



高等院校化学化工类专业规划教材

高分子仪器分析 实验方法

Experimental Methods for
Instrumental Analysis of Polymers

董 坚 刘福建 邵林军 孟 旭 叶 锋 编著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社



高等院校化学化工类专业规划教材

高分子仪器分析 实验方法

Experimental Methods for
Instrumental Analysis of Polymers

董 坚 刘福建 邵林军 孟 旭 叶 锋 编著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子仪器分析实验方法 / 董坚等编著. —杭州:
浙江大学出版社, 2017. 10
ISBN 978-7-308-17090-1

I. ①高… II. ①董… III. ①高聚物—仪器分析—实
验方法 IV. ①0631.6-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 162623 号

高分子仪器分析实验方法

董 坚 刘福建 邵林军 孟 旭 叶 锋 编著

责任编辑 徐 霞

责任校对 陈静毅 郝 娇

封面设计 俞亚彤、周 灵

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州中大图文设计有限公司

印 刷 虎彩印艺股份有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 4.5

字 数 107 千

版 印 次 2017 年 10 月第 1 版 2017 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-17090-1

定 价 20.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行中心联系方式: 0571-88925591; <http://zjdxcbbs.tmall.com>

序 言

长期以来,仪器分析实验方法的教材和专著往往只限于常规的无机化合物和有机化合物。专门针对高分子材料的仪器分析方法,虽然已经有一些理论教材和专著,但是详细介绍基本实验方法的教材和专著一直稀缺,高分子材料的从业人员时常会感到难以动手开展工作。因此,介绍将仪器分析方法应用于高分子材料的专著和教材就显得比较重要,可以为从事高分子材料的工作者提供参考指南。

本书的内容涵盖红外光谱法、紫外分光光度法、荧光光谱法、核磁共振波谱法、原子吸收光谱法、气相色谱法、高效液相色谱法、凝胶渗透色谱法、电位分析法、循环伏安法、差热分析、热重分析、电子显微镜等基本实验方法。如何利用这些手段来解决高分子材料中的常见问题,如聚合物的化学结构、共聚物的组成、立构规整性、分子量分布、聚合物的吸附结合性能、聚合物中残余单体或增塑剂的含量、微纳米粒子的粒径分布与表面电位、热固性树脂的固化、聚合物的热稳定性、微观形貌等,往往是开展高分子的化学与物理研究的起点。

本书为通用高分子材料、高性能高分子材料、功能高分子材料、复合材料等方向的研究人员和师生提供实验教学指导,适合“高分子材料与工程”专业的本科生、“高分子化学与物理”专业的研究生教学,以及“材料科学与工程”专业的本科生与研究生教学。本书的出版,也能满足以能力为导向的卓越工程师的培养要求。

本书由董坚、刘福建、邵林军、孟旭、叶锋共同编写,获得浙江省大学生校外实践教育基地的资助。由于编者水平有限,书中可能存在疏漏和不足之处,敬请读者批评指正。

编 者

2017 年 10 月

目 录

- 实验 1 红外光谱法鉴定聚合物的化学结构 /1
- 实验 2 紫外分光光度法测苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物的组成 /3
- 实验 3 聚乙烯吡咯烷酮的荧光光谱及其影响因素 /6
- 实验 4 核磁共振波谱法研究聚合物结构 /8
- 实验 5 聚甲基丙烯酸甲酯的立构规整性测试 /10
- 实验 6 火焰原子吸收光谱法测定壳聚糖对铜离子的吸附性能 /14
- 实验 7 气相色谱法测定聚乙烯吡咯烷酮中的残余单体含量 /16
- 实验 8 高效液相色谱法测定邻苯二甲酸酯类增塑剂 /18
- 实验 9 高分子材料中残留甲醛的高效液相色谱分析 /20
- 实验 10 气相色谱法测定热固性高分子中残留单体含量 /25
- 实验 11 凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量和分子量分布 /27
- 实验 12 离子选择电极法测定聚丙烯酸钠对钙离子的结合能力 /29
- 实验 13 循环伏安法合成聚苯胺 /32
- 实验 14 苯丙乳液的粒径分布与 Zeta 电位的测试 /35
- 实验 15 环氧树脂固化温度的示差扫描量热分析 /40
- 实验 16 聚合物的热重分析 /44
- 实验 17 旋转流变仪测定聚丙烯酰胺溶液的流动曲线和黏度曲线 /46
- 实验 18 聚丙烯熔体动态黏度的测试 /50
- 实验 19 旋转式黏度计测定淀粉溶液的表观黏度 /54
- 实验 20 四探针法测试材料的电阻率 /57
- 实验 21 扫描电子显微镜分析纤维样品 /60

