

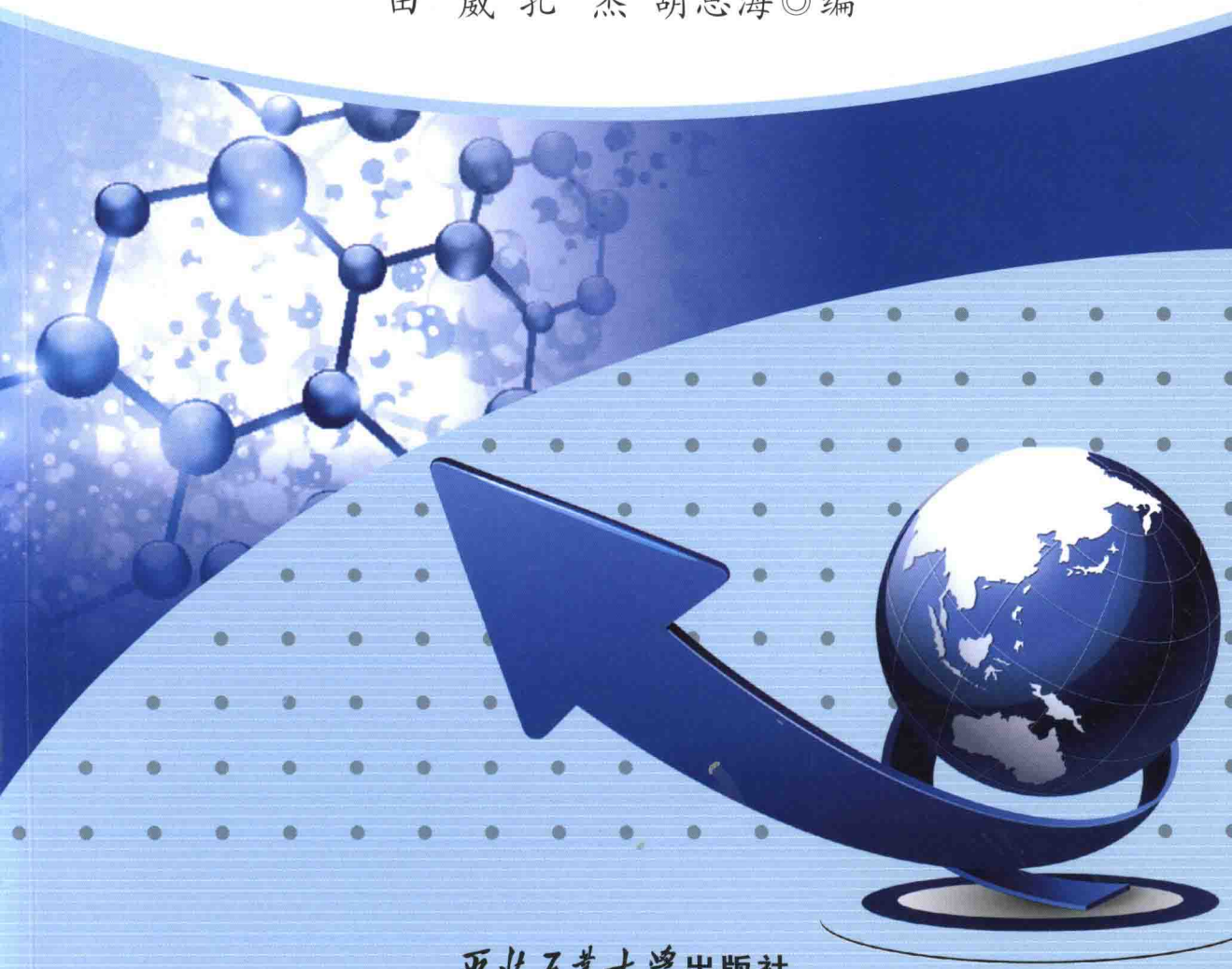


工业和信息化部“十二五”规划教材

西北工业大学研究生高水平课程体系建设丛书

高聚物的现代研究方法

田 威 孔 杰 胡思海◎编



西北工业大学出版社



工业和信息化部“十二五”规划教材

西北工业大学研究生高水平课程体系建设丛书

高聚物的现代研究方法

田 威 孔 杰 胡思海 编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书围绕高聚物研究领域中最常用的现代分析仪器,在对分析方法的基本原理、仪器的构成、谱图能提供的信息和其基本解析方法做了简明阐述的基础上,通过一些典型实例及结果分析,着重阐述了各种仪器在高聚物各个领域研究中的应用。

本书收集较多参考文献,内容丰富、新颖、简明易懂,是一本较全面、深入的高聚物现代研究方法教材,适合作为高等学校高分子化学与物理、高聚物材料工程等专业研究生和高年级本科生的教学参考书,也可供相关领域的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高聚物的现代研究方法/田威,孔杰,胡思海编. —西安:西北工业大学出版社,2014. 11
ISBN 978-7-5612-4195-0

I. ①高… II. ①田… ②孔… ③胡… III. ①高聚物—研究方法 IV. ①O63-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 272879 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印 刷 者:陕西宝石兰印务有限责任公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:19.125

字 数:468 千字

版 次:2014 年 12 月第 1 版 2014 年 12 月第 1 次印刷

定 价:39.00 元

前 言

本书是由工业和信息化部、西北工业大学研究生院组织,为普通高等学校高分子化学与物理、高聚物材料工程等专业研究生和高年级本科生编写的一部教材。

近 20 年来,现代仪器分析技术的迅速发展,使其高聚物研究和生产中越来越成为不可缺少的工具。对于高分子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高聚物结构与性能的特征方法,并熟悉相关的分析仪器的结构原理及其应用领域,从而学会如何运用这些先进仪器及分析手段进行高聚物的研究。

