

聚合物紅外光谱分析

下 册

河北工学院科技情报研究室

1982. 9

聚合物红外光谱分析

下册

Dieter O. Hummel

著

张留城、李佐邦、刘天昌

译文

刘化合

战英民

校阅



河北工学院科技情报室

1982.9

下 册 目 录

7、化学分类与各种物质·····	11
7、1、未改性天然产物·····	12
7、1、1、酸性树脂与香脂；天然树脂酸酯·····	13
7、1、2、酯型树脂与酯型香脂·····	20
7、1、3、低酸值与低酯值的树脂与香脂（氧化树脂）·····	24
7、1、4、植物油与动物油类·····	31
7、1、4、1、干性油类·····	33
7、1、4、2、半干性油类·····	43
7、1、4、3、非干性油类·····	43
7、1、5、植物蜡与动物蜡·····	45
7、1、6、多糖类·····	47
7、1、6、1、纤维素·····	48
7、1、6、2、至7、1、6、5、其它多糖类·····	49
7、1、7、天然地沥青·····	52
7、1、8、多肽类·····	53
7、2、改性的天然产物·····	55
7、2、1、树脂酸的酐和盐及改性树脂酸·····	56
7、2、1、1、树脂酸酐及改性树脂酸·····	56
7、2、1、2、至7、2、1、9、树脂酸盐·····	58
7、2、2、树脂酸酯与氢化及聚合树脂酸·····	59
7、2、3、对树脂骨架进行改性的天然树脂及	

由加成反应改性的天然树脂·····	62
7·2·4·简单改性的植物油或动物油；妥尔油及其 衍生物·····	66
7·2·4·1·熟油·····	67
7·2·4·2·异构化油·····	68
7·2·4·3·脱水油类·····	68
7·2·4·4·吹制油·····	69
7·2·4·5·环氧化油类·····	69
7·2·4·6·硫化油类·····	70
7·2·4·7·由脂肪酸制成的烷基吡喃酮类·····	70
7·2·4·8·以碱土金属氢氧化物部分水解的油类·····	70
7·2·4·9·妥尔油及其酯类·····	71
7·2·5·用大分子（成膜剂）改性的油类·····	72
7·2·5·1·苯乙烯化油类·····	73
7·2·5·2·用乙烯基甲苯改性的油类·····	73
7·2·5·4·与顺丁烯二酸酐缩合的脂肪酸类或油 类或 类或与反丁烯二酸缩合的脂肪酸类或 油类，但未经亲水化处理·····	74
7·2·5·5·亲水化油类·····	75
7·2·5·6·触变油类；酰胺化油类·····	76
7·2·5·7·氨酯油类·····	77
7·2·5·8·用环戊二烯或其它环状烯烃改性的油 类·····	77
7·2·6·纤维素酯类·····	78
7·2·6·1·醋酸纤维素·····	79

7·2·6·2·混合纤维素酯类·····	80
7·2·6·3·三丙酸纤维素·····	81
7·2·6·4·三丁酸纤维素·····	81
7·2·6·5·硝酸纤维素·····	81
7·2·7·纤维素醚类及其它纤维素衍生物·····	83
7·2·7·1·甲基纤维素·····	83
7·2·7·2·乙基纤维素·····	84
7·2·7·4·羟乙基和乙基羟乙基纤维素·····	84
7·2·7·5·羧甲基纤维素·····	86
7·2·7·6至7·2·7·8 苄基纤维素和其它纤维素 醚类·····	86
7·2·8·工业石油沥青与木沥青·····	87
7·2·8·1·来源于石油的沥青·····	88
7·2·8·2·煤焦油沥青·····	89
7·2·8·3·褐煤沥青与褐煤蜡·····	89
7·2·8·5·树脂沥青·····	90
7·2·8·6·脂肪酸沥青·····	90
7·2·9·其它改性的天然产物·····	91
7·3·酚醛树脂·····	92
7·3·0·概述·····	92
7·3·0·1·取代类型·····	93
7·3·0·2·桥联·····	103
7·3·0·3·取代基·····	104
7·3·0·4·动力学研究·····	104
7·3·0·4·1·固化·····	105

