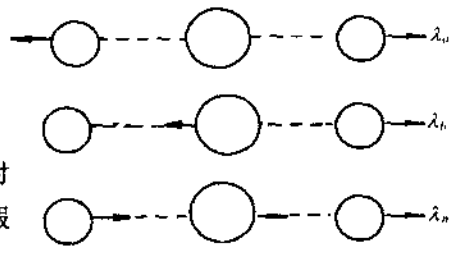


图 24.2 对应三个 λ 根即三个频率的原子运动模式

可以看出，λ_a 和 λ_b 对应两个振动，分别称为对称伸缩振动 ν^s 和反对称伸缩振动 ν^{as}. 实际上，若假定分子质心的坐标为 $\bar{x}$，那么对于 λ_a，恒有

$$(M+2m)\bar{x} = m_1x_1 + Mx_2 + mx_3$$

$$= mA_{1a}^x + M\cdot 0 + m(-A_{1a}^x) = 0$$

即 $\bar{x} = 0$，这表示质心不动，而原子 1 和原子 3 以同样振幅、相同速度向反方向运动，原子 2 不动，这就是振动. 振动频率 $\nu_a = \lambda_a^{\frac{1}{2}}/2\pi$. 同样可以证明频率 $\nu_b = \lambda_b^{\frac{1}{2}}/2\pi$ 的运动也是一个振动. 但对于 $\nu_n = \lambda_n^{\frac{1}{2}}/2\pi = 0$，由于

$$(M+2m)\bar{x} = mx_1 + Mx_2 + mx_3 = mA_{1n}^x + MA_{2n}^x + mA_{3n}^x = (2m+M)A_{1n}^x$$

$$\bar{x} \neq 0$$

整个分子在 X 轴方向进行平移，当然不是振动. 如果我们再考虑 Y 和 Z 轴的运动，还可以得到另外两个振动频率相同的振动，所谓二重简并振动. 这样，对线形三原子分子而言，我们可得到四个振动，三个平动和两个转动. 一般，对含 n 个原子的分子，振动数目为 $3n-6$ 或 $3n-5$，前者对应于非线形分子，而后者对应于线形分子.

§24.1.2 分子振动的经典处理——简正振动

分子振动涉及微观粒子体系中的原子核运动，因此其运动规律应该遵守量子力学法则，原则上应该用量子力学方法来处理. 实际上目前已进行了小分子振动问题的从头计算研究，并取得了一定的进展. 但经典力学处理中引入的简正坐标和简正振动，可以使经典力学处理与量子力学处理同样简化. 在处理振动光谱的选择定则时，经典力学中的坐标和量子力学中的本征函数的对称性是平行的. 此外，经典力学所计算的频率与量子力学中由

振动能级之间的跃迁所得到的频率完全相等，而且，经典力学处理简单直观，容易理解，因此，我们首先介绍振动问题的经典力学处理方法.

若分子由几个原子构成，各原子在其平衡位置做较小振动，若使用质量加权坐标 $q_i = m_i^{\frac{1}{2}} x_i$，则分子的动能

$$2T = \sum_{i}^{3n} \dot{q}_i^2 \tag{24.9}$$

分子的位能函数是复杂的，很难得到确切的解析式，但可在平衡位置进行台劳展开

$$2V = 2V_0 + \sum_{i}^{3n} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 q_i + \sum_{i,j}^{3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j + \frac{1}{3} \sum_{i,j,k}^{3n} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k}\right)_0 q_i q_j q_k + \cdots \tag{24.10}$$

平衡位置处的位能最小，暗示 $\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_0 = 0$，而平衡位置的位能 V_0 是常数，与分子振动处理无关而令它为零. 至于 $\left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k}\right)_0$ 以及以上的高次项与 $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0$ 相比要小得多，作为一级近似可以忽略不计，这样式(24.10)可写为

$$2V = \sum_{i,j}^{3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 q_i q_j = \sum_{i,j}^{3n} f_{ij} q_i q_j \qquad f_{ij} = \sum_{i,j}^{3n} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_0 \tag{24.11}$$

f_{ij} 称为二次力常数. 将 $2T$ 与 $2V$ 代入式(24.4)得

$$\ddot{q}_i + \sum_{j}^{3n} f_{ij} q_j = 0 \qquad i = 1,2,3,\cdots,3n \tag{24.12}$$

将其解 $q_i = A_i^q \cos(\lambda^{\frac{1}{2}} t + \phi)$ 代入式(24.12)即可得振幅方程组

$$\sum_{j}^{3n} (f_{ij} - \lambda \delta_{ij}) A_j = 0 \qquad i = 1,2,3,\cdots,3n \tag{24.13}$$

其久期行列式为

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & \cdots & f_{13n} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & \cdots & f_{23n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ f_{3n1} & f_{3n2} & \cdots & f_{3n3n} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{24.14}$$

展开后得 λ 的 $3n$ 次方程，有 $3n$ 个根. 在这些根中，对线形分子而言有五个根为零，三个相当于整个分子的平动，二个相当于整个分子的转动，而其他形状的分子有六个为零的根，对应于整个分子的三个平动和三个转动. 因此 n 原子分子通常应有 $3n-6$ 或 $3n-5$ (线形分子)个振动. 若其中有 i 个根相等，则此振动频率为 i 重简并振动.

显然，分子中的原子数愈多，n 愈大，对应的 λ 方程次数愈高，而高次方程是不容易精确求解的. 然而，若能进行某种坐标变换，对于新坐标，动能和位能表示同时无交叉项，即

$$2T = \sum_{i}^{3n} \dot{Q}_i^2 = \widetilde{\dot{\boldsymbol{Q}}}\,\dot{\boldsymbol{Q}} \tag{24.15}$$

$$2V = \sum_{i}^{3n} \lambda_i Q_i^2 = \widetilde{\boldsymbol{Q}}\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{Q} \tag{24.16}$$

其中，$\boldsymbol{Q}$ 为 $\{Q_i\}_{3n}$ 的列阵，$\boldsymbol{\Lambda}$ 为 $\{\lambda_i\}_{3n}$ 的对角矩阵. 将式(24.15)和(24.16)代入(24.4)，得

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0 \qquad i = 1,2,3,\cdots,3n \tag{24.17}$$

立刻可以解得

$$Q_i = A_i \cos\left(\lambda_i^{\frac{1}{2}} t + \phi\right)$$

设这种变换为

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{L}_q \boldsymbol{Q} \tag{24.18}$$

式中，$\boldsymbol{q}$ 是质量加权坐标 $\{q_i\}_{3n}$ 的列阵，$\boldsymbol{L}_q$ 为 $3n \times 3n$ 变换系数矩阵. 由于

$$2T = \widetilde{\dot{\boldsymbol{q}}}\dot{\boldsymbol{q}} = \widetilde{\dot{\boldsymbol{Q}}}\,\widetilde{\boldsymbol{L}_q}\boldsymbol{L}_q\dot{\boldsymbol{Q}} = \widetilde{\dot{\boldsymbol{Q}}}\dot{\boldsymbol{Q}}$$

即

$$\widetilde{\boldsymbol{L}_q}\boldsymbol{L}_q = \boldsymbol{E} = \boldsymbol{L}_q^{-1}\boldsymbol{L}_q$$

所以 $\widetilde{\boldsymbol{L}_q} = \boldsymbol{L}_q^{-1}$ 即变换矩阵 $\boldsymbol{L}_q$ 是正交矩阵. 而由

$$2V = \widetilde{\boldsymbol{q}}\boldsymbol{F}_q\boldsymbol{q} = \widetilde{\boldsymbol{Q}}\,\widetilde{\boldsymbol{L}_q}\boldsymbol{F}_q\boldsymbol{L}_q\boldsymbol{Q} = \widetilde{\boldsymbol{Q}}\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{Q}$$

即

$$\widetilde{\boldsymbol{L}_q}\boldsymbol{F}_q\boldsymbol{L}_q = \boldsymbol{\Lambda} \quad \text{或} \quad \boldsymbol{L}_q^{-1}\boldsymbol{F}_q\boldsymbol{L}_q = \boldsymbol{\Lambda}$$

说明 $\boldsymbol{L}_q$ 是使力常数矩阵 $\boldsymbol{F}_q(3n \times 3n)$ 对角化的矩阵. 上式又可写成 $\boldsymbol{F}_q\boldsymbol{L}_q = \boldsymbol{L}_q\boldsymbol{\Lambda}$. 若 $\boldsymbol{L}_{qk}$ 是 $\boldsymbol{L}_q$ 中第 k 列矩阵元所构成的列阵，则由此式可得

$$\boldsymbol{F}_q\boldsymbol{L}_{qk} = \lambda_k\boldsymbol{L}_{qk} \quad \text{或} \quad (\boldsymbol{F}_q - \lambda_k\boldsymbol{E})\boldsymbol{L}_{qk} = 0 \tag{24.19}$$

其非零解的条件是久期行列式 $|\boldsymbol{F}_q - \lambda_k\boldsymbol{E}| = 0$. 由式(24.18) $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{L}_q^{-1}\boldsymbol{q} = \widetilde{\boldsymbol{L}_q}\boldsymbol{q}$. 则对 $\boldsymbol{Q}$ 的任意一坐标 Q_k，恒有

$$Q_k = \sum_i^{3n} l_{ik}^q q_i \tag{24.20}$$

同样，直角位移坐标矩阵 $\boldsymbol{X}$ 与 $\boldsymbol{Q}$ 也存在变换关系 $\boldsymbol{X} = \boldsymbol{L}_x\boldsymbol{Q}$，也可得到 $x_i = \sum_j^{3n} l_{ij}^x Q_j$，若 $Q_k \neq 0$，而其他 $j \neq k$ 的 $Q_j = 0$，则

$$x_i = l_{ik}^x Q_k = l_{ik}^x A_k \cos\left(\lambda_k^{\frac{1}{2}} t + \phi\right) \qquad i = 1,2,3,\cdots,3n \tag{24.21}$$

此式表示，对应一个坐标 Q_k 有一个频率 $\nu_k = \lambda_k^{\frac{1}{2}}/2\pi$ 的振动，在这个振动中，各原子的直角位移坐标以此频率变化着，也就是说各原子核在平衡位置以此频率振动，我们称 Q_k 为简正坐标，它代表的振动叫简正振动. ν_k 为其振动频率. 对 n 个原子所形成的分子，其简正振动的个数是 $3n-6$ 或 $3n-5$(线形分子).

§24.1.3 分子振动的频率计算

如上节所述，分子振动时，各原子的直角位移坐标按一定频率周期变化着，使原子核间的相对位置发生改变. 这意味着分子中化学键的长度以及由这些键形成的键角也在周期变化着，分子的动能和位能也随之变化. 因此，可以把键长和键角的变化看成分子动能和位能函数的自变量，被称为内坐标. Wilson 等人[1]指出：可利用键的伸缩、面内变角、面外变角和扭转角四种内坐标来描绘分子振动，并且在用内坐标时可以自动排除分子整体的平动和转动，使分子振动的描述具有明确的物理意义. 但应指出：内坐标的选择并不是惟一的，往往出现多余坐标，这时，可用内坐标之间的某种关系进行消除. 例如平面内的三

个角度，因 $\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3=360°$，所以只有两个是独立的. 若 $\boldsymbol{R}$ 为内坐标的列阵，与直角位移坐标列阵 $\boldsymbol{X}$ 有

$$\boldsymbol{R}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{X} \tag{24.22}$$

式中，$\boldsymbol{B}$ 为 $3n\times 3n$ 变换系数矩阵，于是动能可表示为

$$2T=\widetilde{\dot{\boldsymbol{X}}}\boldsymbol{M}\dot{\boldsymbol{X}}=\widetilde{\dot{\boldsymbol{R}}}\widetilde{\boldsymbol{B}^{-1}}\boldsymbol{M}\boldsymbol{B}^{-1}\dot{\boldsymbol{R}}=\widetilde{\dot{\boldsymbol{R}}}\boldsymbol{G}^{-1}\dot{\boldsymbol{R}} \tag{24.23}$$

式中，$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{M}^{-1}\widetilde{\boldsymbol{B}}$ 称为动能矩阵. $\boldsymbol{G}$ 与分子的几何形状及原子核质量有关. $\boldsymbol{M}$ 为各原子核质量构成的对角矩阵. 而分子的位能可表示为

$$2V=\widetilde{\boldsymbol{R}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{R} \tag{24.24}$$

由于

$$\boldsymbol{R}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{X}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{M}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{q}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{M}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{L}_q\boldsymbol{Q}$$

因此，若内坐标与简正坐标之间存在变换

$$\boldsymbol{R}=\boldsymbol{L}\boldsymbol{Q} \tag{24.25}$$

则

$$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{M}^{-\frac{1}{2}}\boldsymbol{L}_q \tag{24.26}$$

将式(24.25)代入式(24.23)和(24.24)可得

$$2T=\widetilde{\dot{\boldsymbol{R}}}\boldsymbol{G}^{-1}\dot{\boldsymbol{R}}=\widetilde{\dot{\boldsymbol{Q}}}\widetilde{\boldsymbol{L}}\boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{L}\dot{\boldsymbol{Q}}=\widetilde{\dot{\boldsymbol{Q}}}\dot{\boldsymbol{Q}} \tag{24.27}$$

$$2V=\widetilde{\boldsymbol{R}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{R}=\widetilde{\boldsymbol{Q}}\widetilde{\boldsymbol{L}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{L}\boldsymbol{Q}=\boldsymbol{Q}\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{Q} \tag{24.28}$$

由式(24.27)和(24.28)得

$$\widetilde{\boldsymbol{L}}\boldsymbol{G}^{-1}\boldsymbol{L}=\boldsymbol{E}\Rightarrow\boldsymbol{G}=\boldsymbol{L}\widetilde{\boldsymbol{L}} \tag{24.29}$$

$$\widetilde{\boldsymbol{L}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{L}=\boldsymbol{\Lambda}\Rightarrow\boldsymbol{G}\boldsymbol{F}\boldsymbol{L}=\boldsymbol{L}\boldsymbol{\Lambda} \tag{24.30}$$

可见 $\boldsymbol{L}$ 是使 $\boldsymbol{GF}$ 矩阵对角化的本征矢矩阵，$\boldsymbol{\Lambda}$ 是 $\boldsymbol{GF}$ 的本征值矩阵. 由式(24.30)可得其久期行列式 $|\boldsymbol{GF}-\boldsymbol{\Lambda}\boldsymbol{E}|=0$，此即 Wilson 的矩阵法. 通常由计算机用数值法求解. 首先将 $\boldsymbol{GF}$ 对角化，为此先求 $\boldsymbol{G}$ 的本征值矩阵 $\boldsymbol{P}$ 和本征矢矩阵 $\boldsymbol{A}$，那么

$$\boldsymbol{G}\boldsymbol{A}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{P} \tag{24.31}$$

由于 $\boldsymbol{G}$ 是对称实矩阵，因而 $\boldsymbol{A}$ 是正交矩阵，即 $\boldsymbol{A}\widetilde{\boldsymbol{A}}=\boldsymbol{E}$. 若设 $\boldsymbol{W}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{P}^{\frac{1}{2}}$，则上式可变为

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{P}\boldsymbol{A}^{-1}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{P}^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{P}^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{A}^{-1}=\boldsymbol{A}\boldsymbol{P}^{\frac{1}{2}}\boldsymbol{P}^{\frac{1}{2}}\widetilde{\boldsymbol{A}}=\boldsymbol{W}\widetilde{\boldsymbol{W}}$$

代入式(24.30)得

$$\boldsymbol{W}\widetilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{L}=\boldsymbol{L}\boldsymbol{\Lambda}\Rightarrow\widetilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{L}=\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{L}\boldsymbol{\Lambda}\Rightarrow\widetilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{W}(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{L})=(\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{L})\boldsymbol{\Lambda}$$

设 $\boldsymbol{C}=\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{L}$，则

$$\widetilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{W}\boldsymbol{C}=\boldsymbol{C}\boldsymbol{\Lambda} \tag{24.32}$$

比较式(24.30)与(24.32)可知 $\widetilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{W}$ 与 $\boldsymbol{GF}$ 两个矩阵具有相同的本征值. 但 $\widetilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{W}=\boldsymbol{H}$ 是对称矩阵，求其本征值比 $\boldsymbol{GF}$ 求本征值方便. 由 $\boldsymbol{H}$ 求出其本征矢矩阵 $\boldsymbol{C}$ 后，利用 $\boldsymbol{C}=\boldsymbol{W}^{-1}\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{W}\boldsymbol{C}$ 可求得 $\boldsymbol{L}$. 把 $\boldsymbol{H}=\widetilde{\boldsymbol{W}}\boldsymbol{F}\boldsymbol{W}$ 代入式(24.32)得 $\boldsymbol{H}\boldsymbol{C}=\boldsymbol{C}\boldsymbol{\Lambda}$. 由于 $\boldsymbol{C}$ 是对称

矩阵 $\boldsymbol{H}$ 的本征矢矩阵，必为正交矩阵．这样 $\boldsymbol{C}^{-1}=\widetilde{\boldsymbol{C}}$，由此可得 $\widetilde{\boldsymbol{C}}\boldsymbol{H}\boldsymbol{C}=\boldsymbol{\Lambda}$，而求出 $\boldsymbol{H}$ 的本征值，从而获得振动频率值．

原则上聚合物这类大分子简正振动的频率计算与小分子的情况应该相同，但由于聚合物有其新特征：主链由数目很多的原子构成，作为一级近似，可以看成一条直线，相当于晶体中的点阵——线型点阵．为容易理解起见，首先考虑链骨架单原子点阵，设它有 n 个原子，每个原子的质量均为 m，相邻两原子间的距离都是 d，而原子间的相互作用像一个力常数为 f 的弹簧，则此链分子的运动方程为[2]

$$\begin{cases} m\ddot{x}_1=-f(x_1-x_2) \\ m\ddot{x}_j=-f(2x_j-x_{j-1}-x_{j+1}) \qquad j=2,3,\cdots,n-1 \\ m\ddot{x}_n=-f(x_n-x_{n-1}) \end{cases} \tag{24.33}$$

式中，x_j 是第 j 个原子在 X 轴上的坐标，设其解为

$$x_j=X_j e^{i\omega t} \tag{24.34}$$

式中，X_j 是第 j 个原子离开平衡位置的最大距离，ω 是圆频率，$\omega=2\pi\nu$．将式(24.34)代入式(24.33)，可得齐次方程组

$$\begin{cases} \left(\frac{m}{f}\omega^2-1\right)x_1+x_2=0 \\ x_{j-1}+\left(\frac{m}{f}\omega^2-2\right)x_j+x_{j+1}=0 \qquad j=2,3,\cdots,n-1 \\ x_{n-1}+\left(\frac{m}{f}\omega^2-1\right)x_n=0 \end{cases} \tag{24.35}$$

令其久期行列式为零，解出 n 个简正振动频率为

$$\nu_s^2=\frac{f}{m}\frac{1}{\pi^2}\sin^2\frac{(n-s)}{2n}\pi \qquad s=1,2,\cdots,n \tag{24.36}$$

ν_s 值从零到 $\frac{1}{\pi}\left(\frac{f}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ 代入式(24.34)，利用 $\omega=2\pi\nu$，可得振动频率为 ν_s 的简正振动的第 j 个原子的最大位移

$$X_j^s=\text{常数}\cdot(-1)^j\sin\left(\frac{sj}{n}-\frac{s}{2n}\right)\pi \qquad s=1,2,\cdots,n \tag{24.37}$$

这是一种驻波，波长 $\lambda_s=2\pi d/n-s$，对应的波矢 $\boldsymbol{K}_s=2\pi/\lambda_s$．这样上式可写成

$$X_j^s=\text{常数}\cdot\sin(-\boldsymbol{K}_s jd+\phi_s) \tag{24.38}$$

其中，相位常数 $Q_s=s\pi/2n$，将上式代入式(24.34)得

$$X_j^s=A_s\exp[i(\omega_s t-\boldsymbol{K}_s jd)+\phi_s] \tag{24.39}$$

式中，A_s 为振动频率为 ω_s 的振幅，而相邻的原子间的相移

$$\phi_s=\boldsymbol{K}_s d=2\pi d/\lambda_s=\pi(n-s)/n=\pi l/n \qquad l=0,1,2,\cdots,n-1 \tag{24.40}$$

这样式(24.36)可写为

$$\nu_s=\frac{1}{\pi}\left(\frac{f}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\frac{\boldsymbol{K}_s d}{2}=\frac{1}{\pi}\left(\frac{f}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\frac{\pi d}{\lambda_s} \qquad s=1,2,\cdots,n \tag{24.41}$$

显然，当 $\lambda_s=\infty$，$\nu_s=0$，对应整个分子的平动，而其他频率分布如图(24.3)所示，其中 λ 为

波长.

对于图(24.4)所示的双原子一维点阵,同样可算出其振动频率为

$$\nu_{\pm}^2=\frac{f_1+f_2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\pm\frac{1}{4\pi^2}\left[\left(\frac{f_1+f_2}{2}\right)^2\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)^2-4\frac{f_1f_2}{m_1m_2}\sin^2\frac{dK}{2}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{24.42}$$

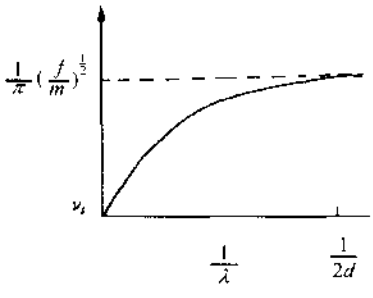


图 24.3 单原子一维点阵的频率分布 $\nu_+\sim\frac{1}{\lambda}$ 图

这是两组频率,每组 n 个.若 $f_1\gg f_2$,即双原子分子内化学键的作用力远远大于分子间的相互作用力,则

$$\nu_+^2=\frac{1}{4\pi^2}\frac{f_1}{\mu}\qquad\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2} \tag{24.43}$$

$$\nu_-^2=\frac{1}{4\pi^2}\frac{f_2}{m_1+m_2}\cdot 4\sin^2\frac{dK}{2} \tag{24.44}$$

式(24.43)表明,光支 n 个频率缩减到只有一个独立于 K 的自由双原子分子的振动频率,而声支频率式(24.44)类似式(24.41),其 n 个频率的分布也同图 24.3 的曲线类似.

以上我们只考虑分子链(点阵)的纵向振动,即沿链轴方向的运动.而实际情况是,链中每个原子除沿链轴方向

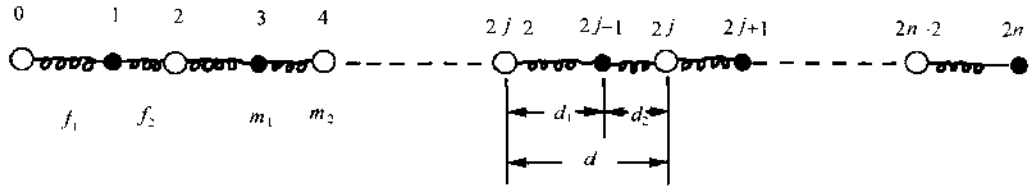


图 24.4 双原子 m_1 和 m_2 的一维点阵示意图,若 m_1 与 m_2 形成化学键,则 $f_1\gg f_2$

的运动外,还有两类垂直于链轴方向的运动,即横向振动.设此类振动即弯曲振动的力常数为 f_b,为简化起见,设质点间的距离相等,即 $d_1=d_2=d/2$,并假定垂直振动只涉及两个近邻和次近邻的原子,则可算出其振动频率[2]

$$\nu_{\pm}^2=\frac{1}{2\pi^2}\cdot\frac{f_b}{\mu d}(\cos dK+3)\pm\frac{1}{4\pi^2}\{[2f_b(\cos dK+3)/\mu]^2-16f_b(\cos^2 dK-2\cos dK+1)\}^{\frac{1}{2}} \tag{24.45}$$

光支 ν_+ 与声支 ν_- 各有 n 个振动频率,与通常的线形小分子一样,这两组横向振动是等价的双重简并振动.而 $K=0$ 的声支振动,一个为纵向运动,两个为横向运动,这三个零振动实际上对应于整个分子链的平动.

这种频率计算的方法可以从重复单元有两个原子推广到含几个原子的高聚物[2].若几个原子都在链轴上,则有纵向声支一个,横向声支二个,纵向光支 $n-1$ 个,横向光支 $2(n-1)$ 个,每个分支有 N 个振动(N 为重复单元的数目).若重复单元的几个原子在空间任意排列,则横向声支增加一个,而纵向声支和各光支的数目都不变.通常的直链高聚物就是这样,当高聚物结晶时,声支数为 3,光支数为 $3n-3$,即减少了一个声支,增加了

一个光支.这是由于在单链中绕轴的零振动在三维晶体中因分子间的相互作用而变为光支振动了.

对于具有平面锯齿形骨架的乙烯类聚合物$\leftarrow CH_2CHR\rightarrow_N$,作为近似[2],可把$CH_2$和CHR分别看成质量为$m_1$和$m_2$的质点.

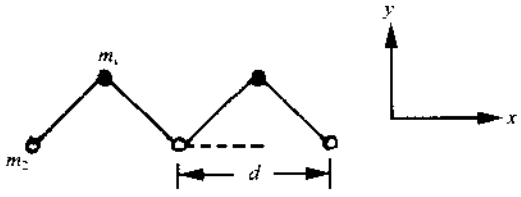


图 24.5 乙烯类高聚物平面锯齿链

$m_1=CH_2$; $m_2=CHR$

如图24.5所示,重复单元中的这两个质点各有三个自由度,共有$6N$个自由度.这$6N$个频率可分为二个光支,四个声支,每支有N个频率.平面内的振动频率为$\nu_l(\boldsymbol{K}_s)$,$l=1,2,3,4$;$s=1,2,3,\cdots,N$.由后面将要述及的群论可知,对于N为无穷大的长链,只有$k=0$的那些振动才是光谱活性的.若f_s和f_b分别为C—C—C的伸缩和弯曲力常数,则由运动方程解出

$$\begin{cases}\nu_1^2(0)=0\\ \nu_2^2(0)=\dfrac{1}{2\pi^2}\dfrac{f_s}{\mu}\cos^2\alpha\\ \nu_3^2(0)=0\\ \nu_4^2(0)=\dfrac{1}{2\mu\pi^2}(f_s\sin^2\alpha+4f_b\cos^2\alpha)\end{cases}\tag{24.46}$$

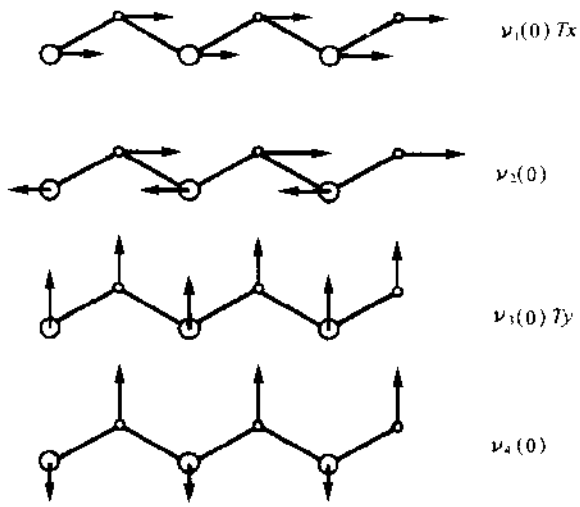


图 24.6 无穷长平面锯齿链的面内振动

T_x、T_y分别代表x和y方向的平动

对应的模式如图24.6所示.显然$\nu_1(0)$和$\nu_3(0)$分别相应x和y方向的平动,m_1和m_2的振幅相等,方向相同,而$\nu_2(0)$和$\nu_4(0)$则可能是IR和Raman活性的振动.m_1和m_2的振幅与其质量成反比,且方向相反.同样可求出其面外振动$\nu_5(0)$和$\nu_6(0)$.但当分子链为无穷长时,这两个是零振动.若假定选律被破坏,$k\neq0$的振动是活性的,则$k=\pi/d$的每支可能的最高频率

$$\nu_{5\max}^2=2f_t/m_1\pi^2,\qquad \nu_{6\max}^2=2f_t/m_2\tag{24.47}$$

式中,f_t为绕C—C键旋转的扭转力常数.若$m_1<m_2$,则所有的频率值在$0\sim\nu_{5\max}$之间.实际上高聚物的此值在$0\sim200cm^{-1}$内.

对于聚酰胺—CONR—中的C=O或聚乙烯类—CH_2CHR—中的CH_2这类非主链骨架振动,一般称为基团振动频率的计算,可用耦合振子模型进行.如图24.7(a),设f_k是平行谐振子的力常数,$f_{k'}$是振子间的耦合力常数,则运动方程为[2]

$$\begin{cases} m\ddot{x}_1 = f_k(-x_1) - f_{k'}(x_2 - x_1) \\ \quad\vdots \\ m\ddot{x}_j = f_{k'}(x_{j-1} - x_j) + f_k(-x_j) + f_{k'}(x_{j+1} - x_j) \\ \quad\vdots \\ m\ddot{x}_n = f_{k'}(x_{n-1} - x_n) + f_k(-x_n) \end{cases} \tag{24.48}$$

由此可解得 n 个频率为

$$\nu_s^2 = f_k/m + 4\frac{f_{k'}}{m}\cdot\sin^2\left(\frac{n-s}{2\pi}\right)\pi = \frac{f_k}{m} + \frac{4f_{k'}}{m}\sin^2\left(\frac{dk}{2}\right) \tag{24.49}$$

式中，$s=1,2,3,\cdots,n$，d 是相邻两耦合振子间的距离. 对频率为 ν_s 的简正振动，振子 j 离开平衡位置的位移

$$x_j^s = A_s(-1)^j\sin\left[\frac{s(2j-1)}{2n}\right]\pi \tag{24.50}$$

式中，A_s 是简正坐标.

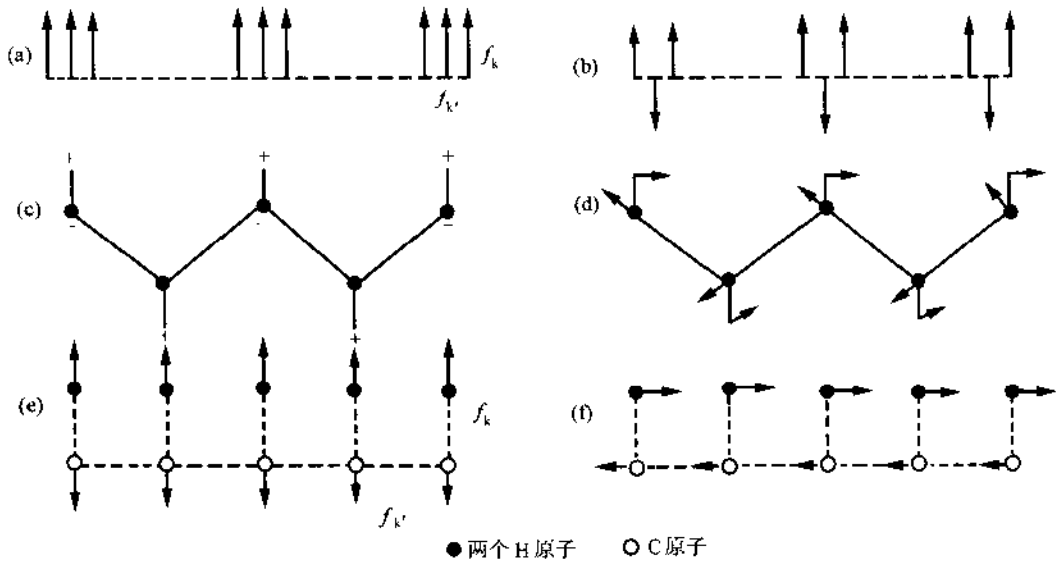


图 24.7 平面锯齿链耦合振子模型

(a)末端自由的 n 个平行偶极耦合线型组，f_k 是振子力常数，$f_{k'}$ 是振子耦合力常数；(b)末端自由的 n 个反平行偶极耦合的线型组；(c)正烷烃全同相的 CH_2 平面摇摆振动；(d)正烷烃全同相的 CH_2 非平面摇摆振动；(e)和(f)分别为(c)和(d)的侧面图，而 f_k 和 $f_{k'}$ 分别为平面摇摆和非平面摇摆的力常数

§ 24.1.4 分子振动的量子力学处理[3]

分子振动是微观世界的一种运动，描绘这种运动状态的是 Shrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{24.51}$$

式中，Ψ 是描绘分子运动的状态波函数，E 是该状态的能量，$\hat{H}$ 是哈密顿算符，可表为

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{e-vib} + \hat{H}_{vib-rot} + \cdots \tag{24.52}$$

其中，$\hat{H}_e$ 是电子运动的哈密顿算符，$\hat{H}_{vib}$ 是原子核振动的哈密顿算符，$\hat{H}_{rot}$ 是分子转动的

哈密顿算符，$\hat{H}_{e-vib}$是分子中电子运动与原子核振动相互作用的哈密顿算符，$\hat{H}_{rot\ vib}$则为分子的转动与振动之间的相互作用的哈密顿算符. 此外还有电子自旋，核自旋等其他能量的哈密顿算符. 作为近似，可把 $\hat{H}_{rot}$，$\hat{H}_{e-vib}$，$\hat{H}_{rot-vib}$以及其他能量较小的能量算符忽略，并把 $\hat{H}_{vib}$与 $\hat{H}_e$ 分开，独立处理 $\hat{H}_{vib}$，此即 Born-Oppenheimer 近似. 若采用简正坐标，振动能量算符可写为

$$\hat{H}_{vib} = \frac{1}{2}\sum_{i}^{3n-6}\dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i}^{3n-6}\lambda_i Q_i^2 = \frac{1}{2}\sum_{i}^{3n-6}(P_i^2 + \lambda_i Q_i^2)$$

换成对应的量子力学算符得

$$\hat{H}_{vib} = \frac{1}{2}\sum_{i}^{3n-6}\left(\lambda_i Q_i^2 - \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}\right)$$

代入式(24.51)得振动的 Shrödinger 方程

$$\frac{1}{2}\sum_{i}^{3n-6}\left(\lambda_i Q_i^2 - \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2}\right)\Psi = E\Psi \tag{24.53}$$

显然 Ψ 是简正坐标 Q_i 的函数. 设其解为

$$\Psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3n-6}) = \Psi_1(Q_1), \Psi_2(Q_2), \cdots, \Psi_i(Q_i), \cdots, \Psi_{3n-6}(Q_{3n-6})$$

则

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial Q_i^2} = \Psi_1(Q_1), \Psi_2(Q_2), \cdots, \frac{d^2\Psi_i(Q_i)}{dQ_i^2}, \cdots, \Psi_{3n-6}(Q_{3n-6})$$

$$= \frac{\Psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3n-6})}{\Psi_i(Q_i)}\frac{d^2\Psi_i(Q_i)}{dQ_i^2}$$

代入式(24.53)得

$$\frac{1}{2}\sum_{i}^{3n-6}(\lambda_i Q_i^2) - \frac{\hbar^2}{\Psi_i(Q_i)}\frac{d^2\Psi_i(Q_i)}{d(Q_i^2)}\Psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3n-6}) = E\Psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3n-6})$$

即

$$\frac{1}{2}\sum_{i}^{3n-6}\left(\lambda_i Q_i^2 - \frac{\hbar^2}{\Psi_i(Q_i)}\frac{d^2\Psi_i(Q_i)}{dQ_i^2}\right) = E \tag{24.54}$$

左边有 $3n-6$ 项，每项都仅为一个独立变量的函数. 既然这些项的和又等于一个常数 E，那么每一项自身也必等于一个常数，即

$$\frac{1}{2}\lambda_i Q_i^2 - \frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{\Psi_i(Q_i)}\frac{d^2\Psi_i(Q_i)}{dQ_i^2} = E_i$$

因此

$$-\frac{1}{2}\hbar^2\frac{d^2\Psi_i(Q_i)}{dQ_i^2} + \frac{1}{2}\lambda_i Q_i^2\Psi_i(Q_i) = E_i\Psi_i(Q_i) \tag{24.55}$$

式(24.55)就是第 i 个简正模 Q_i 的波动方程. 可见利用简正坐标和波函数的可分离性，多变量微分方程变为单变量微分方程，问题得到简化. 从量子学方法的处理可知，式(24.55)的解是

$$\Psi_{Vi}(Q_i) = N_{Vi}H_{Vi}\left(\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i\right)\exp\left(-\frac{1}{2}\gamma_i Q_i^2\right) \tag{24.56}$$

式中，$\gamma_i = 4\pi^2\nu_{ci}/h$，$\nu_{ci}$为经典力学处理所算出的振动频率，$N_{Vi}$为归一化常数，$V$ 为振动

量子数. 而厄米多项式 $H_{Vi}(\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i)$ 与量子数的变化如下：

$$\begin{cases} H_{0i}(\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i)=1 \\ H_{1i}(\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i)=2\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i \\ H_{2i}(\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i)=4\gamma_iQ_i^2-2 \\ H_{3i}(\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i)=8\gamma_i^{\frac{3}{2}}Q_i^3-12\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i \\ H_{4i}(\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i)=16\gamma_i^2Q_i^4-48\gamma_iQ_i^2+12 \\ H_{5i}=(\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i)=32\gamma_i^{\frac{5}{2}}Q_i^5-160\gamma_i^{\frac{3}{2}}Q_i^3+120\gamma_i^{\frac{1}{2}}Q_i\cdots \end{cases} \tag{24.57}$$

由上式可以看出，振动量子数为偶数时，厄米多项式只含 Q_i 的偶次幂，而 V 为奇数时，厄米多项式仅含 Q_i 的奇次幂，与 $\Psi_{V_i}(Q_i)$ 对应的本征值

$$E_{Vi}=\left(V+\frac{1}{2}\right)h\nu_{\mathrm{cl}} \tag{24.58}$$

$V=0$ 的振动态称为基态，基态的振动能量 $E_0=\frac{1}{2}h\nu_{\mathrm{cl}}$ 称为零点能，能量最小. 当分子由一个能量为 E_{ν} 的振动态变为能量为 $E_{\nu'}$ 的振动态时，会产生光的发射、吸收或非弹性散射. 其频率由 Bohr 关系给出

$$\nu_{\mathrm{qu}}=(E_{V''}-E_{V'})/h=(V''-V')\nu_{\mathrm{cl}} \tag{24.59}$$

若 V'，V'' 为相邻两能级的量子数，即 $V''=V'\pm1$ 时，由式(24.59)立刻得到 $\nu_{\mathrm{cl}}=\nu_{\mathrm{qu}}$，这意味着经典力学所算出的振动频率 ν_{cl} 与量子学处理所得的振动频率 ν_{qu} 完全相等. 当然经典力学处理比较直观，已被普遍采用. 但也应该指出：量子力学中分子振动问题的从头计算法正在发展.

§24.1.5 分子对称与群论基础

满足下列条件，按一定法则，所谓广义的相乘结合的数学客体(称为元素)的集合 $\boldsymbol{G}=\{E,A,B,C\cdots\}$ 形成了一个数学群 $\boldsymbol{G}$，这些条件是：(1)$\boldsymbol{G}$ 中任意两元素 A 和 B 的乘积仍是 $\boldsymbol{G}$ 中的一个元素，即 $AB=C$，$C\sqsubset\boldsymbol{G}$；(2)满足结合律，$(AB)C=A(BC)$；(3)有单位元素 E，对 $\boldsymbol{G}$ 中任意一元素 A 恒有 $EA=AE$；(4)对 $\boldsymbol{G}$ 中任意一元素 A，均有其逆元素 A^{-1} 存在，$AA^{-1}=E$. 如果把不进行操作看成单位元素的话，分子中的对称操作的集合可以构成群，因为一个对称操作后再进行另一对称操作所产生的动作完全可用集合中另一操作来完成(条件(1))，若有 3 个对称操作 ABC，先进行 (AB) 再进行 C 操作，与先进行 A 再进行 (BC) 操作效果是一样的(条件(2))，不动操作是单位操作(条件(3))，对任意操作必可进行反方向操作，后者即位逆操作(条件(4))．

若群 $\boldsymbol{G}$ 中的元素有限，则 $\boldsymbol{G}$ 为有限群. $\boldsymbol{G}$ 中元素的个数 g 称为 $\boldsymbol{G}$ 的阶. 反之，若 $\boldsymbol{G}$ 中的元素无穷多，则 $\boldsymbol{G}$ 为无限群. 若 $\boldsymbol{G}$ 中任意一元素 A，恒有 $A\cdot A\cdots=A^n=E$，则 n 称为 A 的阶.

群的性质是：(1)群 G 中任意一元素 A 的逆元素 $(A^{-1})^{-1}$，仍是 A. 因为 $(A^{-1})^{-1}=(A^{-1})^{-1}E=(A^{-1})^{-1}(A^{-1})A=EA=A$；(2)群 G 中任意二元素 A 和 B 的乘积的逆元素 $(AB)^{-1}=B^{-1}A^{-1}$，设 $AB=C$，则 $(AB)^{-1}=C^{-1}$，$ABB^{-1}A^{-1}=CB^{-1}A^{-1}$，而 $ABB^{-1}A^{-1}=AEA^{-1}=E$，所以 $CB^{-1}A^{-1}=E=CC^{-1}$. 由此得 $B^{-1}A^{-1}=C^{-1}=(AB)^{-1}$；(3)群 G 中的单位元素 E 的逆元素 E^{-1} 仍为 E，按定义 $EE^{-1}=E$，而 $EE^{-1}=E^{-1}$，因此 $E=E^{-1}$；(4)一般 $AB\neq BA$，若 $AB=BA$，则该群称为 Abel 群.

若群 $G=\{E=A^n,A,A^2,\cdots,A^{n-1}\}$，则 G 为 n 阶循环群，循环群显然是 Abel 群，若 $G=\{E,A,B,C,\cdots\}$ 和群 $G'=\{E',A',B',C',\cdots\}$ 具有相同的阶，其元素存在一一对应的关系，即 $A\leftrightarrow A'$，$B\leftrightarrow B'$，$C\leftrightarrow C'$，$\cdots$，而且在 G 中有 $AB=C$，则在 G' 中恒有 $A'B'=C'$，则称群 G 与群 G' 同构，反之，对 g 阶群 $G'=\{E,A,B,C,\cdots,\}$ 和 ng 阶群 $G'=\{E'_1,E'_2,\cdots,E'_n;A'_1,A'_2,\cdots,A'_n;B'_1,B'_2,\cdots,B'_n;\cdots\}$ 两群. 若 G' 中元素组成 g 个集合 $(E'_i)_n,\{A'_i\}_n,\{B'_i\}_n,\cdots$，每个集合都按一定方式映射到 G 中的一个元素，亦即 $\{E'_i\}_n\to E,\{A'_i\}_n\to A,\{B'_i\}_n\to B,\cdots$，而且若 G' 中有 $A'_iB'_j=C'_k$，G 中恒有 $AB=C$，则称 G' 同态于 G，而 A 是 G' 中元素集合 $\{A'_i\}_n$ 在 G 中的像. 若 g 阶群 G 的部分元素 h 的集合 S 在 G 的乘法规则下构成群 S，则 S 称为 G 的子群，而 G 的阶 g 必为 S 的阶 h 所整除，即 $l=g/h$，整数 l 称为子群 S 的指标.

群的元素可以分为较小的元素组，如上述的子群，也可以分为类. 类是由相互共轭的元素组成的集合. 类的定义是：若 A 和 B 是群 G 中的两个元素，而 X 是 G 中的任意一元素. 若 $B=X^{-1}AX$，则 B 与 A 共轭，由这些相互共轭的元素一起共同构成为类. 显然. 若类中某元素已知，则类中其他元素可用群中每一元素做出与之共轭的元素即得.

对于 g 阶群 G 的 n 阶子群 $S=\{E_1,S_2,S_3,\cdots,S_n\}$，可取 G 中任意一不在 S 中的元素 x_1 与 S 相乘，构成集合 $x_1S=\{x_1E,x_1S_2,x_1S_3,\cdots,x_1S_n\}$，称为 x_1 的左陪集，而集合 $Sx_1=\{Ex_1,S_2x_2,S_3x_3,\cdots,S_nx_1\}$ 则为 x_1 的右陪集. 显然，若 x_1 和 x_2 是群 G 中的两个不同元素，则其子群的不同陪集 Sx_1，Sx_2，或 x_1S，x_2S 没有共同的元素. 实际上，若 Sx_1 与 Sx_2 有共同的元素，即 $S_mx_1=S_nx_2$，则 $S_mx_1x_1^{-1}=S_nx_2x_1^{-1}$，由此可得 $S_m=S_nx_2x_1^{-1}$，即 $S_n^{-1}S_m=x_2x_1^{-1}$. 这意味着 $S_n^{-1}S_m$ 在 S 中，$x_2x_1^{-1}$ 也在 S 中，于是 $Sx_2x_1^{-1}=S$. 右乘 x_1 得 $Sx_2=Sx_1$，这说明陪集 Sx_1 和 Sx_2 只要有一共同元素就完全相等. 若无共同元素，则完全不同. 因此群 G 可分解成一个子群及其一些陪集之和，即 $G=S+Sx_1+Sx_2+\cdots=S+x_1S+x_2S+\cdots$.

若 N 是群 G 的一个子群，对于任意一个在 G 中的元素 x，恒有 $xNx^{-1}=N$，则称 N 为不变子群，或自共轭子群. 用 x 右乘两边，则得 $xN=Nx$. 因此，若子群对所有 $x\in G$ 的左右陪集相等，则此子群就是不变子群. 不变于群由完全类构成. 若 g 阶群 G 有 h 阶不变子群 N，而 $G=N+Nx_2+Nx_3+\cdots+Nx_l$ 或 $G=N+x_2N+x_3N+\cdots+x_lN$，则 N 与 N 所有不同的陪集 $Nx_2,Nx_3,\cdots,Nx_l$ 构成因子群 $F=\{F_1,F_2,F_3,\cdots,F_l\}$，其中 $F_1=N$，$F_2=Nx_2,\cdots,F_l=Nx_l$. 显然，因子群的每个元素不是陪集的单个元素，而是整个集. 两个因于群元 F_α 和 F_β 的乘积是另一个陪集 F_γ. F_γ 包括 F_α 中任意一元素与 F_β 中的任一元素的乘积，因子群中的单位元素是不变子群 N，即 $F_1=E=N$. F 的阶为 N 的非等价陪集的数目，也就是 N 的指标.

对于群 $\boldsymbol{G}=\{E,A,B,\cdots,R,\cdots\}$ 中任意一元素 R，都有一个 n 维矩阵 $\boldsymbol{D}(R)$ 与之相关联，矩阵组 $\boldsymbol{D}(E),\boldsymbol{D}(A),\boldsymbol{D}(B),\cdots,\boldsymbol{D}(R),\cdots$ 形成了一个与 $\boldsymbol{G}$ 同构的群，称为 $\boldsymbol{G}$ 的一个表示. 因而若 $AB=C$，则 $\boldsymbol{D}(A)\boldsymbol{D}(B)=\boldsymbol{D}(C)$，而且 $\sum_{l}^{n}D(A)_{il}D(B)_{lk}=D(C)_{ik}$. 对群 $\boldsymbol{G}$ 的一个 n 维矩阵表示 $\boldsymbol{D}(R)$，若存在一个 n 维矩阵 $\boldsymbol{T}$，对每个矩阵进行相似变换，即 $\boldsymbol{D}'(R)=\boldsymbol{T}\boldsymbol{D}(R)\boldsymbol{T}^{-1}$，使每个表示矩阵变换后都对角化. 而 $\boldsymbol{D}_1(R),\boldsymbol{D}_2(R),\boldsymbol{D}_k(R)$ 不能用相似变换进一步减小维数，则它们称为群 $\boldsymbol{G}$ 的不可约表示，这些矩阵的维数小于 n，可以等于 1. 若 $\boldsymbol{G}=\{E,A_2,A_3,\cdots,R,\cdots,A_h\}$ 的两个不可约表示为

$$\boldsymbol{D}^{j}(E),\boldsymbol{D}^{j}(A_2),\boldsymbol{D}^{j}(A_3),\cdots\boldsymbol{D}^{j}(R),\cdots\boldsymbol{D}^{j}(A_h)$$

$$\boldsymbol{D}^{j'}(E),\boldsymbol{D}^{j'}(A_1),\boldsymbol{D}^{j'}(A_2),\cdots\boldsymbol{D}^{j'}(R),\cdots\boldsymbol{D}^{j'}(A_h)$$

其正交关系为

$$\sum_{R}D^{j}(R)_{\nu\mu}D^{j'}(R)^{*}_{\nu'\mu'}=\frac{h}{\sqrt{l_jl_{j'}}}\delta_{jj'}\delta_{\nu\nu'}\delta_{\mu\mu'} \tag{24.60}$$

其中，l_j 为 j 表示矩阵 $\boldsymbol{D}^{j}(R)$ 的维数，正交关系要对所有群元素 R 求和. 若把矩阵元 $D^{j}(R)_{\nu\mu}$ 看成 h 维空间的一个矢量分量，显然此矢量分量为

$$D^{j}(E)_{\nu\mu},D^{j}(A_2)_{\nu\mu},D^{j}(A_3)_{\nu\mu},\cdots,D^{j}(R)_{\nu\mu},\cdots,D^{j}(A_h)_{\nu\mu}$$

正交关系表明，所有两个不同矢量的标积为零. 这意味着在此 h 维空间中，所有的矢量都互相正交，显然 j 表示中矢量个数等于该表示矩阵维数的平方 l_j^2，而 h 维空间中只有 h 个矢量可以相互正交的，因此

$$\sum_{j}^{c}l_j^2=h \tag{24.61}$$

式中，c 为非等价不可约表示的数目. 在 Abel 群中，$c=h$，因而 Abel 群所有不可约表示都是一维矩阵. 第 j 个表示矩阵 $D^{j}(R)$ 对角线阵元的和称为该矩阵的迹 $\chi^{j}(R)$，所有 h 个表示矩阵的迹 $\chi^{j}(E),\chi^{j}(A_2),\chi^{j}(A_3),\cdots,\chi^{j}(R),\cdots,\chi^{j}(A_h)$ 构成 j 表示的特征标 Γ^{j}. 显然一个可约表示的特征标等于其各不可约表示的和，同类群元素的表示是等价的. 因此

$$\Gamma^{j}=\chi^{j}(c_1),\chi^{j}(c_2),\cdots,\chi^{j}(c_a),\cdots,\chi^{j}(c_k)\qquad k\leqslant 0 \tag{24.62}$$

c_a 是 a 类中任意一元素，由正交关系可得

$$\sum_{R}\chi(R)\chi^{j'}(R)^{*}=h\delta_{jj'},\quad\sum_{a}^{k}\chi^{j}(c_a)\chi^{j'}(c_a)g_a=h\delta_{jj'} \tag{24.63}$$

式中，g_a 是 a 类中的群元素个数. 此式表示在 k 维空间中矢量 $\chi^{j}(c_1),\chi^{j}(c_2),\cdots,\chi^{j}(c_a),\cdots,\chi^{j}(c_k)$ 与矢量 $\chi^{j'}(c_1),\chi^{j'}(c_2),\cdots,\chi^{j'}(c_a),\cdots,\chi^{j'}(c_k)$ 互相正交，而可以正交的矢量数目为 k，即不可约表示的特征标 Γ^{j} 有 k 个. 换言之，不可约表示的数目等于 k. 因此，群 $\boldsymbol{G}$ 非等价不可约表示的数目等于该群的类数. 每个点群都具有的特征标表，可在群论、光谱或量子化学等有关著作中找到.

任何一分子都具有特有的对称属性，如图 24.8 所示的平面正方形分子 XY_4，四个 X—Y 键相同，相邻两个 X—Y 键的夹角均为 90°，绕通过 X 而垂直于平面 σ_h 的轴旋转 90°，旋转前后的图形不能区分，此轴被称为对称轴，是一种对称元素，而绕轴旋转的动作称为对称操作. 若对某轴转动 360°/n 后，分子图形旋转前后相同，则此轴称为 n 重对称轴，记为 C_n. 显然，刚才所提到的是 C_4 轴，绕此轴旋转 k 个 90°的对称操作记为 C_4^k. 另

方面，通过包含 C_4 和直线 YXY 而垂直于 σ_h 的垂直平面 σ_v 作镜面反映，或通过 X 原子，即分子中心，将 Y 原子从一端等距离移到另一端的反演，或者 Y 原子先绕 C_4 轴旋转 90°，再由分子平面 σ_h 反映. 这三种对称操作都能使分子形状保持不变，其对应的对称元素分别称为对称面 σ，对称中心 i 和对称反轴 S，σ 的下标 v 指垂直，h 指水平. 因此 σ_v 是垂直平面，而 σ_h 为水平平面. 除了这些对称元素外还有一个平庸的对称元素 E，其对应的操作是分子完全不动的. 当然，分子图形和原先一样. 在孤立分子中，对称轴 n 的数值没有限制，通常是整数，但 S_n 反轴的 n 是有限制的，对称平面除 σ_v 和 σ_h 外，还有平分两个 σ_v 的二分对称平面 σ_d，反演中心只有一个 i. 孤立分子所有对称操作的集合构成了一个群，由于这个群中的所有对称元素相交于一点，因而称为点群. 如图 24.8 所示的 XY_4 分子，独立的对称操作有 E, C_4, C_4^3, C_2（与 C_4 轴重合），$2C'_2, 2C''_2$（$2C'_2, 2C''_2$ 都垂直于 C_4，而且互相垂直），$i, 2\sigma_v, 2\sigma_d, S_4, S_4^3$ 和 σ_h 共 16 个对称操作，构成的点群记为 D_{4h}，对分子来讲，常遇到的重要点群有，$C_n, C_{nh}(n=1,2,\cdots,6), D_n, D_{nd}, D_{nh}(n=2,3,\cdots,6), S_n(n=2,4,6)$，立方体群 T_d, O, O_h 和线形分子点群 $C_{\infty v}, D_{\infty h}$ 等. 对晶体来讲，无限长程三维有序产生了新的对称元素平动轴、螺旋轴和滑移面以及对应的对称操作，如图 24.9 所示一维聚乙烯无限长单分子链，沿着分子链轴 X 方向平移一周期，碳原子 C_1

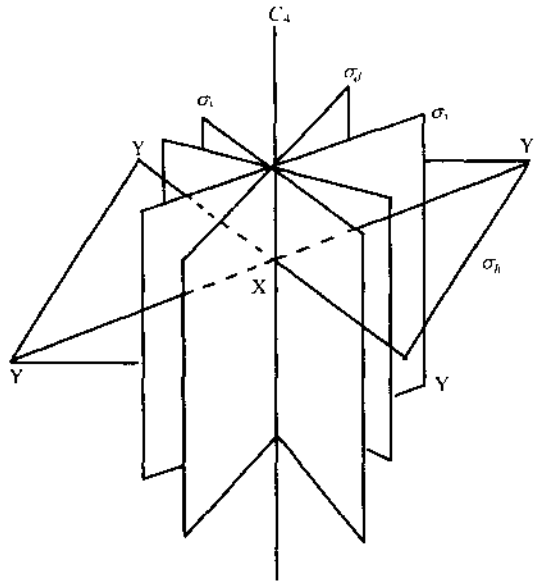


图 24.8　平面正方形分子 XY_4 的对称元素

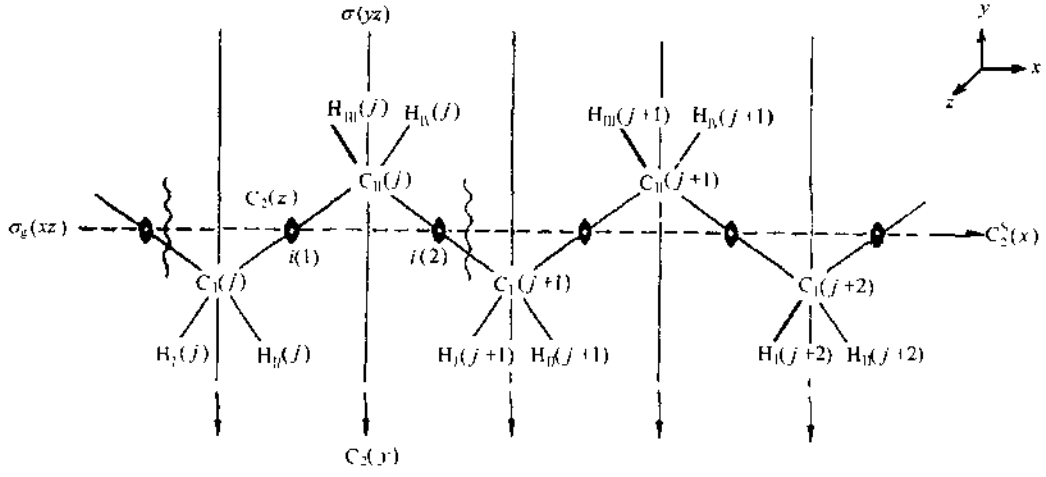


图 24.9　无穷长聚乙烯单分子链的结构和对称元素

(j)移到 $C_1(j+1)$，分子图形不变，此轴被称为平移轴．另外沿此轴旋转 180°，再平移 1/2 周期，分子几何形状复原，与此操作对应的对称元素称为二重螺旋轴 $C_2^S(x)$．若分子通过 XZ 平面反映后平移 1/2 周期，分子形状亦能保持不变，与此操作相联系的对称元素就是滑移面 $\sigma_g(xz)$．

晶体三维点阵或线型链分子均有明显的重复单元．若点阵是无限的，则以重复单元构成的三个点阵基矢，以其倍数或组合进行平移，整个点阵保持不变．因此，这种平移是点阵的对称操作，而所有平移对称操作的集合就构成点阵的平移群，此群的阶为无穷大，而群元素平动 $\boldsymbol{T}_{n_1,n_2,n_3}$ 相应于一个矢量，即 $\boldsymbol{T}_{n_1,n_2,n_3}=n_1t_1+n_2t_2+n_3t_3$，$t_1,t_2,t_3$，是点阵基矢，$n_1,n_2,n_3$ 是整数，两个群元素的相乘相应于两个矢量的相加，即 $\boldsymbol{T}_{n_1,n_2,n_3}\times\boldsymbol{T}_{l_1,l_2,l_3}=\boldsymbol{T}_{n_1+l_1,n_2+l_2,n_3+l_3}$ 单位元素显然是 $\boldsymbol{T}_{0,0,0}$．实际点阵都非无穷点阵，但可引入 Born 循环边界条件使 $\boldsymbol{T}_{N_1,N_2,N_3}=\boldsymbol{T}_{0,N_2,0}=\boldsymbol{T}_{0,0,N_3}=\boldsymbol{T}_{N_1,0,0}$，因此平动群的阶是 $N_1N_2N_3$，而晶体有 $N_1N_2N_3$ 个单胞．图 24.10 说明一维点阵的情况．

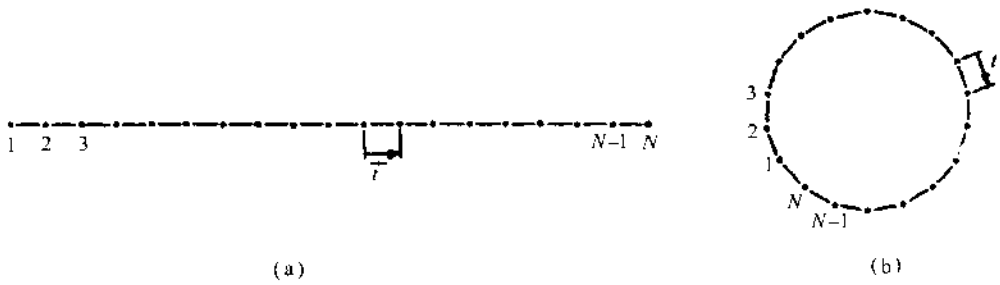


图 24.10　N 个重复单元的一维点阵，t 是点阵基矢

既然矢量的求和是可以对易的，所以平移群是 Abel 群，各群元素自成一类．可约表示的数目等于 $N_1N_2N_3$，其矩阵表示是一维不可约表示．设第 j 个表示的特征标

$$\Gamma^j=\chi^j_{100},\chi^j_{200},\cdots,\chi^j_{N_100},\cdots,\chi^j_{N_1N_2N_3} \tag{24.64}$$

显然

$$\chi^j_{n_1,n_2,n_3}\times\chi^j_{l_1,l_2,l_3}=\chi^j_{n_1+l_1,n_2+l_2,n_3+l_3} \tag{24.65}$$

由定义

$$\chi^j_{000}=\chi^j_{N_100}=\chi^j_{0N_20}=\cdots=\chi^j_{N_1N_2N_3}=1 \tag{24.66}$$

要同时满足式(24.65)和式(24.66)的函数只有下面的指数函数

$$\chi^{P_1P_2P_3}_{n_1n_2n_3}=\chi^{(K)}_T=\exp[2\pi i(\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{T})] \tag{24.67}$$

式中：

$$\boldsymbol{K}=\frac{P_1}{N_1}b_1+\frac{P_2}{N_2}b_2+\frac{P_3}{N_3}b_3 \tag{24.68}$$

称为波矢，P_1,P_2,P_3 为轮回指数，取值从零分别到 N_1-1,N_2-1,N_3-1，而 b_1,b_2,b_3 为倒易矢量，并恒有 $b_it_k=\delta_{ik}(i,k=1,2,3)$，对于一维点阵有

$$\chi_n^p=\exp\left[2\pi i\left(\frac{P}{N}b\cdot nt\right)\right]=\exp\left(2\pi i\frac{Pn}{N}\right)$$

其特征表标列于表 24.1[23].

表 24.1　一维平移群的特征标

不可约表示	对称操作				
	$T_0=E$	T_1	T_2	…	T_{N-1}
Γ^0	1	1	1	…	1
Γ^1	1	$\exp\left(2\pi i\frac{1}{N}\right)$	$\exp\left(2\pi\frac{2}{N}\right)$	…	$\exp\left(2\pi i\frac{N-1}{N}\right)$
Γ^2	1	$\exp\left(2\pi i\frac{2}{N}\right)$	$\exp\left(2\pi\frac{4}{N}\right)$	…	$\exp\left[2\pi i\frac{2(N-1)}{N}\right]$
⋮	⋮	⋮	⋮	…	⋮
Γ^{N-1}	1	$\exp\left(2\pi i\frac{N-1}{N}\right)$	$\exp\left[2\pi i\frac{2(N-1)}{N}\right]$	…	$\exp\left[2\pi i\frac{(N-1)^2}{N}\right]$

如果点阵除了平移对称操作外，还存在转动、反映、反演、螺旋转动和滑移等其他对称操作，则由这些操作的全体构成的完整集就形成了空间群. 假定符合 Born 边界条件的平移群有 $N_1N_2N_3$ 个对称操作，组合上述 H 个其他对称元素形成的对称操作，则由这些对称操作构成了阶为 $N_1N_2N_3H$ 的有限空间群. 如图 24.9 所示的聚乙烯单分子链. 平动群的对称操作为 $T_n(n=-\infty,\cdots,0,\cdots,\infty)$和 $E,C_2(y),C_2(z),C_2^2(x),i,\sigma(xy),\sigma(yz)$及 $\sigma_g(xz)$等操作一起构成空间群 $\boldsymbol{G}$，而其中的平移群是 $\boldsymbol{G}$ 的自共轭子群. 因为对 $\boldsymbol{G}$ 中的任意一元素，如 i，那么对平移群 $\boldsymbol{T}$ 中任意一元素 T_1，则 iT_1i^{-1}相当于(见图 24.9)

$$H_I(j)\xrightarrow{i}H_{1V}(j)\xrightarrow{T_1}H_{1V}(j+1)\xrightarrow{i^{-1}}H_I(j+1)$$

另一方面

$$H_I(j)\xrightarrow{T_1}H_I(j+1)$$

因此

$$T_1=iT_1i^{-1}$$

可以把 $\boldsymbol{TE},\boldsymbol{TC}_2(y),\boldsymbol{TC}_2(z),\boldsymbol{TC}_2^2(z),\boldsymbol{Ti},\boldsymbol{T\sigma}(xy),\boldsymbol{T\sigma}(yz)$和 $\boldsymbol{T\sigma}_g$8 个傍集看成群元素，由它们形成了空间群 $\boldsymbol{G}$ 的因子群 $\boldsymbol{F},\boldsymbol{F}=\boldsymbol{G}/\boldsymbol{T}$. 显然 $\boldsymbol{F}$ 与点群 D_{2h} 同构. 值得指出的是，尽管空间群是由纯平动群和因子群的直积构成，但这种相乘是不对易的，因此空间群的类数不必等于平移群类数与因子群类数的乘积.

§24.1.6　红外光谱和拉曼光谱的选律

1. 红外吸收光谱和拉曼散射光谱

由经典电动力学可知：振动着的电偶极子会发射和吸收频率与振动频率相同的电磁波，当然振动偶极矩是坐标的函数，因而也是简正坐标的函数，只是不存在明显的函数形式，但可展开，即

$$\mu_i=(\mu_i)_0+\sum_k\left|\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial Q_k}\right)_0Q_k\right|+\text{高次项}\qquad i=x,y,z$$

$(\mu_z)_0$ 是常数，对光的发射和吸收不起作用，若忽略高次项，则可看出偶极矩变化的频率与简正坐标即简正振动的频率相同，因此，此振动要想在红外光区产生吸收或发射，只要有一个 $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0$.