实验 1 红外光谱法鉴定聚合物的化学结构

一、实验目的

1. 了解红外光谱分析法的基本原理。
2. 初步掌握红外光谱样品的制备和红外光谱仪的使用方法。
3. 掌握红外吸收光谱的应用和谱图的分析方法。

二、实验原理

红外光谱与有机化合物、高分子化合物的结构之间存在密切的关系。它是研究结构与性能关系的基本手段之一。红外光谱分析具有速度快、取样微、高灵敏并能分析各种状态的样品等特点,广泛应用于高聚物领域,如对高聚物材料的定性定量分析,研究高聚物的序列分布,研究支化程度,研究高聚物的聚集形态结构、高聚物的聚合过程反应机理和老化,还可以对高聚物的力学性能进行研究。

红外光谱属于振动光谱,其光谱区域可进一步细分为近红外区($12800\sim 4000\text{cm}^{-1}$)、中红外区($4000\sim 200\text{cm}^{-1}$)和远红外区($200\sim 10\text{cm}^{-1}$)。其中最常用的是 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,大多数化合物的化学键振动能的跃迁发生在这一区域。

按照光谱和分子结构的特征可将整个红外光谱大致分为两个区,即官能团区($4000\sim 1300\text{cm}^{-1}$)和指纹区($1300\sim 400\text{cm}^{-1}$)。官能团区,即前面讲到的化学键和基团的特征振动频率区,它的吸收光谱很复杂,特别能反映分子中特征基团的振动,基团的鉴定工作主要在该区进行。指纹区的吸收光谱很复杂,特别能反映分子结构的细微变化,每一种化合物在该区的谱带位置、强度和形状都不一样,相当于人的指纹,用于认证化合物是很可靠的。此外,在指纹区也有一些特征吸收峰,对于鉴定官能团也是很有帮助的。

三、仪器与试剂

1. 仪器:傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力 NEXUS 型或者 6500 型)。
2. 试剂与样品:二氯甲烷(或氯仿)、聚氯乙烯(PVC)粉末、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚偏氯乙烯(PVDC)薄膜。

四、实验步骤

1. 制样:

(1)PVC 溶液制膜:将 PVC 粉末溶于二氯甲烷(或氯仿)中,然后均匀地浇涂在溴化钾片上,待溶剂挥发后,直接测试。

(2)溴化钾压片法:取 $1\sim 2\text{mg}$ 的 PVC 粉末样品和 $20\sim 30\text{mg}$ 干燥的溴化钾晶体,于玛

玛瑙研钵中研磨成均匀的细粉末,装入模具内,在油压机上压制成片测试。

2. 放置样片:

打开红外光谱仪的电源,待其稳定后(30min),把制备好的样品放入样品架,然后放入仪器样品室的固定位置。

3. 按仪器的操作规程测试:

(1)红外透射光谱:采用红外透射光谱法测定 PVC 膜和 PVC 压片的红外光谱;

(2)全反射红外光谱(ATR):采用 ATR 附件,测定几种薄膜样品的全反射红外光谱;

(3)谱图分析:处理谱图文件,如基线拉平、曲线平滑、取峰值等;

(4)将实验样品谱图与标准谱图进行对比。

五、数据处理

1. 解析红外光谱,要注意吸收峰的位置、强度和峰形。

2. 将试样谱图与文献谱图(或标准谱库中的谱图)对照或根据所提供的结构信息,初步确定产物的主要官能团。

六、思考题

1. 阐述红外光谱法的特点和产生红外吸收的条件。

2. 样品的用量对检测精度有无影响?

