

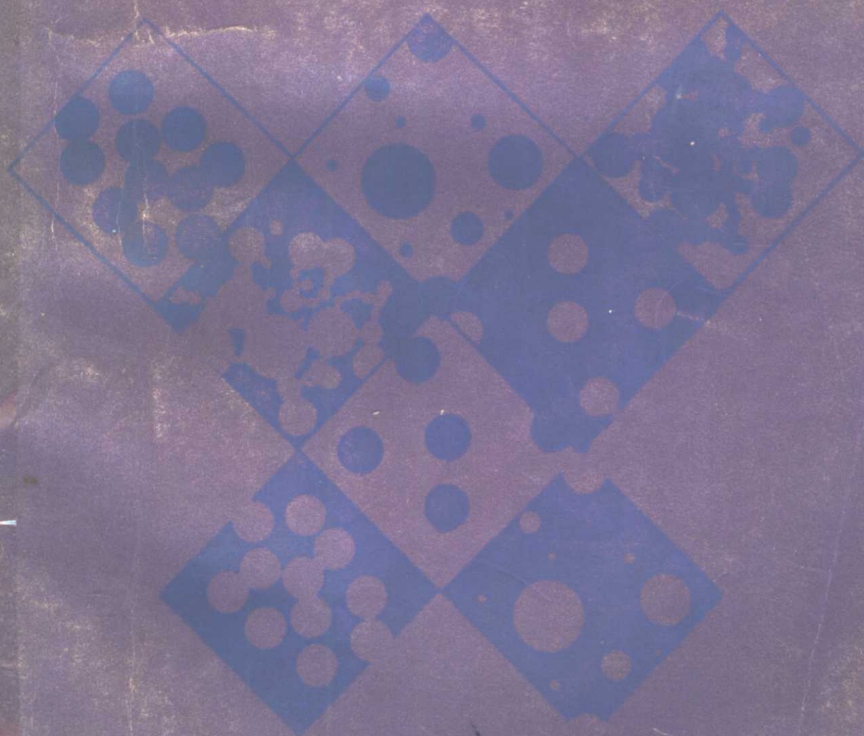
材料科学丛书

现代分析技术

——在高聚物中的应用

吴人洁 主编

上海科学技术出版社



现代分析技术

——在高聚物中的应用

吴人洁 主编

上海科学技术出版社

内 容 提 要

高聚物的发展极为迅速,测定其结构和性能的方法甚多。本书选择了较为重要且已广泛应用的方法,以及近年发展起来的新方法,加以阐述。其特点是从各种现代分析方法的基本原理入手,着重介绍这些方法在高聚物中的应用实例。如色谱、红外和拉曼光谱、核磁共振和电子自旋共振波谱、X射线衍射和散射、固体小角激光散射、电子显微镜、表面分析能谱、热分析以及微型计算机技术等,并对未来高聚物分析测定方法作了展望。

本书内容丰富、实用性强,可供科研、教学、生产等部门的分析测定人员使用参考,对其他专业的有关技术人员也有参考价值。

现 代 分 析 技 术

——在高聚物中的应用

吴人洁 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 80×1156 1/32 印张 23.25 字数 615,000

1987年2月第1版 1987年2月第1次印刷

印数: 1—5,000

统一书号: 15119·2474 定价: 5.10 元

《材料科学丛书》序

无论在发展农业、工业、国防和科学技术方面,还是在人民生活方面,材料都是不可缺少的物质基础。材料的品种、数量和质量无疑是国家现代化程度的标志之一。随着材料的广泛生产和研究工作的不断深入,以及与材料有关的基础学科的日益发展,对材料的内在规律有了进一步了解,对各类材料的共性初步得到了科学的抽象,从而诞生了“材料科学”这个新的学科领域。

材料科学主要研究材料的组分、结构与性能之间的相互关系和变化规律,它是介于基础科学与应用科学之间的一门应用基础科学,与物理、化学、化工、电子、冶金、陶瓷等学科相互交叉、彼此渗透。热力学、动力学、固体物理、固体化学、化学物理等基础学科为材料科学提供理论基础,而材料科学又为应用科学提供发展新材料、新工艺和新技术的途径。

从当前来看,材料科学的发展大致有下列几方面的趋势:

(1) 高分子材料原料丰富、性能优良,在结构材料中所占的位置日益重要。塑料、合成橡胶和合成纤维比其他传统材料将有更大的发展。

(2) 功能材料显示广阔的发展前景。半导体的广泛应用,集成电路的发展,红外、激光和超导材料的发现和应用,使功能材料犹如异军突起,建立奇功。

(3) 在新能源材料方面,随着太阳能的利用,磁流体发电等的进展,出现了各种换能和储能材料,并已普遍受到重视。

(4) 对结构材料和耐磨、耐蚀等材料提出更高的要求,包括严酷的使用条件、更长的使用寿命等。

(5) 复合材料、定向结晶材料、钢化陶瓷、定向石墨以及各种类型的表面处理与涂层的利用,使材料的效能进一步得到发挥。

(6) 探索材料在极端条件下的性能,例如玻璃态金属、超低温下的金属及金属氢都具有优越的性能。

(7) 改进制备工艺,提高质量,改进设计,更有效地使用材料。

(8) 对材料科学的基础研究趋向于更加深入和细致。尤其在表面,非晶态,原子象,固态中的杂质与缺陷,一维与二维结构,非平衡态,相变的微观机制,变形、断裂和磨损等的宏观规律和微观过程以及点阵结构的稳定性等领域,探索性研究正日益活跃。

人们期望,对材料基本规律的掌握将有助于按预定性能设计材料的原子或分子组成以及结构形态等。

我国在1978~1985年科学技术发展规划中把材料科学列为重点之一。我们必须十分重视和大力发展材料科学。

为了及时传播材料科学的基础理论,总结研究成果并扩大其工程应用,以有助于更快、更广泛地提高我国材料科学技术的水平,我们成立了《材料科学丛书》编辑委员会,由上海科学技术出版社出版这套丛书。

本丛书分为金属材料、无机非金属材料和高分子材料三个方面,选题包括材料科学的基础理论,研究方法和测试技术,研究成果,以及实际应用等方面。热忱地期望我国广大科学工作者,共同策进本丛书的编辑、出版工作,努力为我国早日实现四个现代化贡献力量。

《材料科学丛书》编辑委员会

一九七九年十二月

《材料科学丛书》编辑委员会

金属材料方面

无机非金属材料方面

高分子材料方面

主任委员 周志宏

主任委员 严东生

主任委员 钱宝钧

委 员(以姓氏笔划为序)

委 员(以姓氏笔划为序)

委 员(以姓氏笔划为序)

马龙翔 王之玺
王启东 田庚锡
师昌绪 孙珍宝
汪 显 许顺生
吴自良 李恒德
陈新民 沈华生
张文奇 杜鹤桂
邹元炳 张沛霖
周行健 邵象华
周惠久 周宗祥
林栋梁 郁国城
胡为柏 柯 俊
徐采栋 钱临照
郭可信 徐祖耀
黄培云 顾翼东
葛庭燧 傅元庆
魏寿昆 童光煦
谭庆麟

丁子上
干福熹
江作昭
苏 锵
吴中伟
袁润章
盛绪敏
黄蕴元
程继健

于 翹
王孟钟
方柏容
孙书棋
吴人洁
吴祥龙
李世璠
范 棠
张承琦
姚锡福
徐 僖
钱人元
郭钟福

序

半个世纪以来,高聚物的发展极为迅速,同时随着高聚物科学知识不断丰富,更促使高聚物的质量和品种得到不断的提高和增多。

高聚物材料能够如此突飞猛进的发展,首先在于它具有优异的综合性能,而且原料来源丰富;同时高聚物加工成型方便,品种很多,并可应用于各个领域。当然,高聚物材料也有不足之处,如抗老化性差、耐热性不高、强度和刚度较低等等。

高聚物性能上的特点和存在问题是与其化学和物理结构紧密相关的,因此用现代分析测试技术来研究两者之间的关系,为评选材料质量、改进性能和设计新材料提供依据,这无疑对推动高聚物材料研究和生产的进展起到关键性的作用。基于这种想法,中国兵工学会非金属材料学会于1980年11月在济南举办了“现代仪器分析在高聚物上的应用”讲习班,邀请了国内有关高等院校和研究所的吴人洁、荆煦瑛、李文华、舒敬值、陈彦萼、曾汉民等同志讲课。大家对这次讲习班反映良好,希望能将讲课内容编写成册,供从事本专业的教学、研究、生产、应用的科研技术人员参考。为此,学会委托中国科学院化学研究所吴人洁研究员担任主编,除分别由各章节原授课人执笔外,还邀请徐广智、徐懋、胡世如、笄友仙、莫志深等同志增写部分章节。