光的发射与吸收问题用量子学来处理需要利用含时间的波动方程[1]，可求出光的发射与吸收同物理量跃迁矩 $\boldsymbol{M}_{V'V''}$ 有关

$$\boldsymbol{M}_{V'V''} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{V'}^{*} \boldsymbol{\mu}_i \Psi_{V''} \mathrm{d}\tau \qquad i = x, y, z \tag{24.69}$$

式中，$\Psi_{V'}^{*}$ 和 $\Psi_{V''}$ 是量子数分别为 V' 和 V'' 的振动波函数. 对基频运动，$\Psi_{V'} = 0$，$\Psi_{V''} = \Psi_1$. 群论证明此积分不为零的条件是被积函数为全对称函数，可以证明[3]，Ψ_0 是全对称的，Ψ_1 的对称性质与该简正振动的对称性相同，而偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_i$ 的对称性与平动 T_i 的对称性一致. 因此，如果某简正振动 Q_k 的对称性质，即 Ψ_1 的对称性与 $\boldsymbol{\mu}_i$ 亦即与 T_i 的对称性相同时，乘积 $\boldsymbol{\mu}_i \Psi_1$ 便为全对称的，最后导致被积函数 $\Psi_{V'}^{*} \boldsymbol{\mu}_i \Psi_{V''}$ 为全对称的. 式(24.69)所示积分不为零，即 $\boldsymbol{M}_{01}' \neq 0$，从而产生光的吸收或发射，$\boldsymbol{\mu}_i$ 的对称性可从特征标表查到，而 Q_k 的对称性由分子的几何图形求出，即由分子图形定出该分子的所属点群，再由下面将要提到的式(24.74)求出各振动的对称类型.

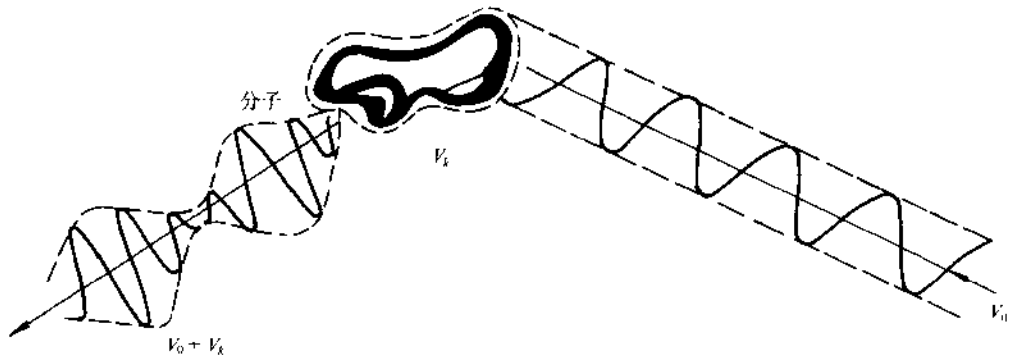


图 24.11　拉曼散射的经典图像

另一方面光与分子相互作用时还有一种称为光散射的现象，如图(24.11)所示，频率为 ν_0 的单色光照射到分子时，分子中的电子在光波电场 $\boldsymbol{E}$ 的作用下周期运动，产生周期变化的诱导偶极矩 $\boldsymbol{P}$，其大小与 $\boldsymbol{E}$ 成正比，可表为

$$\boldsymbol{P} = \alpha \boldsymbol{E} = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \tag{24.70}$$

α 称为极化率，是分子中负电荷分布可变程度的量度. 分子振动时，由于核位置的移动而改变了核对电子的吸引力，换言之，分子中的电子极化率为分子振动所调制，因而 $\boldsymbol{P}$ 是简正坐标的函数，既然通常难用显函数表达，但可进行台劳展开

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k \right\} + \cdots\cdots \tag{24.71}$$

对一个简正振动 $Q_k = A_k \cos 2\pi \nu_k$ 而言，若忽略高次项，则联合式(24.70)和(24.71)可得

$$\boldsymbol{P} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 A_k E_0 \left[\cos 2\pi (\nu_0 - \nu_k) t + \cos 2\pi (\nu_0 + \nu_k) t \right] \tag{24.72}$$

第一项产生频率不变的瑞利散射，称为弹性散射，光场与分子不交换能量．第二项产生较入射光频率小的拉曼散射，又称 Stokes 线．第三项产生较入射光频率较高的散射线，称为反 stokes 线．后两种散射出来的光的频率都发生改变，分子与光场交换能量，故称为非弹性散射，按此经典图像，要想产生拉曼散射，必要条件是式(24.72)中的 $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0$．由于 $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 都是矢量，式(24.70)中的 $\boldsymbol{\alpha}$ 必为一个有 9 个分量的张量，因此式(24.70)可用矩阵表示为 $\boldsymbol{P}=\boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{E}$，其中 $\boldsymbol{P}$ 和 $\boldsymbol{E}$ 为列阵，而

$$\boldsymbol{\alpha}=\begin{bmatrix}\alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz}\\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz}\\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz}\end{bmatrix} \qquad \alpha_{ij}=\alpha_{ji} \qquad i,j=x,y,z$$

因而 $\boldsymbol{\alpha}$ 为一对称矩阵，只有 6 个独立分量，而有拉曼线的条件是

$$\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0 \qquad i,j=x,y,z$$

从量子学角度来看[1]，某个振动能在拉曼光谱中出现的条件也与振动波函数和极化率的对称性质有关，与红外光谱的情况类似，对拉曼光谱而言，产生基频拉曼散射的条件是积分 $\int_{-\infty}^{\infty}\Psi_1^*\alpha_{ij}\Psi_0 d\tau \neq 0$．因此，只要 6 个独立的 α_{ij} 中有一个的对称性与 Ψ_1 一致，或与 Q_k 相同，则简正振动 Q_k 就可在拉曼光谱中出现散射线．

2．分子振动的对称性

如前所述，分子的几何构型具有某类对称性，可归属为特定的点群．同样振动着的分子也有一定的对称性．如图 24.12 所示的非线性水分子的三个简正振动．

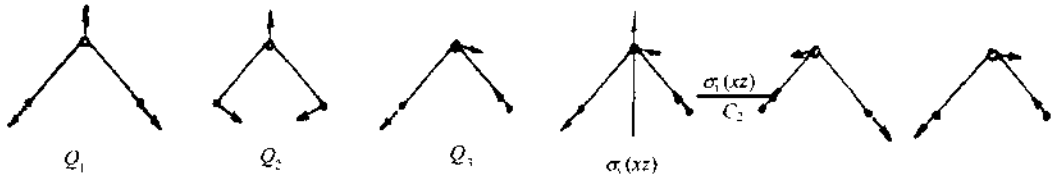


图 24.12　H_2O 的简正振动和对称操作对振动的影响

对 Q_1 和 Q_2 而言，水分子所属点群 C_{2V} 中任意对称操作 R 作用后，所得的 $Q'_i=RQ_i$，$(i=1,2)$，$Q'_i=Q_i$，即 $Q'_i=1Q_i$，这说明以这两个简正振动为基，其表示矩阵为二维矩阵，而对任何操作 R，恒有 $\boldsymbol{D}(R)=1$，从表 24.2 来看，这两个简正振动的对称类型属于 A_1．但简正运动 Q_3 对点群中的操作 I 和 $\sigma_V(yz)$，$Q'_3=Q_3$，即 $\boldsymbol{D}(R)=1$，而对操作 C_2 和 $\sigma_V(xz)$，$Q'_3=-Q_3$，即 $\boldsymbol{D}(R)=-1$，说明此简正振动的对称类型属 B_2．此例说明，分子振动的对称类型都是分子所属点群中的一些对称类型．

表 24.2　C_{2V}点群的特征标

Γ	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_V(yz)$	$T\cdot R$	α
A_1	1	1	1	1	T_z	$\alpha_{xx},\alpha_{yy},\alpha_{zz}$
A_2	1	1	−1	−1	R_z	α_{xy}
B_1	1	−1	1	−1	T_x,R_y	α_{zx}
B_2	1	−1	−1	1	T_y,R_x	α_{yz}

表 24.2 中的 $T_i,R_i,\alpha_{ij}(i,j=x,y,z)$等各分量的对称类型也分别列出. 例如分子向 z 方向的平动,属 A_1 对称类型. 既然偶极矩 z 方向上的分量的对称性质与 T_z 相同,μ_z 也具有 A_1 对称类的对称性,而 Q_1 和 Q_2 的对称类型也属 A_1. 如前节所述,我们立刻得到这两个振动在红外光谱可以出现,即所谓红外活性. 实际上,液态水的这两个振动的红外吸收带分别在 3450cm^{-1}和 1630cm^{-1},前者为对称伸缩 ν_{OH}^{s},后者为 HOH 变角振动 δ_{OH}. 另一方面,有三个极化率分量 α_{xx},α_{yy}和α_{zz}的对称性属于 A_1 对称类型. 因此,这两个 A_1 对称类的振动也在拉曼光谱中出现,至于第三个简正振动 Q_3 的对称性质与 T_y 和 α_{yz}的对称性质相同,因而在两种光谱中都是活性的.

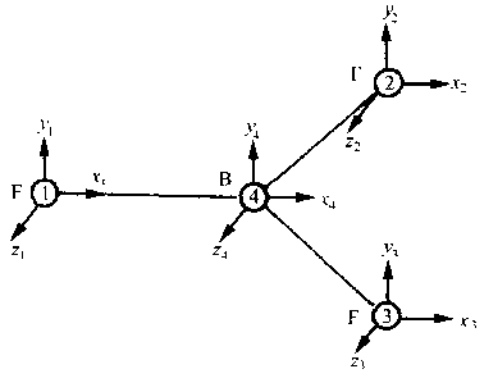


图 24.13　平面 BF_3 分子的直角位移坐标

对于小分子,可以通过简正坐标计算,画出简正模式图,如上述水分子,然后用所属点群的对称操作作运动模式图来判断该振动所属对称类型,但对复杂的多原子分子,这种方法很难实现,这时必须用更为普遍的分析方法,不经简正坐标计算就可求出振动的对称类型,下面介绍两种常用的方法,直角位移坐标法和内坐标法. 以平面三角形分子 BF_3 为例,其直角位移坐标如图 24.13 所示,以 $4\times3=12$ 个直角位移坐标为基矢,经过对称操作后,新旧坐标的关系是:

$$I=\begin{array}{c|cccccccccccc}
 & x_1 & y_1 & z_1 & x_2 & y_2 & z_2 & x_3 & y_3 & z_3 & x_4 & y_4 & z_4 \\ \hline
x_1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
y_1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
z_1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline
x_2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
y_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
z_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline
x_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
y_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
z_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline
x_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
y_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
z_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1
\end{array}$$

$$\sigma_v(xy)=\begin{array}{c|cccccccccccc}
 & x_1 & y_1 & z_1 & x_2 & y_2 & z_2 & x_3 & y_3 & z_3 & x_4 & y_4 & z_4 \\ \hline
x_1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
y_1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
z_1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline
x_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
y_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
z_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline
x_3 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
y_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
z_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline
x_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
y_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
z_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1
\end{array}$$

从这两个矩阵可以看出,在对称操作 R 作用下,不动原子 U_R 对矩阵的迹,亦即特征标有贡献,其次是每个小方块矩阵的迹等于该变换的特征标,例如,对称平面 $\sigma_v(xy)$的特

征标为 1.各对称操作的特征标已列于表 24.3,一般可用下面公式求出:

表 24.3　对称操作的特征标

真　转　动		旋　转　反　映		真　转　动		旋　转　反　映	
$R=C_n^n$	$\chi(R)$	$R=S_n^n$	$\chi(R)$	C_3^1,C_3^2	0	S_3^1,S_3^5	−2
$C_1=I$	3	$S_1^1=\sigma$	1	C_4^1,C_4^3	1	S_4^1,S_4^3	−1
C_2^1	−1	$S_2^1=i$	3	C_6^1,C_6^5	2	S_6^1,S_6^5	0

$$\chi(R)=2\cos\theta\pm1 \qquad +\text{为真转动},-\text{为非真转动} \tag{24.73}$$

而整个变换矩阵的迹是 $\chi^{\Gamma}(R)=U_R(2\cos\theta\pm1)$,$U_R$ 是在对称操作 R 作用下不动原子数,指标 r 表示可约的意思,因此 $\chi^{\Gamma}(R)$表示可约表示矩阵的迹,可对可约表示矩阵进行约化,以求出不可约表示的数目,而各不可约表示分属于点群的不同对称类型,不同对称类型 l 中的不可约表示数目

$$n_l=\frac{1}{h}\sum_R g_R\chi_l(R)\chi^{\Gamma}(R) \tag{24.74}$$

式中,g_R 是操作 R 所在对称类中的对称操作数目,$\chi_l(R)$是 l 对称类型中操作 R 的不可约表示的特征标.显然 $\sum_l n_l=3n$,n 是分子中的原子数,$3n$ 是分子的总自由度,而振动自由度为 $3n-6$(非线性分子)或 $3n-5$(线形分子),因而求出的 n_l 包含分子整体的平动与转动,必须从中减去.对 BF_3 分子,各对称操作 R 中的 U_R,$\chi(R)$,$\chi^{\Gamma}(R)$和 $g_r\chi(R)$均列于表 24.4 中.

表 24.4　D_{3h}点群的特征标

Γ	I	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_V$	$T\cdot R$	α
A'_1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}+\alpha_{yy},\alpha_{zz}$
A''_1	1	1	1	−1	−1	−1		
A'_2	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
A''_2	1	1	−1	−1	−1	1	T_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(T_x,T_y)	$(\alpha_{xx}\ \ \alpha_{yy},\alpha_{xy})$
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x,R_y)	$(\alpha_{yz},\alpha_{zx})$
U_R	4	1	2	4	1	2		
$\chi(R)$	3	0	−1	1	−2	1		
$\chi^{\Gamma}(R)$	12	0	−2	4	−2	2		
$g_R\chi^{\Gamma}(R)$	12	0	−6	4	−4	6		

由此可求出

$$n_{A'_1}=\frac{1}{12}[12\times1+(-6)\times1+4\times1-4\times1+6\times1]=1$$

同样可求得

$$n_{A''_1}=0 \quad n_{A'_2}=1 \quad n_{A''_2}=2 \quad n_{E'}=3 \quad n_{E''}=1$$

$$\Gamma_{总}=A'_1+A'_2+2A''_2+3E'+E''$$

$$\Gamma_{平动}=A''_2+E'$$

$$\Gamma_{转动}=A'_2+E''$$

而 $\Gamma_{振}=A'_1+A''_2+2E'$,表示 BF_3 分子 $3n-6=6$ 个简正振动分属于 A'_1,A''_2 和 E' 三种对称类型,而红外光谱活性振动是与平动对称类型一致的 A''_2 和 E,三个吸收带都代表 5 个振动,因为 E'对称类型的简正振动是二重简并振动,同样,由于 A'_1 和 E'对称类

型与极化率分量α_{ij}的一致，因此也有3条拉曼线可能出现，只不过A'_1对称类的简正振动只能在拉曼光谱中出现，而A''_2对称类型的简正振动在红外光谱中可能出现.

对于聚合物这类大分子，则需用因子群分析来估计简正振动的对称性，此时应该注意，平动群是因子群的等同群元素，因此当某位置上的原子进行对称操作和平移移到相同位置时就可以认为该原子是不变原子.例如图24.9中的碳原子$C_1(j)$通过$C_2(y)$操作而到$C_1(j+1)$.另一方面$C_1(j)$也可通过T_1平移到$C_1(j+1)$，因而$C_1(j)$在$C_2(y)$操作下是不动原子，然而对于氢原子，在$C_2(y)$操作下$H_{\mathrm{I}}(j)\rightarrow H_{\mathrm{II}}(j+1)$，$H_{\mathrm{II}}(j)\rightarrow H_{\mathrm{I}}(j+1)$，$H_{\mathrm{III}}(j)\rightarrow H_{\mathrm{IV}}(j)$，进行平移一周不能达到相同的位置.这样在因子群的$C_2(y)$操作下$U_R=2$.其次像聚乙烯线形链中$CH_2$这样的基团作为一个整体的平动和转动也将变为振动，因而产生了平动型和转动型振动，其对称类型数目分别为

$$n_l(T')=\frac{1}{h}\sum_R g_R\chi_l(R)[U_R(S)-1](2\cos\theta\pm1)$$

$$n_l(R')=\frac{1}{h}\sum_R g_R\chi_l(R)U_R(S-\nu)(1\pm2\cos\theta) \tag{24.75}$$

式中，$U_R(S)$是在对称操作R作用下不动基团数目，减1是减去分子整体的平动，而$U_R(S-\nu)$是两个以上原子形成的基团在R作用下不动基团数目，这样我们把聚乙烯单分子链的因子群分析的结果列于表24.5中，其中，$n'_l=n_l-n_l(T')-n_l(R')-n_l(T)$是分子真正的内振动.

表24.5 聚乙烯单分子链因子群分析结果

D_{2h}	I	$C_2(y)$	$C_2(z)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(yz)$	$\sigma_v(xz)$	n_l	$n_l(T)$	$n_l(T')$	$n_l(R')$	n_l	IR	Raman
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	3	0	1	0	2	非活性	活性
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	2	0	1	1	0	非活性	活性
B_{2g}	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	1	0	0	1	0	非活性	活性
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	3	0	R_z	1	1	非活性	活性
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	0	0	1	0	非活性	非活性
B_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1	1	1	3	T_z	0	1	1	活性	非活性
B_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	1	−1	3	T_y	0	0	2	活性	非活性
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	2	T_x	0	1	1	活性	非活性
U_R	6	2	0	0	0	2	6	0							
$\chi(R)$	3	−1	−1	−1	−3	1	1	1							
$\chi'(R)$	18	−2	0	0	0	2	6	0							
$U_R(S)$	2	2	0	0	0	2	2	0							
$U_R(S)-1$	1	1	−1	−1	−1	1	1	−1							
$\chi'_S(R)$	3	−1	1	1	3	1	1	−1							
$U_R(S-\nu)$	2	2	0	0	0	2	2	0							
$\chi'_{S-\nu}(R)$	6	−2	0	0	0	2	2	0							

注：$n_l(T)$－分子重复单元整体平动在对称类l中的数目；

$n_l(T')$－分子重复单元中基团平动型振动在l类中的数目；

$n_l(R')$－分子重复单元中基团转动型振动在l中的数目；

n_l－分子重复单元各运动自由度在对称类l中的数目；$\chi'_{(S)}(R)=U_R(S)[2\cos\theta\pm1]$；

$\chi'_{S-\nu}(R)=U_R(S-\nu)(1\pm2\cos\theta)$

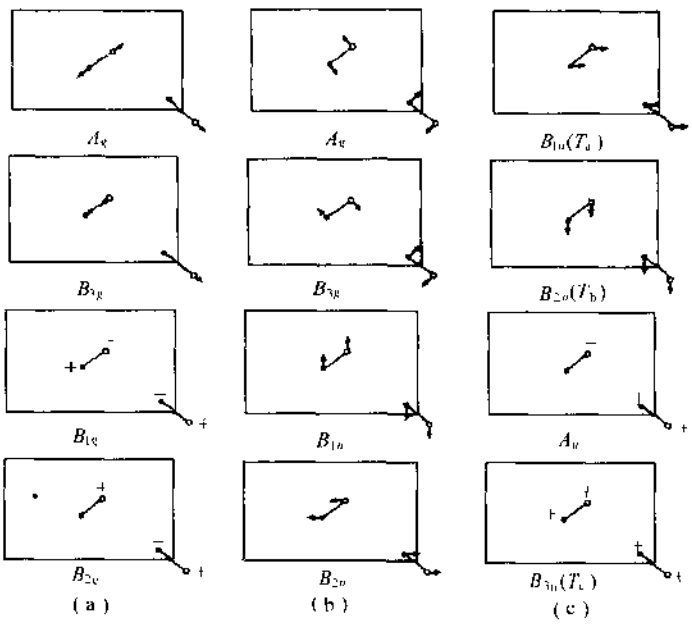
从表24.5可以看出，对单分子聚乙烯链来说，一个重复单元有6个原子，共18个自由度，整个单元的平动是B_{1u}，B_{2u}和B_{3u}，重复单元中基团的平动型振动是$A_g+B_{1g}+B_{3g}$，这3个振动只可能在拉曼光谱中出现，而基团转动产生的转动型振动是$B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}+A_u+B_{1u}+B_{3u}$，其中$B_{1g}+B_{2g}+B_{3g}$三个在Raman中可能出现而在红外光谱中不

出现，反之，$B_{1u}+B_{3u}$两个振动只可能在红外光谱中出现，而在 Raman 中不会出现，这就是振动光谱中的互斥规则. 就其本质来讲，分子所属点群若有对称中心存在，其光谱就为互斥规则所支配. 另外还可以注意到，A_u 这类基团转动型振动在红外与拉曼光谱中都无活性，不出现，此即光谱中的互禁规则. 振动光谱中的第三个规则是所谓互存规则，表示某振动既可在 IR 中出现，也可在 Raman 中出现，如前述 BF_3 分子中的 E' 对称类振动.

上面讨论了聚乙烯单分子链在线群对称情况下的振动对称类型及其光谱活性，实际上，高聚物分子是三维有序，必须用三维空间中的空间群来处理，聚乙烯的晶体空间群为 D_{2h}^{16}，单胞中有两条分子链通过，分子链间的相互作用产生新的振动. 既然 D_{2h}^{16} 空间群的因子群也是 D_{2h}，因此可用前单分子链一样的方法进行解析，其结果列于表 24.6，表中各对称类型的振动模式见图 24.14.

表 24.6　聚乙烯晶体振动的因子群分析与光谱活性

D_{2h}^{16}	I	$C_2^a(a)$	$C_2^b(b)$	$C_2^c(c)$	i	$\sigma_R(bc)$	$\sigma_R(ac)$	$\sigma_R(ab)$	n_l	$n_l(T)$	$n_l(T')$	$n_l(R')$	n_l	IR	Raman
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	6	0	2	1	3	非活性	活性
B_{1g}	1	1	1	−1	1	1	−1	−1	3	0	1	2	0	非活性	活性
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	3	0	1	2	0	非活性	活性
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	6	0	2	1	3	非活性	活性
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	3	0	1	2	0	非活性	非活性
B_{1u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	1	6	T_a	1	1	3	活性	非活性
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	6	T_b	1	1	3	活性	非活性
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	3	T_c	0	2	0	活性	非活性
U_R	12	0	0	0	0	0	0	12							
$\chi^T(R)$	36	0	0	0	0	0	0	12							
$U_R(s)$	4	0	0	0	0	0	0	4							
$\chi_s^T(R)$	9	1	1	1	3	−1	−1	3							
$U_R(s-\nu)$	4	0	0	0	0	0	0	4							
$\chi_{(s-\nu)}^T(R)$	12	0	0	0	0	0	0	−4							



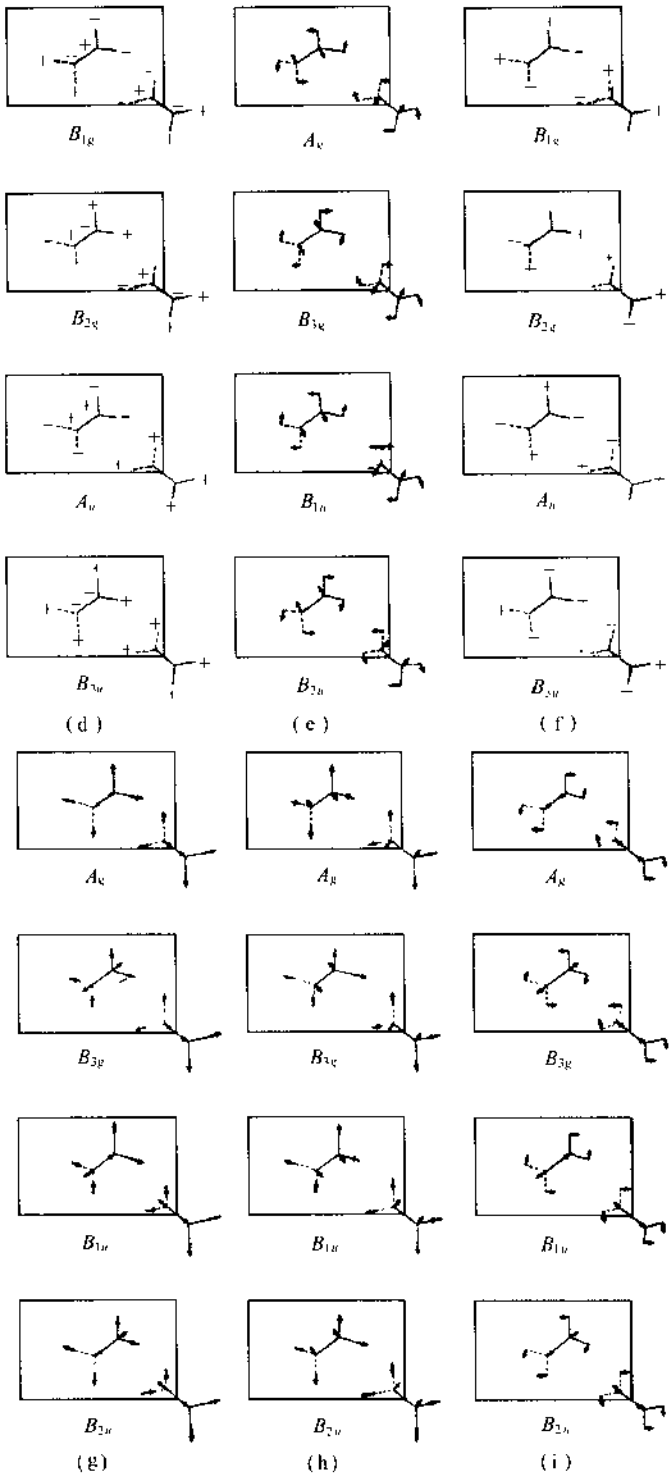


图 24.14　聚乙烯单胞的振动模式及对称类型

(a)骨架振动；(b)和(c)晶格振动；(d)$\omega_{(CH_2}$；(e)$\gamma_{(CH_2}$；(f)$t_{(CH_2}$；(g)$\nu^{as}_{CH_2}$；(h)$\nu^{s}_{(H_2}$；(i)$\delta_{(H_2}$

单胞中这些简正振动模式，即振动着的原子位移方向和大小是通过简正坐标计算绘出的，其中 ω_{CH_2} 是 CH_2 的非平面摇摆振动，γ_{CH_2} 是 CH_2 的平面摇摆振动，t_{CH_2} 是 CH_2 的扭转振动，δ_{CH_2} 为 CH_2 的剪式变角振动，$\nu^{s}_{CH_2}$ 和 $\nu^{as}_{CH_2}$ 分别为 CH_2 的对称和反对称伸缩振动. 除伸缩振动以外的其他自由分子的振动称为变角振动或弯曲振动. 在晶体中还有平动型振动和转动型振动，两者分别由自由分子的平动和转动在晶体中因分子间的较强相互作用而产生的.

作为本节的结束，可以把聚乙烯晶体振动光谱的理论分析结果、实验测量数据和谱带归属总结在表 24.7 中.

表 24.7　聚乙烯晶体振动光谱分析和频率/cm^{-1}

对称类型	实验值		计算值	归属	对称类型	实验值		计算值	归属
	IR	Raman				IR	Raman		
B_{1u}	2919	非活性	2919	$\nu^{as}_{CH_2}$	B_{3u}	1175	非活性	1175	ω_{CH_2}
B_{2u}	2919	非活性	2917	$\nu^{as}_{CH_2}$	A_g	非活性	1168	1164	γ_{CH_2}
B_{3g}	非活性	2883	2904	$\nu^{as}_{CH_2}$	B_{3g}	非活性	1168	1164	γ_{CH_2}
A_g	非活性	2883	2899	$\nu^{as}_{CH_2}$	A_g	非活性	1131	1127	骨架振动
B_{2u}	2851	非活性	2877	$\nu^{s}_{CH_2}$	B_{3g}	非活性	1137	1127	骨架振动
B_{1u}	2851	非活性	2874	$\nu^{s}_{CH_2}$	B_{3u}	1050	非活性	1059	t_{CH_2}
A_g	非活性	2848	2845	$\nu^{s}_{CH_2}$	A_u	非活性	非活性	1053	t_{CH_2}
B_{3g}	非活性	2848	2838	$\nu^{s}_{CH_2}$	B_{1g}	非活性	1061	1051	骨架振动
B_{1u}	1473	非活性	1489	δ_{CH_2}	B_{2g}	非活性	1061	1051	骨架振动
B_{2u}	1463	非活性	1479	δ_{CH_2}	B_{1u}	731	非活性	749	γ_{CH_2}
B_{3g}	非活性	1441	1455	δ_{CH_2}	B_{2u}	720	非活性	737	γ_{CH_2}
A_g	非活性	1418	1437	δ_{CH_2}	A_g	非活性	137	171	转动型晶格振动
B_{2g}	非活性	1370	1413	ω_{CH_2}	B_{3g}	非活性	108	138	转动型晶格振动
B_{1g}	非活性	1370	1408	ω_{CH_2}	B_{2u}	109	非活性	105	平动型晶格振动
B_{1g}	非活性	1295	1308	t_{CH_2}	B_{1u}	73	非活性	76	平动型晶格振动
B_{2g}	非活性	1295	1303	t_{CH_2}	A_u	非活性	非活性	59	平动型晶格振动
A_u	非活性	非活性	1184	ω_{CH_2}					

既然聚乙烯单胞中有两个—CH_2—CH_2—重复单元共 12 个原子，36 个自由度，除去沿 a，b，c，三轴的平动以外，还有 33 个振动自由度，应有 33 个简正振动，其中平动型晶格振动有三个，转动型晶格振动二个，骨架振动四个，$\nu^{as}_{CH_2}$，$\nu^{s}_{CH_2}$，t_{CH_2}，ω_{CH_2}，γ_{CH_2} 和 δ_{CH_2} 各四个，但有三个对称型为 A_u 的振动在 IR 和 Raman 中都无活性. 实验中所测得的一般长链烷烃在～720cm^{-1}附近观测到两条 IR 吸收带是 γ_{CH_2} 的分裂带，分别在 731 和 720cm^{-1}，这是由于聚乙烯结晶单胞中两条—CH_2—CH_2—相互作用而产生的，是其结晶的标志.

§24.2 振动光谱的实验方法

振动光谱的基本实验方法是红外与拉曼光谱技术.红外光谱是吸收光谱,而拉曼光谱是散射光谱.在前节已经讲过,利用量子学原理可以求出分子固有的振动能级.如图24.15所示为非线形三原子分子 SO_2 的能级图.

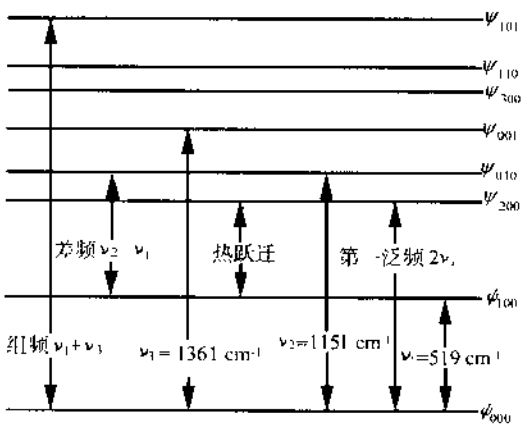


图24.15 SO_2 分子谱振子能级图

当某一简正振动在振动时有偶极矩的改变,那么在光照射时,光的电场与振动着的 SO_2 分子相互作用,使后者从基态能级跃迁到第一激发态能级,吸收了外光场的能量产生吸收带.由于这些吸收带通常出现在 $10-10000cm^{-1}$ 的红外光区,因而称为红外光谱.SO_2 分子属 C_{2V} 点群,按前述选律可知它的三个简正振动都能在红外光谱中出现,实验测出它们的频率是519,1151和1361cm^{-1},分别起源于 δ_{SO_2},$\nu^{s}_{SO_2}$ 和 $\nu^{as}_{SO_2}$,即吸收红外光后,分别由振动基态 Ψ_{000} 跃迁到变角振动的第一激发态 Ψ_{100},对称伸缩振动和反对称伸缩振动的第一激发态 Ψ_{010} 和 Ψ_{001},这三个振动称为基频,吸收带强度较大.若吸光后由 Ψ_{000} 跃迁到 Ψ_{200},产生频率约等于 $2\nu_1$ 的吸收带,被称为 ν_1 的第一泛频带.若吸收一个光子能使振动 δ_{SO_2} 和 $\nu^{as}_{SO_2}$ 同时处于振动激发态 Ψ_{101},则产生频率为 $\nu_1+\nu_3$ 的和频带.若处于第一激发态的 ν_1,在吸收光能后激活 ν_2 使它也处于第一激发态,则吸收光的频率为 $\nu_2-\nu_1$,此吸收带称为差频带.和频与差频带可通称为组频带.实验上我们观察到的 SO_2 红外光谱还有些弱吸收带,其频率分别在2305,1871和606cm^{-1},就是 $2\nu_2$,$\nu_1+\nu_3$ 和 $\nu_2-\nu_1$.另外,在加温的 SO_2 红外光谱中还可以发现另一类谱带.例如在较高温度的条件下 δ_{SO_2} 处于第一激发态的数目增多(分子可以吸收热能使振动激发),这类处于第一激发态的分子当然也可以吸收外界光能由 Ψ_{100} 跃迁到 Ψ_{200},这样产生的吸收带称为热带.既然热带的强度取决激发态的数目,而后者又随温度的升高而增多,因此可由热带强度的测量来估计分子所处的温度,这在空间科学中是很有意义的.

与红外吸收光谱不同,拉曼光谱是一种散射光谱.当频率为 ν_0 的光照射分子时,如图24.16所示.

从量子力学观点来看,分子获得光能 $h\nu_0$ 后可以跃迁到一个虚拟的能级上返回到基态,可产生频率仍为 ν_0 的Rayleigh散射光.但若返回到第一振动激发态 ν_1,则产生频率为 $\nu_0-\nu_{振}$ 的Stockes线,即拉曼线.$\nu_{振}$ 为振动频率.假如外来激发光 ν_0 使处于振动激发态 ν_1 的振子激发到另一虚拟能级后又返回到基态 ν_0,则会发射频率为 $\nu_0+\nu_{振}$ 的散射线,称为反Stockes线.而处于第一振动激发态的数目为基态的 $\exp\left(-\frac{h\nu_{振}}{KT}\right)$ 倍.因而反Stockes

线的强度要比 Stockes 线弱得多. 可以算出,频率为 1000cm^{-1}的第一激发态的能级数目在 300K 时仅为基态数目的 1%左右,而散射过程本身的量子效率低. 拉曼射线的光强一般为入射光强的 $10^{-6}\sim10^{-8}$. 因此,在常温时,很难观察到分子的热带.

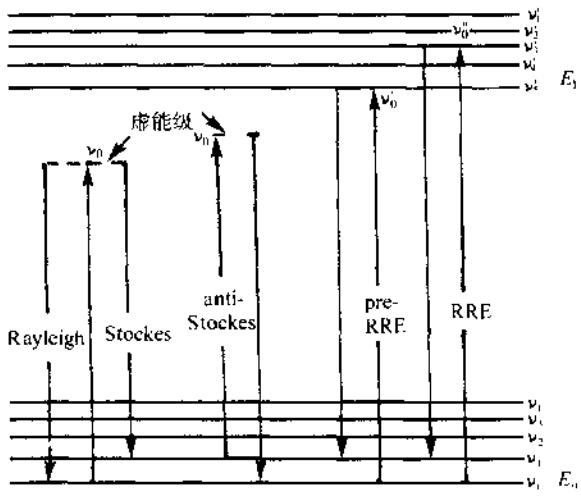


图 24.16 拉曼光谱原理图

如果入射光的能量接近或等于分子的某一电子运动的能级时,则某些拉曼线的强度迅速增强,强度可以提高 10^6 倍. 前者称为预共振拉曼效应,后者为共振拉曼效应. 在高能流密度强激光照射下,可以产生非线性拉曼光谱,因为 $P=\alpha E+\beta E^2+\gamma E^3+\cdots$. 通常照射的光强 E 不大,而 $\alpha\gg\beta\gg\gamma\cdots$,这表示式中的第二项及其以后的高次项可以忽略不计,但当光强很高时,第二、三项可能产生足够的贡献,像超拉曼效应、受激拉曼效应、逆拉曼效应和相干反斯托克斯拉曼光谱等,这些光谱在高分子研究中尚未得到实际应用,这里不予介绍.

§24.2.1 红外光谱仪及其基本实验技术

目前常用的红外光谱仪有两类:色散型和非色散型. 早期使用的是色散型仪器,第一台商品红外光谱仪是在第二次世界大战时期制造的,用 NaCl,KBr 等温度和湿度敏感的透红外光的材料做棱镜色散元件. 由于仪器对环境条件要求苛刻,逐渐由 20 世纪 60 年代开发出来的色散型光栅仪器所代替. 这种所谓第二代红外光谱仪不仅提高了光谱分辨率,拓宽了测量波段,同时也降低了对环境的要求,加上计算机技术的引进,操作与数据处理日趋简便. 20 世纪 70 年代,非色散型的傅里叶变换红外光谱仪被成功地开发,这种第三代红外光谱仪分辨率高,测量范围更广,而且波数精度高,速度快,灵敏度高. 目前,几乎把第二代红外光谱仪排挤出市场. 应该指出,20 世纪 70 年代还开发了一种所谓激光红外光谱仪,它的单色性好,灵敏度高,分辨率更高,而且可调激光的使用可以省去许多光学部件,可在某些特定波段使用.

两类光谱仪的方框图如图 24.17 所示.

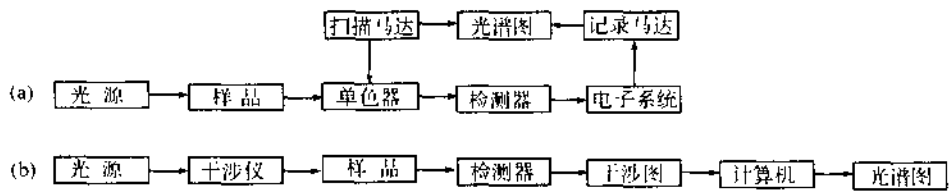


图 24.17 色散型红外与干涉型红外方框图

(a)色散型仪器; (b)干涉型仪器

可以看出，色散型红外光谱仪的待测样品直接置于光源后，易产生热效应，而干涉红外光谱仪的检测器得到的不是吸收光谱，而是干涉图，必须用计算机进行傅里叶变换中的数据处理后才能获得光谱.这种仪器没有分光系统，一次就可以取得全波段的光谱信息，具有高光通量、低噪声、测量速度快等特点.由于仪器用 He-Ne 激光进行校正，可得到 $0.01cm^{-1}$的高波数测量精度.一台仪器可以从 $5cm^{-1}$测到 $10000cm^{-1}$，甚至更高的波数，即从远红外到近红外全波段的光谱.

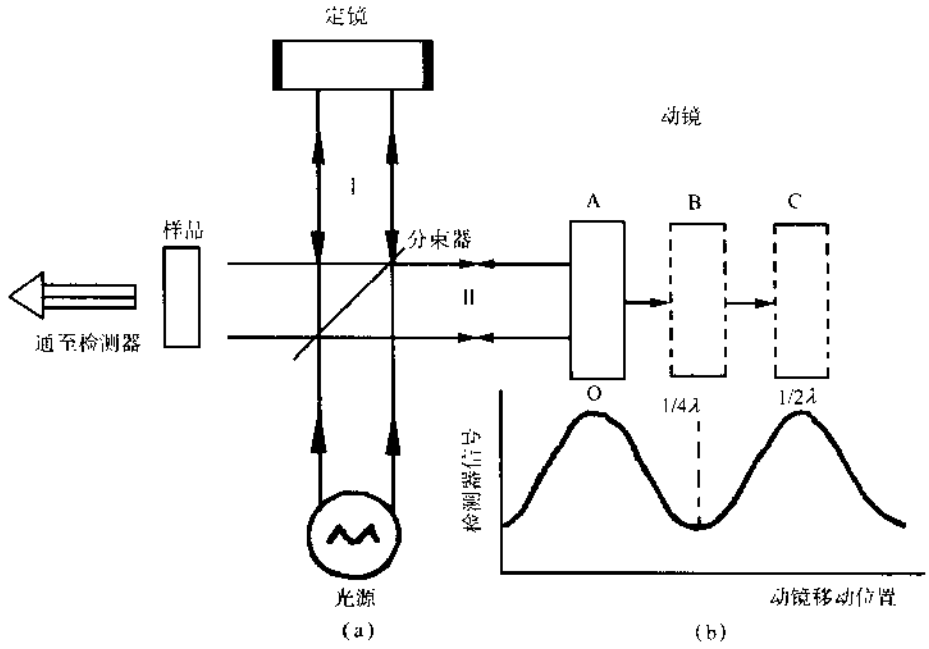


图 24.18　干涉计原理
(a)迈克耳逊干涉计；(b)干涉图

干涉图一般由迈克耳逊干涉仪产生，如图 24.18 所示，光束到分束器后，50%透过，到达定镜，再反射回至分束器，然后一部分光透过分束器回到光源，另一部分反射到样品，经样品分子吸收后到检测器，这是第一束光Ⅰ.而第二束光Ⅱ是光源的光到达分束后，另外 50% 反射到动镜的光，它经动镜反射回分束器后，同第Ⅰ束光一样，一部分反射回光源，另一部分透过分束器经样品到达检测器.若动镜与定镜的距离相等，则两束光到达检测器的光程一样，相位相同，因而产生相长干涉，亮度最强.但当动镜移动时，若移动 1/4λ(λ 为光波的波长)，则光束Ⅰ和Ⅱ到达检测器时具有 λ/2 的光程差，从而产生相消干涉，亮度最小.若动镜移动 λ/2，则光束Ⅰ和Ⅱ相差一个 λ，再产生相长干涉，亮度再加强，这样在动镜的连续移动中，形成了如图 24.18 所示的干涉图.若动镜移动的速度为 v，则干涉图变化的频率

$$f=\frac{v}{\lambda/2}=\frac{2v}{\lambda}=2v\nu \tag{24.76}$$

式中，ν 为波数.此式表明，干涉仪把高频红外光(光速/波长约 10^{14}Hz)通过动镜调制成 $2v\nu$ 约 10^{2}Hz 的音频，检测器上感受到的是音频信号，这就是傅立叶红外光谱仪抗杂质光干扰的基础.在理想情况下，具有光程差为 x 的光射到检测器上的光强为

$$I'(x) = 2RTI(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu x) \tag{24.77}$$

式中，R 和 T 分别为分束器的反射率和透光率，$I(\nu)$为光源强度. 从实际测量上来看，上式只有交流分量 $2RTI(\nu)\cos 2\pi\nu x$ 有意义，考虑到检测器的频率响应和放大器的频率特性，需要加一个修正因子 $H(\nu)$. 若 $B(\nu)=2RTI(\nu)H(\nu)$为修正后的光源强度，则干涉光强 $I(x)=B(\nu)\cos 2\pi\nu x$，这样对一个连续波长的实际光源，干涉强度

$$I(x) = \int_{\infty}^{\infty} B(\nu)\cos 2\pi\nu x \, d\nu \tag{24.78}$$

对此式进行傅立叶变换，就可得到所需的红外光谱 $B(\nu)$，考虑到 $I(x)$为偶函数，只需对 $I(x)$半边进行傅立叶变换，这样，实测的红外光谱

$$B(\nu) = \int_{0}^{\infty} I(x)\cos 2\pi\nu x \, dx \tag{24.79}$$

傅立叶变换须处理大量数据，频率愈高，数据量愈大. 这只能由计算机来完成. 早期干涉仪配备了专用计算机，现多用通用机. 在傅立叶变换光谱 FTIR 中，计算机还可以完成坐标变换，即吸光度与百分透光率间的变换、基线校正、平滑和曲线拟合，图谱的放大和缩小，对吸收带进行微分处理，做差谱，图库检索，结构推定，用峰值或面积强度进行组分定量，快扫描和动态光谱的数据处理，仪器故障自检程序，与其他仪器联机检测，通讯等多种任务，功能很多，给红外光谱的应用带来了很多方便，成为 FTIR 仪最重要的组件之一.

红外光源是干涉光谱仪的重要组件，要求有效红外辐射功率高，覆盖光区波段广，增高红外光的利用率，用高精度反射镜提高输出红外光的质量，图 24.19 列出了常用红外光源及其使用范围. 卤钨灯能量高、寿命长、稳定性好，是很好的近红外光源. 金属丝光源功率小，但金属陶瓷光源功率却大. 而且不像大功率硅碳棒红外光源那样需要水冷，只用风冷即可. 这些光源适于中红外，后三种光源也可用于波数达 $50cm^{-1}$的远红外区. 但远红外的低波数区通常用高功率水冷高压汞灯.

光谱仪的检测器尽可能有较大的检测光谱范围，短的响应时间，高的灵敏度和小的最小可检测功率. FTIR 仪常用的检测器有热电型、光导电型、半导体 P-N 结型和电阻量热型多类，它们的灵敏度和使用范围都不相同. 最常用的是热电型和光导电型，前者波长响应曲线平坦，可在室温下使用，价格便宜，但响应速度慢，灵敏度较低，调制频率高时信号减弱. 后者灵敏度一般比前者高一个数量级以上，而且响应快，适于高速测量，但须在液氮冷却下工作，而且在低波数区的测量范围小. 前者以 TGS(硫酸三苷肽晶体)为代表，后者以 MCT(碲镉汞检测器)为代表，各类检测器的使用波段见图 24.19.

分束器也是迈克耳逊干涉计的重要部件，要求其透光率和反射率均为 50%，分为两类：一为自支撑电介质分束器，多用于远红外区. 金属网分束器，固体分束器和软质聚酯膜 Mylar 薄膜都属此一类型. 但要注意，Mylar 薄膜易受气流振动影响形成较大噪声，测量时尽量降低吹扫气量，并采用上百次累加扫描. 近年制成了覆盖 $650\sim20cm^{-1}$的分束器可以克服此困难. 金属网型分束器与此类似. 另一类是覆盖在基底上的电介质分束器，因为随着波长的减小，干涉膜要求更薄，远红外区的膜厚要小于 $1\mu m$，这样只能把分束器材料镀在红外透光材料 KBr、CaF_2、CsI 等上. 分束器材料常用的有 Ge 和 Fe_2O_3，图 24.19 总结了各类分束器使用的范围.

典型的 FTIR 光谱仪的结构和功能示意图见图 24.18. 动镜在空气轴承上平稳移动，

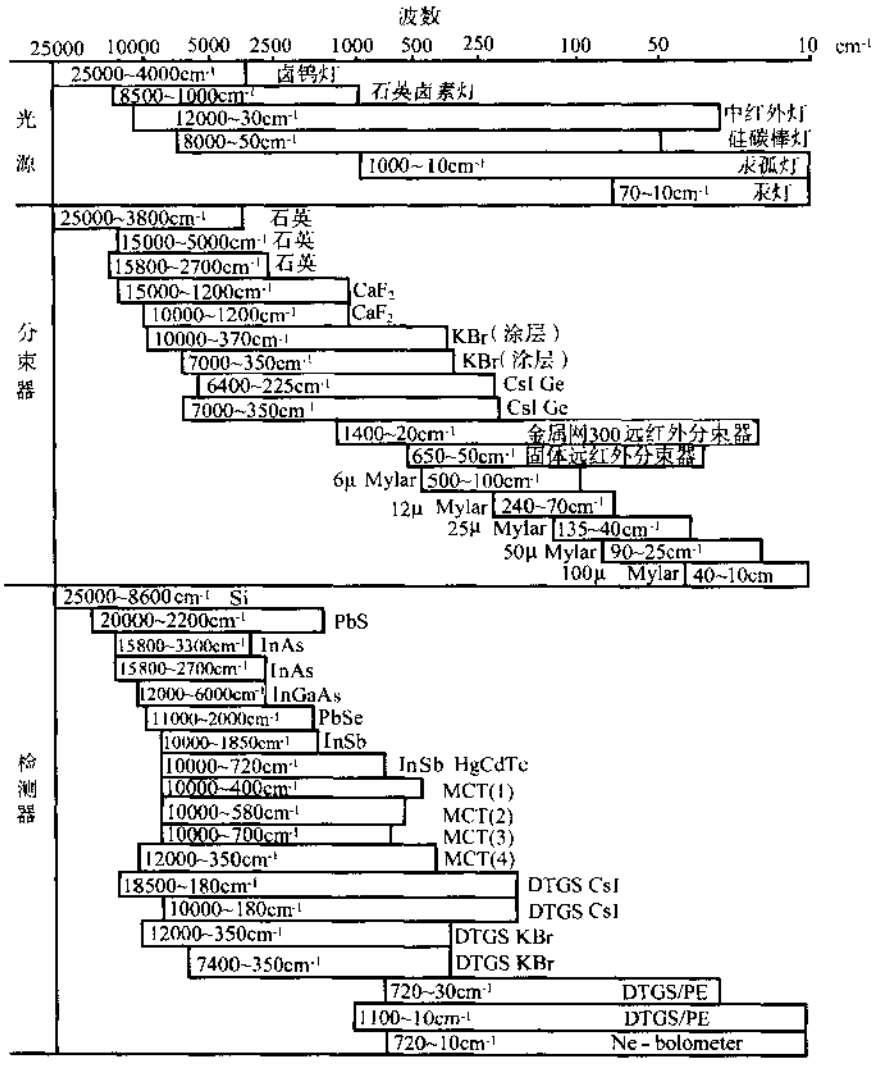


图 24.19 FTIR 光源分束器、检测器的种类和覆盖波段范围

要求动镜的倾角小于 $\Delta\tilde{\nu}/4D\tilde{\nu}_{max}$，分辨率越高，$\Delta\tilde{\nu}$ 越小，测量波段的高波数 $\tilde{\nu}_{max}$ 愈大和光斑直径愈大，都促使 $\Delta\tilde{\nu}/4D\tilde{\nu}_{max}$ 变小，要求动镜的倾角变小. 因此，干涉仪最先成功的是制造远红外干涉仪，它对倾角的要求比近红外宽松得多，例如，若远红外最高测量波数为 $200cm^{-1}$，近红外最高测量波数为 $20000cm^{-1}$，若分辨率与光斑直径相同，那么远红外仪器的动镜移动时最小偏角比近红外可以大 100 倍，即动镜的平行程要求远红外远远小于近红外.

尽管红外光谱的测量不受状态的限制，但要获得一张好的光谱图，适宜的样品制备技术是需要的. 聚合物多为固体和液体，对黏度不大的液体，可直接夹于透红外的盐板，一般置于 KBr，CsI 或聚乙烯片间夹紧成为极薄的液膜后进行测量. 若黏度太大，可加热压薄，或溶于挥发性溶剂中，再把溶液滴到盐板上蒸干溶剂形成薄膜. 至于固态聚合物，如果能磨细到 $<2\mu m$，则可以直接与 KBr 或高密度聚乙烯混合压片，为了易于粉碎，可加液氮，使

聚合物达到或超过玻璃化温度.必须注意粒径太大会出现散光背景,特别在高波数区,而且会造成吸收峰变形.当然,如果能被适当的溶剂溶解,则可用前述溶液铸膜,亦可与液体石蜡混磨至糊状涂到盐板上进行测量.此外,如果聚合物耐热性好,可使用热压成膜.至于热固性不溶不熔又难于磨碎的聚合物或其制品,可用热分解法,收集不同温度下的热裂解产物进行光谱测量,也可以把样品直接贴到高折射率材料如 Ge,KRS-5 等晶体上进行全反射测量.

§24.2.2 拉曼光谱仪与拉曼测量基本实验技术

1923 年,Smekal 曾从理论分析预言可能存在非弹性散射光,并指出这是被照射样品分子振动的特征,此预言为印度科学家拉曼 Raman 在 1928 年实验所证实.但以蒸汽放电灯为激发光,照相底板为检测器和棱镜为单色器的摄谱仪作为非破坏化学分析法来研究分子结构只是在红外光谱商品仪器出现前非常热门.1932 年,第一张聚合物拉曼光谱——聚乙烯拉曼光谱艰难地得到了.拉曼光谱获得广泛应用是在 20 世纪 60 年代激光诞生后.由于激光单色性好、强度高和可供选择的激光波长多并可连续调谐激发光波长,再加上全息光栅的应用和双联或三联单色器的开发,使杂散光背景降低了 5～8 个数量级,可以检测几个波数处的 Raman 信号,分辨率也提高很多,还产生许多非线性强光效应,开拓了拉曼光谱的应用范围.然而荧光杂质或样品分子本身的荧光限制了拉曼光谱的应用,为此 Chase 和 Hirschfeld 于 1986 年开发出近红外傅里叶变换拉曼光谱技术.20 世纪 80 年代末出现了作为 FTIR 附件的 FT-Raman,20 世纪 90 年代推出商品傅里叶拉曼光谱仪.

既然散射光与频率的四次方成正比,再考虑共振拉曼光谱技术的需要,目前以各种短波长激发光为光源的色散型仪器和以长波激发的 FT-Raman 光谱仪器并用.图 24.20 是普通激光拉曼与傅里叶变换拉曼光谱仪的方框图.普通色散型激光拉曼常用的激光光源是 Ar^+ 激光器和 He-Ne 激光器.前者有两条强激发线,其中 488nm 波长的功率可达 1W,而 514.5nm 线可达 1.2W.有些仪器还配备 Kr^+ 激光器,其可用激发线的波长有 530、568、647 和 752nm,它们的单线输出功率分别为 0.2、0.2、0.5 和 1W.而 He-Ne 激光器可发射 632.8nm 的红光.为了实现共振拉曼,可以配备波长连续改变的杂料激光器.通常,激光器除了产生所需的激发光外,还有强度较小、但与拉曼线强度相当或更强的等离子体线,这时可用前置单色器进行分光处理,后者也可以用来选择所需波长激发光.

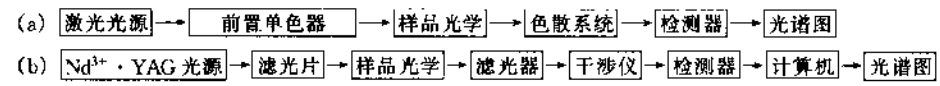


图 24.20 普通激光拉曼光谱仪和傅立叶变换拉曼光谱仪方框图
(a)色散型拉曼仪;(b)干涉型拉曼仪

样品光学是拉曼光谱仪的重要组成部分,通常有图 24.21 所示的三种方式,而最常用的是 90°收集光学,其次是 180°方式.在共振拉曼散射实验中,此方式能减少样品的自吸收.

色散系统目前常用的双联单色器和三联单色器,后者对杂散光的屏蔽程度远远优于

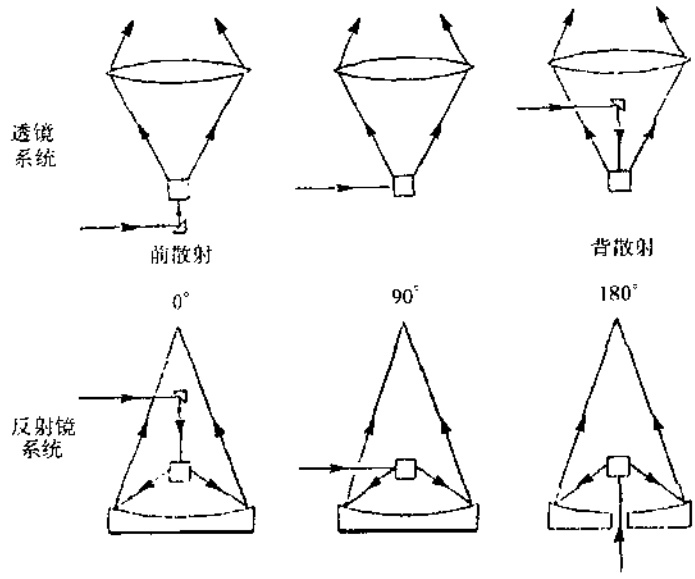


图 24.21 激光拉曼光谱仪的样品光学示意图

前者，而全息光栅的使用亦能使杂散光降低，这样，有利于低波数拉曼线的测量.

至于检测器，通常配备了红敏或蓝敏两种光电倍增管，对于多道拉曼仪则使用二极管阵列，近年来多用电荷耦合器件 CCD.

在 FT-Raman 光谱仪中，光源功率为 2W 以上的 Nd^{3+} YAG 激光器，其发射的 1064nm 近红外激光在相当程度上避免了普通激光拉曼因荧光干扰和热效应导致的测量失败，从而扩大了拉曼光谱的应用范围，尽管这会使谱线强度损失.此外，在激光进入干涉仪前，必须用滤光系统使瑞利线降低 3～7 个数量级.早期使用的介电滤光片可使测量的低波数端达 $100cm^{-1}$，现使用 Notch 滤光片，测量范围为 $3600～50cm^{-1}$.若使用掺 In 的 Cd-Te 半导体带隙滤光系统，对波长为 843.2nm 的激发光，测量底限可小到 $30cm^{-1}$.当然，检测器应改为 Ge，InGaAs 等近红外光敏半导体器件.

普通色散型拉曼光谱仪由狭缝来屏弃瑞利线，而 FT-Raman 光谱仪要由高效特殊的滤光系统来完成，前者有复杂的光学机械系统，而后者必须用计算机对数据进行处理.前者激发光波长短，散射效率高，但容易引起光化反应和出现荧光干扰；后者散射效率低，却减少了荧光与光分解带来的麻烦，同时还克服了光栅分光波数准确度和重现性都差而不能做差谱、色散型仪器的扫描测量费时和信噪比低等缺陷.不过，应该指出，对 1060nm 激发光的近红外 FT-Raman 来讲，还存在水和过渡元素的自吸收以及温度超过 150°背景发射大于拉曼线使信噪比降低等问题.此外，对产生共振拉曼效应也不利.因而目前两类光谱仪不像红外光谱仪那样，可以互存，相互补充.

§24.2.3 光声光谱技术

光声光谱 PAS 是解决红外光区不透明样品的红外光谱测定的重要方法，PAS 检测的依据是光声效应. 1880 年，Bell 发现，当太阳光连续照射密闭容器中的样品时，容器内部会产生声波，但这种光声效应的强度小，直到 1971 年用高强度的激光与高灵敏度的微音器联合使用，才在大气中低浓度污染物质的检测中获得成功和应用，由于 FTIR 具有光通量大和多道的优点，再加上中红外区的调制频率在音频范围内，非常适于微音器检测，因此随着 FTIR 光谱仪的出现，傅里叶变换红外光声光谱 FTIR-PAS 就很快被建立起来，与普通 FTIR 不同，在 FTIR-PAS 中用光声检测器代替 FTIR 光谱仪中的热电或光电型检测器与样品池，并置于原样品放置地方，可测量的光谱范围取决于 FTIR 光谱仪和光声检测器的光谱范围以及干涉仪动镜移动的速度，通常在 4000～400cm^{-1}内.

光声检测器的核心部分是光声池，图 24.22 是光声信号产生的示意图. 固态高分子样品可直接置于池中，池内封闭有气体(最好是氦气). 由迈克耳逊干涉仪出来的调制红外光通过声光池的 KBr 窗后被池内的样品所吸收，使吸光的分子处于某些振动的激发态. 当这些激发态以非辐射的方式失活返回激态时，其所放出的能量会转变为分子的动能，使温度发生变化，并以热波的形式向贴着的气体进行扩散. 在周围的气体中产生纵波，可用麦克风把此信号检出. 显然光声信号的强弱取决振动的性质(吸收系数 β). 红外辐射透过样品的深度，样品的反射率 R 和样品的热扩散系数 α_s，而决定仪器灵敏度的光谱响应则依赖光源的辐射本领、光学系统准直情况、分光器的光谱特性、光声检测器的光谱响应和干涉仪动镜的移动速度. 虽然光声光谱法测定气体样品的灵敏度比透射法高约 2 个数量级，但对固态样品，其灵敏度却比透射法测量低 1～2 个数量级. 不过，对于吸收强度大的样品，光声光谱的质量仍优于通常的透射法.

为了提高光声信号强度，应使光照面积增大，因此，如果能粉碎的话，样品粒子愈细愈好，当然，样品量越多越好，最好能充满样品池，充氦就可使灵敏度提高 1～2 倍. 对干涉仪来讲，增加光源能量，调整好仪器和光声池的状态使光通量增加都能增强光信号. 减慢动镜运动速度，使热扩散长度增加，检测深度变大，光声信号亦会增强.

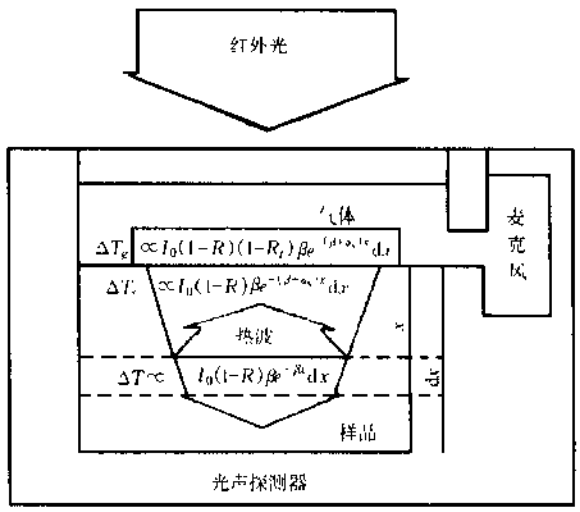


图 24.22 一维光声信号产生的示意图
(示出了样品和紧接的气体中热波源的温度变化)

与通常透射光谱相比，光声光谱更适于那些难于制样的坚硬样品、制样过程中容易产生变化的样品、吸收光能强和散射光多的样品以及不允许破坏的样品. 因此，像充填碳黑的轮胎橡胶，使用普通的透射法或衰减全反射 ATR 法测量都很困难，但获得 PAS 却很容易. 众所周知，导电聚合物在研磨时往往会改变形态，而且随着掺杂程度的增加，吸光增强变得

不透明，但仍然能使 PAS 得到较好的光谱. 另外，由于检测深度可由调制频率来控制，通常可测量 1 微米到几百微米之间，扩大了 ATR 的深度测量范围. 后者的测量深度范围从百分之几微米到几微米. 这样有利于复合层形聚合物材料断面的轮廓或界面相的结构与组成分析.

值得指出的是：PAS 信号强度与调制频率 $f=2\nu$ 成反比，因为样品的热扩散长度 μ_s 与 f 有关

$$\mu_s=(2K/\rho Cf)^{\frac{1}{2}} \tag{24.80}$$

式中，K 是热导率(cal/cm·s·℃)，ρ 是样品密度(g/cm^3)，C 是比热(cal/g·℃). 因此 PAS 信号随吸收带的波数 ν 增大而减弱. 这类普通连续扫描干涉仪 CS FTIR 还有一个缺陷，就是提取 PA 信号相位困难，这会妨碍 CS FTIR-PAS 用于不均匀物质的深度轮廓分析，克服这些问题的方法是步进扫描代替恒速扫描，步进扫描傅里叶变换红外 S^2 FTIR 可以得到 PAS 的相位谱，以实现多层高聚物材料的定性与定量轮廓分析[10].

图 24.32 是汽车某零件的红外光谱，(a)是 PAS 图，(b)是 KBr 压透射法红外光谱. 显然在这种特定的条件下，PAS 红外光谱的比常规红外光谱要好，实际上这是尼龙-66[11]. 在聚合物的分析中，例如对固化高聚物的研究，常规红外光谱测定时要把样品夹在两片盐极之间. 有时盐极可能会影响高分子化学反应，而且所得到的信息是整个聚合物在光路中的平均值，不能反映聚合物。表面的真实固化情况. 即使利用用于测量表面的 ATR 法，也避免不了 ATR 附件晶面与样品的接触，而这里的 PAS 法不会给样品带来任何反应，因而是表征表面化学组成和结构的最好方法之一.

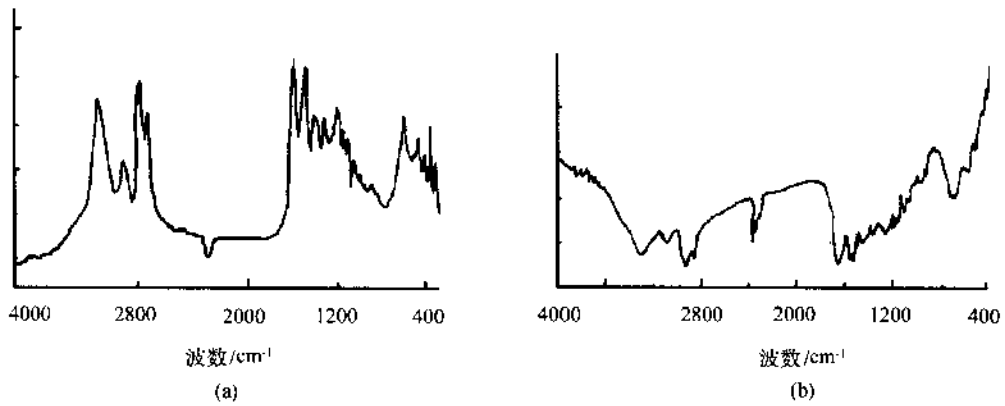


图 24.23 汽车零件的红外光谱
(a)光声光谱；(b)普通红外光谱

§ 24.2.4 反射光谱技术

红外反射光谱有四种：镜面反射光谱，外反射光谱，内反射光谱和漫反射光谱. 考虑到在镜面反射光谱中，在通常的吸收峰附近出现反射峰，尽管这些反射峰也反映了分子的结构；在混合物的反射光谱中，某组分的特征反射峰的强度也会随着该组分的含量增加而加

强，但对高聚物来讲，反射谱的灵敏度远远低于透射谱，因此这里不予介绍.

外反射光谱又称反射吸收光谱 PAS(reflection absorption spectroscopy)，如图 24.24 所示.

