



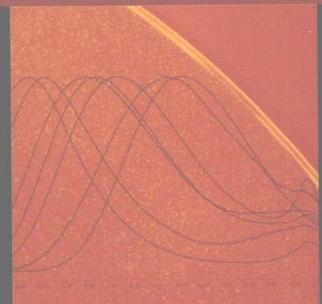
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

[高分子材料与工程专业系列教材]

聚合物材料表征与测试

杨万泰 主编

POLYMER MATERIAL
CHARACTERIZATION AND TESTING



中国轻工业出版社

TB324
4715

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子材料与工程专业系列教材

聚合物材料表征与测试

杨万泰 主编



中国轻工业出版社

ISBN 978-7-5066-2508-1
WDX 01ZJH 2508

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物材料表征与测试/杨万泰主编. —北京: 中国
轻工业出版社, 2008. 7

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子材料与工程专业系列教材

ISBN 978-7-5019-6420-8

I. 聚… II. 杨… III. 高分子材料-高等学校-教材
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 057693 号

责任编辑：赵红玉 夏文广

策划编辑：赵红玉 责任终审：滕炎福 封面设计：锋尚设计

版式设计：王培燕 责任校对：吴大鹏 责任监印：胡 兵 张 可

出版发行：中国轻工业出版社（北京东长安街 6 号，邮编：100740）

印 刷：利森达印务有限公司

经 销：各地新华书店

版 次：2008 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

开 本：787×1092 1/16 印张：16

字 数：375 千字

书 号：ISBN 978-7-5019-6420-8/TQ·293 定价：30.00 元

读者服务部邮购热线电话：010-65241695 85111729 传真：85111730

发行电话：010-85119845 65128898 传真：85113293

网 址：<http://www.chlip.com.cn>

Email：club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

60586J4X101ZBW

前言

现代仪器分析技术在材料科学中发挥着越来越重要的作用，已经成为材料研究中的一个重要部分。对于材料专业的学生及研究人员，在学习掌握了高分子物理和高分子化学的基础理论知识的基础上，非常有必要了解并掌握有关聚合物结构与性能的表征方法，并熟悉相关的分析仪器的结构原理及其应用领域。本书可以作为聚合物材料专业学生的教材及本专业科技人员的参考书。

本书主要涉及聚合物材料结构与性能表征中最基本的一些表征手段，在简要介绍分析仪器的基本结构和测试原理之后，介绍样品制备的方法和实验影响因素。重点内容放在数据处理、综合分析和谱图解析方法等方面的介绍，并通过大量具体实例阐述各种表征手段在聚合物材料结构与性能研究中的应用。

本书第一版（原书名为聚合物研究方法）由张美珍老师负责统编，由张美珍、柳百坚和谷晓昱共同参与编写，于2000年出版。本书出版后得到了专业人员的认可并受到广大读者的欢迎，在2000年到2006年之间经过6次印刷，销量不断增加。并在2005年入选“普通高等教育十一五国家级规划教材”。在2005年到2006年期间，在杨万泰教授的主持下，对本书内容修订及扩充，增加了仪器的最新发展及其在聚合物材料最新的表征研究内容，书名更改为《聚合物材料表征与测试》。

本书由杨万泰教授主编和审核，由张美珍、柳百坚、谷晓昱、邱兆斌和江盛玲共同参与编写。

本书中绪论、第1篇和第6篇在第一版张美珍编写的基础上，由杨万泰负责第1章绪论部分的内容补充修改；谷晓昱负责第1篇中第2章的内容修改补充；邱兆斌负责第1篇中第7章和第6篇的内容修改及补充；第2篇和第5篇由谷晓昱负责编写及修改；第3篇和第4篇在第一版柳百坚老师编写的基础上，由邱兆斌负责第3篇中第12章的内容修改及补充；江盛玲负责第4篇的内容修改及补充。

本书由上海复旦大学刘天西教授审稿，在此致谢！

编者

2008年1月

原版编写说明

本书为“高分子材料与工程”本科专业系列教材之一。作为人类创造的奇迹之一，有机高分子物质展现出奇特的化学、物理特性，开辟出一片崭新的科技天地。作为一类材料，高分子与金属、陶瓷并称为三大材料，应用在人类生产、生活的每一角落。而作为生物现象、生命现象以及信息的载体，有机高分子物质中更潜藏着新的突破。有关高分子的科学与技术，不是囿于材料一隅，而是一个以高分子为中心，向各个科学领域辐射的综合性学科。根据教育部拓宽专业、加强素质教育的办学指导思想，我们将现有的与聚合物有关的窄专业统一起来，如“高分子材料”、“高分子化工”、“塑料成型加工”、“橡塑工程”以及“复合材料”专业中的一部分，成为一个全面覆盖高分子科学技术的“大高分子”宽专业。

