

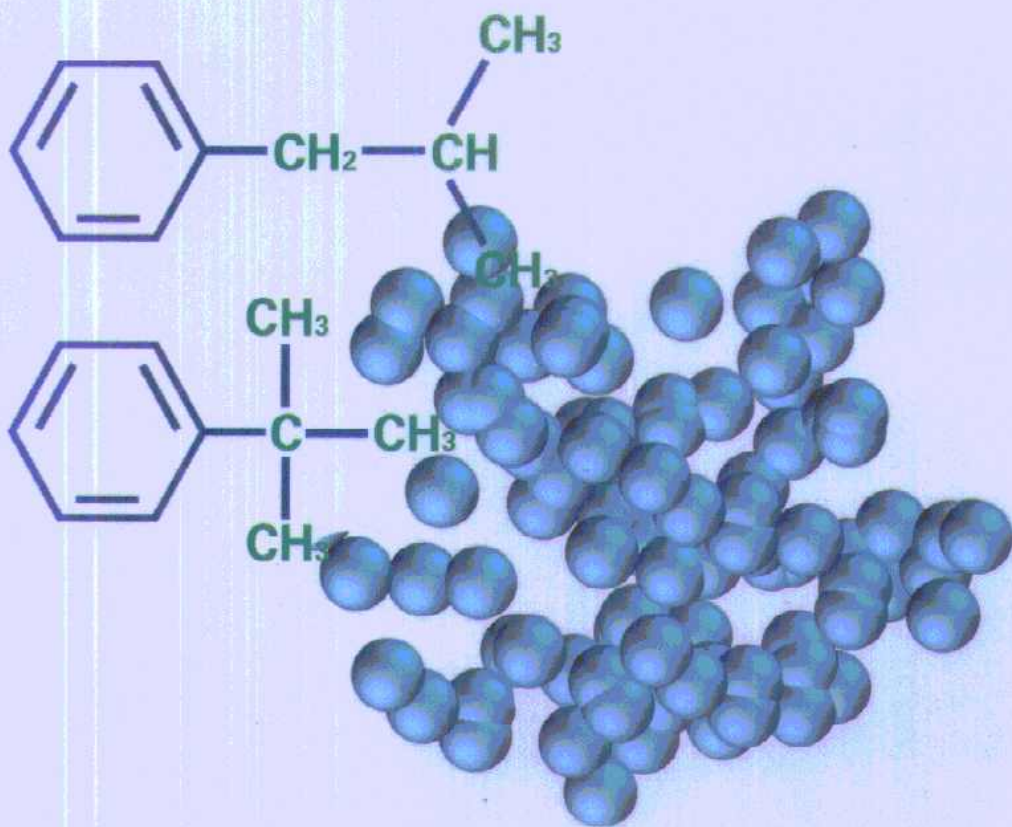
· 高等学校专业教材 ·



聚合物研究方法

高分子材料与工程专业系列教材

张美珍 主编 张美珍 柳百坚 谷晓昱 合编



高等学校专业教材
高分子材料与工程专业系列教材

聚合物研究方法

张美珍 主编
张美珍 柳百坚 谷晓昱合编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物研究方法/张美珍主编. —北京:中国轻工业出版社, 2000.6

高等学校专业教材. 高分子材料与工程专业系列教材
ISBN 7-5019-2626-3

I. 聚… II. 张… III. 高聚物-高等学校-教材
IV. TQ31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 18160 号

责任编辑: 赵红玉 责任终审: 滕炎福 封面设计: 崔云
版式设计: 赵益东 责任校对: 燕杰 责任监印: 崔科

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010-65241695

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2000 年 6 月第 1 版 2000 年 6 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 13

字 数: 333 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-2626-3/TQ·188 定价: 26.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

近 30 年来，由于近代仪器分析技术的迅速发展，越来越成为聚合物研究和生产中不可缺少的工具。因此，对于从事高分子化工和高分子材料的研究人员和生产技术人员，有必要了解聚合物结构与性能的特征方法和有关测试仪器的结构原理及其应用。

本书主要围绕高分子研究领域中所涉及到最常用的仪器，简要的阐述了它们的结构、测试原理、制样技术、影响因素、谱图解析、数据处理和它们在高分子研究领域中的应用举例。本书力图深入浅出，避免了与其他专业课程的重复和繁琐的数学推导。