本书的特点是试图从阐明各种现代分析方法的基本原理入手,着重介绍这些方法在高聚物中的应用实例。为使本书易于被更广泛的读者所接受,并在实践中发挥作用,所以对方法的基础理论未进行深入论述,同时文字也尽量简明扼要。当然上述尝试难免出现某些欠缺,望读者指正。

在本书的编辑出版过程中,郑东元、沈德言、陈南勋、千知化、包花善等同志均作出贡献,在此深表谢意。

中国兵工学会非金属材料学会 邢春明

一九八五年八月

目 录

第1章 绪论	吴人洁
1.1 高聚物结构和形态的特点	1
1.2 高聚物的状态及其行为	3
1.3 高聚物结构和性能测定方法的概述	6
参考文献	10
第2章 色谱	李文华 舒敬值
2.1 气相色谱	13
2.1.1 气相色谱概述	13
2.1.2 气相色谱的原理、特点及其应用	13
2.1.3 裂解色谱的原理、特点及设备	32
2.1.4 裂解色谱在高聚物分析中的应用	50
2.1.5 反相色谱	72
2.2 高效液相色谱	78
2.2.1 液相色谱的基础	79
2.2.2 高效液相色谱的仪器装置	83
2.2.3 高效液相色谱柱填充物	84
2.2.4 移动相的选择	85
2.2.5 液-固吸附色谱、液-液分配色谱及离子交换色谱	87
2.2.6 凝胶色谱	93
参考文献	135
第3章 红外和拉曼光谱	荆煦瑛
3.1 概述	139
3.2 红外和拉曼光谱的基本原理	140
3.2.1 电磁辐射与物质分子的相互作用	140
3.2.2 大分子的简正振动	145
3.2.3 基团频率	146
3.2.4 序态	150
3.3 实验设备及实验技术	152
3.3.1 红外和拉曼光谱仪	152

3.3.2 制样技术	157
3.4 应用	166
3.4.1 定量分析	166
3.4.2 高聚物的鉴定	178
3.4.3 计算机红外光谱技术	172
3.4.4 高聚物的序态研究	184
参考文献	215
第4章 核磁共振和电子自旋共振波谱	
.....徐广智 王玉珍 周玉祥	
4.1 核磁共振	219
4.1.1 核磁共振基本原理	219
4.1.2 NMR 谱线的特征	223
4.1.3 NMR 实验方法	231
4.1.4 应用	236
4.2 电子自旋共振波谱	259
4.2.1 电子自旋共振的基本原理	259
4.2.2 电子自旋共振的实验方法	267
4.2.3 各种应用	272
参考文献	297
第5章 X射线衍射和散射	莫志深
5.1 X射线性质	300
5.1.1 波长范围	300
5.1.2 X射线发生	300
5.1.3 连续X射线和特征X射线	301
5.1.4 X射线吸收	303
5.1.5 X射线安全防护	306
5.2 X射线衍射原理	306
5.2.1 基本原理及高聚物衍射特点	306
5.2.2 Bragg 方程及 Polanyi 方程	307
5.2.3 倒易点阵	308
5.2.4 衍射强度	309
5.3 各种实验方法	315
5.3.1 照相法	315
5.3.2 衍射仪	320
5.4 高聚物 X射线衍射图谱分类	322
5.4.1 回转图	323

5.4.2 粉末衍射图	323
5.5 高聚物材料鉴定	331
5.5.1 结晶高聚物的物相分析	331
5.5.2 单晶方法的鉴定	334
5.5.3 高聚物材料中各种添加剂的剖析	334
5.6 聚集态结构参数的测定	335
5.6.1 结晶度	335
5.6.2 取向度	343
5.6.3 微晶大小	346
5.7 小角 X 射线散射方法	346
5.7.1 大角与小角的比较	348
5.7.2 散射原理	348
5.7.3 产生小角散射的体系	349
5.7.4 小角散射强度公式	350
5.7.5 结果和解释	356
参考文献	363
第 6 章 固体高聚物的小角光散射.....徐懋 胡世如	
6.1 引言	365
6.2 光散射的理论	366
6.2.1 模型法	370
6.2.2 统计法	383
6.3 SALS 实验方法.....	387
6.3.1 仪器	387
6.3.2 实验技术	391
6.4 SALS 方法在高聚物研究中的应用	399
6.4.1 高聚物的结晶形态	399
6.4.2 形变过程的研究	403
6.4.3 非晶态高聚物	404
6.4.4 高分子液晶	404
参考文献	408
第 7 章 电子显微镜.....曾汉民	
7.1 概述	413
7.2 电子显微镜的基本原理	414
7.2.1 电子束显微分析的几个基本概念	414
7.2.2 透射电子显微镜的构造	422
7.2.3 扫描电子显微镜的成象原理和构造	425

