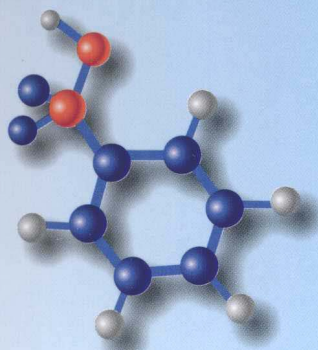




21世纪全国高等院校材料类**创新型**应用人才培养规划教材



MATERIALS

高分子材料分析技术

主 编 任 鑫 胡文全

- 精选内容：体系完整清晰、内容简明扼要
- 实例丰富：结合实例介绍基础理论及应用
- 延伸学习：吸纳并展示新知识及实用技术

Materials



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

高分子材料分析技术

主 编 任 鑫 胡文全
副主编 薛维华 王晓亮

 北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书介绍了高分子材料研究中常用的近代测试分析技术,包括常规鉴别法、化学分析法、红外光谱法、紫外吸收光谱法、核磁共振法、X射线法、波谱分析方法、黏度分析法、凝胶渗透色谱法、热分析法和显微分析法等,在对它们的基本原理、仪器的简单构成及实验技术进行简明阐述的基础上,通过一些典型实例及结果分析,着重介绍了上述分析测试技术在高分子研究领域的应用。每章后附有习题,以帮助读者更好地理解和应用所学过的分析测试技术。

本书条理清晰、实用性强,文字通俗易懂、概括精炼,可作为高等院校高分子材料相关专业的本科生教材,也可供相关行业的科研、生产、分析技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料分析技术/任鑫,胡文全主编. —北京:北京大学出版社,2012.10

(21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-21340-7

I. ①高… II. ①任…②胡… III. ①高分子材料—化学分析—高等学校—教材 IV. ①TB324.22

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第236470号

书 名: 高分子材料分析技术

著作责任者: 任 鑫 胡文全 主编

责任编辑: 童君鑫

标准书号: ISBN 978-7-301-21340-7/TG·0037

出版者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路205号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电子邮箱: pup_6@163.com

印刷者: 北京鑫海金澳胶印有限公司

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787毫米×1092毫米 16开本 22印张 512千字

2012年10月第1版 2012年10月第1次印刷

定 价: 42.00元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

编审指导与建设委员会

成员名单（按拼音排序）

白培康（中北大学）	陈华辉（中国矿业大学）
崔占全（燕山大学）	杜彦良（石家庄铁道大学）
杜振民（北京科技大学）	耿桂宏（北方民族大学）
关绍康（郑州大学）	胡志强（大连工业大学）
李楠（武汉科技大学）	梁金生（河北工业大学）
林志东（武汉工程大学）	刘爱民（大连理工大学）
刘开平（长安大学）	芦笙（江苏科技大学）
裴坚（北京大学）	时海芳（辽宁工程技术大学）
孙凤莲（哈尔滨理工大学）	孙玉福（郑州大学）
万发荣（北京科技大学）	王春青（哈尔滨工业大学）
王峰（北京化工大学）	王金淑（北京工业大学）
王昆林（清华大学）	卫英慧（太原理工大学）
伍玉娇（贵州大学）	夏华（重庆理工大学）
徐鸿（华北电力大学）	余心宏（西北工业大学）
张朝晖（北京理工大学）	张海涛（安徽工程大学）
张敏刚（太原科技大学）	张锐（郑州航空工业管理学院）
张晓燕（贵州大学）	赵惠忠（武汉科技大学）
赵莉萍（内蒙古科技大学）	赵玉涛（江苏大学）

前 言

高分子材料在日常生活及生产领域上的应用极为广泛，大到工业、农业、航空航天，小到办公商务、衣食住行，随处可见。无论在企业、高校还是科研单位，无论是聚合过程研究、高分子设计、老品种改性还是新产品开发都离不开高分子材料的分析技术。高分子材料分析是一门非常实用的技术，掌握它非常有必要。如日常生活中，辨别食品袋是否有毒；买衣服时，辨别织物纤维，考虑一些高分子制品破损后如何修补；工业生产中，做原料及产品分析、生产过程分析；对使用中的商品作跟踪分析（老化问题）、同行竞争产品分析；高分子废料回收再利用，老品种改性及新产品开发；学生在毕业设计中，完成指导实验及实验数据分析等。

现有教材对以上内容涉及较多，各种分析方法种类繁多，但由于教学课时所限，不可能全部讲解；而且很多方法在“高分子物理”等课程中已学习过，重复度较高。因此本书对很多内容进行了取舍，去掉了那些在其他课程中已经讲解过的和那些在工程实际中极少用的方法，内容简明扼要，更适合本科教学使用。虽然内容有了选择，但本书体系依然完整，条理依然清晰，并不影响完整性和连贯性。本书在介绍每种方法的原理后，着重介绍了它们的实验技术和实际应用，以激发学生的学习兴趣。

本书由辽宁工程技术大学任鑫和胡文全主编。其中绪论、第5章、第6章和第8章由任鑫编写，第1章、第3章和第11章由胡文全编写，第2章、第9章和第10章由辽宁工程技术大学薛维华编写，第4章、第7章和第12章由辽宁工程技术大学王晓亮编写。

