

同步辐射显微技术在高分子材料结构研究中的应用^{*}

陈 炜 丛远华 洪执华 苏凤梅 周韦明 李良彬[†]

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230029)

摘 要 高分子材料以其优异的性能广泛应用于人类生活的每个角落,但其发展受限于研究手段.基于同步辐射先进光源的研究方法(如散射、吸收和成像等)具有高的空间、时间和能量分辨的优势,是揭示高分子材料多尺度结构形成和演化动力学最有效的工具之一.文章结合作者和国内外同行的工作,以具体案例的形式介绍了同步辐射技术在高分子材料结构研究中的应用.希望能起到抛砖引玉的作用,吸引更多的从事高分子材料结构研究的同行利用同步辐射开展科学研究,同时希望更多的进行物理学研究的同行来帮助回答高分子物理的一些基本科学问题.

关键词 同步辐射, X射线, 红外, 显微, 高分子材料

Application of synchrotron radiation microscopy in the study of polymer materials

CHEN Wei CONG Yuan-Hua HONG Zhi-Hua
SU Feng-Mei ZHOU Wei-Ming LI Liang-Bin[†]

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract Polymer materials are widely used in our lives with their outstanding performance, but their development is limited due to our lack of research tools. The new synchrotron radiation light sources may be the most effective means to reveal the structure and multi-scale dynamics of polymer formation and evolution, through techniques such as scattering absorption and imaging with high spatial, temporal and energy resolution. Based on the works of the authors and other collaborators, we present an introduction to the application of synchrotron radiation microscopy of polymer materials through specific examples. We hope that this article can play a role in attracting more colleagues in the polymer community to carry out research with synchrotron radiation.

Keywords synchrotron, X-ray, infrared, microscopy, polymer materials

1 引言

高分子材料的优异性能改变了人类的生活.由于拥有易成型加工、比强度高等特点,高分子材料在很多领域逐步取代传统金属和无机材料^[1].曾几何时,我们的眼镜镜片不再是玻璃而变成树脂,镜架不再是金属而变成碳纤维.日本神户1995年大地震让我们认识到用聚乙烯管传输燃气比金属管更安全,因为前者能抵抗地震冲击而不破裂,从而避免由于燃气泄漏带来的次生灾难(如火灾等)^[2].而今,现代家庭中很难再找到金属管道,不仅是燃气,水和暖气都是通过高分子管(如PPR管)输送到每一个家庭,

让我们与外面的世界沟通.正是由于其高比强度,现代交通工具(如汽车、火车和飞机)都大量使用高分子材料替代金属材料,如波音公司最新超大型客机787使用的材料中就有50%为高分子材料^[3].而一辆普通的汽车上,高分子部件多达数百件,包括保险杠、通风空调、电器、仪表盘、方向盘、座椅、车内装

^{*} 国家自然科学基金(批准号:51033004, 50973103, 20774091, 20904050)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2010CB934504)资助项目;教育部博士点基金项目(批准号:200803580011);中国科学院重大仪器支持项目(批准号:YZ200927);中国科学院百人计划择优支持项目(批准号:018) 2011-10-30收到

[†] 通讯联系人. Email: lbli@ustc.edu.cn

饰、橡胶轮胎等。高分子材料已使金庸小说里刀枪不入的软猬甲成为现实^[4],而谁又能想象高分子材料具有可与金属媲美的导热性^[5],更让人无法相信的是这些“绝世武功”只不过是简单、最普通的高分子——聚乙烯。

相对于传统金属材料 and 无机材料,高分子材料还很年轻。年轻的优势使其可以向其他成熟学科学习。高分子物理在理论上借鉴和发展了基于金属建立起来的成核生长和旋结线相分离等理论^[6,7],采用了物理学中统计力学、重整化群、自洽场等研究方法^[8,9]。在实验上,同步辐射和中子源是高分子材料科学发展的一双翅膀,可以说高分子学科实验中的重大突破很多都来自于这两个大科学装置。随着高分子材料科学的发展,高分子物理研究正呈现“非”(非平衡态、非均匀性和非线性)、“多”(多组分、多分散、多尺度以及多元相互作用)以及与生物学、纳米科技等学科交叉的特点。非平衡态和非线性等特点要求研究手段具备较快的时间分辨;非均匀、多组分等特点则需要有较好的空间分辨;多尺度以及与生物、纳米科技等学科交叉的特点要求研究手段能同时检测材料的不同尺度结构^[10]。高时间、高空间分辨和多尺度检测的研究方法只能依赖于高亮度的同步辐射光源。因此,同步辐射这一大科学装置将是推动高分子学科发展的重要研究手段。