本书可作为高分子化工和高分子材料专业学生的教材和专业人员的参考书。

本书以篇为结构，以不同分析方法分篇。绪论、第 1 篇和第 6 篇由张美珍执笔，第 2 篇和第 5 篇由谷晓昱执笔，程斌负责第 2 篇的修改，第 3 篇和第 4 篇由柳百坚执笔。全书由张美珍负责统编及审核。在编写过程中得到周凯梁、张志远、刘勃等同志的帮助和支持。

由于仪器涉及面广，又加上编者水平有限，难免有错，希望得到读者的批评指正。

编者

2000 年 1 月 10 日

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。

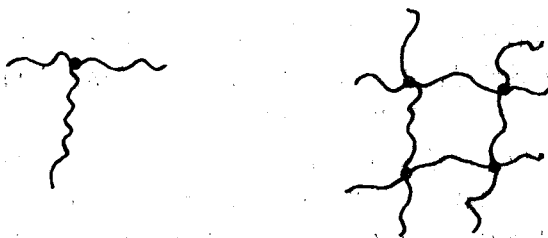


图 1-1 高聚物大分子的一次结构

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。

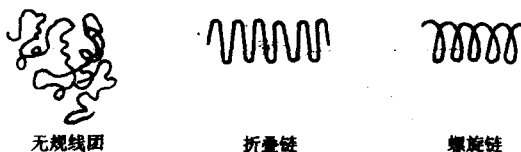


图 1-2 高聚物大分子的二次结构

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地缠结的所谓缠束状结构。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。

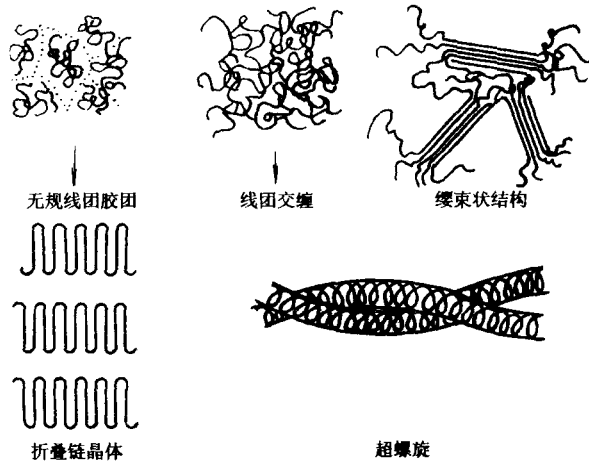


图 1-3 高聚三次结构的示意图

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。

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、高弹态和粘流态。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，如图 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。

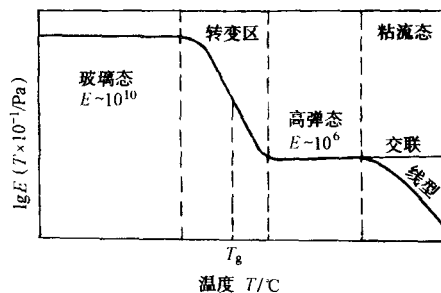


图 1-4 高聚物的温度-模量图

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。

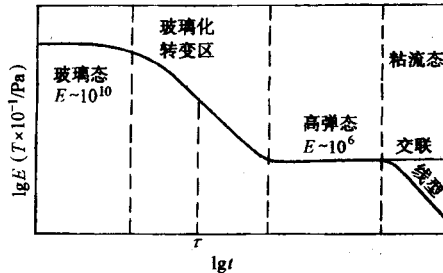


图 1-5 高聚物的时间-模量图

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粘弹性行为。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。高聚物的粘弹性是指高聚物材料不但表现弹性材料的特性，而且还有粘性流体的性质。这种粘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场合下，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。

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、粘度法、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、粘度法。交联度测定方法有溶胀法、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°C 、聚氯乙烯为 87°C 、聚甲基丙烯酸甲酯为 105°C ，不同的 T_g 转变温度，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、粘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；测定热力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、动态粘弹谱仪、高低频疲劳试验机。

材料本体粘流行为主要是测定粘度以及粘度和切变速率的关系、剪应力与切变速率的关系等，采用的仪器有旋转粘度计、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、热膨胀系数、耐热性、可燃性、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，采用比重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。测定吸音系数采用声衰减测定仪。

