

实验四 激光小角光散射法测定聚合物球晶

一、实验目的

- (1)了解激光小角散射法的基本原理。
- (2)观察高聚物球晶的 H_v 散射图形。

二、实验原理

在均匀介质中，由于分子运动引起局部区域的密度起伏，破坏了介质的光学均匀性，引起光散射。在各向异性的介质中，除由密度不均一性引起的光散射外，还有由于各向异性引起的光散射(高聚物球晶中分子链总是垂直于球晶的半径方向，分子链的这种取向排列使得球晶在光学上呈各向异性，即球晶的极化率在径向和切向有不同的数值，而引起光散射)。两者互相独立，各不相干，极化率不均一性引起的光散射比密度起伏引起的光散射要强得多。

图 1 是激光小角散射法的原理图。

当一束平行的单色激光(He-Ne 激光， $\lambda=6328\text{\AA}$)通过起偏振片照射到结晶高聚物薄膜试样上，由于样品内密度和极化率有不均一性而引起光的散射。散射光经过检偏振片以后被照相底片记录下来。图中， θ 为散射角，定义为某一束散射光与入射光之间的夹角。 μ 为方位角，定义为记录面(照相底片)上某一束散射光的光点 P 和中心点 O 的连线 OP 与 Z 轴之间的夹角。

如果检偏片和起偏片的偏振方向都是垂直(Vertical)方向(即图 1 中的Z轴方向)，得到的光散射图样叫做 V_v 散射，如果两偏光片正交，检偏片水平取向(Horizontal)，起偏片垂直取向得到的光散射图样叫做 H_v 散射。朱形变球晶，如朱形变的低密度聚乙烯球晶的照相法光散射照片如图 2 所示。

关于散射图形的理论解释目前有模型法和统计法两种，结晶性聚合物经熔融加工冷却以后，其内部多半形成球晶结构，用模型法来处理，较为方便。所谓模型法，是斯坦和罗兹(Rhodes)从处于各向同性介质中的均匀的各向异性球的模型出发，根据瑞利-德拜-甘斯(Rayleigh-Debye-Gans)散射的模型算法，得到描述聚合物球晶的光散射 H_v 散射强度公式：

$$I_{(H_v)} = AV_0^2 \left(\frac{3}{U_3}\right)^2 [(\alpha_t - \alpha_r) \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} \cdot \sin \mu \cdot \cos \mu \times (4 \sin U - U \cos U - 3 \text{si}U)]^2 \quad (1)$$

式中：A 为比例常数；

V_0 为球晶体积；

α_r 为球晶的径向极化率；

α_t 为球晶的切向极化率；

θ 为散射角；

U 为形状因子(对于半径为 R 的球晶)；

$$U = \frac{4\pi R}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

siU 为一正弦积分。

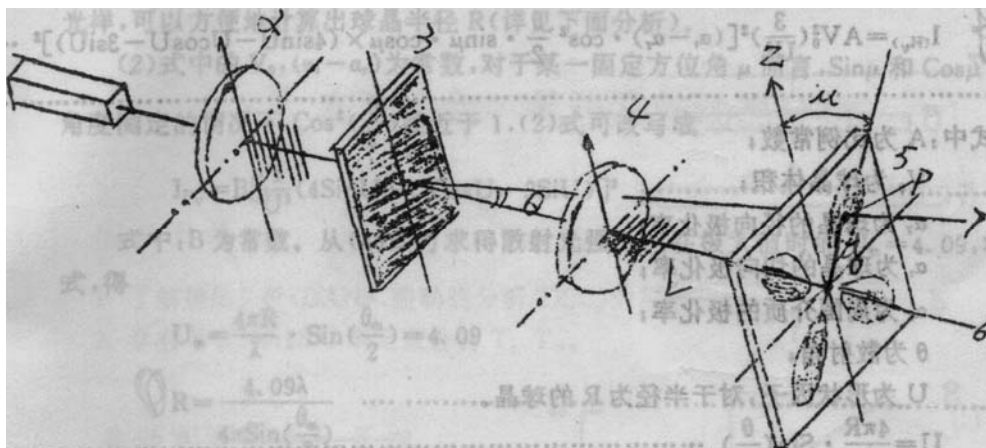
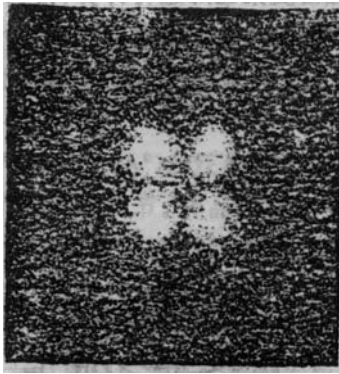


