

【高分子 近代测试分析技术】

Gaofenzi
Jindai Ceshi Fenxi
Jishu

●主 编 曾幸荣
●副主编 吴振耀 侯有军 刘 岚

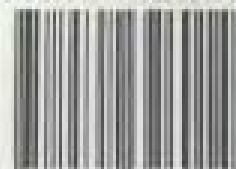
华南理工大学出版社

【高分子 近代测试分析技术】

Gaofenzi
Jindai Ceshi Fenxi
Jishu

责任编辑：吴兆强
封面设计：邓传志

ISBN 978-7-5623-2601-4



9 787562 326014 >

定价:35.00元

高分子近代测试分析技术

主 编 曾幸荣

副主编 吴振耀 侯有军 刘 岚

华南理工大学出版社

·广州·

内 容 简 介

本书选择了高分子研究中最常用的几种近代测试分析技术,包括热分析方法、红外光谱法、核磁共振波谱法、裂解气相色谱法、电子显微镜法、表面分析能谱法、紫外吸收光谱法、凝胶渗透色谱法、X射线衍射法、有机质谱法、荧光光谱法等,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,并在每章后附有思考题,以帮助读者更好地理解和应用学过的各种测试分析技术。

本书可作为高等院校高分子材料相关专业的本科生教材使用,也可供研究生以及从事有关高分子研究、生产、分析技术等方面的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子近代测试分析技术/曾幸荣主编. —广州: 华南理工大学出版社, 2007.5

ISBN 978-7-5623-2601-4

I. 高… II. 曾… III. 高分子材料—测试技术 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 059785 号

总 发 行: 华南理工大学出版社 (广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

营销部电话: 020-87113487 87111048 (传真)

E-mail: scutc13@scut.edu.cn

http://www.scutpress.com.cn

责任编辑: 吴兆强

印 刷 者: 广州市穗彩彩印印刷厂

开 本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 21 字数: 512 千

版 次: 2007 年 5 月第 1 版 2007 年 5 月第 1 次印刷

印 数: 1~2000 册

定 价: 35.00 元

版权所有 盗版必究

前 言

高分子近代测试分析技术发展非常迅速,目前已成为高分子材料科研、技术开发和实际生产中各个环节必不可少的手段,在高分子材料组成测定、结构表征及结构-性能关系的研究、产品质量检测分析、确定加工工艺条件以及开定新材料新产品等领域都发挥着越来越重要的作用。因此,作为高分子材料与工程专业的学生及从事与高分子相关工作的科技人员,有必要了解常用近代测试分析技术的基本原理及其在高分手研究中的适用范围,掌握应用常用近代测试分析技术研究高分子时的样品制备技术及谱图解析的一般方法,以便在进行高分子材料科学研究及工业生产中能正确选择和使用有关的近代测试分析技术,或阅读有关文献时能更好地理解文献中的内容。

目前,高分子近代测试分析技术种类很多,而且还在不断发展,要把这些技术在一本教科书里都加以叙述是不现实的,目前国内外也没有一本包罗所有高分子近代测试分析技术的参考书。1991年,本人和吴振耀老师合作编写了一本教学讲义《高分子现代分析方法》,经华南理工大学高分子材料与工程专业学生试用,并与部分兄弟院校有关老师进行了交流,根据学生及有关老师提出的意见和建议,对讲义进行过多次修改和补充,至今已使用了15年,取得了良好的教学效果。本书就是在《高分子现代分析方法》的基础上,再参考国内外近期出版的有关高分子近代测试分析技术的专著、教材及发表的论文,结合我们多年来讲授这门课程取得的一些经验和体会,经过较大的修改扩充后编写而成的。本书选择了高分子研究中最常用的几种近代测试分析技术,就它们的基本原理、仪器的简单构成、样品的准备及相关实验技术等作了简明阐述,并通过一些典型实例及结果分析,着重介绍了各种测试分析技术在高分子研究中的应用。同时,在每章后均附有思考题,以帮助读者更好地理解和应用学过的各种测试分析技术。通过对这几种分析技术的学习,可以较容易地扩展到对其他分析技术的理解和学习。

本书共分七章:第一章热分析方法由吴振耀和曾幸荣编写;第二章红外光谱法由吴振耀、刘岚和曾幸荣编写;第三章核磁共振波谱法由刘岚、吴振耀和曾幸荣编写;第四章裂解气相色谱法由曾幸荣和侯有军编写;第五章电子显微镜法及第六章表面分析能谱法由曾幸荣编写;第七章其他常用的近代测试分析技术简介由侯有军编写。

本书可作为高等院校高分子材料相关专业本科生教材使用,也可供研究生

以及从事有关高分子研究与生产方面的科技人员参考。

本书的出版得到华南理工大学出版基金的资助,在此表示衷心的感谢。本书的编写引用及参考了大量的文献,在此一并对相关文献作者表示诚挚的谢意。限于编者水平和经验,书中错误和不妥之处敬请读者不吝赐教。

曾幸荣

2007年1月

目 录

第一章 热分析方法	(1)
第一节 热分析方法的概述	(1)
第二节 热重法、微商热重法及其应用	(5)
一、TG 及 DTG 的测试原理	(5)
二、TG 及 DTG 在高分子材料研究中的应用	(8)
第三节 热差分析法及差示扫描量热法及其应用	(18)
一、热差分析法(DTA)	(18)
二、差示扫描量热法(DSC)	(21)
三、DTA, DSC 在高分子材料分析中的应用	(21)
第四节 热分析仪器装置	(38)
思考题	(40)
参考文献	(40)
第二章 红外光谱法	(41)
第一节 分子光谱	(41)
第二节 分子振动与红外辐射的吸收	(42)
一、分子的振动模式	(42)
二、分子吸收红外辐射的条件及吸收强度	(44)
三、振动的频率与质量和键能的关系	(45)
四、分子振动的红外吸收谱带	(46)
第三节 基团频率及聚合物红外光谱	(47)
一、基团频率	(47)
二、影响谱带位移的因素	(60)
三、聚合物的红外光谱	(63)
第四节 仪器和实验技术	(70)
一、红外光谱仪的结构与原理	(70)
二、样品的制备	(75)
三、多重衰减内反射红外光谱法(MIR)	(77)
第五节 红外光谱法在聚合物材料研究中的应用	(81)
一、未知聚合物的鉴定	(81)
二、聚合物链结构的研究	(83)
三、聚合物结晶度的测定	(87)

四、聚合物结构变化的分析	(88)
五、红外二向色性和聚合物取向的研究	(91)
六、差谱技术的应用	(94)
第六节 红外光声光谱	(102)
一、红外光声光谱的基本原理	(102)
二、傅立叶变换红外光声光谱法在高聚物研究中的应用	(103)
思考题	(106)
参考文献	(107)
第三章 核磁共振波谱法	(108)
第一节 核磁共振波谱的基本知识	(108)
一、原子核产生核磁共振吸收的条件	(108)
二、饱和与弛豫	(110)
三、化学位移	(111)
四、自旋-自旋偶合	(115)
五、NMR 谱	(120)
六、 ^{13}C -NMR 技术	(122)
第二节 仪器及实验技术	(127)
一、仪器	(127)
二、仪器的主要性能指标	(129)
三、实验技术	(129)
第三节 核磁共振波谱法在聚合物研究中的应用	(132)
一、高分子的定性鉴别	(132)
二、共聚物组成比例的测定	(141)
三、端基的分析	(141)
四、聚合物立构规整性研究	(142)
五、聚合物链的序列结构分析	(146)
六、高分辨固体 NMR 的应用	(156)
第四节 核磁共振技术新进展	(162)
一、二维 NMR 谱	(162)
二、聚合物材料的 NMR 成像技术	(163)
思考题	(165)
参考文献	(165)
第四章 裂解气相色谱法	(167)
第一节 概述	(167)
第二节 气相色谱的基本知识	(168)
一、气相色谱分离原理	(168)
二、气相色谱仪	(169)

三、色谱图及有关术语	(171)
四、气相色谱的特点	(174)
五、气相色谱柱操作条件的选择	(175)
六、定性分析和定量分析	(176)
七、气相色谱与其他分析仪器的联用	(182)
第三节 裂解气相色谱的原理及仪器	(184)
一、裂解气相色谱概述	(184)
二、裂解气相色谱的基本原理	(184)
三、裂解气相色谱仪	(186)
四、高聚物的热裂解机理及影响裂解反应的主要因素	(189)
第四节 裂解气相色谱在高聚物研究中的应用	(193)
一、裂解气相色谱实验条件的选择	(193)
二、裂解气相色谱在高聚物研究中的应用介绍	(194)
思考题	(204)
参考文献	(205)
第五章 电子显微镜法	(206)
第一节 概述	(206)
第二节 电子显微镜的电子光学基础	(206)
一、电子的波动性及电子波的波长	(207)
二、静电透镜	(207)
三、磁透镜	(209)
四、电子透镜的像差	(214)
第三节 透射电子显微镜	(215)
一、透射电子显微镜的构造	(215)
二、透射电子显微镜的主要性能指标	(218)
三、透射电子显微镜的衬度形成原理	(219)
第四节 透射电子显微镜在分子研究中的应用	(221)
一、用于透射电镜研究的分子样品的制备方法	(221)
二、透射电子显微镜在分子研究中的应用介绍	(225)
第五节 扫描电子显微镜	(231)
一、扫描电镜的成像原理	(232)
二、扫描电镜的仪器结构	(235)
三、扫描电镜的主要性能指标及其影响因素	(237)
第六节 扫描电子显微镜在分子研究中的应用	(239)
一、用于扫描电镜研究的分子样品的制备方法	(239)
二、扫描电子显微镜在分子研究中的应用介绍	(239)
思考题	(244)
参考文献	(245)

第六章 表面分析能谱法	(246)
第一节 概述	(246)
第二节 表面分析能谱的基础知识	(246)
一、X 射线光电子能谱的基础知识	(246)
二、俄歇电子能谱	(253)
三、二次离子质谱	(254)
第三节 表面能谱仪的构造	(254)
第四节 表面分析能谱在高分子研究中的应用	(255)
一、XPS 分析用聚合物样品的制备方法	(256)
二、XPS 在高分子研究中的应用介绍	(256)
思考题	(265)
参考文献	(265)
第七章 其他常用的近代测试分析技术简介	(266)
第一节 紫外吸收光谱法	(266)
一、紫外吸收光谱法的基本原理	(266)
二、紫外吸收光谱在高分子材料研究中的应用	(270)
第二节 凝胶渗透色谱法	(275)
一、GPC 的基本原理	(276)
二、GPC 的仪器和实验技术	(276)
三、GPC 谱图的数据处理	(279)
四、GPC 在高分子材料研究中的应用	(282)
第三节 广角 X 射线衍射法及小角 X 射线散射法	(286)
一、WAXD 的基本原理	(287)
二、WAXD 在高分子材料研究中的应用	(295)
三、SAXS 的基本原理	(299)
四、SAXS 在高分子研究中的应用	(300)
第四节 有机质谱法	(303)
一、有机质谱法的基本原理	(303)
二、未知化合物的谱图解析	(306)
三、有机质谱法在高分子材料研究中的应用	(310)
第五节 荧光光谱法	(317)
一、荧光光谱的基本原理与方法	(317)
二、荧光光谱仪与谱图	(319)
三、荧光光谱法在高分子材料研究中的应用	(320)
思考题	(324)
参考文献	(324)

第一章 热分析方法

第一节 热分析方法的概述

热分析是测量物质的物理或化学参数对温度的依赖关系的一种分析技术。由于物质的物性参数大都与温度有关,所以热分析技术的广泛应用便可想而知了。

热分析技术的发明和应用已有很长的历史,1780年,英国人 Higgins 在研究石灰粘结剂和生石灰的热变化过程中第一次用天平测量试样受热时所产生的质量变化。1786年,英国的 Wedgwood 在研究粘土时测得第一条热重曲线,他观察到将粘土加热到暗红色时出现了明显的失重。日本的本多光太郎于1915年设计出“热天平”,成为世界第一台热天平。法国人 Guichard 于1923年也设计出一台热天平。一直到20世纪50年代初期才有了商业热天平供用户使用,我国第一台商业热天平是20世纪60年代由北京光学仪器厂制造的。

热差分析技术一般认为起源于法国,1887年,法国人 Chatelier 应用热电偶测量粘土受热的变化过程。严格来说,这只是热分析方法而已,算不上热差分析。两年后于1889年,英国人 Roberts 和 Austen 第一次应用温差电偶的方法来测量样品和参比样品之间的温差随时间的变化情况,这才算是应用了热差分析法。以后,热分析技术逐步发展起来,并广泛地应用于硅酸盐材料的分析。而热差分析方法比较广泛应用于高分子化合物方面的研究则是1960年以后的事了。1964年,Watson 和 O'Neill 等人发表了称之为“差示扫描量热法”的文章,提出了“差示扫描量热”的概念,后来被美国 Perkin-Elmer 公司采用,并研制出差示扫描量热仪(DSC 仪)。由于 DSC 仪能直接测量物质在程序控温下所发生的热量变化,而且定量性及重复性都很好,因此受到人们的普遍重视和应用,发展很快,从1970年至1975年的几年间,报道 DSC 仪的应用方面的文章就有200多篇。

随着技术的发展,特别是电子技术的迅速发展,以及科学实验的应用需要,热分析种类不断发展起来。例如,由热重量法发展出微商热重法;根据物质受热发生尺寸变化而导出的热机械法;由于受热物质分解而导出的逸出气体法;由于受热使物质的一些物理性质发生变化而导出的热光法、热磁法等。表 1-1 列出热分析方法的分类及一些代号。

热分析仪器方面发展也很快,初期的仪器体积大、价格也贵,样品用量大,准确度也不太高。20世纪60年代,美国杜邦公司将该公司高分子部研制的热差分析仪器(Du Pont 900)投入市场,使这一技术进入微量时代,试样仅需几毫克。热天平则由于提高电测的灵敏度,样品用量仅需几毫克,测定的精度可达 $1\mu\text{g}$ 。一机多用,一个试样同时作多种热分析,以及把热分析与其他测试方法联合起来进行更完整、更精密的测定也已发展了起来。

随着热分析技术的普遍应用及迅速发展,它在科学研究中越来越显示了重要性。现已成立了热分析方面的学术组织,它的名称叫“国际热分析协会”(International Confederation for Thermal Analysis, 简称 ICTA),它是1965年成立的。ICTA 下设四个工作委员会:标准

表 1-1 热分析方法的分类

分析物理性质	热分析方法	简 称
质量	(1)热重法	TG
	(2)等压质量变化测定法	IMCD
	(3)逸出气检测法	EGD
	(4)逸出气分析法	EGA
	(5)放射热分析法	ETA
	(6)热微粒分析法	TPA
温度	(7)升温曲线测定法	DTA
	(8)差热分析法	
热量	(9)差示扫描量热法	DSC ^①
尺寸	(10)热膨胀法	TD
力学特性	(11)热机械分析法	TMA
	(12)动态热机械法	DMA
声学特性	(13)热发声法	
	(14)热传声法	
光学特性	(15)热光学法	
电学特性	(16)热电学法	
磁学特性	(17)热磁学法	

①DSC可分为:补偿式DSC和热流式DSC。

化委员会(Committee on Standardization)、命名委员会(Committee on Nomenclature)、出版委员会(Committee on Publication)和授奖委员会(Committee on Award)。ICTA的第一届年会曾规定,世界性分析学术会议将每隔三年举行一次,1980年第六届年会上改为两年一次。世界许多国家及地区相继成立了热分析学术组织,例如,美国和加拿大成立了北美热分析学会(North American Thermal Analysis Society,简称 NATAS),瑞典、挪威、丹麦、芬兰联合成立了“北欧热分析学会”或称“斯堪的那维亚热分析学会”(Scandinavian Society for Thermal Analysis),日本、澳大利亚、前苏联、捷克、匈牙利、波兰、瑞士、德国、法国、荷兰及英国等均成立国家性的热分析学术组织。我国于1979年在昆明成立了溶液化学—热力学—热化学—热分析专业组,并于1980年10月召开了第一次全国性学术会议。上海、北京、昆明等地也分别成立了地区性热分析专业组。

热分析技术在聚合物领域中的应用现已很广泛,成为聚合物科学研究中不可缺少的一种分析技术,特别是从20世纪60年代开始,应用热分析技术来研究聚合物的物性变化,进行结构分析等方面发表的文章越来越多。根据ICTA的统计,1980年的年会发表的文章中高聚物方面的数量占总论文数的31.26%,可见热分析技术应用于聚合物研究方面已很普遍,同时也显示这种技术对聚合物的研究的重要性。

国际热分析协会(ICTA)已对热分析总的定义及各种热分析方法的定义作了规定。关于热分析(Thermal Analysis)的定义是:在程序控温下测量物质的物性与温度关系的一类技术统称“热分析”。根据热分析的这一定义可将各种热分析方法定义如下。

(1)热重法(Thermogravimetry, TG):在程序控制温度下,测量物质的质量与温度关系的一种技术。

所记录的热重曲线(或 TG 曲线)应以质量作纵坐标,由上向下减少,温度(T)或时间(t)作横坐标,自左向右增加。

(2)微商热重法(Derivative Thermogravimetry, DTG):给出热重曲线对时间或温度一级微商的方法称为微商热重法。

(3)热差分析法(Differential Thermal Analysis, DTA):在程序控制温度下,测量物质与参比物之间温度差与温度关系的一种技术。

所记录的热差曲线(或 DTA 曲线)应以温度差(ΔT)作纵坐标,吸热反应向下,温度或时间作横坐标,自左向右增加。

(4)定量热差分析(Quantitative Differential Thermal Analysis, Q-DTA):这个分析法是将 DTA 装置设计成既能直接测量能量变化又能测量任何其他物理参数的定量结果的一种技术。

(5)差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC):在程序控制温度下,测量输给物质与参比物的功率差与温度关系的一种技术。所记录的曲线(DSC 曲线)纵坐标表示单位时间所加的能量,横坐标表示温度(T)或时间(t)。依照测量方法的不同,这种技术又可分为功率补偿差示扫描量热法(功率补偿 DSC)以及热流式差示扫描量热法(热流式 DSC)。

(6)热机械分析法(Thermomechanical Analysis, TMA):在程序控制温度下,测量物质在受非振荡性负荷下所产生的形变与温度关系的一种技术。

这种技术的各种形式由所加应力的种类(压力、张力、弯力或扭力)而定,必须加以说明。

(7)动态热机械法(Dynamic Thermomechanometry):在程序控制温度下,测量物质在受振荡性负荷下动态模数或阻尼与温度关系的一种技术。

(8)扭辫分析法(Torsional Braid Analysis, TAB):它是动态热机械法的一种特殊形式,实验时物料放在一条金属辫带上(有的辫带是用玻璃纤维编织的)。

(9)热膨胀法(Thermodilatometry):在程序控制温度下,测量物质在可忽略的负荷下尺度与温度关系的一种技术。

依照所测量的尺度,这种技术又可分为线性热膨胀法及体积热膨胀法。

(10)逸出气体分析法(Evolved Gas Analysis, EGA):在程序控制温度下,测量自物质放出的一种(或数种)挥发物的类别及分量与温度关系的一种技术。对于这种分析法,所用仪器和分析方法必须明确说明。

(11)热发声法(Thermosonimetry):在程序控温下,测量物质的声发射与温度关系的一种技术。

(12)热声学法(Thermoacoustimetry):在程序控温下,测量通过物质的声波的特性与温度关系的一种技术。

(13)热电学法(Thermoelectrometry):在程序控温下,测量物质的电学特性与温度关系的一种技术。这种技术通常所测量的是电阻、电导、电容等。

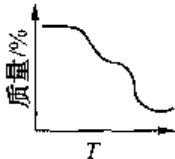
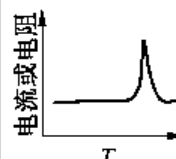
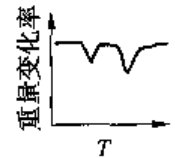
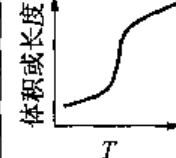
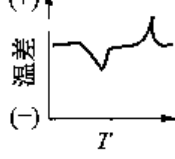
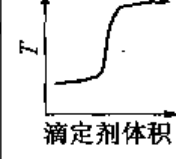
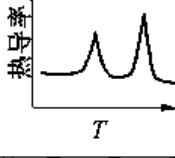
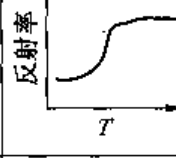
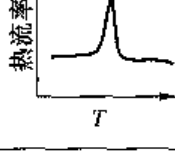
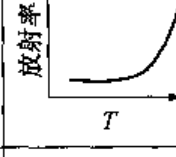
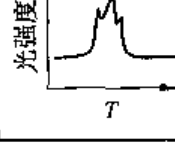
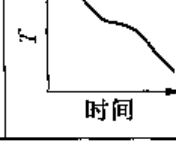
(14)热磁学法(Thermomagnctometry):在程序控温下,测量物质的磁化率与温度关系的一种技术。

(15)热光学法(Thermophotometry):在程序控温下,测量物质光学特性与温度关系的一种技术。物质的光学现象是多种多样的,如透射、折射、反射、散射等,测量这些性质与温度的关系都属于热光学法,还有氧化发光,加热时物质颜色的变化等也属于这一分析法范围。

按照 ICTA 关于热分析的定义,它所包含的范围是很广的,上述各种方法只是热分析的一部分,尚有许多还没有给出定义。橡胶科学方面的硫化仪方法、可塑度测定法、门尼粘度测定等按上述热分析的定义也应属于这一范围的。表 1-2 给出一些热分析方法所测定的物理量及其典型的曲线示意图。

上述热分析方法中应用于高分子科学方面最常用的是 DTA、DSC、TG、DTG 和 TMA 等。下面分别介绍几种在分子科学研究中常用到的热分析方法的原理及其应用例子。

表 1-2 某些热分析方法的被测物理量与典型曲线

分析方法	被测参值	检测装置	典型曲线	分析方法	被测参值	检测装置	典型曲线
热重法 (TG)	质量	热天平		热电学法 (EC)	电流或电阻	静电计或桥路	
微商热重法 (DTG)	dm/dt	热天平		热机械分析 (TMA) (膨胀法)	体积或长度	膨胀计	
差热分析 (DTA)	$T_s - T_r = \Delta T$	热电偶		温度滴定	温度	量热计 ^③	
差示扫描量热法 (DSC)	热流 dH/dt	量热计		动态反射分光法 (DRS)	反射	分光计	
逸出气检测 (EGD)	热导性	热导池 ^①		放射热分析 (ETA)	放射性	放射热装置	
热发光法 (TL)	光发射	光检测器 ^②		热分析法	温度	量热计	

注:①其他检测器也可用;②也可用光电倍增管、光电池等;③也可用 DTA 或 DSC。

第二节 热重法、微商热重法及其应用

一、TG 及 DTG 的测试原理

根据 ICTA 的定义,热重法(TG)是在程序控温下测量物质的质量与温度(或时间)关系的一种方法。从它又派生出微商热重法(DTG),它是将所得到的 TG 曲线再取其一阶导数的方法。凡是物质加热(或冷却)过程中有重量变化的,例如聚合物的热裂解以及配合剂的挥发等都可以用这两种方法进行测量。相反的,如果没有重量变化的过程则不能使用这两种方法来测量。例如,聚合物的玻璃化转变过程就没有重量的变化,所以不能用它们来测试。

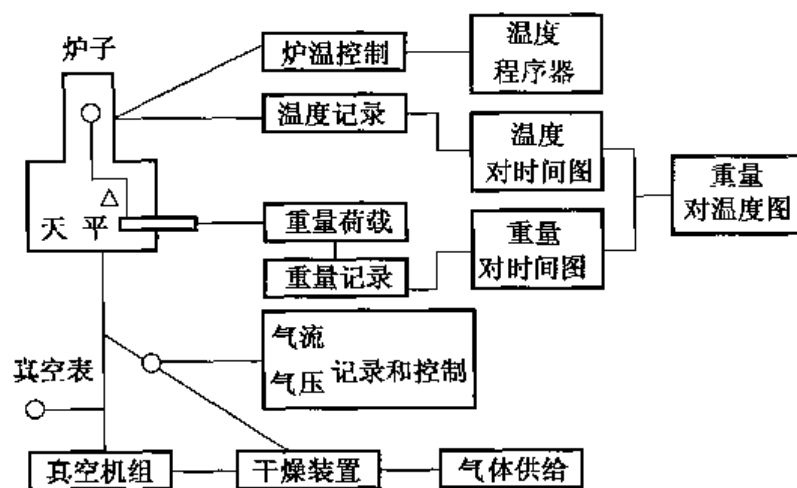


图 1-1 近代热天平原理图

热重分析仪器实际上是一台热天平。图 1-1 是近代热天平的原理图。其主要组成部分是:①记录天平;②炉子;③程序控温系统;④记录仪。加热的炉子温度最高可达 2400℃ 或更高。对特定要求的测试,热天平还可在真空、空气、惰性气体、氢气、氮气或其他气氛的环境下测试。天平的感量可以从 0.02mg 到 100g 得到实验结果。

一台普通化学天平的试样盘下方装上加热炉子,把样品吊于炉子中,这就成了一台很原始的热天平,样品的重量变化通过加减砝码测得。除了这种天平式测量外,还有用弹簧秤形式来测量重量变化的。现在一般使用的都是天平形式的,它的测量重量变化方式有两种,一种叫做零位法,一种叫做变位法。所谓零位法就是将天平梁的倾斜采用差动变压器法、光学方法或电触点法来检出并用螺线管线圈对安装在天平系统中的永久磁铁施加一个力使天平梁的倾斜复原。由于对永久磁铁所施加的力与重量变化成正比,这个力又与流过螺线管线圈的电流成正比,因此只要测量并记录电流便可得到重量变化的记录。所谓变位法,就是天平梁的倾斜与重量变化成比例,把这个倾斜度用差动变压器、照相方法、力学方法或应变仪方法等自动记录下来,就得到样品重量变化的记录。

在热重分析中,虽然测定的基本原理与常温下天平的测重是一样的,但是 TG 分析常常是在不同温度下测重的,而常规的天平测重是在常温下得到的,所以影响 TG 的测重就与常

规天平的测重有不同之处。下面简述各种因素对 TG 测重的影响,只有了解这些因素才能正确地分析 TG 得到的结果。

1. 浮力的影响

浮力的变化是由于升温使试样周围气体膨胀从而产生密度变化而引起的。在 300°C 时的浮力降低到常温浮力的 $1/2$ 左右, 900°C 时减少到 $1/4$ 左右。因此测得的结果是表观重量在增加。处于加热部分的试样盘和其他支承杆等的体积越大,这种效应就越显著。

2. 对流的影响

由于整个热天平系统是置于常温中而试样的周围受热,这就不可避免地要产生热的对流现象。热对流的结果相当于对试样产生了一个向上(或向下)的力,从而在测重时表现出比没有对流情况的同一温度下的同样样品有不同的重量。为了解决这一问题,有的采用设置热屏板,或在天平部分和试样之间设置冷却水加以避免。有的采用改变天平的梁、试样盘、炉子三者的相对位置来减少这种影响。如图 1-2 所示,图中梁、试样盘和炉子的三种不同相对位置有不同的对流效果,图 1-2a 情况一般较好,不过这几种相对位置的好坏也不能绝对而论,要看其综合的效果。

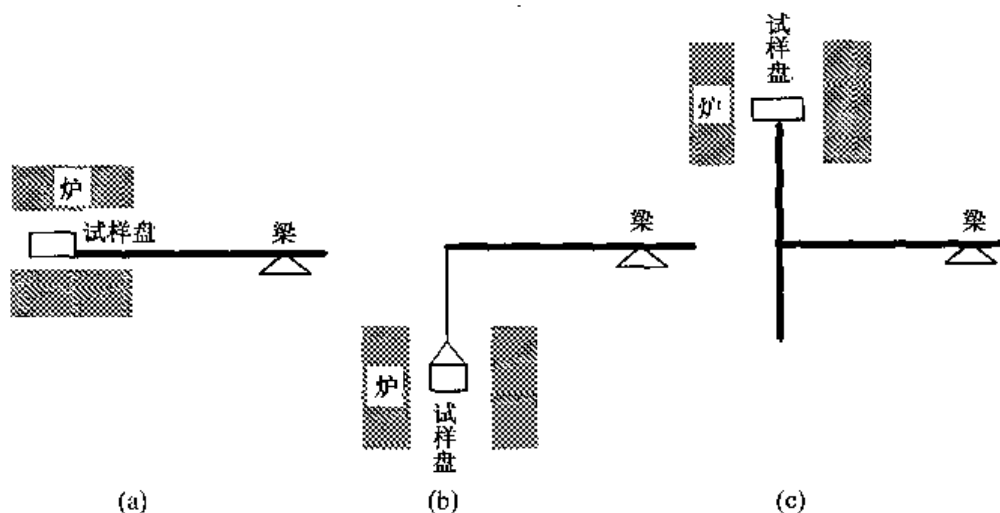


图 1-2 梁、试样盘、炉子相对位置的关系

关于浮力和对流的影响,有人做过实验进行了证明,图 1-3 是其实验结果。其中曲线 A 是在自然对流的情况下测得的结果,它包含了对流和浮力的共同影响;曲线 B 的操作条件与曲线 A 的条件一样,不过是除去了天平的样品盘和支承杆情况下测得的,它表示了除去浮力对样品盘和支承杆的影响,即只有对流的影响;曲线 C 是把天平在密封情况下用与 A 曲线条件相同的情况下测得的结果,它代表了除去对流的影响而只有浮力影响的情况下得到的结果;图中的虚线是用理论计算受热试样盘和支承杆由于体积变化浮力减少情

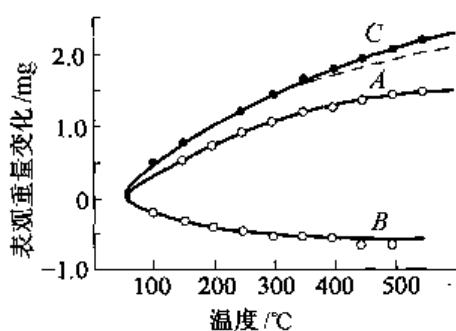


图 1-3 浮力和对流对表观重量的影响
A—自然对流的情况;B—在相同条件下去掉试样盘和支承杆的情况;C—密闭的情况;---由于空气浮力减小而计算出来的重量增加值

况下应得到的重量变化情况,它与曲线 C 很接近,说明曲线 C 是较能代表浮力的影响的。如果把曲线 B 和 C 相加(即考虑浮力和对流的共同影响),其结果大致得到曲线 A,说明 A 曲线是两种因素影响的综合结果。

影响 TG 分析结果的因素还有试样盘的形状、试样量、气氛、升温速度以及被分析样品的挥发物的再凝缩、温度的测量等。甚至于同样的样品在不同厂家不同型号的仪器所得到的结果也会有不同。所以进行 TG 分析时为了得到最佳的可比性,应该尽可能稳定每次实验的条件,以便尽可能减少误差,使分析结果更能说明问题。考虑到高分子的 TG 分析大都是对比性的,所以保持每次实验的条件是极其重要的。

TG 曲线的形状如图 1-4 所示,纵坐标表示重量保持率,以未发生失重时的重量为 100%,经失重后保留百分数来表示,例如经失重后还有 25% 的重量,也即失重 75%。横坐标为温度(或时间)。图 1-4 的 A 为单阶段失重,也就是失重反应只有一次;B 是多阶段失重,也就是在不同温度下有多个失重过程。图 1-5 是 DTG(微商热重法)曲线,纵坐标以重量变化率(dW/dt)表示,前面已讲过,DTG 曲线是由 TG 曲线对温度或时间的一阶微商得到的,所以纵坐标表示的是重量变化率,横坐标是温度(或时间),它从原来 TG 曲线的阶梯形状变成峰的形状,单阶段失重过程是一个单峰,多阶段过程表现出多个峰,每个峰代表一个失重过程,如图 1-5 的 A 和 B 所示。

从一个样品的 TG 曲线中可得出:①开始失重的温度(从横坐标查出);②失重结束时的温度;③失重的量(从纵坐标表示出);④失重是单阶段还是多阶段及各阶段相对的温度和失重量;⑤失重的速率,它可从失重曲线的斜率了解到,曲线斜率大的失重速度快,反之则较缓慢,还可从曲线作反应速度、反应级数和反应活化能的推导。DTG 曲线也能得到上述结果,它是反映失重速率的,所以对反应速度就更容易看出了。

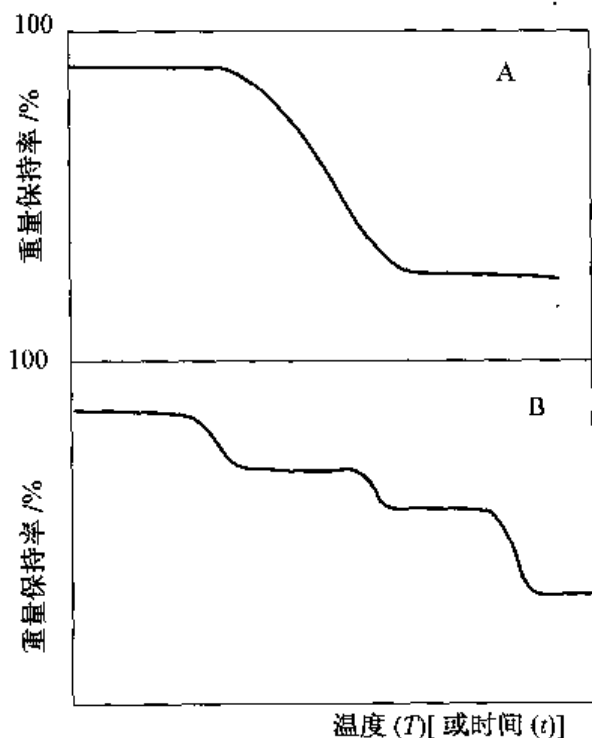


图 1-4 TG 曲线示意图

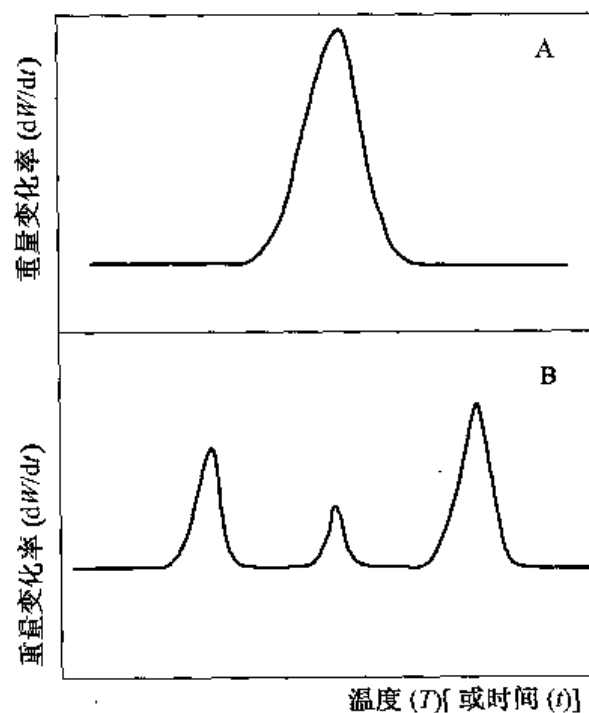


图 1-5 DTG 曲线示意图

二、TG 及 DTG 在 高分子材料研究中的应用

TG 分析的原理及得到的曲线是比较简单明了的,然而这一简单的分析方法却赋予它有多种分析高分子材料的能力,因为很多高分子材料在加热时有失重过程。这些过程包含着各种物理反应(如低分子组分的挥发等)以及复杂的化学反应(如聚合物的热分解、结构变化等),所以应用 TG 和 DTG 方法来分析高分子材料时能得到多方面的信息,例如配方的分析、聚合物的热稳定性的研究、聚合物热裂解机理的研究、聚合物并用及共聚物的研究、聚合物某些化学反应动力学的研究等。下面分别介绍 TG 和 DTG 在 高分子材料科学研究中的应用。

(一) 高分子材料热稳定性的评定

目前,用热重法来评定材料的热稳定性的方法有如下几种。

1. 简单的相同条件比较法

典型的例子是 Chiu 采用了同样实验条件,比较了 5 种高分子材料的相对热稳定性,如图 1-6 所示。其中 PVC 是聚氯乙烯,PMMA 是聚甲基丙烯酸甲酯,HDPE 是高压聚乙烯,PTFE 是聚四氟乙烯,PI 是芳香族聚酰亚胺(aromatic polypyromellitimide)。其热稳定性按 PVC→PMMA→HDPE→PTFE→PI 顺序递增。这种方法准确可靠,目前常被采用。如一种材料加入一系列热稳定剂后,判断哪个效果好、加入量多少的选择,都可用这种方法比较确定。

2. 关键温度(critical temperature)表示法

人们常习惯用一个特征温度来说明材料的热稳定性。如图 1-7 所示,找出一些关键点:点 A 叫起始分解温度,是 TG 曲线开始偏离基线的温度,点 B 叫外推起始温度,是 TG 曲线下降段的切线与基线的交点;点 C 叫外推终止温度;点 D 处是到达最大失重点的温度叫终止温度;E, F, G 分别是达到失重率为 5%、10% 和 50% 的温度,失重 50% 时的温度又称半寿温度。这些关键温度都与仪器及操作条件有关,其中点 B 外推起始温度重复性最好,所以常采用此点的温度来表示材料的热稳定性。

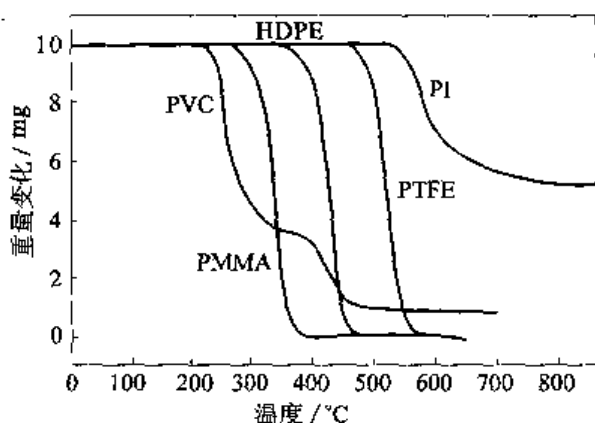


图 1-6 用 TG 确定聚合物相对热稳定性

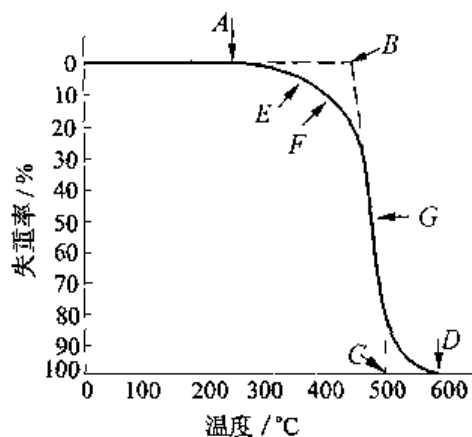


图 1-7 TG 曲线关键温度表示法

A—起始分解温度; B—外推起始温度;
C—外推终止温度; D—终止温度;
E—分解 5% 的温度; F—分解 10% 的温度;
G—分解 50% 的温度(半寿温度)

3. ipdt(积分程序分解温度)法

ipdt(integral procedural decomposition temperature)是 1961 年 Doyle 提出测定高分子材料热稳定性的一种半定量方法,它是根据起始温度到终止温度之间整个一条 TG 曲线失重的积累值来描述试样的热稳定性而建立的准则。其确定方法如下:如图 1-8 所示,对于高分子材料一般取起始温度为 25℃,终止温度为 900℃。定义一个假想的热稳定性的温度指标 Q_A^* :

$$Q_A^* = 875A^* + 25 \quad (1-1)$$

式中: A^* 为标准化的总曲线面积分数,在图 1-8 中单斜线阴影区的面积 S_{OXYCY} 与对应的矩形面积 S_{OXYNY} 之比,

即

$$A^* = \frac{S_{OXYCY}}{S_{OXYNY}}$$

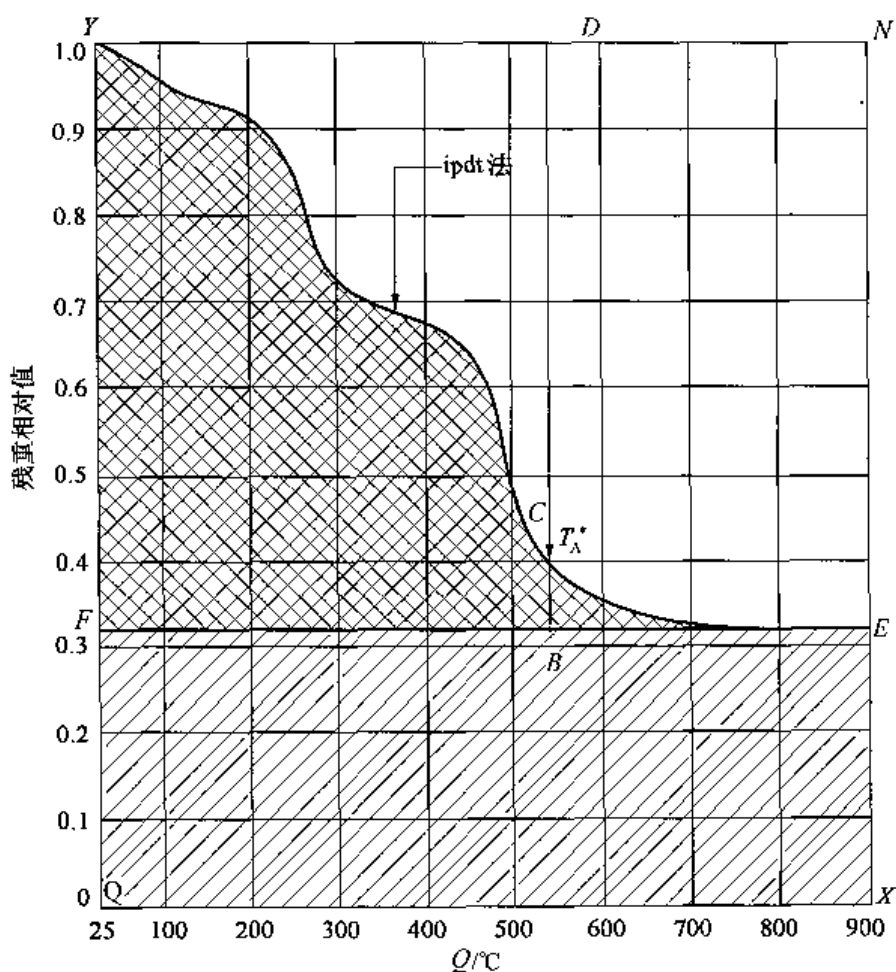


图 1-8 积分准则特征温度的确定示意图

由此指出,低温时就开始降解失重的高分子材料,其 TG 曲线阴影区面积较小, A^* 值也较小, Q_A^* 较低,说明热稳定性较差者 Q_A^* 较小。但 A^* 受高温不分解填料含量的影响很大,这对于在较低温度就发生降解而高温不分解残渣(填料)较多的高分子材料,求出的 A^* 值偏高,热稳定性指标 T_A^* 也偏高。因此,又定义第二个曲线面积分数 K^* ,实际是对 A^* 值作了修正,即图 1-8 中双斜线阴影区面积($FBCY$)与过 T_A^* 而平行于纵坐标的直线(\overline{BD})

和 900℃ 残重线(\overline{FE})所包围的矩形面积($FBDY$)之比。则 Q_{ipdt} 由下式求得,即

$$Q_{ipdt} = 875A^*K^* + 25 \quad (1-2)$$

Doyle 试验了 54 种不同类型的高分子材料,证明 A^* 与 K^* 的乘积代表了高分子材料热稳定性的综合指数。它具有半挥发温度的实际意义。半挥发温度是指挥发物挥发掉一半时的温度。 $ipdt$ 法不仅适合于一步分解过程,也适合于多步分解过程。

由于 Q_{ipdt} 是通过曲线面积导出的,再现性好,其值只受实验的系统误差和偶然误差的影响。即使升温速率有一定误差,其重现性仍然很好。表 1-3 列出一些常用高分子材料的积分程序分解温度数值。

4. 最大失重速度法

Doyle 在提出 $ipdt$ 法的同时还提出了 $dpdt$ (微商程序分解温度, differential procedural decomposition temperature) 法。实际就是测定 TG 曲线下降段的转折点温度。后来热重分析发展了微商热重分析(DTG)法。因此, $dpdt$ 点即 DTG 曲线的峰顶温度,也就是最大失重速度点温度。图 1-9 示出了 T_p 温度。

表 1-3 一些材料的 $ipdt$ 值

试 样	起始分解温度 $Q_W/^\circ\text{C}$	$Q_{ipdt}/^\circ\text{C}$
天然羊毛	205	373
天然棉花	210	322
棉织物	310	322
聚丙烯腈纤维	310	365
聚丙烯纤维	310	400
尼龙 6	352	431
尼龙 66	375	421
聚酯纤维	402	437
聚苯乙烯		395
某种环氧树脂		405
胶质玻璃		345
尼龙 66		419
聚四氟乙烯		555
聚三氟氯乙烯		410
氟化橡胶		460
硅树脂		505

Martin 和 Miller 用 DTG 峰顶温度 Q_p 比较法研究了聚酯-羊毛混纺材料的热稳定性,如图 1-10 表明纯聚酯的 DTG 峰顶温度为 450℃ 左右,随着羊毛含量的增加,聚酯分解温度向低温移动。

5. ISO 法和 ASTM 法

由于高分子材料的 TG 曲线有时不好求外推起始温度,因此,某些情况作了规定。

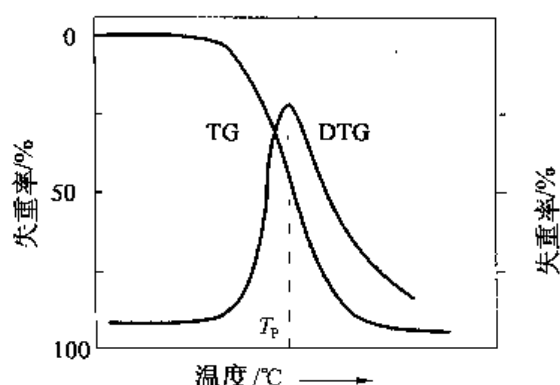


图 1-9 TG 与 DTG 曲线示意图

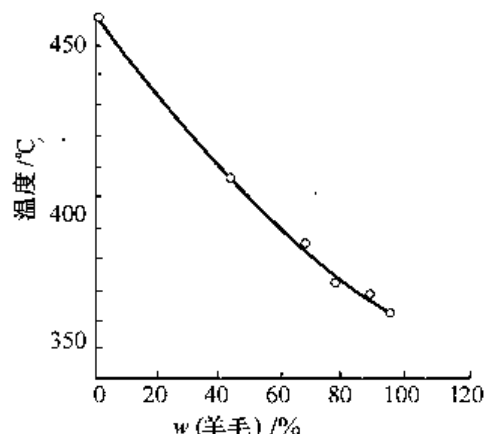


图 1-10 聚酯与羊毛纺织物中聚酯分解温度(用 DTG 峰温表示)与羊毛含量的关系

(1)ISO(国际标准局)法。在 TG 曲线上找出失重 20% 与 50% 两点,如图 1-11 中的 E 和 G 两点;将两点连起来与基线延长线相交得交点 B(此点有时就是外推始点),点 B 的温度就定义为分解温度。

(2)ASTM(美国材料测试协会)法。在 TG 曲线上找出失重 5% 与 50% 的两点,如图 1-11 中的 F 和 G 两点;将两点连起来与基线延长线相交得交点 C,点 C 的温度定义为分解温度。

还有用动力学方法和其他规定方法评定材料的热稳定性的,这里不一一讨论。

(二)高分子材料中添加剂的分析

应用 TG 法分析高分子材料中的各种添加剂,包括有机的和无机的添加剂,有着独特之处,比一般的要简单方便。图 1-12 表示 TG 法能快速测定增塑剂的含量。从图中可以看出,曲线 3 的前半部分形状是由于增塑剂的挥发造成的失重,由此可算出增塑剂的含量。若升温速率很小或在等温下试验,则可得到更精确的结果。

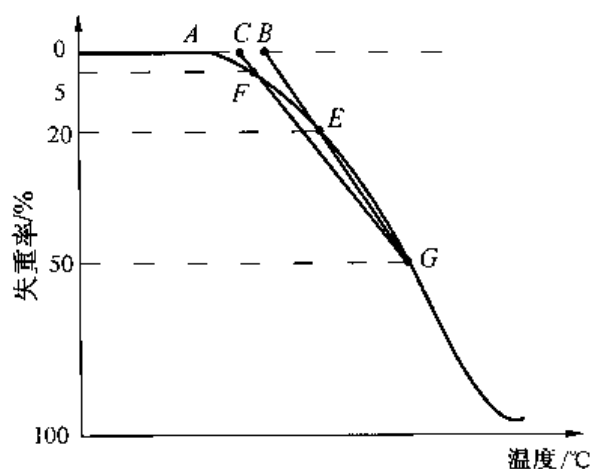


图 1-11 TG 曲线测定热稳定性的 ISO 法和 ASTM 法

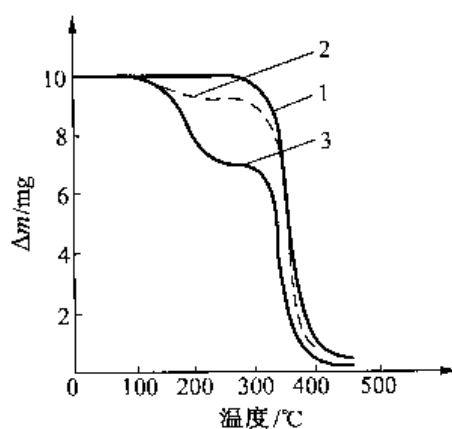
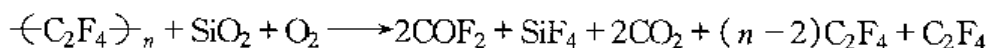


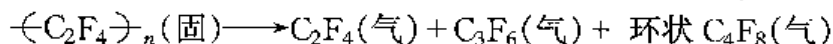
图 1-12 用 TG 确定聚丁酸乙烯酯(PVB)树脂中的增塑剂含量

1—PVB; 2—萃取了增塑剂树脂(PVB+增塑剂);
3—PVB+增塑剂

Light 等人用 TG 法分析了混有二氧化硅的聚四氟乙烯,图 1-13 和图 1-14 表示纯聚四氟乙烯和混有胶状二氧化硅的聚四氟乙烯(含量 10%, 25%, 50%)的 TG 曲线。一组样品在空气内试验,一组样品在氮气中试验。从图中可以看出,在空气中试验时,温度在 600℃ 之前,不仅失去聚四氟乙烯,同时还失去了一定量的二氧化硅。而在氮气中试验,在 600℃ 时只有聚合物失去,余留物恰好等于加入的二氧化硅的理论值。从分析结果发现,在有空气存在时,聚合物与二氧化硅发生相互作用:



显然,上述反应必须有氧存在,而且是分几步进行的。第一步是聚合物的分解:



这是在空气和惰性气体中都发生的反应。但紧接着的反应就只能在有氧存在的情况下发生,如

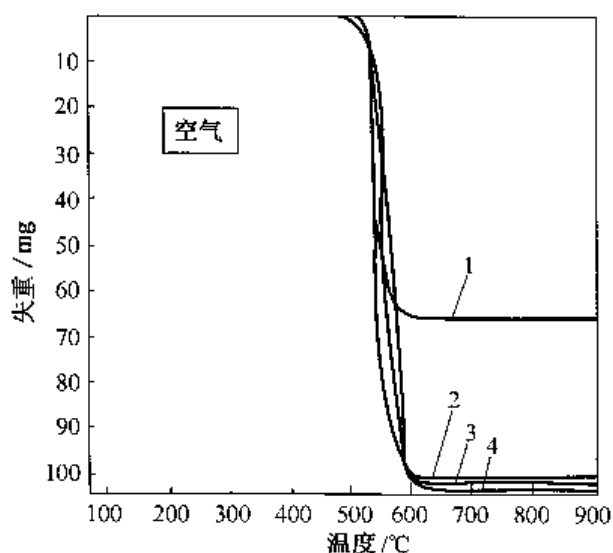
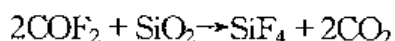
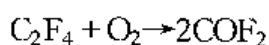


图 1-13 聚四氟乙烯(Teflon)和 Teflon-二氧化硅混合物的 TG 曲线(空气中)

- 1—TEFLON50% SiO₂(100mg 样品);
- 2—TEFLON10% SiO₂(101.0mg 样品);
- 3—TEFLON(102.0mg 样品);
- 4—TEFLON25% SiO₂(104.0mg 样品)

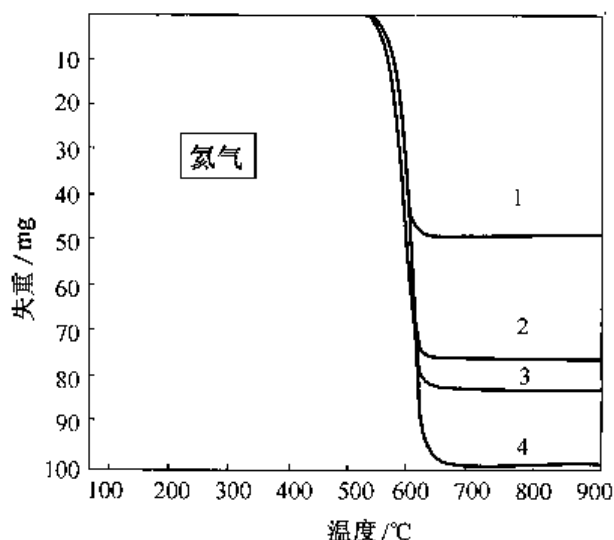


图1-14 聚四氟乙烯(Teflon)和 Teflon-二氧化硅混合物的 TG 曲线(氮气中)

- 1—TEFLON50% SiO₂(100mg 样品);
- 2—TEFLON10% SiO₂(101.0mg 样品);
- 3—TEFLON(102.0mg 样品);
- 4—TEFLON25% SiO₂(104.0mg 样品)

(三)高分子材料的共聚物和共混物的分析

用 TG 鉴别和分析共聚物体系方面,已有不少研究。已经发现共聚物的热稳定性总介于两种均聚物的热稳定性之间,而且有规律地随共聚物的组成而变化。

Baer 研究了苯乙烯的均聚体与其 α -甲基苯乙烯的共聚物(包括无规共聚和本体共聚),图 1-15 表明共聚物的失重曲线介于两个均聚物之间。

图 1-16 是典型的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的 TG 曲线。分解初期,迅速而定量地放出乙酸。只有在惰性气氛和高温下,才出现残留的碳氢链段的分解。从初期失重可估计出共聚物的组分,这与用化学的、红外光谱的以及核磁共振等方法相比, TG 法有快速而又精确

的特点。表 1-4 是乙酸乙烯酯的含量从 4.3% ~ 31.1% 的六种共聚物的 TG 结果。可以看出, TG 的结果与化学皂化法的结果是相近的。

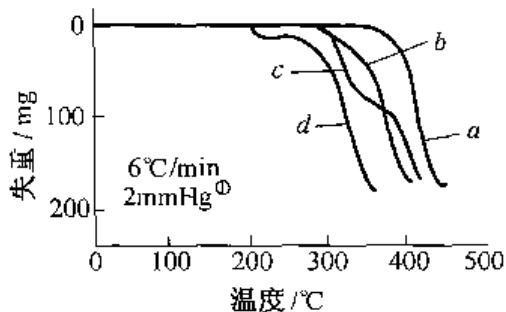


图 1-15 苯乙烯- α -甲基苯乙烯
共聚物的热稳定性

a—聚苯乙烯;*b*—苯乙烯- α -甲基苯乙烯的无规共聚体;
c—苯乙烯- α -甲基苯乙烯的无规共聚体;
d—聚- α -甲基苯乙烯

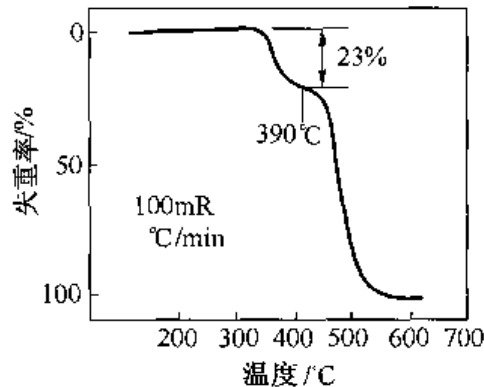


图 1-16 乙烯和乙酸乙烯共聚物的 TG 曲线

表 1-4 乙烯-乙酸酯共聚物的热重分析和化学分析比较

乙酸乙烯酯/% (化学分析)	乙酸的失重率/%	乙酸乙烯酯/% (TG)	绝对偏差/%
4.3	3.2	4.6	0.3
8.3	5.8	8.3	0.0
11.2	7.6	10.9	0.3
14.9	10.2	14.6	0.3
27.1	18.9	27.1	0.0
31.1	21.7	31.1	0.0

图 1-17 和图 1-18 是天然橡胶(NR)和乙丙橡胶(EPDM)的二元共混物的 TG 和 DTG 曲线。由图 1-17 可见乙丙橡胶的热稳定性优于天然橡胶,而 EPDM/NR 二元共混物的热稳

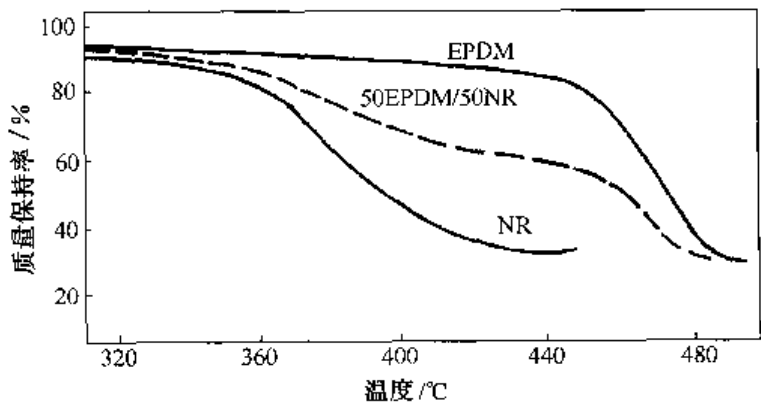


图 1-17 EPDM/NR 共混物的 TG 曲线

①注:1mmHg=133Pa。

定性介于两者之间,且随着组成比例的变化而改变。图 1-18 是 EPDM/NR 的 DTG 曲线,表示出各自独特的变化峰,分别与天然橡胶和乙丙橡胶的峰的位置相对应。由此,可利用峰高或峰面积计算出二元共混物的组成含量。

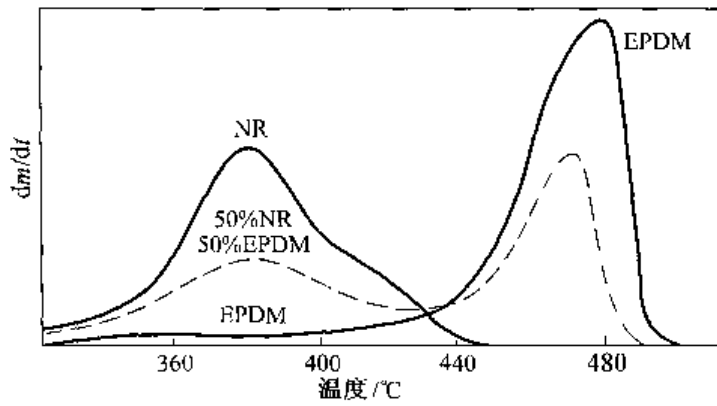


图 1-18 EPDM/NR 共混物的 DTG 曲线

(四) 高分子材料中挥发物的分析

用 TG 测定高分子材料中挥发物的含量,可采用动态等速升温法,也可用静态恒温失重法。图 1-19 是在氮气中用等速升温法测定高分子材料(汽车轮胎的橡皮)中挥发物的含量,结果表明挥发物的质量分数为 19.8%。同时还可测定聚合物质量分数为 43.3%,炭黑(填料)质量分数为 34.5%以及灰分质量分数为 2.4%。

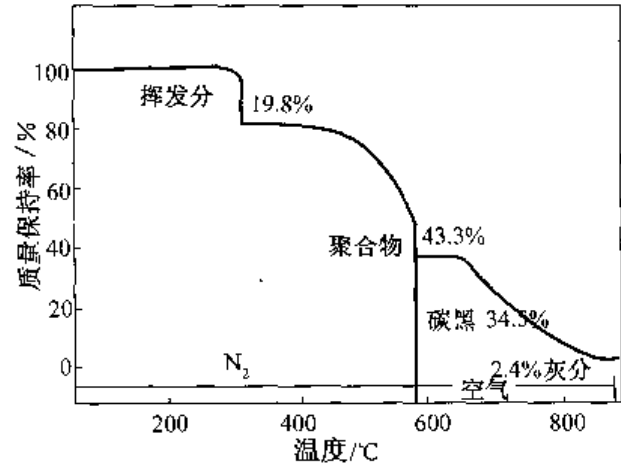


图 1-19 聚合物的 TG 曲线

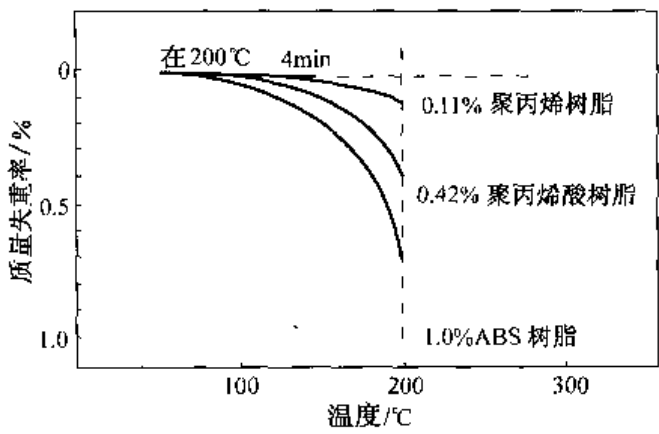


图 1-20 树脂挥发分的 TG 曲线

图 1-20 示出在 200℃ 恒温 4min 时测定共混树脂中挥发物(包括湿气、单体或溶剂等)的失重率(质量分数),其中聚丙烯树脂的挥发物质量分数为 0.11%,聚丙烯酸树脂的挥发物质量分数为 0.42%,ABS 树脂的挥发物质量分数为 1.0%。

(五) 高分子材料中水分(含湿量)的测定

图 1-21 是玻璃纤维增强尼龙中的水分、尼龙以及纤维的含量测定。图 1-22 是图 1-21 纵坐标放大,两者水分含量皆为 2%。图 1-23 是在 110℃ 下恒温测定的水分含量,经纵坐标放大后结果为 1.52%。

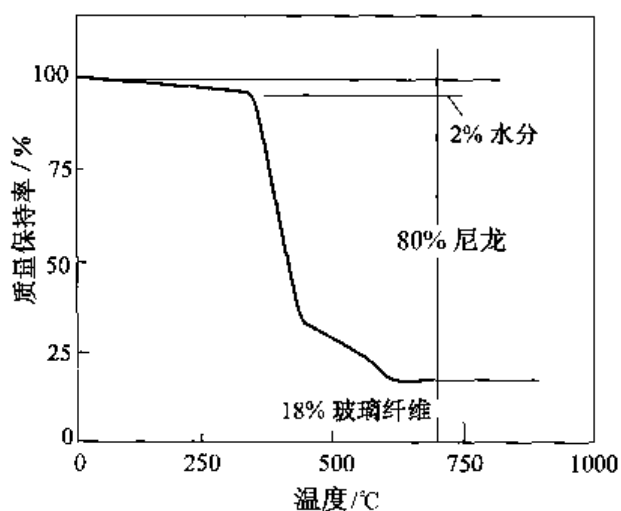


图 1-21 玻璃纤维增强尼龙的 TG 曲线

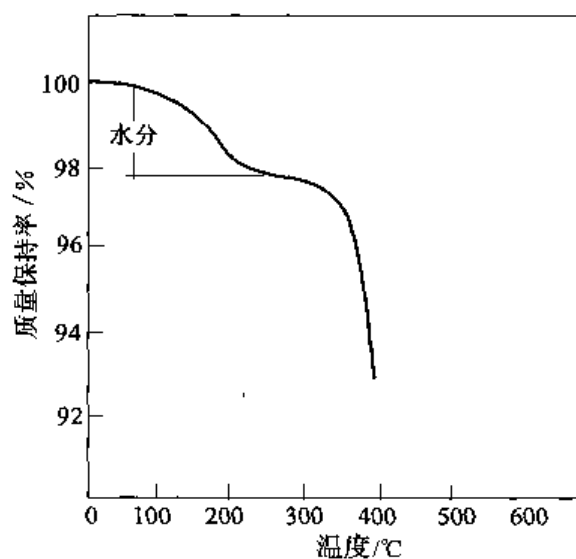


图 1-22 玻璃纤维增强尼龙中水分的含量

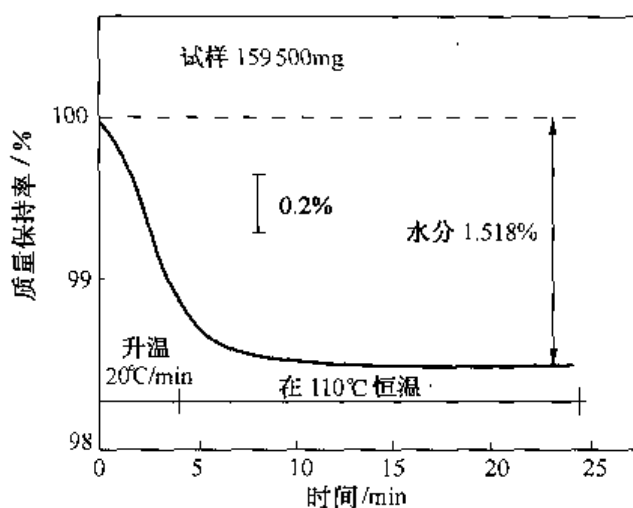


图 1-23 放大纵坐标测定水分的 TG 曲线

(六) 高分子材料氧化诱导期的测定

测定高分子材料的热氧化稳定性可采用 DSC 或 DTA 法,也可用 TG 法。图 1-24 示出聚乙烯热氧化诱导期(OIT)的测定曲线。在恒定温度下,从通氧开始(TG 曲线上有个小的换气波动),直到 TG 曲线上发生增重之间的时间,称为热氧化诱导期。根据诱导期的长短可以评定高分子材料的耐热氧化稳定性,是可用作高分子材料的配方筛选、评比及鉴定的一种方法。图 1-25 示出低密度聚乙烯在 200℃ 时稳定性氧化诱导期的测定,从图中可看出, A 的氧化诱导期短、耐氧化性能差,不合格被淘汰。B 则合格被选用。

(七) 高分子材料固化过程分析

关于高分子材料固化过程的研究,在后面的 DSC(DTA)法应用里将作较详细的叙述,其测定的理论依据是固化反应伴随放热效应。然而,某些高分子,诸如酚醛树脂固化过程为缩合反应,有水生成。这样固化反应放热同时生成水分挥发吸热,致使 DSC(DTA)曲线放热、吸热峰混乱,结果难以分析。利用 TG 测定此类固化反应脱水失重过程即可研究酚醛树

脂的固化过程。图 1-26 示出酚醛树脂等温固化过程的脱水失重 TG 曲线,得出最大固化温度为 240℃ 的结果。

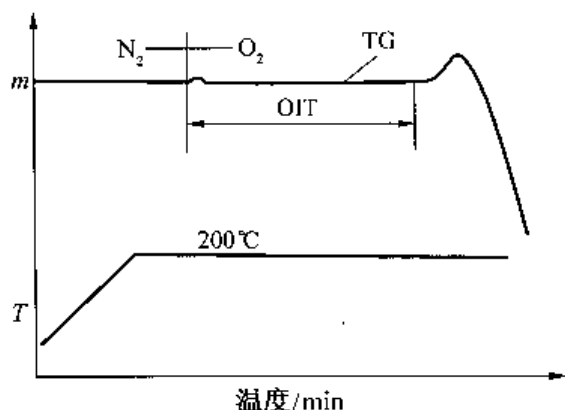


图 1-24 聚乙烯热氧化诱导期(OIT)的测定曲线

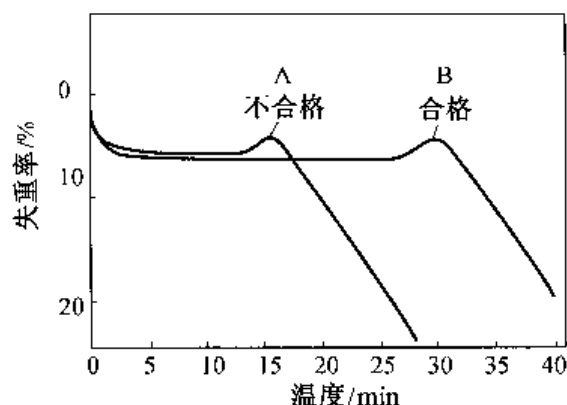


图 1-25 聚乙烯在 200℃ 稳定性氧化诱导期的试验

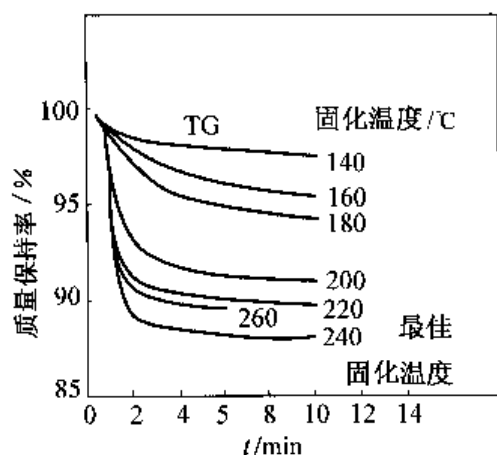


图 1-26 酚醛树脂恒温的 TG 曲线
以 160℃/min 升到恒定温度,Perkin-Elmer TGS-2

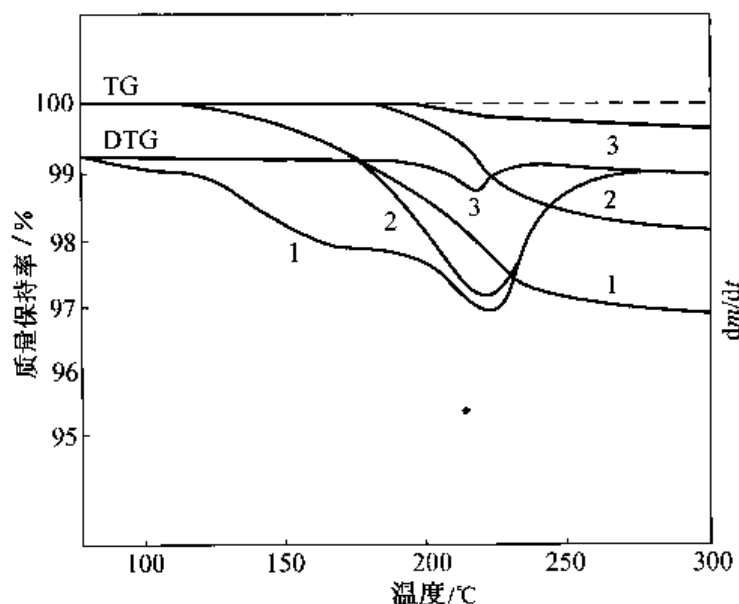
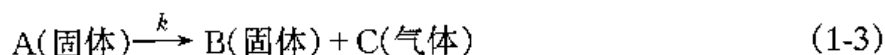


图 1-27 酚醛树脂固化的 TG 和 DTG 曲线
1—未固化;2—160℃ 固化 1min;3—180℃ 固化 1min

用 TG-DTG 同时对酚醛树脂固化过程进行研究。将未固化的以及在不同条件下固化的酚醛树脂,分别在相同条件下做 TG-DTG 实验,得到如图 1-27 所示的相应的三组 TG-DTG 曲线。由 TG 曲线的失重或 DTG 曲线的峰面积大小,可以直接计算出酚醛树脂固化的固化程度即固化度。图 1-28 是根据图 1-26 的失重量计算出不同温度下固化的固化程度,表明恒温 240℃ 固化程度最高。图 1-29 是聚酰胺酰亚胺树脂固化的 TG 曲线。

(八) 高分子材料热分解动力学研究

热重分析是测量物质受热失重过程的分析方法,这种失重过程一般呈现出下列特征:



这一过程的热失重速率 k 可用阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程来表示:

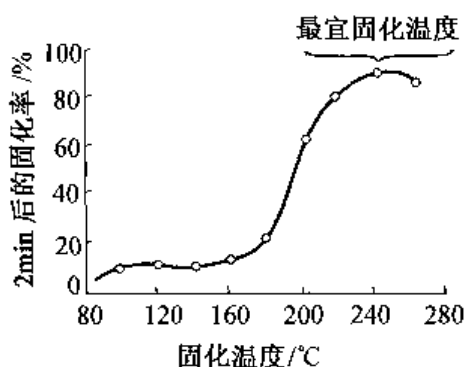


图 1-28 酚醛树脂 TG 等温固化的等时转化率与固化温度

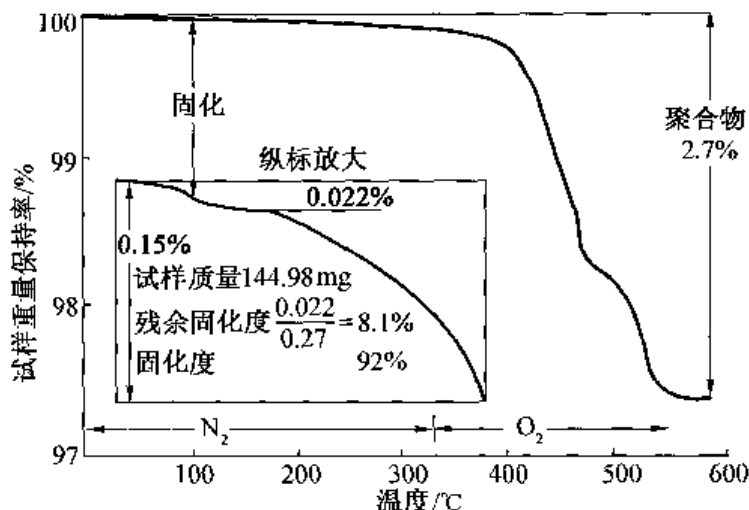


图 1-29 聚酰胺酰亚胺树脂残余固化的 TG 曲线

$$k = \frac{dW}{dt} = AW^n e^{-E/RT} \quad (1-4)$$

式中 A——指前因子；

W——剩余试样的重量；

n——反应级数；

dW/dt ——反应速率, mg/s 或 kg/s；

E——活化能；

R——普适气体常数；

T——绝对温度。

将方程(1-4)用对数形式表示：

$$\ln k = \ln \left(\frac{dW}{dt} \right) = \ln A + n \ln W - \frac{E}{RT} \quad (1-5)$$

根据这一方程,用不同的方法都可求出指前因子 A、反应级数 n 和活化能 E。其方法如下：

1. 差示法

将两个不同温度的实验值代入方程(1-5)中,然后把两式相减就得到差值形式表示的方程：

$$\Delta \ln \left(\frac{dW}{dt} \right) = n \Delta \ln W - \left(\frac{E}{R} \right) \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (1-6)$$

以 $\Delta \ln \left(\frac{dW}{dt} \right) / \Delta \left(\frac{1}{T} \right)$ 对 $\Delta \ln W / \Delta \left(\frac{1}{T} \right)$ 作图可得到一直线(如图 1-30 所示),直线的截距为 E/R ,斜率为 $\tan \alpha = n$,这样就可求出这一分解反应的活化能 E 和反应级数 n。当然,求出 E 和 n 之后就可以求出指前因子 A。

2. 多种加热速率法

在其他条件不变的情况下,用几个不同的等速升温速度做实验,就可得到如图 1-31 所示的一组 W 对温度 T 的热重曲线。以失重过程中某一相同重量试样的 $\ln(dW/dt)$ 对 $1/T$ 作图可得到一直线,不同重量的直线有相同的斜率但有不同的截距,如图 1-32 所示。对于

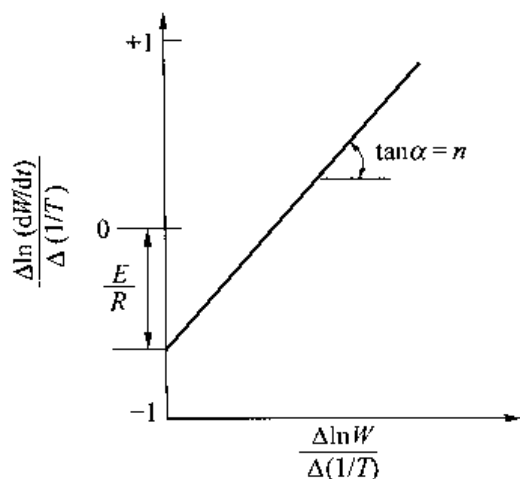


图 1-30 差示法求反应级数和活化能的图解法

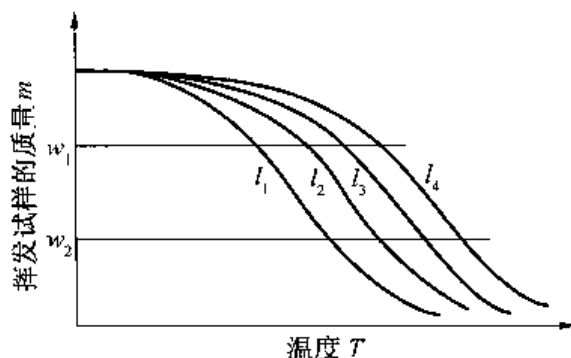


图 1-31 聚合物在不同升温速度下的热重示意图

方程(1-5)来说, $n \ln W$ 在图 1-32 中是一常数, 所以从图 1-32 中可求出斜率 $\tan \alpha$, 从而得到活化能 E 。纵坐标的截距可得到指前因子 A 。为了得到反应级数, 可设 $\ln k = 0$ 代入方程(1-5)中, 即得到:

$$\frac{E}{RT_0} = \ln A + n \ln W \quad (1-7)$$

这是一直线方程, 以 $\frac{E}{RT_0}$ 对 $\ln W$ 作图得到一直线如图 1-33 所示, 这一直线的斜率 $\tan \alpha = n$, 即得到了反应级数 n 。

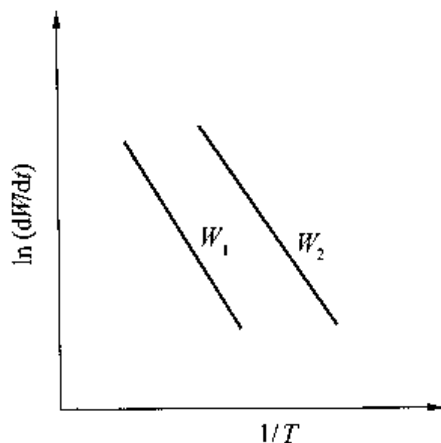


图 1-32 给定聚合物在从图 1-31 中得到的 W_1 , W_2 的 $\ln(dW/dt)$ 对 $1/T$ 的动力学图

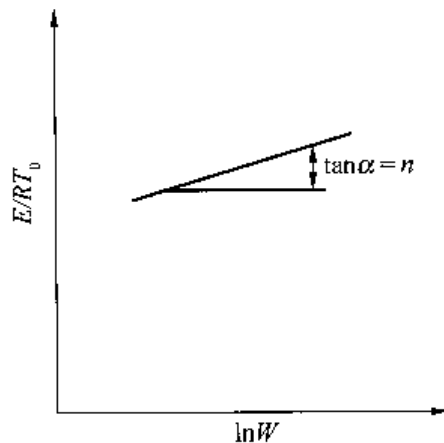


图 1-33 对给定聚合物测定反应级数 n

第三节 热差分析法及差示扫描量热法及其应用

一、热差分析法(DTA)

热差分析的原理如图 1-34 所示, 把试样和参考试样同置于相同的加热或冷却的条件下(同一金属块及同一热环境), 观察温度(或时间)的变化, 记录两者的温差, 所得到的温差与

温度(或时间)的关系曲线,就是 DTA 曲线(有的称为热谱观察图),曲线的纵坐标代表样品与参考试样的温差,横坐标代表温度(或时间)。

参考试样在整个加热(或冷却)过程中是不发生任何热效应的,一般用 Al_2O_3 作为参考试样。当加热时,由于试样和参考试样的加热条件完全相同,如果两者的热容及传热速度一样,那么在试样不发生热效应时两者之间的温差应是零。由于两者的热容多少总有一些差别,传热速度也有一定差异,所以在两者以同样加热条件下,到达试样和参考试样的热电偶的热量总有一点差别,这样就造成了两者间的一定温差,如图 1-35 所示的 $(\Delta T)_a$,如果样品不发生热效应,那么以同样的加热条件下,它们之间的温差永远保持这个 $(\Delta T)_a$,也就形成了试样与参考试样之间的基线,基线与温差等于 0 的线之间的温差保持 $(\Delta T)_a$ 的值。当试样发生吸热效应时,它与参考试样的温差大大增加,在热差曲线上就显示出一吸热峰(如图 1-35 所示), P_a 是吸热的开始点, P_b 是峰的顶点,到 P_c 时两者温差又保持原来的温差 $(\Delta T)_a$ 。必须注意的是,经过热效应以后的样品的比热容和传热速度如果与热效应前的样品一样,那么它与参考试样之间的温差仍是原来的 $(\Delta T)_a$,如果热效应后有变化,那么到 P_c 以后的基线就会发生变化,它们的基线与 0 温差线的温差就不是原来的 $(\Delta T)_a$,有可能比 $(\Delta T)_a$ 大,也有可能比 $(\Delta T)_a$ 小,它决定于样品热效应前后的热容等热物理性质的状况。

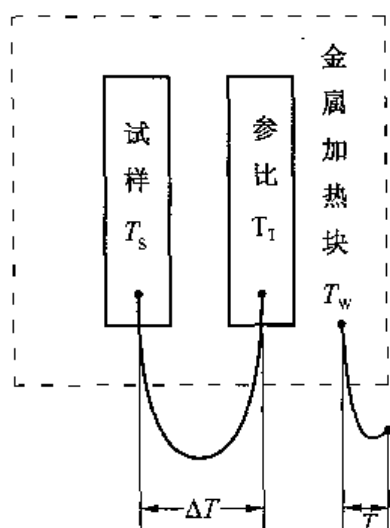


图 1-34 DTA 的原理

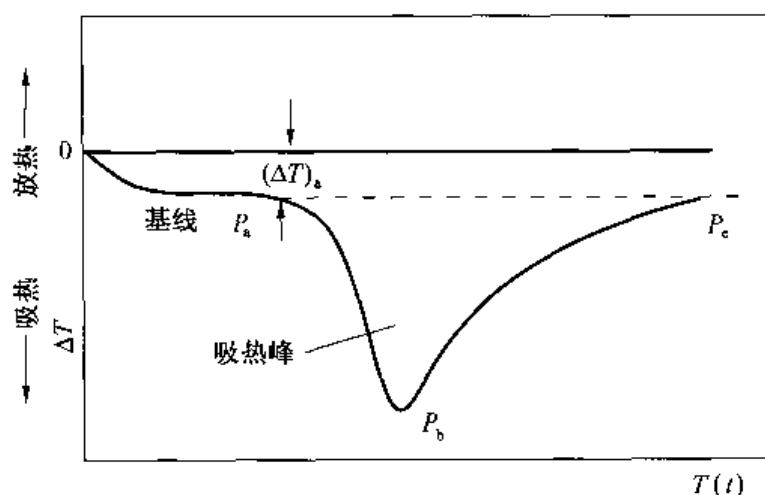


图 1-35 DTA 吸热转变曲线示意图

试样与参考试样之间的热容差所造成的它们的基线与仪器的零基线的温差太大是不好的。为了尽量消除这一温差,应尽量采用与试样热容相近的参考试样,有时还在试样中混入一些参考试样作为试样的稀释剂来减少两者的热容差别以便减少 $(\Delta T)_a$ 。

升温速度也是影响基线偏移仪器的零基线的重要因素,因为一般热分析是加热或冷却的动态过程,加热速度大则同时到达试样和参考试样的热电偶的热量就相差越大,那么基线的偏移就越大。所以一般不采用很大的加热速度,多数实验都在 $10 \sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$ 之间。升温速度不单影响基线的偏移,还影响吸热峰(或放热峰)的位置和大小等。对于作为对比性的热差分析,更要以同样的加热速度进行,不然将使对比分析无从进行,这要特别注意。按照规定,在热差分析的结果上要注明实验时所用的升温速度。

除了上述两个因素外,不同的仪器,由于它们的设计不一样、材料不一样,所以同一样品在不同的仪器上的实验结果也会有差别,因此在作对比实验时,应以同一仪器进行实验,不

然其结果也难以作精确的比较。

根据国际热分析协会(ICTA)标准委员会的推荐意见,DTA 的实验报告应记录以下事项:

(1)标明所有物质(试样、参考试样、稀释剂)的名称、实验式、组成。

(2)标出所有物质的来源、经历、纯度。

(3)记录平均温度变化速度。

(4)表示出气氛的压力、组成、纯度。注明是静止的,还是流动的,是否产生气体。当外接气时,要表示出其压力和湿度。当使用非常压气氛时,须记载压力的调节方法。

(5)示出试样容器的大小、形状、材料,叙述于容器中填装样品的方法。

(6)曲线的横坐标轴表示时间或特定位置的温度。时间或温度应从左向右表示逐渐增大。

(7)叙述鉴定中间体或最终产物的方法。

(8)如实再现全部原始记录。

(9)如有可能,指明各种热效应是怎样产生的,并叙述其根据。

(10)示出试样的重量和稀释方法。

(11)记录装置的说明、温差电偶的形状和材料,测定 ΔT 和 T 的温差电偶的位置。

(12)纵轴以各自的温度偏离来表示。对于参考试样的正温差($\Delta T > 0$)向上,负温差($\Delta T < 0$)向下。与此不同的记录法应注明。

从上述原理的叙述可知,DTA 在分析物质时所得到的信息总结起来只有两点:①物质的一些热物理量的变化(例如热容的变化、热传导率的变化等),这一变化使参考试样和试样之间产生一定的温差,形成了测试时的基线。②物质发生的热效应(吸热或放热效应),这一过程使热差曲线离开基线,形成了吸热峰或放热峰。从第一点信息我们可进行聚合物玻璃化转变温度的测定,因为聚合物在玻璃化转变时它的热容发生突变,使基线发生拐弯的变化,也可进行聚合物热传导率和热容等热物理量的测定。从第二点信息我们可进行聚合物的聚合反应、固化、硫化、氧化、挥发、裂解、结晶和结晶熔解、聚合物材料配合剂的挥发、分解等分析,因为这些反应都伴随着热量的吸收或释放。图 1-36 是一聚合物 DTA 分析所得到的 DTA 曲线的示意图。