第1篇 波谱分析

用光谱技术对高分子结构剖析已成为设计新材料和探索生命秘密的必不可少的基础。为了取得对高分子链更深入更复杂的结构信息，已不能从简单的“送样品”及取谱图的模式来完成，要求研究工作者根据课题的要求，设计特定的测试方法与程序，把大型仪器作为研究工具而不是作为简单的分析仪器来实现。因此要求高分子研究工作者对仪器的测试原理有充分了解，并熟悉在高分子领域中的应用。本篇主要介绍了红外光谱、拉曼光谱、紫外光谱、核磁共振、质谱及 X 光衍射等近十几年来在高分子结构研究中的应用，从实际应用的角度阐述有关基本概念、仪器原理及实验方法，并列举典型的应用实例。

第2章 红外光谱

红外光谱在聚合物研究中占有十分重要的位置，能对聚合物的化学性质、立体结构、构象、序态、取向等提供定性和定量的信息。在鉴定聚合物的主链结构、取代基位置、双键位置、侧链结构以及老化和降解机理的研究中已得到广泛的应用。对高分子材料、粘合剂及涂料等组分的定性定量分析，红外光谱也是一种十分有效的手段。

2.1 基本概念

2.1.1 各种光谱区域

太阳光透过三角棱镜能够分解成红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的光谱带。1800年人们发现把温度计放在光谱带的红光外面，温度会升高，这就是人眼看不见但具有热效应的红外线，它和可见光一样，有反射、衍射、偏振等性质。它的传播速度和可见光相同，但波长不同。红外区是电磁总谱中的一部分，波长在 $0.7 \sim 1000 \mu\text{m}$ 之间。红外区又可分为三个区，即为近红外区、中红外区（基频红外区）和远红外区。电磁总谱如表 2-1 所示。

表 2-1 划分成光谱区的电磁总谱

波长及其分区	2×10^5		1000	25	2	750	400	10	0.01
	μm		μm	μm	μm	nm	nm	nm	nm
	无线电波区	微波区	远红外区	中红外区	近红外区	可见区	紫外区	X 射线区	γ 射线区
运动形式	核自旋	电子自旋 分子转动	分子转动及晶体的晶格振动	分子基频振动	主要涉及 O—H、N—H、C—H 键振动的倍频及合频吸收	外层电子跃迁		内层电子跃迁	核反应
光谱法	核磁共振谱	微波光谱 顺磁共振光谱	远红外光谱	红外光谱	近红外光谱	可见和紫外光谱	X 射线光谱	γ 射线光谱	

2.1.1.1 近红外区

靠近可见光所以称为近红外，低能量的电子跃迁及氢的伸缩与弯曲振动的倍频与组合频都在此区。主要用于定量分析，适用于测定含—OH、—NH 或—CH 基团的水、醇、酚、胺及不饱和碳氢化合物的组成。

2.1.1.2 中红外区

分子中原子振动的基频带在中红外区，在结构和组成分析中非常重要，在此区出现的光谱叫做红外光谱。

2.1.1.3 远红外区

因为远离可见光区，故称远红外。主要是骨架弯曲振动及有机金属化合物等重原子振动谱带，主要用于研究结构。

2.1.2 波动的几个参数

图 2-1 描述了波动的几个参数之间的关系。

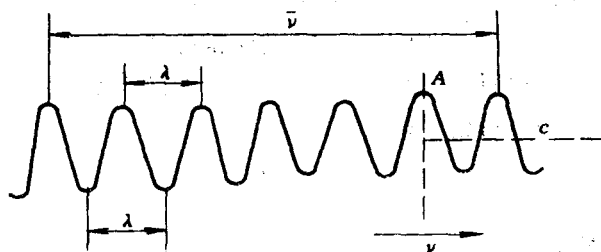


图 2-1 波长、波数、频率关系图

波长 (λ): 相邻两个波峰或波间的距离, 单位以 μm 表示。

频率 (ν): 每秒钟通过 A 点的波数目。单位以 s^{-1} 或 Hz 表示。

波数 ($\bar{\nu}$): 每厘米中包含的波的数目, 单位 cm^{-1} 。

光速 (c): 光在真空中传播的速度, $3 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

光具有波粒二象性, 既具有波动性又具有微粒性。

光是一种电磁波, 则可用频率和波长来描述:

$$\nu \cdot \lambda = c$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \text{ 频率与波长呈反比关系}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \text{ 频率与波数呈正比的关系}$$