3. 溴化钾压片制样过程中应注意哪些事项?

实验 2 紫外分光光度法测苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物的组成

一、实验目的

1. 掌握紫外吸收光谱的原理和分析方法。
2. 了解紫外光谱在高聚物工业中的应用。
3. 掌握利用紫外吸收光谱测定共聚物组成的方法。

二、实验原理

波长 50~400nm 的光波为紫外光,其中 200~400nm 为近紫外光区,因为该区间的紫外光能通过空气和石英玻璃,适用于该区间的紫外分光光度计,其构造不复杂,容易推广;波长小于 200nm 的紫外光称为远紫外光区,由于该区间紫外光能被空气中的氧吸收,只能在真空中进行工作,要制造该光区的紫外分光光度计很复杂、不易推广。

高聚物大部分是以共价键结合起来的,共价键(有 σ 键和 π 键)中电子的运动各有不同形式的成键轨道,分别称为 σ 轨道和 π 轨道。有一个成键轨道存在,必伴随有一个相应的反键轨道(用 σ^* 、 π^* 表示),稳定分子中的各个原子的价电子都分布在 σ 轨道和 π 轨道中运动,反键轨道一般都是空着的。电子从成键轨道跃迁到反键轨道,需要吸收一定的能量,这种能量是量子化的。有些原子如氮、氧、卤族元素等的外层电子除参与 σ 键和 π 键生成外,还有未参与成键的孤电子对,它们各自在非键轨道上运动,以“ n ”轨道表示,这些电子的轨道能量在原子结合成分子的过程中基本没有变化。

一般说来,在大部分的高聚物中,电子由于吸收光子而跃迁到反键轨道,其波长及相应的能量大致如表 2-1 所示。

表 2-1 各种电子的跃迁类型、波长及相应的能量

跃迁类型	吸收波长/nm	摩尔能量/kcal
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150	190
$\pi \rightarrow \pi^*$	165	173
$n \rightarrow \pi^*$	280	101

从表 2-1 中可以看出, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁,吸收的波长都在远紫外区,只有 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁发生在近紫外区,另外若分子中存在多个双键构成共轭体系时,其 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量会大为降低,使它的吸收波长出现在近紫外光区,属于近紫外光区的吸收波长可用一般的紫外分光光度计测定。在近紫外光区有吸收波长的基团或结构称为发色团,凡有不成键电子对的基团连接在其共轭双键上,能使共轭体系吸收光波移向长波长一端,如—OH、—NH₂、

—SH、卤素等为助色团,使吸收向长波长的一端移动的称为向红效应(或称红移),向短波一端移动的称为向紫效应(或称蓝移)。

由于一般具有紫外光谱的化合物,其消光系数 ϵ 值都很高而且重复性好,因此可做结构或组成的定量分析,这是一个既灵敏又准确的方法。

本实验就是用紫外光谱对苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯共聚物的组成进行定量分析。

某一化合物的吸光度(A)与浓度(C)的关系服从朗伯-比耳定律:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon LC \quad (2-1)$$

式中: ϵ 为消光系数; L 为吸收层厚度; I_0 、 I 分别为入射光和透过光的强度。 ϵ 在数值上等于单位浓度和单位吸收层厚度下的吸光度,如果浓度单位为 g/L,厚度单位为 cm,那么 ϵ 称为比消光系数;如果浓度单位为 mol/L,那么 ϵ 称为摩尔消光系数。

根据吸收定律之加和性,多组分混合物或共聚物的吸光度等于各单独组分吸光度的总和:

$$A = A_1 + A_2 + \dots \quad (2-2)$$

式中: $A_1, A_2, \dots$ 分别表示单独组分在一定波长下的吸光度。吸光度服从加和性规律使得多元组分混合物(或共聚物)的定量分析成为可能。

已知聚苯乙烯(PSt)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在 265nm 波长均有吸收,但吸收强度差别很大:PSt 吸收得多,消光系数(ϵ_s)大;PMMA 吸收得少,消光系数(ϵ_m)小。