通过对有机高分子物质的合成、结构与性能关系、加工应用及工程设计的内容进行系统的归纳，我们制订了这一宽专业的教学框架，并组织编写了本套系列教材：《材料导论》、《高分子化学》、《高分子物理》、《聚合物改性》、《聚合物制备工程》、《聚合物加工工程》、《聚合物复合材料》、《聚合物材料》、《聚合物研究方法》。由于时间紧、任务重，仓促之中可能会有谬误之处，望广大读者及教育界同行不吝指教，以便再版时修正。

目 录

第1章 绪论	1
1.1 高聚物结构和形态的特点	1
1.2 高聚物的状态及其行为	2
1.3 高聚物结构和性能测定方法概述	3
1.3.1 高聚物结构的测定方法	3
1.3.2 高聚物分子运动(转变与松弛)的测定	4
1.3.3 高聚物性能的测定	4
第1篇 波谱分析	
第2章 红外光谱	7
2.1 基本概念	7
2.1.1 红外光谱的范围	7
2.1.2 红外光谱的基本原理(分子振动形式与红外光谱的产生)	8
2.1.3 红外光谱的表示方法	9
2.1.4 基团特征频率	11
2.1.5 聚合物的红外光谱图的特点	12
2.2 制样方法	12
2.2.1 溶液流延薄膜法	12
2.2.2 热压成膜法	12
2.2.3 溴化钾压片法	13
2.2.4 溴化钾晶体涂膜法	13
2.2.5 液体池法	13
2.3 影响吸收谱带位移和谱图质量的因素	13
2.3.1 影响吸收谱带位移的因素	13
2.3.2 影响谱图质量的因素	15
2.4 解析红外谱图的三个基本要素	16
2.4.1 谱带的位置	16
2.4.2 谱带的形状	16
2.4.3 谱带的强度	22
2.5 傅立叶变换红外光谱仪	22
2.5.1 红外光谱仪的进展	22
2.5.2 傅立叶变换红外光谱仪工作原理	23
2.6 红外光谱在聚合物结构分析中的应用	23
2.6.1 定性分析与鉴别聚合物种类	24
2.6.2 混合物的分离与分析	24
2.6.3 定量测定高聚物的链结构	25

2.6.4 红外光谱在聚合反应研究中的应用	28
2.6.5 红外光谱中附件的应用	29
第3章 激光拉曼散射光谱法	35
3.1 基本概念	35
3.1.1 拉曼散射及拉曼位移	35
3.1.2 激光拉曼光谱与红外光谱比较	36
3.2 实验方法	38
3.2.1 仪器组成	38
3.2.2 样品的放置方法	38
3.3 拉曼光谱在聚合物结构研究中的应用	39
3.3.1 拉曼光谱的选择定则与高分子构象	39
3.3.2 高分子的红外二向色性及拉曼去偏振度	39
3.3.3 聚合物形变的拉曼光谱研究	40
3.3.4 生物大分子的拉曼光谱研究	41
第4章 紫外光谱	42
4.1 概述	42
4.1.1 电子跃迁的方式	42
4.1.2 吸收带的类型	43
4.1.3 生色基与助色基	44
4.1.4 谱图解析步骤	45
4.2 紫外光谱仪	45
4.2.1 结构	45
4.2.2 测试原理	45
4.2.3 谱图的表示方法	46
4.2.4 吸光系数	46
4.2.5 吸光度 A	46
4.3 紫外光谱在高分子结构研究中的应用	46
4.3.1 定性分析	46
4.3.2 定量分析	47
4.3.3 聚合物反应动力学	48
第5章 核磁共振谱	49
5.1 概述	49
5.1.1 原子核的磁矩和自旋角动量	49
5.1.2 核磁矩在磁场中的运动——拉莫尔进动	50
5.1.3 核磁共振	50
5.2 核磁共振仪	50
5.2.1 核磁共振仪结构	50
5.2.2 测试原理	51
5.3 ^1H -核磁共振波谱(氢谱)	51
5.3.1 屏蔽作用与化学位移	52
5.3.2 耦合常数	52
5.3.3 谱图的表示方法	52

