高分子材料的研究与测定

GAOFENZICAILIAODEYANJIUYUCEDING

宋 宏 编著

大连工学院出版社

高分子材料的研究与测定

宋　宏　　编著

大连工学院出版社

一九八八年

高分子材料的研究与测定

Gaofenzi Cailiao de Yanjiu Yu Ceding

宋 宏 编著

大连工学院出版社出版发行 大连工学院印刷厂印刷
（大连市甘井子区凌水河）

开本：787×1092 1/32 印张：$10\frac{3}{4}$ 字数：248 千字

1988年8月第一版 1988年8月第一次印刷
印数：0001—1500 册

责任编辑：佚 君 封面设计：史正则
责任校对：赵书文

ISBN 7-5611-0089-2/O·15 定价：1.97 元

内 容 提 要

本书介绍了常用各种研究高分子材料的方法和分析测定手段。主要内容有：关于高分子材料表面的研究；微观结构的研究；可溶性不饱和高聚物的研究；水溶性高分子材料的研究；高分子材料的热解研究；聚合物之间相互作用的研究；高聚物多分散性的测定；高聚物异构体的分离；聚合物的色——质联机分析；高分子空间立构的研究；聚合物体系中自由基的研究；结晶与非晶态高分子材料的研究；球晶及形态结构的研究；第二维利系数的测定；高聚物转变的动态力学分析以及热分析等。通过这些研究和测定，对高分子材料进行了必要的表征，为材料设计、改性和加工条件的确定提供了科学依据。

本书内容着重于应用，有较强的实用性，除高分子材料专业师生使用外，也适用于科研、生产部门的有关工程技术人员。

前　言

高分子材料是以聚合物为主体的多组分复杂体系，它具有多种加工形式及稳定的使用性能。由于聚合物自身结构的千变万化，带来了性能上的千差万别。正是这一特点，使得高分子材料应用范围十分广泛，它已成为当今世界上占有相当重要地位的一类新型材料，而且存在着广阔的发展前景。

高分子在一般情况下不具有能进行确切描述的形状，加之体系的复杂性，这使得对高分子材料的研究成为一个十分困难的课题。但高分子科学的理论和实践都需要通过对高分子材料结构诸方面细节的研究，来阐明结构与性能的关系，从而为材料设计以及改性和加工提供科学依据。

研究结构的方法，在理论上，当没有外力作用时，分子运动一般趋向于接近最大熵状态的统计上最可几形状[1]。W. Kuhn 于 1934 年最先用无规行走统计的概念，描述了松散的统计线团。十多年以后，P. J. Flory 通过统计热力学的理论推导对非晶态聚合物的结构进行了研究。结果认为，非晶高分子链的构象服从无规行走统计学，从而提出了“无规线团模型”（Random Coil Model）。

实验方法是研究高分子材料的基本手段，所谓实验方法[2]，是指人们根据实验的目的，利用科学仪器、设备，人为地去控制或模拟自然现象，排除干扰，突出主要因素，在真实的条件下去研究自然规律。它是自然科学研究中十分重要的认识方法。例如，F. A. Kekule 早在 1877 年就曾提出过长链结构的概念，但因为得不到实验的证实，使得这一

DAG 71/04

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

思想没能被当时的人们所认识和接受。到1920年，H. Stoudinger 在他的《论聚合》一书中明确提出了长链结构的大分子理论。可是，当时的实验手段还十分贫乏和简陋，连分子量这样一个表征聚合物的最基本参量的测定都无法重复，所以使这一在后来推动高分子科学迅猛发展的长链聚合理论与胶体缔合学说争论了十几年。后来改进了实验方法，特别是 H. Stoudinger 在 1932 年提出了高分子溶液粘度和分子量的关系式，进一步解决了分子量测定问题。通过大量实验事实证明了大分子的存在。这样，高分子学说才得以建立。可见实验方法在科学发展中的重要地位。

现代谱学是研究高分子材料的有效方法。当然，也要由其他方法相配合，甚至须用多种手段协同分析，才能探明大分子的面目。对高分子材料研究和测定的内容是随着高分子科学的发展而不断深化的。这里主要介绍：高分子材料表面及内部微观结构的研究；高聚物分子量及其多分散性的测定；聚合物与溶剂以及聚合物之间相互作用的研究；高分子空间立构及序列分布的测定；结晶与非晶态高聚物的研究；高聚物转变的动态力学分析以及热分析等等。所运用的各种研究方法都有一定条件，各方法应用面之间往往部分重叠，而且各种实验技术自身都在不断创新和发展，应用领域在不断扩大，这是应当特别加以注意的。