7.3.0.4.2. 氧化作用.....	108
7.3.1. 线型酚醛树脂.....	109
7.3.2. 酚醛树脂模塑料.....	111
7.3.3. 可溶性甲阶酚醛树脂及其固化产物.....	112
7.3.4. 醚化的与增塑的苯酚—甲醛树脂.....	114
7.3.5. 烷基酚醛树脂与芳基酚醛树脂.....	117
7.3.7. 由苯酚与不饱和烃制得的树脂.....	119
7.4. 聚烃类.....	121
7.4.1. 饱和的线型脂肪族聚烃类.....	121
7.4.1.1. 和 7.4.1.2. 聚乙烯.....	122
7.4.1.1. / cp 乙烯共聚物.....	128
7.4.1.3. 聚丙烯.....	136
7.4.1.3. / cp 丙烯共聚物.....	142
7.4.1.4. 聚丁烯.....	147
7.4.2. 脂环族聚烃类.....	149
7.4.3. 不饱和无环脂肪族聚烃.....	151
7.4.3.1. 乙炔及取代乙炔的聚合物.....	152
7.4.3.2. 聚丙烯二烯.....	152
7.4.3.3. 聚丁二烯.....	153
7.4.3.3. / cp 丁二烯共聚物.....	161
7.4.3.4. 聚异戊二烯.....	164
7.4.3.5 至 7.4.3.9 聚二甲基丁二烯及其它不 饱和聚烃类.....	171
7.4.4. 烷基—芳族聚烃类与芳族聚烃类.....	175
7.4.4.1. 聚苯乙烯.....	176

7.4.4.1. /cp 苯乙烯共聚物.....	179
7.4.4.2. 芳环中带有烷基取代基的聚苯乙烯.....	184
7.4.4.3. 在乙烯基链上带有烷基的聚苯乙烯.....	184
7.4.4.4. 二乙烯苯的聚合物与共聚物.....	185
7.4.4.6. 由无乙烯基的脂肪族—芳香族烃类 经聚合反应而制得的聚合物.....	186
7.4.4.7. 以缩聚法制得的聚烷基芳烃类.....	186
7.5. 聚卤代烃与聚卤代烃复合物.....	188
7.5.1. 聚氯烯烃.....	188
7.5.1.1. 聚氯乙烯.....	189
7.5.1.1. /cp 氯乙烯共聚物.....	196
7.5.1.2. 聚1,2—二氯乙烯和氯化聚氯乙烯.....	199
7.5.1.3. 聚偏二氯乙烯.....	200
7.5.1.5. 聚2—氯丁二烯.....	203
7.5.2. 脂肪族聚烃类的氯化、氢氯化或氯甲基化 产物.....	207
7.5.3. 聚氯烯烃, 聚氟氯烯烃.....	209
7.5.4. 聚卤代芳烃.....	213
7.6. 酯类树脂及聚合物.....	214
7.6.1. 脂肪族羧基酸(或内酯)制成的饱和聚酯: 多元脂肪酸与醇类或酚类制成的饱和聚酯.....	214
7.6.1.1. 低级脂肪族羧基酸制成的聚酯.....	215
7.6.1.2. 内酯制成的聚酯.....	216
7.6.1.3. 芳族羧基酸的聚酯.....	216