本书在编写过程中参考了大量文献，在此对相关作者表示诚挚的感谢。由于水平有限，书中难免有疏漏和不妥之处，敬请读者和同行批评指正。

编 者
2012年8月

北京大学出版社材料类相关教材书目

序号	书 名	标准书号	主 编	定价	出版日期
1	金属学与热处理	7-5038-4451-5	朱兴元, 刘忆	24	2007.7
2	材料成型设备控制基础	978-7-301-13169-5	刘立君	34	2008.1
3	锻造工艺过程及模具设计	978-7-5038-4453-5	胡亚民, 华林	30	2012.3
4	材料成形 CAD/CAE/CAM 基础	978-7-301-14106-9	余世浩, 朱春东	35	2008.8
5	材料成型控制工程基础	978-7-301-14456-5	刘立君	35	2009.2
6	铸造工程基础	978-7-301-15543-1	范金辉, 华勤	40	2009.8
7	材料科学基础	978-7-301-15565-3	张晓燕	32	2012.1
8	模具设计与制造	978-7-301-15741-1	田光辉, 林红旗	42	2012.5
9	造型材料	978-7-301-15650-6	石德全	28	2012.5
10	材料物理与性能学	978-7-301-16321-4	耿桂宏	39	2012.5
11	金属材料成形工艺及控制	978-7-301-16125-8	孙玉福, 张春香	40	2010.2
12	冲压工艺与模具设计(第2版)	978-7-301-16872-1	牟林, 胡建华	34	2010.6
13	材料腐蚀及控制工程	978-7-301-16600-0	刘敬福	32	2010.7
14	摩擦材料及其制品生产技术	978-7-301-17463-0	申荣华, 何林	45	2010.7
15	纳米材料基础与应用	978-7-301-17580-4	林志东	35	2010.8
16	热加工测控技术	978-7-301-17638-2	石德全, 高桂丽	40	2010.8
17	智能材料与结构系统	978-7-301-17661-0	张光磊, 杜彦良	28	2010.8
18	材料力学性能	978-7-301-17600-3	时海芳, 任鑫	32	2012.5
19	材料性能学	978-7-301-17695-5	付华, 张光磊	34	2012.5
20	金属学与热处理	978-7-301-17687-0	崔占全, 王昆林, 吴润	50	2012.5
21	特种塑性成形理论及技术	978-7-301-18345-8	李峰	30	2011.1
22	材料科学基础	978-7-301-18350-2	张代东, 吴润	36	2012.8
23	DEFORM-3D 塑性成形 CAE 应用教程	978-7-301-18392-2	胡建军, 李小平	34	2012.5
24	原子物理与量子力学	978-7-301-18498-1	唐敬友	28	2012.5
25	模具 CAD 实用教程	978-7-301-18657-2	许树勤	28	2011.4
26	金属材料学	978-7-301-19296-2	伍玉娇	38	2011.8
27	材料科学与工程专业实验教程	978-7-301-19437-9	向嵩, 张晓燕	25	2011.9
28	金属液态成型原理	978-7-301-15600-1	贾志宏	35	2011.9
29	材料成形原理	978-7-301-19430-0	周志明, 张弛	49	2011.9
30	金属组织控制技术与设备	978-7-301-16331-3	邵红红, 纪嘉明	38	2011.9
31	材料工艺及设备	978-7-301-19454-6	马泉山	45	2011.9
32	材料分析测试技术	978-7-301-19533-8	齐海群	28	2011.9
33	特种连接方法及工艺	978-7-301-19707-3	李志勇, 吴志生	45	2012.1
34	材料腐蚀与防护	978-7-301-20040-7	王保成	38	2012.2
35	金属精密液态成形技术	978-7-301-20130-5	戴斌煜	32	2012.2
36	模具激光强化及修复再造技术	978-7-301-20803-8	刘立君, 李继强	40	2012.8
37	高分子材料与工程实验教程	978-7-301-21001-7	刘丽丽	28	2012.8
38	材料化学	978-7-301-21071-0	宿 辉	32	2012.8
39	塑料成型模具设计	978-7-301-17491-3	江昌勇 沈洪雷	49	2012.9
40	压铸成形工艺与模具设计	978-7-301-21184-7	江昌勇	43	2012.9
41	工程材料力学性能	978-7-301-21116-8	莫淑华 于久灏等	32	2012.10
42	金属材料学	978-7-301-21292-9	赵莉萍	43	2012.10
43	金属成型理论基础	978-7-301-21372-8	刘瑞玲 王 军	38	2012.10
44	高分子材料分析技术	978-7-301-21340-7	任 鑫 胡文全	42	2012.10