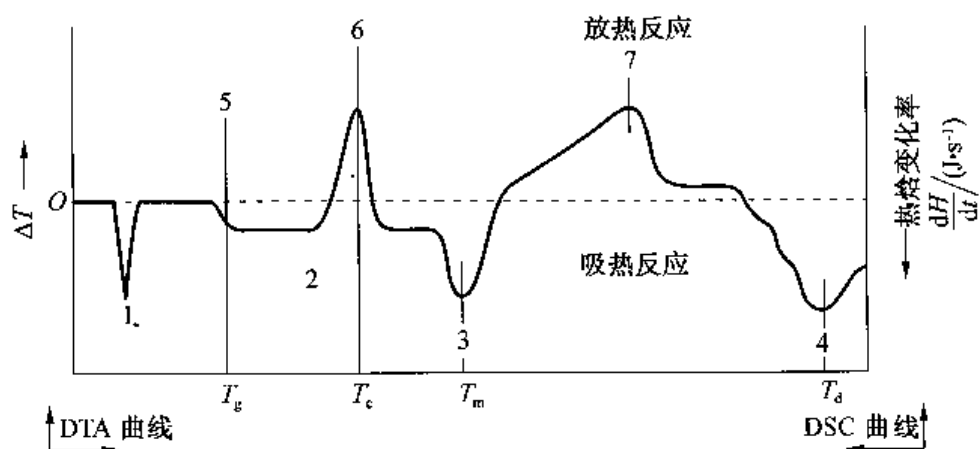


图 1-36 DTA 或 DSC 曲线作图

1—固-固一级转变;2—偏移的基线;3—熔融转变;4—降解或气化
5—二级或玻璃化转变;6—结晶;7—固化、氧化、化学反应或交联

二、差示扫描量热法(DSC)

DTA 分析中由于热效应的热量测定与试样的热传导有关,所以较难进行热量的定量测定。后来发展了另一种方法,这种方法使试样与参考试样绝热分离开,分别输入能量,测量使两者的温差等于零时所需的能量差 ΔE 。美国 PE 公司(Perkin-Elmer)于 1963 年第一个出售这种仪器,叫做差示扫描量热计(DSC)。它的原理如图 1-37 所示,当热效应发生时(如吸热效应),试样的温度低了,则输一定能量给试样使它与参考试样的温差保持为零($\Delta T=0$),这时试样吸收的能量 E_s 比参考试样的能量 E_r 要大,从而在 DSC 曲线上显示出一个吸热峰。

DSC 分析结果曲线图与 DTA 形状是一样的,不同的是纵坐标所代表的是能量差 ΔW 或功率变化率 $\frac{dW}{dt}$ 、热焓变化率 $\frac{dH}{dt}$ 等,而 DTA 的纵坐标所代表的是温差 ΔT 。DSC 所能进行分析的温度可达 750°C 左右,而 DTA 的温度范围更高些,可达到 1000°C 以上。

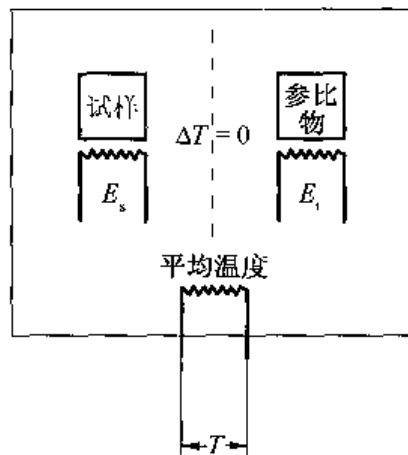


图 1-37 DSC 原理示意图

三、DTA, DSC 在高分子材料分析中的应用

高分子材料的许多物理和化学变化都伴随着热效应或热物理量(如热容、导热率等)的变化,聚合物的这些变化往往与它的化学结构、聚集态结构有关,所以 DTA 和 DSC 可用来分析聚合物的微观结构及其变化。有关聚合物的 DTA 和 DSC 分析的文章及资料已有很多,下面举例做一些概述。

1. 聚合物玻璃化温度 T_g 的测定

玻璃化转变温度是聚合物重要的物理性质,一般认为聚合物链段在 T_g 转变之前是被冻结的, T_g 以上链段才开始运动,所以在 T_g 温度之上,聚合物才表现出柔软、韧性,相反在 T_g 之下,聚合物表现出脆性、坚硬。 T_g 是聚合物制品使用的重要温度界限。

聚合物 T_g 的测定有多种方法,如膨胀法、动态模量法、红外光谱法、核磁共振法以及正电子湮没方法等等,但是用 DTA 和 DSC 方法是目前应用最普遍、最方便的方法之一。

如前面所叙述, T_g 转变在 DTA 或 DSC 曲线上显示出拐弯的变化,它不像吸热或放热反应那样有明显的吸热峰或放热峰。在测定 T_g 时由于开始温度很难准确地确定,一般要以拐弯处的外延线与基线交点作为 T_g 的值(如图 1-38 所示),这一交点的温度

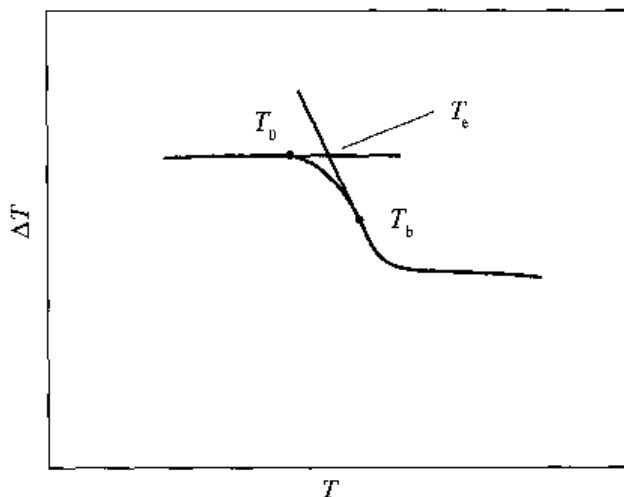


图 1-38 聚合物 T_g 的 DTA 测定示意及 T_g 的确定

才能比较准确地代表聚合物的玻璃化温度。

聚合物的玻璃化转变是一个松弛过程,所以受到很多因素的影响,这些因素有:①不同的测量方法可得到不同的 T_g 温度,例如用正电子湮没技术测得的 T_g 就要比通常测量的 T_g 低 10°C 左右,其他的测定方法彼此之间也有一定的差别。②聚合物的热历史的影响。由于聚合物的分子质量大、粘度大,所以在玻璃化转变过程中,其系统一般处于热力学非平衡状态,随着聚合物系统从熔融状态冷却到玻璃态的冷却速度不一样,系统的热力学平衡状态不一样,也就是它的热焓不一样、热容不一样,所以在用 DTA 和 DSC 测定 T_g 时, T_g 会有变化,而且在玻璃化温度转变处还会出现程度不一的小吸热峰。这一吸热峰的大小随系统的热力学平衡状态而变。例如图 1-39 所示,不同冷却速度得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯样品的 T_g 的 DSC 测定的吸热峰大小和位置都不同。冷却速度越慢的,它的吸热峰越大,峰的位置越往高温移动。图 1-40 是乙烯丙烯共聚物 T_g 的 DTA 测定,也同样反映了这一问题,同一样品用同样的升温速度 ($20^\circ\text{C}/\text{min}$),由于不同的热历史,所以它们有不同位置和大小吸热峰,曲线 a 是以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度冷却的样品,样品没有退火处理,曲线 b 是以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速度冷却的样品,并且在 -48°C 下进行 20min 的退火处理。从图中看出, b 曲线有明显的吸收峰。由于聚合物系统的这种热力学非平衡状态存在,所以样品用不同的等压处理也会影响 DTA 或 DSC 的 T_g 测定结果。③DTA 和 DSC 的不同测试条件,特别是升温速度的不同也会使测出的 T_g 有变化,特别是开始点 T_0 (图 1-38)。表 1-5 列出了几种橡胶在不同升温速度下用 DTA 测定的玻璃化温度, T_0 是玻璃化转变的开始点, T_c 是图 1-38 中所示的 T_g 转变曲线外延线与基线的交点温度。可看出 T_c 是符合文献的测定结果的,而用较快的加热速度 ($20^\circ\text{C}/\text{min}$),它的 T_0 都比 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度大。

表 1-5 一些橡胶的玻璃化温度的 DTA 测定结果

聚合物	文献值 ($T_g/^\circ\text{C}$)	加热速度 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$
丁基胶	$-67 \sim -75$	5	$-73, -84, -78$	$-66, -66, -66$
		20	$-96, -83, -80$	$-65, -64, -64$
		5	$-68, -73, -71$	$-59, -57, -56$
乙丙胶	$-55 \sim -60$	20	$-88, -80, -98$	$-56, -56, -56$
氯丁胶	$-43 \sim -45$	5	$-47, -46, -45$	$-38, -38, -38$
		20	$-52, -52, -51$	$-38, -37, -37$
天然胶(烟片)	$-69 \sim -74$	5	$-69, -68, -72$	$-64, -64, -64$
		20	$-73, -83, -83$	$-61, -62, -64$
丁苯胶(1500)	$-59 \sim -64$	5	$-59, -56, -61$	$-52, -52, -54$
		20	$-62, -65, -81$	$-50, -50, -51$

注: T_0 和 T_c 的三个数值代表三次测定结果。

聚合物的 T_g 的测定可用来研究聚合物的增塑效应、补强效应、共聚物的链段结构、聚合物共混、橡胶的共硫化作用,以及一些与高分子链段运动有关的特性等。下面举例说明 T_g 的 DTA 和 DSC 测定在聚合物科研中的应用。

在塑料聚合物中往往加入一些增塑剂,使塑料在室温下变成柔软的材料,如聚氯乙烯(PVC)就是这样,为了提高橡胶制品的耐寒性,也往往要加入一些增塑剂使它的脆性温度降

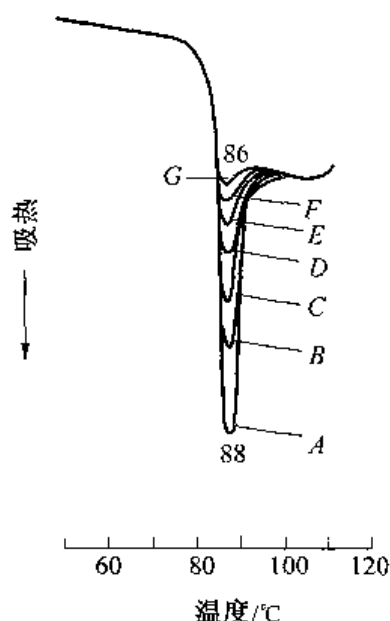


图1-39 不同冷却速度得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯在一定升温速度下测定的 DSC 曲线

A— $-0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; B— $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$; C— $-2^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
D— $-4^{\circ}\text{C}/\text{min}$; E— $-8^{\circ}\text{C}/\text{min}$; F— $-16^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
G—骤冷

低,以增加它的耐寒性以及提高其使用温度的范围,如丁腈胶加入邻苯二甲酸二丁酯等。图 1-41 就是 PVC 加入和不加入增塑剂 DOP 的 DSC 分析曲线,从图可以看出加入 20% 的 DOP 使 PVC 的 T_g 从 85°C 降到 30°C , 按此 T_g 降低情况计算,每加 1% DOP 可使 T_g 降低 2.75°C 。

聚合物共混的相容性往往用 T_g 的测定来研究,相容性好的两聚合物的 T_g 在共混物中表现出相互靠近或成一个统一的 T_g 。相反,不相容的两

聚合物的 T_g 在共混后仍表现出原来的 T_g 。这跟共聚物有相似之处,对于 ABABAB……型的交替共聚物,它相当于 A 单体聚合物和 B 单体聚合物的完全相容,所以表现出一个 T_g ; 如果是 AAAAA……BBBBB……这样的嵌段共聚物,只要两者都有一定含量和一定的链段长度,它就会表现出两个 T_g , 其中一个 T_g 相当于 A 单体的均聚物,另一个相当于 B 单体的均聚物。表 1-6 是不同牌号不同丙烯腈含量的丁腈胶的 T_g (用 DTA 测定)。从表中看出,随着丙烯腈含量减少,到 34.2% (质量分数,下同),丁腈胶的 T_g 才有两个,分别代表丁二烯链段和丙烯腈链段的 T_g 。有趣的是,当本来有两个 T_g 的两种丁腈胶 (丙烯腈含量为 33.7% 和 31.2%) 交联后,它们的 T_g 都变成一个,这表明交联后,丁腈胶的两种链段已构成

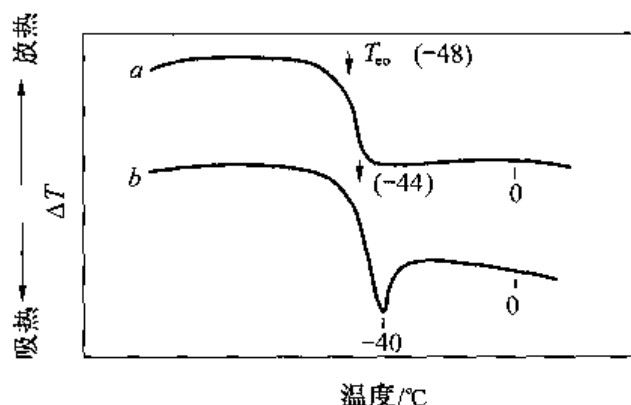


图 1-40 低温退火对乙丙共聚物玻璃化温度的影响

a—冷却速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 无退火,
加热速度: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
b—冷却速度: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, -48°C 退火 20min,
加热速度: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

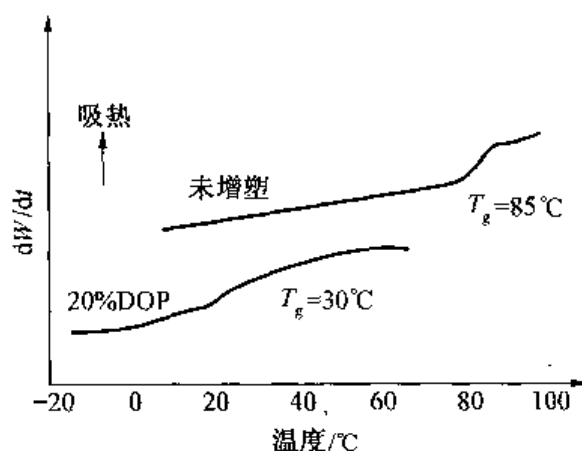


图 1-41 PVC 加入与不加增塑剂的 T_g 变化

一个整体,所以显示出单一的 T_g 。对于其他聚合物,特别是嵌段共聚物(例如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、乙烯-丙烯共聚物等)在一定范围的单体比例下,聚合物显示出两个 T_g ,可以设想应用 DTA 和 DSC 的 T_g 测定,在一定程度上研究高分子链的结构及其序列状况。

表 1-6 不同丙烯腈含量的丁腈胶的 T_g

牌 号	丙烯腈含量/%	最低 $T_g/^\circ\text{C}$	最高 $T_g/^\circ\text{C}$
Hycar 1000×132	51.0	—	-12
BD/VCN(交替聚合物)	47.9	—	-14
Chemigum N206	47.5	—	-9
Hycar 1041	41.6	—	-20
Chemigum N325	41.4	—	-21
Nysyn 40-5	39.5	—	-22
Krynac 805	39.3	—	-21
Tylac 111 LAV	36.4	—	-24
Nysyn 35-S	36.4	—	-27
Perbunan 3307NS	36.0	—	-26
Paracril J1040	35.1	—	-26
Chemigum N612A	34.2	-33	-25
Chemigum N612B	34.0	-31.5	-26
Hycar 1042	34.0	-38	-24
Paracril 2806	33.7	—	-26.5(交联)
Paracril BLT	33.5	-32.5	-23
Tylac 121A	33.2	-32	-24
FR-N 007	31.8	-33	-25.5
Krynac MR-347	31.6	-30	-25
Paracil BJLT-HX	31.3	-34	-23.5
Chemigum N8	31.2	—	-31.5(交联)
Hycar 1043	29.6	-53	-27
Nysyn 25-S	27.5	-50	-27
TyTerm 510	26.8	-54	-31
Hycar 1024	21.7	-64	-40

并用胶的共硫化是一个重要问题,不共硫化的并用胶性能差,影响实际使用。 T_g 的测定可提供关于并用胶的共硫化信息,例如图 1-42 是顺丁胶和丁苯胶并用胶硫化前后的 T_g 测定。可以看到,未硫化的共混胶表现出两个 T_g ,其中不加炭黑胶料的 $T_g-99^\circ\text{C}$ 和加 ISAF 炭黑的共混胶料的 $T_g-99^\circ\text{C}$ 是顺丁胶 BR 的 T_g ,而 -52°C 和 -57°C 是丁苯胶 SBR 的 T_g 。硫化后,无炭黑的并用胶只有一个 -104°C 的 T_g ,有炭黑的只有一个 -94°C 的 T_g 。可见这两种胶的共硫化是好的,它以一个整体显示出单一的 T_g 。

炭黑对橡胶的补强作用是众所周知的,但是它对橡胶玻璃化转变的影响,也就是炭黑对

橡胶分子链运动的影响怎么样？这也可以从 T_g 的测定进行研究。根据研究，高耐磨炭黑 HAF 对橡胶的 T_g 有影响，大约是每 10 份高耐磨炭黑使橡胶的 T_g 升高 0.5°C ，证明这种炭黑对橡胶链段运动有一定的束缚作用。而补强性差的 MT 炭黑则不会使橡胶的 T_g 发生变化。所以用 DTA 或 DSC 对橡胶的 T_g 测定可提供关于补强作用的信息。

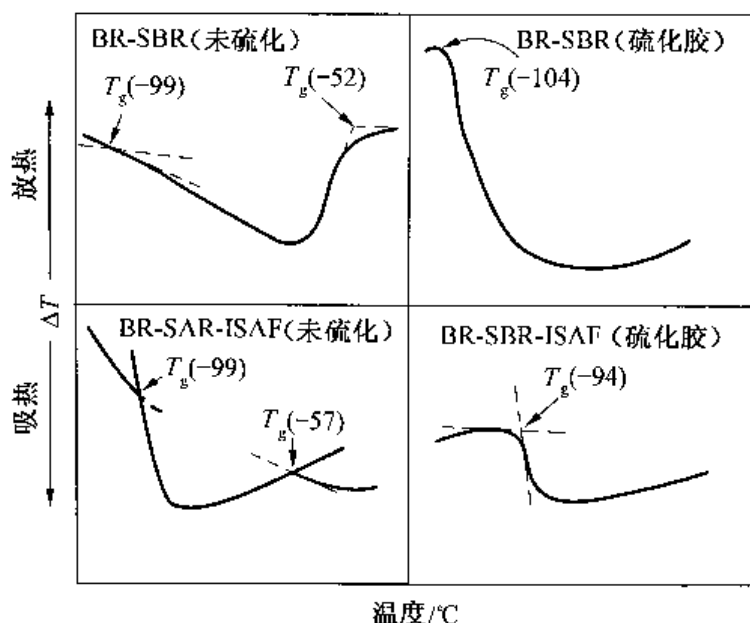


图 1-42 加与不加炭黑 (ISAF) 及硫化与未硫化的 BR/SBR 并用胶的 DTA 曲线
(测试时样品先冷却到 -150°C 之后以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度进行测试)

2. 聚合物结晶熔点 T_m 及结晶度的测定

许多聚合物都有结晶，聚合物的结晶是聚合物聚集态结构的重要部分。研究它对聚合物材料的物理性能、制品的使用性能等的作用都是很有意义的。聚合物结晶度的测定有多种方法，而用 DTA 和 DSC 测定结晶度以及研究结晶的性质是很方便和省时的。

结晶的熔解要吸热，形成结晶的过程要放热，这些过程恰好用 DTA 和 DSC 可很方便地进行测定，因为 DTA 和 DSC 的最大特点就是能测定一切有热效应的过程。

聚合物结晶的熔解温度很容易从 DTA 和 DSC 曲线的熔融吸热峰位置得到。结晶度的测定要从结晶熔融热来计算得出。一般认为，聚合物的结晶度大小正比于结晶熔解时的熔融热 ΔH ，而熔融热 ΔH 在 DTA 和 DSC 曲线上又与吸热峰面积 A 成比例关系，即：

$$\Delta H_m = KA$$

式中： m 为试样的质量； ΔH 是反应热（熔融热）； A 是吸热峰的面积； K 是校正系数， K 与样品池的几何尺寸及热导率等有关，可通过测定该系统的已知反应热物质来确定。

从吸热峰面积计算出熔融热之后，与已知的 100% 结晶的该试样的熔融热比较就可得到聚合物试样的结晶度。例如，从一聚乙烯 (PE) 试样测到其结晶熔融热 $\Delta H = 228.1 \text{ J/g}$ ，而己知 100% 结晶的 PE 的熔融热 $\Delta H_c = 273.0 \text{ J/g}$ ，所以试样的结晶度为： $x\% = \Delta H / \Delta H_c \times 100\% = 228.1 / 273.0 \times 100\% = 83.5\%$ 。

结晶熔点在常温以上的结晶聚合物特别是高结晶度的 PE 等已有许多研究并积累了很多资料，而且把结晶与实用性质联系起来。橡胶虽然也有许多是有结晶结构的，但是它的结晶温度低，又受高度拉伸条件的限制，因此用 DTA 等进行研究相对于塑料聚合物来说就较

少。但随着 DTA 和 DSC 技术的发展,近十多年来已有很多应用 DTA、DSC 方法来研究弹性体结晶的资料发表。

天然胶在低温下有结晶的形成,在无外应力下结晶时,它的最大结晶速度在 -25°C 处。图 1-43 是纯的天然胶在 -25°C 经 6h 的结晶,然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速度测得的天然胶结晶熔融曲线。从图上可看出,它有两个结晶熔融峰,即有两种结晶结构,称为 α 和 β 结晶。计算得到 α 结晶的熔融热 $\Delta H_{\alpha} = 4.9\text{J/g}$, β 结晶的熔融热 $\Delta H_{\beta} = 14.7\text{J/g}$ 。根据进一步的研究表明, α 型和 β 型结晶的比例决定于结晶过程的温度和时间,在 -26°C 下结晶,对于天然胶(NR)和合成聚异戊二烯胶(IR)来说,这两种形式的结晶的生成速度是结晶时间的函数,IR 胶的 α 型结晶的百分比比 NR 的高。在 -26°C 下经 144h 的结晶, β 型的结晶熔融热焓与 α 型的比例对 NR 为 2.05,而对 IR 为 1.51。NR 硫化时,随着交联密度的增加,它的结晶速度也大大降低,研究结果认为,这是由于交联点的引入使具有长折叠周期的片晶的生长受到限制从而使尺寸大的结晶的生长受到限制的结果。NR 的这种多种形式的结晶在其他高分子物质中也是存在的。这种与低分子化合物不同的结晶情况显然是由于高分子化合物的高分子量和不均匀性造成的。

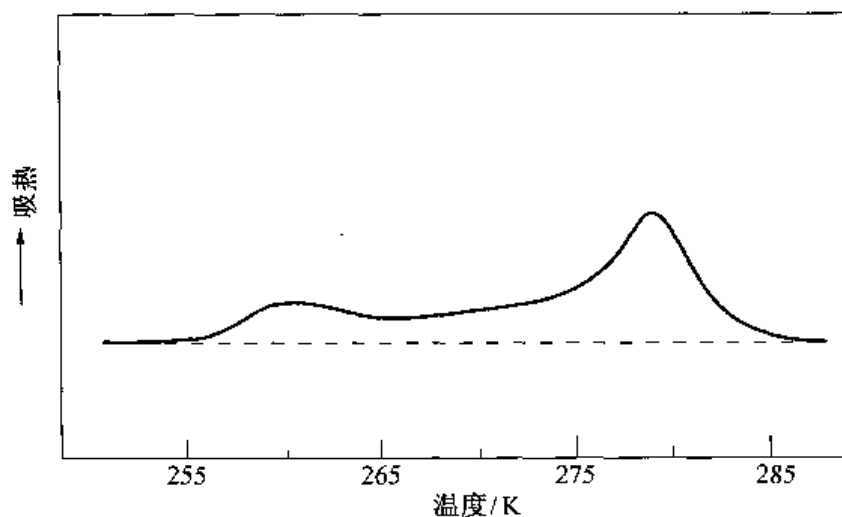


图 1-43 纯天然胶结晶熔融的 DSC 曲线
(样品在 -25°C 下经 6h 结晶,加热速度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

聚合物的结晶结构和结晶度大小往往与它们的热历史有很大关系,如图 1-44 是反式聚异戊二烯(PIP)不同温度下结晶的 DTA 曲线,在快速冷却情况下容易得到 β 型结晶(如曲线 A 和 B),而 α 型结晶则要在 50°C 以上长时间热处理才能生成,如果是缓慢冷却则得到 α 和 β 的混合结晶,如图中曲线 C。同一种聚合物样品,把它用骤冷的办法(淬火)处理得到结晶度比用缓慢冷却结晶的结晶度要少,而且把经过淬火处理的样品在一定温度下进行长时间热处理(退火)也会提高结晶度。这种由于聚合物热历史的不同而影响结晶度的特性已进行了很多研究,特别是在塑料聚合物的研究中,从这些研究中已得到了很多有价值的结果,它们对于研究聚合物的链结构和聚集态结构以及聚合物材料的物理机械性能和工艺性能及使用性能都是很有意义的。

聚合物结晶度的 DTA 和 DSC 测定可用来研究聚合物并用的相容性以及炭黑等配合剂在并用胶中的分布状况。研究的结果一般认为,两聚合物相容性好的,混炼均匀,分散性好,

结晶度降低较大;相反,不相容的聚合物或混炼不均匀而造成互相分散差的对结晶度影响较小。这从一般道理上都易理解,因为在一个结晶聚合物中均匀地混上另一种聚合物一定会影响它的结晶速度和结晶能力。这一原理也应用于炭黑在并用胶中两相分布状况的研究中,可以想象到,炭黑在并用胶中分布得多又分散得好的一相,对其结晶度影响大,如果炭黑只集中于一相聚合物中,那么对另一相没有或少有炭黑的聚合物的结晶度就影响很小。表 1-7 是炭黑的加入方法对顺丁胶结晶度的影响。从表中可看出,炭黑在 SBR/BR 并用胶中没有发生两胶之间的转移。因为当炭黑全部加在 BR 中 (No.1) 对 BR 结晶的损失最大,这一损失包括了 SBR 和炭黑(CB)的影响,当 CB 全部加在 SBR 时,CB 没有转移到 BR 中,而且 CB 使 SBR 粘度大大增高以致不会从微观上影响 BR 的结晶,所以 BR 的结晶损失很少。在 NR/BR 并用胶中也有相似的情况。这些说明炭黑在上述两种并用胶中没有(或很少)相互转移。但是在氯化丁基胶和顺丁并用胶中 (No.9~No.12) 情况就不同,各种不同的炭黑加入方法,BR 的结晶损失大致一样,说明炭黑在这并用胶中发生两胶相之间的转移。根据研究认为,炭黑一般会从饱和聚合物(如表中 CIIR)向高不饱和聚合物(如 BR)转移。另从关于氯丁胶和天然胶并用胶的炭黑转移的电镜研究中也发现炭黑趋向于从氯丁胶向两相界面转移,这与上述 BR/CIIR 并用胶的炭黑转移结果是一致的。这一研究工作虽不能定量地说明炭黑转移和分布状况,但它提供了关于炭黑在两胶相中转移的研究方法,通过它可以进一步研究并用胶的工艺性能和物理机械性能,是一种简便和实用的研究方法。

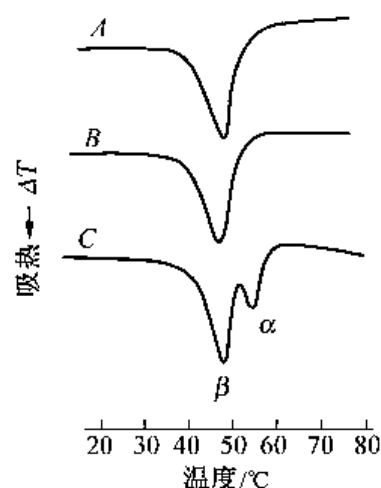


图 1-44 在不同温度结晶的反式-聚异戊二烯的 DTA 曲线

A—0℃; B—50℃;
C—从 100℃ 缓慢冷却

表 1-7 炭黑加入方法对 BR 并用胶中 BR 结晶度的影响

编号	并用胶	炭黑加入方法	并用胶中 BR 的结晶度损失 (%)
1	SBR/BR	在 BR 中	60.7
2	SBR/BR	在 SBR 中	3.8
3	SBR/BR	橡胶先混后加炭黑	45.5
4	SBR/BR	各加炭黑后混合	28.7
5	NR/BR	在 BR 中	33.7
6	NR/BR	在 NR 中	14.6
7	NR/BR	橡胶先混后加炭黑	25.5
8	NR/BR	各加炭黑后混合	22.6
9	BR/CIIR	在 BR 中	14.6
10	BR/CIIR	在 CIIR 中	12.6
11	BR/CIIR	橡胶先混后加炭黑	8.8
12	BR/CIIR	各加炭黑后混合	13.0

注:并用胶比 50/50,炭黑用量 50 份。

聚合物结晶熔点的测定可以用来鉴定聚合物的种类,因为不同的结晶聚合物的结晶熔点 T_m 是不一样的,例如图 1-45 是尼龙-66 和尼龙-610 共混物的 DTA 曲线,曲线的两个结晶熔化吸热峰分别代表这两种尼龙的结晶熔解,据此可把两种尼龙区分开来。乙烯和丙烯的嵌段聚合物也可用同样方法加以区别,因为聚乙烯链段和聚丙烯链段的结晶熔点不一样,可通过测其结晶熔化的温度把两者辨认出来,如图 1-46 是这种嵌段共聚物的 DTA 分析曲线,图 1-46a 代表丙烯含量为 49% 的嵌段共聚物的 DTA 曲线, A 峰为聚乙烯链段, B 为聚丙烯链段。如果此共聚物是无规共聚物,则如图 1-46b 所示,可看出 A 峰和 B 峰相互靠近,几乎成一单峰。从这里可以想象,如果这种共聚物成为有规交替共聚物,它又是结晶的,那么其 DTA 曲线应该是一个单一的结晶熔融峰。如果从这些实验结果再进一步研究,应该可以对共聚物的单体组成、相对含量以及链的序列结构进行更深入的探讨,从而获得更多更有意义的信息。

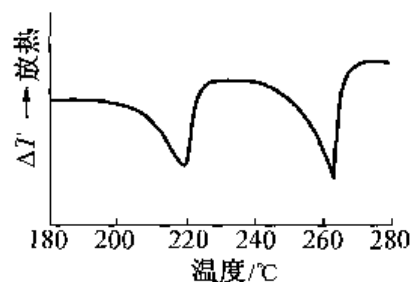


图 1-45 尼龙-66 和尼龙-610 共混物的 DTA 曲线

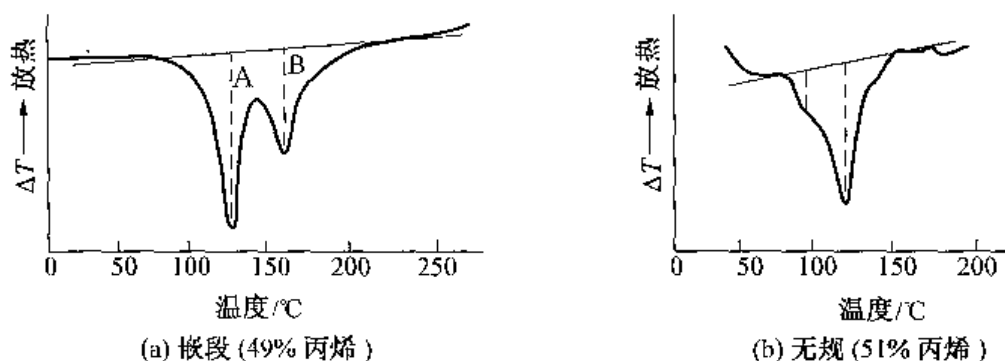


图 1-46 乙烯-丙烯共聚物的 DTA 曲线
A—乙烯; B—丙烯

两种成分更接近的聚合物也可从结晶熔融吸热峰的不同位置区分开来,例如图 1-47 是支化聚乙烯和直链聚乙烯共混物的一系列 DTA 分析结果,图 1-47a 是 25% 直链聚乙烯未经处理的 DTA 曲线,图 1-47b 是在 120°C 下退火 30min 后的 DTA 曲线。可看出图 1-47a 中肩部部分(即支化聚乙烯)经过退火后显示出两个吸热峰,分别为 115°C 和 124°C,它们代表了两种结晶结构的熔点。用同样退火处理,把不同含量的直链聚乙烯的共混物进行 DTA 分析,结果如图 1-47c~h 所示。随着直链聚乙烯含量的增加,134°C 的吸热峰在不断增大,到 100% 的直链聚乙烯时变成了单一的吸热峰。

3. 聚合物氧化和热裂解的研究

聚合物的氧化一般是放热反应,在 DTA 或 DSC 曲线上表现出放热峰,氧化发生的温度一般在 180~200°C 之间。聚合物的热裂解主要是主链的断裂、分解,有些是放热效应,有些是吸热效应,裂解温度一般在 350~500°C 的范围。这两种反应过程发生的温度及反应过程的特征视不同的聚合物而异,反应过程也是很复杂的。所以,可利用它们进行聚合物的定性分析、稳定性的研究以及其他结构和结构变化等微观结构的研究。图 1-48 是尼龙 66 和氯丁胶 W 的氧化和裂解过程的 DTA 曲线。尼龙 66 的 DTA 曲线中 100°C 的弱吸热峰是吸附水的失去引起的。在 185°C 开始有放热峰一直到 250°C 左右的最高峰是由于氧化作用引起

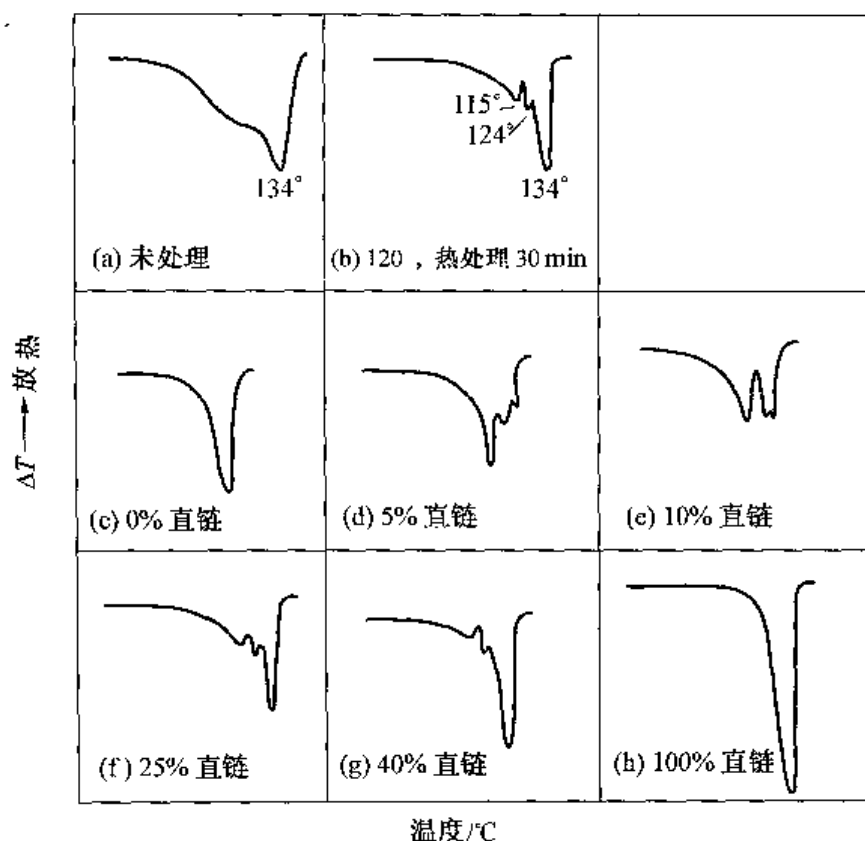


图 1-47 支化聚乙烯与直链聚乙烯共混物的 DTA 曲线

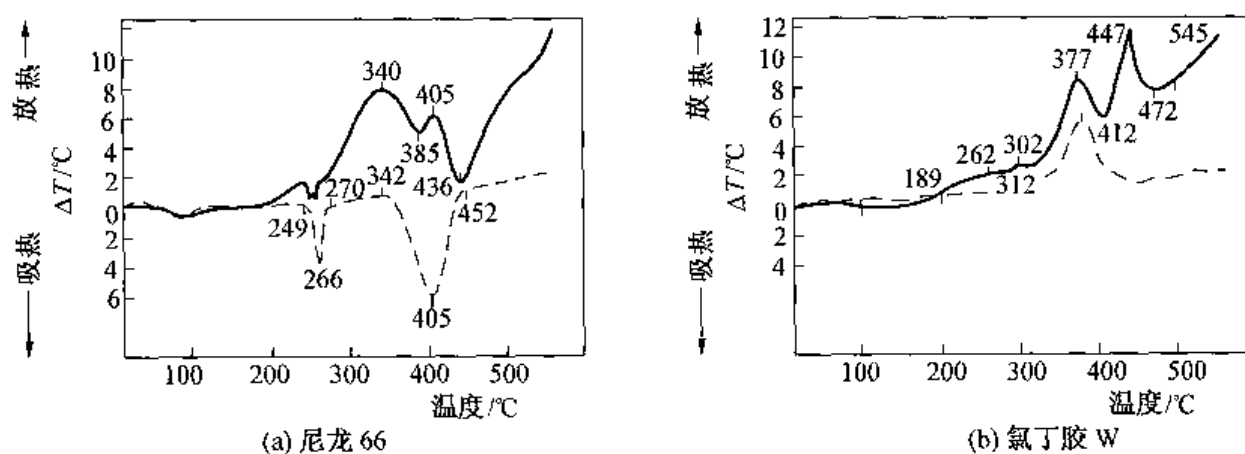


图 1-48 聚合物材料的 DTA 曲线

——在空气中；----在 N_2 气中

的,这可从氮气中 DTA 曲线没有出现这一峰得到证明。在氧气中的 255°C 峰以及相应地在氮气中的 266°C 峰是尼龙 66 熔融吸热峰。在氧气中出现的 340°C 和 405°C 放热峰以及在氮气中的 405°C 吸热峰显然是裂解反应产生的,可以看出,由于裂解过程有氧气的存在而使它更加复杂。氯丁胶 W 在氧气和氮气中的 DTA 曲线也是不同的,在氧气中从 189°C 开始有一系列的放热峰出现,一直到 377°C 进而到 447°C 等,在氮气中放热峰较少,主要是与氧气中对应的 377°C 放热峰,这也说明氯丁胶在氧气中的氧化、裂解反应比在氮气中的裂解反

应更加复杂。在两种气氛中的 377℃ 的放热峰,根据研究认为是由于 HCl 的脱出及其脱 HCl 后的产物的交联反应引起的。

橡胶的氧化一般也在 180~200℃ 之间发生,在氮气中由于没有氧的存在,所以氧化反应不出现,图 1-49 是 BR 在空气中和在氮气中的 DSC 曲线,可以看出在空气中有两个放热峰出现而在氮气中只有裂解反应的放热峰。在空气中的氧化作用使橡胶产生了老化作用,老化使橡胶制品的使用寿命受到很大的影响,所以在橡胶配方中通常要加入防老剂(抗氧剂)以减慢橡胶制品在加工过程和贮藏及使用过程中的老化作用。这一防老化作用也可应用 DTA 和 DSC 方法进行研究。表 1-8 列出了几种防老剂应用 DSC 分析的结果,表中峰温度是指氧化作用的温度, ΔH_1 是从 DSC 曲线的 180~200℃ 的氧化峰(如图 1-49 所示)计算出的热焓, ΔH_2 是裂解峰(350~400℃)计算出的热焓。从表中可得出如下结果:①对于每种防老剂来说,随其用量的增加使氧化峰的温度向高温移动;② ΔH_1 随防老剂用量增加而减少;③ ΔH_2 随防老剂增加而增大,这可说明防老剂在高温裂解过程是不起作用的。当然这三点结论并不能说明防老剂用得越多越好,它的用量有一定范围,用量过多反而促进老化,图 1-50 就说明这一结果,从图中看出防老剂用量太多时,它的反应的 ΔH 反而呈上升的趋势。

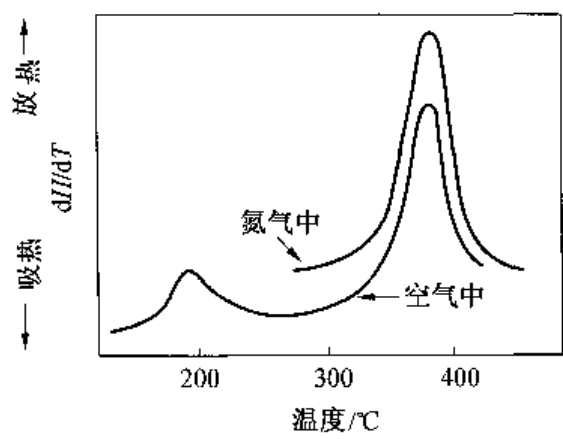


图 1-49 顺丁胶在氮气和空气中热降解的 DSC 曲线

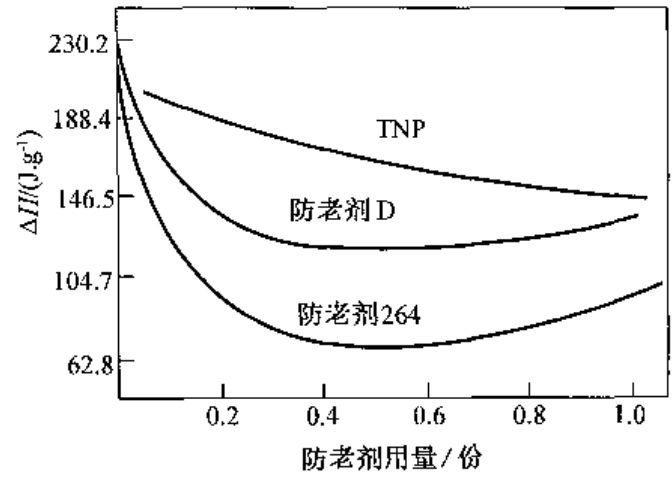


图 1-50 聚丁二烯的氧化放热峰的 ΔH 与防老剂用量的关系

表 1-8 顺丁胶在空气中的 DSC 分析

试样	防老剂用量/份	峰温度/℃	焓 $\Delta H_1/(J \cdot g^{-1})$	焓 $\Delta H_2/(J \cdot g^{-1})$
A	0.00	192	130.2	453.4
防老剂 264				
B	0.50	192	121.4	444.2
C	1.00	198	134.8	439.6
D	3.00	195	114.7	436.3
E	5.00	198	122.3	506.6
F	10.00	199	110.5	506.6

续表 1-8

试样	防老剂用量/份	峰温度/℃	焓 $\Delta H_1 / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	焓 $\Delta H_2 / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
防老剂 D				
G	0.50	195	113.0	482.3
H	1.00	195	112.3	450.1
I	3.00	200	133.1	506.6
J	5.00	200	143.6	577.8
K	10.00	208	67.0	
防老剂 TNP				
L	0.50	192	104.7	401.9
M	1.00	194	95.0	434.5
N	3.00	202	96.7	443.8
O	5.00	208	74.5	472.3
P	10.00	233	30.8	520.0

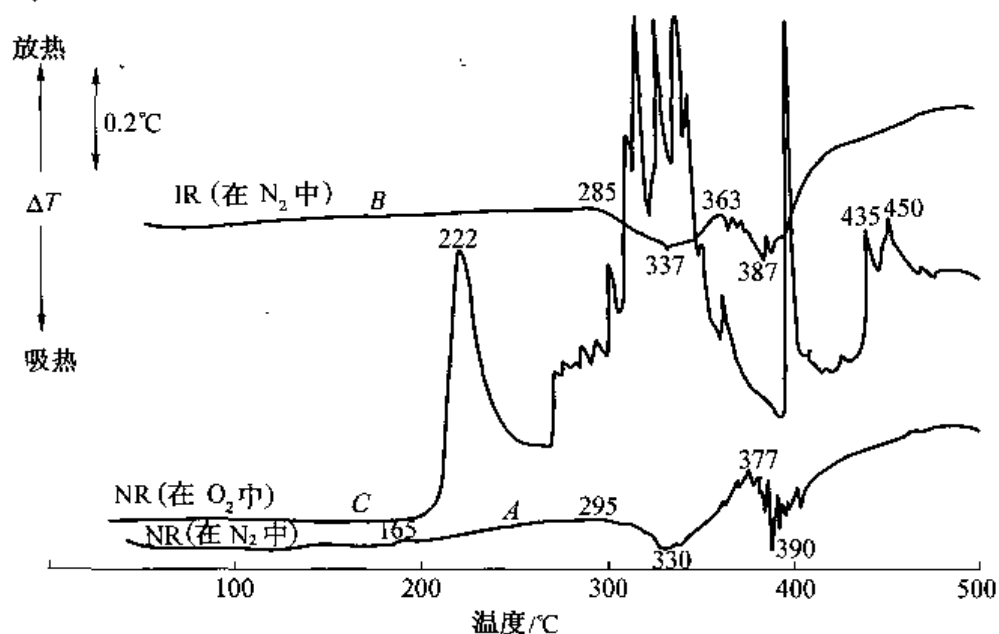
橡胶的高温热裂解过程是一个很复杂的过程,有各种各样可能的反应发生,在 DTA 和 DSC 曲线上有多重峰显示出来,这些峰有吸热的也有放热的。图 1-51 是合成聚异戊二烯橡胶(IR)和天然胶的生胶(上图)及含炭黑的二者硫化胶(下图)的 DTA 分析曲线。可以看出,同一种橡胶在氮气中和在氧气中有不一样的分解过程,加入炭黑和不加入炭黑也有一定差别,加入炭黑后热效应的峰简单了,据认为可能是由于炭黑的吸热使一些峰被掩盖了,所以简化了。虽然裂解过程很复杂,它随着配方中加入的配合剂的不同而变化,但是对于每一种橡胶来说,它的裂解峰的温度大致变化不大,还是较特征的。这给胶种的定性分析带来了可能性。特别是生胶和硫化胶的热裂解温度也大致一样,这一点给实际产品的配方分析更带来好处。图 1-52 是实际的轮胎白色胎侧胶配方中 SBR、EPDM、CIIR 三种胶的不同并用比的 DTA 分析曲线和 DTG 分析曲线。曲线中 370℃ 是 SBR 的分解峰、438℃ 是 CIIR 的分解峰、484℃ 是 EPDM 的分解峰,从峰的位置与对应的 DTG 分析的失重量可定性及定量地得到配方中每种胶的并用比例。这种实际橡胶制品的配方分析已有一系列的工作发表,分析的结果是满意的,说明 DTA 和 DSC 等分析方法作为简便、快速的配方分析是很有前途的。现在已发展了不用其他方法只用热分析进行橡胶配方分析的所谓“全热分析”法,由于热分析法的快速简便,有的还用它作为工厂生产过程的质量控制的分析法。

4. 比热容的测定

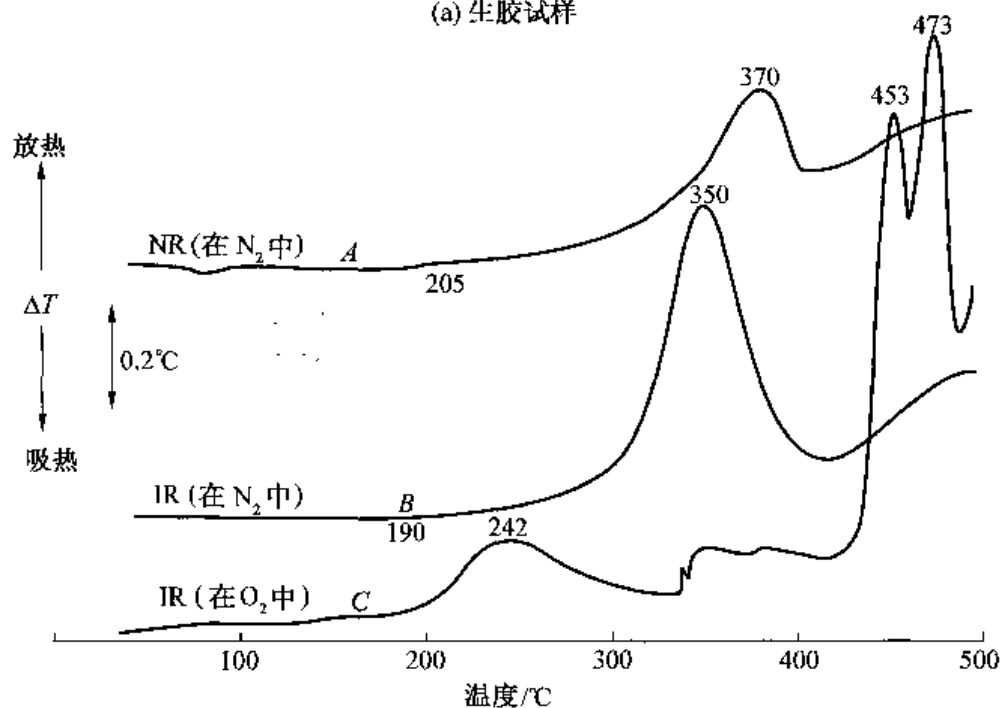
如前所述的 DSC 测量的是试样吸热或放热速率,纵坐标为 $\frac{dH}{dt}$ 。在比热容测定中,直接测定纵坐标的位移。因为比定压热容 $C_p = \frac{dH}{dT}$,与吸热或放热速率 $\frac{dH}{dt}$ 之间的关系可表示为

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (1-8)$$

式中: $\frac{dT}{dt} = \beta$, 是升温速率。



(a) 生胶试样



(b) 含炭黑的硫化胶试样

图 1-51 IR 和 NR 在氮气和氧气环境中的 DTA 分析

根据物理化学原理,在不作非体积功的等压过程中,在没有物态变化和化学组成变化时,比定压热容为

$$C_p = \left(\frac{dH}{dt} \right)_p \quad (1-9)$$

而比热容为

$$c = \frac{C_p}{m} = \left(\frac{dH}{dt} \right)_p \frac{1}{m} \quad (1-10)$$

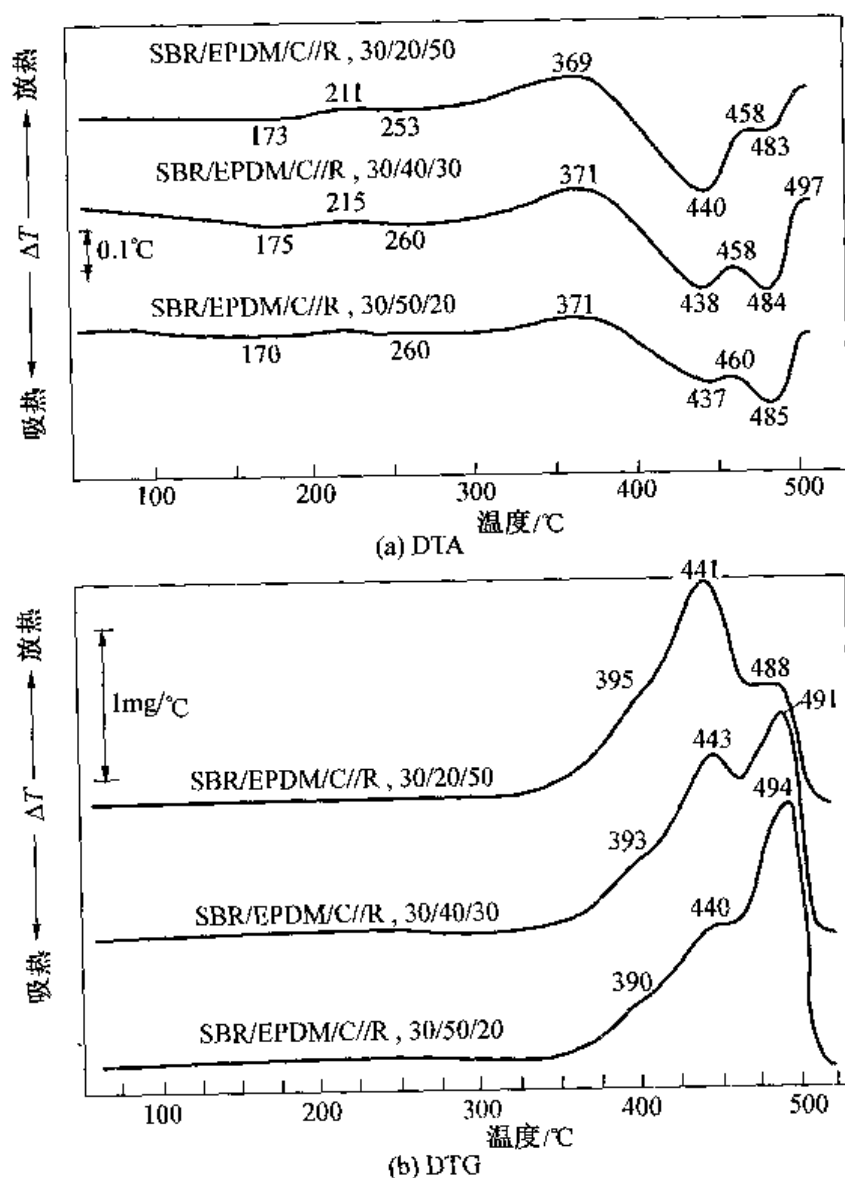


图 1-52 SBR,EPDM 和 CIIR 并用胶为基材的白色胎侧胶配方的 DTA 和 DTG 分析

变换式(1-8)和式(1-9),得到

$$\frac{dH}{dt} = cm \frac{dT}{dt} \quad (1-11)$$

由式(1-11)可见, $\frac{dH}{dt}$ 为热焓变化速率,正是 DSC 曲线中的纵坐标。 $\frac{dT}{dt}$ 为升温速率 β , m 为试样质量, c 是比热容[单位为 $J/(kg \cdot K)$]。因此,用 DSC 测定比热容是非常方便的。测定方法有直接法和间接法(比例法)两种。直接的方法就是在 DSC 曲线上,直接读取纵坐标 $\frac{dH}{dt}$ 数值和升温速率 β ,一并代入式(1-11),求出比热容 c 。但是这种方法往往引起很大的误差。这些误差主要是由仪器造成的,包括以下几个方面:第一,在测定的温度范围内, $\frac{dT}{dt}$ 不是绝对线性的;第二,仪器校正常数在整个测定区不是一个恒定值;第三,在整个测定范围内,基线不可能完全平直。为了减少这些误差,一般采用间接法测定比热容。

间接法是用试样和一标准物质在其他条件相同下进行扫描,然后量出两者的纵坐标进

行计算。标准物质要求在所测温度范围内没有化学和物理的变化,并且比热容已知。常用的标准物是蓝宝石(要求不高时也可用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)。具体做法是在 DSC 仪器上,先用两个空样品皿,以一定的升温速度作一条基线,然后放入标准物蓝宝石样品用同样条件作一条 DSC 曲线,再用同样条件,作未知试样的 DSC 曲线,如图 1-53 所示。根据式(1-11),在某一温度下,试样的热焓变化率为

$$\frac{dH}{dt} = y = cm \frac{dT}{dt}$$

蓝宝石热焓变化率为

$$\frac{dH}{dt} = y' = c'm' \frac{dT}{dt}$$

两式相除得

$$\frac{y}{y'} = \frac{cm}{c'm'} \quad (1-12)$$

所以,试样的比热容 c 为

$$c = c' \frac{m'y'}{my'} \quad (1-13)$$

式中 c ——试样的比热容, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$;
 c' ——标准物(蓝宝石)的比热容, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$;
 m ——试样质量, mg ;
 m' ——标准物(蓝宝石)质量, mg ;
 y ——试样在纵坐标上的偏离;
 y' ——标准物(蓝宝石)在纵坐标上的偏离。

从图 1-53 上量取 y' 和 y 的长度,代入式(1-13),就可计算出试样的比热容。

图 1-54 示出聚碳酸酯树脂的比热容测定。当试样发生玻璃化转变时,热容变化明显,用这种方法测定比热容不但可以求出玻璃化转变前后热容的数值,而且也可以测出玻璃化转变的温度值。

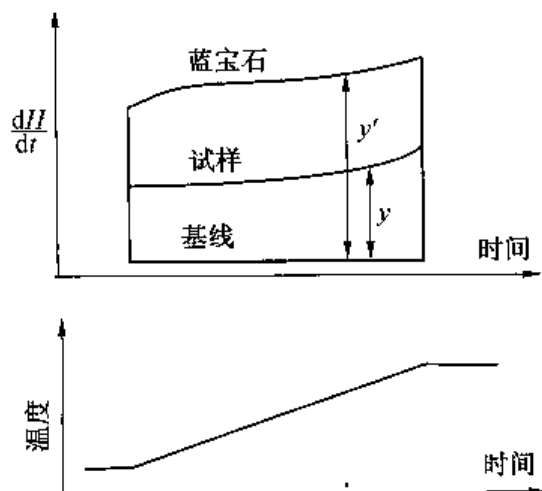


图 1-53 用比例法测定比热容(P-E 仪器)

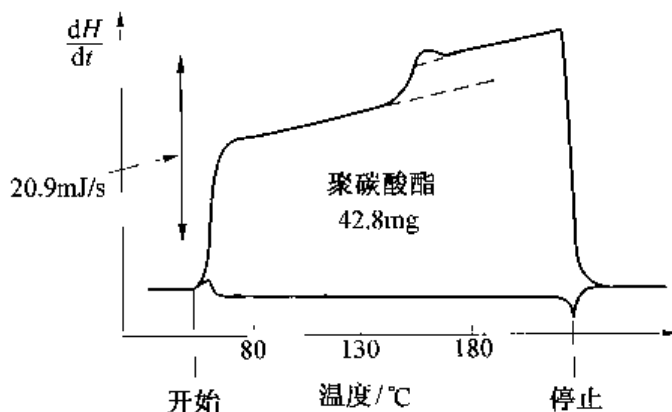


图 1-54 聚碳酸酯的比热容的测定(P-E 仪器)

由 DSC 技术测得物质比热容值后,还可利用下列方程的图解积分法,计算物质的热力学参数:

焓 ΔH :

$$H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT \quad (1-14)$$

熵 ΔS :

$$S_T - S_0 = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad (1-15)$$

自由能 ΔG :

$$\Delta G_T - \Delta G_0 = (H_T - H_0) - T(S_T - S_0) \quad (1-16)$$

目前, Perkin-Elmer 公司出售的 DSC-2C、DSC-7 都有测定比热容的软件。

5. 纯度的测定

图 1-55 给出了一组不同纯度的苯甲酸的 DSC 曲线, 从图中可看出纯度越高, 熔点越高, 熔融峰越尖锐。利用因材料不纯而导致熔点下降这一原理来测定物质纯度的方法叫熔点下降法。化学热力学中叫凝固点下降。熔点下降与杂质质量之间的关系可用 Van't Hoff 方程表示为

$$T_0 - T_m = \frac{RT_0^2 x_2}{\Delta H_{m, \text{熔融}}} \quad (1-17)$$

式中 $\Delta H_{m, \text{熔融}}$ ——摩尔熔融热焓;

R ——气体常数;

x_2 ——杂质的摩尔份数;

T_0 ——纯物质的熔点;

T_m ——已掺杂材料的熔点。

因为 T_m 很难求得准确, 一般用作图法求: 定义 f 为试样在温度 T_s 时已熔化的分数:

$$f = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_s}$$

或

$$T_s = T_0 - \frac{T_0 - T_m}{f} \quad (1-18)$$

将 T_s 对 $\frac{1}{f}$ 作图应为直线, 其斜率 = $T_0 - T_m$, 即熔点下降值。将斜率代入 Van't Hoff 方程, 就可求出 x_2 。美国 Perkin-Elmer 公司用 DSC 方法测定睾丸甾酮的纯度, 如图 1-56 所示。曲线上标出的几个温度值是试样熔融部分的百分比在 10% ~ 50% 范围内的几个点上测得的。以点 A 为例, 从 A 作基线垂线 AB。AB 线以前的面积即为已熔面积 A_1 , DSC 曲线下总面积为 A_T , 所以点 A 的已熔分数为

$$f = \frac{A_1}{A_T} \quad (1-19)$$

从点 A 按纯金属铜(99.999%)熔融峰起始边的斜率向基线引 AD, 交基线于 D, 此点的温度即 T_s ; 用同样方法求出其他点的 T_s 和 f 。把各点 T_s 对 $\frac{1}{f}$ 作图, 得到如图 1-57 所示的直线。

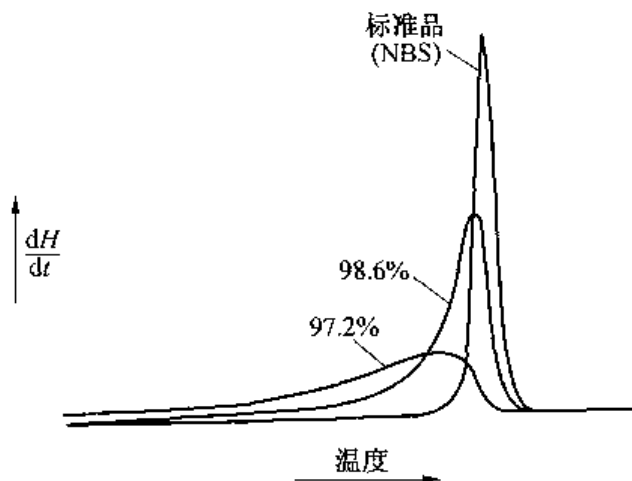


图 1-55 苯甲酸的纯度对其熔融吸热影响(P-E 仪器)

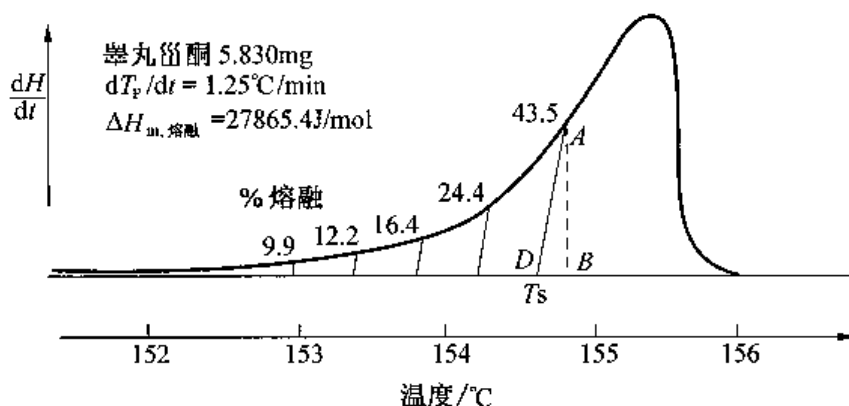


图 1-56 测定羧基甾酮的纯度(P-E 仪器)

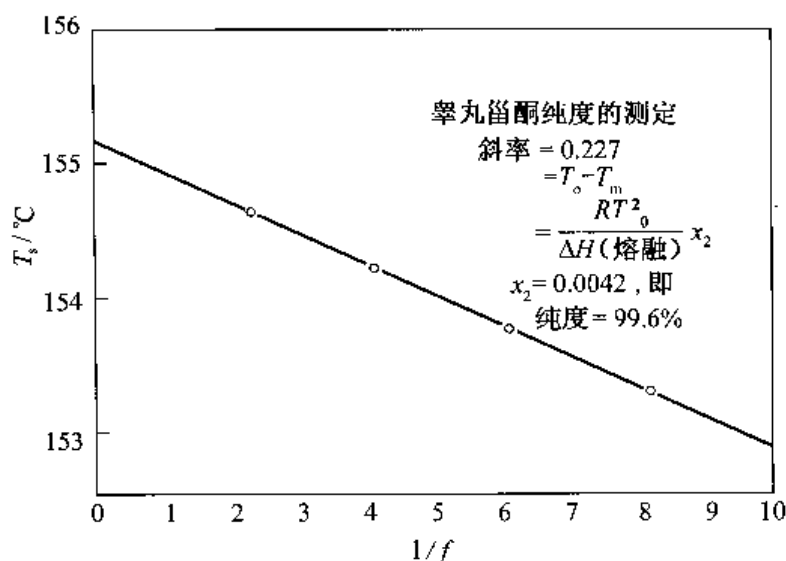


图 1-57 羧基甾酮纯度的图解求值(P-E 仪器)

因此,从斜率可求出 $x_2=0.0042$,即试样纯度为 99.6%。

这种方法测定纯度的公式是从 Clausius-Clapeyron 方程及 Raoult 定律推导出来的,有一定的假设条件。只有当试样纯度高于 99% 时用凝固点下降原理才能够得到高的准确度,随着杂质含量的增加,准确性逐渐下降。

为了改善纯度测定的准确性,考虑被忽略的预熔部分,可用尝试误差法解决 $T_s - \frac{1}{f}$ 不成直线的问题。由于 DSC 曲线基线取法对面积值影响很大,特别对纯度低的试样影响更严重。假设误差为 δ ,则

$$f = \frac{A_1 + \delta}{A_T + \delta}; f_2 = \frac{A_2 + \delta}{A_T + \delta}; \dots \quad (1-20)$$

式中 A_T ——DSC 曲线峰总面积;

A_1, A_2, \dots ——已熔融部分的峰面积;

f_1, f_2, \dots ——已融化分数。

若 $T_s - \frac{1}{f}$ 不成直线,就改变 δ 值,直到 $T_s - \frac{1}{f}$ 成直线为止。这样就可以较准确地求得 $T_0 - T_m$ 值。图 1-58 示出的是苯巴比妥纯度测定中的直线化方法。

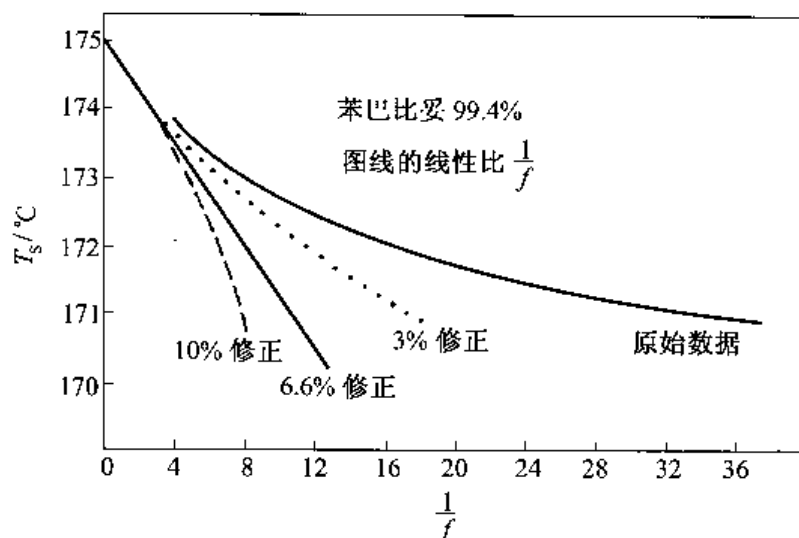


图 1-58 将苯巴比妥纯度测量数据线性化的步骤(P-E 仪器)

Sondack D L 提出在 DSC 测定纯度过程中用一个简单方程对数据进行直线化的方法。目前,Perkin-Elmer 公司出售的 DSC-2C 仪或 DSC-7 仪都有纯度测定软件。

6. 高分子材料加工工艺温度的预测

众所周知,在高分子材料成型加工过程中,其工艺参数有成型温度、成型压力和成型时间等所谓成型工艺三要素,其中以温度效果最为显著。热分析技术的发展为高分子材料成型加工提供了温度(或时间)参数的理论数据。但是,由于热分析技术在测定过程中受到很多因素的影响,因此其测量值与实际成型加工数值存在着一定的差距,为此,在实际中对热固化性材料固化成型的固化温度以及热塑性材料注射成型的注射温度,通过 DSC 技术的测定研究,得出如下经验方法。

(1)热固化材料的固化工艺温度的确定。因为 DSC(DTA)曲线峰值温度随升温速率而变,因此,在测定某一热固性材料的固化温度时,会由于升温速率不同而得出不同的固化温度,这就使热固性材料的实际固化温度难以选定,为此,提出采用 $T-\beta$ 图外推法求固化工艺温度的近似值。具体方法以自力-4 胶膜固化工艺温度的确定为例说明如下:

自力-4 胶膜在四种扫描速率下固化反应放热峰的起始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 和峰终温度 T_f 等值列于表 1-9。由表 1-9 数据绘出 $T-\beta$ 关系图,如图 1-59 所示。外推到 $\beta=0$ 时得到的三点温度,即固化工艺温度,分别定为近似凝胶温度 T_{gl} (165℃),固化温度 T_{cure} (180℃)和后处理温度 T_{treat} (197℃)。

表 1-9 自力-4 胶膜在不同扫描速率下固化反应特征温度

$\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	材料 降 温	自力-4 胶膜		
		T_i	T_p	T_f
2		164	180	198
5		174	192	214
10		179	204	229
20		186	215	255

注:文献报道的实际工艺温度为 $(175 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。

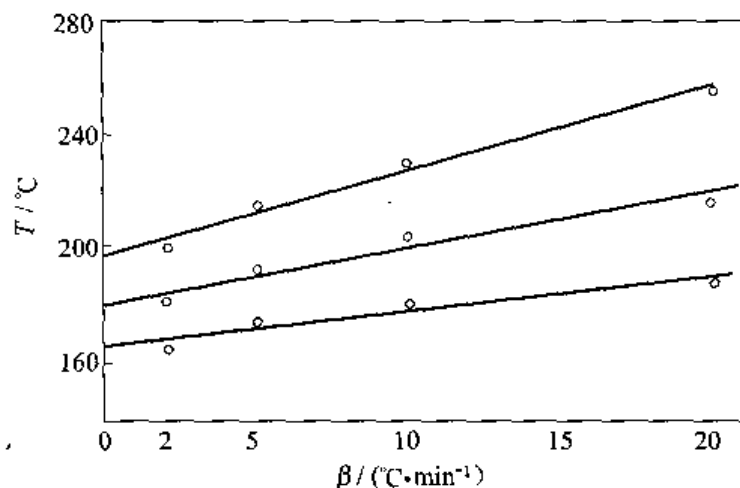


图 1-59 自力-4 胶膜的 $T-\beta$ 关系

(2)热塑性材料的注射成型温度的确定。热塑性材料可分为结晶和非结晶两种类型,一般加工时要求处于粘流态(也有处于高弹态),可以通过注射或挤出工艺成型(也有真空成型)。这要求把热塑性材料加热到一定温度,这个温度就是加工温度 T 。对非晶态热塑性塑料,其加工温度 T 一般处于 T_g 和 T_d (分解温度)之间,结晶型热塑性塑料的加工温度一般处于 T_m 和 T_d 之间。用 DSC(DTA)技术,可测出各种塑料的 T_g 、 T_m 和 T_d 值。有些研究者用尝试法找出 T_g 或 T_m 和 T_d 与 T 之间的关系如下:

对非晶态热塑料材料而言,加工温度约为

$$T = \frac{1}{2}(T_g + T_d) \quad (1-21)$$

对结晶态热塑性材料而言,加工温度约为

$$T = \frac{1}{2}(T_m + T_d) \quad (1-22)$$

当然对于热塑材料的实际加工温度的确定还需顾及加工中的其他工艺因素,如加工压力、时间及模具结构等影响,因此,对式(1-21)及式(1-22)求出的加工温度还需作适当修正。

第四节. 热分析仪器装置

有了上述关于各种热分析方法原理的叙述,对于热分析仪器装置的原理是较容易理解的。图 1-60、图 1-61、图 1-62 分别是 TG,DTA,DSC 仪器示意方块图。热分析方法对于样品的要求也较简单,样品可以是固体也可以是液体,用量在 10~15mg 之间,视各种牌号仪器的要求以及对分析结果需要而定。目前,热分析仪器都向一机多用以及与其他分析方法联用方向发展。例如最常用的是 TG-DTA(或 DSC)同时进行,对同一样品即可得到 TG(或 DTG)结果也可同时得到 DTA(或 DSC)的结果,这样对样品的分析更准确可靠,得到的结果更多。有的可与红外光谱仪、裂解气相色谱仪和质谱仪器等联用,使分析更全面更精密。

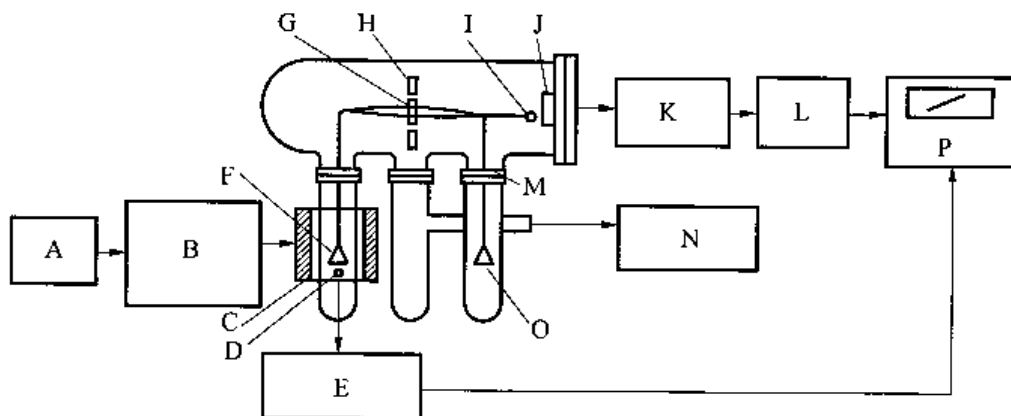


图 1-60 卧式 TG 分析仪结构示意图

A—电源;B—炉温程序控制;C—炉子;D—感温元件;E—测温装置;F—试样盘;
G—线圈;H—磁铁;I—灯;J—光电管;K—记录平衡;L—平衡控制;M—法兰盘;
N—气氛控制;O—平衡重量盘;P—X-Y 记录仪

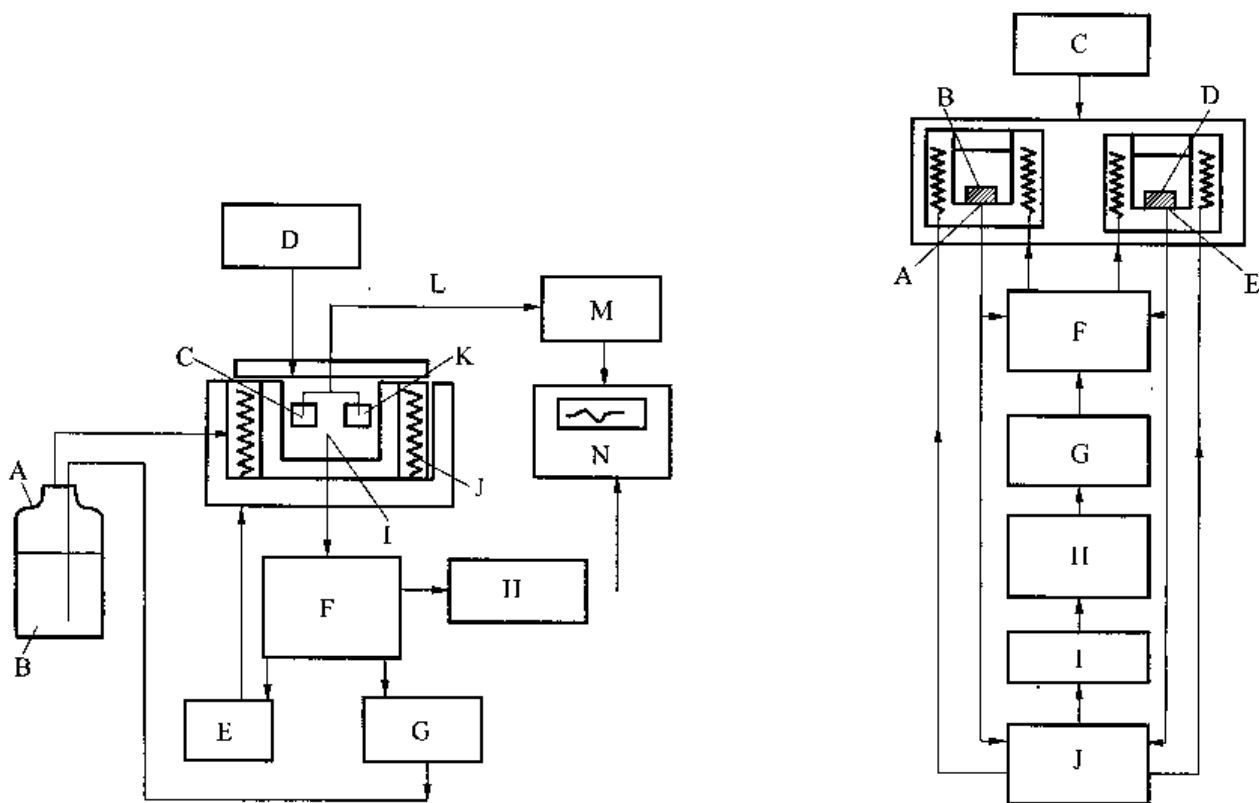


图 1-61 DTA 分析仪结构示意图

A—杜瓦斯;B—液氮;C—试样池;D—气氛控制;E—电源;
F—温度控制器(-170~500℃);G—冷却控制器;
H—程序升温;I—感温元件;J—电热丝;K—参比池;
L— ΔT 信号;M— ΔT 信号放大器;N—X-Y 记录仪

图 1-62 DSC 分析仪结构示意图
A—试样感温元件;B—试样;C—气氛控制;
D—参比物;E—参比感温元件;F—温差放大器;
G—示差功率记录仪;H—温标记录仪;
I—程序控温器;J—平均温度放大器

思 考 题

1. 简要说明 TG,DTG,DTA 和 DSC 的原理。在它们的热谱图中,纵坐标和横坐标各代表什么?
2. 应用 TG 如何评定高分子材料的热稳定性?
3. 应用 TG 如何分析高分子材料的组成?
4. 应用 TG 或 DTG 如何研究聚合物的共聚物与共混物?
5. 应用 TG 如何分析获得聚合物热分解的活化能?
6. 应用 DTA 或 DSC 如何测定高分子材料的玻璃化转变温度 T_g ?
7. 应用 DSC 如何测定高分子材料的结晶熔点 T_m 、结晶度 x_c 、比热容 c 及纯度?
8. 设计一个简单方案,说明如何选用适当的热分析方法决定聚乙烯与聚丙烯共混时的最佳共混温度。
9. 简要说明如何应用 DTA 或 DSC 研究某二元聚合物共混物样品中两种聚合物的相容性,并画出示意图。
10. 应用 DTA 或 DSC 如何评价有抗氧剂的聚合物材料中抗氧剂效能的好坏?
11. 简要说明 TG,DTG,DTA 和 DSC 在高分子材料研究中各有哪些主要用途,它们各有哪些主要的优缺点?

参考文献

- 1 陈镜泓.热分析及其应用[M].北京:科学出版社,1985.
- 2 殷敬华,莫志深.现代高分子物理学(下册)[M].北京:科学出版社,2001.
- 3 吴人洁.现代分析技术在高聚物中的应用[M].上海:上海科学技术出版社,1987.
- 4 Turi A. Thermal characterization of polymeric materials[M]. New York: Academic Press, 1981.
- 5 Brazier D W. Rubber chem. Techn., 1980, 53:437.
- 6 Hatakeyama T, Quinn F X. Thermal analysis-fundamentals and application to polymer science[M]. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- 7 Nakamura K, Watanabe T, Katayama K, et al. J Appl Polym Sci, 1972, 16(5):1077.
- 8 Nishi T, Wang T T. Macromolecules, 1975, 8(6):909.
- 9 Nakamura K, Hatakeyama T, Hatakeyama H. Polym Adv Technol, 1992, 3:151.
- 10 高家武.高分子材料近代测试技术[M].北京:北京航空航天大学出版社,1994.
- 11 朱善农.高分子材料的剖析[M].北京:科学出版社,1988.
- 12 高家武等.高分子材料热分析曲线集[M].北京:科学出版社,1990.
- 13 汪昆华,罗传秋,周啸.聚合物近代仪器分析[M].第二版.北京:清华大学出版社,2000.
- 15 董炎明.高分子材料实用剖析技术[M].北京:中国石化出版社,1997.
- 16 朱诚身.聚合物结构分析[M].北京:科学出版社,2004.

