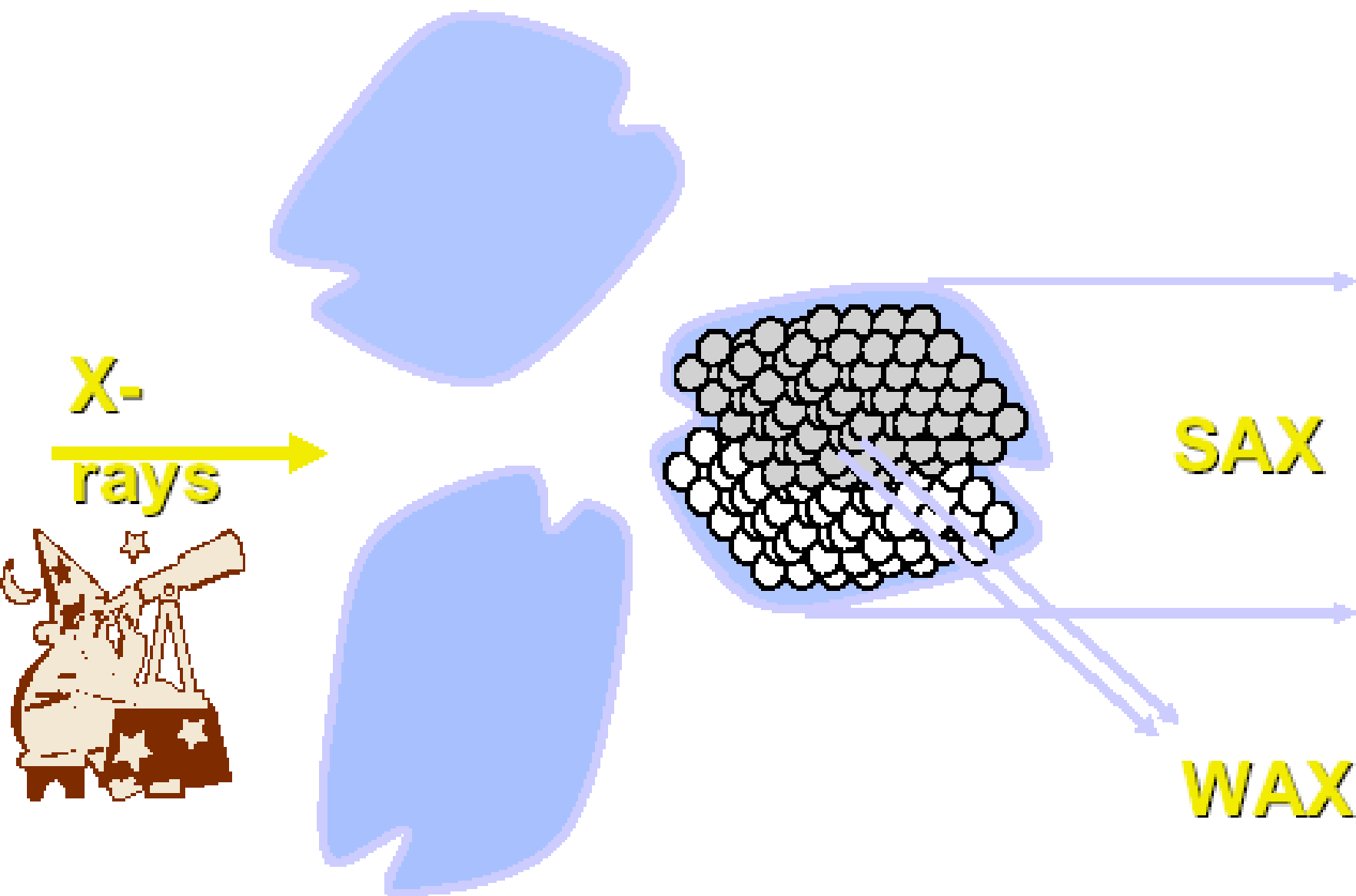


小角X光散射



$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} , \quad \sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

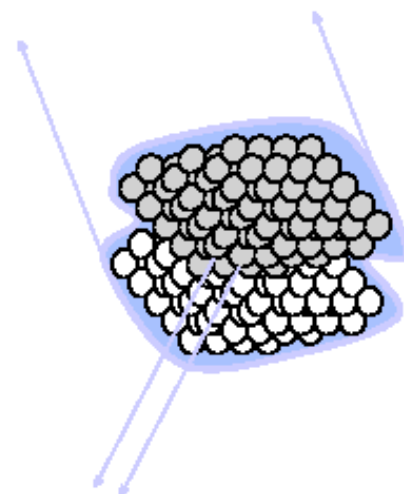
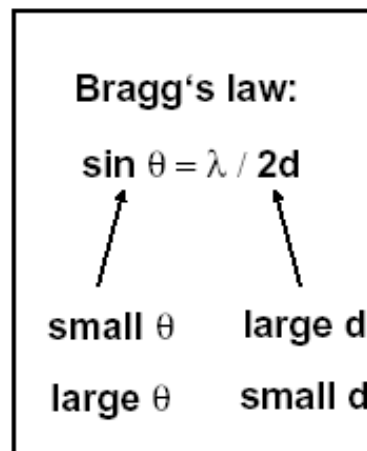
$$\lambda = 1.54 \quad d = 2.5 \text{Å} \quad \theta = 18^\circ$$

$$\lambda = 1.54 \quad d = 5 \text{Å} \quad \theta = 9^\circ$$

$$\lambda = 1.54 \quad d = 10 \text{Å} \quad \theta = 4.5^\circ$$

$$\lambda = 1.54 \quad d = 20 \text{Å} \quad \theta = 2.2^\circ$$

Small – Angle : Supramolecular Envelope



Wide - Angle – Atomic/Molecular Lattice

小角散射可测定的体系

- (1) 稀粒子体系（乳液体系与微孔体系）
- (2) 非粒子两相体系（聚合物共混物，稠密粒子体系，海岛结构，晶区/无定形混合体系）
- (3) 周期体系（层状材料，晶片迭合，共聚物规则微区，生物分子、组织

6.1 预备知识

$$A(x) = A_0 \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r})$$

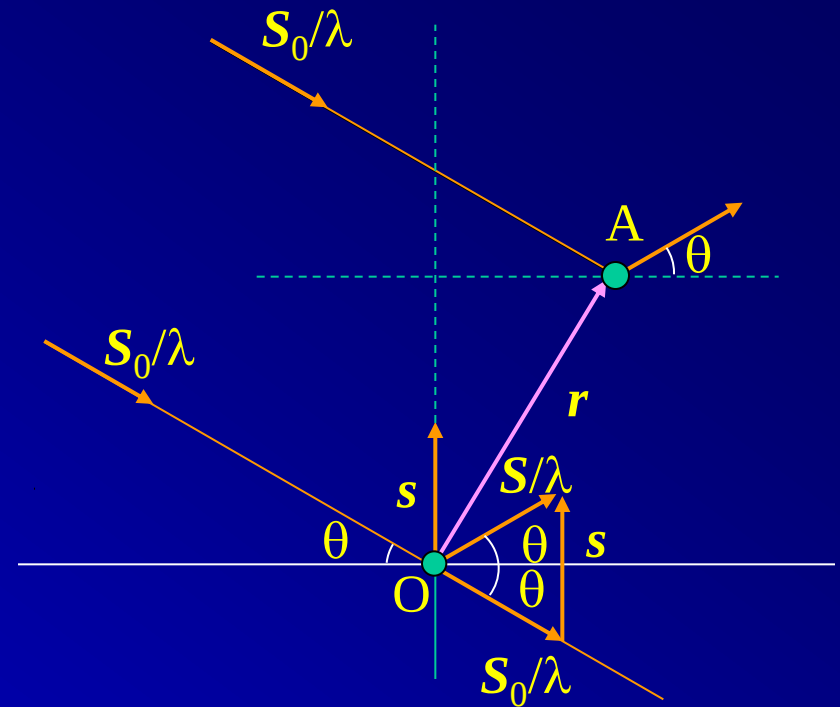
$$A_1 = A_0 \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_1)$$

$$A_2 = A_0 \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_2)$$

● ● ● ● ● ●

$$A_j = A_0 \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j)$$

$$\sum A_j = A_0 \sum \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j)$$



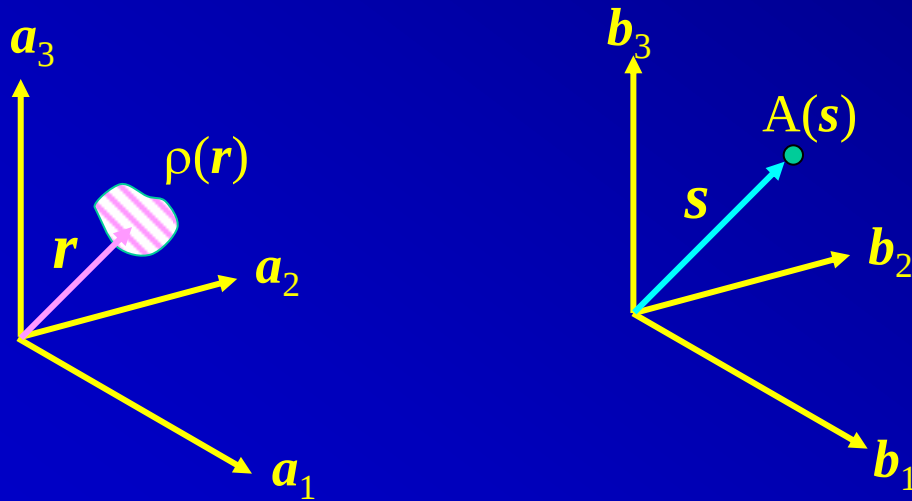
$$\sum A_j = A_0 \sum \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j)$$

如果样品中散射点数量很大，可视为连续分布的，可表示为电子密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ ，整个样品体积的振幅可用积分表示：

$$A(\mathbf{s}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

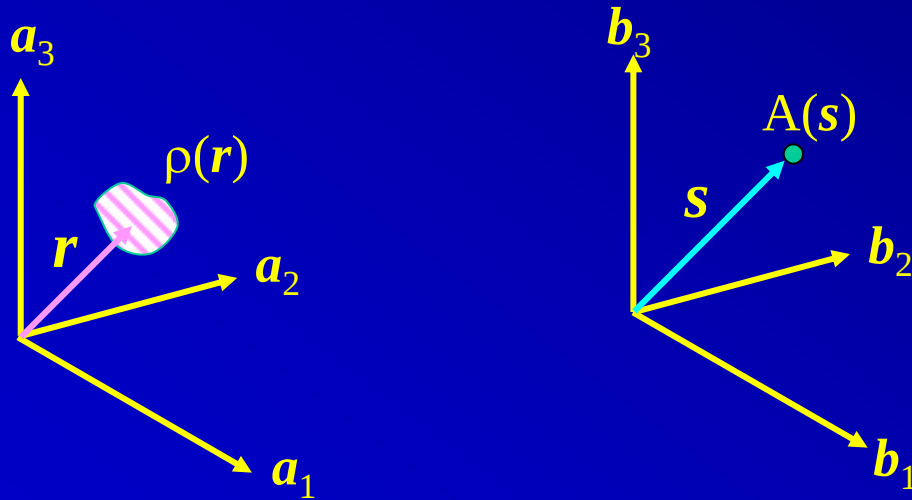
$$A(\mathbf{s}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

可以看出一个 $\mathbf{s}$ 确定之后，照射体积内所有粒子都通过 $\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}$ 贡献同一个振幅，即一个振幅是由照射体积内所有粒子通过此 $\mathbf{s}$ 所决定。即实空间中的电子密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 转换为倒易空间中 $\mathbf{s}$ 的振幅函数 $A(\mathbf{s})$ 。



$$A(\mathbf{s}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

在数学上，这种转换就是电子密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 的Fourier变换。电子密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 为实空间中 $\mathbf{r}$ 的函数，而振幅 $A(\mathbf{s})$ 为倒易空间中 $\mathbf{s}$ 的函数。



Fourier变换

一维Fourier变换

$$F(s) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp^{-i2\pi s \cdot x} dx$$

一维Fourier逆变换

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(s) \exp^{i2\pi s \cdot x} ds$$

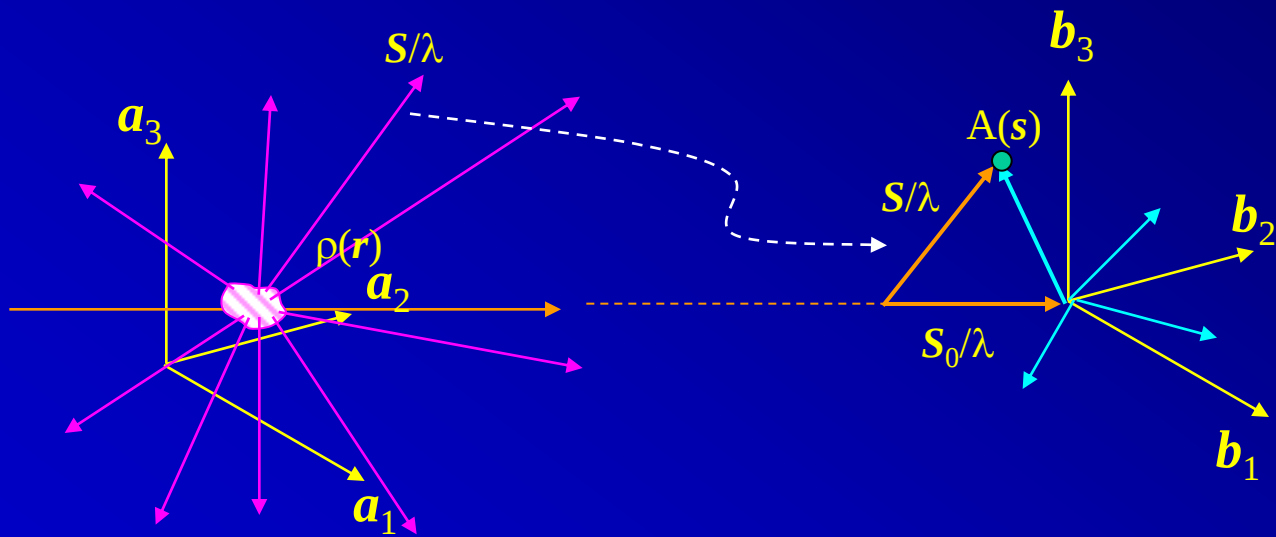
应用于光散射

$$A(\mathbf{s}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_V A(\mathbf{s}) \exp(i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{s}$$

倒易空间又称Fourier空间

有多少组衍射，倒易空间中就有多少个 $\mathbf{s}$ 矢量



$$A(\mathbf{s}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$\mathbf{s}$ 总是与 2π 同时出现，为简便令

$$\mathbf{q} = 2\pi \cdot \mathbf{s}$$

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$A(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

散射强度等于振幅的平方

$$I(q) = |A(q)|^2 = \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2$$

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= |A(\mathbf{q})|^2 = A(\mathbf{q}) \cdot A^*(\mathbf{q}) \\ &= \left[\int \rho(\mathbf{u}') e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}'} d\mathbf{u}' \right] \cdot \left[\int \rho(\mathbf{u}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{u} \right] \\ &= \int \left[\int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u} \right] e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \int \Gamma_\rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{aligned}$$

$$\Gamma_{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{u} + \mathbf{r})d\mathbf{u}$$

$\Gamma_{\rho}(\mathbf{r})$ 称为 $\rho(\mathbf{r})$ 的自相关函数

英文名称:

autocorrelation function

correlation function

pair correlation function

fold of ρ into itself

self-convolution function

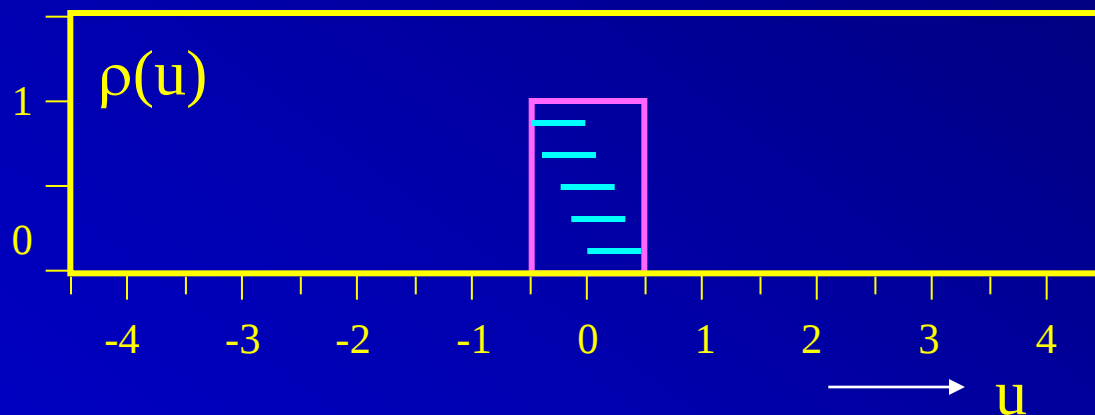
pair distribution function

radial distribution function

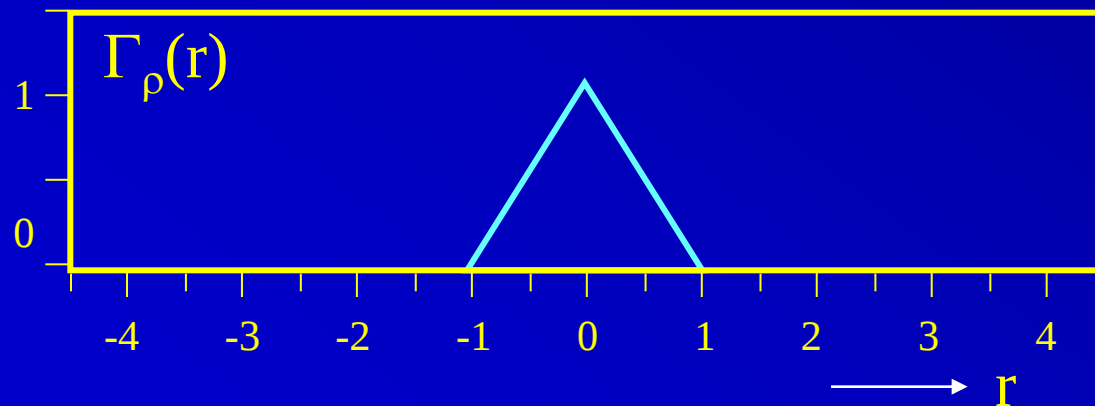
Patterson function

自相关函数

$$\Gamma_{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u}$$



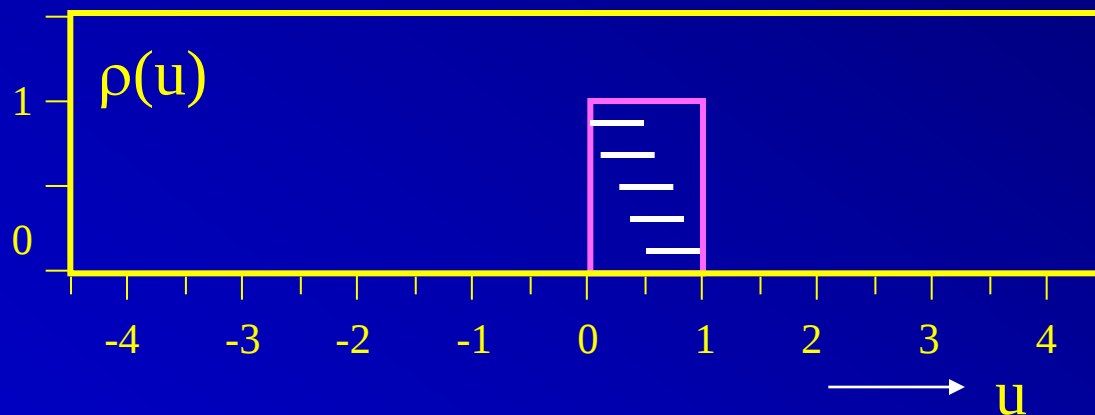
$$\rho(u) \begin{cases} = 1 & -0.5 < u < 0.5 \\ = 0 & u < -0.5, u > 0.5 \end{cases}$$



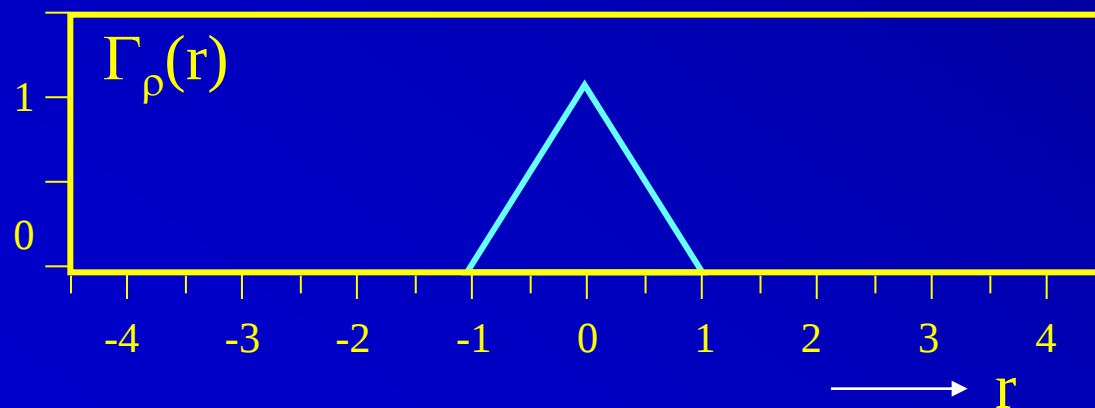
性质1: $\Gamma_{\rho}(r)$ 的变化较 $\rho(u)$ 平缓

自相关函数

$$\Gamma_{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u}$$



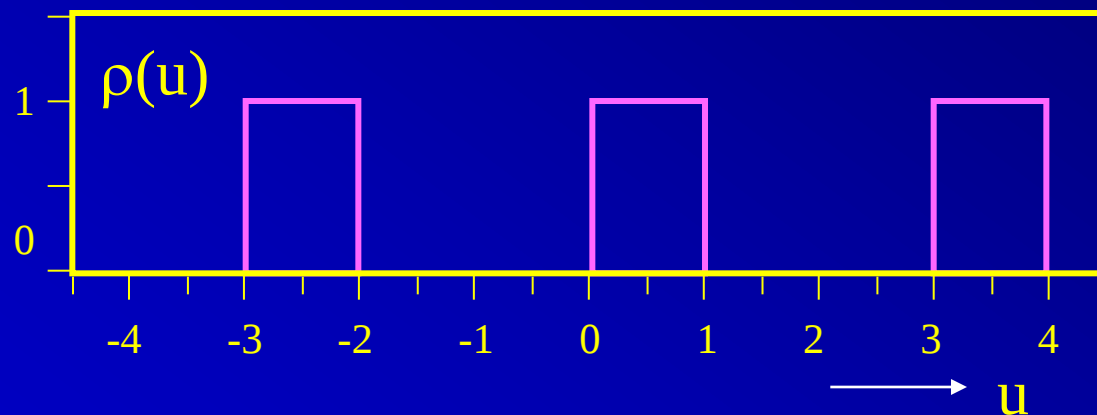
$$\rho(u) \begin{cases} = 1 & 0 < u < 1 \\ = 0 & u < 0, u > 1 \end{cases}$$



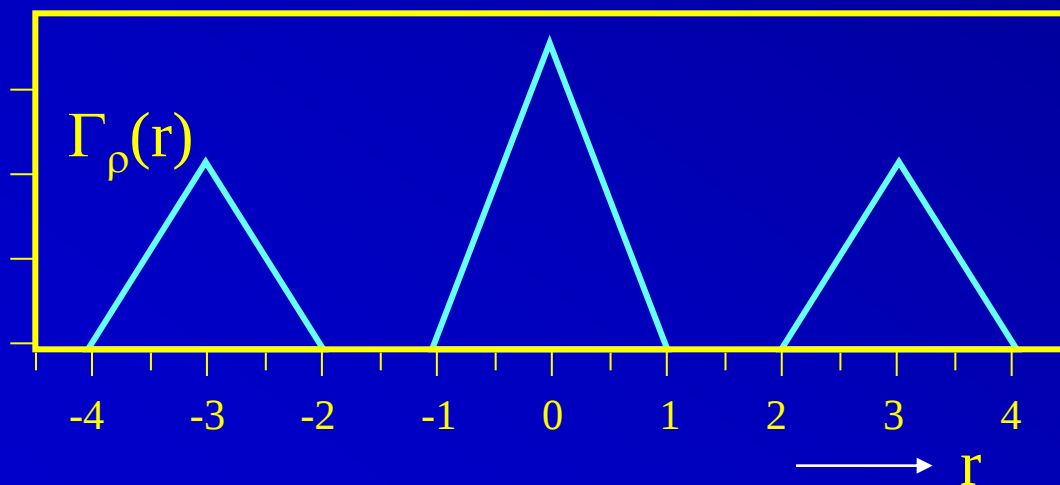
性质 2：不论 $\rho(u)$ 是否偶函数， $\Gamma_{\rho}(r)$ 一定是偶函数，最大值位于 $r = 0$ 处

自相关函数

$$\Gamma_{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{u} + \mathbf{r})d\mathbf{u}$$



当 r 大于分立宽度且小于间隔时 $\Gamma_{\rho}(r)$ 值为零



性质3：如果 $\rho(u)$ 为分立函数， $\Gamma_{\rho}(r)$ 也是分立函数

自相关函数 $\Gamma_{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{u} + \mathbf{r})d\mathbf{u}$