本书从教学和高聚物科技工作者需要的角度出发,围绕高聚物研究领域所涉及的最常用的现代分析仪器,包括光谱、质谱、核磁共振谱、凝胶渗透色谱、热分析、电子显微分析、电子衍射分析以及能谱分析等仪器,对分析方法的基本原理、仪器的构成、谱图能提供的信息和其基本解析方法做了简明阐述,在此基础上,通过一些典型实例及结果分析,着重阐述了各种仪器在高聚物各个领域研究中的应用。在叙述中以仪器分析方法分类,一种一种仪器加以阐述,而在讨论每种方法的基本内容时,又以最基础的高聚物组成分析为主。全书共分八章,每章后附有思考题,以帮助读者更好地理解和应用学过的各种测试分析技术。全书共收集约 500 篇参考文献,内容丰富、新颖,便于读者查阅参考。本书力图深入浅出,尽可能避免烦琐的数学推导和复杂的谱图解析,是一本较全面、深入的高聚物现代研究方法教材。

本书第 1,2,4 章由田威编写,第 3,5,8 章由孔杰编写,第 6,7 章由胡思海编写,全书由田威统稿。

真诚地感谢参考文献的作者,为引用其成果使本书得以增辉而深感荣幸。为来源于互联网上的文献成就但却不知道其作者而深感抱歉,在此一并表示感谢。

由于时间仓促,水平有限,不足之处在所难免,恳请各位专家同行批评指正!

编 者

2014 年 3 月于西安

目 录

第 1 章 光谱	1
1.1 红外光谱	1
1.2 拉曼光谱	20
1.3 紫外光谱	28
1.4 荧光光谱	39
思考题	49
参考文献	49
第 2 章 核磁共振谱	60
2.1 核磁共振的基本原理	60
2.2 核磁共振仪	69
2.3 ^1H —核磁共振谱	74
2.4 ^{13}C —核磁共振谱	79
2.5 核磁共振谱在高聚物结构研究中的应用	83
2.6 核磁共振其他技术	90
思考题	94
参考文献	94
第 3 章 质谱分析技术	100
3.1 有机质谱	100
3.2 飞行时间质谱	118
3.3 气相色谱-质谱技术	123
3.4 逸出气体质谱分析	127
3.5 本章小结	134
思考题	134
参考文献	135
第 4 章 凝胶渗透色谱	137
4.1 凝胶渗透色谱的基本原理	137
4.2 凝胶渗透色谱仪	142
4.3 凝胶渗透色谱在高聚物研究中的主要应用	148
思考题	151
参考文献	151

第 5 章 热分析	156
5.1 差示扫描量热分析仪	158
5.2 热重分析	177
5.3 动态力学分析	184
思考题	197
参考文献	198
第 6 章 电子显微分析	201
6.1 扫描电子显微镜	201
6.2 透射电子显微镜	213
6.3 扫描隧道显微镜	222
6.4 原子力显微镜	226
思考题	230
参考文献	230
第 7 章 X 射线衍射分析	233
7.1 X 射线衍射概述	233
7.2 广角 X 射线衍射	242
7.3 小角 X 射线散射	257
思考题	268
参考文献	268
第 8 章 能谱分析	272
8.1 X 射线光电子能谱(XPS)	272
8.2 X 射线能量色散能谱(EDS)	283
8.3 X 射线荧光光谱	289
8.4 近边 X 射线吸收精细结构光谱	295
思考题	299
参考文献	300

第1章 光 谱

用光谱技术来剖析高聚物结构,现已成为设计新材料和探索生命秘密必不可少的基础,它是将现代测试技术应用于高分子化学、物理材料学等领域的一种方法。光谱分析法包括三种基本类型:吸收光谱,如红外、紫外光谱;发射光谱,如荧光光谱;散射光谱,如拉曼光谱。分子在一般情况下处于基态,当与光发生相互作用时,分子吸收光能,由低能级跃迁到高能级,产生吸收光谱。而分子由高能级回到低能级时则释放出光能,形成发射光谱。另外,样品散射出的光的散射光频率随能级跃迁而变化,形成散射光谱。

本章主要介绍红外光谱、拉曼光谱、紫外光谱、荧光光谱等在高聚物结构研究中的应用,从实际应用的角度出发阐述有关基本概念和原理以及仪器组成和测试方法,并列举典型的应用实例。通过本章的学习,学生可以掌握利用不同类型的光谱表征高聚物结构的基本原理和基本知识,并掌握其在实践中的应用,为继续进行高分子科学学习奠定扎实的基础。

1.1 红 外 光 谱

1.1.1 基本概念及原理

1. 基本概念

红外光谱(infrared spectroscopy)是一种分子吸收光谱,又称有机分子的振-转光谱。它最突出的优点是除光学异构体外具有高度的特征性。每种化合物都有自己的红外吸收光谱。因此,红外光谱适合于高聚物材料的鉴定。气态、液态、固态样品均可进行红外光谱测定,这是其他高分子表征手段所不及的。一般高聚物的红外光谱至少有十几个吸收峰,可得到丰富的结构信息。红外吸收光谱可通过测定分子能级跃迁的信息来研究分子结构,这是因为物质分子吸收一定波长红外光的光能,并将其转化成振动和转动能。

红外光是介于微波区和可见光之间的电磁波,波长范围为 $0.75\ \mu\text{m}$ 到 $1\ 000\ \mu\text{m}$ 。红外光谱的频率一般用波数 $\bar{\nu}$ 表示,波数的单位为 cm^{-1} 。谱图中的横坐标以红外辐射光的波数(cm^{-1})或波长 λ 为标度。样品的分子结构中若存在可以吸收红外光的基团,在受到一定波数范围的红外光照射时,会吸收一部分的红外光。记录下样品对红外光的吸收情况,就得到了通常的红外光谱图。根据光强度记录方式的不同,红外光谱图通常有两种表示方法。一种是记录原始光强在通过样品后透过光的强度变化百分比(透过率);另一种是记录样品吸收的红外光强度(吸光度)。