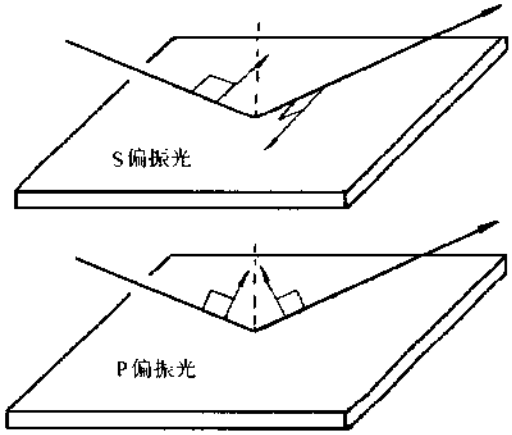


图 24.24　偏振光在散射面上的相位变化

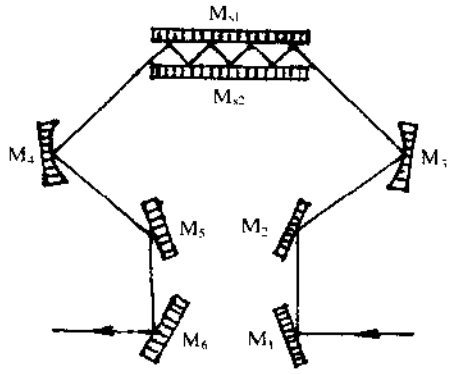


图 24.25　多次反射吸收装置示意图

电矢与入射面垂直的 S 偏振光射至反射面反射出来的光与照射在反射面的入射光，二者位相差接近 180°，而且随入射角的改变面改变，因此入射光与反射光在反射表面产生相消干涉，所产生的电场强度接近为零，相反，电矢与入射平面平行的 P 偏振光射到反射面后反射出来的反射光，其位相随入射角的变化而变化，在接近 90°的所谓掠角入射的条件下，相位变化使入射光与反射光的电场在表面上产生相长干涉，电场振幅的增加约 1 倍. 因而反射光的强度约为入射光强度的 4 倍. 计算表明[12]：入射角为 88°时，金属反射表面的电场强度达到最大值，但由于实验中的困难，入射角通常选在 80～85°间. 当然反射率高的金属会增加 PAS 的灵敏度，面采用多次反射吸收法将可进一步提高测量的灵敏度. 如图 24.25 所示.

将聚合物材料附于反射镜 M_{s1} 和 M_{s2} 上，M_{s1} 和 M_{s2} 相平行，相距约 2～3nm，红外辐射通过反射镜 M_1，M_2 和 M_3 以掠角入射的方式射到黏附有样品的 M_{s1}，经过反射吸收后也以掠角入射的方式反射到同样粘有样品的 M_{s2}，又经过反射吸收后，第二次由 M_{s2} 反射到 M_{s1}，如此反复多次. 最后经反射镜 M_4，M_5 和 M_6 返回到原光路. 在 RAS 测量中，光程 L 比样品厚度 d 大. 实际上，若入射角为 α，则 $L=2d/\cos\alpha$，当 $\alpha=85°$ 时，红外光经过样品的光程可达样品厚度的 23 倍. 因此，与常规透射法相比，检测灵敏度提高较大，适合于超薄高分子薄膜的分析测试. 另一方面，因为 P 偏振光产生的增强电场的电矢垂直于反射面，因此，分子中基团振动在垂直方向有跃迁矩才能产生红外吸收，而在传统的透射测量中，入射光的电矢平行于样品表面，这样综合两类光谱的数据就可以提供样品中各基团的三维取向信息. 图 24.26(a)是乙酸纤维 1nm 厚的薄膜的反射吸收光谱. 为了提高信噪比和抗环境的干扰能力，改善灵敏度，可在光路中加入 ZnSe 类红外光弹调制器用来调制入射光的偏振状态，建立所谓调制反射吸收光谱 PMRAS(polarzation modulation reflection absorption spectroscopy). 从图 24.26 可以看出，PMRAS 比 RAS 的红外光谱好得多.

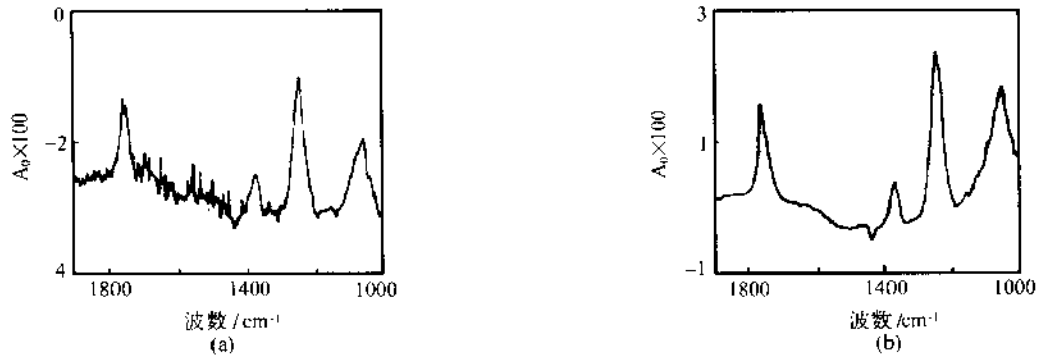


图 24.26　乙酸纤维膜的红外光谱

(a)RA 谱；(b)PMRA 谱

内反射光谱又称衰减全反射光谱 ATR(attenuated total reflection spectroscopy)，众所周知，当红外光束 I_0 按图 24.27 所示沿波矢 $\boldsymbol{K}_0$ 方向由折光指数为 n_1 的介质射至折光指数为 n_2 的介质时，在界面 xy 平面上产生沿波矢 $\boldsymbol{K}_r$ 及 $\boldsymbol{K}_t$ 方向的反射光和折射光 I_r 和 I_t. 若 i_1 和 i_2 分别为入射角和折射角，那么由折射定律 $\sin i_1/\sin i_2 = n_2/n_1$ 得 $i_2 = 90°$ 时，$\sin i_c = n_2/n_1$，此时的入射角称为临界角 i_c. 当入射角超过 i_c 时，I_t 不存在，只有 I_r，这就是所谓全反射，这时在 xy 界面的电场强度分别为：

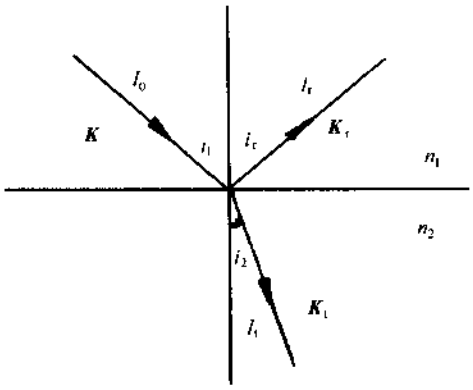


图 24.27　光在界面上的反射和折射

$$\begin{cases}\tilde{E}_0 = E_0\exp[-i(\omega t - K_{ox}\cdot X - K_{oy}\cdot Y)] \\ \tilde{E}_r = E_r\exp[-i(\omega t - K_{rx}\cdot X - K_{ry}\cdot Y)] \\ \tilde{E}_t = E_t\exp[-i(\omega t - K_{tx}\cdot X - K_{ty}\cdot Y)]\end{cases} \tag{24.81}$$

式中，E_0，E_r 和 E_t 分别是入射波、反射波和折射波的电场初始位相振幅，ω 是圆频率，可以推出

$$\tilde{E}_t = E_0 e^{-kz} e^{i(\omega t - K_{tr}\cdot X)} \tag{24.82}$$

式中，$K = K_0[\sin^2 i_1 - (n_2/n_1)^2]^{\frac{1}{2}}$. 上式表明，在全反射条件下，入射光会透入介质 2，其电场振幅随 z 的增加按指数衰减. 若定义 E_t 减弱到 $E_t e^{-1}$ 的 z 为透射有效深度 d，则

$$d = \frac{1}{K} = \frac{\lambda_0}{2\pi[\sin^2 i_1 - (n_2/n_1)^{\frac{1}{2}}]} \tag{24.83}$$

这种透射光会随反射光一道返回介质 1，并在带回介质 2 经过时部分光被吸收的信息. 当然并非所有的光都能透射到厚度 d 处，大约有 87% 的光未进入 d 就被反射回去了，虽然穿透介质时产生的吸收与直接透过介质时产生的吸收是一样的. 因此 ATR 谱具有与普通的透射吸收光谱相同的性质. 不过从式(24.83)可以看出，在高波数的短波区，由于 λ_0

减少，光的穿透深度 d 变小，吸收当然会随着减弱，这说明 ATR 谱的灵敏度与吸收带所在的位置有关. 其次，d 与入射角 i_1 有关，i_1 愈小，d 愈大. 另外全反射介质材料的折光指数 n_1 和样品的折光指数 n_2 也影响 d 的大小，n_1 与 n_2 都是波长的函数，特别是 n_2，在吸光带近旁会发生剧烈变化. 为了保证产生全反射，一般用较大的 n_2、单晶锗或 KRS-5 晶体就是这类材料，而为了改善 S/N，同样可使用多次全反射，同时改变入射角. 表 24.8 给出了不同 ATR 晶体在不同入射角测量时测得的聚乙烯薄膜在 1700cm^{-1}处的透射深度.

可以看出，入射角愈小，透射深度愈大，而 ATR 晶体材料的折光指数愈大，透射深度愈小，实验上，依赖入射角的改变来调节吸收带强度. 另外，若在 ATR 晶体表面喷涂一层银膜或金膜，可显著提高测量灵敏度. 图 24.28 是用锗单晶 ATR 材料在测量聚二甲基硅烷 PDMS/聚对苯二甲酸乙二酯 PET 复合膜的 ATR 差谱，比较在 Ge 单晶表面喷涂了一层厚约 6mm 的银膜和未镀银膜测定的结果，可以看出反射面镀银能显著提高测量灵敏度[13].

表 24.8　透射深度 μm 与入射角

材料	入射角/°		
	30	45	60
Ge	0.71	0.39	0.30
KRS-5		1.18	0.65

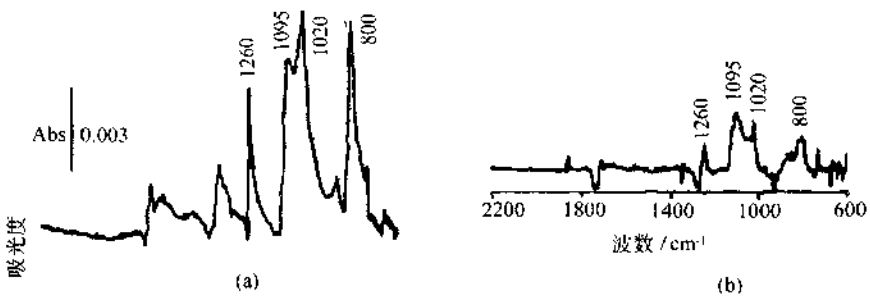


图 24.28　用 Ge 内反射晶体测量的 PDMS/PET 复合膜的 ATR 光谱
相减得到的 PDMS 表面涂层的光谱
(a)用镀 Ag 的 Ge 内反射晶体测量；(b)用未镀 Ag 的 Ge 内反射晶体测量

漫反射光谱 DRS(diffuse reflectance spectroscopy)技术最早是为测量染料和颜料而在 UV-visible 区发展起来的，因为这个区域的光源强度高，检测器灵敏度也高，容易实现对强度较弱的 DRS 测量，FTIR 出现以后，才使 DRS 技术扩大到红外区. 大家知道，光照到样品表面，部分光在样品表面产生镜面反射，部分光可进入样品内部与样品分子相互作用，一部分光被分子所吸收，余下的会透过样品达到其他样品颗粒表面和内部，再发生反射、折射和吸收. 这样重复下去，最后以漫反射光的形式射出整个样品外部，被收集经检测器探测面获得 DRS，如图 24.29 所示.

在 dx 薄层上，强度为 i 的光沿 x 负方向入射，强度为 j 的光沿 x 正方向散射，在此薄层中 i 的变化为

$$-\mathrm{d}i = -K\cdot i\cdot 2\mathrm{d}x - S\cdot i\cdot 2\mathrm{d}x + S\cdot j\cdot 2\mathrm{d}x$$

$$-\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}x} = -2(K+S)i + 2Sj \tag{24.84}$$

式中，K 为样品的吸收系数，S 为其散射系数，同时对散射光 j 而言，有

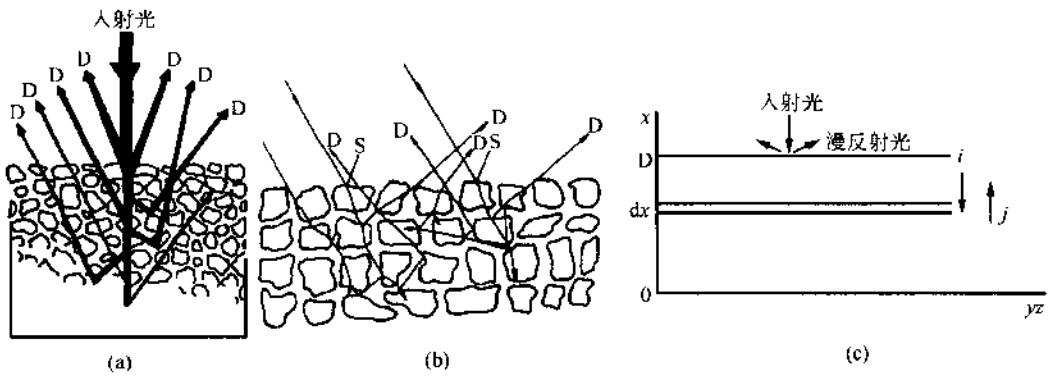


图 24.29　漫反射示意图

$$-\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}x}=-2(K+S)j+2Si \tag{24.85}$$

令漫反射率 $R=j/i$，则 $\mathrm{d}R/S\mathrm{d}x=R^2(1+K/S)R+1$，由此可解出

$$R'_\infty=1+K/S-[(K/S)^2+2(K/S)]^{\frac{1}{2}} \tag{24.86}$$

式中，R'_∞为样品厚∞时的绝对漫反射率，是 K/S 的函数，而与 K 或 S 无关. 为简化测试方法，减少规则反射对测定的影响，消除仪器的光谱特性，可取 $R'_\infty\approx1$ 的 $BaSO_4$ 为参比，从而求出相对漫反射率

$$R_\infty=R'_\infty(\text{样品})/R'_\infty(\text{参比})\approx1+K/S-[(K/S)^2+2(K/S)]^{\frac{1}{2}} \tag{24.87}$$

R_∞与样品中组分的浓度不成线性关系，现定义漫反射吸收光度 A 为

$$A=\lg(1/R_\infty)=-\lg\{1+K/S-[(K/S)^2+2(K/S)]^{\frac{1}{2}}\} \tag{24.88}$$

此式虽非直线关系，但在一定范围内可用直线拟合，使

$$A=a+b'(K/S) \tag{24.89}$$

对单组分来讲，如 $BaSO_4$ 背景中均匀分散了某聚合物样品，当样品浓度 c 不高时，$K=\varepsilon c$，ε 为摩尔吸光系数，因此，若 S 保持不变，可把式(24.89)中与 S 及 ε 有关的常数都合并到常数 b 中，那么 $A=a+bc$，于是漫反射吸光度与样品浓度线性有关，而由式(24.87)可解出

$$K/S=(1-R_\infty)^2/2R_\infty=F(R_\infty) \tag{24.90}$$

$F(R_\infty)$就是 Kubelka-Munk 函数. 显然，若 S 一定，则 $F(R_\infty)=$常数$\cdot\varepsilon c$，即 $F(R_\infty)$与浓度 c 成正比. S 当然与样品粒径有关，粒径一定时才是常数，在进行定量测量时应予以考虑. 此外，在高浓度区，线性关系失败，这是要用 KBr 将样品稀释.

漫反射光谱可应用于不需对样品进行处理的粉末状或纤维状等不规则样品的光谱分析，也适于混浊状的液态样的分析，特别是对那些常规分析不适宜测量的样品，如具有深颜色的导电高分子氯化聚吡咯进行透射光谱测量，样品膜要很薄. 由于光的散射，难以获得高质量的光谱，若采用 DRS 技术，就可测得一个较好的光谱[14]. 新近 Bistac 等在研究钢/聚合物/钢组件界面相互作用时，由 DRS 证实，用机械分开组件，断裂的是用马来酸酐接枝的乙烯-乙酸乙烯共聚物，而非共聚物与钢表面间的界面，由于吸附在钢或聚合物表

面的水可使马来酸酐水解成二酸，后者与金属作用形成羧酸盐，这在断裂处的 DRS 中发现羧酸盐的特征吸收所证实[15].

§24.2.5 偏振光谱技术

红外光经偏振器后可以产生电矢方向一定的线偏振光，当光的电矢方向与某振动的跃迁矩平行时，吸收带强度最大，反之，若两者互相垂直，则吸收强度为零，因为吸收强度正比于 $\boldsymbol{M}$ 与 $\boldsymbol{E}$ 点积的平方.这里，$\boldsymbol{M}$ 是跃迁矩，$\boldsymbol{E}$ 是光的电矢.对于单向拉伸取向的线形高聚物，分子链沿拉伸方向取向.若 $A_{/\!/}$ 为某振动在入射偏振光电矢平行拉伸方向的吸光度，$A_{\perp}$ 是垂直方向的吸光度，则定义吸收带的一个新参数，所谓二色比 $R=A_{/\!/}/A_{\perp}$，而 $R<1$ 的称为垂直带，$R>1$ 的叫平行带.

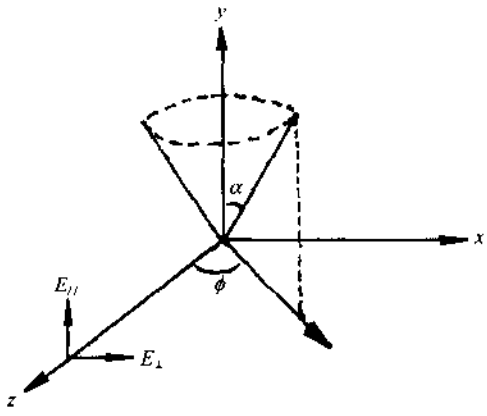


图 24.30 完全单取向聚合物中跃迁分布

当所有高分子链都沿拉伸方向取向排列，而振动吸收带的跃迁与链轴的夹角为 α，且沿分子轴成锥形分布，则该吸收带的二色比 $R_0=2\cos^2\alpha$.

如图 24.30 所示，平面偏振光沿 z 轴照射样品，其电矢方向分别平行于 y 轴($E_{/\!/}$)和 x 轴($E_{\perp}$)，而 y 轴为拉伸方向，亦即分子链轴方向.既然吸收带强度$\propto(\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{E})$，那么

$$R_0=\frac{A_{/\!/}}{A_{\perp}}=\frac{\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\cos^2\alpha\,\mathrm{d}\phi}{\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\sin^2\alpha\sin^2\phi\,\mathrm{d}\phi}=2\cos\alpha$$

实际上分子链的取向是不完全的，设完全取向的分数为 f，则 $1-f$ 为非取向高分子数，则

$$f=\frac{R-1}{R+1}\cdot\frac{2}{2\cos^2\alpha-1}=\frac{(R-1)(R_0+2)}{(R+2)(R_0-1)} \tag{24.91}$$

这里，R 是该吸收带的实测的二色比，R_0 为完全取向时的二色比，若 θ 为高分子链与拉伸方向的夹角，则可用取向函数 $f(\theta)$的二极矩 P_2 来表征高分子的取向

$$\langle P_2(\cos\theta)\rangle=\frac{3\langle\cos^2\theta\rangle-1}{2}=f \tag{24.92}$$

在双向拉伸的薄膜中，存在双轴取向形式.这时需要进行三维测量，也就是说要测出三个轴向吸光度 A_x,A_y,A_z，这时的二色比可写为

$$R_{xy}=\frac{1}{R_{yx}}=\frac{A_x}{A_y} \tag{24.93}$$

$$R_{yz}=\frac{1}{R_{zy}}=\frac{A_y}{A_z} \tag{24.94}$$

$$R_{xz}=\frac{1}{R_{zx}}=\frac{A_z}{A_x}=\frac{R_{xy}}{R_{xy}} \tag{24.95}$$

显然这三个二色比只有两个是独立的.

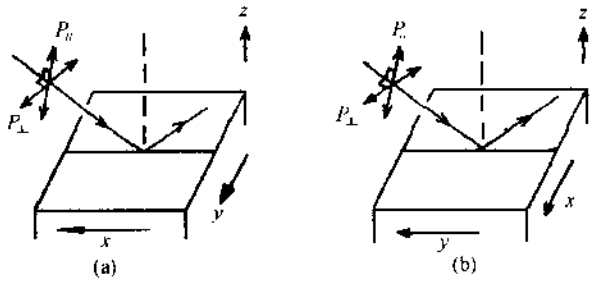


图 24.31　由 ATR 方法测量二维取向的示意图
(a)薄膜的拉伸方向(y 轴)垂直于入射平面；
(b)薄膜的拉伸方向(y 轴)平行于入射平面

至于膜的三维取向亦可用 ATR 来测量，其示意图见图 24.31. 在(a)中，电矢垂直入射平面的偏振光 $P_\perp$ 测得的 $A_{_,y}$ 是沿拉伸方向(y 轴)的贡献，而电矢平行入射面的偏振光 $P_{//}$ 测得的 $A_{//,y}$ 是沿横向(x 轴)和膜厚方向(z 轴)两者的贡献，这样可得 A_x，A_y，A_z 与四种测量光谱之间的定量关系为

$$A_{\perp,y} = aA_y \tag{24.96}$$

$$A_{//,y} = b[\sin^2\theta A_z + (\sin^2\theta - n^2)A_x] \tag{24.97}$$

$$A_{_,x} = aA_x \tag{24.98}$$

$$A_{//,x} = b[\sin^2\theta A_z + (\sin^2\theta - n^2)A_y] \tag{24.99}$$

式中

$$a = 4n^2\cos\theta/(\sin^2\theta - n^2)^{\frac{1}{2}}(1 - n^2)$$

$$b = 4n^2\cos\theta/(\sin^2\theta - n^2)^{\frac{1}{2}}(\sin^2\theta - n^2 + \cos^2\theta n^4)$$

θ 为入射角，$n = n_s/n_c$，而 n_s 和 n_c 分别为样品和 ATR 晶体材料的折光指数，这样就可得到 A_x，A_y，A_z 三个方向的吸光度，从而求得相应的二色比.

通过二色比的测量，可以得到聚合物薄膜和纤维拉伸丝的取向程度、变形机理以及聚合物取向状态的弛豫过程，当然也可以获得聚合物分子链的化学和几何结构信息，并且在红外谱带的归属和重叠吸收带的分离也取得了具有实际价值的应用.

图 24.32 是聚对苯二甲酸乙二酯 PET 单向拉伸过程中谱带 1024.2cm^{-1}(晶区反式构象 T_c)，1021.5cm^{-1}(非晶区反式构象 T_a)和 1017.8cm^{-1}(非晶区旁式构象 G)二色性

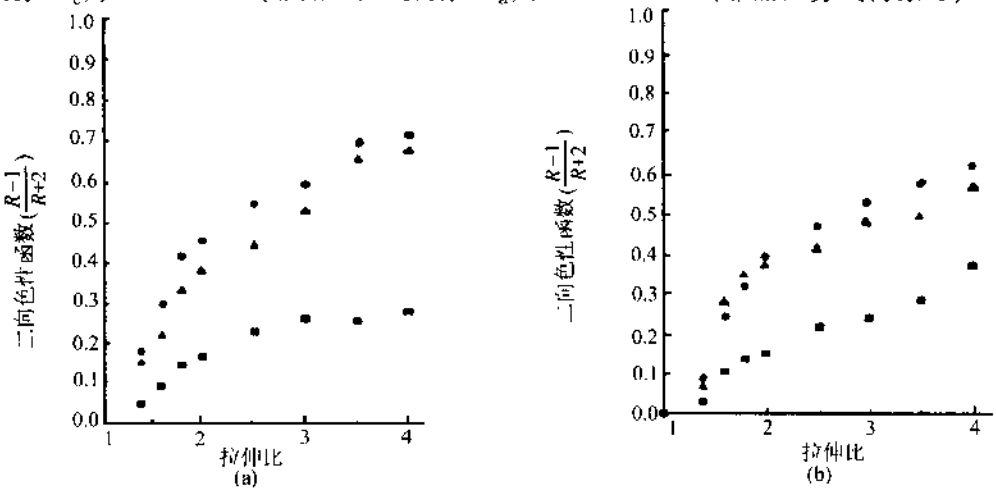


图 24.32　PET 膜在不同温度下单向拉伸时各组分谱带的 $\frac{R-1}{R+1}$ 值随拉伸比的变化

●T_c，▲T_a，■T_G；(a)90℃；(b)100℃

函数拉伸比的变化.可以看出,晶区分子链取向程度最高,非晶区反式构象的分子链取向稍低一些,而非晶区旁式构象的分子链取向最低.同时,温度升高,无论是晶区还是非晶区,反式构象链的取向都降低了[16].对 PET 膜拉伸取向的热弛豫行为研究的二色性数据分析表明,小尺寸取向链段的热弛豫发生在较低温度.PET 膜的热收缩主要与大尺寸取向的分子链弛豫有关,其后的自发伸长是由于结晶过程引起的[17].

图 24.33 是共拉伸 PET 薄膜的透过红外光谱与偏振光 ATR 光谱.在 850cm^{-1}的光谱区内,透射红外光谱呈现一宽吸收带.而在偏振 ATR 谱中却出现 850 和 842cm^{-1}两条吸收带.实际上 850cm^{-1}带为 CH_2 面外摇摆振动,是垂直带,而 842cm^{-1}为酯基的平行带,因而偏振 ATR 谱能使谱带分裂,便于归属与分辨.

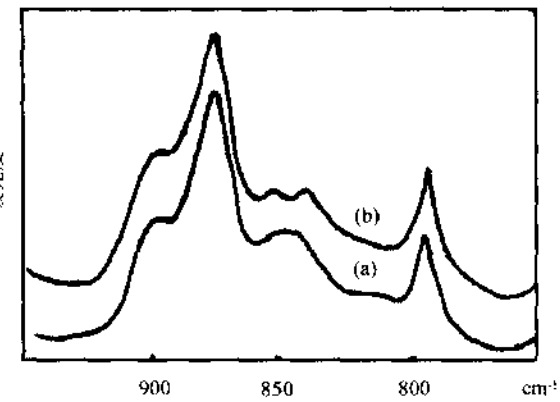


图 24.33 共拉伸 PET 膜的红外光谱
(a)透过谱; (b)偏振 ATR 谱

§24.2.6 显微光谱

显微光谱是应用于微量样品的测量和提高像纤维或微粒那样光谱质量的需要而产生和发展起来的.第一台红外显微镜商品于 1950 年问世,随着仪器制造技术的进步、新型检测器的出现、计算机技术的迅速发展和科学技术的需要,已开发了一些新的红外与拉曼显微成像系统,像美国 Perkin-Elmer 公司的商品 i-系列傅里叶变换红外显微镜及成像系统,不仅可对聚合物复合层的断面进行光谱测量,而且对复合层断面进行红外成像,因而对高分子共混物可提供空间上的物理化学特性的信息.

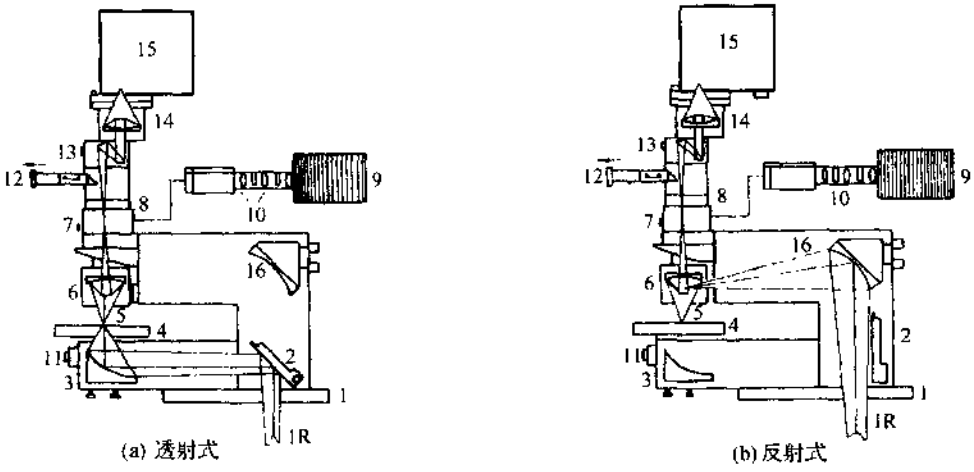


图 24.34 红外显微镜

1. 固定台; 2. 反射镜; 3. 椭圆镜; 4. 载物台; 5. 样品; 6. 物镜; 7. 转换器; 8. 可变光阑; 9. 照明光源
10. 光调焦旋纽; 11. 调节旋钮; 12. 目镜; 13. 转换镜; 14. 检测器物镜; 15. MCT 检测器; 16. 反射镜

一般商品红外显微镜都可实现透射和反射两种测量方式，其典型的光路图如图24.34所示.反射测量主要用于样品表面及其污染物的测量，而透射测量则适于薄膜或固体的切片样品以及微量液体样品的测试.而设有多道检测器的显微拉曼装置则简示于图24.35.激光透过光学显微镜后，由背向散射收集散光，光照面积可以小到$1\mu m^2$.反之，在中红外区由于波长的限制，中红外显微镜的空间分辨极限在$10\sim20\mu m$(半径)，而激光拉曼显微镜使用514.5nm激发光时，其空间分辨极限可达$0.3\mu m$左右.若用UV波长激发光，这个极限还可进一步缩小，因为激光斑点的直径$d=1.22\lambda/NA$，这里，λ是激发光波长，NA是数值孔径.

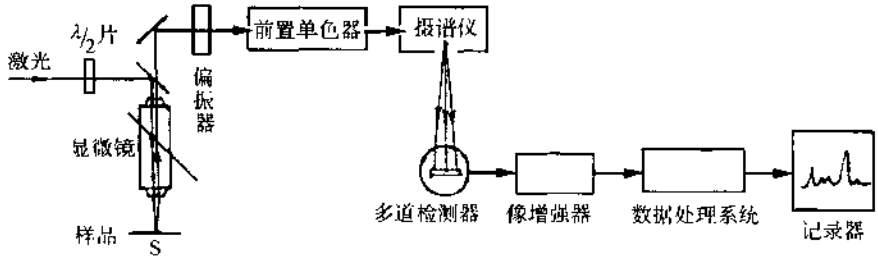


图24.35 激光拉曼显微测量装置

图24.36是四层聚合物薄膜的显微FTIR光谱，第一、二、三和四层的厚度分别为28、20、7和$40\mu m$，都很薄，粘在一起无法剥离，可用切刀切出横断面进行测量，第三层很薄，测量时可能带进第二层或第四层的聚合物材料进入显微镜的光斑中，这时需要用后面讲到的差谱技术处理来取得纯聚合物的光谱.

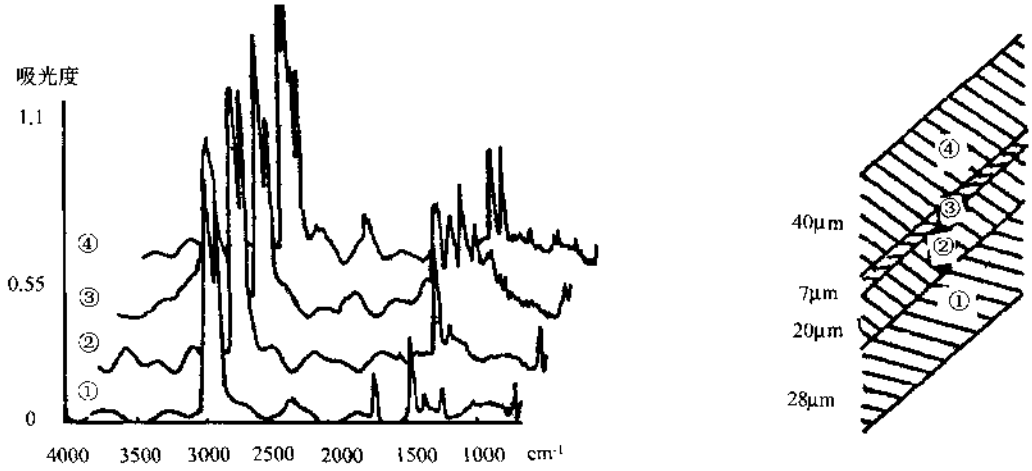


图24.36 四层聚合物膜的显微FTIR光谱

图24.37是聚苯乙烯$6\mu m$小球的拉曼光谱.用单模光纤可以测出嵌在环氧树脂中的聚苯乙烯光谱，此光谱完全不带环氧树脂的光谱.若用多模光纤，则可以带有环氧树脂的光谱信息.这类高度空间分辨本领只有在拉曼光谱中才能出现[18].因此在测量单个细胞和某些生物组织中的生物大分子，拉曼显微光谱将起到特别重要的作用.

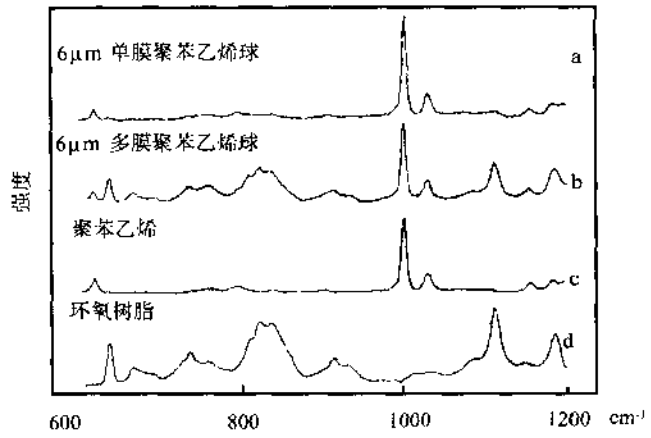


图 24.37 嵌于环氧树脂中的 6μm 聚苯乙烯球的拉曼光谱
(a)单膜 6μmPS 球；(b)多膜 6μmPS 球；(c)聚苯乙烯；(d)环氧树脂

§ 24.2.7 时间分辨光谱

时间分辨光谱是为研究体系随时间而变化的样品光谱而建立起来的.虽然色散型仪器也能进行时间分辨光谱测量,但是,目前几乎都是通过傅里叶变换干涉仪来完成的.在傅里叶变换时间分辨光谱 FTIR/TRS 中,光谱实际上是时序光谱图 $B(\nu \cdot T)$

$$B(\nu \cdot T) = \int_0^{\delta_{max}} F(x \cdot T)\exp(-i\nu x)\mathrm{d}x \qquad (24.100)$$

其中,T 为样品的瞬变时间,为了实现 FTIR/TRS 测量,可采取步进扫描、慢扫描时间编组、快扫描时间编组和改进的时间编组四种方式采样,它们分别适用于信号周期较宽、<1ms、<30ms 和 >30ms 的瞬变体系的研究,其中以第三种方式效率最高[19].由于激光拉曼可采用短脉冲激光光源,目前已成功地实现了 100ps 时间分辨的非同步傅里叶变换的拉曼光谱测量[20].

对聚合物体系而言,外界的机械应变、光、电、磁、声的干扰和化学作用,使体系产生的随时间改变的不仅有化学组成上的化学变化,而且有丰富的结构变化(基团取向、结晶、构象、分子内与分子间的相互作用),有关信息都可由时间分辨光谱获取.

图 24.38 示出聚丙烯的时间分辨光谱,表征着拉伸过程中的光谱变化,膜拉伸约 1% 长,整个循环包括拉伸和松弛约在 100ms 内完成.可以看出,拉伸前、拉伸到中点和拉伸到终点,尽管谱带的频率没有变化,然而与聚合物结晶度有关的 974 和 995cm^{-1}两吸收带的强度却随拉伸长度的改变而改变,说明聚合物的内应力引起结晶度的改变[21].

图 24.39 是光导聚合物对苯二亚乙烯基 PPV 的瞬变傅里叶变换拉曼光谱图.(a)图是由泵浦激光 351nm 和检测激光 1053nm 照射的拉曼光谱所得到的光谱.图(b)是未变化的 PPV 在 78K 的玻璃片上由 1053nm 激发的拉曼光谱.从图中可以看出,先激发的 PPV 的拉曼散射带(图(a))比未变化的 PPV 的拉曼相应谱带(图(b))的波数要低,同时谱带变宽了,显然这是由于激光建立了自定位激发(self－localized excitation)[20],这对于理解 PPV 这类 π 电子共轭聚合物的光导、电发光和非线性光学性质很有帮助.

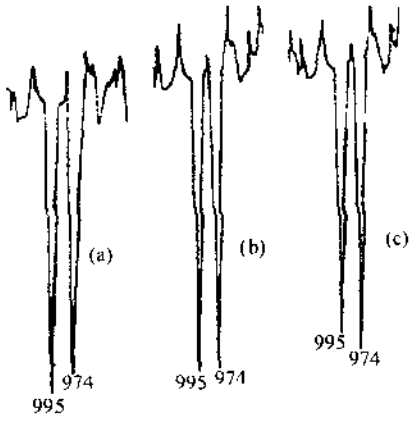


图 24.38 聚丙烯的时间分辨光谱
(a)拉伸前;(b)拉伸至中点;(c)拉伸终点

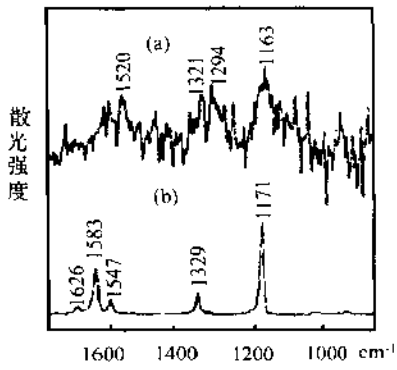


图 24.39 (a)351nm 激光泵浦,1053nm 激光检测(光延迟为 0)的 PPV 瞬变拉曼光谱;
(b)未变化的 PPV 拉曼光谱

实际上,脉冲激光的出现,特别是超短脉冲激光技术的发展和成熟,在生物高分子研究中的光反应机理的阐明取得了令人瞩目的成就,当前这种时间分辨光谱在合成聚合物的结构和性能的研究和聚合反应机理的深入探索越来越引起人们的注意.

§24.2.8 二维相关光谱[22~25]

二维相关光谱是在研究聚合物的红外光谱中于 20 世纪 80 年代发展起来的一门新技术.二维红外光谱 2D IR 在聚合物研究中已取得显著成绩.在复杂的反应动力学、电化学和光化学的研究中也得到了应用.原则上,二维相关光谱可以推广到紫外和拉曼以及超快的时间分辨光谱.这种光谱的试验方法可示意如图 24.40.

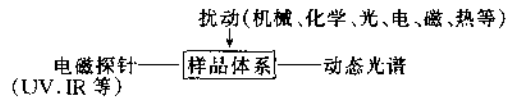


图 24.40 获取二维相关光谱示意图

当外界扰动作用于样品体系时,体系的各种化学组成被选择性激发,这种激发和随后的弛豫过程可用电磁探针来监视.在动态激发下的光谱变化是谱带强度,谱峰的位置和形状的改变.光谱信号的波动可利用相关法变为 2D 谱.实验上可以用色散型光谱仪,也可用傅里叶变换光谱仪,后者获得的相关谱的光谱范围较前者广.

要考察强烈受分子间或分子内相互作用影响的基团重新取向的特性,可用偏振 IR 探针.若定义二色差 $\Delta A(\nu)=A_{/\!/}(\nu)-A_{\perp}(\nu)$,其中,$A_{/\!/}(\nu)$和 $A_{\perp}(\nu)$分别为红外光束平行与垂直高分子拉伸方向的吸光度,则动态二色差

$$\Delta A(\nu,t)=\Delta\bar{A}(\nu)+\Delta\tilde{A}(\nu,t) \tag{24.101}$$

动态二色差 $\Delta\bar{A}(\nu)$是测量体系残留的取向或在测量期间应用恒应力下的附加取向,而动态二色差 $\Delta\tilde{A}(\nu,t)$则源于体系受小幅应变,前者代表平均取向状态,后者代表偶极跃迁矩重新取向运动.若扰动为小幅正弦波函数 $\tilde{\varepsilon}(t)=\hat{\varepsilon}\sin\omega t$,其中,$\hat{\varepsilon}$ 为固定振幅,ω 为角频率,那么动态二色差

$$\Delta\tilde{A}(\nu,t)=\Delta\tilde{A}(\nu)\sin[\omega t+\beta(\nu)] \tag{24.102}$$

注意到振幅 $\Delta A(\nu)$ 和相位(损失)$\beta(\nu)$ 都与红外波数 ν 有关,上式可写为

$$\Delta\tilde{A}(\nu,t)=\Delta A'(\nu)\sin\omega t+\Delta A''(\nu)\cos\omega t \tag{24.103}$$

其中,$\Delta(\nu)\hat{A}=\Delta(\nu)A'\cos\beta(\nu)$ 和 $A''(\nu)=\Delta\hat{A}(\nu)\sin\beta(\nu)$ 分别称为同相谱和正交谱(四分谱),同相谱表示与外部动态应变同时产生的偶极跃迁矩的重新取向运动(即重新取向正比于应变程度),而四分谱与动态应变相差 $\pi/2$ 的亚分子运动(即重新取向正比于应变速度),而偶极跃迁矩的总重新取向性由动态二色性的功率谱 $P(\nu)=\frac{1}{2}[\Delta A'^2(\nu)+\Delta A''^2(\nu)]=\frac{1}{2}\Delta\tilde{A}^2(\nu)$ 来表示.各偶极跃迁矩重新取向的速度取决于基团的类型与基团所处局部环境,因而动态二色差与频率 ν 有关,可用相关法进行有效分析.现定义动态红外交叉相关函数

$$X(\tau)=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-T/2}^{T/2}\Delta\tilde{A}(\nu_1,t)\cdot\Delta\tilde{A}(\nu_2,t+\tau)\mathrm{d}t \tag{24.104}$$

若两个信号周期函数有相同的角频率 ω,如式(24.103)那样,则上式可简化为

$$X(\tau)=\Phi(\nu_1,\nu_2)\cos\omega\tau+\Psi(\nu_1,\nu_2)\sin\omega\tau \tag{24.105}$$

其中

$$\begin{aligned}\Phi(\nu_1,\nu_2)&=\frac{1}{2}\Delta\hat{A}(\nu_1)\Delta\hat{A}(\nu_2)\cos[\beta(\nu_1)-\beta(\nu_2)]\\&=\frac{1}{2}[\Delta A'(\nu_1)\cdot\Delta A'(\nu_2)+\Delta A''(\nu_1)\cdot\Delta A''(\nu_2)]\end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned}\Psi(\nu_1,\nu_2)&=\frac{1}{2}\Delta\hat{A}(\nu_1)\cdot\Delta\hat{A}(\nu_2)\sin[\beta(\nu_1)-\beta(\nu_2)]\\&=\frac{1}{2}[\Delta A''(\nu_1)\Delta A'(\nu_2)-\Delta A'(\nu_1)\Delta A''(\nu_2)]\end{aligned}$$

分别为动态光谱的同步相关强度和不同步相关强度(四分相关强度).$\Phi(\nu_1,\nu_2)$ 表征两个同时测量的信号间的相关强度.若相关分析研究的两个动态红外二色性的改变彼此完全相同,它最大;而若彼此反相(即相差 π),它最小.若彼此正交,即相位差为 $\pm\pi/2$,将会有较小的同步相关强度.$\Psi(\nu_1,\nu_2)$ 表征在相关时间 $\tau=\pi/2\omega$ 间测得的两个信号的相干强度.当动态信号彼此正交时为最大.而当一对信号完全同相或彼此反相时为零.2D IR 光谱就是以这些相关强度为两个独立波数 ν_1 和 ν_2 的函数图解而得.

图 24.41 是无规聚苯乙烯 PS 与低密度聚乙烯 PE 混合物的 2D IR 光谱.为了参看起见,顶部和侧面画出了普通的 IR 吸收图.谱带 1495 和 1454cm^{-1} 源于 PS,而 1475 和 1466cm^{-1} 是 PE 的 CH_2 变角振动.图 a 是同步相关光谱.显然 $\Phi(\nu_i,\nu_j)=\Phi(\nu_j,\nu_i)$,因此,2D IR 同步相关谱对称于对角线,在对称线上的峰称为自相关峰(autopeak),其符号总为正.而

$$\Phi(\nu_i,\nu_i)=\frac{1}{2}[\Delta A'^2(\nu_i)+\Delta A''^2(\nu_i)]=P(\nu_i)$$

即对角线上的同步相关强度是动态 IR 二色性的功率谱.功率谱代表二色强度对给定外部刺激的扰动率,即与基团振动相联系的偶极跃迁矩的重新取向性,非对角位置上的吸收峰称为交叉峰(cross peak),其符号可正可负.当两个不同基团的振动偶极矩的跃迁矩同

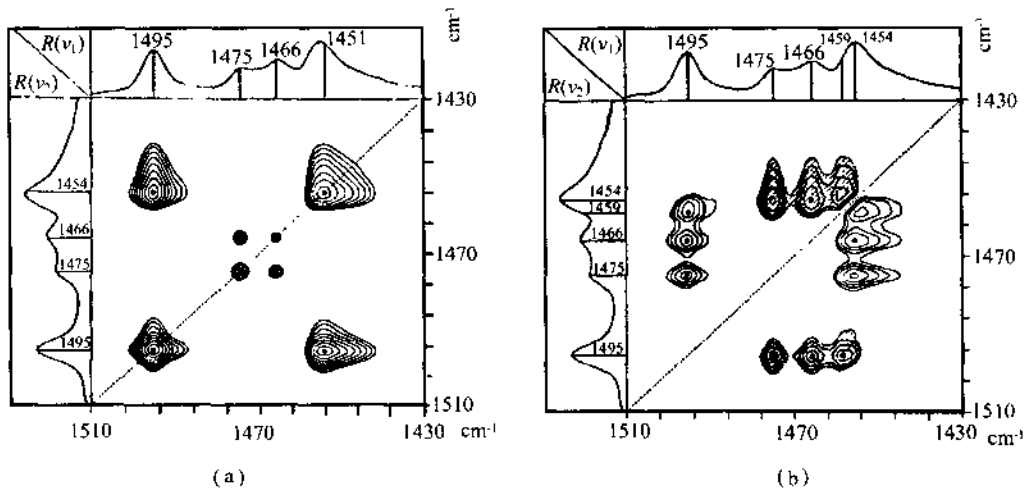


图 24.41 PE 与 PS 混合物的 2D IR 相关光谱

(a)PE 与 PS 混合物的同步 2D IR 相关谱中 $\phi(\nu_1,\nu_2)$; (b)PE 与 PS 混合物的非同步相关谱 $\Psi(\nu_1,\nu_2)$

时取向时,就会产生同步交叉峰,局部结构的这种协调运动意味着这些基团之间存在着强烈的化学作用,限制了它们的独立重新取向运动.

图(a)中的 1495 和 1454cm^{-1},1475 和 1466cm^{-1}的交叉峰是相关的,实际上这两组峰分别为 PS 和 PE 所有,同一分子在化学作用下当然基团会同时取向,而两组峰没有一个相互相关的交叉峰,如不存在 1495 和 1475cm^{-1}的交叉峰,因此与之相联系的基团振动偶极跃迁矩的重新取向多少是独立的.它们之间缺乏强烈的相互作用.从同步 2D IR 相关谱还可以得到在共同的扰动下电偶极跃迁矩的相对取向.若两个跃迁矩重新取向相同,不论方向是平行还是垂直于参考轴,都可在相应的振动波数处观测到一对交叉峰.若两个跃迁矩的重新取向方向相互垂直,则会看到一对负交叉峰(谷形峰).

图(b)是 PS 和 PE 混合物的不同步 2D IR 相关谱.既然 $\Psi(\nu_i,\nu_j)=-\Psi(\nu_j,\nu_i)$,因此,不同步 2D IR 谱相对于对角线是反对称的,它无对角线峰,只有交叉峰,交叉峰通常表明基团间缺乏强烈的化学作用,方向的联通性和耦合现象.这是由于只有电偶极跃迁矩以不同速度彼此独立重新取向才出现交叉峰.因此 PS 的 1459 和 PE 的 1466cm^{-1}及 1475cm^{-1}产生交叉峰,这表明在分子水平上 PS 和 PE 彼此独立重新取向,也说明混合物组分 PS 和 PE 之间没有足够强的相互作用协调它们的重新取向.注意图 b 中在波数 1459 和 1495,1459 和 1454 间出现交叉峰,显然这三个吸收带都属于 PS,1454cm^{-1}归属为 PS 骨架的 CH_2 变角振动 δ_{CH_2},1495 和 1454cm^{-1}为苯环的伸缩振动 ν_{ring},出现 δ_{CH_2}和 ν_{ring}带的交叉峰表明侧基与骨架运动之间的差异,同时我们看到包藏在 PS 环伸缩振动吸收带 δ_{CH_2}已被识别,这就是二维相关谱分辨重叠谱的功能.总之,对聚合物研究来讲,2D IR 相关谱可以提供聚合物形变机理,确认聚合物共混体系亚分子结构相互作用的位置和分辨重叠谱带等的信息和功能.尽管尚未有聚合物 2D Raman 光谱的报道,但已有纳秒级 2D RRE 相光谱在研究光化及应用方面的报道[26].证明 2D Raman 相关谱在研究时间分辨共振拉曼光谱中是有用的.

§24.3 振动光谱的应用基础

§24.3.1 振动光谱的任务

凡是通过化学键和其他作用结合在一起的两个或两个以上的原子簇、基团、离子、自由基、等离子体、分子以及它们的聚集体(如晶体、LB 构筑的超分子聚集体)都存在核间的相对运动,即振动,从而可获得振动光谱.因此在以物质研究为对象的自然科学、工农业或国防领域,振动光谱方法得到最广泛的应用,而且测试不受状态、环境条件的限制,不破坏样品分子,快速、方便、灵敏(ng 级或单分子层),可作时间分辨与空间分辨和远距离或现场测量,这一系列优点促使这个方法成为重要的物质世界的研究工具之一.尤其在化学、物理、生物医学的研究中,振动光谱法已得到普遍的认同和重视,这是因为振动光谱测试能够提供丰富的科学信息,解决许多类型的科学问题,主要有:

(1)通过简正坐标的计算,可以得到原子间或分子间的相互作用力的性质和大小的信息;

(2)确定簇合物、自由基、离子、基团、分子、等离子体以及它们聚集体的结构;

(3)确认物质的化学组成,确定体系中各组分的含量;

(4)计算热力学和动力学参数;

(5)电子传递、温度测量等其他科技问题.

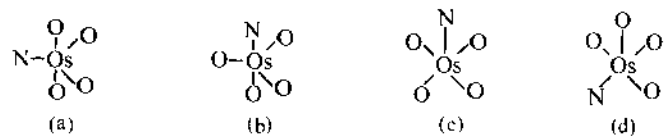
就聚合物的化学和物理研究而言,主要是第二和第三类信息的取得,由这些信息来满足阐明聚合物和老化反应机理以及表征聚合物各种特性的需要,并为进一步发展新型功能材料提供分子或聚集态设计的科学依据.

§24.3.2 确定分子结构的理论方法

对离子和自由分子来讲,如果已知其元素组成,就可由振动光谱数据确定分子结构,原则上,只要知道晶体所属空间群和结晶单胞中分子或离子的数目就可以解析光谱,反过来,依靠光谱数据来解析和判断晶体的结构,聚合物的结构推断也是如此.为了简化和容易理解起见,以小分子为例来说明方法的步骤.

例如,配合物 OsO_4N(N 代表吡啶)在 Os—O 伸缩振动区测得的光谱数据是:IR:926、915、908、885cm^{-1}四条谱带;Raman:928(P)、916(P)、907(P)、886(dP)cm^{-1}四条散射线及其偏振情况.

第一步:设计分子模型,在此问题中,只有 Os—O 伸缩振动的光谱数据,我们可以通过与光谱数据有关的 Os—O 键的空间排列,亦即此配合物的空间几何结构的拟合所测得的光谱数据,从而确认配合物的结构.对此配合物,Os—O 的可能排列有



第二步:确定分子模型所属点群:(a)为 C_{2v};(b)为 C_{3v};(c)为 C_{4v};(d)为 C_S.

第三步:确定各种结构的 IR 与拉曼光谱中活性基频的数目及偏振性质,如对 C_{2V}对

称的几何结构(a),首先找出其特征表(表 24.9),在其下方先列出在每个群元素的对称操作下不同原子或内坐标(本例为 Os—O 键)的数目,接下去写出原子或内坐标与对称操作相对应的特征标 $\chi(R)$(对原子可参考表 24.4,对内坐标,$\chi(R)=\pm1$,若对称操作使内坐标改变方向,取负号 $-$),最后列出整个分子(本例只考虑配位多面体的结构,因而只涉及 6 个原子,对内坐标 Os—O 来讲,则只与 5 个原子有关,涉及 4 个键)的可约特征标 $\chi^{r}(R)$.从这些数据就可由式(24.74)求出 4 个 Os—O 伸缩振动的对称类型为 $2A_1+B_1+B_2$,这四个振动都是 IR 与 Raman 光谱中的活性基频振动,A_1 红外吸收带在 z 方向偏振,而 B_1 和 B_2 对称类型的振动分别在 x 和 y 方向偏振.而在拉曼光谱中 2 个对称类型为 A_1 的基频拉曼线是偏振的(退偏振度 $\rho_\perp<3/4$ 的拉曼线是偏振拉曼线,记为 P,是全对称振动的特点.$\rho_\perp=3/4$ 的拉曼线称为退偏振拉曼线,是非对称振动的特点,退偏振线记为 dP.当 zy 平面内偏振电矢为 $\boldsymbol{E}_z$ 的激发光从 y 方向照射样品,从 x 方向检测散射光的强度,若 I_y 为 y 方向的偏振散射光强,I_z 为 z 方向的偏振散射光强,则 $\rho_\perp=I_y/I_z$)与实验测出的有 3 条偏振线不符,因此配合物不可能具有(a)类结构.同样,按上述方法可以算出(b)类结构的基频振动类型为 $2A_1+E$,有两条偏振 Raman 散射线,IR 与 Raman 光谱中各有 3 条基频谱带.(c)类结构的基频对称类型为 A_1+B_1+E,有 3 条活性基频 Raman 散射线,2 条 IR 活性基频吸收带,但只有 1 条 Raman 偏振散射线.(d)类结构的基频对称类型为 $3A'+A''$,有 4 条活性 IR 基频吸收带,4 条活性 Raman 基频散射线,其中有 3 条偏振 Raman 散射线.

表 24.9 C_{2V}的特征标

	E	C_2	$\sigma_V(xz)$	$\sigma_V(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2,y^2,z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	1	x,R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y,R_x	yz
不动 Os—O 数目	4	0	2	2		
$\chi(R)$	1	1	1	1		
$\chi^{r}(R)$	4	0	2	2		

第四步:对照实验测量与第三步计算的结果,只有(d)类结构满足实验观测,因此,我们可以确定配合物具有(d)类结构.

从这个例子可以看出,确定分子结构,特别是配位多面体的几何构型,有时并不需要全部数据,上例仅用了 Os—O 四个伸缩振动的光谱数据,实际上也往往使用伸缩振动的光谱数据,原因有二:一是伸缩振动的力常数比变角振动的力常数要高得多,因而通常同一基团的伸缩振动带与其变角振动带分得较开;二是伸缩振动的数目容易确定,若分子中有 n 个原子,则伸缩振动的数目为 $n-1$ 个,而且每增加一个环,伸缩振动就多一个.例如苯,有 12 个原子,有 6 个 C—H 伸缩振动,6 个 C—C 伸缩振动,而 SO_4^{2-} 离子,有 5 个原子,只有 4 个 S—O 伸缩振动.

§24.3.3 基团频率及其应用

原则上，通过简正坐标计算或近年来发展起来的量子力学从头计算法可以获得分子的振动频率和力常数的信息，并且借助对称性的分析使计算进一步简化，但对于复杂的对称性低的分子，计算量大到无法实现计算。而另一方面，从已得到的许多光谱和分子结构的信息发现：特征基团，像—CH_3，—CH_2，—NH_2，—NH，—OH，C—O，C—N，以及重键基团 C≡C，C═C，C═N，C═N，C═O 等一旦出现在分子中，就可在光谱的某些局部地区发现相应的谱带。例如—CH_3，我们在 IR 光谱中发现，其不对称和对称伸缩振动出现在～2960和～2880cm^{-1}，而在～1450 和～1380cm^{-1}分别显现其不对称和对称剪式变角振动。实际上，作为一级近似，我们可以把连接—CH_3 的其他部分看成一个大质点"•"，那么，如图 24.42 所示，—CH_3 可能出现的振动类型除前述的不对称和对称伸缩振动 ν^{as}，ν^{s}，剪式不对称和对称变角振动 δ^{as}，δ^{s} 外，还有平面摇摆振动 Γ，扭转振动 t，这时整个分子（实际上是甲基局部环境）可近似看成具有 C_{3V}对称，包括大质点"•"在内共有 5 个质点。非线性应有 9 个基频振动，其对称类型为 $3A_1+3E$，ν^{as}和 δ^{as}以及 Γ 均为双重简并 E 型振动。而 ν^{s}、δ^{s} 和 t 为 A_1 对称类振动，所有基频振动都是 IR 与 Raman 活性振动，然而，如图 24.42 所示那样，Γ 与 t 类振动与分子其余部分的运动有关。随分子的大小和结构不同而发生变化。反之，ν^{as}，ν^{s}，δ^{as}和 δ^{s} 这些类型的振动是—CH_3 原子的振动，而分子的其余部分不参与其运动，因此分子其余部分的改变对其频率的影响较小。即不论分子本身的结构和化学组成如何改变—CH_3 的 ν^{as}，ν^{s}，δ^{as}和 δ^{s} 都可在光谱的特定区域中找到，从而形成了所谓基团特征频率。

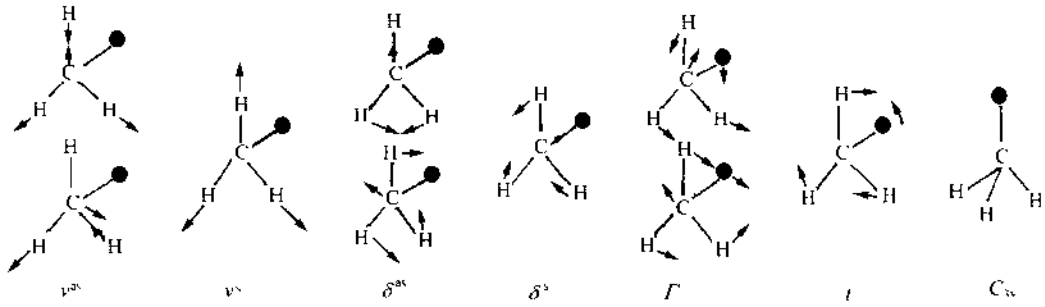


图 24.42 甲基的局部对称及其振动类型

基团频率的大小，就其本质来讲，应取决于振动所涉及的原子质量、键的强度（力常数）和几何参数（键长、键角）。双原子基团最简单，其伸缩振动频率的波数

$$\nu = 1303\sqrt{f\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)} \qquad (24.106)$$

f 为质量为 M_1 与 M_2 两原子形成的化学键后的相互作用力常数。既然

$$f_{C\equiv N} > f_{C=N} > f_{C-N}$$

即原子质量相同，三键的力常数大于双键的力常数，双键的力常数又大于单键的力常数。那么伸缩振动的频率是 $\nu_{C\equiv N} > \nu_{C=N} > \nu_{C-N}$。同样对 C—X 而言，随着 X 质量的增加，ν_{CX}频率要逐渐降低。例如，ν_{CH}大约在 3000cm^{-1}，ν_{C-C}在～1000cm^{-1}，而 ν_{C-C}低至

~500cm^{-1}. 对于两个原子以上的基团，还应该考虑键角的影响. 以最简单的—XY_2 基团为例，其两个伸缩振动的波数

$$\nu^{s}\approx 1303\left[f\left(\frac{1}{M_y}+\frac{1+\cos\alpha}{M_x}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{24.107}$$

$$\nu^{as}\approx 1303\left[f\left(\frac{1}{M_y}+\frac{1-\cos\alpha}{M_x}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{24.108}$$

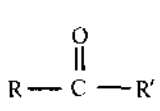
假定 $x=y$，如 $-C\begin{matrix}=O\\ -O\end{matrix}$（羧酸盐中的羧酸根），键角 α 与伸缩振动波数的关系如表 24.10 所示.

表 24.10 —XY_2 伸缩振动频率/cm^{-1}与键角/°

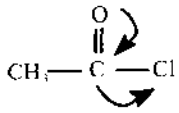
α	ν^{s}	ν^{as}
180	$349\sqrt{f}$	$604\sqrt{f}$
120	$428\sqrt{f}$	$552\sqrt{f}$
90	$493\sqrt{f}$	$493\sqrt{f}$
60	$552\sqrt{f}$	$428\sqrt{f}$

可以看出，键角为 180°时，$\Delta\nu=\nu^{as}-\nu^{s}$ 最大，键角为 90°时，$\Delta\nu=0$，而键角为 60°时，$\Delta\nu<0$，即 $\nu^{s}>\nu^{as}$. 因此，在羧酸配位化合物中，我们可由 $\nu^{s}_{COO^-}$ 与 $\nu^{as}_{C(O)O}$ 值来估计 $-C\begin{matrix}=O\\ -O\end{matrix}$ 的键角和配位类型.

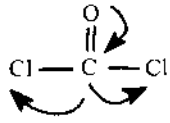
实际上，影响基团频率大小的因素很多，电效应、耦合效应、空间效应、相态、介质和氢键作用都是重要因素. 在电效应中，又可分为诱导效应(I)、共轭效应(M)和中介效应($p-\pi$ 共轭). 在羰基化合物中，I 使 C═O 键中电子云密度升高，键的力常数变大，导致伸缩振动频率向高波数方向移动. 例如下列化合物的羰基伸缩振动波数



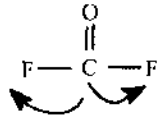
1715 cm^{-1}



1802 cm^{-1}



1828 cm^{-1}



1928 cm^{-1}

另一方面，I 使 CH_2 变角振动的频率向低波数移动，其结果如表 24.11 所示.

共轭效应使双键电子云密度减小，共轭体系越大，减小越多. 因此，当 $\nu_{C=O}$ 为 1715cm^{-1} 的内酮变为苯甲酮和二苯酮时，$\nu_{C=O}$ 分别降到 1690 和 1666cm^{-1}.

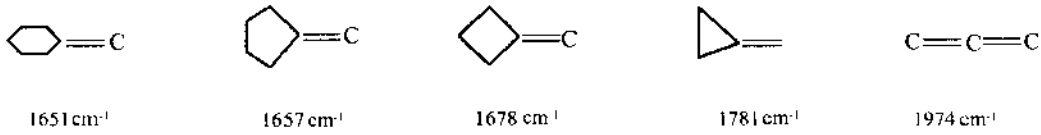
$p-\pi$ 中介效应也会使双键或三键的电子云密度降低，导致羰基伸缩振动频率向低波数移动. 所以 $\nu_{C=O}$ 在酮 $R-C(=O)-R'$ 中出现的范围在 1710～1720cm^{-1}，而在 $R-C(=O)-NR$ 中变

表 24.11 诱导效应 I 对 δ_{CH_2} 的影响

聚合物	结构单元	δ_{CH_2}/cm^{-1}
聚乙烯	—CH_2CH_2—	1465
聚氯乙烯	—CH_2CHCl—	1429
聚氟乙烯	—CH_2CHF—	1408
聚偏氯乙烯	—CH_2CCl_2—	1400
聚偏氟乙烯	—CH_2F_2—	1389

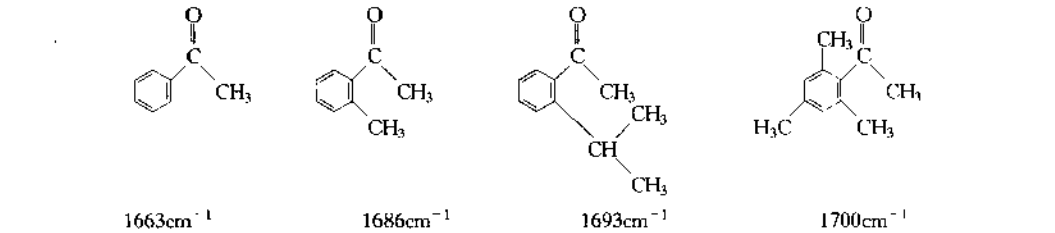
为 1670～1700cm^{-1}.

空间效应最重要的是环张力，随着环的减小，环张力的增加，下列化合物的 $\nu_{C=C}$ 依次增大.

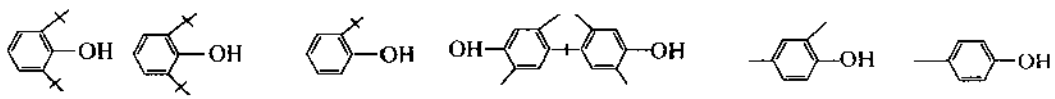


1651cm^{-1}　　1657cm^{-1}　　1678cm^{-1}　　1781cm^{-1}　　1974cm^{-1}

而在下列化合物中，$\nu_{C=O}$ 因共轭而降低的波数会因空间障碍的限制而回升. 同样，受氢键缔合改变的频率也要受空间障碍的影响，这可从下面化合物中的 ν_{OH} 变化看出.