电子书(PDF版)、电子课件和相关教学资源下载地址: <http://www.pup6.cn/> 欢迎下载。

欢迎免费索取样书, 可在网站上在线填写样书索取信息。

联系方式: 010-62750667, 童编辑, 13426433315@163.com, pup_6@126.com, 欢迎来电来信。

目 录

绪论	1	2.4 化学分析法的应用	60
第1章 高分子材料的常规鉴别	8	2.4.1 高分子材料的鉴别	60
1.1 高分子材料的外观和用途	9	2.4.2 高分子材料添加剂的 分析	61
1.1.1 高分子材料的外观	9	2.4.3 高分子结构与性能的 分析	62
1.1.2 高分子材料的用途	12	2.4.4 高分子反应的研究	63
1.2 燃烧试验和干馏试验	14	习题	63
1.2.1 燃烧试验	14	第3章 红外光谱法	65
1.2.2 干馏试验	19	3.1 基本原理	67
1.3 密度试验	22	3.1.1 概述	67
1.3.1 初步鉴别	22	3.1.2 分子振动及偶极矩	68
1.3.2 测定方法	23	3.1.3 红外光谱的产生	71
1.4 显色试验	26	3.2 实验技术	72
1.4.1 塑料的显色试验	26	3.2.1 红外光谱仪	72
1.4.2 橡胶的显色鉴别	29	3.2.2 样品制备	78
1.4.3 化纤的特殊显色试验	30	3.3 红外吸收光谱图	83
习题	32	3.3.1 谱图的表示方法	83
第2章 化学分析法	33	3.3.2 谱图解析三要素	83
2.1 概述	34	3.3.3 影响频率位移的因素	85
2.2 化学分析的具体方法	35	3.3.4 影响谱带强度的因素	87
2.2.1 滴定分析法概论	35	3.4 各类化合物的红外光谱特征	88
2.2.2 酸碱滴定法	38	3.4.1 烃类化合物	88
2.2.3 络合滴定法	44	3.4.2 醇、酚及醚	91
2.2.4 氧化还原滴定法	47	3.4.3 胺和铵盐	93
2.2.5 沉淀滴定法	49	3.4.4 羰基化合物	94
2.2.6 重量分析法简介	51	3.4.5 有机卤化物	97
2.3 高分子材料的化学分析	51	3.4.6 叁键和累积双键基团	98
2.3.1 高分子材料分析的 实验准备	51	3.4.7 其他化合物	99
2.3.2 高分子材料的化学 成分分析	53	3.5 红外光谱法的应用	103
2.3.3 高分子材料的官能团分析	58	3.5.1 红外光谱的定性鉴别	103
		3.5.2 红外光谱的定量分析	117
		3.5.3 红外光谱的结构分析	118



习题	124	5.4.3 结构分析	168
第4章 激光拉曼光谱法	125	习题	168
4.1 激光拉曼光谱法分析基础	126	第6章 核磁共振法	170
4.1.1 激光拉曼光谱法简介	126	6.1 核磁共振基本原理	172
4.1.2 激光拉曼光谱在有机 化学方面的应用	127	6.1.1 原子核磁矩和自旋角 动量	172
4.2 拉曼散射的理论及处理	130	6.1.2 拉莫尔进动	173
4.3 仪器设备实验技术	133	6.1.3 核磁共振的产生	174
4.3.1 激光拉曼分光光度计的 总体结构	133	6.1.4 屏蔽作用与化学位移	175
4.3.2 五个构成部分	133	6.1.5 自旋—自旋耦合	177
4.3.3 信号的产生	138	6.2 实验技术	181
4.3.4 信号的检出	139	6.2.1 核磁共振仪	181
4.3.5 拉曼谱线特性的测定	141	6.2.2 样品制备	183
4.3.6 退偏度的测定	142	6.2.3 去耦技术	184
4.4 谱图表示及谱图解析	143	6.3 ^1H 核磁共振谱	185
4.4.1 拉曼谱图的频率 位移单位	143	6.3.1 谱图表示	185
4.4.2 拉曼特征频率的规律	143	6.3.2 谱图解析	186
4.4.3 各类有机官能团的 频率区域	145	6.3.3 高分辨氢谱的应用	186
习题	152	6.4 ^{13}C 核磁共振谱	190
第5章 紫外—可见分光光度法	153	6.4.1 谱图表示	190
5.1 基本原理	154	6.4.2 谱图解析	191
5.1.1 电子跃迁类型	154	6.4.3 高分辨碳谱的应用	192
5.1.2 吸收带类型	156	习题	197
5.1.3 发色基与助色基	157	第7章 X射线法	199
5.1.4 溶剂的影响	157	7.1 X射线法分析基础	201
5.2 实验技术	158	7.1.1 X射线衍射简介	201
5.2.1 紫外—可见分光光度计	158	7.1.2 X射线衍射方法简介	209
5.2.2 基本操作	160	7.2 大角度衍射法	210
5.3 谱图表示及谱图解析	164	7.2.1 大角度衍射的基本原理	210
5.3.1 图谱表示及特点	164	7.2.2 大角度衍射方法	210
5.3.2 图谱解析	165	7.2.3 大角度衍射的应用	220
5.4 紫外—可见分光光度法的 应用	165	7.3 小角度衍射法	229
5.4.1 定性分析	165	7.3.1 小角度衍射的基本原理	229
5.4.2 定量分析	166	7.3.2 小角度衍射的应用	233
		习题	237
		第8章 元素分析的波谱方法	238
		8.1 X射线荧光光谱法	240