7、6、1、4、聚碳酸酯·····	216
7、6、1、5至7、6、1、9 其它脂肪族聚酯·····	217
7、6、2、脂环族或芳香族组分制成的未改性饱和聚 酯·····	219
7、6、2、1、聚环己烷邻二甲酸酯·····	220
7、6、2、3、聚邻苯二甲酸酯·····	220
7、6、2、4、聚间苯二甲酸酯·····	221
7、6、2、5、聚对苯二甲酸酯·····	221
7、6、2、6至7、6、2、9 脂环族化合物和芳香族化 合物制成的其它饱和聚酯·····	226
7、6、3、用植物油或动物油改性的聚酯（简单醇酸 树脂）·····	227
7、6、3、1、脂肪族醇酸树脂·····	229
7、6、3、2、以邻苯二甲酸为基本原料及用支化的 合成脂肪酸制备的醇酸树脂·····	229
7、6、3、3、以邻苯二甲酸为基本原料及用线型饱 和的或轻度不饱和油或脂肪酸制备的 醇酸树脂·····	229
7、6、3、4、以邻苯二甲酸为基本原料，以中等不 饱和度的油类或脂肪酸制备的醇酸树 脂·····	230
7、6、3、5、以邻苯二甲酸为基本原料，用高不饱 和度的油类或脂肪酸制备的醇酸树脂 长油醇酸·····	231
7、6、3、6、以间苯二甲酸为基本原料的醇酸树脂·····	231

7.6.3.7、以对苯二甲酸为基本原料的醇酸树脂·····	231
7.6.3.8、至7.6.3.9、以其它羧酸为基本原料 的醇酸树脂；触变醇酸树脂·····	232
7.6.4、以其它组分改性的醇酸树脂；特种醇酸·····	232
7.6.4.1、掺入酯型不饱和酸的醇酸树脂·····	233
7.6.4.2、掺入一元芳香酸的醇酸树脂·····	233
7.6.4.3、苯乙烯化醇酸树脂·····	234
7.6.4.4、用乙烯基甲苯改性的醇酸树脂·····	234
7.6.4.5、用其它能生成聚合薄膜的物质改性的 醇酸树脂·····	234
7.6.4.6、亲水性醇酸树脂·····	235
7.6.4.7、金属改性的醇酸树脂·····	236
7.6.4.8、耐火醇酸树脂（主要由含卤组分制得）·····	237
7.6.4.9、其它特种醇酸·····	238
7.6.5、可固化的不饱和聚酯·····	238
7.6.5.1、顺丁烯二酸或反丁烯二酸制得的聚酯·····	240
7.6.5.3、由四氢化苯二甲酸制得的聚酯·····	240
7.6.5.4、由内次甲基四氢化苯二甲酸制得的聚 酯·····	241
7.6.5.6、由四氯代苯二甲酸制得的聚酯·····	241
7.6.5.7、由HBT酸制得的聚酯·····	241
7.6.6、聚乙烯醇的酯类·····	241
7.6.6.3、聚醋酸乙烯酯·····	242
7.6.6.3、/cp醋酸乙烯酯的共聚物；聚合物的 共混物·····	244

7、6、6、4、聚内酞乙酯	245
7、6、7、聚内醇酯类和其它聚醇酯类	246
7、6、8、聚内酯酸酯类和聚多元酸酯类	246
7、6、8、1至7、6、8、8、聚内酯酸酯类	247
7、6、8、1至7、6、8、8、/cp内酯酸酯的共聚物	248
7、6、8、9、由多元酸制成的聚酯	251
7、6、9、聚甲基内酯酸酯类	251
7、7、醚类树脂及聚合物；醇类、醛类、酮类、羧酸 类、羧酸酯类及羧酸酐类聚合物	254
7、7、1、主链带有醚基团的线型聚醚类	254
7、7、1、1、聚氧化丙烯（聚甲醇）	255
7、7、1、2至7、7、1、9高级线型聚醚	259
7、7、2、聚乙醚类及聚烯丙基醚类；侧链上带有 醚基团的其它聚醚类	261
7、7、3、聚缩醛和聚缩酮	264
7、7、4、环氧树脂	267
7、7、4、1和7、7、4、2脂肪族环氧树脂	270
7、7、4、3、以环氧氯丙烷及双酚A为基的环氧树 脂	272
7、7、4、4、其它芳香—脂肪族环氧树脂	273
7、7、4、5、至7、7、4、9、其它类型的环氧树脂	274
7、7、5、聚硫醚类	275
7、7、6、具有连续碳链的聚醇类、聚酚类、聚醛类、 聚酮类、聚羧酸类、聚羧酸盐及聚酞类	276
7、7、6、1、聚乙烯醇	277