为了采用不同的仪器测定不同区域的光谱,红外辐射光的波数可分为近红外区($10\ 000\ \text{cm}^{-1} \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$)、中红外区($4\ 000\ \text{cm}^{-1} \sim 400\ \text{cm}^{-1}$)和远红外区($400\ \text{cm}^{-1} \sim 10\ \text{cm}^{-1}$)三个波段。其中大多数有机化合物的化学键振动能级的跃迁和分子转动能级的跃迁都发生在中

红外区;远红外区的吸收,主要反映金属有机化合物和无机物键的振动及晶体晶格的振动和纯转动跃迁。近红外区吸收可用于 OH—,NH—,CH—等基团的定量分析。

需要指出的是,高聚物的分子结构表现为,每个分子由相当数量的原子组成。其红外光谱图却并不复杂,相反,可能比其单体更简单。原因在于在聚合物链中,重复单元的键力常数大致相同,振动频率相似,另外部分分子的振动形式不产生红外吸收而在红外谱图上表现不出来。红外光谱图不仅能反映出聚合物结构单元的化学组成、重复单元之间的连接方式等,支化、交联及序列分布等信息也能通过一些特征吸收峰表现出来。此外,有些特殊结构也会导致一些特殊吸收峰的出现,所以分析聚合物材料的红外光谱图,须结合高聚物构象及构象、立构规整性,分子链结构和聚集态结构(如结晶和取向)等结构特性。表 1-1 列出了高聚物中常有的官能团的特征峰位置分类。

表 1-1 红外光谱中各种键的特征峰

序 号	光谱区域/cm ⁻¹	引起吸收的主要基团
1	4 000~3 000	O—H、N—H 伸缩振动
2	3 300~2 700	C—H 伸缩振动
3	2 500~1 900	$\text{—C}\equiv\text{C—}$ 、 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{—C}=\text{C}=\text{C—}$ 、 $\text{>C}=\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动
4	1 900~1 650	$\text{>C}=\text{O}$ 伸缩振动及芳烃中 C—H 弯曲振动的倍频和合频
5	1 675~1 500	芳烃、 $\text{>C}=\text{C}<$ 、 $\text{>C}=\text{N—}$ 伸缩振动
6	1 500~1 300	C—H 面内弯曲振动
7	1 300~1 000	C—O、C—F、Si—O 伸缩振动,C—C 骨架振动
8	1 000~650	C—H 面外弯曲振动、C—Cl 伸缩振动

2. 主要原理

(1)分子振-转光谱。分子是由原子组成的,而原子是由原子核和围绕在它周围的电子构成的。原子中的电子有一定的运动状态,每种运动状态都有相应的能级。分子的运动可近似地分为平动、转动和振动,以及分子内电子的运动。分子的总能量等于这几种运动能量之和:

$$E=E_0 + E_{\text{平}} + E_{\text{转}} + E_{\text{振}} + E_{\text{电}} \tag{1-1}$$

式中, E_0 是分子的内能,其能量不随分子运动而改变; $E_{\text{平}}$ 是温度函数,偶极矩在平动的过程中不会发生变化,故不会因分子的平动产生红外吸收。因此,由以上公式可知,与光谱有关的能量变化只有分子的转动能、振动能及分子中电子运动能。分子的每种运动状态都属于一定的能级。每种分子都有它的特征能级图。图 1-1 所示是分子的能级示意图。分子吸收了辐射光的能量后,从较低能级跃迁到较高的能级,产生吸收光谱。两能级间能进行跃迁必须满足所谓的量子化条件(选律)。电子能级、振动能级、转动能级的能量是量子化的。各能级间都有一定间隔,称之为能级间隔。它代表着两能级的能量差(ΔE)。根据量子力学的观点,只有当辐射

光光子的能量($h\nu$)正好等于两能级间自能量差时,分子才能吸收辐射光,从较低能级跃迁到较高能级,产生吸收光谱,这就是红外吸收光谱的基本原理。分子中不同性质的运动只能由一定长的电磁波所激发。转动能级间隔很小($\Delta E < 0.05 \text{ eV}$),仅需能量较低的远红外光照射即可使分子在转动能级间发生跃迁。分子吸收了远红外光光子的能量,便由较低转动能级跃迁到较高转动能级。这些光子被吸收后,光谱中会呈现一系列吸收谱线,这就是远红外光谱,亦称分子的转动光谱。

振动能级间隔较大($\Delta E = 0.5 \sim 1 \text{ eV}$),需要吸收能量较高的中红外光才能产生振动能级跃迁,所产生的光谱称为分子振动光谱。由于获得振动光谱所需要的能量远比转动光谱的大,因而发生振动能级跃迁时,常伴随着转动能级跃迁。因此,所测得的振动光谱包含有转动光谱,只不过振动光谱的谱带较宽,而转动光谱很尖锐。

由以上叙述,不能说明通常所说的红外光谱是分子的振-转光谱。这是由于转动光谱被“淹没”在振动光谱之中,因而一般情况下测得的红外光谱只是分子的振动光谱。于是,便可以由分子的振动情况,从理论上预言实测分子产生吸收谱带的数量、位置和强度等。为此,有必要先对分子的振动模型及其规律进行讨论。

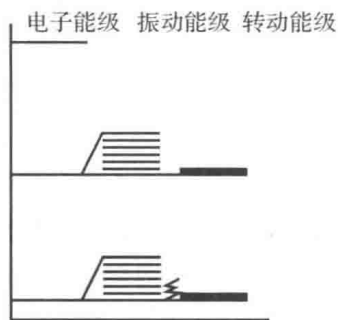


图 1-1 分子的能级示意图

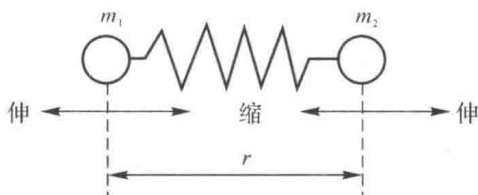


图 1-2 双原子分子的振动

(2) 双原子分子的振动光谱。以双原子分子 HCl 为例,可将其两个原子看成质量不等的小球 m_1 和 m_2 ,而把连接它们的化学键类比为质量可以忽略不计的弹簧,那么原子在平衡位置附近的振动如图 1-2 所示,可近似地看作是简谐振动。根据胡克(Hooke)定律,简谐振动的频率为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1-2)$$