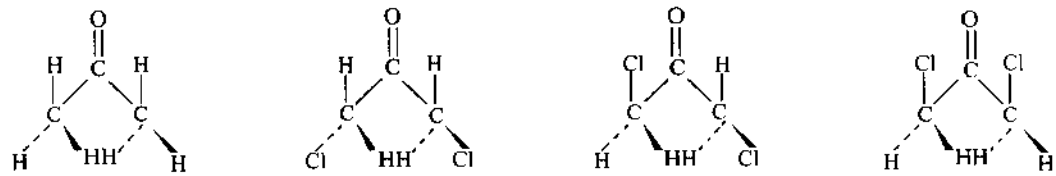


1663cm^{-1}　　1686cm^{-1}　　1693cm^{-1}　　1700cm^{-1}



3590～3650cm^{-1}（游离态）　　3450～3580cm^{-1}（二聚体）　　3200～3460cm^{-1}（多聚体）

此外，场效应也可看成空间效应. 如下列化合物中的 $\nu_{C=O}$. 由于偶极 $\overset{\delta+}{C}—\overset{\delta-}{Cl}$ 与 $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$ 的相互排斥作用，使 Cl 和 O 原子上的电荷密度减小，而 C—Cl 和 C=O 键中的电子云密度增加，从而导致 $\nu_{C=O}$ 的波数增加，既然这种作用是通过空间产生作用的，那么，空间位置的不同，作用大小当然会相异.



1715cm^{-1}　　1728cm^{-1}　　1742cm^{-1}　　1755cm^{-1}

分子中两个邻接的基团或键：如果它们的振动频率相同或接近，它们就会产生强烈的相互作用，产生比原有两个频率间隔更大的频率. 这种现象称为振动耦合. 例如乙烷中的一个 ν_{C-C} 在 992cm^{-1} 出现，而在丙烷中两个 ν_{C-C} 分别在 867 和 1054cm^{-1} 出现. 应该指出，强烈的耦合必须满足三个条件：(1)能量条件. 两个振动的振动频率相同，亦即两个振子的能量相等，它们之间的耦合作用最强. 如上述丙烷中的两个 ν_{C-C}. (2)几何条件. 如果两个振子共有一个公共原子，其耦合效应也最大，例如孤立的 $\nu_{C=O}$ 通常在 1600～1800cm^{-1} 的光谱区中存在. 但在 CO_2，两个 $\nu_{C=O}$ 分别在 1337 和 2349cm^{-1} 处出现. 而在 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_2CH_2—\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 中的两个 $\nu_{C=O}$，由于被两个 CH_2 远隔，无公共原子，尽管能量

相同，也不产生耦合，而两频率相同的 $\nu_{C=O}$ 叠在一起成为一个，在 1700cm^{-1} 出现。(3)对称性条件。只有对称性相同的振动才能产生耦合。例如氯乙烯中的 δ_{CH} 与 γ_{CH}，由于对称性不同而不能耦合。此外，振动耦合还要分为一级耦合和二级耦合两种类型。前者为基频之间的耦合，后者指基频与泛频或组频之间的耦合。一级耦合中有伸缩振动之间的耦合，如前述的两个 $\nu_{C=O}$ 基频之间的耦合，也有伸缩振动基频与变角振动基频之间的耦合，如羧基 COOH 中的 ν_{C-O} 与 δ_{OH} 产生在 1420 和 1200～1300cm^{-1} 间的两个 IR 吸收带。仲酰胺中 ν_{C-H} 与 δ_{NH} 耦合产生的 1515～1575 和 1200～1335cm^{-1} 两个谱区中的两条谱带。当然，变角振动之间也会产生耦合，如异丙基的偕二甲基、叔丁基中的三个 δ_{CH_3}，它们之间也产生了振动耦合，在其特征波数区 1350～1385cm^{-1} 内产生分裂的谱带，只是分裂谱带的间隔较小，这是由于 CH_3 之间相隔了一个碳原子。二级耦合最典型的例子是 CO_2 分子中，$\nu_{C=O}$ 的一个基频 1337cm^{-1} 与 δ_{CO_2} 的 667cm^{-1} 倍频 $2\times667=1334$cm^{-1} 两者能量相近，对称性相同，又有公共原子，从而产生强烈的振动耦合，分别在 1286 和 1388cm^{-1} 产生两条强拉曼散射线，这类耦合又称 Fermi 共振，实际上苯甲醛中的 2720 和 2820cm^{-1}、环己酮中的 1729 和 1749cm^{-1}、正丁基乙烯醚中的 1613 和 1640cm^{-1} 分别是 ν_{CH} 与 $2\delta_{CH}$，$\nu_{C=O}$ 与 $2\delta_{CH_2}$ 和 $\nu_{C=C}$ 与 $2\delta_{CH}$ 产生的 Fermi 共振。

氢键的形成，不仅会改变相关基团的频率，而且会使谱带的半宽度增加和产生新的谱带。若分子中存在—X—H 基团，X 是电负性原子，如 O、N、S 等，当它遇到具有孤对电子的原子或具有 π 电子云的基团 Y 时，则会产生相互作用，形成以下形式的氢键及其相应的振动。

$$\leftarrow X-H\rightarrow\cdots Y \qquad \nu_{XH}=2500\sim3600\text{cm}^{-1}$$

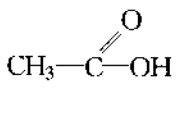
$$X-H\cdots Y \qquad \delta_{XH}=1000\sim1650\text{cm}^{-1}$$

$$\overline{X}-\overset{+}{H}\quad\overline{Y} \qquad \gamma_{XH}=250\sim900\text{cm}^{-1}$$

$$X\leftarrow H\cdots Y\rightarrow \qquad \nu_{XH\cdots Y}=30\sim200\text{cm}^{-1}$$

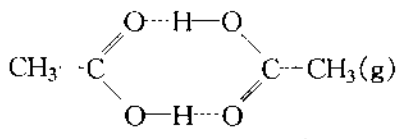
显然 X 和 Y 的电负性愈高，氢键愈强，因此 OH 基形成氢键的能力要大于 NH 基。形成氢键后，ν_{XH} 的波数要降低，而 δ_{XH} 升高，还产生要新谱带 $\nu_{XH\cdots Y}$，尽管这些振动出现的波数远低于 ν_{XH} 或 δ_{XH}，另外氢键使 ν_{XH} 带变宽。

氢键又可分为分子内氢键和分子间氢键，前者如 1,4-二羟基蒽醌和 1-甲氧基-4-羟基蒽醌，后者如羧酸形成的二聚体。应该指出，内氢键通常比外氢键的作用强，在非极性溶剂中，内氢键不会被破坏，而外氢键，即分子间的氢键会随着氢键分子的浓度减小，非极性溶剂分子会使形成氢键的两个分子隔开而形成为游离分子，使 ν_{XH} 升高，δ_{XH} 降低，逐渐增强自由分子的 ν_{XH} 带强度，降低 δ_{XH} 带的强度。



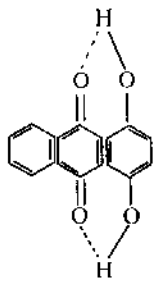
$\nu_{C=O}$ 1780cm^{-1}

ν_{OH} 3580cm^{-1}

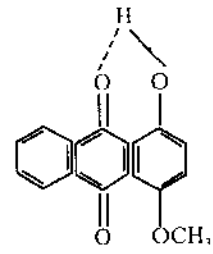


$\nu_{C=O}$ 1730cm^{-1}

ν_{OH} 中心在～3050cm^{-1} 的宽吸收



$\nu_{C=O}$ 1627cm^{-1}



$\nu_{C=O}$ 1673,1626cm^{-1}

状态也能改变基团频率，如环己酮的 $\nu_{C=O}$，在气态时在 1742cm^{-1}变为液体，由于邻近分子间的相互作用而降到 1713cm^{-1}，在乙烷溶液中为 1720cm^{-1}，而在氯仿溶液中变为 1705cm^{-1}. 实际上，随着溶剂极性的增加，溶质与溶剂分子间的作用加强，$\nu_{C=O}$ 会逐渐向低波数方向移动，即使在同一固态，由于发生固-固相变，基团频率也会产生显著变化. 如图 24.43(a)中的氯代钴酸正十六烷基铵盐 $[n\text{-}C_{16}H_{33}NH_3]_2CoCl_4$ 的 $\delta^s_{NH_3}$，室温在 1480cm^{-1}，温度升高到 339K 突然升高到 1481cm^{-1}，到 361K 后又突变升至 1842cm^{-1}，大约在 373K 左右又有一个突变而升至 1487cm^{-1}，这三个温度处产生的频率突变是该化合物在该温度处经历了三个固-固相变[27].

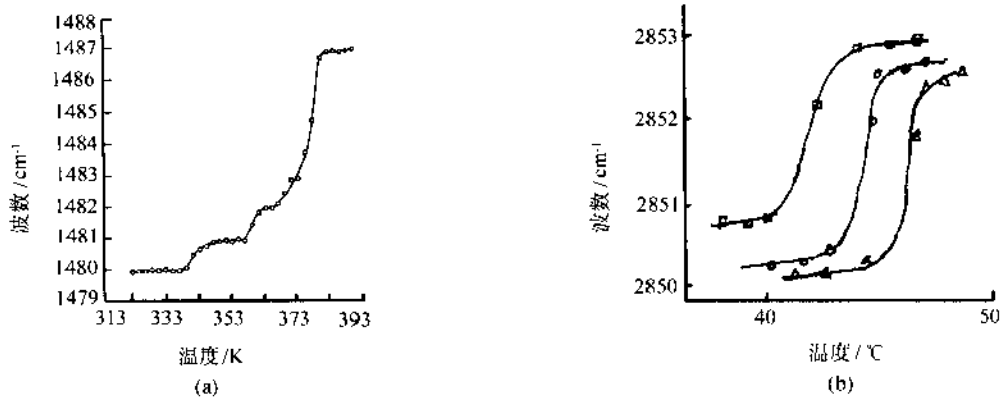


图 24.43 基团频率的温度依赖关系

(a)$[n\text{-}C_{16}H_{33}NH_3]_2COCl_4$; (b)□—DPPC, ○—DPPC/$La^{3+}$, △—DPPC/$Sm^{3+}$

同样，在液态也会产生相变，如图 24.43(b)所示，DPPC 双层在 41℃产生 $\nu^s_{CH_2}$ 波数的突变是磷脂分子由凝胶相变为液晶相，而且此相变的温度随外加的稀土离子种类的不同而改变[28]，再次表明环境对基团频率的影响. 此外，从液态或聚合物的无定型到晶态，由于分子聚集态的不同，晶态中的三维有序营造出一个新的环境，具有新的对称性质和作用力场，不仅使谱带数目发生变化，谱带频率也有移动，出现两种分裂. 所谓相关场分裂和位置分裂，前者是动态分裂，后者是静态分裂. 聚乙烯单胞中有两条分子链通过，两条分子链中的 Γ_{CH_2} 振动由其同相和异相运动而产生，该谱带的红外吸收带分裂为 720 和 731cm^{-1}，此即相关场分裂. 至于静态分裂则是由于在晶体条件下，包括基团在内的分子

对称性降低(这是相邻分子、原子或基团相互作用和特定排列的结果)使某些简并振动的简并解除,产生谱带分裂,频率发生改变.主要基团频率列于表 24.12 中.

表 24.12　主要特征基团频率/cm^{-1}及其强度

振动类型	频率范围	强度		注　释
		拉曼	红外	
ν_{OH}	3650～2500	w	s	醇、酚 3640 - 3610,酸 3580 ～ 3500;缔合醇酚 3400 ～ 3200,酸 3200 ～ 2500
ν_{NH}	3500 ～ 1800	m	m	伯胺 3550 ～ 3300,3450 ～ 3250,伯酰胺 3540 ～ 3480,3420 ～ 3380;仲胺 3500～3300,仲酰胺 3400 ～ 3200(顺),3460 ～ 3440(反);亚胺 3400 ～ 3300;缔合胺类 3400 ～ 3000,伯酰胺 3360 ～ 3320,3220 ～ 3180,仲酰胺 3100～3070(顺,反),3330 ～ 3270(反);NH_3^+ 3350 ～ 3150;NH_2^+ ～ 2700,NH^+ 2200 ～ 1800
$\nu_{=CH}$	3300	w	s	
$\nu_{=CH}$	3100 ～ 3000	s	m	芳香族 3080 ～ 3030;脂肪族 3040 ～ 3000
ν_{CH}	3000 ～ 2800	s	s	芳香族 $\nu^{as}_{CH_3}$ 2930～2920, $\nu^{s}_{CH_3}$ 2870 ～ 2860,脂肪族 $\nu^{as}_{CH_3}$ 2975 ～ 2950, $\nu^{s}_{CH_3}$ 2882～2860;脂肪族 $\nu^{as}_{CH_2}$ 2940～2915, $\nu^{s}_{CH_2}$ 2863 ～ 2843;环丙烷 ν_{CH_2} 3080 ～ 3040, ν_{CH} 2900 ～ 2800(红外弱)
ν_{SH}	2600 ～ 2550	s	w	
$\nu_{C\equiv N}$	2260 ～ 2100	m ～ s	s ～ o	饱和腈化物 2260 ～ 2240;不饱和腈化物 2235～2215;芳香腈化物 2240～2140;异腈 2185～2120
$\nu_{C\equiv C}$	2260 ～ 2100	vs	o ～ w	$RC\equiv CH$ 2140 ～ 2100; $R_1C\equiv CR_2$ 2260 ～ 2190
$\nu_{C=C}$	1970 ～ 1440	vs ～ m	o ～ w	非共轭脂肪族 1680 ～ 1620; $C=C=C$ 1970 ～ 1950;芳香族 1625～1440
$\nu_{C=O}$	1930 ～ 1630	s ～ w	vs	卤代酮 1930～1700;酸酐 1890～1720;酮 1780 ～ 1600;酸 1740 ～ 1650;醛 1740 ～ 1600;酯 1805～1635;酰胺 1790～1630
$\nu_{C=N}$	1690 ～ 1480	s	m	脂肪族非环 1690 ～ 1635,非环共轭 1665～1630,环共轭 1660 ～ 1480;芳香族 1650 ～ 1480
$\nu_{N=N}$	1580 ～ 1410	m	o	脂肪族 1580 ～ 1550;芳香族 1440～1410
$\nu^{as}_{NO_2}$	1655 ～ 1510	m	s	$RONO_2$ 1655～1610; X_2CNO_2 1600 ～ 1575; RNO_2 1565 ～ 1510; $N-NO_2$ 1640 ～ 1530
$\nu^{s}_{NO_2}$	1380 ～ 1260	vs	m	$RONO_2$ 1300 ～ 1255; X_2CNO_2 1340 ～ 1325; RNO_2 1385 ～ 1325; $N-NO_2$ 1300～1260
$\nu^{as}_{SO_2}$	1440 ～ 1290	w ～ o	s	$(RO)_2SO_2$ 1440 ～ 1350; $R_1OSO_2R_2$ 1420 ～ 1330; R_2SO_2 1350 ～ 1290; RSO_2Cl 1375 ～ 1340
$\nu^{s}_{SO_2}$	1230 ～ 1120	s	s	$(RO)_2SO_2$ 1230 ～ 1150; $R_1OSO_2R_2$ 1200 ～ 1145; R_2SO_2 1160 ～ 1120; RSO_2Cl 1190 ～ 1160
ν_{SO}	1070 ～ 1020	m	s	
$\nu_{C=S}$	1675 ～ 1000	s	w ～ s	硫酯 ～ 1675; $RO_2C=S$ 1235 ～ 1210; (芳基)$_2C=S$ 1230 ～ 1215; $(RS)_2C=S$ 1060 ～ 1050

续表

振动类型	频率范围	强度		注　释
		拉曼	红外	
δ_{CH_2}，δ_{CH_3}	1500～1400	m	m	$CH_2-\overset{\overset{O}{\|\|}}{\underset{\|}{N}}C-$ 1500～1450；CH_3OR 1470～1440；$CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-O-$酯 1450～1400；$CH_3S-$ 1440～1415；CH_3-Si 1429～1389；RCH_3 1475～1450；$CH_3-O-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-R$ 1440～1410；RCH_2R 1475～1450；RCH_2Cl 1460～1430；$RCH_2\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}$，$RCH_2C\equiv N$，$RCH_2NO_2$ 1445～1405；RCH_2SH，RCH_2S-C，RCH_2S-S，1440～1415；$RCH_2CH=CH_2$，$RCH_2C\equiv H$，1455～1435
$\delta^{s}_{CH_3}$	1405～1255	w～m	s～m	RCH_3 1385～1377；$R-C-(CH_3)_3$ 1405～1390，1375～1366；$R(CH_3)_2CR$ 1392～1380，1370～1365；$RCH(CH_3)_2$ 1390～1380，1375～1365；$SiCH_3$ 1270～1250
$\nu_{C=C}$（芳香族）	1600，1580	s～m	m～s	
	1500，1450	m～w	m～s	
ν_{CC}	1300～600	s～m	m～w	
ν^{as}_{COC}	1150～1050	w	s	
ν^{s}_{COC}	970～800	s～m	w～o	
ν^{as}_{SOS}	1110～1000	w～o	vs	二环体 1020～1010；四环体或高环体 1080～1090；线型 1090～1020
ν^{s}_{SOS}	550～450	vs	o～w	
ν_{CO}	900～830	s	o～w	
ν_{SS}	550～400	s	o～w	
ν_{SSS}	330～290	s	o～w	
ν_{SC}（芳香族）	1100～1080	s	s～m	
ν_{SC}（脂肪族）	800～630	s	s～m	
ν_{CCl}	800～550	s	s	750～700（反）；～650（旁式）；环烷烃 800～700（水平）；710～650（轴向）；芳香～1050（?）；Cl 敏感带 1200～1000
ν_{CBr}	700～500	s	s	～650（反）；～560（旁式）；环烷烃～700（水平），～650（轴向）；芳香～1050（?）
ν_{CI}	660～480	s	s	～600（反）；～500（旁式）
$\delta^{r}_{CH_{n-3-12}}$	400～250	s～m	w～o	
$n>12$	$2495/n$			
晶格振动	200～20	vs～o	s～o	

注：强度：s 强；m 中强；w 弱；vs 很强；o 零。

可以看出，基团频率的强度在 IR 与 Raman 光谱中不尽相同，有时甚至相反，这是由于两种光谱产生的机制不同. 量子力学辐射理论的处理表明，红外谱带强度与振动时的电偶极变化 $\partial\mu/\partial Q$ 有关，而拉曼散射线的强度却与振动时对极化率的调制即 $\partial\alpha/\partial Q$ 的变化有关. 这里 μ 为电偶极矩，α 为分子极化率，Q 为简正振动模. 因此，极性基团 C═O，O—H，C—O，N—H 等的伸缩振动或三原子基团 C—O—C，NO_2，SO_2 等的反对称伸缩振动，在振动时 μ 的变化大，从而产生较强的红外吸收强度. 反之，C≡C，C═C，C—C，N═N，O—O，S—S 的伸缩振动或 C—O—C，NO_2，SO_2 等的对称伸缩振动，在振动过程中的 μ 变化小，若具有中心对称，则其红外谱带强度可以减弱到零. 另一方面，拉曼散射线的强度与分子或化学键中的电子云密度的可极化性有关. 经验统计表明，同一基团伸缩振动的强度大于变角振动的强度，即 $I_\nu > I_\delta$；同样还存在

$$I_{\nu_{C-C}} > I_{\nu_{C-C}} > I_{\nu_{C-C}}$$

$$I_{\nu_{S-S}} > I_{\nu_{C-C}}$$

$$I_{\nu_{C=C}} > I_{\nu_{C=O}}$$

即同相振动的强度大于反向振动的强度，这就解释了高聚物碳骨架有较强的拉曼散射振动带强度.

然而，考虑到红外光谱积累的数据丰富，使用方便和广泛，下面介绍一些天然与合成高聚物的特征红外吸收带及其组合，单位为 cm^{-1}，c 为结晶带，a 为无定形带，vs 为很强，s 为强，m 为中等强度，w 为弱，vw 为很弱，b 为宽，I 为鉴定带，α 为平面片结构，γ 为折叠片结构.

1. 聚烯烃(包括双烯)：饱和 3000～2850ν_{CH}，～1470，～1380δ_{CH}；

不饱和 3100～3000ν_{CH}，～2200$\nu_{C\equiv C}$，～1650$\nu_{C=C}$

聚乙烯：2920，2850，2012，1898(c)，1307(c)，1177(c)，1050(c)，730(c)，720

全同聚丙烯：2723，1380，1170，999(c)，975，843(c)，458

无规聚丙烯：2730，1378，1158，970

全同聚 1-乙基乙烯：(2862，2842)，1378，1213，1150，1045，759，579

无规聚乙基乙烯：1379，1220，1149，1042，935，763，699

聚异丁烯：1388，1365，1230，948，922

异丁烯丁二烯共聚：2980，2950，2900，1390，1365，1230，950，925

乙丙共聚：1379，1158，970，810，725

乙丙二烯三元共聚：2920，2860，1380，1160，970，725

顺 1，4-聚丁二烯：3005，1657，1405，1310，740(b)

顺 1，4-聚异戊二烯：3035，2725，1660，1373，835，575

反 1，4-聚丁二烯：(1460，1450c)，1240(c)，1058(c)，970，774(c)，444(c)

反 1，4-聚异戊二烯：1675，1380，1208(c)，1150，1097，885(c)，863(c)，802(c)

聚 1，2-异戊二烯：3070，1825，1660，1410，910

聚 3，4-异戊二烯：3060，1642，885

聚乙烯基乙烯：3075，1830，1639，1420，995，910

醋酸乙烯乙烯共聚：2930，2860，1745，1375，1240，1020，725，610

聚亚乙烯基:3044,3013,1800,1329,1015,740,446

聚对苯二亚甲基:1895,1790,1208,1190,1020,823,543

聚苯乙烯:3100,3080,3060,3022,3000,2925,2850,1943,1803,(1491,1450),1027,760,700,560

丁腈交替共聚:2940,2870,2250,1450(双分裂),970,760(w),700(vw)

丁苯共聚中乙烯单元:1600,1500,763,702,560(b)

萜烯树脂:1465,(1385,1365),1165

蒎烯树脂:2960(vs),1383,1366,1165,920

天然橡胶:3040,2730,1660,1375,887,833,575

亚硝基橡胶:1300,1245,1145,1060,920,835,745,705,530

双烯烃石油树脂:2960(vs),1380(s),1310,1160,970

芳香石油树脂:1600,755,705;820~800 常有带

环化橡胶:2930(vs),1375,1270~1260,885(w)

丁二烯树脂:3080,1980(w),1825,1630,993,967,910

聚乙烯甲苯树脂:1510,1378,815,785

2. 聚卤代烯烃:1300~1100ν_{CF},800~600ν_{CCl}

聚氟乙烯:1410,1232(c),1143(c),1093,832,460

聚偏氟乙烯:1405,1280(c),1190,1080(c),880,485

聚四氟乙烯:1245,1210,1155,935(a,vw),850(a,vw),(638,625),553(c),503

四氟乙烯六氟丙烯共聚:除 PTFE 谱带外,再加 980,850

四氟乙烯乙烯交替共聚:2990,2890,1460,1200,1060,669,511,320

四氟乙烯丙烯交替共聚:3050,2970,(1402,1390),1175,1090,808,665,510

六氟丙烯偏氟乙烯共聚:3020,3000,1395,1350,1215,890,510(无短波肩峰)

全氟丁二烯:1260,1183,1139,1030,723,515,389

聚三氟氯乙烯:1200,1130,970,590,498

氟乙烯偏氟乙烯共聚:1425,1405,1085,880,845,465

三氟氯乙烯乙烯交替共聚:2970,1450,1310,1240,1000,615,566,475

三氟氯乙烯偏氟乙烯共聚:1530,1425,1388,1160,968,582,507

无规聚氯乙烯:2910,(1435,1425),1252,1098,960,690,635,610,362

氯化聚氯乙烯:所有 PVC 带,但 2910,2850,1435 强度降低,360 带变宽

聚偏氯乙烯:2990,1400,1068,1040,750,655,600,530,450

氯化高压聚乙烯:1425,1380,1265,1195,1070,930,670(b),480

聚氯丙烯:3020,1690,1660,(1445,1430),1300,1120,830,605

氯化橡胶:1428,1382,1265,967,785,790,740,670

四氟乙烯亚硝基三氟甲基共聚(亚硝基橡胶):1300,1245,1145,1060,920,835,745,705,530

3. 聚胺、聚亚胺和聚氰基:~2240ν_{CN}

聚乙烯胺:3450,1645,1440,1265,1230,1160,780

聚乙烯氯化胺:3450,3000,1595,1070,1015,770

聚乙烯亚胺:3280,1670,1590,1300,1125,1050,780

聚甲基丙烯腈:3000,2240,1390,1215

聚丙烯腈:2241,1453,1355,1072,540

聚偏腈乙烯:3000,1330,1180,1145,693,522

聚 2-乙烯吡啶:1575,1480,1152,1052,553,403

聚 4-乙烯吡啶:1560,1415,1222,1070,820,570

聚乙烯咔唑:1597,1482,1332,1157,1001,745,678,420

聚 *N*-乙烯咔唑:1597,1222,1157,1000,745,720,527,420

4. 聚醚:$\nu_{C\text{-}O\text{-}C}^{as}$~1100(脂肪族),1250~1200(芳香族),在无定形态,前者宽,后者锐,晶态产生分裂

聚甲醛:1240,1090,935,903,635,460

聚环氧乙烷:1342,1147,1116,1103,1060,958,947,844

聚氧化丁烯:结晶 2800,1460,1115,995,743,562

无定形 2800,1450,1370,1245,1210,1115,825

聚乙烯甲基醚:2830,1385,1190,(1110,1090),790

聚乙烯乙基醚:2980,1485,1375,1100,973,895

聚氧化丙烯:结晶 2970,1480,1375,1293,1240,1110,933,920,832,588,453

无定形 2970,1370,1342,1296,1105,1012,930,865,837,665

聚氧-2,6-二甲基-1,4-亚苯基(PPO):1380,1306,1190,1020,960,860,832

聚氧-2,6-二苯基-1,4-亚苯基(P_3O):1500,1419,1335,1195,1052,932,750,700

聚乙烯异丁基醚:2875,1382,1368,1300,(1110,1090),919,842

聚乙烯醇缩甲醛:2780,1243,1190~1180,1135,1070,1025,450~440

聚乙烯醇缩乙醛:2990,1377,1340,1242,1135,1100,945,810

聚乙烯醇缩丁醛:1382,1345,1242,1140,1110,1060,1005

双酚 F 二环氧甘油醚:3000,1510,1370 区无吸收,1345,1240,1112,970,840,755

双酚 A 二环氧甘油醚:1510,1387,1363,1245,1182,1030,915,835

甲基纤维素:1375,1125,1075,950,580~570

乙基纤维素:1380,1316,1280,1110,1064~1053,923,885

苯基纤维素:1916,1873,1818,1498,1362,1205,1110,1064,735,696

羟乙基纤维素:3300,1350,1120,1062,1020,885,826

甲基羟乙基纤维素:3300,1362,1115,1060,943

乙基羟乙基纤维素:3300,1370,1200,1110,1053,662

羟丙基纤维素:3450,2970,1375,1325,1260,1125,1085,1050,985,840,575

羟甲基纤维素钠盐:3380,1600,1420,1325,1110,1060,715,600

醋酸纤维:1745,1360,1310,1225,1153,1115,1040,890,595

丙酸纤维:1745,1351,1272,1176~1163,1087,940(c),885,835(c),806,602,520(c),435(c)

丁酸纤维:1745,1415,1380,1303,1248,1165,1080,1012,950(c),925,595

硝酸纤维:1660,1275,1158,1060,1020,1000,833,690

乙酸丙酸纤维:1745,1282,(1190,1176),(1087,889),808

乙酸丁酸纤维:1745,1417,1380,1303,1248,1165,1075,1010,920,795,600

5. 聚酸及其盐:ν_{OH}3600～2600,$\nu_{C=O}$ 1690～1710,ν^{as}_{COO}1600～1500

聚丙烯酸:3150,1710,1415,1245,1170,800,520

聚甲基丙烯酸:3200,2600,1703,1390,1265,1170,525

聚丙烯酸钠盐:1575,1410,1330,855,790,630,522

聚甲基丙烯酸钾盐:1565,1493,1210,852,405

6. 聚酯:主要特征 $\nu_{C=O}$ 1740～1640, ν_{C-O}1300～1100,不饱和结构 3070～3030,～1650

己二酸聚酯:1730,1266～1250,1176～1163,1149～1136,971～962,735

庚二酸聚酯:1730,1247,1174,963,840,730

壬二酸聚酯:1730,1220,1163,970,867,725

富马酸聚酯:1639,1299,1157,775～772

邻苯二甲酸聚酯:1724,1597,1580,1073,742,705,650

间苯二甲酸聚酯:1724,1299,1235,1136,1075,730,654

对苯二甲酸聚酯:1724,1408,1370,1242(c),(1124,1099),971(c),877～870(c),730,633～629

双酚 A 聚碳酸酯:1775,1505,1230,1195,1165,1080,1015,830,555

聚醋酸乙烯酯:1743, 1430,1373,1245,1023,949,605

聚丙酸乙烯酯:1740,1278,1190,1125,1080,895,810

聚丁酸乙烯酯:1740,1382,1255,1183,1040,944,750

聚苯甲酸乙烯酯:1723,1319,1275,1180,1115,1070,1030,710,690

聚甲基丙烯酸酯:1735,1390,(1270,1240*),(1195,1150*),750**

(*仅在均聚物中为双带,**在共聚物中蓝移变宽)

聚甲基丙烯酸甲酯:3000,1735,1390,1065,990,845(Ⅰ)

聚甲基丙烯酸乙酯:1730,1390,1030,860(Ⅰ)500

聚甲基丙烯酸丁酯:1730,1065,1020,1000,518,～980 双带(Ⅰ),840(w～m)(Ⅰ)

聚甲基丙烯酸异丁酯:1730,(1390,1370)(Ⅰ),1290,1060,995,970,950,885,790,540,还有 840(Ⅰ)

聚甲基丙烯酸叔丁酯:1730, (1390,1370)(Ⅰ),1290,1060,995,970,950,885,还有848(Ⅰ)

聚甲基丙烯酸苯酯:1750,1590,1493,1255,1192,1163,1108,743,689,508

聚丙烯酸乙酯:1735,1450,1380,1255,(1275,1260),1025,855

乙酸乙烯酯乙烯共聚(Levapren):1742,1378,1245,1025,800,725(w),607

氧化乙烯表氧醇共聚(Hydrin):1350,1300,1255,1115,950,745,705

聚偏苯三酸烷基酯:1730,1610,1575,1280,1240,1115,1070,750,720,665 和前述苯二酸酯一起,这些都是油改型聚酯树脂二酸组分的特征,而对饱和肪酸改性 2938,2860,1170;共轭不饱和脂肪酸改性 3005,970;乙烯基甲苯改性 3020,815,785,745,705,450;丙烯酸改性 1195～1175,1150～1145;环氧树脂改性 1510,830;触变醇酸改性 3080,

1640(不常有),1550～1520(b);Vrethan alkyds 改性 3350,1540;Benzoic 酯改性 1040,710;噁唑啉改性 1655,1000;甲基苯基硅烷改性 1435,1135,850,810,490

丙烯酸和甲基丙烯酸酯改性:除各自原有光谱特征外还有:对苯二酸醇酸树脂 1130～1120,1080～1075,650;丙烯酰胺 3400,1690～1670;苯乙烯 3040,1603,1497,700

7. 聚氨酯:仲脲烷基 3350ν_{NH},1735,1705ν_{C-O},1540 酰胺(Ⅱ),1260(脂肪族),1230～1220(芳香族)ν_{CO}

脂肪族聚氨基甲酸酯:3330,1690,1540,1260,640 和估计 CH_2 长度的 Γ_{CH_2} 区

芳香族聚氨基甲酸酯:1735,1600,1510,1220

聚氨基甲酸酯 6,2:3340,2950,2870,1690,1540,1260,1150,1050,780,660

聚氨基甲酸酯 6,3:3335,2950,2870,1690,1540,1260,1145,1060,760,640

聚氨基甲酸酯 TDI,3:3330,2970,1720,1600,1535,1225,1070,770

聚氨基甲酸酯 DPMDI,3:3330,1710,1600,1535,1230,1065,815,770

聚 *N*-甲基氨基甲酸酯:2980,1735,1610,1514,1370,1220,1180,1145,1020,840(芳香)

聚醚氨基甲酸酯:2950,2870,1735,1600,1540,1470,1225,1110

芳香脂肪聚酮氨基甲酸酯:3300,1740(vs,b),1600(分裂),(1540,1510),1400,1225,1075,760,720

聚酯氨基甲酸酯:3320,1735,1535,1260

聚醚氨基甲酸酯:醚为氧化乙烯 2920,2850,1350,1250,1110,950

醚为氧化丙烯 2970,1370,1300,1110,1010,930

醚为氧化亚甲基:2790,1365,1205～1210,1110,745

8. 聚酰胺:～1650$\nu_{C=O}$,伯胺～3400 双峰 ν_{NH}～1610(w);仲胺～3300 尖带 ν_{NH},～3100 附加带,～1550$\nu_{CN}+\delta_{NH}$(酰胺Ⅱ带),1280～1250$\nu_{CN}+\delta_{NH}$(酰胺Ⅲ带),710～690γ_{NH}(酰胺Ⅴ带),附加带对

聚吡咯烷酮:1348,1309,945,865,750

聚己内酰胺:1543(α),1560(γ),1292(α),1266(γ),1200(α),1170(γ),1030(α),930(α),695(α),708(γ),580(α)

尼龙-8:1543(α),1560(α),1322,1231(α),1215(α),1195(α),1163(γ),1120,940,580(α)

尼龙-11:1279,1260,1240,1190,935,680

尼龙-66:1275,1200,1180,933,690,580,533

尼龙-12:1290,1270,1160,1030,948,588

尼龙-6,10:(1245,1240),(1190,1180),1060,940,853,690,583,545

尼龙-6,I:1580,1295,1275,1000,820,725,695,648

尼龙-6,T:1495,1400,1285,1020,860,730,650,440

Trogamid T:1497,1390,1290,1158,1017,865,730,495

Nomex:1670,1545,1495,1250,1080,1000,858,820,780,683,575,458

Kevlar:1650,1545,1515,1400,1110,1015,894,865,823,785,725,525,445

聚丙烯酰胺:3200,1665,1615,1420,1320,1125,990,625

聚 *N*-乙烯基吡咯烷酮:1680,1490,1285,1016,1000,842,648,570,470

聚 *N*-乙烯基己内酰胺:1640,1330,1263,1198,1080,972,860,572

无定形伸聚酰胺:3300,3080,1640,1545,1360,~700(b),若 $\text{+CH}_2\text{+}_n$ 内 n 大,则2930可强于3300,$I_{730} > I_{680}$

二聚脂肪酸形成的脂肪聚酰胺:3000,3080,1645,1640,1560,1550,1385,1375,1242,1035,775,760,600~590,400~435

9. 聚酰亚胺、酰亚胺基成环使两个 $\nu_{C=O}$ 分裂,低波数分量波数越小,其强度越大.

聚马来酰亚胺:1785,1720,1360,1190,640,425

聚 *N*-甲基马来酰亚胺:1775,1695,1440,1385,1290,963

聚亚烷基双马来酰亚胺:1785,1705,1405,1150,830,695

聚亚芳基双马来酰亚胺:1785,1720,1515~1520,1380~1400,1190~1200,835,695

聚苯四甲酰二亚胺类的苯四甲酰二亚胺结构:1780,1720,1400,1160,1120~1130,730,563

偏苯三酸聚酯酰亚胺:1780,1730,1380,1290,1215,730(脂肪二醇);1780,(1740,1725),1600,1305,1180~1190,1045,725,560(双酚)

偏苯三酸聚酰胺酰亚胺:3320,1780,1720,1640,1540,1395,1198,730(脂肪酰胺桥);3320,1780,1720,1665,725(芳香二胺);1780,1720,1495,1225,1165,1013,830,730,610,520(亚苯基醚桥)

聚偏苯三酸酰胺酰亚胺:1778,1720,1600,1500,1380,1235,1011,830,721,513(Torlon)

10. 含硫化合物

聚硫代乙交酯:1677,1373,1265,995,753,733

聚硫代丙交酯:1695,1450,1372,1310,990,942,570

脂肪族聚砜:1310,1130~1140

芳香族聚砜:1320~1330,1140~1160

聚砜醚:1580,1488,1320,1245,1155,565,520(Folacron)

芳香聚砜醚:1580,1490,1323,1245,1155,825,727,580(Astrel)

芳香砜酯:1370~1385,1150~1160,865

脂肪芳香聚砜醚:1580,1488,1385,1363,1325,1245,1170,1150,1012,850,833,690,560(Udel)

氯磺化聚乙烯:2930,2860,1255,1370,1160,665,610(Hypalon)

聚硫橡胶:1285,1200,1155,1075,1030,950(Thiokol)

11. 含硅聚合物:$\nu^{as}_{SiO_4}$ 860~850(脂肪),~1100(芳香),ν_{SiO} ~1090,~1020;$\nu^{as}_{SiC_2}$ ~800(脂肪),~500(芳香)

二甲基硅氧单元:1260,1090,1020,865,800

二苯基硅氧单元:1590,1430,1125,845,(755,745,),(720,700),512

甲基苯基硅氧单元:1590,1430,1125,845,760,700,480

氢甲基硅氧单元:2180,1260,1100,1050,770

Si 上乙烯基:3060,3020,1600,1405,960

四乙氧基硅酸脂:1170,1080,965,770(Dynasil A)

三甲氧基甲基硅烷:1270,1190,1085,840,790,625,420(Dynasilan MTMS)

三乙氧基甲基硅烷:1270,1190,1110,1080,960,825,782(Dynasilan MTES)

聚硅酸甲脂:1195,1085,840,450

聚硅酸乙脂:1390,1295,1100,1080,970,795,470

硅橡胶:2965,1260,1110,1020,800,390

12. 聚醇酚:~3400ν_{OH}, 1150~1050(醇),1250~1200(酚)ν_{C-O}

聚乙烯醇:3360, 1430,1330,1240,1143,1095,920,850,

聚 4-羟基苯乙烯:3400,1615,1515,1443,1225,1013,825,548

聚表代氯代醇:1430,1345,1120,975,905,835,747,703

聚乙羟基-1,4-亚苯基:3400,3200,1600,1510,1220,1170,840,750

聚 4-羟基苯乙烯:3400,1610,1515,1230, 1175,830,550

13. 聚脲:酰胺Ⅰ1620~1650, 酰胺Ⅱ1550~1580, $\Delta\nu=\nu$(酰胺Ⅰ)-ν(酰胺Ⅱ)芳香族>无定形脂肪族>脂肪族

R—NHCONH—R:3340(α),3350(c),1650,1580,1250,775,625~650

Ar—NHCONH—Ar:3330,1550,1220~1240,760,625~650

14. 天然树脂

秘鲁树脂:2650,1695,1388,1365,1280,830,660

海松树脂:2650,1695,1495,1385,1365,1180,821,705,650

古巴树脂:3450,3086,1740,1710,1042~1020,889,746

马尼拉古巴:3086,1724,1695,1389,1370,1266,1235,1176,1149,1031,889,794

松脂:3400,2650,1695,1496,1385,1365,1035,910,820,705,650

达玛树脂:3450,1725(肩),1705,1640,(1382,1375),1180,1110,1080,890,580

威尼斯树脂:3080,2650,1738,1695,1645,1380,1365,1240,1023,970,920,895,860,786,650

阿魏胶:3400,(1725,1710),1610,1553,1512,1350,1155,890,833,750

紫胶:3400,1715(三重带),1632,1370,1290,1250,1110,1040,(945,925),(790,780)

琥珀:3400,3080,1725,1645,1385,1375,1260~1240,1170~1160,888

东非古巴:3430,3080,2650,1700,1640,1380,1240,888,740,696,639

禾木树脂:3360,3020,1600,1512,1260,1200,990,833

榄香脂:3330,3080,1705,1640,1590,1505,(1385,1377),1130,910,888,663

龙血树脂:3380,3060,1690,1605,1110,1023,825,698

乳香:3420,(1735,1710),1375,1240,885,712

日本漆树脂:3450,3020,1622,1597,1478,1280,1190,985,830,732(新鲜)3440,1725,1630,1280,1090~1080,990,880,785,730(陈旧)

松香脂:(1735~1730),1385,1375,1240,1175,1110,1060,1040,980

松香酸钠盐:1540,1395,1375,1360,905,881,820,770,720,630,600

Mg 硬松香:1780,1690,1610,1300,910,888,820,720,672,629,430

赛珞玢:3400,1380~1350,1200,1160~1140,1110~1000(vs),895,665,355

大米淀粉:3300,1290,1105,1030,965,880,810,715,660,525

派耳树胶:3400,1305,1145,1070,1030,870,810

阿拉伯胶:3300,1613,1408,1235,1087～1020,806,775

15. 天然纤维

棉花(α-纤维素):3400,1380,1270～1260,1110,1060,1040～1030,900(c),556

浸碱棉花(β-纤维素):890(s),1426 和 556 无带

黄麻:1740,1600(w),1503(w)

亚麻:1740(w)

木材粉:1520～1510,815～810,其他棉花

丝:3400,3070,1700,1625,1510,1430,1220,1165,1060,973,545

羊毛:3400,3060,1710,1505,1445,1380,1225,1025,700,520

酪蛋白:3225,1613,1515,1235～1220,1110,1075～1064,1042～1030,700～694

16. 其他树脂和聚合物

酚醛树脂:3350,1595～1590,1235,1100,1040,575(1.2.6 酚醛树脂)

3350,1612,1510,1220,1100,820,757(1.2.4 酚醛树脂)

1380,1065,945(甲酚酚醛树脂)

2925(vs),2855(s),965,865,725(贾酚醛树脂)

1300,980,840(间苯二酚树脂)

3380～3350,1612,1595,1230,1150,1115,1040～1020,890,825,
755(可溶性酚醛树脂)

3370,1380,865(可溶性甲酚树脂)

1150,976,962,840,690(可溶性间苯二酚树脂)

2970,1510(vs),1383,1365,1178,830(s),560(双酚 A 树脂)

2960(vs),1490(s),1392,1382,1362,880,820(叔丁基酚树脂)

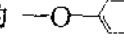
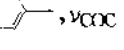
2000～1700(5 指带),760(vs),697(s)(对苯基酚醛树脂)

2960(vs),1388,1378,1369,830,820,555(萜烯酚醛可溶树脂)

2970(s),1380,1085(s),830(s),570～565(甲醇醚化可溶酚醛树脂)

2960(s～vs),1380,1085(s～vs),830(弱于 890)(丁醇醚化可溶酚醛树脂)

1730,1600,1580,1070,740,705(邻苯二甲酸酯酯化可溶性酚醛树脂)

环氧树脂:双酚 A 环氧树脂的  ,ν_{COC} 1245,  ,ν_{ring} 1510,γ_{CH}830 δ_{CH_2}1380,1360

1745,725(环氧树脂)

3500～2400,1745,1710(亲水环氧树脂)

2000～1700(5 指带),760,700(苯乙烯改性环氧树脂)

双酚 A 型聚碳酸酯:1780,1240,1190,1165,830

二乙二醇双烯丙基聚碳酸酯:1780,1250,790

利用特征频率及其组合可以用来鉴认高分子产品. 图 24.43 是对一些主要高聚物进行判断的程序. 用这种方法可以缩小未知高聚物的范围.

§24.3.4 定量分析

光谱强度的测量是定量分析的基础,对拉曼光谱来讲,1934 年,Placzek 由量子力学理

论导出散射线的强度为[29]

$$\text{Stokes 线}\quad I\nu_{ij}=\frac{2\pi^2 h}{c}\frac{(\nu_0-\nu)^4}{\nu[1-\exp(-hc\nu/kT)]}g_\nu\left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_\nu}\right)_0^2\cdot I_0\cdot N \tag{24.109}$$

$$\text{antiStokes 线}\quad I\nu_{ij}=\frac{2\pi^2 h}{c}\frac{(\nu_0+\nu)^4}{\nu[\exp(-hc\nu/kT)-1]}g_\nu\left(\frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_\nu}\right)_0^2\cdot I_0\cdot N \tag{24.110}$$

式中，ν_0 为激发光的绝对频率 cm^{-1}，ν 为拉曼散射线的频率 cm^{-1}，T 为绝对温度，h 为普朗克常量，c 为光速，k 为波尔兹曼常量，g_ν 为振动简并度，$\partial\alpha_{ij}/\partial Q_\nu$ 是极化率第 ij 分量对简正模 Q_ν 的导数，I_0 是激发光强度，N 是散射分子的数目. 可以看出，散射强度 $I\nu_{ij}$ 与激发光频率的四次方成正比. 因此，对强度一般较弱的拉曼光谱在保证无光分解的情况下，尽可能用短波长激光激发. 其次，测量温度越低，处于基态的分子数越多，拉曼(Stokes)强度越大. 还可看到强度与激发光强以及分子数目成正比. 对实验测量而言，测得的拉曼谱线强度是

$$I_R=KVcI_0 \tag{24.111}$$

<table>
<tr><td colspan="10">~1730 $\nu_{C=O}$ 带</td></tr>
<tr><td colspan="4">有</td><td colspan="6">无</td></tr>
<tr><td colspan="4">1600，1500 ν_{max}</td><td colspan="6">1600，1500 ν_{max}</td></tr>
<tr><td colspan="2">有</td><td colspan="2">无</td><td colspan="2">有</td><td colspan="4">无</td></tr>
<tr><td colspan="2">芳香族</td><td colspan="2">脂肪族</td><td colspan="2">芳香族</td><td colspan="4">脂肪族</td></tr>
<tr><td>1540
1220</td><td>聚氨基甲酸酯</td><td>1430
1245</td><td>聚乙酸乙烯酯</td><td>3350
1235
↓
1220
910
↓
670</td><td>酚醛树脂</td><td>3360
1430
1143
1110</td><td>聚乙烯醇</td><td>1430
690(b)</td><td>聚氯乙烯和偏氯乙烯</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1299
1235
730</td><td rowspan="2">间苯二甲酸聚酯</td><td>1430
690(b)</td><td>聚乙酸氯乙烯酯
聚偏氯乙烯乙酸酯</td><td rowspan="2">1430
1125
845
↓
700</td><td rowspan="2">苯基硅烷</td><td rowspan="2">2920
2850
730
720</td><td rowspan="2">聚乙烯</td><td>1260
1090
1020</td><td>聚甲基硅烷</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1270
1240
1195
1150</td><td rowspan="2">聚甲基丙烯酸酯</td><td rowspan="2">1245
1210
1155</td><td rowspan="2">聚四氟乙烯</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1073
742
705</td><td rowspan="2">邻苯二甲酸聚酯</td><td rowspan="2">2730
1380
1160
970</td><td rowspan="2">聚丙烯</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1110
730
630</td><td rowspan="2">对苯二甲酸聚酯</td><td rowspan="2">1255
1275
1260</td><td rowspan="2">聚丙烯酸乙酯</td><td rowspan="2">1260
1183
1139</td><td rowspan="2">全氟丁二烯</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1245
1180
830</td><td rowspan="2">双酚环氧树脂</td><td rowspan="2">2241
1453
1355
1072</td><td rowspan="2">聚丙烯腈</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1380
1360
1245
830</td><td rowspan="2">双酚 A 环氧树脂</td><td rowspan="2">1190
↓
1150
1080
↓
1050</td><td rowspan="2">纤维素酯</td><td rowspan="2">1110</td><td rowspan="2">聚乙烯醛缩醛纤维醛</td></tr>
<tr><td rowspan="2">814
780
700</td><td rowspan="2">聚乙烯甲苯</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1250
↓
1110
1000
↓
900</td><td rowspan="2">聚三氟氯乙烯</td></tr>
<tr><td rowspan="2">813
780
700</td><td rowspan="2">乙烯甲苯酯</td><td rowspan="2">760
700</td><td rowspan="2">聚苯乙烯</td><td rowspan="2">1660
↓
1610
1560
↓
1510</td><td rowspan="2">聚酰胺</td></tr>
<tr><td rowspan="2">778
700</td><td rowspan="2">苯乙烯化酯</td></tr>
<tr><td rowspan="2">1660
1275
1158
↓
1000
833</td><td rowspan="2">硝酸纤维</td></tr>
</table>

图 24.43　常见高聚物红外光谱鉴认程序

(单位为 cm^{-1})

V 为激发光照射到的样品的体积，c 为样品浓度，K 为一常数，既取决于仪器和实验条件，也与该谱线和样品的性质有关.由于拉曼光谱是散射光谱，是发射过程，不能像红外光谱那样采用双光束方式或背景光的收集来抵消仪器等因素，绝对强度测量困难.就定量分析而言，可用外标法来解决.外标分子最好能满足：(1)与被测量分子无物理和化学作用；(2)其拉曼散射线强度大；(3)特征带较宽，其峰高不受分辨率的影响(FT-Raman)；(4)在 1064～1700nm 的无吸收(FT-Raman)，即在散射线范围内无吸收；(5)无毒.六氯丁二烯就是这类外标分子.通常用它的 1170cm^{-1}为标准，用于溶液的测量.

高分子多为固态物质，可用峰比进行定量考察.例如聚苯乙烯中的苯乙烯与 CH_2═CH—CH_2OH 的交联反应，可用烯丙基的 $I_R(\nu_{C-C})$与苯乙烯基环的 $I_R(\nu_{ring})$之比，即 I_{1645}/I_{1600}的比值考察其交联程度.最近 Hendra[30] 等用 FT-Raman 分析了尼龙 $[NHCO(CH_2)_n]_m$的尼龙数.尼龙数 $= n + 1$.因此$[NHCO(CH_2)_5]_m$ 为尼龙 6.实验发现，1440cm^{-1} 的 δ_{CH_2} 与 1640cm^{-1} 的 ν_{C-O} 的拉曼散射线的强度比 $R = I_{1440}/I_{1640}$与 $(CH_2)_n$ 的数目 $n + 1 = N$ 线性有关，如图 24.44.我们可利用强度比的测量对尼龙中 CH_2 相连个数进行定量.

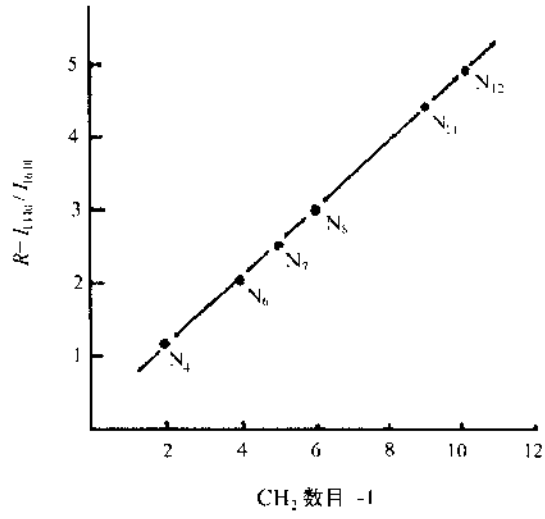


图 24.44 不同尼龙数的 CH_2/ν_{C-C} 强度比与尼龙单元中 CH_2 数目的关系

与拉曼光谱不同，红外吸收光谱实测强度的基础是通常吸收光谱的一般光吸收定律 Lambert-Beel 定律，即

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \lg\frac{1}{T} = abc \tag{24.112}$$

A 为吸光度，T 为透光率，b 为样品透光厚度(cm)，c 为浓度(mol·L^{-1})，a 为特征样品分子的吸光系数，单位为 L·mol^{-1}·cm^{-1}.显然与浓度成正比的不是透过光强度 I 或入射光强 I_0，而是吸光度 A.因此 A 是有加和性的.那么对一个 n 个组分的分析体系来讲，在任意一个波数 i 处的总吸光度

$$A_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} b c_j$$
$$i = 1,2,3\cdots,m;\ j = 1,2,3\cdots,n \tag{24.113}$$

其中，a_{ij}是第 j 个组分在第 i 个波数处的吸光系数，c_j 为第 j 个组分的浓度.原则上，可由纯组分求出 a_{ij}，再由 A_i 的测量值通过(24.113)式这样的联立方程求出 c_j，即各组分的浓度.但实际上由于分子之间的相互作用以及仪器因素的影响，保持 Beer 定律的线性是有条件的.对目前普遍使用的 FTIR 仪器，在定量分析时要注意保持分辨率相同，选择适当的变迹函数，透过率不能太大或太小.当然，光源的稳定性也很重要.在测量 A 时，应该扣除背景吸收，常见的方法是如图 24.45 所示的基线法.

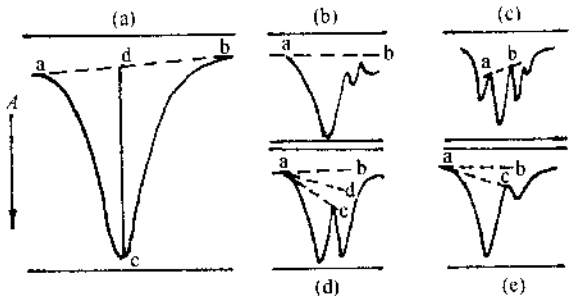


图 24.45　基线定义及其典型画法

图(a)是基线法的做法，在分析谱峰两侧吸光度最小的两点 a 或 b 作切线 ab，在吸光度最大的峰顶 c 作横坐标的垂线交 ab 于 d，直线 cd 的长度就是 A. 图(b)测量的谱带受邻近吸收带的影响极小，可在 A 最小处引平行线 ab 作基线. 图(c)在分析峰与两侧吸收峰形成的峰谷引切线 ab 作基线. 而在图(d)无论是平行线 ab 还是切线 ac 都不能反映真实情况，可考虑 bac 的角平分线 ad 作基线. 在图(e)中把平行线 ab 或切线 a 作基线似乎都可以，但一经确定，在以后测量中均不能变. 这种峰高法测量在定量分析中是方便的，但理论意义是欠缺的，下式得到的谱带积分强度 S 代表该振动所引起的全部吸收能量，具有明确的物理意义，并能很好地配合 Beer 定律.

$$S = \int \lg \frac{I_0}{I} \mathrm{d}\nu \tag{24.114}$$

§24.3.5　光谱数据的计算机处理

在实际应用中，计算机数据处理技术在重叠带的分离，多组分的定量包括同一高聚物在不同条件下各种形态的定量以及减谱法获得其他组分的光谱等方面做出了良好的贡献.

1. 计算机分峰

峰值频率相近的谱峰，由于谱带具有一定的宽度而互相重叠，使最后测得的峰不仅峰形改变，峰位也不准确. 因此把重叠谱带分开在光谱研究中有很重要的意义. 常用的分峰数值计算法有最小二乘法、子峰拟合法、解卷积方法和尝试法. 现简介一下第一种方法.

经验证明，红外与拉曼许多孤立谱带具有 Lorentz 形状 $L(\nu)$，或是它与 Gauss 形函数 $G(\nu)$的复合(积或和)，

$$L(\nu) = a/[1 + (\nu - b)^2/c^2] \tag{24.115}$$

$$G(\nu) = a\exp[-(\nu - b)^2/c^2] \tag{24.116}$$

式中，a 是峰高吸光度，b 是峰位波数 cm^{-1}，c 是半峰宽度 cm^{-1}. 因此可把 $L(\nu)$或 $G(\nu)$或它们的组合函数作为重叠峰的子峰函数 $F_j(a_j, b_j, c_j, x_i)$，则光谱在波数 ν_i 处的值可表示为

$$f_i = \sum_j^m F_j(a_j, b_j, c_j, x_i) + r_i \tag{24.117}$$

其中，r_i 为基线值，m 为子峰个数，重叠带上每一波数 ν_i 处的实测值 f_i^0 与上述计算值之

差的平方和为最小，即 $S=\sum_i (f_i^0-f_i)^2$ 最小. 由于因子峰为非线性函数，可对 f_i 进行 Taylor 展开

$$\Delta f_i=\sum_j\sum_k \frac{\partial F_j}{\partial F_{jk}}\Delta P_{jk} \tag{24.118}$$

式中，Δf_i 为第 i 个波数点强度实验值与计算值的偏差，P 为子峰参数，j 为子峰个数下标，k 为子峰参数下标. 在给出一组初始参数后进行运算，每次求出的是逼近最佳参数值的增量，然后加上前一次的参数迭代下去，直到满意为止. 图 24.46 是苯乙烯和 α—d_1 苯乙烯（CH_2—CD—C_6H_5）共聚物 1225 到 1125cm^{-1}区重叠谱带分峰的结果.

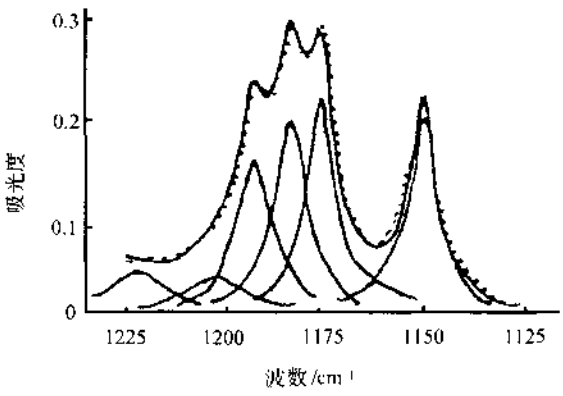


图 24.46 重叠谱带的分离
（实线为测量值，虚线为计算值）

2. 减谱技术

在 FTIR 光谱中，光谱可经模/数变化而存储起来，然后将两个光谱按一定比例相减，所得数据式的减谱再经数/模变换即得减谱. 减谱可用于分离混合物的光谱. 若 A_M 为混合物的吸光度，假如混合组分之间没有相互作用，其吸光度分别为 A_1 和 A_2，则 $A_M=A_1+A_2$. 若组分 1 的光谱已知，则选择一波数 ν_i 处，只有组分 1 有吸收，其吸光度为 A_1^i，作 $A_M-kA_1^i$ 则可调整比例系数 k，使该波数处 $A_M^i=0$，剩下的吸收谱则完全是 A_2 的光谱. 因此，减谱可以分离混合物的光谱，除此之外还可用于聚合物产品中添加剂的鉴定，研究分子间的相互作用，实现端基分析和聚合物反应如氧化、降阶的研究等.

3. 定量分析

多组分浓度的求法原则上可由式(24.113)求出，但由于分子间的相互作用和实验条件诸因素的影响，出现非线性现象和误差，因而发展了多种方法，用计算机技术进行定量. 目前有最小二乘法、回归法、因子分析和神经网络法等 10 余种化学计量方法及其改进法，并已有现成的商品软件包出售.

(1)最小二乘法：式(24.113)可写成矩阵形式 $\boldsymbol{A}=\boldsymbol{ac}$，$\boldsymbol{A}$ 是 m 行 1 列，$\boldsymbol{a}$ 是 m 行 n 列，$\boldsymbol{c}$ 是 n 行 1 列的矩阵. 若 $\boldsymbol{a}$ 值已知，则由已测得吸光度值 A，由此矩阵方程用计算机求出浓度的一组值 $c_1,c_2,\cdots,c_j,\cdots,c_n$，将此组浓度值代入 $\sum a_{ij}c_j$，所得之值与实测的光度之差为 δ，即

$$\left[\sum_{j=1}^{n} a_{ij}c_j-A_i\right]=\delta_i \tag{24.119}$$

若令 $f(c)=\delta_i^2$，则由 $f(c)$ 对 c_j 求偏导数，并令它为 0，则可得 $\boldsymbol{a}^T\boldsymbol{ac}=\boldsymbol{a}^T\boldsymbol{A}$，$\boldsymbol{a}^T$ 为 $\boldsymbol{a}$ 的转置矩阵，此方程称最小二乘法方程组，解出的 $\boldsymbol{c}$ 即为最小二乘法解. 解法有高斯消元法和 Cholesky 分解法.

(2)因子分析法:在式(24.113)中,由于 b 对所有组分都是一样的,可以合并到吸光度 A_i 中去,如果我们把它写成矩阵形式,并考虑仪器和组分之间的相互作用,则 Beer 定律可写为

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{ac} + \boldsymbol{e} \tag{24.120}$$

浓度矢量 $\boldsymbol{c}$ 为吸光度矢量 $\boldsymbol{A}$ 的因子,吸光度系数矩阵 $\boldsymbol{a}$ 称为 $\boldsymbol{A}$ 在 $\boldsymbol{c}$ 上的因子载奇矩阵,a_{ij} 的大小反映出第 j 个因子 c_j 对第 i 个波数点处的吸光度 A_i 的影响.利用因子分析可求得 $\boldsymbol{a}$,从而求出 $\boldsymbol{c}$.通常需要 p 种标样,$p \geqslant m \geqslant n$,构成浓度矩阵 $\boldsymbol{C} = (c_{ij})_{np}$,$c_{ij}$ 代表第 j 个组分在第 i 个标样中的浓度,而吸光度矩阵 $\boldsymbol{A} = (A_{ij})_{mp}$,则

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{aC} + \boldsymbol{E} \tag{24.121}$$

$\boldsymbol{E} = (e_{ij})_{mp}$ 为随机误差矩阵,分别对 $\boldsymbol{A}$、$\boldsymbol{C}$ 作标准化数据处理,并转化为 $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{LF} + \boldsymbol{\varepsilon}$,$\boldsymbol{\varepsilon}$ 是变换后的 $m \times p$ 误差矩阵,可采用基本的最小二乘法或 Bartlef 方法定出戴奇矩阵 $\boldsymbol{L}$ 因子得分矩阵.详细处理可参考化学计量学方法.

利用因子分析可以求出混合物中的组分数[31]以及组分的纯光谱[32].

(3)子谱拟合法:如果组分之间没有相互作用,混合物的光谱是组分光谱的线性相加而成,即

$$A(\nu) = \sum_{i}^{n} A_i(\nu) \tag{24.122}$$

A 为混合物在波数 ν 处的吸光度,$A_i(\nu)$ 为组分 i 在波数 ν 处的吸光度.对于已知浓度与厚度的标样,其光谱即子谱在 ν 处的吸光度为 $A_i^0(\nu)$,那么按线性叠加原理,子谱相加的吸光度

$$A^S(\nu) = \sum_{i}^{n} a_i A_i^0(\nu) \tag{24.123}$$

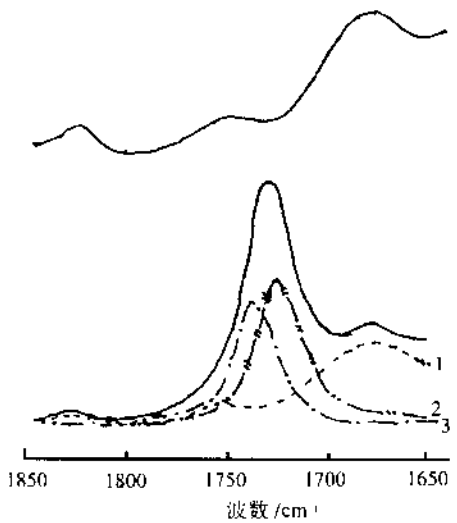


图 24.47 子谱拟和求聚丙烯中光稳定剂含量
(a)纯聚丙烯;(b)含光稳定剂聚丙烯薄膜;
1. 聚丙烯子谱;2. 稳定剂 1010 子谱;
3. 稳定剂 6228 子谱

于是可找出一组参数 $a_i(i = 1,2,\cdots,m)$,使

$$\sum_{\nu=L}^{H} \sigma(\nu)\left[\sum_{i-1}^{n} a_i A_i^0(\nu) - A(\nu)\right]^2 \rightarrow \text{最小}$$

H、L 是谱的波数范围的界限,$\sigma(\nu)$ 为权重因子.这样可以导出解 a_i 的 $M+1$ 个方程

$$\sum_{i-0}^{H} a_i \sum \sigma(\nu) A_i^0(\nu) A_k^0(\nu) = \sum_{\nu=L}^{H} \sigma(\nu) A_k^0(\nu) A(\nu) \tag{24.124}$$

$$k = 0,1,2,\cdots,M$$

式中,$A_0^0 = 1$,$\sigma = [A(\nu) + 0.5]/0.5$.在数学上此即为正规,整个方法属最小二乘法.用子谱拟合法曾成功地定量分析聚丙烯薄膜中含量小到 0.2% ~0.3% 光稳定剂[33],图 24.47 就是此例的光谱处理情况.