作　者

1988年8月

目　　录

1．高分子材料表面的研究……（ 1 ）
1.1 ESCA 法基本原理 ……（ 1 ）
1.1.1 光电效应和X射线光电子能量……（ 1 ）
1.1.2 谱线识别……（ 4 ）
1.1.3 谱峰的位移……（ 6 ）
1.2 实验方法……（ 7 ）
1.3 ESCA法应用实例……（ 8 ）
2．高分子材料微观结构的研究……（ 20 ）
2.1 IR 谱工作原理 ……（ 20 ）
2.2 分子结构与振动光谱……（ 22 ）
2.3 聚合物振动光谱……（ 27 ）
2.3.1 多原子分子的振动……（ 27 ）
2.3.2 大分子的独立振动单元……（ 30 ）
2.3.3 影响基团频率的因素……（ 32 ）
2.3.4 聚合物红外谱带分类……（ 35 ）
2.4 IR 法应用实例 ……（ 37 ）
3．可溶性不饱和高聚物的研究……（ 48 ）
3.1 UV 法基本原理……（ 48 ）
3.2 分光光度计及测量条件……（ 51 ）
3.3 UV 法应用实例……（ 52 ）
4．水溶性高分子材料的研究……（ 55 ）
4.1 Raman 谱基本原理 ……（ 55 ）

4.2 仪器及样品……（58）
4.3 Raman 谱应用实例 ……（59）
5．高分子材料的热解研究……（62）
5.1 基本原理……（62）
5.1.1 聚合物的热裂解……（63）
5.1.2 影响裂解反应的因素……（65）
5.2 热解流程及设备……（68）
5.3 PGC 法应用实例 ……（70）
6．聚合物之间相互作用的研究……（76）
6.1 基本原理……（76）
6.2 实验方法……（76）
6.3 IGC 法应用实例 ……（79）
7．高聚物多分散性的研究……（89）
7.1 分离机理……（89）
7.2 实验及数据处理……（93）
7.3 GPC 法应用实例 ……（98）
8．高聚物异构体的分离……（103）
8.1 TLC 法基本原理 ……（103）
8.1.1 吸附机理……（103）
8.1.2 分子筛机理……（105）
8.2 实验方法……（106）
8.3 TLC 法应用实例 ……（110）
9．聚合物的色——质谱联机分析……（114）
9.1 基本原理……（114）
9.2 聚合物的进样方法……（118）
9.3 GC—MS 法应用实例 ……（118）
10．高分子空间立构的研究……（121）
10.1 NMR法基本原理……（121）

10.2 NMR 实验……（126）
10.3 主要参数……（129）
10.4 NMR 法应用实例……（159）
11. 聚合物体系中自由基的研究……（183）
11.1 ESR 法基本原理……（183）
11.2 主要参数……（186）
11.3 ESR 仪器和实验……（191）
11.4 ESR 法应用实例……（192）
12. 结晶态高分子材料的研究……（194）
12.1 X 射线衍射法的基本原理……（194）
12.2 X 射线衍射法的分类与实验……（208）
12.3 X 射线衍射法应用实例……（216）
13. 非晶态高分子材料的研究……（223）
13.1 SANS 法基本原理……（223）
13.2 SANS 法应用实例……（224）
14. 高分子球晶结构的研究……（226）
14.1 SALS 法基本原理……（226）
14.2 SALS 法应用实例……（231）
15. 第二维利系数的测定……（241）
15.1 溶液光散射法(LS)……（241）
15.2 其它测定 A_2 的方法……（244）
15.3 测定分子量的一般方法……（245）
16. 高分子材料形态结构的研究……（247）
16.1 电子显微镜法……（247）
16.1.1 基本原理……（247）
16.1.2 样品的制备和成像衬度……（252）
16.1.3 EM 法的应用实例……（260）
16.2 光学显微镜法……（270）