第二章 红外光谱法

第一节 分子光谱

组成物质的原子和分子都以各种不同的形式运动着。各种运动形式在一定的条件下都处于某一能态,当处于最低能态的基态吸收一定能量时会跃迁到激发态(高能态),相反,当处于激发态的原子或分子以某种形式释放一定能量时它又回到基态。就是说,原子或分子从低能级被激发到高能级时,必须吸收相应于两能级差 ΔE 的能量,而从高能级跃迁到低能级时要放出相应于 ΔE 的能量。这一能级差相应于电磁辐射的波长为

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad \text{或} \quad \nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (2-1)$$

式中 λ ——电磁辐射的波长;

ΔE ——两能级差;

ν ——辐射的频率;

h ——普朗克常数;

c ——光速。

原子光谱是由原子中电子能级的跃迁而产生的,它是由一条条彼此分开的谱线组成的线状光谱,每一条光谱线对应于一定的波长,代表某一能级电子的跃迁。光谱分为发射光谱和吸收光谱。所谓发射光谱是指构成物质的原子、分子或离子受到热能、电能或化学能的激发而产生的光谱。吸收光谱则是物质吸收光源辐射所产生的光谱。紫外光谱及本章要介绍的红外光谱是分子吸收光谱。

分子中有电子的运动、各原子间的振动以及分子作为整体的转动。如不考虑这三种运动形式之间的相互作用,分子的总能量可以认为是这三种运动能量之和,即

$$E_{\text{分子}} = E_{\text{电子}} + E_{\text{振动}} + E_{\text{转动}} \quad (2-2)$$

分子的这三种不同运动状态都有其相应的能级,即有电子能级、振动能级和转动能级。图 2-1 是双原子分子能级示意图。 V 代表振动能级、 J 代表各转动能级。这三种能级最大的是电子能级,其次是振动能级,最小的是转动能级,即 $\Delta E_{\text{电}} > \Delta E_{\text{振}} > \Delta E_{\text{转}}$ 。在每一电子能级上有许多间隔较小的振动能级,在每个振动能级上又有许多间隔更小的转动能级。

电子能级的能量差一般为 $1 \sim 20\text{eV}$ (电子伏特)(波长为 $0.06 \sim 1.25\mu\text{m}$),相当于紫外和可见光的能量,因此由于电子能级的跃迁而产生的光谱叫做紫外-可见光谱,又称电子光谱。

振动能级间的能量差一般比电子能级差要小 10 倍左右,在 $0.05 \sim 1\text{eV}$ (波长为 $1.25 \sim 25\mu\text{m}$)之间,相当于红外光的能量,因此由于振动能级间的跃迁所产生的光谱叫做振动光谱,也称红外光谱。

转动能级间的能量差一般为 $0.05 \sim 0.005\text{eV}$ (波长为 $25 \sim 250\mu\text{m}$)之间,比振动能级小

10~100 倍,相当于远红外光甚至于微波的能量。因此,由于转动能级的跃迁而产生的光谱叫做转动光谱或称远红外光谱。

例如,分子转动能级从 $J=0$ 跃迁到 $J=1$ 时,其能级差为 0.005eV ,按照 $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$ 或 $\nu(\text{波数}) = \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta E}{hc}$,分子所吸收辐射的波数 ν 应为

$$\nu = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{0.005 \times 1.6 \times 10^{-19}}{6.6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10}} \approx 40(\text{cm}^{-1})$$

($1\text{eV} = 1.60203 \times 10^{-19}\text{J}$, $h = 6.625 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$, $c = 3 \times 10^{10}\text{cm/s}$)。

当用能量较高的红外光照射分子时,就可引起振动能级间的跃迁。由于分子中在一振动能级中还有许多间隔很小的转动能级,因此在振动能级发生跃迁时,同时还有转动能级的变化。

所以在振动能级发生跃迁时,不是产生像原子光谱那样对应于能级差的一条谱线,而是由一组很密集的谱线组成的光谱带,其间隔与转动能级间距相当。故此振动光谱实际上是振动-转动光谱,如果仪器的分辨率不高,得到的是较宽的连续谱带。同样道理,在一电子能级上还有许多间隔较小的振动能级和间隔更小的转动能级。当用紫外-可见光照射分子时,不但发生电子能级间的跃迁,同时还有许多不同振动能级和转动能级间的跃迁产生。所以电子光谱实际上是电子-振动-转动光谱,是复杂的带状光谱。

红外区的波长范围从 $0.78 \sim 1000\mu\text{m}$ ($20 \sim 12820\text{cm}^{-1}$), cm^{-1} 是红外光谱常用的频率单位,它是波长的倒数,即 $\nu(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})}$ 。红外区一般分成近红外区、中红外区和远红外区三个区域。

近红外区频率从 $4000 \sim 12820\text{cm}^{-1}$, 主要涉及 O—H, N—H 和 C—H 键的振动的倍频及合频吸收。中红外区频率在 $200 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 之间, 主要涉及分子的基频吸收, 是红外光谱分析中最有用的区域。远红外区频率在 $10 \sim 200\text{cm}^{-1}$ 之间, 是分子的纯转动能级跃迁以及晶体的晶格振动吸收多出现的区域。

第二节 分子振动与红外辐射的吸收

一、分子的振动模式

分子可看作是由许多中间用弹簧连接起来的小球构成的体系,所以分子的振动可看成是一个质点组的振动。这一振动方式是很复杂的,要确定这一系统的各种振动方式,必须确

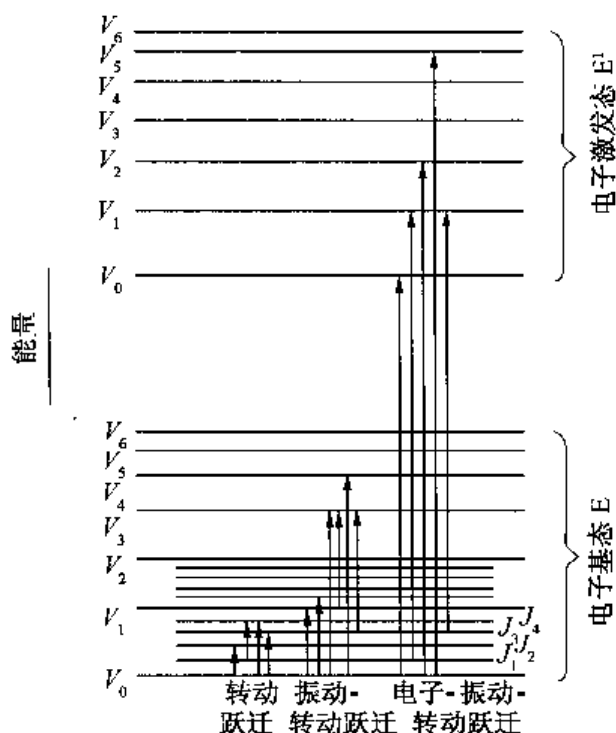


图 2-1 双原子分子能级示意图

定各原子在空间的相对位置。要确定各原子在空间的位置需要 3 个坐标轴(x, y, z), 即每个原子在空间运动有 3 个自由度。设一个分子由 N 个原子组成, 那么组成这一分子的所有原子的自由度有 $3N$ 个。分子作为整体有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度, 除去这 6 个自由度, 剩下的 $(3N - 6)$ 个才是分子振动的自由度(直线型分子有 $(3N - 5)$ 个振动自由度)。每个振动自由度对应于一个基本振动, N 个原子组成的分子共有 $(3N - 6)$ 个基本振动, 这些基本振动称为分子的简正振动。

简正振动的特点是, 分子质心在振动过程中保持不变, 整体不转动, 所有原子都是同相运动, 即在同一瞬间通过各自的平衡位置, 并在同一时间达到最大值。每个简正振动代表一种振动方式, 有它自己的特征频率。例如, 水分子由 3 个原子组成, 共有 3 个简正振动, 其振动方式如图 2-2 所示, 每一种振动方式的频率也不相同, 如图内所标示。

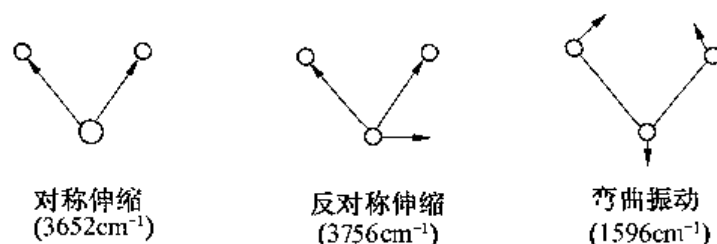


图 2-2 水分子的简正振动

又如 CO_2 是 3 个原子组成的线型分子, 它有 4 个简正振动, 如图 2-3 所示。图中“+”符号表示垂直于纸面向上运动, “-”符号表示垂直于纸面向下运动。其中 III 和 IV 两种弯曲振动(或叫变形振动)方式相同, 只是方向互相垂直, 两者振动频率相同, 称为简并振动。

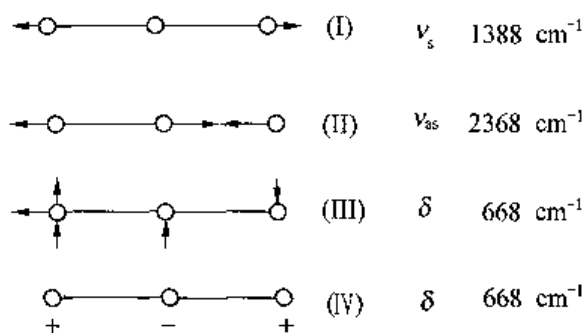


图 2-3 CO_2 分子的简正振动

虽然分子的振动方式很复杂, 但基本上可分成两大类, 即伸缩振动和弯曲振动, 如图 2-4 所示为亚甲基基团的各种振动模式。所谓伸缩振动是指原子沿着键轴方向伸缩使键长发生变化的振动。伸缩振动按其对称性的不同可分为对称伸缩振动和不对称伸缩振动(或称逆对称伸缩振动)。前者振动时各键同时伸长或缩短, 后者振动时, 某些键伸长而另外的键缩短。

弯曲振动又称变形振动, 一般指键角发生变化的振动。弯曲振动又分为面内弯曲振动和面外弯曲振动。面内弯曲振动的振动方向位于分子的平面内, 而面外弯曲振动则是垂直于分子平面方向上的振动。面内弯曲振动又分为剪式振动和平面摇摆振动。两个原子在同一平面内彼此相同弯曲叫做剪式振动。若基团键角不发生变化只是作为一个整体在分子的

平面内左右摇摆,就叫做面内摇摆振动。面外弯曲振动也分为两种,一种叫扭绞振动,振动时基团离开纸面、方向相反的来回扭动,另一种是非平面摇摆振动,振动时基团作为整体在垂直于分子对称平面的前后摇摆振动,基团键角不发生变化。

在红外光谱的文献资料中经常用下面的缩写符号表示基团的各种振动方式:

ν : 伸缩振动

γ : 面外弯曲振动

δ : 变形振动

t: 扭绞振动

r: 面内摇摆振动

s: 对称振动

β : 面内弯曲振动

w: 面外摇摆振动

as: 不对称振动

例如, $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 表示甲基的不对称伸缩振动, $\delta_s(\text{CH}_3)$ 表示甲基的对称变形振动。

基团或分子的振动形式还有一些名称,例如苯环的呼吸振动和折叠振动等。

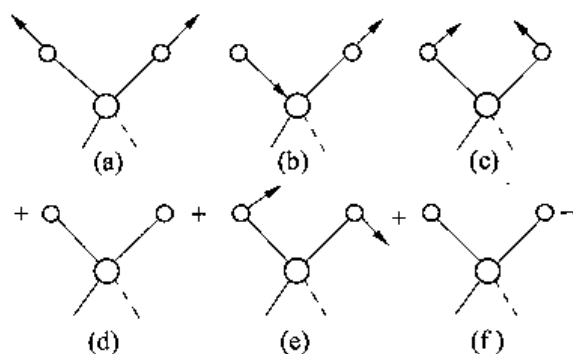


图 2-4 亚甲基基团的各种振动

(a) 对称伸缩振动(2853cm^{-1}); (b) 不对称伸缩振动(2926cm^{-1});

(c) 剪式振动(1468cm^{-1}); (d) 面外摇摆振动(1305cm^{-1});

(e) 面内摇摆振动(720cm^{-1}); (f) 扭绞振动(1305cm^{-1})

二、分子吸收红外辐射的条件及吸收强度

前面所述分子有各种各样的振动形式,每一种简正振动对应于一定的振动频率,在红外光谱中就可能出现该频率的谱带,但是并不是每一种振动都应有一吸收谱带。分子吸收红外辐射必须满足下面两个条件:

(1) 只有在振动过程中偶极矩发生变化的那些振动方式才能吸收红外辐射,从而在红外光谱中出现吸收谱带,这种振动方式称为红外活性的。反之,在振动过程中偶极矩不发生改变振动模式称为红外非活性的。例如 CO_2 分子的对称伸缩振动,在振动过程中,一个原子离开平衡位置的振动刚好被另一原子相反方向的振动所抵消,所以偶极矩没有变化,因此它是红外非活性的,不产生红外吸收。但不对称伸缩振动则不然,虽然 CO_2 的永久偶极矩等于零,但在振动时产生瞬变偶极矩,因此它是红外活性的,可以吸收红外辐射。

(2) 只有一定频率的红外辐射,它的能量与振动能级差相当,这样的红外辐射才会被吸收,从而产生吸收谱带。

红外吸收谱带的强度决定于偶极矩变化的大小。振动时偶极矩变化越大,吸收强度越大。根据电磁理论,只有带电物体在平衡位置附近移动时才能吸收或辐射电磁波。移动越大,即偶极矩变化越大,吸收强度越大。一般来说,极性比较强的分子则基团吸收强度都比较大,极性比较弱的分子则基团吸收强度比较弱。例如 $\text{C}=\text{C}$, $\text{S}=\text{S}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{N}$ 等化学键振动吸收强度都比较弱,而 $\text{C}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$, $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{C}-\text{F}$ 等的吸收都很强。又如芳香族化合物在 1600cm^{-1} 附近总有 1~2 条谱带产生,归属于苯环的骨架伸缩振动。苯分子的这种振动是对称骨架伸缩振动,苯分子的这种振动是对称的,几乎没有偶极矩的变化,因此吸收很弱,但是如果在苯环上的一个氢原子被其他的基团所取代,则振动的对称性被破坏,在

1600cm⁻¹附近就有较强的谱带产生。

三、振动的频率与质量和键能的关系

上面已讲了多元组成的分子的振动形式是多种多样的,是复杂的。每一种振动形式都有它的振动频率,这种振动要是红外活性的,在红外光谱上就有它的吸收带出现。那么振动的频率与组成分子的原子的质量与连接原子之间的键的键能有什么关系呢?我们可从最简单的双原子分子的振动模式,用理论推导方法来说明这些关系,并以实验证明是否正确。双原子分子是最简单的分子,它的振动模式也最简单,只有一种振动模式,它可近似地当成谐振子模型来处理。把两个原子看成刚体小球,连接两个原子的化学键可设想是无质量的弹簧,如图 2-5 所示。

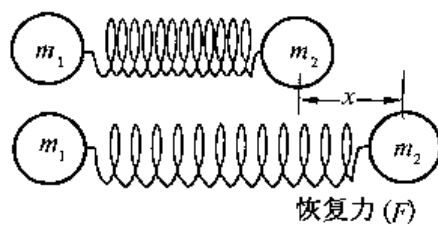


图 2-5 谐振子模型图

根据图 2-5 模型,双原子的振动方式就是在两个原子的键轴方向上作简谐振动。在经典力学中,简谐振动服从虎克定律,即振动时恢复到平衡位置的力 F 与位移 x (伸缩时的核间距与平衡时核间距之差)成正比,力的方向与位移方向相反。用公式表示为

$$F = -kx \quad (2-3)$$

式中, k 是弹簧的力常数,对分子来说,就是化学键力常数。根据牛顿第二定律,即

$$F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}$$

则有

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx \quad (2-4)$$

式(2-4)的解为

$$x = A \cos(2\pi\nu t + \varphi) \quad (2-5)$$

式中 A ——振幅(即 x 的最大值);

ν ——振动频率;

t ——时间;

φ ——相位常数。

将式(2-5)对 t 求两次微商,再代入式(2-4),化简即得到下面方程:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2-6)$$

用波数表示时为

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2-7)$$

对双原子分子来说,用折合质量 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 代替 m ,则得到下式:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2-8)$$

式中 ν ——振动的效率,用波数表示,cm⁻¹;

k ——键的力常数, N/m;

c ——光速, cm/s;

μ ——折合质量(或叫约化质量), kg;

可由下式得:

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \times \frac{1}{N} \times 10^{-3} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot \frac{10^{-3}}{N} \quad (2-9)$$

式中 m_1, m_2 ——分别为两原子的原子质量;

N ——阿佛加德罗常数: 6.023×10^{23} 个/mol。

键的力常数 k 与两个原子间的键能大小有关, 在有机化合物中, 单键的 k 值为 $(4 \sim 6) \times 10^2$ N/m, 双键的 k 值为 $(8 \sim 10) \times 10^2$ N/m, 叁键的 k 值为 $(12 \sim 18) \times 10^2$ N/m。

例如羰基($C=O$), 它的伸缩振动键的力常数 k 约为 12×10^2 N/m, 它的折合质量和波数分别为:

$$\begin{aligned} \mu(C=O) &= \frac{m_C \cdot m_O}{m_C + m_O} \times \frac{10^{-3}}{N} = \frac{12.00 \times 15.99}{12.00 + 15.99} \times \frac{10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} \\ &= 1.14 \times 10^{-26} (\text{kg}) \\ \nu(C=O) &= \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^8} \times \sqrt{\frac{12 \times 10^2}{1.14 \times 10^{-26}}} \\ &= 1722 (\text{cm}^{-1}) \end{aligned}$$

从实验测得的大多数含有羰基化合物的 $C=O$ 基的伸缩振动的实际波数在 $1850 \sim 1650 \text{cm}^{-1}$ 之间。它的精确位置当然要看所在的分子的化学环境而定, 因为分子里各原子间有一定的相互作用存在, 所以每种不同的化合物中的 $C=O$ 有着不同的准确红外吸收波数。又如分子中的 $C-H$ 基的伸缩振动根据公式(2-8)计算的波数为 3000cm^{-1} , 与实验测得的 $C-H$ 的红外光谱的波数也基本是一致的。还有许多基团由公式(2-8)计算的结果与实验结果都是相符合的, 这里不一一列出。这就说明上述理论推导出的公式(2-8)是正确的, 符合实验结果。

从公式(2-8)可看出, 振动的频率随基团的折合质量的增大而减少, 随键的力常数增大而增大。也就是说, 在相同的键力常数 k 下, 重的原子组成的体系的振动频率要比轻的原子的振动频率低, 而同种原子间的振动, 键的力常数(即键能)大的振动频率比键力常数小的要高。例如, $O-H$ 基的伸缩振动频率约为 3700cm^{-1} , 而 $O-D$ (D 为氘)的伸缩振动频率出现在 2600cm^{-1} 处。又如氢的质量小, 所以 $C-H$ 、 $O-H$ 和 $N-H$ 的伸缩振动频率出现在 $2800 \sim 3700 \text{cm}^{-1}$ 之间, 而相应的 $C-C$ 、 $O-C$ 和 $N-C$ 键的伸缩振动频率在 $1000 \sim 1300 \text{cm}^{-1}$ 之间。 $C-Cl$ 键的伸缩振动频率在 $600 \sim 800 \text{cm}^{-1}$ 之间, $C-Br$ 在 $500 \sim 600 \text{cm}^{-1}$ 之间, $C-I$ 在 $470 \sim 530 \text{cm}^{-1}$ 之间。相同的原子, 例如碳与碳组成的 $C-C$ 、 $C=C$ 和 $C \equiv C$, 由于键的力常数不同, 分别出现在 1050cm^{-1} , 1650cm^{-1} 和 2100cm^{-1} 附近。

变形振动与伸缩振动有相似的关系。不过伸缩振动的力常数比变形振动的大, 所以伸缩振动的吸收出现在较高的频率区, 而变形振动则出现在较低的频率区(最高不超过 1600cm^{-1})。

四、分子振动的红外吸收谱带

上述推导双原子振动的频率与质量和键能关系时是假设双原子作简谐振动的, 谐振子

的能量可由下式表示:

$$E = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (2-10)$$

式中: $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, 称为振动量子数。由此可看出其能级间隔是相等的。

谐振子能级跃迁的选择定则是

$$\Delta n = \pm 1 \quad (2-11)$$

因此, 跃迁只发生在相邻的能级之间。在正常情况下, 分子大都处于基态 ($n = 0$) 振动, 因而分子振动吸收红外辐射主要是相应于由基态到第一激发态 ($n = 1$) 之间的跃迁, 由这种跃迁所产生的红外吸收称为基频吸收。在化学领域里, 有用的基频吸收大都在 $400 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$ 之间, 最高的基频吸收是 HF 分子, 它的谱带位于 3958cm^{-1} 处。

但是对于实际分子振动来说, 并不是严格谐性的, 它的能级间隔不是相等的, 所以对于非谐振子来说, 除了基频跃迁之外, 由基态到第二激发态 ($n = 2$) 或第三激发态 ($n = 3$) 之间的跃迁也是可能的 (对于双原子谐振子来说, 能级间隔相等, 选择定则为 $\Delta n = \pm 1$, 所以只有一条振动吸收谱线)。这种从基态到第二、第三……激发态的跃迁所产生的谱带称为倍频。倍频的强度很弱, 一般只考虑第一倍频。由于能级间隔逐渐减少, 因此第一倍频的波数并不是基频波数的两倍, 而是稍小一些。

由于多原子分子的振动不是严格谐性的, 各种振动模式可能相互作用, 如果光子能量严格等于两种基频跃迁的能量总和, 即 $\nu = \nu_m + \nu_n$, 则有可能同时使两个基频振动跃迁到激发态, 在光谱中就产生了这两个基频之和的吸收带, 称为和频谱带。和频的吸收谱带强度与倍频同属一数量级, 但更弱一些。

同样的, 如果光子的能量是等于两个基频跃迁能量之差, 即 $\nu = |\nu_m - \nu_n|$, 也可能产生吸收, 所产生的谱带称为差频谱带。差频吸收强度比和频吸收更弱。

当两个频率相同或很相近的基团联结在一起时, 由于振动的偶合作用, 会使原来频率分裂成为位于原来频率的较高和较低位置的双峰谱带。

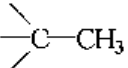
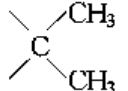
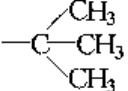

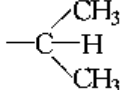
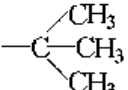
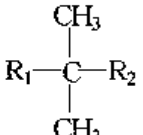
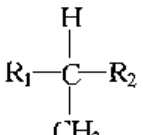
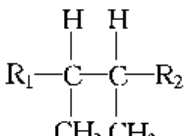
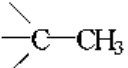
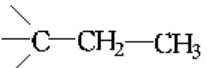
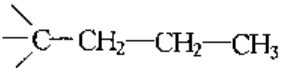
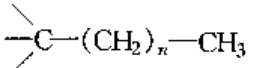
当倍频或合频 (和频和差频) 位于一基频附近 (一般只相差几个波数) 时, 则倍频峰或合频峰的强度常常被加强, 而基频强度被减弱, 这种现象叫做费米共振。

第三节 基团频率及聚合物红外光谱

一、基团频率

具有相同化学键或官能团的一系列化合物有近似的共同的红外吸收频率, 这种频率称为化学键或官能团的特征振动频率, 也称为基团频率。例如醇类、酚类化合物在 $3000 \sim 3700 \text{cm}^{-1}$ 都有吸收谱带, 此谱带就是一 OH 基的特征振动频率。在聚合物中具有这一基团的高分子化合物, 例如聚乙烯醇或者聚合物的氧化生成侧基上的 —OH 基团, 也同样在这一频率范围内产生红外吸收。因为影响谱带位移的因素很多, 但是在大多数情况下, 这些因素的影响相对来说还是小的, 而且可以认为相同性质的键力常数从一个分子到另一个分子也不会有很大的改变, 因此在不同分子内, 与一个特定的原子对或原子群有关的振动频率基本上是相近的, 频率的改变也只有一个较窄的范围内发生。

续表 2-1

结 构	振动类型	近似谱带位置 /cm ⁻¹	备 注
	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1375	在复杂的结构中,对鉴定甲基很有用
	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1380 1365	
	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1390 1365	
	$\delta(\text{CH})$	1320	偶然有用
	$\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{CH}_3)$	1170 1155	对于碳氢化合物系统是有用的,当其他元素存在时用途有限
	$\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{CH}_3)$	1225	
	$\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{CH}_3)$	1205	同上
	$\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{CH}_3)$	1155	
	$\nu(\text{CC})$ $\delta(\text{CH}_3)$	1157 1125 1072	
	$r(\text{CH}_3)$	971	主要用来研究聚乙烯链的支化
	$r(\text{CH}_3)$	926	
	$r(\text{CH}_3)$	909	
	$r(\text{CH}_3)$	890*	

续表 2-1

结 构	振动类型	近似谱带位置 /cm ⁻¹	备 注
$\diagup \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	r(CH ₂)	770	应用于碳数较高的 α- 烯烃类和聚乙烯链的支化
$\diagup \text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	r(CH ₂)	740	
$\diagup \text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	r(CH ₂)	725	
$\diagup \text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$	r(CH ₂)	721	
$\diagup \text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \diagdown$	r(CH ₂)	~770	在乙烯类高聚物中很有 用,但对邻接碳原子上取 代基的性质很敏感
$\diagup \text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C} \diagdown$	r(CH ₂)	752	在考查烯类高聚物和共 聚物时很有用
$\diagup \text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C} \diagdown$	r(CH ₂)	733	
$\diagup \text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C} \diagdown$	r(CH ₂)	730	
$\diagup \text{C}-(\text{CH}_2)_5-\text{C} \diagdown$	r(CH ₂)	727	
$\diagup \text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C} \diagdown$	r(CH ₂)	720* *	
$\diagup \text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{C} \diagdown$	r(CH ₂)	731*** 720	

* n>3; ** 非晶态 n>5; *** 结晶 n>5。

表 2-2 不饱和碳氢化合物的谱带

单位:cm⁻¹

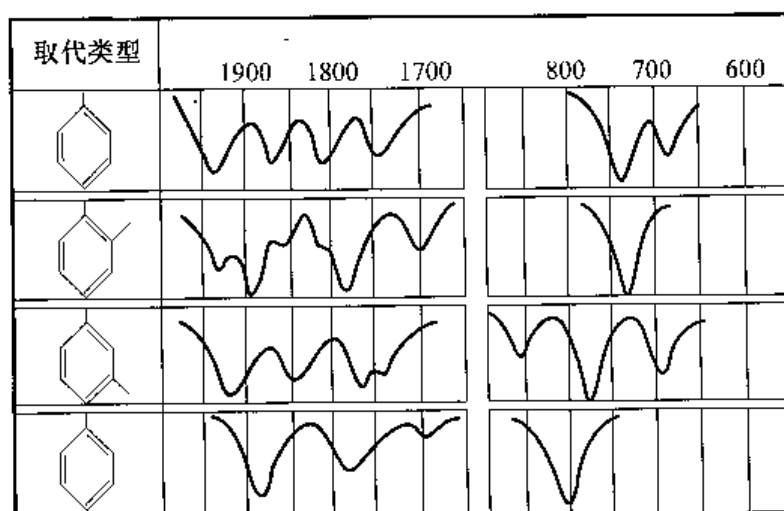
结 构	ν(CH)	ν(CC)	β(CH)	γ(CH)
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \diagdown \quad \text{H} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \diagup \quad \text{H} \diagdown \end{array}$	3085 3030	1643	1410 1300	990 910
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \diagdown \quad \text{H} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{R}_2 \diagup \quad \text{H} \diagdown \end{array}$	3080	1650	1410	888
$\begin{array}{c} \text{H} \diagdown \quad \text{H} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{R}_1 \diagup \quad \text{R}_2 \diagdown \end{array}$	3030	1653	1410	~690 (变化很大)

续表 2-2

结 构	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CC})$	$\beta(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R}_2 \end{array}$	3030	1660	1300	965
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{H} \end{array}$	3030	1675	1350	830
$\begin{array}{c} \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \end{array}$	3085 3000	1600	1370 1310	1010 910
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	~ 2200		~ 650

表 2-3 取代苯的 C—H 面外弯曲振动频率

取代类型	谱带位置 / cm^{-1}
苯	671
单取代	730~770, 690~710
1,2-二取代	735~770
1,3-二取代	750~810, 690~710
1,4-二取代	810~833
1,2,3-三取代	760~780, 705~745
1,2,4-三取代	805~825, 870~885
1,2,5-三取代	810~865, 675~730
1,2,3,4-四取代	800~810
1,2,3,5-四取代	840~850
1,2,4,5-四取代	855~870
五取代	870

图 2-6 苯环取代类型在 $1667\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 和 $600\sim 900\text{cm}^{-1}$ 的图形

2. 含碳、氢、氧的化合物

低分子有机化合物中醇、酚、醛、酮、羧酸、酯类、醚类、环氧化物、有机过氧化物以及聚合物中的聚酯、聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂、聚乙烯醇、聚氧乙烯等都是含氧的碳氢化合物,它们的含氧特征基团是羰基、羟基、醚基及环氧基等。

含羰基化合物——酮、醛、羧酸、羧酸酯、内酯、酸酐等都含 $C=O$ 基,在 $1540 \sim 1870\text{cm}^{-1}$ 区域出现强的 $C=O$ 伸缩振动吸收谱带,这一谱带由于位置相对恒定,强度大以及干扰谱带相对少,已成为红外谱图中最容易辨别的谱带之一。但要鉴定是什么化合物的 $C=O$ 基就不那么容易了,因为 $C=O$ 受周围化学环境的影响在红外光谱中有一定位移,需要配合其他光谱区的证据或化学检验才能确定。例如脂肪族的酯、醛和酮要鉴别就较困难,它们的 $C=O$ 谱带位置差异小,同时大多数醛和酮在 $1100 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 区域内有很强的谱带,这和酯的 $C-O$ 谱带很容易混淆。不过大多数醛类的 $C-H$ 伸缩振动谱带出现在 2720cm^{-1} 处,这对于鉴定醛类是有用的。

羧酸的羰基能够和羟基生成很强的氢键,因此使得大多数羧酸的羰基伸缩振动谱带出现在 1700cm^{-1} 附近,而羟基伸缩振动谱带则形成一条从 $2500 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的很宽很强的谱带,峰值位置在 3000cm^{-1} 附近,与 $C-H$ 谱带重叠在一起,因此很具特征性。

表 2-4 列出了一些含 $C=O$ 化合物的谱带位置。

含羟基的化合物——羟基的伸缩振动谱带出现在 $3100 \sim 3700\text{cm}^{-1}$ 区域,大多数含羟基化合物由于分子间形成很强的氢键,所以在 $3100 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 区域形成很强、很宽的吸收谱带。这些化合物如果在非极性的稀溶液中由于氢键的减少, $O-H$ 谱带变得很窄、又弱,并且位移到 $3500 \sim 3700\text{cm}^{-1}$ 区域。有些化合物的羟基和分子内的其他极性基团形成牢固的分子内氢键,使羟基出现在 $3100 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 区域,即使溶液不断稀释,谱带也不发生位移。

$3100 \sim 3700\text{cm}^{-1}$ 区域内的谱带对于指示羟基化合物的存在是很可靠的,但要注意水分子在这个区域内同样有很强的吸收,所以样品必须经过严格干燥。同时应注意 $N-H$ 基团伸缩振动和羰基伸缩振动的倍频也出现在这一区域,要仔细识别。含有羟基化合物的重要谱带列于表 2-5 中。

醚类化合物——醚类化合物在 $1100 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 区域有很强的吸收带出现。脂肪族醚在 $1085 \sim 1150\text{cm}^{-1}$ 区域有 $C-O-C$ 的不对称伸缩振动谱带出现。芳烷基醚出现在 $1200 \sim 1275\text{cm}^{-1}$ 区域,乙烯基醚出现在 $1200 \sim 1225\text{cm}^{-1}$ 区域。不过烷基醚的谱带可能被醇干扰,芳基醚的谱带可能被酚或芳基酯干扰。

过氧化物、环氧化物——烷基和芳基过氧化物 $C-O-O$ 吸收出现在 $1176 \sim 1198\text{cm}^{-1}$ 区域。环氧环的对称伸缩振动或环的“呼吸振动”频率出现在靠近 1250cm^{-1} 处。另一谱带在 $810 \sim 950\text{cm}^{-1}$ 区域,被认为是不对称的环的伸缩振动引起的,第三个谱带在 $750 \sim 800\text{cm}^{-1}$ 区域,环氧环的 $C-H$ 伸缩振动出现在 $2990 \sim 3050\text{cm}^{-1}$ 区域。

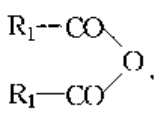
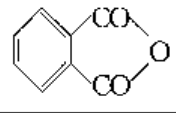
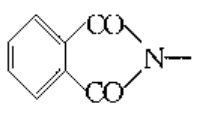
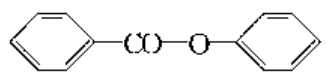
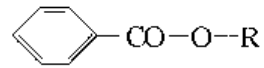
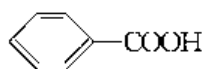
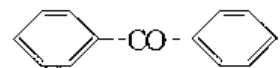
3. 含氮化合物

含氮化合物在高分子化合物中常见的有聚酰胺、聚丙烯腈、丁腈橡胶、聚氨酯、聚酰亚胺、脲醛树脂等。橡胶的硫化促进剂、防老剂等许多是含氮化合物,粘合剂中的异氰酸酯粘合剂,还有许多其他配合剂、溶剂等都是含氮化合物。

酰胺基团——酰胺的 $N-H$ 伸缩振动在 $3200 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 区域出现,与 $-OH$ 基团一样,由于受其形成的氢键的影响,谱带在溶液和固体等不同条件下测到的吸收带有变化。氢

键的形成降低了 N—H 伸缩振动的频率。N—H 和 O—H 的谱带往往要重叠,有时很难区分结构的差异。C=O 的伸缩振动是酰胺基的很强吸收谱带,称为酰胺 I 谱带,N—H 的弯曲振动是强的吸收,称为酰胺 II 谱带,酰胺 I 和 II 谱带分别在 1640cm^{-1} 和 1560cm^{-1} 处。这两谱带同样是受到周围环境的影响,特别是形成氢键的状况的影响。在 $850\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 间的谱带往往很复杂。合成的聚酰胺在这个区域有许多与结晶状态有关的尖锐谱带,而脲-甲醛树脂和天然的多肽一般只有较宽的和较模糊的谱带。

表 2-4 包含羰基的化合物谱带位置

化 合 物	结 构	羰基谱带的近似 位置/ cm^{-1}	对应谱带/ cm^{-1}
脂肪酸酐		1820 1750	C—O 1050~1150
芳香酸酐		1850 1780	C—O 1050~1150
酰 氯	$\text{R}-\text{CO}-\text{Cl}$	1780	
酰 亚 胺		1780 1708	芳环结构
脂肪酸的 芳 基 酯	$\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	1770	C—O 1220,1150
芳香酸的 芳 基 酯		1745	C—O 在 1100~1300 之间有几条谱带
脂肪酸的 烷 基 酯	$\text{R}_1-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_2$	1735	C—O 1170
烷 基 醛	$\text{R}-\text{CO}-\text{H}$	1730	C—H 2720
芳香酸的 烷 基 酯		1720	C—O 1260,1120
二烷基酮	$\text{R}_1-\text{CO}-\text{R}_2$	1715	C—O 1215~1325
烷基羧酸	$\text{R}-\text{COOH}$	1700	C—O ~1300 O—H ~930
芳基羧酸		1690	芳环结构
二芳基酮		1665	芳环结构

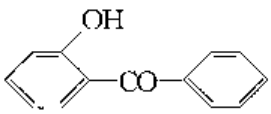
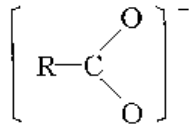
化 合 物	结 构	羰基谱带的近似位置/ cm^{-1}	对应谱带/ cm^{-1}
邻羟基二芳基酮		1645	芳环结构
羧酸根离子		1560 1400	烷基酸盐 CH_2 1100~1350 芳基酸盐, 芳环结构

表 2-5 含有羟基化合物的谱带

化 合 物	振动类型	谱带近似位置/ cm^{-1}	备 注
醇, 酚, 酸, 过氧化物	$\nu(\text{O}-\text{H})$	3100~3700	
脂 肪 酸	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1700	属于二聚体形式, 在稀溶液中将位移到较高波数
芳 香 酸	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1690	
酸	$\nu(\text{C}-\text{O})$	1280	常有几条谱带, 芳香族醚也在此波数有吸收
酚	$\nu(\text{C}-\text{O})$	1220	
叔 醇	$\nu(\text{C}-\text{O})$	1130	不可靠
仲 醇	$\nu(\text{C}-\text{O})$	1100	
伯 醇	$\nu(\text{C}-\text{O})$	1050	
酸	$\gamma(\text{OH})$	930	仅存在于二聚体中

酰亚胺——在酰亚胺光谱中最有用的谱带是 1780cm^{-1} 和 1720cm^{-1} 的双峰, 它们是由酰亚胺上的羰基引起的, 1780cm^{-1} 谱带较弱、较尖锐, 而 1720cm^{-1} 的谱带较强、较宽。

氨基甲酸酯——对应仲酰胺结构在 $1540\sim 1695\text{cm}^{-1}$ 处各有一条谱带, 其中 1540cm^{-1} 的谱带较弱, 但是由于它的存在, 很容易把聚氨基甲酸酯和其他类的聚合物(如聚酯、聚醚)区分开。

含有 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 基团的化合物——腈类和异氰酸酯在 2200cm^{-1} 附近均有特征的谱带, 很容易辨认, 异氰酸酯的谱带很强, 而且常常是双峰或具有不规则的形状。异氰酸酯、硫氰酸酯和异硫氰酸酯都在 $2000\sim 2273\text{cm}^{-1}$ 区域出现 $\text{C}\equiv\text{N}$ 和积累双键的伸缩振动。肟、噻唑、胍类等 在 $1471\sim 1689\text{cm}^{-1}$ 出现 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动吸收带, 它的强度虽然可变, 但是比 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收强。

其他含氮化合物——共价的硝酸酯和硝基化合物都有很强、很容易辨认的谱带(表 2-6)。三氮杂环(如三聚氰胺中)在 $1540\sim 1560\text{cm}^{-1}$ 处具有很强的谱带, 同时在 815cm^{-1} 附近有一条较弱的、但很有特征的谱带。

4. 含氯化合物

含氯的化合物如聚合物中常见的 PVC、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、氯化丁基胶、聚偏氯乙烯等。C—Cl 的伸缩振动在 $850 \sim 600\text{cm}^{-1}$ 范围内都产生一条中等强度的谱带。它常常是比较宽的,而且位置随 C—Cl 在不同的环境而变化较大。聚偏氯乙烯的 CCl_2 基团在 1060cm^{-1} 处有一条很强,很有用的谱带。在结晶的聚合物中,它分裂成尖锐的双峰。表 2-7 列出了一些含氯碳氢化合物的谱带。

表 2-6 含氮化合物的主要谱带

化 合 物	谱 带 位 置 $/\text{cm}^{-1}$	备 注
脂肪族胺	3300~3500, 1550~1650	3300 cm^{-1} 的谱带在伯胺中分裂为二,叔胺没有,芳香族强,脂肪族弱
芳香族胺	3300~3500, 1550~1650, 1250~1350	
伯和叔酰胺	3320~3360, 3180~3220, 1620~1660	叔酰胺在 3300 cm^{-1} 附近没有谱带
仲酰胺	3140~3330, 1630~1670, 1515~1570	
氨基甲酸酯	3200~3330, 1700~1735, 1520~1550	
酰亚胺	1680~1800 两条谱带	低波数的谱带较强
酰胺基酰亚胺	1600~1800 四条谱带	
铵盐 NH_4^+	3200~3300, ~2000, ~1600, ~1400	
取代的铵 NH_2^+ 和 NH_3^+	3330~3350, 2000~2800	在 2000~2800 cm^{-1} 之间有一系列弱的、尖锐的谱带
腈类、异氰酸酯	2200~2280	腈类的谱带弱而尖锐,异氰酸酯的谱带强而宽
磺 酰 胺	3250~3400, 1300~1370, 1140~1180	带有 NH_2 者,在 3300 cm^{-1} 附近有双峰, NH 为单峰
共价硝酸酯	1600~1650, 1250~1300	吸收很强
硝酸根 NO_3^-	1400~1370, 850~800	
硝基化合物	1510~1570, 1335~1385	很强、很尖锐的谱带
三氮杂苯化合物	1520~1560	很强、很宽的谱带

表 2-7 氯化碳氮化合物的谱带

基 团	振 动 类 型	近似谱带位置 $/\text{cm}^{-1}$
$-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\delta(\text{CH}_2)$	1440
$-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	$\delta(\text{CH}_2)$	1430
$-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	$\delta(\text{CH}_2)$	1420
$-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	$\delta(\text{CH}_2)$	1400
$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-$	$\delta(\text{CH}_2)$	1333
$-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$	$\delta(\text{CH}_2)$	1254
$-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$	$\delta(\text{CH}_2)$	1273
$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-$	$\nu(\text{CC})$	1060
$-\text{C}-\text{Cl}$	$\nu(\text{CCl})$	600~850

5. 含硫、磷的化合物

—S—S—和—C—S—是没有特征的谱带, S—H 的吸收也是很弱的, 但是对于硫氧键的谱带, 例如在聚合物中遇到的硫酸盐、二芳基砷、磺酸酯和磺酰胺等, 其谱带都很强。如果一个含硫化合物的光谱在 $1100 \sim 1250 \text{cm}^{-1}$ 之间有很强的谱带, 就可预示这些基团中的某一个的存在。如果化合物中含有氮, 并在 1300cm^{-1} 处有另一强谱带, 则说明它具有磺酰胺基团。

表 2-8 含硫、磷化合物的谱带

化 合 物	振动类型	近似谱带位置 $/\text{cm}^{-1}$	备 注
硫 醇	$\nu(\text{SH})$	2550	很弱, 在长链化合物中很难看出
磺 酰 胺	$\nu(\text{NH})$	3270~3290	在这类化合物的光谱中, S=O 的谱带最强
	$\nu(\text{S=O})$	1320~1340	
	$\nu(\text{S=O})$	1140~1170	
二芳基砷	$\nu(\text{S=O})$	1280~1320	
	$\nu(\text{S=O})$	1110~1140	
伯烷基硫酸盐离子 $\text{R-O-SO}_2\text{-O}^-$	$\nu(\text{S=O})$	1220~1280	在 $800 \sim 950 \text{cm}^{-1}$ 区域的 S—O 谱带是这类化合物的主要光谱特征, 1250cm^{-1} 谱带一般是最强的
	$\nu(\text{S=O})$	1070~1100	
	$\nu(\text{S-O})$	820~840	
仲烷基硫酸盐离子 $\begin{array}{c} \text{R}_1 \backslash \\ \text{CH-O-SO}_2\text{-O}^- \\ \text{R}_2 / \end{array}$	$\nu(\text{S=O})$	1220~1250	
	$\nu(\text{S=O})$	1050~1070	
	$\nu(\text{S-O})$	920~940	
烷基磺酸盐离子 $\text{R-SO}_2\text{-O}^-$	$\nu(\text{S=O})$	1150~1220	芳基磺酸盐主要由芳环的谱带来区别
	$\nu(\text{S=O})$	1040~1080	
芳基磺酸盐离子 $\text{Ar-SO}_2\text{-O}^-$	$\nu(\text{S=O})$	1160~1220	
	$\nu(\text{S=O})$	1030~1070	
硫酸根离子 SO_4^{2-}	$\nu(\text{S=O})$	1100	带有肩带的宽谱带
磷、磷酸酯	$\nu(\text{PH})$	2400	中等强度, 很尖锐
磷酸、亚磷酸 (包含 P—OH)	$\nu(\text{OH})$	2000~2600	很宽的谱带
磷酸酯、亚磷酸酯	$\nu(\text{P=O})$	~1240	很强, 很可靠
烷基磷酸酯、亚磷酸酯	$\nu(\text{P-O})$	950~1050	很强, 波数变化范围较宽
芳基磷酸酯、亚磷酸酯	$\nu(\text{P-O})$	970	很强, 波数位置恒定

硫化促进剂中常有的硫羰基化合物 $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C=S} \\ \diagdown \end{array} \right)$ 在 $1020 \sim 1250 \text{cm}^{-1}$ 出现吸收带。C=S 基团连接在氮原子上的化合物的光谱在一般的 C=S 伸缩振动区出现吸收, 此外, 在 $700 \sim 1563 \text{cm}^{-1}$ 的宽区域中有几条其他的谱带能, 这归因于包括 C=S 伸缩振动与 C—N 伸缩振

动之间的相互作用的振动。磺酰氯化合物 (RSO_2Cl) 在 $1380 \sim 1410\text{cm}^{-1}$ 和 $1177 \sim$

1204cm^{-1} 区域内有很强的吸收带产生, 它与砷 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]$ 的 $1300 \sim 1350\text{cm}^{-1}$ 和 $1120 \sim$

1160cm^{-1} 两区域的吸收带相比有较高的频率, 这是由氯原子的电负性引起的。

含磷化合物中磷氧键的谱带是最重要的, P-H 基团在 2400cm^{-1} 处产生一条中等强度的谱带也是很有特征的。在聚合物材料中最常遇到的含磷化合物是磷酸酯、膦酸酯。芳基磷酸酯的 P-O-P 基团在 970cm^{-1} 处出现一条很强的谱带。而在烷基磷酸酯中, 相应的谱带出现在 1030cm^{-1} 处, 也是较强的, 但较宽。表 2-8 列出了一些含硫或磷化合物的谱带频率。

6. 含硅化合物

在有机硅化合物中最常遇到的是硅-甲基基团, 它在 $1250 \sim 1265\text{cm}^{-1}$ 和在 $740 \sim 870\text{cm}^{-1}$ 之间产生一条或几条尖锐的谱带, 如表 2-9 所示。

表 2-9 含硅化合物的谱带

基 团	振 动 类 型	近似谱带位置 $/\text{cm}^{-1}$	备 注
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$\delta_s(\text{CH}_3)$ $r(\text{SiCH}_3)$ $\nu_s(\text{SiCH}_3)$	1266 800 766	尖锐的单峰
$\begin{array}{c} \diagup \quad \text{CH}_3 \\ \text{Si} \\ \diagdown \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\delta_s(\text{CH}_3)$ $r[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ $\nu_{as}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ $\nu_s[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$	1260 860, 815 800 700	尖锐的单峰 较弱
$\begin{array}{c} \diagup \quad \text{CH}_3 \\ -\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\delta_s(\text{CH}_3)$ $r_{as}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ $r_s[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ $\nu_{as}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$	1270, 1250 877, 844 755 688	尖锐的双峰 较弱
$\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ $\gamma(\text{CH})$	1595, 1010, 956	
$\text{Si}-\text{Ar}$	$\nu(\text{Si}-\text{Ar})$ $\gamma(\text{CH})$	1433, 1130, 1000 740, 700	
$\text{Si}-\text{H}$	$\nu(\text{SiH})$	2174	中等强度
$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	$\nu(\text{Si}-\text{O})$	1120-1000	很强、很宽, 形状复杂

与硅-甲基的 1260cm^{-1} 对应, 硅-烷基在 $1175 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ 区域产生一条谱带, 波数随烷基链长度的增强而减少。

当乙烯基连接硅原子时, 将在 1595cm^{-1} 处产生谱带, 它与 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动对应。同时在 $1000 \sim 1020\text{cm}^{-1}$ 和 $950 \sim 980\text{cm}^{-1}$ 区域出现一对双峰。

硅-苯基键在 1433cm^{-1} , 1130cm^{-1} 和 1000cm^{-1} 处均有尖锐的谱带, 同时在 $690 \sim 760\text{cm}^{-1}$ 区域之间有两条或三条谱带, 对应于取代苯的模型。在含苯基的聚硅氧烷中, 可以清楚地看到, 1130cm^{-1} 和 1200cm^{-1} 谱带叠加在宽的 Si—O—Si 谱带上面。

Si—H 基团伸缩振动谱带出现在 2200cm^{-1} 附近, 它是很强的, 因此很容易辨认。

Si—O—Si 键的谱带出现在 $1000 \sim 1120\text{cm}^{-1}$ 之间。在短链化合物中只有 $1020 \sim 1085\text{cm}^{-1}$ 之间出现一条谱带, 随着链长的增加, 这条谱带分裂成两条。硅氧键的谱带很强、很宽, 这是聚硅氧烷红外光谱的主要特征谱带

7. 含有金属元素的化合物

羧酸根离子具有两个强耦合的碳-氧键 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]$, 其键的强度处于 C=O 和 C—O 之

间。它给出两个谱带: $1540 \sim 1590\text{cm}^{-1}$ 的不对称伸缩振动谱带, 谱带很强且尖锐, 它的位置更多地取决于阳离子; 1400cm^{-1} 的较强吸收带是对称伸缩振动谱带。

在阴离子中含有氧的无机化合物常常有特征光谱。硫酸盐、硝酸盐和碳酸盐都有在位置上很恒定的谱带, 因此这些基团很容易辨认, 同时也可以较好地地区分不同的阳离子。

主要的无机化合物的特征谱带列于表 2-10 中。

表 2-10 无机离子的吸收谱带

基 团	结 构	近似谱带位置 / cm^{-1}	备 注
碳酸盐	CO_3^{2-}	1410~1450	很强、很宽, 在碱式碳酸盐中分裂为 1490cm^{-1} 和 1410cm^{-1} 双峰
硝酸盐	NO_3^-	1370~1400 820~840	很强 弱、尖锐
磷酸盐	PO_4^{3-}	1000~1100	结构常常很复杂, 具有几个强的谱带
硫酸盐	SO_4^{2-}	1100~1200	很强、很宽
硅酸盐	SiO_3^{2-}	900~1100	很多硅酸盐有着很复杂的谱带, 对鉴定很有用
氰化物	$\text{C}\equiv\text{N}^-$	2100~2200	尖锐、中等强度

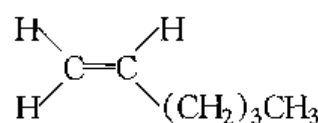
上述各种化合物基团的振动频率都在中红外区, 即 $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 之间, 为了熟悉基团与频率的关系以及记忆的方便, 把落在中红外区的基团振动频率分成四个区, 具体方法如下:

(1) X—H 伸缩振动区(X 代表 C, O, N, S 等原子), 频率在 $2500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围。该区主要包括 O—H, N—H, C—H 等的伸缩振动。O—H 伸缩振动在 $3100 \sim 3700\text{cm}^{-1}$ 之间, 氢键的存在使频率降低, 谱峰变宽, 它是判断有无醇、酚和有机酸的重要依据。C—H 伸缩振动分饱和烃与不饱和烃两种, 饱和烃的 C—H 伸缩振动在 3000cm^{-1} 以下, 不饱和烃的 C—H 伸缩振动在 3000cm^{-1} 以上(包括烯烃、炔烃、芳烃的 C—H 伸缩振动)。因此, 3000cm^{-1} 是区分饱和烃和不饱和烃的分界线, 但是三元环的 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动除外, 它的吸收在 3000cm^{-1}

以上。N—H 的伸缩振动在 $3300\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 区域,它和 O—H 谱带重叠,但峰形比 O—H 尖锐。伯、仲酰胺和伯仲胺类在该区都有吸收谱带。

(2) 叁键和累积双键区,频率范围在 $2000\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 。该区谱带较少,主要包括 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 、 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 等叁键的伸缩振动和 $\text{—C}=\text{C}=\text{C—}$ 、 $\text{—C}=\text{C}=\text{O}$ 等累积双键的不对称伸缩振动。

(3) 双键伸缩振动区,频率在 $1500\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 区域。该区主要包括 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{O}$ 等的伸缩振动以及苯环的骨架振动,芳香族化合物的倍频谱带。羰基的伸缩振动在 $1600\sim 1900\text{cm}^{-1}$ 之间,所有含羰基的化合物,例如醛、酮、羧酸、酯、酰卤、酸酐等在该区均有非常强的吸收带,而且往往是谱图中第一强的吸收带,特征性很强。 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收带的位置还和邻接基团有密切关系,因此对判断羰基化合物的类型有重要价值。 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动出现在 $1600\sim 1660\text{cm}^{-1}$ 之间,一般情况下强度比较弱,当各邻接基团差别比较大时,例

如正己烯  的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收带就很强。单核芳烃的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动出

现在 $1480\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 和 $1590\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 两个区域,这两个峰是鉴别有无芳核存在的重要标志之一。一般前者谱带较强,后者比较弱。

苯的衍生物在 $1667\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 区域出现 C—H 面外弯曲振动的倍频或合频峰,它的强度很弱,但该区吸收带的数目和形状与芳核的取代类型有直接关系(参看图 2-6),在鉴定苯环取代类型上非常有用。因此常常采用加大样品浓度的办法给出该区的吸收峰,利用该区的吸收峰和 $600\sim 900\text{cm}^{-1}$ 区域苯环的 C—H 面外弯曲振动吸收峰共同确定苯环的取代类型,这是很可靠的。

(4) 部分单键振动及指纹区,频率范围在 $670\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 之间。这一区域的光谱比较复杂,出现的振动形式很多,除了极少数较强的特征谱带外,一般难以找到它的归属。对鉴定有用的特征谱带主要有 C—H、O—H 的变形振动以及 C—O、C—N、C—X 等的伸缩振动。

饱和的 C—H 弯曲振动包括甲基和亚甲基两种。甲基的弯曲振动有对称、反对称振动和平面摇摆振动,其中以对称弯曲振动特征性较明显,吸收谱带在 $1370\sim 1380\text{cm}^{-1}$ 之间,受取代基的影响很小,可作为判断有无甲基存在的依据。亚甲基的弯曲振动有 4 种,其中平面摇摆振动在结构分析中很有用,当 4 个或 4 个以上的一 CH_2 基呈直链相连时, CH_2 基的平面摇摆振动出现在 722cm^{-1} 处,随着— CH_2 个数的减少,吸收谱带向高波数方向位移,由此可推断分子链的长短。

烯烃的 C—H 弯曲振动中,波数在 $800\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 区域的非平面摇摆振动最有用,可借助这些吸收带鉴别各种取代类型的烯烃。

芳烃的 C—H 弯曲振动中, $650\sim 900\text{cm}^{-1}$ 区域的面外弯曲振动,对于确定苯环的取代类型很具特征性,甚至可以利用这些吸收带对苯环的邻、间、对位异构体混合物进行定量分析。

C—O 的伸缩振动常常是该区的最强吸收带,比较容易识别。一般来说,醇的 C—O 伸缩振动在 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之间,酚的 C—O 伸缩振动在 $1200\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 之间,在酯醚中有 C—O—C 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动,反对称伸缩振动谱带的吸收比较强。

C—Cl、C—F 伸缩振动都有强的吸收,前者出现在 $600\sim 800\text{cm}^{-1}$ 之间,后者出现在

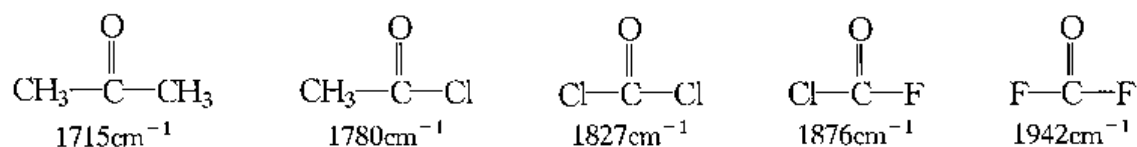
1000~1400 cm^{-1} 之间。

二、影响谱带位移的因素

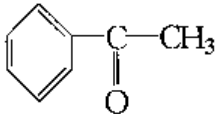
前面已讲过,化学键的振动频率决定于组成这一化学键的原子质量和键的力常数(即键能)。但是相同原子组成的、具有相同性质的键(单键、双键、叁键等)的基团,由于它们所处的环境不一样,所产生的基团之间的相互作用的不一樣,也同样使基团的红外吸收谱带发生位移。所以同一化学键或基团的红外特征吸收频率在不同的分子和外界环境中只是大致相同,也即有一定的频率范围。例如 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动频率在不同化合物中有一定的差别,在酰氯中为 1790cm^{-1} ,在酰胺中为 1680cm^{-1} 等。当然这种差别反过来又为我们确定化合物的归属提供了根据。

影响谱带位移的因素有内部的结构因素和外部的因素,现简要叙述如下:

(1)诱导效应。在具有一定极性的共价键中,随着取代基的电负性不同而产生不同程度的静电诱导作用,引起分子中电荷分布的变化,从而改变键的力常数,使振动频率发生变化,这种现象就叫做诱导效应。例如下面几种丙酮衍生物中,随着取代基电负性的增强而使其羰基伸缩振动频率向高频方向位移:



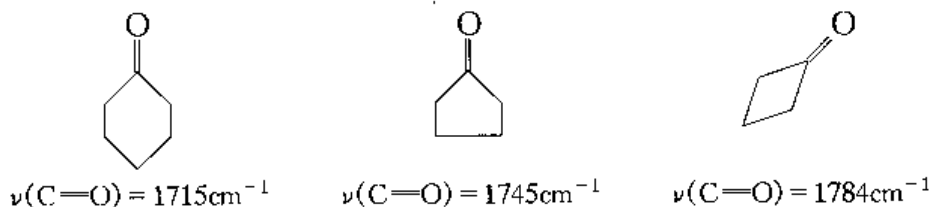
丙酮中 $\text{C}=\text{O}$ 略有极性,成键的电子云离开几何中心偏向氧原子一边,如果甲基被电负性强的卤素所取代,由于电子的吸引力的增强而使电子云更接近键的几何中心,从而降低了 $\text{C}=\text{O}$ 的极性,使它的双键性增强,因此振动频率增高。取代基的电负性越大,诱导效应越显著,振动频率也就越高。

(2)共轭效应。共轭效应的结果使共轭体系中的电子云密度平均化,双键略有伸长,单键略有缩短,使双键具有单键特性而单键具有双键特性。例如 1,3-丁二烯中,由于共轭效应使 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动频率向低频位移,同时吸收增加,正常的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动频率在 1650cm^{-1} 附近,而它的 $\text{C}=\text{C}$ 在 1597cm^{-1} 处。当 $\text{C}=\text{C}$ 键与苯环共轭时,因为苯环的双键性较弱,所以位移较少,出现在 1625cm^{-1} 处。又如在苯乙酮() 中,由于

$\text{C}=\text{O}$ 与苯环形成共轭体系,使羰基的频率降到 1680cm^{-1} 。

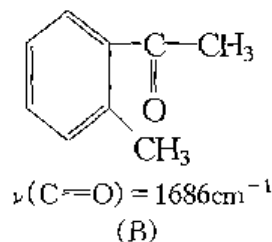
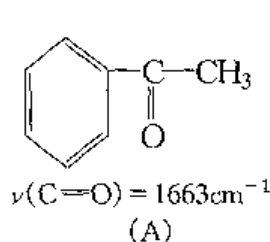
(3)键应力和空间效应的影响。在正常的情况下,碳原子位于正四面体的中心,它的键角为 $109^\circ 28'$,但是有时由于结合条件不同而使键角发生改变而引起键能的改变,从而使频率发生位移。最简单的例子是环丙烷,它的 3 个碳原子成三角形,键角(60°)比正常值小得多,它的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动频率为 3030cm^{-1} ,比正常使大大增高。

环状化合物的环张力越大,振动频率越高。例如:



这是由于环的张力四元环>五元环>六元环的缘故。

空间位阻对振动频率也有影响。例如：



这是因为(B)结构中邻位上的 $-\text{CH}_3$ 的空间阻碍,使羰基与双键不能在同一平面上,结果使共轭效应受到限制,羰基的双键性增加,因此(B)的 $\text{C}=\text{O}$ 振动频率比(A)高。

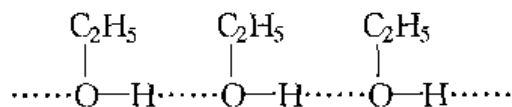
(4)氢键效应。氢键是一个分子($\text{R}-\text{X}-\text{H}$)与另一个分子($\text{R}'-\text{Y}$)相互作用而生成 $\text{R}-\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}-\text{R}'$ 的形式。 X 一般为负电性原子, Y 为具有未共用电子对的原子。

$\text{O}, \text{N}, \text{F}, \text{S}, \text{P}$ 等原子都能生成氢键,但 S, P 等原子由于本身极性弱,生成的氢键也很弱。氢键除了与原子极性有关之外,还与原子本身的尺寸有关。例如 Cl 原子虽然极性很强,但它本身体积大,因此生成的氢键很弱。

对于伸缩振动来说,氢键越强,谱带越宽,吸收强度越大,而且向低频方向位移越大。但是对于弯曲振动来说,氢键则引起谱带变窄,同时向高频方向位移。

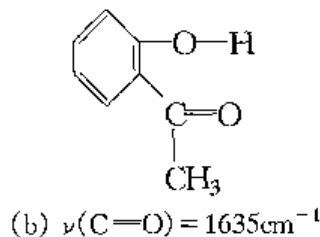
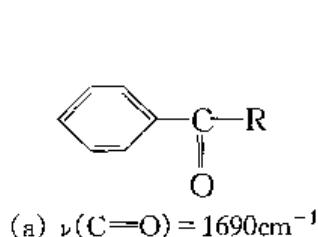
氢键有分子间和分子内之分。分子内的氢键取决于分子的内在性质,而不受溶剂的种类、浓度和温度变化的影响,而分子间的氢键则受上述这些因素的影响。如果把样品溶液稀释到很稀的程度,这时样品分子之间距离较远,大都呈游离状态,所以不能生成分子间的氢键。这也是区别分子间和分子内氢键的好办法。

例如,乙醇分子可生成分子间氢键:



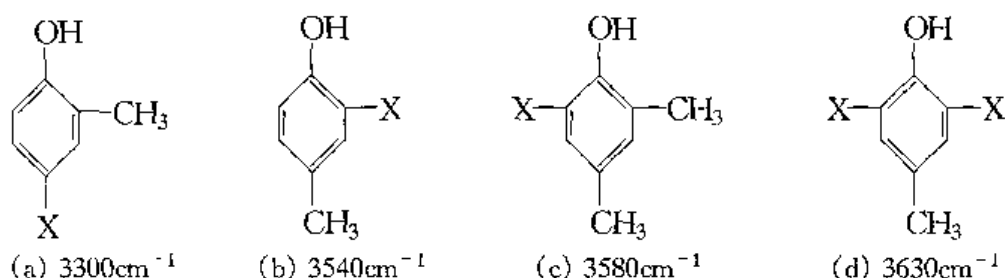
所以乙醇的自由 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动出现在 3640cm^{-1} 处,而二缔合体的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动出现在 3515cm^{-1} 处,多缔合体在 3350cm^{-1} 处。

分子内的氢键与分子本身的结构有关,与生成氢键的两个基团的极性,彼此间的距离以及夹角均有关系。基团相距较近又是在同一直线上能形成较强的氢键,例如邻羟基苯甲酸与对羟基苯甲酸,前者的羟基与羧基能生成很强的分子内氢键,它的羟基伸缩振动频率位移到 3000cm^{-1} 附近,与其羧基的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动谱带重叠在一起,而后者不能生成氢键,它的 $\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动频率出现在 3300cm^{-1} 处。羰基的伸缩振动也有类似情况,例如下面两种化合物:

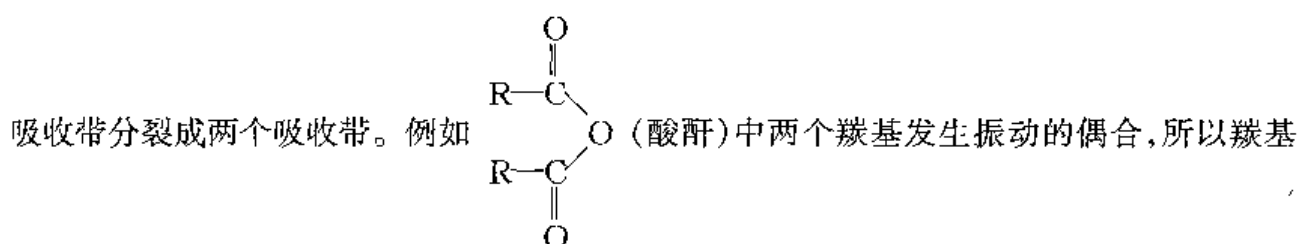


(a)为没有分子内的氢键,而(b)由于形成了羰基和邻位上的羟基之间的氢键,所以(a)的羰基伸缩振动频率出现在 1690cm^{-1} 处,而(b)则出现在 1635cm^{-1} 处。

当分子内含有体积较大的基团时,因立体效应而影响氢键的形成。例如下面的 4 种酚,由于受到体积大的 X(叔丁基)的影响,妨碍了氢键的形成,所以酚羟基的伸缩振动频率有变化:

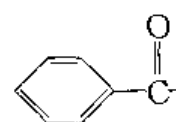


(5)偶合效应。当两个频率相同或相近的基团联结在一起时会发生偶合作用,使原来的



吸收带分裂成两个,一个频率高一些(在 1820cm^{-1} 附近),一个频率低一些(在 1750cm^{-1} 附近)。异丙基也是这样,由于两个甲基与同一个碳原子相连,相互偶合作用使甲基的对称变形振动分裂成为 1383cm^{-1} 和 1365cm^{-1} 两个谱带,这对于确认异丙基是很有用的。

(6)费米(Fermi)共振。当一个基团的倍频或合频与另一个基团的基频频率相近,并且具有相同的对称性时,它们可能产生共振,使谱带分裂,并使强度很弱的倍频或合频谱带变

得异常强,这一现象称之为费米共振。例如,苯甲醛  中的 C—H 伸缩振动 (2800cm^{-1}) 和 C—H 的面内弯曲振动 (1400cm^{-1}) 的第一倍频相互共振,使谱带分裂成 2780cm^{-1} 和 2700cm^{-1} 两吸收带。又如环戊酮的 C=O 伸缩振动与环的呼吸振动的倍频发生费米共振而分裂成 1746cm^{-1} 和 1728cm^{-1} 两条谱带。

(7)物态变化及溶剂的影响。红外光谱可以在样品的各种物理状态下进行测试,由于状态的不同,它们的光谱往往也有不同程度的变化。

在气态下,分子间相距较远,基本上可认为不受周围分子的影响。在液态中,分子间相互作用较强,会使谱带发生位移,有的化合物存在着强的氢键作用而使基团频率降低,例如多数羧酸的羰基和羟基的频率在液体中比在气相中分别下降 50cm^{-1} 和 500cm^{-1} 。在结晶的固体中,分子在晶格中规则排列,加强了分子间的相互作用使谱带分裂,例如聚乙烯的 $-\text{CH}_2-$ 的面内摇摆振动 (720cm^{-1}) 在非晶态时只有一条谱带,而在结晶态时分裂成 720cm^{-1} 和 731cm^{-1} 两条谱带。当然,并不是所有结晶都分裂成两条谱带,例如有一些旋转异构体化合物,结晶态时只有一种异构体存在,而在液态时则可能有两种以上的异构体存在,因此谱带反而增多。

在溶液状态测定红外光谱时,发生氢键效应会使基团频率发生位移。溶剂的极性大小也有一定的影响。一般化合物在气相时振动频率最高,在非极性溶剂中次之,在极性溶剂、液态或固态中测定的频率最低。例如,丙酸的羰基特征频率在气态时为 1780cm^{-1} ,在非极

性溶剂中为 1760 cm^{-1} , 在极性溶剂中为 1735 cm^{-1} , 而在液态时为 1712 cm^{-1} 。同一物质在不同的溶剂中由于溶质和溶剂的相互作用不同, 测得的光谱也有变化。例如极性基团的伸缩振动频率往往随溶剂的极性增大而降低。因此在红外光谱测定中尽量采用非极性溶剂。

三、聚合物的红外光谱

前面已讲了各种基团的特征吸收频率, 聚合物也可看成由各种基团所组成, 所以在聚合物中各种基团也与低分子化合物的基团有相似的红外光谱吸收带, 例如 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收频率在低分子物质中为 1720 cm^{-1} 左右, 在分子化合物中只要有 $\text{C}=\text{O}$ 的化合物, 它在 1720 cm^{-1} 附近也应该有这一吸收带产生, 如聚醋酸乙烯酯、聚酰胺、聚碳酸酯等。

又如图 2-7 是聚乙烯的红外光谱图, 图 2-8 是十二烷的红外光谱图, 两者都是饱和的碳氢化合物, 都是由 $-\text{CH}_3$ 和 CH_2 组成的。其出现吸收带的区域(A, B, C)都是很相似的, A 区为 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收区(包括 $-\text{CH}_3$ 和 CH_2), B 区为 $-\text{CH}_3$ 和 CH_2 的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动吸收区, C 区为 CH_2 的面内摇摆振动吸收区。两个光谱图明显不同的是聚乙烯是结晶聚合物, 所以在 C 区出现 720 cm^{-1} 和 731 cm^{-1} 两谱带, 731 cm^{-1} 是它的结晶特征谱带。

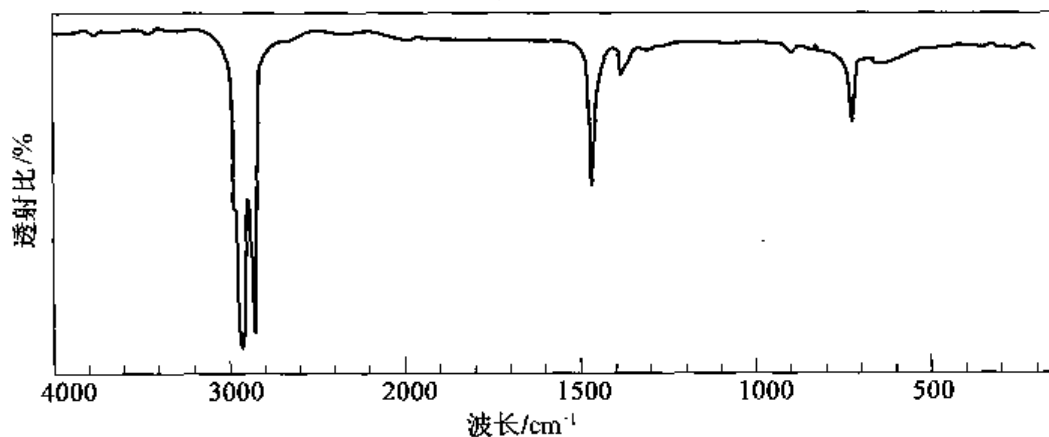


图 2-7 聚乙烯的红外光谱图

如果分子中含有一些极性较强的基团, 则对应这些基团的一些谱带(主要是伸缩振动的基频)在这个化合物的红外光谱中往往是最强的, 很明显地显示出这个基团的结构特征。对于聚合物分子来说, 含有的主要极性基团是酯、酸、酰胺、酰亚胺、苯醚、脂肪醚、醇等。此外, 含有硅、硫、磷、氯和氟等原子的化合物也常常具有较强的极性。因此对应这些基团的谱带在其聚合物的谱图中常常是处于最显著的地位, 明显地反映出这种聚合物的结构和预示这类聚合物的存在。

为了记忆及查找的方便, 可把主要的聚合物光谱按照它们最强谱带位置, 从 $600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 分成 6 个区。一般来说, 含有相同极性基团的同一类化合物大都在同一区里。需要说明的是, 有些聚合物第一强吸收谱带在这个 $600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 之外, 例如大多数饱和聚烃类的第一强吸收在 $2900\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 区域, 而一些醇类和酚类在 $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 区域。由于

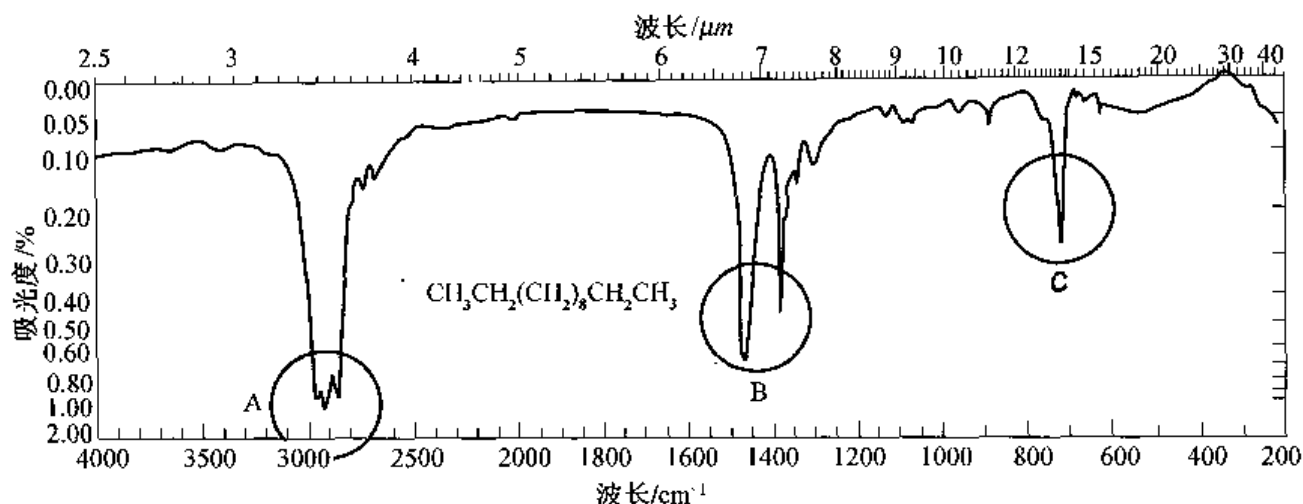


图 2-8 十二烷的红外光谱图

A: C—H 伸缩振动: CH_3 2962 cm^{-1} ($3.38\text{ }\mu\text{m}$), $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$; 2872 cm^{-1} ($3.48\text{ }\mu\text{m}$), $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$

CH_2 2926 cm^{-1} ($3.43\text{ }\mu\text{m}$), $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$; 2853 cm^{-1} ($3.51\text{ }\mu\text{m}$), $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$

B: C—H 弯曲振动: CH_3 1375 cm^{-1} ($7.28\text{ }\mu\text{m}$), $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$; 1450 cm^{-1} ($6.90\text{ }\mu\text{m}$), $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$

CH_2 1465 cm^{-1} ($6.83\text{ }\mu\text{m}$), $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$

C: >CH_2 面内摇摆振动: 722 cm^{-1} ($13.9\text{ }\mu\text{m}$), $\tau(\text{CH}_2)$

这些吸收带有时容易受外界因素的干扰,如 KBr 压片的散射、石蜡糊本身的吸收、水的吸收等的干扰,往往使谱带增强,所以没有把它作为第一强吸收来分类,而是以它们的第二强吸收谱带来分类,如大多数饱和聚烃类的第二强吸收谱带在 $1300\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 区域,它们的第一强吸收是作为很好的验证的。按照上述的分类方法,这 6 个区如下:

I 区:在 $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 区域有最强谱带的主要聚合物有聚酯类、聚羧酸类和聚酰亚胺等(见表 2-11)。

II 区:在 $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 区域有最强谱带的聚合物主要有聚酰胺类、聚脲和天然多肽(见表 2-12)。

III 区:在 $1300\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 区域有最强谱带的聚合物主要有饱和聚烃类和一些有极性基团取代的聚烃类(见表 2-13)。

IV 区:在 $1200\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 区域有最强谱带的聚合物主要有芳香族聚醚类、聚砜类和一些含有氯的聚合物(见表 2-14)。

V 区:在 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 区域有最强谱带的聚合物主要有脂肪族聚醚类、醇类和含硅、含氟的聚合物(见表 2-15)。

VI 区:在 $600\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 区域有最强谱带的聚合物主要有含有取代苯、不饱和双键和一些含氯的聚合物(见表 2-16)。

表 2-11~表 2-16 列出了各区所包括的主要聚合物,包括它们的最强谱带和特征谱带。

最具特征性的谱带下面用“——”表示,双峰的吸收谱带下面用“——”连接起来表示,以引起特别注意。

表 2-11 I 区 ($1700 \sim 1800 \text{cm}^{-1}$) 的高聚物

高聚物	谱带位置及其对应基团振动谱带/ cm^{-1}	
	最强谱带	特征谱带
聚醋酸乙烯酯	1740 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1240</u> <u>1020</u> 1375 $\nu(\text{C}=\text{O})$ $\delta_s(\text{CH}_3)$
聚丙烯酸乙酯	1735 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1180 720 $\nu(\text{C}=\text{O})$ $r(\text{CH}_3)$
聚丙烯酸甲酯	1735 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1170 1200 1260 2960 $\nu(\text{C}-\text{O})$ $\nu_{as}(\text{CH}_3)$
聚丙烯酸丁酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1165 1245 2980 <u>960</u> <u>940</u> $\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ 丁酯特征
聚甲基丙烯酸甲酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1150</u> <u>1190</u> <u>1240</u> <u>1268</u> 2995 $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C})$
聚甲基丙烯酸乙酯	1725 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1150</u> <u>1180</u> <u>1240</u> <u>1268</u> 2980 <u>1022</u> 同 上
聚甲基丙烯酸丁酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1150</u> <u>1180</u> <u>1240</u> <u>1260</u> 2965 <u>970</u> <u>950</u> 同 上
聚邻苯二甲酸酯	1735 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1280</u> <u>1125</u> 1070 745 705 $\nu(\text{C}-\text{O})$ $\gamma(\text{CH})$
聚对苯二甲酸酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1265</u> <u>1100</u> 1050 730 $\nu(\text{C}-\text{O})$ $\delta(\text{CH})$ $\gamma(\text{CH})$
聚间苯二甲酸酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1230</u> <u>1300</u> 730 $\nu(\text{C}-\text{O})$ $\gamma(\text{CH})$
以己二酸为基的醇酸树脂	1735 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1165</u> <u>1148</u> 1250 1080 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 许多小峰
以 H.E.T. 酸为基的醇酸树脂	1740 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1605</u> <u>1335</u> 1190 <u>1110</u> $\nu(\text{C}-\text{O})$
植物油	1740 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1165 <u>1235</u> <u>1100</u> 998—965 $\nu(\text{C}-\text{O})$ 主峰两侧的肩带 $\gamma(=\text{CH})$
松香酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1240</u> 1175 <u>1130</u> <u>1110</u> $\nu(\text{C}-\text{O})$
聚酯型聚氨酯	1735 $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1540</u> 其他特征同聚酯 $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}-\text{N})$
聚酸亚胺	<u>1725</u> $\nu(\text{C}=\text{O})$	<u>1780</u> $\nu(=\text{CH})$
聚丙烯酸	1700 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1170 1250 $\nu(\text{C}-\text{O})$

高聚物	谱带位置及其对应基团振动谱带/ cm^{-1}	
	最强谱带	特征谱带
聚 酮	1710 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1450 $\delta(\text{CH}_2)$
松 香	1700 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1285 $\nu(\text{C}-\text{O})$
聚马来酸酐	1785 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1850 1240 950 $\nu(\text{C}=\text{O}) \quad \nu(\text{C}-\text{O})$

表 2-12 II 区 ($1700 \sim 1500\text{cm}^{-1}$) 的高聚物

高聚物	谱带位置及其对应基团振动谱带/ cm^{-1}	
	最强谱带	特征谱带
聚酰胺	1640 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1550 3090 3300 700 $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH})$ 上面的倍频 $\nu(\text{NH})$ $\gamma(\text{NH})$
聚丙烯酰胺	1650 1600 $\nu(\text{C}=\text{O}) \quad \delta(\text{NH}_2)$	3300 3175 1020 $\nu(\text{NH}_2)$
聚乙烯吡咯 烷 酮	1650 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1280 1410
聚脲-6	1625 1565 $\nu(\text{C}=\text{O}) \quad \delta(\text{NH})$	1250 $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH})$
脲-甲醛树脂	1640 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1540 1250 $\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{NH})$
硫脲-甲醛树脂	1640 $\nu(\text{C}=\text{O})$	3230 1350 1290 1010
三聚氰胺-甲醛 树脂	1555 1510 环的振动 1640 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1370 1370 1020 环的 环的 1530 3300 $\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{NH})$ $\nu(\text{NH})$
松香酸的钠盐	1543 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	1400 1670 $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O}) \quad \nu(\text{C}=\text{O})$
聚丙烯酸钠盐	1575 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	1410 $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$

表 2-13 III区(1300~1500cm⁻¹)的高聚物

高聚物	谱带位置及其对应基团振动谱带/cm ⁻¹			
	最强谱带	特征谱带		
聚乙烯	1470 $\delta(\text{CH}_2)$	<u>731</u> $r(\text{CH}_2)$	<u>720</u>	
全同聚丙烯	1376 $\delta_s(\text{CH}_3)$	1166	998 841	973 与结晶有关
聚异丁烯	<u>1385</u> <u>1365</u> $\delta_s(\text{CH}_3)$		1230 $\nu(\text{CC})$	
全同聚丁烯-1 (变体 I)	1445 $\delta(\text{CH}_2)$	921	847 797	758 $r(\text{CH}_2)$
萘烯树脂	1465 $\delta(\text{CH}_2)$	<u>1385</u> <u>1365</u> $\delta_s(\text{CH}_3)$	3400	1700
天然橡胶	1450 $\delta(\text{CH}_2)$		835 $\gamma(\text{CH})$	
氯磺化聚乙烯	1475 $\delta(\text{CH}_2)$	<u>1250</u> $\delta(\text{CH})$	<u>1160</u> <u>1316</u> $\nu(\text{S=O})$	(肩带)
氯丁橡胶	1440 $\delta(\text{CH}_2)$	<u>1670</u> $\nu(\text{C=C})$	<u>1110</u> $\nu(\text{CC})$	820 $\nu(\text{CH})$
石油烷烃树脂	1475 $\delta(\text{CH}_2)$	750 700 强度变化很大,有时成最强吸收		1700 $\nu(\text{C=O})$
聚丙烯腈	1400 $\delta(\text{CH}_2)$		<u>2242</u> $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	

表 2-14 IV区(1200~1300cm⁻¹)的高聚物

高聚物	谱带位置及其对应基团振动谱带/cm ⁻¹			
	最强谱带	特征谱带		
双酚-A型 环氧树脂	1250 $\nu(\text{C-O})$	2980 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	<u>1300</u> <u>1188</u>	<u>830</u> $\gamma(\text{CH})$
酚醛树脂	1240 $\nu(\text{C-O})$	3300	<u>815</u> $\gamma(\text{CH})$	
叔丁基酚醛树脂	1212 $\nu(\text{C-O})$	<u>1065</u> $\nu(\text{C-O})$	878 820	
双酚-A型 聚碳酸酯	1240 $\nu(\text{C-O})$	<u>1780</u> $\nu(\text{C=O})$	1190 1165	<u>830</u> $\gamma(\text{CH})$
(乙二醇双烯 丙基)聚碳酸酯	1250 $\nu(\text{C-O})$	<u>1780</u> $\nu(\text{C=O})$	790	

高聚物	谱带位置及其对应基团振动谱带/ cm^{-1}			
	最强谱带	特征谱带		
双酚-A型聚砒	1250 $\nu(\text{C—O})$	<u>1310</u> <u>1160</u> $\nu(\text{S=O})$	1110	830
聚氯乙烯	1250 $\delta(\text{CH})$	<u>1420</u> $\delta(\text{CH}_2)$	<u>1330</u> $\delta(\text{CH}) + \tau(\text{CH}_2)$	700-600 $\nu(\text{CCl})$
以二苯基醚为基的聚合物硝化纤维素	<u>1240</u> $\nu(\text{C—O})$	<u>1285</u> $\nu(\text{N—O})$	1160 1020 873 752 692 $\gamma(\text{CH})$ <u>1660</u> <u>845</u> 硝酸酯 特征	1075
三醋酸纤维素	<u>1240</u> $\nu(\text{C—O})$	<u>1740</u> <u>1380</u> 醋酸酯 特征	1050	

表 2-15 V区($1200 \sim 1300\text{cm}^{-1}$)的高聚物

高聚物	谱带位置及其对应基团振动谱带/ cm^{-1}			
	最强谱带	特征谱带		
聚乙烯基醚类	1100 $\nu(\text{C—O})$	只有碳氢吸收		
聚氧乙烯	1100 $\nu(\text{C—O})$	945		
聚苯撑二亚甲基醚	1190 $\nu[\text{C—O}]$	1305 1020 857		
聚乙烯醇缩甲醛	1020 $\nu(\text{C—O})$	<u>1060</u> <u>1130</u> <u>1175</u> <u>1240</u>	缩甲醛特征	
聚乙烯醇缩乙醛	1140 $\nu(\text{C—O})$	<u>1340</u> <u>940</u>	缩乙醛特征	
聚乙烯醇缩丁醛	1140 $\nu(\text{C—O})$	1000		
纤维素	1050 $\nu(\text{C—O})$	1158 1109 1025 1000 970	在主峰两侧一系列肩带	
纤维素醚类	1100 $\nu(\text{C—O})$	1050 3400	残存 OH 吸收	
单醋酸纤维素	1050 $\nu(\text{C—O})$	1740 1240 1380	醋酸酯特征	
醋酸丁酸纤维素	1075 $\nu(\text{C—O})$	<u>1150</u> 920 800 750	丁酸酯特征	

高聚物	谱带位置及其对应基团振动谱带/ cm^{-1}	
	最强谱带	特征谱带
聚醚型聚氨酯	1100 $\nu(\text{C}-\text{O})$	<u>1540</u> 1690 1730 $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}-\text{N})$ $\nu(\text{C}=\text{O})$
乙烯- SO_2 共聚物 (聚砜)	1110 $\nu(\text{S}=\text{O})$	<u>1300</u> 785 $\nu(\text{S}=\text{O})$
LP 型聚硫	1070 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1195 1152 1112 1030 $\nu(-\text{O}-\text{C}-\text{O}-)$
A 型聚硫	1190	1410 1250 1105 均为邻接 S 的 CH_2 吸收
聚甲基硅氧烷	<u>1100</u> <u>1020</u> $\nu(\text{Si}-\text{O})$	<u>1260</u> 800 $\delta_s(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{Si}-\text{C})$
聚甲基、苯基硅 氧烷	<u>1100</u> <u>1020</u> $\nu(\text{Si}-\text{O})$	<u>3066</u> <u>3030</u> 1430 1260 $\nu(\text{CH})$
聚偏氯乙烯	<u>1070</u> <u>1045</u> $\nu(\text{C}-\text{C})\nu(\text{C}-\text{Cl})$ $+ 2 \times \nu_{\text{as}}(\text{CCl})$	1405 $\delta(\text{CH}_2)$
聚四氟乙烯	1250 - 1100 $\nu(\text{CF})$	<u>637</u> <u>624</u> 554
聚三氟氯乙烯	<u>1198</u> <u>1125</u> $\nu(\text{CF})$	<u>970</u> 1280 $\nu(\text{CCl})$
聚偏氟乙烯	1175 $\nu(\text{CF})$	1395 1070 875

表 2-16 VI 区($600 \sim 1000\text{cm}^{-1}$)的高聚物

高聚物	谱带位置及其对应基团振动谱带/ cm^{-1}	
	最强谱带	特征谱带
聚苯乙烯	700 760 单取代苯特征	<u>3100</u> <u>3080</u> <u>3060</u> <u>3022</u> <u>3000</u>
聚苣	750 $\gamma(\text{CH})$	850 ~ 1250 很多尖锐的弱的谱带
聚对甲基苯乙烯	815 $\gamma(\text{CH})$	720
1,2-聚丁二烯	911 $\gamma(=\text{CH})$	990 1642 700 $\gamma(=\text{CH})$ $\nu(\text{C}=\text{C})$
反-1,4-聚丁二烯	967 $\gamma(=\text{CH})$	1667 $\nu(\text{C}=\text{C})$

续表 2-16

高聚物	谱带位置及其对应基团振动谱带/cm ⁻¹	
	最强谱带	特征谱带
顺-1,4-聚丁二烯	738 $\gamma(=CH)$	1646 $\nu(C=C)$
聚甲醛	$\frac{935}{900}$ $\nu(C-O-C)$ + $r(CH_2)$	1091 1238
聚硫甲醛	732 $\nu(C-S)$	709 1175 1370
(高)氯化聚乙烯	670 $\nu(CCl)$	760 790 1266 $\nu(CCl)$ $\delta(CH)$
氯化橡胶	790 $\nu(CCl)$	760 739 $\frac{1280}{1250}$ $\nu(CCl)$ $\delta(CH)$

第四节 仪器和实验技术

一、 红外光谱仪的结构与原理

目前生产和使用的红外光谱仪有两种,一种是由棱镜和光栅作为色散元件的色散型分光光度计,一种是用干涉分光的傅立叶(Fourier)变换红外光谱仪。早期使用的是色散型仪器,第一台商品红外光谱仪是在第二次世界大战时期制造的,用 NaCl, KBr 等对温度和湿度敏感的透红外光的材料做棱镜色散元件。由于仪器对环境条件要求苛刻,逐渐由 20 世纪 60 年代开发出来的色散型光栅仪器所代替。这种所谓第二代红外光谱仪不仅提高了光谱分辨率,拓宽了测量波段,同时也降低了对环境的要求,加上计算机技术的引进,操作与数据处理日趋简便。20 世纪 70 年代,非色散型的傅立叶变换红外光谱被成功地开发,这种第三代红外光谱仪分辨率高,测量范围更广,而且波数精度高,速度快,灵敏度高。目前,几乎把第二代红外光谱仪排挤出市场。下面将分别介绍色散型中较常用的光栅型红外光谱仪及傅立叶变换红外光谱仪的结构及工作原理。

1. 色散型中较常用的光栅型红外光谱仪的结构及工作原理

色散型双光束红外分光光度计的原理如图 2-9 所示,它的光路图示于图 2-10 中。

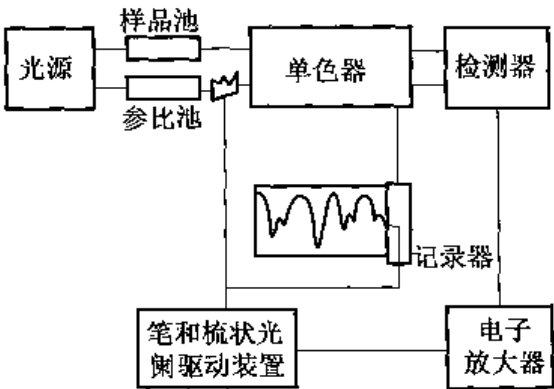


图 2-9 色散型双光束红外分光光度计原理示意图

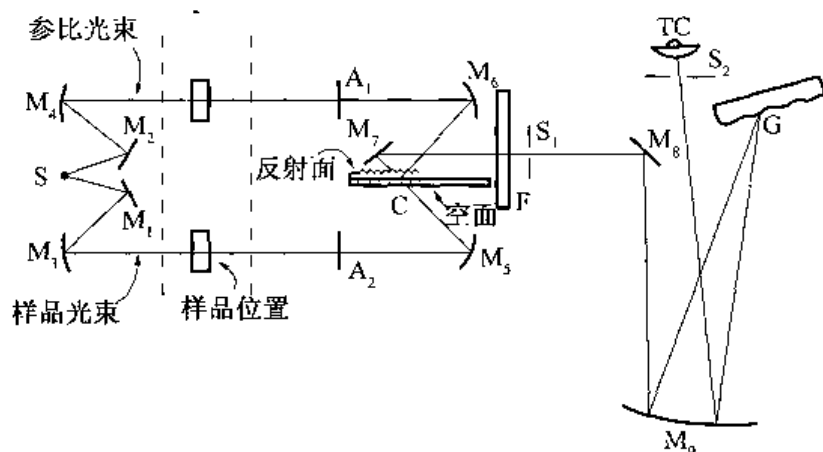


图 2-10 色散型双光束红外分光光度计光路示意图

S—光源;M—反射镜;C—切光器;G—光栅;F—滤光旋转调节器;A₁—衰减器;

S₁—入口狭缝;S₂—出口狭缝;TC—热电偶检测器;A₂—100%T 调节

由光源来的光经 M₁, M₂, M₃, M₄ 反射镜组后分成两束,一束通过样品池,一束通过参考池。两束光经 M₅ 和 M₆ 反射镜改变方向,当切光器 C 处于图上所示位置时, M₅ 反射的样品光束被切光器挡住。而 M₆ 反射的参比光束则被切光器上的反射面反射到 M₇ 反射镜,经滤光调节器 F、狭缝 S₁、反射镜 M₈、M₉ 到光栅 G。经光栅 G 分光后,通过 M₉ 聚焦,最后进入检测器 TC。同样,当切光器由图上所示位置转动 90° 或 180° 后,空面由图示的右边转到左边位置,这时,由 M₅ 反射出的样品光束穿过切光器的空面射向 M₇,与参比光束一样,经 F, S₁, M₈, M₉, G 到达 TC。而此时参比光束穿过切光器 C 的空面,因不能到达 M₇ 而不能与样品光束同时进入 TC。切光器 C 按匀速转动,样品光束和参比光束交替地到达检测器,检测器上出现的信号,经放大器放大后,通过伺服系统进行记录。