7·7·6·3·聚醛类·····	278
7·7·6·4·脂肪族聚酮类·····	279
7·7·6·6·至7·7·6·8·聚羧酸类及聚羧酸 盐类·····	280
7·7·6·9·聚腈类·····	281
7·7·7·醛类和酮类的缩聚—聚合产物·····	281
7·8·分子链中含杂原子氮的树脂和聚合物·····	283
7·8·1·聚胺类、聚亚胺及类似化合物·····	283
7·8·2·胺—醛树脂·····	285
7·8·2·2·苯胺—甲醛树脂·····	285
7·8·2·3至7·8·2·7·密胺树脂·····	285
7·8·2·8·其它三嗪—醛树脂·····	286
7·8·3· $\{R-CO-NH\}_n$ 型聚酰胺及其衍生 物·····	287
7·8·4· $(R-CO-NH-R'-NH-CO-)_n$ 型聚酰胺 及其衍生物·····	293
7·8·5·侧链上带有酰胺基的聚胺类；聚酰亚 胺及其它与聚酰胺类似的化合物·····	295
7·8·5·1·聚丙烯酰胺·····	296
7·8·5·2·聚乙烯吡咯烷酮·····	296
7·8·5·3至7·8·5·6·聚酰亚胺及聚酯亚胺·····	297
7·8·5·7和7·8·5·8聚脲类·····	300
7·8·6·酰胺—醛树脂·····	300
7·8·7·聚异氰酸酯类及其加成物和衍生物；氨 基甲酸酯树脂·····	303

7.8.7.1. 简单的二异氰酸酯及多异氰酸酯	304
7.8.7.2. 二聚异氰酸酯及“封闭的”异氰酸酯；具有游离异氰酸酯基团的氨基甲酸酯	304
7.8.7.3. 脂肪族聚氨基甲酸酯	305
7.8.7.4. 芳香—脂肪族聚氨基甲酸酯	306
7.8.7.5 和 7.8.7.6. 聚酯氨基甲酸酯与聚醚氨基甲酸酯	306
7.8.7.8. 氨基甲酸酯—甲醛树脂	307
7.8.8. 含腈基的树脂和聚合物	308
7.8.8.1. 聚丙烯腈	309
7.8.8.2 至 7.8.8.9. 含腈基的其它树脂及聚合物	311
7.9. 含 SO 基团或含有氮及硫的树脂及聚合物；含有其它杂原子的材料	314
7.9.1. 含 SO 基团而不含氮的树脂和聚合物	314
7.9.2. 含有杂原子氮和硫的树脂及聚合物	317
7.9.3. 聚硅氧烷及其它硅化合物	319
7.9.3.1. 聚硅氧烷	319
7.9.4. 含杂原子磷的树脂和聚合物	326
7.9.5. 其它有机—无机树脂和聚合物	327

7. 化学分类与名称物质

在本节中，我们将按小数分类中的顺序，讨论有关聚合物与树脂的最重要的化学与红外光谱资料。由于所描述的物质众多，往往妨碍了化学结构与红外光谱之间的关系进行详细的讨论。欲更深入地了解这些内容，读者可参考所引书目。