将一组不同配比的 PSt 和 PMMA 的混合物溶于氯仿,制成一定浓度(约 10^{-3} mol/L)的氯仿溶液,用紫外分光光度计测定 265nm 处的吸光度(A),则:

$$A = \epsilon_s LC_s + \epsilon_m LC_m \quad (2-3)$$

式中: ϵ_s, ϵ_m 分别为 PSt、PMMA 的比消光系数; C_s, C_m 分别为 PSt、PMMA 的浓度, g/L。

将式(2-3)整理得:

$$A = \epsilon_s LC_s + \epsilon_m LC_m = (C_s + C_m)L\epsilon_m + (C_s + C_m)(\epsilon_s - \epsilon_m)\frac{C_s L}{C_s + C_m} \quad (2-4)$$

令 $C = C_s + C_m, W_s = \frac{C_s}{C_s + C_m}$, 则

$$A = CL\epsilon_m + CL(\epsilon_s - \epsilon_m)W_s = a + bW_s \quad (2-5)$$

式中: a, b 为常数,只与仪器与溶液的比消光系数相关。

将一组 A 对 W_s 作图即可得一标准工作线。

今假定在共聚物中式(2-5)关系同样成立,测出共聚物的氯仿溶液在 265nm 处的吸光度,对照标准工作线即可求出共聚物的组成。

三、仪器与试剂

1. 仪器:紫外可见分光光度计(岛津 UV2550 型)、仪器稳压电源、10mL 容量瓶、25mL 容量瓶。

2. 试剂:聚苯乙烯(PSt)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(PSt-PMMA)、氯仿(或者用二氯甲烷替代)。

四、实验步骤

1. 取 2 个 25mL 容量瓶,洗净烘干,分别配制浓度为 10mg/mL 的 PSt、PMMA 氯仿溶液。

2. 取 6 个 10mL 容量瓶,按表 2-2 比例配制混合溶液,稀释到刻度,摇匀,总浓度为 1mg/mL;测定溶液在 265nm 处的吸光度。

表 2-2 待测溶液中 PSt 和 PMMA 的组成

编号	1	2	3	4	5	6
PSt 溶液/mL	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
PMMA 溶液/mL	5.00	4.00	3.00	2.00	1.00	0

3. 取 1 个 10mL 容量瓶,配制浓度为 1mg/mL 的未知物 PSt-PMMA 氯仿溶液,于 265nm 处测定吸光度。

五、数据处理

1. 由步骤 2 所得数据作图,并用最小二乘法求工作曲线 $A=a+bW_s$ 。
2. 求步骤 3 中未知物的组成。

六、思考题

1. 用紫外分光光度计测量高聚物的结构和组成,受到哪些限制?
2. 紫外可见光谱测定是否可用一般玻璃器皿?为什么?

实验3 聚乙烯吡咯烷酮的荧光光谱及其影响因素

一、实验目的

1. 了解荧光光谱的基本原理。
2. 掌握聚合物荧光发射光谱和荧光激发光谱的测试方法。

二、实验原理

荧光是分子从激发态的最低振动能级回到原来基态时发射的光。利用物质被光照射后产生的荧光辐射对该物质进行定性分析和定量分析的方法,称为荧光分析。在一定光源强度下,若保持激发波长不变,扫描得到的荧光强度与发射波长的关系曲线,称为荧光发射光谱;反之,若保持发射波长不变,扫描得到的荧光强度与激发波长的关系曲线,则称为荧光激发光谱。在一定条件下,荧光强度与物质浓度成正比,这是荧光定量分析的基础。荧光分析的灵敏度不仅与溶液的浓度有关,而且与紫外光照射强度及所选测量波长等因素有关。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种非常重要的水溶性高分子聚合物,它不仅具有优异的溶解性、化学稳定性、成膜性、生理惰性、黏结能力,而且还可以与许多无机、有机、高分子化合物结合形成多种具有独特功能的新型化学品。本实验主要是为了测定 pH、无机离子对 PVP 荧光性能的影响。