用波数表示,则式(1-2)可写成

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1-3)$$

式中, $\bar{\nu}$ 是波数(显然波数不等于频率); c 是光速($c = 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$); K 是力常数,单键的 K 约为 $5 \times 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$,而双键和三键的 K 分别约为单键的 2 倍和 3 倍; μ 为折合质量,有

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1-4)$$

式中, m_1 和 m_2 分别为两个原子的质量,g。若原子的质量用原子质量单位(AMU)表示,则式(1-4)可改写为

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{1}{N} \quad (1-5)$$

式中, m_1 和 m_2 是原子量; N 是阿伏加德罗常数。

将式(1-5)和各常数值代入式(1-3), 化简得

$$\bar{\nu} = 1304 \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1-6)$$

如果知道化学键的力常数 K , 即可利用式(1-6) 求出做简谐振动的双原子分子的振动频率。红外光谱和分子振动能级的跃迁是相对应的, 对于谐振子来说, 其能量为

$$E_{\text{振}} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1-7)$$

式中, n 是振动量子数, $n=0, 1, 2, 3, \dots$ 。分子在多数情况下处于振动基态。分子吸收红外光基本属于从振动基态($n=0$) 到第一振动激发态($n=1$) 的跃迁, 所吸收的频率称为基频, 对应的吸收谱带称为基频谱带。

由于真实分子的振动是非谐振动, 对于双原子的非谐振子, 各种不同振动能级的能量一般低于对应的谐振子能级。根据量子力学方法, 求得非谐振子的振动能量 $E_{\text{振}}$ 可用一级数表示, 取这级数的前两项, 给出一近似公式为

$$E_{\text{振}} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - xh\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1-8)$$

式中, x 为非谐性常数, 该值很小, 它是表示分子非谐性大小的一个量。对于非谐振动, 跃迁的选择定则(选律) 已不局限于 $\Delta n = \pm 1$, 还有 $\Delta n = \pm 2, \pm 3, \dots$, 即分子还可以由基态跃迁到第二($n=2$)、第三($n=3$)、第四($n=4$) 激发态, 造成红外光谱中有其对应的弱吸收带, 通常称为泛频吸收带。比较式(1-7) 和式(1-8), 其相对应的振动频率

$$\begin{aligned} n=0 \rightarrow 1, \quad \nu' &= \nu - 2\nu x \\ n=0 \rightarrow 2, \quad \nu'' &= 2\nu - 6\nu x \\ n=0 \rightarrow 3, \quad \nu''' &= 3\nu - 12\nu x \end{aligned} \quad (1-9)$$

式中, ν 为谐振子模型的振动频率, ν', ν'', ν''' 为非谐振子模型的振动频率。如果仍以 HCl 气态分子为例, 利用式(1-9) 计算非谐振子频率模型的振动频率为 2838 cm^{-1} , 这较谐振子模型的振动频率(2990 cm^{-1}) 更接近实测值(2886 cm^{-1}), 说明利用非谐振子模型讨论双原子分子的振动, 更接近于真实分子的振动情况。由于式(1-6) 既能反映吸收谱带位置与力常数 K 值及原子质量的关系, 又能反映分子振动光谱的特性, 因而我们一般都可使用式(1-6) 来粗略计算双原子分子或多原子分子中双原子化学键的振动频率所对应的波数。

(3) 多原子分子的推动光谱。大多数有机化合物分子是结构复杂的多原子分子。由于组成分子的原子较多, 加之分子中各原子的排布情况不同, 造成分子的振动比较复杂, 其振动光谱也会相当复杂。某些有机化合物分子中的一些基团, 如 $-\text{CH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ 等, 它们在分子中可以看做是一些相对独立的结构单元, 我们可以利用这些基团对多原子分子的振动形式及能级进行定性描述, 从而对红外光谱中出现的基频谱带数目有一个初步了解, 并能对吸收谱带进行归属。

1) 振动形式及其表示。基团或化学键的振动形式一般分为两类, 即伸缩振动和弯曲振

动。伸缩振动(ν):键长变化、键角不变的振动。双原子分子只有一种伸缩振动形式。当两个相同的原子和另一个中心原子相连接时,其伸缩振动便可分为对称伸缩振动(ν_s)和反对称伸缩振动(ν_{as}),例如亚甲基的两种伸缩振动形式:



对称伸缩振动指的是两个相同的原子沿着价键运动的方向相同,反对称伸缩振动指的是相同的两个原子沿着价键运动方向相反。对于同一个基团来说,反对称伸缩振动频率总比对称伸缩振动频率高。

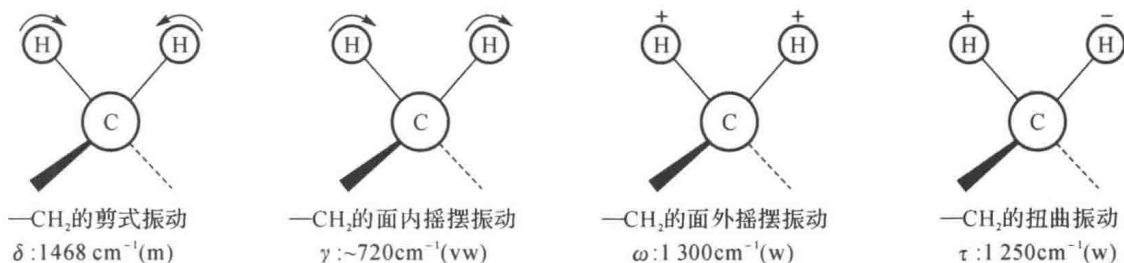
弯曲振动(δ):原子垂直于价键的振动,键长不变,键角发生变化的振动,亦称变形振动。弯曲振动有面内弯曲振动和面外弯曲振动之分。面内弯曲振动包括剪式振动和平面扣摆振动;面外弯曲振动分为面外摇摆振动和扭曲振动。