2.1.3 分子振动与红外光谱的产生

在分子中存在着许多不同类型的振动, 其振动自由度与原子数有关。含 N 个原子的分子有 $3N$ 个自由度, 除去分子的平动和转动自由度以外, 振动自由度应为 $3N-6$ (线性分子是 $3N-5$)。这些振动可分两大类, 一类是原子沿键轴方向伸缩使键长发生变化的振动, 称为伸缩振动, 用 ν 表示。这种振动又分为对称伸缩振动用 ν_s 表示和非对称伸缩振动用 ν_{as} 表示; 另一类原子垂直于价键方向振动; 此类振动会引起分子内键角发生变化, 称为弯曲 (或变形) 振动, 用 δ 表示, 这类振动又可分为面内弯曲振动 (包括平面及剪式两种振动), 面

外弯曲振动（包括非平面摇摆及弯曲摇摆两种振动）。图 2-2 为聚乙烯中—CH₂—基团的几种振动模式。

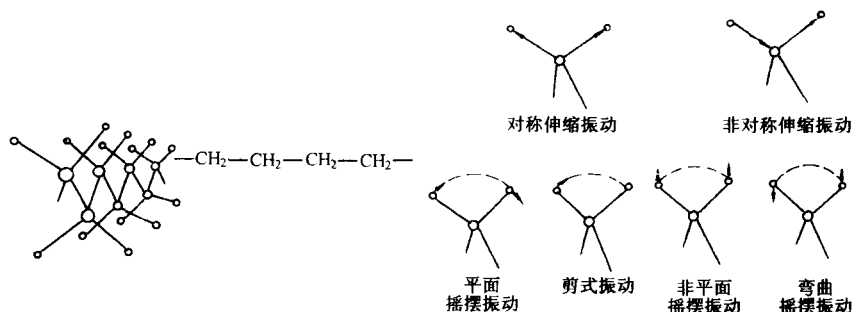


图 2-2 聚乙烯中—CH₂—基团的振动模式

分子振动能与振动频率成反比。为计算分子振动频率，首先研究各个孤立的振动，即双原子分子的伸缩振动。

可用弹簧模型来描述最简单的双原子分子的简谐振动。把两个原子看成质量分别为 m_1 和 m_2 的刚性小球，化学键好似一根无质量的弹簧，如图 2-3 所示按照这一类型，双原子分子的简谐振动应符合虎克定律，振动频率 ν 可用下式表示：

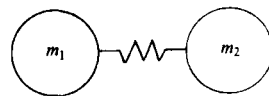


图 2-3 双原子分子弹簧球模型

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

式中 ν ——频率，Hz；

K ——化学键力常数， 10^{-5} N/cm；

u ——折合质量，g。

$$u = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \times \frac{1}{N}$$

式中 m_1 和 m_2 ——分别代表每个原子的相对原子质量；

N ——阿伏加德罗常数。

若用波数来表示双原子分子的振动频率，则式 (2-1) 改写为：

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

在原子分子中有多种振动形式，每一种简正振动都对应一定的振动频率，但并不是每一种振动都会和红外辐射发生相互作用而产生红外吸收光谱，只有能引起分子偶极矩变化的振动（称为红外活性振动），才能产生红外吸收光谱。也就是说，当分子振动引起分子偶极矩变化时，就能形成稳定的交变电场，其频率与分子振动频率相同，可以和相同频率的红外辐射发生相互作用，使分子吸收红外辐射的能量跃迁到高能态，从而产生红外吸收光谱。

在正常情况下，这些具有红外活性的分子振动大多数处于基态，被红外辐射激发后，跃迁到第一激发态。这种跃迁所产生的红外吸收称为基频吸收。在红外吸收光谱中大部分吸收都属于这一类型。除基频吸收外还有倍频和合频吸收，但这两种吸收都较弱。