$\Gamma_{\rho}(\mathbf{r})$ 与 $\rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r})$ 平均值有关： 设固定 $\mathbf{r}$ 不变

$$\langle \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) \rangle = \frac{\int \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{u} + \mathbf{r})d\mathbf{u}}{\int d\mathbf{u}} = \frac{\Gamma_{\rho}(\mathbf{r})}{V}$$

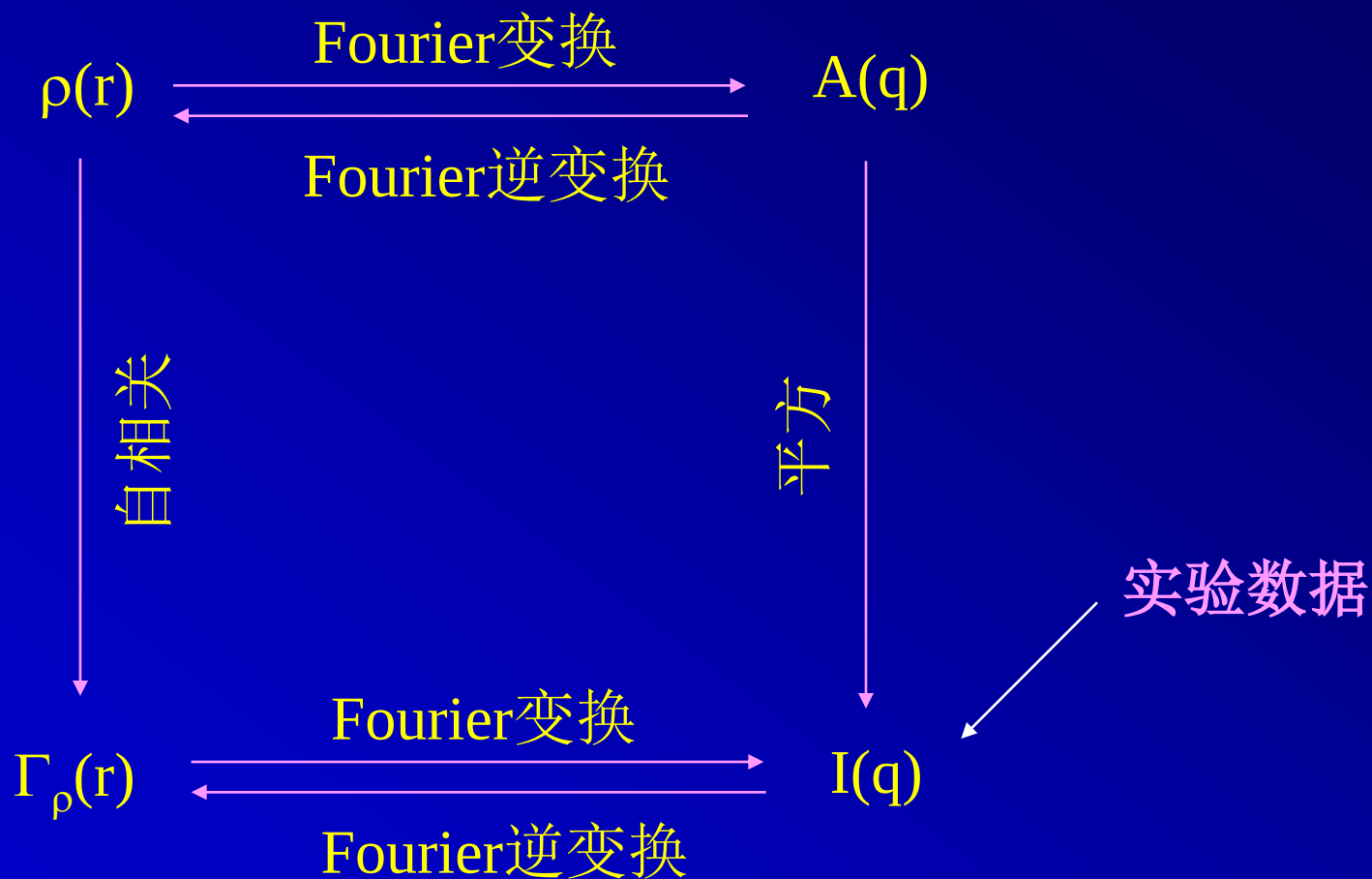
当 $\mathbf{r}=0$ 时 $\Gamma_{\rho}(0) = \langle \rho^2 \rangle V$

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= \int [\int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u}] e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \int \Gamma_{\rho}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{aligned}$$

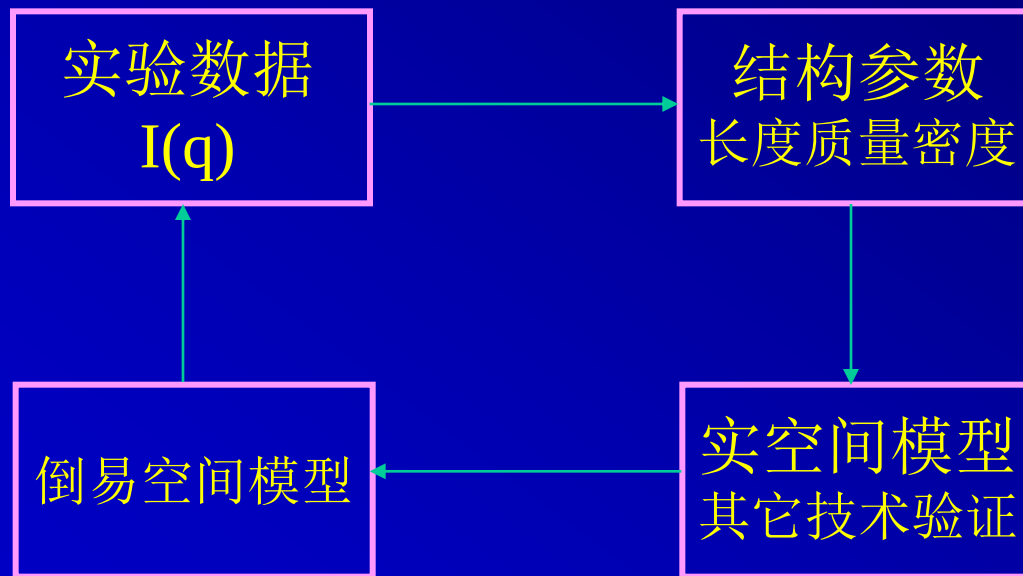
$$\Gamma_{\rho}(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u}$$

该公式表明强度等于自相关函数的Fourier变换

四者之间的关系：



小角光散射研究物质结构的一般方法



6.2 稀粒子体系

各个粒子的位置互不关联，总强度为各个粒子独立贡献之和

不论粒子形状如何，均可定义一回转半径：粒子内各点与质心间的均方根距离（每点按散射长度密度加权）

$$R_g^2 = \frac{\sum_j b_j^2 r_j^2}{\sum_j b_j^2} \quad \text{b为散射长度}$$

如果散射长度均一，则上式可简化为

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2$$

如：半径为R的球体的回转半径为

$$R_g^2 = \sqrt{\frac{3}{5}} R$$

如：半轴为a,b,c的椭球体的回转半径为

$$R_g^2 = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2}{5}}$$

高分子链的回转半径为

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{Nl^2}{6}$$

$$A(q) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

如果粒子是分散于均匀连续介质中，则 $\rho(\mathbf{r})$ 应换成 $\eta(\mathbf{r})$ ，
如果背景为真空，则可应用上式

球状粒子

$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_0 & \text{for } r \leq R \\ 0 & \text{for } r > R \end{cases}$$

$$A(q) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$A(q) = \int_0^\infty \rho(r) 4\pi r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr = \frac{\rho_0}{q} \int_0^R 4\pi r \sin(qr) dr$$

分部积分:
$$A(q) = \rho_0 V \frac{3(\sin qR - qR \cos qR)}{(qR)^3}$$

$$I(q) = \rho_0^2 V^2 \frac{9(\sin qR - qR \cos qR)^2}{(qR)^6}$$

细棒状粒子

$$I(q) = \rho_0^2 V^2 \frac{2}{qL} \left(\text{Si}(qL) - \frac{1 - \cos qL}{qL} \right)$$

Si(x)为正弦积分函数: $\text{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin u}{u} du$

薄盘状粒子

$$I(q) = \rho_0^2 V^2 \frac{2}{q^2 R^2} \left(1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right)$$

不规则粒子的散射强度（含高分子链）

Guinier Law:

$$I(\mathbf{q}) = \rho_0^2 v^2 \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right)$$

ρ_0 为散射长度密度， v 为粒子体积

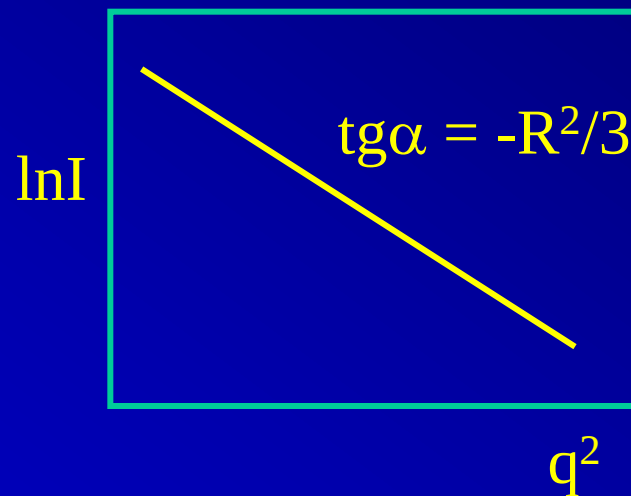
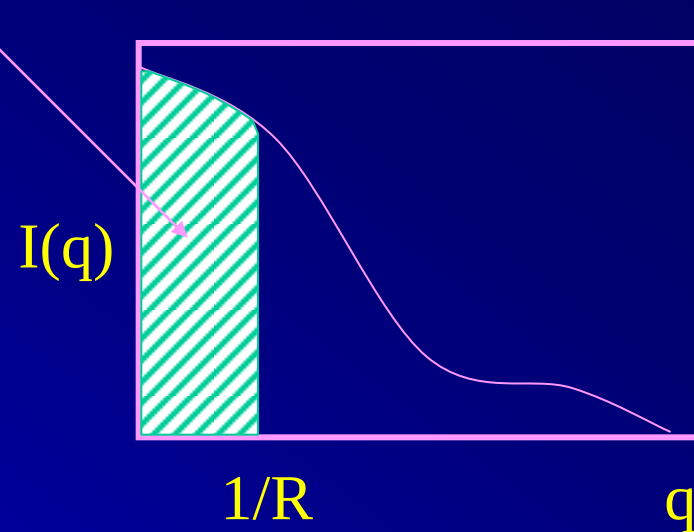
适用范围

Guinier Law:

$$I(\mathbf{q}) = \rho_0^2 v^2 \exp\left(-\frac{1}{3} q^2 R_g^2\right)$$

$$\ln I(\mathbf{q}) = \ln \rho_0^2 v^2 - \frac{1}{3} q^2 R_g^2$$

以 $\ln I(q)$ 对 q^2 作图，斜率为 $-R_g^2/3$

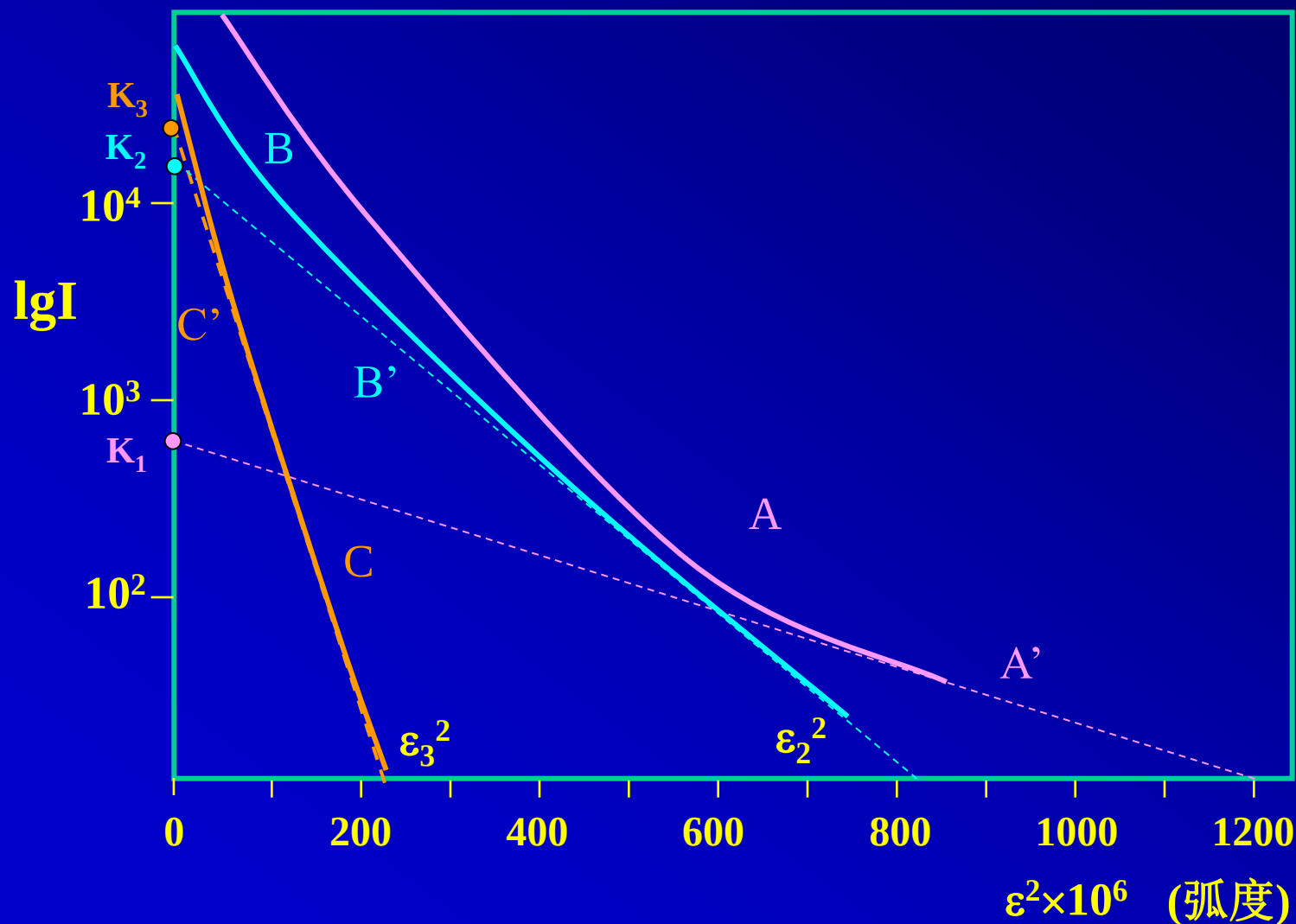


Guinier Law成立的条件:

1. q 远小于 $1/R_g$
2. 体系很稀, 粒子独立散射
3. 粒子无规取向, 体系各向同性
4. 基体(溶剂)密度均匀

实际工作中条件4很难满足, 故应将溶剂散射扣除

逐次切线法测微孔尺寸



在 $\lg I - \varepsilon^2$ 曲线 A 最大散射角处作一切线 A'，交两轴于 K_1 ， ε_1^2 。以 A 的各点强度值减去 A' 对应值，得新曲线 B，再在曲线 B 的最大散射角处作一切线 B'，交两轴于 K_2 ， ε_2^2 ，如此类推即可求得 K_i 、 ε_i^2 。

2)由 $\alpha_i = \lg K_i / \varepsilon_i^2$ 求得各切线斜率 α_1 、 α_2 、 α_3。

3)利用 $R_{gi}=0.664(-\alpha_i)^{1/2}$ 求得各尺寸等级相应的回转半径 R_{g1} 、 R_{g2}。

4)若微孔的形状是球形，则有 $R_{gi}=(3/5)^{1/2}r_i$ 。由此求得微孔半径 r_1 、 r_2。

5)求半径为 r 的球形微孔体积百分数 $W(r)$:

$$W(r_i) = \frac{K_i / r_i^3}{\sum K_i / r_i^3}$$

平均微孔尺寸:

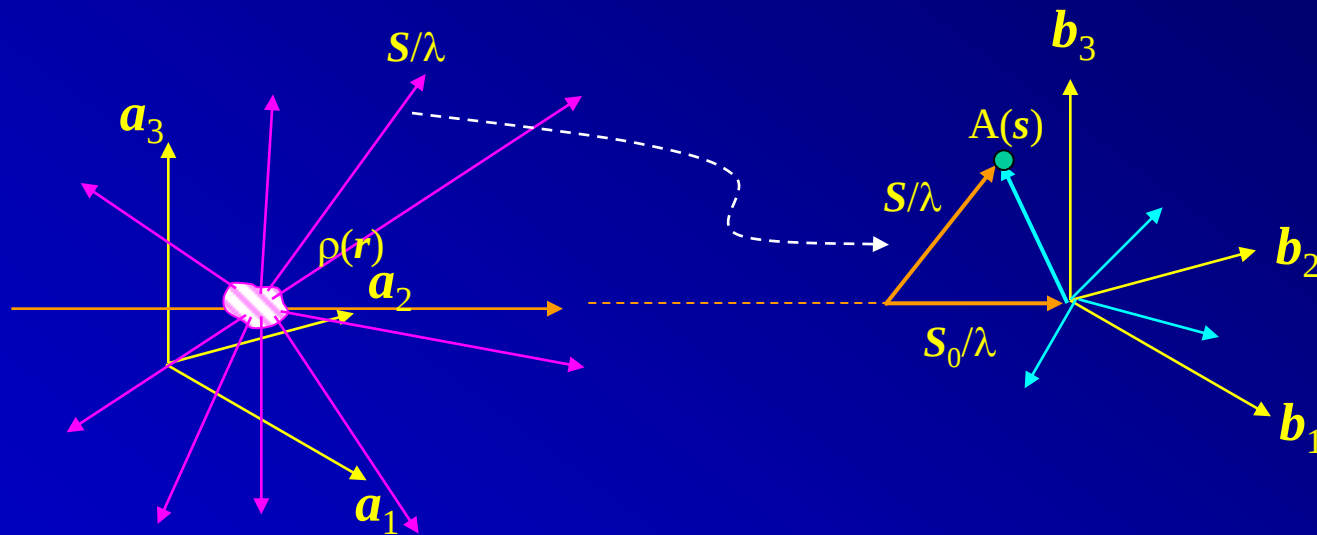
$$\bar{r} = \sum W_i r_i$$

算例：低压聚乙烯的孔径分布

K	$\varepsilon^2 \times 10^6$	$\sqrt{-\alpha} = \sqrt{\frac{\lg K}{\varepsilon^2}}$	$R_g = 0.664\sqrt{-\alpha}$	$r = \frac{R_g}{\sqrt{3/5}}$	K_i / r_i^3	$W_i = \frac{K_i / r_i^3}{\sum K_i / r_i^3} (\%)$
580	1200	47.990	31.864	41.138	0.00833	9.19
15700	811	71.93	47.762	61.658	0.06698	73.93
24800	234	137.04	90.995	117.493	0.01529	16.88

最后求得平均孔径为6.7nm

6.3 不变量 Invariant



散射光强仅为 $\mathbf{s}$ 的函数，将全部光强积分，
就是整个样品的散射能力

不变量Q定义为I(s)在整个样品空间的积分

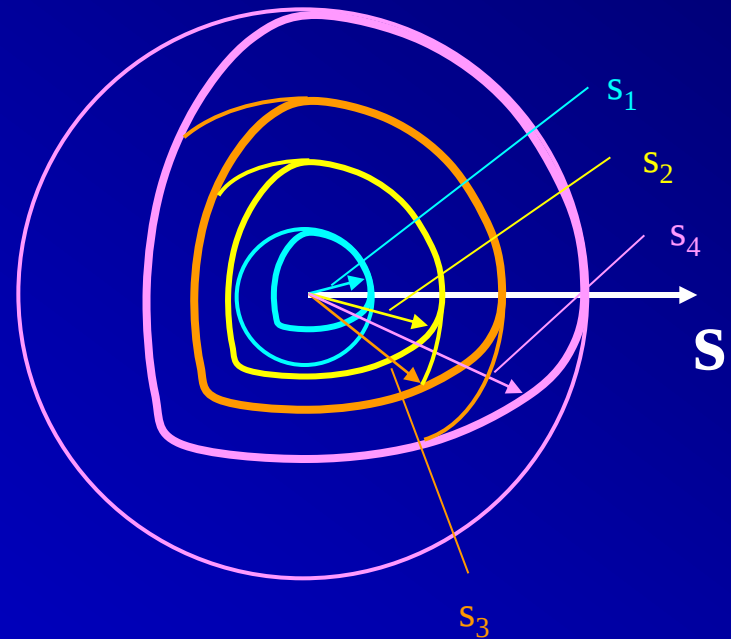
$$Q = \int I(\mathbf{s}) d\mathbf{s} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int I(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

各向同性材料中 $I(s)$ 仅依赖于 s 的大小(s 为标量):

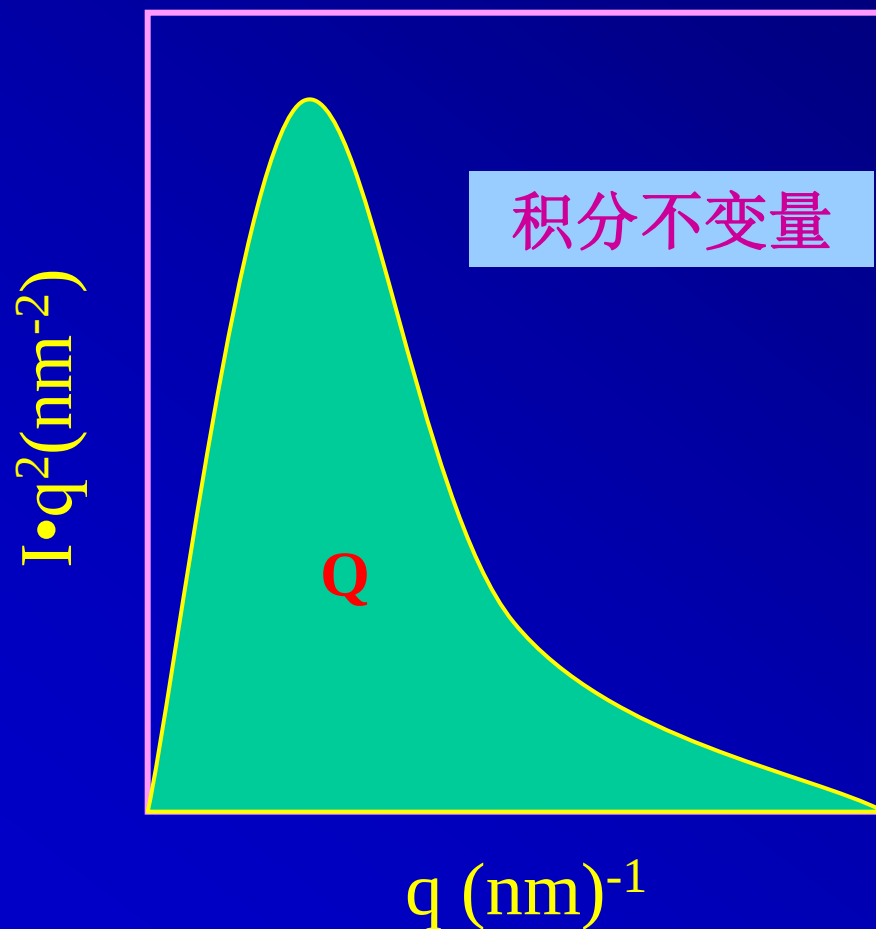
$$Q = 4\pi \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq$$

s 在各个角度均匀分布,
亦即在球面上分布

球面元面积为 $4\pi s^2$, 厚度为 ds , 体积为 $4\pi s^2 ds$



$$Q = 4\pi \int_0^{\infty} s^2 I(s) ds = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq$$