面内摇摆振动(γ):基团作为一个整体在分子平面左右摇摆,亦称平面摇摆振动。

面外摇摆振动(ω):基团作为一个整体垂直于分子对称面,前后摇摆。

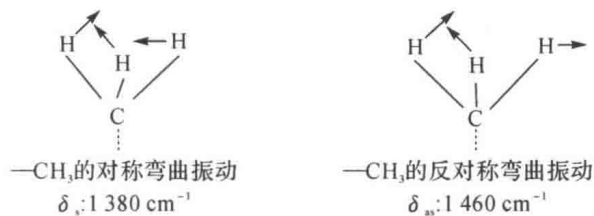
扭曲振动(τ):基团围绕它与其余部分相连的化学键前后扭动,亦称扭转振动。

现以亚甲基为例,说明各种弯曲振动形式:



4个原子组成的基团,例如甲基的弯曲振动也有对称和反对称之分。

对称弯曲振动(δ_s):3个相同的原子同时向中心原子作振动。反对称弯曲振动(δ_{as}),这种振动实际上存在两种形式。一种是2个原子向内,1个原子向外进行相对运动;另一种是2个原子向外,1个原子向内进行相对运动。



现将基团或键的各种振动形式的缩写符归纳如下: ν :伸缩振动; δ :弯曲振动(变形振动),面内弯曲振动; β :面内摇摆振动; ω :面外摇摆振动; τ :扭曲振动; ν_{as} 或 ν^{as} :反对称伸缩振动; ν_s 或

ν^s : 对称伸缩振动; δ_{as} 或 δ^{as} : 反对称弯曲(变形)振动; δ^s 或者 δ_s : 对称弯曲(变形)振动。

2) 基本振动数。任何复杂的运动都可以看作是一些简单运动的组合。对于多原子分子, 可以把它们分解成许多简单的基本振动, 这种基本振动被称为简谐振动, 亦称为振动自由度。利用简正坐标可以求得原子在空间的位置, 从而可以了解某分子简谐振动的数目。 N 个原子组成的分子有 $3N$ 个简谐振动, 即 $3N$ 个自由度。分子本身作为一个整体有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度(线型分子只有 2 个转动自由度)。因此, 分子振动自由度就等于 $3N - 6$ (线型分子为 $3N - 5$), 例如:

$$\text{HCl 分子振动自由度} = 3 \times 2 - 5 = 1$$

$$\text{H}_2\text{O 分子振动自由度} = 3 \times 3 - 6 = 3$$

通常情况下, 基频谱带的数目总小于基本振动的理论数。例如, CO_2 分子有四种振动形式, 却只有两个红外吸收谱带, 这与分子能级跃迁的选律和分子的对称性有关。

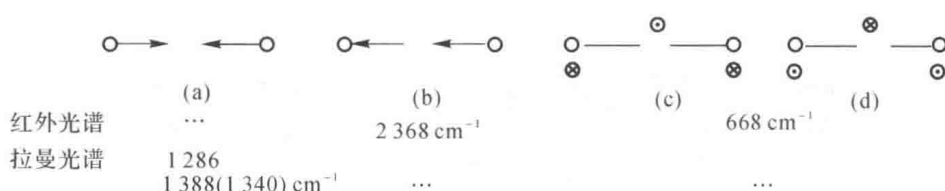
3) 选律和对称性。实验结果和量子力学理论都证明, 当分子振动时, 只有偶极矩发生变化的振动才有红外吸收, 这种振动称为红外活性振动。偶极矩的变化, 指的是分子中电荷的分布发生变化。极性分子和某些非极性分子在振动时产生瞬间偶极矩, 有红外吸收。

偶极矩发生变化的振动才能引起红外吸收的原因是红外吸收的本质是振动的分子与红外辐射发生能量变换。红外光是一种具有交变电场的电磁波, 它能与另一交变电场发生作用。例如, 一个极性的二元分子 $\text{A}-\text{B}$, 它的两个原子在键的连接轴上振动时, 两个原子中心之间的距离会发生变化, 从而引起分子偶极矩的变化。同时电荷分布发生着变化, 便产生一个瞬间变化的交变电磁场, 即振动电磁场。这个交变电磁场的频率等于分子的振动频率, 当它与红外辐射光的频率相匹配时, 这一振动的交变电磁场便和红外辐射光的交变电磁场发生相互作用, 产生红外吸收。

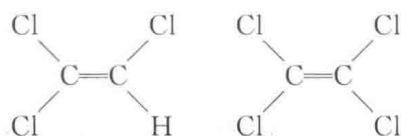
一般来说, 具有偶极矩变化的分子或化学键如 NO , HCl , $\text{C}=\text{O}$ 以及能产生瞬间偶极矩的分子或化学键如 CO_2 等, 有红外吸收。没有偶极矩变化的分子如 H_2 , N_2 , O_2 , 以及对称取代的化学键如 $\text{C}=\text{C}$, $\text{S}-\text{S}$, $\text{N}=\text{N}$ 等, 在红外光谱中观察不到它们的吸收谱带。

简并是引起谱带减少的原因之一。在红外光谱中, 吸收频率相等的两个谱带重叠称为简并。分子的对称性越高, 简并度越高。例如, 甲烷分子是一个具有高度对称性的正四面体结构(立方对称系), 它有 9 个简谐振动, 但红外光谱中只出现 4 个基本振动谱带。此外, 高分子的重复结构单元也引起简并。例如 CO_2 只出现两个吸收谱带。图 1-3 所示是 CO_2 分子的简谐振动和吸收情况。