随着科技创新和不同学科研究发展的需要,同步辐射技术也在飞速前进。第三代同步辐射光源通过插入件技术实现了将光通量提高到 10^{20} 光子/s,这与常规光源(如 X 射线)相比提高了 12 个数量级^[11]。高亮度的同步辐射光源使我们有可能跟踪材料在外场调控下的结构形成和演化的动力学过程。美国纽约州立大学 Hsiao 课题组把同步辐射在研究高分子加工过程中的物理化学问题的优势充分发挥出来,他们将纺丝、拉伸、挤出、剪切等高分子材料加工工艺及其检测装置与同步辐射 X 射线散射实验实行联用,研究在外场作用下高分子结晶和其他有序过程,这些工作不仅推动了针对非热力学平衡过程的基本问题的研究,而且对高分子加工具有直接的指导意义^[12]。高亮度的光源通过聚焦等技术,可以实现微区扫描分析,从而得到空间中不同位置的结构信息。微区吸收和衍射成像已经成为同步辐射光源中心发展的一个重要方向。高分子材料由于其结构的多样性和非均匀性,基于同步辐射的显微分析正是解决目前高分子学科发展的关键技术。因此,本文除简要介绍高分子研究同行较为熟悉的同步辐

射 X 射线散射技术在高分子结构研究中的应用以外,主要介绍 X 射线微焦点衍射技术,软 X 射线光谱显微技术和红外显微技术在高分子材料结构研究中的一些应用。

2 同步辐射 X 射线散射技术的应用

同步辐射 X 射线散射(小角和广角 X 射线散射(SAXS 和 WAXD))技术是研究材料结构最有效的方法之一。与其他结构检测方法(如电子衍射)相比,X 射线散射对样品检测环境的要求较低。因此,它更容易与其他装置联用,从而实时跟踪和研究材料在外场作用下的结构形成和演化行为。例如研究流动场(外场作用力)如何诱导高分子结晶既是高分子物理非平衡热力学最重要的科学问题之一,也是指导高分子材料加工的基础知识。同步辐射 X 射线散射已经并将继续是揭示流动场诱导高分子结晶机理不可替代的重要研究手段。譬如针对流动场诱导原始晶核 shish 的生成是否需要分子链解缠和无规线团向伸直链(coil—stretch)转变这一长期争论的重要科学问题,我们设计研制了一台与同步辐射 X 射线散射联用的微型伸展流变装置^[13](见图 1(a)),得到不同拉伸应变和速率下的应力曲线(见图 1(b))。同时,小角 X 射线散射检测 shish 信号与应变相对应(见图 1(c)),从而获得 shish 生成所需要的临界应变值。结果显示,分子链解缠结需要的临界应变值通常远大于 shish 生成所需要的临界应变值,实验上直接回答分子链解缠结不是 shish 生成的必要条件^[14]。由于 shish 生成的信号在折叠链片晶生成后将消失,因此需要同步辐射 X 射线散射具有较高的时间分辨。同时,shish 生成的信号靠近直通光(beamstop)位置,也只有同步辐射实验站提供的空间尺度能满足这一要求。

结合力学性能测试装置,X 射线散射也是研究高分子材料结构与性能关系最有效的手段之一。我们采用研制的微型拉力装置与广角 X 射线散射联用,同时得到材料的力学性能曲线及对应的晶体结构的演化,从而将力学性能(如材料屈服)与微观结构的转变(如马氏体相变和晶体—介晶相转变)关联起来,建立结构与性能的关系^[15]。不管是研究结构形成的动力学过程还是研究结构与性能关系,都需要针对具体科学问题研制与实验站联用的样品装置,模拟材料在加工过程中的环境参数,充分发挥同步辐射 X 射线散射的优势。