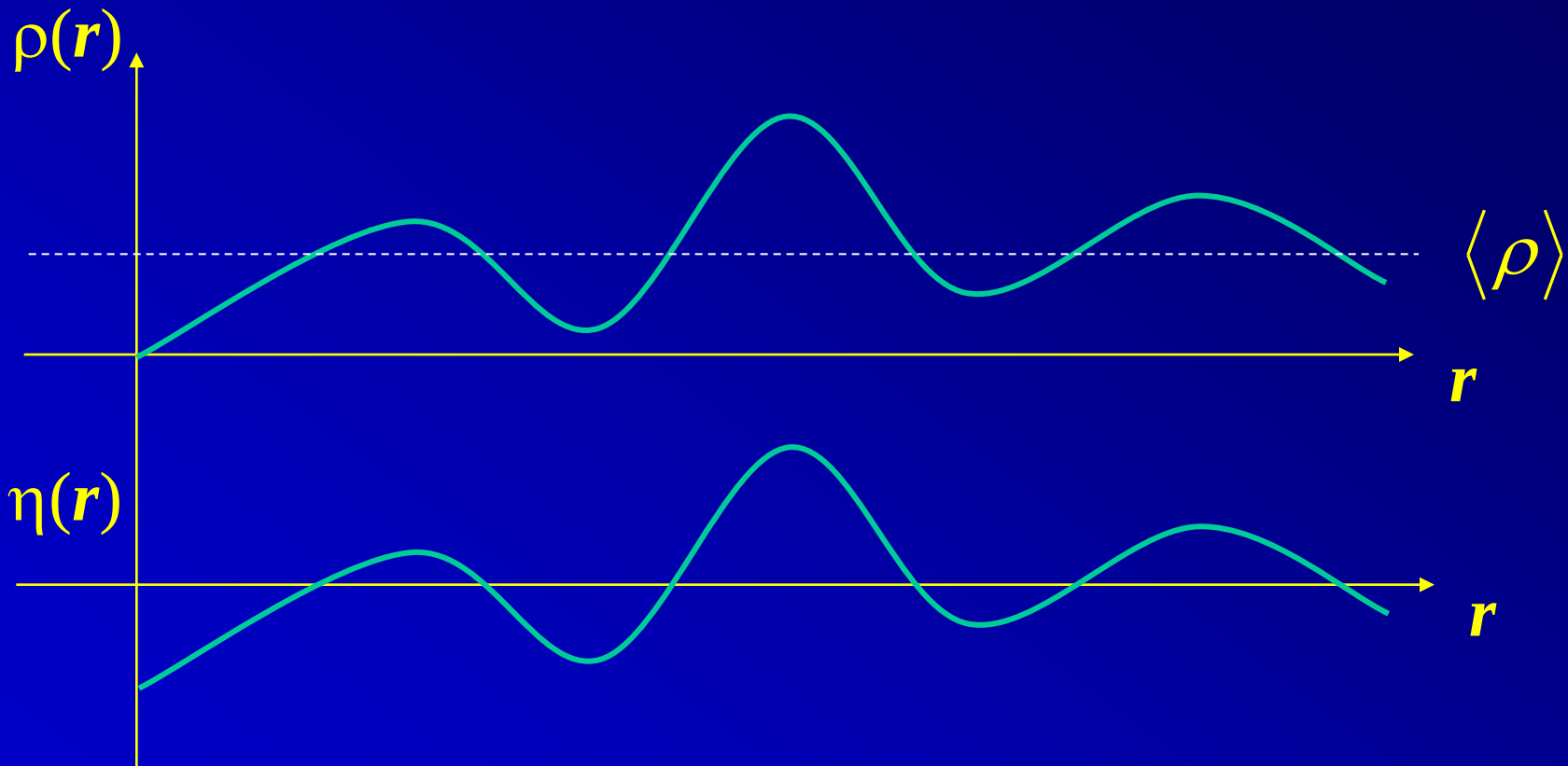


不变量的一般性质 (1)

$$Q = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) dq = V \langle \rho^2 \rangle$$

即不变量等于照射体积乘以均方电子密度，
与具体几何形状无关

$$Q = V \langle \rho^2 \rangle$$



由平均值 $\langle \rho \rangle$ 可得到一个偏差分布 $\eta(r)$

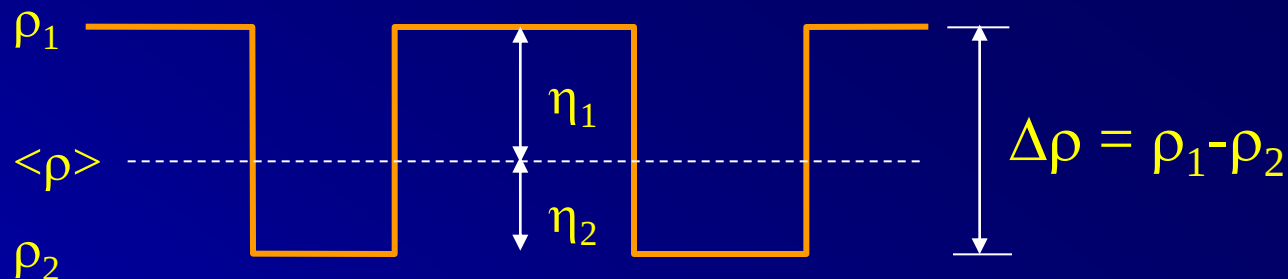
$$\eta(r) = \rho(r) - \langle \rho \rangle$$

散射光的反差取决于电子密度的绝对值，而只取决于电子密度的相对差

$$I(\mathbf{q}) = \int \Gamma_{\rho}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int \Gamma_{\eta}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$Q = V \langle \rho^2 \rangle = V \langle \eta^2 \rangle$$

两相体系

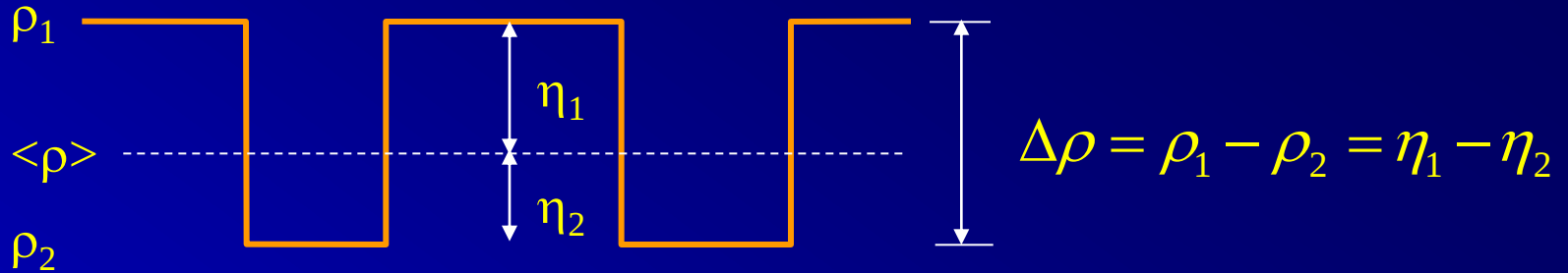


设两相都是均匀体系，电子密度为 ρ_1 与 ρ_2 ，
体积分数分为 ϕ_1 和 ϕ_2

体系电子密度平均值 $\langle \rho \rangle = \phi_1 \rho_1 + \phi_2 \rho_2$

$$\eta_1 = \rho_1 - \langle \rho \rangle = \rho_1 - \rho_1 \phi_1 - \rho_2 \phi_2 = \rho_1 \phi_2 - \rho_2 \phi_2 = \Delta \rho \phi_2$$

$$\eta_2 = \rho_2 - \langle \rho \rangle = \rho_2 - \rho_1 \phi_1 - \rho_2 \phi_2 = \rho_2 \phi_1 - \rho_1 \phi_1 = -\Delta \rho \phi_1$$



$$\langle \rho \rangle = \rho_1 \phi_1 + \rho_2 \phi_2$$

$$\eta_1 = \rho_1 - \langle \rho \rangle = \Delta \rho \phi_2$$

$$Q = V \langle \rho^2 \rangle = V \langle \eta^2 \rangle$$

$$\eta_2 = \rho_2 - \langle \rho \rangle = -\Delta \rho \phi_1$$

$$Q = V \langle \eta^2 \rangle = V (\eta_1^2 \phi_1 + \eta_2^2 \phi_2) = V (\Delta \rho)^2 \phi_1 \phi_2$$

不变量的一般性质（2）

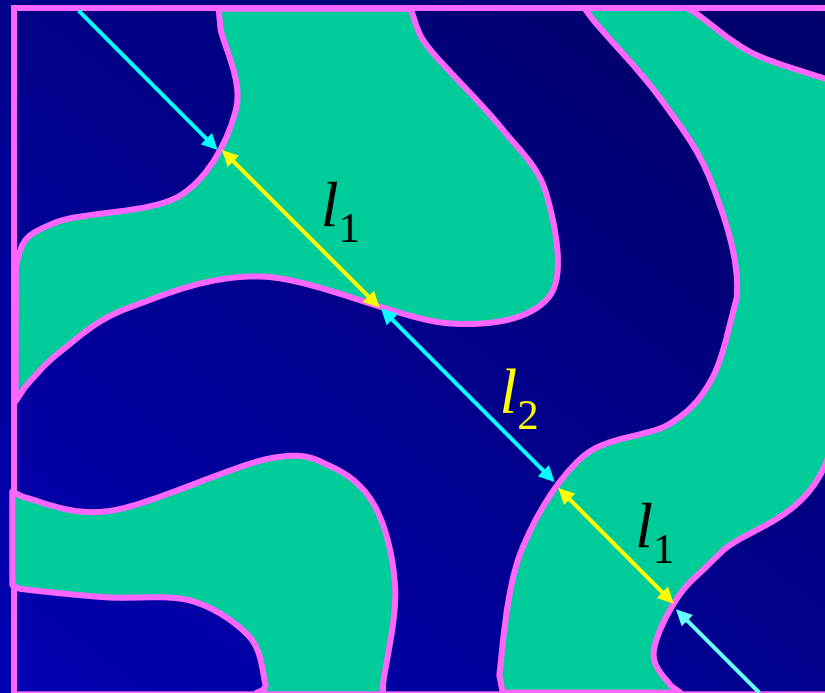
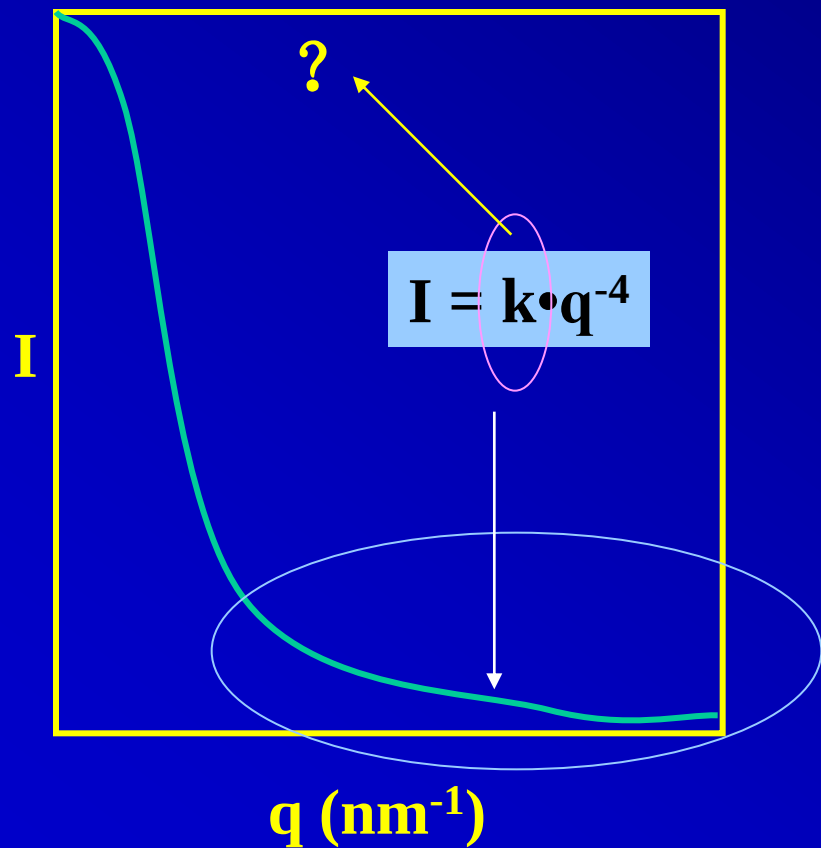
在两相体系中（例如结晶聚合物中的晶相与无定形相），不变量与电子密度和体积分数的关系为

$$Q = V \langle \eta^2 \rangle = V (\Delta \rho)^2 \phi_1 \phi_2$$

$Q = V(\Delta\rho)^2 \phi_1\phi_2$ 的应用

- ❖ 在共混体系中，如果两相的化学成分已知，则 $\Delta\rho$ 已知，由 Q 可决定两相的相对量。此法可用于测定结晶度。
- ❖ 如果相对量已知，可由 Q 计算 $\Delta\rho$ 。
- ❖ 若成分与相对量均已知，由 $\Delta\rho_{\text{测}}$ 与 $\Delta\rho_{\text{理}}$ 相比，即可了解相容性。

6.4 不规则两相体系



Porod's Law: 在大角处，强度随 q 的4次方衰减

两相体系中衰减常数k为

$$k = \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 \cdot I(q) = 2\pi \cdot S(\Delta\rho)^2$$

即
$$I(q) \rightarrow 2\pi \cdot S(\Delta\rho)^2 \frac{1}{q^4}$$

k依赖于内表面总面积与电子密度差的平方

$$I(q) \rightarrow 2\pi \cdot S(\Delta\rho)^2 \frac{1}{q^4}$$

欲使用上式，I(q)必须用绝对单位

欲使用相对单位，引入不变量 $Q = V(\Delta\rho)^2 \phi_1\phi_2$

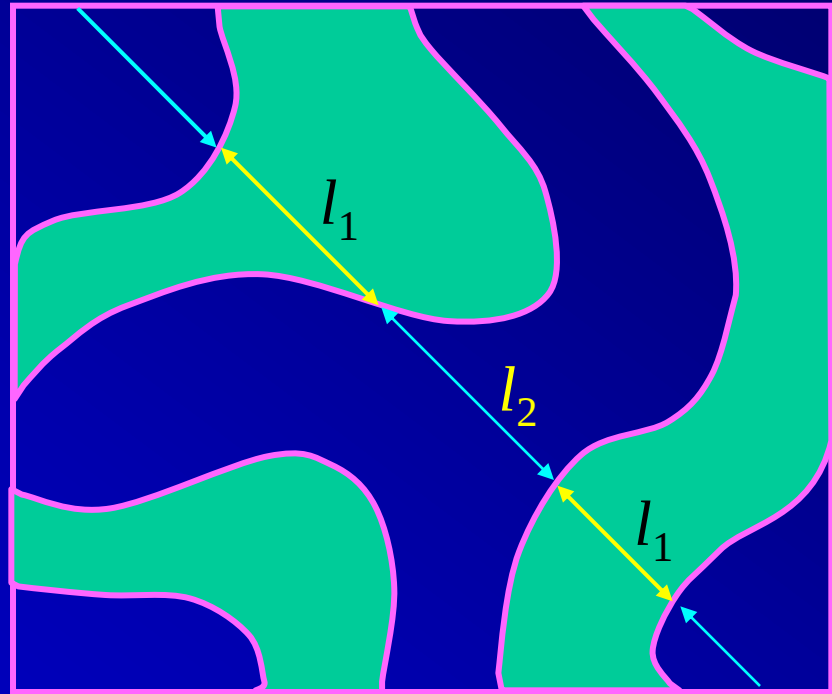
$$\frac{I(q)}{Q} \rightarrow \frac{2\pi}{\phi_1\phi_2} \frac{S}{V} \frac{1}{q^4}$$

$$\frac{I(q)}{Q} \rightarrow \frac{2\pi}{\phi_1\phi_2} \frac{S}{V} \frac{1}{q^4}$$

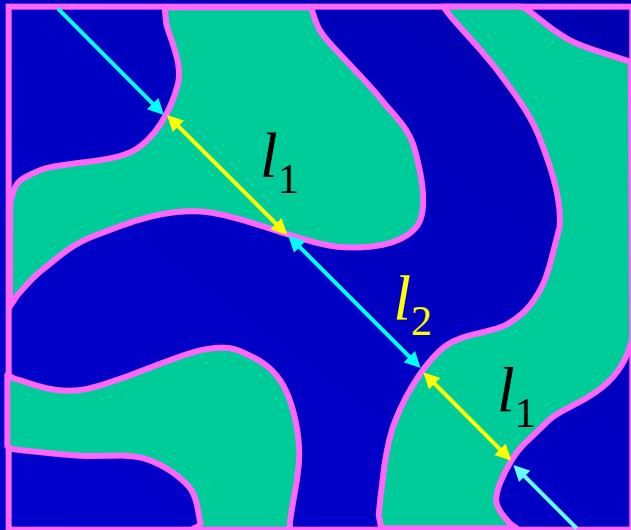
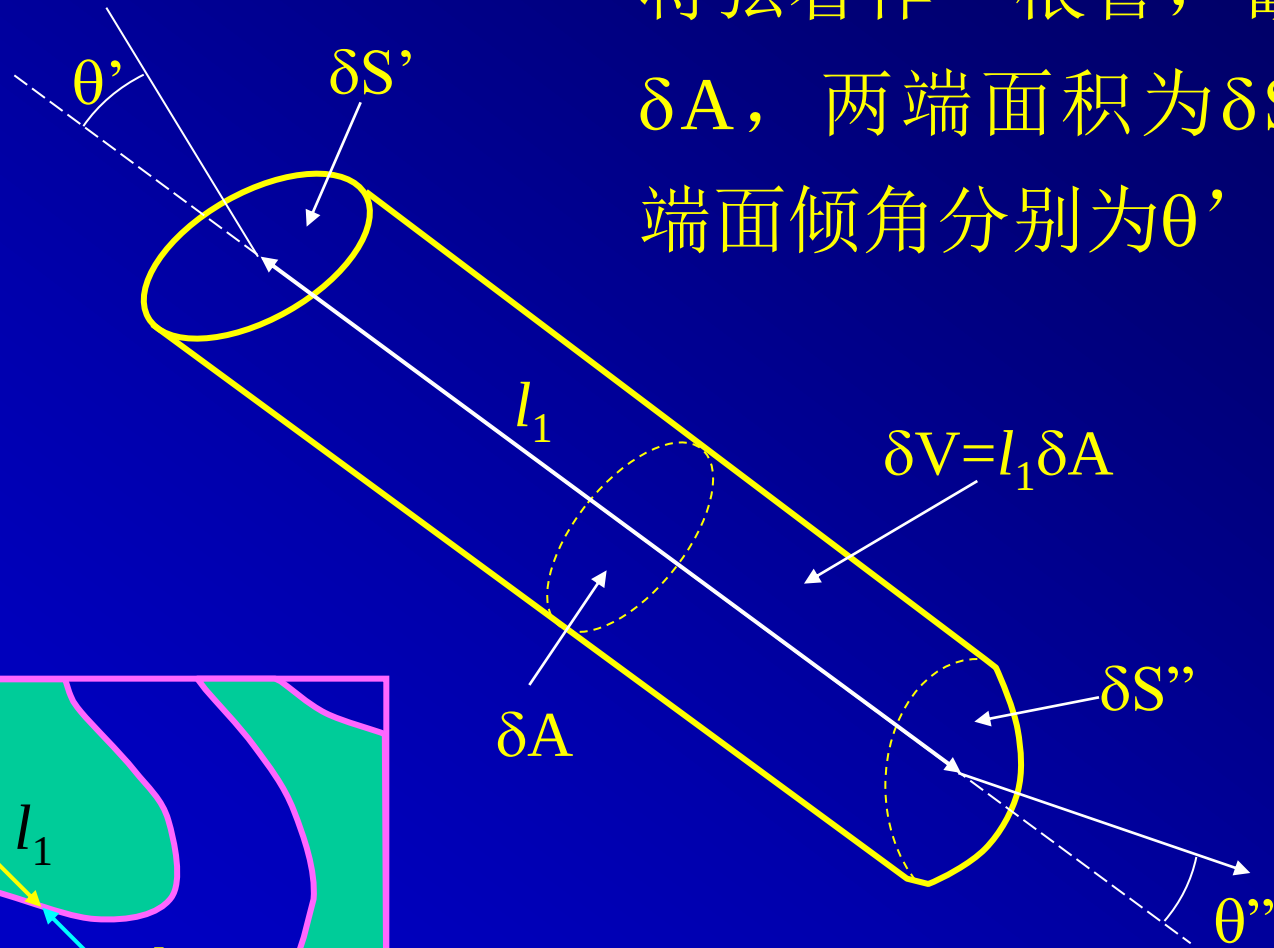
S/V 为比表面积

$$\langle l_1 \rangle = 4 \frac{V}{S} \phi_1$$

$$\langle l_2 \rangle = 4 \frac{V}{S} \phi_2$$



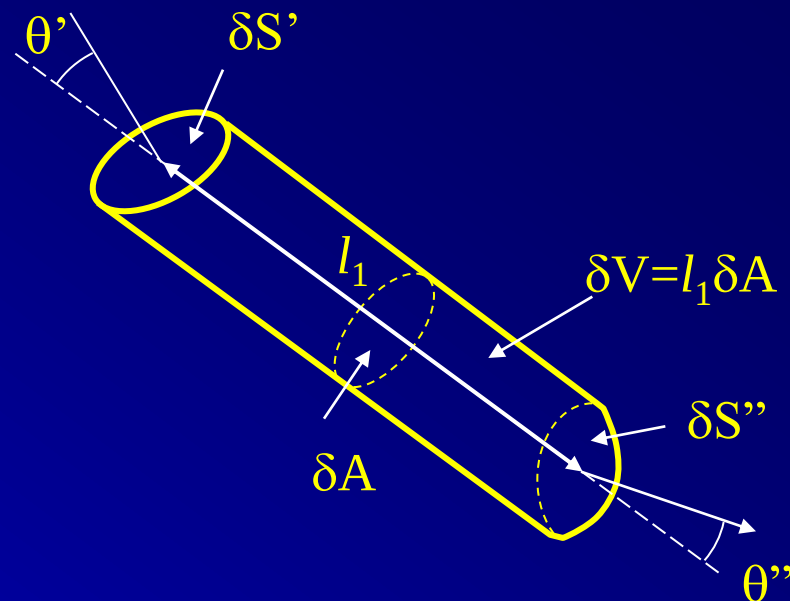
将弦看作一根管，截面积为
 δA ，两端面积为 $\delta S'$ 和 $\delta S''$ ，
 端面倾角分别为 θ' 和 θ''



$$\delta S' = \delta A / \cos \theta'$$

$$\delta S'' = \delta A / \cos \theta''$$

管段体积为 $\delta V = l_1 \delta A$



由上三式得到 $\delta V = \frac{1}{2} l_1 (\delta S' \cos \theta' + \delta S'' \cos \theta'')$

体系中管段的总体积为

$$\sum \delta V = \frac{1}{2} \langle l_1 \rangle (\langle \cos \theta' \rangle \sum \delta S' + \langle \cos \theta'' \rangle \sum \delta S'')$$

$$\sum \delta V = \frac{1}{2} \langle l_1 \rangle (\langle \cos \theta' \rangle \sum \delta S' + \langle \cos \theta'' \rangle \sum \delta S'')$$

管段总体积实为第一相的体积: $\sum \delta V = V \phi_1$

总端面面积则为总界面面积 $\sum (\delta S' + \delta S'') = S$

$\cos \theta$ 的平均值为 $1/2$

$$V \phi_1 = \frac{1}{2} \langle l_1 \rangle \left(\frac{1}{2} \sum \delta S' + \frac{1}{2} \sum \delta S'' \right) = \frac{1}{4} \langle l_1 \rangle S$$

$$\langle l_1 \rangle = 4 \frac{V}{S} \phi_1$$

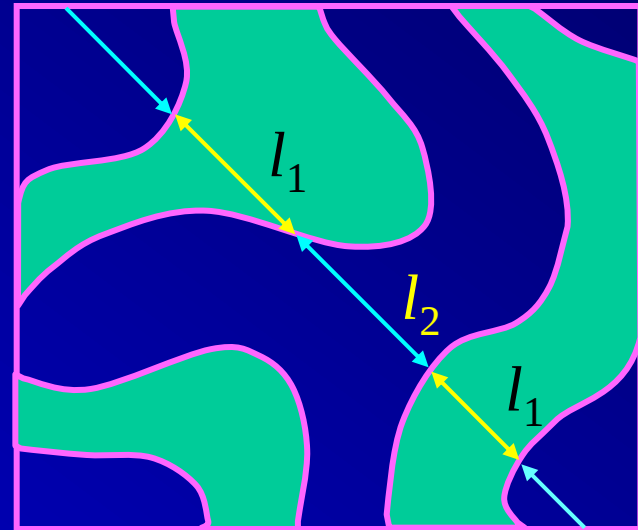
$$\langle l_2 \rangle = 4 \frac{V}{S} \phi_2$$

$$\langle l_1 \rangle = 4 \frac{V}{S} \phi_1 \quad , \quad \langle l_2 \rangle = 4 \frac{V}{S} \phi_2$$

$$\phi_1 = \frac{S}{V} \frac{\langle l_1 \rangle}{4}$$

$$\phi_2 = \frac{S}{V} \frac{\langle l_2 \rangle}{4}$$

$$\frac{S}{V} = \frac{4}{(\langle l_1 \rangle + \langle l_2 \rangle)}$$



由弦长即得到两相的体积分数

$$\langle l_1 \rangle = 4 \frac{V}{S} \phi_1 \quad , \quad \langle l_2 \rangle = 4 \frac{V}{S} \phi_2$$

定义平均弦长 l_p

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{\langle l_1 \rangle} + \frac{1}{\langle l_2 \rangle}$$

是又一个表征体系分散程度的参数

$$\frac{1}{l_p} = \frac{S}{4V} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) = \frac{S}{4V} \left(\frac{\phi_1 + \phi_2}{\phi_1 \phi_2} \right) = \frac{S}{4V} \frac{1}{\phi_1 \phi_2}$$

$$l_p = 4 \frac{V}{S} \phi_1 \phi_2$$

称为Porod长度

$$l_P = 4 \frac{V}{S} \phi_1 \phi_2$$

$$\frac{I(q)}{Q} \rightarrow \frac{2\pi}{\phi_1 \phi_2} \frac{S}{V} \frac{1}{q^4} = \frac{8\pi}{4 \frac{V}{S} \phi_1 \phi_2} \frac{1}{q^4} = \frac{8\pi}{l_P} \frac{1}{q^4}$$

$$I(q) \rightarrow \frac{8\pi V \langle \eta^2 \rangle}{l_P} \frac{1}{q^4} = \frac{8\pi Q}{l_P} \frac{1}{q^4}$$

$$l_P = \frac{8\pi Q}{q^4 I(q)}$$

案例：多孔网络研究

Study of the porous network developed during
curing of thermoset blends containing low molar
weight saturated polyester