三、仪器与试剂

1. 仪器:荧光光谱仪(Hitachi, F-4500)。
2. 试剂:聚乙烯吡咯烷酮(PVP K30, 分子量为 4 万左右)、氯化锌。

四、实验步骤

1. 配制溶液:

- (1) 配制 100mL 浓度为 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 的 PVP 水溶液;
- (2) 用盐酸配制 pH=3 的水溶液 100mL;
- (3) 配制 pH=3 的 ZnCl_2 水溶液,浓度为 $8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

2. 荧光光谱测定:

(1) 荧光光谱仪测定参数的设置。激发波长:300nm;扫描速度:1200nm/min;扫描范围:320~600nm;夹缝宽度:10。

(2) 分别将 PVP 溶液和去离子水、pH 为 3 的水溶液、 ZnCl_2 水溶液以 1:1 的体积比混

合,测定混合溶液的荧光激发光谱和荧光发射光谱。

五、数据处理

1. 比较酸度、 ZnCl_2 对 PVP 荧光光谱的影响。
2. 分析 PVP 荧光光谱变化的内在原因。

六、思考题

1. 是否可以用荧光光谱仪来进行聚合物的定性分析? 试解释其原因。
2. 荧光物质为什么能产生荧光?

七、参考文献

- [1]陈旭东,王新波. 聚乙烯吡咯烷酮水溶液荧光光谱特性的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版),2004,43(3):54-56.

实验 4 核磁共振波谱法研究聚合物结构

一、实验目的

1. 掌握化合物的 ^1H -NMR 谱测定技术。
2. 熟悉并掌握 ^1H -NMR 谱的解析方法及其在聚合物结构鉴定中的应用。
3. 掌握核磁共振波谱所给出的结构信息及其在化合物结构鉴定中的应用。
4. 了解核磁共振波谱仪的构造及工作原理。

二、实验原理

在合适频率的射频作用下,引起有磁矩的原子核发生核自旋能级跃迁的现象,称为核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)。根据核磁共振原理,在核磁共振波谱仪上测得的图谱,称为核磁共振波谱(NMR Spectrum)。利用核磁共振波谱进行结构鉴定的方法,称为核磁共振波谱法(NMR Spectroscopy)。核磁共振波谱法在有机药物的结构鉴定中,起着举足轻重的作用。

(一) 质子核磁共振波谱(^1H -NMR 谱)

^1H -NMR 谱是目前研究最充分的波谱,已得到许多规律用于分子结构的研究。从常规 ^1H -NMR 谱中可以得到以下三个方面的结构信息:

- (1) 从化学位移可判断分子中存在质子的类型(如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}=\text{CH}$ 、 $\text{Ar}-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 等)及质子的化学环境和磁环境;
- (2) 从积分值可以确定每种基团中质子的相对数目;
- (3) 从耦合裂分情况可判断质子与质子之间的关系。

(二) 碳核磁共振波谱(^{13}C -NMR 谱)

目前常规的 ^{13}C -NMR 谱采用全氢去偶脉冲序列测定,该谱图中每个碳原子对应一个谱峰,谱图相对简化便于解析。 ^{13}C -NMR 谱与 ^1H -NMR 谱相比,最大的优点是化学位移分布范围宽,一般有机化合物化学位移范围为 $0\sim 200\text{ppm}$,相对不太复杂的不对称分子,常可检测到每个碳原子的吸收峰(包括季碳),从而得到丰富的碳骨架信息,对于含碳较多的有机化合物,具有很好的鉴定意义。

本实验以聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯(代表性的有 PEO_{20} - PPO_{70} - PEO_{20})嵌段共聚物为例,进行 ^1H -NMR 谱的测定和解析。比较聚丙烯酰胺与丙烯酰胺单体的 NMR 峰的异同点。介绍 Bruker Avance 400MHz 超导核磁共振波谱仪的构造及工作原理,测定未知化合物的核磁共振波谱,并对其进行解析,确定未知物的化学结构。