8.1.1 基本原理	240	10.2.3 分子量标定原理	278
8.1.2 实验技术	241	10.3 凝胶渗透色谱实验技术	279
8.1.3 应用	241	10.3.1 凝胶渗透色谱仪	279
8.2 X射线光电子能谱	243	10.3.2 填料和溶剂的选择	280
8.2.1 基本原理	243	10.3.3 实验数据处理	281
8.2.2 实验技术	245	10.4 凝胶渗透色谱法的应用	284
8.2.3 应用	246	10.4.1 高分子材料中小分子物质的测定	284
8.3 电子探针微区分析	251	10.4.2 高分子材料生产或加工过程中的监测	285
8.3.1 基本原理	252	10.4.3 共聚物组成分布的测定	286
8.3.2 实验技术	254	习题	287
8.3.3 应用	255		
习题	257		
第9章 流变学分析法	258	第11章 热分析法	288
9.1 流变学分析基础	259	11.1 差热分析法和差示扫描量热法	290
9.1.1 流变学简介	259	11.1.1 基本原理	290
9.1.2 高分子材料的流变性质	260	11.1.2 实验技术	292
9.1.3 高分子流体的黏度	260	11.1.3 DTA/DSC 的应用	294
9.2 流变学分析实验技术	262	11.2 热重法	302
9.2.1 旋转流变仪	262	11.2.1 基本原理	302
9.2.2 毛细管黏度计	264	11.2.2 实验技术	303
9.2.3 转矩流变仪	265	11.2.3 TG 的应用	305
9.3 流变学分析法的应用	266	习题	312
9.3.1 用乌氏黏度计研究高分子形态	266		
9.3.2 用旋转流变仪研究涂料流变性能	267	第12章 显微分析法	313
9.3.3 用毛细管流变仪测定高分子材料熔体黏度的应用	267	12.1 光学显微镜分析	316
9.3.4 高分子熔体黏弹性的研究	270	12.1.1 基本原理	316
9.3.5 用转矩流变仪优化高分子材料的生产过程	271	12.1.2 常见光学显微镜及应用	320
习题	273	12.2 电子显微镜分析	326
第10章 凝胶渗透色谱法	274	12.2.1 电子显微镜的基本原理	326
10.1 色谱法概述	275	12.2.2 电子衍射	330
10.2 凝胶渗透色谱基本原理	276	12.2.3 扫描电子显微镜(SEM)	332
10.2.1 凝胶渗透色谱简介	276	12.3 高分子材料的制样方法	334
10.2.2 分离原理	276	12.3.1 金属载网和支持膜	334
		12.3.2 高聚物薄膜制备法	335
		12.3.3 超薄切片及电子染色	335



12.3.4 复型及投影	336	12.4.2 聚合物形态结构观察 ...	338
12.3.5 离子减薄法	337	12.4.3 分子量及分子量分布的	
12.3.6 扫描电镜样品制备	338	测定	339
12.4 电子显微镜在聚合物上的应用 ...	338	习题	339
12.4.1 高分子材料的电子束		参考文献	340
辐照损伤	338		

绪 论

一、高分子材料科学

1. 高分子材料科学的定义

材料是人类一切活动的物质基础。各种各样的材料通常归分三大范畴：金属材料、无机材料和高分子材料(polymer material)。

高分子物质在自然界是广泛存在着的。从人类出现之前已存在了亿万年的各种各样的动植物，到人类本身，都是由高分子——蛋白质、核酸、多糖(淀粉、纤维素)等为主构成的。自有人类以来，人们的衣、食、住、行就一直在利用着这些天然高分子：人们吃的肉、蛋、粮食、蔬菜；人们穿的，由原始人借以遮身的兽皮、树叶到后来的棉、麻、毛、丝；人们住房建筑用的茅草、木材、竹材；制作交通工具用的木材、竹材、油漆，还有天然橡胶等；以上都是高分子。此外人类历史上早就使用的石棉、石墨、金刚石等也是高分子——天然的无机高分子。显然，高分子物质对人类有着特别重要的意义和作用。

虽然人类一直在加工、利用这些天然高分子材料，但是，由于受科学技术发展的限制，长期以来，人们对其本质可以说是毫无所知。高分子材料工业和高分子科学的发展是很晚才起步的。对天然高分子的化学改性只是从 19 世纪中叶才刚刚开始(橡胶硫化，硝化纤维等)。真正人工合成高分子产品的问世是 20 世纪的事。而在科学上，现代高分子概念在 20 世纪 30 年代才确立并获得公认，至今仅 80 余年。

自此之后，尤其自 20 世纪 50 年代以来，伴随着石油化工的发展，合成高分子工业的发展迅猛异常，高分子材料的应用越来越广泛，越来越重要。至 20 世纪 80 年代初，全世界整个合成高分子材料〔塑料(plastics)、合成纤维(synthetic fiber)、合成橡胶(synthetic rubber)等〕的产量已达一亿吨以上，在体积上超过了所有金属材料的总和。今天，从最普通的日常生活用品到最尖端的高科技产品都离不开高分子材料。高分子材料是三大材料范畴中发展迅速的一类。一种材料的使用和发展，往往是某一时代生产力发展水平的标志。过去有石器时代、铜器时代和铁器时代的提法，现在也有人把 20 世纪下半叶称为高分子时代。