Polymer 46 (2005) 661–669

不饱和聚酯+苯乙烯+低分子量助剂
研究泡孔结构

体系内的两相为基体相(m)和泡孔相(p)

$$\bar{l}_m = 4 \frac{V}{S} \phi_m, \bar{l}_p = 4 \frac{V}{S} \phi_p$$

比表面积: $\frac{S}{V} = \frac{4\phi_p}{\bar{l}_p} = \frac{4\phi_m}{\bar{l}_m}$

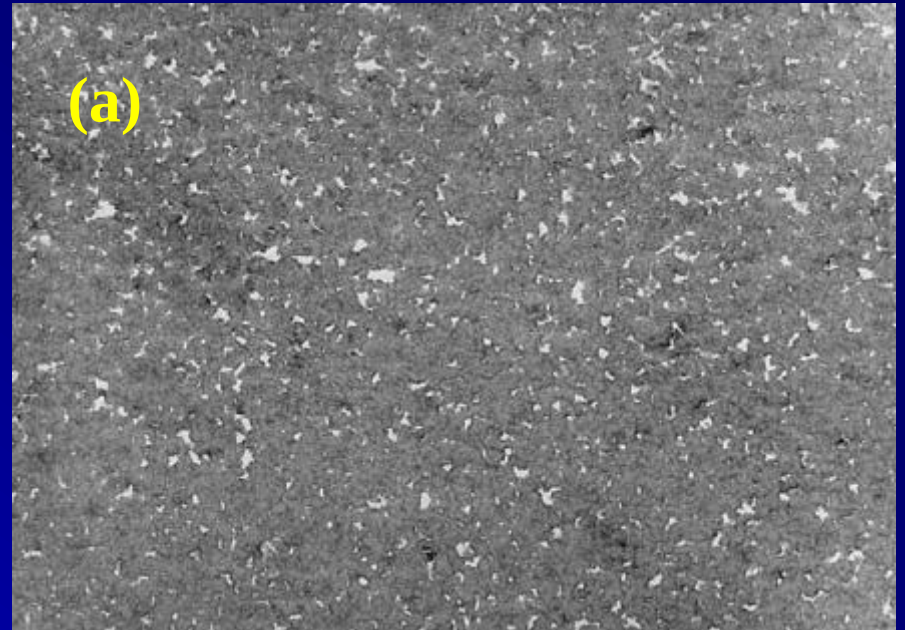
体积分数: $\phi_p = \frac{\bar{l}_p}{\bar{l}_m + \bar{l}_p}$

特征长度: $\frac{1}{\bar{d}} = \frac{1}{\bar{l}_p} + \frac{1}{\bar{l}_m}$

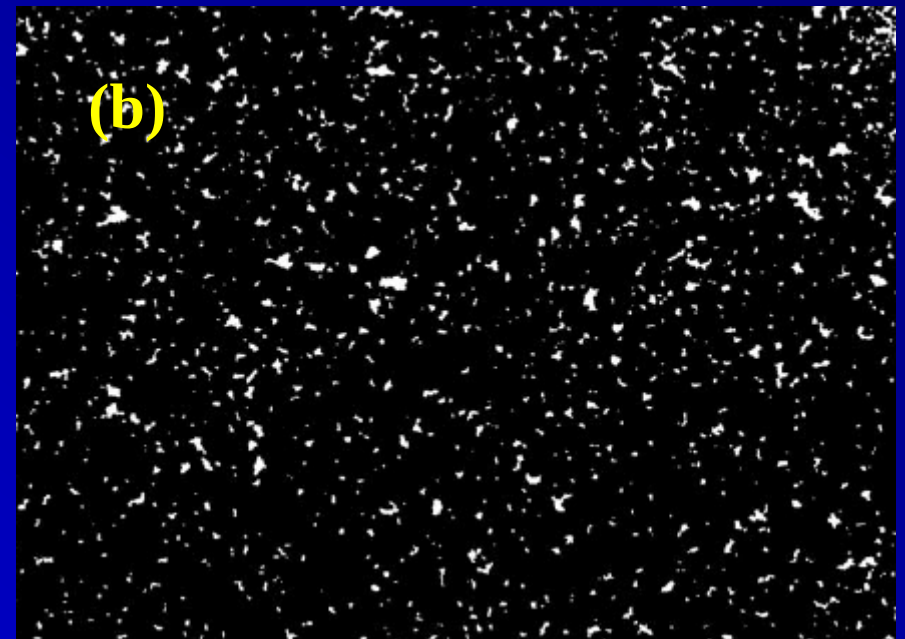
} 表征孔隙率的两个参数

电镜弦长分析

(a) TEM micrograph of a 25% LPA2 sample.



(b) Corresponding digitized image.



Size of the image:
 $8.9\mu\text{m} \times 14.5\mu\text{m}$

	弦长范围	$\overline{l_p}$ (nm)	$\overline{l_m}$ (nm)	$\overline{d}$ (nm)	孔隙率 %
25%LPA1	31-159	14	1450	14	0.9
5%LPA2	31-116	11	1610	11	0.8
15%LPA2	27-285	22	1200	22	2.1
25%LPA2	27-655	47	1000	45	5.2

Porod 定律

$$\frac{I(q)}{Q} \rightarrow \frac{2\pi}{\phi_1\phi_2} \frac{S}{V} \frac{1}{q^4}$$



$$\frac{\phi_p\phi_m}{S/V} = \frac{2\pi \cdot Q^*}{\lim(q^4 I)_{q \rightarrow q_{\max}}}$$

$$l_p = 4 \frac{V}{S} \phi_1 \phi_2 \quad \longrightarrow \quad l_P = \frac{8\pi \cdot Q^*}{\lim(q^4 I)_{q \rightarrow q_{\max}}}$$

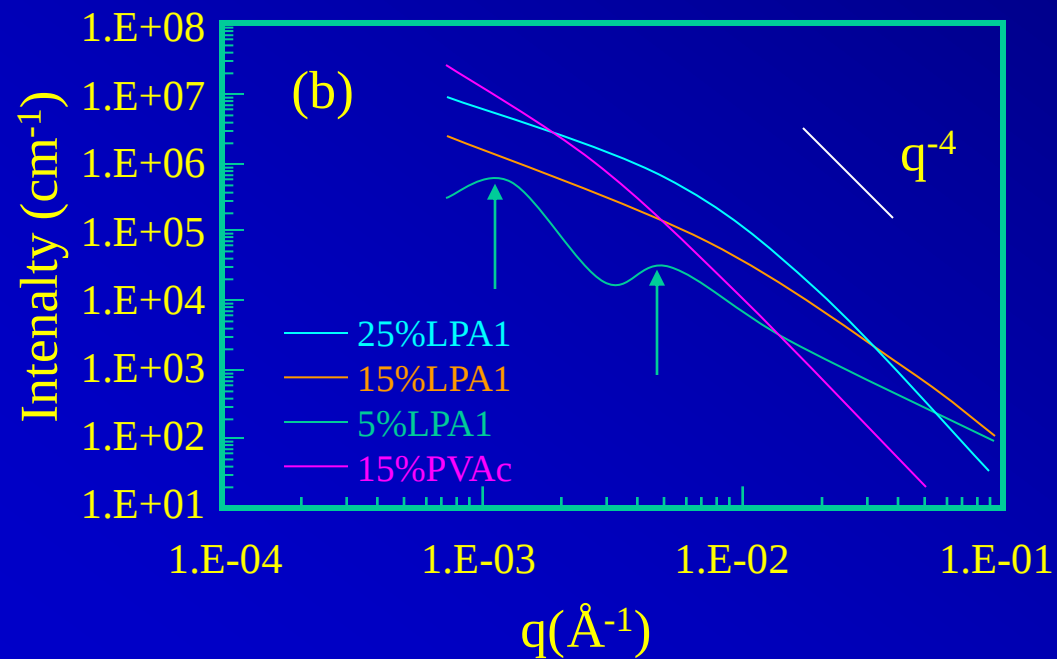
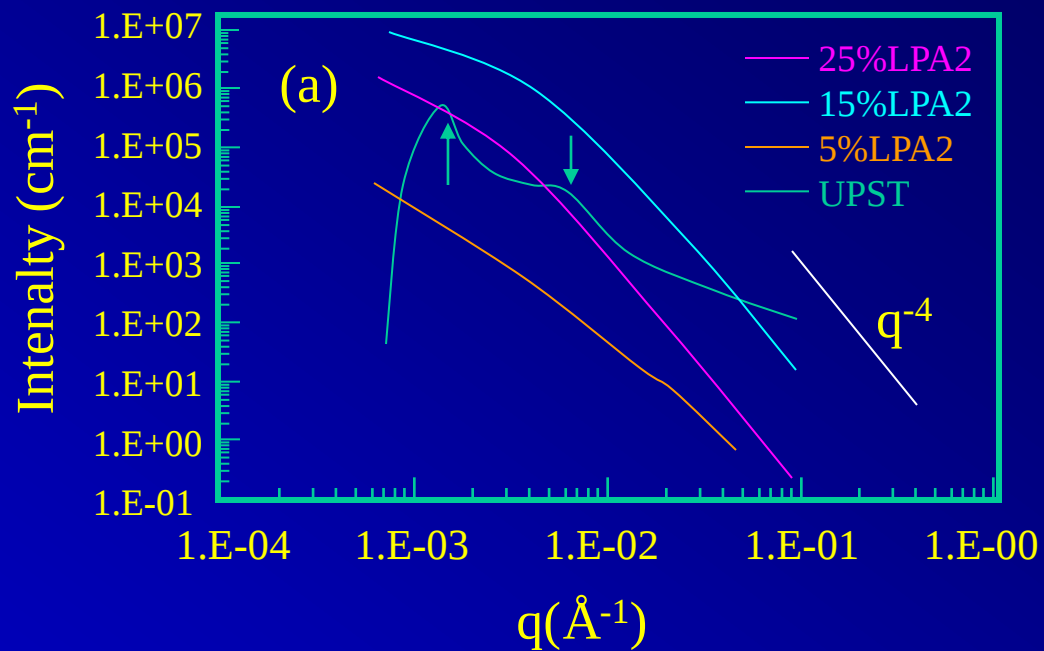
$$Q = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq$$

$$q_{\min} = 7 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$$

$$q_{\max} = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$$

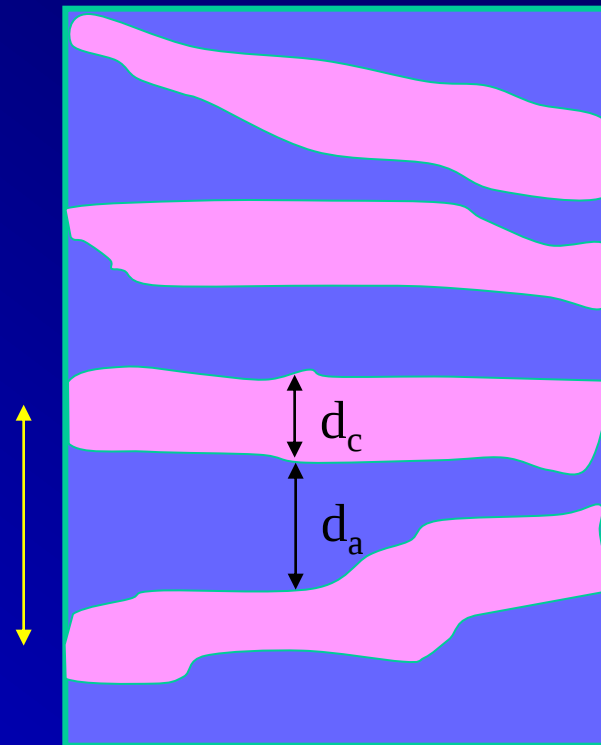
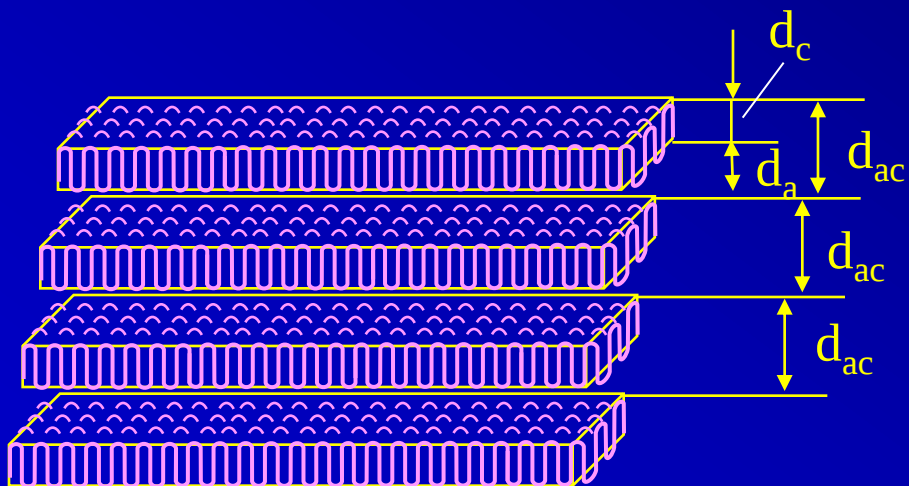
$$Q^* \approx \frac{1}{2\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} q^2 I(q) dq$$

用实际测定的有限区间代替无穷积分



	Porod区斜率	Porod区极限 (nm ⁻¹)	Porod弦长 (nm)
25%LPA1	-4.0	8.2×10^{-2}	15(14)
5%LPA2	-3.3	2×10^{-1}	-
15%LPA2	-3.9	9×10^{-2}	24(22)
25%LPA2	-3.8	4×10^{-2}	47(45)

6.5 周期体系



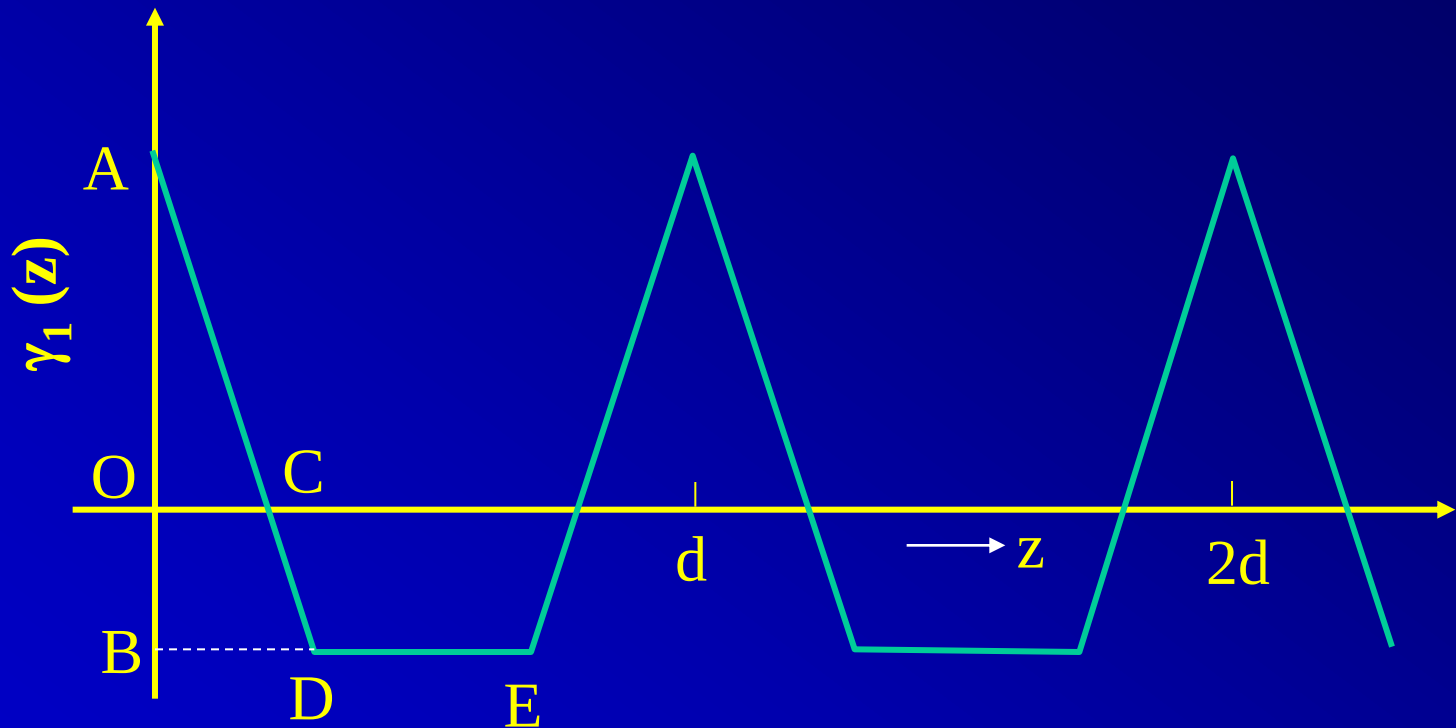
利用Fourier逆变换构造一维相关函数

$$\gamma(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(q) q^2 e^{iqz} dq = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(qz) dq$$

采用相对强度时一般使用归一化的相关函数 $\gamma(z)$

$$\gamma_1(z) = \frac{\int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(qz) dq}{\int_0^{\infty} I(q) q^2 dq} = \frac{\int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(qz) dq}{Q}$$

理想周期体系的相关函数如下：称为自相关三角形



$$\overline{OA} = \gamma(0) = 1$$

$$\overline{BO} = \gamma(d_a) = \Phi_a / \Phi_b$$

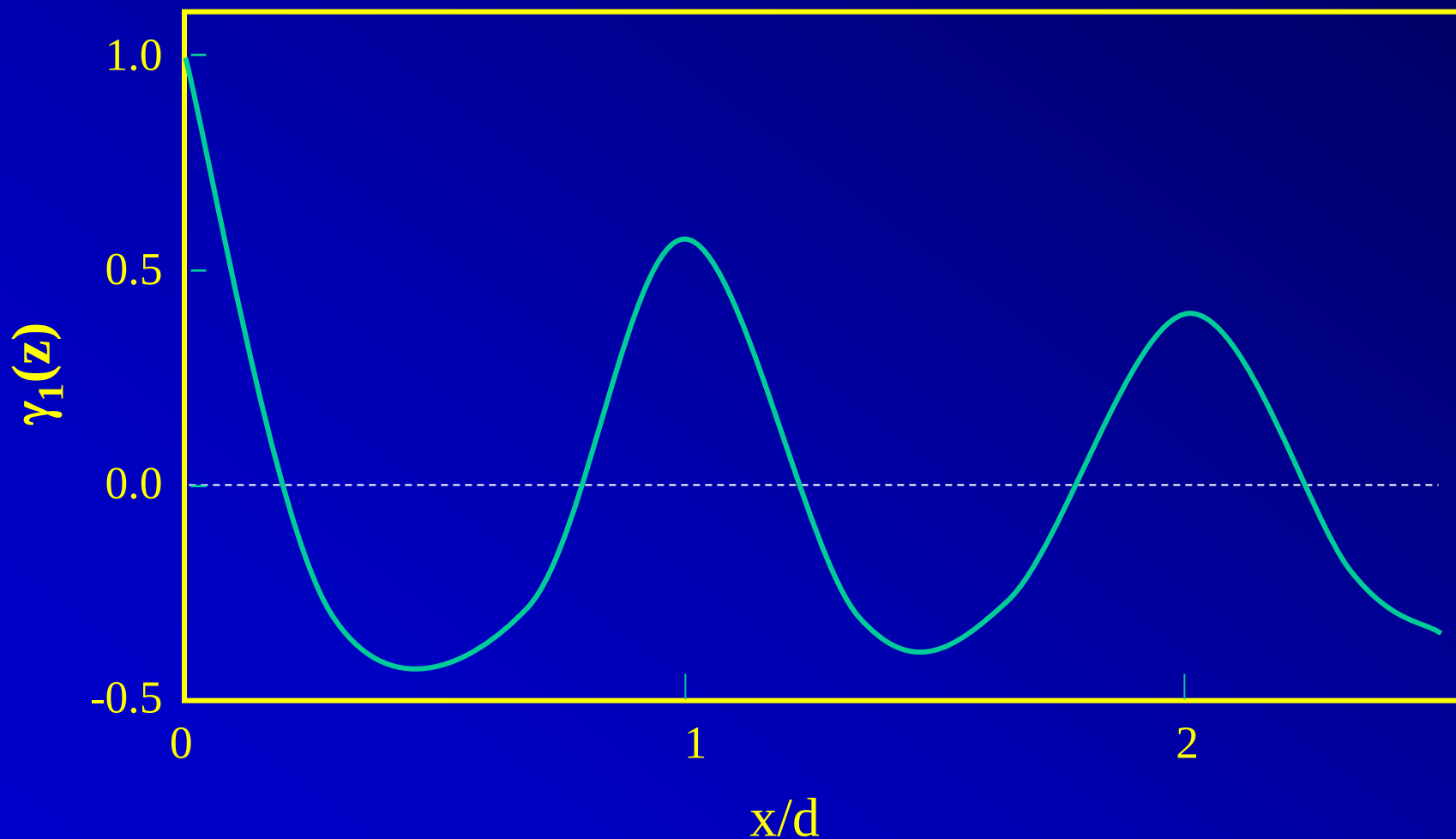
$$\overline{OC} = \Phi_a \Phi_b d$$

$$\overline{BD} = d_a = \Phi_a d$$

$$\overline{BA} = 1 / \Phi_b$$

$$\overline{AD} \text{ 的斜率} = -1 / \Phi_a \Phi_b d$$

由于各种非理想因素，实际得到的相关函数如下



$$\overline{OA} = \gamma(0) = 1$$

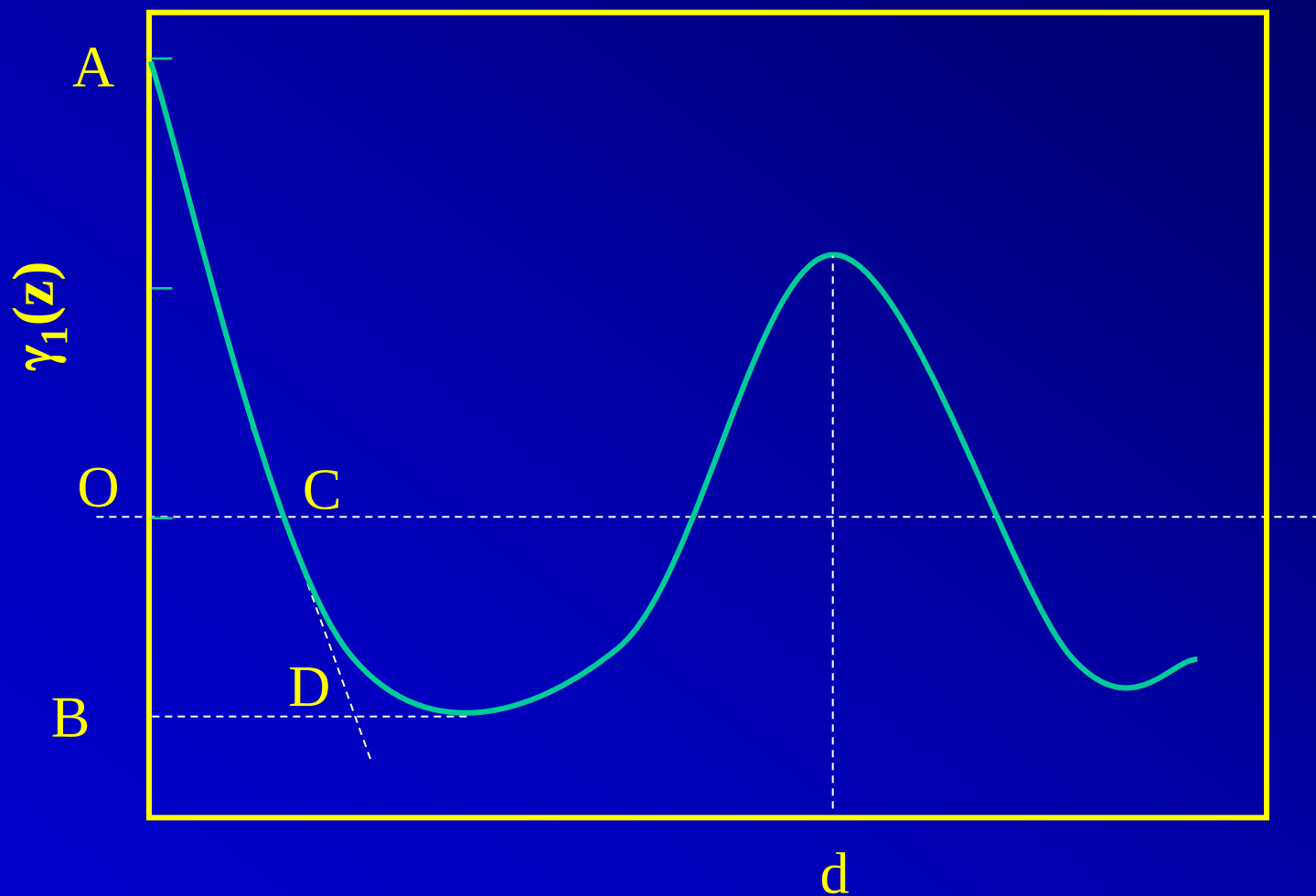
$$\overline{BO} = \gamma(d_a) = \Phi_a / \Phi_b$$