7.2.4 电子探针显微分析	426
7.3 电子显微分析研究高聚物及其复合材料的结构	431
7.3.1 研究高聚物大分子的形状和聚集态结构	431
7.3.2 研究纤维和织物的织构及其缺陷特征	440
7.3.3 研究高聚物均相塑料及其多相复合体系的结构	457
7.3.4 电子显微分析研究高聚物及其复合材料中组成或杂质的元素 分布	474
7.4 电镜观察高聚物及其复合材料结构的样品制备方法	478
7.4.1 透射电镜样品的制备方法	478
7.4.2 扫描电镜样品的制备方法	489
7.4.3 X射线显微分析样品的制备方法	490
参考文献	492
第8章 表面分析能谱	吴人洁 笪有仙
8.1 表面分析的概述	494
8.1.1 表面分析的重要性	494
8.1.2 固体表面的激发与检测	494
8.1.3 表面分析能谱的发展	495
8.2 表面能谱的关键组成部分	499
8.2.1 激发源	499
8.2.2 电子能量分析器	501
8.2.3 电子能量的检测装置	503
8.3 几种重要的表面分析能谱的原理及仪器	505
8.3.1 光电子能谱(ESCA).....	505
8.3.2 俄歇电子能谱(AES)	514
8.3.3 低能和高能电子衍射 (LEED, RHEED).....	517
8.3.4 二次离子质谱(SIMS).....	518
8.3.5 离子散射谱(ISS).....	518
8.3.6 现代的表面综合能谱商品仪器	519
8.4 电子能谱的应用	521
8.4.1 ESCA(XPS)在聚合物表面结构研究上的应用	521
8.4.2 应用 XPS 研究粘结界面.....	542
8.4.3 应用 XPS 研究特种表面.....	555
参考文献	562
第9章 热分析	吴人洁
9.1 热分析的发展简史、定义和分类	564
9.1.1 热分析的发展简史	564

9.1.2 热分析的定义、方法的分类和命名	566
9.2 各种热分析方法的原理与仪器构造	569
9.2.1 温度程序控制器	569
9.2.2 热重分析 (TG)	574
9.2.3 差热分析 (DTA) 及扫描量热 (DSC)	579
9.2.4 静态热机械分析法 (TMA)	591
9.2.5 动态热机械分析 (DMA)	597
9.2.6 热电分析 (TEA)	605
9.2.7 其他热分析方法	611
9.2.8 联用式热分析仪	613
9.3 热分析方法在高聚物研究测定中的应用	616
9.3.1 高聚物玻璃化转变温度 T_g 的测定	617
9.3.2 高聚物分子松弛运动的研究	619
9.3.3 高聚物裂解反应动力学的研究和活化能的测定	622
9.3.4 高聚物热稳定性的研究	624
9.3.5 高聚物老化的研究	626
9.3.6 热分析法对热固性树脂固化过程的研究	629
9.3.7 高聚物结晶行为的研究和测定	634
9.3.8 热分析在高聚物剖析鉴定上的应用	637
9.3.9 热分析在高聚物溶液中的应用	640
9.3.10 热分析在高聚物中的其他用途	643
参考文献	647
第 10 章 微型计算机技术	陈彦尊
10.1 微型计算机	648
10.1.1 微型计算机概述	649
10.1.2 微型计算机的基本结构	650
10.1.3 数据的形式	654
10.1.4 基本逻辑	656
10.1.5 中央处理单元 (CPU)	662
10.1.6 存贮器	664
10.1.7 输入/输出	667
10.2 程序设计基础	669
10.2.1 程序设计的一般方法	669
10.2.2 程序设计用的语言	671
10.2.3 Z80 汇编语言	672
10.2.4 BASIC 语言	683
10.3 微型计算机在气相色谱定量分析数据实时处理中的应用	697