5.3.4 影响化学位移的主要因素	55
5.3.5 谱图解析实例	56
5.4 ^{13}C 核磁共振谱(碳谱)	57
5.4.1 $^{13}\text{C-NMR}$ 与 $^1\text{H-NMR}$ 的比较	57
5.4.2 碳谱核磁共振图解析	58
5.5 高分辨 $^1\text{H-NMR}$ 在高分子结构研究中的应用	58
5.5.1 高分子材料的定性鉴别	58
5.5.2 共聚物组成的测定	61
5.5.3 几何异构体的测定	62
5.5.4 共聚物序列结构的研究	62
5.6 $^{13}\text{C-NMR}$ 在高分子结构研究中的应用	63
5.6.1 高分子材料的定性鉴别	63
5.6.2 高分子立构规整性的测定	64
5.6.3 支化结构的研究	65
5.6.4 键接方式的研究	66
第6章 质谱	67
6.1 概述	67
6.1.1 质谱分析方法的特点	67
6.1.2 质谱中的离子	67
6.1.3 判断分子离子峰的方法	67
6.2 质谱仪	68
6.2.1 质谱仪的结构	68
6.2.2 测试原理	69
6.3 质谱图的表示和解释方法	69
6.3.1 质谱的表示方法	69
6.3.2 解释质谱图的一般方法	70
第7章 X射线法	72
7.1 大角X射线衍射法	72
7.1.1 基本原理	72
7.1.2 多晶X射线衍射实验方法	73
7.1.3 多晶X射线衍射在高聚物中的应用	77
7.2 小角X射线散射法	85
7.2.1 基本原理	85
7.2.2 应用	86
第2篇 聚合物的相对分子质量及相对分子质量分布表征	1.8.11
第8章 数均相对分子质量的测定	91
8.1 端基滴定法	91
8.1.1 测试原理	91
8.1.2 测试方法	91
8.1.3 影响因素	91

8.2 冰点降低法	92
8.2.1 测试原理	92
8.2.2 实验仪器及测试	92
8.2.3 影响因素	93
8.3 蒸汽压下降法 (VPO)	93
8.3.1 测试原理	93
8.3.2 仪器结构及测试	94
8.3.3 影响因素	94
8.4 膜渗透压法	95
8.4.1 实验原理	95
8.4.2 仪器	95
8.4.3 影响因素	95
第9章 光散射法测定质均相对分子质量	97
9.1 基本原理	97
9.2 仪器结构及影响因素	99
9.2.1 仪器结构及测试方法	99
9.2.2 影响因素	99
9.3 光散射法的应用	100
9.3.1 测定绝对质均相对分子质量和第二维利系数	100
9.3.2 测定聚合物的均方末端距	100
9.3.3 与 GPC 联机使用	100
9.3.4 黏度方程中 k 、 α 的测定	101
9.3.5 测定聚合物的组成	101
第10章 黏度法测定聚合物相对分子质量	102
10.1 基本原理	102
10.2 黏度计的基本结构及影响因素	103
10.2.1 黏度计的基本结构及测量	103
10.2.2 影响因素	103
10.3 黏度法的应用	104
10.3.1 测定聚合物的粘化度	104
10.3.2 研究聚合物的分子链尺寸	104
第11章 凝胶渗透色谱	105
11.1 GPC 的基本原理	105
11.2 凝胶渗透色谱仪的基本结构	106
11.2.1 泵系统	106
11.2.2 进样系统	106
11.2.3 加热恒温系统	106
11.2.4 分离系统	107
11.2.5 检测系统	107
11.3 样品制备方法	109
11.3.1 干燥	109

11.3.2 样品浓度	109
11.3.3 溶解时间	109
11.3.4 过滤	110
11.4 数据处理方法	110
11.4.1 建立校正曲线	110
11.4.2 根据公式计算相对分子质量及相对分子质量分布	111
11.4.3 普适校正	111
11.5 GPC 的应用	112
11.5.1 测定聚合物材料的相对分子质量及分布	112
11.5.2 GPC 积分曲线	112
11.5.3 聚合物中助剂的测定	112
11.5.4 制备窄分布的聚合物	113
11.5.5 研究支化聚合物	113
11.5.6 多组分样品的含量分析	114
11.5.7 聚合反应跟踪及动力学研究	115
11.5.8 共聚物的组成分布	116
11.5.9 弹性体中双键分布的分析	118

第3篇 热 分 析

第 12 章 差示扫描量热法和差热分析法	122
12.1 DSC 和 DTA 基本原理	122
12.1.1 差示扫描量热仪 (DSC) 的基本原理	122
12.1.2 差热分析仪 (DTA) 的基本原理	123
12.2 实验技术	123
12.2.1 试样的制备	123
12.2.2 基线、温度和热量的校正	124
12.2.3 主要影响因素	125
12.2.4 熔点和玻璃化转变温度的确定	126
12.3 应用	127
12.3.1 聚合物玻璃化转变的研究	127
12.3.2 聚合物熔融/结晶转变的研究	131
12.3.3 对多组分聚合物的研究	137
12.3.4 比热容的测定	142
12.3.5 聚合物的化学转变的研究	142
第 13 章 热重分析	144
13.1 热重分析仪 TG 基本原理	144
13.2 实验技术	145
13.2.1 试样量和试样皿	145
13.2.2 升温速率	145
13.2.3 气氛的影响	145
13.2.4 挥发物的冷凝	146
13.2.5 浮力	146