红外吸收谱带的强度与分子数有关，但也与分子振动时偶极矩变化率有关。变化率越大，吸收强度也越大，因此极性基团如羰基、胺基等均有很强的红外吸收带。

2.1.4 红外光谱的表示方法

如果红外光去照射样品，并将样品对每一种单色的吸收情况记录，就得到红外光谱。如图 2-4 所示：

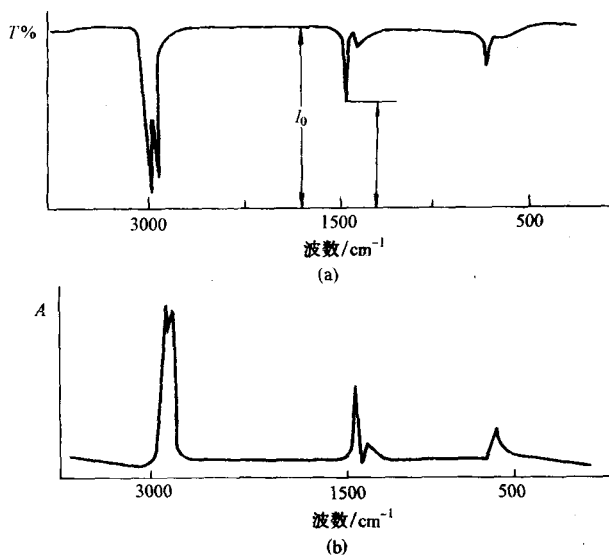


图 2-4 聚乙烯的红外光谱图
(a) 透过光谱图 (b) 吸收光谱图

纵坐标：表示透光度或吸光度

1. 透光度

$$T\% = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中 I_0 ——入射光强度；

I ——入射光被样品吸收后透过光强度。

2. 吸光度

$$A = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} \quad (2-4)$$

横坐标：表示波长或波数

波数是波长的倒数， $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$

λ : μm , $1\mu\text{m} = 10^{-4}\text{cm}$

$\bar{\nu}$: cm^{-1}

所以波长，波数间的换算关系是：

$$\bar{\nu} / (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda}$$

2.1.5 基团特征频率

由式 (2-1) 和式 (2-2) 可以计算分子振动频率，但对复杂的分子进行理论分析计算是很困难的，只能运用经验规律。

比较各种化合物的光谱发现，富有相同官能团的一系列化合物近似地有一个共同的吸收频率范围，而分子中的其他部分对其吸收频率的影响较小，通常把这种能代表某种基团存在并有较高强度的吸收峰，称为基团的特征吸收峰，这个峰所在的频率位置称为基团的特征吸收频率。

根据式 (2-1) 和式 (2-2)，基团的特征率和键力常数成正比，和折合质量成反比。利用这一关系，可帮助我们记忆各种基团的特征频率。如大多数高聚物含有 C、H、O、N 原子，它们所组成的特征频率大致可有以下规律：

C、N、O 的相对原子质量相近，因此它们之间的伸缩振动差异主要是取决于键力常数。叁键的力常数最大，因此振动频率最大，在 $2400 \sim 2100\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰；其次是双键，在 $1900 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰；单键的键力数最小，吸收峰出现在 1300cm^{-1} 以下。

由于 H 原子的质量小，C、N、O 原子与 H 原子之间的伸缩振动是在高波数区出现，一般吸收峰在 2700cm^{-1} 以上。在中红外区不仅能测到它们的伸缩振动，还能测到它们的面内与面外的弯曲振动，但其振动频率较低，面内弯曲振动在 $1475 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ ，面外弯曲振动在 $1000 \sim 650\text{cm}^{-1}$ 。

一般在红外吸收谱中，以 1300cm^{-1} 为分界线。在 1300cm^{-1} 以下，谱图的谱带数目很多，很难说明其明确的归属，但一些同系物或结构相近的化合物，在这个区域的谱带往往有一定的差别，如同人的指纹一样，故称为指纹区。而在 $1300 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ ，基团和频率的对应关系比较明确，这对确定化合物中的官能团很有帮助，称为官能团区，用于化合物的确定结构。

表 2-2 列出了高聚物中常有的官能团的特征峰位分类。

表 2-2 红外光谱中各种键的特征频率

序号	光谱区域 / (cm^{-1})	引起吸收的主要基团
1	4000 ~ 3000	O—H, N—H 伸缩振动
2	3300 ~ 2700	C—H 伸缩振动
3	2500 ~ 1900	$\text{—C}\equiv\text{C—}$ 、 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{—C}=\text{C}=\text{C—}$ 、 $\text{>C}=\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动
4	1900 ~ 1650	$\text{>C}=\text{O}$ 伸缩振动及芳烃中 C—H 弯曲振动的倍频和合频
5	1675 ~ 1500	芳环、 $\text{>C}=\text{C}<$ 、 $\text{>C}=\text{N—}$ 伸缩振动
6	1500 ~ 1300	C—H 面内弯曲振动
7	1300 ~ 1000	C—O、C—F、Si—O 伸缩振动，C—C 骨架振动
8	1000 ~ 650	C—H 面外弯曲振动、C—Cl 伸缩振动