大多数光谱是用 LEITZ III G 型光栅分光光度计 ($2.5 \cdots 19\mu$) 测绘的，少数光谱是用老式 LEITZ III 型棱镜分光光度计 ($2.5 \cdots 15\mu$) Perkin-Elmer 21 型分光光度计或近代 Perkin-Elmer 125 型光栅分光光度计 ($4000 \cdots 400 \text{ cm}^{-1}$) 测绘的。没有进行精确的定量讨论，但可按试样的重量 (KBr 压片法) 或薄层的厚度进行粗略的比较。KBr 压片的直径为 12.5 mm ($1 \cdots 3 \text{ mg}$ 试样/ 300 mg KBr) 或为 20 mm ($4 \cdots 10 \text{ mg}$ 试样/ 1 g KBr)。以溶液制膜时，在真空烘箱中蒸发溶剂，而完全彻底地除去溶剂则是不可能的，于是，光谱中就会显示出溶剂的谱带。在这种情况下，一种重要的聚合物或树脂样品，其光谱虽然在文献中发表了，但我们手头上没有，对于这类谱图，我们参照原始论文，在征得作者与出版者同意后，已复制于本书中。

对每一类常用化合物和各种聚合物，我们给出了其特征谱带组。特征谱带组可看作是从整个谱图中挑选出来的吸收谱带，它足以表征所研究的化合物。就理想情况而言，对每种物质以及它的混合物和共聚物都应当观测到一组特征谱带。因此，若能接近这种理想情况，那是最好不过的了。当根据某些谱带组来分类整个光谱资料时，偶尔也会得到“假”光谱。然而，这种光谱通常很容易用化学方法检查出来。在收集特征谱带组时，我们采取如下的程序：首先通过几个基团频率

(在短波区)确定所研究物质的化学种类,然后,在长波区(指纹区)挑选出一些由于大结构单元的振动(骨架振动)而产生的谱带,再用Hollerith卡片索引对所得谱带组进行选择与校核。

一个单独的吸收谱带在特征谱带组中的作用,取决于在该谱带的波长(波数)处,谱带组的相对丰度。图36(从略——译者)为 2.5μ 至 15μ 之间的谱带组的相对丰度。它是收集了近2000张聚合物,树脂和试剂的光谱图后而制得的。曲线中各点的数值都是用同一仪器测得的,在短波区包含着不易于发生偶合作用的小结构单元的振动(尖峰、波谷)。波长增加时,波峰与波谷之差减少,与此同时,在上述波长范围内,波峰的数目增加,当谱带的丰度与波数呈线性关系时,这种效应就更加清楚了,产生这种现象的原因,可认为是由于大的结构单元发生了强烈的偶合,于是在长波区出现吸收谱带。如果我们认为一个吸收谱带就能起到表示一个所给物质的“作用”的话,那么当这个谱带出现在谱带密度小的区域时,这种作用是最大的。于是,其团产(通常反映出结构的存在)的意义就不大了。(为了树立一个正确的榜样,图36应当用线性波数标度来绘制;可是,光谱资料用的是线性波长标度。如果用线性波数标度来绘图的话,CH区域则更加强烈地离散,在该区中的谱带数比图中所示的更少,此外,在长波区的谱带数比用线性波长标度表示时要多些。)

7.1 未改性天然产物:

工业上重要的天然产物(树脂、油类、醣类、多肽等)及其衍生物有着很不相同的化学结构且常常有非常复杂的组成。虽然如此,仍可将其分成两大组,主要是因为它们往往可用化学方法与红外光谱法结合起来易于进行鉴定的缘故。

7.1.1. 酸性树脂与香脂；天然树脂酸酯。

特征谱带组 (μ)。

共性： $-\overset{\overset{|}{\text{O}}}{\underset{\underset{|}{\text{O}}}{\text{C}}}-\text{OOOH}$ (3.8-5.9-7.8)