13.2.6 TG 失重曲线的处理和计算	146
13.3 应用	147
13.3.1 聚合物热稳定性的评价	147
13.3.2 组成的剖析	148
13.3.3 用热重法研究聚合物固化	150
13.3.4 用热重法研究聚合物中添加剂的作用	151
13.3.5 研究聚合物的降解反应动力学	152
第 14 章 动态力学热分析	156
14.1 动态力学分析基础	156
14.1.1 材料的黏弹性	156
14.1.2 静态黏弹性与动态黏弹性	158
14.1.3 动态力学性能测量原理	159
14.2 动态力学分析技术	161
14.2.1 自由振动法	161
14.2.2 强迫共振法	163
14.2.3 强迫非共振法	166
14.3 动态力学分析法在聚合物研究中的应用	172
14.3.1 动态力学温度扫描	172
14.3.2 动态力学频率扫描	183
14.3.3 动态力学时间扫描	187
14.3.4 TMA 模式	189
第 4 篇 高聚物流变性能	191
第 15 章 旋转式流变仪	191
15.1 仪器结构及原理	191
15.1.1 同轴圆筒黏度计	191
15.1.2 平行平板黏度计	191
15.1.3 锥板黏度计（锥板流变仪）	191
15.1.4 门尼黏度计	192
15.2 应用	192
15.2.1 一种金属着色漆树脂原液黏度随温度的变化	192
15.2.2 法向应力差的测定	192
第 16 章 毛细管黏度计	194
16.1 仪器结构组成及原理	195
16.2 实验技术	196
16.2.1 样品要求	196
16.2.2 影响因素	196
16.3 毛细管流变仪的应用	196
16.3.1 流变性质与分子结构的关系——指导合成	196
16.3.2 研究添加剂对原材料流变性能的影响	197
16.3.3 聚合物黏弹性的研究	198

16.3	16.3.4 研究不同材料对温度的敏感性	200
	16.3.5 剪切诱导结晶与压力突增现象	201
第 17 章	相对流变仪——装有混合器测量头的转矩流变仪	202
17.1	仪器结构及原理	202
17.1.1	仪器结构	202
17.1.2	转矩流变仪的原理	203
17.2	实验技术	204
17.2.1	试样制备	204
17.2.2	影响因素	204
17.3	转矩流变仪的应用	204
17.3.1	研究添加剂对原料性能的改善	204
17.3.2	测试聚合物耐热及耐剪切稳定性	205
17.3.3	增塑剂吸收情况的研究	205
17.3.4	生胶及混炼胶塑化性能的研究	206

第 5 篇 显微分析技术

第 18 章	光学显微镜法	208
18.1	光学显微镜的结构原理	208
18.1.1	偏光显微镜结构及原理	208
18.1.2	相差显微镜的结构及原理	209
18.2	样品的制备技术	209
18.2.1	热压制膜	209
18.2.2	溶液浇铸制膜	210
18.2.3	切片	210
18.2.4	打磨	210
18.3	光学显微镜在高分子结构研究中的应用	210
18.3.1	偏光显微镜的应用	210
第 19 章	电子显微镜法	222
19.1	基本原理	222
19.1.1	透射电镜 (TEM) 基本原理	222
19.1.2	扫描电镜 (SEM) 基本原理	224
19.2	样品制备技术	226
19.2.1	电镜样品的基本要求	226
19.2.2	SEM 的一般制样方法	226
19.2.3	TEM 的一般制样方法	226
19.3	电子显微镜在高分子结构研究中的应用	227
19.3.1	观察聚合物的聚集态结构	227
19.3.2	研究聚合物的多相复合体系	228
19.3.3	黏合剂	232
19.3.4	动态和其他特殊实验	233

第 20 章 原子力显微镜在聚合物领域中的应用	234
20.1 研究聚合物的结晶过程及结晶形态	234
20.2 观察聚合物膜表面的形貌	237
20.3 研究聚合物单链的导电性能	237
20.4 研究聚合物纳米复合材料	237
参考文献	239

附录 A 常用的高分子材料名称与英文对照表	241
附录 B 常用的高分子材料的物理性质	241
附录 C 常用的高分子材料的热学性质	241
附录 D 常用的高分子材料的力学性质	241
附录 E 常用的高分子材料的光学性质	241
附录 F 常用的高分子材料的电学性质	241
附录 G 常用的高分子材料的磁学性质	241
附录 H 常用的高分子材料的声学性质	241
附录 I 常用的高分子材料的光吸收性质	241
附录 J 常用的高分子材料的光散射性质	241
附录 K 常用的高分子材料的光发射性质	241
附录 L 常用的高分子材料的光吸收系数	241
附录 M 常用的高分子材料的光散射系数	241
附录 N 常用的高分子材料的光发射系数	241
附录 O 常用的高分子材料的光吸收截面	241
附录 P 常用的高分子材料的光散射截面	241
附录 Q 常用的高分子材料的光发射截面	241