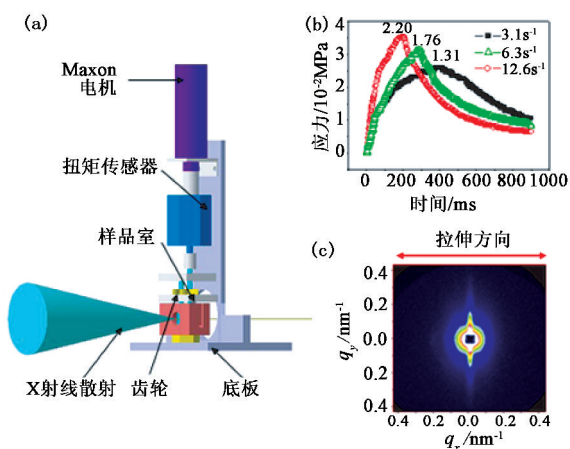


图1 (a)伸展流变装置整体示意图;(b)不同拉伸速率下的应力随时间变化图;(c)结合该装置与 SAXS 方法所得的二维小角散射图案

3 同步辐射 X 射线微焦点衍射技术的应用

近年来,随着具有高亮度的第三代同步辐射光源和 X 射线聚焦器件的快速发展,具有几 μm 甚至 100nm 光斑的同步辐射 X 射线散射方法被逐步用于高分子领域^[16-18]. 该方法通过对微米尺度的区域进行逐点扫描(mapping),即可获得纳米尺度(0.1—100nm)的结构分布图像. 与传统 X 射线光源相比,同步辐射微焦点不仅具有(亚)微米尺度的空间分辨,并且具有较高的时间分辨. 图 2 是在上海光源(SSRF)硬 X 射线微焦点线站上研究等规聚丙烯球晶生长过程的光学显微镜照片. X 射线在水平方向逐点扫描,每点曝光时间仅为 4.5s. 扫描结束后,由于 X 射线造成损伤,其扫描痕迹清晰可见(箭头所指),足见上海光源 X 射线的亮度和通量之高,满足了亚微米的空间分辨和亚秒的时间分辨检测需求.

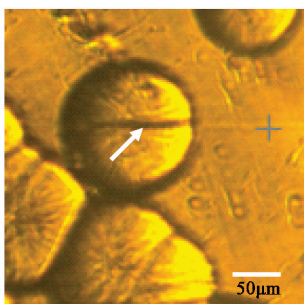


图 2 X 射线扫描后的等规聚丙烯球晶

3.1 在 高分子材料——高强纤维结构研究中的应用

同步辐射 X 射线微焦点衍射技术可应用于高

分子材料——高强纤维的结构分析研究. 高强纤维由于取向度高、缺陷少的结构特点,使其具有高模量、高强度等优点,而广泛应用于航空航天和军事领域,我国虽然在高强纤维方面取得了巨大进步,但与欧美发达国家相比,还有很大的差距,制约着我国国防工业的发展. 利用同步辐射微焦点衍射技术,可获得单根纤维的结构分布. 欧洲同步辐射中心(ERSF)微焦点线站的 Riekel 研究组最早利用该方法研究碳纤维^[19]、蜘蛛丝^[20]等纤维材料. 聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维具有高的比强度、比模量,并且耐热阻燃, Davies 和 Riekel 等人利用同步辐射微焦点衍射技术研究了直径为 12.3 μm , 长度为 400 μm 的 PBO 纤维轴的平面结构^[21]. 图 3(b)为所有二维广角衍射图的集合,从中可以看出纤维的轮廓. 图 3(a)和图 3(c)分别由两个局部区域的 9 张衍射图组成,衍射图中的内环来自(200)衍射面,外环来自(010)和(210)衍射面,其中不同方位角对应的衍射峰强度变化表明晶面是择优取向的.

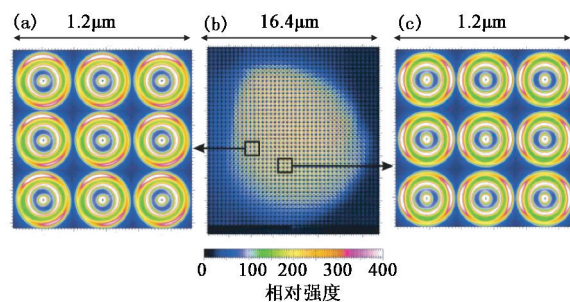


图 3 纤维轴平面的二维广角衍射图

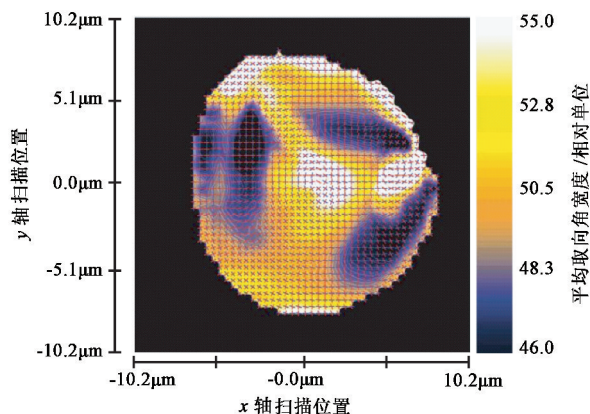


图 4 纤维轴平面(010)、 $\bar{2}10$ 晶面(红色)和(200)晶面(黑色)平均取向与无序度之间的关系

通过对两个衍射环的方位角积分,得到衍射强度随方位角的分布曲线. 积分曲线最大值对应的角度可用于分析平均晶面取向在轴平面内的分布,曲线的半峰宽可分析晶面相对于纤维轴的转动无序度. 从图 4 中亮度的分布可以看出,边缘和中心区域

的无序度比中间区域要高. 边缘区域的快速冷却使分子链来不及重排, 造成了较高的无序度, 而中心区域的高无序度是由于不同晶区在此聚集造成的.