$$\overline{OC} = \Phi_a \Phi_b d$$

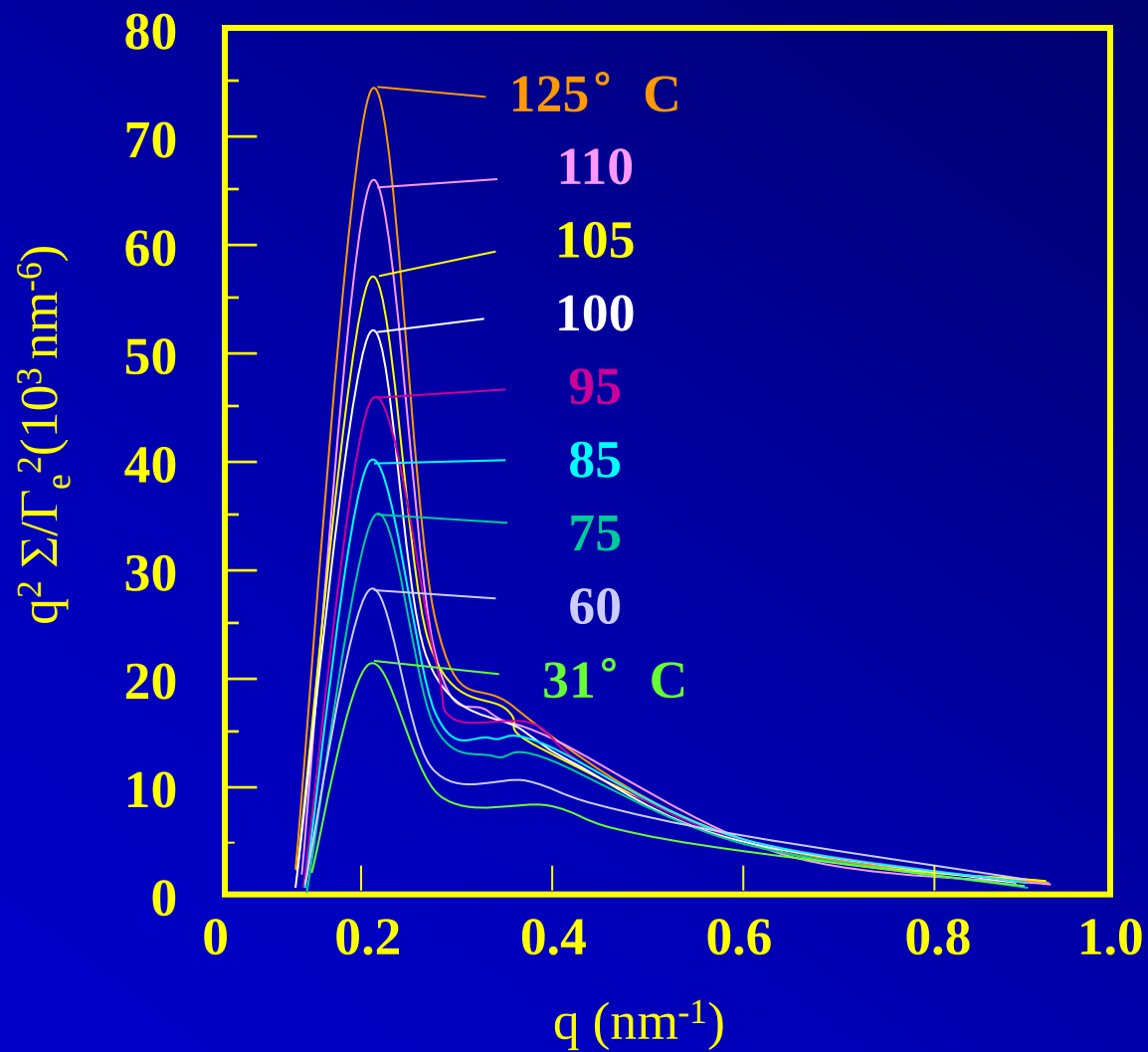
$$\overline{BD} = d_a = \Phi_a d$$

$$\overline{BA} = 1 / \Phi_b$$

$$\overline{AD} \text{ 的斜率} = -1 / \Phi_a \Phi_b d$$



PE在125°C完成主结晶后冷却



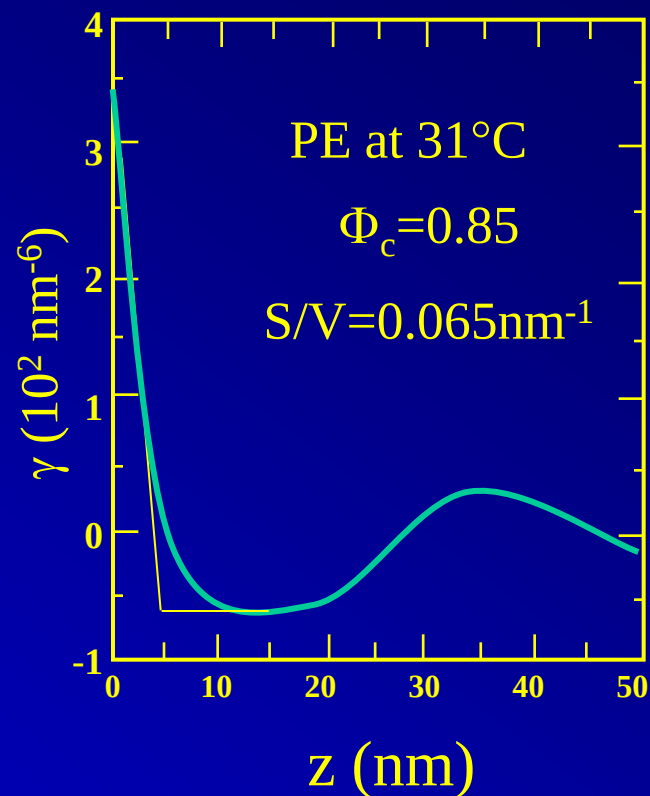
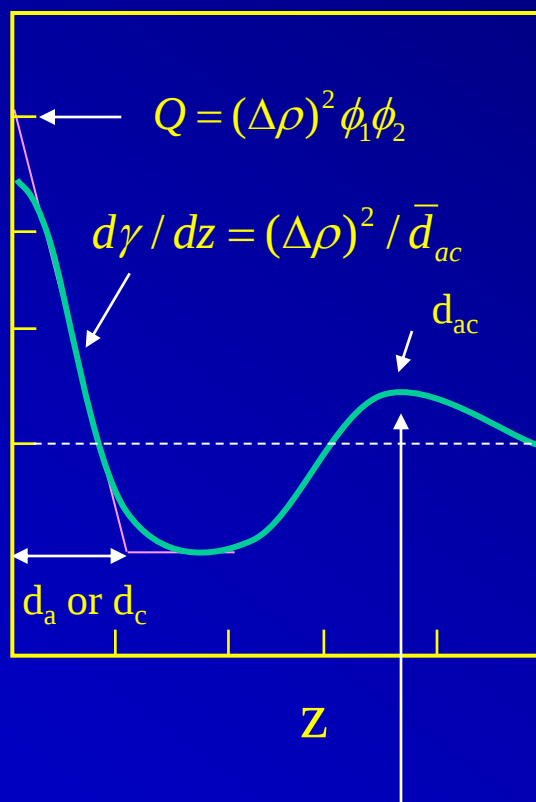
利用相关函数计算体积分数

$$\gamma(z) = \int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(qz) dq$$

$$\phi_c = \frac{1}{4} \frac{S}{V} \bar{d}_c$$

$$\phi_a = \frac{1}{4} \frac{S}{V} \bar{d}_a$$

$$\frac{S}{V} = \frac{4}{(\bar{d}_a + \bar{d}_c)}$$



inter-layer correlation peak

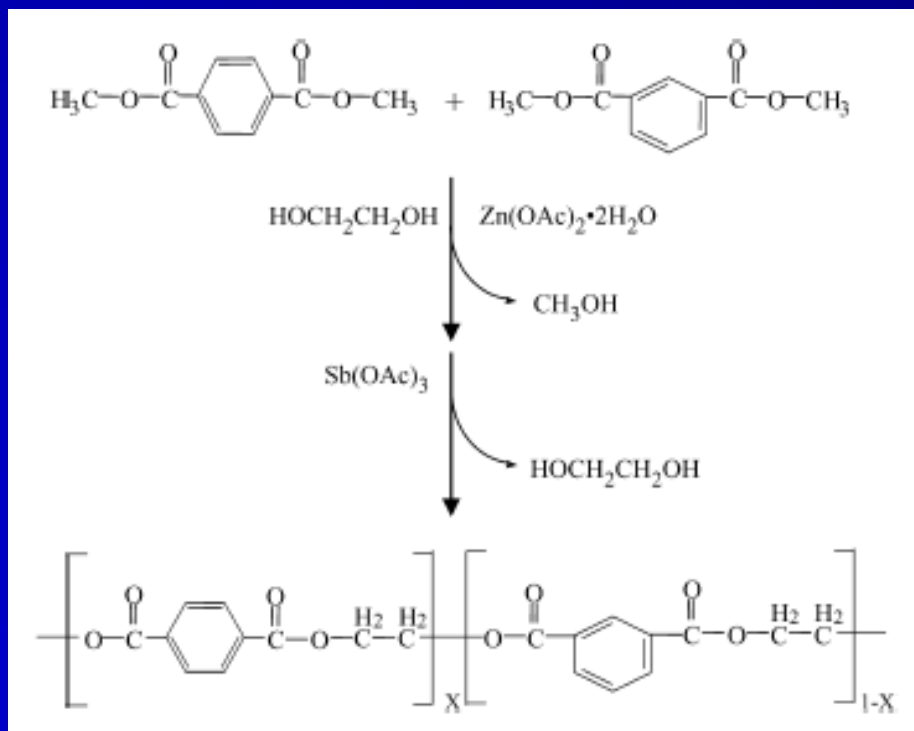
PET共聚物的结晶行为

Time-resolved X-ray scattering and calorimetric studies on the crystallization behaviors of poly(ethylene terephthalate) (PET) and its copolymers containing isophthalate units

Polymer 44 (2003) 2509–2518

研究主题：IPT是否参与结晶？

共聚物的制备路线



PET: $M_w=36000$

$T_m^0=275.4^\circ\text{C}$

5IPT: $M_w=37000$

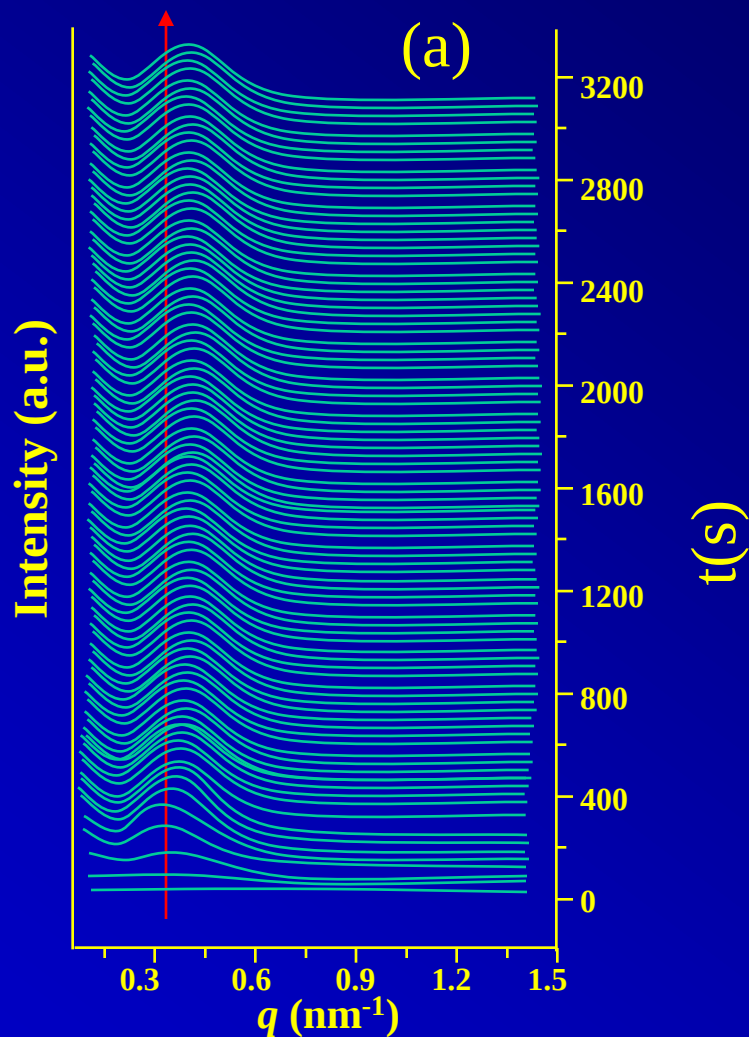
$T_m^0=266.5^\circ\text{C}$

10IPT: $M_w=36000$

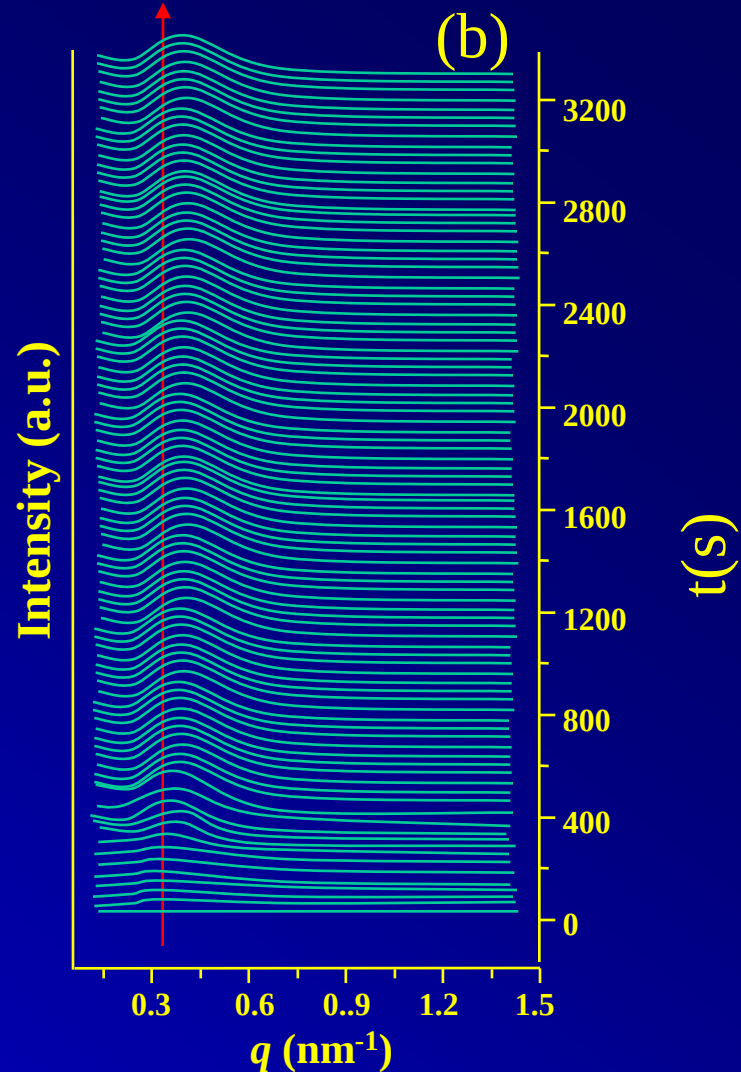
$T_m^0=261.9^\circ\text{C}$

5IPT: IPT4.9mol%, 10IPT: IPT9.8mol%

时间分解的小角X光衍射



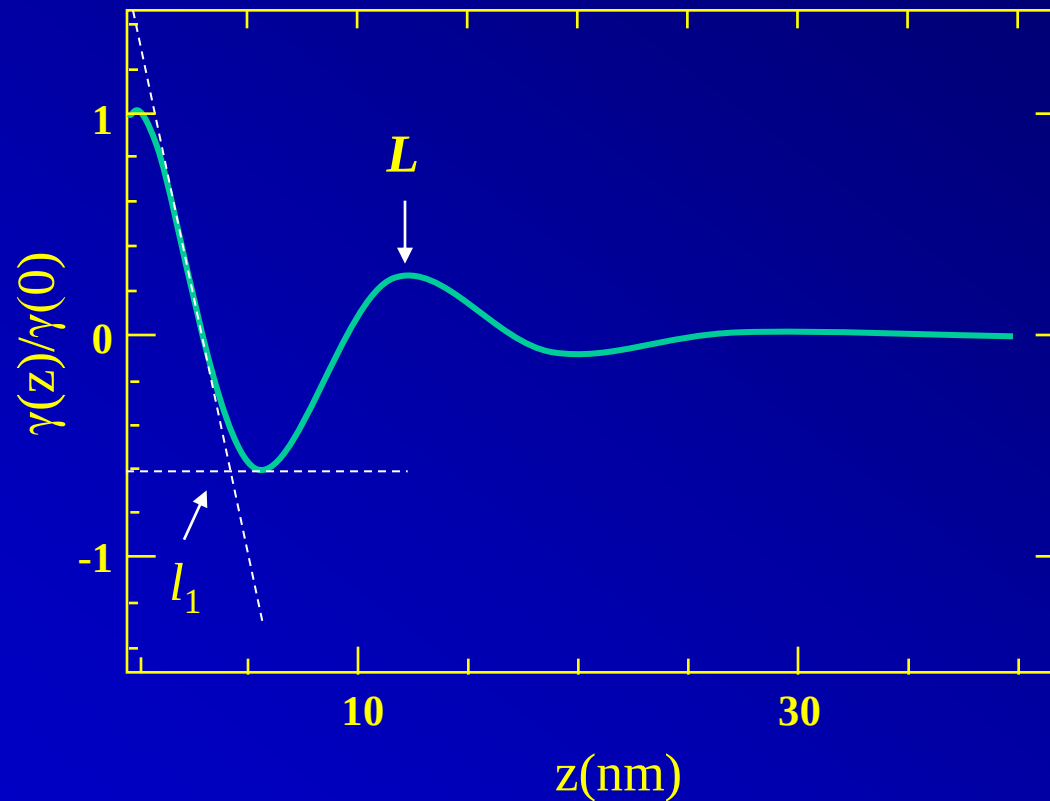
(a) PET isothermal crystallization at 230°C



(b) 5IPT at 216°C

随结晶的进行峰出现、变大，峰位向高 q 值移动，即长周期变小

从强度分布 $I(q)$ 经Fourier逆变换得到一维相关函数 $\gamma(z)/\gamma(0)$ ，从中得到长周期 L 和一个厚度 l_1 ， $l_2 = L - l_1$



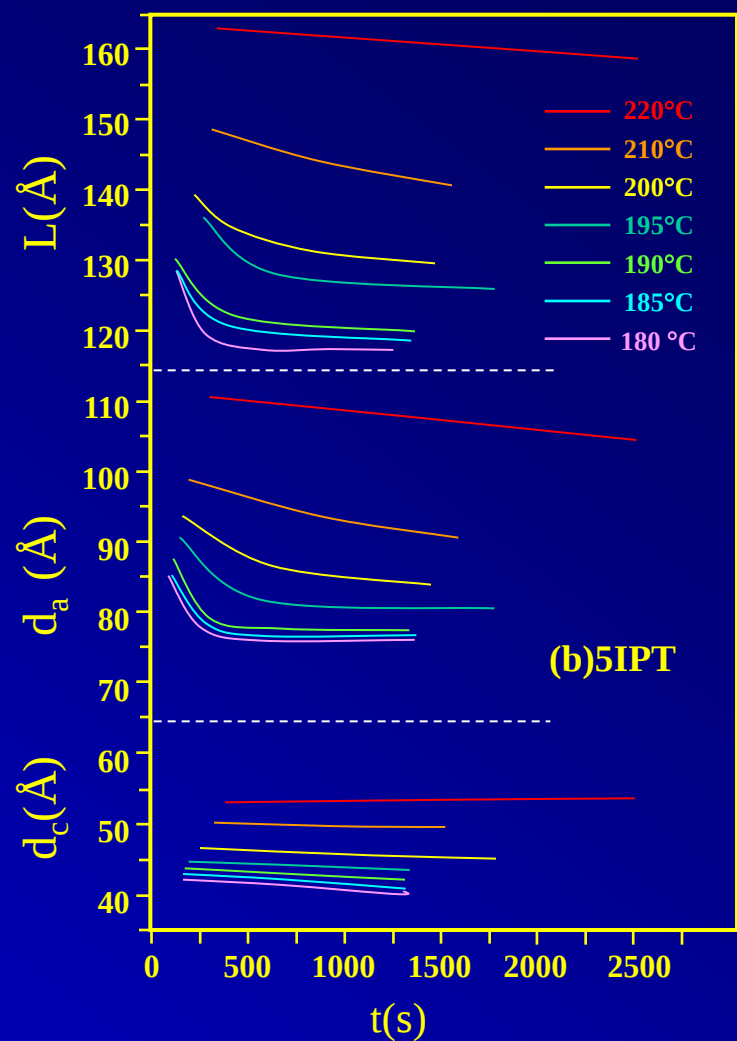
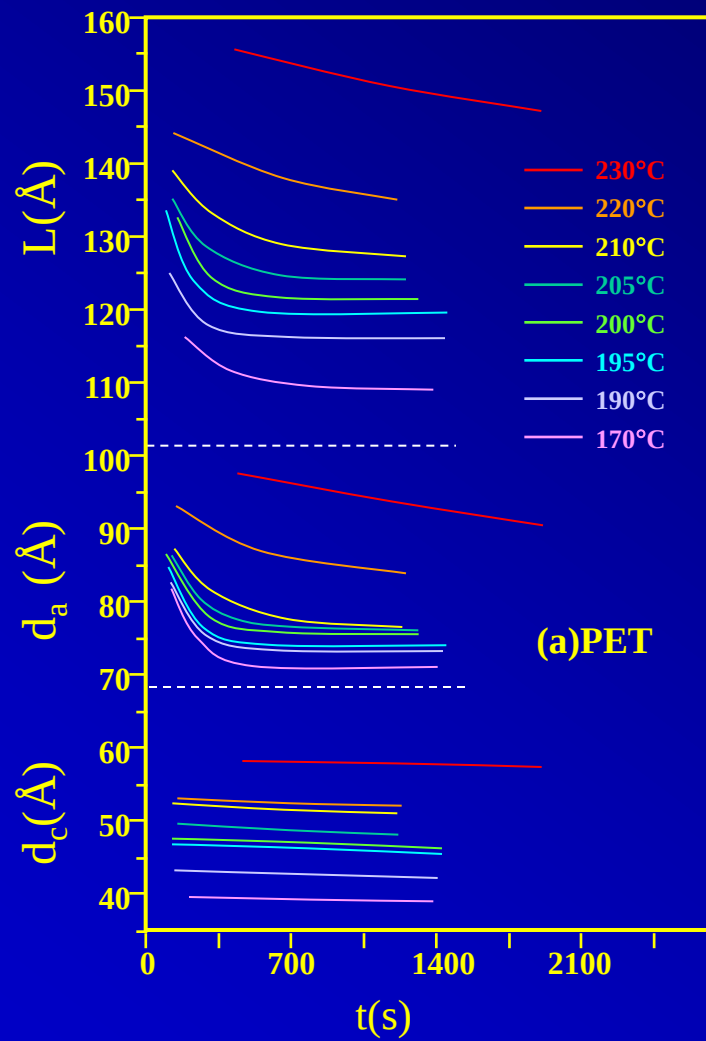
PET crystallized at 210°C