如果样品光路中没有放置样品,或样品光路和参比光路吸收相同时,检测器上就没有信号产生,当有样品吸收红外光时,则到达检测器的样品光束减弱,两光不平衡,检测器有信号产生。信号经放大后驱动衰减器(梳状光栏或双向剪式光栏)A₁,衰减参比光路中的光束,直到参比光路的辐射强度和样品的辐射强度相等为止。这就是双光束光路中的“光学零位平衡系统”。衰减器和记录笔属同一个驱动装置,当衰减器 A₁ 移动时,记录笔同时进行绘图。这样,由于两光束不平衡而反映出样品吸收的谱图即被记录下来,直到平衡时,记录笔也停止记录。另一方面,当记录笔随样品吸收情况而移动时,光栅也按一定速度运动,于是到达检测器上的入射光波数将随之变化。记录纸与光栅同步运动,这样就可绘出吸收强度随波数变化的红外光谱图。这种双光束分光光度计是目前普遍采用的方法,由于它采用了光学零位法,从而消除了来自光源和检测器的误差以及大气中 H₂O 和 CO₂ 等的干扰。目前,新型的仪器大都配有微处理机或小型计算机,仪器的操作控制、谱图中各种参数的计算以及谱图的处理、检索、差谱的获得等均可由计算机完成。

2. 傅立叶变换红外光谱仪的结构及工作原理

随着科学技术的发展,对聚合物的分析技术要求越来越高,原来红外光谱仪中以色散元件(棱镜、光栅式分光光度计)为分光系统的仪器在许多方面已不能完全满足需要。例如,由于在远红外区的能量很弱而得不到理想的光谱,它的扫描速度太慢使得一些化学反应过程不能进行跟踪分析;一些红外散射很强的物质(如含炭黑的橡胶)及含量很少的物质不能得

到很好的分析等。这些缺点限制了红外光谱法的进一步广泛应用。随着科学技术的发展,特别是光学、电子学及计算机的迅速发展为红外光谱仪器的发展提供了可能性。20 世纪 60 年代末发展起来的基于干涉调频分光的傅立叶变换红外光谱仪就是这些科学技术发展的结果。现在这种新型仪器已经普遍商品化了,已为科学工作者所广泛应用。它被称为红外光谱仪的第三代产品,已有许多专著及资料介绍它的原理及应用,下面简要介绍它的结构及工作原理。

傅立叶变换红外光谱仪主要由干涉仪、检测器和计算机组成,干涉仪将由光源传输来的信号调制成交涉图,然后利用计算机进行傅立叶变换的数据处理后得到红外光谱图。这种仪器没有分光系统,一次就可以取得全波段的光谱信息,具有高光通量、低噪声、测量速度快等优点。其干涉图一般由迈克耳逊干涉仪产生。图 2-11 为迈克耳逊干涉仪的示意图。通过被分析样品的红外光 S 经过劈光器 B 时,被分成相等的两部分:

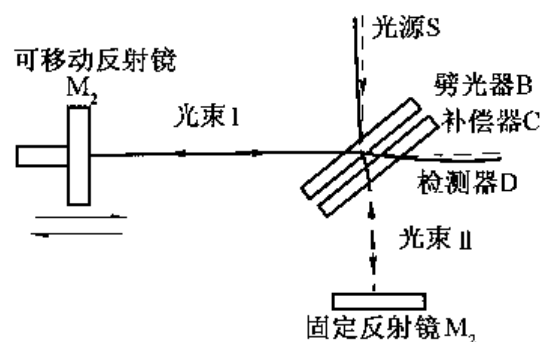


图 2-11 迈克耳逊干涉仪示意图

光束 I 和光束 II。光束 I 按实线所示的路线反射到可移动的反射镜 M_1 上,然后反射回来穿过劈光器 B 及补偿器 C 到达检测器 D。另一光束 II 则以虚线所示路线穿过劈光器 B 和补偿器 C 射到固定反射镜 M_2 上,然后由 M_2 反射回来通过补偿器,在劈光器上再反射一次并再通过补偿器,最后到达检测器 D 与光束 II 相会合。这两束光到达 D 时是相干涉的两束光,它们的光程差 x 由 M_1 的往复移动作周期性的变化。因此在 D 处得到的是光强度变化为余弦形式的光干涉图。对于单色光源来说,干涉图的光强度变化的数学表达式为

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi\nu x) \quad (2-12)$$

式中: $I(x)$ 为干涉图的光强度; x 为光束 I 和 II 的光程差; $B(\nu)$ 为光源的强度,它是频率的函数,当光源为单色光时, $B(\nu)$ 是一恒定值, ν 为频率。当光源为多色光时,它的干涉图的光强度变化数学表达式为

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (2-13)$$

这一多色光干涉图的光强度变化等于所有各单色光干涉图的光强度变化的加和。当经过样品后、被吸收了一定频率的红外光经过迈克耳逊干涉仪之后,在检测器上所得到的干涉图的光强度曲线就会发生变化,而不同的基团的红外吸收也就会产生不同的干涉图。

由于傅立叶变换的可逆性,上式可通过计算机快速地变换成光源的光谱分布,也就是我们所需要的红外光谱,变换后的数学表达式为

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (2-14)$$

这一表达式表示了通过样品的光源按频率的光强度分布情况,实际上就是一张被分析样品的红外光谱图。

上述就是傅立叶变换红外光谱法(FTIR)的基本原理。可以看出,它实际上是将一张干涉图通过计算机的快速运算变换成一张红外光谱图,所以没有计算机的快速运算,这一变换

过程就没有办法进行。傅立叶变换红外光谱法与色散型的红外光谱法比较有如下的优点：

(1)具有很高的分辨率。分辨率是指光谱仪对两个靠得很近的谱线的辨别能力。棱镜式红外光谱仪的分辨率在 1000cm^{-1} 处为 3cm^{-1} ，光栅式的仪器在 1000cm^{-1} 处时可达到 0.2cm^{-1} ，而傅立叶变换红外光谱仪在整个光谱范围内可达到 $0.005\sim 0.1\text{cm}^{-1}$ 。

(2)波数精度高。因为傅立叶变换红外光谱仪中干涉仪的可动镜位置可用 He-Ne 激光准确地测量出来，因此光程差可以测得很精确，从而使光谱的波数可准确到 0.01cm^{-1} 。

(3)扫描速度快。普通色散型仪器是依次测定从出射狭缝出来的单色光而获得红外光谱的，而傅立叶变换红外光谱仪的干涉仪是在整个扫描时间内同时测定所有频率的信息，一般在 1s 内即可完成全谱扫描。而一般色散型仪器在 1s 里只能测量一二个分辨单元。这一快速扫描的特点对于一些反应速度快的化学反应过程及其他结构变化过程的跟踪分析是很有利的。

(4)光谱范围宽。目前，一般性能较好的色散型红外光谱仪的测量范围是从 $200\sim 4000\text{cm}^{-1}$ （即中红外区），若要进一步扩展到远红外区，技术就比较复杂，但是傅立叶变换红外光谱仪只要改变分光器和光源就可以测量从 $10\sim 10000\text{cm}^{-1}$ 范围的光谱。

(5)能量输出大。在色散型的红外分光光度计中，单色器包含有入射和出射狭缝，所以有相当大一部分光被狭缝挡住不能到达检测器，而干涉仪没有这种狭缝，解决了狭缝对光谱能量限制的问题，所以傅立叶变换红外光谱仪比色散型的光谱仪有大得多的能量输出。另一方面，傅立叶变换红外光谱仪具有很好的光谱重复性，如果一次扫描能量不足，可多次扫描，所以对于散射大的样品（如含炭黑橡胶）可多次扫描，可得到满意的红外光谱。由于能得到大的能量输出，提高灵敏度，所以对于微量的样品也能分析出来。

以含炭黑的橡胶的红外光谱分析为例。前面已讲过由于炭黑对红外光的散射很强，所以含炭黑的橡胶样品用色散型红外光谱仪很难获得理想的红外光谱，而 FTIR 的能量输出大，对弱信号可进行多次扫描，所以能够得到理想的含炭黑橡胶样品的红外光谱。

图 2-12 是含有 20% 的炭黑的顺丁胶样品用色散型红外光谱仪和 FTIR 仪器所得到红外光谱的比较。从图中光谱可看出，用 FTIR 测得的红外光谱比色散型仪器测得的好得多，不但主要吸收谱带尖锐清楚，而且微小的变化的吸收带也能清楚反映出来。图 2-13 是含 50% 炭黑和不含炭黑的丁苯胶样品用 FTIR 仪器所得到的红外光谱图。图中(a)是含有炭黑的硫化丁苯胶用显微切片的样品 ($2\mu\text{m}$ 厚) 在 71s 中反复扫描 100 次所得到的光谱，图中(b)是同样丁苯胶(不含炭黑)用涂片法制得的样品所得到的红外光谱。从两光谱可以看出它们的主要吸收带是一致的，含炭黑胶的光谱也一样清楚，这说明 FTIR 方法在分析含炭黑胶时是完全能够胜任的。

由于 FTIR 方法的分辨能力高，精确度好，所以它不但能作为炭黑胶的分析，而且能精

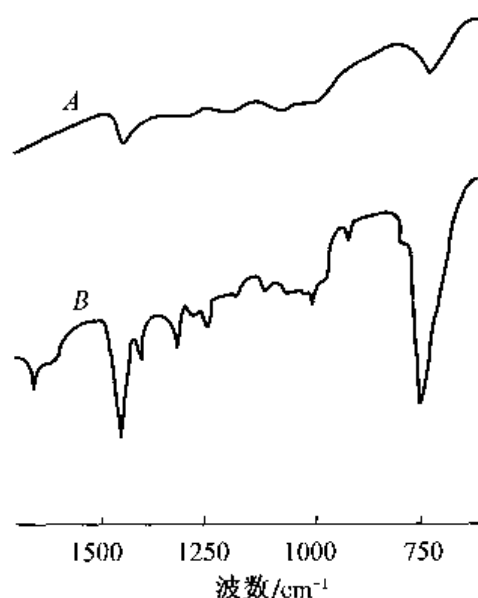


图 2-12 含有 20% 的 Austin 炭黑的顺丁胶的红外光谱图

A—色散型红外光谱法；B—FTIR 法

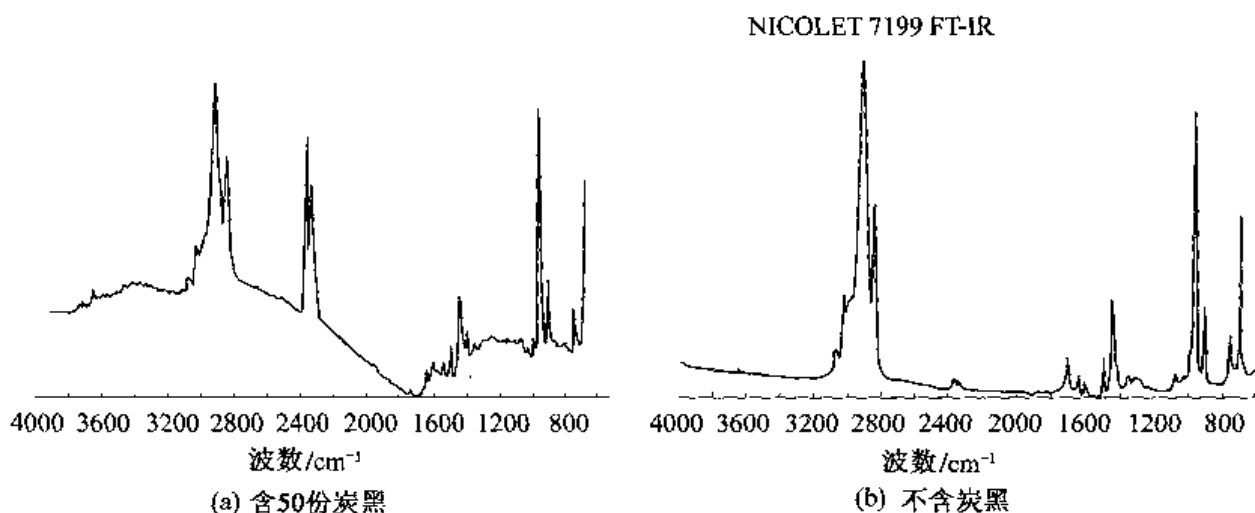


图 2-13 丁苯胶的 FTIR 谱图

确地分析结构的微小变化,例如炭黑的补强作用的研究。图 2-14 是不同填料的顺丁胶用 FTIR 仪器测得的红外光谱图,图中代表 C—H 振动的 2915cm^{-1} , 1450cm^{-1} , 1433cm^{-1} , 1310cm^{-1} 和 738cm^{-1} 等波数的吸收带随着不同填料的微小的变化。把 1450cm^{-1} 和 1433cm^{-1} 吸收带放大就得到如图 2-15 所示 FTIR 谱图。图中两谱带分别代表含有 20% GPF 炭黑的顺丁胶(A)和纯的顺丁胶(B)试样。从图中可看出,含有 GPF 的橡胶试样的 1433cm^{-1} 吸收带比纯的顺丁胶的强度增加(相对于 1450cm^{-1})。 1433cm^{-1} 和 1450cm^{-1} 分别代表可自由旋转的 C—C 键的旁式和反式的 CH_2 的弯曲振动。两谱带吸收强度的改

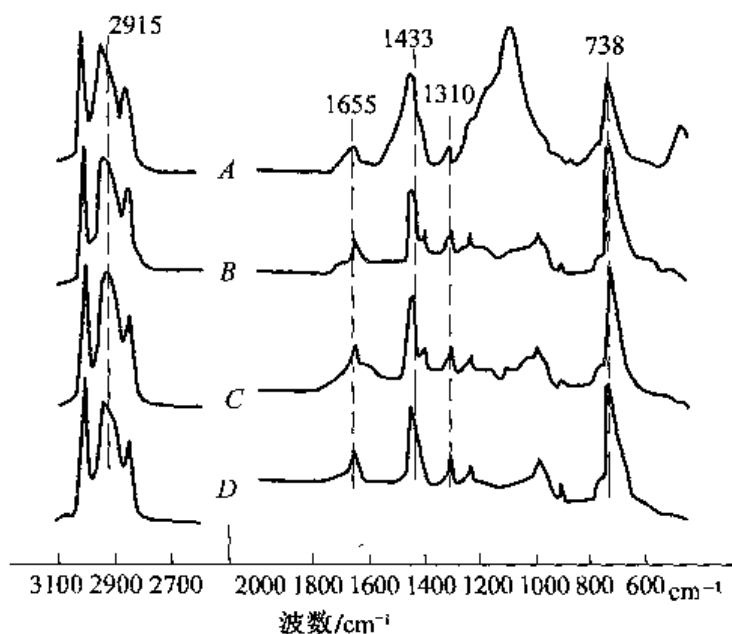


图 2-14 含有不同填料的顺丁胶的 FTIR 谱图

A—含 20% 的 SileneEF;
B—含 20% 的 GPF 炭黑;
C—含 20% 的 Austin 炭黑;
D—纯顺丁胶

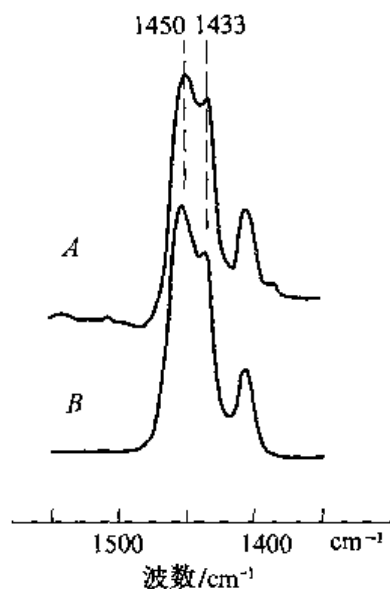


图 2-15 含有 20% GPF 炭黑的顺丁胶(A)和不含炭黑的顺丁胶(B)的 FTIR 谱图

变说明这两种结构在含 GPF 炭黑和不含炭黑胶中比例的变化,但是含 Austin 炭黑的橡胶这两谱带的比例与纯胶一样没有变化。GPF 的补强效果比 Austin 的好,说明 1450cm^{-1} 和 1433cm^{-1} 谱带吸收强度比例的变化是由于补强作用引起的。从这一例子可说明 FTIR 方法可对炭黑补强作用进行细致的研究。

二、样品的制备

红外光谱测试可以采用气体、液体、固体样品,对于聚合物一般不采用气体样品,而用聚合物的溶液进行测试,但由于所用溶剂的干扰,所以也很少应用。用于聚合物系统的红外光谱测试的样品制备方法有溶液铸膜法、热压成膜法、显微切片法、卤化物压片法、热裂解方法等。下面分别介绍这几种方法以及应注意的问题。

1. 溶液铸膜法

通常,样品薄膜可在玻璃板上制取,其方法是将聚合物溶液(浓度一般为 2%~5% 质量分数)均匀地浇涂在玻璃板上,待溶剂挥发后将形成的薄膜用手或刮刀剥离。如果样品不易剥离,可连玻璃板一起浸到蒸馏水里,待水把样品润湿后,就容易剥离了。为了防止样品表面过于光滑而在谱图上产生干涉条纹,可以在毛玻璃板上制备。不要在玻璃板上涂隔离剂(如硬脂酸和硅油)的办法使样品容易剥离,因为这些隔离剂会玷污样品,使光谱出现隔离剂的吸收谱带。也有用聚四氟乙烯板代替玻璃板的,这一方法虽可使样品不粘附,但是往往会造成聚合物溶液在聚四氟乙烯板上收缩成一滴,不易展开成膜。

也有的在金属板上(如铝板上)或液体表面成膜的。另一个简便的方法是在氯化钠晶片上直接涂上聚合物溶液成膜的方法,例如,环氧树脂的固化反应的红外光谱测试就可以把混有固化剂的环氧树脂直接涂在氯化钠晶片上,然后逐步加热以观察固化过程的红外光谱的变化情况。

溶液成膜法要选择合适的溶剂,表 2-17 列出了制备各种聚合物薄膜的常用溶剂。这一方法的优点是制得的样品厚度均匀,也适合于做定量分析,缺点是制样花费时间较多,而且在聚合物里的残留溶剂的消除较麻烦,例如从聚氯乙烯中除去四氢呋喃,从环化或氯化橡胶中除去氯仿或从聚苯乙烯中除去苯都是比较困难的。有些结晶聚合物如尼龙 6 在用这一方法时往往会使其晶型发生变化,这也是要特别注意的。

表 2-17 制备各种高聚物薄膜的常用溶剂

适 合 的 溶 剂	高 聚 物
苯	聚异丁烯、聚乙烯异丁基醚、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、聚苯乙烯
甲醇	聚醋酸乙烯酯、乙基纤维素
吡啶 + 水或冰醋酸	聚乙烯醇缩甲醛
二甲基甲酰胺	聚丙烯腈
氯仿或丙酮	聚甲基丙烯酸甲酯
甲酸	尼龙 6
二氯乙烷	聚碳酸酯
丙酮	醋酸纤维素(中等醋化度)

适 合 的 溶 剂	高 聚 物
氯仿或氯代甲烷-乙醇混合溶液	三醋酸纤维素
三氯醋酸或四氯乙烷	涤纶
四氢呋喃	聚氯乙烯
二甲基亚砜	聚酰亚胺、聚甲醛(热)
甲苯、四氢萘或十氢萘	聚乙烯(热)、聚丙烯(热)
水	甲基纤维素、聚乙烯醇(热)

2. 热压成膜法

对于热塑性的样品,可将样品加热到软化点以上或者熔融,然后在一定压力下压成适当厚度的薄膜,这是一种最简便的方法。为了防止热压过程中发生聚合物的热降解或氧化,掌握正确的操作条件是很重要的。为了尽可能地降低温度和缩短加压时间,可以采用增大压力的办法,但是温度过低,加压时间过长也会引起样品的降解、断裂,使薄膜表面出现条纹、灰雾等。一般来说,制备薄的样品应该增大压力而不是提高温度,薄膜的厚度可用一定厚度的云母片放于上下模板之间进行控制。

对于结晶性聚合物,在热压成膜后的冷却速度决定这一薄膜的结晶度,如果缓慢冷却则得到高结晶度的样品,如果很快冷却(即所谓的淬火)则得到低结晶度的样品。

3. 显微切片

显微切片要求样品有一定的硬度,太软不行,太硬也不好。例如,橡胶就太软且具有弹性,所以要用冷冻的方法,把橡胶冷却到一定温度,使它具有一定硬度才能进行切片。太硬的样品则可用溶剂软化之后再行切片。切片时切削速度也要根据样品的硬度而定,软的橡胶样品则在室温下用高速切削,而硬的物质一般用较低的切削速度。切削的速度太快或太慢都会使样品表面凹凸不平。

4. 卤化物压片法

在卤化物压片方法中最广泛使用的是溴化钾压片法,即把样品和溴化钾放在一起,研成极细的粉末,然后用模具加压形成一个透明的片。对于像交联聚合物和粉末状样品这些用其他方法制样比较困难的样品,用这一方法是比较方便的。溴化钾在整个中红外区都是透明的,用压片法操作简便,样品需要量也少,而且也容易控制样品的厚度和光谱强度,例如像聚四氟乙烯这种吸收很强的聚合物,想观察它的主要谱带的精细结构要求薄膜很薄,制备困难,而使用溴化钾压片法却很容易达到。对于硬且易碎的样品,用溴化钾压片法也是很方便的。很多具有光泽表面的样品,如薄板、导管甚至纤维,均可用快的刀片轻刮其表面,把得到的粉末进一步和溴化钾一起研磨、压片,就可能得到好的光谱。对于橡胶类弹性体,是很难磨细的,可以用干冰或液氮冷冻使其变硬之后再和溴化钾一起磨细。不过较方便的方法是将橡胶类聚合物加一定的溶剂使样品溶胀,然后再和溴化钾一起研磨,样品就容易研碎了。氯仿对很多橡胶有溶胀作用,因此经常用它作溶胀剂。

制备溴化钾压片所需的溴化钾和样品的重量比(据文献介绍)为 200:1 或更高。但是为了减少研磨时间和水分吸收的干扰,也有把比例缩小为 20:1 的。由于光线的散射主要是由样品中大颗粒引起的,所以有时先把样品仔细研磨后再与溴化钾一起研磨。压片时使用的压力一般为 150~1000MPa,加压时间至少保持 1 min。

用溴化钾压片法测得的红外光谱图的质量主要受两个物理因素的影响。其一是溴化钾和被测样品的折射率差别,其二是样品颗粒的尺寸与红外辐射波长的关系。溴化钾和被测样品的折射率差值越小,被样品散射掉的光能就越少。一些极性的聚合物如聚酰胺、聚脲、聚羧酸等可以制得很透明或稍为混浊的压片,而缩聚的芳香族化合物或其他聚烃类样品的溴化钾压片往往不很透明,这主要是由于前一类样品的折射率与溴化钾相近,而后一类相差较大。减少样品颗粒的尺寸也可以有效地减少散射的光能,如果制得的压片散射很强,得不到好的谱图,可以把压片重新进一步研磨,这样会改善测得的谱图的质量。

在制备溴化钾压片时,有些物质会和溴化钾或其中包含的水分起化学反应,有些聚合物的结晶结构也会由于压片和研磨时的压力而发生变化,从而导致光谱变化。为了防止这种现象,可以使聚合物保持较大的颗粒,这时为了减少散射,可选用折射率和样品接近的卤化物为分散介质,同样可得到透明的压片。大部分聚合物的折射率在 1.46~1.59 之间,因此可以在以下三种卤化物中进行选择,这三种卤化物的折射率为: $n(\text{氯化钾})=1.49$, $n(\text{氯化钠})=1.54$, $n(\text{溴化钾})=1.56$ 。

溴化钾是吸水性强的物质,在测试之前一定要干燥好,不然在谱图上会出现水的吸收带,特别是 O—H 基团的吸收带的出现。另外,含水分较多的样品是不能用溴化钾压片的,应该率先把样品的水分干燥掉,这是应该特别注意的。

5. 热裂解方法

很多交联的树脂或橡胶类聚合物因为不溶不熔,难以进行红外光谱测定,采用高温热裂解的方法可以把它们变成液体、气体或可溶性物质,便于进行红外分析。这种方法对有大量填料的聚合物(如橡胶胶料或硫化胶制品)具有特殊意义,因为原来这些填料的吸收谱带很强,使聚合物光谱无法辨认,而裂解产物是不含这些填料的。虽然裂解使聚合物的结构发生变化,但裂解产物还包括原来的各种基团,所以与原来聚合物光谱还是相似的。当然也有一些聚合物在裂解后光谱变化很大,如聚氯乙烯热裂解后生成苯、氯化物等而使原来聚合物的大部分特征谱带都消失。

用热裂解方法得到的聚合物光谱是不可能与原来的聚合物光谱完全一致的,如硫化胶用热裂解方法得到的光谱与原来纯胶的光谱会有差别,或增加一些谱带。又如尼龙-11 的裂解光谱虽与原光谱相似,但却不能与其他聚酰胺的区分开来。此外,裂解产物是很复杂的混合物,因此它的光谱不易解释,尽管如此,由于这种方法制样方便,仍为人们所采用。

三、多重衰减内反射红外光谱(MIR)

有些聚合物用一般的方法测试红外光谱比较困难,例如硫化胶是不溶不熔的聚合物,不能用涂片法制样,用热裂解法又使红外光谱不能完全代表聚合物的光谱,但用内反射光谱法可以解决这些问题,并得到好的光谱图。有些涂层材料没有办法把很薄的表面涂层取下来进行红外测试,而用内反射红外光谱法就能得到质量好的红外光谱,如聚合物材料的表层结构变化,像表面层的氧化、摩擦的表面层结构变化、粘合面的结构变化,聚合物材料的配合剂向表面层的迁移等,都可以通过内反射红外光谱法进行测试。

内反射红外光谱技术与通常反映试样本体结构信息的透射光谱是截然不同的,它能测定试样表面的红外光谱,而不受基体的干扰,反映的是表面层(小于 $5\mu\text{m}$)的结构信息。现在所使用的傅立叶变换红外光谱仪具有足够的灵敏度和较高的选择性,操作简单,制样方便,可配以相应的表面红外光谱附件来研究高聚物的表面结构。

内反射光谱 (Internal Reflection) 也称为衰减全反射光谱 (Attenuated Total Reflection, ATR)。

其原理如图 2-16 所示, 由光源发出的红外辐射经过棱镜投射到样品表面, 棱镜材料的折射率 n_1 要比样品的折射率 n_2 大。当光线的入射角比临界角 α_c 大时 (即 $\sin \alpha > \frac{n_2}{n_1}$), 光线完全被反射, 产生了全反射现象。

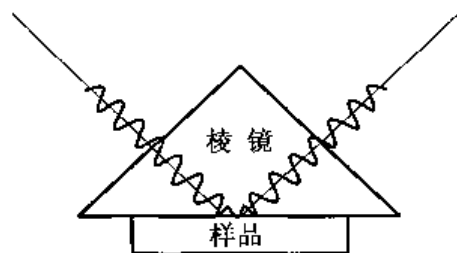


图 2-16 内反射光谱法原理示意图

事实上, 光线并不是在样品的表面被直接反射回来, 而是穿过样品表面内一定深度后再返回表面。如果样品没有产生吸收, 则是全反射; 如果样品在入射光的频率内有吸收, 则反射光的强度在被吸收的频率位置就减弱, 从而产生了与普通透射吸收相似的现象, 由这种方法得到的光谱就称内反射光谱。

内反射光谱中谱带的强度除与样品本身的吸收性质有关外, 还与样品表面的反射次数及光线透射到样品的深度有关。透射越深, 吸收越强。光线透射到样品内的深度 d_p 由下式表示:

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi \left[\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (2-15)$$

式中: α 是入射角; λ_1 是光在棱镜中的波长; n_1 和 n_2 分别是棱镜材料和样品的折射率。 d_p 一般只有几个微米。一个样品的内反射光谱与透射光谱相似, 只是内反射光谱的谱带强度随波长增加而增强。

内反射光谱的吸收强度可以用多次反射的办法来增加, 这就形成了多次内反射 (如图 2-17 所示), 称之为多重衰减内反射红外光谱法 (简称 MIR 法)。对于一般的有机化合物样品, 可用 KRS-5 晶体的内反射元件, 入射角为 45° , 使光线在内反射元件和样品的界面上反射十几次到 20 多次, 这样可以得到非常满意的光谱。如果样品表面光滑、柔软, 与棱镜接触良好, 也可能出现吸收过强的现象, 这时可以减少反射次数, 也可以减轻夹具的压力, 使样品与内反射元件不能紧密接触, 以减少有效的接触面积。

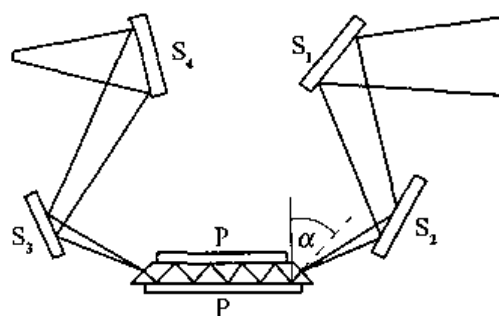


图 2-17 多次内反射装置的光路图
(S_1, S_2, S_3 和 S_4 为可校准的反射镜;
P 为样品; α 为入射角)

内反射光谱法应用很广泛, 实用性强, 不用特别制样就可以分析聚合物材料或制品的成分及表面层分子结构的变化情况, 如分析邮票表面油墨, 固体粉末也可把它撒在压敏胶纸上进行分析, 它对于研究催化剂表面结构是很有用的。

从贯穿深度 d_p 的公式可以知道, 对于同一样品, 它的 d_p 决定于入射角 α 和棱镜的材料 (因为不同的材料 n_1 是不一样的), 所以用不同的入射角和不同的棱镜材料可调节不同的贯穿深度, 这不但可以调节吸收强度, 更重要的是可从不同的深度得到红外光谱的变化, 这可用来研究聚合物材料表面层不同深度的结构变化情况。表 2-18 列出了一些棱镜材料的折射率与产生全反射的临界角。

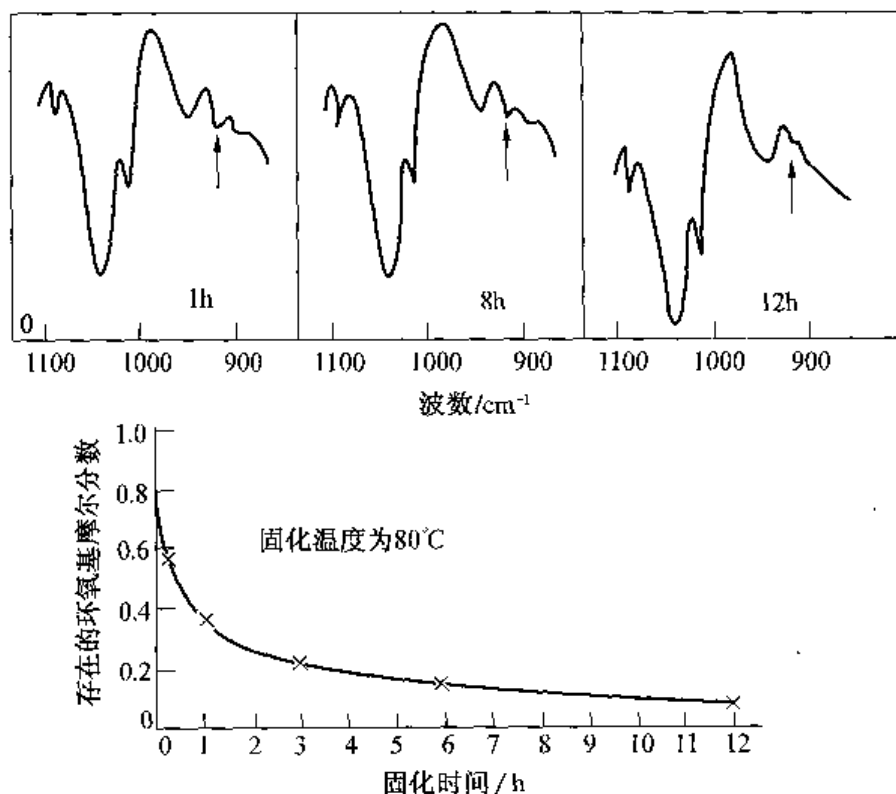
表 2-18 各种材料的折射率和全反射的临界角

内反射元件材料		临界角 $\alpha_c/(\circ)$			
名 称	折射率 n_1	样品的折射率 n_2			
		1.3	1.4	1.5	1.6
AgCl	2.0	40	45	49	53
KRS-6(TlBr+TlCl)	2.19	36	40 ³	43	47
Irtran-2(ZnS)	2.25	35	38	42	45
KRS-5(TlBr+TlI)	2.38	33	36	39	42
Ge	4.02	19	20	22	24

用内反射方法来研究聚丙烯的光氧化时,分别采用 KRS-5 和 Ge 作内反射元件,入射角分别用 45° 和 60° (对 KRS-5) 以及 30° 和 45° (对 Ge), 其贯穿深度 d_p 按公式计算顺序是: KRS-5, $45^\circ > \text{KRS-5}, 60^\circ > \text{Ge}, 30^\circ > \text{Ge}, 45^\circ$ 。所得到的聚丙烯光氧化的红外谱图中产生了 1715cm^{-1} 和 3400cm^{-1} 两个吸收带, 它们分别代表 C=O 基团和 -COOH 基团。从不同的 d_p 谱图中这两吸收带的强度变化情况得到这样的结果, 即聚丙烯光氧化主要发生在表面层 $1\mu\text{m}$ 以内。

MIR 法是一种表面分析方法, 它只能分析物质表面层几个微米内的结构状况, 也就是说, 它所得到的实验结果只代表表面层几个微米内的化合物结构状况, 并不代表被分析样品的本体结构状况, 这是要特别注意的。下面再举几个关于表面分析的例子。

【例 1】环氧树脂是常用的粘合剂, 经过固化反应, 它从液体变成固体, 产生强的粘合强度。环氧树脂的固化程度, 由其分子内的环氧基团的含量所决定, 915cm^{-1} 是环氧基的特征吸收谱带, 从它的变化可看出固化程度。图 2-18 是环氧树脂涂在聚合物表面 ($3\mu\text{m}$ 厚) 经不

图 2-18 环氧树脂 80°C 下固化不同时间 MIR 光谱图

同的固化时间(80°C)的 MIR 谱图。从图中可看出,随着固化时间的增加,915 cm^{-1} 吸收带逐步变弱,也就是环氧基团在不断减少。可根据 915 cm^{-1} 的变化情况得到固化速度,以及达到最佳粘合强度的时间。

【例 2】被粘的聚合物表面往往要用溶剂涂刷,它的作用除了表面清洗及露出新鲜表面之外,还使结晶相受到破坏,从而使粘合强度增加。如聚对苯二甲酸乙二醇酯的表面用三氯醋酸进行浸蚀处理。用 MIR 法测试浸蚀前后的红外光谱,结果如图 2-19 所示。由图可见,浸蚀后的反式、左右式结构及层状结晶区的折叠链结构都起了变化,反式的吸收强度处理后明显减弱,折叠链式也减弱了,但左右式有所增强。一般认为,反式结构存在于聚合物的晶区和无定形区,而左右式结构仅存在于无定形区,折叠链结构只存在于结晶区。上述三种结构比例的变化说明经过浸蚀处理后的聚对苯二甲酸乙二醇酯的表面结晶区遭到溶剂涂刷的破坏,因此有利于粘合作用。

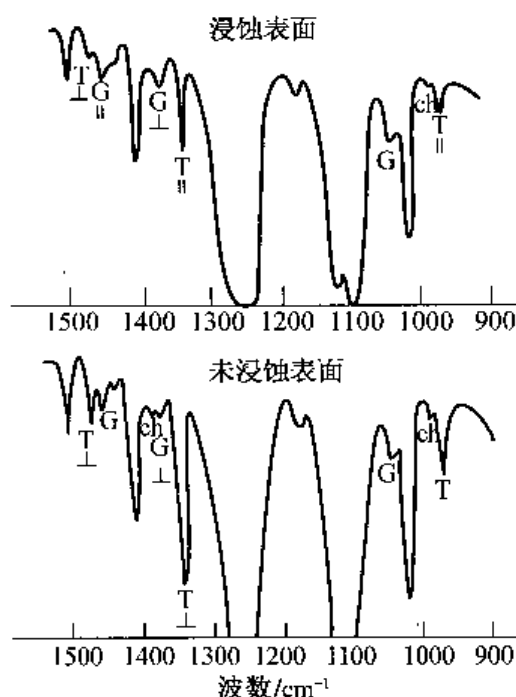


图 2-19 聚对苯二甲酸乙二醇酯表面用三氯醋酸浸蚀处理前后的 MIR 光谱图
T—反式结构;G—左右式结构;
ch—层状结晶区的折叠链结构

【例 3】粘合作用的好坏、粘合强度的大小与被粘物表面情况有很大关系。有许多聚合物难以用粘合剂进行粘合(如聚乙烯和聚四氟乙烯等),因此常常要对它们的表面进行处理,使其表面新鲜又含有一定的极性基团,以得到较高的粘合强度。图 2-20 是 PE 表面用重铬酸钾和硫酸处理后表面基团的变化情况。处理液的质量比比例为: $w(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7):w(\text{H}_2\text{O}):w(\text{H}_2\text{SO}_4)=4.4:7.1:88.5$ 。从图中三条谱线可看出,随着处理时间的延长,—OH 基团(3300 cm^{-1})和 C=O 基团(1700 cm^{-1})增加,当 70°C 处理 30s 时,在 1215 cm^{-1} 和 1260 cm^{-1}

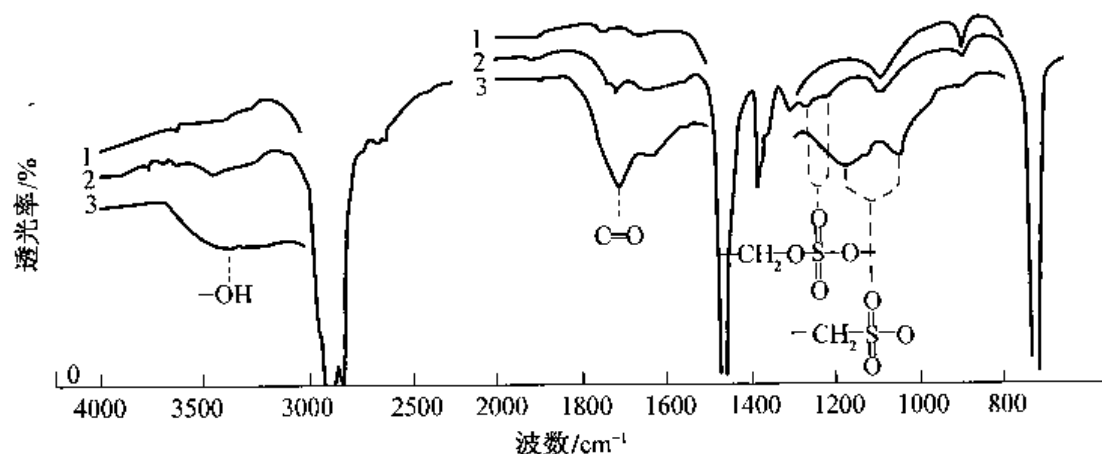


图 2-20 聚乙烯表面用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 H_2SO_4 溶液处理前后的 MIR 谱图
1—未处理;2—70°C, 30s;3—70°C, 2min

处出现了新吸收带,它属于烷基磺酸酯基($\text{—CH}_2\text{—O—S(=O)}_2\text{—O}^-$),当处理 2min 时在 1200cm^{-1}

和 1050cm^{-1} 处出现了吸收带,它属于烷基磺酸基($\text{—CH}_2\text{—S(=O)}_2\text{—O}^-$)。说明了聚乙烯表面

处理后出现了含极性的侧基,所以有利于提高粘合强度。

第五节 红外光谱法在聚合物材料研究中的应用

红外光谱法在聚合物材料的研究中是一种必不可少的工具,也是近代分析方法中最成熟、最有效的方法之一。用它来进行研究的内容也很广泛,包括未知聚合物及其添加剂的分析、聚合物结构(包括链结构及聚集态结构)和结构变化的分析、聚合反应的研究、聚合物与配合剂相互作用及并用聚合物之间相互作用的研究,结晶度、取向度的测定,聚合物表面的分析等。

对聚合物红外光谱的解释有三个要素必须注意。第一是谱带的位置,它代表某一基团的振动频率,也是说明是否含有某种基团的标志。这在第三节已有详细叙述,当然有些基团的谱带会出现在相同频率区或很接近的频率上,这就需特别注意。第二是谱带的形状,例如氢键和离子的官能团会产生很宽的红外谱带,这对于鉴定特殊基团的存在十分重要,如酰胺基的 C=O 和烯类的 C=C 伸缩振动都出现在 1650cm^{-1} 附近,但酰胺基团的羰基大都形成氢键,其谱带较宽,这就容易与烯类的 C=C 谱带区分开。第三是谱带的相对强度,谱带的强弱对比不单是一种基团含量的定量分析基础,而且可以暗示某一特殊基团或元素的存在,例如 C—H 基团邻接氯原子时,将使它的摇摆、扭绞和变形振动的谱带由弱变强,因此从其对应的谱带的增强可提示有氯原子的存在。分子中有极性较强的基团将产生强的吸收,如羰基、醚基等谱带的吸收都很强。

下面举例说明红外光谱法在聚合物材料研究中的应用。

一、未知聚合物的鉴定

一般来说,一张聚合物的光谱图是较复杂的,需要进行细心的分析才能得到初步的结果,最后还要根据分析结果查对标准谱图再作最后的确定。

首先可以从本章第三节的第一点介绍的基团的频率及频率分区中排除一些基团的存在,例如,在 $3100\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 区域没有吸收带就可以排除 O—H 和 N—H 基团的存在;在 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 附近没有吸收带则表示不是芳环或不饱和碳氢化合物;在 2242cm^{-1} 处没有谱带则表示不是含 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团的聚合物(如丁腈胶、聚丙烯腈等);在 $1720\sim 1735\text{cm}^{-1}$ 之间没有谱带则表示被分析聚合物不是含羰基或酯基的聚合物。相反,若在上述几种情况中有相应吸收带出现则表示被测聚合物含有相应的基团。

当然,我们不能单从一个基团的吸收带的出现就判断是某一种聚合物,因为在某一波数区域,很多基团的吸收带都会出现,因此需要从几个频率区的吸收谱带来综合考虑某一基团

的存在与否。例如,我们不能单凭 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 区域的吸收带就肯定是含芳环的聚合物,还需要从 $1500\sim 1600\text{cm}^{-1}$ (苯环的骨架振动) 以及 $650\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 的吸收带 (苯环的 C—H 面外变形振动) 区域的情况来确定有无芳环的存在。

【例 1】图 2-21 是一未知聚合物红外光谱。从图中可以排除含 O—H, N—H 和 $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团,因为没有这 3 个基团的吸收带出现。 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 区域的吸收带是芳环或烯类的 C—H 伸缩振动产生的,还是含芳环聚合物? 还要从芳环的振动及取代苯环的情况来证明,谱图上 1600cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 是苯环的骨架振动谱带, 760cm^{-1} 和 690cm^{-1} 是单取代苯的谱带 (见表 2-3 及图 2-6), $1668\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 一系列低强度谱带是苯环上 C—H 面外弯曲振动的倍频和合频,这就证明了该聚合物含有苯环。 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 的谱带是饱和碳氢化合物的 C—H 伸缩振动谱带。 $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 的谱带是 $\text{—CH}_2\text{—}$ 和 C—H 的变形振动有关的谱带,而 965cm^{-1} 谱带是反式不饱和基团的 C—H 面外弯曲振动的特征谱带, 990cm^{-1} 和 910cm^{-1} 是与末端的乙烯基有关的谱带 (见表 2-2)。

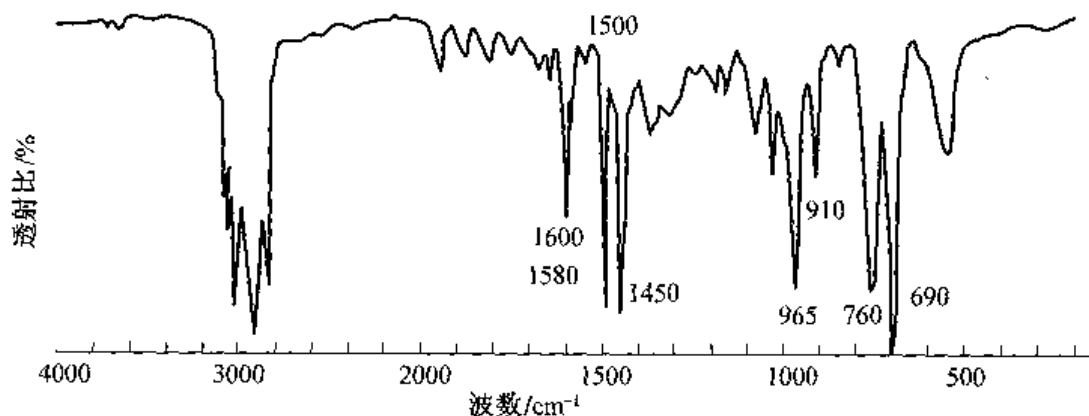


图 2-21 未知高聚物的红外光谱图

根据上述分析,该聚合物含有单取代苯环,又有反式双键和末端双键的化合物,这种聚合物不含其他的元素,只由碳氢组成,而且也不会由单烯类单体聚合而成 (因为它含有反式双键)。这样就把范围缩小了很多,根据这一小的范围,最后可从标准谱图上查证是丁二烯和苯乙烯的共聚物。

【例 2】某单位从一进口产品进行红外光谱分析得到的红外谱图如图 2-22 所示,谱图中 3030cm^{-1} 处有可能是苯环的 C—H 伸缩振动,是否含苯环?

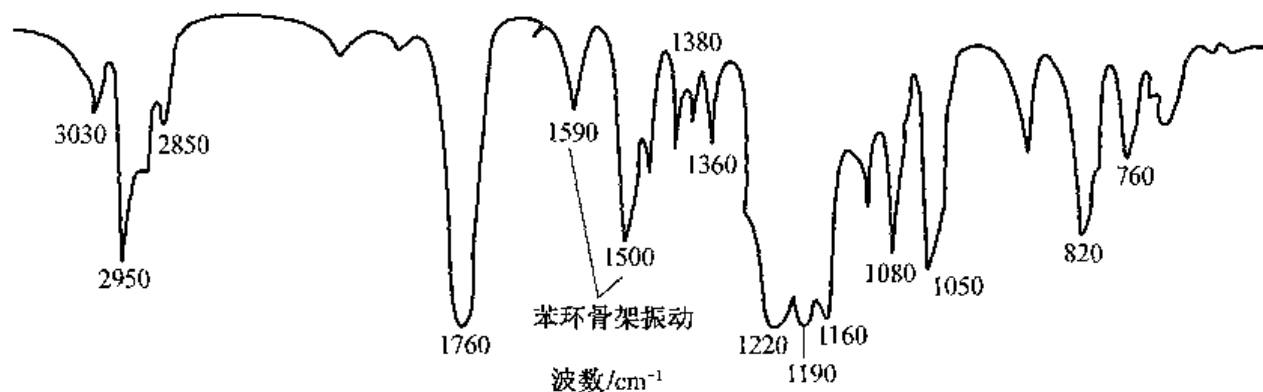
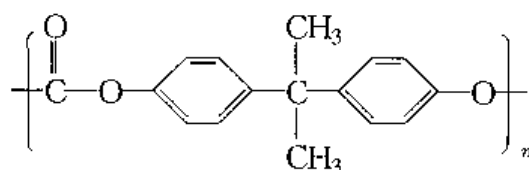


图 2-22 某进口产品的红外光谱图

从 1500cm^{-1} 和 1590cm^{-1} 吸收带的出现可看出有苯环骨架振动谱带, 820cm^{-1} 是对位取代苯环上相邻两个氢的面外弯曲振动, 而 $1700\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 的一组不强的吸收带又是苯环的 C—H 面外弯曲振动的倍频和合频(见图 2-6), 证明有苯环的存在。 1760cm^{-1} 是 C=O 的伸缩振动谱带, 为什么频率比一般的羰基高, 有可能由相连接的基团或原子的诱导效应的影响造成的。

1220cm^{-1} 、 1190cm^{-1} 、 1160cm^{-1} 等谱带是 C—O 的伸缩振动吸收带(见表 2-14), 1080cm^{-1} 和 1050cm^{-1} 是 C—O—与苯环相连的醚键的伸缩振动, 1380cm^{-1} 和 1360cm^{-1} 这双峰吸收特征性很强, 是两个甲基同连接在一个碳原子上的偕二甲基的特征峰(例如双酚 A 的两个甲基)。 2950cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 是 CH_3 上的饱和 C—H 伸缩振动吸收带。根据上述分析, 把可能归属的聚合物的范围缩小了。最后查证标准谱图, 证明是聚碳酸酯, 其结构式为



二、聚合物链结构的研究

聚合物分子链的研究包括链的组成、链的序列结构、链的构型和构象、链的支化、端基及交联等。这些结构状况都可用红外光谱法进行研究。

一般来说, 在聚合物红外光谱图中吸收最强的谱带往往对应于其主要的基团的吸收。例如单烯类或二烯类碳氢聚合物链都在 $2800\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 之间有强的吸收, 它表示 C—H 的伸缩振动, 在 $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 之间有甲基、亚甲基和次甲基的弯曲振动谱带等, 这些谱带具有较明显的特征。不过有些基团的谱带虽不是很强, 但是它对聚合物的某种结构具特征性, 这些谱带对于鉴定该聚合物是特别有用的, 例如天然胶在 835cm^{-1} 处是表示全顺式 1,4-聚异戊二烯的 C—H 面外弯曲振动, 丁基胶的偕二甲基结构 $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ 在 $1385\sim 1365\text{cm}^{-1}$ 的双峰吸收带, 反式聚丁二烯的 965cm^{-1} 吸收带, 三聚氰胺环的 815cm^{-1} 吸收带, 聚乙烯的 720cm^{-1} 和 731cm^{-1} 吸收带、环氧树脂的 915cm^{-1} 吸收带等都能很明显地反映出某种结构的存在。了解这些特征谱带就能了解聚合物的特有结构, 以达到聚合物结构分析和鉴定的目的。下面举出一些结构研究的例子。

【例 1】聚丁二烯结构的研究。聚丁二烯有以下三种不同的构型:



图 2-23 是这三种结构的红外光谱图。A 图中 724cm^{-1} 和 1650cm^{-1} 两谱带是顺式 1,4-聚丁二烯的特征谱带。B 图中 967cm^{-1} 强吸收谱带的出现和 1650cm^{-1} 的谱带的大大减弱是反式 1,4-结构的特征。C 图中 911cm^{-1} 、 990cm^{-1} 以及 1645cm^{-1} 的出现是 1,2-结构的特征。从这些特征谱带的相对强度的比较, 可以估算出聚丁二烯中各种构型的相对含量。

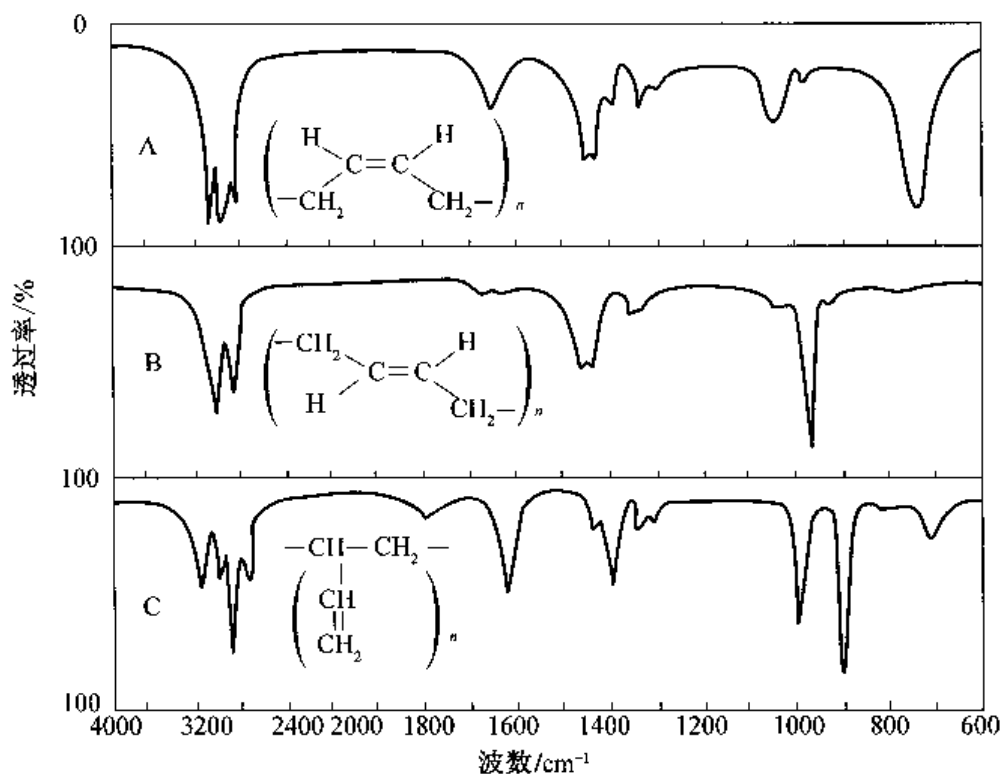


图 2-23 三种聚丁二烯的红外光谱图

【例 2】聚氯乙烯红外光谱的特征。

图 2-24 是聚氯乙烯的红外光谱图。聚氯乙烯的链节是 $\text{-(CH}_2\text{-CHCl)-}_n$ 。由于每个链节上有一个氯原子,使其谱图变得复杂得多,如果不是氯原子而是氢原子就是聚乙烯的结构,那么谱图较简单,就是前面图 2-7 的聚乙烯的谱图。由于氯原子的影响,使 C—H 的弯曲振动谱带(1250cm^{-1} 和 1340cm^{-1})大大增强, >CH_2 的变形振动也由于氯原子的影响而使强度增加,其波数比正常的 >CH_2 变形振动(1475cm^{-1})向低频位移了近 50cm^{-1} ,出现在 1430cm^{-1} 处。在 $600\sim 800\text{cm}^{-1}$ 间出现的强而宽的谱带是 C—Cl 的伸缩振动谱带。此外,在 960cm^{-1} 有 >CH_2 面内摇摆谱带,在 1100cm^{-1} 有 C—C 伸缩振动谱带。

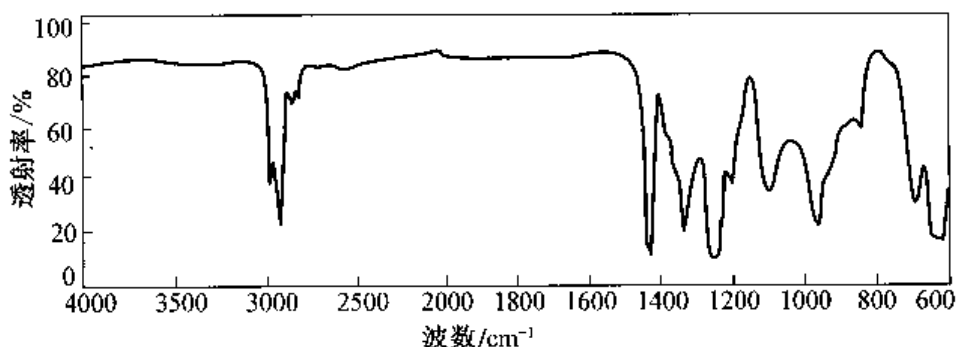


图 2-24 聚氯乙烯红外光谱

【例 3】苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)和无规共聚物(SBR)的序列分布。

丁二烯和苯乙烯单体的聚合方式不同,其产物的物理性质也不同,两者的无规共聚物为丁苯橡胶,而嵌段共聚物则为热塑弹性体。两种聚合物的红外光谱相似,因为它们的基础单体是一样的,但是并不完全相同,因为两种单体在两种聚合物中序列是不一样的。最明显的差异在 $450 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 区域,在嵌段共聚物光谱中,位于 540 cm^{-1} 处,有一中等强度的谱带,而在无规共聚物中,则位移到 560 cm^{-1} 强度较弱,形状也较宽(如图 2-25 所示)。由于这两吸收带表示了聚合物的嵌段和无规排列状况,所以有人把这两波数的吸收带的吸光度比值定义为聚合物的嵌段指数(β):

$$\beta = \frac{A_{540}}{A_{560}} \quad (2-16)$$

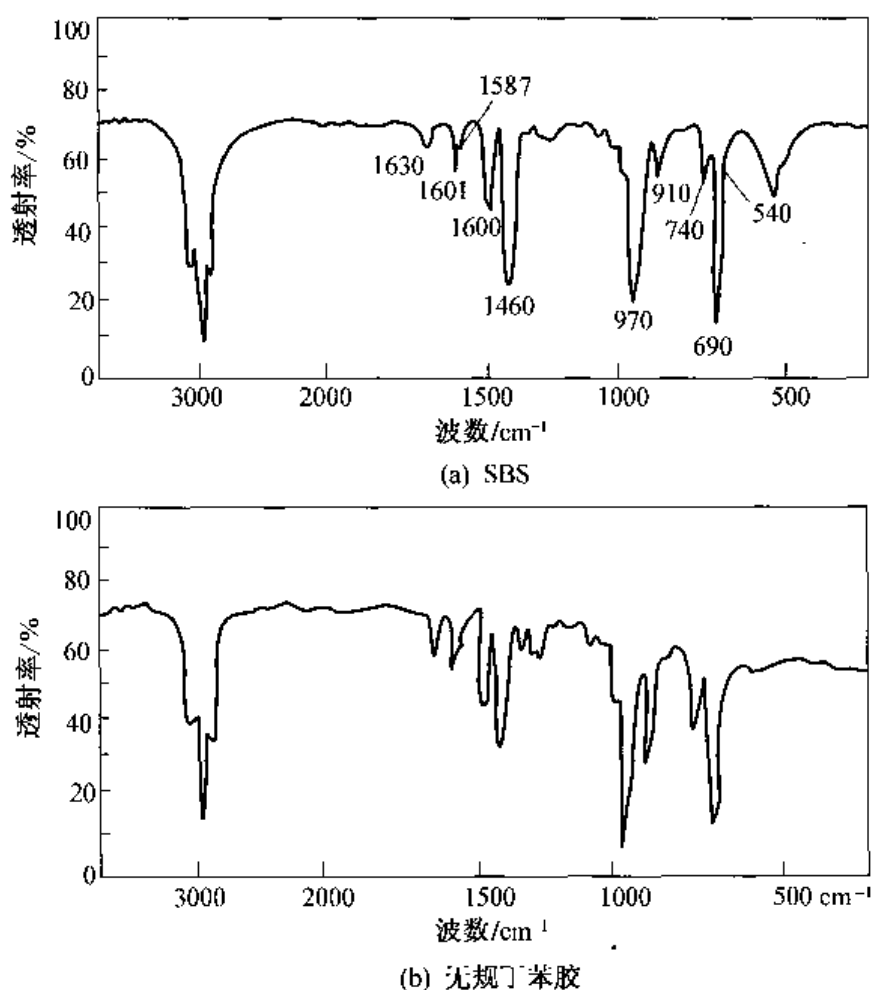


图 2-25 丁二烯-苯乙烯共聚物的红外光谱

根据实验结果按照式(2-16)两吸收带吸光度的计算,无规共聚物 SBR 的 β 为 0.88,嵌段共聚物 SBS 的 β 值为 1.92。所以从 540 cm^{-1} 和 560 cm^{-1} 的强度比较,可以估算丁二烯-苯乙烯共聚物的单体序列结构状况。

【例 4】乙烯-丙烯共聚物中乙烯与丙烯的比例测定。

在商品乙丙橡胶中有多种不同乙烯与丙烯比例的牌号。乙丙聚合物中乙烯的链节为 $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)-}$,而丙烯的链节为 $\text{-(CH}_2\text{-CH-)}$,两链节的不同仅在于前者的一个氢原子

CH_3

被一个甲基所取代,也就是丙烯链节中有一个甲基、一个亚甲基和一个次甲基。根据这一差别,可以应用红外吸收谱带中甲基与亚甲基的不同强度进行比较、计算,便可确定聚合物中乙烯和丙烯的比例。图 2-26 是乙丙胶中 1465cm^{-1} 和 1380cm^{-1} 两吸收带的谱图。 1465cm^{-1} 是由亚甲基的面内摇摆振动和甲基不对称变形振动所产生的吸收带, 1380cm^{-1} 是甲基的对称变形振动的吸收带。图 2-26 中 A_{NET} 是指所在吸收带的净吸收率,即从图中基线到吸收峰的最大点的吸收率。

聚合物中乙烯丙烯比例的推导计算过程如下:

根据比尔定律:

$$A = abc \quad (2-17)$$

式中 A ——吸光度;

a ——样品吸光系数;

b ——样品的厚度;

c ——样品的浓度。

图 2-26 中 1465cm^{-1} 谱带的吸光度应为:

$$A_{1465} = b(a_{E_2}c_{E_2} + a_{p_2}c_{p_2} + a_{p_3}c_{p_3})$$

式中 E_2 ——代表乙烯的 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ 基团;

p_2 ——代表丙烯的 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ 基团;

p_3 ——代表丙烯中的一 CH_3 基团。

1378cm^{-1} 只由甲基的对称变形振动产生,所以

$$A_{1378} = ba_p c_p$$

其中 p 代表丙烯。

$$\frac{A_{1465}}{A_{1378}} = \frac{b(a_{E_2}c_{E_2} + a_{p_2}c_{p_2} + a_{p_3}c_{p_3})}{ba_p c_p}$$

因为同一样品,所以 b (厚度) 是一样的,另一方面在丙烯链节中, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$, $-\text{CH}_3$ 基团的数量是相等的,所以 $c_{p_2} = c_{p_3} = c_p$

故

$$\frac{A_{1465}}{A_{1378}} = \frac{a_{E_2}c_{E_2} + (a_{p_2} + a_{p_3})c_p}{a_p c_p}$$

进一步简化,可得

$$\frac{A_{1465}}{A_{1378}} = \frac{a_{E_2}}{a_p} \cdot \frac{c_{E_2}}{c_p} + \frac{a_{p_2} + a_{p_3}}{a_p}$$

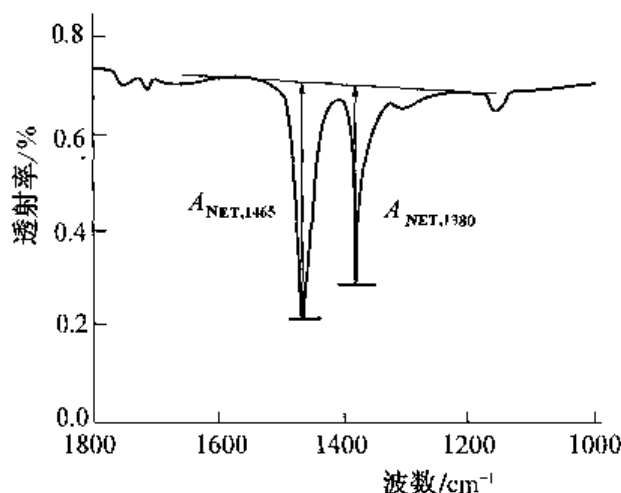


图 2-26 乙丙胶红外光谱中 1465cm^{-1} 和 1380cm^{-1} 两吸收带谱图

因为每个乙烯链节有 2 个 CH_2 基团,所以 $c_{E_2} = 2c_E$,这里的 c_E 是乙烯的摩尔浓度。

$$\frac{A_{1465}}{A_{1378}} = \frac{2a_{E_2}}{a_p} \cdot \frac{c_E}{c_p} + \frac{a_{p_2} + a_{p_3}}{a_p}$$

把乙烯的浓度比变成重量比

$$\frac{c_E}{c_p} = \frac{28W_E}{42W_p} = \frac{2W_E}{3W_p}$$

W_E 和 W_p 分别为乙烯和丙烯的重量,最后有下列关系式:

$$\frac{A_{1465}}{A_{1378}} = \frac{4a_{E_2}}{3a_p} \left(\frac{W_E}{W_p} \right) + \frac{a_{p_2} + a_{p_3}}{a_p} \tag{2-18}$$

从式(2-18)可得出 1465cm^{-1} 和 1378cm^{-1} 两吸收带强度比与组成乙丙共聚物的乙烯丙烯重量比是呈直线关系的。当然要从红外光谱 1465cm^{-1} 和 1378cm^{-1} 两吸收带计算一个乙丙共聚物的乙丙比率还必须求出它们的吸光系数 a ,它可从一些标准样品或其他实验方式求出,然后才能从式(2-18)求出乙丙的组成比,这里不作更详细介绍,只是提供一个分析问题和计算的方法作为参考。

三、聚合物结晶度的测定

大多数结晶聚合物都包含着晶区和非晶区两部分,它们应有不同的红外光谱。但是实际上不能分别观察到晶区和非晶区的光谱,因为分光光度计的光源辐射面积远大于单独晶区的面积。不过,可以采取同种聚合物的完全非结晶样品和聚合物的高结晶度样品的光谱进行比较的方法来分析结晶对光谱的影响。在聚合物红外光谱中有些谱带的位置和强度均不受结晶状态的影响,这些谱带可作为结晶度测定的内标谱带。有些谱带对聚合物的结晶状态很敏感,其中为晶区所特有的谱带称为晶带,这些谱带强度随聚合物结晶度增加而增强,例如聚乙烯中的 731cm^{-1} 谱带。另外,有一些谱带是表征非晶态结构的,其强度随聚合物的结晶度增加而减弱,例如聚四氟乙烯光谱中的 770cm^{-1} 和 638cm^{-1} 谱带。表 2-19 列出常用高聚物的晶带和非晶带。

表 2-19 常用高聚物的晶带和非晶带

高 聚 物	晶 带 / cm^{-1}	非晶带/ cm^{-1}
聚乙烯	1894,731	1368,1353,1303
全同聚丙烯	1304,1167,998,841,322,250	
间同聚丙烯	1005,977,867	1230,1199,1131
间同 1,3-聚戊二烯	1340,1178,1140,1014,988,934,910	
全同聚苯乙烯	1365,1312,1297,1261,1194,1185 1080,1055,985,920,898	
聚氯乙烯	638,603	690,615
聚偏氯乙烯	1070,1045,885,752	
聚四氟乙烯		770,638
聚三氟氯乙烯	1290,490,440	657

续表 2-19

高 聚 物	晶 带 / cm^{-1}	非晶带/ cm^{-1}
聚偏氟乙烯	975, 794, 614, 763	
全同聚醋酸乙烯酯	1141	
聚乙烯醇	1144	1040, 916, 825
聚对苯二甲酸乙二酯	1340, 972, 848	1145, 1370, 1045, 898
α 型尼龙 6	959, 928	1130
尼龙 66	935	1140
尼龙 7	940	
尼龙 9	940	

聚合物结晶度的测定应选择对结晶结构变化敏感的谱带作为分析谱带,它可以是晶带也可以是非晶带。结晶谱带一般比较尖锐,强度比较大,因此有较高的测量灵敏度。不过聚合物并不是 100% 结晶的,因此没有绝对的标准,不能独立地测量。一般要用其他测试方法如量热法、密度法、X 射线衍射法等测得的结果作为相对标准,以计算该结晶谱带的吸收率,最后计算聚合物的结晶度。

【例】聚氯丁二烯结晶度的测定。

在聚氯丁二烯的光谱中,位于 953cm^{-1} 和 780cm^{-1} 的谱带是结晶谱带,可作为测量样品结晶度的分析谱带。由于样品薄膜的厚度不容易准确测量,可把位于 2940cm^{-1} 的 C—H 伸缩振动谱带作为衡量薄膜厚度的内标,其他对结晶不敏感的谱带如 1665cm^{-1} (C=C 伸缩振动) 和 1450cm^{-1} ($\text{—CH}_2\text{—}$ 变形振动) 的谱带也可用来表征薄膜的相对厚度。样品的结晶度 x 可由下式得到:

$$x = \frac{A_{953}}{A_{2940}} \times K_{2940} \quad (2-19)$$

式中: A_{2940} 和 A_{953} 分别是样品的 2940cm^{-1} 和 953cm^{-1} 谱的吸光度; K_{2940} 是比例常数,应用不同的谱带测量,它的值也随着改变。为了测定 K 值,需要有结晶度已知的样品,可采用密度法等测量结果作为相对标准。 K 值确定后便可以应用式(2-19)测出未知样品的结晶度。

四、聚合物结构变化的分析

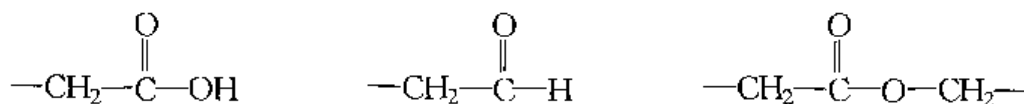
这里所讲的聚合物结构变化是指聚合物在一定环境条件下(如温度、压力、气氛等),由于某种因素的作用而发生的分子结构的变化,例如各种条件下的老化、硫化、固化等。另外,表面的物理或化学处理等都会使原来的聚合物链断裂生成新的侧基。在一定条件下,链的构型、构象也可能发生变化,如聚合物分子链从线型变成体型结构。所有这些结构变化都可以用红外光谱法进行测试分析。下面举例说明红外光谱法在聚合物结构变化研究中的应用。

【例 1】聚乙烯在机械应力下的表面结构变化。

聚合物在机械应力下会产生分子链的断裂而造成所谓的机械老化。分子链的断裂会产

生自由基,从而引发一系列的化学反应过程。例如把线型聚乙烯的热压薄膜在 1.33×10^{-4} Pa 的真空度下施加 196MPa 的负荷达 3h,然后用内反射方法测其红外光谱,结果如图 2-27

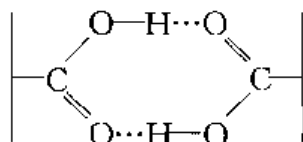
所示。图中 890cm^{-1} 谱带属于 $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\backslash \\ \text{C=CH}_2 \\ \text{—CH}_2/ \end{array}$ 基团,另一谱带 910cm^{-1} 是 $\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ 基团的吸收。如果这一实验是在空气中进行,那么样品将产生另外三种含氧的基团,即



它们对应谱带分别为 1710cm^{-1} 、 1735cm^{-1} 和 1742cm^{-1} 。图 2-27 中的虚线表示聚合物本体的吸收系数的增加,实线表示表面层(约 $1\mu\text{m}$)的吸收系数的增加。比较这两条曲线可知,在聚乙烯的表面层中,由于化学键的离解所产生的端基数要比样品内部的高一个数量级。这种链端基的形成和迅速积累使样品表面形成了初期裂纹,使应力分布更不均匀,导致最后样品的破坏。

【例 2】聚合物形成氢键的研究。

很多聚合物会形成氢键,例如聚乙烯醇、聚酰胺、聚有机酸类及其共聚物等都会形成氢键。苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物[P(St-MA)]的分子上的 —COOH 基团间存在着很强的氢键缔合,其形式是:



当 P(St-MA) 用 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温时,随着温度的升高, 1700cm^{-1} 谱带的强度不断下降,而 1745cm^{-1} 谱带的强度却增加,前者谱带代表二聚羧基的伸缩振动,后者代表单一羧基的伸缩振动。同时 3440cm^{-1} 谱带强度也随温度升高而增强,它代表自由羟基的伸缩振动。这说明由于温度的升高,所形成的氢键在不断减少。当温度升到 120°C 时, 1700cm^{-1} 和 1745cm^{-1} 谱带的吸收强度曲线有一突变,这一温度就是共聚物的玻璃化转变温度,它与差热分析法、DSC 方法和动态力学方法测得的玻璃化转变温度一致。这一结果更清楚地说明氢键随温度升高而减少的结果,因为在玻璃化转变温度以上。分子链可以自由运动而使氢键数大大减少。

【例 3】橡胶硫化过程的研究。

已经有实验结果说明顺丁胶在硫化过程中产生了顺式和反式构型的转变,即随着硫化过程的加深,从顺式结构转变成反式结构的程度不断加强。它可从反式结构的特征吸收谱带 965cm^{-1} 的强度变化很清楚地看出。三元乙丙胶的硫化过程也可用红外光谱方法进行研究,已有资料说明随着硫化过程的加深,三元乙丙胶中不饱和的第三单体的双键在不断减

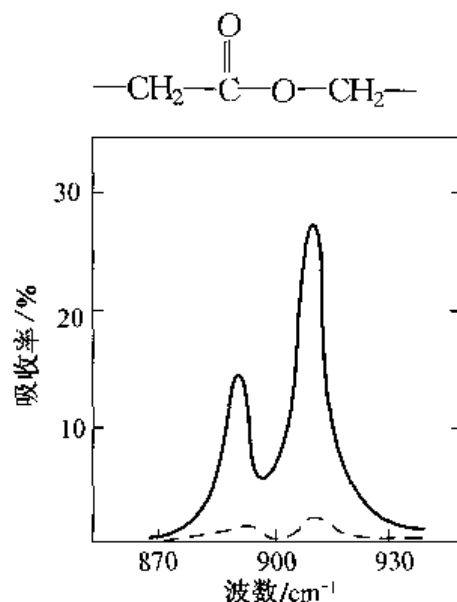


图 2-27 真空中聚乙烯薄膜施加 196MPa 负荷 3h 后所产生端基的吸收 (实线为表面层的;虚线为本体的)

少,它也可从第三单体双键的特征吸收带的不断减少得到证明。

图 2-28 和图 2-29 是天然胶用 TMTD/S 和 NOBS/S 两种硫化系统在 150°C 下硫化不同时间的红外光谱图。各主要吸收谱带所代表的基团标在谱图上,其中以 965cm^{-1} 谱带的变化最明显。在一定硫化时间后就出现 965cm^{-1} 谱带,TMTD/S 系统出现的时间是 $4\sim 5\text{min}$,NOBS/S 系统出现的时间是 $10\sim 12\text{min}$,这一时间与用溶胀法测得的最大交联度和物理机械能测得的最佳物理机械性能的硫化时间是一致的。所以认为硫化过程的返原作用出现在从正硫化点时间开始。返原作用在天然胶分子结构上起了什么变化? 965cm^{-1} 的谱带代表什么基团的振动?下面是天然胶的分子链构型以及它在硫化过程中可能起变化的结构和红外吸收谱带的相应位置。

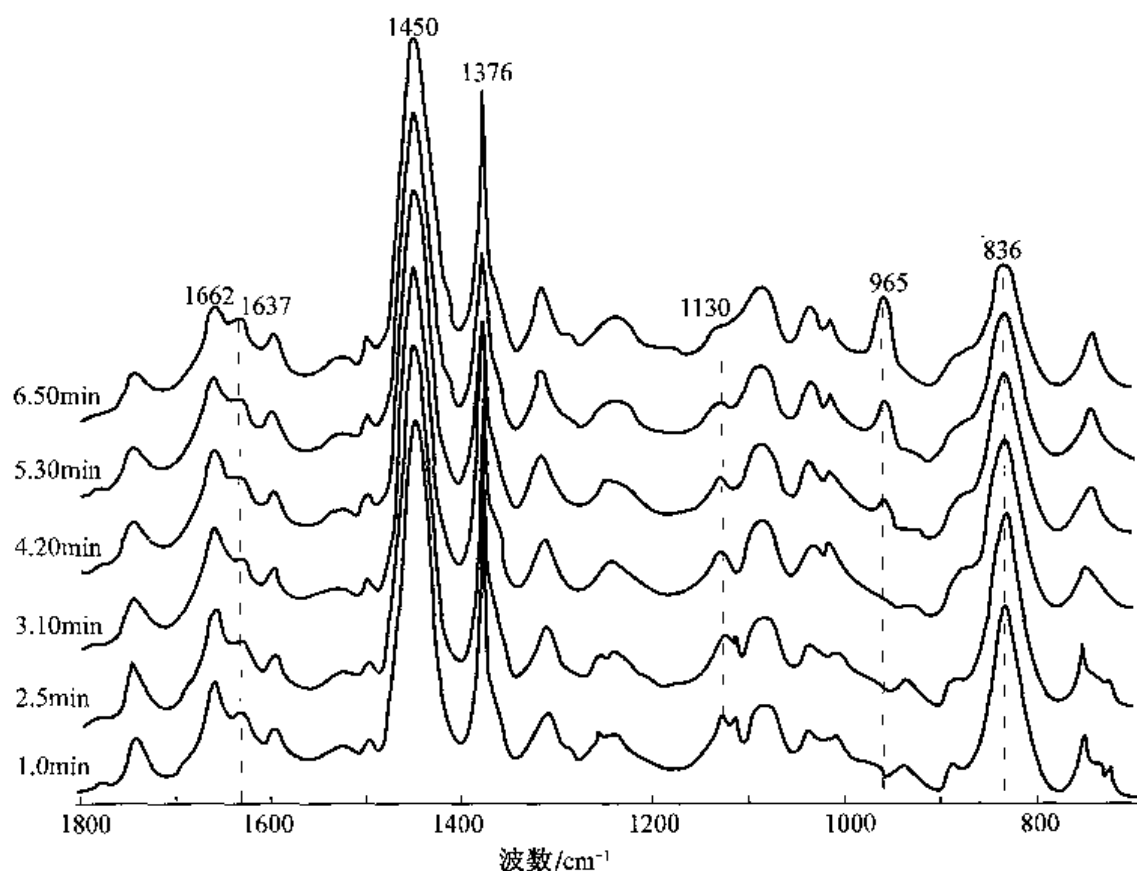
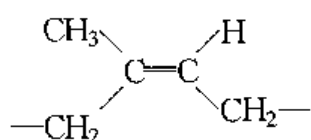
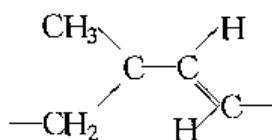


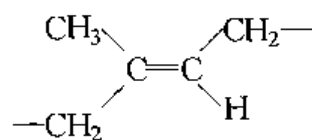
图 2-28 TMTD 硫化体系的天然胶配方在 150°C 下不同硫化时间的红外光谱图



(I) 顺式聚异戊二烯(836cm^{-1})



(II) 类反式聚丁二烯(965cm^{-1})



(III) 反式聚异戊二烯(842cm^{-1})

(I) 和 (III) 是天然胶的顺式和反式构型,它们的特征红外吸收谱带分别是 836cm^{-1} 和 842cm^{-1} 。 965cm^{-1} 是反式聚丁二烯的特征谱带,根据天然胶返原作用出现的 965cm^{-1} 谱带,可推测是产生了相当于 (II) 的结构,称它为类反式聚丁二烯结构。

从上述三个例子可看出,聚合物结构变化的红外光谱分析都是以某一个或几个谱带的变化来进行分析的,从变化的谱带代表的基团来证明聚合物结构变化情况,这是普遍的分析

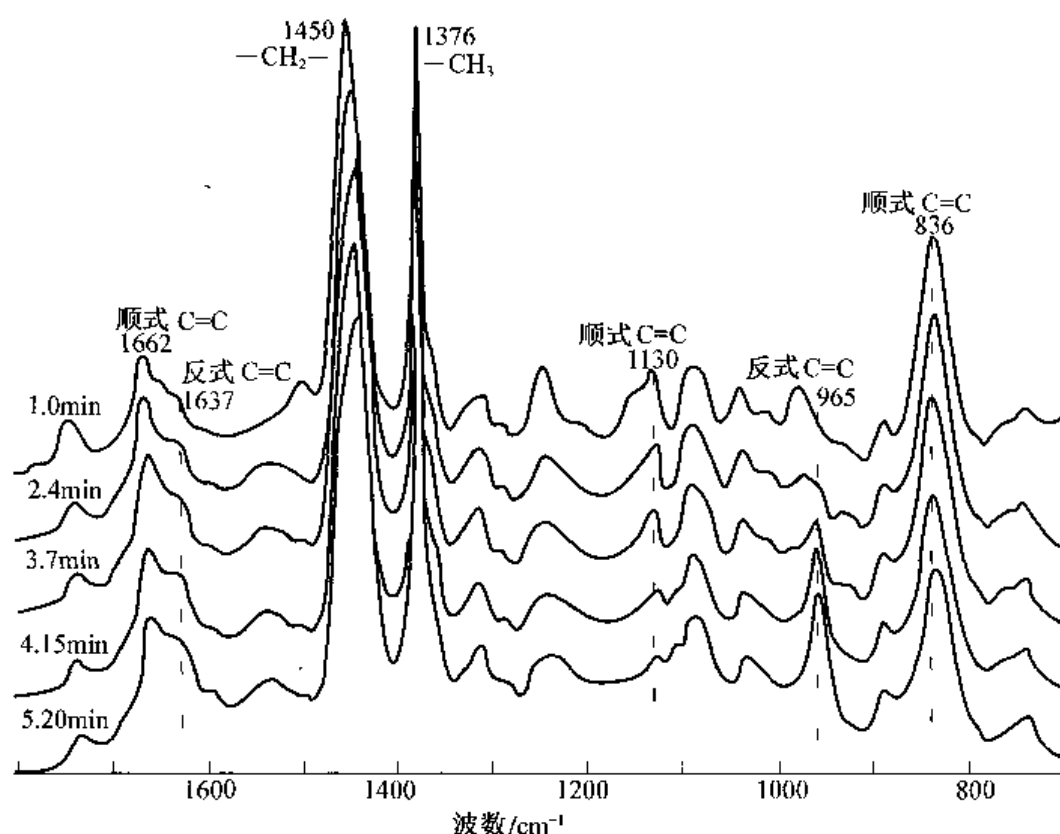


图 2-29 NOBS 硫化体系的天然胶配方在 150℃ 不同硫化时间的红外光谱图

过程。如聚合物的氧化过程的红外光谱分析也是这样的,因为氧化作用必然生成含氧的基团,它可能有羰基、羟基、醚基、醇基等的存在,那么在它们氧化后的红外光谱上在 3400cm^{-1} 附近可能出现羟基的伸缩振动吸收带,在 1700cm^{-1} 附近可能出现羰基的吸收带,或在 $1100\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 附近可能出现醚基、醛基、醇基等的吸收带,从这些吸收带的分析就可了解聚合物所发生的氧化过程及其特征。当然氧化过程也可能使聚合物的构型和构象发生变化,它们也会在谱图上反映出来。

五、红外二向色性和聚合物取向的研究

图 2-30 是红外二向色性基本原理示意图,当红外光源 S 发出的一束自然光经过一偏振器 P 后,就成为其电矢量只是一个方向的红外偏振光。当这红外偏振光通过小分子单晶或

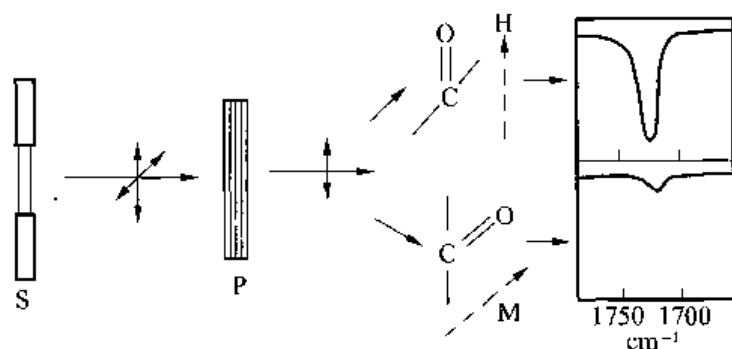


图 2-30 红外二向色性基本原理示意图

取向的聚合物薄膜时,如其电矢量方向与样品中某一个基团简正振动的偶极矩变化方向(即跃迁矩方向)平行时,则对应该振动的模式的谱带具有最大的吸收强度。反之,当其电矢量方向与该振动模式的跃迁矩方向垂直时,则这个简正振动不产生吸收。这种现象称为红外二向色性。

聚合物的取向方式可采用不同的取向方法得到。基本上可分为单轴取向和双轴取向两种主要的取向类型。图 2-31 表示结晶聚合物薄膜取向类型意图。图 2-31a 为未取向的结晶聚合物薄膜的晶体和分子排列情况,图 2-31b 为单轴取向的情况,图 2-31c 为双轴取向情况。在单轴取向下,分子链和晶粒倾向于沿着与拉伸方向平行的排列,但从垂直于拉伸方向的截面来看,分子链和晶粒还是无序的。在双轴取向下,分子链和晶粒沿着两个拉伸方向都是排列有序的。

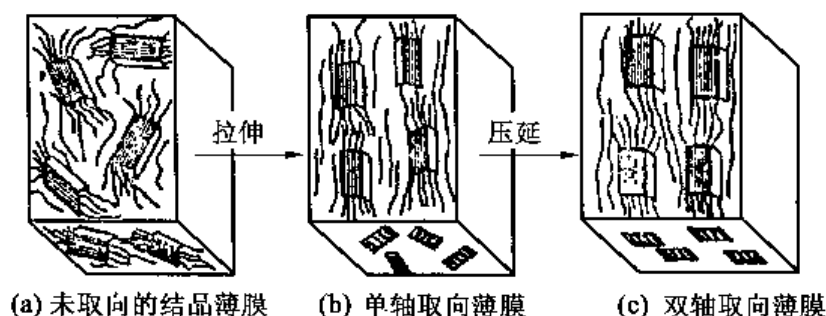


图 2-31 结晶高聚物薄膜取向类型的示意图

在单轴拉伸的线型聚合物拉伸后,分子链将沿着拉伸方向部分取向。将样品放入仪器的测试光路,转动偏振器,使红外偏振光的电矢量方向先后与样品的拉伸方向平行和垂直,然后分别测出某谱带在这两个偏振方向的吸光度,并用 $A_{//}$ 和 A_{\perp} 表示。这两者的比值 R 称为该谱带的二向色性比,即

$$R = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} \quad (2-20)$$

原则上讲, R 值可以在零(平行方向没有吸收)和无穷大(垂直方向没有吸收)之间变化。如果 R 值比 1.0 小,则该谱带称为垂直谱带,如果 R 值比 1.0 大,则称为平行谱带。谱带的二向色性比主要由两个参数决定,即分子链沿拉伸方向的取向程度以及跃迁矩方向与链轴之间的角度 α 。由于样品是不可能完全取向的,而且 α 角也不可能是绝对的 0° 或 90° ,因此在大多数情况下,观察到的二向色性比是在 0.1~10 之间。

在实际应用中常用取向函数 f 来表示分子链的取向程度。它表示聚合物完全取向的分子链的分数,假定聚合物有 f 分数的分子链是完全取向的,则剩余的 $(1-f)$ 分数是任意分布的分子链。对于单轴取向的聚合物,它的取向函数为

$$f = \frac{(R-1)}{(R+2)} \quad (2-21)$$

式中: R 为二向色性比,它的值在 0 至 1 的范围内。

由于分子链轴与跃迁偶极矩存在着一定角度 α ,所以取向函数 f' 为

$$f' = \frac{R-1}{R+2} \times \frac{2}{3\cos^2\alpha - 1} \quad (2-22)$$

聚合物的取向测量要选择那些二向色性敏感的谱带来进行实际分析。例如,聚丙烯的 998cm^{-1} 谱带是结晶谱带,它显示出很强的平行二向色性,可用来测量聚丙烯晶区的取向。位于 1256cm^{-1} 的谱带是由晶区和非晶区的共同贡献产生的谱带,可用来测量聚丙烯的平均取向,它也是平行二向色性谱带。表 2-20 是一些聚合物常用的取向度测量分析的谱带。