本教材各篇章一覽表

第一章 高分子概述	1.1 高分子的发现与命名	1.2 高分子的分类	1.3 高分子的结构	1.4 高分子的物理性质	1.5 高分子的化学性质	1.6 高分子的合成	1.7 高分子的加工	1.8 高分子的应用	1.9 高分子的未来
第二章 高分子的发现与命名	2.1 高分子的发现	2.2 高分子的命名	2.3 高分子的发现与命名	2.4 高分子的发现与命名	2.5 高分子的发现与命名	2.6 高分子的发现与命名	2.7 高分子的发现与命名	2.8 高分子的发现与命名	2.9 高分子的发现与命名
第三章 高分子的分类	3.1 高分子的分类	3.2 高分子的分类	3.3 高分子的分类	3.4 高分子的分类	3.5 高分子的分类	3.6 高分子的分类	3.7 高分子的分类	3.8 高分子的分类	3.9 高分子的分类
第四章 高分子的结构	4.1 高分子的结构	4.2 高分子的结构	4.3 高分子的结构	4.4 高分子的结构	4.5 高分子的结构	4.6 高分子的结构	4.7 高分子的结构	4.8 高分子的结构	4.9 高分子的结构
第五章 高分子的物理性质	5.1 高分子的物理性质	5.2 高分子的物理性质	5.3 高分子的物理性质	5.4 高分子的物理性质	5.5 高分子的物理性质	5.6 高分子的物理性质	5.7 高分子的物理性质	5.8 高分子的物理性质	5.9 高分子的物理性质
第六章 高分子的化学性质	6.1 高分子的化学性质	6.2 高分子的化学性质	6.3 高分子的化学性质	6.4 高分子的化学性质	6.5 高分子的化学性质	6.6 高分子的化学性质	6.7 高分子的化学性质	6.8 高分子的化学性质	6.9 高分子的化学性质
第七章 高分子的合成	7.1 高分子的合成	7.2 高分子的合成	7.3 高分子的合成	7.4 高分子的合成	7.5 高分子的合成	7.6 高分子的合成	7.7 高分子的合成	7.8 高分子的合成	7.9 高分子的合成
第八章 高分子的加工	8.1 高分子的加工	8.2 高分子的加工	8.3 高分子的加工	8.4 高分子的加工	8.5 高分子的加工	8.6 高分子的加工	8.7 高分子的加工	8.8 高分子的加工	8.9 高分子的加工
第九章 高分子的应用	9.1 高分子的应用	9.2 高分子的应用	9.3 高分子的应用	9.4 高分子的应用	9.5 高分子的应用	9.6 高分子的应用	9.7 高分子的应用	9.8 高分子的应用	9.9 高分子的应用
第十章 高分子的未来	10.1 高分子的未来	10.2 高分子的未来	10.3 高分子的未来	10.4 高分子的未来	10.5 高分子的未来	10.6 高分子的未来	10.7 高分子的未来	10.8 高分子的未来	10.9 高分子的未来
第十一章 高分子的微观世界	11.1 高分子的微观世界	11.2 高分子的微观世界	11.3 高分子的微观世界	11.4 高分子的微观世界	11.5 高分子的微观世界	11.6 高分子的微观世界	11.7 高分子的微观世界	11.8 高分子的微观世界	11.9 高分子的微观世界
第十二章 高分子的宏观世界	12.1 高分子的宏观世界	12.2 高分子的宏观世界	12.3 高分子的宏观世界	12.4 高分子的宏观世界	12.5 高分子的宏观世界	12.6 高分子的宏观世界	12.7 高分子的宏观世界	12.8 高分子的宏观世界	12.9 高分子的宏观世界
第十三章 高分子的微观与宏观	13.1 高分子的微观与宏观	13.2 高分子的微观与宏观	13.3 高分子的微观与宏观	13.4 高分子的微观与宏观	13.5 高分子的微观与宏观	13.6 高分子的微观与宏观	13.7 高分子的微观与宏观	13.8 高分子的微观与宏观	13.9 高分子的微观与宏观
第十四章 高分子的微观与宏观	14.1 高分子的微观与宏观	14.2 高分子的微观与宏观	14.3 高分子的微观与宏观	14.4 高分子的微观与宏观	14.5 高分子的微观与宏观	14.6 高分子的微观与宏观	14.7 高分子的微观与宏观	14.8 高分子的微观与宏观	14.9 高分子的微观与宏观
第十五章 高分子的微观与宏观	15.1 高分子的微观与宏观	15.2 高分子的微观与宏观	15.3 高分子的微观与宏观	15.4 高分子的微观与宏观	15.5 高分子的微观与宏观	15.6 高分子的微观与宏观	15.7 高分子的微观与宏观	15.8 高分子的微观与宏观	15.9 高分子的微观与宏观
第十六章 高分子的微观与宏观	16.1 高分子的微观与宏观	16.2 高分子的微观与宏观	16.3 高分子的微观与宏观	16.4 高分子的微观与宏观	16.5 高分子的微观与宏观	16.6 高分子的微观与宏观	16.7 高分子的微观与宏观	16.8 高分子的微观与宏观	16.9 高分子的微观与宏观
第十七章 高分子的微观与宏观	17.1 高分子的微观与宏观	17.2 高分子的微观与宏观	17.3 高分子的微观与宏观	17.4 高分子的微观与宏观	17.5 高分子的微观与宏观	17.6 高分子的微观与宏观	17.7 高分子的微观与宏观	17.8 高分子的微观与宏观	17.9 高分子的微观与宏观
第十八章 高分子的微观与宏观	18.1 高分子的微观与宏观	18.2 高分子的微观与宏观	18.3 高分子的微观与宏观	18.4 高分子的微观与宏观	18.5 高分子的微观与宏观	18.6 高分子的微观与宏观	18.7 高分子的微观与宏观	18.8 高分子的微观与宏观	18.9 高分子的微观与宏观
第十九章 高分子的微观与宏观	19.1 高分子的微观与宏观	19.2 高分子的微观与宏观	19.3 高分子的微观与宏观	19.4 高分子的微观与宏观	19.5 高分子的微观与宏观	19.6 高分子的微观与宏观	19.7 高分子的微观与宏观	19.8 高分子的微观与宏观	19.9 高分子的微观与宏观
第二十章 原子力显微镜在聚合物领域中的应用	20.1 研究聚合物的结晶过程及结晶形态	20.2 观察聚合物膜表面的形貌	20.3 研究聚合物单链的导电性能	20.4 研究聚合物纳米复合材料	20.5 原子力显微镜在聚合物领域的应用	20.6 原子力显微镜在聚合物领域的应用	20.7 原子力显微镜在聚合物领域的应用	20.8 原子力显微镜在聚合物领域的应用	20.9 原子力显微镜在聚合物领域的应用