下面用一个例子来简要说明一下以上问题。图 1-3(a)所示的简谐振动是两个 $\text{C}-\text{O}$ 键同时伸长或缩短, 偶极矩始终等于零(有对称中心分子的全对称振动), 故在 1340 cm^{-1} 处无红外吸收谱带。图 1-3(b)所示的一个 $\text{C}-\text{O}$ 键伸长, 另一个缩短, 有瞬间偶极矩改变(有对称中心分子的非全对称振动), 故在 2368 cm^{-1} 处有红外吸收谱带。图 1-3(c)和(d)所示在振动过程中, 分子发生弯曲, 产生瞬间偶极矩, 有红外吸收, 但由于两个简谐振动有相同的频率(668 cm^{-1})而发生了简并, 因而只观察到两个吸收谱带。

图 1-3 CO_2 分子的简谐振动与吸收波数

4) 吸收谱带的强度。红外吸收谱带强度是振动跃迁概率的量度,而跃迁概率又取决于偶极矩变化的大小。分子的对称性越高,振动时偶极矩变化越小,吸收谱带越弱,例如三氯乙烯和四氯乙烯。化学键的极性越强,振动时偶极矩变化越大,吸收谱带越强。例如, $\text{C}=\text{O}$ 基和具有强极性的基团 $\text{Si}-\text{O}$, $\text{C}-\text{Cl}$ 等都有很强的红外吸收谱带,而 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ 等弱极性基团,其伸缩振动吸收谱带较弱。



三氯乙烯在 1535cm^{-1} 处有 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 的弱吸收谱带;而四氯乙烯是全对称的,其 $\text{C}=\text{C}$ 键进行全对称伸缩振动,没有偶极矩变化,跃迁概率等于零,没有红外吸收。但是这种振动是极化率(polarizability)变化的振动,具有拉曼(Raman)活性,在拉曼光谱中呈强吸收。一般来讲,红外光谱的吸收强度和形状可表示如下:强(s)、中(m)、弱(w)、较弱(vw)、宽(b)、肩(sh)。

1.1.2 傅里叶变换红外光谱仪

1. 红外光谱仪的发展

红外光谱仪起始于棱镜式色散型红外光谱仪,由于分光器为 NaCl 晶体,因此对温度、湿度要求很高,波数范围 $4000\sim600\text{cm}^{-1}$ 。20 世纪 60 年代出现光栅式色散型红外光谱仪;由光栅代替了棱镜,它提高了分辨率,扩展了测量波段($4000\sim400\text{cm}^{-1}$),降低了对环境的要求,属于第二代红外光谱仪。但上述两种红外光谱仪都是以色散元件进行分光的,它把具有复合频率的入射光分成单色光后,经狭缝进入检测器,这样到达检测器的光强大大下降,时间响应也较长(以分计)。而且由于分辨率和灵敏度在整个波段是变化的,因此在研究跟踪反应过程中及色红联用等方面受到了限制。由此,从 60 年代末开始发展了傅里叶变换红外光谱仪,它具有光通量大、速度快、灵敏度高等特点,称为第三代红外光谱仪。它的测试原理如图 1-4 所示。

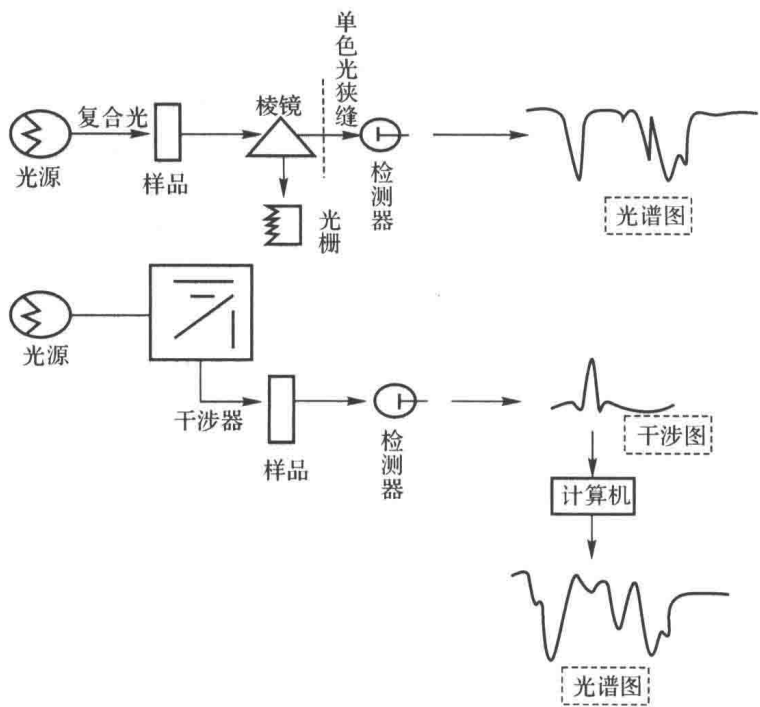


图 1-4 色散型红外与干涉型红外原理图

2. 傅里叶变换红外光谱仪的组成及工作原理

傅里叶变换红外光谱仪包括光源、迈克尔逊干涉仪和探测器。数据处理系统由计算机、绘图仪、荧光屏显示器及打印机等组成，其原理如图 1-5 所示。迈克尔逊干涉仪是光学系统的核心，包含光源、动镜、定镜、分束器、探测器等部分。探测器的信号经放大器、滤波器得到干涉图，最后经计算机数据处理系统呈现红外光谱图。