表 2-20 若干高聚物进行取向测量时常用的谱带

高 聚 物	选用谱带 / cm^{-1}
聚 乙 烯	731(晶区),720(平均)
	1473(晶区),1463(平均)
聚 丙 烯	998(晶区),1256(平均)
	998,841(晶区),975(平均)
聚丙烯腈	2242(侧基),1452,2940(主链)
尼龙 6	963(晶区),1130(非晶区)
聚对苯二甲 酸乙二酯	795,875(平均)
	972(反式,表征晶区),898(左右式,表征非晶区)
	1340,1470(表征晶区)
	1370,1580(表征非晶区)

聚合物的取向与温度和拉伸比有很大的关系,例如聚丙烯在不同的温度和不同的拉伸比下测量的取向函数就显示出很大的不同,如图 2-32 所示。图示说明,聚丙烯的拉伸度及拉伸温度升高有利于结晶的取向。

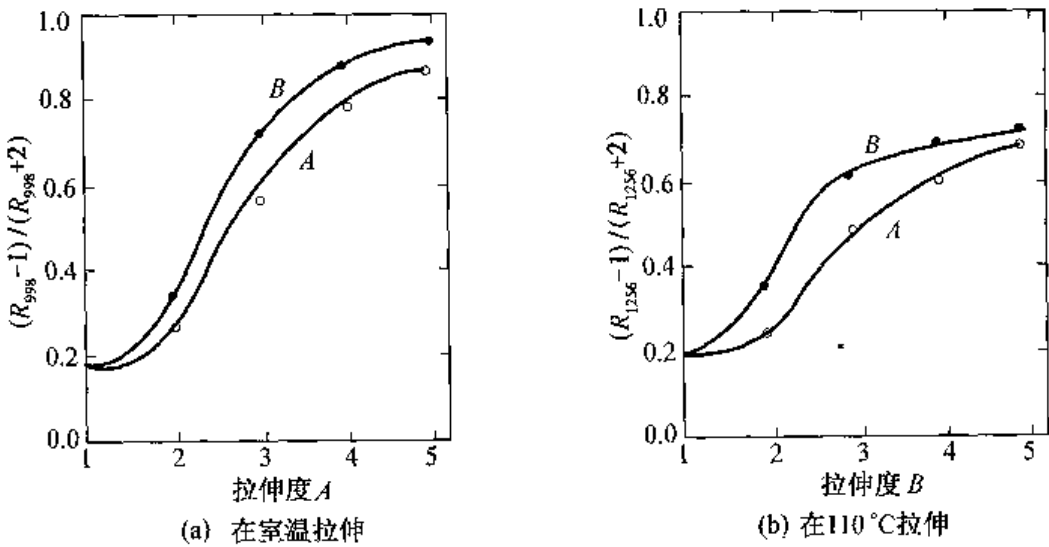


图 2-32 聚丙烯的 998cm^{-1} (a)与 1256cm^{-1} (b)谱带的 $(R-1)/(R+2)$ 值与拉伸度 A 的关系

为了测定偶极矩与链轴的夹角 α , 根据式(2-22), $(R-1)/(R+2)$ 可由红外光谱测出 $A_{//}$ 和 A_{\perp} , 而 f' 可用其他物理方法测出, 然后由 f' 和 $(R-1)/(R+2)$ 作图, 得到一条通过原点的直线, 直线的斜率为 $2/(3\cos^2\alpha - 1)$, 便可求出 α 角。

红外二向色性不仅作为聚合物取向分析的方法, 还可用它进行其他方面的分析。例如

聚乙烯醇红外光谱中 1144cm^{-1} 谱带既可解释 C—O 的伸缩振动,也可视为 C—C 骨架的伸缩振动。但前者的跃迁矩垂直于分子链,而后者是平行于分子链的。测量拉伸聚乙烯醇薄膜的偏振红外光谱表明, 1144cm^{-1} 谱带的 R 值要比 1 小很多,因此是垂直谱带,由此可以判断这个谱带主要是一 C—O 伸缩振动的贡献。又如天然胶和杜仲胶都是 1,4-聚异戊二烯,但前者是顺式结构,后者是反式结构,前者 1650cm^{-1} 表示的双键伸缩振动是平行谱带,后者的 1650cm^{-1} 是垂直谱带,据此可分析两者分子链的排列方式是不同的。

六、差谱技术的应用

所谓差谱就是一个光谱减去另一个光谱以分析两个光谱的差异。以前的差谱技术要求被减的试样在测试和参比光路中有相同的厚度,因此制样和操作都比较繁琐。但是傅立叶变换红外光谱仪是把测量样品的红外光谱经模-数转换后储存在电子计算机里,所以可把两个光谱按特定的比例进行吸光度相减,然后再经过数-模转变在记录仪上,画出所需要的差谱。被减的样品在两光谱中的强度可以是任意的。如果差谱信号很弱,为了提高信噪比,可以使用纵坐标扩展,并进行平滑处理,或多次扫描,通过光谱平均累加使信号增强。傅立叶变换红外光谱仪的这种差谱技术现已广泛应用,可解决许多以前不能或难以解决的问题。使用这种差谱技术可以不用物理方法的分离而直接鉴定混合物的组分,甚至于微量的组分,例如有人就应用差谱技术检查出棉籽中含有 0.5% 的甲醛。在聚合物的研究中,有时需要分析聚合物中少量配合剂(如增塑剂、抗氧剂、其他添加剂乃至杂质或聚合物降解产物等)以及这些配合剂与聚合物本体相互作用的情况,差谱在这方面是能够胜任的。又如聚合物几乎没有完全结晶的,一般都是部分结晶,为了得到完全结晶部分的光谱,或在部分结晶聚合物中得到完全不结晶(非晶区)的光谱,这些都可以应用差谱技术,把高结晶度样品的光谱和较低结晶度样品的光谱按一定比例进行吸光度相减,就可得到完全排除高结晶度样品中非晶区的贡献的完全结晶的聚合物光谱,反之可得到完全排除结晶区的贡献的非晶区的光谱。下面是一些应用实例。

【例 1】反式-1,4-聚氯丁二烯晶区的结构分析。

由于部分结晶聚合物的红外光谱的晶区和非晶区光谱重叠在一起,很难区分开来,因此给光谱分析带来不少困难。但使用差谱技术可以分别得到结晶聚合物的纯晶区和非晶区的光谱,反式-1,4-聚氯丁二烯(反-CD)的纯结晶区光谱就是应用这一技术得到的。图 2-33 中光谱 A 为室温下测量的反-CD 红外光谱,B 是同一样品在 80°C 保持 15min 后测量的红外光谱,这两者的不同仅在于结晶度不同(不同温度下结晶度不同)。光谱 C 是从结晶度高的光谱 A 减去结晶度低的光谱 B 得到的差示光谱。相减的目的是为了把半结晶的反-CD 光谱中非晶区部分的贡献扣除掉,以得到纯的反-CD 晶区光谱。

这个相减过程可以用数学表达式来描述。光谱 A 中每个波数位置的吸光度都可以考虑由三部分组成,即

$$A_{T_1} = A_{A_1} + A_{C_1} + A_{m_1} \quad (2-23)$$

式中: A_{T_1} 是样品 A 中各组分吸光度贡献的总和; A_{A_1} 是样品 A 中非结晶的反-CD 组分的吸光度; A_{C_1} 是结晶的反-CD 组分的吸光度; A_{m_1} 是样品 A 中其他组分的吸光度,如顺-1,4、顺 1,2-和顺 3,4-加成的产物。同样对光谱 B 可写成

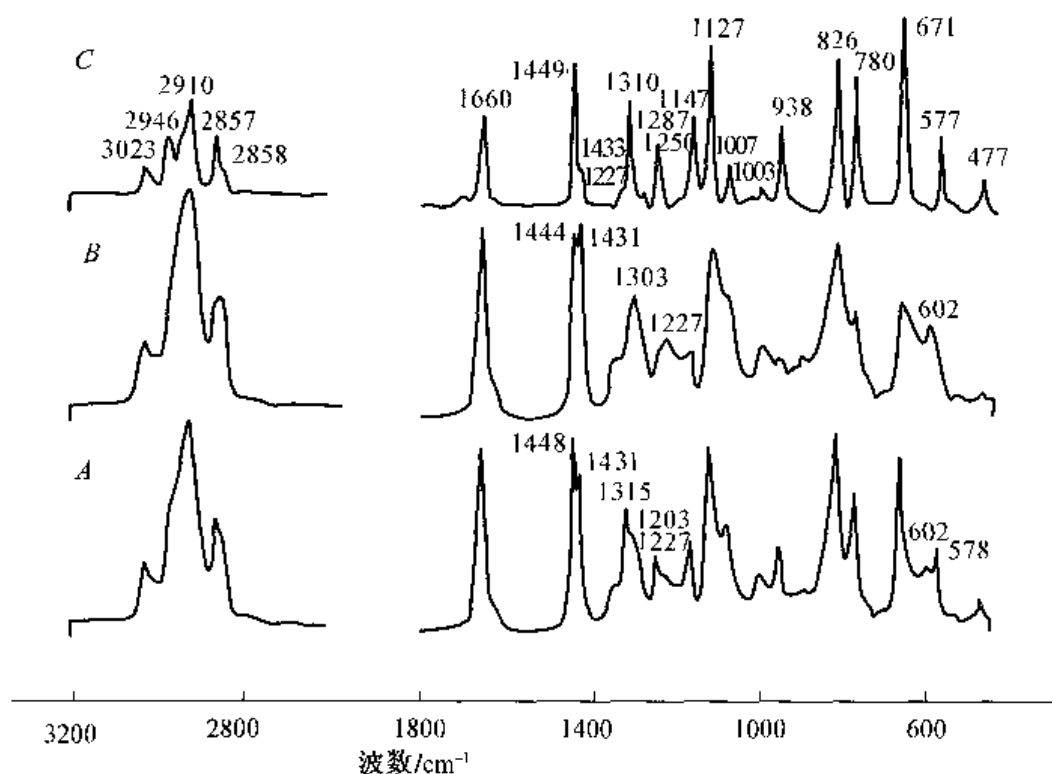


图 2-33 反式-1,4-聚氯丁二烯(-20℃聚合)的红外光谱
A—在室温测量的光谱;B—在 80℃测量的光谱;C—晶区的光谱(光谱 A 减光谱 B)

$$A_{T_2} = A_{A_2} + A_{C_3} + A_{m_2} \quad (2-24)$$

光谱 A 减去光谱 B 可写成

$$A_S = A_{T_1} - KA_{T_2} \quad (2-25)$$

式中: A_S 是由两光谱按一定比例相减得到的吸光度; K 是可校正的比例参数。因此式(2-25)可写成

$$A_S = (A_{A_1} + A_{C_1} + A_{m_1}) - K(A_{A_2} + A_{C_2} + A_{m_2})$$

整理后得到

$$A_S = (A_{A_1} - KA_{A_2}) + (A_{C_1} - KA_{C_2}) + (A_{m_1} - KA_{m_2}) \quad (2-26)$$

进行吸光度相减的目的是为了扣除样品 A 中非晶区部分对光谱的贡献而得到纯的反-CD 晶区光谱,也就是要使

$$A_{A_1} - KA_{A_2} = 0 \quad (2-27)$$

$$K = A_{A_1} / A_{A_2} \quad (2-28)$$

已知 602cm^{-1} 和 1227cm^{-1} 谱带是纯的非晶谱带,因此可以将这两条谱带的消失作为光谱中完全扣除非晶组分的标准。根据上式所决定的相减标准,光谱 A, B 相减后成为

$$A_S = (A_{C_1} - KA_{C_2}) + (A_{m_1} - KA_{m_2}) \quad (2-29)$$

式(2-29)表示了光谱 A, B 相减后所得光谱 C 中仅包含反-CD 晶区光谱和其他如顺-1,4、顺 1,2-、顺 3,4-结构异构体的光谱贡献,由于其他异构体很少,它们在相减后的光谱中

没有明显的贡献。所以相减后的光谱可看成纯的结晶区的光谱。

应用上述差谱技术可以分别测量不同温度下聚合的反-CD 晶区的红外光谱,然后比较这些光谱的差异,以研究聚合温度对产物结晶的影响。表 2-21 是不同聚合温度的反-CD 的晶区光谱中一些有明显位移的结晶谱带的变化情况。从表中可看出,有若干条谱带是随着聚合温度而位移的,而其他的没有变化。其中变化最大的是 1318cm^{-1} 、 1250cm^{-1} 和 958cm^{-1} 谱带。根据分析,这些结晶谱带的位移是由晶区中包含有结构缺陷而引起的。随着聚合温度的提高,晶区中这些结构缺陷增加,所以引起结晶谱带的位移。

表 2-21 在不同温度聚合的反式-1,4-聚氯乙烯的结晶振动频率的位移

不同温度聚合的反-CD 的结晶振动频率/ cm^{-1}			在 -20°C 和 40°C 聚合的反-CD 之间频率的变化/ cm^{-1}
-20°C	0°C	40°C	
1449	1448	1447	-2
1318	1316	1313	-5
1250	1252	1254	+4
1007	1005	1004	-3
958	954	953	-5
780	779	778	-2
577	576	576	-1

【例 2】聚氯乙烯(PVC)的晶区和非晶区的红外光谱研究。

聚氯乙烯在低温聚合时有较高的立体规整性,它的结晶度较高,图 2-34 是在 -37°C 下辐射聚合的 PVC 样品,A 谱是用浇铸法制得的薄膜所测的谱线,B 谱是同样样品经过淬火

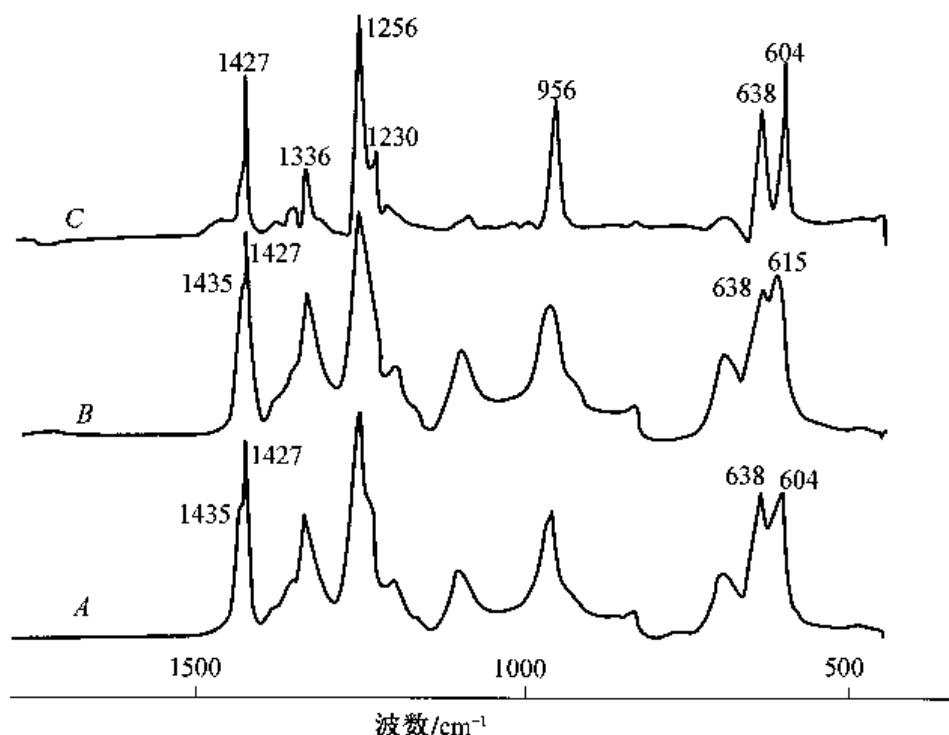


图 2-34 在 -37°C 辐射聚合的聚氯乙烯的红外光谱
A—浇铸薄膜;B—淬火薄膜;C—晶区的光谱(光谱 A 减光谱 B)

处理的薄膜所测的谱线,由于淬火处理使它的结晶度比 A 样品的低, C 是 A 谱减去 B 谱得到的差谱。这一相减过程与前例一样是要扣除 A 谱中非晶区的贡献以得到纯晶区的光谱。已知 1435cm^{-1} 和 1427cm^{-1} 分别是 PVC 的非晶带和晶带,相减的标准是尽量扣除 1435cm^{-1} 的非晶谱带的吸收。

为了研究增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)对 PVC 的晶区和非晶区结构的影响,可以用差谱技术进行分析。首先用增塑的 PVC 样品光谱减去纯的 DOP 光谱就得到增塑的纯 PVC 部分的光谱。从得到的光谱表明,随着增塑剂 DOP 含量的增加, 1435cm^{-1} 和 1427cm^{-1} 两谱带强度保持恒定,说明 PVC 中晶区和非晶区的比例不受增塑剂含量的影响。进一步的研究是用增塑的 PVC 的较高结晶度样品光谱减去增塑的 PVC 结晶度较低的样品(用淬火方法处理)的光谱,得到纯的增塑 PVC 晶区光谱,结果发现增塑的 PVC 的纯晶区光谱不受增塑剂的影响,与未增塑的 PVC 晶区光谱相同。

相反,用增塑的 PVC 光谱减去 PVC 光谱得到混在 PVC 里面的 DOP 光谱,结果表明, DOP 的很多与酯基振动有关的谱带的位置和强度均随增塑剂的含量增加而变化,这是因为 DOP 的羰基与 PVC 非晶区中 C—Cl 之间相互作用,使两者的光谱都发生了变化的结果。从上述的这些结果说明,增塑剂 DOP 对 PVC 的晶区没有影响,但对 PVC 的非晶区有影响,使非晶区的 PVC 分子链被 DOP 所隔开。

【例 3】聚合物共混的研究。

共混的聚合物应用差谱技术进行研究是很有意义的。A 和 B 共混的聚合物系统,应用差谱技术可得到共混物中 A(或 B)聚合物光谱,把它与未共混的聚合物光谱进行差谱比较,就可看出它们共混后各自光谱变化的情况。

聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的共混,按某一定比例共混时两者呈相容性(外观表现出透明),而按另外一定比例共混时则呈不相容性(外观表现出不透明)。这种透明和不透明的现象显然与共混物中两种聚合物的相互作用与否有关。图 2-35 中 D 谱线是纯的 PMMA 光谱, C 是纯的 PVDF 光谱, B 是 $w(\text{PVDF})/w(\text{PMMA}) = 75/25$

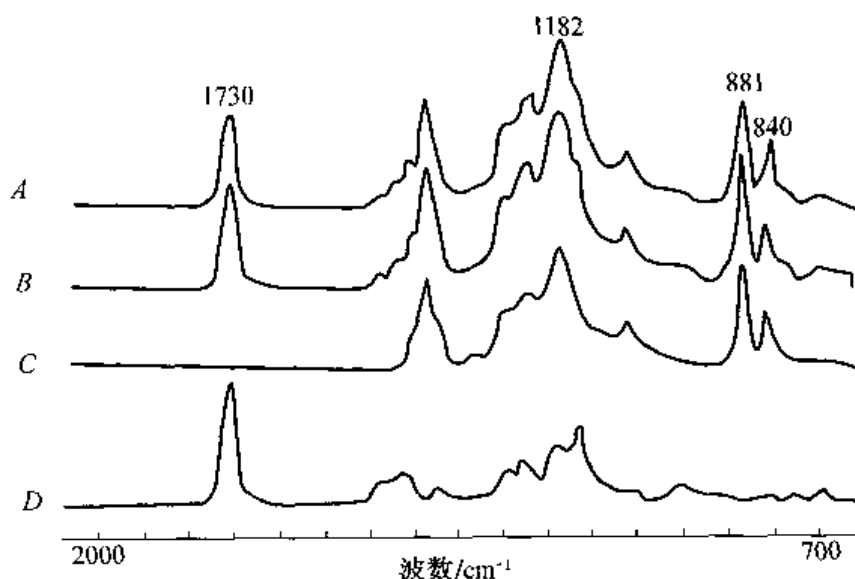


图 2-35 PVDF 在 $700\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 区域的 FTIR 谱
A—PVDF 和 PMMA 谱的合成谱; B— $w(\text{PVDF}):w(\text{PMMA}) = 75:25$ (质量比)的共混物光谱; C—纯 PVDF 谱; D—纯 PMMA 谱

(质量比)的共混物光谱图,这一比例的共混物是不相容的(外观为不透明),A 为光谱 C 和 D 按 B 的重量比例相加的光谱图。可以看出 A 和 B 两谱线是完全一样的,说明这两种聚合物按质量比为 75/25 的比例共混时,并没有存在相互作用的情况。图 2-36 中 B 是按 $w(\text{PVDF})/w(\text{PMMA}) = 39/61$ (质量比)的比例共混的共混物实测光谱图,而 A 是以相同比例进行两种纯聚合物光谱相加得到的合成谱。从图中看出, 1194cm^{-1} 、 1190cm^{-1} 、 1180cm^{-1} 、 1072cm^{-1} 和 840cm^{-1} 上 A 和 B 是明显不同的,按这一比例的共混物是相容的,外观也呈透明状。这显然是两种聚合物之间产生相互作用的结果,因为如果没有相互作用产生就会像图 2-35 的结果一样,即 A 和 B 谱线相同。经研究认为,由于 PVDF 最少存在着三种同质多形体,PMMA 中的 C=O 基团与 PVDF 相互作用使其构象发生变化,所以造成了谱图中的一些谱带移动和一些谱带消失。图 2-37 是三种状况的 PVDF 的谱图,A 为纯的

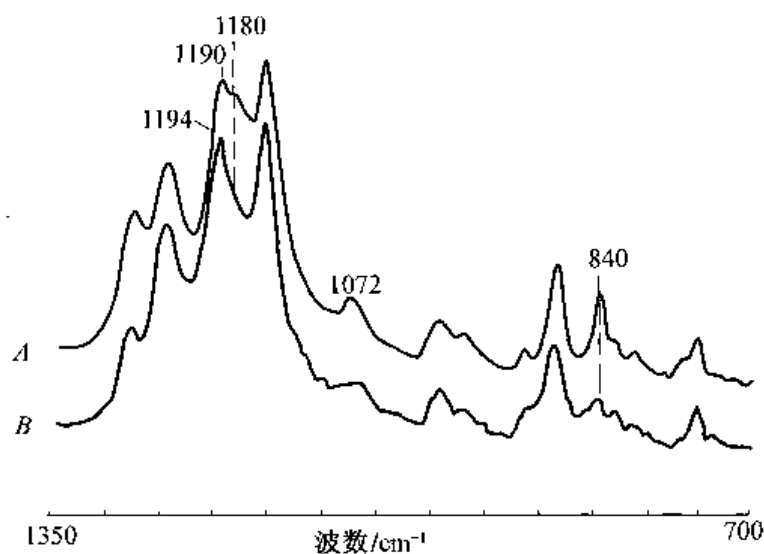


图 2-36 PVDF 在 $700\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 的 FTIR 谱

A—PVDF 和 PMMA 谱的合成谱; B—PVDF 和 PMMA 共混物(其质量比为 $w(\text{PVDF}):w(\text{PMMA}) = 39/61$)的光谱图

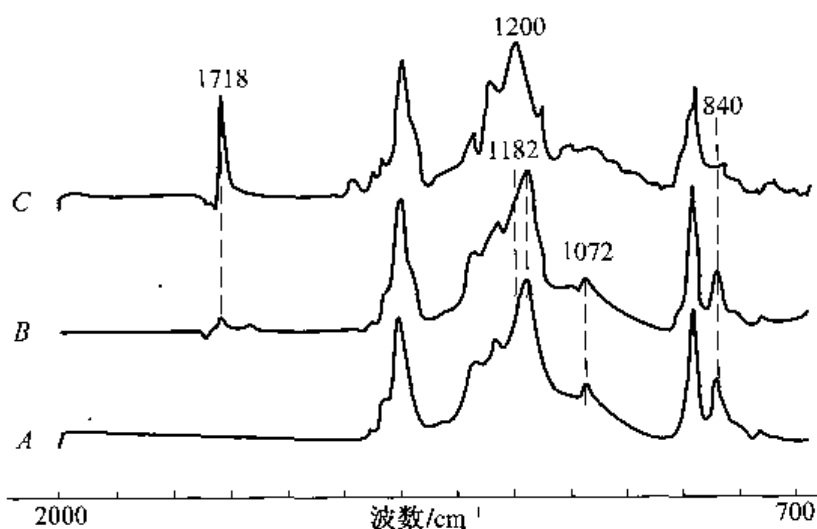


图 2-37 三种状况的 PVDF 在 $700\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 区域的 FTIR 谱

A—纯 PVDF 谱; B—不相容的 $w(\text{PVDF})/w(\text{PMMA}) = 75/25$ 共混物减去 PMMA 谱的差谱;

C—相容的 $w(\text{PVDF})/w(\text{PMMA}) = 25/75$ 共混物减去纯 PMMA 谱的差谱

PVDF 谱线, B 为不相容的 $w(\text{PVDF})/w(\text{PMMA}) = 75/25$ 的共混物光谱减去 PMMA 的光谱图, C 为相容的 $w(\text{PVDF})/w(\text{PMMA}) = 25/75$ 共混物光谱减去 PMMA 的光谱图, 可以看出 A 和 B 是基本相同的, 而 C 与 A 就有明显的不同, 出现了 1718cm^{-1} 吸收带, 1072cm^{-1} 和 840cm^{-1} 则消失, 如果出现 1200cm^{-1} 则发生了位移。这些结果进一步说明两种聚合物共混后发生了化学作用, 这些作用使得按 $w(\text{PVDF})/w(\text{PMMA}) = 25/75$ 比例共混的共混物产生相容并呈现透明性。

3. 聚合物老化的研究

用红外光谱法来研究聚合物老化时, 由于老化过程产生的产物少, 特别是在常温下的老化很难观测到微小的结构变化。采用了 FTIR 仪器后, 由于它的灵敏度及精确度高, 又能方便地进行差谱过程, 所以能够观察到老化过程的微小结构变化和产生的微量产物。下面是两个实例。

【例 1】顺丁胶在 25°C 下有氧化过程的研究。

图 2-38 是顺丁胶在 25°C 下的氧化过程中不同时间的红外光谱图。图下方两组光谱分别是 0h 和 640h 的光谱图, 上方三组是分别经 6h、34h 和 640h 后的光谱与未氧化样品的光谱相减后得到的差谱。从差谱上可明显看出 3007cm^{-1} 、 1720cm^{-1} 、 1090cm^{-1} 、 975cm^{-1} 和 740cm^{-1} 等吸收带发生了变化。把这些谱带的变化情况所代表的基团列于图 2-39 中, 可以清楚看出, 氧化过程中反式结构是随着时间增长而增加的, 而顺式结构在不断地减少; 另一方面含氧基团 O—H 、 C=O 、 C—O 则随氧化时间增长而不断增加。

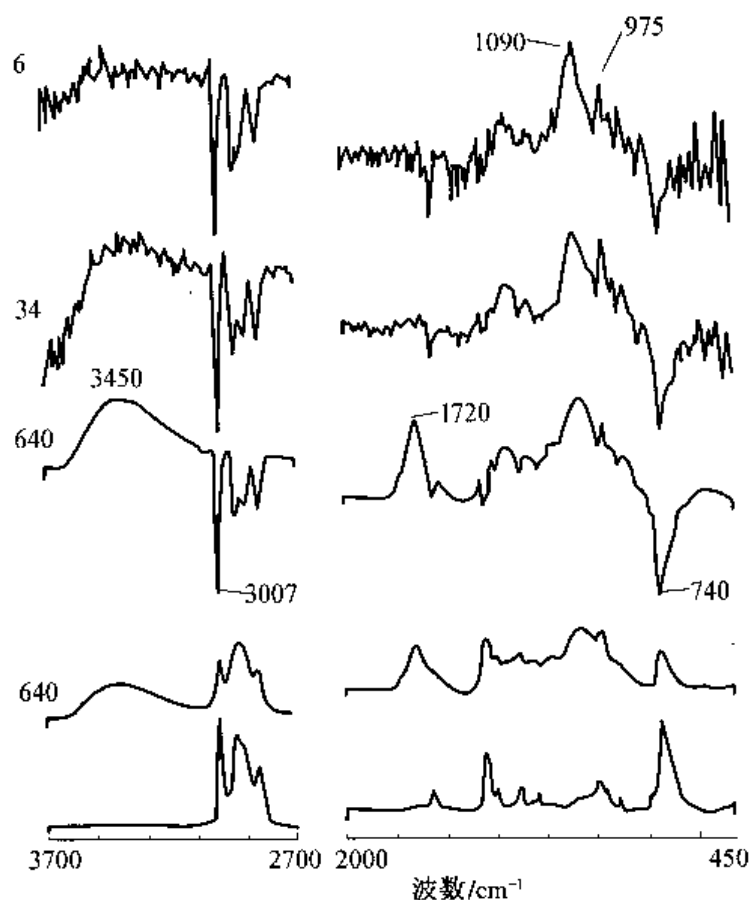


图 2-38 顺丁胶在 25°C 下氧化, 经不同时间的红外光谱图(上面三谱图为差谱)

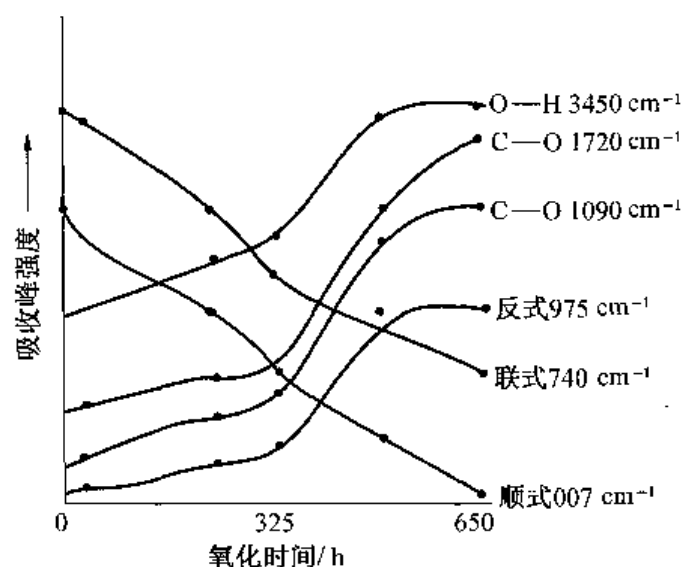


图 2-39 从 FTIR 谱观察到的顺丁胶在 25℃ 下氧化不同时间所形成的产物的变化情况

【例 2】聚乙烯辐射老化的研究。

辐射可引起聚合物的交联和降解, 聚合物被辐射所引起小的化学结构变化会使其物理机械性能明显地发生变化, 这些小的化学结构变化过程用普通的色散型红外光谱仪由于灵敏度有限, 不能观察到它的初期结构变化情况, 但使用 FTIR 方法却能观察到初期的微小变化。

用钴-60 的 γ 射线以 2000Gy/h(戈瑞/小时)的强度分别在空气中和在氮气保护下照射聚乙烯薄膜, 辐射时间为 50h 和 100h, 然后测量辐射前后薄膜的红外光谱, 并用吸光度相减方法得到差谱, 结果如图 2-40 所示, 将辐射前后强度明显变化的谱带及其归属列于表 2-22 中。

表 2-22 在辐射的聚乙烯薄膜红外光谱中所观察到的谱带变化

频率/ cm^{-1}	谱 带 归 属	在辐射后强度变化*
1742	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array} \quad \nu(\text{C}=\text{O})$	-
1716	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array} \quad \nu(\text{C}=\text{O})$	+
1642	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \nu(\text{C}=\text{O})$	-
1410	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{R}' \end{array} \quad \delta(\text{CH}_2)$	+
1378	$\text{R}-\text{CH}_3 \quad \delta_s(\text{CH}_3)$	+
1368	w(CH_2) 非晶区	-
1353	w(CH_2) 非晶区	-
1308	w(CH_2) 非晶区	-
1261	w(CH_2) 非晶区	-
1131	$\nu(\text{C}-\text{O})$	+

频率/ cm^{-1}	谱带归属	在辐射后强度变化*
1068	$\nu(\text{C}-\text{O})$	+
991	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-
965	反式 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	+
909	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-
800	非晶区	-

* 符号“+”和“-”分别表示辐射后谱带强度的增加和减弱。

从差示光谱中可看出,由辐射所引起的最明显的光谱变化是 1716cm^{-1} 和 965cm^{-1} 谱带的增强,前者为酮类羰基的伸缩振动,后者是反式 $\text{RCH}=\text{CHR}'$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动。与此同时, 1642cm^{-1} 、 991cm^{-1} 和 909cm^{-1} 谱带的强度减弱,它们在差谱上表现为负峰,这些谱带是与 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 基团有关的。

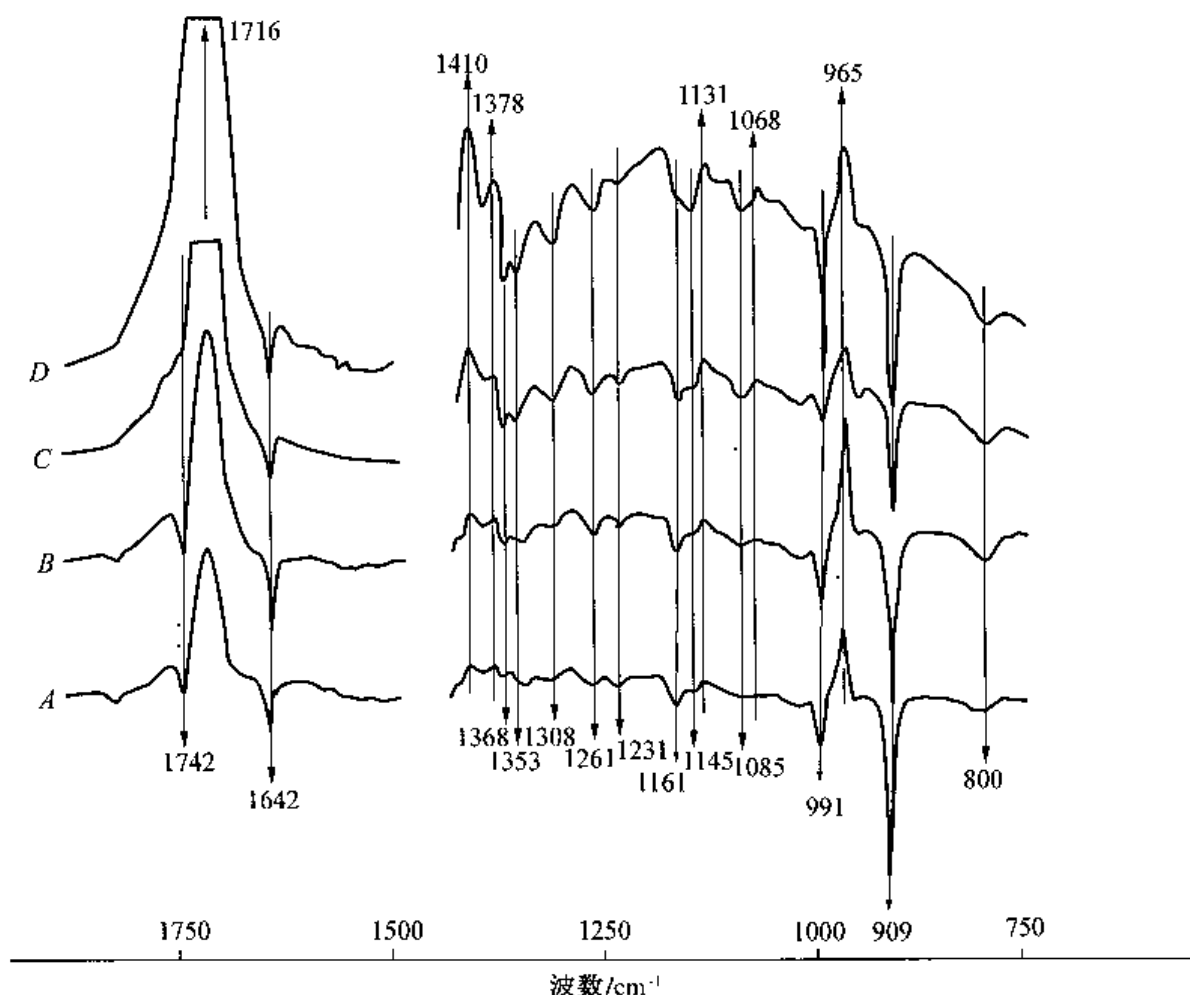
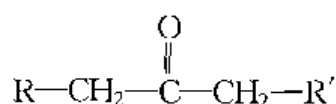


图 2-40 辐射前后聚乙烯薄膜的差示红外光谱

A—在氮气中辐照 50h; B—在氮气中辐照 100h; C—在空气中辐照 50h; D—在空气中辐照 100h

在差谱上发现了一些以前未发现的比较显著的谱带变化,如 1742cm^{-1} 谱带强度减弱,它表示醛类羰基的减少。还有 1410cm^{-1} 谱带的出现,它随着辐射强度的加大而增强,这一

谱带属于邻近羰基的亚甲基变形振动,即对应于



基团。在辐射后甲基基团的增加可由表征甲基对称变形振动的 1378cm^{-1} 谱带的增强得到证明。和 C—O 伸缩振动有关的 1131cm^{-1} 和 1068cm^{-1} 谱带也增强。而和聚乙烯非晶区有关的 1368cm^{-1} 、 1353cm^{-1} 、 1308cm^{-1} 、 1261cm^{-1} 和 800cm^{-1} 谱带在辐射后强度减弱,说明聚乙烯的非晶区比晶区更容易受到辐射的影响。

从差谱可看出,在氮气和空气中辐射聚乙烯的醛羰基与乙烯基的减少以及反式双键的增加大约在相同水平上。而在空气中辐射的薄膜光谱中,和酮羰基、甲基端基以及非晶区有关的谱带变化很大。这种化学变化表明聚乙烯发生了氧化降解并伴随着链的断裂,且证明由辐射引起的聚乙烯降解和链断裂主要发生在非晶区里发生。

第六节 红外光声光谱

一、红外光声光谱的基本原理

光声探测器和红外光谱技术结合即为红外光声光谱(photoacoustic spectroscopy, PAS)技术,其测试原理如图 2-41 所示。

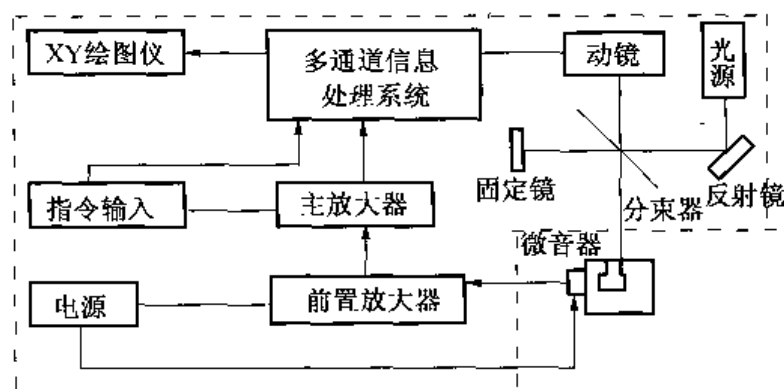


图 2-41 傅立叶变换红外光声光谱(FTIR-PAS)测试原理示意图

虚线内为傅立叶变换红外光谱仪原理图,虚线外为光声探测器。当红外光束通过池腔窗口辐射在光声池中的样品上,样品吸收辐射的能量后经非辐射的能量转化为与调制频率同步的热涨落。此热涨落传递给封于池腔中的空气,引起空气的压力变化,并由光声池中的微音器感受而产生电信号,此信号经前置放大器放大后输入 FTIR 的主放大器及电子信号处理系统,经傅立叶变换后得到红外光声光谱图。

近 10 年以来,FTIR-PAS 技术得到了迅速的发展。FTIR-PAS 技术对样品无特殊的要求,无论是气体、液体、固体样品都能进行测定,特别适用于难熔难溶的工程塑料、橡胶制品、高散射及高吸收样品等。由于它检测的不是透过样品的光强,而是被样品吸收的光经非辐射能量转移而产生的热,因而吸收越强的样品光声信号越强,因此可用以测定高散射高吸收的样品。目前,此方法在高聚物表面研究中得到了广泛应用,如测定高聚物表面结构与取

向、推导表面吸附物分子的排列方式等。

在讨论固体样品的光声光谱时,由于在光声测量中,红外光照射到试样上会产生热,因此只有在热扩散长度 μ_s 范围内的试样产生的热才能传递到试样表面,进而转化为声波信号。当试样厚度大于 μ_s 时,热扩散长度相当于有效采样深度,即光声信号来自于热扩散长度内试样的贡献。热扩散长度、动镜扫描速度 v 、样品热扩散率 α_s 和吸收频率(波数 ν)有如下关系:

$$l_\beta = l/\beta \quad (2-30)$$

$$\mu_s = l/\alpha_s = (2\alpha_s/\omega)^{1/2} = (2\kappa_s/\omega\rho_s c_s)^{1/2} = (2\alpha_s/2\pi\nu \times \nu)^{1/2} \quad (2-31)$$

式中 l ——样品的厚度;

l_β ——样品的光学吸收长度;

β ——光吸收系数;

α_s ——热扩散吸收;

κ_s ——热传导率;

ω ——入射光的调制频率;

ρ_s ——样品密度;

c_s ——比热容。

从式(2-31)中可以看出,通过改变动镜速度 v 来改变热扩散长度 μ_s ,便可得到样品表面下不同深度的红外吸收信息。

二、傅立叶变换红外光声光谱法在高聚物研究中的应用

1. 交联材料的研究

天然橡胶等交联材料若用红外光谱法确定其结构制样比较麻烦,常用的有冷冻法、溶胀法和剪成细粒等几种方法。采用红外光声光谱法只将样品稍加处理(如剪切成小块)即可直接测定,而且谱图质量较好。图 2-42 为天然橡胶(NR)硫化胶的 FTIR-PAS 与 FTIR 谱图比较。其中,A,B 为不同动镜速度得到的 NR 的 FTIR-PAS 谱图,而 C 为 NR 的 FTIR 谱

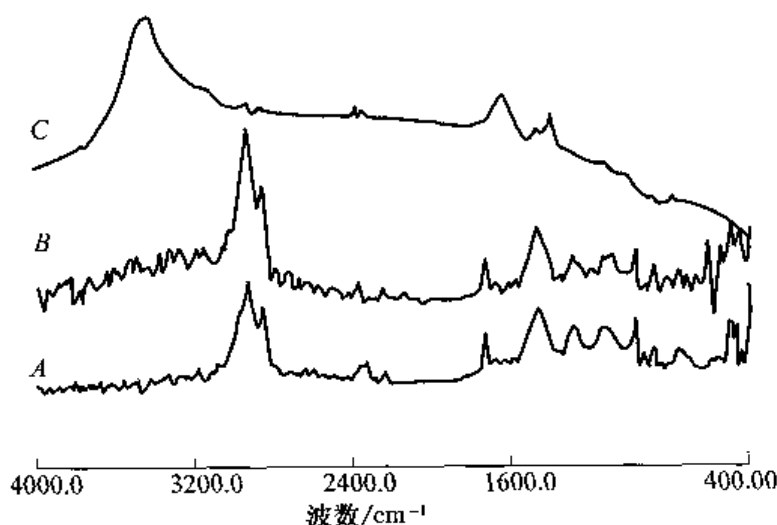


图 2-42 天然橡胶硫化胶的 FTIR 和 FTIR-PAS 光谱图

A,B—FTIR-PAS 图;C—KBr 压片的 FTIR 图

图。由图可看出,利用光声光谱法得到的 A、B 谱图质量较好,特征峰明显,信号强度大。A、B 谱图上 2915cm^{-1} 、 1734cm^{-1} 和 1454cm^{-1} 处的峰都很明显,而 C 图经放大后看,只有 3450cm^{-1} 处的水峰(由于 KBr 压片过程中吸潮所致)强度大,其他峰不明显,谱图质量较差。所以对于橡胶等交联度大的高聚物红外光声光谱法是一种快速而有效的方法。

2. 耐高温材料的研究

对于某些耐高温性能很好的工程塑料的结构鉴定,由于很难找到合适的溶剂将它溶解,即使能溶解也需要进行一系列的后处理,制样很繁杂,而用红外光声光谱法只要将它剪碎即可直接进行结构鉴定。结果如图 2-43 所示,其中 A 图是用 KBr 压片法得到的 FTIR 图,而 B、C 图为利用 FTIR-PAS 在样品不同深度采样得到的谱图。从图中可以看出,三张谱图质量都较好,但采用 FTIR 法时制样比较麻烦,首先要将改性聚酰亚胺用二甲基甲酰胺溶胀,成为溶胀的粉末后再用甲醇将残留的溶剂抽提出去,然后在真空干燥箱中烘干,将其粉末与 KBr 混合压片。而利用 FTIR-PAS 无需特别制样也可得到同样效果的谱图。由此可见,红外光声光谱法是一种检测高聚物简便而有效的方法。

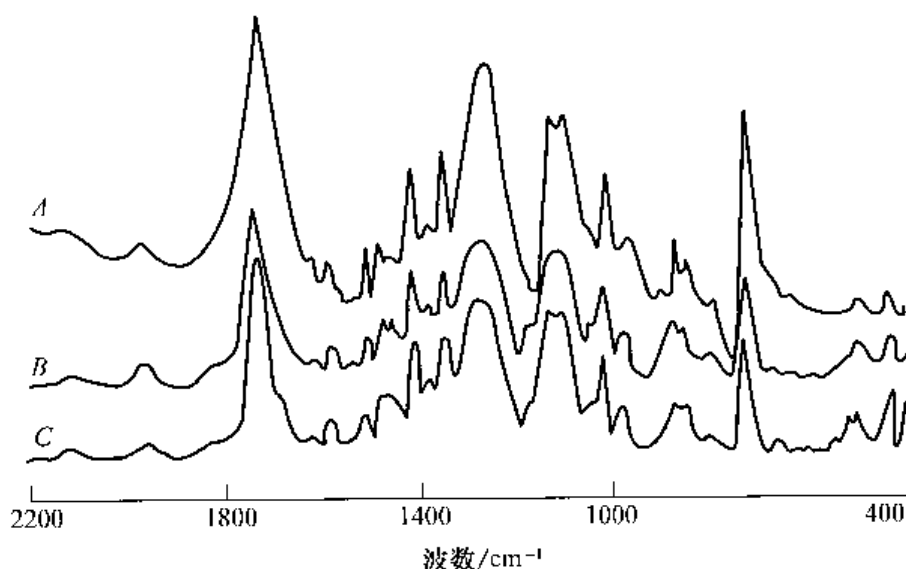


图 2-43 聚酰亚胺的 FTIR 和 FTIR-PAS 谱图

A—KBr 压片的 FTIR 图;B—样品厚度为 $10\mu\text{m}$ 的 FTIR-PAS 图;C—样品厚度为 $20\mu\text{m}$ 的 FTIR-PAS 图

3. 高聚物表面结构研究

聚丙烯(PP)由于其化学结构的关系,比较容易氧化而老化。在用红外光谱研究其紫外光氧化方面,前人已做了大量的工作。但大多采用薄膜样品,光照后测量红外透射光谱。这样会带来如下问题:①在样品制备过程中热氧化问题很难避免;②测得的氧化产物的信号强度是试样的总强度或平均强度,无法对试样表面、次表面及内部的氧化程度分别进行表征。而利用红外光声光谱可以很简便快捷地检测聚丙烯的光氧化产物和结晶度随时间及试样深度的变化规律。

从图 2-44 可以看出,在聚丙烯粉末的红外光声谱图 3340cm^{-1} 和 1700cm^{-1} 处显示出几个峰形复杂的宽大谱带。 3340cm^{-1} 吸收带为羟基的 O—H 伸缩振动,是由叔碳原子的 C—H 键氧化产生的氢键键合的氢过氧化物引起的。在 $1650\sim 1850\text{cm}^{-1}$ 处的谱带归属于羰基(C=O)

伸缩振动的吸收。随着紫外光照时间的增加,它们的强度较明显增强,表明聚丙烯的光氧化程度在不断加强和深入。

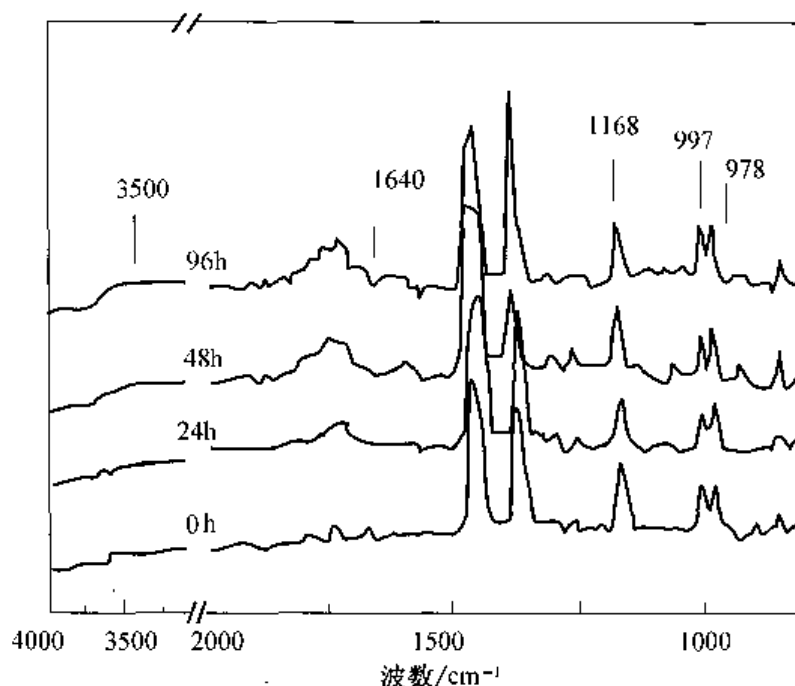


图 2-44 不同紫外光照射 PP 后得到的 FTIR-PAS 谱图

在扫描速度分别为 0.16cm/s , 0.32cm/s , 0.47cm/s , 0.63cm/s 时,聚丙烯所对应的热扩散长度可以根据公式(2-31)计算出来,其结果见表 2-23。

表 2-23 不同扫描速度时 PP 在 1700cm^{-1} 下的热扩散长度

$\nu/(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$	0.16	0.32	0.47	0.63
μ/cm	8.7×10^{-4}	6.1×10^{-4}	5.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}

同时,可以通过改变扫描速度,利用 FTIR-PAS 来观测样品不同深度的结构变化。图 2-45 为聚丙烯样品采用不同扫描速度的红外光声谱。图中 A 是扫描速度为 0.63cm/s 时所得光声谱,表示从表面到 $3\mu\text{m}$ 深度内的聚丙烯试样在羰基区($1650\sim 1850\text{cm}^{-1}$)及结晶谱带(1168cm^{-1} 和 998cm^{-1})的吸收谱图。B 是扫描速度为 0.47cm/s 时与 0.63cm/s 的差谱结果,用于表示次表面 $3\sim 5\mu\text{m}$ 的吸收谱图。C 是扫描速度为 0.32cm/s 与 0.47cm/s 时的差谱结果,表示次表面 $5\sim 6\mu\text{m}$ 内的吸收谱图。D 是扫描速度为 0.16cm/s 与 0.32cm/s 时差谱结果,表示次表面 $6\sim 9\mu\text{m}$ 内的吸收谱图。从谱图的变化,可以看出从表面到次表面光氧化的变化趋势。图中羰基峰的强度随着采样深度加大而依次减弱,这表明氧化程度最高的地方发生在聚丙烯表面,样品内部氧化程度较低,从表面到内部有一个由强到弱的氧化梯度分布。

此外,由 997cm^{-1} 及 1168cm^{-1} 峰强度的变化还可看出聚丙烯分子链结构和结晶度的变化。从表面到 3mm 深度处, 1168cm^{-1} 吸收峰强度较弱。在次表面 $3\sim 9\mu\text{m}$ 深处,随着深度的增加, 1168cm^{-1} 峰依次增强。这表明从表面到次表面,随着氧化程度的降低,规整度不断

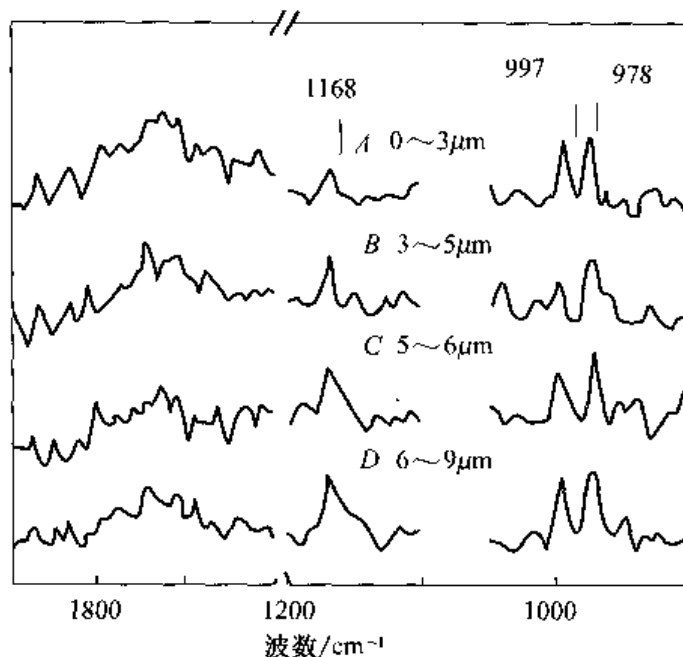


图 2-45 不同扫描速度下 PP 的 FTIR-PAS 谱图

A—0.63cm/s; B—0.47~0.63cm/s; C—0.47~0.32cm/s; D—0.32~0.16cm/s.

降低。由于光照使聚丙烯分子链断裂,从而降低了聚丙烯的规整度。997 cm^{-1} 峰强度的变化趋势有所不同,在表面 3 μm 处较强,而在 3~5 μm 处强度变弱。在更深的 5~9 μm 处,强度又逐渐增加。从表面到次表面,结晶度的降低是由化学结晶造成的。在紫外光照时非晶区及晶区与非晶区界面上的聚丙烯分子链断裂,使分子链中相互缠结的部分被释放。产生的自由链段重排,附生到晶区上,形成新的结晶,从而提高了结晶度。由于表面的光氧化程度高,因此结晶度比次表面高。从次表面到聚丙烯本体结晶度的增加是由晶区内的断链造成的。由于在生产加工和存放过程中氧气扩散进入晶区,光氧化在一定程度内会发生在晶区。因此晶区内也存在断链反应,破坏了晶区结构,使结晶度降低。在次表面光氧化程度高,断链反应较多,因此结晶度比本体低。

由此可见,利用 FTIR-PAS 法,可以准确而有效地研究聚合物表面分子链结构的变化。

思考题

1. 分子吸收红外辐射需要满足哪些条件? 其吸收强度主要由哪些因素决定?
2. 基团振动的频率与化学键两端的原子质量、化学键力常数的关系如何? 影响基团红外吸收谱带位移的主要因素有哪些? 请排列出下列各组基团伸缩振动频率的大小顺序:

(1) C—H, C—D, C—O, C—Cl, C—I;

(2) C—O, C=O, C \equiv N;

(3) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$, $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$, $\text{F}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{F}$ 中的 C=O。

3. 用红外光谱法研究高分子材料时,常用的制样方法有哪些? 它们各有何优缺点?

4. 简要说明多重衰减内反射红外光谱法(MIR)的基本原理。如何应用 MIR 研究高分子样品表面下不同深度的结构变化情况?
5. 简要说明傅立叶变换红外光谱法(FTIR)的基本原理。与普通的色散型红外光谱法比较, FTIR 有哪些优点?
6. 应用红外光谱法如何进行定量分析?
7. 试画出高密度聚乙烯和高顺式 1,4-聚丁二烯的红外光谱示意图,并说明谱图中主要的吸收峰的归属。
8. 简要说明如何应用红外光谱法对共聚物中各组分比例进行测定。
9. 简要说明如何应用红外光谱法鉴别两个固化程度不同的环氧树脂样品。
10. 设计一个简单方案,说明如何应用红外光谱法鉴别一个两元聚合物共混物中两种聚合物之间有没有发生化学作用。
11. 简要说明如何应用红外光谱法研究聚合物的结晶度和取向度。
12. 低温聚合的聚氯乙烯因立体规整性较高而具有较高的结晶度,当加入增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)后,在 DOP 用量不很大时,DOP 主要在 PVC 中的非晶区发生作用,对晶区部分影响不大。用红外光谱法是否可以证明这一现象?请简要说明研究方案。
13. 简要说明傅立叶变换红外光谱的基本原理及如何利用该技术对高聚物表面结构进行研究。

参考文献

- 1 清华大学分析化学教研组.现代仪器分析(上册)[M].北京:清华大学出版社,1983.
- 2 沈德言.红外光谱法在分子研究中的应用[M].北京:科学出版社,1982.
- 3 王宗明,何欣翔,孙殿英.实用红外光谱学[M].北京:石油工业出版社,1982.
- 4 R. M. 西尔弗斯坦(美).有机化合物光谱鉴定[M].第二版.姚海文译.北京:科学出版社,1988.
- 5 Koenig J L. Chemical microstructure of polymer chains[M]. New York : John Wiley & Sons, 1980.
- 6 Siesler H W, Holland-Moritz K. Infrared and raman spectroscopy of polymers[M]. New York: Marcel Dekker INC. Press, 1980 .
- 7 吴人洁.高聚物的表面与界面[M].北京:科学出版社,1998.
- 8 董炎明.高分子材料实用剖析技术[M].北京:中国石化出版社,1997.
- 9 李慎安.法定计量单位实用手册[M].北京:机械工业出版社,1988.
- 10 张美珍,柳百坚,谷晓昱.聚合物研究方法[M].北京:中国轻工业出版社,2000.
- 11 薛奇.高分子结构研究中的光谱方法[M].北京:高等教育出版社,1995.
- 12 张俐娜,薛奇,莫志深,等.高分子物理近代研究方法[M].武汉:武汉大学出版社,2003.
- 13 李小俊,胡克良,黄允兰,等.高分子材料科学与工程[J].2001, 17(5) :74.
- 14 Chen J, Xue G, Li Y. Macromolecules, 2001, 34 :1297.
- 15 Chen J, Zhang L, Norisuye T, et al. Polym J, 1998, 10 : 838.
- 16 Holland-Moritz K, Siesler H W. Polym. Bull, 1981, 4: 165.
- 17 Coleman M M, Lee K H, Skrovanke D J, et al. Macromolecules, 1986, 19: 2149.
- 18 Jin S, Xue G. Macromolecules, 1997, 30: 5753.

第三章 核磁共振波谱法

核磁共振波谱与红外光谱一样,本质上都是一种吸收光谱。红外光谱法是分子的振动和转动能级的跃迁产生的吸收光谱,而核磁共振波谱是分子中原子核自旋能级的跃迁产生的吸收光谱,前者的吸收频率在红外光频率区域,而后的吸收频率较低,在射频区($10^7 \sim 10^8 \text{ Hz}$)。核磁共振波谱(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)是一种分析高聚物的微观化学结构、构象和弛豫现象的有效手段。

核磁共振现象是1946年由Bloch及Purcell等发现的,这一发现引起了科学界很大的兴趣。Bloch及Purcell同时获得1952年诺贝尔物理奖。20世纪70年代后,核磁共振技术有了迅速的发展,高强磁场核磁共振仪的发展,大大地提高了仪器的灵敏度。在生物、医学上应用的发展也非常迅速,已能制成大孔径超导磁体,成为可容纳整个人体的核磁共振仪。傅立叶变换核磁共振仪的发展更使这一技术迈向新的台阶,使 ^{13}C 和 ^{15}N 等核磁共振得以广泛的应用。固体核磁共振仪的发展也很快,已有许多专著和论文介绍应用固体核磁共振技术研究聚合物,它的发展无疑为高分子材料的微观结构的分析研究提供了广阔的前景。电子计算机的广泛应用不仅为核磁共振仪的发展作出了很大贡献,也为核磁共振谱的分析提供了有力的工具。

核磁共振按照被测定对象可分为氢谱和碳谱,氢谱常用 $^1\text{H}-\text{NMR}$ (或 $^1\text{HNMR}$)表示,碳谱常用 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 表示,其他还有 ^{19}F 、 ^{31}P 、 ^{15}N 及 ^{29}Si 等的核磁共振谱,其中应用最广泛的是氢谱和碳谱。核磁共振还可按测定样品的状态分为液体NMR和固体NMR。测定溶解于溶剂中的样品的称为液体NMR,测定固体状态样品的称为固体NMR,其中最常用的是液体NMR,而固体NMR则在高分子结构研究中起重要作用。

核磁共振技术是从研究氢核 ^1H 的共振开始的,它也是目前这一技术中最成熟、应用最广的。至于 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$,其基本原理与 $^1\text{H}-\text{NMR}$ 类似,但由于 ^{12}C 没有自旋,不能产生核磁共振,只有 ^{13}C 才能产生核磁共振,而 ^{13}C 的自然丰度只有1.1%,所以它的整个灵敏度只有 ^1H 的1/5700。因此,很长时间以来, $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 得不到发展。后来,由于电子技术和计算机的发展,才使 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 技术得到迅速发展。目前, $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 已成为阐明有机化合物及高聚物结构的常规方法,在结构测定、构象分析、动态过程研究、活性中间体及反应机理的研究、聚合物立体规整性和序列分布的研究以及定量分析等各方面都已取得了广泛的应用。本章将首先介绍核磁共振波谱法的基本原理,然后简介NMR的实验技术,最后着重介绍 $^1\text{H}-\text{NMR}$, $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 在高分子材料结构研究中的应用。

第一节 核磁共振波谱的基本知识

一、原子核产生核磁共振吸收的条件

(1)原子核的自旋量子数 I 不能为零。

有些原子核有自旋现象,有些没有,是否有自旋现象决定于核的自旋量子数 I 。当 $I=0$

时,此原子核没有自旋现象,不能产生核磁共振作用。自旋量子数 I 取决于组成原子核的中子数和质子数的数目。

当原子核的质量数为奇数时(质子数是奇数,中子数是偶数或质子数是偶数,中子数是奇数),核的自旋量子数为半整数,即为 $1/2, 3/2, 5/2$ 等,例如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{31}P 等核的 $I=1/2$, ^{35}Cl 、 ^{37}C 、 ^{79}Br 、 ^{81}Br 等核的 $I=3/2$ 。

当原子核的质量数为偶数,原子序数亦为偶数时(即质子数为偶数,中子数也为偶数),核的自旋量子数 $I=0$,此种核没有自旋现象,不产生核磁共振,例如 ^4He 、 ^{12}C 、 ^{16}O 等核。

当质量为偶数,但原子序数为奇数时(即质子数为奇数、中子数也为奇数),原子核的自旋量子数 $I=1, 2, 3, \dots$ 等正整数。例如 ^2H 、 ^{14}N 等核的 $I=1$, ^{10}B 核的 $I=3$ 。

(2)有自旋的原子核必须置于一外加磁场 H_0 中,使核磁能级发生分裂。

自旋的核有一定的角动量,它是一矢量,而核是带电的,核电荷的自旋则有一定的核磁矩,它也是一矢量,在没有外加磁场时,由于原子核的质量和电荷同时作自旋运动,这两个矢量是平行的,如图 3-1 所示。

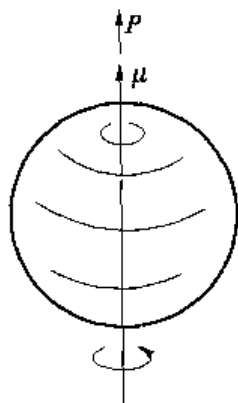


图 3-1 旋转的带电粒子经典模型

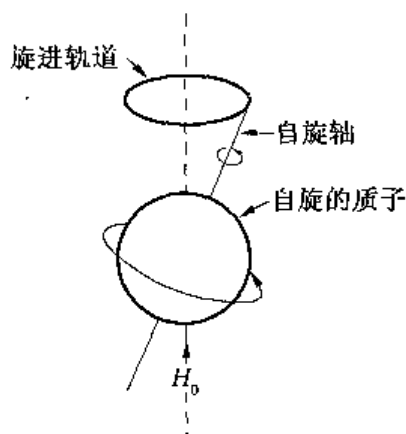


图 3-2 质子在磁场 H_0 下的旋进运动

当自旋的原子核置于一外加磁场 H_0 时,由于磁矩与磁场的相互作用,原子核的自旋运动就会像一个陀螺一样进行旋进运动,如图 3-2 所示。根据量子力学原理,核磁矩(或自旋轴)相对于磁场 H_0 只能有 $(2I+1)$ 个取向,例如对于质子(氢核),它的 $I=1/2$,所以它在外加磁场里有两种取向,即与外磁场相同的方向和相反的方向,前者叫低能态,后者叫高能态(如图 3-3 所示)。可以看出,外加磁场 H_0 是起到了使自旋原子核的核磁能级发生分裂的作用。

(3)必须有一外加的频率为 ν 的电磁辐射,其能量正好是作旋进运动的原子核的两能级差,才能被原子核吸收,使其从低能态跃迁到高能态,从而发生核磁共振吸收。

对于 ^1H 核来说,在外磁场 H_0 作用下发生能级分裂的低能级和高能级之间的能级差为

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0 \quad (3-1)$$

式中: ΔE 为 ^1H 核两能级差; γ 为核的特征常数,叫做磁旋比,对于同种核来说, γ 是常数; h 为普朗克常数; H_0 为外加的磁场强度。

要使原子核发生核磁共振,必须吸收频率为 ν 的电磁辐射,它的能量等于两能级差,即

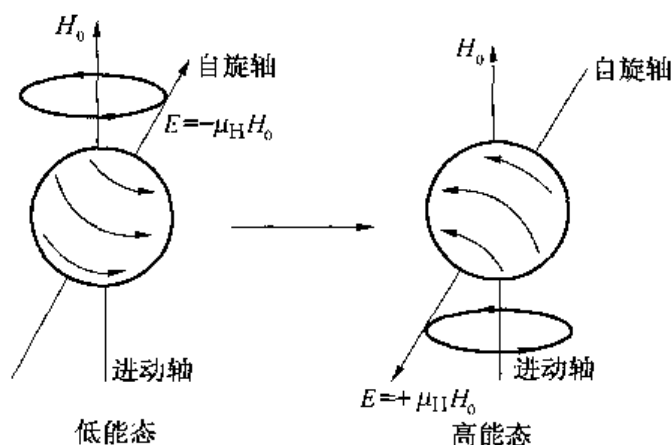


图 3-3 质子的两种取向

$$h\nu = \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0 \quad (3-2)$$

即
$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (3-3)$$

此关系式表示了产生核磁共振的射频频率 ν 与外加磁场 H_0 的关系。在 H_0 一定时,改变不同的频率 ν ,总可以找到一个 ν 使之发生共振;相反,在固定 ν 时,不断改变 H_0 ,总可以找到一个 H_0 使之发生共振。在核磁共振技术中,把前者叫做扫频,后者叫做扫场。

例如,对于 ^1H 来说,在磁场强度 $H_0 = 1.4092\text{T}$ (特斯拉)时,发生核磁共振所需要的频率为

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{2.67 \times 10^8 \times 1.4092}{2 \times 3.14} \\ &\approx 60 \times 10^6 = 60(\text{MHz}) \end{aligned}$$

^1H 的 $\gamma = 2.67 \times 10^8 \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

对于 ^{13}C 来说,它的磁旋比 $\gamma = 0.6721 \times 10^8 \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,所以在 H_0 为 1.4092T 时,计算得产生核磁共振的射频频率 ν 应为 15.086MHz 。

二、饱和与弛豫

前面已讲过,自旋原子核在外加磁场下有不同的取向,给它一定的射频辐射,原子核自旋能级会从低能态跃迁到高能态,如果这种跃迁继续下去,低能态的核总数就不断减少,如果高能态核没有什么途径回到低能态,那么经过一定时间后,两种能级的核数量相等,达到饱和,即不再有净的吸收,这时将得不到核磁共振的信号。不过,在 NMR 中,高能态的核可通过所谓的“弛豫”过程回到低能态。在物理学中,把某种平衡状态被破坏后再恢复平衡的过程叫做弛豫。

在核磁共振中,弛豫过程分成两类,一类是自旋-晶格弛豫,另一类是自旋-自旋弛豫。

(1) 自旋-晶格弛豫。在这一过程中,一些核由高能态回到低能态,它的多余能量转移到周围的粒子中去。例如,在固体样品中传给晶格;在液体样品中传给周围分子或溶剂分子等。弛豫的结果使高能态的核数量减少,因此就全体核来说,总能量下降,将它称之为纵向

弛豫。一个体系通过自旋-晶格弛豫过程而达到热平衡状态需要一定的时间,通常以半衰期 $T_{1/2}$ 表示。 $T_{1/2}$ 是对处于高能态核寿命的一个量度, $T_{1/2}$ 越小,表示弛豫过程的效率越高, $T_{1/2}$ 越大,则表示效率越低,容易达到饱和。 $T_{1/2}$ 的数值与核的种类、样品状况和温度有关。固体中分子运动的阻力大,各核间的相对运动幅度比较小,不能有效地产生纵向弛豫,所以 $T_{1/2}$ 值很大,有时可达几小时或更长,而气体和液体 $T_{1/2}$ 则很小,一般在 $0.01 \sim 100\text{s}$ 之间。

(2) 自旋-自旋弛豫。所谓自旋-自旋弛豫就是一个核的能量被转移到另一个核,而各种取向的核总数并未改变的过程,称之为横向弛豫。横向弛豫过程用半衰期 $T'_{1/2}$ 表示。固体和粘稠液体因为核的相互位置比较固定,有利于核磁间能量转移,所以 $T'_{1/2}$ 一般很小,气体及液体样品 $T'_{1/2}$ 为 1s 左右。

弛豫时间虽有 $T_{1/2}$ 和 $T'_{1/2}$ 之分,但对每一核来说,它在某一较高能级所停留的平均时间只取决于 $T_{1/2}$ 和 $T'_{1/2}$ 中最小者。例如固体样品的 $T_{1/2}$ 虽然长,但 $T'_{1/2}$ 特别短, $T'_{1/2}$ 使每一核在单位时间内高速往返于高低能级之间。

弛豫时间对谱线宽度有很大影响,有如下关系

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\Delta t} \quad (3-4)$$

也就是说,谱线宽度($\Delta\nu$)与弛豫时间(Δt)成反比。固体样品的 $T'_{1/2}$ 很小,所以谱线非常宽,因此要得到高分辨的共振谱,需先配成溶液。

三、化学位移

上面已经讲过,对于一个孤立的质子来说,其产生核磁共振的频率为 $\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$ 。如果对于一切化合物的质子(^1H)在 H_0 一定时都得到一个共振频率,那么核磁共振分析就没有什么意义了。但是在分子体系中,各种氢核所处的环境不一样,它们有不同的共振频率,这一不同的共振频率赋予人们有可能区别不同环境中的氢核,也就是能进行化合物的结构分析。下面叙述产生这一差别的原因。

1. 屏蔽效应产生化学位移

核外电子云在外磁场的作用下,倾向于在垂直磁场的平面里作环流运动,从而产生一个与外磁场反向的感应磁场,因而核实际所受到的磁场强度减弱,核外电子云的磁屏蔽效应如图 3-4 所示。在分子体系中,同种核所处的化学环境不同,它的核外电子云密度不同,产生的屏蔽作用就不同。因此,对于每个核来说,实际受到的外磁场强度也就不同,因而处于不同的化学环境的同种核的共振频率就不同。这种由于核周围分子环境不同而使其共振频率发生位移的现象叫做化学位移。

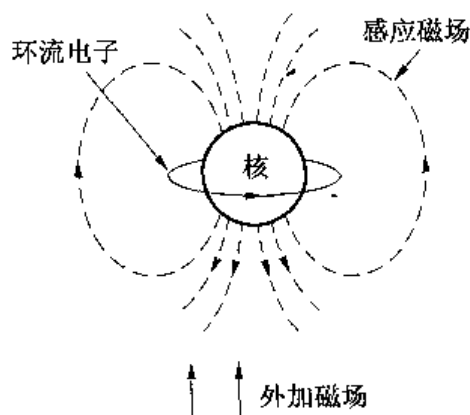


图 3-4 电子对核的屏蔽作用

屏蔽磁场强度 H_e 与外加磁场强度 H_0 成正比,即

$$H_e = H_0 \cdot \sigma \quad (3-5)$$

式中: σ 为原子核的屏蔽常数(其数值为 10^{-5} 数量级)。因此,核实际受到的磁场强度 $H_{\text{实}}$ 为

$$H_{\text{实}} = H_0 - H_0\sigma = H_0(1 - \sigma) \quad (3-6)$$

核的共振频率应为

$$\nu = \frac{\gamma H_0(1 - \sigma)}{2\pi} \quad (3-7)$$

由式(3-7)可知,若固定射频频率,由于核的磁屏蔽效应,必须增加外磁场强度才能达到共振条件。若固定外磁场强度,则必须降低射频频率才能达到共振条件。

以低分子的乙醇为例,它的分子式中有 3 种不同化学环境的氢核:甲

基($-\text{CH}_3$)、亚甲基(CH_2)和羟基($-\text{OH}$)。甲基氢核的 σ 最大,它在高场出峰,其次是亚甲基, $-\text{OH}$ 的氢核磁屏蔽最小,它在低场出峰。图 3-5 就是乙醇的核磁共振谱,可看出在三个位置上出峰。

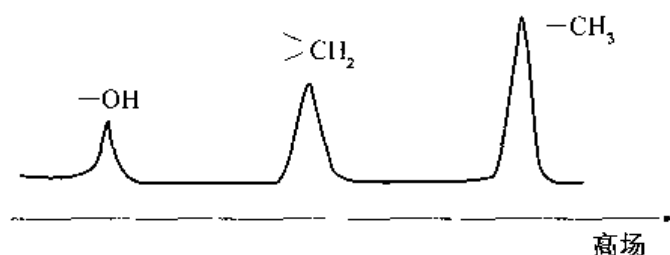


图 3-5 乙醇的核磁共振谱示意图

2. 化学位移的标度

化学位移是很小的数值,一般在 10×10^{-6} 范围内,例如用 60 MHz 的射频使孤立的氢核共振所需要的磁场强度为 1.4092 T。对于分子体系中的氢核来说, σ_{H_0} 不超过 1.0×10^{-5} T,有的质子其 σ_{H_0} 可小到 2.5×10^{-6} T,即磁场的改变大约只有 $2.5 \times 10^{-6} / 1.4092 \approx 2 \times 10^{-6}$ 。但它是研究化学结构的一个非常重要的特性。

此外,化学位移与磁场强度有关,不同的 H_0 有不同的 σ_{H_0} ,因此为了提高化学位移数值的准确度和统一标定化学位移的数值,化学位移采用相对值,以便使用不同的 H_0 测定时对于一个相同化学环境的核有相同的化学位移值。

从理论上讲,某核的化学位移应以它的裸核为基准进行比较,但是在实际应用中采用一参考物质作标准。样品与标准物质的共振频率的相对差就定义为该核的化学位移,用符号 δ 表示,即

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_{\text{标准}}} \quad (3-8)$$

由于 $\nu_{\text{样品}}$ 和 $\nu_{\text{标准}}$ 值很大,而其相对差很小, δ 值一般是 10^{-6} 数量级。为了方便,将分母的 $\nu_{\text{标准}}$ 用扫场时固定的射频频率 ν_0 代替,把 δ 乘以 10^6 来表示,即

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_0} \times 10^6 \quad (3-9)$$

一般采用的标准物质为四甲基硅烷(TMS),其结构式为 $\text{CH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。TMS 中的 ^1H 核

或 ^{13}C 核所受到的磁屏蔽效应比绝大多数氢核或碳核都要大,相应的共振频率比绝大多数

氢核或碳核都要低,因此,规定 TMS 的化学位移 $\delta = 0$ 。

人们已经积累了一系列基团的化学位移的数据,因此可以利用化学位移鉴定化合物中有哪几种含氢原子的基团。图 3-6 为高分子中常见质子的化学位移。高分子中常见 ^{13}C 的化学位移值将在后面介绍。

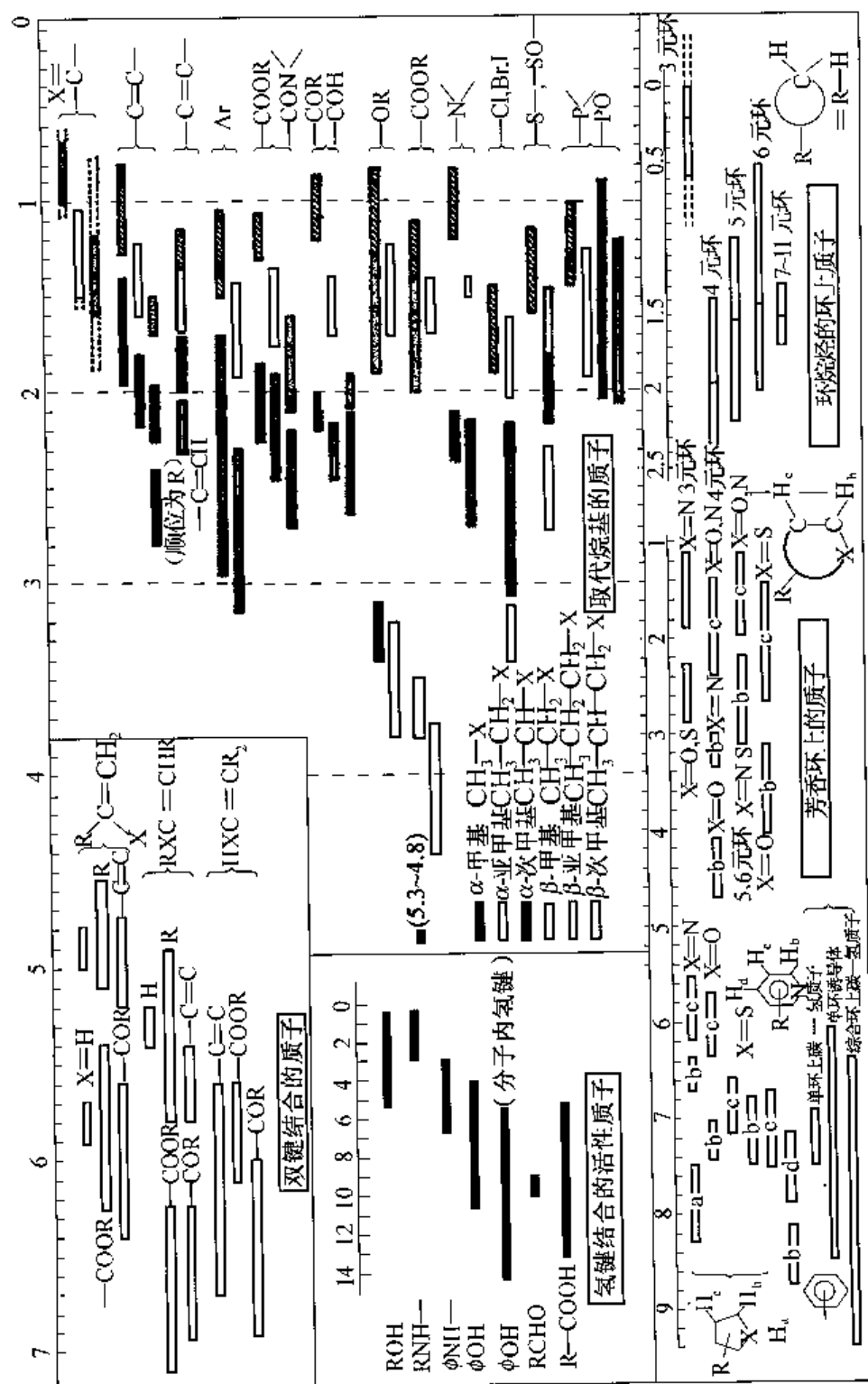


图 3-6 高分子中常见基团质子的化学位移

此外,由于一般氢核的化学位移变化范围都在 0~10 以内,因而有些文献还常采用另一种表达方式,规定 TMS 的氢核的化学位移 $\tau = 10$, τ 和 δ 的关系则为

$$\tau = 10.00 - \delta \quad (3-10)$$

τ 值大,表示氢核受到的屏蔽作用强。

3. 影响化学位移的因素

(1)核外电子云密度的影响——电负性的作用。磁屏蔽作用来源于外磁场作用下的环电子流运动,因此核周围电子云密度越大则对核产生的屏蔽作用越强。而与氢核相连的原子或基团的电负性的强弱直接影响电子云密度的大小。例如卤代甲烷的化学位移随取代基电负性的增强而增大(见表 3-1)。

表 3-1 卤代甲烷的化学位移

取代基	F	Cl	Br	I	H
电负性	4.0	3.0	2.8	2.5	2.1
δ	4.26	3.05	2.68	2.16	0.4

(2)磁各向异性效应。由于在外磁场作用下环电子流所产生的感应磁力线具有闭合性质,在不同的部位,其屏蔽效应是不同的。与外磁场反向的磁力线部位起屏蔽作用,与外磁场同向的磁力线部位起去屏蔽作用。处于屏蔽区的氢核,其化学位移在高场,处于去屏蔽区的氢核其化学位移在低场,这就是磁各向异性效应。例如苯环的磁各向异性效应如图 3-7 所示。在苯环平面垂直于磁场 H_0 下,苯环的 π 电子流(环电子流)所产生的感应磁场使环的上下部位的氢核处于正屏蔽区,而与苯环相连的氢核则处于去屏蔽区。苯环上的氢处于去屏蔽区,所以它在低场出峰($\delta = 8$)。又如 1,8-对环芳烷的中心亚甲基被固定在苯环平面的正上方,因而受到较大的屏蔽效应(图 3-8),这个亚甲基的 $\delta = 0.30$,比其他的亚甲基都小。醛基质子也受到羰基的磁各向异性的影响,使它处于去屏蔽部位,所以在低场出峰($\delta = 7.8 \sim 10.5$),如图 3-9 所示。

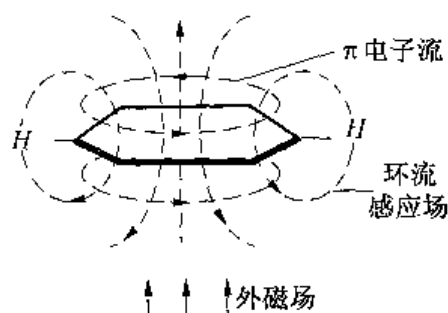


图 3-7 苯环磁各向异性效应

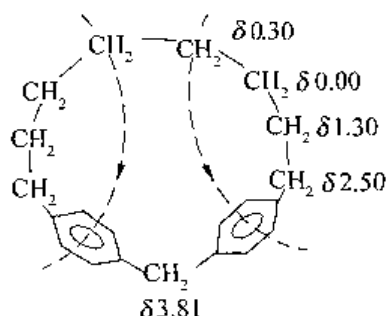


图 3-8 1,8-对环芳烷的磁各向异性

乙炔分子也是如此,当乙炔分子与外部磁场平行时,圆柱状的 π 电子流在乙炔质子附近产生屏蔽效应(如图 3-10),所以乙炔质子处于正屏蔽区,在高场出峰, $\delta = 2.88$ 。

(3)其他影响因素。氢键对化学位移也有明显的影响,形成氢键的质子比没有形成氢键的质子的化学位移大,因为氢键的形成会降低核外电子云密度。例如乙醇的—OH 峰在通常条件下 $\delta = 4.6$,随着缔合增强,化学位移也变大。

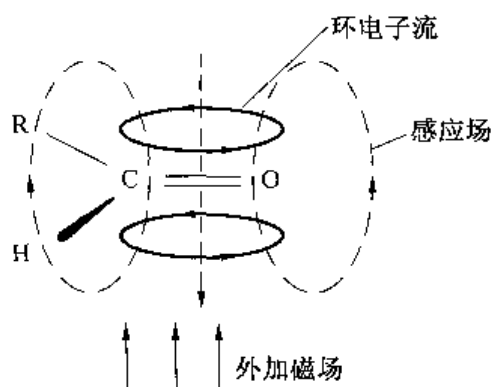


图 3-9 醛基磁各向异性效应

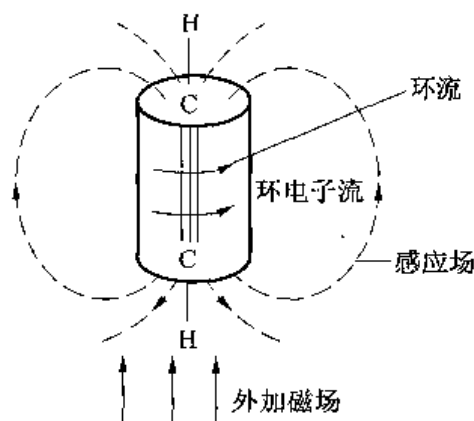


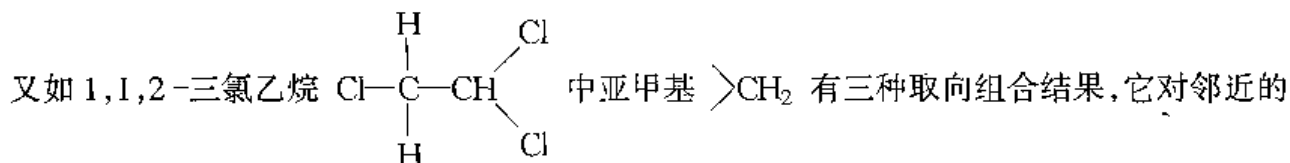
图 3-10 乙炔的磁各向异性效应

溶剂也会影响化学位移。采用不同溶剂时,化学位移也会发生变化,强极性溶剂的作用更明显。溶剂也有磁各向异性效应,溶剂溶质之间形成氢键作用或范德华力作用等。此外,温度、pH 值、同位素效应等也会造成化学位移的改变。

四、自旋-自旋偶合

(一) 自旋-自旋偶合的机理

按照上述化学位移的原理,乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)有三种化学环境不同的质子,所以在 NMR 谱中应有三个峰,分别代表 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 。由于质子有自旋作用,它是带电的,相当于一个小磁体,自旋的结果产生了局部磁场(叫做自旋磁场);另外,质子在外部磁场 H_0 中有两种取向,所以自旋磁场有不同的方向,自旋磁场与外磁场同向的起加强作用,与外磁场反向的起减弱作用。自旋磁场的这种作用对邻近的质子会产生影响,使邻近质子实际受到的外磁场强度发生微小的变化。例如对于一个亚甲基 $>\text{CH}_2$ 来说,它的每个质子有两种取向,所以两个质子有四种取向的组合状态,表 3-2 列出了它们的组合情况。表中 α 和 β 分别代表一种取向,其中 $\alpha\beta$ 和 $\beta\alpha$ 产生的自旋磁场效果是一样的,所以实际上有三种不同的组合状态,这三种取向状态所产生的自旋磁场对邻近的质子(例如甲基)产生影响,使原来单一的甲基峰分裂成三重峰。同样道理,甲基共有四种组合状态,这四种状态所产生的自旋磁场对邻近的亚甲基产生影响,使原来单一的亚甲基峰分裂成四重峰,正如图 3-11 所示。