与此同时，伴随着高分子工业的发展，研究高分子的合成途径、基本理论、化学反应、改性和防老化的高分子化学，研究高分子的表征、结构和性能间关系的高分子物理以及研究高分子的生产工艺和高分子产品的加工工艺的高分子工艺学，也在其他科学技术发展的基础上得到了充分的发展。高分子科学，包括上述三个方面，至今已成为一门相当完整、相对独立的基础科学分支了。

高分子材料科学是研究有机及生物高分子材料的制备、结构、性能和加工应用的高新技术专业，既是一门应用学科，也是一门基础学科。它是在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科的基础上逐渐发展而形成的一门新兴学科。

高分子材料的迅速发展，说明了社会对它的需求的迅速增加。高分子材料首先用作绝



缘材料,用量至今仍很大,特别是新型高绝缘材料。如涤纶薄膜远比云母片优越;硅漆等用作电线绝缘漆,与纱包绝缘线性能不可相提并论。由于种种新型、优异的高分子介电材料的出现,电子工业以及计算机、遥感等新技术才能建立和发展起来。

高分子作为结构材料,在代替木材、金属、陶瓷、玻璃等方面的应用日新月异。在农业、工业和日常用途上;它的优点很多,如质轻、不腐、不蚀、色彩绚丽等,可用作机械零件、车船材料、工业管道容器、农用薄膜,包装用瓶、盒、纸,建筑用板材、管材、棒材等,不但价廉物美,而且拼装方便。还可用于医疗器械,家用器具,文化、体育、娱乐用品,儿童玩具等,大大丰富和美化了人们的生活。

合成纤维的优越性,如轻柔、不皱、强韧、挺括、不霉等,也为天然纤维如棉、毛、丝、麻等所不及。尤其重要的是它们不与粮食争地,一个工厂生产的合成纤维,可以相当于上百万亩农田所能生产的天然纤维。天然橡胶的生产,受地区的限制,产量也不能适应日益增长的需求。但合成橡胶可不受这种限制,而且其品种各有比天然橡胶优良之处。

一般认为高分子材料强度不高、耐热不好,这是从常见的塑料而得到的印象。但现在最强韧的材料不是钢,不是钽,也不是铍,而是一种用碳纤维和环氧树脂复合而成的增强塑料。耐热高分子已经可以长期在 300°C 下使用。

特别应当提及的是,在航天技术中,火箭或人造卫星壳体从外部空间返回到大气层时,因速度高,表面温度可达 $5000\sim 10000^{\circ}\text{C}$,没有一种天然材料或金属材料能经受这种高温,但增强塑料却可以胜任,因为它遇热燃烧分解,放出大量挥发气体,吸收了大量热能,使温度不致过高。同时,塑料不传热,仍可保持壳体内部的人员和仪器正常工作及生活所需要的温度。好的烧蚀材料,外层只损坏 $3\sim 4\text{cm}$ 即可保全内部,完成回地任务。

不过现有高分子材料也有不少弱点,必须开展研究以加以克服。比如易燃烧,大量使用高分子材料时,防火是一个大问题,必须使高分子不易燃烧,才能安全使用;易老化,不经久,但用作建筑材料,要求至少有几十年的寿命;用于其他方面,也尚未具备耐久性。

目前,高分子材料已被广泛应用于生活、生产、科研和国防等各个领域,已由传统的有机材料向具有光、电、磁、生物和分离效应的功能材料延伸,高分子结构材料正朝着高强度、高韧性、耐高温、耐极端条件的高性能材料发展,为航天航空、近代通信、电子工程、生物工程、医疗卫生和环境保护等各个方面提供着各种新型材料,成为我国科学研究的一个重点领域。

2. 高分子材料科学的分类

高分子科学分为三大部分:高分子化学、高分子物理和高分子工艺学。具体说来,高分子科学包括研究高分子的合成途径、基本理论、化学反应、改性和防老化的高分子化学,研究高分子的表征、结构和性能间关系的高分子物理以及研究高分子的生产工艺和高分子产品的加工工艺的高分子工艺学。其中,高分子化学又分为高分子合成、高分子化学反应和高分子物理化学;高分子物理研究高聚物的聚集态结构和本体性能;高分子工艺学又分为高聚物加工成型和高聚物应用。

3. 高分子材料科学的研究内容

1) 高分子化学

高分子化学作为化学的一个分支,同样也是从事制造和研究分子的科学,但其制造和研究的对象都是大分子,即由若干原子按一定规律重复地连接成具有成千上万甚至上百万分子量的、最大伸直长度可达毫米级的长链分子,常称为高分子、大分子、聚合物或高聚物。既然高分子化学是制造和研究大分子的科学,则制造大分子的反应和方法,显然是高