发现

- l_1 总是小于 l_2
- 同样过冷度结晶的PET的 l_1 总是大于共聚物， l_2 总是小于共聚物
- PET的熔点总是高于共聚物，表明晶片厚

推断

l_1 代表晶片厚度 d_c ， l_2 代表无定形区厚度 d_a

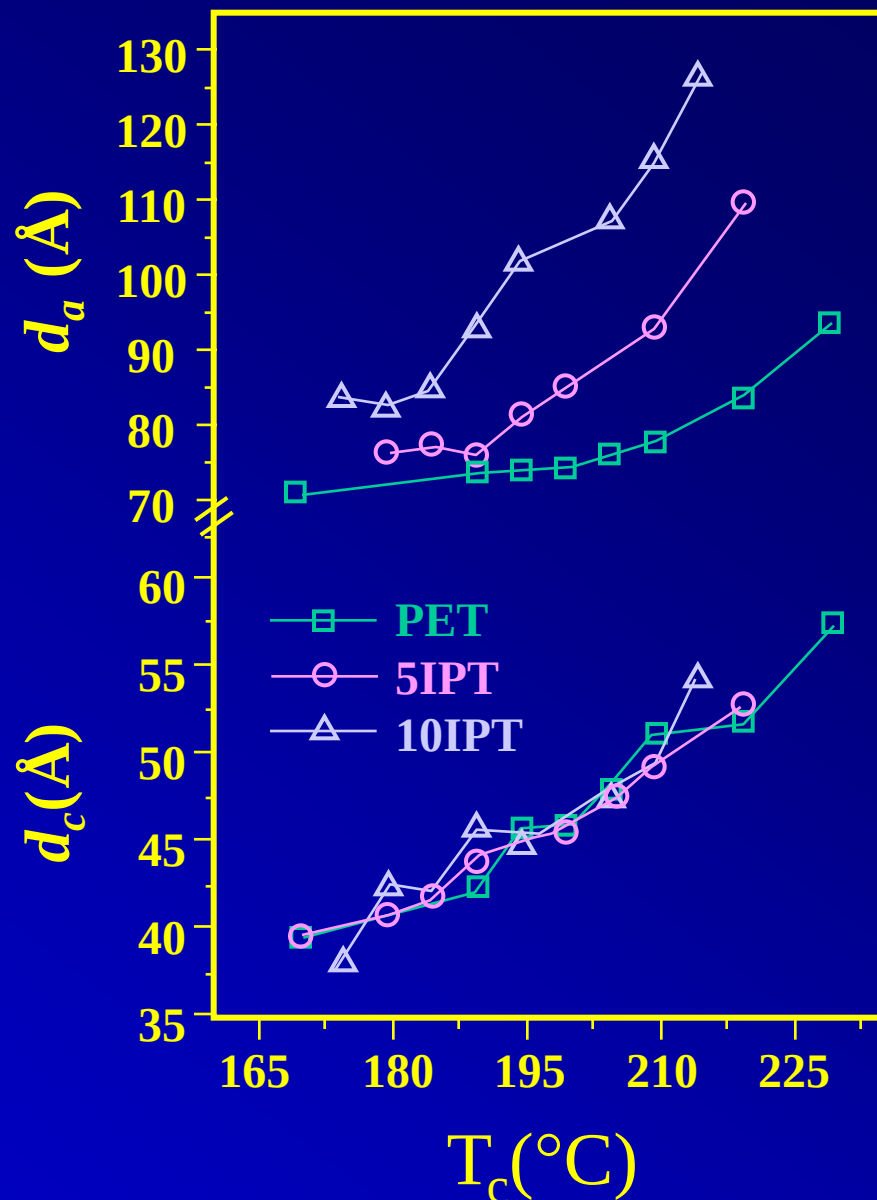


等温结晶过程中， L 、 d_a 随时间下降， d_c 基本不变
 不同结晶温度的 d_c 不同

d_c 尺寸在38-58Å，相当于4-6个ET单元，而共聚物中IPT单元的间隔平均为26-38个ET单元，足以将IPT排除在晶格之外

d_c 基本不受共聚组成的影响，表明IPT不在晶格之中

共聚单元含量越高， d_a 越大，表明IPT处于无定形区



WAXS分析

如果发生共晶

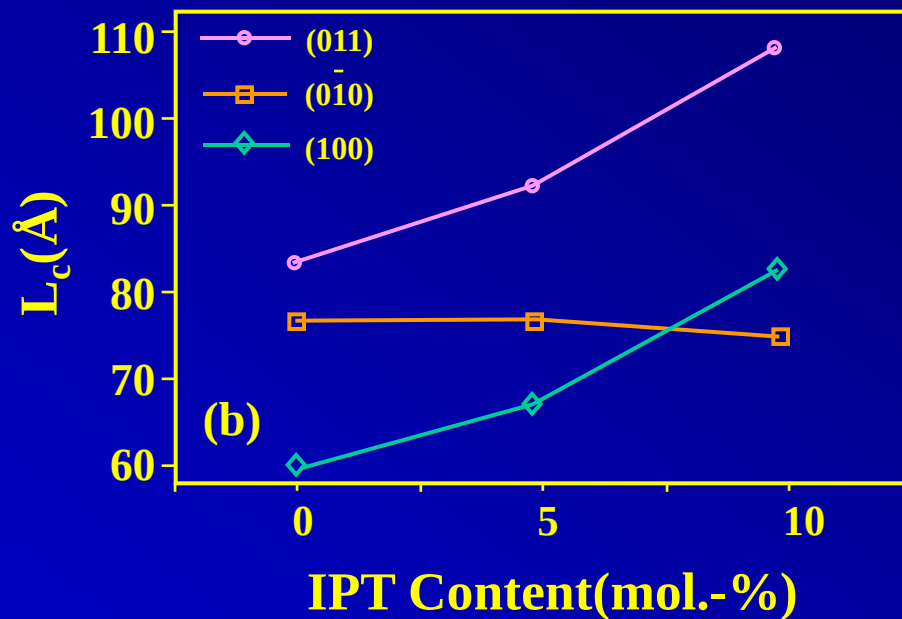
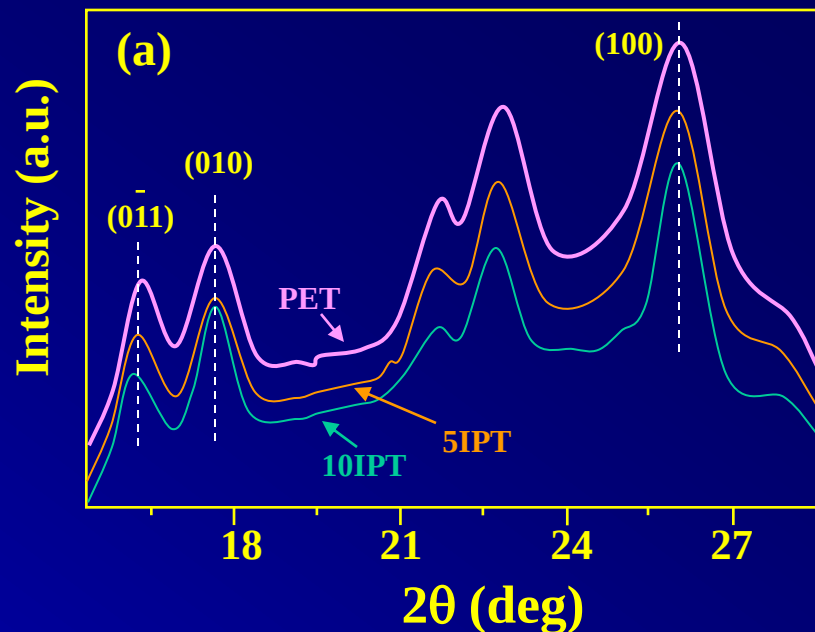
(1)晶格参数应按摩尔分数线性加

$$a = f_{\text{PEI}} a_{\text{PEI}} + f_{\text{PET}} a_{\text{PET}}$$

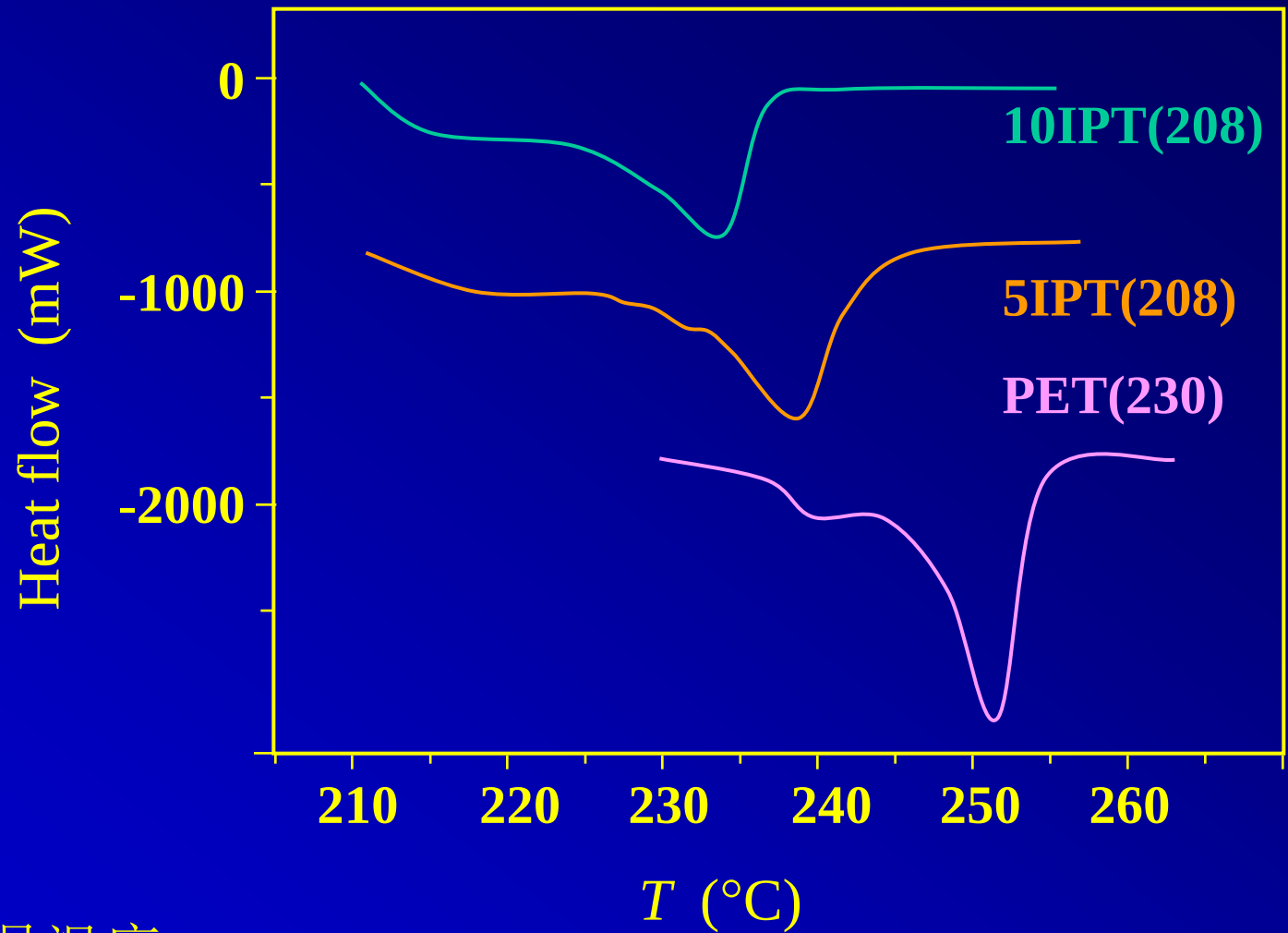
含5mol%IPT的共聚物100衍射
应向低角区移动0.2°

(2)衍射峰应有加宽

实验没有发现



DSC熔点观察



括号中为结晶温度

均可发现两个熔点，低温熔点为二次结晶，高温熔点为主结晶

根据熔融热求得结晶度

(完全结晶均聚物 $\Delta H=117.6\text{J/g}$)

结晶度与积分不变量的关系:

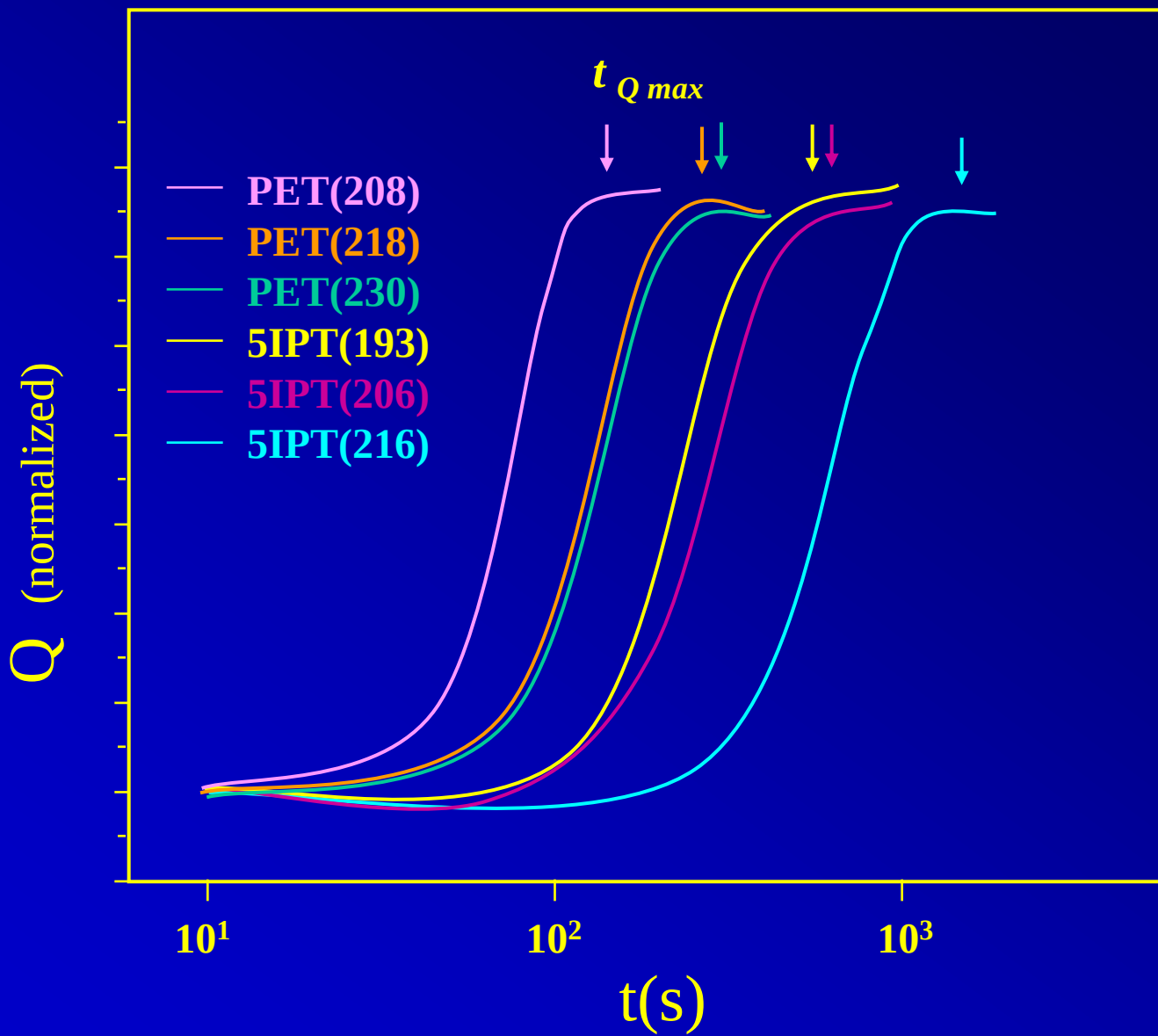
回想

$$Q = x_c(1-x_c)(\rho_c - \rho_a)^2$$

$$Q = V(\Delta\rho)^2 \phi_1\phi_2$$

$\gamma(z)$ - z 曲线的最初下降斜率外推至 $z=0$, 即求得 Q

可由 Q 和结晶度得到电子密度差($\rho_c - \rho_a$)

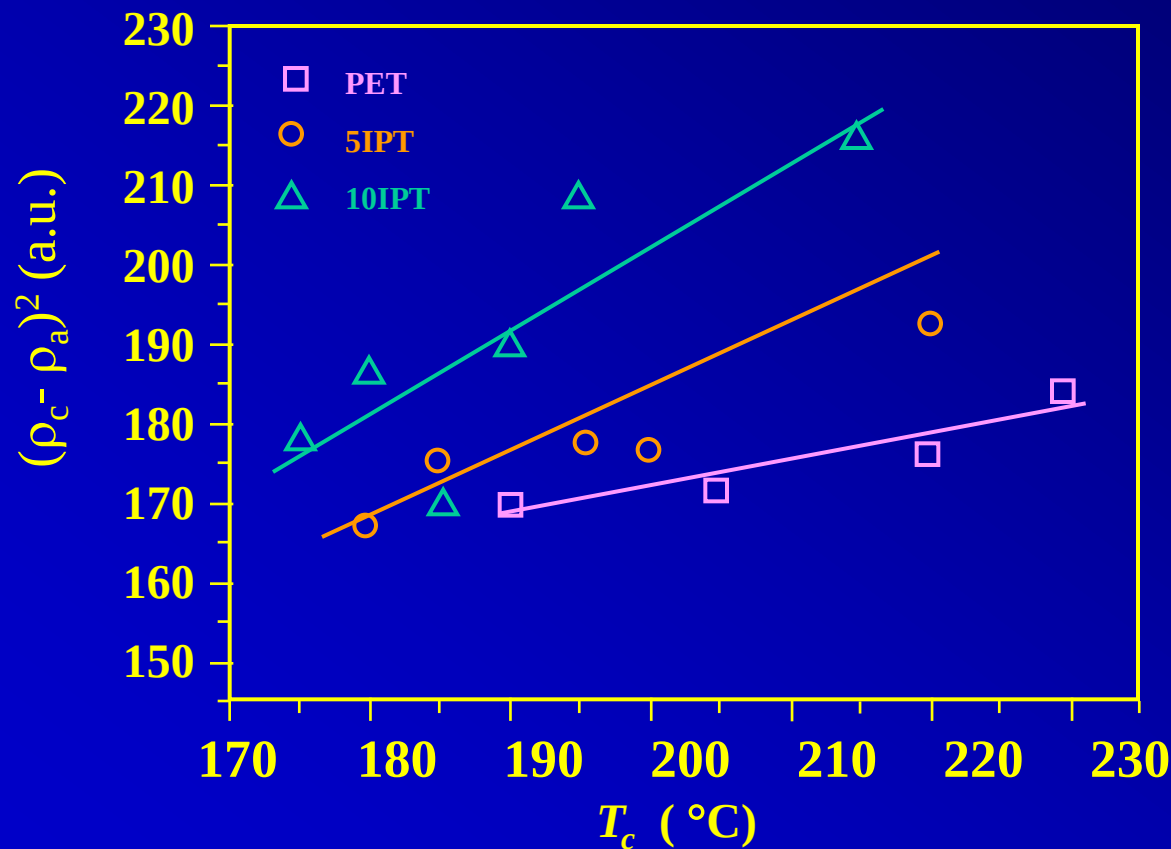


均聚物结晶快，共聚物慢

由Q值和结晶度即可求得 $(\rho_c - \rho_a)$ ，取60min的 $(\rho_c - \rho_a)$ 对结晶温度 T_c 作图，发现

(1) 温度越高， $(\rho_c - \rho_a)$ 越大，结晶越完善

(2) 共聚物的 $(\rho_c - \rho_a)$ 大于均聚物，表明共聚单体处于无定形区

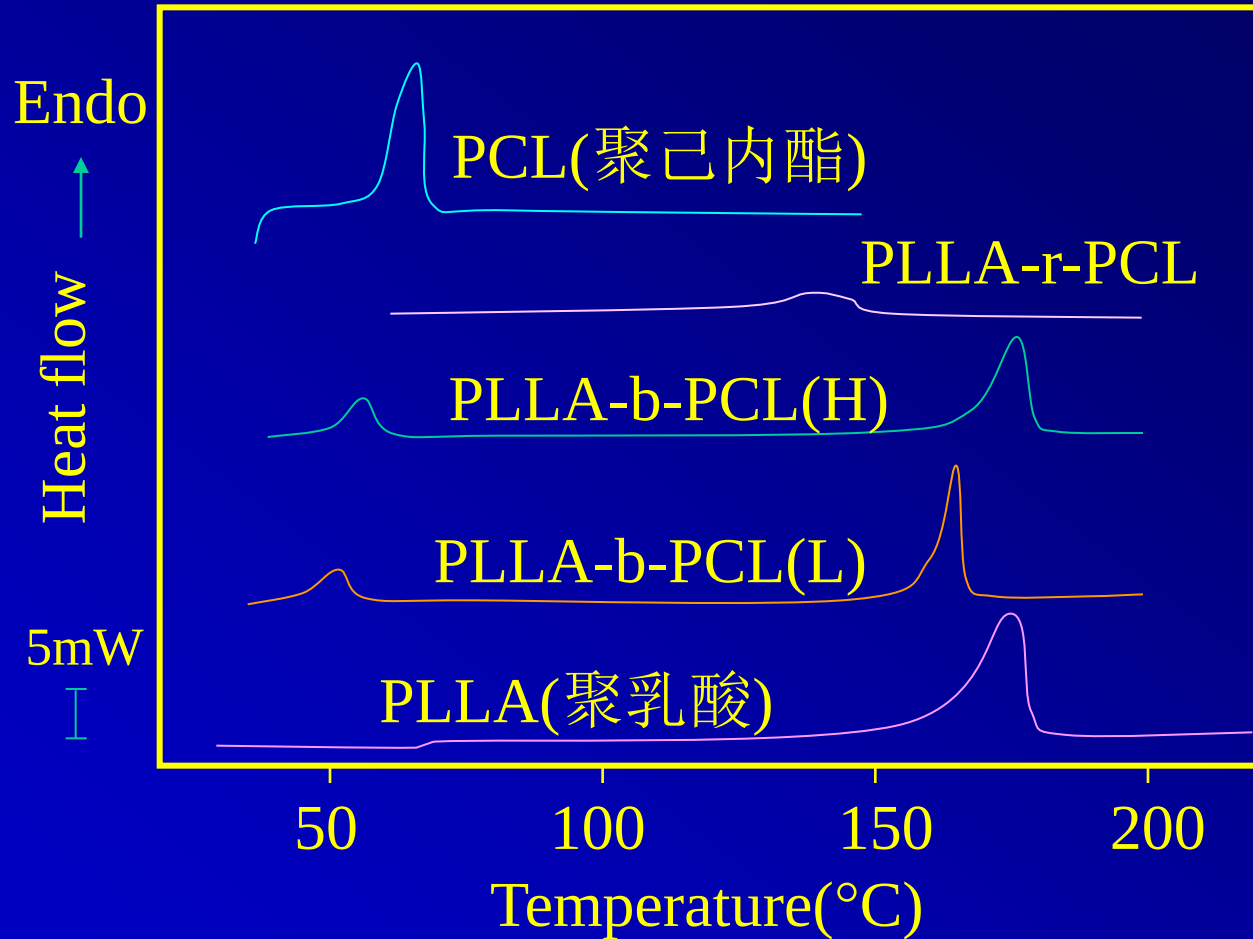


聚乳酸嵌段聚己内酯

Synthesis and crystallization behavior of poly(L-lactide)-
b-poly(ϵ -caprolactone) copolymer

Polymer 42 (2001) 7429-7441

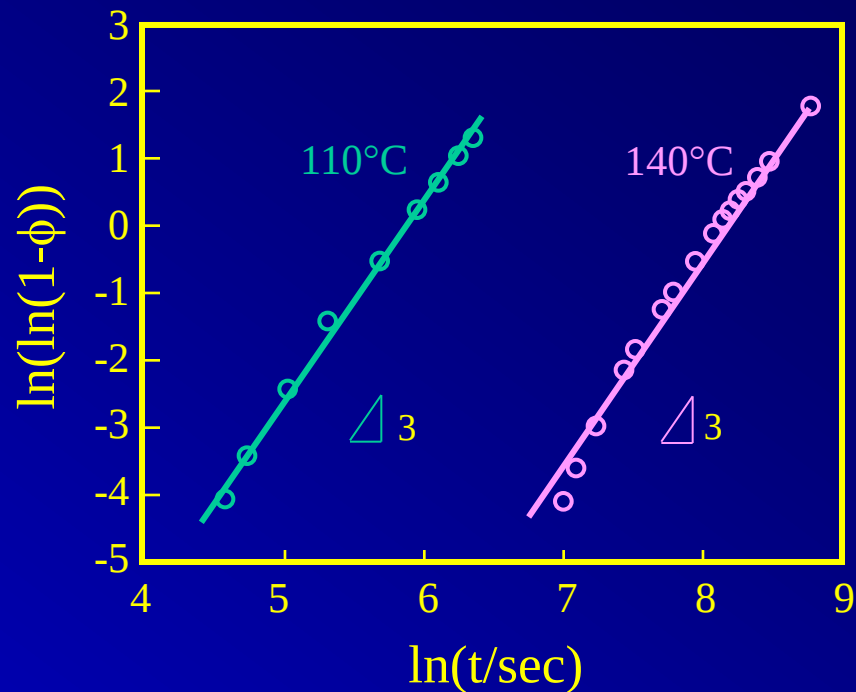
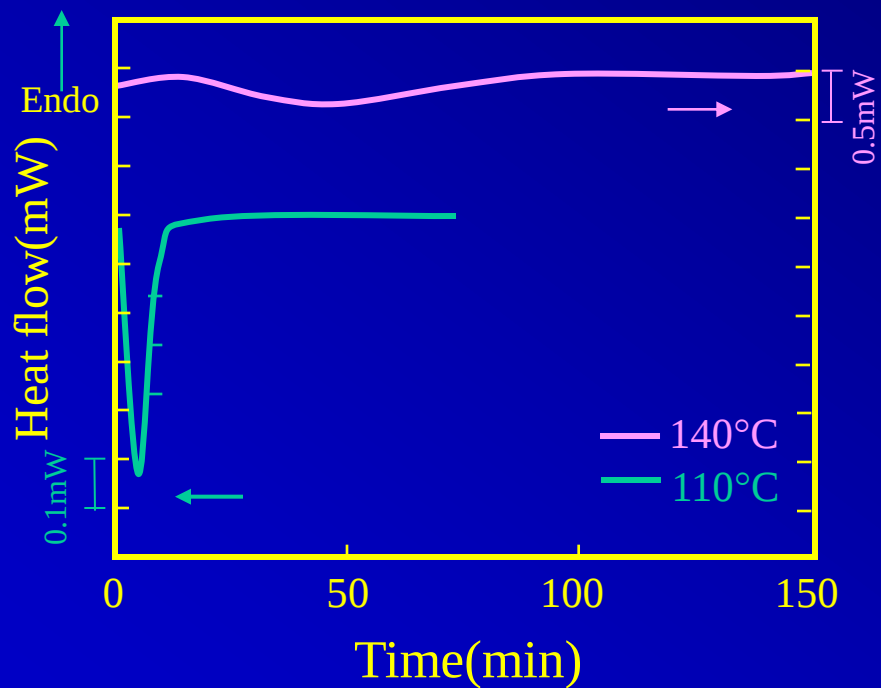
聚乳酸的一个重要缺点是脆，与聚己内酯嵌段为一种改性手段