将样品 1 溶于氘代氯仿中,以 TMS 为内标测试其 ^1H -NMR 谱图,并进行解析;将样品

2 溶于氘代二甲基亚砷,以 TMS 为内标测试其 ^1H -NMR 谱图,并进行解析。

三、仪器与试剂

1. 仪器:Bruker Avance 400MHz 核磁共振波谱仪、清洁的 5mm 核磁样品管。
2. 样品:聚合物样品 1、聚合物样品 2、单体 N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)。
3. 溶剂:氘代氯仿、氘代二甲基亚砷(DMSO-d_6 ,含 0.1%内标物 TMS)、重水。

四、实验步骤

1. 熟悉 Bruker Avance 400MHz 核磁共振波谱仪的构造及工作原理。
2. 试样的制备。将约 5mg 聚合物样品 1 溶解在 0.5mL 氘代氯仿溶剂中制成溶液,装于 5mm 核磁样品管中待测定;将约 5mg 聚合物样品 2 溶解在 0.5mL 氘代二甲基亚砷溶剂中制成溶液,装于 5mm 核磁样品管中待测定。将 PVP 溶解在重水中,装于核磁样品管中待测;将单体 NVP 溶于重水中,比较 PVP 与单体 NVP 的 NMR 峰的异同点。
3. 测试步骤:
 - (1) ^1H -NMR 测试:放置样品→匀场→建立新文件→设定;
 - (2) ^1H -NMR 谱采样脉冲程序及参数→采样→设定谱图处理参数→处理谱图→绘图。
4. 谱图解析。聚合物 ^1H -NMR 的解析:分析未知聚合物的各个主要峰的化学位移,分析谱峰的归属,确定聚合物的结构。

五、注意事项

1. 严禁携带铁磁性物质(如手表、手机、磁卡、钥匙、金属首饰等)进入磁体周围;带心脏起搏器和金属支架的病人不得进入核磁共振实验室。
2. 在更换样品时,须听到磁体中有气流声时才可放样,不要操之过急,以免样品管跌碎在样品腔中损坏检测器(探头)。

六、思考题

1. 在 ^1H -NMR 检测中,影响化学位移的因素有哪些?
2. 对于聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯($\text{PEO}_w\text{-PPO}_x\text{-PEO}_y$)嵌段共聚物,如何利用谱图中的一些质子峰的面积,计算 PEO 段与 PPO 段的比例 $(w+y)/x$?

七、参考文献

- [1]魏俊富,张纪梅,葛启. ^1H -NMR 确定环氧乙烷/环氧丙烷聚醚的结构[J].精细化工,1999,16(3):1-6.
- [2]曹凯.核磁共振解析环氧乙烷/环氧丙烷共聚醚的结构[J].合成润滑油材料,2012,39(1):3-5.

实验 5 聚甲基丙烯酸甲酯的立构规整性测试

一、实验目的

1. 了解本体聚合的特点,掌握本体聚合反应的操作方法。
2. 掌握通过本体聚合方法制备聚甲基丙烯酸甲酯的技术。
3. 掌握利用 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 测试聚甲基丙烯酸甲酯立构规整性的方法。

二、实验原理

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),俗称有机玻璃,是一种开发较早的重要热塑性塑料,是迄今为止合成透明材料中质地最优异、价格又比较适宜的品种。PMMA 具有较好的透明性、化学稳定性和耐候性,易染色,易加工,外观优美,具有广泛的应用。PMMA 溶于有机溶剂,如苯酚、苯甲醚等,通过旋涂可以形成良好的薄膜,具有良好的介电性能,可以作为有机场效应管(OFET)亦称有机薄膜晶体管(OTFT)的介质层。PMMA 树脂是无毒的材料,可用于生产餐具、卫生洁具等。