17. 高分子材料的热分析法……（272）
17.1 热重量法……（272）
17.1.1 基本原理……（272）
17.1.2 TGA 法应用实例……（274）
17.2 差热分析……（278）
17.3 示差扫描量热法……（283）
17.4 DTA 和 DSC 的应用实例……（285）
18. 高聚物转变的动态力学研究……（293）
18.1 动态力学法的基本原理……（293）
18.1.1 几种典型流变体的动态力学行为…（293）
18.1.2 基本参量……（304）
18.2 高聚物动态力学的测量方法……（306）
18.2.1 自由振动法……（307）
18.2.2 强迫振动法……（315）
18.3 动态力学法的应用实例……（319）

参考文献……（326）

1. 高分子材料表面的研究

高分子材料制品的磨损、氧化以及聚合物薄膜的变质等等，基本上都发生在表面。可见，对高分子材料表面的研究是个十分重要的课题。电子能谱（Electron Spectroscopy For Chemical Analysis 简记 ESCA）技术[3-6]在这方面的应用很有独到之处。近年来已成为研究高分子材料的一个不可缺少的重要手段。此外，六十年代初出现的程序升温脱附法（Temperature Programmed Desorption 简记 TPD）[7]也是一种研究固体表面的有效方法。

1.1 ESCA 法基本原理

由激发源发出的具有一定能量的电子束、X 射线或紫外光作用于样品表面时，可将样品表面原子中不同能级的电子激发出来，产生出光电子或俄歇电子等。这些自由电子带有样品表面信息，并具有特征动能。通过能量分析器收集和研究它们的能量分布，经检测记录得出电子讯号强度与电子能量的关系曲线，即为电子能谱（ESCA）。只要被照射样品表面不发生变化，照射光强稳定，则光电子在能量上的统计分布也是稳定的。

1.1.1 光电效应和 X 射线光电子能量

入射光子打在样品上，可被样品原子内的电子吸收或散射。价层电子容易吸收紫外光量子，内层电子容易吸收 X

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

光量子。而真空中的自由电子由于没有原子核使系统的动量保持守恒，所以它对入射光子只能散射，不会吸收。如果入射光子的能量大于原子中电子的结合能及样品的功函数，则吸收了光子的电子可以逃逸样品表面进入真空中，且具有一定动能，这就是光电效应。

电子的结合能是指原子中某个电子吸收了一个光子的全部能量后，消耗一部分能量以克服原子核的束缚而到达样品的费米（Fermi）能级，这一过程消耗的能量也就是这个电子所在能级的能量，这就是该电子的结合能。所谓 Fermi 能级，即相当于 $0K$ 时固体能带中充满电子的最高能级。电子结合能是电子能谱要测定的基本数据。

样品的功函数是指到达 Fermi 能级的电子虽不再受原子核的束缚，但要继续前进还须克服样品晶格对它的引力，这一过程所消耗的能量称为样品的功函数。这时，这个电子离开了样品表面，进入真空自由电子能级。固体样品各种能级和功函数的关系如图 1.1 所示。