次甲基 $>\text{CH}$ 的氢核产生影响,使次甲基从单峰分裂成三重峰;倒过来,它的次甲基 $>\text{CH}$ 的质子有两种取向,同样对亚甲基造成影响,使亚甲基从单峰分裂成二重峰。这种由于邻近核的自旋磁场所造成的相互影响而使 NMR 谱峰分裂的现象,就叫做自旋-自旋偶合。至于峰分裂的数目,要看偶合的质子数,从上述及表 3-2 的分析情况可看出,对于 n 个偶合的质子来说,可以导出所谓的 $(n+1)$ 规律,即 n 个质子就会使与其偶合的质子产生 $(n+1)$ 个分裂峰。

表 3-2 CH₂ 和 CH₃ 质子的自旋取向

基团	可能的取向	总自旋 Σml	状态数
CH ₂	$\alpha\alpha(\uparrow\uparrow)$	1	1
	$\alpha\beta(\uparrow\downarrow), \beta\alpha(\downarrow\uparrow)$	0	2
	$\beta\beta(\downarrow\downarrow)$	-1	1
CH ₃	$\alpha\alpha\alpha(\uparrow\uparrow\uparrow)$	+3/2	1
	$\alpha\alpha\beta(\uparrow\uparrow\downarrow), \alpha\beta\alpha(\uparrow\downarrow\uparrow), \beta\alpha\alpha(\downarrow\uparrow\uparrow)$	+1/2	3
	$\alpha\beta\beta(\uparrow\downarrow\downarrow), \beta\alpha\beta(\downarrow\uparrow\downarrow), \beta\beta\alpha(\downarrow\downarrow\uparrow)$	-1/2	3
	$\beta\beta\beta(\downarrow\downarrow\downarrow)$	-3/2	1

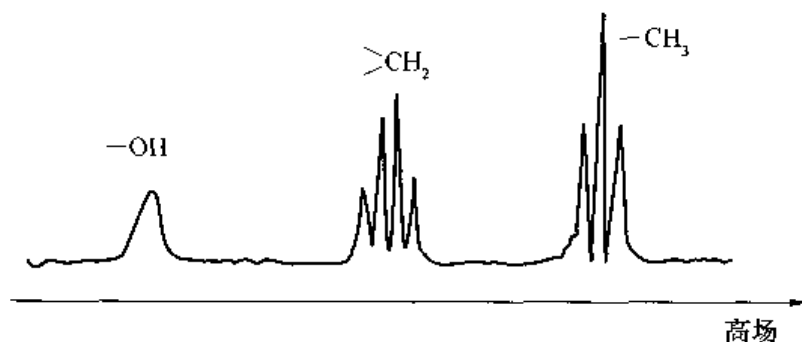
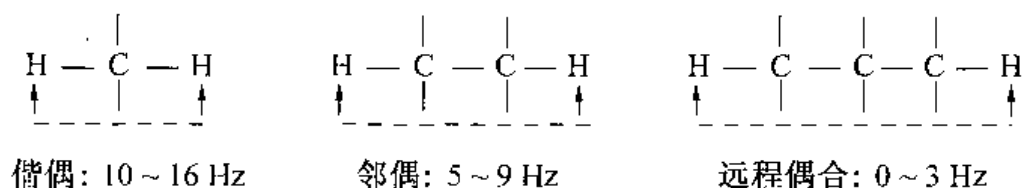


图 3-11 乙醇的核磁共振谱

偶合作用的大小与两偶合核的距离有关,距离越近,偶合越强,例如下列三种情况:



所以,从偶合的大小可估计两个氢原子的距离或位置。

偶合作用引起的峰的分裂要用高分辨的核磁共振仪才能测出,因为偶合作用所产生的多重峰之间的距离是很小的,没有高分辨仪器是测不出来的,例如图 3-5 就是用低分辨仪器测出的结果,而图 3-11 就是用高分辨仪器测出的结果。

(二) 偶合常数

由自旋偶合产生的谱线间距叫做偶合常数,用 J 表示,单位为赫兹(Hz)。偶合常数是核自旋裂分强度的量度,它是化合物分子结构的属性,即随氢核的环境不同而有不同的数值。一般偶合常数不超过 20Hz。

偶合常数与分子结构关系的理论尚未完善,但是它与化学位移一样,关于它们之间的经

验关系以及经验数据对于化合物的结构鉴定是很有用的。

偶合是通过成键电子对间接传递的,而不是通过空间磁性传递的,因此偶合的传递程度有限。在饱和烃化合物中,自旋-自旋偶合效应一般只传递到第三个单键,越过三个单键,偶合作用趋近于零,但是在共轭体系中,偶合作用可沿共轭键传递,往往在四个键以上还能观察到偶合现象。

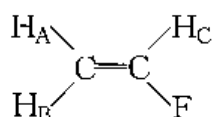
偶合常数一般分成三类:同碳偶合($\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \end{array}$),用 2J 或 J_{gem} 表示;邻碳偶合,即相邻碳上质子的偶合常数($\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$),用 3J 或 J_{vic} 表示;以及远程偶合常数。表 3-3 列出了一些结构的偶合常数。

(三)一级光谱

所谓一级光谱必须满足以下两个条件:

(1)相互偶合的质子的化学位移 $\Delta\nu$ 至少是偶合常数 J 的 6 倍,即 $\Delta\nu/J \geq 6$ 。例如乙醇的 $-\text{CH}_3$ 质子和 $-\text{CH}_2-$ 质子的化学位移频率差为 $\Delta\nu$ 为 146Hz(60MHz 仪器),其偶合常数 J 为 7Hz,即属此类光谱。

(2)一组的各个质子与另一组的所有质子的偶合常数必须相等。例如 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 就能满足这一条件,但是



就不能满足这一条件,因为质子 A 与 C 的偶合作用与 B 与 C 的偶合作用不相同,所以它不属于一级光谱。

一级光谱有以下几个特征:

(1)等价质子之间尽管有偶合,但没有裂分现象,其信号为单峰。例如 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 的亚甲基质子的信号为单峰。

(2)相邻质子相互偶合产生的多重峰,其峰数目等于相邻偶合质子的数目 $n+1$,即 $(n+1)$ 规则。此规则只适应于氢核和其他自旋数 $I=1/2$ 的核,自旋数 $I=1$ 的核,其峰数为 $2nI+1$ 。

(3)各峰的相对强度比,可用二项式 $(a+b)^n$ 的展开式系数表示。 n 为相邻偶合质子数目。如相邻的质子数为 1 时,裂分为双峰,相对强度比为 $(a+b)^1 = a+b$ 中,其展开式的系数比为 1:1。质子数为 2 时,为三重峰,各峰相对强度比为 $(a+b)^2 = a^2+2ab+b^2$,其展开式的系数比 1:2:1,依此类推。

(4)谱线以化学位移为中心,大体左右对称,各峰间距相等。可直接由谱图上中心位置和谱线间距得出化学位移和偶合常数的数值。

(四)复杂光谱

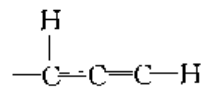
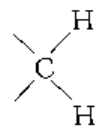
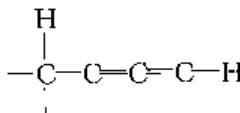
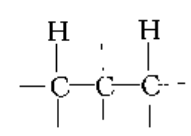
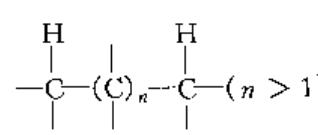
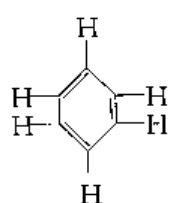
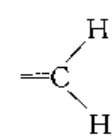
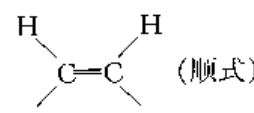
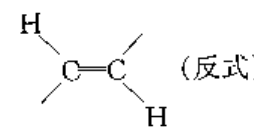
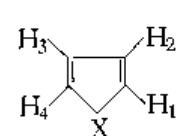
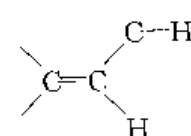
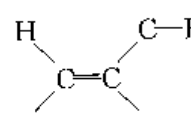
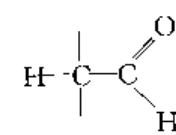
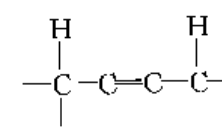
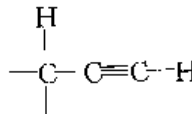
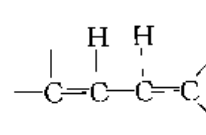
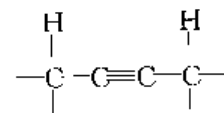
1. 核的等价性

在同一分子中,同时有几个相互偶合的氢核存在时,它们就构成一自旋系统。在自旋系统中,各个核的性质有下列几种情况:

(1)化学不等价核——化学位移不同的核,叫做化学不等价核。

(2)化学等价核(化学全同核)——在一个自旋系统中,若有一组核,它们的化学位移相同,则称这组核为化学等价核,或化学全同核。

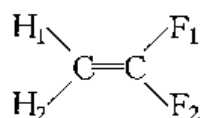
表 3-3 偶合常数表

结构类型	J/Hz	结构类型	J/Hz
$\text{H}-\text{H}$	280		5~6
	>20		2~3
	0~7	间位	2~3
	0	 对位	0.5~1
	1~3.5	邻位	7~10
	6~14	$\text{X}=\text{O}$ $\text{H}_1 \sim \text{H}_2$	1~2
	11~18	 $\text{X}=\text{N}$ $\text{H}_1 \sim \text{H}_2$	2~3
	4~10	$\text{X}=\text{S}$ $\text{H}_1 \sim \text{H}_2$	5.5
	0.5~3.0		1~3
	0~1.6		2~4
	10~13		2~3

(3)磁等价核(磁全同核)——一组化学全同的核,若它们与组外任一核的偶合常数都相同时,这组核称为磁等价核或叫做磁全同核。

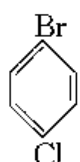
例如： $\begin{array}{c} \text{H}_3 \quad \text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{H}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{H}_1 \quad \text{H}_4 \end{array}$ 中 H_1, H_2 和 H_3 是化学等价核，它们中的任一个核与 H_4 和 H_5

中的任一个核的偶合常数都相同，即 $J_{1,4} = J_{2,4} = J_{3,4}$ ，所以这组核是磁等价核。又如



中两个 H 和 F 分别都是化学等价核，但是 $J_{\text{H}_1\text{F}_1} \neq J_{\text{H}_2\text{F}_1}, J_{\text{H}_1\text{F}_2} \neq J_{\text{H}_2\text{F}_2}$ ，所以两

个 H 及两个 F 都是磁不等价核。必须指出的是，磁等价核必须首先是化学等价的核。磁等价核可用 A_2, A_3, \dots 表示，其中字母的下角数字表示等价的核数目，磁不等价的核用 AA', XX' 等表示，它表示 A 和 A' , X 和 X' 是磁不等价的核。例如 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中 $-\text{CH}_3$ 为

A_3 系统， $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 为 A_2X_3 系统， $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NO}_2$ 为 $A_3M_2X_2$ 系统， 中的四

个氢核为磁不等价的，表示为 $AA'BB'$ 系统。前面讲的一级光谱讨论的都是磁等价核。自旋系统中化学位移相近的核用 $ABC\dots$ 等相邻字母表示，分子中如有两组核，其中一组各核的化学位移相近，两组间的化学位移相差较大时，则其中一组用 $ABC\dots$ 表示，另一组用 $\dots XYZ$ 表示。若有三组核，各组的化学位移相差较大时，用 $ABC\dots, MNO\dots$ 和 $\dots XYZ$ 等表示三组核。

2. 复杂光谱的简化

有机化合物的核磁共振谱多数不是简单的一级光谱，而是复杂光谱。复杂光谱有如下几个特点：

- (1) 谱线裂分超过 $(n+1)$ 规则的谱线数。
- (2) 裂分后的谱线强度不符合二项式展开式的各项系数。
- (3) 偶合常数一般不等于裂分的间距。

对于复杂光谱可用一些辅助实验手段进行简化，常用的方法有下面几种：

(1) 去偶法。两个基团的质子 H_A 和 H_X 相互偶合引起谱线的裂分，如果对其中一个核（如 H_A 核）用一固定频率进行强辐射，然后测量 H_X ，这时偶合引起的裂分消失， H_X 谱线变成单峰，反过来用一定频率对 H_X 进行辐射，测量 H_A 核时也得到 H_A 的单峰谱线，这就是去偶法，如图 3-12 所示。为了进行这种操作，需要一台有两个射频源的 NMR 仪器，对一个质子用等于其共振频率的强射频信号照射，同时对其他核进行扫描测量去偶后的核的共振谱线。此法也叫做双共振方法。去偶法可把复杂的谱图简化，例如腐植酸，它的结构式为

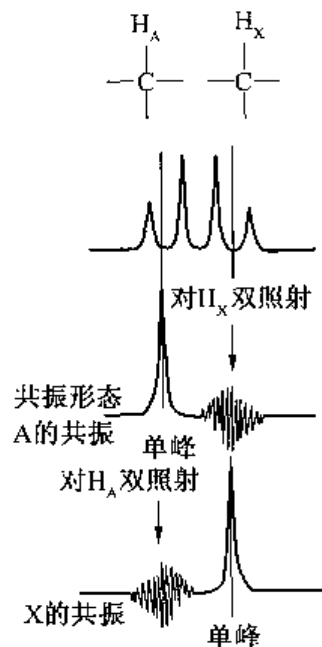
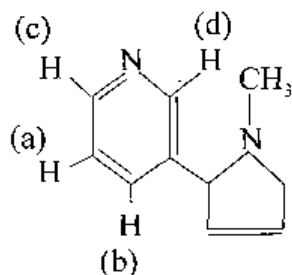


图 3-12 AX 系统的双照射
(自旋去偶)



腐植酸的 NMR 谱如图 3-13 所示,把质子(a)(b)(c)(d)的谱峰放大(如图的左边所示),可看出它们的谱线很复杂,因为有四个质子之间的相互偶合,所以造成了谱线的复杂裂分。如果用一强的去偶频率照射(c)和(d),使它们消失了对(a)和(b)质子的偶合作用,所以得到(a)和(b)二者相互偶合的二重峰谱线,这就使谱线简单化。

(2)位移试剂。位移试剂主要用于分开重叠的谱线。常用的位移试剂为铈的络合物,近年来也采用镧的络合物作位移试剂。位移试剂具有磁各向异性,它对样品分子内的各个基团具有不同的磁场作用,使各基团化学位移发生变化,因此有可能使本来重叠的谱线分开。例如正戊醇加入位移试剂后,5个 $-\text{CH}_2-$ 基谱线可完全分开,如图 3-14 所示。图中(A)为未加入位移试剂的谱图,(B)为加入位移试剂后的谱图。从图中看出,未加入位移试剂时,(b),(c),(d)三峰分不开,加入位移试剂后,这三个峰清楚地分开了。

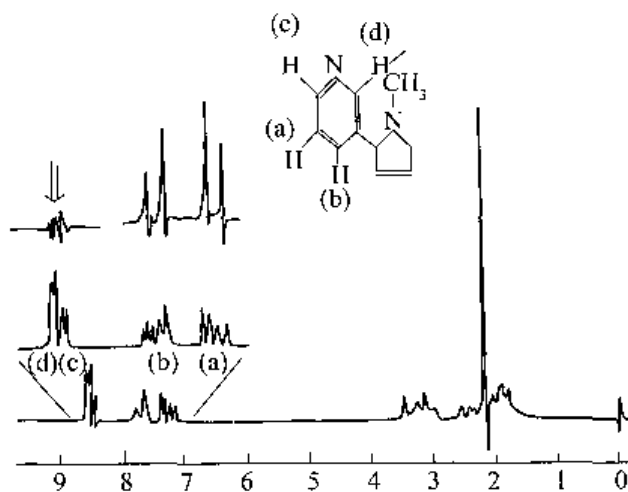


图 3-13 腐植酸 NMR 去偶图

(3)采用不同强度的磁场测定。当偶合裂分和化学位移相差不大而使谱线难于分析时,采用不同磁场强度的仪器测定,有助于谱图的解释,特别是高磁场的仪器测定更能使谱图简化。图 3-15 是 1,2-二溴丁烷用不同磁场强度仪器测定的结果,用 200MHz 的仪器测定比用 80MHz 的仪器测定结果清楚得多,有些谱峰也能清楚地分离开。

五、NMR 谱

NMR 谱图有四个基本特征对于化合物结构分析很有用,这四个特征是:峰的位置、峰的强度、峰的分裂以及峰的宽度。

(1)谱峰的位置。它就是共振核的化学位移值。从化学位移值可以确定化合物的基团。

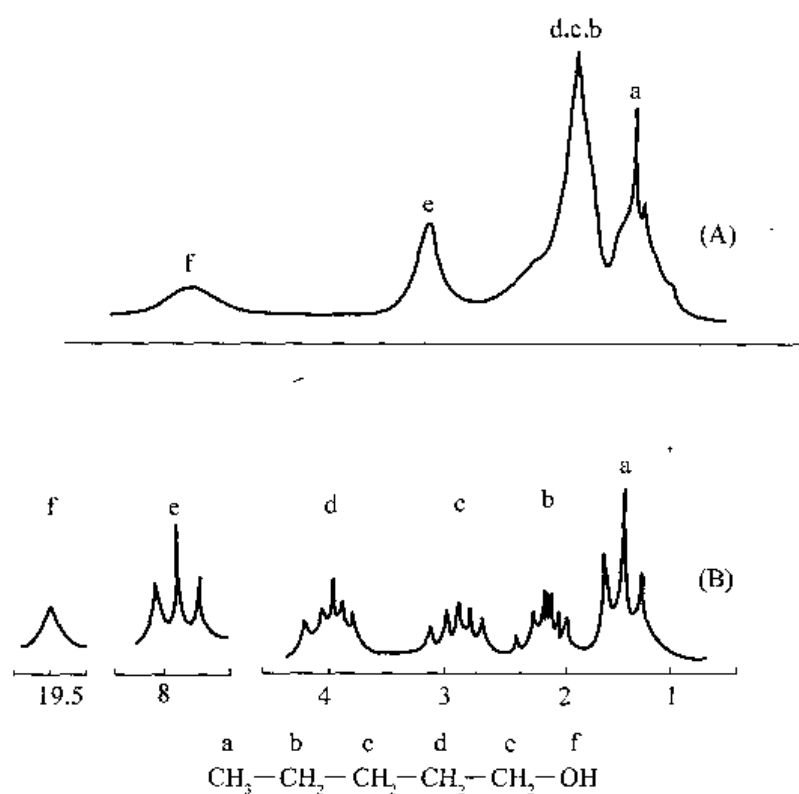


图 3-14 正戊醇 NMR 谱图

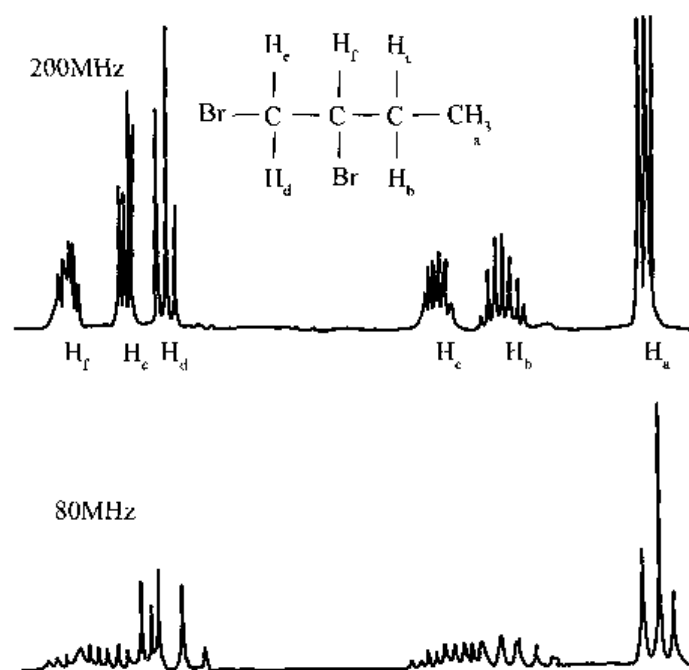
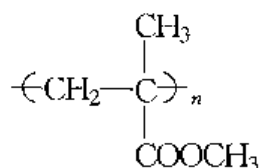


图 3-15 不同磁场强度下的 1,2-二溴丁烷 NMR 谱图

前面已讲过,核所处的化学环境不一样就产生不同的化学位移。例如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)的链节为



如果不考虑偶合作用, 只从化学环境不同来考虑, 则一个 PMMA 链节的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图应有 3 个共振峰出现, 它们分别代表 $-\text{CH}_2-$ 、 $\alpha-\text{CH}_3$ 和酯甲基 $-\text{COOCH}_3$ 中三种不同化学环境的质子。如果考虑偶合作用, 虽然谱峰可分裂成多重峰, 也较复杂, 但是多重峰也是以这 3 个峰为基点形成的。同样道理, 如是不考虑偶合作用, PMMA 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱应有五个峰, 它们分别代表亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 、 α -甲基 ($\alpha-\text{CH}_3$)、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 和酯甲基 $-\text{COOCH}_3$ 等五个基团的碳原子的共振吸收。

(2) 谱峰的强度。谱峰强度的意义是信号的总强度, 在 NMR 谱中以一个峰所包围的面积来测量。峰面积的大小正比于该基团所含共振核的数目。在 NMR 谱中以积分台阶线表示各峰的面积大小。从积分台阶线的高度可计算各共振核的数目。例如图 3-16 所示, 积分线一般记录在小方格记录纸上, 这一积分线共上升 14 格, 如果分子式已确定, 它共 7 个质子, 那么每格代表 0.5 个质子, 图中从左到右分别有 4 格、8 格和 2 格, 所以分别代表 2, 4, 1 个质子。

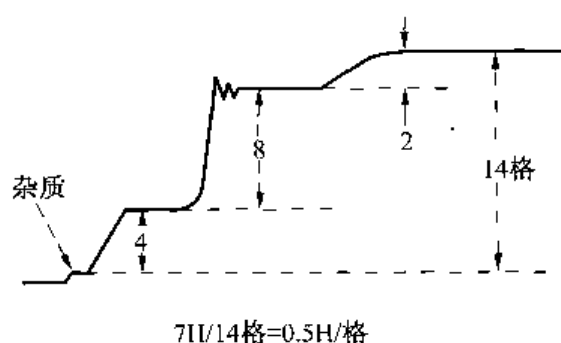


图 3-16 积分线

(3) 谱峰的分裂。谱峰的分裂是由于偶合作用造成的, 这在前面已讲过。偶合作用造成的峰分裂、分裂峰的数目及它们的偶合常数对分析化合物结构是非常有用的, 在聚合物化合物的结构分析中可用它来分析研究聚合物链的立体结构和链的序列等, 在后面将要介绍。

(4) 谱峰的宽度。前面已经讲过, 峰的宽度与弛豫的时间成反比, 而弛豫时间与化合物的物理相态有密切关系。在聚合物中弛豫时间与聚合物的形态及链的运动有关, 可应用峰的宽度来研究聚合物的形态及聚合物链的运动状态等。

六、 $^{13}\text{C-NMR}$ 技术

(一) $^{13}\text{C-NMR}$ 技术的特点

自然界存在着两种碳的同位素, ^{12}C 和 ^{13}C 。 ^{12}C ($I=0$) 没有核磁共振现象, ^{13}C ($I=1/2$) 同氢核一样, 有核磁共振现象, 并可提供有用的核磁共振信息。但 ^{13}C 的自然丰度仅为 1.1%, 使 ^{13}C 的核磁信号很弱。虽然科学家在 1957 年首次观察到 ^{13}C 的 NMR 信号, 已认识到它的重要性, 但直到 20 世纪 70 年代傅立叶变换 NMR 波谱仪器出现以后, 才使 $^{13}\text{C-NMR}$ 的应用日益普及。 $^{13}\text{C-NMR}$ 是研究有机物中 ^{13}C 核的核磁共振状况的。由于碳原子是有机化合物及高分子化合物的基本骨架, 它可为有机分子的结构提供重要的信息, 特别是在高分子结构研究中, 因此研究碳的归属具有重要意义。目前, 傅立叶变换 $^{13}\text{C-NMR}$ 已成为阐明有机分子及高聚物结构的常规方法。

与 ^1H -NMR 相比, ^{13}C -NMR 具有下列特点:

(1)灵敏度。 ^{13}C 的天然丰度很低,因此 ^{13}C -NMR 谱的灵敏度比 ^1H -NMR 谱低很多,仅为 ^1H -NMR 的 $1/5700$ 左右。

(2)分辨率。由于 ^{13}C 的核外有 p 电子,它的核外电子云以顺磁屏蔽为主。在这种情况下,各类化合物化学位移的变化范围很宽,大约是氢谱的 20 倍。因此分辨能力高, ^1H -NMR 的化学位移一般小于 10,而 ^{13}C -NMR 的化学位移范围可宽到 250,因而谱线容易分开。

(3)偶合情况。由于 ^{12}C 的 $I=0$,因此 ^{12}C — ^{12}C 之间是没有偶合作用的。而类似于氢谱中的自旋-自旋偶合, ^{13}C 谱中应该有 ^{13}C — ^{13}C 偶合现象。但是由于 ^{13}C 的丰度极小, ^{13}C 谱中观测不到 C—C 之间的偶合,使谱线简化。此外,在分子化合物中,大多数碳都直接或间接地与质子相连。这些 ^{13}C — ^1H 之间有标量偶合,并且偶合常数又比较大,使得谱图上的每个信号都发生分裂。这不仅降低了灵敏度,而且容易出现信号重叠,难以分辨,限制了碳谱的实用价值。因此,在碳谱中常采用去偶技术(或称为标量去偶,scalar decoupling)等照射技术去除 ^{13}C — ^1H 偶合作用。

(4)测定对象。 ^{13}C -NMR 可以直接测定分子的骨架,观察不与质子相连的基团。如 $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ 等基团,这对氢谱来说是办不到的。

(5)弛豫。 ^{13}C 的自旋-晶格弛豫和自旋-自旋弛豫比 ^1H 慢很多(可达几分钟),不同的结构环境中,由于 ^{13}C 弛豫时间差别很大,因此测定弛豫时间也有助于结构分析。

(二) ^{13}C -NMR 的去偶技术

碳谱和氢谱核磁一样,可通过吸收峰在谱图中的位置(化学位移)、强弱、峰的裂分数目及偶合常数来确定化合物结构,但由于采用了去偶技术,使峰面积受到一定的影响,因此峰面积不能准确地确定碳的数目,这点与氢谱不同。下面先简单介绍一下 ^{13}C -NMR 中常用的去偶技术。

1. 质子宽带去偶

质子宽带去偶即完全去偶,是一种双共振技术。其方法为在测定 ^{13}C -NMR 的同时,附加一个射频场,使其覆盖全部质子的共振频率范围,且用强功率照射,使所有的质子达到饱和,从而使质子对 ^{13}C 的偶合全部去掉。这样得到的 ^{13}C -NMR 的谱线均以单峰出现,全去偶谱为 ^{13}C -NMR 的常规谱图,如图 3-17 所示。

2. 偏共振去偶

全去偶虽大大简化了谱图,但同时也失去了有关碳原子类型的信息,无法识别伯、仲、叔、季等不同类型的碳。偏共振去偶采用一个频率范围很小、比质子宽带去偶功率弱的射频场,其频率略高于待测样品所有氢核的共振吸收位置,使 ^{13}C 与邻近碳原子上的偶合可用 $(n+1)$ 规律解释,如伯碳 CH_3 为四重峰,仲碳 CH_2 为三重峰,叔碳 CH 为双峰(见图 3-17)。

3. 选择性去偶

选择某一质子的特定共振频率进行照射,只对该质子去偶(见图 3-17)。采用这种方法可以识别某特定氢所联结的碳原子,对谱峰的指认和结构解析是很有用的。

4. 核的 Overhauser 效应

质子宽带去偶不仅使 ^{13}C -NMR 谱图大大简化,而且由于偶合多重峰的合并,使峰强度大大提高,然而峰强度的增大幅度远远大于多峰的合并(约大 200%),这对定量计算产生了一定的影响,这种现象称为核的 Overhauser 效应,常用 NOE 表示,NOE 与两核间的距离有

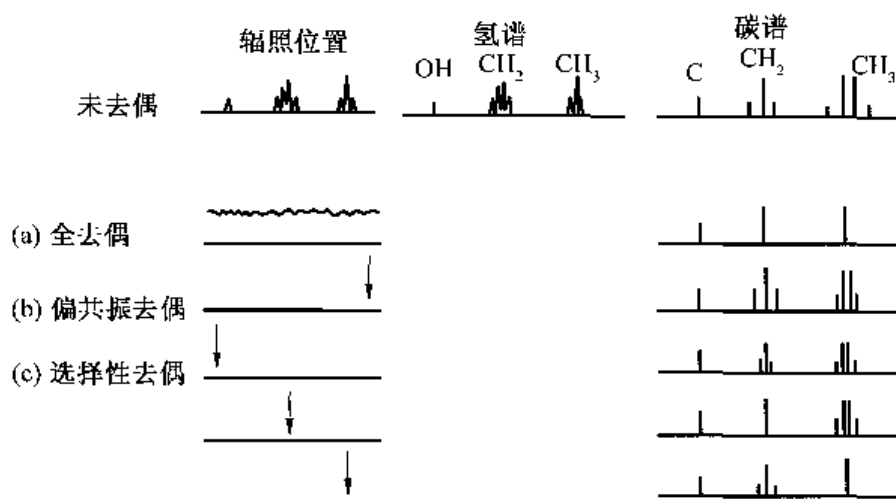


图 3-17 $\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$ 的几种去偶结构

(注:辐照范围包括该化合物氢核所有官能团的共振频率)

关。因此,NOE 可提供分子内碳核间的几何关系,在分子构型及构象分析中非常有用。

(三) ^{13}C 的化学位移及其影响因素

1. ^{13}C 的化学位移值

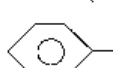
由于碳谱分辨率高, ^{13}C 的化学位移范围扩展到 250,使化学环境稍有不同的碳原子就有不同的化学位移值,因此,碳谱中最重要的判断因素就是化学位移。由高场到低场 ^{13}C 各基团化学位移的顺序与 ^1H 谱的顺序基本平行,按饱和烃、含杂原子饱和烃、双键不饱和烃、芳香烃、醛、羧酸、酮的顺序排列。图 3-18 给出高分子中常见基团的 ^{13}C 原子的化学位移。

2. 影响 ^{13}C 化学位移的因素

一般来说,影响 ^1H 化学位移的各种因素,也基本上都影响 ^{13}C 的化学位移,但 ^{13}C 核外有 p 电子云,使 ^{13}C 化学位移主要受顺磁屏蔽作用的影响。归纳起来,影响 ^{13}C 化学位移的主要因素有以下几点:

(1)碳的杂化。碳原子的轨道杂化(如 sp^3 , sp^2 , sp 等)在很大程度上决定着 ^{13}C 化学位移的范围。一般情况下,屏蔽常数: $\sigma_{sp^3} > \sigma_{sp} > \sigma_{sp^2}$,这使 sp^3 杂化的 ^{13}C 的共振吸收出现在最高场, sp 杂化的 ^{13}C 次之, sp^2 杂化的 ^{13}C 信号出现在低场,如表 3-4 所示。

表 3-4 碳的杂化状态对 ^{13}C 化学位移的影响

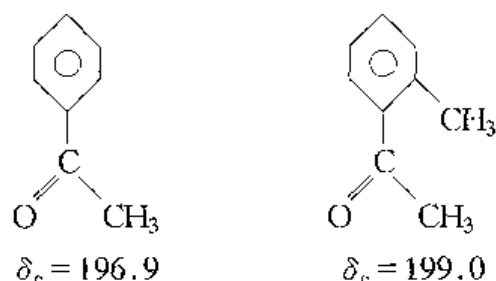
碳的杂化形式	典型基团	^{13}C 的化学位移值
sp^3	$-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-$, $-\text{C}-\text{X}$	0~70
sp	$-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$	70~90
sp^2	$\text{C}=\text{C}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$	100~150
	 , $\text{C}=\text{O}$	150~200

(2)取代基的电负性。与电负性取代基相连,使碳核外围电子云密度降低,化学位移向

表 3-6 取代基电负性对 ^{13}C 化学位移的影响

取代基	电负性	化合物	化学位移
I	2.5	CH_3I	-20.7
Br	2.8	CH_3Br	10.0
Cl	3.1	CH_3Cl	24.9
F	4.0	CH_3F	80.0

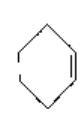
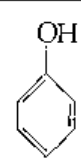
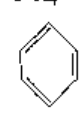
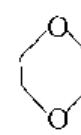
(3)立体构型。 ^{13}C 的化学位移对分子的构型十分敏感,当碳核与碳核或与其他核相距很近时,紧密排列的原子或原子团会相互排斥,将核外电子云彼此推向对方核附近,使其受到的屏蔽作用增大, δ_c 向高场位移。例如,烯烃的顺反异构体,烯碳的化学位移相差1~2,顺式在较高场。分子空间位阻的存在,也会导致 δ 值改变,例如邻一取代和邻二取代苯甲酮,随 $\pi-\pi$ 共轭程度的降低,使碳基C的 δ 值向低场移动。



多环的大分子、高分子化合物等的序列分布、空间立构等可使碳谱的 δ_c 值有相当大的差异,因此, ^{13}C -NMR是研究天然及合成高分子结构的重要工具。

(4)溶剂效应。不同溶剂可使 ^{13}C 的化学位移改变几到十几,如表3-7所示。

表 3-7 在各种溶剂中丙酮羰基 ^{13}C 化学位移的变化
(纯丙酮羰基 ^{13}C 化学位移:205.2)

溶剂	位移变化	溶剂	位移变化	溶剂	位移变化
	-2.4	CH_3I	0.0		+8.7
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	-2.0	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	+1.9	HCOOH	+9.1
CCl_4	-1.3	CH_3CN	+2.1	Cl_2CHCOOH	+11.9
	-0.8	CHCl_3	+2.3	CF_3COOH	+14.1
	0.0	CH_3OH	+3.7	H_2SO_4	+39.2
		CH_3COOH	+6.2		

(5)溶剂酸度。若 C 核附近有随 pH 变化而影响其电离度的基团,如 OH,COOH,SH,NH₂ 时,会使基团上负电荷密度增加,从而使¹³C 的化学位移向高场移动。

第二节 仪器及实验技术

一、仪器

核磁共振仪有两大类型:宽谱线核磁共振仪和高分辨核磁共振仪。早期利用 NMR 研究高聚物,多使用宽谱线核磁共振仪研究高分子固体的结构,但因为谱线宽,分辨不佳,得到的信息不多。而利用傅立叶变换技术的高分辨核磁共振仪成为目前主要的研究手段。通常,高分辨核磁共振仪可采用两种方法来研究聚合物,一种是选用合适的溶剂的液体高分辨技术;另一种是利用固体高分辨 NMR,采用魔角旋转及其他技术,直接得出分辨良好的窄谱线。目前,高分辨核磁共振技术已广泛应用于聚合物样品的结构研究中。

核磁共振仪主要由磁铁、探头、谱仪三大部分组成,图 3-19 是核磁共振仪组成的示意图。磁铁的功用是产生一个恒定的磁场;探头用来检测核磁共振信号,它置于磁极之间;谱仪内装有射频发生器和信号放大显示装置。谱仪的工作方式一般有两种类型,一种是连续波方式,包括连续改变频率的方式扫描及连续改变磁场的扫描,分别简称为扫频和扫场;另一种方式是脉冲傅立叶变换方式,它比连续波方式更加先进,是目前核磁共振仪中最先进的一种。

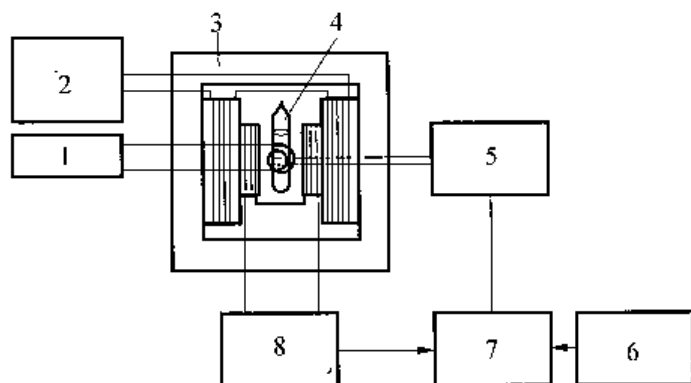


图 3-19 NMR 仪示意图

1—射频发生器;2—磁铁电源;3—磁铁;4—试样管;
5—射频接收器;6—计算机;7—数据记录仪;8—扫描发生器

1. 磁铁

核磁共振仪中使用的磁铁有永久磁铁、电磁铁和超导磁铁三种。永久磁铁的磁场强度为 1.4092T,通常称 60MHz 仪器,用于质子(¹H)的核磁共振分析;场强为 2.3T 的电磁铁的仪器通常称 100MHz 仪器;磁场更高的超导磁铁 5.1T 和 7.1T 的仪器分别称为 220MHz 仪器和 300MHz 仪器,目前已发展到 800MHz 仪器,而且还在向更高频率发展。这种超导磁铁由于必须在液氮温度下使用,虽然恒定性很好,但价格较为昂贵,而且不使用时也要保持在液氮中,所以维持保护费用很高。

2. 探头

探头是核磁共振仪的心脏部分,装在两磁极之间,用来测定核磁共振信号,其结构如图 3-20 所示。待测样品装在中间的玻璃样品管内,样品管的底部装有加热丝和热敏电阻检测器。探头外面装有恒温水套,以减少温度对磁铁的影响。由于磁极间隙很小,探头各部件安装得很紧凑。

探头按其可测核的数目分为单核探头、双核探头和多核探头。单核探头只能测一种核如 ^1H 或 ^{13}C 核;双核探头可进行双核测量,既可测 ^1H 又可测 ^{13}C ,换核时,只需要拨动探头上转换开关即可;多核探头装有可替换的内插线圈,当测量不同核时,只要换上相应的插件线圈即可,而探头整体不必从磁极间取出。多核探头虽然换核比较方便,但性能一般不如单核探头。

探头的规格一般有 1.7mm、5mm、10mm 等,可根据样品管的大小适当选用。

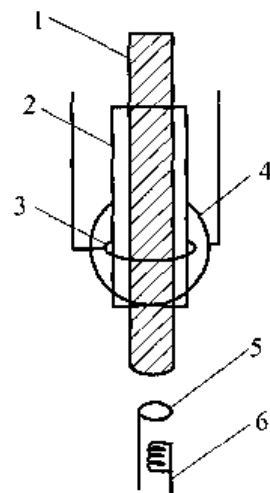


图 3-20 探头内部结构示意图

- 1—样品管;2—样品管套;
3—发射线圈;4—接收线圈;
5—调制线圈;6—匀场线圈

3. 连续波核磁共振仪和傅立叶变换核磁共振仪

前面已讲过,核的共振取决于磁场强度和射频频率,如果固定磁场强度连续改变射频频率,则可找到一个频率产生共振,这叫扫频。相反,固定一射频频率连续改变场强,则可找到一定的场强产生共振,这叫扫场。这两种方法得到的谱图是等价的。这种谱仪称为连续波核磁共振仪。核磁共振的信号由接收线圈接收,所接收的信号经过检波、放大,最后显示在示波器或记录器上就成为核磁共振谱。

连续波仪器扫描速度不能过快,一般扫一次全谱要 200~400s;扫描过快,共振的核来不及弛豫,谱线会变形。连续波仪器灵敏度较低,一般只用于核磁共振信号较强的 ^1H 核和 ^{19}F 核。采用累加法可以提高灵敏度,即对样品进行多次扫描,扫描的谱图在计算机中进行累加,累加的信噪比与 \sqrt{N} 成正比(\sqrt{N} 为扫描次数)。但是由于多次扫描所耗的时间长,仪器难于在长时间内保持稳定,因此累加法效果不很理想。 ^{13}C 由于天然丰度仅有 ^{12}C 的 1.1%,它的灵敏度只有 ^1H 的 1.1%,所以 ^{13}C -NMR 的整个灵敏度仅有 ^1H -NMR 的 1/5700 左右,因此用连续波仪器难以得到 ^{13}C -NMR 谱。

20 世纪 70 年代发展起来的傅立叶变换核磁共振仪克服了连续波仪器的缺点,使核磁共振法可测的核范围大大增加,灵敏度高。下面简介它的原理。

傅立叶变换 NMR 是用一连串很短的强射频脉冲代替连续扫场或扫频的技术。测量时用整个被测核的所有频率的强射频脉冲照射,不同环境的各种核从脉冲中吸收各自的频率(所以射频脉冲相当于一个多道发射机),在脉冲关闭时,吸收共振能量的核重新经过弛豫过程发射出吸收的能量,这些再发射的能量产生一个迅速衰减的信号,称为自由衰减信号(free induction decay, 简称 FID)。它是复杂的频率干扰图,它的强度随时间函数衰减,是时间域的函数,通过计算机的快速变换,把它变成常规的 NMR 谱图,即强度与频率域的函数关系图。

由于傅立叶变换 NMR 仪中每一次脉冲即相当于连续波仪器的一次扫描,因此可使每次测量时间大大缩短,便于作多次累加,大大增加信号的强度。它的出现使核磁共振的测量从原来的 ^1H 和 ^{19}F 扩展到 ^{13}C 和 ^{15}N 等核,特别是 ^{13}C 对有机化合物的结构分析很有利。

二、仪器的主要性能指标

1. 分辨率

分辨率是指仪器分辨相邻谱线的能力。分辨率越高,谱线越窄,能被分开的两峰间距就越小。测试样品时用乙醛作标准样品,乙醛的 $-CHO$ 是四重峰,取其最左边的峰的半高宽作为衡量分辨率的指标(图 3-21a),分辨率高则半高宽小。简易型仪器分辨率在 $0.6 \sim 1.0\text{Hz}$ 之间,研究型仪器为 $0.1 \sim 0.3\text{Hz}$ 。影响仪器分辨率的主要因素是磁场的非均匀性。

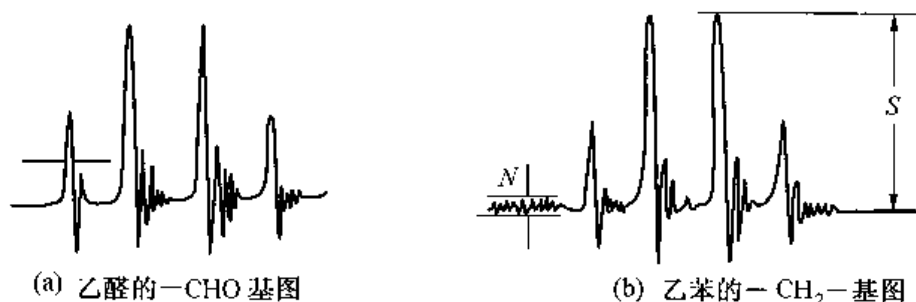


图 3-21

2. 灵敏度

灵敏度是衡量仪器检测最少样品的能力。用乙苯作测试样品(配成 1% 的 CCl_4 溶液),它的 $-CH_2-$ 基团也是四重峰,它的最高峰高度为 S ,最大噪音高度为 N (见图 3-21b),则灵敏度为

$$\text{灵敏度} = \frac{S}{N} \times 2.5 \quad (3-11)$$

简易型仪器灵敏度为 $20 \sim 30$,研究型仪器均在 50 以上。

3. 稳定性

稳定性没有统一指标,但它是一个很重要的性能。一般用信号的漂移来衡量仪器的稳定性。短期稳定性的信号漂移要每小时小于 0.2Hz ,长期稳定性的漂移要每 12h 小于 0.6Hz 。

三、实验技术

核磁共振测试的样品可分为液体和固体两种。下面分别介绍溶液 NMR 和高分辨固体核磁共振的实验技术。

1. 溶液 NMR 实验技术

溶液 NMR 实验所采用的样品管常用硬质玻璃制成,并配有特氟龙材料制成的塞子。样品管使用前应洗净并干燥。样品管外侧也要注意避免灰尘及指痕的污染。做 ^1H 谱时,常用外径为 6mm 的薄壁玻璃管;做 ^{13}C 谱时,因 ^{13}C 的灵敏度比较低,样品管外径可加大到 18mm 。

对于 ^1H -NMR,溶液的配制样品溶液一般为 $5\% \sim 10\%$ (质量分数),体积约 $0.4 \sim 0.5\text{mL}$ 。而对于 ^{13}C -NMR,由于其灵敏度低,所需样品量也较多,比 ^1H -NMR 用量多 1~2 个数量级。

NMR 测试所用的溶剂不能与样品发生反应,并能与样品溶解得好。做 ^1H -NMR 测试时,选用的溶剂最好不含氢核。常用的溶剂除四氯化碳不含 H 核外,大多数含有氢,为避免溶剂峰的干扰,常使用氢的同位素氘代溶剂,即用氘交换掉溶剂中的氢。常用的氘代溶剂有 CDCl_3 , CD_3COCD_3 , CD_3SOCD_3 , D_2O 等($\text{D}=\text{氘}$)。氘代度一般只有 99.5% 左右,因此总有残余的溶剂峰存在,在观测谱图时要注意识别。

一个样品如使用不同溶剂,谱图有时会有明显的差别,特别是一些强的极性溶剂更明显。例如三苯基磷在氘代氯仿和氘代苯中测 NMR 谱时就有明显差别,如图 3-22 所示,其中(a)是以 CDCl_3 作溶剂,(b)是以 C_6D_6 作溶剂,(a)中只有两个单峰,而(b)为两组多重峰。这种情况常常在芳环化合物或酰胺类化合物中见到。

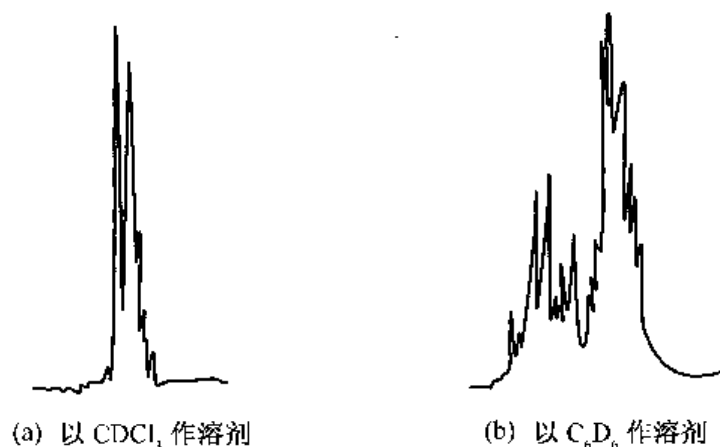


图 3-22 三苯基磷 ^1H -NMR 谱图

NMR 测试所采用的标准样品一般为 10% 的 TMS 的四氯化碳溶液,只要在样品中加入 1~2 滴 TMS 溶液就可以。TMS 沸点只有 27°C ,进行高温测试时易挥发,这时可选用六甲基二硅醚 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3]$ (HMDS)作为内标,它的 δ 值为 0.07。当用 D_2O 作溶剂时,TMS 不溶于水,常用 DSS 即 4,4,4-三甲基-4-硅代戊磺酸钠 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}]$ 作为内标,主要观察其 $-\text{CH}_3$ 峰,而 $-\text{CH}_2$ 峰一般湮没在噪声中。

2. 固体高分辨 NMR 实验技术

高分辨率液体 NMR 谱的线宽一般小于 1Hz ,它提供了关于天然和合成高分子结构、构象、组成和序列结构等丰富的信息。液体 NMR 之所以可以获得如此高分辨的谱图是其自旋哈密顿函数(Hamiltonian)中的各种各向异性相互作用,如化学位移各向异性、偶极-偶极相互作用等,使分子在溶液中的快速各向同性运动被平均掉的缘故。但是在固体 NMR 谱中则几乎所有的各向异性的相互作用均被保留而导致谱线的剧烈增宽,而且常常无法分辨出谱线的任何细致结构。由于大多数高分子的使用状态是固体状态,而且一些交联高聚物不溶、不熔,无法制得液体的样品,很有必要了解在固体状态下材料的结构和微观物理化学过程。因此,发展新的固体 NMR 技术已成为当前的主要研究方向。

目前,常通过以下三种技术可成功地获得固体高分辨谱图,为研究固体高分子材料结构提供了有效的试验手段。

(1)魔角旋转(Magic Angle Spinning, MAS)技术。MAS 技术的实质是通过机械旋转,消除固体样品各向异性造成的谱线加宽,克服偶极去偶无法消除的问题。实验证明,峰宽与

固体样品旋转轴与磁场的夹角 β 有关,当 $3\cos^2\beta - 1 = 0$,即 β 值为 $55^\circ 44'$ (称为魔角)时,样品在 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3 \text{ r/min}$ 或更高转速下旋转测得的峰宽最小,该技术称之为魔角旋转技术。目前,MAS 已成为消除化学位移各向异性的主要手段,而且适用于同核和异核。但是 MAS 实验有一定的限制。首先,其旋转速度必须超过待消除对象的数值。一般来说,质子同核偶极场大约为 20 kHz ,目前尚无法使样品以如此高速作物理运动,质子的同核偶极作用还只能通过多重脉冲技术加以消除。对于 ^{13}C 核, MAS 可以消除 ^{13}C 同核偶极相互作用。固体 NMR 谱的各向异性加宽作用可以通过 MAS 加以消除,从而获得与溶液谱一样的自旋-多重化精细谱带。

(2)交叉极化(Cross Polarization, CP)技术。由于 ^{13}C 同位素自然丰度较低,磁旋比小,使 ^{13}C 的 NMR 测定比 ^1H 困难。采用交叉极化的方法,把 ^1H 较大的自旋状态的极化转移给较弱的 ^{13}C 核,可以把信号强度增强 4 倍,从而提高检测的灵敏度。

(3)偶极去偶((Dipolar Decoupling, DD)技术。用高能辐射,可消去 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 之间的异核偶极作用,以减小 ^{13}C 核的峰宽。偶极去偶实验可以采取连续法或反转门控法。后者只是在采样时对样品进行宽频带激发,这样总的耗能较低,也可以避免样品过热。

(4)多脉冲方法。上述三种方法的应用可以较好地提高分辨率,但样品管旋转速度高达几十甚至 100 kHz ,难以实施。采用多脉冲法即采用一系列很短的脉冲,使核自旋本身在转动坐标系中转动,这样一方面可使转速降至 $4 \sim 5 \text{ kHz}$,同时可以保留上述方法中平均掉了的化学位移各向异性的特征,可以为化学工作者提供更有价值的结构信息。

(5)MAS/DD/CP 联用。通过采用 MAS/DD/CP 三项技术的综合使用,可得到固体材料的 ^{13}C 高分辨核磁共振谱。

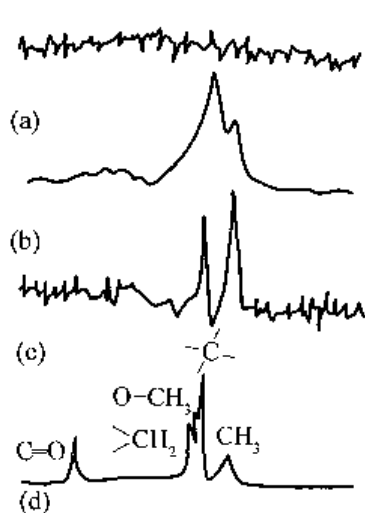


图 3-23 聚甲基丙烯酸甲酯固体 ^{13}C -NMR 谱图

(a)采用质子噪声场去偶;(b)采用 DD/CP 技术;
(c)采用 MAS/DD 技术;(d)采用 MAS/DD/CP 综合技术

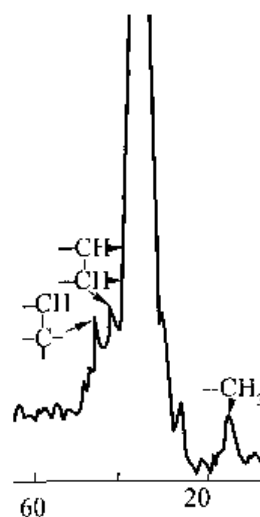


图 3-24 γ 射线辐射过的高密度聚乙烯的 DD/MAS/CP ^{13}C -NMR 谱图

图 3-23 是同时使用 MAS/DD/CP 技术得到的高分辨率固体 ^{13}C 谱,与未完全使用三项技术得到的谱图比较,采用综合技术能得到令人满意的高分辨率谱图。

固体高分辨率 NMR 技术已经在高分子结构研究中应用 20 多年了,它特别适用于下列两种情况:

(1)样品是不能溶解的聚合物,例如交联体系。

(2)需要了解样品在固体状态下的结构信息,例如高分子链构象、晶体形状、形态特征等。

图 3-24 为 γ 射线辐射处理后,采用 DD/MAS/CP 技术处理具有轻微交联高密度聚乙烯的 ^{13}C -NMR 谱图,化学位移 $\delta = 39.7$ 的新共振峰归属于 PE 中交联的碳-碳结构。

固体高分辨率 ^{13}C -NMR 技术在高分子结构研究中的应用。虽然只有 20 多年的历史,但随着它在研究固体高分子材料结构研究的不断深入,发展新的固体 NMR 技术已成为当前主要研究方向之一。

3. 旋转边带峰

在测量 NMR 谱时常在样品高峰两边出现两对称小峰(如图 3-25 所示),这是由于样品管旋转造成的,称为旋转边带峰。边带峰与主管间距等于样品管旋转速度。仪器分辨率很好时,边带峰应小于主峰的 2%,当均匀性差时,边带峰会升高,特别是附近有其他小的样品峰时,会造成干扰。为了区别边带峰,可将样品管转速改变,边带峰会随着转速而移动,而样品峰则不会。

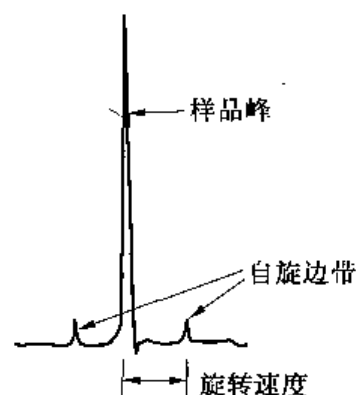


图 3-25 旋转边带峰

第三节 核磁共振波谱法在聚合物研究中的应用

核磁共振法可获得 ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{15}N , ^{29}Si 等谱。高分子化合物主要由碳氢组成,用 ^1H 谱和 ^{13}C 谱来研究聚合物的结构无疑是很合适的,也特别能解决结构分析问题。从红外光谱法一章中可看出,红外光谱法的特点是对聚合物的基团特别敏感,所以用它分析聚合物材料的基团很有效。在 NMR 法中,由于被测的某种核所处的环境不一样,所以有不同的化学位移,这些核在空间的位置不一样,它们之间以及与其他核之间的相互作用不一样,只能在 NMR 谱中反映出来。因此,NMR 谱不单能分析基团,而且能分析它们的空间结构以及它们的排列情况,NMR 法的这种空间结构分析及序列分析能力赋予它有特殊的用途,这是其他分析方法不能比拟的。本节将通过一些实例来详细介绍 NMR 技术在聚合物结构研究中的应用。

一、高分子的定性鉴别

^1H -NMR 主要研究化合物中 ^1H 原子核(即质子)的核磁共振。它可提供化合物分子中氢原子所处的不同化学环境和它们之间相互关联的信息,从而确定分子的组成、连接方式及空间结构等。而 ^{13}C -NMR 主要用于研究化合物中碳的骨架结构,特别是在高分子结构分析中,研究碳的归属很有意义。

高分子化合物主要由碳氢组成,所以用 ^1H 谱和 ^{13}C 谱来研究聚合物的结构无疑是很合适的,特别能解决结构分析问题。而对于一些结构类似的高聚物,红外光谱图也基本类似,这时利用 ^1H -NMR 或 ^{13}C -NMR 就很容易鉴别。

(一) 聚烯烃的鉴别

聚丙烯、聚异丁烯和聚异戊烯虽然同为碳氢化合物,但其 NMR 谱(图 3-26)有明显差异。聚丙烯有 CH_3 、 CH_2 和 CH 三种不同峰的质子,易于区分,如图 3-26a 所示。聚异丁烯和聚异戊烯都只有 CH_3 和 CH_2 峰,但由于两种峰的质子数目之比是不同的,所以也较易区分。

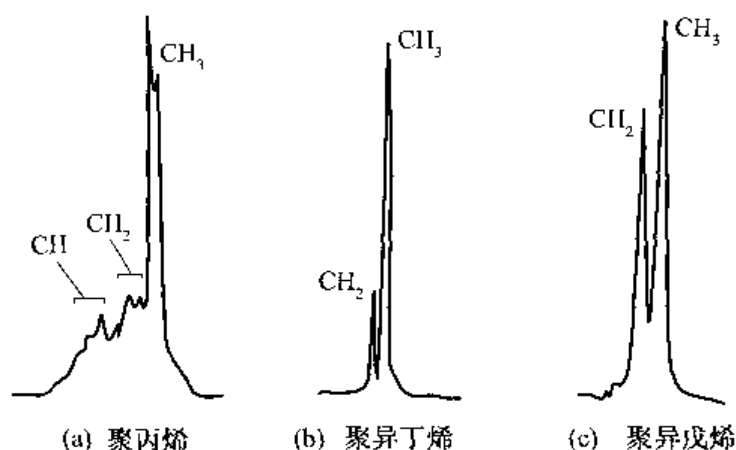


图 3-26 不同聚烯烃的 ^1H -NMR 谱

对聚异丁烯 $\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{)}_n$, 2CH_3 与 CH_2 的质子比为 6:2,所以 CH_3 峰高(或面积)是 CH_2 峰的 3 倍,如图 3-26b 所示。

对聚异戊烯 $\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(CH}_2\text{CH}_3\text{))}_n$, 2CH_3 与 2CH_2 的质子比为 6:4,所以 CH_3 峰与 CH_2 峰之比为 3:2,如图 3-26c 所示。

(二) 聚丙烯酸乙酯和聚丙烯酸乙酯的鉴别

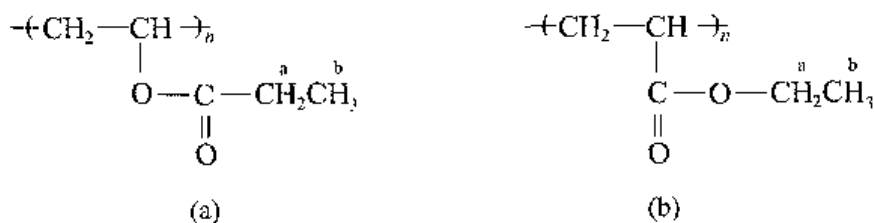


图 3-27 聚丙烯酸乙酯(a)和聚丙烯酸乙酯(b)的结构式

聚丙烯酸乙酯和聚丙烯酸乙酯的重复单元的化学组成均为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$,红外谱图很相似,几乎无法区别,但两者的 H_a 由于所连接的基团不同(见图 3-27),受到不同的屏蔽作用,因此用 ^1H -NMR 很容易鉴别。

在谱图上首先确认 H_a 和 H_b 的峰。由于 H_a 相邻的 $-\text{CH}_3$ 而被分裂成四重峰,而 H_b 相邻 $-\text{CH}_2$ 分裂成三重峰,因此容易确认。两者的差别在于聚丙烯酸乙酯中的 H_a 与羰基相

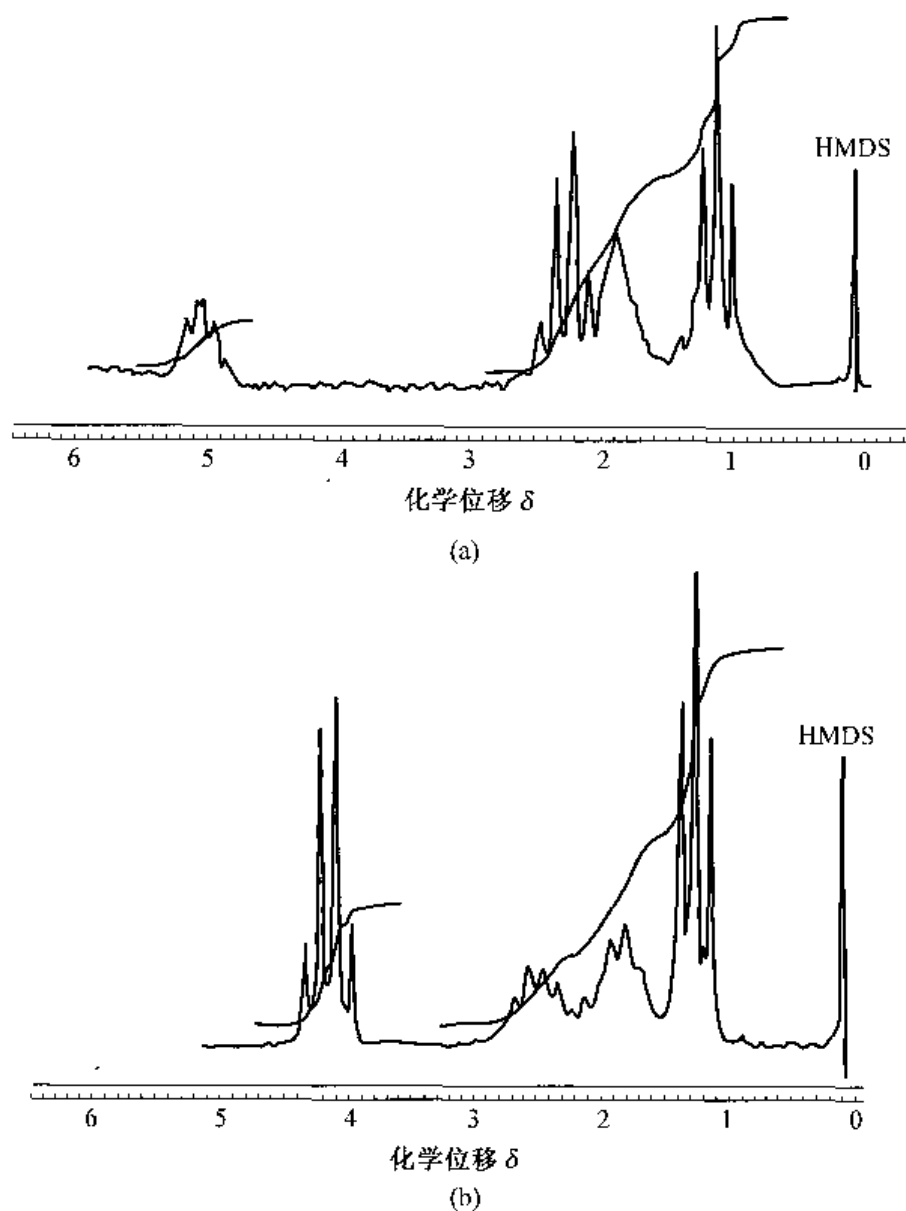


图 3-28 聚丙烯酸乙酯(a)和聚丙烯酸酯(b)的 ^1H -NMR 谱图

邻,而聚丙烯酸乙酯的 H_a 直接与氧相邻,使得前者化学位移小于后者。图 3-28a 的谱图中 1.1 处的三重峰可推断为甲基中的氢核,由于与 $-\text{CH}_2-$ 相连被分裂为三重峰;2.25 处的四重峰可推断为 $-\text{CH}_2-$ 中的氢核,因邻接有 $-\text{CH}_3$,则被分裂为四重峰。因此可以确定其 $\delta(\text{H}_a) = 1.11$, $\delta(\text{H}_b) = 2.25$ 。所以(A)为聚丙烯酸乙酯。同样,由谱图 3-28b 中峰的分裂可知, $\delta(\text{H}_a) = 1.21$, $\delta(\text{H}_b) = 4.12$,因此 3-28b 图为聚丙烯酸酯。

(三)对未知高分子的定性鉴别

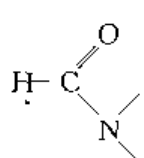
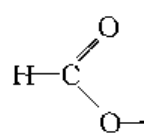
利用 NMR 测试技术对未知高分子的定性鉴别,可利用标准谱图进行。高分子 NMR 标准谱图主要有萨特(Sadtler)标准谱图集,第一卷为 100MHz 时得到的 ^1H -NMR 高分子谱图,第二卷为 60MHz 的 ^1H -NMR 高分子谱图,每卷 300 个谱图。使用时,必须注意实验采用的测定条件,包括选用的溶剂等。

通过查阅标准谱图,可以对不同环境的质子进行指认。表 3-8 提供了高分子中较常用的质子的化学位移值,以供参考。

表 3-8 各类质子的 δ 值

质子	δ	质子	δ
TMS	0	$-\text{CH}_2-$ (饱和)	1.20~1.43
$-\text{CH}_2-$, 环丙烷	0.22	$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{COR}$ 和	1.50
CH_3CN	0.88~1.08	$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{Ar}$	
CH_3-C (饱和)	0.85~0.95(0.7~1.3)	RSH	1.1~1.5 ^①
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CO}-\text{R}$	0.93~1.12	RNH_2 (在惰性溶剂中浓 度小于 1mol)	1.1~1.5 ^①
$\text{CH}_3-\text{C}-\text{N}-\text{CO}-\text{R}$	1.20	$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	1.13~1.60
$\begin{array}{c} \text{---N---C---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$	1.48	$-\text{CH}_2-\text{CN}$	1.20~1.62
$-\text{C}-\text{H}$ (饱和)	1.40~1.65	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (非共轭)	2.45~2.65
$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Ar}$	1.60~1.78	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (共轭)	2.8~3.1
$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{R}$	1.21~1.81	$\text{Ar}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	3.05
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{NOH}$	1.81	$-\text{CH}_2(-\text{C}=\text{C}-)_2$	2.90~3.05
$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{I}$	1.65~1.86	$-\text{CH}_2-\text{Ar}$	2.53~3.06
$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}-\text{R}$	1.60~1.90	$-\text{CH}_2-\text{I}$	3.03~3.20
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$	1.6~1.9	$-\text{CH}_2-\text{SO}_2$	3.28
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CO}-\text{R} \end{array}$	1.87~1.91	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	3.32
$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{OR}$	1.93	$-\text{CH}_2-\text{N}-\text{Ar}$	3.28~3.37
$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Cl}$	1.60~1.96	$-\text{CH}_2-\text{N}-\text{Ar}$	3.28~3.37
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}- \\ \\ \text{COOR 或 CN} \end{array}$	1.94~2.03	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$	3.18~3.38
$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Br}$	1.68~2.03	$-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \uparrow \\ \end{array}$	3.40
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{R}$	1.93~2.06	$-\text{CH}_2-\text{Cl}$	3.35~3.57
$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NO}_2$	2.07	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$	3.31~3.58
$-\text{CH}_2-\text{C}-\text{SO}_2-\text{R}$	2.16	$\text{CH}_3-\text{O}-$	3.5~3.8(3.3~4)
$\begin{array}{c} \text{---C---O---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$	2.29	$-\text{CH}_2-\text{Br}$	3.25~3.58
$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$	1.88~2.31	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{SO}-\text{OR}$	3.58
$\text{CH}_3-\text{N}-\text{N}-$	2.31		

续表 3-8

质子	δ	质子	δ
$-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}$	2.02~2.39 ^①	$-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	3.61
$\text{CH}_3-\text{SO}-\text{R}$	2.50	$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{Cl}$	3.61
CH_3-Ar	2.25~2.50(2.1~2.5)	$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	3.70
$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}$	2.39~2.53	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$	3.82
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{SR}$	2.33~2.54	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$	3.81~3.92
$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	2.58	$\text{Ar}-\text{NH}_2, \text{Ar}-\text{NHR}$ 或 $\text{ArNHA}r$	3.40~4.00(3.3~4.3) ^①
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$	2.1~2.6(1.9~2.6)	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{SO}_2-\text{OR}$	3.94
$\text{CH}_3-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	2.63	$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$	3.90~3.97
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}=\text{C}$ 或	1.83~2.68	$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	3.96~4.04
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{Ar}$		$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	4.07
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{Cl}$ 或 Br	2.66~2.81	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$	3.83~4.13
CH_3-I	2.1~2.3	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	4.09~4.16
$\text{CH}_3-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	2.1~3	$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OR}$	4.18
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.87	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$ 或	3.98~4.29
$-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{R}$	2.92	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$	
$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Br}$	4.41~4.43	$-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	4.38
$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{OR}$	4.36~4.49	$-\text{CH}=\text{C}-\text{CO}-\text{R}$	5.47~7.04
$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	4.40	$-\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	7.25
$-\text{C}=\text{CH}_2$	4.63	$\text{R}-\text{CO}-\text{NH}$	6.1~7.7(5.5~8.5)
$-\text{C}=\text{CH}-$ (无环、非共轭)	5.1~5.7(5.1~5.9)	$\text{Ar}-\text{CH}-\text{C}-\text{CO}-\text{R}$	7.38~7.72
$-\text{C}=\text{CH}-$ (环状、非共轭)	5.2~5.7	ArH (苯环)	7.6~8.0(6.0~9.5)
$-\text{C}=\text{CH}_2$	5.3~5.7(5.2~6.25)	ArH (非苯环)	6.2~8.6(4.0~9.0)
$-\text{CH}(\text{OR})_2$	4.80~5.20		7.9~8.1
$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	5.26		8.0~8.2
ROH (在惰性溶剂中浓度 小于 1mol)	3.0~5.2 ^①	$-\text{C}=\text{C}-\text{CHO}$ (α, β -不 饱和脂肪族)	9.43~9.68
$\text{Ar}-\text{C}=\text{CH}-$	5.28~5.40	RCHO (脂肪族)	9.7~9.8(9.5~9.8)
$-\text{CH}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$	4.56~5.55	ArCHO	9.7~10(9.5~10.9)
$-\text{CH}=\text{C}-\text{O}\equiv\text{N}$	5.75		
$-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$	5.68~6.05		
$\text{R}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}-\text{CO}-\text{R}$	6.03~6.13		

续表 3-8

质子	δ	质子	δ
Ar—CH=C—	6.23~6.28	R—COOH	10.03~11.48
—C=C—H(共轭)	5.5~6.7(5.3~7.8)	—SO ₃ H	11~12
—C=C—H(无环、共轭)	6.0~6.5(5.5~7.1)	—C=C—COOH	11.43~12.82
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{COR} \end{array}$	6.30~6.40	RCCOOH(二聚)	11~12.8
—C=CH—O—R	6.22~6.45	ArOH(分子间氢键)	10.5~12.5(10.5~15.5)
Br—CH=C—	6.62~7.00	ArOH(多聚,缔合)	4.5~7.7 ^①
		烯醇	15~16

注:①其位移随浓度、温度和存在着的其他能发生交换的质子而定,其中氨基质子的位移取决于氮原子的碱度;②在这些化合物中, R=H, OH, OR, NH₂ 和烷基、芳基。

¹H-NMR 的化学位移还可以按经验计算公式推算,以下分别介绍三类计算公式。

1. $\diagup\text{CH}_2$, $\diagup\text{CH}$ 的化学位移计算公式

次甲基、亚甲基的化学位移可按下列经验计算公式计算:

$$\delta(\text{—CH}_2\text{—}) = 1.25 + \sum_1^2 \sigma_i \quad (3-12)$$

$$\delta(\text{—CH—}) = 1.50 + \sum_1^3 \sigma_i \quad (3-13)$$

其中 σ 为有效屏蔽常数。

表 3-9 给出了各种取代基的有效屏蔽常数 σ 值。计算 $\diagup\text{CH}_2$, $\diagup\text{CH}$ 的化学位移时,将表中所列的相应的 σ 值代入式(3-12)和式(3-13),即可求出 δ 值。

表 3-9 各种取代基的屏蔽常数 σ 值

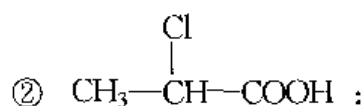
取代基	σ	取代基	σ	取代基	σ
R	0.0	—OH	1.7	—NO ₂	3.0
—C=C—	0.8	—OR	1.5	—SR	1.0
—C≡C—	0.9	—OΦ	2.3	—CHO	1.2
—Φ	1.3	—OCOR	2.7	—COR	1.2
—Cl	2.0	—OCOΦ	2.9	—COOH	0.8
—Br	1.9	—NH ₂	1.0	—COOR	0.7
—I	1.4	—NR ₂	1.0	—CN	1.2

注:Φ—苯环; R—烷基。

计算方法举例如下:

① ΦCH₂Br: $\sigma(\Phi) = 1.3$, $\sigma(\text{Br}) = 1.9$

$$\delta(\text{—CH}_2\text{—}) = 1.25 + 1.3 + 1.9 = 4.45(4.43)$$



$$\delta(\text{---CH---}) = 1.50 + 2.0 + 0.0 + 0.8 = 4.3 (4.47)$$

括号内的值为实测值。

2. 烯氢的化学位移计算公式

烯类化合物中烯氢的化学位移,按下列经验公式简单计算:

$$\begin{array}{c} \text{R}_{\text{同}} \quad \text{R}_{\text{反}} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R}_{\text{顺}} \end{array} \quad \delta(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 5.25 + Z_{\text{同}} + Z_{\text{顺}} + Z_{\text{反}} \quad (3-14)$$

式中: Z 是同碳、顺式以及反式取代基对于烯氢化学位移的影响。

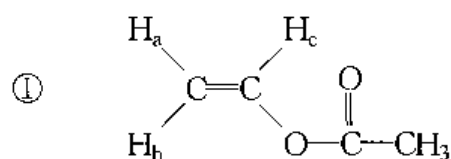
表 3-10 中数据是由 4000 多种化合物统计所得。将表 3-10 中所列的相应的 σ 值代入式(3-14),即可求出 δ 值。

表 3-10 取代基对烯氢 δ 值的影响

取代基	$Z_{\text{同}}$	$Z_{\text{顺}}$	$Z_{\text{反}}$	取代基	$Z_{\text{同}}$	$Z_{\text{顺}}$	$Z_{\text{反}}$
—H	0	0	0	—CHO	1.02	0.95	1.17
—R	0.45	-0.22	-0.28	—CO—N $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	1.37	0.98	0.46
—R(环)	0.69	-0.25	-0.28	—COCl	1.11	1.46	1.01
—CH ₂ O, —CH ₂ I	0.64	-0.01	-0.02	—OR(R 饱和)	1.22	-1.07	-1.21
—CH ₂ S—	0.71	0.13	-0.22	—OR(R 共轭)	1.21	-0.60	-1.00
—CH ₂ X	0.70	0.11	-0.04	—OCOR	2.11	-0.25	-0.64
—CH ₂ —N $\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$	0.58	-0.11	-0.08	—Cl	1.08	0.18	0.13
—C=C—	1.00	-0.09	-0.23	—Br	1.07	0.45	0.55
—C=C—(共轭)	1.24	0.02	-0.05	N $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ (R 饱和)	0.80	-1.26	-1.21
—CN	0.27	0.75	0.55	N $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ (R 共轭)	1.17	-0.53	-0.99
—C \equiv C—	0.47	0.38	0.12	— Φ	1.38	0.36	-0.07
—C=O	1.10	1.12	0.87	—SO ₂	1.55	1.16	0.93
—C=O (共轭)	1.06	0.91	0.74	—F	1.54	-0.40	-1.02
—COOH	0.91	1.41	0.71				
—COOH(共轭)	0.80	0.98	0.32				
—COOR	0.80	1.18	0.55				
—COOR(共轭)	0.78	1.01	0.46				

注: X——卤素; Φ ——苯环。

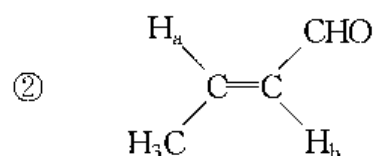
烯氢的 δ 值计算方法举例说明如下:



$$\delta(H_a) = 5.25 + (-0.64) = 4.61(4.53)$$

$$\delta(H_b) = 5.25 + (-0.35) = 4.90(4.85)$$

$$\delta(H_c) = 5.25 + (2.11) = 7.36(7.25)$$



$$\delta(H_a) = 5.25 + (0.45) = 6.65(6.87)$$

$$\delta(H_b) = 5.25 + (1.02) + (-0.22) = 6.05(6.13)$$

括号内的数值是实测值。

一般计算结果与实测值相差不大,误差大多在 0.3 范围之内。

3. 苯环芳氢化学位移的计算公式

取代基对苯环芳氢的化学位移影响,同样可以通过简单计算方法代入下式得到芳氢的化学位移 δ 值。

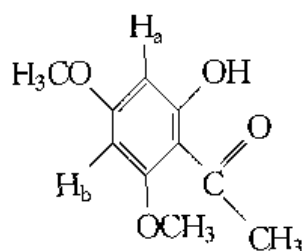
$$\delta = 7.26 + \sum Z_i \quad (3-15)$$

式中: $\sum Z_i$ 为取代基对苯环芳氢的影响 Z_i 之和。

由表 3-11 数据来看,取代基大都对苯环的邻位芳氢影响较大。将表中所列的相应的 σ 值代入式(3-15),即可求出 δ 值。计算结果对单取代苯较准确,但对多取代苯有时不够理想。

举例说明如下:

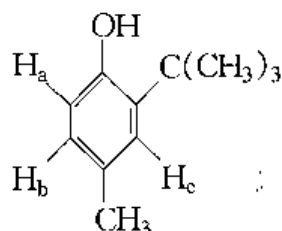
①



$$\begin{aligned} \delta(H_a) &= 7.26 + (-0.48 - 0.44 - 0.56 + 0.14) \\ &= 5.92(5.88) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta(H_b) &= 7.26 + (-0.48 - 0.48 - 0.45 + 0.14) \\ &= 5.99(6.00) \end{aligned}$$

②



$$\delta(H_a) = 7.26 + (-0.56 - 0.12 - 0.08) = 6.50(6.52)$$

$$\delta(\text{H}_b) = 7.26 + (-0.20 - 0.21 - 0.12) = 6.73(6.84)$$

$$\delta(\text{H}_c) = 7.26 + (-0.20 + 0.02 - 0.12) = 6.96(7.05)$$

括号内的数值为实测值。

表 3-11 取代基对苯环芳氢的影响

取代基		Z _邻	Z _间	Z _对	取代基		Z _邻	Z _间	Z _对
碳 取 代 基	—H	0.00	0.00	0.00	卤 素	—F	-0.26	0.00	-0.20
	—CH ₃	-0.20	-0.12	-0.22		—Cl	0.03	-0.02	-0.09
	—CH ₂ CH ₃	-0.14	-0.06	-0.17		—Br	0.18	-0.08	-0.04
	—CH(CH ₃) ₂	-0.15	-0.08	-0.18		—I	0.39	-0.21	0.00
	—C(CH ₃) ₃	0.02	-0.08	-0.21	含 氮 取 代 基	—NH ₂	-0.75	-0.25	-0.65
	—CH ₂ Cl	0.00	0.00	0.00		—NHCH ₃	-0.80	-0.22	-0.68
	—CF ₃	0.32	0.14	0.20		—N(CH ₃) ₂	-0.66	-0.18	-0.67
	—CCl ₃	0.64	0.13	0.10		—N ⁺ (CH ₃) ₃ I ⁻	0.69	0.36	0.31
	—CH ₂ OH	-0.07	-0.07	-0.07		—NHCOCH ₃	0.12	-0.07	-0.28
	—CH=CH ₂	0.06	-0.08	-0.10		—N(CH ₃)COCH ₃	-0.16	0.05	-0.02
	—CH=CH—Φ	0.15	-0.01	-0.16		—NHNH ₂	-0.60	-0.08	-0.55
	—CH≡CH	0.15	-0.02	-0.01		—N=N—Φ	0.67	0.20	0.20
	—C≡C—Φ	0.19	0.02	0.00		—NO	0.58	0.31	0.37
	—Φ	0.37	0.20	0.10		—NO ₂	0.95	0.26	0.38
含 硫 取 代 基	—SH	-0.08	-0.16	-0.22	含 羧 基 取 代 基	—COCH ₂ CH ₃	0.63	0.13	0.20
	—SCH ₃	-0.08	-0.10	-0.24		—COC(CH ₃) ₃	0.44	0.05	0.05
	—S—Φ	0.06	-0.03	-0.15		—COΦ	0.47	0.13	0.22
	—SO ₃ CH ₃	0.60	0.25	0.33		—COOH	0.83	0.18	0.27
	—SO ₂ Cl	0.76	0.35	0.45		—COOCH ₃	0.71	0.11	0.21
含 氧 取 代 基	—OH	-0.56	-0.12	-0.45		—COOC(CH ₃) ₃	0.70	0.09	0.19
	—OCH ₃	-0.48	-0.09	-0.44		—COOΦ	0.90	0.17	0.27
	—OCH ₂ OH	-0.46	-0.10	-0.43		—CONH ₂	0.61	0.10	0.27
	—OΦ	-0.29	-0.05	-0.23		—COCl	0.84	0.22	0.36
	—OCOCH ₃	-0.25	0.03	-0.13		—COBr	0.80	0.21	0.37
	—OCOΦ	-0.09	0.09	-0.08	其 他	—CH=N—Φ	0.60	0.20	0.20
	—OSO ₂ CH ₃	-0.05	0.07	-0.01		—CN	0.36	0.18	0.28
						—Si(CH ₃) ₃	0.22	-0.02	-0.02
卤 素	—CHO	0.56	0.22	0.29		—PO(OCH ₃) ₂	0.48	0.16	0.24
	—COCH ₃	0.60	0.14	0.21					

注：Φ——苯环。

二、共聚物组成比例的测定

由于 NMR 谱峰的强度与该物质相应的元素有很好的对应关系,尤其是对于 ^1H -NMR,共振峰的积分面积正比于相应的质子数,所以可以通过直接测定质子数之比而得到各基团的定量结果。因此,利用 NMR 研究共聚物组成最大的优点是不用依靠已知标样,就可以直接测定共聚物组成比。

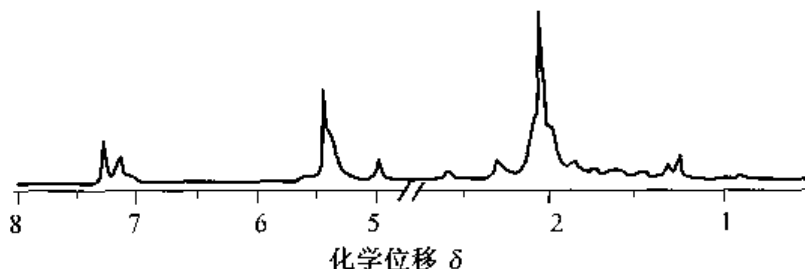


图 3-29 丁苯橡胶的 ^1H -NMR 谱图

以丁苯共聚物为例,图 3-29 为丁苯橡胶的 ^1H -NMR 谱图。 ^1H -NMR 谱图都是由三个主要区域的吸收谱带构成:化学位移 7.0 以上区域的谱带是苯乙烯芳环上质子的吸收;化学位移 4.9~5.8 的谱带反映的是丁二烯各种异构体双键质子和 1,2 加成烯烃亚甲基质子的吸收;而化学位移 1.0~2.6 的谱带主要是聚合物脂肪链上质子的吸收。

由于化学位移位于 7.0 以上的吸收谱带是丁苯橡胶中苯乙烯芳环上 5 个质子的吸收,在这个位置上,丁苯橡胶链上没有其他质子的吸收。苯乙烯其余的质子以及丁二烯所有质子的吸收峰位置都处于化学位移 6.0 以下的较高场中。因此,我们可以根据化学位移 7.0 以上区域芳环质子的独立吸收峰强度,对丁苯橡胶中苯乙烯的含量进行定量的计算。

设化学位移 $\delta = 7.0$ 处的峰面积为 A ,而其他吸收峰面积之和定义为 A_T ,其中每个 H 相应的峰面积为 A_a ,则在共聚物中芳香氢应有 A/A_a 个,烷烃氢有 A_T/A_a 个。由共聚物结构可知,全部芳香氢均属于苯乙烯单元,则苯乙烯单元数为 $A/5A_a$ (5 为苯乙烯芳环上 5 个质子),在苯乙烯单元中还有 3 个烷基氢,因此丁二烯的氢为

$$\frac{A_T}{A_a} - \frac{3A}{5A_a} = \frac{A_T - \frac{3}{5}A}{A_a}$$

丁二烯的单元数为(6 为丁二烯上的 6 个质子)

$$\frac{A_T - \frac{3}{5}A}{6A_a} = \frac{5A_T - 3A}{30A_a}$$

由此,可以算出共聚物中两个单体单元苯乙烯(S)与丁二烯(B)的组成比为

$$w(\text{S})/w(\text{B}) = \left(\frac{A}{5A_a} \right) / \left(\frac{5A_T - 3A}{30A_a} \right) = \frac{6A}{5A_T - 3A}$$

三、端基的分析

氧化乙烯和氧化丙烯可以分别聚合成聚醚醇 PEG 及 PPG,其端基可能是伯醇,也可能是仲醇。二者生成嵌段共聚物时,在共聚物 ^1H -NMR 谱中,端基共振峰与主链共振峰叠合

在一起,无法通过积分强度来计算端基的分布和分析端基的浓度。然而伯醇与仲醇很容易与三氟乙酰反应生成三氟乙酯,聚醚聚醇的两种三氟乙酸乙酯(伯酯和仲酯)则可用 ^{19}F -NMR 区别。图 3-30 为共聚物的 ^{19}F -NMR 谱图。如图所示,与伯醇及仲醇反应后的三氟甲基的 ^{19}F 共振峰被分裂成化学位移为间隔 0.5 的两部分,根据它们的积分强度比,可以计算出原来的共聚物中伯醇端基占整个端基的比例。由此图得出的 A,B 和 C 三种不同的共聚样品的伯醇端基含量分别为 76%、64%和 20%。同时由准确的端基分布计算值可以得到共聚物的相对分子质量。