§24.4 振动光谱在高分子物理研究中的应用

§24.4.1 高聚物光谱的特点

原则上，含 n 个原子的分子应具有 $3n-6$（非线型分子）或 $3n-5$（线型分子）个简正振动，对 n 很大的高聚物分子，简正振动应该很多．但实际上，实验测得的光谱其红外吸收带或拉曼散射线却不多，光谱很简单，甚至很难区分光谱是小分子的，聚乙烯和高碳数饱和烷烃就是这种例子．原因是双重的，首先，许多简正振动几乎只有相同的振动频率，它们相互重叠在一起形成一个现代实验手段不能分辨的单一谱带．其次是光谱的选择定则限制．许多振动中只能有少数振动在红外光谱或拉曼光谱中出现．当然，也可能有些谱带强度太低，目前尚无法检出．

例如聚苯乙烯，其重复单元是—CH_2—CH(C_6H_5)—，它具有 42 个简正振动，因无对称性可言，这些振动都是红外或拉曼活性的．要进行简正坐标分析来预言所有的振动频率并把这些频率归属于测量的光谱是很麻烦的，但另一方面，我们可利用基团频率把 3000～2800cm^{-1}内的振动谱带归为脂肪族 C—H 伸缩振动，3100～3000cm^{-1}内的谱带归结为芳环中的 C—H 伸缩带，而 700cm^{-1}区的谱带归为单取代苯的 C—H 面外变角振动．当这些重复单元相互连接形成高分子时，相邻重复单元的振动由于偶合产生相互作用对振动频率产生影响，这种影响对特征基团频率 ν_{CH_2} 或苯环上 γ_{CH} 的影响较小，但对分子链中的碳原子的振动产生显著影响．如 §24.3.3 中指出的那样，聚苯乙烯的碳骨架链中两个相邻重复单元的 C—C 伸缩振动，由于 ν_{C-C} 相同，又相互连接，将产生强烈的偶合，使 ν_{C-C} 分裂为二．若有 N 个重复单元，则产生 N 重分裂，分裂的程度取决于相互作用的程度，也依赖于高分子链的长度．分子链的选择规则表明[7]，对重复单元的一个特征振动，无限长链的高分子由于偶合而分裂成无数个振动，所有的振动都落在一频率间隔内（其宽度随偶合力的增加而加宽），但只有一个振动是 IR 或 Raman 活性，对有 N 个重复单元的有限链长，则分裂为 N 个振动，同相振动的单胞振动最强，其他振动或为零或相当弱．现实高分子就是这样，由于偏离无限长规整排列的理想模型，观察到的光谱会变宽和出现频率移动，当然分子不可能只是一个，分子间也会产生相互作用而影响光谱，特别在高分子的无定形区，相邻链段间的相互作用无规，作用不同，也使谱带加宽．规整的高分子晶体链间的偶合是规整的，不仅可以看到谱带尖锐和谱带的分裂，而且谱带还会出现二相色性，即方向效应．

§24.4.2 构型与构象的确定

结晶聚丙烯具有立构规整性，全同立构聚丙烯具有 3_1 螺旋结构．既然链间的作用不明显，可考虑为单链，因而属线群，其因子群与循环群 C_3 同形．由于每个重复单元有 3 个单体 27 个原子，因子群分析表明其简正振动的对称类型为 $25A+26E$，全对称振动 A 中 18 个是 C—H 振动，7 个是骨架振动．在双重简并振动 E 中，18 个属 C—H 振动，8 个属碳骨架振动．间同立构聚丙烯具有两种晶型，一为 2_1 螺旋构象，平动重复单元有 4 个单体，具有 TGGTTG′G′T 构象（T 为反式，G 为旁式），其因子群与 D_2 同形，光谱活性简正振动的对称类型为 $26A+26B_1+26B_2+26B_3$，其中 A 类振动只在拉曼光谱中都出现，B_1 和

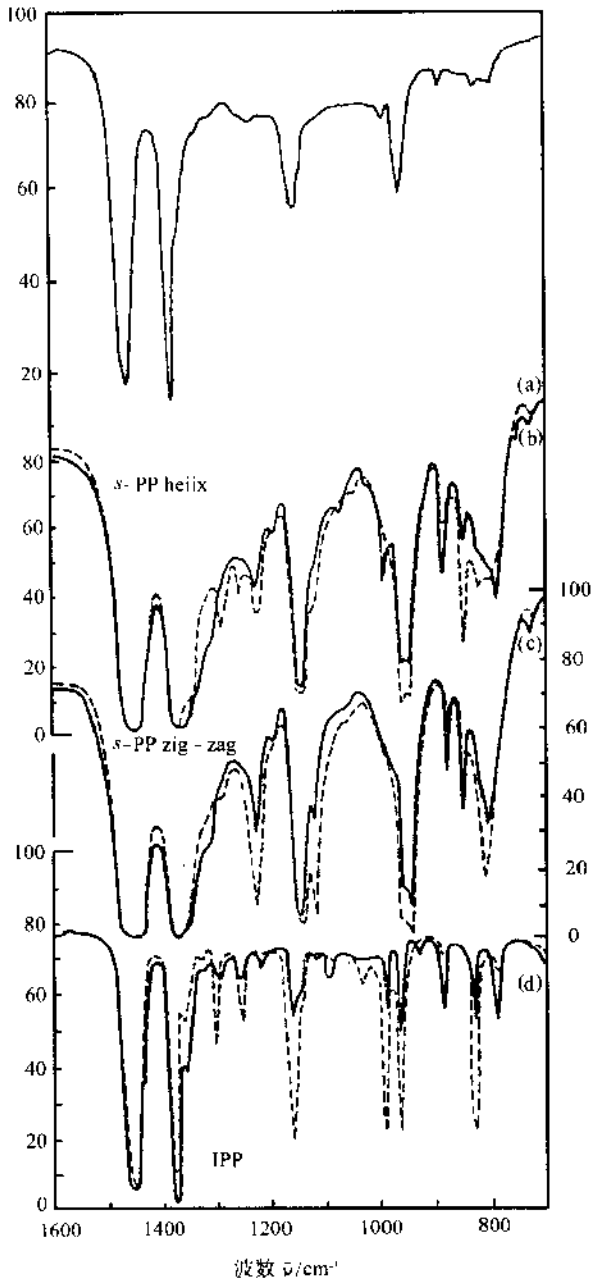


图 24.48 聚丙烯的红外光谱

(a)无规；(b)间同具 TGGTTG'G'T 螺旋；(c)间同，平面锯齿；(d)全同

在(b)(c)(d)的偏振光谱中，—表示垂直谱，--- 表示平行谱

B_2 类振动是垂直带，B_3 类振动为平行带(相对于链轴)，另一为简单 2_1 螺旋构象，是平面锯齿形全反式构象，每个重复单元有 2 个单体，其因子群与 C_{2v} 同形，其振动对称类型是 $14A_1 + 11A_2 + 11B_1 + 14B_2$，除 A_2 只是拉曼活性振动外，其他对称类振动都是红外与拉曼光谱同时活性，且 A_1 与 B_2 为垂直带，B_1 为平行带. 此外还有无规聚丙烯. 如图 24.48 所示，构型与构象的不同光谱呈现明显的差别. 在 1200～700cm^{-1}的红外光谱区，无规聚丙烯只在 1150 和 972cm^{-1}有两条中强谱带，而全同立构聚丙烯在 1168，1153(肩峰)，997，972，899，841，809；非平面间同立构聚丙烯在 1167，1152，1006，976，963，867，812；平面间同立构聚丙烯在 1154，1130，972，962，867，831，823cm^{-1}中有中强和强吸收，可见构型与构象的差别给光谱带来了很大的差别. 在辨认全同立构聚丙烯的螺旋构型时，997 和 841cm^{-1}两吸收带特别有用.

当然，构型不同于构象. 从一种构型转变为另一种构型要产生化学键的断裂和重新形成，而构象则否. 例如 $\leftarrow CH_2—CXY\rightarrow_n$ 这类聚合物. 若 X 和 Y 足够小，则可绕 C—C 键旋转，产生非平面的构象异构体，这些异构体能量的高低取决于 X 和 Y 的大小. 显然这些异构体之间的转换不必经过化学键的断裂和重生来完成，而且在液态中，它们可以同时存在，而且浓度由它们之间的 Gibbs 自由能差所确定，即

$$c_2 = c_1 \exp(-\Delta G_{21}/kT) \tag{24.125}$$

c_1，c_2 是两种构象异构体的浓度，ΔG_{21} 是构象 1 变到构象 2 时每分子的 Gibbs 自由能的增

量，聚氯乙烯在 C—Cl 伸缩振动区 600～700cm^{-1}内有随温度而变化的宽吸收就是由于构型、构象的不同造成的. Bower 等[34,35]认为这个宽吸收实际上是由 608，614，623，634，638，647，680，692 和 704cm^{-1}9 个代表不同构型与构象的 ν_{C-Cl}叠加而成，难怪当制备温度在 -100～170℃间变化时，ν_{C-Cl}红外吸收带发生显著变化.

§24.4.3 共聚物中的组成及其分布

如果把共聚物的光谱简化为各组成均聚物的叠加，那么利用红外线或拉曼光谱，由均聚物获得分析带的吸光系数，按前述定量方法进行组分含量的定量，但这种方法往往有一定误差，原因有三，首先，一种单体与同一种单体连结和与另一种单体连结的力场不同，从而使振动频率改变，导致谱带变宽；其次，若一种单体很少，另一种单体很多，那么可以把少的单体看成"溶质"，而多的单体看成"溶剂"，"溶质"溶于"溶剂"中，会产生"溶剂效应"，其光谱当然与均聚物不同；第三，若同一单体的序列很长，则有可能导致一维、甚至三维有序，产生结晶，光谱当然有变化. 例如，乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物，当乙烯(E)的含量为 5%时，乙酸乙烯酯的 $\nu_{C=O}$ 在 1736.8cm^{-1}；当乙酸乙烯酯(V)的含量为 57%时，其 $\nu_{C=O}$ 在 1728.0cm^{-1}. 通过^{13}C NMR 发现，在共聚物中，三单元 VVV，VVE 和 EVE 占优势，基于此可把宽的 $\nu_{C=O}$ 吸收带分解为 1738.6(VVV)，1731.9(VVE)和 1721.5(EVE)的叠加，如果不用峰值，而用面积强度，则每个三单元的浓度与面积成正比，由此算得的结果与^{13}C NMR结果吻合很好. 又如乙丙共聚，乙烯均聚物在 720 和 732cm^{-1}产生的两个分裂带，在乙丙共聚物中由于乙烯有序性，即结晶的破坏，只有一个 Γ_{CH_2}，除非是嵌段聚合，使乙烯序列相当长，并形成晶区，才能出现两条 Γ_{CH_2}分裂带.

实际上对乙丙共聚物，我们可以利用 Γ_{CH_2}红外吸收带来定量考察序列分布，因为 Γ_{CH_2}的频率与 CH_2 相连的个数有关，丙烯(P)的序列中头尾接只有孤立的 CH_2，其 Γ_{CH_2}在 810～815cm^{-1}，而头头接时，出现相连的 $\leftarrow CH_2\rightarrow_n$，$n=2$，其 Γ_{CH_2}在 751cm^{-1}，而在 $P(E)_NP$ 序列中，当 $N\geqslant 2$ 时，$\leftarrow CH_2\rightarrow_n$中的 $n\geqslant 4$，Γ_{CH_2}在 722cm^{-1}，当 $N=1$ 时，出现交替共聚，此时 $n=2,3,4$ 都有可能. 要避免这种不确定性可以选择组成含量相差较大的共聚物. 总之，可以利用分峰法求出各子峰的吸光度来估计共聚物中的序列分布.

§24.4.4 聚合物的枝化

聚合物的枝化对其化学和包括结晶度在内的物理力学性质产生重要影响. 例如聚乙烯的丁基枝化可改善其抗应力破裂性能，而聚氯乙烯枝化对热降解至关重要，在高温高压得到的低密度聚乙烯每千个碳原子大约有 20～30 个枝化链，这些枝链有乙基、丁基、戊基、己基和更长的链. 枝化出现的甲基，其 $\delta^{s}_{CH_2}$在 1378cm^{-1}，此谱受 CH_2 序列的非平面 CH_2 摇摆振动 W_{CH_2}的干扰，它可以在 1369cm^{-1}(晶态)和 1353cm^{-1}(无定形)出现，可以 1378 和 1369cm^{-1}的吸光度之比对枝化度进行半定量，而不必考虑样品的厚度. 但当每千个碳原子只有大约 5 个这样的枝化度时，甲基吸收很小，甚至是一个难以区分的肩峰，这时可以用减谱技术或分峰技术. 这里应该指出，不同链长的枝链甲基的吸光系数是不同的. Baker 等[36]曾利用模型化合物和乙烯与 $CH_2{=}CH(CH_2)_nCH_3$ 的共聚物光谱数据发现 1378cm^{-1}的吸收系数 k(mm$^2\cdot$g$^{-1}\cdot$N^{-1})与支链中碳原子的数目 n 的倒数线性相关，

因此,甲基的 k 大约是丁基 k 的 2 倍多,这样,如果我们并不知道支链碳链长短及种类数目,而按一种甲基的 k 来估计,分析误差很大.

§24.4.5 端基分析与数均分子量的估计

当聚合过程中链增长中止时,产生的末端化学基团不同于聚合物的重复单元,检测这些端基对振动光谱来讲是比较容易的,即使对重复单元达数万的低浓度端基,而且不受聚合物状态的限制,测得端基的浓度就可以估计聚合物的数均分子量.例如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),分子链的端基一端是 OH 基,另一端是 COOH,前者的 ν_{OH} 在 3535cm^{-1},后者的 ν_{COOH} 在 3290cm^{-1},其摩尔吸光系数分别为 113 ± 18 和 150 ± 18mol^{-1}cm^{-1}[37],由 FTIR 吸光度数据求出的相对分子量与黏度法的结果一致,对那些不溶不融的聚合物如氟碳聚合物,红外或拉曼光谱是提供数均分子量的最重要的方法.

§24.4.6 高聚物的结晶度

高聚物的分子量大、链长,某些链段可以和相邻的分子链段产生三维规整的排列形成晶体,此即高聚物的所谓晶区.在晶区中存在的特有谱带被称为晶带.他们可能是由于结晶形成的需要产生了不同的构象.聚对苯二甲酸乙二酯的光谱中,大多数晶带都是反式构象产生的,因而随着晶区的扩大,与反式构象有关的谱带 1470,1340 和 992cm^{-1}等会逐渐变强;也有一些聚合物,由于长的立构规整性的形成而产生结晶.如 §24.4.2 所述的聚丙烯的全同和两种间同立构结构产生一些在无定形状态中不存在的特征带.全同立构中的 805,840,898,995 和 1100cm^{-1}带就是这类谱带,但真正的结晶带应该是结晶单胞中分子链间的相互作用产生的.聚乙烯结晶区 Γ_{CH_2} 谱带的分裂,就是由于结晶单胞中有两条分子链通过,两分子中的 Γ_{CH_2} 产生振动耦合,导致谱带产生相关分裂,出现 720 和 731cm^{-1} 两条红外吸收带,其对称类分别为 B_{2u} 和 B_{1u},前者的偶极矩变化平行晶胞 b 轴,后者平行 a 轴,这可通过偏振红外光测量确定.另外,由于晶胞的形成,分子链间的相互作用加强,产生一种所谓点阵振动的外振动,即分子链间的相对运动.聚乙烯远红外光谱在低温中所观察到的 80 和 108cm^{-1}就是两链分别在平行 b 轴和 a 轴做反方向的平动产生的[7].

利用减谱技术可以获得晶区光谱,选择两个结晶程度相差很大的样品 1(高结晶度)和 2(低结晶度),则 $A_1 = A_{c1} + A_{a1}$,$A_2 = A_{c2} + A_{a2}$,c 和 a 分指晶区和无定型区.减谱 $A_j = A_1 - KA_2 = (A_{c1} - KA_{c2}) + (A_{a1} - KA_{a2})$,调整 K,使 $A_{a1} - KA_{a2} = 0$,则所得 A_s 即为晶区光谱.用振动光谱来估计聚合物的结晶度时,可选晶带或非晶带作分析带,晶带通常尖锐,强度大,具有较高的测量灵敏度,但 100% 结晶的聚合物很难得到,因此没有绝对标准,需要用量热法、密度法或 X 射线法测得的结果作为相对标准.非晶带一般较弱,但完全非晶态聚合物容易获得,因而可用来独立测量结晶度.虽然聚合物熔融后成为非晶态,若考虑到吸光度随温度的变化,要在室温测量可将熔融样品快速低温淬火或进行辐射交联以保持非晶状态,当然还可以低分子量高聚物或小分子模型化合物作为非晶状态的样品.

§24.4.7 高聚物的链折叠

高聚物分子链长,像人们观察到的聚乙烯那样,全反式骨架碳链延伸到一定长度后可

以返回与邻近的分子链紧密地规整地折叠在一起，形成几十纳米的片晶．电镜发现金刚石型聚乙烯层晶的链折叠发生在(110)晶面上，Krimm 等[38]用聚乙烯和氘代乙烯共晶混合物红外光谱中 CH_2 的 δ_{CH_2}1463/1473cm^{-1}和 Γ_{CH_2}720/731cm^{-1}的相关分裂证实了上述结果，但在不同生长条件和不同环境，亦可存在(200)晶面的折叠和无规的折叠，即使是溶液中结晶样品，也可能出现链折叠，形成一块一块的折叠链段会被另一个分子分开．若分子链足够长，甚至会产生"超级"折叠而形成所谓多层片晶结构．这些结论都可以从 δ_{CH_2}、δ_{CD_2}的光谱区的研究得到[39]．

至于聚乙烯全反式折叠链的长度，即片晶层厚可由拉曼光谱中的所谓 LAM 振动频率来求出．LAM 是 longitudinal acoustic mode 的简称，由全反式聚乙烯链段像手风琴那样运动的振动产生．全反式链段的伸展后的长度 L 与 LAM 频率由下式确定

$$\nu = \frac{m}{2L}\sqrt{\frac{E_z}{\rho}} \tag{24.126}$$

其中：E 为杨氏模量，ρ 为密度，m 为振动级数．此公式源于正烷烃研究的结果，条件是 L/m 要比平动重复单元大很多．其次，LAM 峰的强度随 m 的升高而急剧降低．另外，若折叠的扩展链的长度不一致，或者说片晶层厚不均匀，则会使 LAM 带变宽，但仍然可用式(24.126)估计全反式链的折叠长度．应该指出，式中的 E 可以通过 $\nu \sim m/L$ 图在 $\nu = 0$ 处的有限制的斜率所确定．既然 ρ 可以测得，这种模量不妨称为"光谱模量"，考虑到层间力的影响，此 E 值为 2.9×10^{11}Nm^{-2}，与非弹性中子散射所得到的 E 值 3.3×10^{11}Nm^{-2}符合较好．

§24.4.8 高聚物中的氢键

氢键是高聚物分子间的一种重要的现象，对于高聚物的结构和两种以上高聚物之间的混溶以及对生物高分子高级结构的稳定都起着重要作用．振动光谱是检测这类作用的存在和强弱的方便而可靠的方法．

在聚酰胺中，—NH—基是氢键质子的给体，而氢键的受体是 C═O 中的氧原子，自由的 ν_{NH}大约在 3450cm^{-1}，形成氢键后其频率降到 3300cm^{-1}左右，而以 $\nu_{C=O}$ 贡献为主的酰胺Ⅰ带要下降 30～40cm^{-1}，但酰胺Ⅱ带由于 C—N 键的加强和 δ_{NH}的增加，其谱带要升高 20cm^{-1}左右．既然 ν_{NH}在形成氢键的过程中变化最大，因而对判断氢键性质最有价值．例如尼龙 66，在室温下由于强的氢键作用，ν_{NH}在 3300cm^{-1}，加热后，随着温度的升高，此峰变宽，到 200℃时在 3450cm^{-1}处出现肩峰，到 250℃此峰继续升高，既然室温检测不到 3450cm^{-1}吸收峰，可以相信此时的自由 NH 基的浓度不会超过 1%，其他的尼龙，如尼龙 10 也是这样．

实际上，氢键在生物高分子的结构形成中起重要作用．蛋白质是多种氨基酸生成的多肽链，骨架多肽基团的—NH—和 C═O 基之间容易构成分子内和分子间的氢键，形成许多螺旋构型．当然蛋白质侧链的 N—H，C═O 和 O—H 基团也会参与氢键的形成．当温度升高到一定值时，氢键要发生变化，例如纤维蛋白，是依靠 van der Waals 力与氢键使三股螺旋扭成一股绳，变性时三重螺旋"熔化"，纤维瓦解成凝胶态，ν_{NH}从 3330 减到 3300cm^{-1}，就是由于链间氢键为与邻近水分子形成不规整的分子间的氢键所代替．去氧

核糖核酸 DNA 的双螺旋构型就是氢键作用而被稳定的. 利用拉曼光谱可以观察到尿嘧啶 $\nu_{C=O}$ 的变化，如果发生 DNA 的“熔化”.

§ 24.4.9 高聚物的共混

两种或两种以上的高聚物的共混可以改善高聚物的性能，因而成为开发高分子材料的重要方向之一. 振动光谱是研究高聚物共混现象的微观本质的重要方法，也就是说，振动光谱既可以研究共混时分子间相互作用的位置和特性，也可以检测到共混后高聚物的结构变化.

在研究苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物 P(S-MAA)和聚环氧丙烷 PPrO 共混物的相溶性时发现，由于甲基丙烯酸羧基上的 H 能与聚醚中的 O 形成醚氢键，从而改善了不相容的聚苯乙烯和聚环氧丙烷的相容性. 林俊等利用 FTIR 研究了 P(S-MAA)：PPrO = 80:20 (wt%)在不同温度下羧基吸收区的光谱变化[40]，把分峰获得的 1740，1726 和 1700cm^{-1} 分别归结为游离 $\nu_{C=O}$，醚氢键 ν_{C-O} 和自缔合 $\nu_{C=O}$，由其吸光度随温度的变化计算各种状态的 C=O 量和游离 C=O 与缔合 C=O 间、以及游离 C=O 与—O—间的平衡常数. 进一步研究发现，提高共聚物中酸含量，降低聚醚分子量和在一定浓度范围内聚醚组内聚醚组分的增加都可提高相容性.

而 Zerbi 等[41,42]在研究甲基丙烯酸甲酯 PMMA 和聚环氧乙烷 PEO 的共混体系时，通过测量表征 PEO 全反式构象的 1341cm^{-1} 带和螺旋结构的 844cm^{-1} 带的吸光度之比发现，未经热处理的共混物含有较多 PEO 反式构象，热处理后，PEO 的反式构象降低，而螺旋结构增加，增加量与热处理条件和 PMMA 的原有的立构有关，以间同 PMMA 增加量最小，因为两个全反式构象的 PEO 的重复单元距离与三个间同 PMMA 的相近，容易嵌在一起，使反式构象多而螺旋结构小.

§ 24.4.10 高聚物界面相的结构

复合材料，特别是涂料与防护高分子膜与异相金属或其他材料之间存在一个零点几纳米到 3nm 厚的界面相，用红外光谱或电子显微镜来考察界面相的结构情况，很难排除几十纳米本体相产生的干扰，可以用表面增强拉曼光 SERS 来研究这种系统，因为 SERS 对第一层分子具有最强的增强效应，离金属表面越远，增强效应越小. 薛奇等[9]曾研究了聚丙烯腈在粗糙银表面上热处理后的拉曼光谱，聚丙烯腈在粗糙银表面加热 24h(在 80℃)后的红外漫反射光谱与它在光滑银表面在 80℃ 加热 24h 的普通拉曼光谱基本相似，在500～2500cm^{-1}内仅看到代表 δ_{CH_2} 的强带 1460(IR)，1455(R)cm^{-1} 和代表 $\nu_{C\equiv N}$ 的 2245cm^{-1} 强带，而在粗糙银表面上得到的 SERS，这些带已消失，而出现了两条较宽带 1370 和 1585cm^{-1}，这是典型的石墨光谱. 说明通常须在 200～300℃ 才能实现的 PAN 环化及更高温度的石墨化，此时由于活性银表面的催化作用，在较低温度下得以石墨化.

当然，利用 ATR 技术实现高聚物界面的结构分析，这对于了解黏附键的形成、性质和种类，对于开发复合材料来讲是很重要的. 例如 Tait 等在研究环氧树脂层压结构界面相互作用时[43]发现环氧树脂/丙烯酸树脂界面的 ATR－FTIR 光谱中，丙烯酸树脂的 $\nu_{C=O}$ 频率向低波数方向移动，而且谱峰变宽，减谱表明，此宽峰由 1740 和 1715cm^{-1} 两个峰组成，后一吸收带是由于丙烯酸树脂与环氧中的 OH 形成了氢键. 另外，近红外光谱也

可用于高聚物界面相的研究，如日本 Kitagawa 等用近红外光纤光谱原位考察玻璃增强纤维上胶黏剂作用的本质时发现[44]，与只用硅烷偶联剂处理相比，同时用马来酸酐改性的聚丙烯胶黏剂和氨基硅烷处理的玻璃和聚丙烯复合材料的弯曲强度增大一倍以上是由于界面相内酸酐的 C═O 与连接在玻璃纤维上氨基硅烷偶联剂上的 NH_2 反应成酰胺键，因而在 1944nm 处出现新的吸收带.

参 考 文 献

[1] Wilson E E, Decuis J C, Cross P C. Molecular Vibrations, New York: McGraw-Hill Press, 1955

[2] Zbinden R. Infrared Spectroscopy of High Polymers, New York and London: Academic Press, 1964

[3] Woodward L A. Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy, London: Oxford University Press, 1972

[4] Siesler H W, Holland-Moritz K. Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, New York: Marcel Dekker INC. Press, 1980

[5] 沈德言. 红外光谱法在高分子研究中的应用. 北京：科学出版社，1982

[6] Hummel D O, Scholl F K. Atlas of Polymer and Plastics Ana;ysis Vol. 2, Manich. Vienna, Weinheim. Basel. Cambridge, New York: Hanser Verlag, VCH Verlagsge-sellschaft, VCH Publisgers, 1988

[7] Bower D I, Maddams W F. The Vibrational Spectroscopy of Polymers, London: Cambridge Press, 1989

[8] 吴谨光主编. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(下卷第一章)，北京：科学技术文献出版社，1994，1～62

[9] 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法，北京：高等教育出版社，1995

[10] Jing E Y, Palmer R A, Barr N E, Morosoff N. Appl. Spectrosc; 1997, 51(8): 1238～1244

[11] 张元福. 傅立叶红外变换红外光热光声光谱技术，见：吴谨光主编. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(下卷第十一章). 北京：科学技术文献出版社，1994，375

[12] Greenler R G. J. Chem. Phys. 1966, 44: 310～315

[13] Nishikawa Y, Ito Y, Fujiwara K, Shima T. Appl. Spectrosc. 1991, 45(5): 752～755

[14] Pate C, Noftle R E. Synth. Met. 1990, 38(2):259～261

[15] Bistac S, Vallat M F, Schultz J. Appl. Spectrosc. 1997, 51(12): 1823～1825

[16] 李惠鸣，沈德言. 光谱学与光谱分析，1998，8(1)：16～20

[17] 孙福革，沈德言，钱人元. 高分子学报，1995，1：93～98

[18] Pelletier M, Davis K. Int. Lab. 1996, 26(3): 11D～11G

[19] 吴瑾光主编. 近代傅立叶变换光谱技术及应用(上卷). 北京：科学技术文献出版社，1994，383

[20] Sakamoto A, Okamoto H, Tasumi M. Appl. Spectrosc. 1998, 52(1): 76～81

[21] Fateley W G, Koening J L. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1982, 20: 445～452

[22] Noda I. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111: 8116～8118

[23] Noda I. Appl. Spectrosc. 1990, 44(4): 550～561

[24] Noda I. Appl. Spectrosc. 1993, 47(9): 1329～1336

[25] Marcoff C, Dowrey A E, Noda I. Anal. Chem 1994, 66(21): 1065A～1075A

[26] Ebihara K, Takahashi H, Noda I. Appl. Spectrosc. 1993, 47(9): 1343～1344

[27] Guo Ning, Zeng Guangfu, Xi Shiquan. J. Mol. Struct. 1992, 275: 85～94

[28] 田芳，曾广斌，马爱增，席时权. 生物物理学报，1994，10(1)：87～91

[29] Placzek G. Rayleigh-sereuung and Raman-Effekt, Handbuch der Radiologie E. Marx Ed., Part II, Vol. 6, Leipzig: Akademishe Verlag. 1934: 205

[30] Hendra P J, Madams W F, Royund I A M, Wills H A, Zichy V. Spectrochem. Acta. 1990, 46A(5): 747～756

[31] Lin S B, Koenig J L. J. Polym. Sci. Phys. Ed. 1982, 20: 2277～2295

[32] Friedrich H B, Yu J P. Appl. Spectrosc. 1987, 41(2):227～234

[33] 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法. 北京：高等教育出版社，1995，83

[34] Bower D I, King J, Maddams W F. J. Macromol. Sci. Phys. 1981, B,20: 305－318
[35] Bower D I, Jackson R S. J. Polym. Sci. Phys. Ed. 1990, 28: 1589－1598
[36] Barker C, Maddams W F, Park G S, Robertson B. Makromol. Chemie. 1973, 165: 321－323
[37] Kosky P G, McDonald R S, Guggenheim E A. Polym. Eng. Sci. 1985, 25: 389－394
[38] Tasumi M, Krimm S. J. Polym. Sci. 1968, A2: 995－1010
[39] Spells S J, Keller A, Sadler. Polym. 1984, 25: 749－758
[40] 林俊，干盈康，沈德言，李弦. 高分子学报. 1994, 6: 687－693
[41] Marcos J I, Crandi E, Zerbi G. Polym. 1990, 31(10): 1899－1903
[42] Ramana R G, Castiglioni C, Gussoni M, Zerbi G, Martuscelli E. Polym. 1985, 26(6): 811－820
[43] Tait J K F, Davies G, McIntyre R, Yarwood J. Vib. Spectrosc. 1997, 15(1): 79－89
[44] Kitagawa K, Hayasaki S, Ozaki Y. Vib. Spectrosc. 1997, 15(1): 43－51

（曾广赋）

第二十五章　质谱新技术及其在高聚物分析中的应用

§25.1　引　　言

质谱的起源可追溯到20世纪初.1912年,英国物理学家J. J. Thomson研制出了世界上第一台质谱仪器，并随后首次发现了自然界中存在着稳定同位素.到了50年代，有机质谱开始兴起，在化学领域引起了广泛重视. 随着电子技术、真空技术和计算机技术的迅速发展，不同类型的新质谱仪不断涌现,质谱仪的性能不断更新完善，应用范围越来越广泛. 1981年,世界著名质谱学家、英国皇家学会会员(FRS)、Wales大学教授J. H. Beynon在评述质谱学进展时，称质谱仪是一个"完全的化学实验室".这既是对质谱学与化学的密切关系的精辟概括，也是对质谱学在化学科学发展过程中所起的重要作用的高度评价.而质谱与其他技术如气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、毛细管电泳(CE)、超临界流体色谱(SFC)的联用，更为其增添了无穷魅力.目前，质谱已经成为气相离子化学、物理化学、有机化学、高分子化学、生物化学、药物化学、天然产物化学等领域不可缺少的重要研究手段.

在质谱学发展进程中，获得大分子物质的质谱信息，一直是最具挑战性的课题.伴随着大分子物质在各个领域(特别是高分子化学领域)的深入应用，这个问题显得更为突出.过去20年间，大分子物质质谱研究取得的进展，被认为是质谱技术的一次革命，极大地拓展了质谱的分析领域，使质谱研究进入了新的历史时期. 目前，在高聚物的结构分析中质谱技术正逐步成为核磁共振(NMR)、红外光谱等常规方法必不可少的、有效的补充手段. 高聚物的质谱分析方法改变了长期以来高聚物分子量及结构分析技术的现状. 现代质谱在高分子科学领域最突出的贡献是：① 生物大分子结构的测定；② 高聚物的结构及端基的测定；③ 分子量及分子量分布的测定；④ 共聚物的序列结构及组成的测定.

近20年来，人们一直在不懈地努力将质谱作为高聚物结构分析的主要方法. 近年来，质谱的应用在合成高聚物的关键问题上取得了突破性进展. 如复杂高聚物的详细结构分析、共聚物序列的测定等. 而且，目前的工作正在对高聚物的分子量及其分布的测定进行一次卓有成效的革命.

§25.2　质谱技术的发展现状

质谱做为一门学科，目前正以惊人的速度向前发展. 质谱法由J. J. Thomson于1912年创立，有机质谱的兴起却始于50年代，主要与有机化合物的结构分析有关. 质谱发展的一个重要标志是电离技术的不断发展. 以前普遍使用的电子轰击(electron impact, EI)、化学电离(chemical ionization, CI)等方法得到了广泛的扩展，特别是70年代以来，各种"软电离"技术，如场解离(field ionization, FI)、场解吸电离(field desorption,

FD)、等离子体解吸(plasma desorption, PD)、激光解吸(laser desorption, LD)、快原子轰击(fast atom bombardment, FAB)、二次离子质谱(second ion mass spectrometry, SIMS)、基质辅助激光解吸电离(matrix assisted laser desorption/ionization, MALDI)、大气压化学电离(atomospheric pressure chemical ionization, APCI)、电喷雾电离(electrospray ionization)等技术的出现，为一些强极性、不挥发性、热不稳定性的有机化合物如生物大分子的质谱测定提供了可能性，并扩大了质量范围，提高了分析的灵敏度(10^{-18}mol).

起初，研究高聚物结构的方法是裂解色谱质谱技术(包括闪蒸裂解质谱(FPMS)、直接裂解质谱(DPMS)和裂解色谱/质谱(PyGC/MS)). 近年来，人们正致力于直接质谱技术——"软电离"质谱技术. 由于裂解质谱是针对那些热稳定性的聚合物，而"软电离"质谱技术则无此局限性.

众所周知，质谱研究的是气相离子反应，因此，大分子的低挥发度给质谱分析技术在高聚物研究中的应用带来了极大的不便. 由于早期的技术如 EI、CI 以及 FD 都要求分析物在气相中有一定的挥发度，因此，聚合物的热解是这些技术的必要步骤，这就给实际应用带来了极大的不便. 尽管通过 EI、CI 和 FI 技术从难挥发的高聚物的质谱也可得到有意义的结构信息，人们仍致力于研究直接分析高聚物的方法，使离子直接从高聚物表面解吸出来的新的离子化方法得以产生. 这一技术可以使离子化分子从样品的表面解吸出来. 基质辅助激光解吸质谱的引入，使这一目标得以实现. 迅速发展起来的傅里叶变换质谱(FTMS)和飞行时间质谱(TOF MS)弥补了传统的质谱仪器技术低质量范围的缺陷. 这些技术特别适合于高分子量的物质(如合成高聚物及生物高分子化合物)的检测. 这些技术可检测到 10^5Da(道尔顿)的高聚物.

§25.3 相关质谱技术的基本原理及仪器构造

§25.3.1 裂解及相应的质谱技术

质谱是剖析低分子量有机化合物结构的基本技术，但以往对高聚物分析的应用很少，这是因为质谱是研究气相中的离子，高聚物庞大的分子量和低挥发性使质谱对高聚物的分析变得十分困难. 最初，质谱只能用于高聚物中添加剂、单体、溶剂和低分子量杂质等挥发性成分的分析. 1948 年，S. L. Madorsky 和 S. Strauss 把高聚物加热分解，然后用质谱分析所得到的裂解产物获得了有关高聚物的结构信息. 4 年之后，Zemany 报道了用裂解质谱分析复杂有机物，其中包括蛋白质如白朊和胃朊酶. 从此质谱技术用子高聚物的结构表征和热降解机理的研究引起人们广泛兴趣，特别是对难处理物质(难溶难熔)和生理物质方面的分析. 随着质谱技术的发展，在国外这一领域的研究相当活跃，国内因受各种条件的限制，除裂解色谱质谱(PyGC/MS)外，质谱对高聚物链结构和其他性能的研究报道甚少 .

气相方法只能用来研究高分子链碎裂后形成的碎片，质谱能提供携带高分子结构信息的质量较大碎片，是这一技术在高分子分析上应用成功的关键 . 能提供的碎片越大，包含高分子结构信息越多. 一般来说，为了获得高分子的结构信息，热分解(即裂解)、离解或醇解、解吸附三种方法能把大分子转变成便于质谱分析的具有较小分子量的挥发性化合物. 裂解是质谱研究高聚物最早也是比较常用的技术，通过裂解(即热分解)技术把

庞大分子量的高聚物转变成便于质谱分析的较低分子量的挥发性碎片. 以下就裂解及相应的质谱技术及其在高聚物分析中的应用作一介绍.

1. 裂解质谱的原理和种类

图 25.1 为裂解质谱原理示意图,主要包括三个环节, 裂解、质谱分析和数据处理. 根据裂解方式和裂解产物进入质谱仪离子源的方式不同,可把裂解质谱分为闪蒸裂解质谱(FPMS)、直接裂解质谱(DPMS)和裂解色谱/质谱(PyGC/MS).

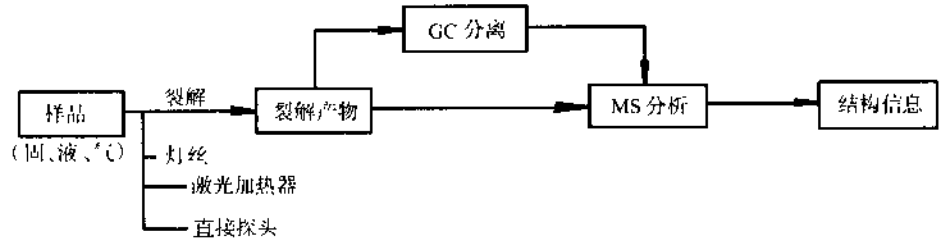


图 25.1 裂解质谱原理示意图

高分子高温闪蒸裂解后形成挥发性碎片, 然后由质谱检测叫闪蒸裂解质谱. 闪蒸裂解由装在离子源附近的裂解丝、居里点裂解器或激光加热器完成,其中最常用的是居里点裂解质谱(CP-PyMS). CP-PyMS 简单易行, 二次反应较少发生, 重复性好. 缺点是热分解过程瞬时发生,不能进行选择分析.

高分子样品装在质谱仪直接进样探头的玻璃或石英管中,然后在离子源中裂解, 产生的挥发性裂解产物由质谱检测叫直接裂解质谱(DPMS). 在 DPMS 中,由质谱仪本身提供一个裂解系统,样品由直接进样探头引入,探头温度采用程序升温,选择好的加热程序可获得热分解反应的最好时间分辨(温度分辨). 其优点是裂解在高真空(10^{-6}Pa)条件下进行,形成的挥发性热碎片易于离开加热区,可大大减少二次反应,检测到的都是初级热分解碎片,对高分子的初级热分解机理和微结构的分析均十分有用. 质量范围、滤质器的分辨能力以及电离方法是获得高质量数碎片的制约因素,降低电子能量和采用软电离技术有助于获得高质量数的初级热分解碎片.

在 PyGC/MS 中, 高分子裂解产物经色谱分离后由质谱检测. 它把色谱的分离能力和质谱的定性能力结合在一起,也是高分子定性定量分析的重要技术,其缺点是不能检测到高质量数裂解碎片.

2. 裂解质谱的特点

(1) 灵敏度高,进样量小(mg~μg 级);
(2) 分析速度快;
(3) 样品可以任何形态引入,特别适用于难处理(难溶或难熔)和生理高分子的分析;
(4) DPMS 采用程序升温可避免高聚物中单体、溶剂、添加剂等杂质的影响.

3. 应注意的几个问题

PyMS 在高聚物的分析中虽然具有上述优点,但它是通过分析高分子断链后形成的

碎片反过来推导高分子的结构信息，因而在应用 PyMS 表征高分子时应注意以下几个问题.

(1) 重复性　裂解质谱作为一种常用的实验技术，它应该有长期和短期的重复性. D.A.HiCkman 等人讨论了 PyMS 在同一实验室和不同实验室间的重复性，认为裂解系统和实验条件是影响重复性的主要因素，电子能量对合成高分子的裂解谱图重复性影响不大，但对更复杂的生理高分子，采用低电子能量时重复性较好.

(2) 二次反应　高分子裂解产物在被离子化之前彼此之间相碰撞或与器壁碰撞发生的副反应，如热重排等. 二次反应越少越好，因为它给初级热分解产物的确认带来困难，同时也影响谱图的重复性. 影响二次反应因素有裂解器的种类、裂解温度、升温速率和温升时间裂解产物所处空间的真空度和转移到离子源的时间等.

(3) 电子轰击诱导碎裂　裂解产物电离时发生的碎裂现象. 它影响初级裂解产物的鉴定，给高分子链结构的表征和初级热分解机理的研究带来困难. 采用低电子能量可减少电子轰击诱导碎裂. 但降低电子能量同样会降低灵敏度. 一般电子能量在 16～36eV 之间较为适宜. 采用软电离技术(如 FI、CI)，有时可避免电子轰击诱导碎裂.

(4) 谱图记录和数据处理方法　裂解谱图(mass pyrogram)记录一般采用以下两种方法：

① 用高分子裂解时总离子流强度最大处扫描获得的质谱作为裂解谱图，一般用于受电子能量影响较小的合成高分子.

② 把总离子流(TIC)图中所有各次扫描的质谱用计算机进行累加，然后平均所得的谱图作为裂解谱图. 该法重复性较好.

(5) DPMS 裂解产物的温度轮廓图，DPMS 采用程序升温，各主要降解产物的离子流强度与裂解温度有关. 可用它来研究裂解产物随温度的变化关系，有时可用来区分异构高分子.

§25.3.2　基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)

近年来，激光解吸电离质谱(laser desorption/ionization mass spectrometry，LDI-MS)已成为分析低挥发性有机物的重要方法之一. 激光解吸电离作为傅里叶变换离子回旋共振质谱(Fourier-transform ion cyclotron resonance，FT-ICR)和飞行时间质谱(Time of flight，TOF)的离子化方法，已成功地用于聚合物的合成以及低分子量生物大分子的分析.

1988 年，Hillenkamp 提出了基质辅助激光解吸电离(MALDI)技术，并首次用 MALDI-MS测定了分子量为 66000Da 的白蛋白，克服了直接用激光解吸电离的缺陷，为分析非挥发性、热不稳定性、高质量数的大分子提供了理想的电离子化方法. MALDI 已广泛应用于合成高聚物的质量与结构的分析测定，并成功地利用 MALDI-MS 测定了不同种类的大分子如蛋白质、核酸、糖及高分子化合物，灵敏度在 10^{-12}～10^{-18}mol 之间，测定时间在 1～2min. 与常规的大分子的分子量测定法相比具有无可比拟的优越性.

1. 基本原理

激光解吸电离在质谱分析中的应用已有一段历史，但直到 1987 年，Karas 和 Hil-

lenkamp 等提出使用基质辅助以获得大分子离子，激光技术与质谱技术的结合，才为大分子物质分析提供了一个理想方法. 随着高达几十万道尔顿的蛋白质分子量的成功测定，MALDI 技术开创了质谱研究大分子物质的新纪元.

MALDI 方法是将某一波长的脉冲激光束辐照于基质和样品固体溶液的表面，基质分子共振吸收激光能量并传递到晶格中，使晶格瞬时强烈扰动，通过这种集合(collective)作用产生样品分子离子. 飞行时间质谱(TOFMS)的基本原理是离子在无场区(飞行管)飞行一定距离，其所需时间与离子质量方根成正比，即服从公式 $t = a + bm^{1/2}$(其中，t 为飞行时间，m 为离子质量，a 和 b 为常数). 基质的存在不仅可使样品有效电离，且能增加对杂质的耐受性. 由于 MALDI 是脉冲式电离，为记录离子全谱多与 TOF 质谱或傅里叶变换(FT)质谱联用. MALDI-FT-MS 可实现高分辨率并提供较多的结构信息，但仪器价格昂贵. 因 TOFMS 结构简单、价格便宜、具有极高的灵敏度和无可比拟的大分子量分析能力，其与 MALDI 的结合，已成为分析大分子物质最有前途的方法. 特别是近年来发展起来的利用反射式 TOFMS 提高检测灵敏度和利用 MALDI-TOF-MS 的 PSD (post source decay)技术分析生物分子序列，使 MALDI-TOF-MS 在大分子物质的研究中更具潜力. 图 25.2 是 MALDI-TOFMS 的结构示意图，图 25.3 是牛血清白蛋白的 MALDI-TOF质谱图，除准分子离子外，还有多电荷离子和多聚体离子.

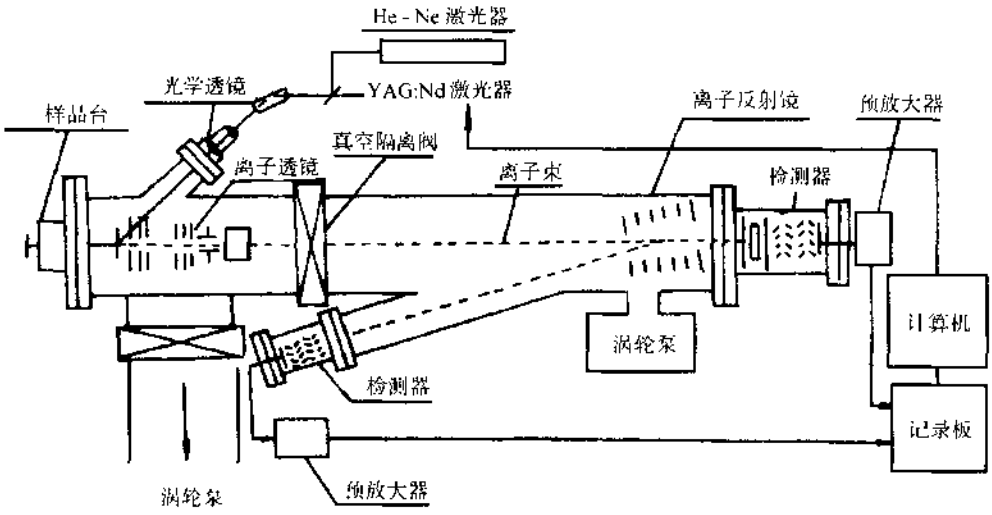


图 25.2 MALDI-TOF-MS 结构示意图

2. 主要特点

目前，大分子物质的分子量测定主要有渗透压法、黏度法、光散射法、超离心法(沉降速度和沉降平衡)、凝胶层析法(柱层析和薄板层析)、聚丙烯酰胺凝胶电泳法(PAGE 法)等，这些方法有样品消耗量大、耗时、精确度低等缺点，有时往往要几种方法配合使用才能给出所测高聚物的分子量，而基质辅助激光解吸电离质谱与这些传统方法相比具有如下特点：

(1) 可测定的质量范围宽　基质辅助激光解吸(MALDI)技术使质谱在高聚物结构分析中应用上有了一个新的突破.

(2) 灵敏度高　MALDI 通常要求样品在 pmol 的数量范围内，并允许样品中的杂质有较高限量.

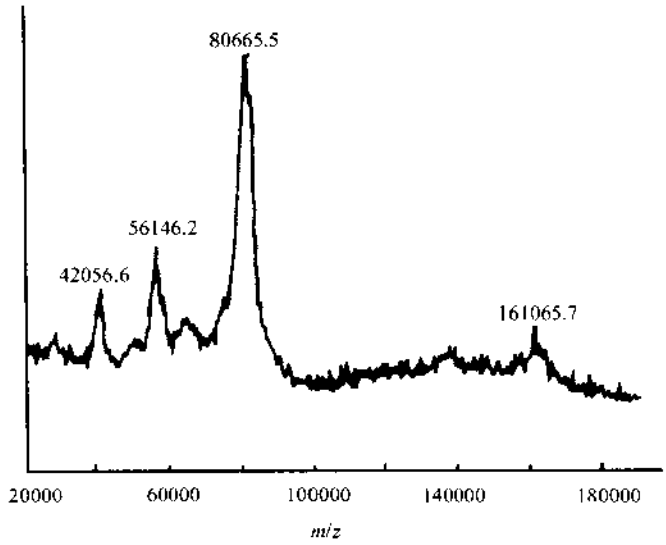


图 25.3　牛血清白蛋白的 MALDI-TOF-MS 图

(3) 分辨率高　对于特定的仪器和离子，分辨率取决于信号持续的时间，信号持续时间越长，可对此信号作较长时间的限制，因而可得到高分辨的数据.

(4) 质量测定的准确度高

(5) 分析速度快　可实现纳秒量级的瞬间记录.

3. 仪器构造

基质辅助激光解吸飞行时间质谱主要由以下五部分组成：

(1) 激光源和激光聚焦，样品显微观察系统；

(2) 离子源，三维样品架和离子光学聚焦偏转系统；

(3) 飞行管区，包括离子反射镜、检测器；

(4) 真空系统；

(5) 瞬间采样器及微机数据处理系统.

4. 激光解吸电离形成离子的过程

激光解吸电离仪器、参量(波长、脉冲宽度、功率密度、束斑大小等)的不同导致形成离子的过程也不很相同. Hillenkamp 把离子产生过程总结为以下四种作用类型：

(1) 离子直接从固体热蒸发；

(2) 中性分子直接从固体热蒸发，然后在气相状态中电离；

(3) 激光解吸过程；

(4) 激光形成等离子体.

5. 基质辅助激光解吸飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)测定中基质的选择

众所周知，MALDI-TOF-MS 的一个重要特征就是在基质的存在下，进行高聚物的结构分析研究，基质选择的恰当与否直接关系到高聚物结构分析的准确度.

基质在 MALDI-TOF-MS 中的主要作用有以下几个方面：

(1)当激光照射到基质与待测物的混合物上时，基质吸收激光能量并把能量转移给待测物质，使其形成分子离子，同时可避免能量过高使待测物裂解.

(2)基质还可以包埋待测物，使待测物分子之间彼此隔离，从而阻止了待测物分子之间的缔合，这种缔合会使待测物的表征复杂化.

(3)合适的基质会通过其分子的光激发或光离子化作用而把质子转移给待测物，从而促使待测物分子离子的形成.

实验结果表明，基质与待测物的摩尔比在 100∶1～50000∶1 的范围内对分子离子的形成都比较合适. 通常基质的选择主要考虑以下两点：第一，基质是否能有效吸收激光能量；第二，基质与待测物是否相溶，能否形成稳定的均相溶液.

此外，在聚合物的检测中，离子化(或质子化)是一个非常关键的过程，对于生物高分子化合物来说，通常是以质子化的形式被检测到的，而对于许多合成高分子来说，在其中添加金属盐是一个重要的离子化途径.

§25.4 质谱新技术在高聚物分析中的应用

§25.4.1 裂解质谱在高聚物分析中的应用

我们都知道，裂解质谱是十分灵敏的分析方法(绝对灵敏度 10^{-10}～10^{-11}g)，当高分子和特殊生理物质只有痕量水平时，裂解质谱是研究其结构的惟一方法. 此外，对难处理高分子的表征，分析裂解(裂解色谱和裂解质谱的总称)是提供其结构信息的惟一而有效的方法，Schulten、Montaudo 等人详细综述了裂解质谱在高分子分析中的应用.

裂解质谱是质谱对高聚物结构分析最常用的方法，对难处理高聚物的分析特别重要. 不同的高分子的裂解历程很不相同. 聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯发生拉链(zipper)断裂，几乎全部得到单体；聚硅氧烷发生无规裂解，得到大小不等的各种低聚体碎片；链上氢原子较多的高聚物(如聚乙烯)，裂解时产生的链自由基容易发生转移，阻碍进一步解聚；侧链或取代基键能较小的高分子，在主链尚未断裂时，侧链或取代基已发生断裂或消去反应，得到单体的可能性极小；对于杂链聚合物，碳原子和杂原子之间的键最弱，往往在此处断裂.

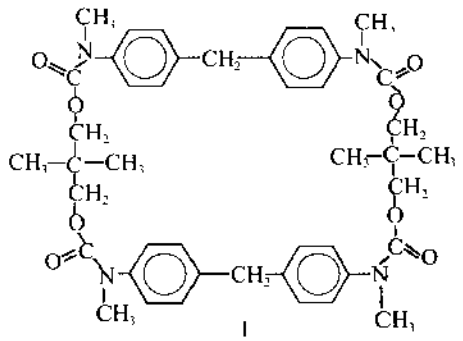
高聚物的链结构，例如不同的键接方式、几何异构、立体规整性、支化以及共聚物的序列分布等，对裂解反应和裂解产物分布都有关系，这是裂解质谱研究高聚物链结构和热分解机理的依据. 主要应用包括：均聚物结构的确认、异构高聚物的区分、共聚物的组成和序列分布分析、高聚物混合物的分析、在聚合过程中形成的齐聚物的分析、高聚物中挥发性添加剂的鉴定及添加剂对高聚物性能影响的研究、复杂生物大分子的分析和高聚物热分解机理的研究等.

1. 聚合物中挥发性低分子量化合物的分析

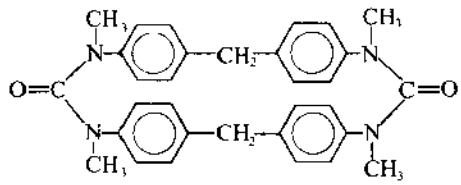
合成高分子中通常含有少量或微量单体、溶剂、低分子量齐聚物和添加剂. 直接裂解质谱特别适用于检测和分析聚合物中这些低分子量化合物，因为在适当温度和高真空条件下，它们是挥发性的，而且高聚物本身并不分解.

具体分析过程为在聚合物热分解温度以下，逐渐加热样品，挥发性物质由质谱检测. 待总离子流(TIC)足够强后，线性加热使高聚物降解. 这样，如果有低分子量挥发性物质存在的话，它们可在预热阶段逐步被检测. 有关 PyMS 在这方面的应用有大量文献报道.

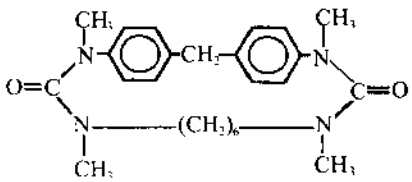
例如，该技术在未经预分离的条件下能检出并鉴定出合成聚合物Ⅴ～Ⅶ过程中形成的少量环状齐聚物Ⅰ～Ⅳ. 样品由质谱仪直接进样探头引入，然后以 10℃/min 的恒定速率加热直到聚合物分解. 在升温过程中记录 TIC 图和对应的质谱图. 获得的 TIC 图如图 25.4 所示. 当高聚物分解时，TIC 急剧上升，而低温区内的 TIC 峰对应环状齐聚物溢出时产生的峰. 它们像色谱一样，每个峰对应一个环状齐聚物. 在图 25.4(c)中，逐步加热使齐聚物Ⅲ和Ⅳ得到完全分辨. TIC 中各峰对应的质谱可直接鉴定相应的齐聚物. 但必须注意的是当聚合物中含有多种齐聚物时，需选择较好的升温程序使其在 TIC 图中得到较好的分辨. 另外，该法不适用于不挥发性化合物的检测，除非它们能反应形成便于质谱检测的挥发性物质. 例如，用作阻燃剂的一些无机添加剂属此范畴.



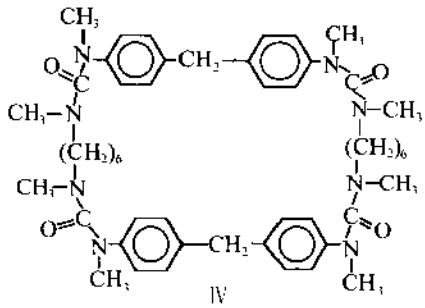
Ⅰ



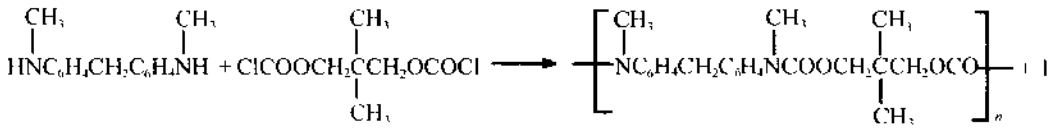
Ⅱ



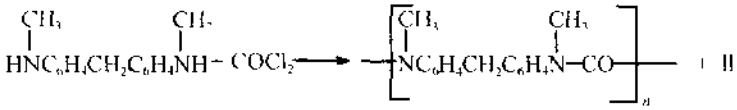
Ⅲ



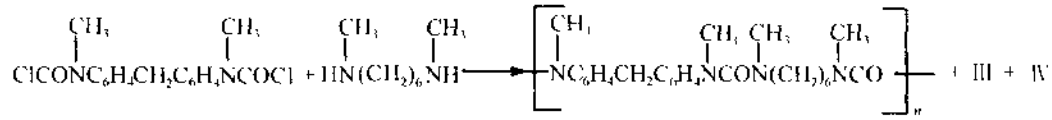
Ⅳ



Ⅴ



Ⅵ



Ⅶ

2. 均聚物结构的确认

图 25.5 是聚乳酸(PLA)的 PyCIMS 谱. NH_3 作为反应气时，PLA 裂解产生一系列的乳酸齐聚物准分子离子，结果表明 PLA 是一种均聚物. 但是，聚合物结构的确认较复杂，通常要用几种质谱技术联用以及和 IR、NMR 等方法对照，才能得到准确的结果.

聚苯胺(PAn)是导电高分子领域中引人注目的研究对象. IR、NMR 等方法确定其结构可能为

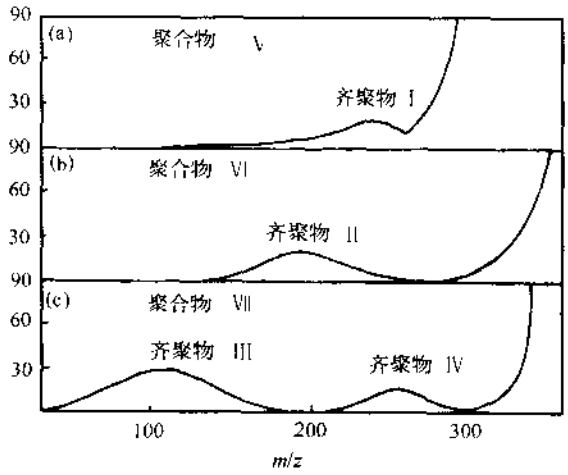
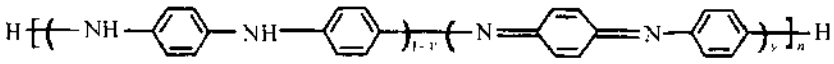
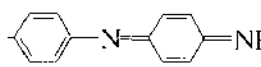


图 25.4 聚合物Ⅴ(a)，Ⅵ(b)和Ⅶ(c)的总离子流图



$0<y<1$

其中，y 值代表醌式含量，即氧化程度. 有关其链结构中同时含有苯二胺和醌亚胺两种不同结构单元的表征一直引起人们广泛兴趣. DPMS 在表征 PAn 链结构中表现出独特的优点. 图 25.6 是本征态聚苯胺(C-PAn)在 650℃下的 DPMS 谱. 谱中有 5 组系列峰，同组系列峰之间相差 91 个质量数，即相差一个苯胺链节. 系列 A 为包含1～5个苯胺链节的线状齐聚物的分子离子峰. 系列 B 与系列 A 相比低 15 个质量数，系列 C 则比系列 A 高 15 个质量数，即它们之间少或多一个—NH 基团. 在系列 A 之前还有与之相差两个质量数的系列 D，同样在系列 B 之前也有与之相差两个质量数的系列 E. 系列 D 和 E 碎片中含有苯二胺和醌亚胺两种不同单元，可用通式  表示.

不同氧化程度的 PAn 与 CPAn 的 DPMS 谱类似. 裂解时产生全苯式和含醌式两种系列碎片. 为了考察 PAn 链中是否含有苯二胺和醌亚胺两种结构单元，可计算出一系列

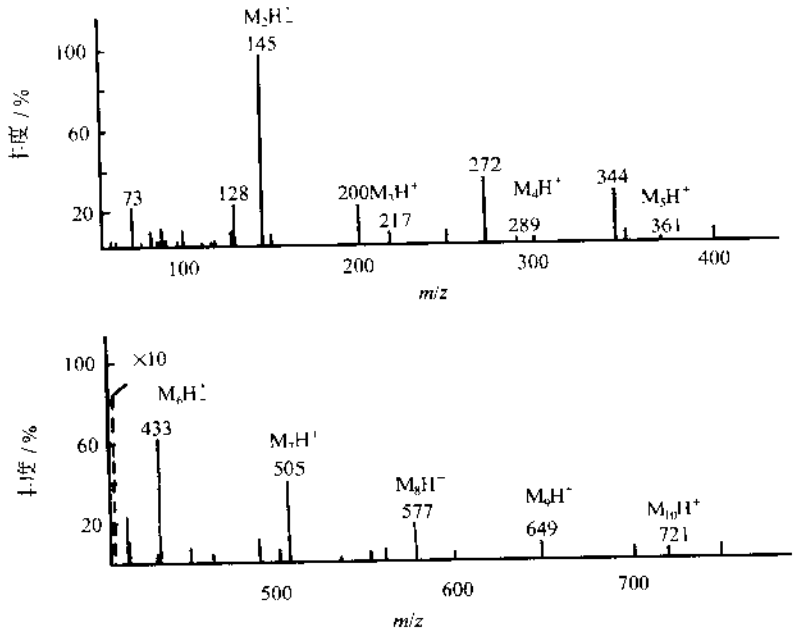


图 25.5　聚乳酸在 360℃ 下的 DPMS 谱(电离方式 CI，反应气为异丁烷)

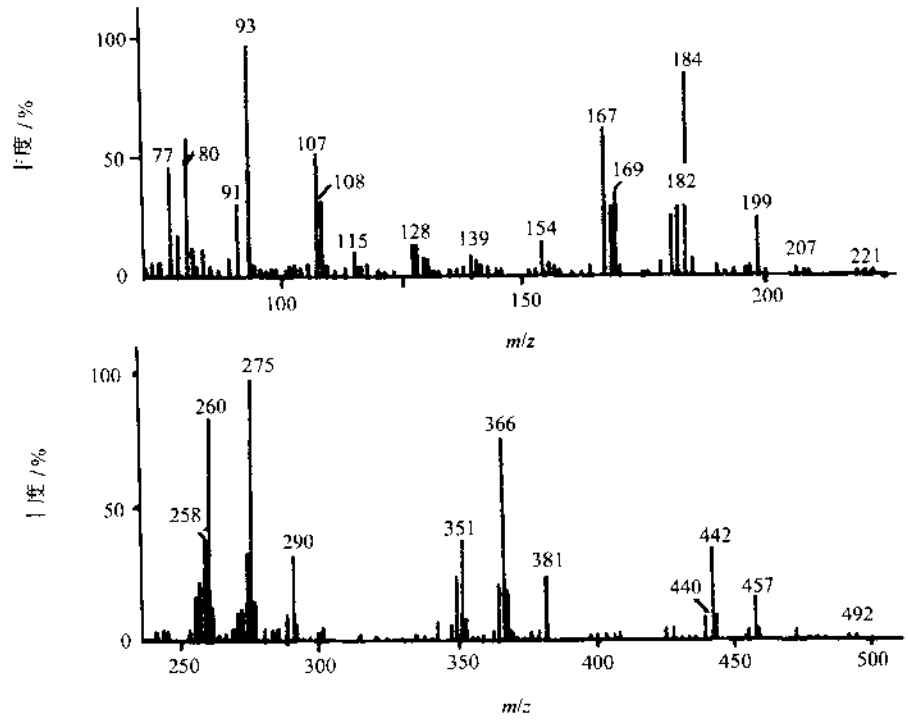


图 25.6　650℃ 时 C-PAn 的 DPMS 谱(70eV)

I_D/I_A、I_E/I_B 离子对强度之比的数值. 随着 y 值的增大，即 PAn 氧化程度的增加，I_{167}/I_{169}、I_{182}/I_{184}、I_{273}/I_{275}、I_{364}/I_{366}和 I_{258}/I_{260}、I_{349}/I_{351}都呈增大趋势，即 I_D/I_A 和 I_E/I_B 随 PAn 氧化程度的增加而增大，这就说明系列 D、E 与聚苯胺的氧化程度有关，也就是与聚苯胺本身的结构有关.

结合碰撞诱导解离(collisional induced dissociation，简称 CID)子离子连续谱可进一步说明 PAn 中含有两种不同的结构单元. 如考察 m/z275 和 273 这对离子的子离子时，m/z 275 能产生m/z 198,183,107 和 93 四个子离子，m/z 273 则能生成m/z 196 和 93 两个子离子(如图 25.7 所示). m/z 275 能生成m/z 198 子离子而不能生成m/z 196 子离子，m/z 273 能生成m/z 196 子离子却不能生成 198 子离子，结果证明醌亚胺结构的存在，从而说明 PAn 链结构中含有苯二胺和醌亚胺两种不同的结构单元.