图1 激光光散射原理示意图

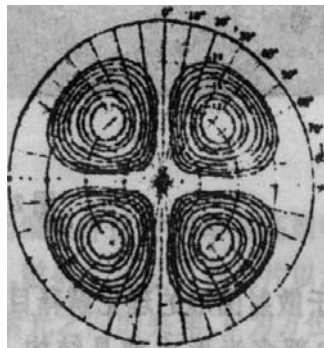
1. 激光光源
2. 起偏振片
3. 样品
4. 检偏振片
5. 照相底片
6. 入射光方向
7. 散射光方向



H_v

图2 低密度聚乙烯的实验记录光散射图

从公式(1)可以看出，H_v散射强度只与球晶的光学各向异性项($\alpha_t - \alpha_r$)有关，而与周围介质无关，此外，按 $\cos \mu \cdot \sin \mu$ 的形式随方位角 μ 而变化，故典型的H_v散射图是很好的四叶瓣图形，且从 $\cos \mu \cdot \sin \mu = \frac{1}{2} \sin 2\mu$ 可知，对于某一固定的散射角 θ ，当 μ 对称性=45°，135°，225°和315°时散射强度最大。用上述公式对低密度聚乙烯进行计算，得到的散射图如图3所示。图3的理论花样与图2的实验花样取得了较好的一致。当然，实际的测定与理论计算总会有些偏差。



H_v

图3 低密度聚乙烯理论计算的光散射图

在研究结晶性聚合物的结构形态方面，用得较多的是H_v散射。

三、实验仪器设备

该仪器由光源系统、偏振系统、样品台系统等组成。整机装在箱体内，光路见下图：

光源系统是氦氖激光器(内腔型单横膜式2mW， $\lambda = 6328\text{Å}$)和反射镜。激光器支架可做多方向调节。偏振系统包括起偏镜和检偏镜，它们均可作转动调节。样品台系统包括转动式样品台，光栏及升降装置。样品台上可安放推进尺，加热台或拉伸装置。

四、实验操作步骤

仪器的使用：调节仪器使水平轨道呈水平。调节光束的水平性和反射镜反射光束垂直度。调节偏振系统在V_v条件时，起偏镜、检偏镜的偏振方向平行于底片的宽度方向。

1. 检查激光管电极正负性的连接是否正确，然后接通激光电源，旋转电流调节旋钮，使激光管工作在最佳状态。

2. 将快门拨至 B 门，使光束通过。

3. 将检偏镜转至右边限位处，调节起偏镜，使偏振系统处于正交位置——中心入射光斑最暗为佳。转动检偏镜即可得到H_v偏振条件。

4. 取 PE 少许在 150℃压成薄膜于载玻片上，再将片子在所需的温度下结晶 3—5min。制好的样品置于样品台上，用推进尺选择合适的观测部位，调节样品台高度，箱体顶部照相窗口用毛玻璃观察散射图样。

五、分析讨论题

1. 由光散射理论解释H_v图的四叶瓣图形。
2. 结晶温度的高低对晶粒半径影响如何？并阐述理由。

六、参考文献：

- [1] 胡世如，张建中.《塑料》. 1, 1 (1978)
- [2] 高分子物理讲座之(三),《塑料》. 4, 29 (1974)
- [3] R、S、Stein, J. Appl. Phys. 31, 1873 (1960)
- [4] 吉冈直范，佐藤宏.《高分子化学》. 26, 846 (1969)

(执笔人：张玲)