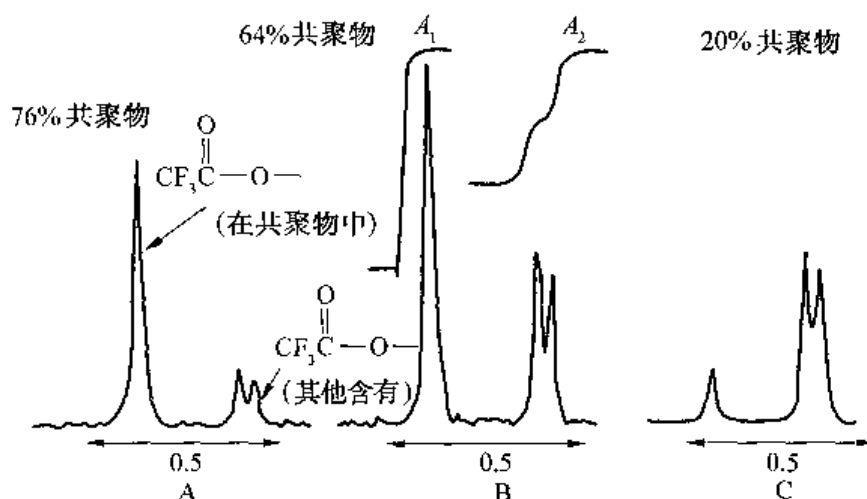
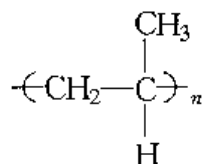


图 3-30 三种不同的 PEG 与 PPG 共聚物的 ^{19}F -NMR 谱图

四、聚合物立构规整性研究

1. 聚丙烯的立构规整性的研究

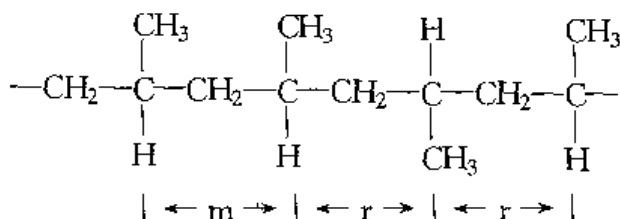
全同聚丙烯的分子链中单体单元的排列很规整,结构也很简单,即



可以看出链中有 3 种不同化学环境的碳,即 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 和 $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$,相应这 3 个碳有三

种不同化学环境的氢,所以在 ^1H 谱和 ^{13}C 谱中都只有 3 个峰出现,如图 3-31 所示。

从图中可以看出,由于排列规整,每个基团的相互作用都相同,所以 3-31a 只表现出 3 个单峰,但是 3-31b 中由于排列的无规则使 3 个基团与邻近基团的相互作用有差别,所以使每个峰都分裂成多重峰。聚丙烯的单体排列方式可用下式表示:



m 代表全同结构的两个单体排列,r 代表间同立构的两个单体连接。图 3-31b 中甲基的三重

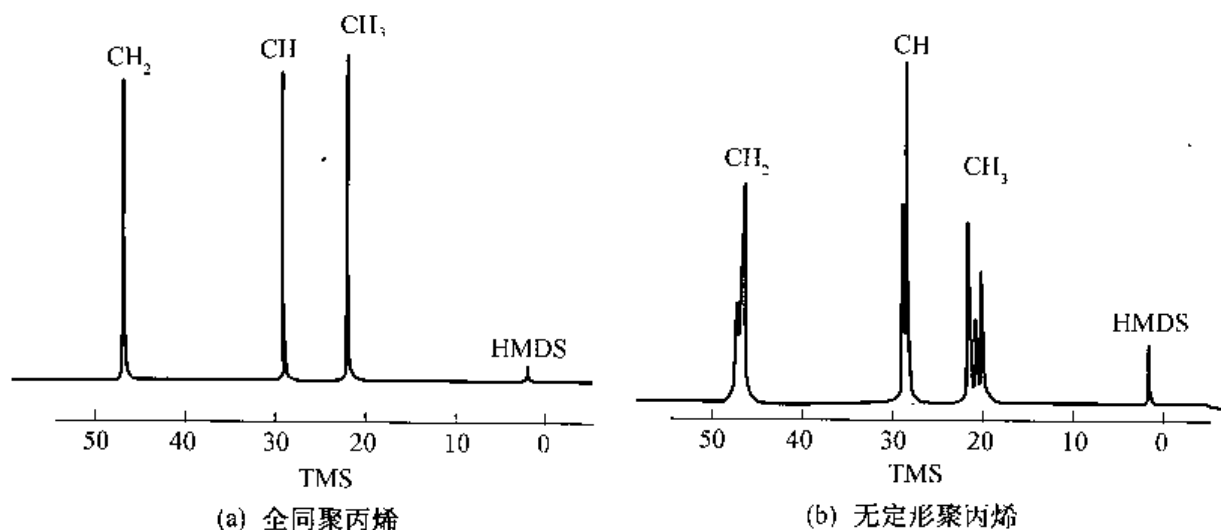


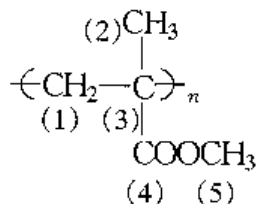
图 3-31 对¹H去偶的聚丙烯的¹³C-NMR谱图
(条件:25MHz,1,2,4-三氯苯溶液,120℃)

峰,从左到右分别代表 mm, mr 和 rr 三种连接方式。这 3 个峰的面积比(强度比)代表聚丙烯的全同立构度,可从下列公式求出全同立构度 m 的百分比:

$$m(\%) = \frac{mm + \frac{1}{2}mr}{mm + mr + rr} \times 100 \quad (3-16)$$

2. 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)立构规整性的研究

PMMA 的一个链节的结构是



从该链节可看出,碳原子有 5 种不同化学环境,即所标出的 1,2,3,4,5 五种碳核。如果是¹³C 谱,那么应有 5 个峰。氢原子有 3 种,即 α-甲基、β-亚甲基及酯甲基(—COOCH₃),所以 PMMA 的¹H 谱应有这 3 个基团的质子峰。图 3-32 是 PMMA 的¹H 谱。图 3-32a 是等规结构为主的聚合物¹H 谱,3-32b 是间规结构为主的聚合物的¹H 谱。PMMA 的三种不同立构表示于图 3-33 中,(a)为等规立构,(b)为间规立构,(c)为无规立构。在间规立构 PMMA 中,α-甲基和—COOCH₃ 交替分布在两边,所以亚甲基的 H_a 和 H_b 可看作是等价的,它在¹H 谱上表现为单峰(图 3-32b),只是由于残余的等规立构而使单峰有些变形。在等规立构中,亚甲基的氢与 α-甲基的氢可看成 AB 自旋体系,所以引起四重分裂(图 3-32a),中间两个较强的峰在化学位移 δ=7.7 和 δ=8.3 附近,由于部分间规立构而使谱峰发生一些变形。

α-甲基峰的分裂情况取决于邻近相连接的链节,A 峰为等规结构的峰(δ=8.67),B 为无规结构的峰(δ=8.79),C 为间规结构的峰(δ=8.9)。所以图 3-32a 是等规为主的聚合物,它的 A 峰最强。(b)谱为间规立构为主,所以 C 峰最强,从这些峰相应的强度可以确定聚合物的立构状况。

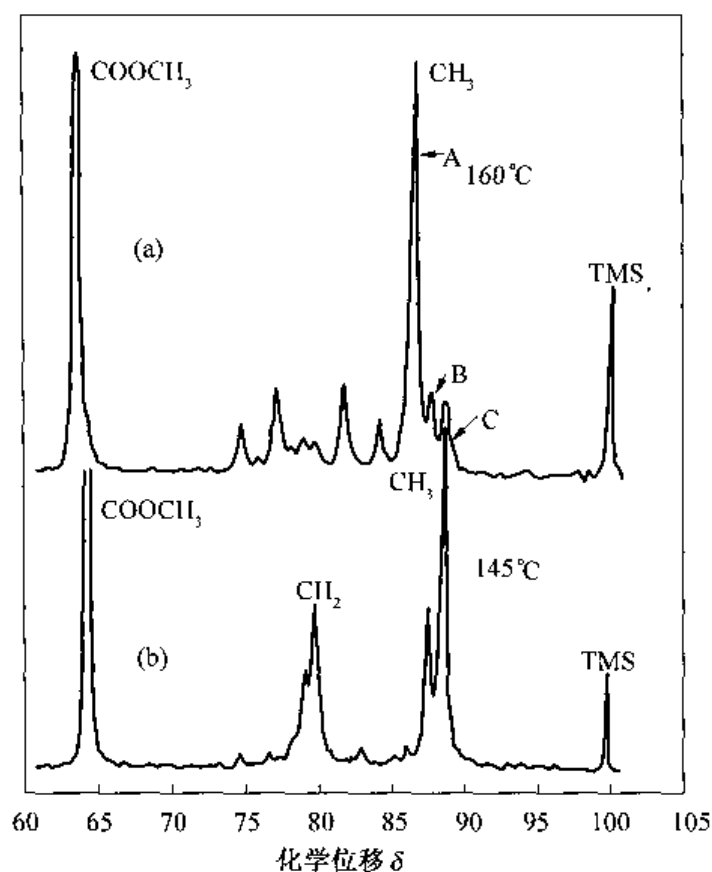


图 3-32 聚甲基丙烯酸甲酯的 ^1H -NMR 谱图
(a)等规聚合物为主;(b)间规聚合物为主

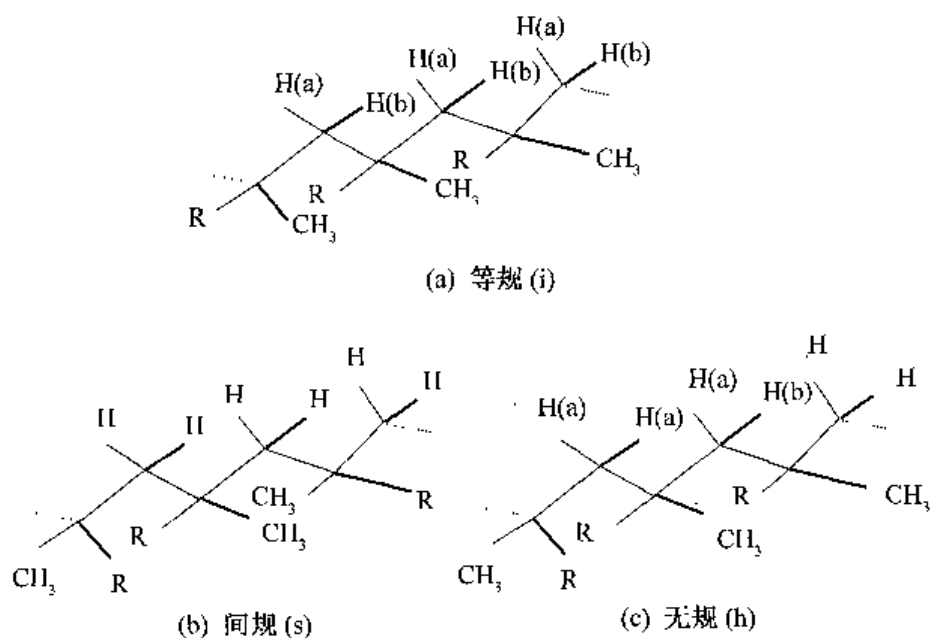
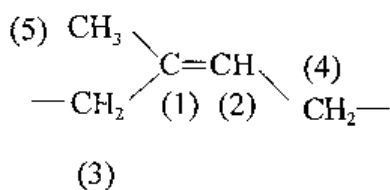


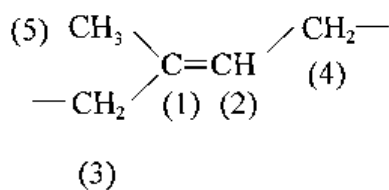
图 3-33 聚甲基丙烯酸甲酯的三种异构体($\text{R} = -\text{COOCH}_3$)

3. 天然胶链节结构的研究

以异戊二烯为链节的天然胶有顺式和反式结构,它们的结构式分别是



顺式结构



反式结构

从以上结构式可看出,分子式里的 5 个碳原子的化学环境是不一样的,用 ^{13}C 作天然胶的 NMR 测试时就会得到 5 个不同化学位移的共振峰,如图 3-34 所示。顺式结构和反式结构由于它们相应的基团所处的空间位置不同,使得两者相应的碳原子的化学位移有所不同。顺式天然胶各个碳原子的化学位移分别为:(1)为 134.8,(2)为 125.3,(3)为 32.5,(4)为 26.7,(5)为 23.6;反式结构各碳原子的化学位移为:(1)为 134.4,(2)为 124.4,(3)为 39.9,(4)为 26.9,(5)为 16.0。可以看出天然胶的 5 个碳原子可分成两大组,即双键的碳原子(称为烯碳原子),它们的化学位移值较大;饱和的碳原子(称为脂碳原子),它们的化学位移较之烯碳来说要小很多。

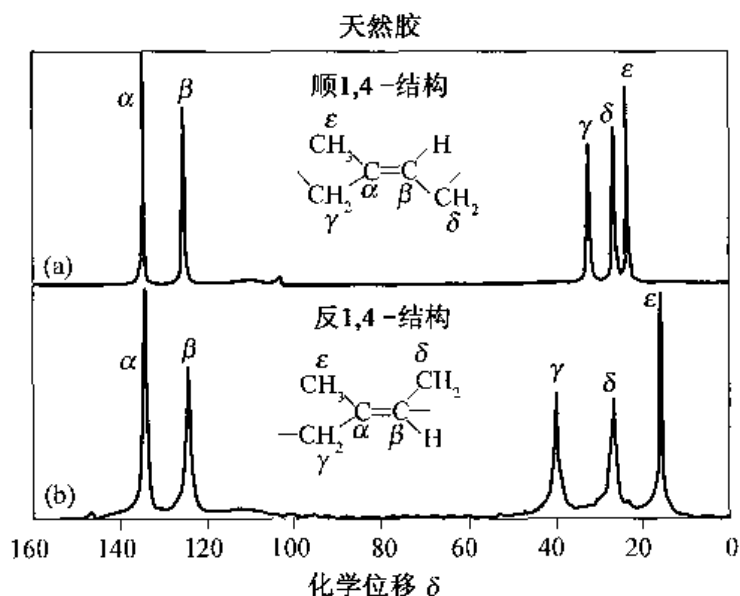
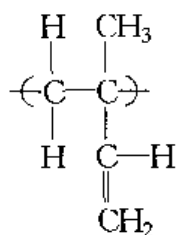


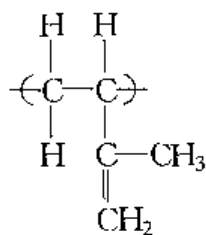
图 3-34 天然胶的 ^{13}C -NMR 谱图

(a)顺式 1,4-结构;(b)反式 1,4-结构

如果是合成的聚异戊二烯,由于催化剂及合成条件的不一样,除了顺 1,4-结构和反 1,4-结构之外,还会产生 1,2-结构和 3,4-结构(1,2-结构含量很少),它们的结构式为



1,2-结构



3,4-结构

这 4 种结构所组成的分子链比单一顺 1,4-结构的天然胶分子链复杂,分子链中各基团在空间的位置也远比天然胶复杂,所以核之间的相互作用也就更加复杂了。可以想象,它的

NMR 谱一定比单一顺 1,4-结构或反 1,4-结构的天然胶复杂得多。图 3-35 是含有 3,4-结构和顺 1,4-结构的聚戊二烯的¹³C 谱。(a)为烯碳原子的 NMR 谱,共有 4 个不同位置的碳,有四组相应的峰。(b)为脂碳原子的 NMR 谱,除了一CH₃的两组峰标于图上之外,其他 1~12 各峰分别属于不同的单体排列所造成的具有不同化学位移的脂碳原子的共振峰。各峰的归属与单体在链的不同排列所产生的不同邻近相互作用有关。

关于用 NMR 方法进行分子链的序列结构分析,将在后面部分进行讨论。

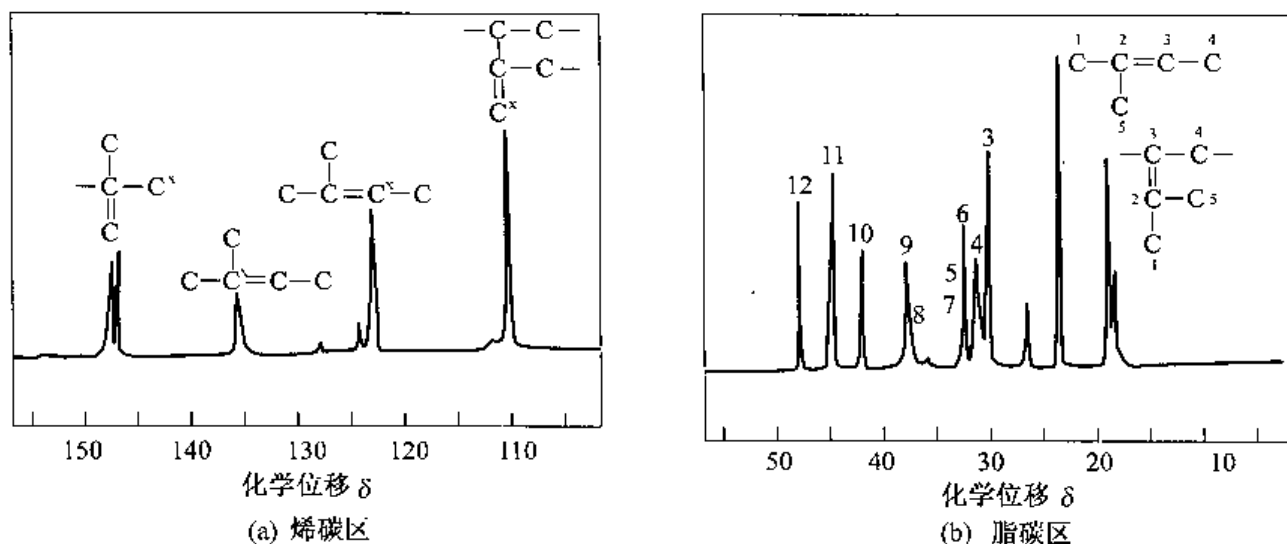


图 3-35 含有 3,4-结构和顺 1,4-结构的合成聚异戊二烯的¹³C-NMR 谱(22.63 MHz)

五、聚合物链的序列结构分析

链的序列结构主要指聚合物链的结构规整度。链的结构规整度有两个内容,一是沿着高分子链的单体单元的排列规整度,二是这些重复单元的空间排列规整度。共聚物中不同的单体单元(如二元共聚物的 A 和 B 单元)的不同序列结构可组成无规共聚物、交替共聚物以及嵌段和接枝共聚物等。在单一单体单元的聚合物中也存在着单体单元在链中排列的不同而成为全同立构、间同立构和无规立构等。二烯类单体聚合成的聚合物有顺式、反式、1,2-结构、3,4-结构等在链中的不同排列方式,这些都同样存在着链的序列结构问题。

1. 序列结构的表示方法

Price 提出用 0 和 1 两种标志表示两种结构不同(或相反)的链节,用这种标志表示全同、间同、嵌段或无规序列分别如下:

全同序列 000000...或 11111111...

间同序列 0101010101...

嵌段序列 00000001111111

无规序列 01000101100100011...

Bovey 用 m(meso)表示相继相同的双链节组,r(racemic)表示相继不同的双链节组,因为序列结构取决于相继链节的相同与否。用这种方法来表示全同、间同、嵌段和无规序列分别如下:

全同序列 mmmmmmm...

间同序列 rrrrrrr...

嵌段序列 mmmmmrmmmm...

无规序列 mrmrmmmmmmr...

Randall 则主张用上述两种表示方法并用,这两种方法并用表示一个聚合物链的序列可对照如下:

000001111100111000

mmmmmmmmmmmmmmmmmm

在聚合物链的序列结构分析中没有办法测定每条分子链中的每个单体单元的排列情况,只能分析分子链中二单元组、三单元组、四单元组、五单元组(或更高序列)以及它们的相对含量情况,然后再统计分子链的序列结构。对于 A 和 B 两个单体单元组成的共聚物的二单元组、三单元组、四单元组和五单元组的各种可识别的排列方式列于表 3-12 中。由于核磁共振分析中 mr 和 rm 不能辨别,所以像五单元组中 mmmr = rmmr, rrrm = mrrm, rrrm = mrrm...等,所以用 m 和 r 来表示各单元组时,表 3-12 各单元组可识别的排列方式变成:

二单元组 m, r 共 2 种

三单元组 mm, mr, rr 共 3 种

四单元组 mmm, mmmr, rmm, mrrm, mrrr, rrr 共 6 种

五单元组 mmmmm, mmmmr, rmmmr, mmmrm, mmrrr, rmmr, rrrr, mrrm, mrrr, rrrr 共 10 种

表 3-12 具有单体单元 A 和 B 的不同分布的共聚物结构的可识别特征

单体	A	B	
二单元组	AA	AB	BA
三单元组	AAA	BBB	
	BAA	ABB	
	AAB	BBA	
	BAB	ABA	
四单元组	AAAA	AABA	ABAA
	BAAA	AABB	BBAA
	AAAB	BABA	ABAB
	BAB	BABB	BBAB
五单元组	AAAAA	AAABA	ABAAA
	BAAAA	AAABB	BBAAA
	AAAAB	BAABA	ABAAB
	BAAAB	BAABB	BBAAB
	ABBBA	AABBA	ABBAA
	BBBBA	AABBB	BBBAA
	ABBBB	BABBA	ABBAB
	BBBBB	BABBB	BBBAB

在二烯类聚合物中(例如聚丁二烯),往往用单体单元的顺式、反式或 1,2-结构等的相继排列来表示链的序列结构,例如 1,4-结构的聚丁二烯的三个相连的单体的构型序列就有 TTT, TTC, CTC, CCC, CCT, TCT 等 6 种(T 表示反式 1,4-结构、C 表示顺式 1,4-结构)。

以上二单元组、三单元组、四单元组、五单元组的各种序列是 NMR 方法能区别的序列,至于能反映出多少单元组序列,则要看所用的测试仪器和测试条件,仪器的分辨率越高,所能反映的序列长度越长。仪器能反映多少单元组的序列则可从谱图上峰的分裂数目看出,例如有 10 个分裂峰则说明是五链节(五单元)组的响应,6 个分裂峰则是四单元组的响应,3 个分裂峰是三单元组的响应等。

2. ^{13}C -NMR 的化学位移的经验公式计算

一个化合物的 NMR 谱中各个峰的归属除了用已知标准谱图进行对比确定之外,对一些未知的峰还需用合成办法制取已知结构的聚合物,然后用已知结构的 NMR 谱去确定未知的峰。这种方法比较烦琐。许多科学工作者进行了大量的研究并总结出一些经验公式,用这些公式可以较准确地计算一定环境的 ^{13}C 核的化学位移,它对于 NMR 谱各峰的归属起到很大的作用。下面介绍一些公式和应用例子。

Grant 和 Paul 经过大量试验总结了一套计算碳氢化合物的 ^{13}C 化学位移的经验公式,它的表达式为

$$\delta_{\text{C}}(K) = B + \alpha N_{K_1} + \beta N_{K_2} + \gamma N_{K_3} + \delta N_{K_4} + \epsilon N_{K_5} + \Sigma(\text{支化修正值}) \quad (3-17)$$

式中: $\delta_{\text{C}}(K)$ 为被测的 K 位置碳核的化学位移; B 为常数,视化合物而定; $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ 都是常数,分别代表以被测的 K 碳核为中心的相隔第 1, 2, 3, 4, 5 碳核对 K 碳核的影响的常数。 N_{K_1}, \dots, N_{K_5} 分别代表以 K 核为中心的相隔第 1, 2, 3, 4, 5 位置的碳核的数目; $\Sigma(\text{支化修正值})$ 表示有支化的分子链中各种支化正值之和,以 $1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ 分别代表甲基($-\text{CH}_3$)、亚甲基($-\text{CH}_2-$)和次甲基($=\text{CH}$)。例如修正值 $3^\circ(2^\circ)$ 表示受邻接的亚甲基影响的次甲基的修正值。 $1^\circ(3^\circ)$ 表示受次甲基影响的甲基的修正值等。表 3-13 列出了烷烃类化合物的各个 ^{13}C 的化学位移参数。

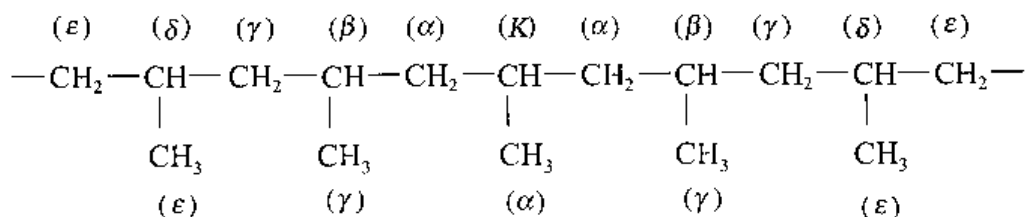
表 3-13 Grant 和 Paul 总结计算 ^{13}C 化学位移参数*

α 8.61 ± 0.18	$3^\circ(2^\circ)$ -2.65 ± 0.08
β 9.78 ± 0.16	$2^\circ(3^\circ)$ -2.45 ± 0.17
γ -2.88 ± 0.10	$1^\circ(3^\circ)$ -1.40 ± 0.38
δ 0.37 ± 0.14	常数 -1.87
ϵ 0.06 ± 0.13	

* 高聚物的 1,2,4-三氯苯溶液, 125°C 。

例如对聚丙烯的各个碳原子的化学位移计算如下:

聚丙烯的结构是:



以 K 碳为中心,距它的 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ 等位置的碳原子标在结构式上,根据化学位移计算公式, K 碳的化学位移为

$$\begin{aligned}\delta_{\text{C}}(K) &= 3\alpha + 2\beta + 4\gamma + 2\delta + 4\epsilon + 2[3^{\circ}(2^{\circ})] + B(\text{常数}) \\ &= 3 \times 8.61 + 2 \times 9.78 - 4 \times 2.88 + 2 \times 0.37 - 4 \times 0.06 - 2 \times 2.65 - 1.87 \\ &= 27.68\end{aligned}$$

同理,计算 K 碳上相连的甲基的碳原子的化学位移为

$$\begin{aligned}\delta_{\text{C}}(-\text{CH}_3) &= \alpha + 2\beta + 2\gamma + 4\delta + 2\epsilon + 1^{\circ}(3^{\circ}) - 1.87 \\ &= 20.74\end{aligned}$$

如果计算主链上的亚甲基($-\text{CH}_2-$)的碳原子的化学位移为

$$\begin{aligned}\delta_{\text{C}}(-\text{CH}_2-) &= 2\alpha + 4\beta + 2\gamma + 4\delta + 2\epsilon + 2[2^{\circ}(3^{\circ})] - 1.87 \\ &= 45.41\end{aligned}$$

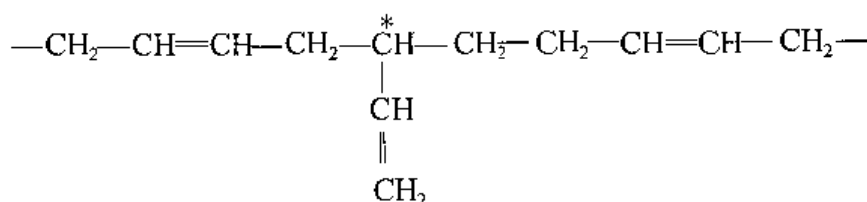
这些计算结果与实验得到的结果一致,如图 3-31 就是实验得到的谱图,各基团($-\text{CH}_3$,

$\diagup\text{CH}_2$, $\diagdown\text{CH}$)的碳化学位移与计算得到的一致。

Furukawa 等根据 Grant 和 Paul 的参数,经过修改和增补,以计算等规排列的顺 1,4-和 1,2-聚丁二烯主链上各种碳原子的化学位移,他们用的参数为

$$\begin{array}{ll}\text{常数 } B = -2.6 & 2^{\circ}(3') = -1.3 \\ \alpha = 9.1 & 3'(2^{\circ}) = -2.3 \\ \beta = 9.4 & C(\alpha) = -1.6 \\ \gamma = -2.5 & \\ \delta = 0.3 & \\ \epsilon = 0.1 & \end{array}$$

式中: $(3')$ 代表乙烯基的 α 位置的叔碳原子; $2^{\circ}(3')$ 表示乙烯基 α 位置的叔碳原子对邻接仲碳的影响; $3'(2^{\circ})$ 表示仲碳原子对邻接的乙烯基上 α 位置上碳原子的化学位移的贡献; $C(\alpha)$ 表示顺式双键对其 α 位置上仲碳原子的化学位移的贡献。例如下面是含有顺 1,4-和 1,2-结构的聚丁二烯的链段,计算所示“*”号上碳原子的化学位移为



$$\begin{aligned}\delta_{\text{C}} &= -2.6 + 3 \times 9.1 + 3 \times 9.4 + 2 \times (-2.5) + 2 \times 0.3 + 2 \times 0.1 + 2 \times (-2.3) \\ &= 44.1\end{aligned}$$

表 3-14 列出了顺 1,4-和 1,2-两种结构的不同排列后各种碳原子的化学位移计算值和实验值的对比情况,例如上面的单体排列是 $\text{C}(\odot)^3\text{C}$, 它的计算值如上述得到的结果为 44.1, 而实验得到的结果为 44.4, 两者很接近。图 3-36 是实验得到的这种聚合物的脂碳原子的 NMR 谱图。

表 3-14 顺 1,4-、1,2-等规排列聚丁二烯各碳核的化学位移

^{13}C -NMR 峰	表 征	化学位移	
		计算值	实验值
a	$\text{CV}^{\text{A}} \textcircled{\text{C}}$	26.4	26.2
	$\text{CV}^{\text{A}} \textcircled{\text{V}}$	26.5	
	$\text{VV}^{\text{A}} \textcircled{\text{C}}$	26.5	
	$\text{VV}^{\text{A}} \textcircled{\text{V}}$	26.6	
	$\textcircled{\text{C}}^{\text{B}} \text{C}$	28.6	
b	$\text{C}^{\text{A}} \textcircled{\text{C}}$	28.6	28.6
	$\text{C}^{\text{A}} \textcircled{\text{V}}$	28.7	
d	$\textcircled{\text{C}}^{\text{B}} \text{VC}$	34.2	33.8
e	$\textcircled{\text{C}}^{\text{B}} \text{VV}$	34.6	34.4
f	$\text{C} \textcircled{\text{V}}^2 \text{C}$	35.8	35.2
g	$\text{V} \textcircled{\text{V}}^3 \text{C}$	36.2	36.7
	$\text{CV} \textcircled{\text{V}}^3 \text{VC}$	39.7	
	$\text{VV} \textcircled{\text{V}}^3 \text{VC}$	39.8	
h	$\text{CV} \textcircled{\text{V}}^3 \text{VV}$	39.8	39.8
	$\text{VV} \textcircled{\text{V}}^3 \text{VV}$	39.9	
	$\text{C} \textcircled{\text{V}}^2 \text{VC}$	41.2	40.7
i	$\text{C} \textcircled{\text{V}}^2 \text{VV}$	41.6	
j	$\text{V} \textcircled{\text{V}}^2 \text{VC}$	41.8	
k	$\text{C} \textcircled{\text{V}}^3 \textcircled{\text{V}}^3 \text{C}$	41.9	42.0
	$\text{C} \textcircled{\text{V}}^3 \text{VV}$	42.0	
	$\text{VV} \textcircled{\text{V}}^3 \text{C}$	42.0	
	$\text{V} \textcircled{\text{V}}^2 \text{VV}$	42.2	
	$\text{C} \textcircled{\text{V}}^3 \text{C}$	44.1	
l			44.4

注 $\textcircled{\text{V}}^2$: $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{C} \end{array}$; $\textcircled{\text{V}}^3$: $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$; $^{\text{A}}\text{C}$: $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$; $^{\text{B}}\text{C}$: $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$ 。

Conti 等在 Grant 和 Paul 以及 Furukawa 等的基础上用更简便的方法来计算具有顺 1,4-和 1,2-结构的聚丁二烯的碳原子化学位移。他们以聚乙烯的化学位移(29.9)为基础,再考虑各种位置的顺式 1,4-结构的双键和 1,2-结构双键的影响,以计算被测碳原子(K)的化学位移,(在计算聚乙烯的化学位移时常数 B 以 -3.8 代替原来的 -2.6),他们所用的常

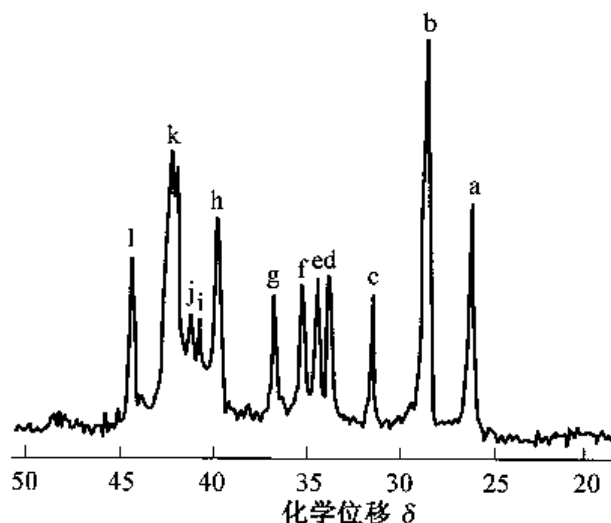


图 3-36 含顺 1,4-和 1,2-结构的聚丁二烯的脂碳原子的 NMR 谱图

数如下。

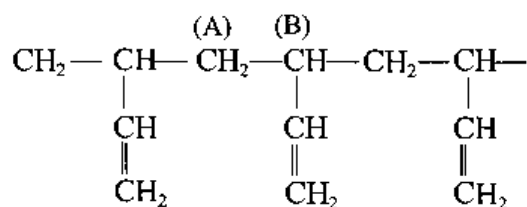
顺式双键对 K 碳原子的贡献：

$$\alpha = -2.5, \quad \beta = 0.0, \quad \gamma = -0.5$$

1,2-结构双键对 K 碳原子的贡献：

$$\alpha = 13.5, \quad \beta = 8.4, \quad \gamma = -2.4, \quad 2^\circ(3') = -2.5$$

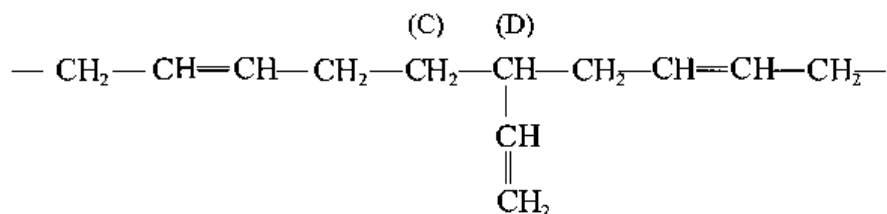
例如：



$$\delta_A = 29.9 + 2 \times (8.4) + 2 \times (-2.5) = 41.7$$

$$\delta_B = 29.9 + 13.5 + 2 \times (-2.4) = 38.6$$

又如：



$$\delta_C = 29.9 + 8.4 + (0.0) + (-0.5) + (-2.5) = 35.3$$

$$\delta_D = 29.9 + 13.5 + (0.0) + (-0.5) = 42.9$$

上述聚丁二烯的双键上碳原子的化学位移的计算由 Elgert 等经过研究得出另一经验计算方法。图 3-37 是这种聚丁二烯的 67.88MHz 仪器测得的烯碳原子的¹³C 谱。中心的(d)

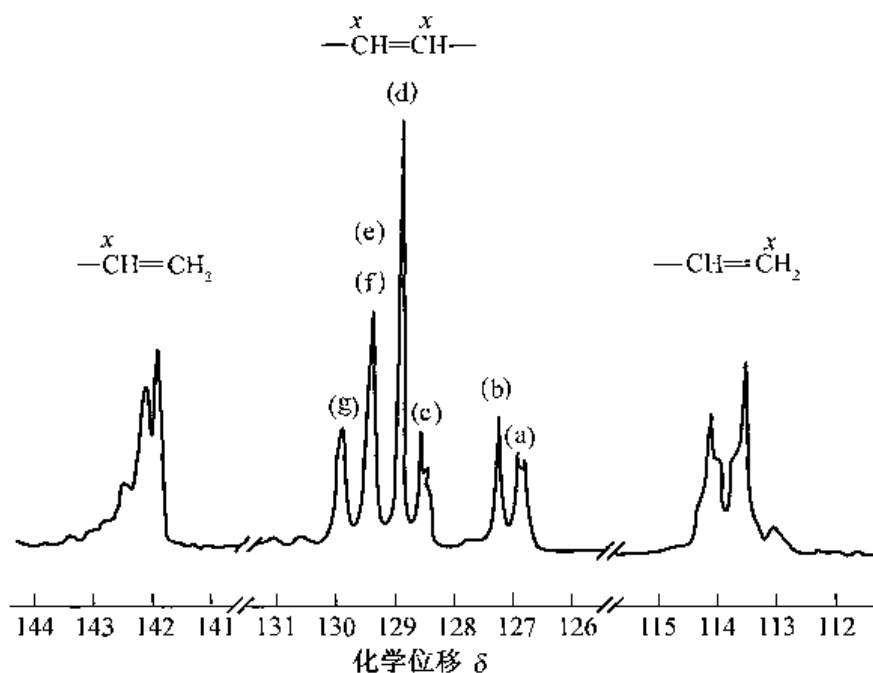
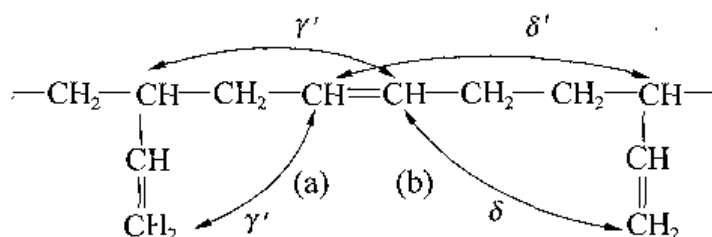


图 3-37 含顺 1,4-和 1,2-结构的聚丁二烯中烯碳原子的 NMR 谱(67.88MHz)

峰为顺式 1,4-结构的双键碳原子峰,左边和右边的峰代表侧乙烯基上不同碳原子。中间的 a~g 各峰为顺式 1,4-结构中烯碳受其相邻乙烯基的影响结果。如果顺 1,4-结构以 C 代表,1,2-结构以 V 代表,那么一个三单元组的链段(以 C 为中心)就有 VCV, VCC, CCV, CCC 等四种不同的排列方式。研究和实验证明, a 和 g 峰为 VCV 排列中两个中心的顺式 1,4-结构的烯碳原子的响应, b 和 c 峰为 VCC 排列中顺 1,4-结构的两个烯碳原子的响应, CCV 排列的中心顺 1,4-结构的两个烯碳原子为 c 和 f 峰, d 峰为 CCC 排列的响应。下面以排列为 VCV 的三单元组为例说明它的计算方法。VCV 结构如下:



Elgert 在计算各烯碳原子时参考了双键之间的相互作用,如 VCV 结构式所示,它们的值分别为 $\gamma = -1.6$, $\delta = 0.48$, $\gamma' = 0.48$, $\delta' = -0.31$ (或 -0.42)。计算时以顺 1,4-结构的烯碳的化学位移 128.91(即 d 峰)为基础,再加上各双键之间的影响。例如 VCV 排列的 a 和 b 碳原子的计算为:

$$\delta_a = 128.91 + (-1.6) + (-0.31) = 127.00 \quad (\text{实验值为 } 126.90)$$

$$\delta_b = 128.91 + 0.48 + 0.48 = 129.87 \quad (\text{实验值为 } 129.88)$$

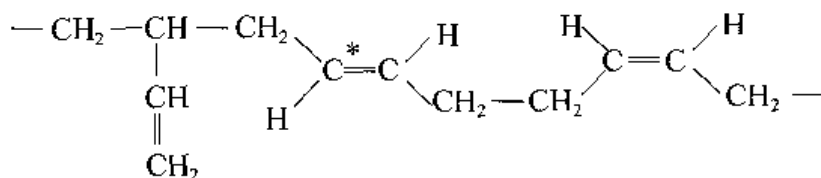
从上可以看出,计算的结果与实验结果符合。同样可以计算其他排列的烯碳原子的化学位移,如果计算结果与实验得到的谱峰相符合可说明实验谱峰的归属,也说明分子链的单体排列情况,并从峰的大小(即吸收强度的大小)可判断哪一种排列所占的比例,从而确定分

子链的序列结构。

上述聚丁二烯结构和序列分析只是含顺 1,4-结构和 1,2-结构的聚合物。对于含有顺 1,4-结构,反 1,4-结构和 1,2-结构都有一定比例的聚丁二烯的 NMR 谱就更加复杂了。图 3-38 是这三种结构都有的聚丁二烯 1,4-结构中烯碳的¹³C 谱,一共分裂成 18 个峰。计算化学位移的参数为:

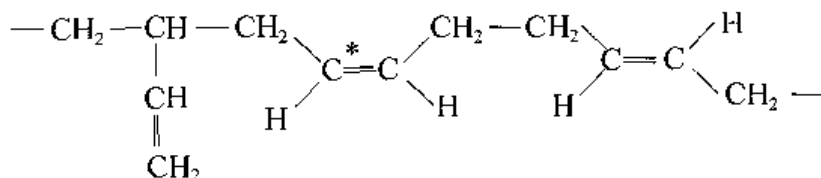
顺 式	反 式
$\gamma = -1.6$	-1.66
$\gamma' = +0.48$	$+0.46$
$\delta = +0.48$	$+1.25$
$\delta' = -0.31$	-0.19

在计算反式 1,4-单元的烯碳时,以全反式烯碳的化学位移(129.3)为基础,加上其他乙烯基双键的影响(即 $\gamma, \gamma', \delta, \delta'$)、反式 1,4-结构与顺 1,4-结构相连接的距连接点远的那个烯碳原子要加上参数 0.11,其计算如下:



$$\delta_C = 129.30 + (-1.66) + 0.11 = 127.75 (\text{实验值为 } 127.77)$$

相似的情况,计算顺 1,4-结构单元的两个烯碳的化学位移时,以全顺式 1,4-结构的烯碳的化学位移(128.91)加上乙烯基的影响参数,其中与反式相连接的距连接点远的那个烯碳原子必须再加上参数 -0.18,它的计算如下:



$$\delta_C = 128.91 + (-1.60) + (-0.18) = 127.13 (\text{实验值为 } 127.15)$$

至于环化的聚丁二烯、聚异戊二烯的各种不同连接方法聚合成的聚合物及共聚物的 NMR 谱及它们各峰化学位移的经验计算方法,以及各峰的归属的讨论和序列结构研究这里就不多讲了,读者可参考有关资料。

3. 链的序列结构分析

链的序列结构的表示只能用二元组、三元组、四元组、五元组……等或 CCC, TTT, CIC, …

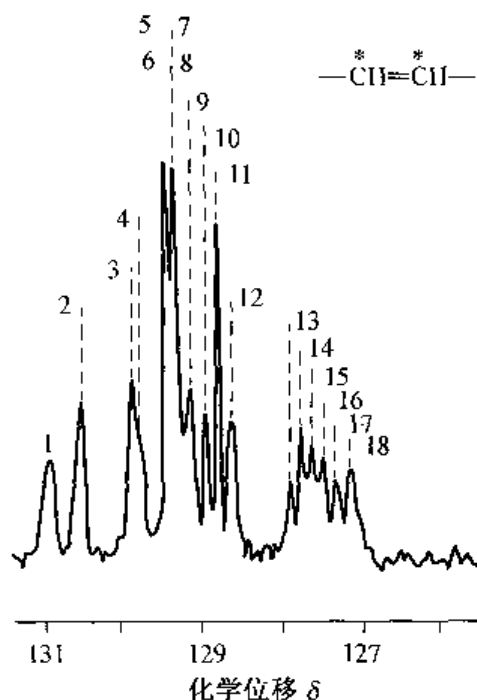


图 3-38 含有 34% 反式-1,4、24% 顺式-1,4 和 42% 的 1,2-结构的聚丁二烯烯碳的 NMR 谱

等在链中所占的比例来表示,没有办法表示一条分子链的每个单元的排列情况。图 3-39 是 1,4-聚丁二烯中烯氢原子的 NMR 谱图,因为 1,4-结构可分为反式和顺式,如果以 3 个单体链节组成一组,则可组成 TTT, TTC, CTC, CCC, CCT, TCT 等 6 个组(C 表示顺 1,4-,T 表示反式 1,4-),如表 3-15 所排列。其中前三组以 T 为中心,后三组以 C 为中心。图 3-39 的 6 个峰就是这 6 个组的响应。从各个峰的强度可确定这一聚合物的序列结构状况,从图上反映出来的这一聚合物中顺式和反式结构是无规排列的。如果是反式为主,那么 TTT 峰应是很强,甚至于全反式则只有反式的单一峰。

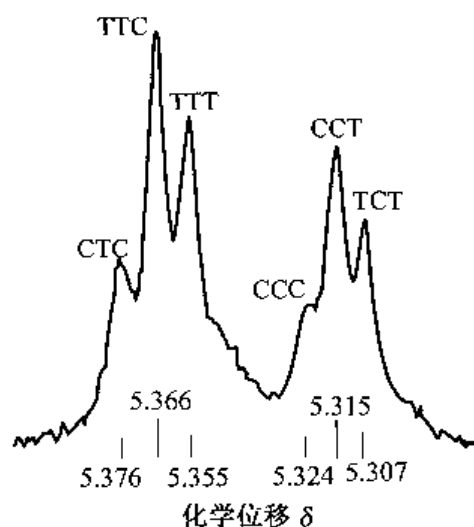


图 3-39 含顺 1,4-和反 1,4-结构的聚丁二烯烯氢原子的 NMR 谱图

烯碳原子的¹³C 谱也同样可作链序列结构的分析。表 3-15 中 A,B,C,D 四峰是烯碳的 4 个峰。从表 3-15 的分析归纳中可看出,A 和 B 代表反式的烯碳的两个峰,C 和 D 代表顺式烯碳的两个峰。从 A,B,C,D 各峰的强度可作二元排列组 TT,TC,CC,CT 的含量的分析,从而确定该分子链的序列结构。

表 3-15 1,4-聚丁二烯的烯碳¹³C 谱各峰的归属

峰	化学位移	表 征	峰 强 度
A	130.30	T _d , T _e , T _f	CTC + 1/2TTC (= TC)
B	130.19	T _a , T _b , T _c	TTT + 1/2TTC (= TT)
C	129.77	C _a , C _b , C _c	CCC + 1/2CCT (= CC)
D	129.59	C _d , C _e , C _f	TCT + 1/2CCT (= CT)

TTT —C=C—C—C=C—C—C=C—C—	CCC —C—C=C—C—C=C—C—C=C—C—
T _a T _b	C _a C _b
TTC —C=C—C—C=C—C—C=C—C—	CCT —C—C=C—C—C=C—C—C=C—C—
T _c T _d	C _c C _d
CTC —C=C—C—C=C—C—C=C—C—	TCT —C—C=C—C—C=C—C—C=C—C—
T _e T _f	C _e C _f

聚合物序列的分析还可以通过有目的地合成不同结构的聚合物来进行分析,例如无规聚丙烯的各种序列的分析就是用这种方法解决的。图 3-40 是无规聚丙烯甲基区的峰的分裂情况,之所以一个甲基会分裂成这 10 个峰,是由丙烯单体在链的排列不一样以及它们的空间立构不一样所造成的。因此把这分裂的 10 个峰确定其归属就能确定其序列结构。从峰的分裂数量为 10 个可以看出这一谱图是五元组序列的反映。

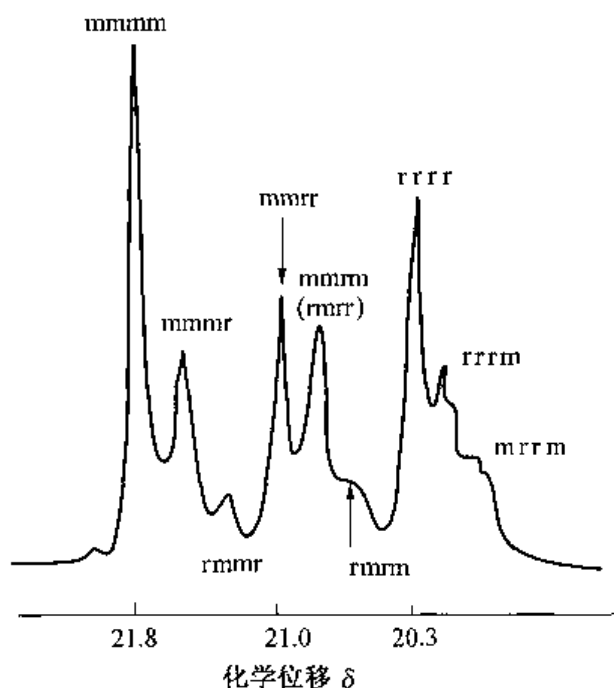
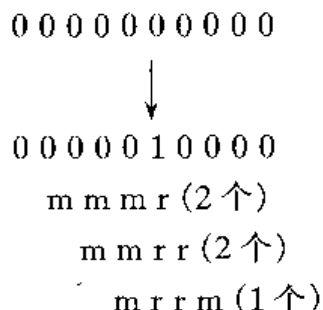


图 3-40 扩大的无定形聚丙烯的甲基区谱图(δ_c 以 TMS 作标准物质)

各峰的归属可通过下面方法确认:

首先用定向聚合的方法合成全同聚丙烯和间同聚丙烯,测定这两种聚合物的甲基 NMR 谱可得到 mmmm 和 rrrr 两种五元组的化学位移值。

将上述两种模型化合物进行异构化反应,可使分子链上个别链节构型反向,如全同聚丙烯的异构化可分析如下:



可以看出在 9 个全同序列的聚丙烯链节上只要有中间的那个链节异构化就会形成 2 个 mmmr 和 2 个 mmrr 及一个 mrrm。测定这种异构化聚丙烯的 NMR 谱可确定这三组五元组的归属。

同样道理把间同聚丙烯个别链节异构化也会产生几组五元组序列:

0 1 0 1 0 1 0 1 0 1



0 1 0 1 0 0 0 1 0 1

r m m r

m m r r

m r r r

可看出有 9 个间同序列相连接的单体中间的那个异构化就会产生一个 rmmr (即 10001) 和 2 个 mmrr (即 00010) 及 2 个 mrrr (即 00101), 其中 mmrr 与上次异构化时产生的 mmrr 一样, 很容易确定, 其他两个五单元组也可通过这种异构化确定。

甲基的这 10 个峰通过上述异构化的方法已确认了大部分的归属, 其他的峰还可通过模型化合物或经验计算方法进行确认。这 10 个峰确定之后, 通过各峰的相对强度可计算三元组的相对浓度 (即 mm、mr 和 rr 相对浓度), 从而确定聚合物的全同立构度 (即 mm 的含量)。

六、高分辨固体 NMR 的应用

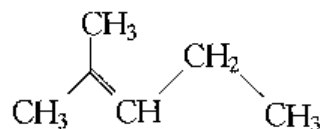
(一) 硫化胶结构的研究

由于科学技术的发展和仪器的改进, 使原来只能得到宽谱带的核磁共振仪变成能得到高分辨的固体核磁共振谱的仪器。因此使不溶的硫化胶能够应用 NMR 方法进行结构分析, 特别是硫化胶结构的分析。

橡胶的硫化一般是在主链的碳原子进行交联, 应用 ^{13}C 谱来研究硫化胶结构就特别有利, 因为进行了交联的碳原子与未进行交联的碳原子显然化学位移是不同的。而且交联键的性质不同, 其碳原子的化学位移也不同, 据此, 对硫化橡胶的 ^{13}C 的测试和分析就能了解硫化胶的硫化结构, 这是其他分析方法不能比拟的。

人们对硫化胶硫化结构感兴趣的问题有: ①交联点在橡胶分子链的哪个位置, 它们的分布情况; ②交联键的性质, 是单硫键还是双硫键或是多硫键; ③硫化作用所引起的其他化学反应, 这些化学反应使主链发生改性, 例如环化物的生成 (环硫基团的生成), 主链上生成侧基、主链的构型构象的变化等。这三个问题都可通过 NMR 进行分析。下面以天然胶为例说明应用固体 NMR 对硫化胶结构的分析研究。

为了对 NR 硫化胶结构分析, 与通常聚合物结构的 NMR 分析一样, 以天然胶的低分子模型化合物为基础进行分析。这一模型化合物为 2-甲基戊烯-2, 它的结构式为:



它相当于天然胶的一个链节。它与硫反应的各种硫化模型物如图 3-41 所示, 这些硫化物都是以 2-甲基戊烯-2 为基础生成的, 相当于 NR 的硫化点的不同位置。

表 3-16 列出了与硫相连接的第 1, 2, 3, 4 碳原子的化学位移修正值。表 3-17 是一些化合物的各个位置的碳原子的化学位移。表 3-18 是应用表 3-16 和表 3-17 计算得到的各种位置与硫相连接的碳原子的化学位移。例如在 A 中第 1 号的碳原子的化学位移为 26.7 (按表

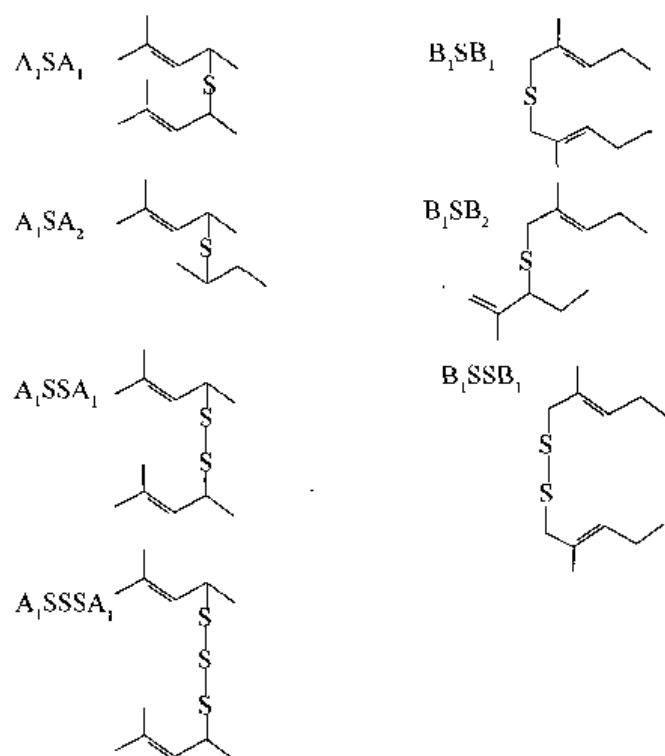


图 3-41 作为硫化天然胶的模型硫化物系统
模型化合物为 2-甲基戊烯-2

3-17 的顺 1,4-聚异戊二烯中的第 4 碳原子),与单硫相连接第 1 号碳原子的修正值相当于 R—S—的 $C_1=17.9$ (表 3-16),所以 A 结构中 1 号碳原子的化学位移值为 $26.7 + 17.9 = 44.6$ 。与双硫相连接的这一碳原子的化学位移值应是 $26.7 + 25.2 = 51.9$ 。又如, A 结构中第 2 和 3 号碳原子,相当于表 3-17 中顺 1,4-聚异戊二烯的第 3 和第 2 号碳原子,它们的化学位移分别是 32.5 和 125.3,与单硫相连的修正值都为 $C_2=7.1$ 。所以 A 结构第 2 和第 3 号碳原子与单硫结合的化学位移分别为 $32.5 + 7.1 = 39.6$ 和 $125.3 + 7.1 = 132.4$;如果是生成双硫键,则修正值应取 6.6(表 3-16),则它们的化学位移应分别为 39.1 和 131.9。表 3-18 中其他结构都按上述这些原则从表 3-16 和 3-17 相应选取,并相加而计算得到它们的化学位移值。

表 3-19 是按图 3-41 所示的模型化合物用实验测得的化学位移值与用上述计算方法计得的数值的比较。从表上看到两者对应性好,数值也较接近,说明计算方法基本是正确的。上述模型化合物的实验值和计算值的对比为天然胶的实际分析奠定了基础。

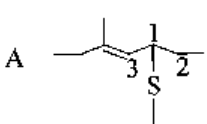
表 3-16 脂碳附加常数

HS—	$C_1 = +10.5$	$C_2 = +11.4$	$C_3 = -3.6$	$C_4 = -0.2$
CH ₃ —S—	$C_1 = +20.4$	$C_2 = +6.2$	$C_3 = -2.7$	$C_4 = +0.3$
R—S—S—	$C_1 = +25.2$	$C_2 = +6.6$	$C_3 = -3.4$	$C_4 = -0.1$
R—S—	$C_1 = +17.9$	$C_2 = +7.1$	$C_3 = -3.0$	$C_4 = -0.1$

表 3-17 化学位移值

化合物名称	各位置碳原子的化学结构
顺 1,4-聚异戊二烯 $\begin{array}{c} 5\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ 3 \quad 1 \quad 2 \quad 4 \end{array}$	1—134.8 2—125.3 3—32.5 4—26.7 5—23.6
乙丙链段 $\begin{array}{c} 6\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \end{array}$	1—27.6 2—37.5 3—33.1 4—37.5 5—27.6 6—20.1
2-甲基戊烯-2 $\begin{array}{c} 6\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \end{array}$	1—25.7 2—130.6 3—126.9 4—21.5 5—14.5 6—17.5
2-甲基戊烯-1 $\begin{array}{c} 6\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \end{array}$	1—110.0 2—145.8 3—40.3 4—21.0 5—13.8 6—22.4
4-甲基戊烯-2 $\begin{array}{c} 5\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \end{array}$	1—12.3 2—138.6 3—121.3 4—26.4 5—22.9

表 3-18 单硫和多硫交联的化学位移计算值

可能的结构	化学位移计算值	
	单 硫	双硫或多硫
A 	1 26.7 + 17.9 = 44.6 2 32.5 + 7.1 = 39.6 3 125.3 + 7.1 = 132.4	+ 25.2 = 51.9 + 6.6 = 39.1 + 6.6 = 131.9

续表 3-18

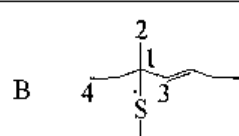
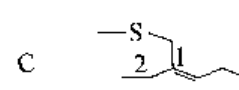
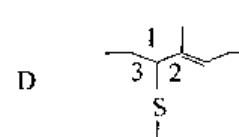
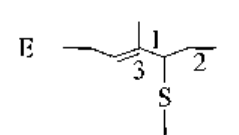
可能的结构	化学位移计算值	
	单 硫	双硫或多硫
B 	1 $33.1 + 17.9 = 51.0$ 2 $20.1 + 7.1 = 27.2$ 3 $130 + 7.1 = 137.1$ 4 $37.5 + 7.1 = 44.6$	$+ 25.2 = 58.8$ $+ 6.6 = 26.7$ $+ 6.6 = 136.6$ $+ 6.6 = 44.1$
C 	1 $23.6 + 17.9 = 41.5$ 2 $134.8 + 7.1 = 141.9$	$+ 25.2 = 48.8$ $+ 6.6 = 141.4$
D 	1 $32.5 + 17.9 = 50.4$ 2 $134.8 + 7.1 = 141.9$ 3 $26.7 + 7.1 = 33.8$	$+ 25.2 = 57.7$ $+ 6.6 = 141.4$ $+ 6.6 = 33.3$
E 	1 $37.5 + 17.9 = 55.4$ 2 $27.6 + 7.1 = 34.7$ 3 $134.8 + 7.1 = 141.9$	$+ 25.2 = 62.7$ $+ 6.6 = 34.2$ $+ 6.6 = 141.4$

表 3-19 不同模型化合物化学位移的实验值和计算值

模型化合物	C—S 键	化学位移	
		实 验 值	计 算 值
A ₁ SA ₁	HC—S—	36.8	$21.5 + 17.9 = 39.4$
A ₁ SA ₂	HC—S—	36.8	$21.5 + 17.9 = 39.4$
	H ₃ C—C—S—	47.1	$26.4 + 17.9 = 44.3$
A ₁ SSA ₁	HC—S—S—	43.6; 44.0	$21.5 + 25.2 = 46.7$
A ₁ SSSA ₁	HC—S—S—S—	44.1	$21.5 + 25.2 = 46.7$
B ₁ SB ₁	H ₂ C—S—	40.0	$25.7 + 17.9 = 43.6$
B ₁ SSB ₁	H ₂ C—S—S—	48.9	$25.7 + 25.2 = 50.9$
B ₁ SB ₂	H ₂ C—S—	40.0; 40.4	$25.7 + 17.9 = 43.6$
	HC—S—	53.2; 54.7	$40.3 + 17.9 = 58.2$

图 3-42 是用 10% 硫磺在 150℃ 下经不同时间得到的硫化天然胶试样的 ^{13}C -NMR 谱图。图中 α 、 β 两峰是天然胶的烯碳区的两个碳原子的共振峰, γ 、 δ 、 ϵ 是脂碳原子的共振峰(参考图 3-34)。从图 3-42 中看到, 随着硫化时间增加(10~90min), 各共振峰的宽度逐步增大(特别是脂碳峰), 峰的增宽给分析带来困难, 因为产生了峰的重叠。从图 3-42 中还可看到, 在脂碳峰和烯碳峰之间(40~80 之间)出现了许多新的峰。

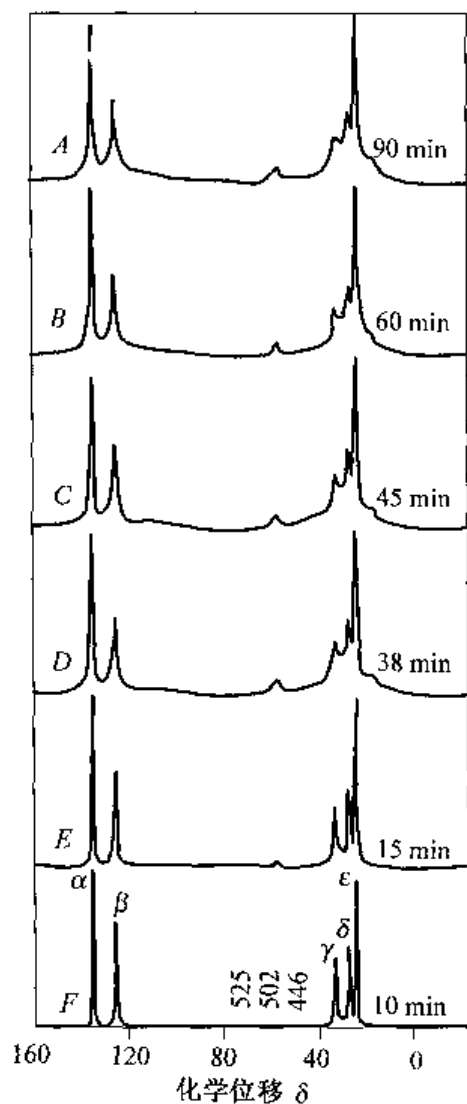


图 3-42 含有 10% 硫磺的天然胶在 150℃ 下不同硫化时间的¹³C-NMR 谱

为了解决峰的变宽,在较高温度下进行 NMR 谱测定,图 3-43 是不同温度下测得的¹³C-NMR 谱图,其中 A 是图 3-42 的 F, B 的化学位移分别为在 80℃ 下测定的结果, C 是以 B 相同样品在室温下测得的谱图。可以清楚地看到, B 谱各峰很窄,这样可以把各个峰清楚地分开。图 3-44 是不同的硫磺量(10%、20%、30%)的天然胶在 150℃ 下硫化 60min 得到的试样在 80℃ 下测得的 NMR 谱。可看出,随着硫磺用量增加,产生的新峰更清楚,而且强度更大。

经过硫化后的天然胶所产生的新的 NMR 共振峰的化学位移分别为: 57.5, 56.5, 44.6, 43.0, 40.1, 38.6, 36.1, 30.0, 18.0, 16.1, 14.0。另外,用 10% 硫

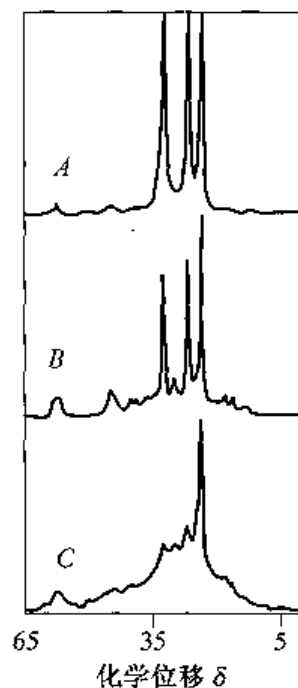


图 3-43 含有 10% 硫磺的天然胶在 150℃ 下硫化后的¹³C-NMR 谱

A—硫化 10min 的试样的 NMR 谱(与图 3-42F 一样)

B—硫化 60 分钟并在 80℃ 下测得的 NMR 谱

C—与 B 相同样品在室温下测得的 NMR 谱

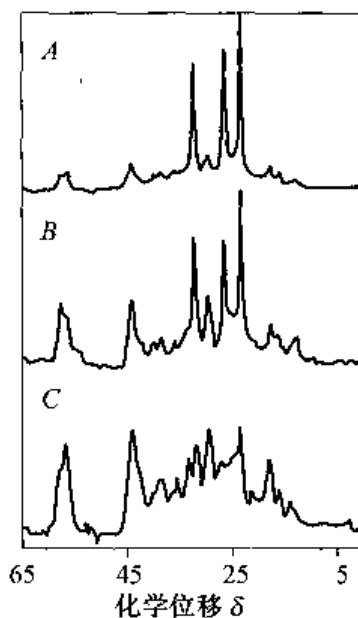


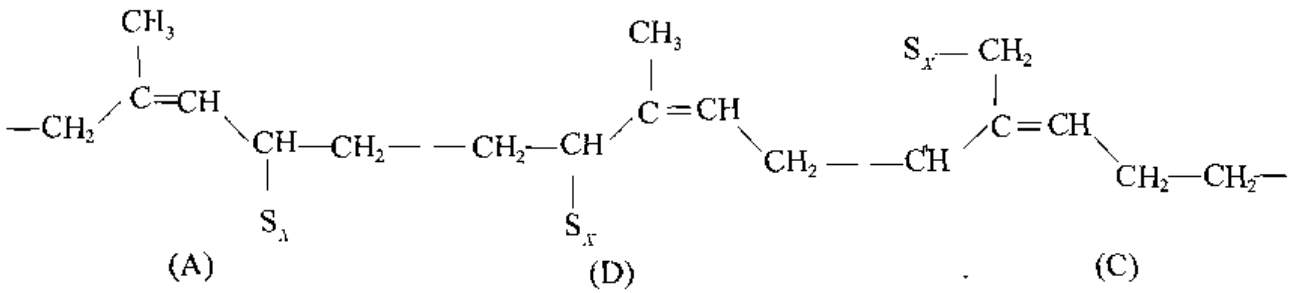
图 3-44 不同硫磺量的天然胶在 150℃ 下硫化 60min 的试样在 80℃ 下测得的¹³C-NMR 谱

A—含 10% 硫磺; B—含 20% 硫磺;

C—含 30% 硫磺

磺硫化 30min 的样品发现一个 50.2 的峰,在其他样品中没有这一峰。化学位移为 57.1 和 56.5 这对峰在室温测定时是化学位移为 58 的单峰,用 80℃ 测谱时才分裂成这一对峰,这可能是同一种碳在不同构型或构象中所产生的结果。

上述新出现的共振峰的归属列于表 3-20 中。表中各峰的强度是以该峰的面积与全谱各峰总面积之比来表示的。它表示了该峰所代表的碳原子的量(交联点的量)的大小,不过这只是半定量的结果。从表中可看出交联点的位置是在脂碳原子上面,生成的三种主要结构是表 3-18 中的 A,D,C 三种结构,即



结 构	化学位移	
	计算值	实验值
A	51.9	50.2
D	57.7	57.5,56.5
C	48.8	44.6

表 3-20 各个峰的强度(峰面积/全谱峰面积)

化学位移	57.5	50.2	44.6	40.1	38.6	36.1	30.0	18.0	16.1	14.0
结构	D, S	A	C, S	T	S	S	T, S	M	T	M
10% 硫磺										
5min	0.002	0.001	0.003						0.001	0.001
10min	0.008	0.003	0.007					0.002	0.001	0.002
15min	0.016	0.003	0.015	0.001				0.006	0.002	0.002
30min	0.043	0.003	0.038	0.005	0.008	0.007	0.010	0.008	0.007	0.006
60min	0.054		0.056	0.007	0.018	0.014	0.020	0.018	0.012	0.007
90min	0.074		0.080	0.012	0.018	0.016	0.028	0.020	0.018	0.010
20% 硫磺										
30min	0.100		0.096	0.014	0.019	0.020	0.030	0.026	0.016	0.015
60min	0.130		0.110	0.015	0.022	0.024	0.033	0.028	0.018	0.018
30% 硫磺										
30min	0.134		0.129	0.017	0.035	0.030	0.040	0.037	0.020	0.019
60min	0.178		0.165	0.018	0.038	0.033	0.056	0.042	0.021	0.020

注:① A,D,C 代表表 3-18 中的 A,D,C 结构;②S= 环硫结构;③T= 顺式转变成反式结构;④M= 甲基。

从表 3-20 中还可看出,除了生成上述 3 种结构外,还生成了环化硫的结构,以及顺式 1,

4-结构转变成反式1,4-结构等。生成的环化硫结构较复杂,可根据模型化合物的化学位移进行对比来辨识生成的高分子环化硫结构。这里暂不多讲,另外要说明的是,单硫交联和多硫交联的化学位移分别在41~56和48~63之间(参考表3-18),这样就使单硫和多硫交联的化学位移产生重叠,所以很难把二者清楚区分开来。

以上所讲只是天然胶与硫磺这一简单配方制得的硫化胶试样的分析结果,对不同硫化剂(如过氧化物)和不同硫化体系(如加有各种促进剂)以及加有填料的橡胶的NMR分析也已有研究报道,不同胶种的硫化胶的硫化结构的固体NMR研究工作也有发表,这里不一一介绍。从上面的结果可说明固体NMR方法对研究橡胶硫化结构是很有效的,此方法的发展前途是光明的。

2. 聚合物结晶相结构的研究

NMR是唯一可以与X射线衍射相比的高聚物结晶结构表征方法,在晶体形态的表征方面具有很强的能力。

聚乙烯(PE)是最容易结晶的高分子,由宽谱线 ^1H -NMR谱发现,熔融结晶的PE一般由3个区域组成:晶区(分子链取向垂直于片层)、过渡界面区(分子链的运动)和非晶区(分子链运动类似于各向同性的液体)。

图3-45为PE试样在甲苯稀溶液中85°C等温结晶(48h)的粉末CP/DD/MAS组合的 ^{13}C 固体高分辨谱。该谱包括了结晶、无定形橡胶相及其两部分之间的界面相成分。最强的峰 C_1 化学位移约为33.0,为PE正交晶系中各C核对静磁场的化学位移张量主值的平均值,它占的比例最大。高场的峰R的化学位移为30.5,为无定形橡胶态成分,峰 C_2 的化学位移约为34.4,为单斜晶系的结晶成分。由此,通过运用高分辨 ^{13}C -NMR技术,证明了 δ 为33.0和34.4分别归属于正交晶系和单斜晶系;而 δ 为30.5的非晶峰属于非晶相部分。

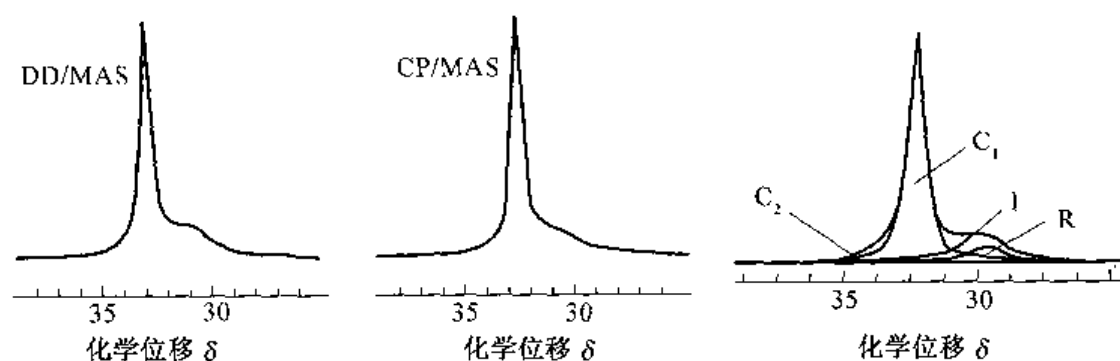


图3-45 PE在甲苯稀溶液中85°C等温结晶(48h)的粉末的CP/DD/MAS ^{13}C -NMR谱图

第四节 核磁共振技术新进展

一、二维NMR谱

二维NMR(即2D-NMR)可以看作一维NMR(1D-NMR)的扩展,大大地提高了分辨率,对各种偶合关系一目了然,而且还能容易得到空间结构信息。在NMR测量中,自由感应衰减(FID)信号通过傅立叶变换,得到谱线强度与频率关系,这是一维谱,其变量只有一

个频率。而 2D-NMR 有两个时间变量,经过两次傅立叶变换后得到两个独立的频率变量的谱图。2D-NMR 有两种主要的展示形式:一是堆积图,另一是等高线图。堆积图由很多条一维谱线紧密排列而成,有直观性好、立体感强等特点,例如图 3-46a 为 1,3-丁二醇的 2D ^{13}C -NMR 谱图,图 3-46b 为普通的一维谱图。在 δ_1 轴上,得到的是未去偶的 ^{13}C 谱,在 δ_2 轴上,则得到的完全去偶的 ^{13}C 谱,它可显示出与各碳原子结合的质子数,而这些信息在一维谱图中则无法显示。

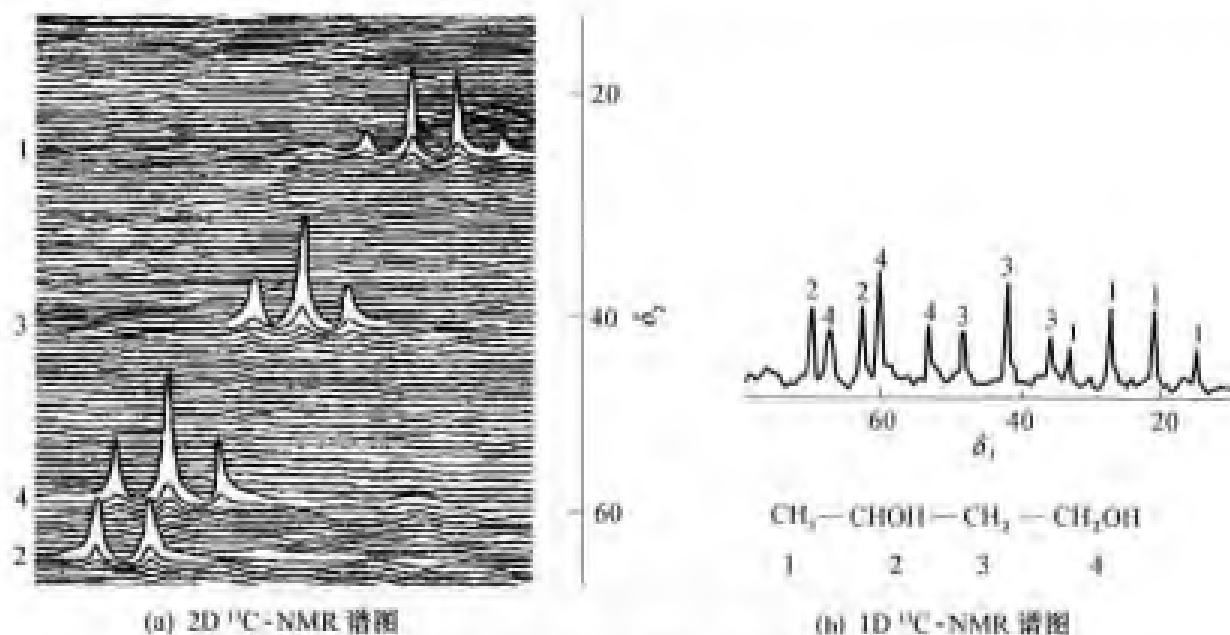


图 3-46 1,3-丁二醇的二维和一维 ^{13}C -NMR 谱图

图 3-47 为聚苯乙烯(PS)和聚乙烯甲基醚(PVME)共混物的 2D- ^1H 自旋扩散谱。混合物分别由氯仿溶液和甲苯溶液浇注而得。在图 3-47c(一维谱图)中,因其峰形基本无差别,因此不能得出两种共混物是否均匀的结论。但在 2D 图中,两者有明显的差别。图 3-47a 中不存在属于不同化合物的交叉峰,因而不存在 PS 和 PVME 两种高分子在分子水平上的相互作用,这说明由氯仿溶液浇注出来的共混物是不均匀的。而图 3-47b 中则存在强的交叉峰,这说明两种高分子在分子水平上混合,产生相互作用的均匀区域,这表明由甲苯溶液浇注出来的共混物存在均匀区。由此可研究高分子共混体系的相容性。

二、聚合物材料的 NMR 成像技术

核磁共振成像(NMR imaging, NMRI)是一种显微学和波谱学相结合,通过图像形式展现空间 NMR 信息分布的新方法。通常的 NMR 谱图用来测定样品的化学结构,但它不能确定被激发原子核在样品中的位置。NMR 成像是一种能记录被激发核在样品中位置,并使之成像的技术,从而可观察核在空间的分布。NMRI 能深入到样品的内部进行无损检测,具有描述非单一物质物理化学特性的独特功能。

在普通的 NMR 中,样品放在均匀的磁场中,所有化学环境相同的核都受到同样磁场的作用,在这种情况下,观察到的质子呈现一条尖锐的共振峰。而 NMR 成像则将样品放在非均匀磁场中,将梯度磁场线圈对均匀磁场进行改性,以产生线性变化的梯度磁场。这一梯度

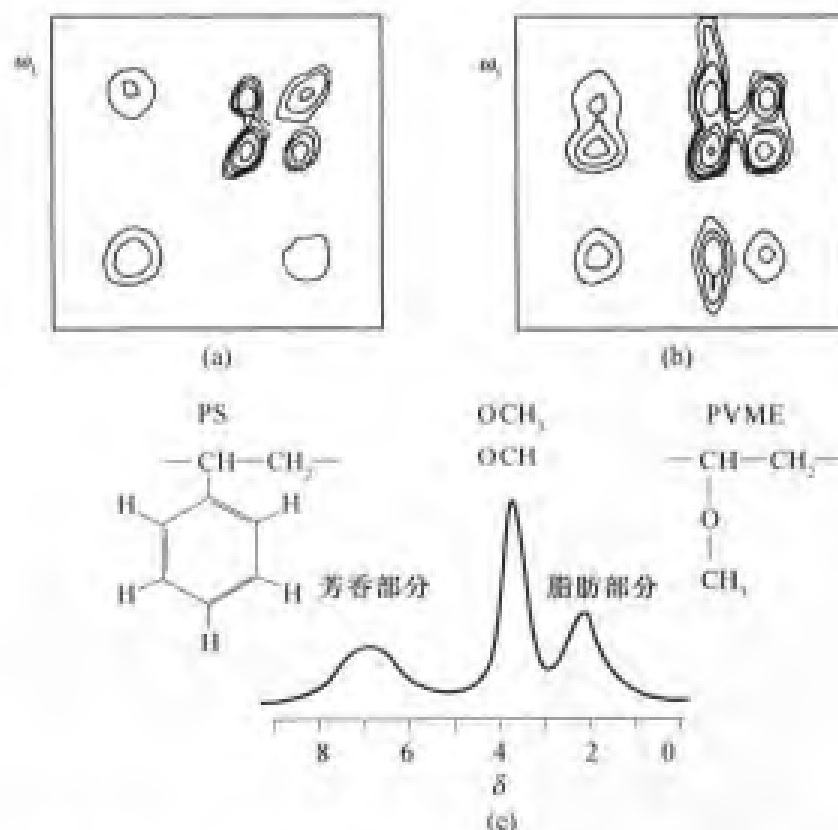


图 3-47 聚苯乙烯与聚乙烯基甲醚的共混物中质子的自旋扩散谱
(a)由氯仿溶液浇注出来的不均匀聚合物;(b)由甲苯溶液浇注出来的均匀聚合物
(c)聚苯乙烯和聚乙烯基甲醚共混物的 ^1H -NMR 图

磁场使样品中不同区域线性地标记上不同的 NMR 频率,因为磁场在样品的特定区域中按已知的方式进行变换。NMR 信号的频率即可以指出共振核的空间位置。

NMRI 在高聚物研究中的主要应用包括:①流体在材料中的吸收和扩散;②材料内部缺陷和空穴的测定;③不同材料的非均匀混合;④材料间的分子作用;⑤结构变化的空间分布;⑥材料本身或内部的流动性能和过程;⑦固化或反应过程的变化;⑧材料内部的梯度和由表面开始的组成梯度。



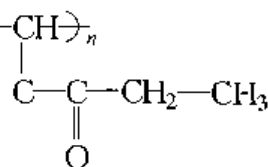
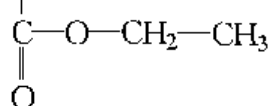
图 3-48 同一强尼龙棒相隔 0.5cm 的 NMR 成像

图 3-48 为挤出成型的玻璃纤维增强尼龙棒相隔 0.5cm 的两张 NMR 成像图,尼龙棒在水中浸过,图中明亮部分即为水。比较两张图像,可以看出图中存在一些孔穴,且这些孔穴

出现在同样位置,这说明这些孔是相连的。孔洞的形成,可能是由于挤塑过程中混入空气,或物料未充分塑化等原因引起的,因此 NMR 成像技术可用来检测加工产品,提高产品质量,改进加工条件。高分子的 NMR 成像对照取决于磁核所处的物理与化学环境,如能确立成像与这些环境的联系,这一技术在高分子材料研究方面的能力将大大提高。

思考题

1. 产生核磁共振吸收的基本条件有哪些?
2. 简要说明核磁共振波谱(NMR)中的化学位移和耦合常数是如何产生的,它们在聚合物研究中各有什么用途?
3. 影响 NMR 中化学位移大小的主要因素有哪些?
4. 简要说明 NMR 中的弛豫过程。研究 NMR 中的弛豫过程对高分子的结构分析有何作用?
5. 与 ^1H -NMR 谱相比, ^{13}C -NMR 谱有哪些特点?
6. 应用 NMR 研究高分子样品时应注意哪些主要问题?
7. 聚丙烯酸乙酯 $\text{-(CH}_2\text{—CH)}_n$ 和聚丙烯酸乙烯酯 $\text{-(CH}_2\text{—CH)}_n$



的组成相同,红外光谱也非常相似。不查看标准谱图及有关手册,根据它们各自的结构特点,是否可以应用 ^1H -NMR 把它们区别开? 请说明原因。

8. 设计一个简单方案,说明如何应用 NMR 方法测定丁苯橡胶样品中丁二烯和苯乙烯的组成比。
9. 设计一个简单方案,说明如何应用 NMR 方法测定聚乙二醇的数均相对分子质量 \overline{M}_n 。
10. 全同聚丙烯与无规聚丙烯的 ^{13}C -NMR 谱有什么不同? 以三单元组的序列结构分析为例,说明如何应用 ^{13}C -NMR 测定聚丙烯的全同立构度。

参考文献

- 1 清华大学分析化学教研组. 现代仪器分析(上册)[M]. 北京:清华大学出版社,1983.
- 2 游效曾. 结构分析导论[M]. 北京:科学出版社,1982.
- 3 李斌才. 高聚物的结构和物理性质[M]. 北京:科学出版社,1989.
- 4 J. F. 拉贝. 高分子科学实验方法——物理原理与应用[M]. 吴世康译. 北京:科学出版社,1987.
- 5 洪山海. 光谱解析法在有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,1980.
- 6 R. M. 西尔弗斯坦. 有机化合物光谱鉴定第二版.[M]. 姚海文译. 北京:科学出版社,1988.
- 7 Harwood H J. Rubber Chem Techn, 1982, 55: 769.
- 8 Zaper A M, Koenig J L. Rubber Chem Techn, 1987, 60: 25.
- 9 张美珍, 柳百坚, 谷晓昱. 聚合物研究方法[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000.
- 10 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法[M]. 北京:高等教育出版社, 1995.
- 11 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学(下册)[M]. 北京:科学出版社, 2001.

- 12 庞文民,王雨松,吴伟泰.高分子材料科学与工程,2005, 21(6):40.
- 13 朱诚身.聚合物结构分析[M].北京:科学出版社,2004.
- 14 Choli A L, Ritchey W M, Koenig J L. Appl Spectrosc, 1987, 41:1418.
- 15 Zaper A M, Koenig J L. Makromol Chem, 1989, 62: 82.
- 16 Hcrii F, Zho Q, K itamaru P, et al. Macromolecules, 1009, 23: 977.
- 17 Zaper A M, Koenig J L. Makromol Chem, 1988, 189: 1239.
- 18 董炎明.高分子分析手册[M].北京:中国石化出版社,2004.
- 19 洪少良.有机物剖析基础[M].北京:化学工业出版社,1988.
- 20 Sadtler Research Lab. Sadtler commercial[M]. London: Heyden, 1980.
- 21 沈其丰.核磁共振碳谱[M].北京:北京大学出版社,1988.
- 22 Bark L S, Allen N S. Analysis of polymer systems[M]. London: Applied Science Publishers, 1982.
- 23 日本分析化学会高分子分析研究恳谈会.新版高分子分析手册(日文)[M].东京:纪伊国屋书店,1995.
- 24 Gussoni M, Greco F, Mapelli M, et al. Macromolecules, 2002, 35 :1714.
- 25 Gussoni M, Greco F, Mapelli M, et al. Macromolecules, 2002, 35 :1722.
- 26 Neagu C, Puskas J E, Singh M A, et al. Macromolecules, 2000, 33: 5976.
- 27 Knorgen M, Arndt K F, Richter S, et al. Mole. Struc, 2000, 554: 69.
- 28 Szayna M, Voelkel R. Solid state nuclear magne. Reson, 1999, 15: 99.
- 29 Kimura T, Neki K, Tamura N. Polymer, 1992, 33 : 493 .