分子化学的最基本的研究内容。因此,高分子化学是研究高分子化合物的合成、化学反应、物理化学、加工成型、应用等方面的一门新兴的综合性学科。

早在 19 世纪中叶高分子就已经得到了应用,但是当时并没有形成长链分子这种概念。主要通过化学反应对天然高分子进行改性,所以现在称这类高分子为人造高分子。比如 1839 年美国人 Goodyear 发明了天然橡胶的硫化;1855 年英国人 Parks 由硝化纤维素(guncotton)和樟脑(camphor)制得赛璐珞(celluloid)塑料;1883 年法国人 deChardonnet 发明了人造丝 rayon 等。可以看到正是由于采用了合适的反应和方法对天然高分子进行了化学改性,使得人类从对天然高分子的原始利用,进入到有目的地改性和使用天然高分子。

回顾过去一个多世纪高分子化学的发展史,可以看到高分子化学反应和合成方法对高分子化学的学科发展所起的关键作用,对开发高分子合成新材料所起的指导作用。比如 20 世纪 70 年代中期发现的导电高分子,改变了长期以来人们对高分子只能是绝缘体的观念,进而开发出了具有光、电活性的被称之为“电子聚合物”的高分子材料,有可能为 21 世纪提供可进行信息传递的新功能材料。因此当我们探讨 21 世纪的高分子化学的发展方向时,首先要在高分子的聚合反应和方法上有所创新。对大品种高分子材料的合成而言,起码是今后 10 年左右,metallocene 催化剂特别是后过渡金属催化剂将会是高分子合成研究及开发的热点。活性自由基聚合,由此而可能发展起来的“配位活性自由基聚合”,以及阳离子活性聚合等是应用烯类单体合成新材料(包括功能材料)的重要途径。对支化、高度支化或树枝状高分子的合成及表征,将会引起更多的重视,因为这类聚合物的结构不仅对其性能有显著的影响,而且也可能开发出许多新的功能材料。

高分子化学作为材料科学的一个支撑学科,其发展事实已经表明,化学方法制造出来的聚合物,当其作为高分子材料使用时,其作用和功能的发挥,不只是单靠由化学合成决定的一级结构,即分子链的化学结构,还要靠其高级层次上的结构,即靠高分子聚集体中由物理方法得到的、非化学成键的分子链间的相互作用的支撑和协调。有时候这种高分子聚集体和这些高级结构,如相态结构和聚集态结构,对高分子材料尤其是高分子功能材料的影响更为明显。这种物理方法得到的非化学成键的、分子链间的相互作用的形成,可以通过所谓的物理合成或物理组合的方法来实现,即用物理方法将一堆分子链依靠非化学成键的物理相互作用,联系在一起而成为特定结构,如超分子结构的高分子聚集体,从而显示出特定的性质。因此 21 世纪的高分子化学除了制造和研究一个分子链,还应包括制造和研究“一堆”分子链,在化学合成之外包括物理合成,在分子层次的研究之外还要有分子以上层次的研究。

因而以精确设计和精确操作为基本思路来发展和完善化学同物理的这种结合,也是 21 世纪的高分子化学研究,尤其是高分子材料研究中一种值得注意的方向。

2) 高分子物理

高分子物理课程建立在物理化学、高分子化学、固体物理、材料力学等课程的基础之上,同时又是高分子材料、高分子成型加工等课程的基础,是高等学校高分子材料科学与工程专业的最重要的专业基础课程之一。

概括起来,高分子物理的内容主要由三方面组成。第一方面是高分子的结构,包括单个分子的结构和聚集态的结构;这是很重要的方面,因为结构是对材料的性能有着决定性影响的因素。第二方面是高分子材料的性能,其中主要是黏弹性,这是高分子材料最可贵之处,也是低分子材料所缺乏的性能。研究黏弹性可以借助于力学方法、电学方法以及其他手段。那么,结构和性能之间又是通过什么内在因素而联系起来的呢?这就是分子的运



动。因为高分子是如此庞大，结构又是如此复杂，它的运动形式千变万化，用经典力学研究高分子的运动有着难以克服的困难，只有用统计力学的方法才能描述高分子的运动。通过分子运动的规律，把微观的分子结构与宏观的物理性质联系起来。因此，对分子运动的统计学研究是高分子物理的第三个方面，它与高分子材料的合成、加工、改性、应用等都有非常密切的内在联系，为设计合成预定性能的聚合物提供理论指导，是沟通合成与应用的桥梁，只有掌握了高分子结构与性能之间的内在联系及其规律，才能有的放矢地指导高分子的设计与合成，合理地选择和改性高分子材料，并正确地加工成型各种高分子制品。

在最近二十年间，高分子物理这门学科仍旧在迅速地发展。目前，有些理论还不够完善，有些实验技术还需要改进，这有待于广大高分子科学工作者继续研究和探讨。

3) 高分子工艺学

高分子工艺学研究高分子成型加工的原理与工艺。高分子成型加工是将聚合物(有时加入各种添加剂、助剂或改性材料)转变为制品或实用材料的一种工程技术，它的任务是研究各种成型加工方法和技术，研究产品质量与各种因素之间的关系，其影响因素包括：聚合物本身的性质，各种加工条件参数，设备和模具的结构尺寸。