3.2 在 高分子材料的基本结构——球晶研究中的应用

同步辐射 X 射线微焦点衍射技术还可以应用于高分子材料的基本结构——球晶的结构分析. 如同构成生物体的细胞, 球晶是构成大部分高分子材料的基本结构单元. 因此, 研究球晶的生长和结构是高分子材料研究的重要课题. 聚己内脂(PCL)和聚乙烯醇缩丁醛(PVB)共混物形成环带球晶, 具有复杂的非均匀结构, 在偏光显微镜下呈现明暗相间的条纹. Nozue 等人利用同步辐射微焦点 X 射线衍射方法对其片晶结构的产生^[22-24]和变形^[25]进行了深入研究. 如图 5 所示, 当 X 射线平行片晶法线入射时, 无小角散射花样. 广角衍射图像中(110)晶面呈现对称的 4 个衍射弧; 当 X 射线垂直晶面法线入射时, 小角散射图像中赤道方向出现 2 个散射点, 2 个(110)晶面的衍射弧出现在广角图像的子午线方向. 实验中通过改变结晶温度, 沿球晶径向逐点扫描. 为了考察片晶的旋转方向, 将样品旋转两次, 当转动方向与片晶旋转方向一致时, 我们将它定义为相后旋转. 反之, 称为相前旋转. 对(110)衍射环进行方位角积分, 以扫描距离为纵坐标, 取向角度为横坐标, 得到样品在 39°C(见图 6(a))和 48°C(见图 6(b))等温结晶时 PCL/PVB 共混物球晶的(110)晶面方位角强度分布图, 其中上图为相后旋转图, 下图为相前旋转图. 从图 6(a)推测片晶是均匀旋转, 而图 6(b)中的方位角强度最大值偏离 90°和 270°(白色虚线箭头所示)约 3°, 表明片晶是非均匀旋转的. 图 6(c)是片晶均匀(虚线)和非均匀(实线)旋转的示意图. 综上所述可以看出, 随等温结晶温度升高, 片晶由均匀旋转变为非均匀旋转.

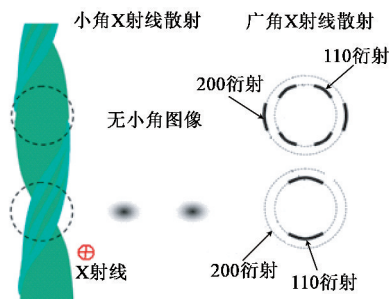


图 5 旋转片晶对应的小角和广角衍射图

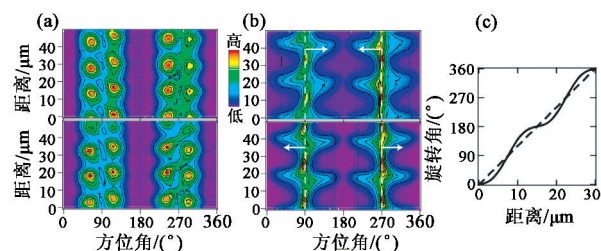


图 6 (a),(b)分别为 39°C 和 48°C 结晶 PCL/PVB 共混物球晶的(110)晶面方位角强度分布图;(c)片晶旋转示意图

4 同步辐射软 X 射线光谱显微技术的应用

同步辐射软 X 射线由于能量相对硬 X 射线较低, 其显微技术通常采用光电吸收成像机制, 即利用化学元素对不同波长 X 射线的吸收差异, 研究其在样品中的空间分布^[26]. 在某个波长附近, 入射 X 射线能量的很小改变会导致某种元素吸收能谱发生很大的变化, 而其他元素的吸收变化很小, 这个波长就是该元素的吸收边^[27]. 对于高分子化合物, 其主要组成元素为碳、氮、氧, 它们对 X 射线的吸收边都在软 X 射线波段. 软 X 射线近边吸收结构对化学键环境非常敏感, 不但可以检测元素的成键方式, 还可以检测高分子的聚集态, 对于表面和近程有序的高分子结构检测非常有效^[28]. 因此, 同步辐射软 X 射线光谱显微技术相对于检测长程有序的硬 X 射线来说是一种互补. 同步辐射软 X 射线显微实验站的设计通常针对生物组织的细胞研究, 选择在水透过率高的波长范围, 即水窗^[29]. 非常适合研究生物高分子和高分子水凝胶、胶束等. 国际上, 美国北卡罗州立大学的 Harald Ade 教授和加拿大 McMaster 大学的 Adam P. Hitchcock 教授在利用同步辐射软 X 射线显微技术研究高分子合金和微球包覆等方面有非常突出的工作^[26,30-32].