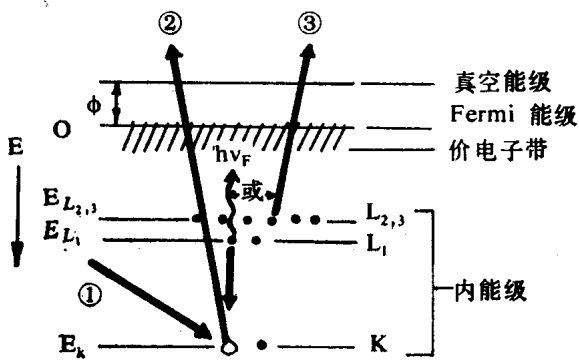

图 1.1 光电子能谱中各种能级关系

①—入射电子束或 X 射线 $h\nu_1$；②—光电子或自由电子；③—俄歇电子。

在电子能谱中，常用的是 X 射线电子能谱 (ESCA)。下面主要讨论 X 光电子各能量关系。

所谓 X 光电子就是当 X 射线与样品相互作用时，X 射线被样品吸收而使原子中的内层电子脱离原子成为自由电子，这就是 X 光电子。

对于气体样品来说，吸收 X 射线而产生 X 光电子过程中的各能量关系应符合下式：

$$h\nu = E_k + E_b + E_r \tag{1.1}$$

式中：$h\nu$——入射光子能量；

E_k——光电子的动能；

E_b——原子或分子中某轨道上电子的结合能（这里指将该轨道上一个电子激发为真空静止电子所需要的能量）；

E_r——原子的反冲能量。$E_r = 1/2(M-m)V^2$（M 与 m 分别为原子和电子的质量，V 是激发态原子的反冲速度）。

X 光电子能谱仪一般采用 Mg 或 Al 靶作主激发源，对反冲能量的影响可以不计。这样，X 光电子的动能公式可写成

$$E_k = h\nu - E_b \tag{1.2}$$

在光电子能谱图上，常以结合能代替动能来表示。

对于固体样品，在计算电子结合能时，不是以真空静止电子为参考点，而是选取 Fermi 能级作参考点。这里指的结合能就是指固体样品中某轨道电子跃迁到 Fermi 能级所需要的能量。固体样品的电子由 Fermi 能级跃迁为真空静止电子（动能为零的电子）所需要的能量称为功函数 ϕ。这时，入射 X 射线的能量分配关系应符合下式：

$$h\nu = E'_k + E'_b + \phi_{样} \tag{1.3}$$

式中：E'_k——光电子刚离开固体样品表面的动能；

E'_b——固体样品中的电子跃迁到 Fermi 能级时电子结合能；

$\phi_{样}$——样品功函数。

固体样品与仪器的金属样品架之间总是保持良好的电接触。当相互间电子迁移达到平衡时，两者的 Fermi 能级将在同一水平。固体样品功函数 $\phi_{样}$ 和仪器材料的功函数 $\phi_{仪}$ 不同，要产生一个接触电势差 $\Delta V = \phi_{样} - \phi_{仪}$。它将使自由电子的动能从 E'_k 增加为 E''_k

$$E'_k + \phi_{样} = E''_k + \phi_{仪} \tag{1.4}$$

将此式代入（1.3）式中得

$$E'_b = h\nu - E''_k - \phi_{仪} \tag{1.5}$$

$\phi_{仪}$ 一般为常数（约 4eV），E''_k 由电子能谱测得，这样便可求出固体样品的电子结合能 E'_b。

1.1.2 谱线识别

X 射线照射在样品上，可使原子中各轨道电子被激发出来成为光电子。无能量碰撞损失的光电子，其能量的统计分布，就代表了原子的能级分布情况。在无外磁场作用的情况下，电子能量用 $E = E_{nlj}$ 表示，n 主量子数，l 轨道角量子数，j 内量子数（又叫总角动量量子数）。对光电子的标志采用被激发电子原来所处的能级表示。例如，由 K 层激发出来的电子称为 1S 光电子；由 L 层激发出来的则分别记为 2S、$2P_{1/2}$、$2P_{3/2}$ 光电子；可依次写成 3S、$3P_{1/2}$、$3P_{3/2}$、$3d_{3/2}$…。图 1.2 是以 MgKα 为激发源得到的 Ag 片

的典型 ESCA 谱图。由于 MgKα 能量所限，它只能激发出 Ag 原子的 M、N 层电子使其产生光电子，而不能激发出 K、L 层电子。由图可见，$Ag3d_{3/2}$ 和 $Ag3d_{5/2}$ 光电子

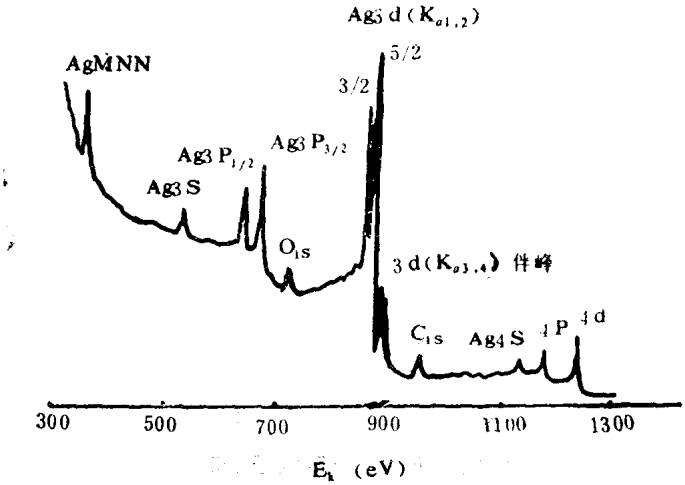

图 1.2 纯 Ag 片的 ESCA 全扫描谱图

是 Ag 的两个最强特征峰，两峰相距 6eV。特征峰是鉴别元素的依据。Ag 的第 3 壳层的光电子峰要比第 4 壳层强。一般说来，n 小的壳层的峰比 n 大的壳层的峰要强；在同一壳层内，l 越大（轨道越圆）峰越高，l 越小（轨道越扁）峰越弱；自旋和轨道角动量同方向的（$j=l+1/2$），比反方向的（$j=l-1/2$）峰要强些。