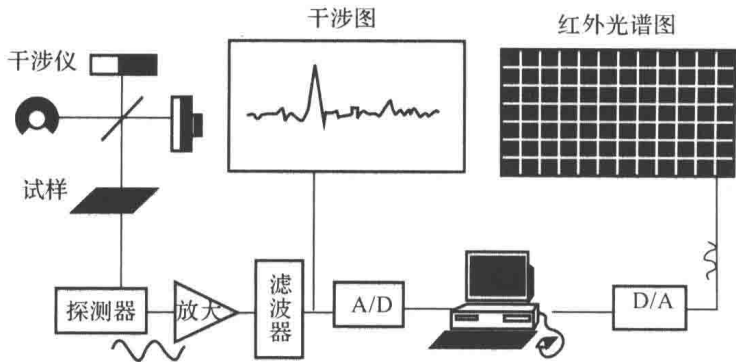


图 1-5 傅里叶红外光谱仪的原理图

在迈克尔逊干涉仪中，光源发出一束光后，首先到达分束器，把光分成两束。一束透射到定镜，另一束经过分束器，反射到动镜，再反射回分束器。透过分束器与定镜的光形成光程差，从而产生干涉，形成的干涉光透过样品池进入探测器。动镜的不断运动，使两束光线的光程差随动镜移动距离不同，呈周期性变化。干涉光的信号强度的变化可用余弦函数表示：

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi\nu x) \tag{1-10}$$

式中, $I(x)$ 表示干涉光强度, I 是光程差 x 的函数; $B(\nu)$ 表示入射光强度, B 是频率 ν 的函数; ν 是干涉光的变化频率。

若光源发出的是多色光, 干涉光强度应是各单色光的叠加, 积分得到干涉光强度。下式说明干涉光强度是随动镜移动距离 x 变化的叠加函数:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (1-11)$$

图 1-6 所示是干涉曲线图。为了得到光强随频率变化的频率图, 借助傅里叶变换函数, 将式(1-11)转换成下式:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (1-12)$$

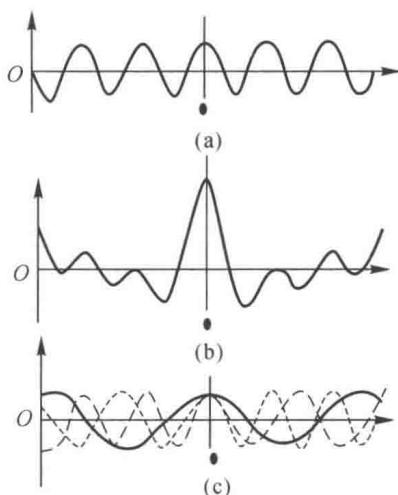


图 1-6 干涉曲线图

3. 红外光谱仪的相关技术

无论液体、固体或气体样品都可以进行红外光谱测定, 以下就红外光谱的制样技术和联用技术作简单介绍。

(1) 样品制备技术。液体和固体样品均可采用适当的溶剂做成溶液进行分析, 称为溶液法。对于溶剂的要求: 在样品光谱范围内具有良好的透明度, 对样品有良好的溶解性且不与样品发生化学反应, 对红外线无吸收或溶剂吸收峰很少等。最常用的溶剂有 CCl_4 、 CS_2 、 CHCl_3 、 $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ 、环己烷、正庚烷等。但这些溶剂往往难于溶解高聚物样品, 这时多采用甲乙酮、四氢呋喃、硝基甲烷、乙醚、吡啶、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、氯苯等极性溶剂来溶解样品。

液体样品通常都放于光程为 $0.01 \sim 1\text{mm}$ 的液体槽中进行测定, 极性纯液体吸收较强, 可用较薄的液体槽。液体槽主要有封闭式、可拆卸式、可变层厚度和微量液体槽。也有专门用于测定特定样品的显微液体槽以及可加热或冷却的变温液体槽。液体槽的结构大同小异, 主要是两片透光窗(KBr 盐片)夹一片铅垫片, 垫片用来限制光程的长短和使用液体体积。图 1-7 所示是可拆卸式液体槽示意图, 主要部分用螺丝固定。对于高沸点及不易清洗的待分析测定液体可用液膜法制样, 即在两个圆形盐片间滴 $1 \sim 2$ 滴液体, 使之形成一薄的液膜, 然后用专用夹具夹住两个盐片。对于挥发性较小而强度较大的液体, 也可用涂片法制样, 即将液体均匀涂在 KBr 盐片上。

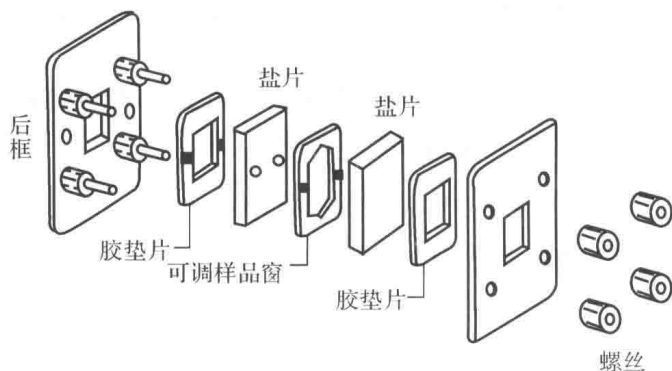


图 1-7 可拆卸式液体槽

固体样品制备,除溶液法外,还常用糊状法、压片法和薄膜法等。糊状法是把样品研细,滴入几滴悬浮剂,继续研磨成糊状,然后用可拆卸式液体槽测定。压片法是分析固体样品时应用最广的方法,通常是用 300mg 的 KBr 与 1~3mg 样品在玛瑙研钵中充分研磨,在模具中用油压机在 $(1\sim 1.5)\times 10^4$ Pa 的压力下压成透明片状。薄膜法是将样品热压成膜或将样品溶解在低沸点易挥发的溶剂中,然后倒在玻璃板上,待溶剂挥发后成膜。薄膜法主要用于高聚物的测定。固体样品的压片或薄膜均直接置于光路中进行分析测定。值得注意的是,衰减全反射光谱测定法 (Attenuated Total Reflection, ATR) 比较适合于一些不溶、不熔且难粉碎的片状试样,另外不透明表面的涂层也可以采用这种测定方法。