4.1 在 高分子合金结构研究中的应用

同步辐射软 X 射线光谱显微技术可应用于高分子合金结构的研究. 高分子合金形态学的研究和控制对于材料的机械性能有很大的影响^[33]. 比如含有多层结构的聚甲基丙烯酸甲酯/聚苯乙烯(PMMA/PS)嵌段共聚物在耐冲材料及近场扫描电镜的显微探针方面都有潜在的应用价值^[34]. 亚微米尺度范围内的形态观察和结构分析, 需要具备高分辨的实验前提. 传统的光谱分析能够鉴别化学组成但是很难达到亚微米的空分分辨. 扫描电子显微镜(SEM)虽

然具有纳米级的空间分辨率,但缺乏足够的化学敏感性,难以对元素进行定量分析.同步辐射扫描透射X射线显微(STXM)具有100nm以下的空间分辨率^[35],通过调节入射X射线的能量可以获得不同元素的近边吸收结构光谱(NEXAFS).图7(a)是PS和PMMA嵌段共聚物复合粒子在50%PS含量下的扫描电子显微镜的照片.由图可见,乳胶粒子含有多层结构,粒径尺寸在1 μm 左右.图7(b)是PS、PMMA以及不同组成的PS和PMMA嵌段共聚物的NEXAFS谱图,其中PS和PMMA的能量吸收峰分别位于285.2eV和288.6eV,对应C=C键和C=O键1s到 π^* 跃迁时产生的能量吸收^[36].当以能量为285.2eV的同步辐射光照射样品时,软X射线光谱显微技术获得的显微照片如图7(c),(d)所示,图7(c)中的黑色环带区域代表PS成分分布,明亮部分即PMMA,图7(d)中的情况与此相反.定量分析结果表明,层状结构并不是由单一成分构成,而是含有少量的共聚组分.

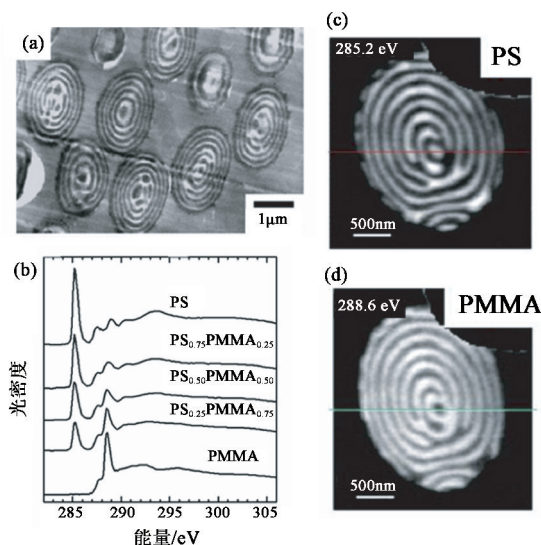


图7 (a)复合乳胶粒子扫描电子显微镜照片;(b)PS,PMMA和PS-co-PMMA的近边吸收谱;(c),(d)为复合粒子扫描透射X射线显微照片

4.2 在 高分子材料凝胶分子的化学响应研究中的应用

同步辐射软X射线光谱显微技术还可以研究高分子水凝胶的化学响应.高分子水凝胶尺度范围在100nm到1 μm ,它在药物释放、化学分离、催化剂、水处理等领域都有广泛的应用^[37-40].溶剂化状态的高分子凝胶在不同pH、温度、电解质条件下均会发生刺激性响应,比如溶胀行为.结合扫描透射X射线显微和近边吸收结构光谱,原位检测聚(4-乙烯吡啶)(P4VP)和纳米SiO₂共聚物水溶液的pH

响应^[41].当P4VP-SiO₂凝胶水溶液的pH=6.5时,扫描电子显微镜照片显示凝胶粒子的尺寸约200nm(见图8(a)).图8(b)和图8(c)是不同pH条件下凝胶粒子的扫描透射X射线显微图片.当pH=10时,平均粒径为190nm;当pH=2.5时,凝胶粒子发生溶胀,平均粒径达到510nm,且分散性较好,没有发生聚集.图9显示了氮化硅基体上P4VP的N原子近边吸收光谱,由于N原子对pH值较为敏感,当P4VP为中性态时,近边吸收峰能量为398.9eV,对应N原子1s到 π^* 的跃迁.发生质子化的P4VP,在从1s到 π^* 的跃迁时向更高能量400.4eV偏移.表明在不同化学态下,P4VP的近边吸收能量发生变化.通过近边吸收结构光谱还可以分析凝胶的质子化程度,研究化学环境对凝胶粒子的溶胀行为的影响.