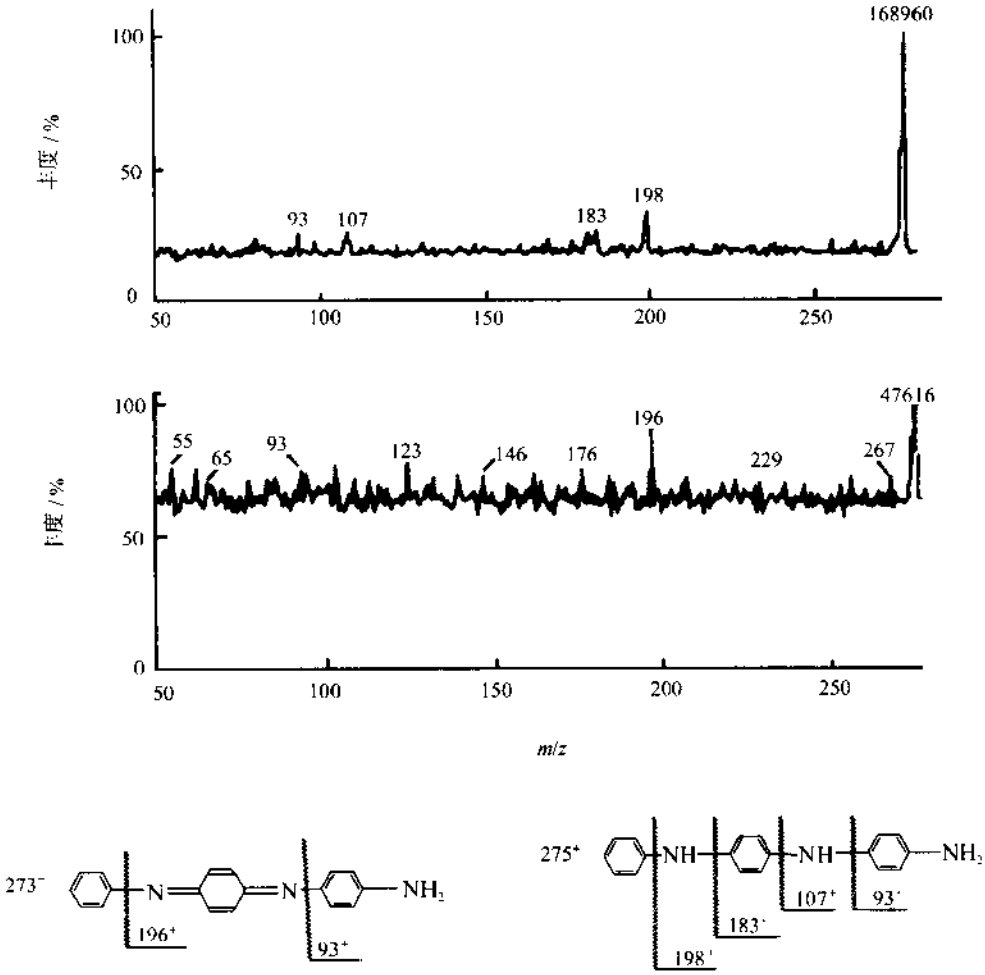


图 25.7 C-PAn 裂解碎片的子离子谱

3. 共聚物的组成和序列分布分析

图 25.8 和图 25.9 分别是组成比为 96/4 和 82/18 的 β 羟基丁酸酯和 β 羟基戊酸酯共聚物 P(HB—CO—HV)的 DPMS 谱. 在 $P(HB—CO—HV)_1$ 中 HB 与 HV 离子强度之比明显大于 $P(HB—CO—HV)_2$ 的，如图 25.8 和 25.9 所示. P(HB—CO—HV)的 DPMS

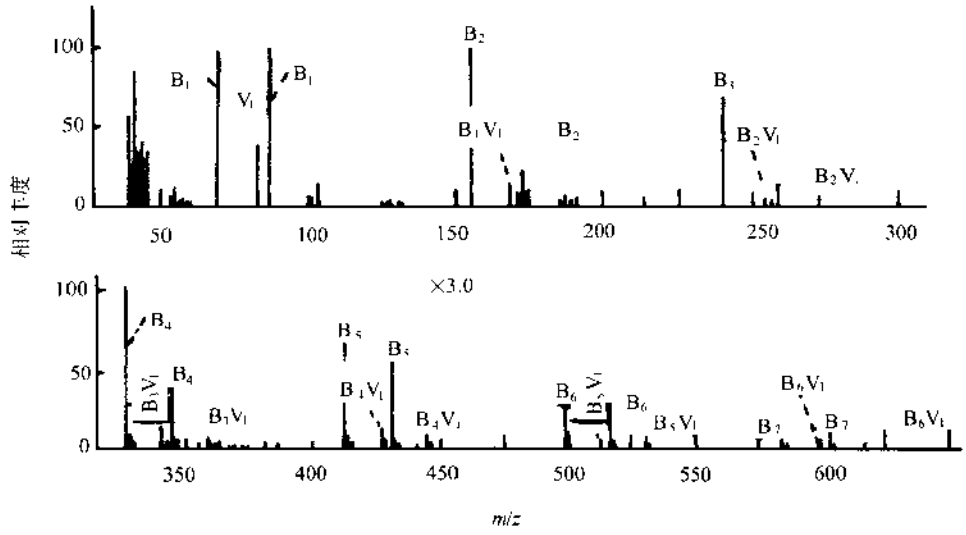


图 25.8 P(HB—CO—HV)的 DPMS 谱(250℃,70eV)

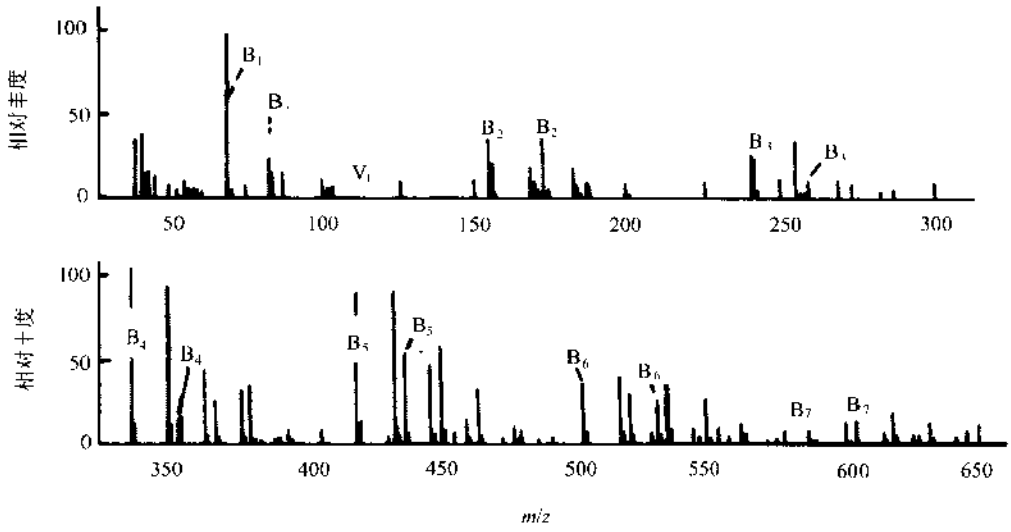


图 25.9 $P(HB-CO-HV)_2$ 的 DPMS 谱(250℃,70eV)

谱中产生一系列以 HB 单体为重复单元与以 HB、HV 混合单体为重复单元的齐聚物准分子离子及相应脱去一分子水的碎片离子，而没有仅以 HV 单体为重复单元的齐聚物及相应脱去一分子水的碎片，这可能与共聚物中 HV 的含量低有关，或者裂解产生的 HV 低

聚体在离子化时易变成单体碎片. P(HB—CO—HV)$_1$ 只产生 B_n 和 B_{n-1}($n=1\sim7$)齐聚物准分子离子及相应脱去一分子水的碎片离子，而 P(HB—CO—HV)$_2$ 产生 B_n 和各种以 HB、HV 混合单体为重复单元的齐聚物准分子离子及相应的碎片离子，主要因为 P(HB—CO—HV)$_1$ 中 HV 的含量比 P(HB—CO—HV)$_2$ 小得多. 具有相同单体数目的各种齐聚物准分子离子(不包括 V_n)相对强度之和与用统计公式 $P_{xy}=C_{x+y}^{x}P_B^xP_V^y$ 计算结果基本相符，因而可认为在共聚物中 HB 和 HV 是随机分布的.

$$CH_3CH{=}CH{-}CO{-}O{\left[\right.}CH(CH_3){-}CH_2{-}O{\left.\right]}H$$

B_n

$$CH_3CH{=}CH{\left[\right.}CO{-}O{-}CH(CH_3){-}CH_2{\left.\right]}CO^+$$

B_n

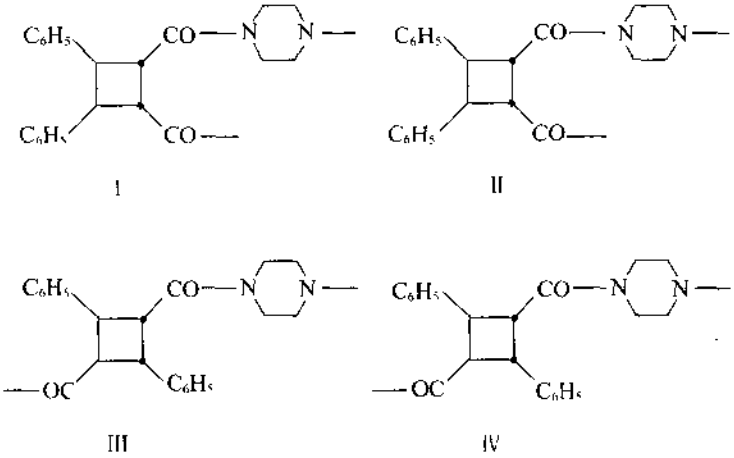


图 25.10　杜昔酸及其异构体

4. 异构高分子的区分

G. Montaudo 等人用 DPMS 区分四种杜昔酸聚酰胺异构体，其结构式如图 25.10 所示. 它们的热降解主要是丁烷环的开裂，以头头(hh)相连的两种异构体(Ⅰ和Ⅱ)可发生对称和反对称开环，而以头尾(ht)相连的两种异构体(Ⅲ和Ⅳ)只能发生对称开环. 用裂解产物温度分布图可进一步把以 hh 或 ht 相连的异构体区分.

聚间苯二甲酸间苯二酚酯和聚对苯二甲酸对苯二酚酯两种异构体的 DPMS 谱示于图 25.11. 聚间苯二甲酸间苯二酚酯能产生强的 240，480，720 等 1～3 聚体碎片，而聚对苯二甲酸对苯二酚酯不能，因而可将它们区分开来.

5. 复杂生理高分子的结构分析

聚醚氨酯脲(PEU)是一种人造心脏结构材料. NMR、IR 等很难确定其结构，而裂解质谱能提供其详细的结构信息. 另外，PyMS/MS、Py-HRMS、Py-TRMS 能提供辅助信息. 用模型聚合物的裂解质谱与其对照，可最后确定 PEU 的结构.

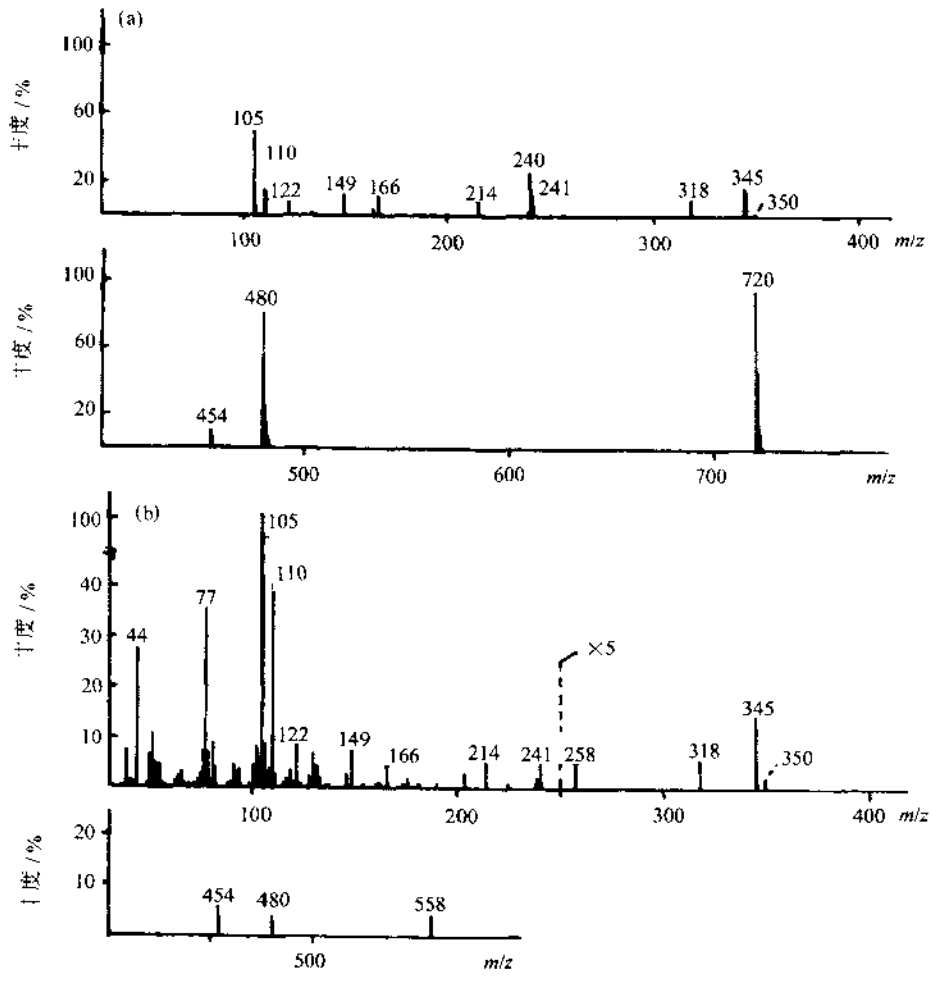


图 25.11 (a)聚间苯二甲酸间苯二酚酯的 DPMS 谱(330℃,16 eV);
(b)聚对苯二甲酸对苯二酚酯的 DPMS 谱(350℃,70 eV)

6. 高聚物热分解机理的研究

高聚物的热分解反应，在给定的裂解温度和气氛等条件下，因分子结构的不同，遵循着特定的反应规律进行，得到的产物分别具有特征性和统计性，高聚物热分解反应的这一规律性称为高聚物的热分解机理. 裂解质谱能鉴定高聚物的初级热分解产物，因而质谱可用来研究高聚物的热分解机理. PyMS 结合其他方法研究表明，聚合物的热分解机理可分为以下几类：

(1) 有规链断裂(或解聚断裂) 分子链按游离基链反应断裂，几乎全部裂解为单体. 链节结构中具有季碳原子的高聚物，像聚甲基丙烯酸甲酯，聚 α-甲基苯乙烯等都以此种方式裂解.

(2) 无规链断裂 当链结构中不具有季碳原子即碳上含有较多的氢原子时，则发生

此种断裂. 由于引发断裂生成的游离基和活性链本身或彼此间易发生链转移，使分子链不能进一步解聚，单体产率大大降低. 属于这种断裂的高聚物有聚乙烯、聚丙烯等. 例如，聚乙烯裂解时，由于链转移的结果，产生新的游离基和活性链，因而生成各种碳数的裂解产物.

(3) 非链断裂　聚合物的侧链上有非烷基取代基时，由于其键能较小，在主链 C—C 键未断裂之前，已发生消除反应，产生不饱和的共轭分子链. 随后不饱和的共轭分子链环化断裂生成苯或其衍生物.

(4) 分子内交换反应　大多数杂链高聚物，如聚酯、聚碳酸酯、聚异氰酸酯、聚 α-氨基酸、部分聚醚和聚酰胺等热降解时均产生分子内交换反应，形成一系列的环状齐聚物. 例如，聚碳酸酯热降解时通过分子内交换反应形成环状内酯，形成的环状齐聚物可能进一步发生脱羧反应或水解.

(5) β-CH 转移反应　一些杂链高聚物，如聚砜、聚脲、部分聚醚和聚酰胺等热降解时发生 β-CH 转移反应，形成一系列的线状齐聚物. 例如，尼龙-3 热降解时通过 β-CH 转移反应，形成烯丙酰胺及其更高的线状齐聚物.

此外，有些杂链聚合物热降解时发生分子间交换反应或无规断裂等其他机理.

§25.4.2　基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱在合成高聚物及生物大分子分析中的应用

1. 多糖、蛋白质等生物高分子结构的直接测定

多糖的性质及活性与其分子量大小是密切相关的，一般地说，分子量增大，黏度增高，同时影响其生物活性，如分子量大小不同的右旋糖酐或羟乙基淀粉分别对红细胞起聚集或解聚的作用，在临床上有完全不同的应用. 因此糖的分子量特别是多糖分子量分布的测定，在糖类化合物的研究和应用中，有着非常重要的意义.

传统的多糖分子量测定方法，如渗透压法、黏度法、光散射法、凝胶色谱法等，不仅耗样多、误差大，并受分子形状的影响，且各方法所测分子量的性质不同，需要几种方法配合使用，很不方便. 而糖本身高极性、难挥发、热不稳定的性质以及多糖较高的分子量和其分子量的发散，使糖类物质分子量的质谱表征比较困难. 基质辅助激光解吸/电离质谱(MALDI-MS)是一种新的"软电离"质谱技术，自 1987 年 Karas 等人首次报道了该方法用于蛋白质的研究后，MALDI-MS 就以其灵敏快捷、直观准确、极高的质量上限、良好的"软电离"性质、对杂质的包容性以及可直接分析混合物而无需预先分离的特点，广泛应用于生物化学领域，尤其对蛋白质、核酸的分析研究，已取得了突破性的进展.

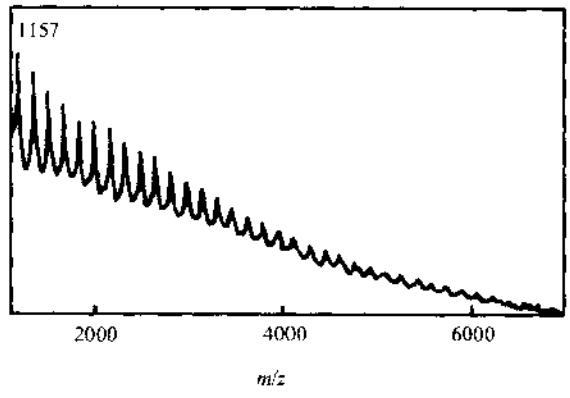


图 25.12　葡聚糖标品(T40)水溶液的正离子 MALDI 质谱图

图 25.12 是以 2,5-DHB 为基质的葡聚糖标品(T40)水溶液的正离子

MALDI 质谱图.图中高质量区(>10 000)没有谱峰，而在低质量区则有一系列等间距的宽峰，相邻两峰相差 162 Da，正好是一个葡聚糖结构单元的质量数. 由这些谱峰的质量数、劈裂情况及其宽度推断，其宽峰可能是[M + Na]$^+$、[M + K]$^+$峰叠加而成[M—$(C_6H_{10}O_5)_n$]. 增加激光强度，改变基质与样品比率，高质量区仍无谱峰.这是由于多糖的分子量过于发散，其中聚合度较低的寡糖分子优先电离，抑制了高分子量多糖的离子化过程，故从图中只能观察到低质量区的谱峰.

图 25.13 分别为实验分离纯化获得的西洋参多糖 PPQI-1～4 MALDI-TOF-MS 谱图，结果表明,PPQI-1～4 的分子量分别是 66000，47000，39000 和 28000 Da 左右.多糖类物质较多的羟基使分子间很容易以氢键互相结合，造成其黏度较大，较难挥发，给 MALDI-MS 测定带来困难，因此有关多糖的 MALDI-MS 报道较少.

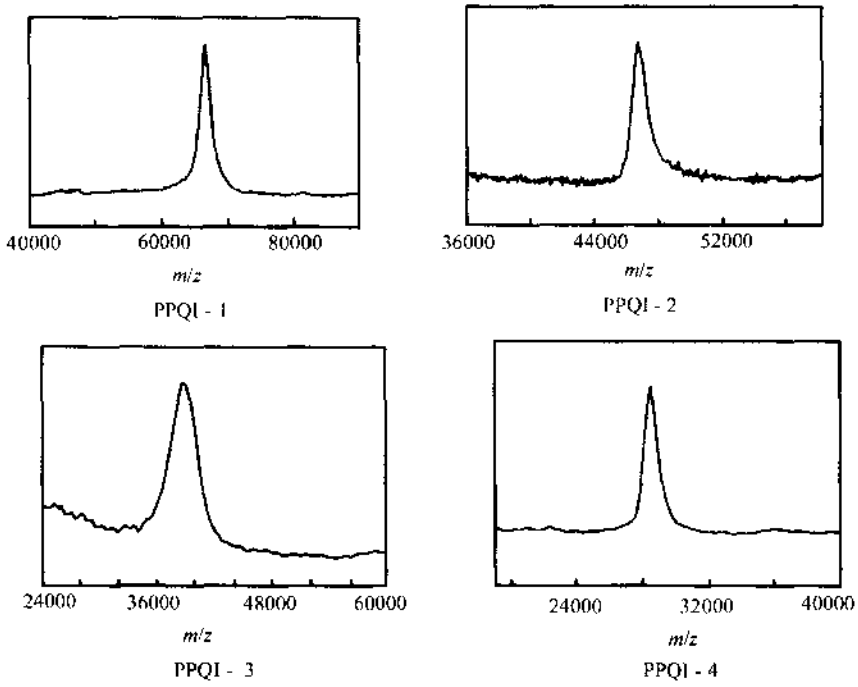


图 25.13 PPQI-1～4 的 MALDI-TOF-MS 正离子质谱图

MALDI-MS 的优越性不仅表现在其测得的是绝对分子量，与其他分子量测定方法相比，准确性大大增加，并且由于 MALDI-MS 的"软电离"特性，它还可以作为判断多糖纯度的有力工具. 多糖是大分子化合物，它的纯度标准不能用通常小分子化合物的标准来衡量. 因为即使是多糖纯品，其微观也是不均一的. 它的纯度只代表某一多糖的相似链长的平均分布，我们通常所说的多糖纯品实质上是一定分子量范围的均一组分. 以 PPQI-1 为例，从其 MALDI-MS 中可以发现其中可能含有分子量 47000 左右的微量杂质，但由于信噪比很小，难以确定，为获得进一步的信息，需要寻找方法进一步提高灵敏度. 利用糖的常见衍生反应——甲基化反应对 PPQI-1 进行修饰，以提高 MALDI-MS 的灵敏度. 图 25.14 是 PPQI-1 一次甲基化后的 MALDI-MS 图，图中原 47000 处的杂质质量增加至 59000，原 66000 处的样品质量增加至 78000，59000 处的部分甲基化糖的信

噪比已明显增大，说明甲基化方法完全可以提高糖的 MALDI-MS 灵敏度. 需要注意的是衍生化方法虽可提高多糖测试灵敏度，但由衍生化后多糖的 MALDI-MS 推测多糖分子量时，要避免衍生化不完全所带来的误差.

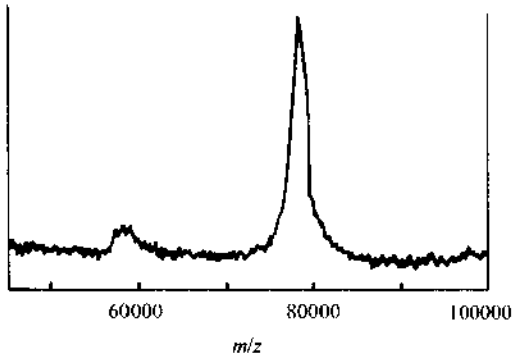


图 25.14　部分甲基化 PPQI-1 的 MALDI-TOF-MS 正离子质谱图

在多糖样品分析时发现，正、负离子谱均可给出多糖的分子量分布，还观察到了双电荷离子和二聚体离子，图 25.15 是以 2,5-DHB 为基质，PPQV-2 的正、负离子 MALDI 质谱图. 另外，多糖分析效果受结晶形态、样品与基质比率的影响比寡糖要大，结晶越小，谱图质量越好，基质与样品分子个数比以 $10^4 \sim 10^5$ 为宜.

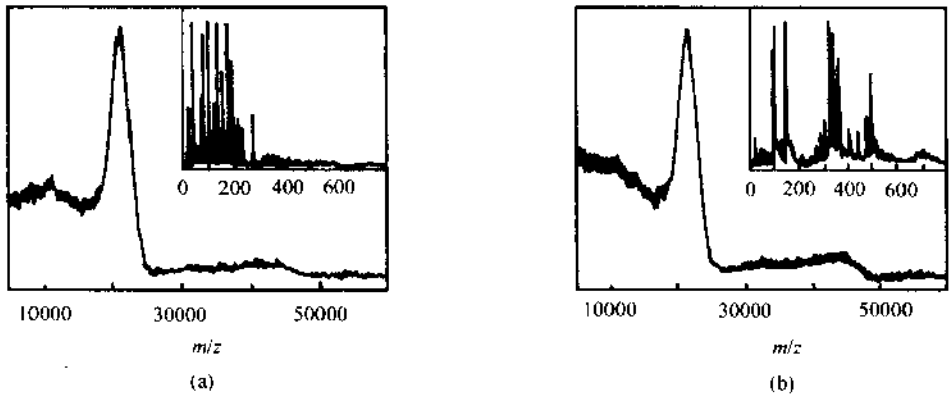


图 25.15　多糖 PPQV-2 的正、负离子 MALDI 质谱图

与寡糖不同，柱层析后多糖的正、负离子 MALDI-MS 谱图已无明显差别，并且可观察到双电荷离子与二聚体离子. 这意味着寡糖、多糖的基质辅助激光解吸/电离过程可能不同.

自然界蛋白质种类繁多，结构各自不同，各具有特定的功能. 因此，对蛋白质一级结构的测定具有重要意义. 用化学试剂或专一性的内切酶把蛋白水解成小的肽段，通过对各肽段分子量的测定，可以获得一些蛋白质结构的信息. MALDI-TOF-MS 的 PSD (post source decay)用于肽的序列分析是一种比较新的方法，准分子离子在自由漂移场中与其他分子碰撞后会产生亚稳态离子，通过亚稳态离子之间的质量差可判断蛋白质的氨基酸序列.

2. 合成高聚物的分子量及其分布的直接测定

在某种意义上讲，质谱正逐步取代凝胶渗透色谱(GPC)成为合成高聚物表征的有效方法，它具有分析速度快、分辨率高、精确度高等特点. 以 MALDI-TOF-MS 测定聚合物

的分子量与传统方法的凝胶渗透色谱和黏滞剂等方法相比，前者给出的是绝对分子量，而不是相对值．此外，前者是对全部分子量分布的测定，而不是测得一个平均值，而且还可获得分子结构、端基等结构信息．

对于合成高聚物来说，基质辅助激光解吸(MALDI)技术是比电喷雾(ESI)更好的离子化技术，在电喷雾中所观察到的多电荷物种使得复杂混合物的光谱变得更加复杂．由于 MALDI-TOF-MS 可以解吸并电离非常大的分子而不产生离子碎片，其最大的优点是可以直接表征完整齐聚物的高聚物链，并直接测定高聚物分子量．所有传统分子量的表征技术(如黏度法、GPC 法、光散射法等)都不能直接测定高聚物的分子量．因此，直接测定高聚物分子量及分子量分布引起众多高分子科学家的极大关注．

利用基质辅助激光解吸飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)，可以测定任一分布的平均分子量，而无需分辨单一的齐聚物，然而，通过解决这一分布，不仅质量精确度能够被改善，而且像端基、功能基的性质均可得到测定．

对于合成高聚物来说，用于表征分子量及其分布所常用的 4 种参数如下：

M_p：最可几分子量

M_n：数均分子量　　$M_n = (\sum M_i N_i)/(\sum N_i)$　　(25.1)

M_w：重均分子量　　$M_w = (\sum M_i^2 N_i)/(\sum M_i N_i)$　　(25.2)

D：多分散性　　$D = M_w/M_n$　　(25.3)

其中，M_p 是 MALDI-TOF-MS 谱中最高峰所对应的分子量，M_i 代表 i 聚合物的分子量，N_i 是 i 聚合物的摩尔分数，也可把 N_i 看作 MALDI-TOF-MS 谱中峰的强度(或高度)．图 25.16、图 25.17 分别是聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA600、PMMA35000 的 MALDI 质谱图，当高聚物分子量较低时，每个齐聚物的峰均可以被分辨开(如图 25.16)，随着分子量的增加，我们看到的是一个连续分布(如图 25.17)．

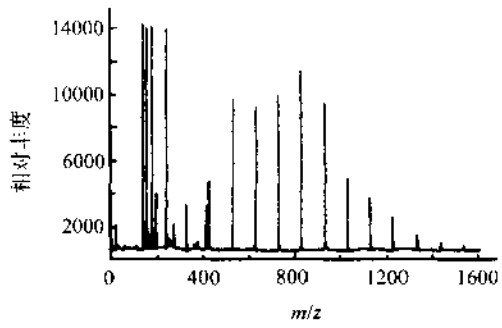


图 25.16　PMMA600 的 MALDI 质谱图

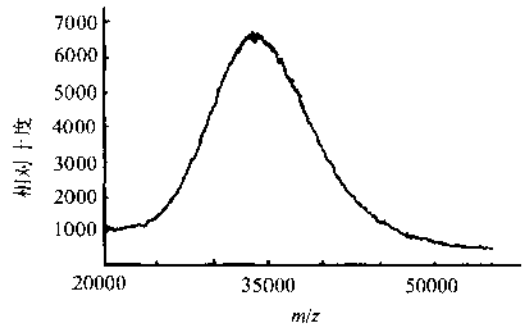


图 25.17　PMMA35000 的 MALDI 质谱图

结合 MALDI-TOF-MS 谱图，利用式(25.1)，(25.2)，(25.3)可计算出 PMMA600 和 PMMA35000 的 M_p，M_n，M_w 以及 D 值，连同利用 GPC 方法测定的结果一并列于表 25.1．

表 25.1 PMMA600、PMMA35000 的 GPC 和 MALDI 数据

标 准	GPC				MALDI			
	M_n	M_w	M_p	D	M_n	M_w	M_p	D
PMMA600	570	690	720	1.22	756	844	725	1.12
PMMA35000	35K	37K	37K	1.04	34K	35K	34K	1.02

由表 25.1 可见，MALDI-TOF-MS 质谱法与 GPC 结果吻合较好.

中性大分子在 MALDI-TOF-MS 中的电离过程是通过捕获一个质子或一个金属离子(通常是 Li^+、Na^+、K^+ 等)，然后与其形成一个加合离子. 对于高聚物质谱的定量分析可知，由质谱检测器检测到的电荷加合物的数量必定反映样品中真实存在的高分子链的数目. 然而，利用不同合成方法制备的高聚物样品可能具有不同的分子量分布，当分子量分布(D)较窄时，MALDI-TOF 质谱法测得的分子量与 GPC 法测得的结果是一致的. 当分散度指数(D)达到 1.2 时，由 GPC 和 MALDI 两种方法测得的分子量差别大约在 20% 左右，当分散度较高时，MALDI 谱不能给出可靠的分子量值，并且，与传统方法相比所测得的分子量值较低. 这表明，小分子量的分子在 MALDI 过程中更易解吸和被离子化. 大分子量的分子很难被解吸和离子化，限制了 MALDI 在分子量及分子量分布测定中的应用. 图 25.18 是未经 GPC 分离的 PDMS30000 的 MALDI-TOF-MS 谱图. 结果表明，该曲线是一个具有 2000Da 最可几分子量的分布，两峰之间的差值为 74 Da，恰好是一个 PDMS 重复单元，质谱信号在 8000 Da 变得极弱，图 25.18 的 MALDI-TOF-MS 谱图的结果表明，该 PDMS 样品可能具有较低的分子量. 而由同一样品的 GPC 曲线可知，该样品在 24.8 mL 洗脱体积处有一极大值，由 GPC 校正曲线可知其平均分子量为 30000，结果表明，GPC 结果与 MALDI 结果差别较大，由于对分子量分布较窄的样品 MALDI-

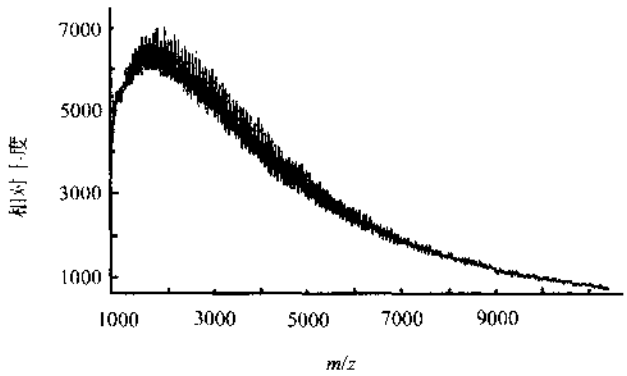


图 25.18 未经 GPC 分离的 PDMS30000 的 MALDI-TOF-MS 谱图

TOF-MS 可以给出可靠、重复性较好的质谱图，为此人们提出了一种解决此问题的方法，使得质谱技术又有了新的发展，用 MALDI-TOF-MS 做为 GPC 的检测器，即通过收集 GPC 的组分，然后脱机利用 MALDI 分析此组分，然后计算其分子量，人们已利用此法分析了多分散度的聚酯、聚二甲基硅烷(PDMS)等. 首先，记录了 PDMS30000 的 GPC 曲线，收集了 42 个组分，其中对 20 个组分进行了 MALDI-TOF-MS 表征，并依据每个组分的 MALDI-TOF-MS 谱图，计算了每个组分的平均分子量，其结果列于表 25.2.

表 25.2 PDMS30000 的 GPC 组分的 MALDI-TOF-MS 表征结果

组分	M_p	M_n	M_w	M_w/M_n
3	211000	209000	213000	1.019
5	170000	172000	176000	1.023
7	122000	124000	127000	1.024
9	87000	88200	89600	1.016
10	90000	87400	92200	1.055
12	56000	56800	57600	1.014
14	47000	48200	48800	1.012
16	35000	37200	37500	1.008
18	30000	31000	31500	1.016
20	26500	26100	26600	1.019
22	22000	22000	22500	1.023
24	17600	18200	18800	1.033
26	15000	14300	14800	1.035
28	11500	11800	12100	1.025
30	9000	10200	10900	1.068
32	8300	8450	8500	1.006
34	7100	7100	7230	1.018
36	5700	5760	5830	1.012
38	5000	4800	4880	1.017
40	4400	4000	4100	1.025
42	3100	3100	3150	1.016

图 25.19 是分子量为 30000 的 PDMS 样品的 GPC 组分中得到的几种组分的 MALDI-TOF-MS谱图. 图中给出了 6 个 GPC 组分的 MALDI-TOF-MS 谱图，由图 25.19 看到，随着 GPC 组分分子量的增加，MALDI-TOF-MS 谱图峰的宽度增加，这并不意味着分子量分布的加宽，而是高分子链的自身特点所决定的.

图 25.19 表明 PDMS 组分在 8000～21600 范围内具有较窄的分子量分布，事实上，图 25.19 所有组分的多分散度 D 场为 1.02(见表 25.2)，这些数据均可用于校正 GPC 保留时间与绝对分子量的关系.

3. 合成高聚物的端基分析及结构测定

高聚物的端基修饰是研究具有新的化学、物理、流变功能的高聚物的一个重要途径，除了未衍生的高聚物的分子量分布外，在端基衍生之后产生的新的质量分布是功能化高聚物的特征，功能化的程度通过监测这些衍生物的形成而很容易控制.此外，二次反应如高聚物键的断裂、活性位的重新组合、并由此产生具有不同分子量的高聚物，对分子量分布有着极大的影响，直到目前为止，这些对聚合物性能有着巨大影响的化合物的表征还相当困难，MALDI-TOF-MS 提供了一种同时研究高聚物的功能化及分子量分布的全新的、快速的方法. 特别是低质量范围(10000Da 以下)，MALDI-TOF-MS 显示出高质量分辨率，形成完整离子的最佳条件，因此，端基功能化的研究已广泛应用于低分子

量的聚合物研究中.

在 MALDI-TOF-MS 谱图中，如果每一齐聚物的峰都能分辨开，那么，有一个十分简便的方法来测量高聚物端基的分子量(θ)，即首先测定相邻峰之间的质量差，以便确定高聚物重复单元的分子量(σ)，在多数情况下，这可以确定重复单元的分子式，从而可更精确地计算重复单元的分子量(σ)值. 这样就使得所计算的高聚物端基的分子量(θ)值更加准确. 含有 n 个重复单元高聚物的分子量应为 $M_n = n\sigma + \theta$. 如果该高聚物分子量分布中第 n 个峰的飞行时间为 T_n，则根据质量校正公式 $M_n = B(T_n - A)^2$，其中 A、B 为校正常数，联立两个方程可得下式

$$(n\sigma/B) + (\theta/B) - (T_n - A)^2 = 0 \tag{25.4}$$

从整个高聚物分子量分布中至少选取 4 组峰，提供 4 组 n 和 T_n，从而可得一组联立方程，利用最小二乘法可求得 A、B 及 θ 值.

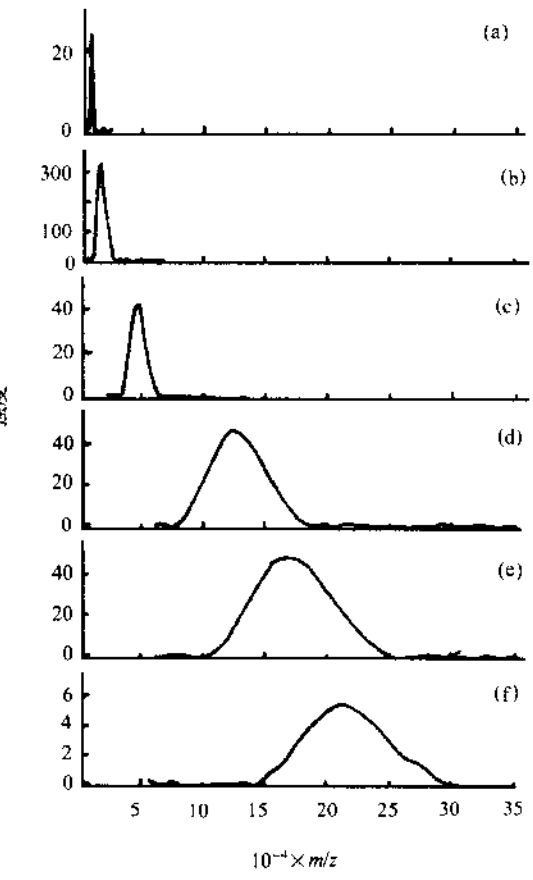


图 25.19 PDMS30000 的 GPC 部分组分的 MALDI-TOF 质谱
(a)组分 32；(b)组分 24；(c)组分 14；(d)组分 7；
(e) 组分 5；(f)组分 3

由图 25.16 的数据可知，相邻峰之间的质量数差为 100 Da，即对应甲基丙烯酸酯的重复单元. 根据所判断出的重复单元的分子式，我们即可计算重复单元分子量的理论值为 100.052 Da，选取 n =7～12 四组峰，代入式(25.4)中，联立方程并求解，可求得 A = −0.089，B = 0.347，进而求得 θ 为 25.097. 这个值恰好对应于该高聚物的两个端基，一个为 H，一个为 Na.

高聚物端基的确定在高聚物结构分析中至关重要，MALDI-TOF-MS 具有获得完整高聚物的优势，可直接测定高聚物样品中所含有的所有物种. 图 25.20 是二羧基端基的尼龙-6 样品的 MALDI-TOF-MS 谱图，插图中放大的谱图可确定、归属高聚物中存在的端基，插图中最大丰度的峰(峰 5)对应于二羧基端基的尼龙-6，而峰 3 具有与峰 5 相同的端基结构(仅仅是 Na 被 H 所替代)，而峰 1、2 则证明样品中存在大量尼龙-6 环状齐聚物，而峰 4、7 则证明是带有氨基、羧基端基的高聚物.

图 25.21、图 25.22 分别是聚乙二醇(PEG1000)被碘甲烷、三苯基氯甲烷端基衍生化的 MALDI-TOF-MS 谱图，其中，图 25.22(a)是未被功能化的 PEG，加入三苯基氯甲烷后，迅速产生了单取代的 PEG(见图 25.22(b))，随着三苯基氯甲烷的逐步加入，单取代高聚物逐步增多(图 25.22(c))，随后二取代高聚物也慢慢产生(见图 25.22(d))，我们可

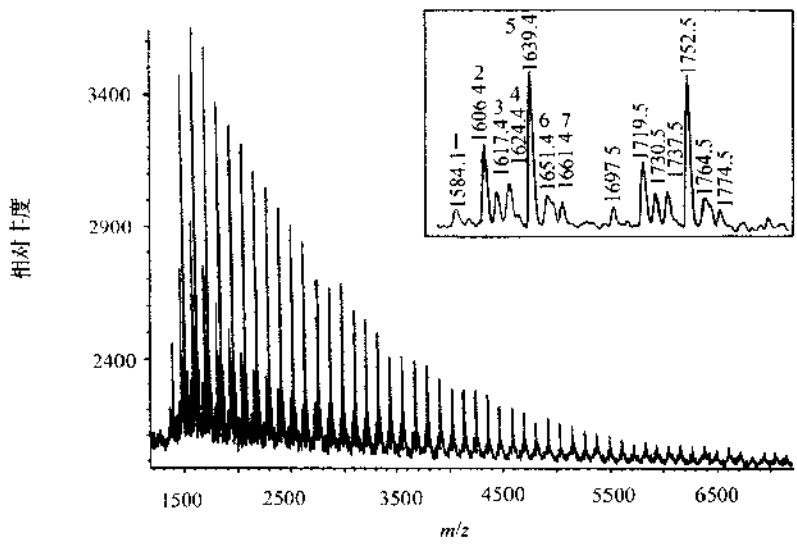


图 25.20　二羧基端基尼龙 6 的 MALDI-TOF-MS 谱图

① $H\text{-}(NH(CH_2)_5CO)_{14}\text{-}OH$ ……H^+

② $H\text{-}(NH(CH_2)_5CO)_{14}\text{-}OH$ ……Na^+

③ $HOOC(CH_2)_4CO(NH(CH_2)_5CO)_{13}OH+H^+$

④ $H(NH(CH_2)_5CO)_{11}OH\cdots Na^+$

⑤ $HOOC(CH_2)_4CO(NH(CH_2)_5CO)_{13}OH\cdots Na^+$

⑦ $H(NH(CH_2)_5CO)_{13}ONa\cdots Na^+$

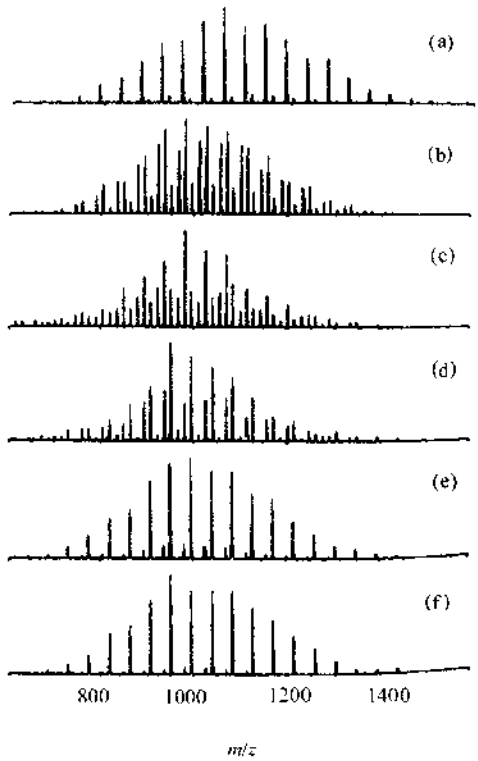


图 25.21　碘甲烷衍生化的 PEG1000 MALDI-TOF 质谱图

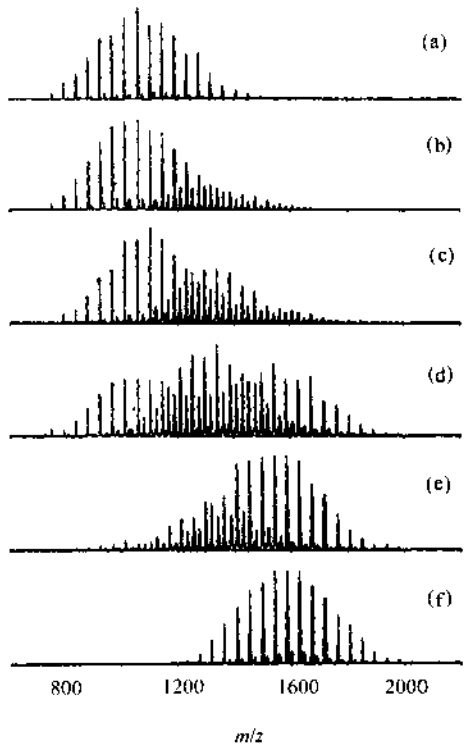


图 25.22　三苯基氯甲烷衍生化的 PEG1000 MALDI-TOF 质谱图

看到三个独立的分子量分布的峰，它们分别代表不同功能化的聚乙二醇．随着二取代聚乙二醇的增加，未取代 PEG 逐渐减少(图 25.22(e))，同时分子量分布曲线移向高质量区(2×242 Da)，而曲线的形状却无明显变化．最终反应完全，谱图上仅仅能观察到二取代的聚乙二醇，单取代、未取代的聚乙二醇完全消失(图 25.22(f))．

图 25.23、图 25.24 分别是 PEG1000 和 PEG4000 的二丙基衍生物的分子量分布曲线．

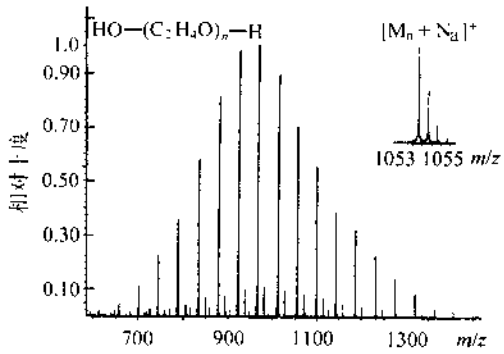


图 25.23 PEG1000 的 MALDI-TOF-MS 谱图

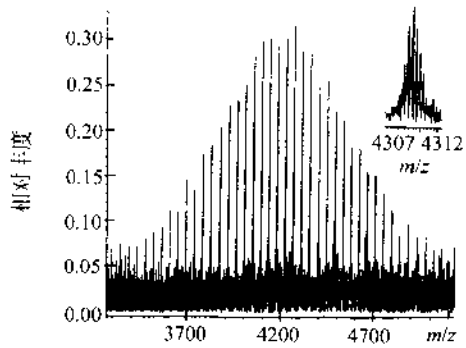


图 25.24 PEG1000 的二丙基衍生物的 MALDI-TOF-MS 谱图

众所周知，在聚合物的分子量分布中第 n 组分的实际分子量 $M_{actual}(n)$ 应是聚合度(n)的线性方程：

$$M_{actual}(n) = M_{endgroup} + M_{cation} + nM_{monomer} \tag{25.5}$$

其中，$M_{endgroup}$是端基的分子量，M_{cation}是碱金属阳离子的分子量，$M_{monomer}$是重复单元的分子量．由式(25.5)即可求得$M_{actual}(n)$．

首先，我们以 PEG1000 为例，由图 25.23 可得到钠阳离子化的 PEG1000 分子量与聚合度的关系曲线(图 25.25)．

由图 25.25 可看到，直线的斜率是 $M_{monomer}$重复单元的质量，截距则是阳离子的质量(M_{cation})与端基的质量($M_{endgroup}$)的总和．由该直线所求斜率为 44.0263，这与理论计算的真正的重复单元质量 44.0262 基本吻合，即 $M_{monomer}$为 44.0263．由直线截距求得端基的质量($M_{endgroup}$)为 40.9974，表明其端基组成为 H_2ONa^+，因此，我们可推断 PEG1000 的端基分别为 HO—和—H．同样，可对 Li、Na 阳离子化的二乙酰基聚乙二醇及二丙基醚聚乙二醇的端基分子量进行表征，进而确定其端基．表 25.3、表 25.4 分别列出了具有不同端基的

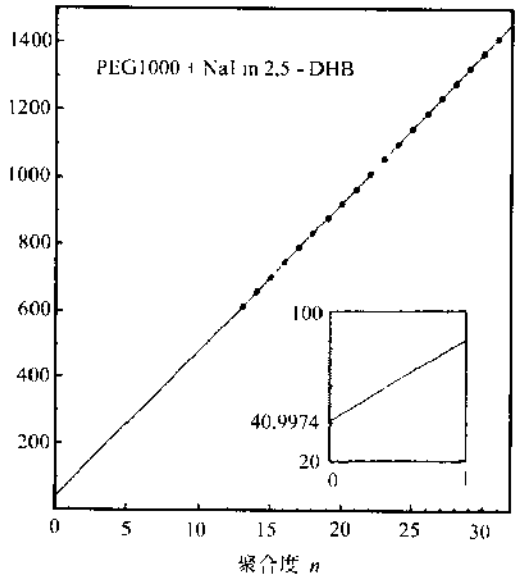


图 25.25 钠阳离子化的 PEG1000 分子量与聚合度的关系曲线

PEG1000、PEG4000 的端基分子量表征结果.

表 25.3　具有不同端基的 PEG1000 的端基分子量表征结果

结构	M_{calc}	M_{expt}	ΔM
$[HO-(\cdots)-H+Na]^+$	41.0003	40.9974	0.0029
$[CH_3(CO)O—(\cdots)—(CO)CH_3+Li]^+$	109.0477	109.0478	−0.0001
$[CH_3(CO)O—(\cdots)—(CO)CH_3+Na]^+$	125.0215	125.0189	0.0026
$[C_3H_7O—(\cdots)—C_3H_7+Li]^+$	109.1205	109.1181	0.0024
$[C_3H_7O—(\cdots)—C_3H_7+Na]^+$	125.0942	125.0938	0.0004

表 25.4　具有不同端基的 PEG4000 的端基分子量表征结果

结构	M_{calc}	M_{expt}	ΔM
$[HO—(\cdots)—H+Na]^+$	43.0070	42.7940	0.2130
$[CH_3O—(\cdots)—CH_3+Na]^+$	71.0383	70.9069	0.1314
$[C_3H_7O—(\cdots)—C_3H_7+Na]^+$	127.1009	127.1058	−0.0049
$[C_4H_9O—(\cdots)—C_4H_9+Na]^+$	155.1322	154.9679	0.1643

由表 25.3、表 25.4 的结果，可计算出每个高聚物的端基的分子量，从而可推断并确定高聚物的端基.

4. 嵌段共聚物的结构分析

随着科学技术的不断发展，高灵敏度、高准确度的基质辅助激光解吸-傅里叶变换离子回旋共振质谱、飞行时间二次离子质谱等新技术的出现，为高聚物结构分析提供了工具，特别是对嵌段共聚物链段长度分布的分析提供了有效的实验手段.

参 考 文 献

[1] Madorzky S L, Straus S. Ind. Eng. Chem., 1948, 40: 848～852

[2] Zemany P D. Anal. Chem., 1952, 24: 1709～1713

[3] Schulten H R, Lattimer R P, Mass Spectrom. Rev., 1984, 3: 231～237

[4] Montaudo G, Polym. J., 1986, 18(4): 231～234

[5] 谢红卫，刘淑莹 化学通报，1994，(12)：20～23

[6] Meuzelaar H L C, Winding W, Harper A M, et al., Science, 1984, 226: 268～271

[7] 金熹高.化学通报，1978，(4)：53～56

[8] Plage B, Schulten H R, Macromolecules, 1990, 23(10): 2462～2466

[9] Ohtani H, Yuyama T. Eur. Polym. J., 1990,26(8): 293～297

[10] Pidduck A J, J. Anal Appl Pyrolysis,1985, 7(7):215～219

[11] Montaudo G, Puglisi C, et al.,J. Polym. Sci.:Polym. Chem. Ed.,1986,24, 301～305

[12] Montaudo G, Puglisi C. Macromolecules, 1986, 19(3): 870～874

[13] Balhstreri A, Garozzo D, et al., Polym. Deg. Stab., 1988, 21(4): 311～316

[14] 谢红卫，刘淑莹，王利详.应用化学，1993，10(4)：47～49

[15] 谢红卫，刘淑莹，王利详.化学学报，1995，53：173～176

[16] 谢红卫，刘淑莹，殷敏华，莫志深.高分子学报，1995，(6)：648～651

[17] Xie H, Liu S, Wang L. Chinese, Chem. Lett. ,1995, 6(5): 403 ~ 408
[18] Whithonse M J, Boon J J, Bracenell J M, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 1985, 8: 515 ~ 518
[19] Foti S and Montaudo G. In Analysis of Polymer Systems. London: Applied Science, 1982
[20] Montaudo, C Puglisi, E. Scamporrino, D. Vitalini, Macromolecules, 1986,19: 870 ~ 875
[21] Cottrell J, Koerner M, Gerhards R, Rapid Commun. Mass Spectrom. , 1995, 1562 ~ 1565
[22] 郝春雁,马秀俐,刘志强等.高等学校化学学报. 1998, 1090 ~ 1094
[23] Montaudo G, Montaudo M S, Puglisi C, Samperi F, Rapid Commun. Mass Spectrom. , 1995, 9: 1158 ~ 1162
[24] Montaudo G, Trends in Polymer Science, 1996, 4: 81 ~ 86
[25] Weidner St. and Kuhn G, Rapid Commun. Mass Spectrom. ,1996,10: 942 · 946
[26] Koster Chris G. De, Duursma M C, Rooij G J Van, Heeren R M A, Boon J J, Rapid Commun. Mass Spectrom. , 1995, 9: 957 ~ 961
[27] 齐颖华,陈天禄,姜洪焱,徐纪平.高分子学报. 1998(3):89 ~ 92
[28] 赵善楷,朱智华.质谱学报.1996,17: 6 ~ 11
[29] 周红华,郭寅龙,相秉仁,盛龙生.国外医学药学分册.1995, 22: 197 ~ 201
[30] 赵善楷,钟峰,张晓红.质谱学报.1996, 17: 1 ~ 4
[31] Montaudo G, Montaudo M S, Puglisi C, Samperi F. Rapid Commun. Mass Spectrom. ,1995,9:453 ~ 457
[32] Morozov V, Merron B, Williams I D, Jeremy R, Davies H and Hughes I G. Rapid Commun. Mass Spectrom. ,1998, 12: 97 ~ 101
[33] Bahr U, Deppe A, Karas M, Hillenkamp F and Giessmann U. Anal. Chem. ,1992, 64: 2866 ~ 2870
[34] Montaudo G, Montaudo M S, Puglisi C, Samperi F. Anal. Chem. , 1994, 66: 4366 · 4370
[35] Montaudo G, Montaudo M S, Puglisi, Samperi F. Macromolecules, 1995, 28: 4562 ~ 4566
[36] Hilllenkamp F, Faras M, Beavis R C. Anal. Chem. ,1991, 63, 1193A ~ 1197A
[37] Llenes C F, O'Malley R M. Rapid Commun. Mass Spectrom. ,1992, 6: 564 ~ 567
[38] Gerard J Van R, Marc C D, Chris G De K. Anal. Chem. ,1998, 70, 843 ~ 847
[39] Zhuang Hengzhong, Joseph A G. Macromolecules, 1997, 30: 1153 ~ 1157

(刘志强 谢红卫 刘淑莹)

第二十六章　光学显微镜在高分子材料研究中的应用

光学显微镜可用于研究透明与不透明材料的形态结构，在高分子材料科学研究中应用广泛.虽然近代测试技术，特别是电子显微镜的发展，提供了强有力的形态观测手段，但作为一种直观、简单方便、价格相对低廉的实验室仪器，光学显微镜有着其他仪器所不能取代的优势.本章将较系统地介绍光学显微镜的种类与原理、显微分析技术及显微摄影方法和光学显微镜在高分子科学研究中的主要作用.

§26.1　光学显微镜原理与种类

§26.1.1　光学显微镜的发展简史

显微镜是为获得微小物体或物体细节的放大像而对物体进行观察的光学仪器.人们为识别微小物体或物体细节，要把物体移近眼睛以增加物体对人眼的张角.但受调节能力的限制，物体必须置于眼睛近点(~250mm)之外，称为明视距离.此时若物体张角仍小于人眼的极限分辨角(1′)时，则需借助于放大镜或显微镜将其放大观察.

最早记载缩小与放大像现象的是战国时期成书的《墨经》:用凹面镜可获得一个缩小倒立的像和一个放大正立的像.约400年前，镜片工匠开始制作放大镜，可放大3~5倍.1610年前后，伽利略(Galileo,1564~1642)首创两级放大显微镜.后来荷兰的列文虎克(Leauwenhoeck,1632~1723)研制成放大率达二百多倍，分辨率为1.4μm的显微镜.17世纪末叶，惠更斯(Huygens,1629~1695)为显微镜的发展作出了杰出贡献，从1650年起与其弟用新法研磨球面透镜，深入研究了几何光学与应用光学技术，如折射定律及折射率，眼睛及眼镜片，透镜的放大率、焦深、球差与色差及其消除，并改进了显微镜，他发明的目镜效果良好，通用至今，被称为惠更斯目镜，是现代多种目镜的原型.1807年，代耳(Deyl)最早研制出消色差显微镜.1827年，阿米奇(Amici,1786~1863)发明了孔径角高达120°的三组消色差物镜，1850年，又提出浸液物镜.1873年，阿贝(Abbe)提出显微镜二次衍射成像概念，于1886年研制成功复消色差显微物镜，并奠定了光学显微镜的成像原理，从此能够制造和使用油系物镜，使光学显微镜的分辨本领达到最高极限，1828年，尼科尔(Nicol,1768~1857)发明了偏光棱镜，1829年，将其装在显微镜上而成为偏光显微镜，从而为光学各向异性物体的研究提供了有力的手段.20世纪中叶制造的以短波长、高能量的光线作光源的荧光显微镜和紫外显微镜的基本结构不变，只是提高了其分辨本领.

§26.1.2　光学显微镜的基本原理

1.显微镜的成像原理

显微镜的基本放大原理如图26.1所示.其放大作用主要由焦距很短的物镜和焦距较长的目镜来完成.为减少像差，显微镜的物、目镜均为透镜组构成的复杂光学系统，而物镜尤其复杂.为便于说明，图中均简化为单透镜.物体AB位于物镜前焦点外很靠近焦点的

位置上，经物镜形成一倒立放大实像 A′B′，位于目镜的物方焦距内靠近焦点处，作为目镜的物体．目镜将物镜放大的实像再放大成虚像 A″B″，位于人眼明视距离处，供眼观察，在视网膜上形成实像 A‴B‴．这是按几何光学原理对显微镜的成像过程进行的分析，实际观察的显微组织很小，其尺寸与光波长相当；而根据光的电磁波理论，此时光线已不是直线传播，而会发生衍射，并总是产生部分相干涉，因此显微镜的成像过程是个较复杂的衍射相干过程，从而使分辨与放大能力均受到一定限制．阿贝最先于 19 世纪末用光的衍射与干涉理论解释了显微镜的成像过程，可参阅有关专著．

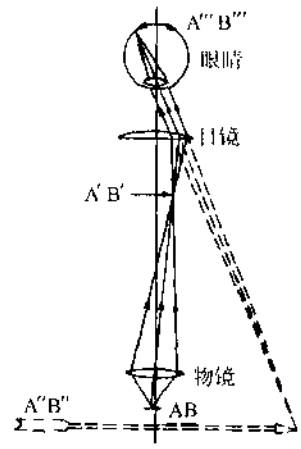


图 26.1　显微镜的成像原理图

2．显微镜的放大倍数

显微镜的放大倍数 M 等于物镜的线放大倍数 M_1 与目镜的角放大倍数 M_2 的乘积

$$M = M_1 \cdot M_2 \tag{26.1}$$

根据几何光学，物镜与目镜的放大倍数分别为

$$M_1 = -L/f_1 \tag{26.2}$$

$$M_2 = D/f_2 \tag{26.3}$$

式中，L 为显微镜光学镜筒长度，即物镜后焦点到所成实像的距离，通常使用机械镜筒长度，为物镜与目镜支承面间距离，f_1 为物镜焦距，负号表示像倒立，D 为人眼明视距离，f_2 为目镜焦距．则

$$M = -\frac{LD}{f_1 f_2} \tag{26.4}$$

即显微镜放大倍数与镜筒长度成正比，与物、目镜的焦距成反比．显微镜机械镜筒长度为有限(160～190mm，我国为 160mm)和任意(∞)两种．我国物镜外壳上常标有 160/0.65、160/0 或 160/—等，斜线前数字为机械镜筒长度，线后数字为盖玻片厚度，0 或—表示不用盖玻片(金相显微镜)．任意长度用∞/0.65 或∞/0 表示，此种物镜可用于任何镜筒长度而不会影响成像质量．

3．透镜的像差

单片透镜由于物理条件的限制，所成的像会模糊不清或发生畸变，形成的所有缺陷和偏差都称为像差，分两类：一是单色光成像时的相差，包括球面像差、彗形像差、像散和像域弯曲；二是多色光成像时因介质对不同波长光的折射率不同引起的色像差．其中对成像影响最大的三种为球面差(球差)、色像差(色差)和像域弯曲．

(1) 球差　来自光轴某点的单色光通过透镜时，光轴附近折射角小而边缘部分大，会形成前后分布的许多聚焦点，成一弥散光斑，形成球差．可用组合透镜校正，或使用时调节孔径光栏，让一束细光通过透镜中心部位，使球差最低，但由于孔径减少，分辨率降低．

(2) 色差　白光中不同波长的光折射率不同，成像位置也不同，形成色差．分轴向色差，像是沿轴向分布不同，折光率紫光最大，红光最小，成像位置紫光近，红光远；和垂轴

(放大率)色差,是由于各色光放大率不同,成像大小不同,使白光成像边缘出现彩色.色差消除困难,一般用透镜组校正.

(3) 像域弯曲　垂直于光轴的直立物体经透镜后会形成弯曲像面,称像域弯曲,是几种像差综合作用的结果,可用平面消色差或平面复消色差物镜校正,使成像平坦清晰.

4. 物镜

物镜(objective)是显微镜最重要的部件,其质量在很大程度上决定成像质量.

(1) 数值孔径 N.A.　表示物镜收集光线的能力,对试样上各点收集的光线越多,成像质量越好. N.A. $=n\sin\phi$,式中,n 为物镜与试样间介质的折射率,ϕ 为物镜孔径角的一半,其大小取决于前透镜的尺寸与物镜的工作距离,对干系(空气介质),因 $n\approx1$,其 N.A. 不能大于 1,一般为 0.9;对油浸透镜,当介质为 $n=1.515$ 的松柏油时,N.A. 约为 1.4. 物镜的 N.A. 一般都标在镜体上.

(2) 分辨率 d　为能清晰分辨试样上两点间的最小距离,它决定了显微镜分辨试样细节的程度.物镜未能分辨的细节决不会经过目镜放大而可分辨,因此显微镜的分辨率主要取决于物镜

$$d=\frac{\lambda}{2\text{N.A.}} \tag{26.5}$$

式中,λ 为入射光波长,N.A. 为数值孔径.可见,对一定波长的入射光,分辨率完全取决于数值孔径.

(3) 焦深(垂直分辨率)d_L　是物镜对高低不平的物体能够清晰成像的能力,主要取决于其数值孔径.照相时物镜焦深 d_L 与 N.A. 的关系为

$$d_L=\frac{\lambda[n^2-(\text{N.A.})^2]^{1/2}}{(\text{N.A.})^2} \tag{26.6}$$

可见,N.A. 越大,其焦深越小.

(4) 物镜种类　常见物镜有三种:①消色差物镜(achromat)　仅能消除青、红光色差,与补偿目镜配用可达到消色差物镜所要求的光学效能;②复消色差物镜(apochromat)　是性能最高的物镜,能消除几乎所有可见光的色差;③平视场物镜　可使像域弯曲得到很好校正.此外还有特殊用途的物镜:①单色物镜　为石英制造,用于紫外显微镜;②相差物镜　透镜片上涂着一层环状金属膜板叫相板,用于相差显微镜;③中心斜射照明反光物镜　用于金相显微镜;④荧石物镜　用本身不发荧光的荧石制造,用于荧光显微镜;⑤变焦物镜焦距可连续改变而物像凝固不动的物镜,主要用于连续拍摄由远及近的物像.

5. 目镜

目镜(eyepiece)的作用是将物镜放大的实像再放大,观察时在明视距离处成放大的虚像,照相时底片得一实像,还可校正物镜未完全校正的像差.最常用的是惠更斯目镜,它不能单独作放大镜用,由两块同类光学玻璃制成的单面凸透镜片组成,均凸面向物镜方向,接近眼球的叫接目透镜,起放大作用,下面的叫会聚透镜,也称场镜,使映像光度均匀.雷斯登(Ramsden)目镜,与惠更斯透镜不同的是两透镜凸面均向眼睛方向,可单独作放大镜用,目前已很少使用.补偿目镜(compensating eyepiece)是由各一片正负透镜胶合组成,为

消色透镜，两者质地不同.其他如测微目镜、测角目镜、广视场目镜、投影目镜、示教目镜、照相目镜、条纹目镜、对焦望远目镜等用于特殊场合.

§26.1.3 常见光学显微镜的种类

按不同的分类方法，光学显微镜可分成不同的类型.

1. 按成像原理分类

可分为三大类：

(1) 几何光学显微镜 包括生物显微镜、倒置显微镜、反射光显微镜、金相显微镜、暗视野显微镜等.

(2) 物理光学显微镜 包括相差显微镜、偏振光显微镜、干涉显微镜、相差偏振显微镜、相差干涉显微镜、相差荧光显微镜等.

(3) 信息转换显微镜 如荧光显微镜、显微镜分光光度计、图像分析显微镜、声学显微镜、照相显微镜、电视显微镜等.

2. 按光源照射方式分类

可分为三类：

(1) 透射光显微镜 入射光透过试样进入物镜与目镜，主要用于透明试样的观察.

(2) 反射光显微镜 主要用于不透明物体的观察，光线可从侧面或垂直方向照射到样品表面，由反射光分析样品的形态，有立式与卧式两类.

(3) 暗场显微镜 对比 0.1μm 更小的超微粒子，小于显微镜分辨率极限，亮场不能发现，在暗的背景上，用斜照法阻挡透过表体细节的直射光，利用粒子的散射光则能看到亮的微粒子像，看到的是物体轮廓或物体的运动.

3. 按光源分类

可分为四类：

(1) 普通白光显微镜 可用自然光或可见光照明.

(2) 红外光显微镜 主要用于与红外光谱仪联用作微区定性定量分析.

(3) 紫外光显微镜 以紫外线或近紫外作光源，如紫外显微镜分光光度计、荧光显微镜.

(4) X 射线显微镜 以 X 射线为光源，可达极高分辨率，试样透明与否均可.