10.3.1 气相色谱定量分析数据实时处理	697
10.3.2 气相色谱定量分析数据处理任务和方法	699
10.3.3 数据处理流程	704
10.4 计算机在其他分析测试中的应用	705
10.4.1 概述	705
10.4.2 应用示例	707
参考文献	713
第11章 高聚物测定方法的展望	吴人洁
11.1 高聚物测定方法的发展趋势	714
11.2 几种新的分析测定方法及其在高聚物中的应用	715
11.2.1 光声光谱	715
11.2.2 中子散射法	720
11.2.3 正电子湮灭分析	724
11.2.4 扫描超声显微镜	726
11.3 高聚物在测定方法上存在的问题	723
参考文献	729

第1章

绪 论

吴 人 洁

当前高聚物材料对国民经济的作用日益重要。它不仅在各种领域中获得应用,而且生产量上已经接近传统的金属材料,成为人类日常生活和发展工业不可缺少的材料。所以先进国家常以高聚物的产量作为工业发达标志之一。高聚物材料发展之所以如此迅速,是取决于它有良好的性能,而且它的原料——石油和煤也是蕴藏丰富的,同时在生产技术和加工工艺上已经非常成熟,效率很高。但是也应当指出,目前高聚物材料并非已经尽善尽美了,它还有很大的潜力可挖。为了进一步提高它的性能,必须对其结构以及结构与性能的关系进行深入细致的了解,才有可能实现改进。由于高聚物的结构形态非常复杂,而且它的不同结构所反映出的性能也是各异的,因此必须借助很多方法和手段来观察测定。本书的主要内容就是介绍现代分析技术和用于高聚物测定的实例。为了更好地使读者对后文内容理解,有必要先将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叙述。

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。当前多数实际应用的高聚物是合成的大分子。它们的结构虽然比天然高聚物简单些,但比一般小分子物质复杂多了。这些大分子又是由成千上万个原子以共价键连接起来的,而且可以看出其中有许多重复的结构单元。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。因此必须用从微观、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。现分述如下:

一次结构是指大分子的化学组成,均聚或共聚,大分子的分子量,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形如全同立构、间同立构、无规立构、顺式、反式等等的区别。图 1.1 为这些结构的实例和示意图。

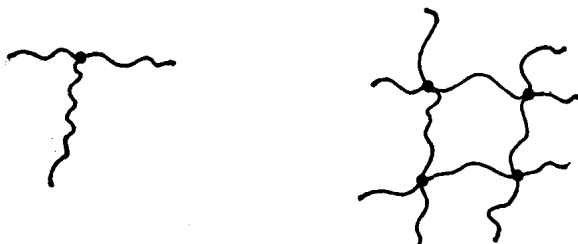


图 1.1 高聚物大分子的一次结构



图 1.2 高聚物大分子的二次结构

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、折迭链、螺旋链等。

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无规线团胶团或交缠结构。某些高聚物能够形成在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缨束状结构。具有折迭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。

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

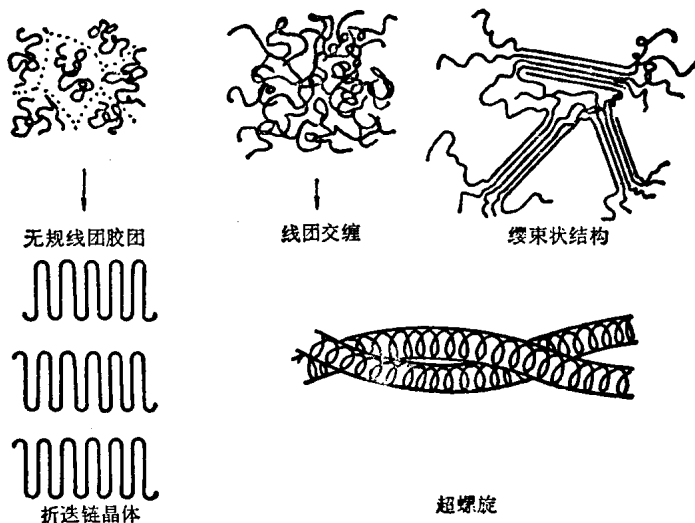


图 1-3 高聚物的三次结构示意图

构，如由折迭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的复合材料等。

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，将显示出不同的物理和力学性能。例如一般高聚物塑料在室温下是硬而脆、象玻璃一样的物质，但是加热到一定温度后就变得柔软有如橡皮。这说明尽管分子的化学结构没有变化，但由于温度改变了分子的运动状态而表现出不同的行为。高聚物结构非常复杂，因此其分子运动状态相应地也非常复杂。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。

由于高聚物大分子的运动单元是多重性的，所以不可能象小分子那样具有简单明显的状态。一般小分子只有固态、液态和气