嵌段共聚物有两个 T_m ，无规共聚物只有一个 T_m

聚己内酯熔点低，在高温下可只研究聚乳酸的结晶

共聚物在两个温度的结晶行为



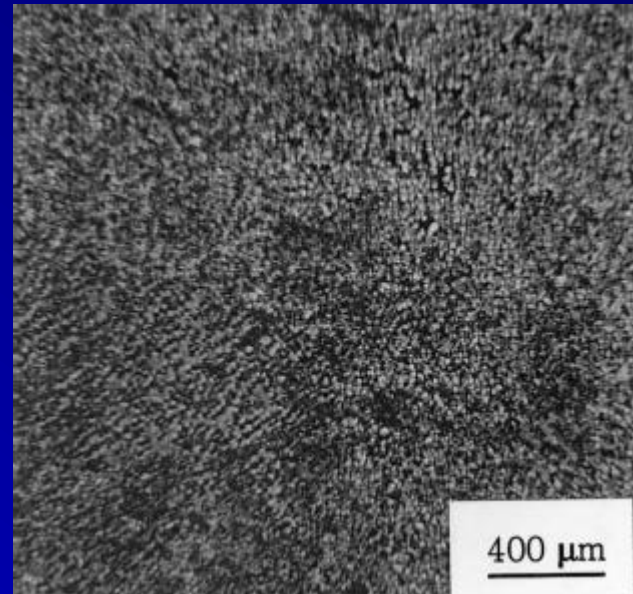
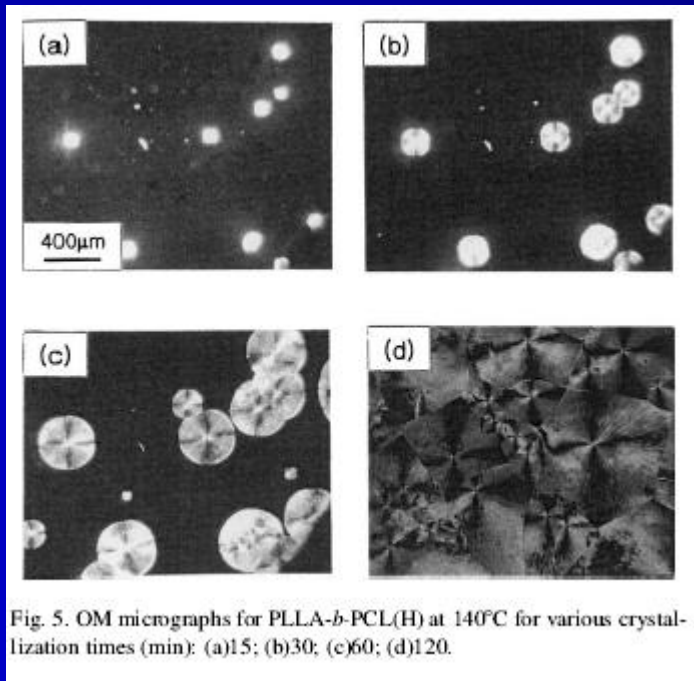
$$\phi_c(t) = \frac{\Delta H_c(t)}{\Delta H_c(\infty)}$$

$$t_{1/2} = 50.8 \text{ min (140}^\circ\text{C)}$$

$$\phi_c(t) = 1 - \exp(-kt^n)$$

$$t_{1/2} = 5.2 \text{ min (110}^\circ\text{C)}$$

偏光显微镜观察结晶过程



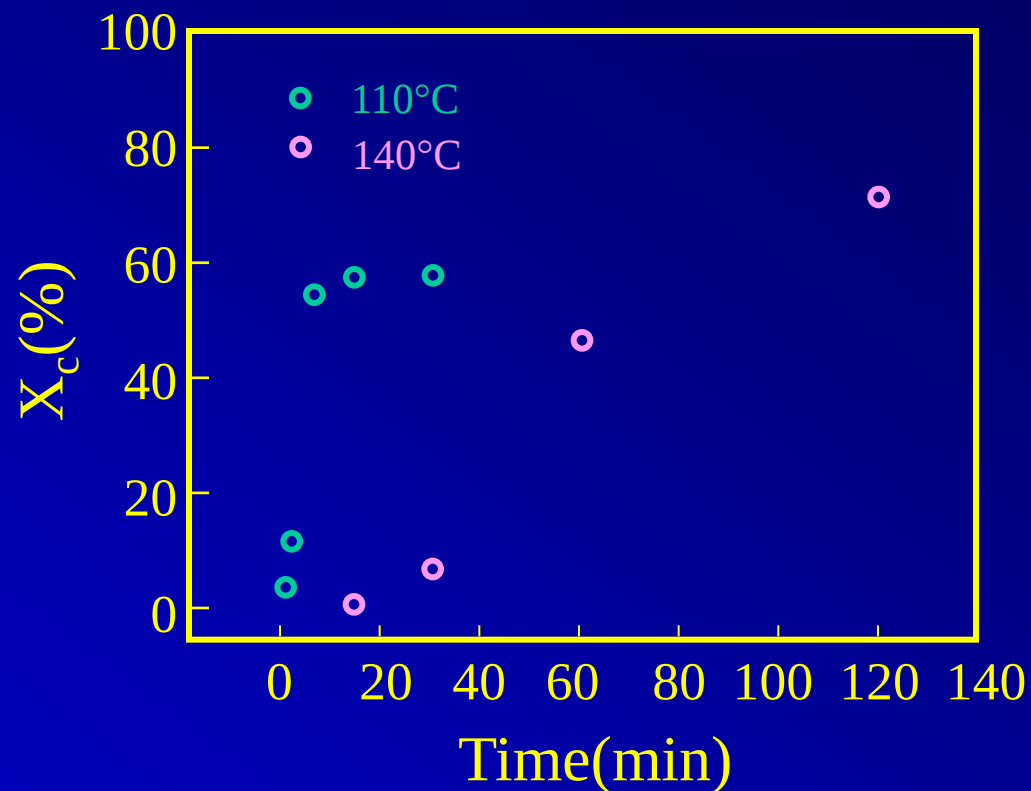
(a)15 (b)30 (c)60 (d)120min

140°C

4min

110°C

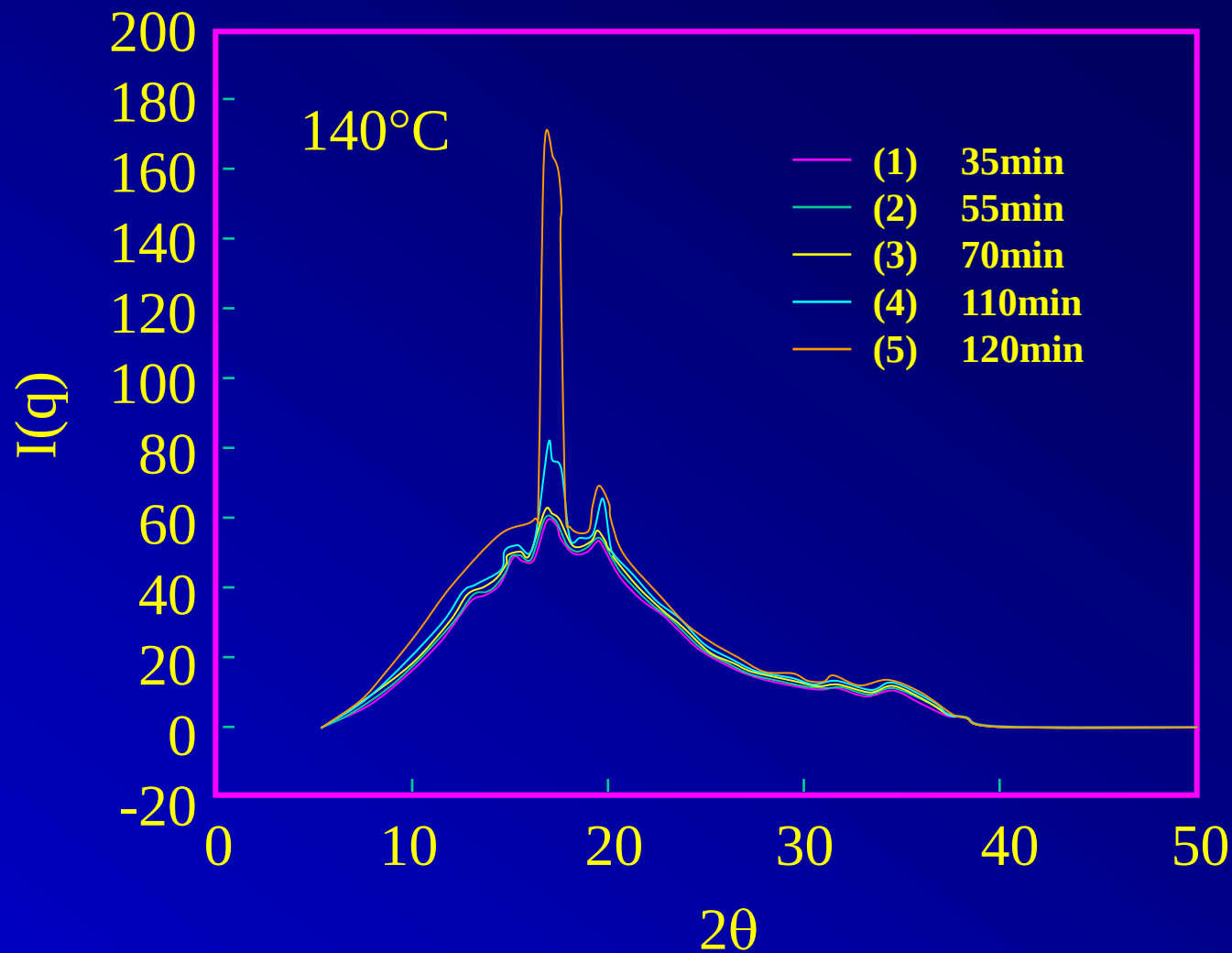
DSC结晶度测定



$$X_c(t) = \frac{\Delta H_m(t)}{w_{PLLA} \Delta H_{m0}}$$

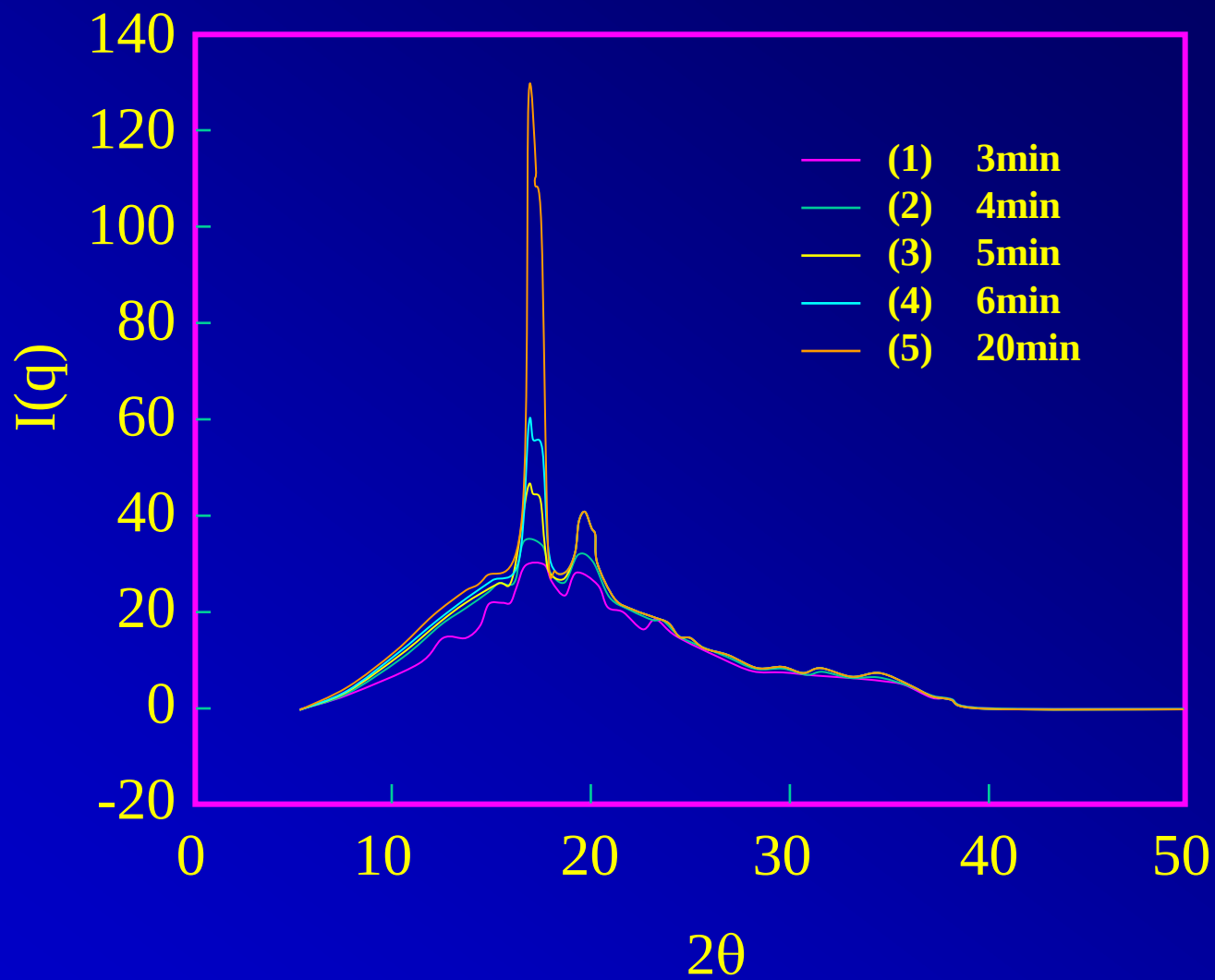
140°C下2h达到饱和结晶度， 110°C下只需15min

WAXS 测定结晶度



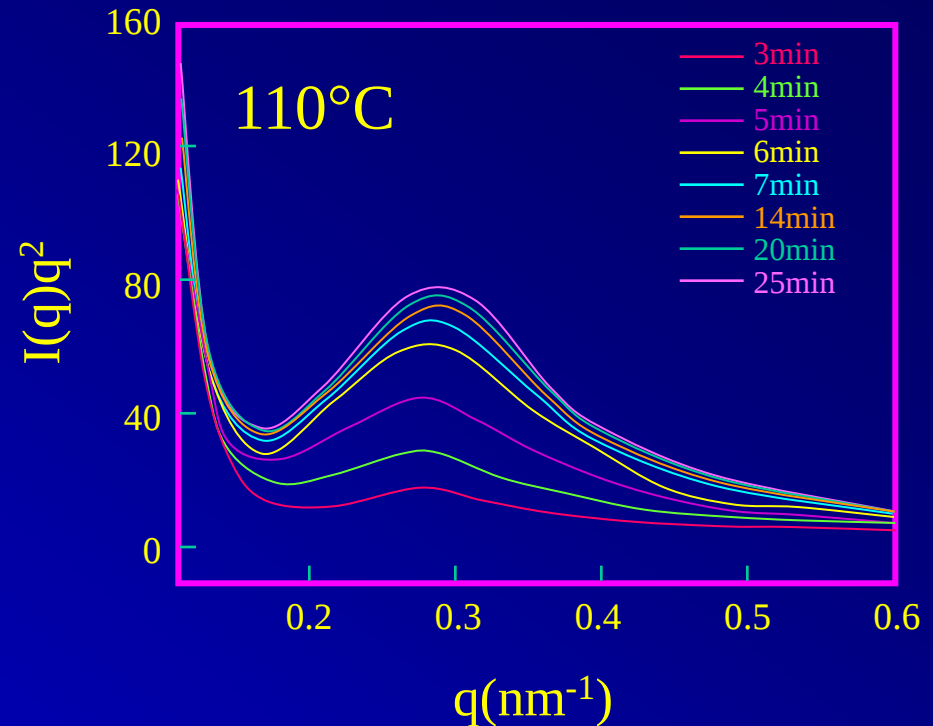
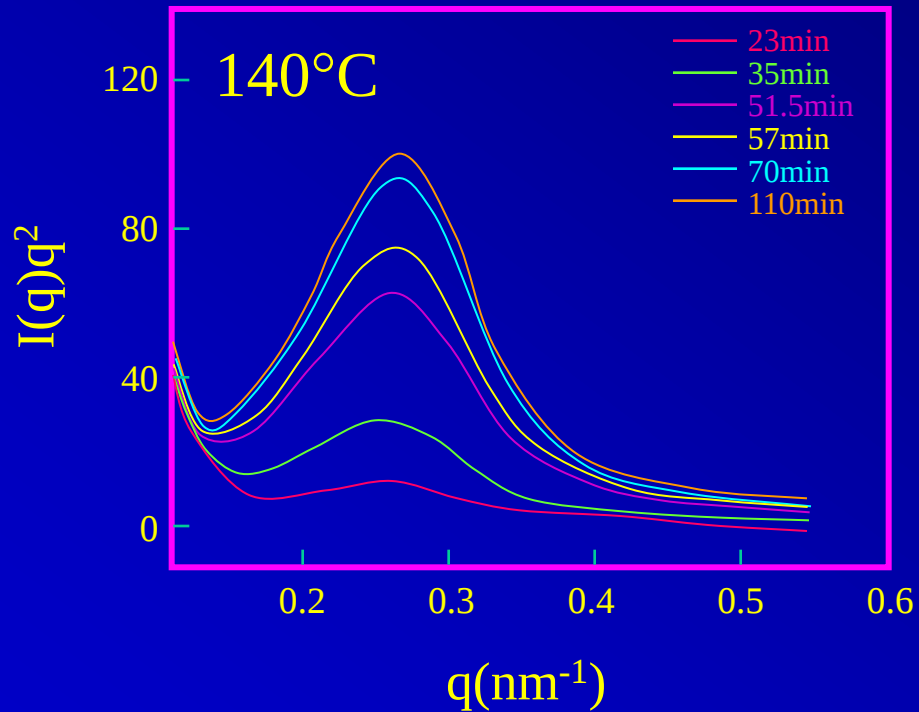
$$X_c(t) = \frac{I_c(t)}{w_{PLLA}[I_c(t) + I_a(t)]}$$

110°C



长周期测定

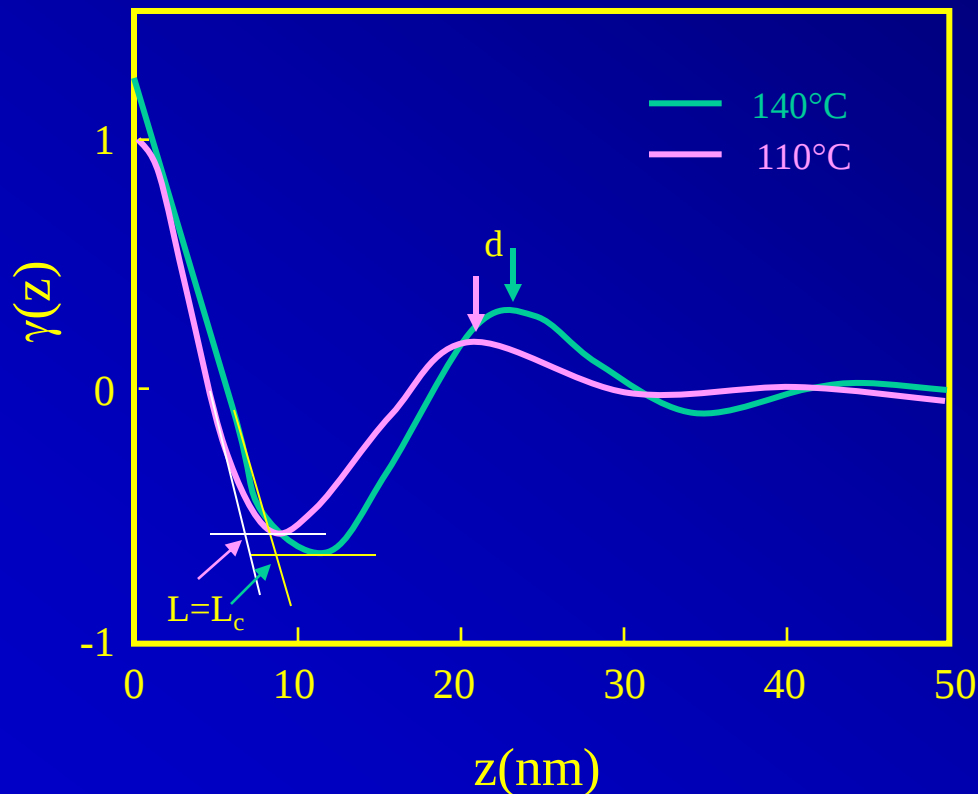
作Lorentz校正的SAXS曲线



$Q^*=0.3\text{nm}^{-1}$ 长周期 $d=2\pi/q^*=21\text{nm}$

可观察到不变量 Q (曲线下面积)随时间增大, 表明晶区与非晶区 ρ 反差增大

作一维相关函数



d 为长周期

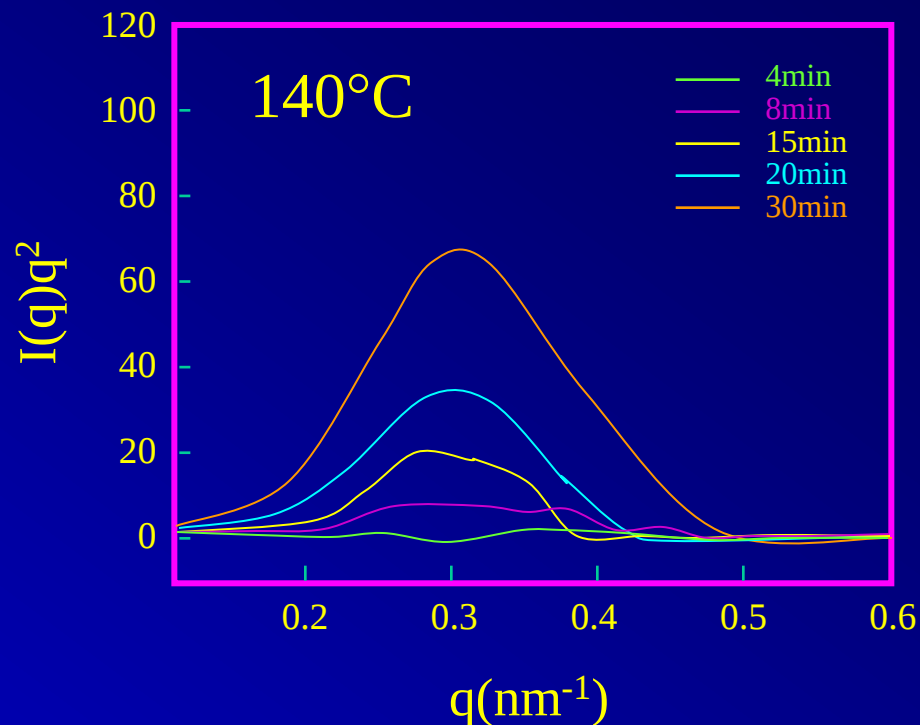
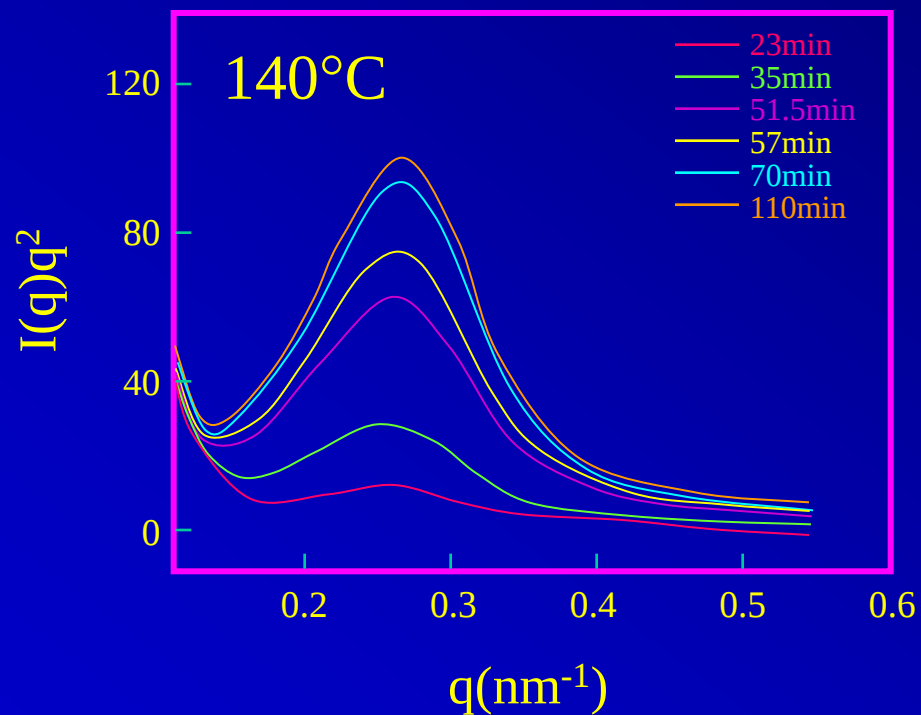
L 可指定为 L_c