立构规整度是某种立构规整的聚合物占总聚合物的百分比,是评价聚合物性能、引发剂定向聚合能力的一个重要指标。

α -烯烃($\text{CH}_2=\text{CHX}$)形成的聚合物和 PMMA 的立体异构中有三种常见的构型:全同立构、间同立构和无规立构。当单体 $\text{CH}_2=\text{CXY}$ 中的 X、Y 代表不同的原子基团时,其中的 X、Y 基团排列的规整性称为分子链的立构规整度。若将主链平放在一个平面上,X 侧基一律位于平面的上侧,Y 侧基一律位于平面的下侧,此类聚合物链称为全同立构;若 X 侧基交替分布在平面的两侧,则称为间同立构;若 X 侧基或者 Y 侧基的分布没有规律,则称为无规立构。

立构规整度是在聚合物形成时所确定的,用引发剂引发聚合生产有规则立构聚合物,有可能出现结晶现象。无规立构聚合物由于长链排列时难以形成规整,因此不能形成晶体。

聚合物的规整度与其力学、光学、介电性等性能密切相关,高度间同或高度全同的聚合物容易形成富有更多性能特点的螺旋形态,从而表现出独特的巨大旋光性,可能在生物医药、不对称反应、光信息材料等领域得到有价值的应用。经本体聚合得到的聚甲基丙烯酸甲酯的立构规整性可以利用 FT-IR 和 NMR 测试。

PMMA 存在全同立构、间同立构和无规立构,其立构规整性可由 FT-IR 表征。Nishioka 等人证实 PMMA 的 FT-IR 谱图中有三个表征间同立构的特征峰分别位于 750.9cm^{-1} 、 910cm^{-1} 和 1063.5cm^{-1} ,全同立构的特征峰位于 757cm^{-1} 。PMMA 的立构规整性也可采

用 $^1\text{H-NMR}$ 表征。它的 α -甲基基团出现在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的 $0.8\sim 1.3\text{ppm}$ 的区域(见图 5-1), 可能三个峰, 分别对应间同立构、无规立构、全同立构, 依次出现。 $0.80\sim 0.95\text{ppm}$ 处的峰(rr 峰)是间同立构的 α -甲基峰, $0.95\sim 1.10\text{ppm}$ 处的峰(mr 峰)是无规立构的 α -甲基峰, $1.15\sim 1.30\text{ppm}$ 处的峰(mm 峰)是全同立构的 α -甲基峰。根据这三个峰的面积比, 可以计算间同立构峰、无规立构峰、全同立构峰的比例。另外, 间同立构的 PMMA 的主链上的 $-\text{CH}_2-$ 在 $1.9\sim 2.1\text{ppm}$ 区域只出现双峰, 而全同立构的 PMMA 的主链上的 $-\text{CH}_2-$ 在 $1.5\sim 2.5\text{ppm}$ 区域出现四重峰。

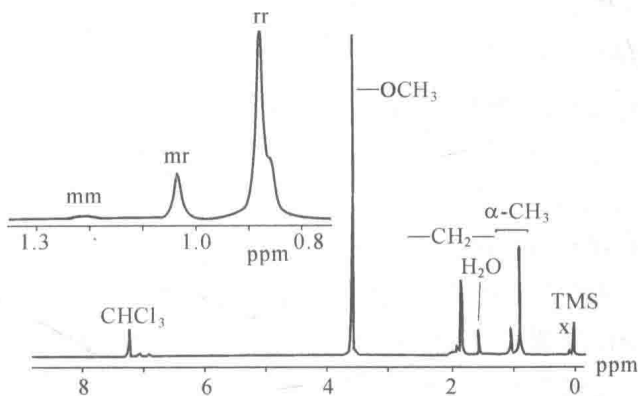


图 5-1 PMMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

三、仪器与试剂

1. 仪器: Bruker Avance 400MHz 核磁共振波谱仪、清洁的 5mm 核磁样品管、傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet Nexus 型或者 6500 型, 或者岛津红外光谱仪 IR Prestige-21 型)。
2. 样品: 不同立构规整度的 PMMA, 参考下面所附的制备过程。
3. 溶剂: 氘代氯仿、氘代二甲基亚砜(DMSO-d_6 , 含 0.1% 内标物 TMS)。