2.1.6 聚合物红外光谱的特点

对聚合物来说，每个分子包括的原子数目是相当大的，这似乎应产生相当数目的简正振动，从而使聚合物光谱变得极为复杂，但是实际情况并非如此，某些聚合物的红外光谱比其单体更为简单，这是因为聚合物链是由许多重复单元构成的，各个重复单元又具有大致相同

的键力常数，因而其振动频率是接近的，而且由于严格的选择定律的限制，只有一部分振动具有红外活性。

对聚合物红外光谱的解释必须考虑到所研究的聚合物的分子链结构和聚集态结构。对应不同的结构特征产生相应的吸收带。

2.1.6.1 组成吸收带

反映了聚合物结构单元的化学组成、单体之间的连接方式、支化或交联、序列分布等。

2.1.6.2 构象谱带

这些谱带与高分子链中某些基团的一定构象有关，在不同的相态中表现是不同的。

2.1.6.3 立构规整性谱带

这些谱带是与高分子链的构型有关，因此对同一高聚物在各种相态中都应该相同。

2.1.6.4 构象规整性谱带

这类谱带是由高分子链内相邻基团之间相互作用而产生的。与长的构象规整链段有关，而与个别基团无关。当高聚物熔融时消失或轮廓变宽、强度减弱。

2.1.6.5 结晶谱带

是由结晶中相邻分子链之间的相互作用形成的，与分子链排列的三维长程有序有关。

2.2 聚合物的一般制样方法

红外光谱图是利用红外光谱方法进行定性和定量的依据。因此，记录一张好的光谱图是很重要的。而光谱图的好坏与制样有很大关系。这就需要根据不同的样品选择不同的制样方法。通常要求谱图中最强吸收带的透光度在0~10%之间，弱吸收亦能清楚看出，并能与噪音相区别，这样的光谱图在与标准光谱图比较时是特别有用的。

2.2.1 流延薄膜法

由于聚合物溶液制备薄膜（10~30 μm ）是一种最常用的制样技术，与溴化钾压片法相比，该方法能研究3300 cm^{-1} （3 μm ）区域的羟基或氨基吸收，在制备聚合物薄膜时，总是使用最有效的溶剂，但成为均匀的薄膜后要使溶剂挥发掉，通常需置于真空下干燥。

2.2.2 热压薄膜法

热压薄膜法是制备热塑性树脂和不易溶解的树脂样品的最方便和最快速的方法，对于聚乙烯、 α -烯烃聚合物如聚丙烯最为合适，而含氟聚合物和聚硅氧烷因具有较高的吸收系数，用该方法不易获得较薄的膜，橡胶状样品由于去掉压力后立即收缩，热压法也难以制备适用的膜。

热压在10t压机上进行，热压装置能升温至280 $^{\circ}\text{C}$ 。在热压法制样过程中，某些化合物会因受热而氧化，或者在加压时产生定向，从而使光谱发生某些变化，这是值得注意的。

2.2.3 溴化钾压片法

此法对一般固体样品都是很适用的，但是大多数树脂难以在溴化钾中均匀分散，由此得到的光谱与薄膜法相比较质量较差。因此在聚合物制样中，溴化钾压片法只适用于薄膜法所不能使用的，如不溶性或脆性树脂，一些橡胶，或本来就是粉末状样品。对于某些不溶树

脂或橡胶可先加入适当的溶剂进行溶胀，然后进行研磨。或者将橡胶样品在液态氮气或干冰冷却下进行脆化研磨，也可得到质量较好的光谱。

除了上述三种方法外，还有切片法、溶液法、石蜡糊法等。

2.3 影响频率位移和谱图质量的因素

2.3.1 影响频率位移的因素

了解频率位移的因素和位移的规律对鉴定工作很有用处，例如某一含 $C=O$ 的化合物在 1680cm^{-1} 有吸收峰时会有两种可能性，一种可能性是酰胺中的 $\begin{matrix} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{matrix}$ ；另一种可能则是由于酮 $C=O$ 与某些基团共轭而导致频率低移。若是酰胺则要找出 $-NH$ 的吸收峰来；若是共轭酮的 $C=O$ 则要进一步找出与之共轭的基团来。这就说明掌握了频率位移的规律，有助于我们正确地推断结构。