140°C: $L_c = 8.2\text{nm}$, $d = 23.1\text{nm}$

110°C: $L_c = 6.6\text{nm}$, $d = 21.3\text{nm}$

$$\gamma(z) = \frac{\int_0^{\infty} I(q) q^2 \cos(qz) dq}{Q}$$

Q 为积分不变量



共聚物与均聚物的对比，共聚物Q值高表明反差大

均聚物 140°C: $d=21.2\text{nm}$ $L_c=12.5\text{nm}$

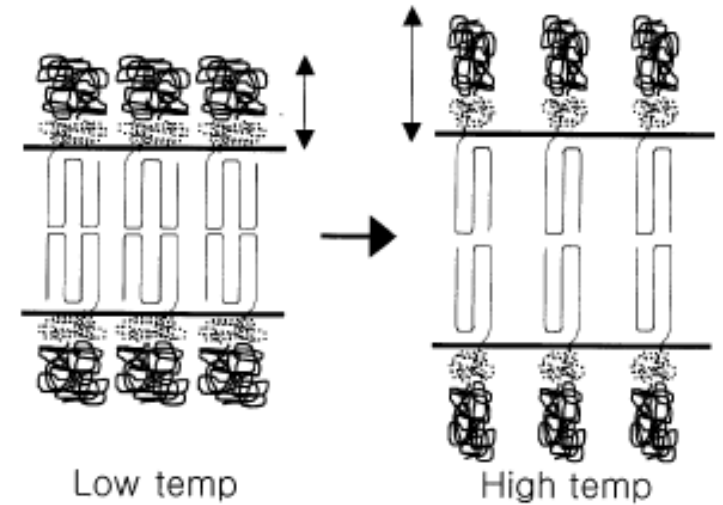
 110°C: $d=20.8\text{nm}$ $L_c=12.3\text{nm}$

两种折叠方式：

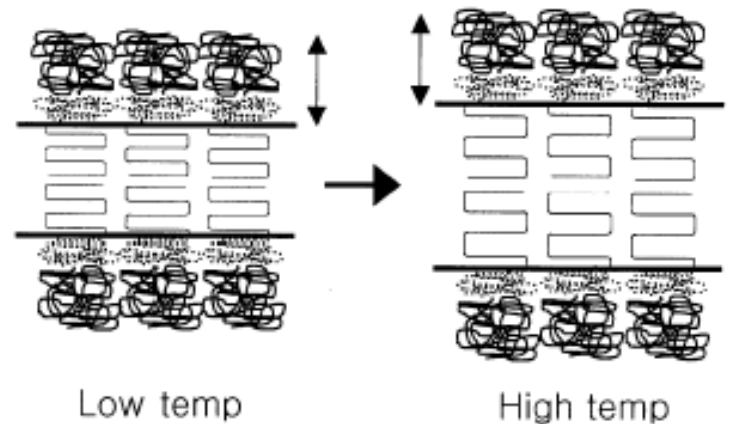
垂直折叠：晶片加厚带动无定形区加厚

平行折叠：晶片加厚，无定形区不变

(a) Perpendicular folding



(b) Parallel folding



共聚物

均聚物

140°C: $L_c=8.2\text{nm}$, $d=23.1\text{nm}$

$L_c=12.5\text{nm}$ $d=21.2\text{nm}$

110°C: $L_c=6.6\text{nm}$, $d=21.3\text{nm}$

$L_c=12.3\text{nm}$ $d=20.8\text{nm}$

L_c 加厚1.6nm,
 d 加厚1.8nm
相当

L_c 加厚0.2nm,
 d 加厚0.4nm
加倍

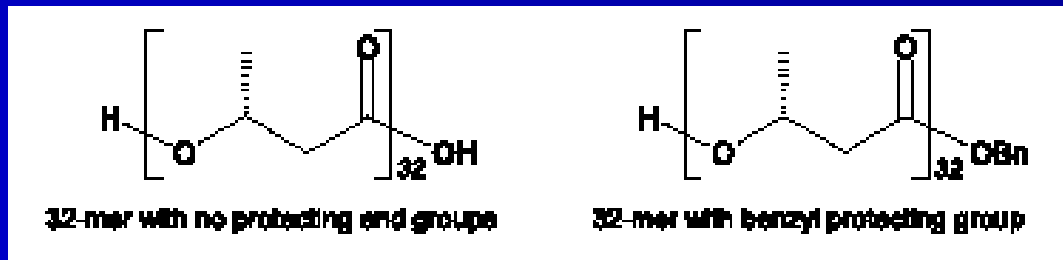
由此可判定共聚物中为平行折叠，均聚物中为垂直折叠

丁酸羟基酯低聚物的伸展转变

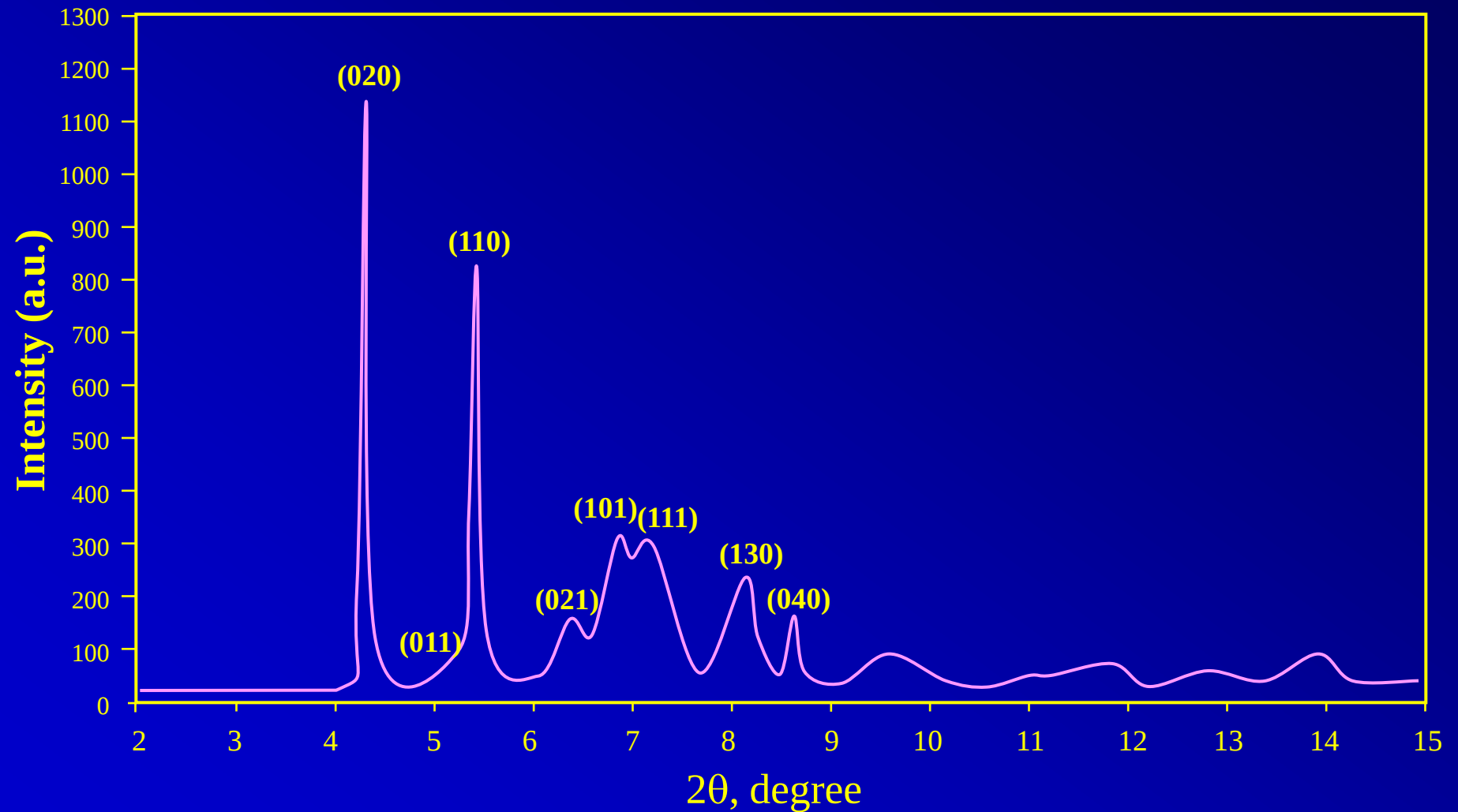
Crystallization of hydroxybutyrate oligomers.

Part 3. Unfolding transitions followed in real time using SAXS and WAXS

Polymer 45 (2004) 8937–8947

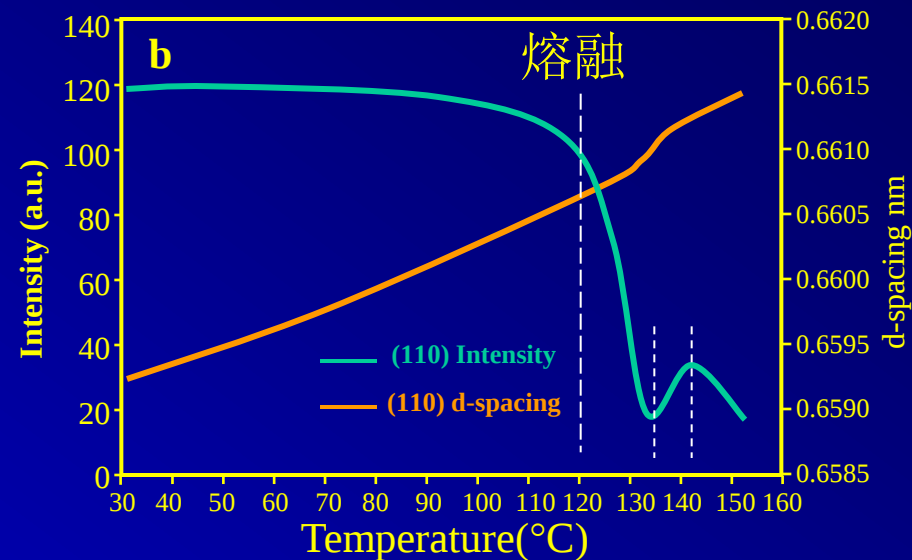
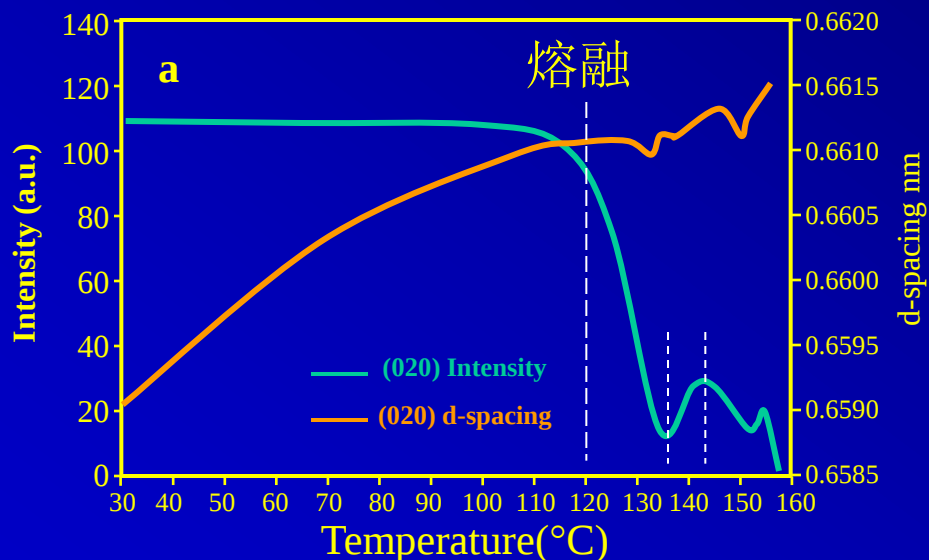


代表性的WAXS谱图



取最强的两个峰(020)、(110)进行分析

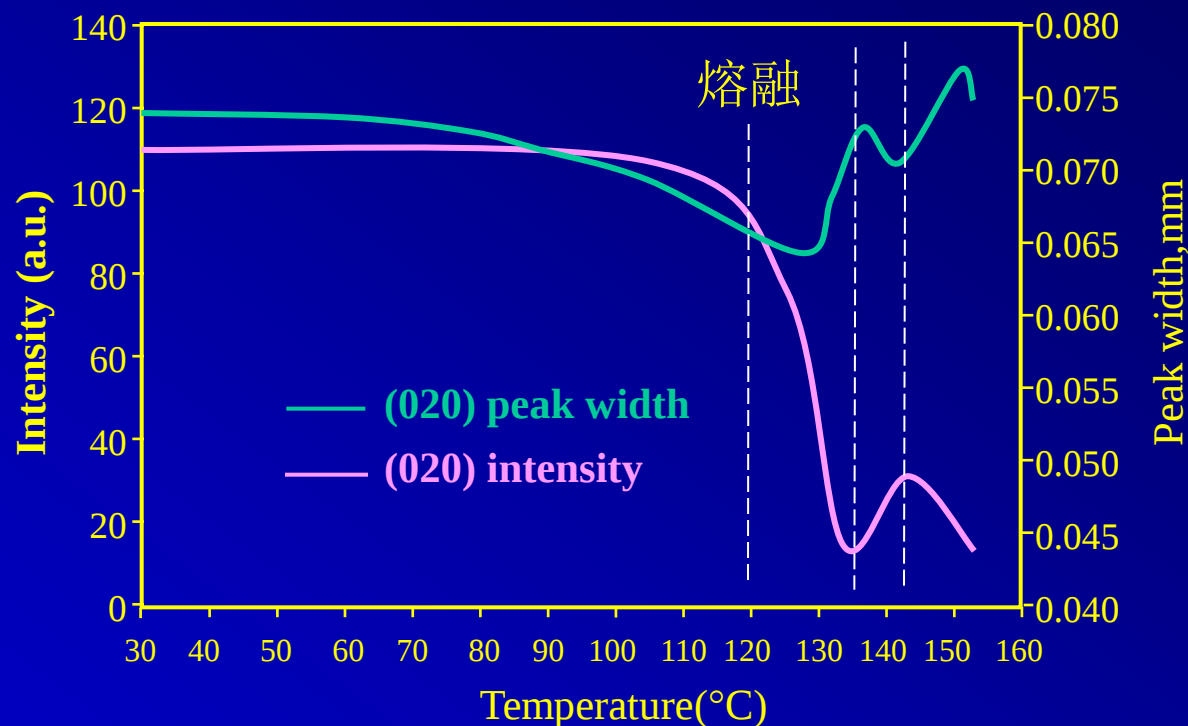
衍射峰随温度的变化



熔融过程强度下降，结晶过程强度升高

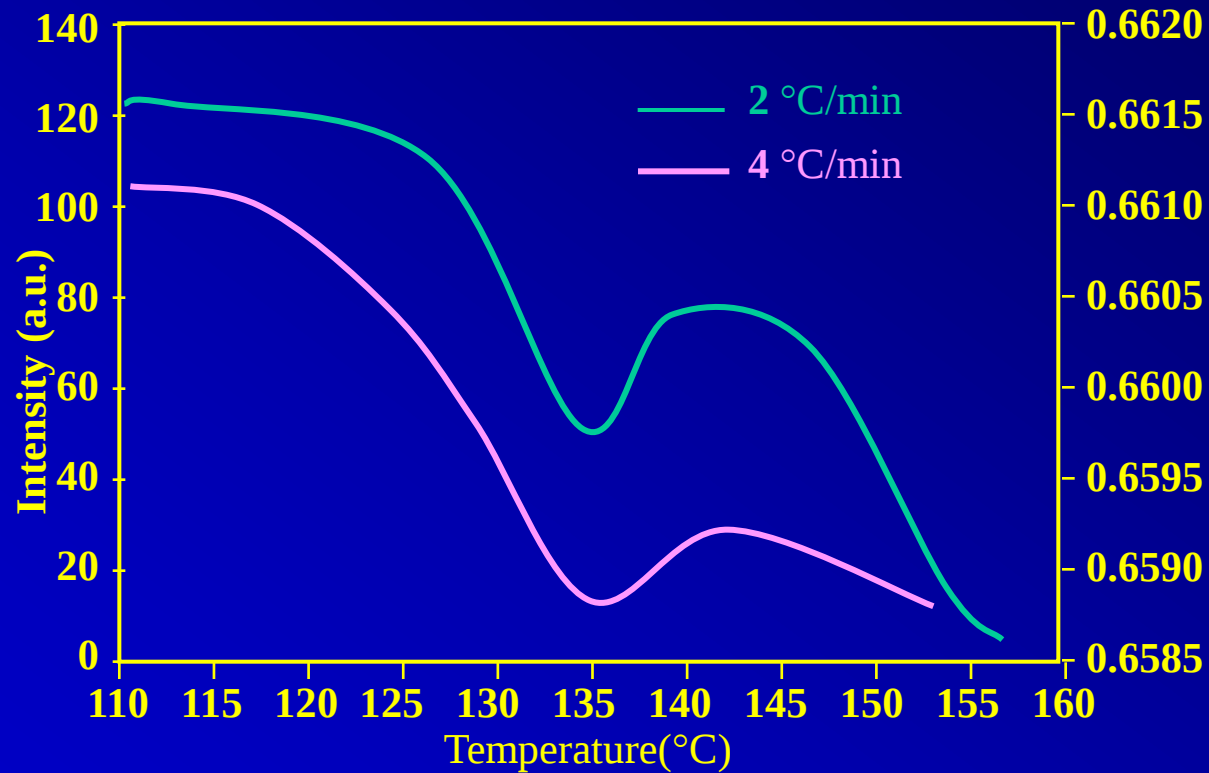
120°C折叠链熔融，伸展链在136°C开始生成，
至143°C 完成，此后伸展链熔融

衍射峰宽的变化



熔融发生前峰宽即开始下降，有序度增高，直至130°C。此时晶体剩余很少，却很完善。130-136°C之间强度仍在下降，但峰宽开始增加，表明链伸展的启动，晶格解体。随伸展链晶体的生成，峰宽再度下降，至143°C，链达到最大伸展，随晶体熔融峰宽再下降

升温速率的影响

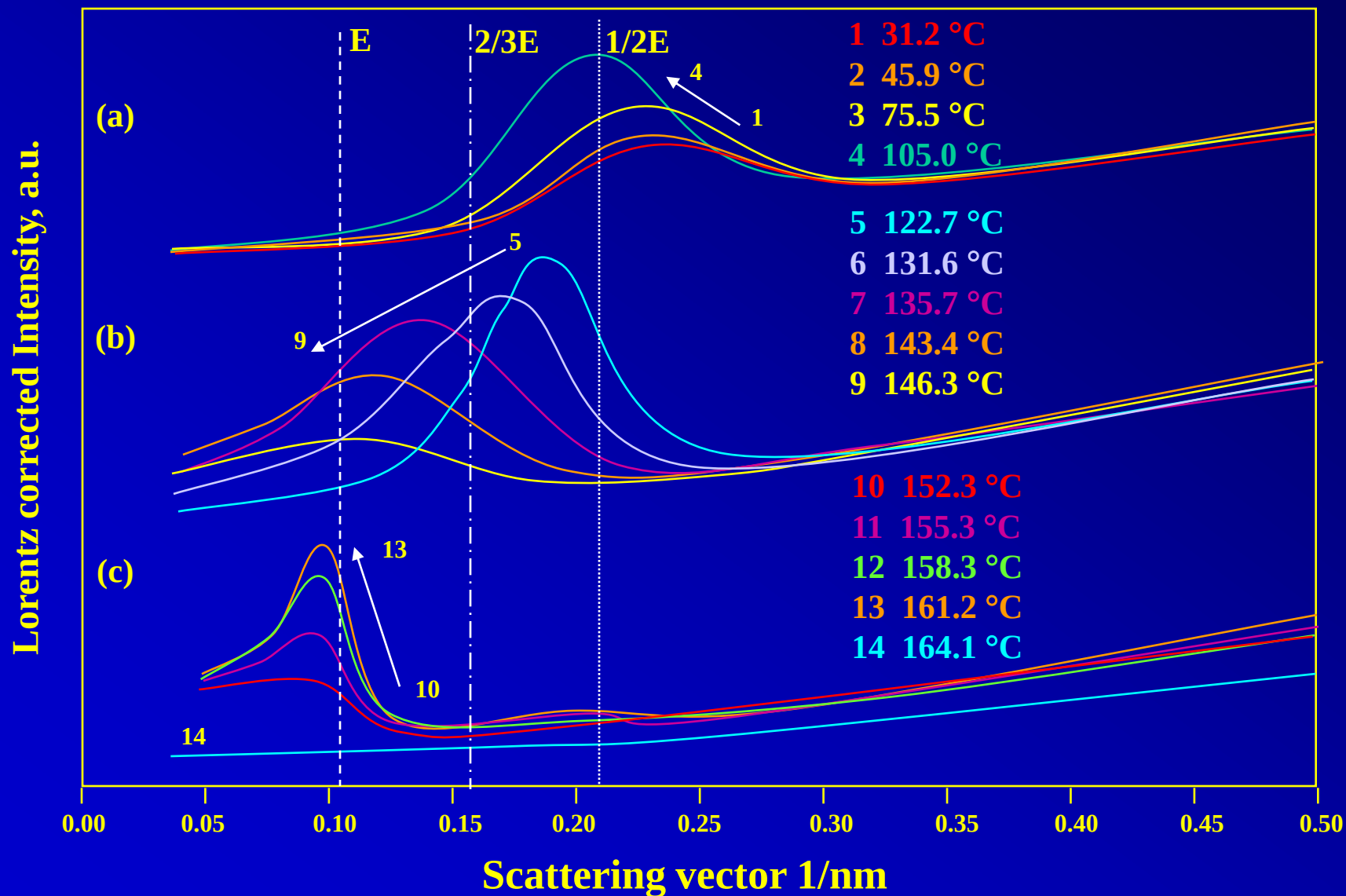


(110)

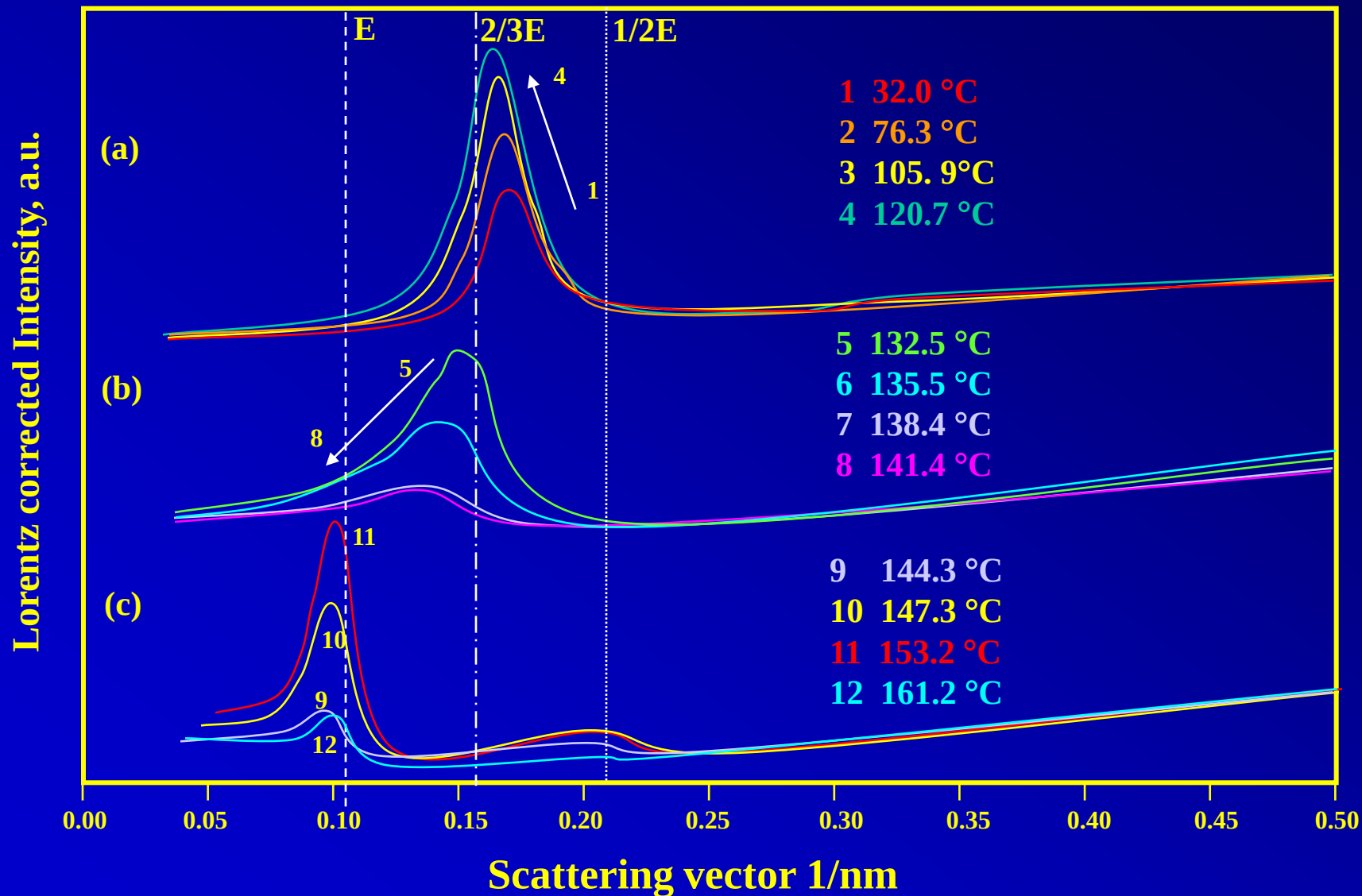
不影响转变温度，但结晶峰相对面积从28%升到65%

SAXS测定晶片厚度

样品A：室温结晶，初始厚度 $1/2E$ E为最终厚度



样品B: 107°C结晶, 初始厚度2/3E



完