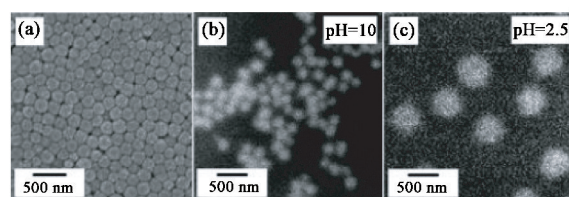


图8 (a)凝胶粒子的扫描电子显微镜照片;(b),(c)为扫描透射X射线显微图片

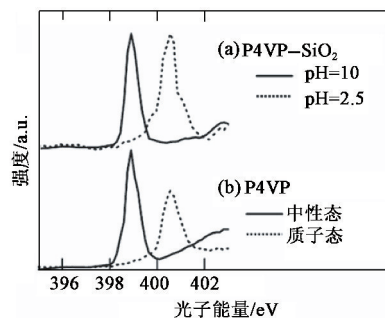


图9 (a)不同pH条件下P4VP的近边吸收谱;(b)不同化学态P4VP的近边吸收谱

5 同步辐射显微红外光谱技术的应用

同步辐射显微红外光谱技术能检测共混高分子材料的组成、分子构象以及分子链取向等结构信息.基于同步辐射红外光源的高亮度所产生的高时间、高空间分辨的优势,结合显微技术,通过对红外光谱中特征峰积分成像,可以将分子信息和空间分布信息结合起来.同步辐射显微红外光谱技术的分辨率在3-8 μm 左右,接近红外波长的衍射极限.红外光谱与显微成像的结合已研究了很多年,世界上第一条显微红外实验线站于1993年建于美国Brookhaven国家

实验室^[42]. 20世纪最后十年,同步辐射显微红外光谱技术趋于成熟^[43]. 目前世界上12个国家有超过30条同步辐射显微红外光谱技术实验站正在运行. 在过去几十年中,同步辐射显微红外光谱技术的优势显现明显,为高分子体系的研究提供了很大的机遇.

5.1 在球晶的晶型分布研究中的应用

同步辐射显微红外光谱技术可以用于球晶晶型分布的研究. 以等规聚丙烯为例,其具有多种晶型. α 晶是聚丙烯最常见的晶型,在温度梯度场、拉伸剪切、成核剂等条件下易形成 β 晶^[44-46]. 这两种晶型对应的分子链构象都是 3_1 螺旋,分别对应红外谱图中的 1168cm^{-1} 和 1330cm^{-1} 特征吸收峰^[47]. 图10(a)是聚丙烯球晶的偏光显微镜照片(非同步辐射光源). 图10(b)是图10(a)中C区域的同步辐射显微红外成像图(经 $1330\text{cm}^{-1}/1168\text{cm}^{-1}$ 比值成像得到的等高线图). 从图中可以清晰辨别 α 晶和 β 晶在球晶内外的分布情况,箭头所指分别代表 α 晶和 β 晶富集的区域. 由于同步辐射光源具有很高的偏振性,因此可以通过两种晶型对应的特征峰强度计算在球晶中不同空间位置的分子取向. 从距球晶中心为 r 的圆处提取一系列红外光谱,其中 840cm^{-1} 峰强随着方位角的改变呈现周期性变化(如图11),表明球晶内部存在分子链的取向. 由于 840cm^{-1} 代表的甲基官能团的偶极矩平行于分子链方向^[48],通过 840cm^{-1} 峰强变化特征可以看出, α 晶分子链的取向方向几乎垂直于 β 晶,与球晶半径方向成 80° 角分叉排列. 而这种现象正是由于聚丙烯球晶中特有的子母晶结构(即 cross-hatching 结构)而产生^[49].

5.2 在球晶生长过程中的应用

同步辐射显微红外光谱技术还可以跟踪高分子球晶生长过程中不同区域的分子内和分子间有序信息^[50]. 传统高分子结晶理论建立在小分子结晶的成核与生长模型之上,该理论认为,晶体形成过程不经历任何的中间相态. 图12(a)是使用光学显微镜(非同步辐射光源)拍摄到的等规聚丙烯单个球晶,并用同步辐射二维红外探测器(像素点为 64×64 ,成像面积为 $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$)扫描该球晶. 在图12(a)中球晶上任意位置(选取点沿红线标记)截取64张谱图,如图12(b)所示. 随着空间位置的改变,代表不同有序度的特征峰强度出现相应的变化^[51]. 其中 1303cm^{-1} 代表结晶特征峰, 998cm^{-1} 是熔体、晶体都存在的构象有序峰^[52]. 以 998cm^{-1} 特征峰为例,积分得到的二维和三维强度分布如图12(c)和图12(d)所示,从图中颜色以及高度的变化趋势可以明显看出,

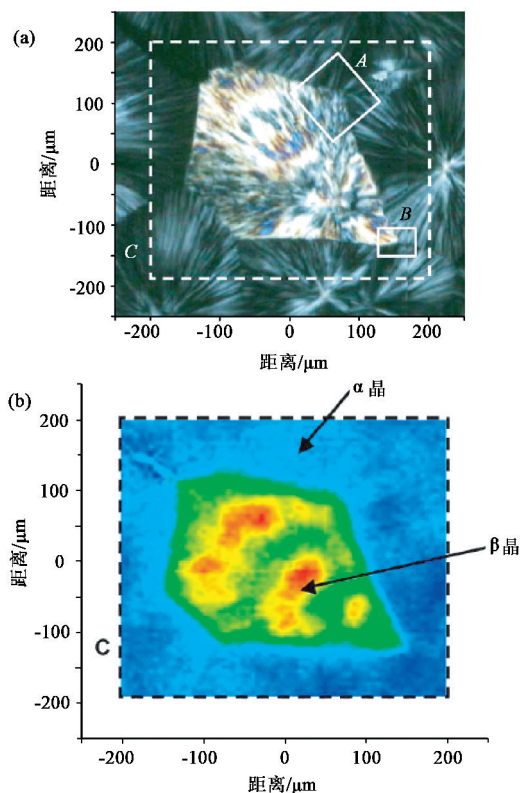


图10 (a) 等规聚丙烯球晶的偏光显微镜图片(图中A, B, C分别指示球晶中不同区域); (b) $1330\text{cm}^{-1}/1168\text{cm}^{-1}$ 比值成像