影响频率位移的因素是多方面的，归纳起来可以分为外部因素和内部因素两方面的影响。

2.3.1.1 外部因素

(1) 物理状态的影响 同一个样品不同的相态（气、液、固），它们的光谱有很大的差别，这与分子间的相互作用力有关。

(2) 溶剂的影响 同一物质在不同的溶剂中，由于溶剂和溶质的相互作用不同，因此测得光谱吸收带的频率也不同。

(3) 粒度的影响 主要是由散射引起的。粒度越大基线越高，峰宽而强度低；随粒度变小，基线下降，强度增高，峰变窄。通常要求粒度大小必须小于测定波长。

2.3.1.2 内部因素

由于分子结构上的原因引起的变化，主要是诱导效应、共轭效应、氢键效应、耦合效应等的影响。

2.3.2 影响谱图质量的因素

2.3.2.1 仪器参数的影响

光通量、增益、扫描次数等直接影响信噪比 S/N ，同时要根据不同的附件及测试要求及时进行必要的调整。以得到满意的谱图。

2.3.2.2 环境的影响

光谱中的吸收带并非都是由光谱本身产生的，潮湿的空气、样品的污染、残留溶剂、由玛瑙研钵或玻璃器皿所带入的二氧化硅、溴化钾压片时吸附的水等原因均可产生附加的吸收带，故在光谱解析时应特别加以注意。

2.3.2.3 虚光和散射光的影响

2.3.2.4 厚度的影响

样品的厚度或合适的样品量是很重要的，通常要求厚度为 $10\sim 50\mu\text{m}$ ，对于极性物质如聚酯要求厚度小一些，对非极性物质如聚烯烃要求厚一些。有时为了观察弱吸收带，如某些含量少的基团、端基、侧链，少量共聚组分等，应该用较厚的样品测定光谱，若用 KBr 压片法用量也应作相应的调整。

2.4 红外光谱图的解析法

2.4.1 解析红外光谱图的三要素

在有机化合物中，解析谱图三要素即谱峰位置、形状和强度，对高聚物的谱图解析也是同样适用的。

谱峰位置即谱带的特征振动频率，是对官能团进行定性分析的基础，依照特征峰的位置可确定聚合物的类型。

谱带的形式包括谱带是否有分裂，可用以研究分子内是否存在缔合以及分子的对称性、旋转异构、互变异构等。

谱带的强度是与分子振动时偶极矩的变化率有关，但同时又与分子的含量成正比，因此可作为定量分析的基础。依据某些特征谱带强度随时间（或温度、压力）的变化规律可研究动力学的过程。

2.4.2 判别高聚物的类型

在高聚物的红外谱图中，吸收最强的谱带往往对应其主要基团的吸收，有一定的特征性，但有时一些不很强的谱带更能特征反映高聚物的某种结构。例如聚氨酯中的酰胺基团在 1550cm^{-1} 处只有一个较弱的谱带，就可用来与聚酯区别。

为了查找和记忆方便，根据高聚物在 $1800\sim 600\text{cm}^{-1}$ 区域中的最强谱带，对照表 2-1 中红外光谱中各种键的特征频率，分成下述几类：

(1) 含有羰基聚合物在羰基振动区 ($1800\sim 1650\text{cm}^{-1}$) 有最强的吸收。最常见的是聚酯、聚羧酸和聚酰胺等聚合物。

饱和聚烃和极性基团取代的聚烃在碳氢键的面内弯曲振动区 ($1500\sim 1300\text{cm}^{-1}$) 出现强的吸收峰。

(2) 聚醚、聚砜、聚醇等类型的聚合物最强的是 C—O 的伸缩振动，出现在 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 区域内。

(3) 含有取代苯、不饱和双键以及含有硅和卤素的聚合物，除含硅和氟的聚合物外，最强吸收峰均出现在 $1000\sim 600\text{cm}^{-1}$ 区域。

常见聚合物的特征谱带位置见表 2-3 和 2-4。

表 2-3 红外光谱中各种键的特征频率

序号	光谱区域 / (cm^{-1})	引起吸收的主要基团
1	4000~3000	O—H、N—H 伸缩振动
2	3300~2700	—C—H, 伸缩振动
3	2500~1900	—C≡C—、C≡N、—C=C—、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ —C=O、—N—C—O 伸缩振动
4	1900~1650	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ —O 伸缩振动及芳烃中 C—H 弯曲振动的倍频和合频
5	1675~1500	芳环、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ —C=C—、 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ —N— 伸缩振动