在 ESCA 法谱析中，要注意把特征峰和其它峰相区别，避免混淆。如图 1.2 中的 C_{1s}、O_{1s} 是纯银片上的污染峰。这是由于样品表面不清洁所造成的。此外还存在着两类伴峰，如图 1.2 中的 $Ag3d(K_{\alpha 3,4})$ 峰，这是由 X 射线的伴线产生的。另一种伴峰是由于样品受到辐照时，除放出

光电子外，在原子中还同时产生其它很复杂的物理过程，如shake-up，shake-off 以及多重分裂效应等，它们也会产生伴峰。shake-up 称为甩激，此种光电离过程伴随有价电子从占有能级同时激发到空能级；shake-off 称为甩离，这种光电离过程伴随有价电子的电离，（如图 1.3 所示）。

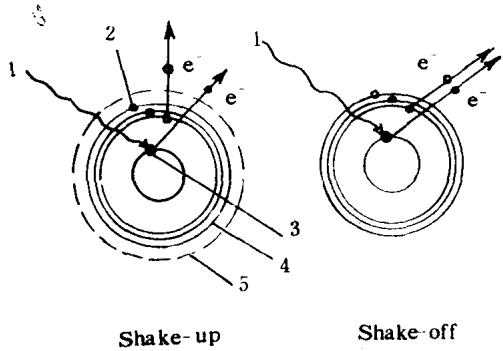

图 1.3 软 X 射线与分子中电子的相互作用

1—入射 X 射线；2—价电子；3—内层电子；4—占有能级；5—空能级。

1.1.3 谱峰的位移

在同一实验条件下测得的电子结合能，有时偏离标准数据，在谱图上发生谱线左、右移动的现象。谱峰的移动是由于样品的某些化学和物理因素造成的。

（1）化学位移 当原子的化学环境发生改变时（如原子价态变化或与电负性不同的原子相结合），会引起原子的外层价电子密度发生变化。内层电子受到原子核的强烈库伦作用，使电子在原子内具有一定的结合能，内层电子同时又受到外层电子的斥力（屏蔽）作用。这样，当外层价电子密度减少时（如，被测原子正氧化态增加或与电负性比它大的原子结合时），这种屏蔽作用将减小，而内层电子的结合

能将增加；反之，结合能将减少。这种由于化学因素引起的“能量位移”，即为化学位移。化学位移在 ESCA 谱中可以给出对结构十分有用的信息，通过对化学位移的研究，可帮助推测原子可能处于的化学环境和分子结构。

（2）物理位移　原子所处化学环境没有改变，而因为种种物理因素引起电子结合能的改变使谱峰发生位移。例如常见的荷电效应，样品被 X 射线激发后，大量光电子离开样品表面，样品便带正电，这就影响了电子结合能的测量。还有压力效应、固态效应、固体热效应等物理因素都会引起谱峰的位移。在 ESCA 谱工作中尽量避免和消除这些物理位移，以保证化学分析的正确性。

1.2 实验方法

电子能谱是准确测得被从样品中逐出的光电子动能（E_k），并在已知激发源能量（$h\nu$）和仪器功函数（$\phi_{仪}$）的条件下，由（1.5）式即可求出该电子在原子或分子中的结合能（E_b）。通过结合能数据及特征峰的种种变化获取有关样品表面的重要组成和结构信息。

按激发源的不同，电子能谱分为三类：

（1）X 射线电子能谱。用 X 射线作用于样品表面，产生光电子。通过分析光电子的能量分布得到光电子能谱（ESCA）。这是研究样品表面组成和结构的最常用的一种电子能谱。

（2）紫外光电子能谱（UPS）。它是以紫外光作激发源。由于它的光量子能量较低，射线宽度窄（<0.01eV），所以只能激发原子的价电子。适用于量子化学的研究。

（3）俄歇电子能谱（Auger Eletron Spectroscopy，

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com