松脂：5.9-7.2-7.35-7.8-8.4-11.15-15.2

山达脂^{*})：5.8-5.9-6.1-8.1-8.2-8.5-9.8-11.25-14.35
-14.85

玷玳树脂：(马尼拉玷玳除外) 2.9-3.24-5.8-5.9-6.1
-9.6-9.8-11.25-13.4

马尼拉玷玳：3.24-5.8-5.9-7.2-7.3-7.9-8.1-8.5
-8.7-9.7-11.25-12.6

海松树脂^{**})：5.9-6.7-7.2-7.23-7.85-8.45-8.8-
11.0-12.15

藤黄：2.95-5.74-5.9-6.1-6.27-7.5-13.7-

氨草胶：3.02-5.66-5.96-6.19-6.6-8.6-9.0-11.8

加拿大香脂：5.65-5.9-6.1-9.22-9.37-11.13-17.7

妥卢香脂：2.94-5.9-6.13-6.27-6.62-13.0-14.02
14.6

苦配巴香脂：5.73-5.9-6.1-11.28-12.74-16.7

*) 易误为马尼拉玷玳。

**) 易误为松脂。

下面把天然树脂分为酸性树脂，酯型树脂及氧化树脂，但这种分类是不严格的，因为许多树脂与香脂等，尽管它们含有酸、酯和无羰基结构，却是中间体类型的化合物。但这些不同类型的化合物通常总能易于用光谱方法区分出来。

松柏科植物，尤其是松脂（松香），仍是涂料工业和油墨工业的重要原料。天然树脂及其衍生物的世界年产量超过一百万吨，其中尤以松脂及其衍生物占主要部分。

松脂是从活态针叶树的渗出物中得到的树脂之总称。香脂树脂是精馏松节油时，作为残渣留下来的树脂，“根树脂”是从松树的残枝中萃取出来的。松脂样品的化学组成取决于原始树脂的来源和获得的方法。图37为从松脂中找到的各种树脂酸的结构式。这些酸可分为松香酸类（包括1-海松酸）和d-海松酸类，后一类酸的萜菲骨架上连接着乙炔基和甲基，而不是乙炔异丙基或异丙叉残基。松香酸类中的某些酸是可以互变的，最敏感的是1-海松酸，它在强酸和高温下，很容易由新松香酸转化为松香酸。松香酸本身在温度超过230℃时发生歧化反应而生成“焦松香酸”，它是脱氢松香酸与二氢化松香酸的混合物。顺丁烯二酸酐进行二炔加成反应时得到马来树脂，顺丁烯二酸酐与从新松香酸与松香酸通过上述互变反应而再生出来的1-海松酸反应，新松香酸与松香酸这两种酸终于能被完全消耗掉。

松香中各种树脂酸的比例大致如下：

松香酸和松香酸型的酸	50%
脱氢松香酸	4%
二氢化松香酸	15...16%
四氢化松香酸	16...17%

d-海松酸	16%
	91...93%

余下的是各种不易水解的氧化树脂（萜烯类；萜烯醇类，芳族化合物）。美国松脂主要由松香酸组成，而法国、西班牙、葡萄牙的树脂中含有大量的海松酸。松香酸的理论酸值约为18.5，