第1章 绪论

高分子科学及工艺的发展，迄今已有 60 多年的历史。用现代分析技术研究高分子结构，并确定结构与性能的关系，是高分子科学的一个重要方面。本书主要介绍现代分析技术及其在高聚物结构和性能研究中的应用。为了使读者对高分子材料研究方法有更好的理解和认识，有必要先将高分子物理中学过的有关高聚物结构与形态的特点和高聚物状态及其行为作一简要的回顾。

1.1 高聚物结构和形态的特点

高聚物是由许多巨大的分子构成的。这些大分子有许多重复的结构单元组成。某些高聚物的结构单元是完全一致的（均聚），但另一些则是由两种以上的结构单元混合组成（共聚），同时大分子之间又有各种联系。因此必须从微观、亚微观直到宏观不同的结构层次来描述高聚物的分子结构、形态及聚集态等。

目前习惯于用一次结构（或近程结构）、二次结构（或远程结构）、三次结构（或聚集态结构）和高次结构的层次区分高聚物聚集态的结构，现分述如下。

一次结构是指大分子的化学组成，均聚或共聚，大分子的相对分子质量，链状分子的形态如直链、支化、交联。此外也包括大分子的立体构型如全同立构、间同立构、无规立构、顺式、反式等的区别。图 1-1 为这些结构的实例和示意图。

二次结构是指单个大分子的形态，如图 1-2 所示的无规线团、折叠链、螺旋链等。

三次结构是具有不同二次结构的单个大分子聚集在一起形成不同的聚集态结构。例如许多无规线团可以组成线团胶团或交缠结构。某些高聚物能够形成局部区域排列整齐而有序，但在另一些区域则无规则缠结的所谓缆束状结构。具有折叠链二次结构的分子则形成高聚物片晶。此外还有超螺旋结构。图 1-3 示出这些结构的示意形状。

高次结构是指三次结构以及与其他物质构成尺寸更大的结构，如由折叠链形成的片晶构成球晶。嵌段或接枝共聚物和共混、高聚物形成具有微区分相的结构。此外还有添加了无机填料或纤维增强体系的复合材料。