4. 按目镜个数分类

(1) 单目显微镜 为最常见，多数显微镜为单目镜，但眼易疲劳.

(2) 双目立体显微镜 为双目镜，形成正立的有立体感的像.具有较长的工作距离与较大的视场，便于判断试样深度方向上的细节.

在高分子研究中最常用的是偏振光显微镜、干涉显微镜、相差显微镜和金相显微镜.

§26.2 偏光显微镜原理

偏光显微镜(polarization microscope,PLM)是依据波动光学原理观察和精密测定标本细节,或透明物体改变光束的物理参数,以此判断物质结构的一种显微镜,其在晶体学领域中用途极广,可鉴定晶体的光轴、角度、厚度、表面胁变等物理量,分辨率可达 0.4μm. 它与普通生物显微镜的差别主要在于装有起、检偏镜.

§26.2.1 偏振光与透光物体的光学特性

1. 自然光与偏振光

(1) 自然光 自然光的光能是由发光体发出的无数电偶极子形成光束,在其传播方向的垂直面上以正弦波的形式进行简谐振动. 自然光光波的振动方向具备与光波运动方向正交和极迅速改变方向两种性质,即自然光是在垂直于光的传播方向的平面内的任意方向振动,其振动面瞬息万变. 自然光可分解为两束沿同一方向传播,振动方向不同,位相差作无规变化的两束光的叠加,每经过约 10^{-8}s,光矢量的方向与位相等就发生跃变,光矢量的方向与振幅的变化没有什么规律性的连续.

(2) 偏振光 是电矢量相对于传播方向以一固定方式振动的光. 偏振光可从自然光用反射法、吸收法或棱镜法获得. 光矢量始终沿一个固定方向振动的为线性偏振光. 定义偏振面为与光矢量垂直并通过光传播方向的平面,而振动面为振动方向与传播方向所构成的平面. 线性偏振光的偏振面不变,故也称为平面偏光. 两同频、同向传播且振动面互相垂直的线性偏振光叠加成椭圆偏振光,也叫部分偏振光. 此时合成的电场强度矢量 $\boldsymbol{E}$ 的端点随时间 t 的变化画出一椭圆,其形状取决于两线偏振光的振幅与相位差 δ,两振幅相等时为圆偏振光,δ 为 π 的整数倍时则仍为线偏振光,随 δ 不同,$\boldsymbol{E}$ 的旋转方向可为左旋或右旋.

2. 透明物体的光学特性

透明物体按其光学特性分两类:①各向同性(均质)介质(isotropic medium),光通过它时只有一种折射率,且满足折射定律,入射线、折射线和折射面的法线处于同一平面,如均质气体、无定形高聚物等;②各向异性(非均质)介质(anisotropic medium),一束光线透过它时被分解成折射率不同的两束光线,称为双折射,一束满足折射定律,称寻常光(ordinary light),简称 o 光;另一束光线不遵守折射定律,为非常光线(extraordingary light),简称 e 光,其折光率分别为 n_o 和 n_e. 双折射 $\Delta n = n_o - n_e$,$\Delta n > 0$ 为正光性,$\Delta n < 0$ 为负光性,$\Delta n \neq 0$ 即有双折射产生. 各向同性物体当受到外界作用(如外力)取向后,也可产生双折射.

(1) 双折射 绝大多数晶体具有双折射性质. 当光透过一个具有双折射的晶体时有一个或两个特殊方向,分别叫做单轴和双轴晶体,凡通过这个方向上的所有光线均满足折射定律而不产生双折射,这个方向叫晶体的光轴. 晶体的光学各向异性来源于其晶胞结构的各向异性. 根据对称性的高低,7 个晶系的晶体可分为三个晶族:①高级晶族——立方晶系,其介电张量的三个主分量相等,三个方向的折射率也都相等,任意两个方向之间

的 Δn 均为零，因此无双折射现象，光轴数为零.②中级晶族——三方、四方、六方晶系，为单轴晶体，均只有一个高次旋转对称轴，介电系数张量的三个主轴之一与次高次轴重合，此即光轴方向.此类晶体介电系数三个主分量是相等的，主折射率也有两个相等，因此只存在两个方向折射率，在垂直于高次轴的平面上，任意两个相互垂直的方向均有相同的主折射率，如方解石、石英等.③低级晶族——正交、单斜、三斜晶系，为双轴晶体.均无高次旋转对称轴，结晶学坐标中无任何两个完全等价的方向，三个主折射率均不相等，存在两个光轴方向，即在此类晶体中可以找到两个方向，与之垂直的平面上各个方向折射率相同.但这两个光轴方向所具有的性质并不完全与单轴晶体中相同，其光率体是在三个主轴方向的半长轴都不相等的一般椭球体，其两个光轴方向也不与任何一个主轴方向重合，而是位于极大相速度与极小相速度方向所决定的平面内，如石膏、云母等.

(2) 折射率面　光在非均质晶体内传播，其光速与晶体折射率均随入射方向而异.将晶体各方向折射率测出，自同一中心向各个方向作线段，使线段长度与其折射率成比例，然后将线段末端连结起来得一立体形态曲面，即为折射率面.对于双折射晶体，其折射率面都是由两个形态不同的曲面组合而成的双壳面，可由实验很方便测出.非晶与高级晶族的折射率面是一球面；正单轴晶体是一个压扁的椭球面套在一个球面的外边；负单轴晶体为球面套在拉长的旋转椭球的外边；双轴晶体具有三个主折射率，由大到小分别计为 N_g，N_m，N_p，其正负性决定于三者数值，当 $N_g-N_m>N_m-N_p$ 时为正双轴晶，反之为负双轴晶，两者折射率面更为复杂.由于折射率面非常复杂，实际应用非常不便，特别是不能由其求知光波振动方向.

(3) 光率体　是表示光波在晶体中传播时，光的方向与相应折射率之间关系的一种光性指示体；是晶体光学几何表示法中最常采用的三维曲面，也叫折射率椭球或波法线椭球，不同于折射率面，它是一旋转椭球或三轴椭球体，为单一壳面.当光波法线方向已知，欲求相当于该方向的两折射率值，可通过光率体中心作一平面，与已知的波法线相垂直，此平面与光率体相截得一椭圆(或圆)，其长、短径大小与方向即表示二折射率的大小与两光波的振动方向.非晶体和等轴晶体的光率体为以折射率为半径的球体，正(负)单轴晶体为拉长(压扁)的旋转椭球体，双轴晶体为由 N_g，N_m，N_p 为半径的三轴椭球体.

(4) 双折射单轴晶体内光线传播规律　当自然光或单色光沿晶体光轴方向入射时，o光和e光变成传播速度和方向相同，而振动方向相互垂直的一束线偏振光；当入射方向偏离光轴时，一束线性偏振光分解成两束振动方向互相垂直，而传播方向、速率、折射率不同的o光与e光.因此晶体内传播速率的变化主要见于e光.双折射单轴晶体内包含光轴同时与晶体法线保持一致的平面称为晶体的主截面.o光的振动方向与其主截面垂直，而e光与其主截面平行.正(负)单轴晶，在主截面上传播的e光速度小(大)于o光，而折射率则相反.

3. 单轴晶体内偏振光的位相

o光与e光在除光轴之外的所有传播方向上都有双折射，因此必然产生相位差(δ)，δ 值尤其随晶体厚度(l)变化，出现更大变化值.δ 值同时与入射光角度(θ)有关.在晶体表面 $\delta=0$，则 l 与 δ 的关系为

$$\delta=\frac{2\pi}{\lambda_0}(n_0-n_e)l \tag{26.7}$$

式中，λ_0 为真空中波长，$\delta>0$，表示 e 光超前；反之，o 光超前. 当晶体片的厚度造成的位相差为 π 的偶数倍时，出射光合成波为与入射光振动方向相同的平面偏振光；而当 δ 为 π 的奇数倍时，出射光振动方向比入射光旋转了 2θ. 当 θ 为 45°时，入射光与出射光的振动面之差为 90°，此种晶片叫二分之一($\lambda/2$)波晶片. 当 δ 为 $\pi/2$ 的奇数倍时，出射光为椭圆偏振光；当入射光的振动面与晶体光轴之间的夹角 $\theta=45°$ 时，出射光为圆偏振光. 能使 o 光与 e 光产生 $\pi/2$ 或其奇数倍的晶片，称为四分之一($\lambda/4$)波晶片，可使线偏振光变为椭圆或圆偏振光. 因此 $\lambda/4$ 晶片是偏光显微分析中最著名、最重要的波晶片或干涉片.

§26.2.2 偏光显微镜的构造

常见偏光显微镜的构造如图 26.2 所示.

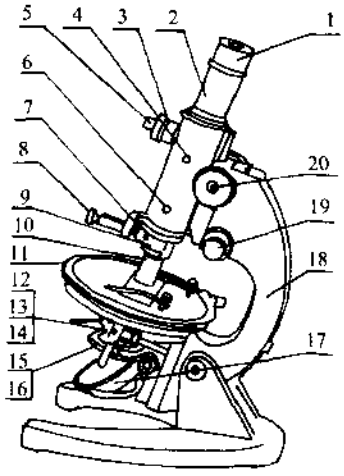


图 26.2 偏光显微镜结构示意图

1. 目镜；	2. 目镜筒；	3. 勃氏镜手轮；	4. 勃氏镜左右调节手轮；
5. 勃氏镜前后调节手轮；	6. 检偏镜；	7. 补偿器；	8. 物镜定位器；
9. 物镜座；	10. 物镜；	11. 旋转工作台；	12. 聚光镜；
13. 拉索透镜；	14. 可变光阑；	15. 起偏镜；	16. 滤色片；
17. 反射镜；	18. 镜架；	19. 微调手轮；	20. 粗调手轮

1. 光源

常用 220V/15W 白炽灯，必须用单色光时可加滤光片，常用透射波长 $\lambda=589$nm 的钠黄光或 $\lambda=671$nm 的锂红光滤光片，或用自然光照明. 光源分内置、外置两种. 内置式是在底座内装一白炽灯泡，一般灯泡上加一光阑，以调节进光量. 外置式是将自然光或灯光照射到反光镜上，反射入光路. 有的显微镜内、外置都有.

2. 起偏器与检偏器

通常用尼科尔棱镜作起偏器(polarizer)与检偏器(analyzer). 当两者光轴夹角 θ 为 0°或 180°时叫平行尼科尔，可透光；$\theta=90°$或 270°时为正交尼科尔，全无透射光；θ 处于其他

中间位置时，可有部分光线透过．现在更方便用的是人造偏振片，如浸透了碘的聚乙烯醇薄膜及其他种类的塑料偏振片等．

3．物镜与目镜

常用干燥系物镜或油浸消色差物镜．目镜多为带十字或标尺的惠更斯目镜．

4．聚光镜

是一组透镜系统，下面是固定透镜，焦距较长，光孔较小；上部是一名为拉索透镜的活动透镜，其焦距较短，计量光孔较大，当需要在较强的聚敛光中研究晶体时用到它，通常和高倍物镜联用，低倍观察时将其推出光路．

5．载物台

是可旋360°的圆盘，边缘刻有刻度分为360等份，每份1度，旁有游尺，使之可读到1°/10(6′)．中央有孔作透光用，并可装标本夹和其他附件等．

§26.2.3 单偏光镜下的观察

将检偏镜推出光路，或将其振动方向调至与起偏器平行，即可按生物显微镜的方法对样品进行观察，此时对有无双折射的样品均能进行观察．

1．观察晶形与表面形态

在非正交偏光下，可以观察晶体的外形、表面粗糙度、宏观均匀性等．特别是对于小分子结晶，通过晶形观察可以探讨晶体所属晶系、对称型式、结晶时的物理化学性质等，并可作为定性分析的依据．当样品与周围介质的折射率不同时，还可产生粗糙感．

2．测量粒径及其分布

通过目镜显微尺与载物台显微尺，可进行样品粒径的测定，其测定方法是：在非正交偏光下，将此两显微尺平行排列，并使其零点重合，看两者刻度数的关系．因载物台显微尺为1mm分成100格，每格为10μm，由此可标定特定放大倍数时目镜显微尺所代表的实际尺度．然后取去载物台显微尺，将欲测颗粒置于视线中心，测得晶粒在目镜显微尺上的刻度数，即可计算出粒径．对等轴晶体，只需测一平均粒径；对于不对称晶体，则须测其最长与最短粒径．测量一定数量颗粒的粒径值，可计算粒径的大小分布．

3．贝克线与晶界色散

(1) 贝克线　当提高或降低镜筒时，在晶体的边缘常见一与其轮廓平行的亮带移动，此带即为贝克线，因1893年德国学者贝克首次发现而得名．当镜筒提高时，贝克线总是向高折射率介质方向移动，而降低镜筒时则向低折射率方向移动．两介质折射率差愈大，贝克线愈清晰；当两者相差无几或相等时，贝克线则微弱或消失．欲使贝克线看清晰，可使用高倍物镜，即使折射率差为0.003的两介质，也可见到贝克线移动．用高(低)倍物镜时，可用微(粗)调螺旋调焦，缓慢转动，方能看到贝克线．

(2) 晶界色散　当利用日光在单偏光下观察两个折射率不同的晶体时，在两晶体的交界处常见到较弱的色散现象，在透明晶体的边缘看得特别清楚．在两折射率不同的晶体与界面上发生色散效应时，折射率较低(高)的晶体带有金黄(淡蓝)色．这是因为波长愈长(短)，折射率愈小(大)，两相邻介质分界面倾向较密介质，当光由密介质射至分界面时，红光临界角大于蓝光；当光的入射角介于分界面上时，红光的临界角大于蓝光；若光的入射角介于红、蓝光临界角之间，则蓝光全反射回密介质中，而红光则折射入疏介质；若入射角大于红和蓝光的临界角，则两光均发生全反射，然而红光仍在靠近低折射率一侧，而蓝光偏在高折射率那边．

因此可通过贝克线的移动和晶界色散现象比较不同晶体的折射率．

4．颜色与多色性观察

在太阳光谱的八种主要成分中，红－绿、紫－黄绿、蓝－黄、青－橙互为补色．若晶体吸收某种颜色，而对其他七色吸收程度相等，则晶体呈现其补色颜色；若对八色光吸收程度相等，则呈无色．观察晶体的颜色应在单偏光镜下进行．在任何情况下，决不能把晶体的颜色与其干涉色混为一谈．均质晶体的颜色各个方向均为同种颜色，而各向异性晶体多不是这样，有些在各个方向均无色透明，也有些是有色的，且其颜色视光在其中的传播方向与振动方向各异，此种性质称为多色性．不同方向上的晶体所表现出的颜色浓度称为吸收性．两者结合起来，常成为鉴别各向异性晶体的特征之一．在单轴晶中，沿 N_e 与 N_o 振动方向所呈现的颜色有最大差别．当晶体切面与其光轴平行时，此切面中含 N_e、N_o 两个振动方向，当 N_e 或 N_o 振动方向与偏光镜振动方向平行时，晶体呈现出特征颜色；若 N_e、N_o 均不与偏振方向平行，透过偏振片的光通过晶片时，分解为平行 N_e 和 N_o 振动的光，晶体呈现 N_e 和 N_o 二主色的混合色．单轴晶体具有二种主色的性质称为二色性．二轴晶体具有三色性，相当于 N_g、N_m、N_p 三振动方向平行于偏振方向时晶体所呈颜色．当晶体切面与二轴晶三主切面之一平行时，此切面可看到另两个主色．观察多色性只应在单偏光镜下进行，但为了寻找定向切面和光的振动方向，须结合正交与聚敛偏光的观察．

5．薄片厚度测定

薄片厚度可在单偏光下用“尘埃法”测定，当已知厚度时，还可测晶体的折射率．

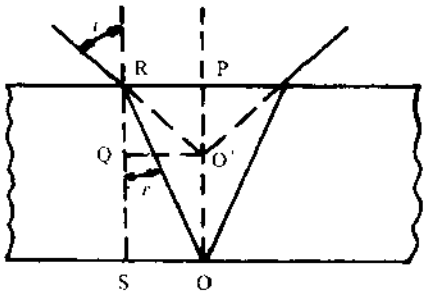


图 26.3　用尘埃法测定薄片厚度

图 26.3 说明用尘埃法测定厚度的原理．图上 O 代表一个小点(尘埃)，当将晶体薄片覆盖在该点上后，由于光自晶体透出发生折射，因此对于人的视觉 O 点好像升高到 O′的位置．图上 |OP| 是晶体薄片的真厚度，|O′P| 是晶体薄片的视厚度．由图可知

$$\tan i = \tan\angle O'RQ = \frac{|O'Q|}{|RQ|} = \frac{|RP|}{|O'P|} \quad (26.8)$$

$$\tan r = \frac{|OS|}{|RS|} = \frac{|RP|}{|OP|} \quad (26.9)$$

$$\frac{\tan i}{\tan r}=\frac{|RP|}{O'P|}\cdot\frac{|OP|}{|RP|}=\frac{|OP|}{|O'P} \tag{26.10}$$

在实际测量时，r 和 i 角都很小，因此可以认为

$$\frac{\tan i}{\tan r}=\frac{\sin i}{\sin r}=n \tag{26.11}$$

式中，n 是晶体的折射率，因此

$$n=\frac{\sin i}{\sin r}=\frac{\tan i}{\tan r}=\frac{|OP_1|}{|O'P|}\quad 或\quad |OP|=n\cdot|O'P| \tag{26.12}$$

即晶体薄片的真厚度比晶体的视厚度等于晶体的折射率，具体步骤如下：①使用一个中倍或高倍物镜，首先准焦在晶体的上表面上，观察该表面上任意一个小点，记下此时微动螺旋上的读数.②转动微动螺旋令镜筒下降，直到晶体下表面上清晰地见到另一个小点为止，再记录微动螺旋上的读数.③由二次读数之差，即可算出薄片的视厚度.④将计算出的视厚度乘以晶体折射率即得薄片的真厚度.

薄片的厚度测出以后，假定薄片各处厚度均匀，即可根据此厚度求出薄片中其他晶体的折射率.被测定晶体如果是均质的，只需将薄片的真厚度比该晶体的视厚度即得晶体的折射率.假如所测的晶体是非均质的，那就首先需要在正交偏光和聚敛偏光下找到定向切面并定出切面内二振动方向的轴名，然后再分别使切面内光的二振动方向与偏光镜的振动方向平行，测出每次平行位置时的晶体视厚度，即不难算出切面内的二折射率值.

§26.2.4 正交偏光系统下的观察

在正交偏光镜间可观察晶体的干涉色，测定晶体的双折射率，测定延长符号和消光角并观察晶体的双晶构造，研究压力双折射等.

1. 正交偏光的干涉作用

在正交偏光镜间，白光照明时，有三种情形视域全黑，一是无任何样品；二是样品为非晶态或均质晶体；三是对非均质晶体，切片面与晶体光轴垂直时.对于一般非均质晶体，当切片内二振动方向与偏振方向平行时，晶体全黑；转动载物台，使晶体切片内振动方向与上下偏光镜振动方向不一致，晶体变亮，晶体振动方向与偏振方向交 45°角时最亮，当用白光照射时还会产生干涉色.因为一束线性偏光通过双折射晶体后分成折射率分别为 n_o、n_e 的两束光，两者产生位相差，透过样品后，此二束在同一平面振动的光必然要发生干涉，两束光合成一束.合成光的强度与合成光振幅 A 的平方成正比.在正交偏光镜中合成光的振幅

$$A_{\perp}^2=A_0^2\sin^2 2\alpha\cdot\sin^2\left[\frac{2d(n_o-n_e)}{\lambda}\pi\right] \tag{26.13}$$

式中，A_0 为入射光振幅，α 为入射光与 n_o 振动方向的夹角，λ 为光波长，d 为试样厚度，其中 $d(n_o-n_e)=d\Delta n=R$ 为光程差，即二平面偏光通过薄片后快、慢速光波的距离，为双折射(Δn)与厚度的乘积.由式(26.13)可知，当光程差为零(即 Δn 为零，为均质透光体)时，式右边为零，视域全黑.当使用波长为 λ 的单色光时，若 $\alpha=0°$，即切面内的振动方向与检偏镜平行时，视域全黑，称为消光，而当 $\alpha=45°$ 时，$\sin 2\alpha=1$ 有极大值，所以当载物台转 360°时，晶体四次消光；当晶体切面与光轴垂直时，不产生双折射，$\Delta n=0$，此时无论

载物台怎样转动，也不论任何 α 值，$A_{\perp}$ 均为零，全部消光；当光程差 R 是波长的整数倍时，$\sin n\pi = 0$，也完全消光；而当 R 是半波长的奇数倍时，$\sin\frac{2n+1}{2}\pi = 1$，光强最大.

对于两平行偏光镜，其振幅 $A_{//}$ 有如下关系

$$A_{//}^2 = A_0^2\left(1 - 2\sin^2 2\alpha \cdot \sin^2\frac{R}{\lambda}\pi\right) \tag{26.14}$$

可以看出，非均质晶体在平行偏光镜间的亮度最强和最弱的条件与正交偏光时正相反.

2. 干涉色

无论是正交或平行偏光镜间，用单色光作光源时均可以看到亮黑变化；用白光为光源时，与单色光消光情形相同，同时因为白光是由一系列波长为 λ 的不同光组成，某一数值的光程不可能是所有波长的整数倍或半波长的奇数倍. 在正交偏光镜中，凡是光程差为 $n\lambda$ 的光都从白光中消除了，而其补色的颜色显现出来；而凡是光程差为 $n\lambda$ 的光特别亮，当其亮度超过其补色时，两者抵消后也显出颜色. 两者结合，使非均质晶体在正交偏光镜间呈现颜色，使一定数值的光程差总与某一干涉色相联系，即干涉色彩决定于晶片厚度与双折射. 干涉色亮度随 α 的变化规律与单色光时相同，但彩色始终不变.

随光程的增大，干涉色连续不断地变化，但其次序是严谨与不可变更的，颜色间逐渐过渡，无明显界限. 常将干涉色序分成几个级序：第一级 $R = 0 \sim 560$nm，色序为黑、钢灰、蓝灰、白、黄白、亮黄、橙黄、红、紫红，当 $R = 150 \sim 250$nm 时，干涉色为白色，称一级白，以区别于高级色序中的高级白(其他颜色称呼相似). 原因是在 200nm 左右，各种光均有一定亮度，混合成白色，但一级干涉色中无绿、蓝色是其特点. 第二至四级 R 分别为 560～1120，1120～1680，>1680nm，高级色序都以紫→蓝→青→绿→黄绿→黄→橙→红→紫红的顺序排列，一到四级色序都以紫色结尾. 正交偏光镜间的研究均与干涉色有关，因此应记熟色序.

平行偏光镜间晶体呈现的干涉色是正交偏光镜间干涉色的补色，由式(26.14)可知，当 $\alpha = 45°$ 时，R 为某一波长的整数倍时，相当于在正交偏光镜中，被消去的颜色在平行偏光镜中却加强了. 平行偏光镜使用的机会很少，但在研究双折射率低的晶体时很有用. 正交偏光下的一级灰与一级白色的晶体不易与高级白区别，检偏镜转 90°成平行偏光镜，如果是一级白，马上干涉色变成棕色或红色，而高级白不变色，从而可很准确求出光程差 R，进而精确测定 Δn.

3. 双折射率的测定

光程差 $R = d\Delta n = d(n_o - n_e)$，测得厚度 d 与光程差 R，即可求得双折射率 Δn. 非均质晶体的最大双折射率是重要的光学常数. 对于正一轴、负一轴和二轴晶体，最大双折射分别为 $(N_e - N_o)$、$(N_o - N_e)$ 和 $(N_g - N_p)$(参照 §26.2.1). 对于同一晶体而言，具有最大双折射率的切面必有最高级序干涉色，因此为求某晶体的最大 Δn 值，可在多个切面中选一干涉色最高的切面.

光程差的测定常用石英楔子补偿法或贝瑞克补色器法.

(1) 石英楔子补偿法　由于晶体的光程差 R 具有加和性，当晶体的快、慢光振动方

向与石英的快、慢光振动方向相同时，两者光程差 $R = R_1 + R_2$；转 90°后，晶体快(慢)光与石英慢(快)光方向平行，此时总光程差相减，$R = R_1 - R_2$. 慢慢推入石英楔子，晶体的干涉色逐渐降低，至 $R_1 - R_2 = 0$ 时，干涉色成黑色，此时石英楔子与晶体光程差相等，为光程差全部补偿位置. 实际上因视域未被楔子全遮住，使黑带呈灰黑色. 具体方法是：将欲测晶体置于视域中心，转到载物台使之全消光，此时切面内振动方向与起检偏镜平行；转 45°至干涉色最强处，薄端在前插入石英楔(与偏振方向成 45°角)，若晶体干涉色上升，说明两者快光平行；转 90°，徐徐推进楔子，干涉色渐降，至全部消光出现黑色补偿带，加一即为干涉色级数. 如干涉色为绿色，红带数为二，晶体干涉色即为三级绿色，由干涉色表查得其近似光程差为 1311.6nm.

(2) 贝瑞克(Beryc)补偿器法　其原理与石英楔子相同，可精确测定光程差，见后述.

4. 应力双折射法

晶体中缺陷的存在破坏了晶格的完整性，必然会在其周围产生应力，从而引起附加双折射现象. 应力双折射法就是在正交偏光下，观察因应力双折射引起的强度花样，来研究晶体中缺陷的分布和性质的方法. 可研究各种位错、孪晶界、亚晶界、包裹物和各种畴，并可估价晶体中长程应力场引起的效应，是一种观察透明晶体中缺陷的简便而有效的方法. 不同类型的位错、不同形状的包裹物会产生不同的应力场分布，从而产生不同的双折射变化，在正交偏光显微镜下会出现不同的花样. 闵乃本等对刃型、螺型、强缀饰、堆垛位错和球形包裹物及存在长程应变场时在正交偏光下引起的光强度变化进行了计算机模拟，其结果与实验符合很好. 图 26.4 示出了理论预期的光强曲线.

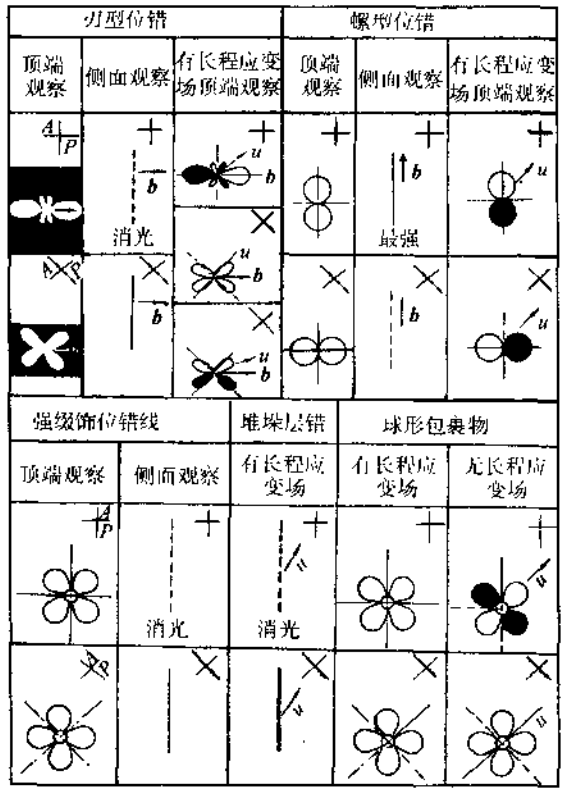


图 26.4　缺陷双折射像的形状与行为
b 为 Burgers 矢量；P 为起偏镜振动方向；
A 为检偏镜振动方向；u 为长程平面应变方向

正交偏光镜下还可测定在定向切面中光率体的轴名、晶体的延长符号、消光的种类和消光角、双晶的观察等，可参阅有关专著.

§26.2.5　聚敛偏光下的观察

1. 聚敛光与平行光的区别

利用平行光在单或双偏光镜下可测定折射率、双折射率等晶体光学性质，但仅靠在平行光下研究是不够的，甚至不可能得出结论，如轴性是一轴或二轴，光性正负等. 须将平行

光改成聚敛(锥)光才行.锥光与平行光的主要区别在于:平行光基本是以同一方向垂直照射薄片,而聚敛光是锥状光束,只有平行锥轴的光线是垂直照射,其他光线是倾斜照射,愈到光锥外缘,光线与薄片法线交角愈大.因此在平行光线下是观察光线以同一方向通过晶体的效应,而锥光下是观察光以不同方向通过晶体效应的总和,得晶体干涉图.

2. 锥光的获得

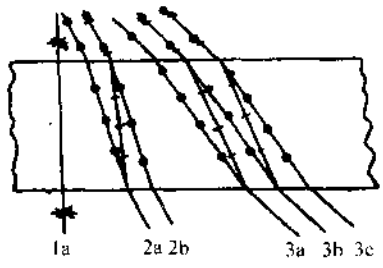


图 26.5 锥光通过薄片产生的双折射情形

为获得好的锥光,需按如下 4 步严格操作:

(1) 将载物台下短焦聚光镜——拉索透镜推入光路,并上升至与晶体薄片非常靠近但不接触之处,使透过的偏振光成强聚敛光.

(2)换用高倍干系物镜,因其数值孔径较大,接纳光锥范围大,或油浸物镜,注意一定将中心校准.

(3)为得干涉图,一定要加入检偏镜,如图 26.5 所示,由于偏离锥轴的光线以不同角度射入晶体,因此透出薄片的每一条光线均具有相互垂直的振动方向,必然产生干涉,所不同于平行偏光只一个方向的是,锥光是各个方向的光通过薄片后产生的干涉效应的总和.

(4)由于加了聚光镜,物镜成像平面降低,为使其引至目镜焦面上,需加进勃氏镜,勃氏镜与目镜联合起来,使干涉图放大若干倍;若不加勃氏镜,可去掉目镜,可见到较小的直接位于物镜焦平面中的干涉图.

3. 各类介质在锥光下的性质

凡各向同性物质任何切面在锥光下均全黑,不能产生干涉图,而各向异性物质任何切面均能产生干涉图.因一轴晶的对称性比二轴晶高,一轴晶干涉图对称性也高于二轴晶.干涉图的形态也和切面方向有关,不同切面干涉图形态不同.因此可据此区别晶体的轴性和了解光性方位.

4. 一轴晶的干涉图与光性确定

一轴晶的干涉图有三种表现形式:(1)光轴干涉图　切面与光轴垂直,此时在正交偏光下完全消光,在锥光下其干涉图特点异常显著:双折射较低时,视域中为较粗的黑十字,叫消光影,其两臂与起、检偏振方向平行;双折射较高或较厚样品,其干涉图有一平行于偏振方向的较细的黑十字和按正交偏光镜中干涉色图谱次序排列的同心干涉环,称为等色曲线,环的密度愈到边缘愈大.(2)偏心光轴干涉图　切面与光轴呈一定交角,其斜交程度可由正交偏光镜间切面的干涉色确定.斜交光轴切面的干涉图往往不对称,其黑十字中心仍在视域中时,光轴露头仍在视域内;只剩一个黑臂,黑十字中心不在视域内时,光轴头也在视域外.(3)瞬变干涉图　切面平行于光轴,在正交偏光时干涉色最高,其干涉图特点是:当光轴平行于某一偏振方向时,视域中为模糊粗大的黑十字,只四个象限边缘有少许明亮;转动载物台,黑十字立即分裂成一对双曲线,自二相对象限离开视域,此象限内即包含光轴,当光轴与偏光方向交 45°角时,视域亮度最大.

不论何种干涉图，均可通过插入一定的补色器根据光程差叠加原理来确定其光性．当晶体 Δn 较低，其光轴干涉图只见到消光影黑十字和四象限中的一级灰白色，可在偏光45°方向插入一级红石膏板，其快光方向平行于金属板，此时消光影变成石膏板的紫红干涉色，若一、三象限变蓝，二、四象限变黄，则为正一轴晶．对于紫红色，黄色是色序降低，蓝色是升高．一、三象限色序升高，说明是快光方向，N_e 方向与慢光平行，快光方向与 N_o 平行，$N_e > N_o$（即 $V_e < V_o$），为正一轴晶．若一、三象限变黄色，二、四象限变蓝，则为负一轴晶．对于 Δn 较大的晶体，可用云母试板，如果一、三象限见到等色曲线增密，靠近视域中心出现二黄点，说明在此二象限中晶体与云母板的光程差相互叠加，为正一轴晶．反之，二、四象限如此，为负一轴晶．利用其他干涉图和其他试样也可测定光性正负．

5．二轴晶各种切面上干涉图与光性

二轴晶不同切面的干涉图除与一轴晶的三种相同外，还有锐角等分线与钝角等分线干涉图两种．其图形比一轴晶复杂得多，但对称性降低．

确定二轴晶光性的方法与一轴晶相似，只是随干涉图的不同表现不一，可参阅文献．

§26.2.6 油浸法

油浸法是将晶体碎屑浸没在折射率已知的液体或熔体中，用一定的方式比较晶体与浸没介质的折射率，不断改变后者折射率，使之与晶体的全等为止的折射率测定方法．

1．浸没介质

理想的浸没介质应具备如下条件：(1)透明无色或浅色；(2)蒸气无毒，无刺激性气味，不易挥发；(3)折射率稳定，其温度系数与色散系数小；(4)化学性质稳定，不易分解变色或沉淀，不与晶体和玻璃反应；(5)不溶解待测晶体，黏度不大．同时满足上述全部条件很困难，但应尽量满足．

用油浸法测定折射率时，需配制一套浸油，二相邻浸油折射率间隔为 0.01，若需较精确结果时，间隔为 0.003．选择配制浸油的原料时，除注意满足前述 5 条外，还应(1)浸油折射率差很大；(2)可以任意比例混合；(3)其蒸气压相等或相近；(4)其他物理性质尽可能相近．配成的浸油的体积（V）与折射率（N）的乘积，等于原料浸油之和（即 $NV = n_1 v_1 + n_2 v_2$）．

2．油浸薄片的制法

将待测晶体破碎成 0.05mm 细粒，用针尖挑少许置干净载玻片上，加盖玻片（市售盖玻片 1/4 大即可），取少量浸油于载玻片与盖玻片之接缝处，靠毛细作用渗入，全填满为止，注意将空气挤跑．为使晶屑分散均匀，可将盖玻片来回少许推动．如果折射率或高或低，需换浸油时，有两种情形：一是晶体数量足够，可将浸油与晶屑一起洗去；二是晶体数量不多，可在玻片上先涂一层胶，将晶屑撒其上，换油时晶屑可保留．

3．折射率的测定

晶体折射率的测定是在单偏光下利用贝克线的移动，比较已知折射率的浸油与晶体

的折射率，至二者相等为止，此时浸油的折射率就是样品的折射率．若样品的折射率介于两相邻浸油样品的折射率之间，则二者的平均值即为样品的折射率，两者差值的 1/2 即为精确度．

§26.2.7 常用附件

为了充分利用偏光显微镜的功能，还常用到一些附件．

1．目镜数尺和物镜数尺

目镜数尺是中间刻有一尺子的圆形玻片，分成 50～100 格，装在目镜焦平面上就成为数尺目镜．物镜不同时目镜数尺每格代表的真正长度不同，需用物镜数尺（又叫载物台显微尺）标定．透射用物镜尺如同载玻片，中有一尺，每格 0.01mm．将两数尺中某一刻度重合．若物镜数尺上的 X 格对应于目镜数尺的 N 格，则目镜每格代表的实际长度 $D = X/N \times 0.01\text{mm}$，由此可测定晶体尺寸．

2．补色器

将非均质晶体磨成一定厚度的定向薄片，标出其光程差及快慢光方向即制成补色器．试板上标有快、慢光方向与干涉色，常用的有固定和可变光程差补色器，前者常用的有石膏试板（符号 λ，干涉色一级红），其快光方向平行于试板长方向，主要用于测定光性正负、消光位与延长符号；云母试板（$\lambda/4$，干涉色一级灰），用于测定光性正负与延长符号．后者常见的有石英楔子与贝瑞克补偿器．石英楔子的光振动方向平行于楔子的延长方向，呈一头薄、一头厚的楔状，干涉色为一到四级，可用来测定晶体的延长符号、光性正负和双折射率．贝瑞克补偿器是将一块方解石薄板嵌在长方形金属板的圆孔中，金属板一端有一刻有 60°的鼓轮，转动鼓轮，方解石板以金属板长边方向为轴转动，当刻度对准 30°时，处于水平位置，因此插入与抽出试片孔时均应对准 30°，以免损坏，通常方解石板的 o 光方向与试板长边平行，在正交偏光镜中水平放置，视域中为一模糊粗大的黑十字，仅在四象限边缘处为微微灰色；向两侧转动鼓轮，用白光为光源时出现一条条色带．贝瑞克补色器主要用来测晶体延长符号和光性符号，并且是测定光程差的最精确工具．当 $\lambda/4$ 波片与入射光偏振面成 45°角时，透出光为圆偏振光，其他位置为椭圆偏振光；同时可用于谢那蒙法精确测定光程差，并用于干涉显微镜．

3．滤光片

其主要作用是改变入射光的光谱成分或光强，前者常用各种有色玻璃，后者用毛玻璃滤光片．

4．机械台

是装在物台上的附件，包括一个弹簧夹以夹持玻片，有两相互垂直的尺以控制薄片移动距离．有两个大螺旋使薄片沿相互垂直两方向移动，在用高倍物镜时特别有用．

5. 加热台

有两类：一是低温热台(零下几十到100℃)，用恒温液体循环控制；二是高温热台，电炉丝加热.装上加热台后可进行不同温度下的静态和动态观察.

§26.3 其他常用光学显微镜的构造与原理

除偏光显微镜外，在高分子研究中还常用到其他种类的光学显微镜，其主要种类的构造与原理介绍如下.

§26.3.1 反射光显微镜

反射光显微镜(incidence light microscope)又称金相显微镜，是一类专供研究不透明物体的普通可见光显微镜.一般显微镜是将样品薄片涂或贴在载玻片上，以透射光观察其结构细节，但当遇到某些无法制备透明标本的物体，如黑色物质，或不该制备透明标本，如观察表面结构等特殊需求时，只能将光线照到物体表面，利用反射光观察其结构.反射光显微镜有两大类：一是兼用型，多为正立位(顺置式)，透、反射两用，是在普通光学显微镜上加上反射光附件，光线从上面照下；二是专用型，只有反射光，按其外型与用途又可分为台式、立式、卧式三类. 我国把金相显微镜产品划分为：(1)初级型　只可作明场观察与摄影；(2)中级型　能作明场、暗场、偏光观察与摄影；(3)高级型　具有明场、暗场、偏光、相衬、干涉等功能.在光路形式上，许多金相显微镜采用倒置式.

1. 反射光显微镜的专用部件

反射光显微镜的专用部件有：专用主机、聚光器和物镜三种.

(1)主机　国内外光学仪器厂家生产的大型显微镜主机里有专用反射光显微镜主机和多功能透反射兼用主机，其主机特点是：机身后面或侧面的中腰部，有安装光源灯室的槽座，而且经过机身中腰部向前方有通光孔道，光束直接穿过主机身到达镜筒头；侧面的光源发出的光束，在中腰部通光孔道中内装的光路转换装置，折射到镜筒内.

(2)反射聚光器　是反射光显微镜的最关键部件，它能够将来自光源的光束导向标本表面，又能把从标本表面反射的光束导向成像方向，而透射光聚光器只能把来自光源的光束导向标本和物镜方向.早期的反射光集光器以单方向反射光束为其心脏部件，内装折射棱镜将光束导向标本，而在其中心部位为通透来自标本光束的孔径.近来常见的集光器是内装倾斜45°角的平面半透镜，既能将光线由侧面反射到直立镜筒的下面照射到样品表面，又能将反射回的光线导向目镜.这类双向导光的反射镜叫色光分离镜片(dichrome splitter)，它能将短波长的激发光(如紫外光)反射到标本，把从标本反射来的长波长的荧光透射到目镜方向(因玻璃不透过紫外光)，可进行荧光分析.当然也能用可见光为光源进行观察.

(3)物镜　如果反射光显微镜同时作为反射荧光显微镜，其物镜自身应是不具有荧光性的萤石物镜或水晶物镜.如果反射光聚光器的核心部分只由折光棱镜组装的话，则必须与特制物镜配套：镜体分内外两层套筒，内层是萤石物镜，可透反射光；外层有一圈环形折

射镜，将光束照射到标本，新型的平面聚光器无需此类物镜.

2. 试样的制备

金相观察试样一般要经过取样、镶嵌、磨光、抛光四步，每项操作都需要严格、细心，因任何阶段上的失误都可影响以后步骤，甚至造成假组织而得出错误结论. 现已有微机控制的全自动制样设备. 有些样品抛光后不同结构有一定反差，即可直接用于观察；当反差不明显时，可采用光学法、腐蚀法或干涉层法使组织结构显示出来. 光学法是利用显微镜上的特殊装置以提高衬度，如暗场、偏光、相衬、微分干涉衬度等；腐蚀法是使试样表面有选择地除去某些部分，使组织显示出来，常用方法有化学或电化学腐蚀、热蚀、阴极真空腐蚀、恒电位选择腐蚀等；干涉层法是使试样表面形成一层薄膜或覆盖物，并由于多重反射和干涉，使组织能产生良好的黑白或彩色衬度；常用的化学方法有化学染色、阳极化、恒电位阳极化及电解沉积法；物理方法有热染、真空镀膜、离子溅射法. 由于反射显微镜观察的是样品表面的形态，所以标本不能加盖玻片.

3. 反射光显微镜的应用

反射光显微镜主要用于研究样品的表面结构，这是其他任何类型显微镜无法比拟的. 结合各类附件，在偏振光中分析单晶与多晶体的结构，塑性变形、择优取向、晶粒位相、多相合金结构、杂质鉴定等；利用干涉、相衬法进行分析；将体视学(stereology)与数理统计方法结合用于定量金相分析，还可用图像分析仪自动进行，以及显微硬度分析等.

§26.3.2 干涉显微镜

干涉显微镜(interference microscope)是由显微镜与干涉仪组合而成，基于测量干涉条纹的变曲量而测量表面的微观不平度及透明物体的折射率不均匀性等. 对具有恒定光程的大面积区域，用干涉显微镜来进行研究是很好的，它可定量地测量光程，而厚度上存在的差异也可明显地从颜色上反映出来. 干涉显微镜分透射型与反射型两类.

1. 透射干涉显微镜

透射形偏光显微镜有双焦干涉显微镜、环形光路式干涉显微镜和剪切式干涉显微镜等多种. 以双焦干涉显微镜为例，它是在普通偏光显微镜的聚光镜后和物镜前分别装一个双折射片，并在物镜与检偏镜间加一块四分之一($\lambda/4$)波片. 干涉测量的基础是将一束光分成两束或更多束分立而又相关的光线，这些光线随后又结合起来，产生干涉条纹，由目镜进行观察. 通过起偏镜的平面偏光，通过聚光镜后一双折射片分成两束光线，其中一束通过样品而另一束从它旁边通过. 光程差使这两束光线产生相位差，又变成强度的差异. 这两束光经物镜处的第二块双折射片时又合成一束，然后经过 $\lambda/4$ 波片的作用再变成平面偏光，但偏振面已偏转了. 如用白光，由于光程差产生不同颜色，并随检偏器的旋转而变化. 由 $\lambda/4$ 波片产生的线性偏光的振动平面取决于干涉光之间的相位差 δ，并可由 $\lambda/4$ 波片和检偏器光轴间的夹角 α 测定：

$$2\alpha = \delta = (2\pi/\lambda)(n_2 - n_1)l \tag{26.15}$$

式中，λ 为光波长，n_1，n_2 为样品及周围介质的折射率，l 为样品厚度. 如已知折光率，则

可算出 l 值.

2. 反射型干涉显微镜

反射型干涉显微镜是由侧面光源发出的光束,经半透镜分光板分为两束:一束转 90° 向下射向试样,另一束直射向参考表面;由样品和参考表面反射回的两光束分别经两个物镜合聚到上方的目镜焦平面形成两个表面像,构成两个像的光束在像的对应点上是相干的,由目镜观察干涉条纹.反射型干涉显微镜主要用来研究金属磨面上的微观几何外型,测量表面光洁度与表面浮凸、研究塑性形变等.

§26.3.3 相差显微镜

显微术中所观察的许多物体,如油膜、生物切片等,均具有很高的透明度,当光波通过时只改变入射波位相而不改变振幅,称为"位相物体".因为人眼及所有能量检测器只能辨别强度即振幅的变化,而不能识别位相变化,因而普通显微镜无法观察位相物体.1935 年,F.泽尔尼克提出"相差法",通过空间滤波器将位相分布转换为相应的振幅分布,从而大大提高了透明物体的可分辨性.

1. 相差显微镜的专用部件

相差显微镜与普通显微镜相似,只要更换三种关键部件即可.

(1) 环状光阑　环状光阑是在玻璃片上喷涂金属膜借以挡光,只留下环形透光窄缝,安装在聚光镜下面,其中心部件一定要比物镜能接受的直径小,否则所有直射光线全部遮住.从环状光阑照出的光经过聚光镜后照到标本上,产生两部分光:一是直射光,经过物镜只能成像于物镜后焦点平面上的环形不透光部分;二是经过标本后发生的衍射与减速作用,散射于整个物镜的后焦平面.

(2) 位相板　位相板安装在物镜的后焦面上,是在玻璃上喷涂环形吸光物质(如金属膜)的平板,与环状光阑成为共轭面,从面吸收部分直射光;共轭面的内、外侧为补偿面(并协面),在其上涂些减速物质(如电介质)使衍射光的位相发生变化.两者结合,共轭面使直射光的振幅减小,而被补偿面使衍射光的位相改变,使之产生相位差.

(3) 中心调节望远目镜　也叫对焦望远目镜或合轴望远镜,是一种场透镜和目镜之间距离可变的目镜,用以调整光轴中心.

2. 成像原理

如果被检物的折射率大于介质,透过它的直射光只能经过共轭面,被其上的吸光物质吸收部分光线后,光线较暗,最后到达人眼.而从它产生的衍射光,位相滞后若为 $\lambda/4$,再通过补偿面上的减速物质,若位相再滞后 $\lambda/4$,最后与直射光会合,两束频率相同而位相不同的光的合成波,其振幅为两者之差,所以光线暗.而介质由于不发生衍射光而只有直射光,所以形成标本暗而背景明亮的情况,称为暗相差或正相差.此种相板为 A 型相板.

若相板的共轭面涂减速物质,而补偿面是吸光物质(B 型相板),使衍射光减弱,结果直射与衍射同一位相,合成波振幅是两者之和,而背景上只有直射光,因而形成物体亮而背景暗的情况,为明相差或负相差.

若标本折射率小于介质，情况则完全相反，如直射光推迟并吸收衍射光（负相差），则标本暗而背景亮；若衍射光推迟而吸收直射光（正相差），则标本亮而背景暗．总之，相差显微镜是利用环状光阑与位相板使直射光与衍射光分开，并分别改变它们的位相与振幅，使位相差也变成振幅差（明暗差），从而达到鉴别“位相物质”的目的．

3．相差显微镜的应用

相差技术可与偏光、干涉、金相、荧光显微镜结合以增加相衬度，加强这些技术的应用价值．利用相差显微镜，可看到不吸收光的样品的细部结构，而普通光学显微镜正是依靠样品各部分对光吸收程度的差异而得到反差，它比干涉显微镜操作方便，但不能像后者那样得到光程的定量数据，然而可用它作为粗略测定折光率的仪器．当样品与介质的 $\Delta n < 0.002 \sim 0.004$ 时，在相差显微镜中就看不见了．还可将相差与干涉装置配合使用，成为新型的微分干涉相差显微镜，其分析效果更好．

近年来，由于量子光学的发展，人们正在利用光学与物质间的各种物理效应发展着非可见光为光源的光学显微镜，如红外、紫外、X射线等．

§26.3.4 荧光显微镜

传统显微镜以可见光为光源，1904年，A．库勒创制了用紫外光为光源照射被检物，使发生荧光，再用显微镜检视的荧光显微技术，20世纪40年代开始，厂家陆续推出较完善的荧光显微镜．现代化学、物理光学、现代工业等的发展，推动了荧光显微镜的迅速发展，这是因为荧光显微镜的分辨力已超出传统显微镜的分辨率极限，因其波长比可见光短1/2，而能量高得多．显微镜分辨率与入射光波长成反比，且荧光显微镜的分析灵敏度高许多，因而在现代光学显微技术中占有极为重要的地位．

1．荧光显微镜的基本原理

荧光显微镜可分为透射与反射式两大类，其基本原理是：从紫外光源发出的光经蓝紫色的“激发滤板”（excitation filter）滤色片后，将长波长可见光滤去，而只透过紫外光，聚光后照射在被检物上，使发生荧光．荧光与紫外光同时进入显微镜，而观察时只见荧光而看不见紫外光，所以背景是黑的，为滤去对人眼有害的紫外光而只允许可见光段的荧光透过，须在目镜上加黄色滤色镜，称之为“保护滤色镜”或“压制滤板”．

2．主要附件

如上所述，应用荧光显微术除需要显微镜外，还需以下三者：①紫外光源，如高压汞灯；②激发滤板，由特种玻璃制成，颜色蓝而近黑，种类较多；③压制滤板，为深黄色，大小与目镜一致，选择时根据激发滤板而定，以完全阻挡激发光透过为准，即两者重叠时应不透任何光，而完全互补．当辐射波长在300nm以下时，应采用石英玻璃为载玻片，为避免试样上的灰尘和污点产生外来荧光，试样需十分清洁，并采用感光速度快的全色底片摄影．

§26.3.5 红外显微镜

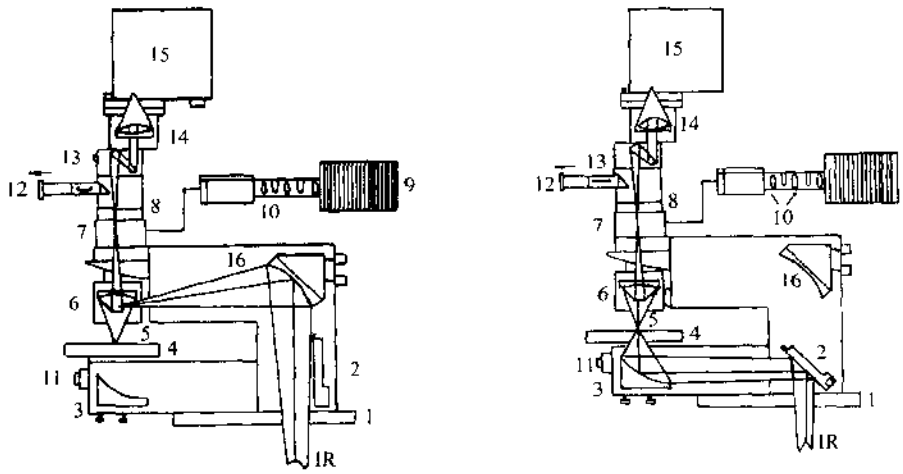
红外光显微镜是利用红外光较强的穿透力的优点，观察较厚的标本，本色带红色或染

红色的标本.但所显示的标本细节不可能被人眼直接观察,可用红外感光材料摄成照片为人眼所识别,或与红外光谱仪联用,在观察试样外观形态或物理微观结构的基础上直接测定试样特定部位的化学结构.1949 年,美国的 R.Gore 推出了简单的红外显微镜,并与色散型红外分光计连接,组成最早的显微红外光谱仪,波长为 5000～677cm^{-1},样品被测范围 20～50μm;1950 年,商品红外显微镜问世;20 世纪 70 年代,傅立叶变换红外光谱(FTIR)推出,红外显微镜制作技术也日益成熟;1983 年,首台商品 FTIR 显微镜问世,并与 FTIR 光谱仪联用,组成透/反射两用显微红外光谱仪.

1. 红外显微镜原理

FTIR 显微镜按其光路系统分为同轴(on-axis optics)和非同轴系统(off-axis system)显微镜两大类,且均有透射与反射式两种操作功能,如图 26.6 所示为非同轴光路系统红外显微镜的结构与光路.

需强调指出的是,由于红外光是不可见光,因此在进行显微红外光谱测试前,首先利用可见光显微观察系统,选择好被测样品的分析区域,对好焦后,将转换器旋至红外光测试档,两者聚焦区域相同,即可完成 FTIR 对样品分析的测试工作.



(a)透射式红外显微镜光路图　　(b)反射式红外显微镜光路图

图 26.6　透射与反射式红外显微镜

1. 固定台;2. 反射镜;3. 椭圆镜;4. 载物台;5. 样品;6. 物镜;7. 转换器;8. 可变光阑;9. 照明光源;10. 光调焦旋钮;11. 调节旋钮;12. 目镜;13. 转换镜;14. 检测器物镜;15. MCT 检测器;16 反射镜

2. 红外显微镜的特点与局限

红外显微镜的特点是:(1)灵敏度高　由于来自 FTIR 光学台高通量的干涉红外光束被高精度地聚焦在测试样品的微小区域,其测试灵敏度极高,一般检测限量为 10^{-9}g(ng),有时达 10^{-12}g(pg),颗粒截面 10×10μm;(2)适于样品的微区分析　利用红外显微镜中的光学显微镜在可见光条件下,调节可变光阑狭缝的大小,有效地选择测试样品中某一微区,对于非均相混合物样品,不需化学分离即可选择各单一组分进行定性分析;(3)

制样简便　进行微量红外光谱测定，制样非常重要，常采用压片法、糊状法和高压金刚石微量采样技术，而红外显微镜分析时多数无需制样，可直接利用透射（透明物体）或反射（不透明物体）进行分析，因此可进行无损检验.

红外显微镜在分析固体样品方面具有特殊优势，但对气体与微量液体分析存在困难. 同时由于其灵敏度特高，采样过程应避免污染，尤其利用溴化钾晶片作支撑体进行反射分析时，不洁或用过的晶片不能再次使用，要保证晶片的清洁与干燥.

§26.3.6　X射线显微镜

X射线显微术广泛应用于生物学、化学、物理学、地质及冶金等部门.

1. X射线显微镜的构造与原理

对于X射线，各介质的折射率十分接近于1，若采用折射系统，则焦距为曲率半径的几万倍，为实现放大，不同倍率物镜的共轭（焦）距将长达千米，因此只能采用反射型，其物镜由反射镜组成，而普通光学显微镜的物镜由可产生折射作用的透镜组成. 因折射率近似于1，故临界掠射角很小，铝为0.1°，金或铂为0.5°，掠入射时的成像公式为

$$\frac{1}{p}+\frac{1}{q}=\frac{2}{R\sin i}=\frac{1}{f'} \tag{26.16}$$

式中，p 为物距，q 为像距，R 为反射镜半径，i 为掠射角，f' 为焦距.

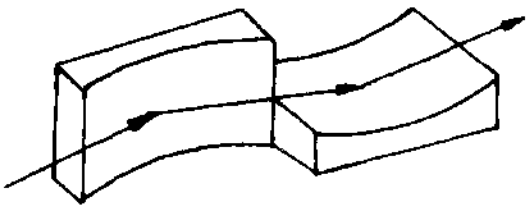


图26.7　X射线显微镜的正交圆柱形反射镜

X射线反射型显微镜的基本形式是正交圆柱形反射镜，如图26.7所示. 由于掠入射必须减少彗差、像散、像面弯曲与球差，图26.7中简单的基本形式由于掠入射产生的彗差在50μm视场内，分辨率<0.1μm；而增加反射面虽能提高分辨率，由于X射线的不完全反射而使光强降低，因此常采用四个反射镜的圆柱系统：一对球面，一对为变形的抛物面，分辨率达到50nm，要求反射面的面形误差<5nm，并达到超光滑光洁度的要求，不产生散射.

2. X射线显微镜的特点

X射线显微镜的特点是：(1)由于波长短（10^{-8}cm），因而可达极高分辨率；(2)试样可透明或不透明，可在大气条件下而不像电子显微镜需在真空中保存试样；(3)由于孔径角小，可以有很大焦深，样品可较厚，易于实现立体摄影；(4)X射线的吸收率与元素的原子序数有关，当存在晶状组织时，产生微衍射，两者结合，是研究形态的有力工具.

§26.3.7　光学显微技术的新发展

随着现代科学技术的飞速发展，光学显微技术的研究与改进虽已经历了300年历程，至今仍在迅猛发展，主要表现在以下几个方面.

1. 多功能化、积木化、集成化、联用化

目前世界各工业化国家的大型显微镜制造厂家不断推出新型多功能光学显微镜，大型研究用显微镜的机械结构向积木化、集成化的方向发展，发展中各种多功能主机，如透、反射联用，偏光、相差、干涉技术联用等. 并与其他结构分析手段结合，如与红外、紫外－可见光分光光度计联用，形成显微分光光度计；金相显微镜与体视学结合形成自动图像分析仪；X 射线显微镜与 X 射线微衍射的结合应用等.

2. 光学系统的发展

在光学系统方面，与变换光学领域和信息变换领域日新月异发展的综合光学技术相结合，发展出相差荧光技术、微分相差干涉技术、偏振相差技术、荧光干涉技术、光密度扫描和波长扫描技术、图像分析技术、声学显示技术等.

3. 显示与记录系统的发展

显微镜显示方式早已由单目镜发展为双目镜立体显微镜、可供多人观察的投影屏、以及电视显示系统等. 其记录系统也由最早的单眼目视标本，另一眼目视纸面进行绘图记录，发展为利用反射投影进行绘图的方法和装置，以及显微摄影装置等. 现代显微记录设备的进展，形成多层次光路转换，多窗孔安装各种暗箱，电视记录、光电转换等现代化显微系统，并由拍摄静止画面到连续拍摄电影与电视等.

§26.4 光学显微镜的调试、维护与显微摄影

正确调试与使用显微镜，熟练进行显微摄影，是利用光学显微镜进行科学研究的必要基本功.

§26.4.1 光学显微镜的安装和调试

现代显微镜性能越来越高，结构更加复杂，属于精密光学仪器，从定购到安装使用，存在许多技术问题.

1. 工作环境

为防止损坏显微镜昂贵的光学具组和精密的机械结构以及防止干扰其电子控制功能，其工作环境必须符合一定要求. 当有较多大型贵重显微镜时，应集中于专用显微镜室，房间要求防震、防潮、防尘、防霉、防腐蚀. 为此可地面铺地毯，以防无意中摔坏部件；门窗用推拉屏风式，墙壁涂油漆，可起到防尘作用；在潮湿的房间里，不常用的备用部件一律放入干燥器中；房间要经常通风以防霉；最好安放在不受阳光直射、与墙壁稍有间隔的角落，注意避开非相关光源，特别是荧光、暗视野、偏光、相差观察，以暗室中最好，或有较厚的窗帘，并关掉其他所有光源；与有腐蚀物的房间要彻底隔开，无任何通道.

2. 安装

新进仪器应尽力争取在索赔期内开箱检查. 清点时，首先研读说明书，充分了解仪器及零附件的性能，防止缺少零附件或以次充好；按订单清点验收主附件，保存好说明书(最好用复印本，原件存档)与锁匙；立即建立使用记录本，注明调试细节. 安装时应先了解其机械、光学与电子原理，或请厂家专家协助安装. 绝不许随意拆动透镜、棱镜、反射镜、光阑等基座的固定螺丝，不许改动其位置、方向、角度. 首先将主机和主要部件安装成可调试的光学系统，其次将电子控制装置安好.

3. 合轴调整

显微镜是共轴光学系统，其光源、各种光阑、聚光器、物镜、载物台、目镜等一切光具组和有关机械装置都要符合显微镜的统一光轴. 合轴调整是显微镜调试的首要中心任务. (1)光源的合轴：在孔径光栏上放一毛玻璃，调整合轴调整螺旋至毛玻璃上可看到清晰的灯丝正面影像为止. (2)光阑的合轴：取下目镜，以低倍物镜观察物镜后焦面，开大视场孔径光阑，缩小孔径(视场)光阑，合轴螺丝将光孔调至视野中心，从而使两光阑分别合轴. (3)聚光器的合轴：一般聚光镜只能上下滑动，不用调整；当缩小孔径光阑观察其上下移动的光径时，如光孔改变，可调节支架与聚光镜结合部位的三支暗孔螺旋使之合轴. (4)物镜的合轴：一般物镜转换器可装 4～6 个物镜，应为等光程齐焦距物镜，一般不必调整，必要时可通过物镜座上两个螺丝进行调整. (5)载物台的合轴：在低倍镜下用专用十字划线载玻片，置于视场中心，旋转载物台，用中心调节螺旋使十字中心始终处于中心位置为止.

§26.4.2 维修与保养

1. 光学部件的维修与保养

光学部件首先注意防潮，其次是注意防尘. 显微镜操作时应随时注意防尘，并成为习惯，应注意各个环节防止尘埃落入镜筒、物镜镜体内部和一切光路管道内，随时堵塞镜筒的各个开口. 发现镜头等光学部件上面有尘埃时，可先用洗耳球反复吹拂，至尘埃消除为止；若仍有尘埃，可用干净、干燥、细软毛笔扫除，或用镜头纸轻轻擦去，切忌用手或手帕等去擦，以免损伤光学部件表面. 物镜上有油污时，可用镜头纸或细鹿皮蘸二甲苯揩拭，切不可用乙醇或乙醚接触镜头，以免使黏结镜头的胶黏剂溶解. 反射镜、聚光镜和棱镜镜面不洁时，可用甲基乙酸钠 65%、乙醇 30%、二乙基乙醚 5%配成洗液加以清洗.

2. 机械部件的维护与保养

凡金属制的旋动、转换、滑动、推拉、研磨部件，定期用甲苯、二甲苯等洗刷净，再在滚珠驱动部件上涂黄油，在滑动部件、滑动式载物台上涂 8 号机油，光阑叶片上可涂钟表油，切不可用香柏油和凡士林等易干涸油，若是塑料制滑动部件，不能使用润滑油. 不要随意旋动螺丝，操作时不能粗暴.

§26.4.3 显微摄影

显微摄影是使目镜中的影像投射出来，射在照相底板上，使底片感光而记录下视野中

影像的方法，是进行各种研究的重要环节。

1. 显微摄影设备

显微摄影设备是将显微镜的物镜和目镜作为摄影机镜头，和一个不漏光的暗箱（或普通135相机机身）、取景调焦附件、与显微镜连接的接头等组成。显微相机要求拍摄过程不发生振动，以免影像模糊；底片与目镜光轴垂直，否则会局部形变。许多显微镜，特别是高档显微镜，均附有摄影装置。常见的显微摄影装置有小型按触式、大型直立式和大型水平式3种。

要得到效果良好的照片，显微摄影条件的选择非常重要。

2. 照明

照明关系到是否能产生理想的显微照片。正确处理光源聚光镜与物镜之间的关系，以产生最良好的照明效果的方法，叫临界照明：通过聚光镜的光，形成光源的像于标本平面，也即物镜的焦面上；缩小聚光镜下面的孔径光阑，使通过聚光境的光正好等于物镜所拾到的光束，在理论上即提供了最圆满的照明，此时物镜才能显示出它的全部分辨能力。但此时由于是将光源的像聚焦在标本上，会使视域光照不均，为此可在光源前加一凸透镜，使其与光源的距离大于其焦距，使光源的像成在孔径光阑也即聚光镜的焦点上，而使通过聚光镜的光线平行均匀地照射在标本上，形成聚光镜的像，此即库勒照明法。上述是最常用最基本的照明方式，为正面透射光照明，有时为增强颗粒体的立体感，可将聚光镜遮去3/4形成斜射光照明，或将中心部位遮去，使光线从周围以较大的倾斜角上行，并不直接照到标本本身，而通过全反射的光照明，形成暗视野照明，可看到物体的轮廓。

3. 曝光时间的确定

常用显微镜光源电压一般为6～12V，对焦选景时一般用6～10V的电压，摄影时才用最大电压。由于光源强弱、底片速度与感色性、滤色片、放大倍数、数值孔径、标本差异等均能影响曝光速度，因此正确确定曝光时间比较困难。可用下述三种方法确定曝光时间：(1)光电测光法：常将测光表的感光板放在镜筒内，直接测量进入物镜的光亮，再根据底片感光速率和放大倍数确定曝光时间。目前高档显微镜的自动控制摄影装置，就是利用这种方法。(2)基础曝光试验法：固定某物镜和光源，按几何级数增减曝光时间，拍摄一系列底片，冲洗后选择最合适的曝光时间。此法比较可靠。(3)计算法：不可能对所有放大倍数都进行曝光试验，可根据一次试验作为基础，再改变条件时进行计算，曝光时间与胶片感光速度成反比（按GB每隔3°快一倍），与滤光镜增光系数成正比，与放大倍数的平方成正比，与数值孔径的平方成反比。

4. 放大倍数的测定

显微镜的放大倍数为物镜和目镜放大倍数的乘积。但摄影放大倍数与之并不一致，照片放大时又会引来新的不同因素。照片的放大倍数最简单的测定方法，是在与拍摄标本相同倍数下，将显微物尺同时拍摄出来，照片放大时同时放大，量出照片上每一小格的长度，与其实际长度（0.01mm）的比值即为放大倍数。实际上，将显微物尺上一定长度的线段所

代表的实际尺寸标在照片上作为比例尺更为合理，这样在印刷制版时无论怎样放大或缩小，照片中该线段所代表的实际尺寸均不变. 不同放大倍数下显微物尺所代表的长度与其放大倍数成反比.