尽管各种高分子材料均有独特的成型方法，如化学纤维的熔体纺丝、干法纺丝和湿法纺丝等，塑料的注塑和挤塑等，而且每一种制品的原料准备和后成型操作也各不相同，但是如果把高分子材料加工作为一门工程学科，根据基本的工程和科学原理，则可以将高分子材料的加工工序以及所涉及学科按下图进行分类。

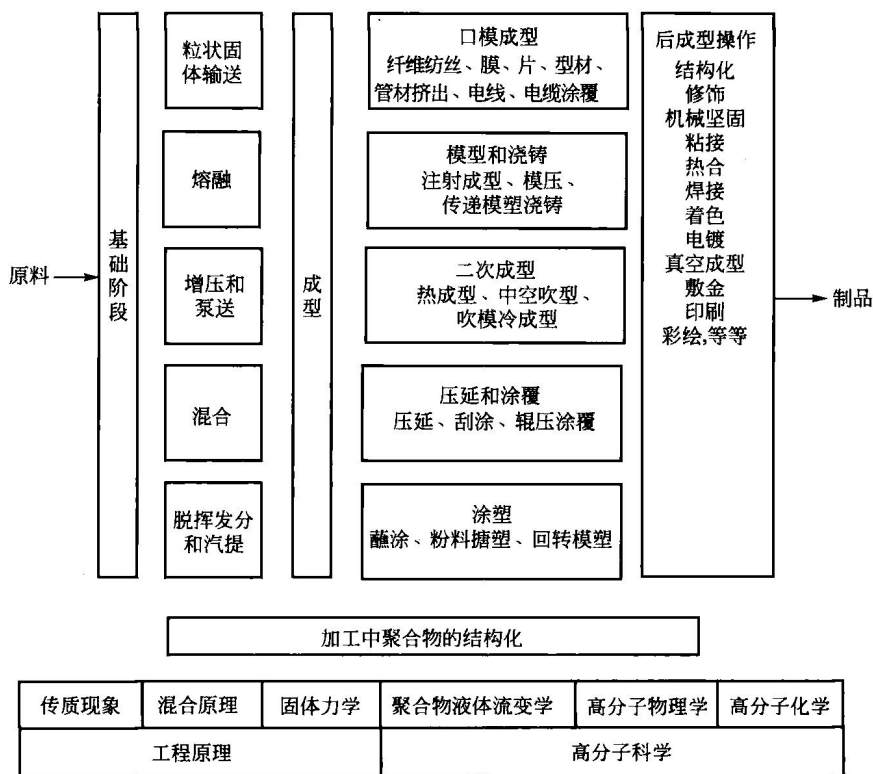


图1 高分子材料加工中工序和原理的分类

由上图可知, 高分子材料加工的基础阶段为成型准备了原料。基础阶段可以先于成型, 或与成型同时进行。“结构化”贯穿这些过程的始终并在这些过程之后进行, 结构化之外的后成型操作可以跟在其后。而主要的工艺操作是建立在若干工程基础之上的, 特别是建立在传质现象、聚合物流体流变学、混合以及高分子物理学和化学的基础上的。

(1) 高分子材料加工的基础阶段

由于聚合物原材料通常以颗粒形式供给加工者, 因此高分子材料的成型应在一系列的准备性操作之后才进行。这些操作的性质在很大程度上决定了加工机械的形状、尺寸、复杂程度和价格。这些准备性操作通常为一种或多种, 我们称其为高分子材料加工的“基础阶段”, 主要包括固体粒子的处理, 熔融或溶解, 增压和泵送, 混合, 脱挥发分和汽提。

考虑到固体颗粒系统具有的独特性质, 有必要把“固体颗粒的处理”定义为一个基础阶段。为了保证合理地设计加工设备, 必须很好地了解以下内容: 颗粒的装填、集聚、料斗中的应力分布、重力流动、架拱、压实和机械引起的流动。在处理固体的某种操作之后和成型之前, 必须将聚合物溶解、熔融或加热软化。为了进行成型, 例如流经口模或进入模具, 必须泵送熔融或溶解的聚合物, 这一过程通常产生压力。被称作“增压和泵送”的阶段完全是受聚合物流体的流变特性支配的, 并对加工机械的结构设计产生深刻的影响。增压和熔融可以同时进行, 它们通常相互影响, 而且对聚合物流体也有混合作用。当加入的物料是由混合物组成而不是单纯的聚合物时, 为了使流体的温度和组成均匀, 必须对流体进行混合; 对不相容聚合物分散体系在宽范围内的混合操作, 即打碎结块和填料等操作也都属于“混合”这一阶段。脱挥发分和汽提虽然也是常用的方法(如在排气挤出机中的脱挥发分), 但在后反应器进行加工中尤为重要。

(2) 高分子材料的成型方法

虽然高分子材料的品种繁多, 而且各有其传统的成型方法, 但正如前面所述, 根据基本的工程和科学原理, 可以将所有高分子材料的成型方法归纳为以下五种:

① 压延和涂覆, 这是一种稳定的连续过程, 它是在橡胶和塑料工业中广泛应用的最古老的方法之一。它包括传统的压延以及各种连续涂覆操作, 如刮涂和辊涂。

② 口模成型, 成型操作包含使聚合物流体通过口模的过程, 其中有纤维纺丝, 薄膜和板(片)的成型, 管和异型材成型, 以及电线和电缆绝缘包皮的涂覆。

③ 膜涂, 蘸涂、粉料搪塑、粉料涂覆和旋转膜塑等加工方法均属于膜涂, 所有这些方法都涉及到在模具内表面或外表面敷上一层相对比较厚的涂层。

④ 模塑和铸塑, 它们包括用热塑性塑料或热固性聚合物为模具“供料”的所有方法。这些方法包括了常见的注射成型、传递模塑和模压, 以及单体或低分子量聚合物的普通浇铸和“原位”聚合。

⑤ 二次成型, 顾名思义, 这一成型方法是指已预成型的聚合物的进一步成型。纤维的拉伸, 塑料的热成型、吹塑和冷成型等可以归为二次成型操作。

二、高分子材料的分析技术

1. 对高分子材料分析的目的

高分子材料分析技术是指应用近代实验技术, 特别是各种近代仪器分析方法, 分析测试高分子材料的组成、微观结构、微观结构和宏观性能之间的内在联系、高聚物的合成反应及在加工过程中结构的变化等。

随着现代科学技术的迅速发展, 对于新材料之一的高分子材料, 提出了更新更高的要



求。以前那种仅仅停留在研究合成方法,测试其物理、化学性质,改善加工技术,开发新的应用途径的模式,已不能适应当今的要求,代之而来的新技术是:以合成反应与结构、结构与性能、性能与材料加工之间的各种关系,得出大量的实验分析数据,从而找出其内在的基本规律,按照事先指定的性能进行材料设计,并提出所需的合成方法与加工条件。在这样的研究循环中,高聚物近代仪器分析方法所起的作用就越来越重要了。另外,随着现代科学的发展,精密仪器的制造技术迅速提高,再加上计算机技术的引入,使近代分析仪器的功能和精度不断提高,为开辟高分子材料近代分析方法的新领域创造了很好的条件。

2. 高分子材料分析技术的内容

高分子材料一般是指高聚物,或以高聚物为主要成分加入各种有机或无机添加剂后经过加工成型材料,其中所含高聚物的结构和性能是决定该材料结构和性能的主要因素。当然,在某些情况下,即使是同一种高聚物,由于加入的助剂或加工成型条件不同,也能得到不同结构和性能的材料,而且可以有不同的用途。仅仅依靠一般化学分析方法来研究高分子材料是很困难的,只有采用近代仪器分析的方法才能完成下述分析任务:

1) 聚合物链结构的表征

(1) 高分子的化学结构,包括结构单元的化学组成、序列结构、支化与交联、结构单元的立体构型和空间排布等。

(2) 高分子的平均分子量及其分布。

通过这二项表征可确定高分子链中原子和基团之间的几何排列及其链的长短。它们是决定高聚物基本性质的主要因素。

2) 高分子的聚集态结构

包括晶态、非晶态、液晶态、高聚物的取向及共混或共聚高聚物的多相结构等。这是决定高分子材料使用性能的重要因素。

3) 高分子材料的力学状态和热转变温度

高分子材料的宏观物理性能几乎都是由由此决定的。通过这种研究可以了解材料内部分子的运动,揭示高聚物的微观结构与宏观性能之间的内在联系。

4) 高聚物的反应和变化过程

上述研究对象,特别是前两种,只是研究高分子材料的已有状态,而在实际中往往需要进行过程研究,即研究在特定外界条件下高分子材料结构的变化规律。例如对高分子反应过程(包括聚合反应过程、固化过程、各种老化过程和成型加工过程等)中不同阶段进行分析,掌握变化过程的规律。随着近代仪器分析方法的发展,不仅加快了分析速度,而且分析灵敏度也有了很大的提高,因此可进行在线(即原位)的连续测定,为了解高分子反应与结构之间的关系提供了强有力的手段。

本书的分析技术部分包括常规鉴别、化学分析、仪器分析,选择了高分子研究中最常用的几种近代测试分析技术,包括化学分析法、红外光谱法、激光拉曼光谱法、紫外-可见分光光度法、核磁共振波谱法、X射线衍射法、黏度分析法、凝胶渗透色谱法、热分析法、显微分析法等,在对它们的基本原理、仪器的简单构成及实验技术进行简明阐述的基础上,通过一些典型实例及结果分析,着重介绍了上述各种测试分析技术在高分子研究中的应用。

3. 高分子材料分析技术的应用领域

高分子材料在日常生活及工业生产上的用处极为广泛，随处可见。高分子材料及其成品的性能与其化学、物理组成，结构以及加工条件密切相关。为了表征性能与组成、结构和加工参数之间的关系，分析测试技术将起到唯一的决定作用。另外，由于高分子材料的品种多、产量大、用途广、效益高，所以各行各业都有可能涉及高分子材料的制备，物性表征和测定，以及材料的加工和应用等。因而，对高分子材料进行分析与测试是一门非常实用的技术。