图 1-1 高聚物大分子的一次结构



图 1-2 高聚物大分子的二次结构

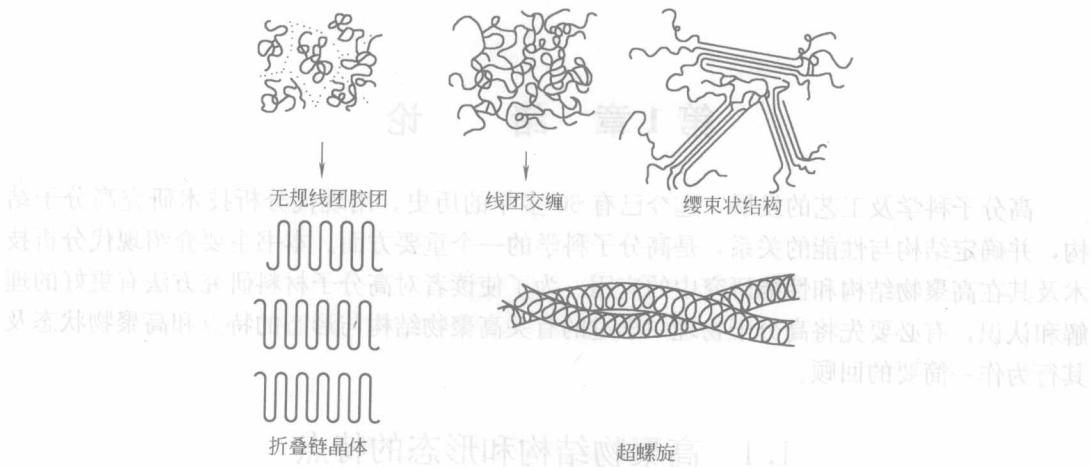


图 1-3 高聚三次结构的示意图

1.2 高聚物的状态及其行为

结构是材料物理和力学性能的基础，但即使同一种结构已经确定的物质，由于处在不同的状态下，其分子运动方式也不一样，会显示出不同的物理和力学性能。所以单纯了解高聚物结构是不够的，还需要考察它的分子运动时所表现的状态特点，才能建立高聚物结构与性能之间的内在联系。

高聚物由于结构形态的复杂性，导致分子运动单元的多重性，从而使其状态依赖于温度和时间两个参数。温度依赖性是由于升高温度使分子的热运动程度和运动的空间增大。因此当温度由低变高时，高聚物历经三种状态，即玻璃态、高弹态和黏流态。从分子运动的角度来看，这三种状态分别对应于侧基及链节的小范围运动、链段运动和大分子整体运动。在这三种状态下，高聚物的力学参数——模量不同。因此可以用模量对温度作图显示出高聚物三种状态的温度范围及其转变温度，见图 1-4 所示。其中玻璃化转变温度 T_g 是表征高聚物性能的重要指标。它意味着链段运动解冻的温度，即高聚物由僵硬的玻璃状态进入能产生很大形变的高弹状态。

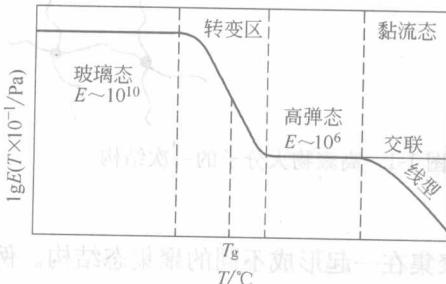


图 1-4 高聚物的温度-模量图

从另一方面来看，外力使高聚物从一个平衡状态通过分子运动到另一个状态需要一定的时间，称之为松弛时间。如果外力作用的时间比高聚物链段转变的松弛时间短很多，则表现为玻璃态，反之则表现为高弹态。因此，如果在一定的温度条件下以时间对模量作图，也能观察到如图 1-5 所示的区别状态的曲线。

由于高聚物的结构特点具有松弛时间和温度依赖两种本质关系，使其力学性能出现高

弹性和黏弹性行为。高弹性是高聚物分子链的构象形状改变所导致的柔性。这种弹性行为是构象熵改变所致，所以形变大而弹性模量很小。高聚物的黏弹性是指高聚物材料不但表现弹性材料的特性，而且还有黏性流体的性质。这种黏弹性在高聚物的加工成型和使用过程中表现得极为突出。因此在涉及高聚物力学行为的情况下，必须同时考虑应力、应变、温度和时间四个参数。

一些结晶性高聚物因为存在着非晶区，所以也有上述各种分子运动状态。但所不同之处在于非晶区的分子运动受到晶区的牵动。同时晶区本身也还有晶区内分子链段运动和晶型转变的运动。因此有很多具有不同机理的松弛时间。

综上所述，为了弄清楚高聚物的结构和结构与性能的关系，需要借助现代分析技术从各个角度来进行研究考察才有可能实现。现在已发展了很多测试方法，但必须对这些方法的原理、特点和应用范围有所了解，才能正确地选择和使用，来获得所需要的信息，从而帮助对高聚物加工成型条件的掌握，改进或提高高聚物的性能，以及设计并合成具有指定性能的高聚物材料。

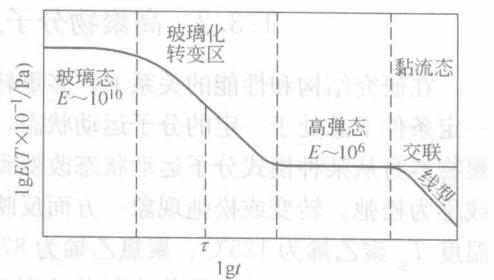


图 1-5 高聚物的时间-模量图

1.3 高聚物结构和性能测定方法概述

高聚物结构和性能的测定方法很多，分以下三部分加以介绍。

1.3.1 高聚物结构的测定方法

高聚物结构是材料物理和力学性能的基础，所以人们了解高聚物的微观、亚微观直到宏观不同结构层次的形态和聚集态是必不可少的，而且十分重要。测定链结构的方法有 X 射线衍射法（大角）、电子衍射法、中心散射法、裂解色谱-质谱、紫外吸收光谱、红外吸收光谱、拉曼光谱、微波分光法、核磁共振法、顺磁共振法、荧光光谱、偶极矩法、旋光分光法、电子能谱等。