气体样品一般都灌注于专用气体槽内(气槽先抽真空)进行分析测定。

(2) 红外光谱联用技术。

1) 气相色谱-红外光谱联用仪。它是将色谱的高效分离能力与红外光谱的分子结构解析功能相结合的一种仪器,是对多组分混合物进行结构分析的有力手段。其工作原理是,多组分混合物样品经过气相色谱柱分离,得到各个单一组分,按保留时间顺序逐一进入红外光谱测定区进行检测,经快速扫描后,给出各单一组分的相应红外光谱图。根据所得各红外光谱图与标准谱图对照和谱图解析的结果,可以对这些单一组分进行定性分析。由于气相色谱中进样量较少,而且相邻两组分流出的时间间隔较短,因此要求红外光谱仪的灵敏度要高、响应要快。但对于一些无标准谱图对照的混合物,就很难利用该方法进行分析。

2) 固相微萃取-气相色谱-红外光谱联用仪。该技术是 20 世纪 90 年代发展的一种集萃取、浓缩、进样一体的样品前处理方法。基本的固相微萃取是通过在石英纤维头表面涂强的高分子层进入进样器中直接热解吸收,使样品预处理过程大大简化,从而提高了分析速度和灵敏度。其检出限的数量级为 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \sim \text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$, 相对标准偏差小于 30%, 线性范围为 3~5 个数量级。气相色谱-红外光谱联用技术结合了气相色谱分离性能高的特点和红外光谱定性能力较强的特点,大大提高了检出限。

3) 傅里叶变换红外光谱-红外显微镜联用仪。红外光谱与红外显微镜联用技术,可应用于复合或填充高分子材料、地质、矿物等领域的研究。该仪器配置有衰减全反射、漫反射、镜反射等附件,其广泛应用于高分子材料(塑料、橡胶、纤维、黏合剂及涂料等)的成分分析,药物、食品、表面活性剂、农药中的有机成分分析,部分无机物的定性分析,以及有机化合物的结构鉴定。

4)热重分析-红外光谱联用仪。热重分析法(TGA)较广泛地用于化学及高分子领域。对于物质在受热时所释放出的挥发性物质如要定性和定量分析,除色谱法外,也可使用红外光谱方法。其检测方式可为间歇式,但更多是连续式检测。对于红外光谱法来说,只要在 TGA 分析中被分析物所释放的挥发组分有红外吸收,而且能被载气带入红外光谱仪的气体池中,就能用红外光谱法对气样进行分析,这一联用技术已在研究高分子材料中得到广泛应用。

1.1.3 红外光谱在高聚物结构分析中的应用

红外光谱是高聚物研究领域的一种不可或缺的,也是近代的分析方法中最为有效、成熟的工具。它的内容极其广泛,主要包括了高聚物反应动力学的研究、未知均聚物鉴别、共聚物/共混物鉴别、高聚物表面的研究以及高聚物结晶度的研究等。下面将红外光谱在高聚物研究领域的应用进行举例说明。

1. 均聚物鉴别

其结构基团主要为亚甲基,所以红外谱图中只存在亚甲基的弯曲以及伸缩振动峰。在图 1-8 中主要有 4 个尖峰,其中 2920cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 处的特征吸收峰分别为亚甲基伸缩振动峰,而位于 1464cm^{-1} 和 719cm^{-1} 处的特征吸收峰是亚甲基扭曲变形振动峰。PE 的结晶形态使得位于 1464cm^{-1} 和 719cm^{-1} 处的特征吸收峰都是双峰,在 1473cm^{-1} 和 731cm^{-1} 处还出现了另外的特征吸收峰。高密度聚乙烯(HDPE)是一种结构非常规整的高聚物,它的结晶度约为 70%;但是由于低密度聚乙烯(LDPE)是一种支化程度比较大的高聚物,所以它的结晶度约为 50%。聚乙烯的结晶度可以根据位于 731cm^{-1} 和 719cm^{-1} 处的吸收峰之间的比例确定。高密度聚乙烯(HDPE)是非常规整的,大约有 70%的结晶度;但低密度聚乙烯(LDPE)支化程度较大,只有大约 50%的结晶度。

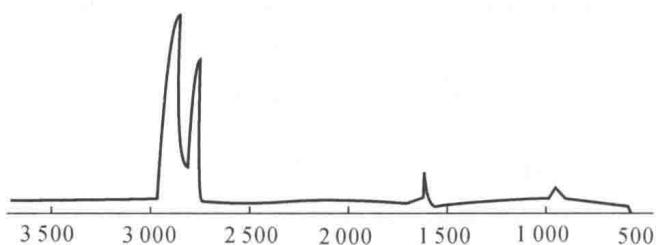


图 1-8 PE 的红外光谱图

聚乙烯中的氢原子被氟原子完全取代后形成了另一种重要的塑料,称为聚四氟乙烯(PTFE),其商品名称为特氟龙。由于氢原子比氟原子小,故 CH_2 伸缩振动频率比 CF_2 伸缩振动频率高很多, CF_2 的特征吸收峰位置约为 1200cm^{-1} 和 1146cm^{-1} 处,另外由于 CF_2 的扭曲变形振动频率也比较低,在图 1-9 中并没有出现。由于氟原子的电负性很高,所以 C-F 的偶极距非常大,固会存在一个非常强的红外吸收峰。

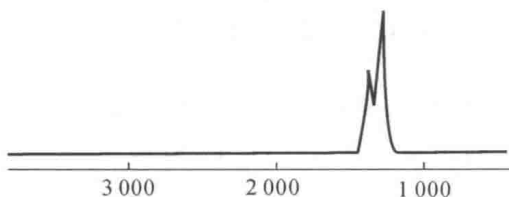


图 1-9 PTFE 的红外光谱图