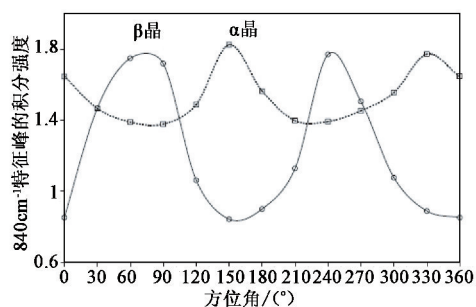


图11 840cm^{-1} 处的积分强度随方位角的变化

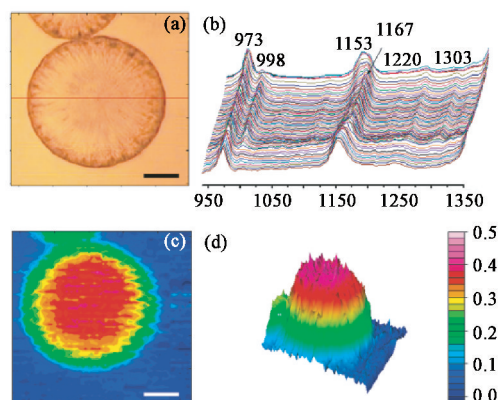


图12 (a) 等规聚丙烯球晶的光学显微镜照片; (b) 为(a)图球晶红线标记处对应的红外单谱; (c), (d) 分别为 998cm^{-1} 积分后二维和三维强度分布

球晶内的 998cm^{-1} 吸收峰强度比球晶边缘及熔体中的要高. 通过对 998cm^{-1} 和 1303cm^{-1} 强度的定量分析, 发现在球晶内部的填充过程中, 晶体的生长前端存在预有序结构.

6 结论与展望

同步辐射在分子科学和工业发展中一直起着重要的作用, 国外分子科学研究群体已是同步辐射中心的重要用户群. 国际石油化工巨头 Exxon Mobile 在纽约同步辐射实验室拥有 4 条线站. 欧洲同步辐射中心 (ESRF) 共有 49 条线站, 其中 5 条属于软物质研究组, 主要用户为高分子群体. 我国同步辐射建设相对较晚, 现已在大陆建成 3 个同步辐射中心 (北京、合肥和上海). 中国作为制造业大国, 高分子材料相关产业正处于高速发展阶段, 建设一条同步辐射高分子专用线站有助于推动我国高分子材料相关的制造业的跨越式升级发展, 为中国从制造业大国向制造业强国的飞跃插上翅膀.

根据国际同步辐射发展趋势可以看出原位配套实验装置系统建设的必要性, 同步辐射的优势在于其高亮度带来高的时间和高的空间分辨, 如果没有配套的原位装置而只是做静态下的结构分析表征, 就不能把同步辐射的优势发挥出来而造成资源浪费. 国际同步辐射产生的优秀成果都来源于同步辐射光源高亮度与原位装置的结合. 因此, 高分子材料挤出、纺丝和吹膜等原位加工装置和性能测试是一个高产出的、先进高分子材料研究专用实验线站的必备设施.

同步辐射在跨尺度研究高分子材料结构上具有不可替代的优势, 但一些复杂科学问题的彻底解决需要多种研究方法和手段的有机结合. 国际同步辐射实验线站发展趋势是将红外光谱、拉曼散射、激光光散射和热分析等研究手段与 X 射线散射技术联用. 红外光谱/拉曼散射提供高分子链内构象有序信息, 而 X 射线散射可以检测分子间取向和位置有序及纳米尺度的凝聚态结构, 激光光散射则可获得更大尺度的结构信息. 如此有机结合, 就可以在一个实验中全面认识高分子材料多尺度结构的形成和演化机理及动力学过程.

总之, 同步辐射光源在分子材料结构研究中具有不可替代的地位, 同步辐射光源与分子学科的有机结合, 将极大地推动我国分子学科和相关产业跨越式发展.