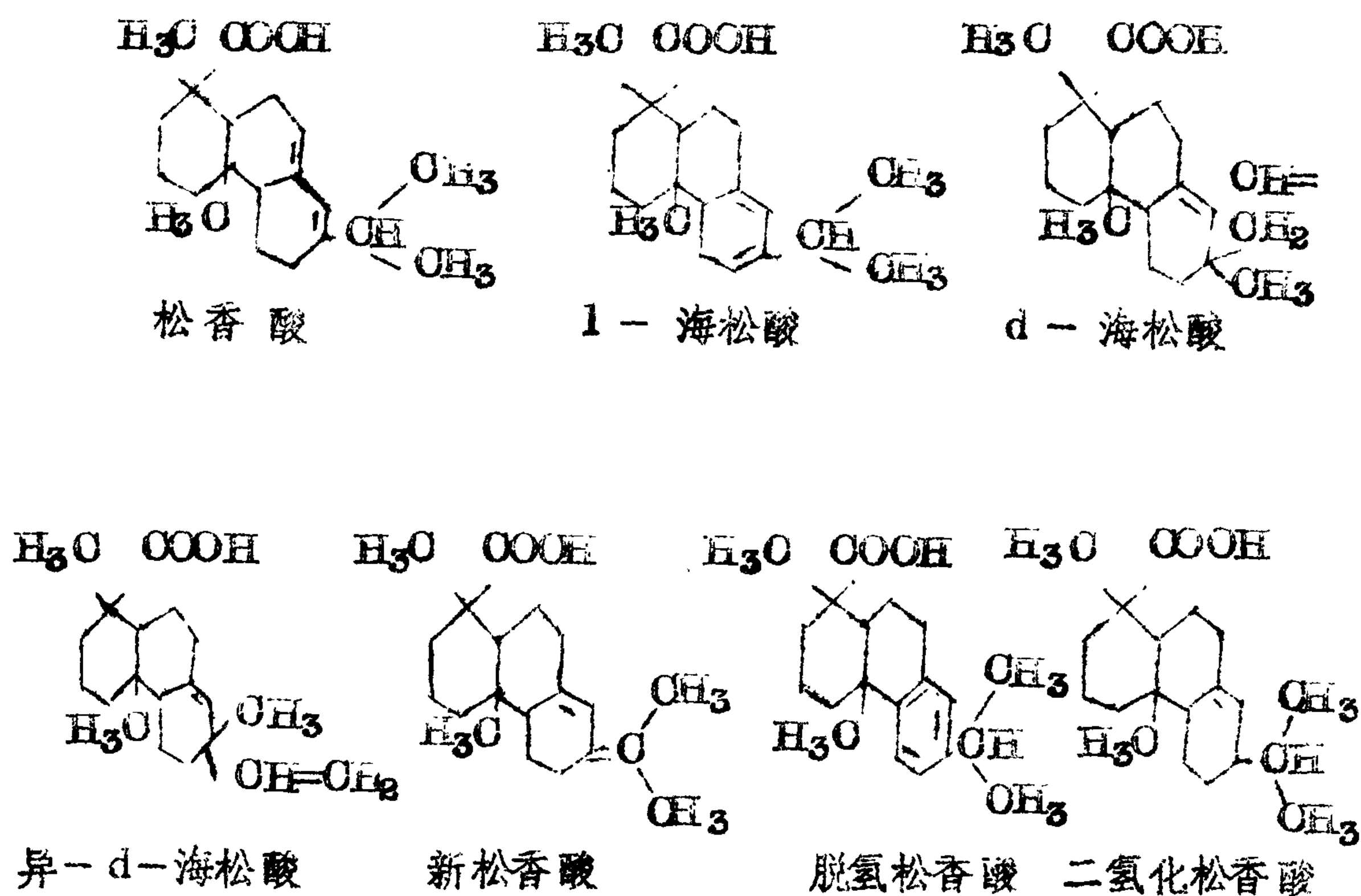


图37 香脂树脂(松脂)的树脂酸

检验像松脂这样的树脂，用微量法就可以了，把树脂配成80%的酒精溶液，使之缓慢地蒸发，直至松香酸晶体沉淀出来为止。因为松脂样品被加热至高温时不再会结晶，而且由于树脂的存在亦能阻碍结晶作用，所以负结果决不能证明没有松脂存在。

在香脂树脂中的各种酸有着非常近似的光谱，带有乙基侧链（吸收谱带约在 $10\mu\sim 10.9\mu$ 处）的海松则是个例外。含有芳香族结构的脱氢松香酸（吸收谱带在 6.68μ ， 9.65μ 和 12.2μ 处）亦是如此。表25列出了树脂酸的特征吸收谱带，d-海松酸与脱氢松香酸则是例外。由于谱带广泛地重叠在一起，致使难于从混合物中把这些鉴别出来。因此，把树脂酸中的官能团的特征谱带分别列于表26。