四、实验步骤

将 PMMA 粉碎成小颗粒, 充分溶解于氘代氯仿(或者氘代二甲基亚砜), 配成溶液, 然后进行 $^1\text{H-NMR}$ 测试。再将 PMMA 溶于二氯甲烷, 配制成稀溶液, 滴到空白的无水 KBr 压片(或商品 KBr 盐片)上形成薄膜, 在红外灯下充分挥发掉二氯甲烷后, 进行 FT-IR 测试。

(一) 立构规整性的 FT-IR 测试(以下操作过程以岛津 FT-IR 仪器为例)

1. 打开 FT-IR 仪器的电脑、红外光谱仪电源。
2. 双击桌面“IRsolution”图标运行红外光谱仪应用程序, 出现“发现先前背景数据”对话框时, 选择“否”, 之后系统进入自检状态, 自检结束, 待用。
3. 样品准备:
 - (1) 将已烘干的纯溴化钾($100\sim 200\text{mg}$), 研磨至粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的粉末; 并对其进行压片, 将压力调节到 80 后, 等待 1min 再释放, 制成厚度小于 0.5mm 的薄片; 将压片放入 FT-IR 仪器的样品架, 点击软件界面里的“背景”, 进行扫描。

(2)将样品 PMMA 溶于二氯甲烷,配制成稀溶液。将此 PMMA 溶液滴到空白的 KBr 压片上,在红外灯下充分挥发掉二氯甲烷后,再将此压片置于 FT-IR 仪器的样品夹中。

4. 样品测试:将样品压片放入样品架并点击界面“样品”按钮,进行测试。

点击“处理 1”中的“基线”→“3 点”→“计算”可以优化曲线,再通过“处理 1”中的平滑处理可以将曲线中的毛刺部分变平滑。

5. 点击“文件”菜单中的“导出”,将数据保存为“.txt”文本格式,进行作图。

上述 KBr 压片也可以在商品 KBr 片上涂覆 PMMA 薄膜来测试。

6. 测试结束,关闭电脑与仪器。

(二)立构规整性的¹H-NMR 测试

1. 试样的制备:将约 5mg PMMA 样品 1 溶解在 0.5mL 氘代氯仿溶剂中制成溶液,装于 5mm 样品管中待测定;将约 5mg PMMA 样品 2 溶解在 0.5mL 氘代二甲基亚砷溶剂中制成溶液,装于 5mm 样品管中待测定。

2. 测试步骤:放置样品→匀场→建立新文件→设定。

¹H-NMR 谱采样脉冲程序及参数→采样→设定谱图处理参数→处理谱图→绘图。

4. 聚合物¹H-NMR 的解析:分析未知聚合物各个峰的主要化学位移,计算 0.80~0.95ppm 处的间同立构峰面积、0.95~1.10ppm 处的无规立构峰面积、1.15~1.30ppm 处的全同立构峰面积,计算 PMMA 聚合物中三种立构规整度的组分的相对比例(即立构规整度)。

五、思考题

(1)举例说明 FT-IR 和¹H-NMR 测试其他类型聚合物的立体规整性的方法。

(2)测试聚合物的立体规整性的其他方法还有什么?

六、参考文献

- [1]Nishioka A, Watanabe H, Abe K, et al. Grignard reagent-catalyzed polymerization of methyl methacrylate[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(150):241-272.
- [2]黄志明,徐立新,王宝军,等. 甲基丙烯酸甲酯本体聚合中物性参数的测定及关联[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(5):878-881.
- [3]包建军,张爱民. 微波聚合 PMMA 立体规整性的光谱研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5):73-76.
- [4]刘国庆. 甲基丙烯酸甲酯光聚合立构规整度研究[D]. 南昌:南昌航空大学, 2010.
- [5]颜德岳,吴邦瑗,裴祖文,等. 甲基丙烯酸甲酯的阴离子聚合反应(1)——产物的核磁共振波谱[J]. 同济大学学报(自然科学版), 1980(4):34-43.