5. 其他注意事项

显微摄影的房间，光线宜暗，这样既易对焦，又能避免不必要的杂散光；摄影过程要避免震动，应使用快门线控制曝光；对焦要准，照片的清晰程度与显微镜目镜中看到的相同；光源聚光镜、标本物镜、目镜、底片中心要同轴，否则照明不均；照片上的视野最好在同一平面上，景深太浅时可改用低倍物镜与聚光镜，而用高倍目镜；对于反差低的样品，可缩小孔径光圈，使其小于物镜的数值孔径，可提高反差，或稍改变聚光位置，使其焦点超过标本平面，必要时用相差显微镜拍摄；视场光圈过小，视域周围就较暗；曝光量宁可过度，不可不足；金相试样腐蚀时，以显示出组织中必要的细节为限，不应腐蚀过深，为此可做不同腐蚀时间的试验.

§26.5 光学显微镜研究晶态高聚物的形态

各式显微镜，特别是偏光显微镜，是研究高聚物形态最有价值的工具，它能直观地揭示织构和在真实空间的分布. 正是由于显微镜揭示了结构单元的特征，由此提出的结构模型能够解释由其他方法得到的结果. 若没有高聚物单晶的发现，人们决不会提出折叠链模型，从而使聚合物形态学这一材料科学中年轻而又迅速发展的分支产生.

§26.5.1 高聚物单晶

关于高聚物单晶存在的最早报道正是用偏光显微镜观察得到的：1953 年，W. Schlesinger等观察反式聚异戊二烯(~0.01%)的苯溶液，冷却析出的结晶，发现具有单晶的光学特性，认为可能是单晶. 后来用电子衍射证实了这一发现，并提出了著名的高聚物晶体结构的折叠链模型，使结晶高聚物结构的研究推进到一个崭新的阶段.

1. 高聚物单晶的培养途径

(1) 稀溶液结晶　绝大多数能结晶的合成聚合物都能从溶液中培养出单晶来，方法是将聚合物溶解在热溶剂中，制成浓度 0.01%~0.1%溶液，以使分子链能充分展开，缓慢冷却时可形成单晶，最有规则的晶体是在最高结晶温度下最缓慢形成的，通常在平衡熔点以下 20~30℃恒温结晶，可形成单层片晶. 随结晶温度降低或浓度增加，结晶速度加快，将形成多层片晶，甚至更复杂的形态. 最稀的溶液产生最简单的晶体：0.01%溶液一般为单层片晶，0.1%时为多层片晶，1%时则为球晶. 溶剂良否也直接影响到聚合物单晶的形态，良溶剂通常得到简单形状的变体，而不良溶剂则有利于生长较大的更为完善的晶体. 但必须明确指出的是，从溶液中生长的聚合物单晶不是结晶学意义上的单晶，而是多重孪晶，只在可分离的形状规则的单一晶体这一意义上才是单晶.

(2) 熔体结晶　分子折叠是溶液和熔体结晶的片晶的共有性质，因此熔体结晶聚合物肯定具有片晶的特征. 张光华等研究了尼龙-1010 在熔融峰温等温结晶生成晶体的形

态结构，电子衍射显示出对称清晰的单晶电子衍射斑点，用尼龙 1010 的晶胞参数标定电子衍射图，证明是单晶的电子衍射图.

(3) 单体单晶的固相聚合　由溶液法得到的聚合物单晶比熔体结晶得到的晶片要完整和大得多，但也是纳米到微米量级，欲得到更大尺寸的高聚物单晶殊非易事. 为得到更大的聚合物单晶，有人独辟蹊径：将刚性高分子单体制成单晶，可以长得相当大，然后通过固相聚合得到高分子单晶体，或生成结晶较完善的高聚物晶体，这种伸直链结晶的样品具有很高的强度.

(4) 生物大分子单晶　一些天然生物高分子，如蛋白质、核酸等，可以长成相当完善的大单晶体. 生物大分子单晶培养过程中，最重要的是生化条件的选择，包括一定 pH 条件下的缓冲液、沉淀剂(盐或有机溶剂)、温度，并要防止蛋白质氧化、变性. 生物大分子在不同 pH 和离子强度下多有几个溶解度极小，晶体生长就应在溶解度极小附近进行. 同时应注意物理条件如温度、振动、浓度、容器及试剂清洁度等. 生物大分子皆不耐高温，应在不致原料变性的条件下，选择适宜温度并恒温，同时要避免振动造成局部过浓，使生成大量晶核而得不到大的晶体，并要使器皿、试剂清洁度高，以免异相核过多. 同时，浓度偏高对大晶体生长有利.

2. 偏光显微镜观察高聚物单晶

(1) 正交偏振光下观察高聚物单晶的形态　在正交偏振光下观察，可以看到不同高聚物的单晶，具有明晰边界和棱角相同的外形，常见合成高聚物中，形成正方形的有聚 4-甲基-1-戊烯；长方形的有聚丙烯、聚丁二烯；正六边形的有聚甲醛、聚氧化乙烯；平行四边形的有聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯；形成菱形的有尼龙-6、尼龙-66、尼龙-610、乙酸纤维素等.

聚合物单晶在正交偏光下观察，最显著的特点是将载物台旋转 360°时四明四暗，即产生四次消光，其原因参见 §26.2.4. 但并非正交偏光镜下旋转一周四明四暗的晶体均为高聚物单晶，笔者等从高 VA 含量 EVA(乙烯/乙酸乙烯酯共聚物)制得的皂化 EVA(乙烯/聚乙烯醇共聚物)即具有此现象，但四圆 X 射线衍射分析表明不是单晶体.

(2) 单偏光下测定单晶厚度与折射率　参照 §26.2.3 节 5，在单偏光下用尘埃法，可测得单层高聚物单晶的晶片厚度，并由真厚度与视厚度之比求得折射率. 再利用正交偏光下用石英楔或贝瑞克补偿器测得光程差 R，即可求得双折射值 Δn.

(3) 锥光下观察高聚物单晶的干涉图与光性　对厚薄均匀的单层高聚物单晶，利用 §26.2.5 介绍的方法观察其干涉图，由干涉图的对称性高低确定是一轴还是二轴晶，对一轴晶加一级红补色器，若一、三象限变黄(蓝)，二、四象限变蓝(黄)，光性为负(正).

§26.5.2　高聚物球晶

球晶广泛存在于高聚物材料、矿物和从黏性不纯熔体结晶的简单物质中，其常见尺度为 0.5～100μm 直径，正是光学显微镜观察的有效范围. 也有的球晶可达毫米甚至厘米尺度. 在球晶形态研究中，偏光显微镜是主要的，也是提供信息最多的工具.

1. 一般球晶的结构特点

多数球晶内部结构是径向对称的圆形结构(图 26.8)。球晶的旋转观察图 26.9 是尼龙 1010 负放射球晶旋转观察半周的照片，另半周与之相同，从而可以推论出一般球晶的三个基本属性：亮反差起源于球晶的双折射并说明其为一结晶实体；黑色 Maltese 十字叠加在亮反差上，其消光臂与起、检偏镜消光方向平行，当样品在自己的平面内旋转黑十字保持不动，意味着在所应用的分辨率内，所有的径向结构单元在结晶学上是等效的。因此球晶是具有等效径向单元的多晶体。

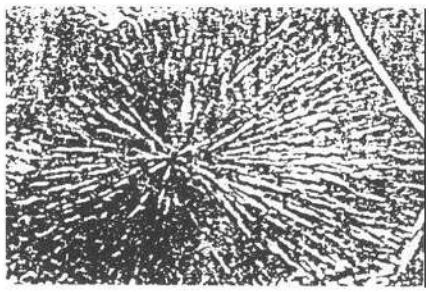


图 26.8 相差显微镜下看到的 IPP 球晶

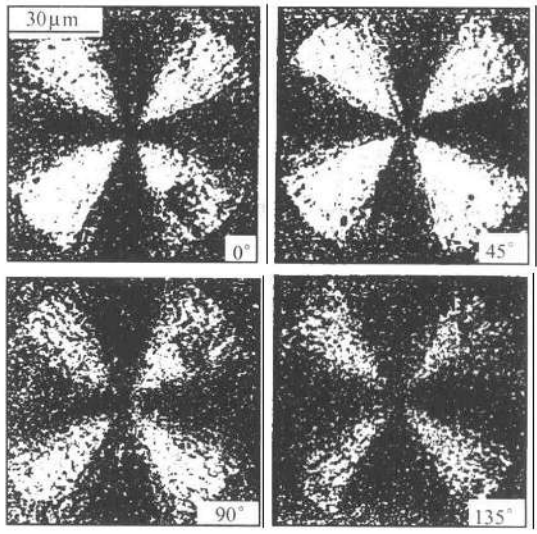


图 26.9 偏光显微镜下的尼龙 1010 负放射状的旋转观察

2. 常见高聚物球晶的种类

在偏光显微镜(PLM)下可以看到不同种类的高聚物球晶，常见高聚物球晶。若黑十字与起、检偏振动方向平行，为正常球晶；若与之交45°角，为所谓变态球晶。若球晶中链带或晶片沿径向呈放射状排列，称之为放射状球晶；若除黑十字外，还有许多同心消光圈或锯齿形消光图形，为环状(或螺旋状)球晶。根据球晶双折射的不同，可以确定球晶的正负光性：加入一级红补色器用 PLM 观察，每个球晶沿起、检偏光方向被分成四个象限，若 1、3 象限为蓝色，2、4 象限为黄色，为正光性球晶，即沿半径方向光的折射率大于切线方向的折射率，而其 $\Delta n = n_r - n_t > 0$；反之为负光性球晶。若各个象限蓝、黄优势不明显，则为混合光性球晶。将上列几种因素组合，可得常见正常光性球晶的种类：

(1)正放射状球晶；(2)负放射状球晶；(3)正环状球晶；(4)负环状球晶；(5)混合光性放射状球晶；(6)混合光性环状球晶；(7)变态球晶。

3. 正常球晶的结构模型

对球晶是如何形成，其结构排列怎样，已进行了许多研究，并提出了正常光性球晶的结构模型。

(1) 球晶生长模型　球晶是一个三维生长、球形对称、包含结晶与非晶部分的聚集体，其生长过程如图 26.10 所示。成核初始只是多层片晶(a)，逐渐向外张开生长(b)、(c)，

不断分叉，经捆束形成(d)，最后形成填满空间的球状外形(e)．球晶在生长过程中，晶片由平行排列，连续产生非结晶学上的小角度分叉，形成径向发射生长，使条状晶片总是保持与半径方向平行，从而得以填满球状空间．由于聚合物熔体是黏稠体系，其中的杂质(过短和结构不规整链)难以扩散开去，使生长的晶片界面附近杂质浓集，而导致相邻生长晶片的小角度分叉．

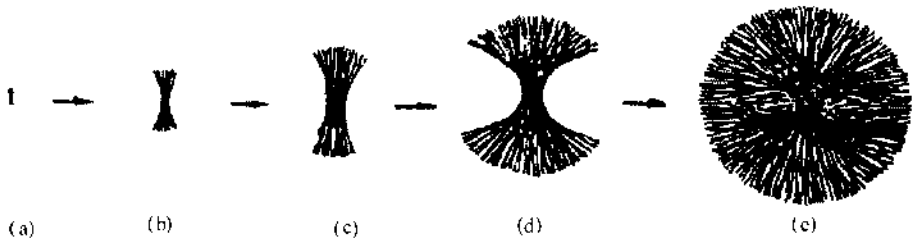


图 26.10　球晶各生长阶段形象示意图

(2) 黑十字消光的形成　球晶的特点之一是多具有黑十字消光，其成因可由聚乙烯球晶加以说明．PE 属正交晶系，在球晶中 b 轴平行于半径，a、c 轴在垂直于 b 轴的平面内，为二轴晶，但两光轴夹角近于零，可看作单轴晶，光轴近似于 c 轴．光线通过 b 轴后产生双折射，其光率体的最大与最小主折射率分别为 N_g 和 N_p，并分别与 a 轴和 c 轴方向相同．如图 26.11 所示，当 c 轴与光波传播方向一致时，光率体切面为圆，斜交时为椭圆．在正交偏光下，通过起偏镜时只允许在 pp 方向上振动的光通过，光进入球晶后，由于在 pp 和 aa 方向上晶体的光率体切面的两轴分别平行于 pp 和 aa 方向，光波通过 pp 和 aa 方向的晶体时，光波继续沿 pp 方向振动，而 aa 方向的分量为零；光进入检偏镜后又只允许 aa 方向上振动的光通过，使经过 pp、aa 方向上的光全部消光．而介于 pp、aa 之间的光率体切面的两轴与 pp 和 aa 斜交，从起偏镜来的光进入检偏镜后，光在 aa 方向上有分量，四个区域明亮，现出黑十字．

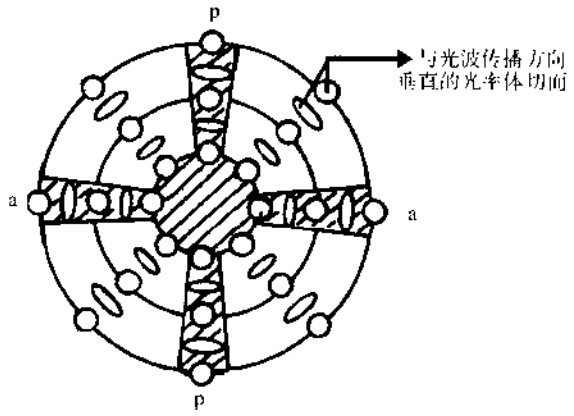


图 26.11　聚乙烯球晶中黑十字消光成因示意图

(3)环状消光的光学原理　环状消光是球晶径向生长的晶片协同扭转的结果，其扭转周期与消光环间距相对应，表明邻近晶片以相同的周期与位相向相同方向扭转，其消光原理如图 26.12 所示，图(a)是 PE 晶分别为其对应位置晶胞取向和光率体变化示意图．可见随晶片的扭转，PE 晶胞的 b 轴总指向径向(PP 是 a 轴)，即径向折射率总与 b 轴的相等，而 a、c 轴方向折射率周期性改变，导致合成波的光强随晶片扭转而周期性变化，形成环状消光图像．其环间距随过冷度($\Delta T = T_m - T_c$)的减少而增大，在 ΔT 小时消失．

(4)光率体的取向与球晶光性　球晶的双折射 Δn 为径向折射率(n_r)与切向折射率

(n_1)之差$(\Delta n = n_2 - n_1)$，若 $\Delta n > 0$ 为正(光性)球晶，$\Delta n < 0$ 为负(光性)球晶，其光率体的取向如图 26.13 所示。当光率体无明显取向时，则得到混合(光性)球晶。

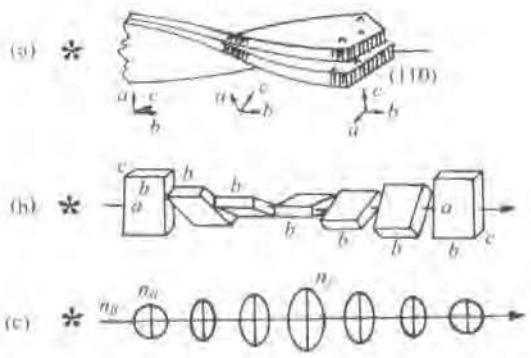


图 26.12 球晶环状消光的光学原理

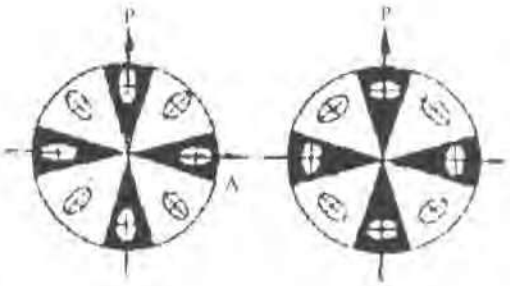


图 26.13 正、负光性球晶内光率体取向示意图

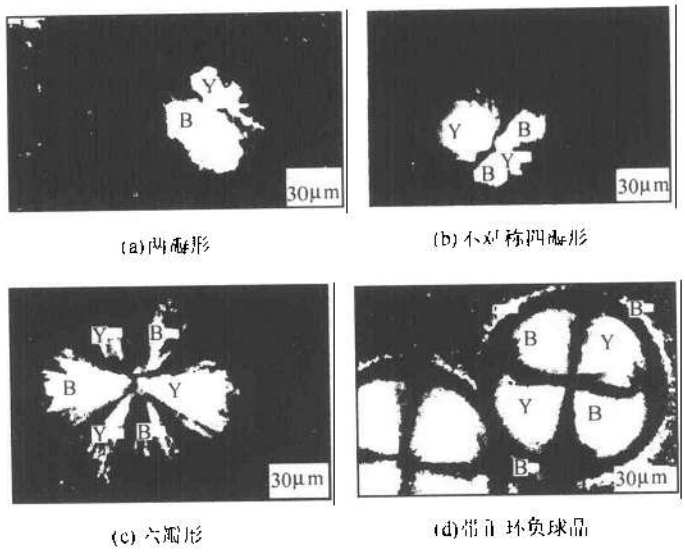
高聚物最大折射率 γ 在分子链(c 轴)方向上，垂直于链轴的另两个方向的折射率为 α 和 $\beta(\beta > \alpha)$。高聚物若为双轴晶，其 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$。若 β 平行于径向有 $\beta = n_\gamma$；而链轴绕半径旋转对称，n_1 将等于 γ 和 α 的平均值，$n_1 = (\alpha + \gamma)/2$，而 $\gamma > \beta$，则 Δn 的大小取决于 α 的大小，α 小(大)到其与 γ 的平均值小(大)于 β，则 $\Delta n > 0 (< 0)$，为正(负)球晶。若 α 平行于径向，因 $\alpha < \beta < \gamma$，则球晶的双折射恒为负，只能得负球晶，对单轴晶，$\alpha = \beta < \gamma$，α 或 β 平行于径向结果均相同，n_γ 必定小于 n_1，Δn 恒为负，也只能生成负球晶。实验证明，c 轴恒为切线方向，正球晶中 a 轴平行径向，而负球晶中 b 轴平行于径向，而 a 轴的折射率 n_a 大于 b 轴折射率 n_b，n_b 与 n_c 的平均值小于 n_a。由于晶体结构的特点，有些高聚物只能形成某种光性球晶，如 PE 为单轴晶，$n_a = n_b = 1.510$，$n_c = 1.560$，$\Delta n = 1.510 - (1.510 + 1.560)/2 = -0.025$，只能为负球晶。聚偏二氯乙烯通常为正球晶。而 PP、PA-6、PA-66 等许多聚合物随条件的改变，同一聚合物可分别形成正、负、混合球晶，或不同光性球晶同时存在。聚酰胺为双轴晶，平行于分子链(c 轴)方向的折射率 n_c 与平行于分子间氢键(ac 平面)的 b 轴方向的折射率 n_b 有相近值，a 轴方向折射率 n_a 最小。若氢键平面与径向垂直，$n_r = n_a$，$n_t = (n_b + n_c)/2 \approx n_c$，因 $n_c > n_a$，则 $\Delta n = n_a - n_r < 0$，为负球晶；若平行，$\Delta n = n_r - n_a > 0$，为正球晶。

4. 异常光性球晶

笔者在研究尼龙-1010 的球晶结构时，除发现其能生成放射状正、负、混合光性球晶，变态正放射球晶、环状正、负、混合光性等常见球晶外，还发现多种异常光性球晶。

(1) 两瓣形放射状球晶　如图 26.14(a)所示，加一级红补色器于 PLM 下观察，一半是黄色，一半是蓝色的两瓣形放射状球晶，其黑十字的一臂消失，黄蓝交界线一般与偏光方向交 45°角，也有的相平行，其黄、蓝两色的分布是随机的，但没发现相同光性的环状球晶。

(2) 不对称四瓣放射状球晶　如图 26.14(b)所示，其特点是一半为黄(或蓝)色，另一半为蓝-黄-蓝(或黄-蓝-黄)，既不同于两瓣，也不同于正常的四瓣形球晶，其交界线与偏光



(a)两瓣形　(b)不对称四瓣形

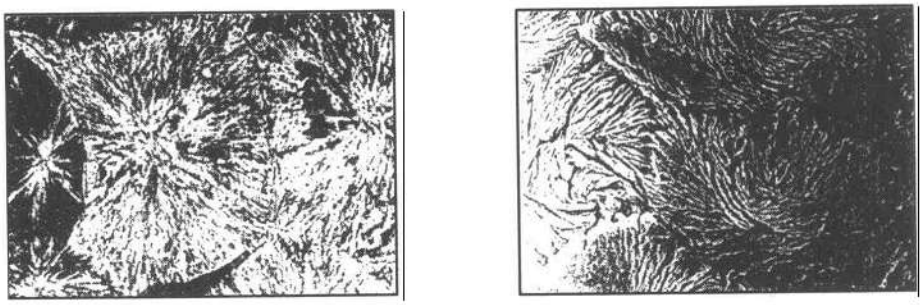
(c)六瓣形　(d)带有环负球晶

B 蓝色；Y 黄色

图 26.14　尼龙 1010 的异常光性球晶

方向呈 45°角，放射状与环状均有发现

(3) 六瓣形球晶　如图 26.14c 所示，其黑十字消光臂不是两条，而是三条，两条与偏光方向交 45°，另一条沿水平方向，其中有边的一条臂不甚明显；三条消光臂把球晶分成六瓣，黄-蓝交替出现，与负球晶交界处的边界内陷，说明其径向生长速度小于负放射球晶同时发现有六瓣形



射，并进而估算球晶中径向与切向排列晶片的比例．所用 $\lambda/4$ 补偿片的晶轴与起、检偏方向平行，用钠光（$\lambda=589\text{nm}$）照明，补偿器旋转角精度 $\pm0.01°$，其组成为一平行板，和两楔块，其中一为活动，一为固定楔块，而贝瑞克补偿器则只由一固定楔片组成．所测晶带的消光位置必须在正交偏光坐标的 45°位置，双折射值 $\Delta n=Q\times589/\pi d$，其中，$Q$ 为转动角度，d 为样品厚度．

Binsbergen 设径向和切向排列的片晶百分比分别为 r 和 t，给出球晶双折射公式为

$$\Delta n=(n_c-n_a^*)\left(t-\frac{r}{2}\right) \tag{26.17}$$

式中，n_c 为 c 轴（切向）折射率，n_a^* 为 a^* 轴（与 b、c 轴正交，为球晶径向）折射率，对于 i-PP，$n_a^*=1.5067$，$n_b=1.5070$，$n_c=1.5419$，且 $n_a^*=n_b$，$t=1-r$，则

$$\Delta n=0.0351-0.0528r \tag{26.18}$$

由此可求得球晶中径向片晶所占比例．

§26.5.3 其他高聚物结晶形态

用光学显微镜还可研究其他高聚物结晶形态．

1．树枝晶

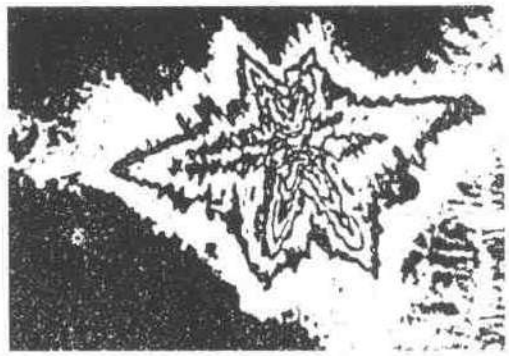
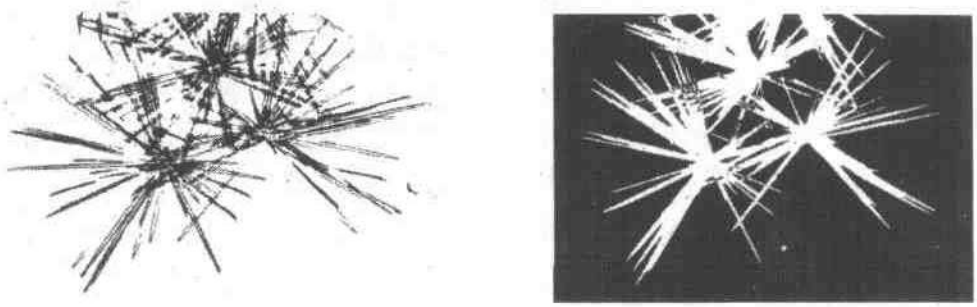


图 26.17 聚乙烯的树枝晶（70℃，二甲苯稀溶液）

从溶液析出结晶时，当结晶温度较低，或浓度较大，或分子量较大时，高分子的扩散成了结晶生长的控制步骤，此时突出的棱角在几何学上将比生长而上邻近的其他点更为有利，能从更大的立体角接受结晶分子，因此棱角处倾向于在其余晶粒前头向前生长变细变尖，从而形成树枝状晶．在其生长过程中也重复发生分叉支化，与球晶生长不同，这是在特定方向上择优生长的结果，是结晶学上的分支，其母体和派生小纤维共享一个共同的晶格方位，并且有精确的相互取向关系，因而导致规则的形状，同时也不像球晶在各个方向上均匀地生长．图 26.17 是 PE 的树枝状晶．



(a) 普通光下　　(b) 正交偏光

图 26.18 聚甲醛的针状伸展链晶体

2. 伸直链晶

是由完全伸展的分子链平行规则排列而成的片状晶体，其厚度比一般从溶液或熔体结晶所得片晶大得多，可与分子链的伸展长度相当或更大. 早在 1962 年，学者发现在极高压力下 PE 的熔融结晶，形成近 3μm 厚的晶片，其密度接近于理想的晶体数值. 其他高聚物也可在高压下形成伸直链晶，有时可形成较好的针状结晶. 图 26.18 为聚甲醛的针状伸展链晶体的光学显微照片.

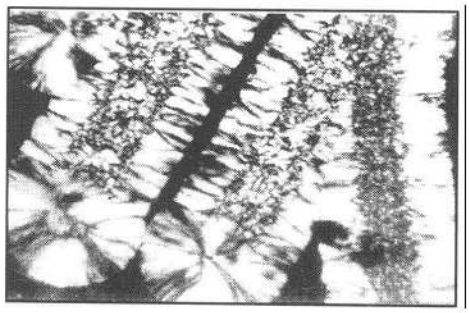


图 26.19 尼龙-1010 的横晶

3. 横晶

在接近于熔点时慢慢结晶，*i*-PP 能形成横(穿)晶(transcrystalline)，在外部裂纹和包埋电线时可以看到这种形态. 图 26.19 是尼龙 1010 的横晶照片，是在表面上异相成核的结果，在这种表面上晶核密度高，且球晶垂直于表面生长.

§26.6 高聚物球晶生长过程与球晶转化

利用光学显微镜，可以研究结晶高聚物的球晶生长过程，升降温过程中球晶的相互转化和结晶高聚物的熔融过程.

§26.6.1 球晶生长动力学

1. 球晶生长速率的测定

将聚合物在一定温度下熔融压成薄片，移至配有热台、在一定温度下恒温的 PLM 中，此时没有晶体生成，视野中为一片暗场，记录时间. 过一段时间(诱导期)后，开始出现晶核，为一亮点，并逐渐长大为球晶. 用目镜数尺或照相法记录球晶直径随时间的变化，求得该温度 T 时球晶的径向生长速度 G.

聚合物的结晶过程包括成核与晶体生长两步，在结晶温度较高时成核过程是控制步骤. 实验测得球晶半径随时间线性增长，表明球晶生长不受扩散过程控制，否则球晶半径取决于时间的平方根. Lauritzen 和 Hoffmann 提出了球晶生长的两个模型：Ⅰ是在晶面上一个新核生成后，很快就盖满生长层，径向增长速度 $G = b_0 N L_0$. b_0 为单分子层厚度，L_0 为聚合物链一次折叠长度，N 为成核速度，即 $G \propto N$；Ⅱ是成核速率很大，而覆盖生长面的速率 g 很小，有 $G = cb_0(N)^{\frac{1}{2}}$，$c$ 为常数，即 $G \propto N^{1/2}$.

2. 球晶生长动力学与成核机理的判定

Privako 分析了生长速率的指前因子 G_0 对分子特性的依赖性，认为 *i*-PP 的 G_0 值较低，其生长方式属于模型Ⅰ，因此 $G \propto N$，其中

$$N = N_0\exp[-\Delta E/kT]\exp[-\Delta G^*/kT] \tag{26.19}$$

$$G = aN = aN_0\exp[-\Delta E/kT]\exp[-\Delta G^*/kT]$$
$$= G_0\exp[-\Delta E/kT]\exp[-\Delta G^*/kT] \tag{26.20}$$

式中，a 为常数，N_0 为阿佛加德罗常量，$G_0 = aN_0$ 为指前因子，ΔE 为迁移活化能，ΔG^* 为临界晶核自由能增量，k 为波兹曼常数，过冷度 $\Delta T = T_m - T$，T_m 为熔点. 对于球晶生长由二维成核控制的机理，$\Delta G^* = 4b_0\sigma\sigma_e T_m/h_v\Delta T$；对均相三维成核，$\Delta G^* = 32\sigma^2\sigma_e T_m^2/(\Delta h_v\Delta T)^2$. 式中，$\Delta h_v$ 为熔化热，σ、σ_e 为表面自由能，b_0 为单分子层厚度. 将 ΔG^* 代入上式并取对数得：

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{\Delta E}{kT} - \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_m}{kT\Delta h_v\Delta T} \quad (二维成核) \tag{26.21}$$

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{\Delta E}{kT} - \frac{32\sigma^2\sigma_e T_m^2}{kT(\Delta h_v\Delta T)^2} \quad (均相三维成核) \tag{26.22}$$

对异相三维成核，在均相成核的 ΔG^* 前乘以一个系数 a，代入式(26.22)取对数，得

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{\Delta E}{kT} - \frac{32a\sigma^2\sigma_e T_m^2}{kT(\Delta h_v\Delta T)^2} \quad (异相三维成核) \tag{26.22'}$$

许多文献就用式(26.21)和(26.22)，作 $\ln G \sim 1/T(\Delta T)$ 或 $\ln G \sim 1/T(\Delta T)^2$ 图，看是否得直线，来区分两种成核机理.

由式(26.19)、(26.20)知，影响球晶生长速率的有两项，迁移项(受 ΔE 控制)和成核项(受 ΔG^* 控制). 在 ΔT 小时，成核项占主导；ΔT 大时，迁移项占主导. 两者综合作用的结果使 G 在某一 T 时有极大值. 实验测得 i-PP 结晶温度与 T_m 之比为 0.77 时，G 值最大.

§26.6.2 球晶的相互转化

笔者等将尼龙-1010 结晶样品放在显微镜加热台上升降温，用 PLM 观察了球晶的转化.

1. 降温过程中球晶的转化

尼龙-1010 在 195℃以上温度等温结晶，可生成不同光性的放射状球晶，逐步降温后于 181℃开始转化成各种环状球晶. 其中除多数混合光性放射球晶转变成正环状球晶外，其余生成的环状球晶与原来的放射状球晶光性相同.

2. 升温过程中球晶的转化

升温过程中球晶的转化比较复杂，一般是结晶温度较低的球晶(相应的熔化温度较低)，可转化为结晶温度较高的球晶，表 26.1 为不同种类尼龙-1010 球晶的生成条件、形态、特征、转化与熔融现象. i-PP 在升温过程中也会发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变，彩色的 β 球晶边熔融边转化为黑白的 α 球晶.

§26.6.3 球晶结晶过程与熔融过程的观察

1. 结晶过程的观察和结晶温度的测定

本体高聚物的结晶有熔体结晶和冷结晶两种方式. 前者是将聚合物熔体逐渐降温，可

观察到结晶开始(出现亮点)时温度和整个结晶过程.冷结晶是将结晶性聚合物熔体骤冷到玻璃态,再逐渐升温,达 T_g 后高分子链段可以活动而逐渐排入晶格,发展为晶体,由PLM可观察到其结晶开始温度和结晶过程,然后随温度继续升高,达熔融温度后样品又开始熔融.

2. 熔融过程的观察和熔点的测定

将制好的聚合物样品放在加热台上,从室温开始升温,在PLM中观察升温过程中样品形态的变化.随温度升高,达一定温度后聚合物逐渐熔融,双折射消失,呈暗场.当双折

表 26.1 尼龙 1010 球晶的生成条件、形态特征、转化与熔融[22~28]

球晶种类	形态特征	生成条件/℃	转化		T_m /℃
			降温	升温	
正放射	正常球晶:黑十字与偏光方向平行	T_m~195	181℃→正环	158℃→六瓣放	203
	变态球晶:黑十字与偏光交45°			190℃→负放,六瓣放	
负放射	暗球晶:双折射小,规整	T_m±3	181℃→负环		204~210
	亮球晶:双折射大,晶片扭曲	T_m±3			205~210
	带正环球晶:中间负放,几个负环,最外一正环	>205			
混合放射	加一级红补色板(FRP)分不清正、负球晶有暗、亮两种	185~205	181℃→大部分成正环、小部分混环	185℃→负放 109℃→两瓣放	202~205
六瓣放射	加FRP呈现黄-蓝交替六瓣	185~205		203℃→负放	
不对称四瓣放射	加FRP,一半黄(蓝),另一半蓝-黄-蓝(黄-蓝-黄)	185~205			
两瓣放射	加FRP,一半黄,另一半蓝	185~205	两瓣 $\underset{178℃}{\overset{183℃}{\rightleftharpoons}}$ 负放		
正环	黑十字明显	<181℃,或正、混放降温成	182℃→正放,由混放降温而成的仍变为混放		182
	黑十字不明显				
负环	环间距较小	由负放降温成	182℃→负放		
	环间距较大	由环状升温至214℃生成			216
混合环	无明显正、负光性,环明显	混放降温生成	158℃→六瓣环		
不对称四瓣环	加FRP,一半黄,一半蓝-黄-蓝	正环升温生成	214℃→负环		
六瓣环	加FRP,黄-蓝交替六瓣	混环升温生成	214℃→负环		

注:尼龙-1010样品的原始熔点203℃;表中"环"、"放射"指环状与放射状球晶;正、负、混为正、负、混合光性.

射完全消失时，为一片暗场，此时温度即为结晶熔点 T_m. 由于该法测定的是晶体中的最高熔点，所以其数值比其他方法测定的要高些. 若有多种晶体形态或多种球晶存在，可观察到各自的熔融温度. 表 26.1 给出了尼龙-1010 球晶的熔融温度 T_m.

3. 平衡熔点 T_m^0 的测定

聚合物的平衡熔点(T_m^0，热力学熔点)相当于片晶无限厚时的熔点，此时结晶温度 T_c 等于熔点温度 T_m. T_m^0 常见的测定方法有两种，一是将片晶厚度 d 的倒数 $1/d$ 对 T_m 作图，一般为一条直线，外推到 $d\to\infty$(即 $1/d\to 0$)时的 T_m 值即为 T_m^0；二是结晶温度 T_c 对 T_m 作图，也可得一直线，外推到 $T_m=T_c$，此时的 T_m 值即为 T_m^0，即所谓的 Hoffman T_m-T_c 外推法.

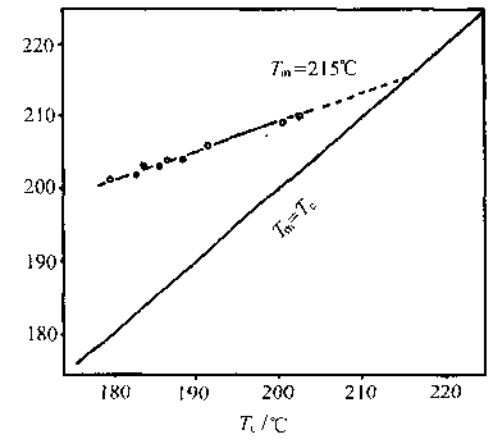


图 26.20 尼龙 1010 的 T_m-T_c 图

将 PA1010 试样在 $T_c=180\sim203$℃ 范围内等温结晶，球晶生长完成后加热熔融，以其双折射消失的温度为其光学熔点 T_m 作 T_m-T_c 图(图 26.20)，得一直线，外推到 $T_m=T_c$ 处，$T_m=215$℃，与利用 DSC 法所测结果(214℃)相近. 考虑到光学熔点是取晶体全部消光时的温度，而 DSC 是取峰值温度为熔点，应该说两者所得结果是非常一致的.

§26.7 偏光显微镜研究高分子液晶的相变与织构

偏光显微镜往往被作为表征液晶态的首选手段，不仅因其价廉、方便，更重要的是它确能提供许多有价值的信息，Friedel 对液晶态的最早分类就主要依赖于 PLM 对液晶态光学性质研究的结果.

§26.7.1 高分子液晶相转变

1. 溶致液晶态的产生与相分离

溶致主链液晶高分子，主要是芳族聚酰胺，如 PBA 和 PPTA. 当其溶液浓度低于临界浓度时不能产生液晶态，为各向同性溶液. 浓度超过临界浓度后，静置时溶液可出现向列态，呈现混浊，在 PLM 下观察有双折射现象产生，在低剪切下呈乳白色. 低分子量 PBA 的纯向列型浓溶液表现出转变态的松弛，有不规则向列型线穿过溶液. 将其放在强磁场中，向列型线沿磁场排列并慢慢消失，溶液具有单轴双折射晶体的特征. 向低分子量 PBA 的二甲基乙酰胺/LiCl 各向同性溶液加光学活性的 1-甲基环己酮，可转变成胆甾型溶液，与骨架基团把择优手性赋予整个分子有关. PBA 液晶溶液还容易取向，可在 PLM 下观察到.

2. 热致液晶的相转变过程与转变温度

将液晶高分子样品放在显微加热台上逐渐升温用 PLM 观察，当达到熔点 T_m 后可以

产生流动，并呈现出液晶态的特征结构，样品由晶态转变成液晶态；继续升温液晶结构逐渐消失，致完全消光时达清亮点温度 T_i，成为各向同性熔体。有些高分子液晶在降温过程中到 T_i 后先由各向同性液体转变成液晶态；达结晶温度后可转变成晶态，与升温过程相反，呈现双向性相转变。也有的直接从各向同性液体转变成液晶态后不能结晶，直接转变为液晶玻璃态，称为单向性相转变。周其凤等发现这种现象与分子量有关。Lenz 等研究了一系列新的液晶高分子中发现，有些高分子液晶的向列相升温过程中不直接转变为各向同性液态，而是先进入有序程度更高的近晶相后，才转变为各向同性相。

§26.7.2 锥光系统研究液晶态

用锥光系统研究液晶态时，由干涉图的形状可确定液晶态的光轴数，加入补色器后可确定光性的正负，可参照§26.2.5。

§26.7.3 高分子液晶的织构

液晶态织构的研究可鉴定液晶类型、探索液晶内部指向矢场变化及边界条件对分子取向影响规律的重要信息。液晶织构实质上是液晶薄层在正交 PLM 下所呈现的光学图像，各种织构特征均是由结构缺陷引起的，而理想的织构完全均匀的液晶为单畴液晶(liquid single crystal)，与聚合物单晶一样，只能给出单一色调而无织构可言。对于液晶来说有两种缺陷：平移缺陷——位错，和由分子取向发生不连续变化产生的取向态的局部缺陷——向错。厚度不同、杂质、表面等都可导致位错与向错。向列相只有点向错和线向错，在 PLM 下为黑线条纹(黑刷子)；而胆甾相可以有位错和向错。常见的高分子液晶的织构有丝状、纹影、焦锥、假各向同性、层线织构等，此外还有近晶 B 相特有的镶嵌(mosaic)织构，近晶态的阶滴织构和链刚性较大的主链型、含二维液晶基元、刚性链侧链型或甲壳型液晶高分子所具有的条带织构。

1. 向列型液晶相织构

常见织构有球粒、纹影、丝状、假各向同性等均匀织构及刚性链高分子液晶的条带织构。

(1)球粒织构　与结晶高聚物的球晶生长相类似的球状粒子，有与起、检偏方向平行的黑十字，其液晶基元沿径向或切向排列取向。与球晶不同的是球粒可互相合并。

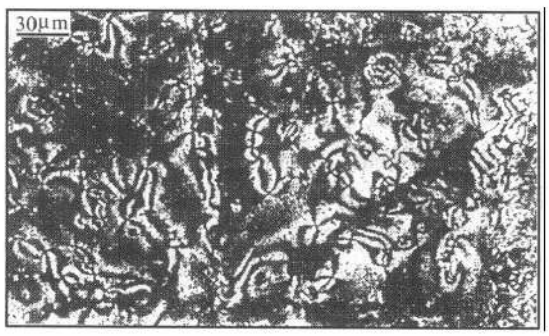


图 26.21　高分子液晶向列相纹影织构

(2)纹影织构　出现在较薄的区域，其黑白照片中的亮区在 PLM 下显彩色，黑带是内部材料光轴与起偏或检偏方向平行产生的消光，其黑刷子起始于消光黑点，并不随偏振片或物台旋转而变，可以是点畸变的反映，或垂直于样品平面的线向错的结果，如图 26.21 所示。向错点性质或强度可用参数 m 描述：

$$m = \pm(1/4) \times \text{黑刷子数} \tag{26.23}$$

规定黑刷子与偏振片旋转方向一致(相反)时，m 取正(负)值. m 可取 $\pm n/2$(n 为自然数)，向错自由能随 m^2 上升，因此高 m 值向错不稳定，通常见到的都是 2 把或 4 把黑刷子，$m = \pm 1/2$ 或 ± 1，但也发现有 6、8、10 把黑刷子的高阶或高强度向错. 并发现若起、检偏同时转 β 角，黑刷子转 β/m，并且任何一个以上由共用黑刷子联结在一起的相邻两畸变点的 m 值符号相反. 若物台转 β 角，黑刷子转 $\beta(m-1)/m$. 近晶相也可产生纹影织构，但不产生 m 为半整数的向错，因此，若 m 为半整数，必为向列型，m 为整数，则有两种可能. (3)反向壁织构　是一种特殊的丝状或纹影织构，发生在分子矢(液晶基元长轴)方向与样品表面平行的场合，在反向壁中心线上分子长轴的指向与进入壁之前转 90°，该中心线为 90°线. 反向壁向错点 m 一般为 ± 1，也有 $\pm 1/2$ 者. 当反向壁很薄时称之为反向线. 反向壁结构较罕见，但二维液晶基元高分子中较易形成. (4)丝状结构　是向列型液晶态线向错的又一表现形式，样品较厚时常见到，是溶致液晶高分子的常见结构. 其线向错受表面影响较小，除其两端可能被固定在表面外，其他部分(或全部)可在样品中游动，在平面上的投影不再是黑点，而是黑线，并常常伴有新丝的生成与旧丝的消失. (5)光学假各向同性织构　是光轴垂直于样品表面与光线方向一致形成的，并无织构可言，但因取向不完善，可与其他织构共存而显现出.

2. 近晶型液晶相的织构

近晶相种类很多(请参阅本书第十二章)，有序性不同，结构也不尽相同，如表 26.2 所示.

但常见高分子液晶则只有近晶 A、B、C 相. (1)焦锥织构　近晶 A、C 都能产生焦锥织构，特别是近晶 A，而向列相不产生焦锥织构. 常见的焦锥织构是所谓的简单焦锥和发育不全或畸变的变形焦锥织构. 较完善的焦锥常以扇形出现，故又称扇形织构，不完善的焦锥称为破碎焦锥或破碎扇形织构. 焦锥织构还可形成多边形织构. 近晶相焦锥织构是液晶基元层按 Dupin 环(四次圆纹曲线)的方式，而不是按平面方式堆砌的结果. 其常见的取向缺陷是以焦锥的关系成对存在的一个椭圆和一支双曲线. 该双曲线通过椭圆的一个焦点，而该椭圆也通过双曲线的焦点. 双曲线缺陷很容易在扇形织构中观察到，而椭圆缺陷则更易在多边形织构中看到. 焦锥微区的成核有先有后，生长时又可遇到诸多障碍，导致畸形者居多，在 PLM 下观察，多非严格意义上按共焦方式成对出现的椭圆或双曲线. (2)假各向同性织构　近晶 A 相液晶从各性同性冷却可产生假各向同性织构，有时在焦锥织构的基础上移动盖玻片也可诱导产生假各向同性织构，此时背景上还可出现“油丝”织构，是由许多细小焦锥组成的双链状双折射区. 近晶 A 相分子指向矢与法线成10～25°角，且其分布是非择优的，导致平均指向矢相对于层面为正交取向，为单轴晶，而近晶 C 中层内分子指向矢择优取向，相对于层线有择优倾角，为双轴晶. 两者可由锥光下的干涉图区别开. (3)纹影织构　近晶相只产生 m 为整数的向错点，近晶 C 常得纹影织构. (4)层线织构　手性 C 相与非手性 C 相的显著区别是可产生层线织构，其层间距由手性 C 相的半螺距决定，层线织构是其各层分子指向矢螺旋轴作规则性扭转排列的结果. 但当分子层平行于样品平面，或间距过小受 PLM 分辨率限制时，均观察不到层线织构. 且手性 C 相螺距满足光波发生反射的 Bragg 条件时，在白光下可产生虹彩.

表 26.2　各种近晶相的结构特征与主要的织构形态

近晶 A	层状，分子轴与层面大致相垂直，层内无序；单轴正光性；焦锥织构(包括扇形、多边形等)；阶梯织构；假各向同性织构
近晶 B	层状，分子轴与层面大致相垂直；层内有远程三维六方序；单轴正光性；镶嵌织构；假各向同性织构；假象或寄形焦锥织构；阶梯织构
近晶 C	层状，分子轴与层面斜交，层内无序；双轴；焦锥织构；丝状或纹影织构；假象或寄形织构
手性近晶 C	层状，分子轴与层面斜交，层内无序；每相邻两层的分子长轴指向都错开一定角度，各层分子长轴指向沿层面法线呈螺旋状分布；假各向同性织构；花瓣织构；焦锥织构；层线织构
近晶 D	立方；光学各向同性；无织构
近晶 E	层状，分子轴与层面大致相垂，层内长方有序；远程层间序(300 - 1000 层相关有序)；镶嵌织构；假各向同性织构；假象或寄形(焦锥，镶嵌)织构
近晶 F	层状，分子轴与层面斜交，层内有短程(20 - 30 个分子，10 - 15nm)三维六方(假六方)序；几乎无层间序；镶嵌-纹影织构；假象或寄形(焦锥、纹影-镶嵌，镶嵌)织构
近晶 G	层状，分子轴与层面斜交，层内有假六方序；有远程层间序镶嵌板块织构；假象或寄形(焦锥、镶嵌)织构
近晶 H	层状，分子轴与层面斜交，层内长方有序；有远程层间序，单斜结构；假象或寄形(焦锥、镶嵌，纹影)织构
近晶 I	层状，分子轴与层面斜交(可能有层内长程序)；几乎无层间序；双轴性；焦锥织构；纹影织构

3. 胆甾相织构

胆甾与近晶相的织构有许多相似之处，从各向同性液体冷却到 T_c 可形成与近晶相相似的小棒粒子，但常小到不易辨认，进一步冷却可成焦锥，是分子层螺旋排列所致，螺旋轴位于椭圆与双曲线的连线上，分子指向矢则与连线相垂直，而在近晶相中，分子指向矢位于椭圆与双曲线的连线上．螺距足够大时，常呈层线织构，而当层线发育受阻时则呈指纹织构．若平面胆甾相的螺距位于可见光波长范围，根据 Bragg 方程，样品对入射白光选择性反射，表现出生动的虹彩颜色．

§26.7.4　高分子液晶取向态织构

高分子液晶态中的有序微区在很小的应力下就可产生取向，同时因为其弛豫时间较长，导致其在外应力作用后易保持取向结构，PLM 下呈现出特征的草席(条带)结构．将溶致液晶 PPTA 液晶态溶液或热致液晶高分子熔膜，施加剪切应力后，都可观察到草席织构．只有刚性主链型或刚性链侧链型液晶高分子中产生草席织构，而柔性链侧链型液晶高分子则不行，因此条带织构的产生可作为分子链刚性的定性判据．

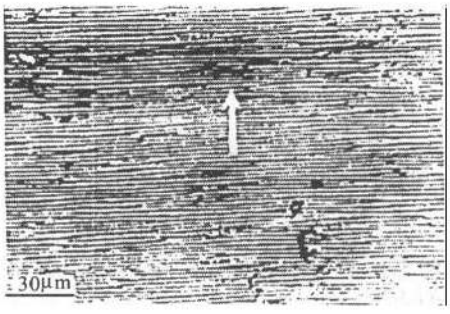


图 26.22　PPTA 取向液晶态的草席织构
(PLM，箭头为剪切力方向)

图 26.22 为 PPTA 取向液晶态草席织构，实验证明条带不是在施力取向时形成，而是在外力停止后的弛豫过程中形成，有一诱导期，其大小与剪切速率有关．条带走向几乎平行，且垂直于压力方向，分子链的总体走向与条带垂直，而与压力方向平行，但相邻条带中链取向不同，在 PPTA 中分子链

与剪切方向的夹角为 14°，而热致液晶高分子有的达 ±25～30°，陈寿羲等对液晶高分子的条带织构的研究做了许多有创新性的工作.

§26.8 光学显微镜研究高分子取向态

高聚物的取向现象包括分子链、链段、晶片、晶带沿特定方向的择优排列，是一维或二维在一定程度上的有序.作为取向的结果，高分子材料的力学、光学、热学性能等都发生了显著的变化.利用光学显微镜，可以研究聚合物的取向过程，测定纤维取向度，非晶取向态的 T_g 等结构参数.

§26.8.1 高分子取向过程的观察

1. 取向过程的动态观察

将显微拉伸加热台装在载物台上，把薄膜或纤维样品固定在拉伸台上，加热到一定温度，边拉伸、边用 PLM 观察样品的动态形态变化，可研究高分子取向过程中球晶等的变化过程和取向态的形成过程及其结构特征.也有的拉伸实验机上附有 PLM，用于观察样品的取向过程.

2. 取向过程的静态观察

将样品不同取向部位的切片用 PLM 或金相显微镜观察，可观察到不同取向程度样品的结构特征，进而推断取向机理.

3. 注射成型样品的皮芯结构

徐定宇等将与注射方向相平行的 i-PP 样条切片，在 PLM 下观察，可看到三层不同的结构层次.(1)表层：在注射成型中熔体与模壁接触冷却时形成的极薄表皮，由于注射时模内的冷却，物料充填时的扩展流动及高剪切速率的作用，形成非常细微的结构，在 PLM 下看不太清，为微结晶取向层.(2)剪切区：紧挨表层向内部过渡有一剪切区，此处熔体冷却速度减慢，能生成较完整球晶，但受剪切力影响而变形.(3)芯层：该区域熔体温度下降继续减慢，又因剪切力的影响，能观察到较大的等方向球晶的存在.

§26.8.2 双折射法测定纤维取向度

结晶性聚合物经纺丝后，还要进行牵伸，以使纤维中的微晶体或分子链沿纤维轴取向，同时结晶度逐步上升，伸长降低，强度提高.因而测定取向度具有现实意义.测定纤维取向度的方法有多种，其中双折射法最常用而且快速.

"双折射"即纤维对光线折射的各向异性.定义双折射 $\Delta n = n_{/\!/} - n_{\perp}$，$n_{/\!/}$ 和 $n_{\perp}$ 是振动方向与纤维轴平行和垂直方向上的折射率.定义取向度函数 $f = \dfrac{n_{/\!/} - n_{\perp}}{n^0_{/\!/} - n^0_{\perp}} \dfrac{\rho_c}{\rho}$，式中，$n^0_{/\!/}$ 和 $n^0_{\perp}$ 是理想取向纤维的折射率，ρ_c 和 ρ 为纤维的结晶态和取向态密度.则 $f \propto \Delta n$.双折射的测定方法较多，常用的有"浸油法"(贝克法)和"光程差法"(贝克瑞补偿器法、谢那蒙补偿器法等)，分别用于测定各种截面形态和圆形截面的纤维，但后者速度快，精度高.

§26.8.3 非晶取向高聚物 T_g 的测定

非晶态通常是光学各向同性的，在 PLM 下呈暗场．而非晶取向态则为各向异性，PLM下呈现双折射．将其升温到 T_g 温度后，链段开始活动，发生解取向而使双折射消失，由此可测定非晶取向高聚物的 T_g．

§26.9 光学显微镜研究高分子多相体系

除开发新型高聚物外，为扩大和提高聚合物材料的应用范围和使用性能，常采取共聚、共混、填充、增强等手段对高聚物材料进行改性．这些改性措施所形成材料均为多相体系．光学显微镜也广泛应用于高分子多相体系的研究．

§26.9.1 共聚高分子的形态

共聚物的形态受许多因数支配，包括总体组成、成分的序列长度分布、一个或两个组分的结晶能力、聚合条件等．

1．无定形无规共聚物

橡胶态和玻璃态无规共聚物一般观察不到相分离，但当组成差异较大时可观测到相分离，根据折光率的差别，用相差光学显微镜可区别出两个相．如在对苯乙烯/丙烯腈共聚物中即报道过这种效应．

2．结晶无规共聚物

当一种或两种共聚单元能结晶时，若两组分的大小和极性不相上下，主组分的晶体点阵中会出现次组分的同态取代，同时晶格参数畸变．如尼龙 1010/66，1010/6 共聚物，在某一组分为主时，可形成较完整的球晶结构，而当两组分含量逐渐接近时，即不能形成完整球晶，等当点附近只能看到少量的结晶光点．

3．无定形嵌段共聚物

无定形嵌段共聚物具有典型的相分离结构，但由于两相均为光学各向同性介质，在PLM下无法观察到其形态．但通过蚀刻，选择性去掉某一组分而保留其余组分，或染色，增加某一相的吸光性，则可利用生物显微镜或单偏光 PLM 观察其较大的相区结构．

4．结晶嵌段共聚物

从 20 世纪 60 年代对 PS/PEO 的研究开始，有一个组分可结晶的嵌段共聚物的形态成为众多研究的课题．令人惊奇的是，即使非晶组分分数多，还是表现为结晶均聚物形态的许多特征．溶解温度超过 PEO 熔点时，慢慢冷却 PS-PEO 共聚物的稀溶液，可生成片状单晶．而嵌段共聚物熔体或溶液结晶，通常观察到球晶结构，笔者等研究了聚酯型脂肪族聚氨酯中软硬段含量对结晶形态的影响，发现当硬段含量 $C \leqslant 18\%$ 时只软段生成球晶，$C \geqslant 37\%$ 只硬段生成球晶，$C = 25\% \sim 37\%$ 时软硬段均可形成球晶，但以硬段球晶为主．

§26.9.2 高分子共混体系

高分子共混物也叫高分子合金，是将性质不同的高分子材料通过人为的方法，经过混合、分散操作，使材料在力、热、光及其他实用性能方面具有某种特点. 光学显微镜主要用于研究共混物的形态和相容性等.

1. 高分子共混物的形态结构

显微学方法研究高分子合金的相结构，最为直观，信息量丰富，其他方法无可比拟，是研究高分子合金最重要的手段. 对含结晶聚合物的体系，可用 PLM 观察，虽无结晶，但两组分在受力时取向程度相差较大时，也可用 PLM 观察. 如果两相折射率差别不大，利用相差显微镜有助于增加反差. 用相差显微镜观察时，样品制备很重要，可用切片机或超薄切片机切成 1～5μm 厚的薄片. 由于相差显微镜要求两相间折光指数差 Δn 最小限度为 0.002～0.004，所以当 Δn 很小时可用染色法增强反差，如用 Smith 着色剂(亚甲蓝和苏丹Ⅲ染料的混合物)对各种聚合物进行着色，情况如表 26.3 所示.

表 26.3 用 Smith 着色剂对各种聚合物着色情况

材　　料	颜　　色
亲水材料：	
玻璃纸	亮蓝
棉花	蓝
纸纤维	根据纤维种类和水合程度不同从很浅到很深的蓝色
人造纤维(粘胶丝)	带浅蓝光的蓝-绿色
疏水材料：	
丙烯酸酯聚合物	橙
丁二烯/丙烯腈共聚物	橙到棕红
丁二烯/苯乙烯共聚物	橙到棕红
乙基纤维素	暗红橙
无填料天然橡胶	橙-黄
有亲水填料的天然橡胶	绿黄
聚酰胺树脂	橙-黄
聚乙烯	淡黄
聚异丁烯(vistanex)	淡桃红
氯乙烯聚合物	淡桃红
乙烯基吡啶共聚物(gentac)	橙
兼有亲水-疏水性材料：	
醋酸纤维素	绿
未增塑硝酸纤维素	无色到浅绿
增塑硝酸纤维素	无色到橄榄绿
各种结构中带有亲水基团的或带亲水添加剂的疏水聚合物	绿橙
上述染料不能着色的材料：	
聚酯纤维(dacron)	—
聚酯薄膜(mylar)	—
尼龙	—

2. 高分子共混物相容性的测定

透射显微镜广泛用于研究高分子合金的相容性，可观察到 0.5～10μm 大小的物质，已揭示出许多结构形式，包括互相渗透的相结构. 相差显微镜可在较大范围内直接观察到聚合物的相容程度和整体分散状态. 暗视场显微镜使用散射光，以推断两相的存在. 两聚合物的相容性越好越易相互扩散达到均匀混合，边界越模糊，过渡区宽，相畴越小，结合力大，反之，则相畴大，界面清晰. 加入增容剂，有利于改变相容性.

§26.9.3 填充体系的形态

填料在聚合物中的作用主要有：降低成本、改善性能、赋予新功能. 聚合物填充体系性能改善的效果很大程度上取决于填料的形态，为增强填料与聚合物基体之间的相互作用，常用偶联剂处理填料.

1. 填料颗粒的观察

填料颗粒较大时，可用光学显微镜观察其形态，测定粒径大小与分布，或用自动图像分析仪进行测定.

2. 聚合物填充体系的形态

利用光学显微镜，可以观察填料在聚合物基体的分散情况是否均匀、界面黏接情况以及填料对聚合物形态的影响等.

3. 磨损表面形貌

为改变材料的耐磨性能，可添加石墨、二硫化钼等材料到聚合物基体中. 常用光学显微镜观察对磨表面经摩擦造成的沟槽、拉痕、污斑以及颗粒状、团块状、片屑状的转移物或转移膜，常用反射光显微镜考察磨损表面.

§26.9.4 高聚物复合材料

高聚物复合材料是高聚物与一种或数种异质、异性的材料复合黏结而成的多相材料，它综合了原有各种材料的性质，是一类性能优良的新型材料. 高聚物结构复合材料是高聚物复合材料发展的主体，它是由高强度的承力增强材料（增强剂）和较柔韧的起传递力和黏合作用的基体材料组成，且二者至少有一种是高聚物. 光学显微镜是研究高聚物复合材料的有力工具之一.

1. 热固性树脂复合材料的结构

一般将热固性液态树脂浸渍在纤维或织物上，经预成型后，再固化，如玻璃钢、碳纤维增强材料等. 曾汉民等利用金相显微镜观察三向碳/碳复合材料，如图 26.23 所示. 从中可以看到三向碳纤维束的排列及其各向异性，基体碳的组织、分布及各向异性，纤维束中基体碳的分布与各向异性，复合材料中的缺陷，如孔洞、裂缝、裂纹等的分布等.

2. 热塑性树脂复合材料的形态

将热塑性树脂与短纤维在挤出机中混合造粒后，再注射成型，即得到热塑性树脂复合材料。常用玻纤作为增强纤维，主要分两类：(1)长纤维粒料　玻纤在粒料中成整束平行排列，长度与粒料相等，一般为6mm；(2)短纤粒料　玻纤杂乱分布在粒料中，长度不等且远小于粒料长度，玻纤一般约0.5mm。玻纤一般最理想的长度应为其临界长度的5倍，而临界长度是指对于给定的玻纤直径，增强塑料中玻纤承受的应力达到其断裂应力值时的最小长度。应用金相显微镜或切片后用透射显微镜可观察沿厚度方向玻纤的取向分布，进而通过统计作出取向分布图。通过冲击断面的承受观察可了解基体与玻纤界面的黏接情况。

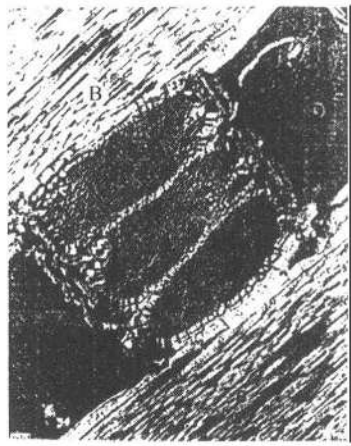


图26.23　二向碳/碳复合材料的金相显微照片

§26.10　光学显微镜联用技术在高分子研究中的应用

光学显微镜与光谱和其他分析技术的联用，极大地扩展了显微镜的应用范围，并能得到综合信息，对微区进行定性和定量分析。光学显微镜联用技术在高分子研究中的应用日渐增多。

§26.10.1　红外光显微镜

红外显微镜具有灵敏度高、吸光度准确、制样简单、属于无损检验等特点，适于进行样品的微区分析。

1. 多层聚合物的测定

多层聚合物材料每层厚度为微米级，且多是热压或黏接制成，通常难剥离。将其用切片机切成10～20μm厚的截面，并面向上放在载物台上的KBr片上，红外显微镜可逐层对聚合物薄膜进行测试，特别要运用双光栏系统和专利定位技术，固定出每层高聚物测试区域的准确部位，可方便地测出各层聚合物的红外光谱，对其进行定性。

2. 层压复合材料的剖析

层压复合材料是由多层不同材料，经黏合压制而成，是一类新型工程塑料，但难以剥离。用红外显微镜可很方便地测出夹层中聚合物的红外光谱。

3. 多相材料的微区分析

对于共混、共聚高聚物，其不同微区的化学组成可利用红外显微镜进行分析。

4. 界面组成的分析

界面反应了共混高聚物的相容性.利用红外显微镜可测出过渡层的厚度与组成,对其相容性进行表征.

5. 微量成分的分析

在司法工作中油漆、塑料、纤维等微量或痕量残片可以作为重要的物证,利用红外显微镜进行分析可进行定性,在法庭科学领域发挥重大作用.

§26.10.2 紫外与荧光显微镜

如果高聚物组分对紫外光有较强的吸收或有荧光发射,可以紫外光照射样品,用显微分光光度计或荧光显微镜进行分析.

§26.10.3 图像分析仪

利用自动图像分析仪可观测乳液聚合所得乳胶粒子的尺寸及其分布、颗粒填充和短纤增强样品中颗粒大小及其分布、多相体系的相区分析、再结晶与相变过程等.

参 考 文 献

[1] Bassett D C. Principle of Polymer Morphology. Cambridge: Cambridge University Press, 1981

[2] Samuels R J. Structured Polymer Properties. New York: John Wiley & Sons, 1974

[3] Collins E A, Bares J, Billmeyer Jr F W. Experiments in Polymer Science. New York: John Wiley & Sons, 1973; (中文版)王益康, 曹维孝译. 聚合物科学实验. 北京: 科学出版社, 1983

[4] Rabek J F. Experimental Methods in Polymer Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1980

[5] 舍英,伊力奇,呼和巴特尔. 现代光学显微镜. 北京: 科学出版社,1997

[6] 孙业英. 光学显微分析. 北京: 清华大学出版社,1997

[7] 沈桂琴. 光学金相技术. 北京: 北京航空航天大学出版社,1992

[8] 季寿元,王德滋. 晶体光学. 北京: 人民教育出版社,1962

[9] 陈纲,廖理几. 晶体物理学基础. 北京: 科学出版社,1992

[10] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术. 北京: 科学出版社,1987

[11] 王伯杨. 生物科学摄影基础. 北京: 高等教育出版社,1984

[12] 吴瑾光主编. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(上卷). 北京: 科学技术文献出版社,1994

[13] Geil P H. Polymer Single Crystals. New York: John Wiley & Sons, 1963

[14] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理(修订版). 上海: 复旦大学出版社,1990

[15] Elias H G. Macromolecules (Vol 1, 2. Ed.). New York: Plenum Press, 1984

[16] 朱诚身, 王经武, 杨桂萍, 郭志远. 高分子学报,1996, 4: 410~414

[17] 朱诚身, 李修道, 李华光, 杨杜萍. 高分子学报,1992, 4: 457~462

[18] 北京大学化学系高分子教研室. 高分子物理实验. 北京: 北京大学出版社,1983,26

[19] 朱诚身, 李修道, 王经武, 李华光, 蒲帅天. 高等学校化学学报,1991,12(12): 1677~1680

[20] 朱诚身, 李修道, 王经武, 李华光, 蒲帅天. 高分子材料科学与工程,1992,8(3): 61~64

[21] 潘鉴元, 朱诚身, 杨始坤, 冯榕荫. 高分子学报,1987,6: 432~435

[22] Wunderlich B. Macromolecular Physics (Vol 2). New York: Academic Press, 1979

[23] Privako V P, Ploymer J. 1978, 10:607~618

[24] 朱诚身. 高分子通报,1994,1: 40~43

[25] 周其凤，卞新久. 液晶高分子. 北京：科学出版社，1994
[26] 施良和，胡汉杰. 高分子科学的今天与明天. 北京：化学工业出版社，1994
[27] Chen S X, Jin Y Z, Hu S, Xu M. Polym Commun. 1987, 28: 208～211
[28] 徐定宇. 聚合物形态与加工. 北京：中国石化出版社，1992
[29] 江明. 高分子合金的物理化学. 成都：四川教育出版社，1988
[30] Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. Polymer－Polymer Miscibility. New York: Academic Press, 1979; (中译本)项尚田，沈剑函，焦杨声等译. 聚合物-聚合物混容性. 北京：化学工业出版社，1987
[31] 曾汉民，丁翘，彭维周，浦天游. 碳纤维及其复合材料显微图象. 广州：中山大学出版社，1991

（朱诚身[+] 何素芹[++] 莫志深）

[+] 朱诚身，教授，郑州大学材料工程系
[++] 何素芹，副教授，郑州大学材料工程系