测定聚集态结构的方法有 X 射线小角散射、电子衍射法、电子显微镜（TEM、SEM）、光学显微镜、原子力显微镜、固体小角激光光散射等。

测定结晶度的方法有 X 射线衍射法、电子衍射法、核磁共振吸收（宽线）、红外吸收光谱、密度法、热分析法。

测定高聚物取向程度的有双折射法、X 射线衍射、圆二色性法、红外二色性法。

测定高聚物分子链整体的结构形态可分四部分。相对分子质量的测定方法有溶液光散射法、凝胶渗透色谱法、黏度法、扩散法、超速离心法、溶液激光小角光散射法、渗透压法、气相渗透压法、沸点升高法、端基滴定法。支化度的测定方法有化学反应法、红外光谱法、凝胶渗透色谱法、黏度法。交联度测定方法有膨胀法、力学测量法（模量）。相对分子质量分布的测定有凝胶渗透色谱、熔体流变行为、分级沉淀法、超速离心法。

1.3.2 高聚物分子运动(转变与松弛)的测定

在研究结构和性能的关系上，多重转变与运动是桥梁，因为所使用的高分子材料，在一定条件下总处于一定的分子运动状态，改变条件就能改变分子运动的状态，换言之，高聚物本身从某种模式分子运动状态改变到另一种平衡模式分子运动的状态，这就是转变，或称为松弛。转变或松弛现象一方面反映了高聚物的结构以及结构的变化，例如：玻璃化温度 T_g 聚乙烯为 125℃、聚氯乙烯为 87℃、聚甲基丙烯酸甲酯为 105℃，不同的 T_g 变温温度，反映了不同的高聚物在结构上的区别。橡胶在低温时高分子链的内旋转运动被冻结，就处于玻璃态，当温度高过 T_g 后转变成橡胶态，高分子链的长程运动使橡胶具有高弹性，温度再升高到流动态，高分子链的重心能发生位移，使材料具有塑性，能加工成型。结晶的高聚物在低于 T_g 和 T_m 之下有次级转变 α 、 β 、 γ ，它反映了结晶区、非晶区的分子运动。转变或松弛现象也使材料的热力学性能、黏弹性能和其他物理性能发生急剧的改变。由此可见，研究转变或松弛是了解结构与性能关系的桥梁。

了解高聚物多重转变与运动有各种方法，主要有四种类型：体积的变化、热力学性质及力学性质的变化和电磁效应。测定体积的变化包括膨胀计法、折射系数测定法等；测定热学性质的方法包括差热分析方法(DTA)和差示扫描量热法(DSC)等；测定力学性质的变化的方法包括热机械法、应力松弛法等；还有动态测量法如动态模量和内耗等；电磁效应包括测定介电松弛、核磁共振等。

1.3.3 高聚物性能的测定

性能是结构在一定条件下的表现，在这里高聚物的性能主要是指直接为生产使用服务的性质，这些表征材料某一性质的物理参数，对控制产品质量，了解加工性能和使用范围，评价和应用新型材料，研究结构与性能的关系有着重要的意义。

高聚物的力学性能主要是测定材料的强度和模量以及变形。试验方法有很多种，有拉伸、压缩、剪切、弯曲、冲击、蠕变、应力松弛等。静态力学性能试验机有静态万能材料试验机、专用应力松弛仪、蠕变仪、摆锤冲击机、落球冲击机等，动态力学试验机有动态万能材料试验机、动态黏弹谱仪、高低频疲劳试验机。

材料本体黏流行为主要是测定黏度以及黏度和切变速率的关系、剪应力与切变速率的关系等，采用的仪器有旋转黏度计、熔融指数测定仪、各种毛细管流变仪等。

材料的电学性能，主要测材料的电阻、介电常数、介电损耗角正切、击穿电压，采用仪器有高阻计、电容电桥介电性能测定仪、高压电击穿试验机等。

材料的热性能，主要测材料的导热系数、比热容、热膨胀系数、耐热性、耐燃性、分解温度等。测试仪器有高低温导热系数测定仪、差示扫描量热仪、量热计、线膨胀和体膨胀测定仪、马丁耐热仪和维卡耐热仪、热失重仪、硅碳耐燃烧试验机等。

材料的其他性能还很多，如耐热老化性能、耐自然老化性能等，采用热老化箱和模拟自然的人工气候老化箱等。测定材料的密度，采用密度计法和密度梯度管法。测定透光度采用透光度计。测定透气性采用透气性测定仪。测定吸湿性采用吸湿计。测定吸音系统采用声衰减测定仪。