参考文献

- [1] Lu K. *Science*, 2010, 328: 319
- [2] Toshiki S, Tominaga N. *International Gas Union Research*, 2008
- [3] www.boeing.com/commercial/787family/programfacts.html
- [4] <http://defense-update.com/products/d/Dyneema.htm>
- [5] Sheng S, Asegun H, Jonathan *et al.* *Nature nanotechnology*, 2010, 5(4): 251
- [6] Hoffman J D, Miller R L. *Polymer*, 1997, 38(13): 3151
- [7] Onuki A. *Phase Transition Dynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002
- [8] Flory P J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Cincinnati: Hanser Gardner press, 2000
- [9] De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. New York: Cornell University Press, 1979
- [10] www.nsf.gov/Portal0/InfoModule_407/29085.htm
- [11] Riekel C. *Rep. Prog. Phys.*, 2000, 63: 233
- [12] www.chem.sunysb.edu:81/faculty/bhsiao.htm
- [13] Liu Y P, Zhou W Q, Li L B *et al.* *Review of Science Instruments*, 2011, 82: 045104
- [14] Yan T Z, Zhao B J, Li L B *et al.* *Macromolecules*, 2010, 43: 602
- [15] Wang D L, Shao C G, Li L B *et al.* *Macromolecules*, 2010, 43: 2406
- [16] Riekel C, Davies R J. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2005, 9: 396
- [17] Nozue Y, Shinohara Y, Amemiya Y. *Polymer Journal*, 2007, 39(12): 1221
- [18] Paris Oskar. *Biointerphases*, 2008, 3(2): FB16
- [19] Lozano-Castello D, Raymundo Pinero E, Riekel C *et al.* *Carbon*, 2002, 40: 2727
- [20] Riekel C, Müller M. *Macromolecules*, 1999, 32: 4464
- [21] Davies R J, Burghammer M, Riekel C. *Macromolecules*, 2007, 40: 5038
- [22] Nozue Y, Kurita R, Hirano S *et al.* *Polymer*, 2003, 44: 6397
- [23] Nozue Y, Hirano S, Kurita R *et al.* *Polymer*, 2004, 45: 8299
- [24] Kikuzuki T, Shinohara Y, Nozue Y *et al.* *Polymer*, 2010, 51: 1632
- [25] Nozue Y, Shinohara Y, Ogawa Y *et al.* *Polymer*, 2010, 51: 222
- [26] Takekoh R, Okubo M, Araki T *et al.* *Macromolecules*, 2005, 38: 542
- [27] Stöhr J. *NEXAFS Spectroscopy*. Berlin Heidelberg: Springer, 1992. 25
- [28] Dhez O, Ade H, Urquhart S G. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2003, 128: 85
- [29] Kohler K, Dejgnat C, Dubois M *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111: 8388
- [30] Wang Y, Rafailovich M, Sokolov J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96: 028303.
- [31] Ade H. publication, <http://www.physics.ncsu.edu/stxm/pubs/pubs.html>

- [32] Koprinarov I, Hitchcock A P. <http://unicorn.mcmaster.ca/stxm-intro/polySTXMintro-all.html>
- [33] Leibler L. *Nature material*, 2005, 4:19
- [34] Okubo M, Takekoh R, Izumi J. *Colloid. Polym. Sci.*, 2001, 279:513
- [35] Chao W L, Harteneck B D, Liddle J A *et al.* *Nature Letters*, 2005, 30:435
- [36] Morin C, Tyliczszak T, Cornelius R *et al.* *J. Electron. Spectrosc.*, 2001, 121:203
- [37] Jeong B, Bae Y H, Lee D S *et al.* *Nature*, 1997, 388:860
- [38] Kawaguchi H, Fujimoto K. *Bioseparation*, 1998, 7:253
- [39] Bergbreiter D E, Case B L, Liu Y S *et al.* *Macromolecules*, 1998, 31:6053
- [40] Snowden M J, Thomas D, Vincent B. *Analyst*, 1993, 118:1367
- [41] Fujii S, Armes S P, Araki T *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127:16808
- [42] Carr G L, Reffner J A, Williams G P. *Rev. Sci. Instrum.*, 1995, 66:1490
- [43] Stem M R. *Division of Chemical Education*, 2008, 85:983
- [44] Leugering H J. *Makromolek. Chem.*, 1967, 109:204
- [45] Crissmann J M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1969, 7:389
- [46] Leugering H J, Kibsch G. *Angew. Makromolek. Chem.*, 1973, 33:17
- [47] Torre J, Gortazar M, Gomez M A *et al.* *Macromolecules*, 2006, 39:5564
- [48] Schmidt P G. *J. Polym. Sci.*, 1963, 1:2317
- [49] Lotz B, Whitman J C, Lovinger A J. *Polymer*, 1996, 37:4979
- [50] Cong Y H, Hong Z H, Qi Z M *et al.* *Macromolecules*, 2010, 43:9859
- [51] An H N, Li X Y, Geng Y *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112:12256
- [52] An H N, Zhao B J, Ma Z *et al.* *Macromolecules*, 2007, 40:4740