第四章 裂解气相色谱法

第一节 概 述

色谱法又称色层法、层析法,它是现代有机分析的基本方法之一,也是分析测定物质多种物理化学性质的有效手段。凡是化学学科的各个分支以及一切与化学有关的科研、生产各个部门,色谱技术都得到非常广泛的应用。

色谱(Chromatography)一词始于 20 世纪初俄国植物学家茨维特(Tswett)分离植物色素。他把树叶色素的石油醚提取液倒入装有碳酸钙的玻璃试管中,再加石油醚继续淋洗,结果使本来混合在一起的各种色素得到分离,在试管中呈现一圈圈不同颜色的绚丽色带。这种色带就称之为“色谱”,它是希腊字 Chroma(色彩)和 Graphos(图谱)复合而成的。分离时所用的玻璃试管称为色谱柱,管内装填物称为固定相,淋洗剂叫流动相。后来这种分离色素的方法广泛用来分离无色物质,而色谱这一名称一直沿用下来。

色谱法实质上是这样一种物理化学分离方法,即利用不同物质在两相(固定相和流动相)中具有不同的分配系数(或吸附系数、渗透性等),当两相作相对运动时,这些物质在两相中反复多次分配,从而使各物质得到完全的分离。

色谱法有许多类型,从不同的角度可以有不同的分类方法。

1. 按两相所处状态分类

用气体作流动相的称为“气相色谱”,用液体作流动相的称“液相色谱”。由于固定相也可分为液体和固体,因此,可按表 4-1 分类。

表 4-1 色谱法分类

流动相	总称	固定相	色谱名称
气体	气相色谱	固体	气-固色谱
		液体	气-液色谱
液体	液相色谱	固体	液-固色谱
		液体	液-液色谱

2. 按固定相的形式或性质分类

(1)柱色谱。固定相装在柱管内,它又可分为填充柱色谱和空心毛细管色谱。

(2)纸色谱。利用滤纸作固定相,样品溶液在纸上展开进行分离。

(3)薄层色谱。将固定相研磨成粉末,再压成薄膜或涂成薄膜,样品的分离形式类似纸色谱。

3. 按分离过程的物化原理分类

(1)吸附色谱。利用吸附剂表面对不同组分物理吸附性能的差别进行分离。

(2)分配色谱。利用不同组分在两相中分配系数不同进行分离。

(3)离子交换色谱。利用组分的离子交换功能不同来进行分离。

(4)空间排斥色谱。利用分子尺寸不同进行分离。

此外还有络合色谱、电色谱、热色谱等。

色谱法还可以按色谱动力学过程或操作技术等形式分类,这里就不一一列举了。

本章先简要介绍气相色谱的基本知识,然后着重讨论已成为分析高聚物组成和结构的重要手段的裂解气相色谱(Pyrolysis Gas Chromatography,简称PGC)。有关其他色谱技术可参阅有关专著。

第二节 气相色谱的基本知识

一、气相色谱分离原理

气相色谱是色谱中的一种,它的分析对象是具有挥发性的物质。与其他种类色谱比较,气相色谱在仪器和操作上虽有差别,但其分离原理是一致的。它同样有流动相和固定相两个相。流动相(即载气)为氮、氦等惰性气体;固定相则是填装在金属或玻璃柱内的某种固体吸附剂或涂渍在多孔性惰性担体(如硅藻土)表面的高沸点有机化合物,即固定液。按固定相所处物理状态,气相色谱又可分为气固色谱和气液色谱:气固色谱的固定相是固体物质,如硅胶、活性炭或氧化铝等;气液色谱固定相即为担体表面的固定液。气相色谱分析时,两相作相对运动,载气以恒定的流速连续通过固定相,样品在进柱前预先气化,以气态形式随载气在色谱柱中运行。对于气液色谱来说,样品中各组分在色谱柱内的分布情况我们可用它们在两相中的量或浓度比例,即分配系数 K 的差别来描述。

$$K = \frac{\text{组分在固定液中浓度}}{\text{组分在载气中浓度}} = \frac{c_s}{c_g} \quad (4-1)$$

样品随载气运行,根据柱温下的分配系数,各组分在气液两相间建立分配平衡。由于各组分在固定液中溶解度不同,因而分配系数不同,组分从固定液中析出进入载气中的能力也各不一样。各组分在固定液和载气间发生溶解—解析—溶解—解析如此反复多次($10^3 \sim 10^6$ 次)的平衡分配。由于分配系数上的差别,各组分在色谱柱内移动速度逐渐发生变化。那些分配系数大,即在固定液中溶解度大的组分移动速度较慢,而分配系数小即溶解度小的移动较快,经过一定柱长后,混合组分就彼此分开了。图 4-1 是

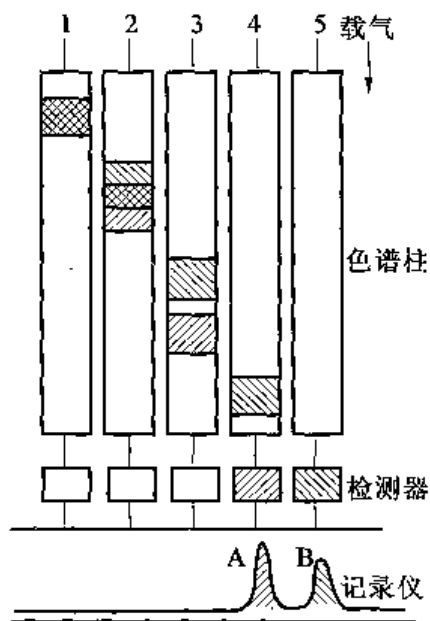


图 4-1 A、B 两组分混合物
在色谱柱内分离示意图

1—样品刚进入色谱柱时,组分 A 和 B 混合在一起;2—经过一段距离后,由于分配系数不同组分逐渐分离成 A、A+B 和 B;3—由于组分不断地进行分配和平衡的过程,A 和 B 在柱内得到分离;4—组分 A 先进入检测器,记录仪上记得峰 A;5—组分 B 进入检测器,记录仪在 A 峰出完后又得 B 峰

4.2.1 两组分在色谱柱中逐渐分离的示意图。

气固色谱与气液色谱的过程类似,其区别在于气固色谱的分离是取决于组分在吸附剂上的吸附力,而不像气液色谱那样取决于组分在固定液中的溶解度。

因此,色谱分离是依靠试样中各组分物理化学性质不同进行分离的。对于不同的分析对象,只要选择合适的流动相和固定相,就可以达到分离的目的,这就是色谱分析比其他分析法具有更高的分离效能和选择性的原因。但当分析不同类型试样时,需要换用不同的柱子才能适合新试样的分析。

二、气相色谱仪

气相色谱仪是以气体为流动相的色谱仪,典型流程方块图如图 4-2 所示。

气相色谱仪虽然种类很多,形式也各不一样,但主要由以下四部分组成。

1. 气源和流量调节系统

通常用氢气、氮气、氦气、氩气等作为载气,其中以氦气最为理想,但由于我国氦气价格高,一般常用氮气和氢气,这些气体通常都是由高压气瓶供给。由于载气流速的变化会引起保留值和检测器敏感度的改变,影响定性、定量分析的准确度,所以一般都采用稳压阀、稳流阀或电子自动流量控制装置,以保证得到恒定的载气流速。

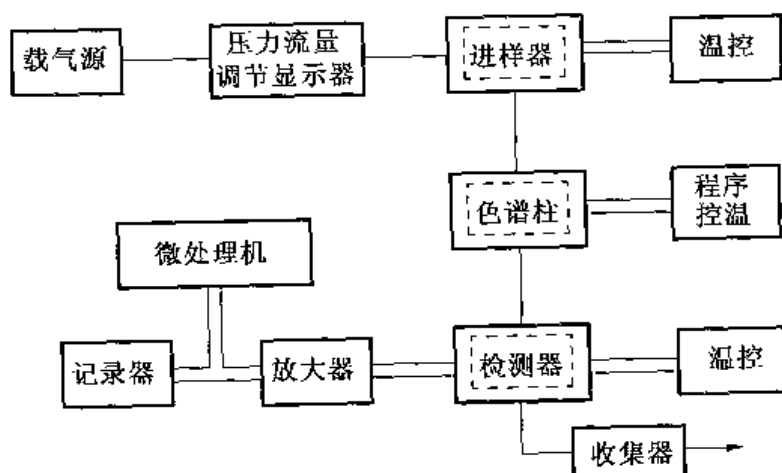


图 4-2 气相色谱典型流程方块图

——代表气路; - - -代表电路

2. 分离系统

分离系统包括进样器和色谱柱。进样系统一般包括进样装置和汽化室。气体样品用注射器进样,也可用定量进样阀进样。液体样品则用微量注射器进样,样品首先送到汽化室(装在柱入口处),将液体或固体样品瞬间汽化成蒸汽,再随载气进入色谱柱。

色谱柱是气相色谱的核心部分。柱子一般是用不锈钢或玻璃管制成 U 形或螺旋形,管内填充有固定相,样品通过它即可将混合物的各组分彼此分离。

在气相色谱中,流动相所采用的氢气、氮气、氦气,对组分的选择性都比较小。因此,为了得到满意的分离效果,关键在于选用合适的固定相。一般在气相色谱中所用的固定相大致可分为液体固定相、固体固定相和聚合物固定相三大类。

(1)固体固定相。固体固定相一般采用固体吸附剂,主要用于分析永久性气体和一些低沸点物质。常用的固体吸附剂有硅胶、氧化铝、活性炭和分子筛等。这类吸附剂在使用时均需进行预处理,使其活化,然后再用于分析。

(2)液体固定相。液体固定相是由担体和固定液两部分组成,是气相色谱中应用最广泛的一种固定相。一般是把固定液(高沸点有机物)均匀涂在担体(惰性固体支撑物)上,然后再装入柱内用于分析各种混合物。

为了能在担体表面保持固定液薄膜,同时保证载气能很好地流通,要求担体应具有下列特性:①比表面积大(通常是 $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$),表面多孔且分布均匀;②具有化学惰性,与样品组分不起化学反应,也没有很强的物理吸附性能;③具有一定的粒度和规则的形状(最好是球形),有一定的机械强度。气相色谱用的担体种类很多,大致可分为硅藻土类型和非硅藻土类型两大类。

固定液主要是由高沸点有机物组成,对固定液的要求为:①蒸汽压低、热稳定性好;②化学稳定性好,不与被分析组分发生化学反应;③对被分析组分溶解度大,选择性高;④在使用温度下是液体。固定液的选择并没有一定的严格规律可循,一般依靠操作者的实际经验,并参考有关的文献资料。一般说来,应使选择的固定液与样品的化学结构相似、极性相似,其分子之间的作用力就强,选择性就高,可以达到较满意的分离效果。目前,较常使用的固定液有角鲨烷、硅橡胶、含苯基的聚甲基硅氧烷、三氟丙基甲基硅氧烷、聚乙二醇-20M、聚乙二醇丁二酸酯和 β,β' -氧二丙腈等。

(3)聚合物固定相。聚合物固定相是近年来发展起来的一种新型固定相,这种固定相主要是以二乙烯基苯为单体交联聚合而成的小球,或是用各种不同单体与二乙烯基苯共聚而成的具有不同极性的产品,因此,聚合物固定相能适应各种不同样品的分离要求。聚合物固定相具有下列特点:①比表面积大($1\sim 500\text{m}^2/\text{g}$)、表面孔径均匀;②分析非极性或极性物质,拖尾现象都很小,有利于分析水、多元醇、脂肪酸、腈类等强极性物质。特别是对水的分析,可在一般有机物之前出峰,且峰形对称;③直接作固定相时不存在固定液流失问题;④耐高温性好,最高使用温度可达 250°C 。

3. 检测系统

从色谱柱流出的各个组分,通过检测系统把浓度(或质量)讯号转换成电讯号,经放大后再送到记录显示装置,显示出最终的分析结果。检测系统也是色谱仪的重要组成部分,一般希望检测器具有下述性能:

- (1)对各种化合物(或特定化合物)能有较高的敏感度;
- (2)在较宽的样品浓度范围内,应答速度快,而且线性好;
- (3)因操作条件变动而产生的噪音和漂移较小;
- (4)定量方便、结果较准确;
- (5)牢固、安全、结构简单、价格便宜。

色谱检测器的种类很多,最常用的有热导池检测器(TCD)和氢火焰离子化检测器(FID)。此外,还有电子俘获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)、碱金属离子化检测器等。表4-2给出了几种检测器的性能。

表 4-2 常用检测器性能比较

检测器	灵敏度	噪 声	敏感度	线性范围*	适用范围
热导池	10,000 mV·mL/mg	0.01mV	2×10^{-6} mg/mL	10^5	无机气体和有机物
氢火焰离子化	0.01 A·s/g	10^{-14} A	2×10^{-12} g/s	10^7	火焰中可电离的组分
电子捕获 (H^2 放射源)	800 A·mL/g	8×10^{-12} A	2×10^{-14} g/mL	500	卤素及亲电子组分
氮离子化	100 A·s/g	2×10^{-12} A	4×10^{-14} g/mL	5×10^3	无机气体的痕量分析
碱金属离子化	20 A·s/g	3×10^{-14} A	3×10^{-15} g/s	10^3	含硫、氮、卤素化合物
火焰光度			10^{-12} g/s(P) 10^{-11} g/s(S)	10^3	含硫、磷化合物
截面积离子化			$10^{-9} \sim 10^{-7}$ g/s	10^5	有机物和无机气体

* 表中所列数值为检测器有线性响应时,其浓度(或绝对量)上下限的比值。

4. 其他辅助系统

这部分装置包括数据处理系统、温控系统和样品收集器等,可根据色谱仪的用途进行配置。在现代的色谱仪上,温度一般采用多段程序控制,用微处理机自动控制操作条件,并可直接打印出计算结果。

三、色谱图及有关术语

经色谱柱分离后的各组分随载气进至检测器,产生检测信号并由记录仪依次给出各个组分的色谱峰形图,称为色谱图。色谱图是气相色谱分析的主要技术资料,它可以为我们提供下列信息:

(1)指明样品的组成情况。色谱图可以提供混合组分样品中最少组分数。如果样品各组分在此色谱条件下能彼此分离并检测的话,那么色谱峰数即为试样中组分数。

(2)说明色谱柱的分离状况。从色谱图不仅可以直接看出组分是否定量分离,而且还可以根据它计算色谱柱效、选择性和分离度。

(3)提供色谱峰定性的数据。保留时间(或其他保留值)是组分定性的依据。

(4)给出定量数据。色谱峰高和峰面积均系组分定量分析的依据。

(5)为评价色谱仪性能提供依据。如了解仪器稳定性,计算检测器灵敏度等。

下面根据图 4-3 所示的某单一组分由色谱柱流出时检测得到的色谱峰形图,来介绍有关术语和定义。

①基线:仅有载气通过色谱柱时检测器的响应讯号,稳定的基线是一直线,如 Ot 。

②色谱峰:组分由柱流出时检测器的响应讯号,如曲线 CAD 。

③峰高(h):峰顶至基线的垂直距离,取长度(mm)为单位,亦可用电压(mV)表示,如

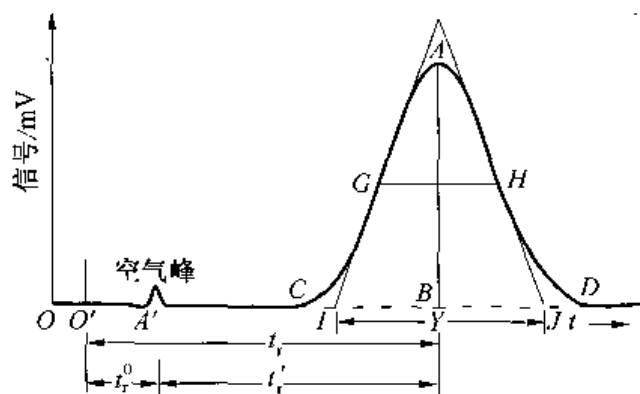


图 4-3 单一组分色谱峰形图

AB。

④峰宽(y):从峰两边拐点作切线与基线的交点间的距离(IJ)。

⑤半高宽($y_{1/2}$):峰高一半处的峰宽度(GH)。

⑥峰面积(A):色谱峰面积与组分量成正比,它是色谱定量的主要依据。当色谱峰呈高斯分布时:

$$A = h \cdot y_{1/2} \quad (4-2)$$

⑦保留值:是时间保留值、体积保留值的总称,说明组分在色谱柱内停留的时间,描述组分从柱内流出的顺序。它反映了组分与固定相相互作用力的大小,故与两者的许多物理化学性质有关。保留值取决于组分和固定相的分子结构。因而它是色谱定性的依据。时间保留值分保留时间、死时间、校正保留时间。

⑧保留时间(t_r):从进样到组分在柱后流出最大浓度的时间,如图中 $O'B$ 。

⑨死时间(t_r^0):从进样到空气(或甲烷)峰最大浓度的时间,如图中 $O'A'$ 。它基本上不与柱内固定相作用,与载气等流经色谱柱,故它即反映载气通过色谱柱的时间。

⑩校正保留时间(t_r'):扣除死时间的保留时间,如图中 $A'B$ 。 t_r' 反映了组分与固定相相互作用所消耗的时间。

$$t_r' = t_r - t_r^0 \quad (4-3)$$

与时间保留值相对应的体积保留值有保留体积(V_R)、死体积(V_R^0)和校正保留体积(V_R'),它们间有如下关系:

$$V_R = t_r \cdot u'_C \quad (4-4)$$

$$V_R^0 = t_r^0 \cdot u'_C \quad (4-5)$$

$$V_R' = t_r' \cdot u'_C \quad (4-6)$$

$$V_R' = V_R - V_R^0 \quad (4-7)$$

式中: u'_C 是操作条件下柱内载气的平均停留流速(mL/min),它可用下式计算:

$$u'_C = q_V \left(\frac{p_0 - p_w}{p_0} \right) \times \frac{3}{2} \left(\frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \right) \times \frac{T_c}{T_r} \quad (4-8)$$

式中 q_V ——用皂膜流量计测定的柱后体积流量;

p_0 ——柱后压,即大气压(1 大气压 = 101.325kPa);

p_w ——饱和水蒸气压;

p_i ——柱进口压力;

T_c, T_r ——分别为柱温和室温, K。

体积保留值以 mL 表示。此外,尚有比保留体积 V_g , 它定义为 0°C 时色谱柱中每克固定液的校正保留体积。可用下式计算:

$$V_g = \frac{273.2}{T_c} \cdot \frac{V'_R}{W} \quad (\text{mL/g}) \quad (4-9)$$

式中: T_c 为柱的绝对温度(K); W 为固定液的重量(对气固色谱来说, W 为吸附剂体积, 以 mL 表示)。比保留体积 V_g 和分配系数 K 间的关系为

$$V_g = \frac{273.2}{T_c} \cdot \frac{K}{\rho} \quad (4-10)$$

式中: ρ 为固定液的密度。

同样也可直接用记录纸上的距离表示保留值, 则有保留距离 X_r 、死距离 X_r^0 和校正保留距离 X'_r 。

①理论塔板数(n)、有效塔板数($n_{\text{有效}}$)、理论塔板高度(H)和有效塔板高度($H_{\text{有效}}$): 塔板的概念是把色谱柱设想成很多小段, 在每一小段内被分离组分在气液两相间建立平衡, 这样的一个小段就叫做一个“理论塔板”, 这一小段的色谱柱间隔距离称为理论塔板高度(H)。因此, 色谱柱的理论塔板数即是组分在柱内气液间平衡分配的次数, 它用以表示色谱柱效率。其计算公式为

$$n = 5.54 \left(\frac{t_r}{y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_r}{y} \right)^2 \quad (4-11)$$

假如在整条色谱柱中, 各小段的 H 都是一样的, 如果色谱柱的长度为 L , 则理论塔板高度为

$$H = \frac{L}{n} \quad (4-12)$$

由式(4-11)和式(4-12)可见, 色谱峰越窄($y_{1/2}$ 越小), 塔板数 n 就越多, 塔板高度 H 就越小, 则柱效能越高。但是, 由于死时间 t_r^0 或死体积 V_R^0 的存在, 往往计算出来的 n 尽管很大, H 很小, 但色谱柱表现出来的实际分离操作效能并不好。因此, 理论塔板数 n 及理论塔板高度 H 并不能真实反映色谱柱分离的好坏, 需要用有效塔板数 $n_{\text{有效}}$ 和有效塔板高度 $H_{\text{有效}}$ 作为色谱柱的操作效能指标。其计算公式为

$$n_{\text{有效}} = 5.54 \left(\frac{t'_r}{y_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t'_r}{y} \right)^2 \quad (4-13)$$

$$H_{\text{有效}} = \frac{L}{n_{\text{有效}}} \quad (4-14)$$

②选择性($r_{2,1}$): 它是固定液对某一难分离物质对的校正保留值之比, 是评价固定液选择是否得当的指标。

$$r_{2,1} = \frac{t'_{r,2}}{t'_{r,1}} = \frac{V'_{R,2}}{V'_{R,1}} \quad (4-15)$$

③分离度($R_{2,1}$):它是相邻两组分的保留值之差与其各自半高宽之和的比值

$$R_{2,1} = \frac{(t_{r,2} - t_{r,1})}{\frac{1}{2}(y_{1/2,2} + y_{1/2,1})} \approx \frac{(t'_{r,2} - t'_{r,1})}{y_{1/2,1}} \quad (4-16)$$

分离度是色谱柱总分离效能指标,它综合了两组分保留值大小和色谱峰宽窄的两个效应。

四、气相色谱的特点

色谱分析的一个突出的特点是,它把对混合组分的分离与检测巧妙地统一起来。因此它能满足比较多的分析对象提出的要求,能解决其他技术往往不能解决的一些分析课题,尤其是在对多组分的复杂混合物分析鉴定方面,可以同时得到每一组分的定性定量的结果。气相色谱分析中,由于组分在气相中传质速度快,与固定液相互作用次数多,加之可供选择的固定液种类繁多,可供使用的检测器灵敏度高,因此,气相色谱具有高效能、高选择性、灵敏、快速、应用范围广等特点。

(1)高效能。气相色谱的独特优点是它的高分离能力。光谱和质谱等近代分析技术是分析鉴定物质的重要工具,但原则上它们只能分析纯样品或简单混合物。而气相色谱一次分析 10~20 个组分的混合物则是很容易的事。特别是近 20 年来毛细管色谱柱的制备工艺得到解决后,毛细管色谱发展很快,它一次可以完成石油馏分中的数百个组分的分离分析问题。由于气相色谱用气体作流动相,传质速率即渗透性高,这样便可以采用较长的色谱柱而获得很高的分离效率和高的峰容量。对于毛细管色谱柱来说,其柱长可达几百米,总的理论塔板数高达上 100 万,峰容量可至上 1000 个。无疑这是目前任何别的分离手段所不可匹敌的。

(2)高选择性。通过选用高选择性固定液,使得性质极为相似的组分间的分配系数有较大差别,由此来实现对如同位素、有机化合物的各种异构体等的分离。目前,可供气相色谱选用的固定液近千种,这对寻找难分离物质的色谱分析提供了很大的选择余地。

(3)高灵敏度。高灵敏度检测器可检测出 $10^{-13} \sim 10^{-11}$ g 物质。因此在痕量分析中,可以测定超纯气体、高聚物单体、超纯试剂中 10^{-6} 至 10^{-9} 乃至于 10^{-12} 级的杂质,这对环境保护、生物基础代谢、法医科学等部门的分析鉴定尤为适用。由于气相色谱的灵敏度高,故而样品用量极少,一般一次分析只需几微克。

(4)分析速度快。一般几分钟,多至几十分钟即可完成一个比较复杂混合物的分离和分析过程。采用计算机(微处理机)控制气相色谱分析,若使操作及数据处理完全自动化,则更能加快分析的速度。

(5)仪器造价低,有利于普及推广。气相色谱仪因其结构比较简单,故而造价远低于一些大型分析仪器。同时因仪器的结构简单,也容易为一般分析人员所熟悉掌握。这些,都促进了气相色谱的普及和推广,使它成为现代分析仪器中最为普及的一种分析手段。

(6)应用范围广。气相色谱分析的主要对象是有机化合物,但也能用于部分无机化合物的分析(包括阳离子和阴离子的分析)。据统计,目前气相色谱所能分析的有机化合物约占全部有机物的 20%。而这些化合物正是在有机化学中最为活跃,与国民经济关系十分密切,应用范围非常广泛的那一部分,如石油产品;有机合成的基本原料、中间体和溶剂;高聚物单体及多种助剂等。因此,气相色谱在石油、有机化学、生物化学、高分子化学、环境保护

及其他工农业部门,诸如医药、农药、化肥、涂料、食品、染料、冶金、原子能、炸药、电力、商品检验、法医化学乃至地质勘探、宇航等部门均得到广泛的应用。目前,石油化工中约 85%~90%的分析任务已由气相色谱来承担。

由于气相色谱分离是一个物理吸附或溶解分配过程,因此它在催化、热力学和动力学方面有很多应用。目前气相色谱可以测定物质的热力学和化学动力学数据,如分配系数、活度系数、溶解热、自由能、自由熵;也有人用来测定物质比表面、沸点、凝固点、闪点、辛烷值、蒸汽压、分子质量、溶解度、电离热、电子亲和力、氢键键能、表面张力、粘度、液晶有序程度等物理化学常数。其与经典测定物化常数方法比较,其设备简单,操作方便,但数据精确度取决于温度控制精度和固定液用量的准确程度。

气相色谱在小量超纯试剂的制备方面更有它的独到之处,成为现在有机合成和有机分析化学中不可缺少的样品分离、纯化手段。制备色谱正朝生产规模发展。

五、气相色谱柱操作条件的选择

1. 最佳流速的选择

根据描述色谱过程的速率理论的范第姆特(Van Deetmer)方程:

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (4-17)$$

式中: H 为理论塔板高度; u 为载气流速; A 为涡流扩散项; B 为分子扩散项; C 为传质阻力项,作图可得图 4-4。

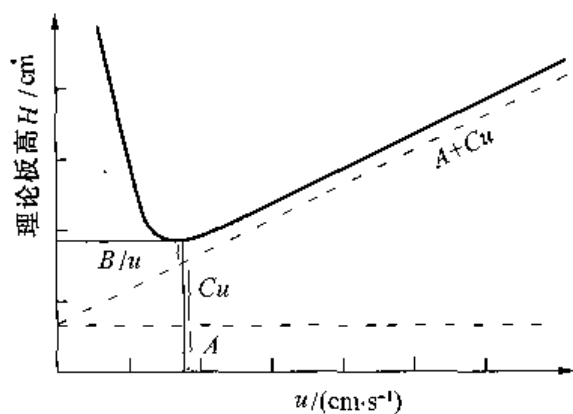


图 4-4 流速对柱效的影响

从图中可看出,当 $u = (B/C)^{1/2}$ 时, H 有一极小值,即最大柱效,该点的速度为最佳流速,实际上为了加快分析速度,往往选择略大于最佳条件处的流速。

式(4-17)中的常数 A, B, C 不一定能算出,可以利用板高随载气流速变化的实验曲线(如图 4-4 那样)来测出相应的 A, B, C 值。

2. 担体的选择

担体粒度小,有利于提高柱效,但太小时不易填充均匀,所以要求颗粒大小均匀, H 减少。固定液液膜必须薄而均匀,使液相传质阻力降低。

3. 固定液含量选择

固定液含量也有一个适中值。固定液含量太高会使担体颗粒之间阻力增加,柱效下降,

一般不超过担体的 30%,但含量太低时,又不能把担体表面覆盖住。未覆盖担体表面可能引起不可逆吸附,在这种情况下一定要使用表面惰性大的担体。一般对低挥发性化合物最好用低含量的固定液,挥发性大的样品用高固定液含量。固定液含量越高,在液相中停留时间越长。

4. 柱温的选择

提高柱温可改善气相、液相传质阻力,改善柱效。但柱温增加使分子扩散加剧,对提高柱效不利。适当增加流速可抵消这种不利因素。

另一方面,为了改善分离,提高选择性,希望用较低的柱温,这又使分析时间增长,一般在降低柱温时,同时减少固定液含量,以得到比较满意的结果。

对于宽沸程的样品,可采用程序升温的办法,使低沸点、高沸点样品都能达到很好的分离。具体选择可根据不同情况来决定,表 4-3 给出了选择柱温的参考数据。

表 4-3 柱温选择参考

混合物沸点/℃	固定液参考含量/%	参考柱温/℃
300~400	<3	200~230
200~300	5~10	150~180
100~200	10~15	70~120
气 体	15~25	室 温

5. 柱长

加大柱长对分离有利,但使区域扩展加剧,传质阻力增加,分析时间延长。因此,柱子不宜过长,一般选用 1~3m 长的柱子较适宜。

六、定性分析和定量分析

(一)定性分析

色谱法定性分析主要依据每个组分的保留值,所以一般需要标准样品。气相色谱也和其他分析方法一样,对样品的性质、来源和分析的目的等要有全面的了解,以便制订合适的分析方案。对于挥发性和热稳定性很低的样品,不能直接进样,必须先将其转化成热稳定性好的挥发性衍生物,然后进行色谱分析。气相色谱定性分析,依据不同的样品和分析要求,可有不同的方法。下面介绍几种较常使用的定性方法。

1. 用已知物直接对照定性

用已知物直接和未知样品对照定性,是气相色谱定性分析中最简便、最可靠的方法。

在一定的固定相和操作条件下,各组分的保留值是一定的,因此可以用已知物的保留值(时间、体积、距离)和未知物的保留值对照进行定性。例如图 4-5 是在相同条件下得到的两张色谱图,A 为未知醇类的混合物,B 为已知醇类混合物,通过对照可以判断 A 图中的 2,3,4,7,9 五个组分,分别为甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇。

当流量等色谱操作条件不易严格控制时,也可以计算保留体积和相对保留值数据来对照定性。

如果样品较复杂,色谱峰间距太小,操作条件又不易稳定,准确确定保留值有一定的困

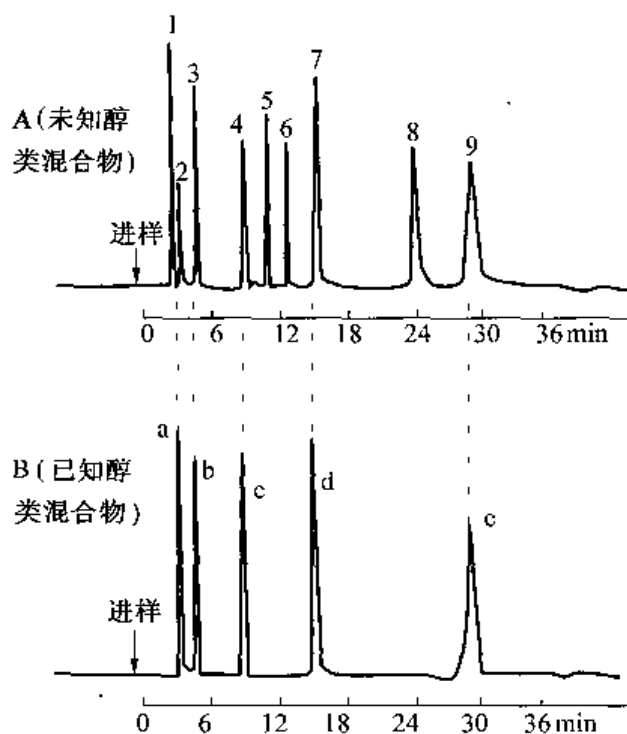


图 4-5 用已知物对照定性

a—甲醇;b—乙醇;c—正丙醇;d—正丁醇;e—正戊醇

难,也可采用在未知混合物加入已知物,若待定性组分的峰比原来增大,则表示样品中可能含有该已知物的成分。

2. 双柱定性

用已知物对照定性时,不同组分由于保留值的偶然一致性,有可能发生定性错误。为此可用极性完全不同的两根(或多根)柱子进行定性。

大量实验表明,各类同系物在两根极性不同柱子上的 V_g 值有如下关系:

$$\log V_g(\text{I}) = A_1 \log V_g(\text{II}) + C_1 \quad (4-18)$$

式中: A_1 和 C_1 为有关系数。

图 4-6 表示了有关同系物,在极性柱和非极性柱上测得的保留值的对数曲线,这些直线的斜率是同系物官能团的一种特征。双柱定性对于低分子单官能团的各种同系物的测定是非常有效的,利用文献所给的数据或同系物中某两个组分的保留值,即可推出其他组分的保留值。

3. 利用保留值的经验规律定性

由大量实验结果可知,在一定温度下,同系物的 $\log V_g$ 值和分子中的碳原子数呈线性关系($n=1$ 或 2 时可能有偏差):

$$\log V_g = A_2 n + C_2 \quad (4-19)$$

式中: A_2, C_2 为固定液与被分析物质有关的常数; n 为分子中的碳原子数。

图 4-7 给出保留值和碳原子数的关系。

这种方法的特点是,只需要 2~3 种同系物确定直线的斜率,就能对同系物中其他组分进行定性。例如,在图 4-5 中,已知 A 图中各组分都是醇类混合物,其中 5,6,8 三个组分虽然不能用已知物直接对照定性,但可用这个规律推测出 5 是仲丁醇,6 是异丁醇,8 是异戊醇。

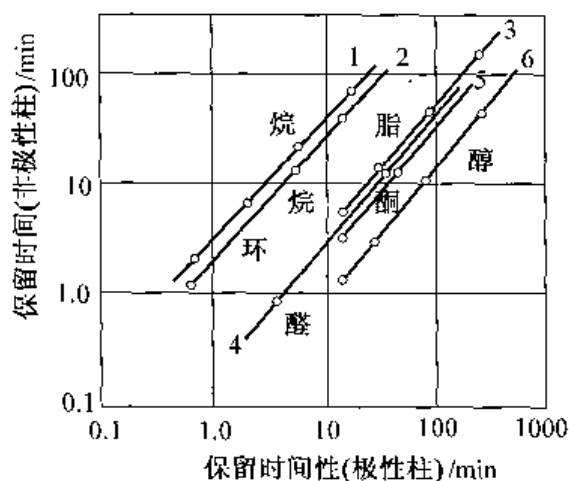


图4-6 双柱 V_g 值对数图

1—烷烃;2—环烷;3—酯;
4—醛;5—酮;6—醇

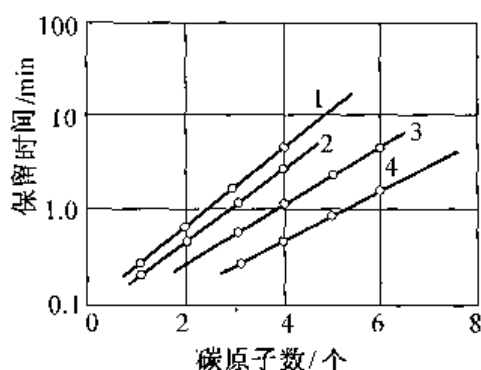


图 4-7 保留值和碳原子数曲线

1—正构烷烃;2—异构烷烃
3—甲基酯类;4—甲基酮类

同理,对于同族具有相同碳原子数的异构体, $\log V_g$ 与沸点呈线性关系:

$$\log V_g = A_3 T_b + C_3 \quad (4-20)$$

式中 A_3, C_3 ——经验常数;

T_b ——异构体的沸点。

这样,不仅可用来确定未知同族异构体,而且还可推测某些物质的沸点。

4. 利用保留指数定性

在用相对保留值定性时,如果未知物与标样保留值相差较大,误差就大,对于一组保留值相差较大的混合物定性时,选择标样就不太方便,这时可利用保留指数来定性。

保留指数不是以一种物质为标准,而是采用一系列物质,例如以正构烷烃为标准物质。在任何情况下,正构烷烃的保留指数规定为 $100Z$ (Z 代表碳数),而其他物质的保留指数是将两个相邻正构烷烃保留值的对数之差值等分为 100 份来表示。某物质的保留指数可由下式计算:

$$I_x = 100 \left[\frac{\log V'_R(x) - \log V'_R(Z)}{\log V'_R(Z+1) - \log V'_R(Z)} + Z \right] \quad (4-21)$$

式中: I_x 为被测物质的保留指数; V'_R 为校正保留值;括号 x 代表被测物; $Z, Z+1$ 分别代表具有 Z 个和 $Z+1$ 个碳原子数的正构烷烃。

利用上式求出未知物的保留指数,然后与文献数值对照,即可实现未知物的定性。

图 4-8 给出了乙酸正丁酯在阿皮松 L 柱上的流出曲线(柱温为 100°C)。从记录纸上量得校正保留距离为:乙酸正丁酯 310.0mm;正庚烷 174.0mm;正辛烷 373.4mm,即可求出乙酸正丁酯的保

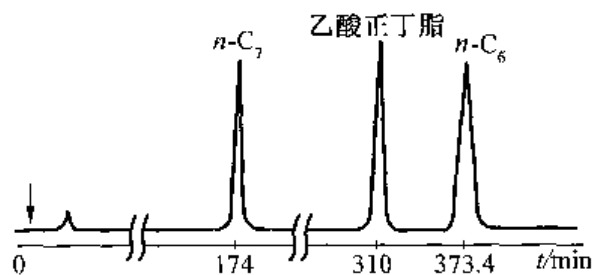


图 4-8 保留指数测定示意图

留指数。

正庚烷 $Z = 7$, 把已知数据代入式(4-21), 得

$$I_x = 100 \left(\frac{\log 310 - \log 174}{\log 373.4 - \log 174} + 7 \right) = 775.6$$

可知乙酸正丁酯的保留指数为 775.6。

保留指数的一个重要特性是, 同一物质在同一柱上保留指数与柱温的关系通常是线性的。利用这个规律可以用内插法求不同温度下的保留指数。

同样, 用保留指数定性时, 也可能发生定性错误。为了提高准确性, 可分别在极性柱(P)和非极性柱(NP)上测量保留指数 $I_{P(x)}$ 及 $I_{NP(x)}$, 若这两个数据与文献值都一致, 则一般就比较可靠。利用其差值 ΔI , 还可对未知物进行初步分类。

$$\Delta I_x = I_{P(x)} - I_{NP(x)} \quad (4-22)$$

表 4-4 列出了在 Emulphor-O 柱和 Apiezon-L 柱上, 各种同系物的 ΔI 值。

ΔI 值与组分的分子结构有密切关系, 可以进一步提供组分分子结构和物性关系, 也可用来研究固定液的特性分类。

5. 利用不同类型的检测器的定性

气相色谱的某些检测器只对特定的化合物有信号。例如, 电子捕获检测器对亲电子性化合物(如含卤素、硫、磷等化合物及一些不饱和烃)有较大的信号, 而对饱和烃类信号则很小。利用这一特性, 采用双检测器可对某些化合物进行定性。常用的双检测器组合形式有: ①氢焰和电子捕获检测器; ②热导和火焰光度检测器; ③氢焰和火焰光度检测器。

表 4-4 各种同系物的 ΔI 值*

同系物	ΔI 值	同系物	ΔI 值
腈和硝基化合物	340~410	醛, 酮	170~260
醇	300~360	溴化物和氯化物	120~180
甲酸酯	200~280	醚	60~100
乙酸酯	160~200	烯烃	30~50
丁酸酯	180~250	环烷烃	20~50

注: 检测组为 130℃。

图 4-9 为含硫化合物在氢焰和电子捕获两种检测器上的色谱图。由于硫化物在氢焰上灵敏度低, 而在电子捕获检测器上有较高的灵敏度, 因此可以判断 1, 2, 3 为硫化物。再依据样品的性质和其他分析方法还可进一步判断硫化物的类型。

(二) 定量分析

在一定操作条件下, 分析物质的质量 m_i 与检测器产生的信号(即色谱峰的大小)成正比:

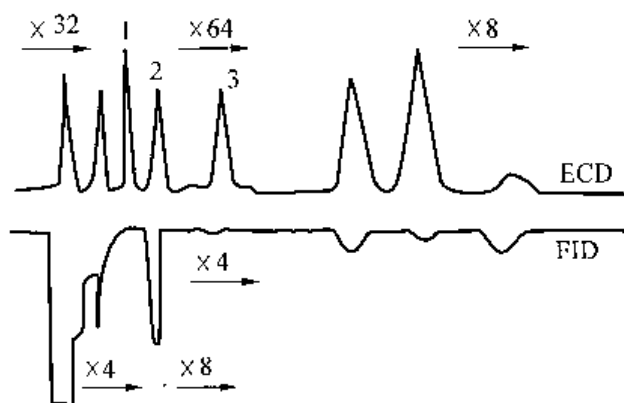


图 4-9 含硫化合物在氢焰-电子捕获检测器上同时测定的色谱图

$$m_i = f'_i A_i \quad (4-23)$$

式中: A_i 代表 i 组分色谱峰面积的大小; f'_i 是定量校正因子。因此,要进行定量分析,必须首先确定峰面积的大小和校正因子,然后才能计算组分在混合物中的含量。

1. 峰面积的测定方法

在色谱分析中,峰的大小可用峰高和峰面积表示。峰高测量比较简单,而峰面积测量就比较复杂。下面简单介绍几种峰面积的测量方法。

(1) 近似测量法

对称峰:峰面积可按下式计算。

$$A = 1.065 h y_{1/2} \quad (4-24)$$

式中: A 为峰面积; h 为峰高; $y_{1/2}$ 为半高宽。

不对称峰:峰面积可按下式计算。

$$A = \frac{1}{2} h (y_{0.15} + y_{0.85}) \quad (4-25)$$

式中: $y_{0.15}$, $y_{0.85}$ 分别代表峰高 0.15, 0.85 处的峰宽。

(2) 真实面积测量法

采用积分仪可以准确地测出色谱峰的真实面积。峰面积,特别是不规则的峰面积也可采用剪纸称重法测量,即把色谱峰剪下来直接称重,每一个峰的重量代表相应的峰面积。

(3) 不完全分离峰的测量

在色谱分析中,有时相邻两个峰不能完全分离。当不完全分离峰的峰谷低于两峰高之半时,也可按完全分离峰的测量方法,用峰高和半高宽计算。当用积分仪进行测量时,可采用如图 4-10 所示的垂直切割法和切线切割法求积。

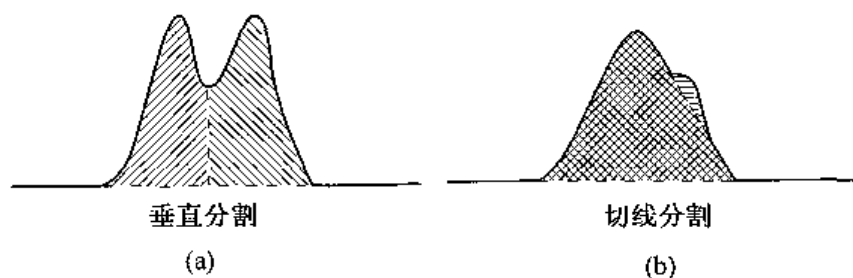


图 4-10 不完全分离峰的测量

2. 定量校正因子

同一检测器对不同物质有不同的敏感度。即使两种物质含量相同,在检测器上得到的信号也往往不相同。因此,在进行定量分析时,必须加以校正。

(1) 校正因子

由式(4-23)可知

$$f'_i = \frac{W_i}{A_i} \quad (4-26)$$

式中: f'_i 表示单位峰面积的组分量,又称绝对校正因子。由于 f'_i 受操作条件影响很大,测定比较困难,在实际工作中都使用相对校正因子 f_i 。 f_i 为组分 i 和标准物质 S 的绝对校正因子之比,以后都用这个值作为校正因子。

$$f_i = \frac{f'_i}{f'_S} \quad (4-27)$$

(2)校正因子的几种表示方法

由于样品可用重量、体积、摩尔来表示,校正因子也可采用相应的表示方法。

a. 重量校正因子 f_w

由式(4-26)、式(4-27)可得:

$$f_w = \frac{f'_i(W)}{f'_S(W)} = \frac{W_i}{A_i} \times \frac{A_S}{W_S} = \frac{A_S W_i}{A_i W_S} \quad (4-28)$$

式中: W_S 、 W_i 分别代表标样 S 和被测物 i 的重量; A_S 、 A_i 分别代表标样 S 和被测物 i 的峰面积。

b. 摩尔校正因子 f_M

$$\tilde{f}_M = \frac{f'_i(M)}{f'_S(M)} = \frac{A_S W_i M_S}{A_i W_S M_i} = f_w \frac{M_S}{M_i} \quad (4-29)$$

式中: M_S 、 M_i 分别代表标样 S 和组分 i 的相对分子质量。

c. 体积校正因子 f_v

体积校正因子的数值等于摩尔校正因子。因为 1 摩尔的任何气体在标准状态下,其体积是相同的。因此

$$f_v = f_M = f_w \frac{M_S}{M_i} \quad (4-30)$$

d. 相对应答值 S

在定量测定时,也有用相对应答值进行定量校正的。相对应答值是组分 i 和标样 S 的绝对应答值之比。相对应答值与校正因子 f 互为倒数关系:

$$S = \frac{1}{f} \quad (4-31)$$

因此,在用 S 代替 f 校正峰面积时,应除峰面积。应答值也对应有重量应答值、摩尔应答值和体积应答值。

(3)校正因子的测定

常用化合物的校正因子,可以查阅有关的参考文献,也可以自己进行测定。测定时,首先准确称量标准样品和被测物,待混合均匀后,再取样注入色谱仪,从谱图上求出相应的峰面积,按校正因子公式计算出各种校正因子。

3. 定量计算方法

色谱定量计算方法很多,目前最广泛应用的有下述三种,每种方法都有特定的应用条件和对仪器的要求,应根据不同的分析对象选用不同的方法,或互相配合使用。

(1)归一化法

如果样品中有 n 个组分,则 i 组分的百分含量可按下式计算:

$$w_i = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \cdots + A_n f_n} \times 100\% \quad (4-32)$$

归一化方法的优点是简便、准确、操作条件(如进样量、流量等)对结果影响较小,但是样品中所有组分必须全部出峰,某些不需定量的组分也要测出其校正因子和峰面积。因此,该法在使用中受到一定的限制。

(2) 内标法

当试样组分不能全部从色谱柱流出,或有些组分在检测器上没有信号时,就不能使用归一法,这时可用内标法。所谓内标法是在一定量的试样中,加入一定量的内标物,根据待测组分和内标物的峰面积内标物重量,计算待测组分重量的方法。

由于待测组分与内标物重量之比等于峰面积之比,即:

$$\frac{W_i}{W_s} = \frac{A_i f_i}{A_s f_s}$$

所以

$$W_i = \frac{A_i f_i W_s}{A_s f_s} \quad (4-33)$$

式中:下标 S 代表内标物; i 代表组分。若试样重为 W, 则:

$$w_i = \frac{W_i}{W} \times 100\% = \frac{A_i f_i W_s}{A_s f_s W} \times 100\% \quad (4-34)$$

在使用内标法时,内标物的峰应能和试样中各组分的峰完全分离,并且最好靠近被测物的峰。

(3) 定量进样校正曲线法

此法又称绝对定量法或检量线法,当试样中各组分不能全部流出,又找不到合适的内标物时,可以把被测组分的纯样品配成不同浓度的标样,然后定量进样,将结果绘成如图 4-11 的曲线。该曲线在理论上应通过原点,但由于各种因素影响,有些组分曲线Ⅲ可能不通过原点。

在分析样品时,只要进样量相同,得到欲测组分的峰面积后再查曲线,就能知道待测组分的含量。

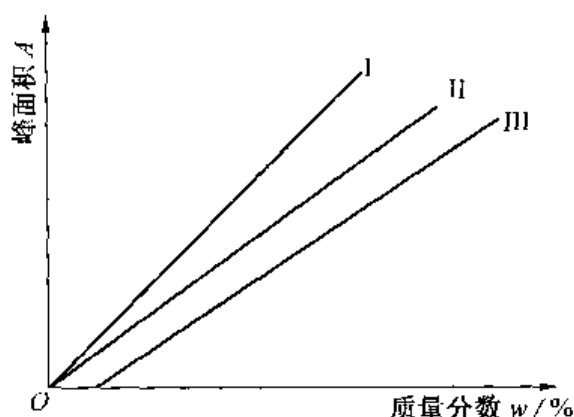


图 4-11 定量校正曲线

这种方法不必加入内标物,不要求校正因子,分析结果的准确性取决于进样的准确程度和操作条件的稳定性。

七、气相色谱与其他分析仪器的联用

气相色谱也如其他分析方法一样,有它的局限性。色谱的固有缺点是不能直接从色谱图给出定性结果,它主要是依据特征性并不很强的保留值定性,故离开已知纯物质对照,就无法识别各色谱峰是代表什么组分。因此,虽然色谱是分离复杂混合物组分的一种强有力的手段,但对分离后的组分进行鉴别则有许多困难。反过来,某些仪器如红外光谱、质谱等则是鉴定单组分未知物质结构的有力手段。倘若两者相结合,以色谱为复杂组分的分离手段,而红外光谱或质谱作单组分的检测手段(相当于检测器),这样便可扬长避短,更有效地发挥两者的作用,解决复杂混合物的定性问题。这种由两种分析仪器所组成的联用技术能获得各自单独使用时所不具备的某些功能,扩大仪器的应用范围,因而它是当前仪器分析方法和分析仪器制造的主要发展方向之一。对于气相色谱来说,它更是解决复杂组成样品中

各组分分离后快速、准确性的最为有效途径。表 4-5 列出了气相色谱与几种分析仪器联用的情况。其中因气相色谱和质谱的灵敏度相当,最小检测量接近 10^{-11}g ,分析样品都须汽化,质谱的扫描速度也足以与色谱峰的流出速度匹配,因而两者联用最为适宜。近年来,气相色谱-质谱-计算机三机联用已成为大家公认的剖析复杂未知物的最有效的分析工具之一。图 4-12 是一种气相色谱-质谱联用装置示意图。图中的分子分离器是使色谱仪与质谱仪相联的中间装置,它的作用是分离载气以浓缩将进入离子源的样品并使操作时压差很大(达 8 个数量级)的两仪器的工作状态相适应。它在很大程度上决定着联用后仪器性能的好坏,因此是气相色谱-质谱联用仪的关键部件。

表 4-5 气相色谱与几种分析仪器的联用

联用方法	最小检测量/g	特 点	商品化情况
气相色谱-质谱 (GC-MS)	10^{-11}	可以检测和鉴定大多数有机化合物,可测相对分子质量,给出经验式	国内外都有商品
气相色谱-傅里叶变换红外光谱 (GC-FTIR)	$10^{-9} \sim 10^{-8}$	适宜于测定功能团,可区别芳香族的取代位置,不适合鉴定同分异构体或同系物	国外有商品
气相色谱-激光拉曼光谱 (GC-Laser-Raman)	10^{-6}	对非极性物质测定比红外光谱好,能补充红外光谱的不足之处	国外有商品
气相色谱-微波等离子体发射光谱 (GC-MES, GC-MIPES 或 GC-MPD)	$10^{-11} \sim 10^{-9}$	对挥发性有机化合物和无机化合物中的非金属元素及金属元素均有选择性,是较通用的又具有选择性的检测器。可给出经验式,定量分析较简单	国外有商品 国内有样机
气相色谱-电感耦合 高频等离子体(GC-ICP)		可检测金属及非金属元素,可提供经验式,但 N, O, F 等元素测不出	国外有商品

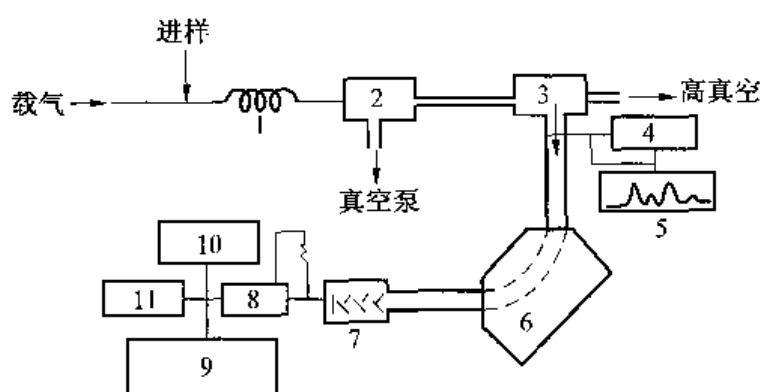


图 4-12 气相色谱-质谱联用装置示意图

1—色谱柱;2—分子分离器;3—离子源;4—放大器;5—总离子流记录器;6—磁铁;
7—电子倍增器;8—放大器;9—紫外示波记录器;10—数据处理系统;11—计算机

气相色谱-质谱联用虽已有 40 多年的历史,但至今仍在发展中。目前主要趋势是向色谱柱高效率(毛细管柱)、质谱仪高分辨和试样高沸点的方向发展。

红外光谱积累了大量有机化合物结构信息的数据,并且在实验上,它要比质谱简便和普及。但一般的红外光谱因其灵敏度较低,记录速度较慢,难以和气相色谱相匹配。然而,傅里叶变换红外(FTIR)技术的出现,改变了这种状况。FTIR可以在小于1s的时间内将样品的红外干涉谱记录下来,又因它辐射通量大、信噪比高,灵敏度可达 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ g,因此就具备了与气相色谱联用的条件。气相色谱/FTIR技术已比较成熟,联用仪器也已商品化。利用它,可以快速地测出各色谱峰具有的官能团,通过计算机对已知光谱图进行检索,可对色谱峰定性。

气相色谱和微波等离子发射光谱仪(MES)联用(简称色-光仪)近年来发展也很快。其特点是多元素检测器对不同元素有不同的选择性。它可以检测由色谱柱分离出的组分中C,H,D,O,N,F,Cl,Br,I,S,P,Hg等10余种元素,又能够给出各色谱峰的经验式,并且可不经校正便能得到组分的定量结果。无疑这对组分的元素组分测定和色谱的定性、定量分析都是十分有利的。

此外,尚发展了气相色谱和激光拉曼光谱、激光光声光谱、核磁共振的联用技术。

第三节 裂解气相色谱的原理及仪器

一、裂解气相色谱概述

前面谈到,气相色谱分析的对象是具有挥发性的物质。然而,对于大多数高聚物,一般都是一些不易挥发的固体试样,因此,用普通的气相色谱技术来分析相当困难。为此,人们把气相色谱与分析高聚物的传统方法之一裂解技术相结合,即可用普通的气相色谱来分析高聚物的热裂解产物,从而实现表征及识别相应的高聚物的目的。这种综合了裂解和气相色谱两者特点的分析技术就叫做裂解气相色谱(PGC)。

裂解气相色谱用于高聚物分析,迄今已有40多年的历史。随着气相色谱技术和裂解方法的不断改进、完善,分析水平不断提高,同时也是高聚物材料日益深入发展的需要,裂解气相色谱的应用范围越来越广泛。目前,它除已广泛用于对高聚物的定性鉴别、共聚物或均聚物的共混物的组成定量测定以及对高聚物微观结构的分析外,还用于高聚物及一般有机化合物的热稳定性、热降解机理和动力学的研究。此外,它在石油化工、有机化学、环境保护、医药、地质、生物高分子(如蛋白质、核酸)和在细菌、霉菌及病理学的分类上,都得到有效的应用。

二、裂解气相色谱的基本原理

裂解气相色谱是一项以间接方式分析高聚物或其他有机物质的手段。其原理非常简单,有机化合物键(链)的断裂可以视作该化合物的特性,其断裂方式主要取决于分子结构及所吸收的能量。因此,当不同的化合物在一确定的裂解色谱条件下裂解时,它们的裂解产物必然也各不相同,即得到各自的裂解色谱图,或称裂解谱图(pyrogram)。通过分析裂解谱图中各色谱峰(裂解产物)定性、定量数据,便可以反过来鉴别各类化合物,并确定它们的组成及结构。下面试举两实例说明。

由对某一高聚物的裂解谱图(裂解产物经氢化饱和后之谱图)分析可知,其主要裂解产物按分子质量次序排列为:乙烷、丙烷、异丁烷、戊烷、2-甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、4-甲

基庚烷、2,4-二甲基庚烷、2,4,6-三甲基庚烷、4,6-二甲基壬烷和2,4,6-三甲基壬烷。倘若将这些化合物结构排列成如图4-13所示,便会立即发现这一组化合物乃是聚丙烯主链碳-碳键无规断裂后形成裂解碎片的氢化产物。

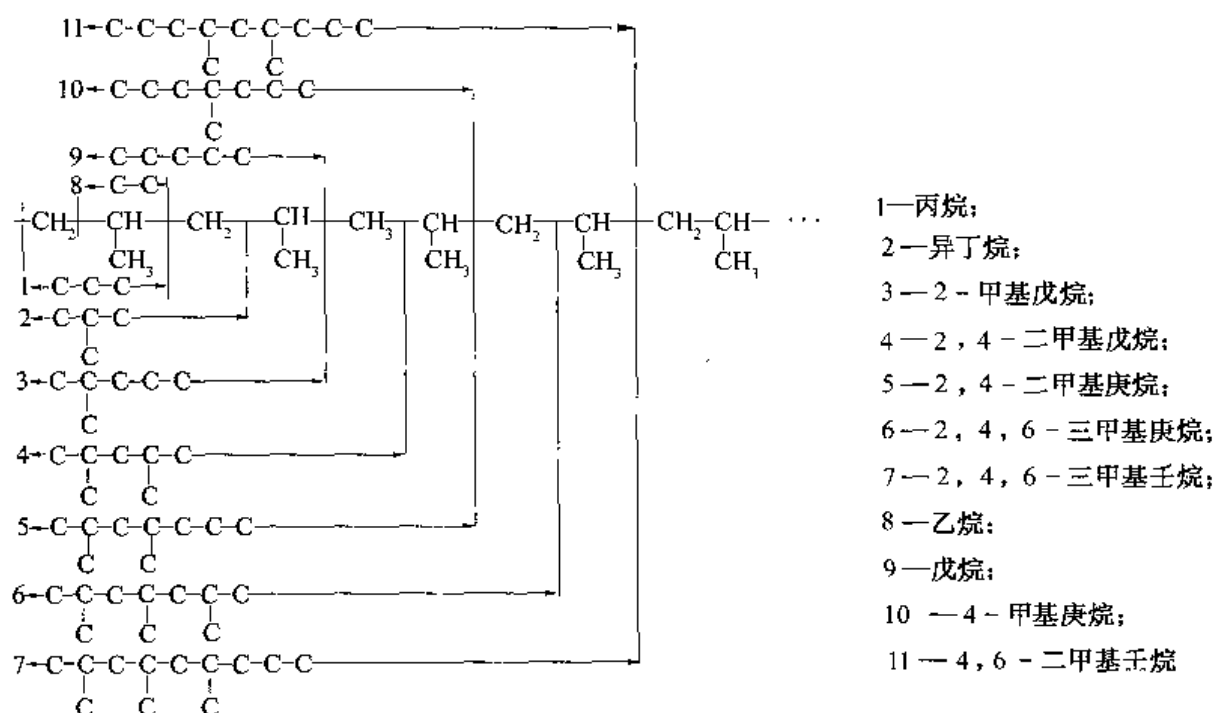


图4-13 聚丙烯主链无规断裂及产物对应图(产物经氢化)

图4-14是酚醛树脂裂解产物与其分子结构单元对应图,从图中亦可看出,谱图中主要色谱峰都反映了高聚物分子的内在结构。

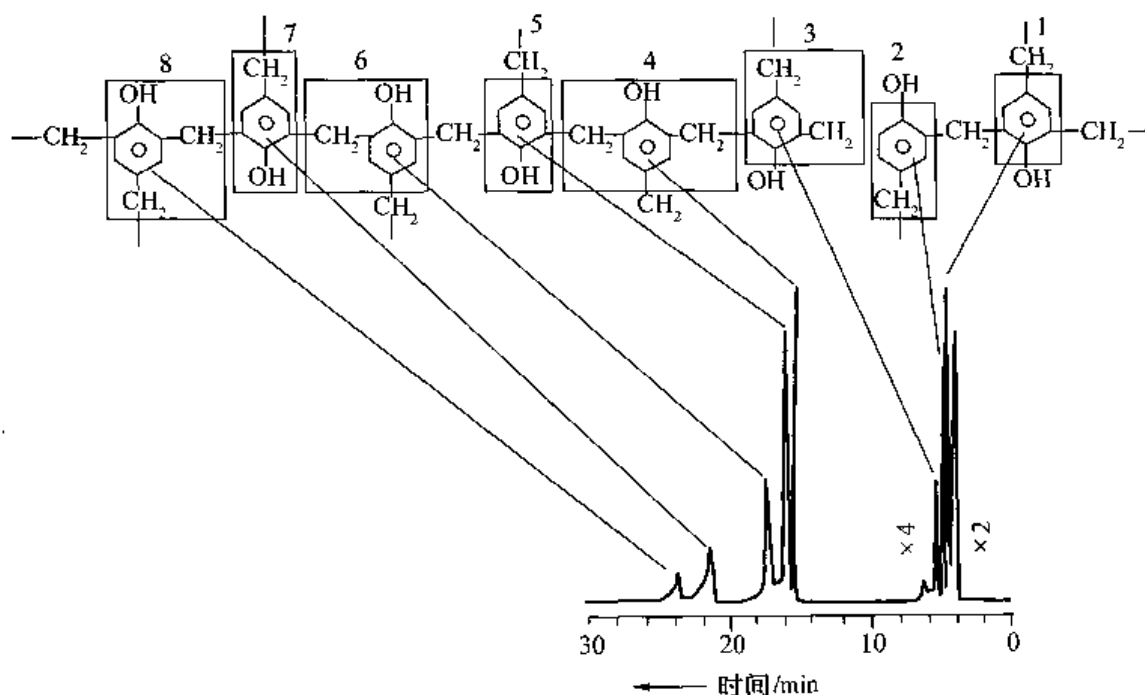


图4-14 酚醛树脂裂解产物与其结构关系图

1-苯;2-甲苯;3-间-二甲苯;4-2,6-二甲酚;5-苯酚;
 6-邻-甲酚;7-对-甲酚;8-2,4-二甲酚

由上面两例可知,裂解色谱在高聚物分析鉴定中具有很高的实用价值。

三、裂解气相色谱仪

裂解气相色谱是用一个裂解器作为进样器,高聚物或其他样品在裂解器中被裂解成低分子碎片,再随载气进入气相色谱仪进行分析。因此,裂解气相色谱仪实质上是一个裂解装置与气相色谱仪相连接的系统。图 4-15 给出了其示意图。前面已经较详细地介绍了气相色谱分析的基本原理及仪器,在这一节里,只简单介绍一下裂解器。

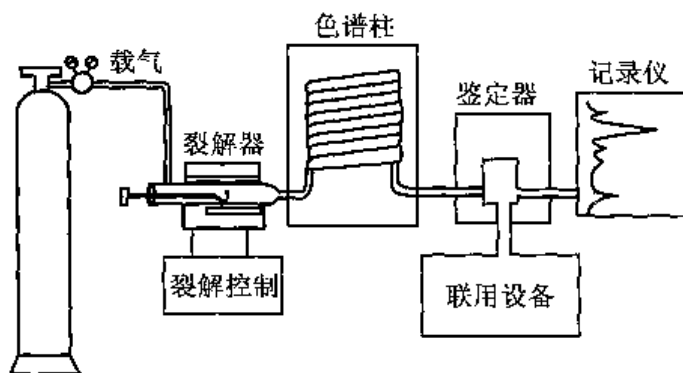


图 4-15 裂解气相色谱仪示意图

一般说来,要求裂解器的升温速度快,裂解温度容易测量和控制,裂解产物能迅速被载气带离裂解区进入色谱柱,二次反应少,裂解器死体积小。目前,较常使用的裂解器主要有下面几种。

1. 热丝裂解器

热丝裂解器是出现最早而又最简单的一种裂解色谱用裂解器。它是一根很细的电热丝绕成线圈作为发热元件,试样涂在加热丝上,然后通入一定的电流,电热丝发热导致样品裂解,产物由载气带入柱中进行分析。热丝温度可由调节所供给电流或电压来达到。电源交、直流均可,但要求稳定。热丝材料多用铂丝或镍铬丝。图 4-16 是一种简易热丝裂解器结构示意图。热丝温度早期是用已知熔点的无机盐来测定,新近的方法是采用光电倍增管来测量发热元件的热辐射。可溶性样品,可在热丝上涂渍样品溶液,待溶剂挥发(可用电吹风热吹以加速挥发)后,热丝上便附有一层样品膜,这种情况对裂解分析最有利。不溶、不熔样品固定在热丝上裂解比较麻烦,有人建议将样品装在一薄壁石英毛细管内,插入热丝螺旋线圈中间裂解。显然,这之间必有一大的温度梯度。

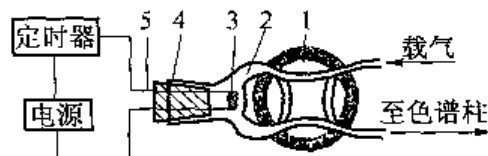


图 4-16 热丝裂解器结构简图

1—四通活塞;2—裂解室(玻璃制);
3—热丝;4—玻璃磨口塞;5—电极

热丝裂解器的优点是结构简单,一般均由实验室自行设计制作。缺点是升温速度较慢,热丝多次使用后会因发生变形、老化、改变阻值而影响裂解温度的重现性。它多用于高聚物的一般定性分析。

2. 管式炉裂解器

管式炉裂解器又称微反应器(microractor),是一种使用较早而迄今仍然普遍采用的裂

解器。它是在一个石英管外套一管式炉加热,样品放在小舟中再推到石英管内,使样品加热裂解,由载气将裂解气带入柱中。图 4-17 是一种管式炉裂解器结构示意图。管式炉的最大优点是裂解温度可以任意选定,温度控制连续可调。它能适用于各种状态(如粉末、粘稠物、块状、片状、薄膜等)样品的裂解,并对样品及裂解后的残渣能较方便地称量。其不足之处是升温时间较长,样品及裂解产物在热区逗留时间过长,故二次反应比较突出。裂解室死体积较大也是一个问题。但因管式炉裂解器结构简单,革新潜力仍然很大。针对它的缺陷,新近在设计上又有所改进,将原卧式改为竖式,样品由上端投入裂解室。这种设计使裂解室死体积减小,升温时间可降至 0.2s,因而裂解谱图重现性和特征性均得到改善,并可接毛细管柱使用。

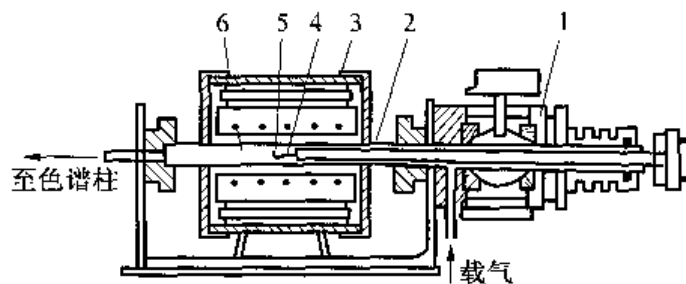


图 4-17 管式炉裂解器结构示意图

1—球阀;2—进样杆;3—管状电炉;4—热电偶;5—样品舟;6—石英管裂解室

3. 电容放电热丝裂解器

电容放电热丝裂解器(capacitive boosted filament pyrolyzer)实际上只是将一般热丝裂解器的供电方式由原来的控制电压或电流加热改为电容放电加热而已,裂解器的结构并不需要改变。在热丝加热电源上并连一个电容放电电路,在开始通电裂解时,由于电容储藏的能量瞬间放出,使热丝迅速加热至平衡温度,升温时间可小至毫秒级。图 4-18 是一种电容放电热丝裂解器的电路简图。这种裂解器的升温时间小,具有很大前景,不过一般热丝裂解器所存在的其他问题则依然存在。

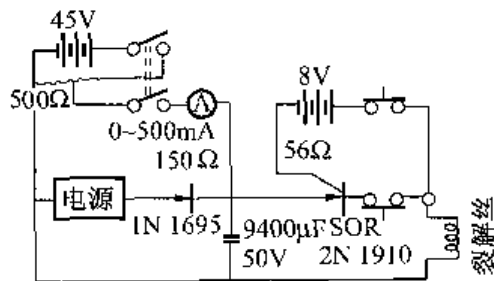


图 4-18 一种电容放电热丝裂解器电路简图

4. 居里点裂解器

居里点裂解器(Curie point pyrolyzer)又称高频感应加热裂解器。其原理是:当处在一线圈内的铁磁性材料受到高频电源而产生的高频交变磁场的影响时,其磁矩也随之高速交变运动,磁滞现象导致铁磁体迅速发热升温。由于铁磁性物质被加热到居里点温度时就变为顺磁体,这时自动停止加热。若温度降低,顺磁体又变为铁磁体而吸收能量,使材料温度上升,从而可将温度稳定控制在居里点温度。选择不同组成的铁磁体,就可以得到不同的居里点温度。表 4-6 是不同组成的铁磁合金的居里点温度。

图 4-19 是一种居里点裂解器结构示意图。铁磁体丝置于线圈的中心部分(该处磁场最强),样品涂在铁磁体丝上,当线圈通电后,铁磁体丝被感应加热,使样品裂解,随载气进入柱中进行分析。

表 4-6 不同组成的铁磁合金的居里点温度

合金	质量比	居里温度/℃
Fe:Co	50:50	980
Co:Ni	60:40	900
Fe	100	770
Co:Ni	33:67	660
Fe:Ni	30:70	610
	40:60	590
	49:51	510
	55:45	440
Fe:Ni:Cr	48:51:1	420
Fe:Ni:Mo	17:79:4	420
Ni	100	358

居里点裂解器的最大优点是升温速度快,当高频电源的功率足够大时,升温时间可小至几十毫秒(功率在 1000W 以上时);平衡温度可以精确控制和重复,因而使二次反应的几率减小,裂解谱图的重复性大为提高。缺点是设备较复杂,温度不能连续选择。

5. 带状裂解器

带状裂解器(ribbon pyrolyzer)又称裂解探针(pyroprobe)。它采用约 3mm 宽铂带作发热元件,以便有较大表面承负较多样品,同时也便于放置不同形态样品裂解。电路由一可调的惠斯顿电桥构成,它既可调节裂解平衡温度,又能控制升温速率。采用大电流供电,铂带上瞬间(裂解时)电流达 24A,升温速率最快为 $75^{\circ}\text{C}/\text{ms}$ 。图 4-20 为带状裂解器电路示意图,其中 R_1 为负载样品裂解的发热元件,它构成电桥之一臂; R_2 调节平衡温度; R_7 控制升温速率。

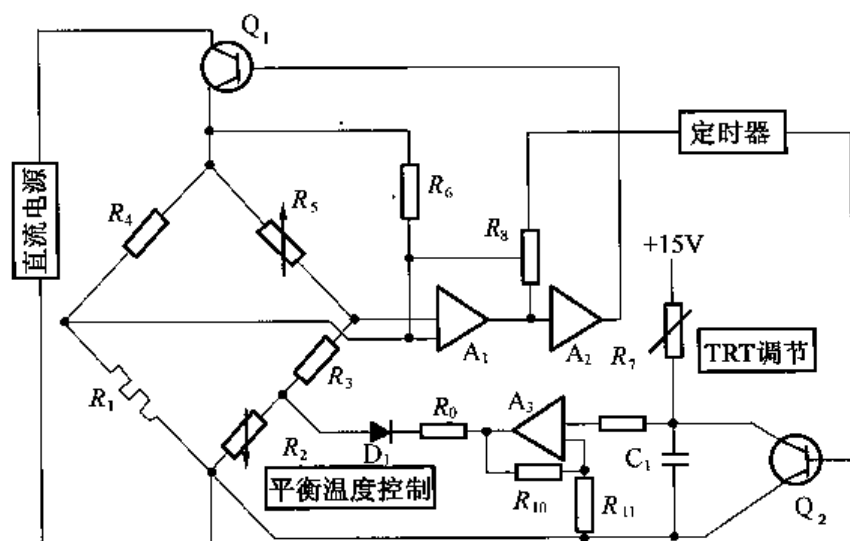


图 4-20 带状裂解器电路示意图

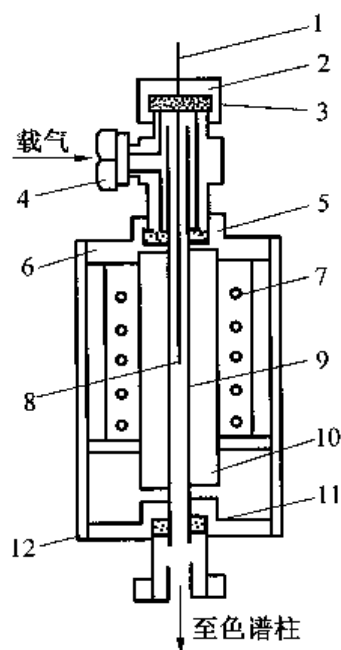


图 4-19 居里点裂解器结构示意图

1—铁磁体丝;2—连接螺帽;3—硅橡胶垫片;4—T型连接器;5,11—密封垫;6,12—上下盖板;7—高频感应线圈;8—试样;9—石英管(裂解室);10—玻璃管

带状裂解器兼具有管式炉的温度连续可调、适于不同状态样品、居里点的升温速度较快、裂解平衡温度稳定,综合此两类裂解器的优点,综合性能较全,被称为新一代裂解器而为人所瞩目。这种裂解器国外已有 PyroProbe 系列的商品,国内亦正在开发研制中。

6. 激光裂解器

激光裂解器(laser pyrolyzer)是以激光作为裂解高聚物的能源,试样在激光照射下,温度升高而裂解,产物被载气带入色谱仪进行分离检测。由于激光束具有很高的能量密度,因而加热样品的升温速度快,可达 $10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$,是目前唯一的能与高聚物裂解反应速度($<10^{-4}\text{ s}$)相适应的加热方式。此外,还具有裂解温度高、次级反应少、死体积小、得到的裂解图谱比较简单的优点。但这种装置的结构较复杂,裂解温度难以控制和测定,且与样品颜色有关,操作也比较复杂。目前,较常使用的激光裂解器有红宝石激光裂解器、钹玻璃激光裂解器和二氧化碳激光裂解器等。图 4-21 是 CO_2 激光裂解装置简图。

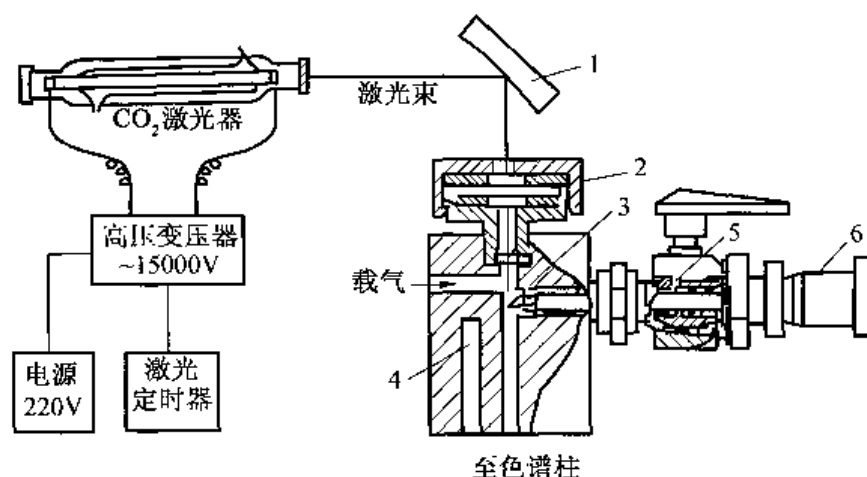


图 4-21 CO_2 激光裂解装置简图

1—反射聚焦镜;2—铬片窗;3—样品;4—裂解室保温加热孔;5—球阀;6—送样器

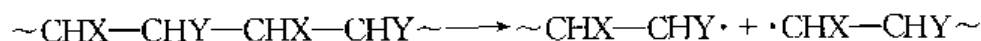
四、高聚物的热裂解机理及影响裂解反应的主要因素

(一) 高聚物的热裂解机理

高聚物分子链的断裂,在一定条件下是遵循一定规律的。因此,熟悉这些规律,了解影响裂解过程的诸多因素,这对选择裂解色谱条件,根据所得裂解谱图解释实验结果,大致判断样品可能发生的裂解反应机理及估计可能生成的碎片等都具有指导意义。

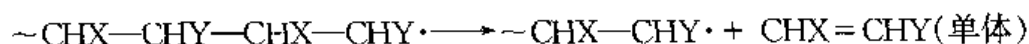
高聚物的热裂解反应,其主要过程是按自由基历程进行的。烯类高聚物的热裂解通常有如下几个步骤。

1. 引发



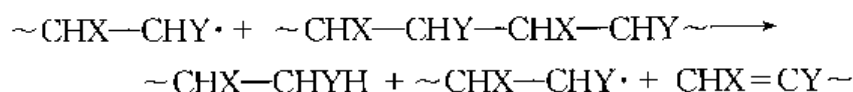
这是无规引发,当然还会发生末端引发。

2. 负增长

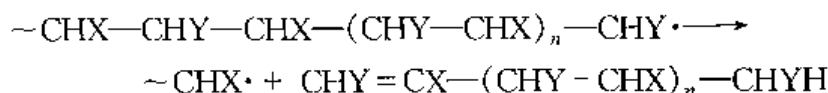


这个过程可看作自由基聚合中的链增长的逆过程,即解聚,它导致大量单体的生成。

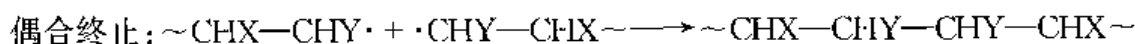
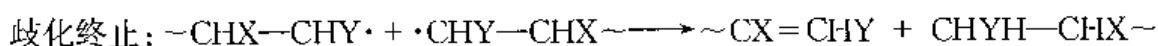
3. 链传递



以上是分子间的链传递,还有分子内的链传递:

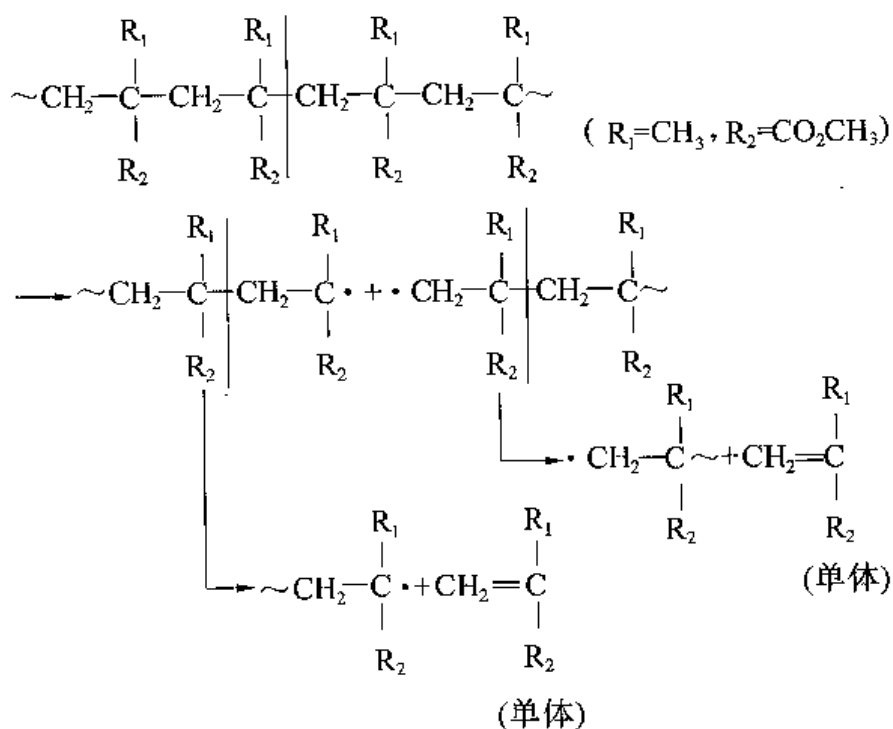


4. 终止

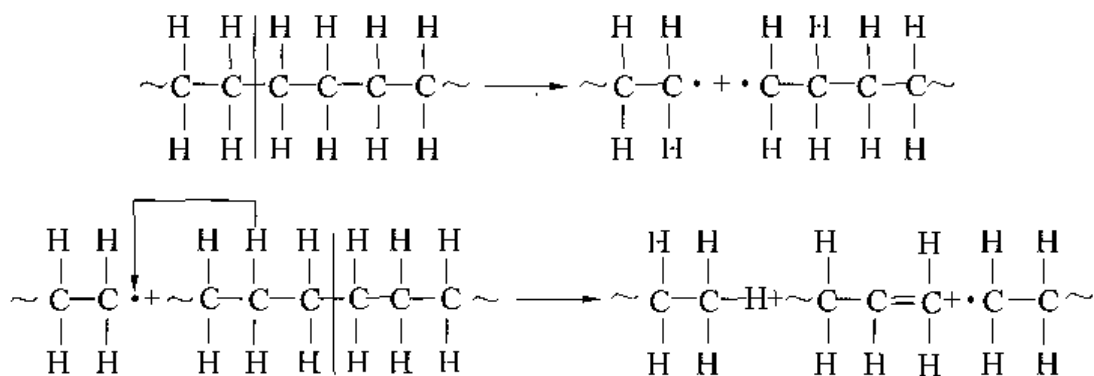


高聚物的分子结构对其引发形成的自由基发生链传递与负增长间竞争过程有着重要影响。这两者的竞争也影响到裂解产物中单体的产率及裂解产物的分布。一般说来,凡分子结构有利于进行链传递者均将减少单体产率,裂解产物复杂。反之,当负增长过程居优势时,单体则为主要裂解产物。根据烯烃类高聚物的结构,它们的裂解大致有如下几种类型:

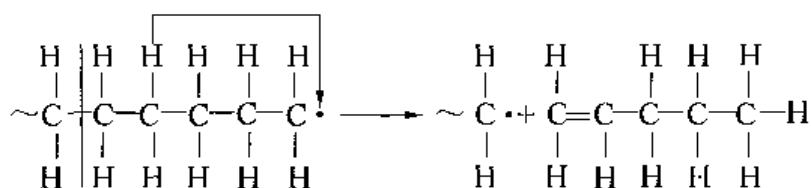
(1)解聚。主链上具有季碳原子的高聚物如聚甲基丙烯酸酯类高聚物,聚 α -甲基苯乙烯或主链缺氢的高聚物如聚四氟乙烯等,它们受热裂解主要按自由基负增长的过程迅速解聚,链传递因缺氢原子而受阻,这时,裂解产物主要为高聚物的单体。以聚甲基丙烯酸甲酯的裂解为例,其裂解过程如下:



(2)无规断链。碳-碳链上的氢原子,没有或很少有被取代的高聚物,如聚乙烯、聚丙烯等。这类高聚物在引发产生自由基后,链传递占了优势,通过夺取氢原子,传递了自由基的活性,随之又进一步发生断链,使裂解产物复杂化。如聚乙烯的裂解:

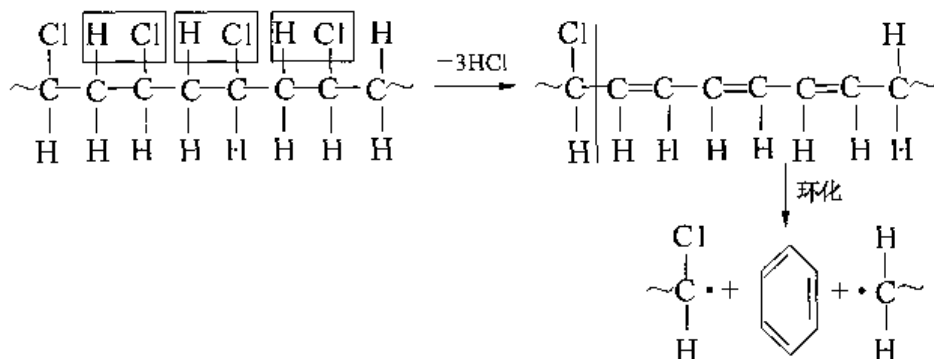


以上是分子间的传递,同时也发生分子内的传递,如:



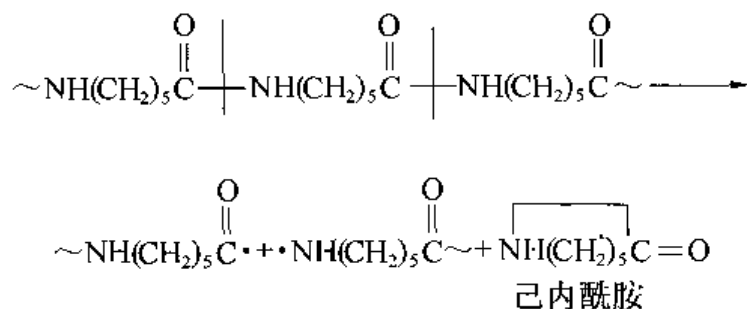
结果,得到一系列碳数不同的烯烃产物。

(3)非链断裂。聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚醋酸乙烯等类高聚物裂解时,在碳-碳链未断裂前先发生消除反应,脱去氯化氢或醋酸,形成不同长度的共轭双键结构。如聚氯乙烯裂解时先是脱去氯化氢,接着碳-碳链断裂,具有共轭双键结构的裂解碎片发生环化反应,如:



这就解释了为什么聚氯乙烯在裂解产物中有大量苯的存在,而氯乙烯单体的产率反而很低。

以上是烯烃类高聚物的几种裂解类型。主链上有其他原子的杂链高聚物,如聚酰胺(尼龙)、聚酯、聚砜类高聚物,由于杂原子与碳原子之间的键能比碳-碳键小,形成主链上的弱点,故这些高聚物裂解时首先在此断链。例如尼龙-6的裂解:



上述是高聚物的一般裂解规律。实际上,高聚物的热裂解过程因受裂解温度、受热时间和二次反应等因素的影响,裂解产物分布要更复杂。

(二)影响高聚物裂解反应的主要因素

影响高聚物裂解反应过程的因素很多,在这里着重讨论裂解温度、升温时间和二次反应等几个问题。

1. 裂解温度

导致高聚物链断裂所需的能量是从对它加热而获得的。因此,高聚物裂解产物的分布与其所处的裂解温度有直接关系。图 4-22 是在三种不同温度下得到的聚苯乙烯裂解色谱图。随着温度升高,聚苯乙烯分子 C—C 链的断裂加剧,生成了许多低分子质量的无特征的碎片(如乙烯、乙炔等),无疑这是要避免的。

对于高聚物的裂解色谱来说,裂解温度通常宜选在 $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 之间,这样既考虑到样品裂解的速度(要求瞬时裂解),也顾及到高分子主链(如 C—C 链)断裂的深度。裂解温度的选择,还会因高聚物种类而异。例如,聚苯乙烯在 500°C 下的半分解时间是 10^{-4}s ,而聚四氟乙烯在此温度下的半分解时间长达 8s ,聚乙二醇己二酸酯为 0.14s ,显然,后两种高聚物应选择更高的裂解温度。

2. 升温时间

升温时间 (temperature rise time, 简称 TRT) 是指裂解装置中发热元件在无负载下从起始温度(室温或预热温度)上升至某一设定裂解温度(常称平衡温度, T_{eq})所需的时间。对多数裂解色谱用裂解器来说,TRT 一般在毫秒至秒级。但在这一升温时间内,当高聚物温度达到其分解温度时(我们用高聚物的半分解温度 T_c 表示),它实际已逐渐在继续升温的过程中发生裂解。因此,样品的裂解反应实际上并不是处在单一的平衡温度 T_{eq} 下进行的,它还包括着从 T_c 至 T_{eq} 的一系列温度下的裂解。显然,当样品在 TRT 小的裂解器中裂解时,处在 T_{eq} 下裂解的样品比例就大,只有较少量的样品是在升温时被裂解掉。反之,TRT 大时,在升温过程中被逐渐裂解掉的样品就多,而在选定的平衡温度下裂解的样品比例则将减少,这势必导致裂解产物的复杂。因此,TRT 是设计及评价一种裂解器的重要参数之一。表 4-7 中列出了几种常用裂解器的 TRT 值。应当指出,TRT 与样品裂解时间虽然紧密联系,但两者不应混淆。前者对于一确定的裂解器来说是一定值,而后者受载气种类、流速及所负载样品量和性质影响,其值远比 TRT 为大。

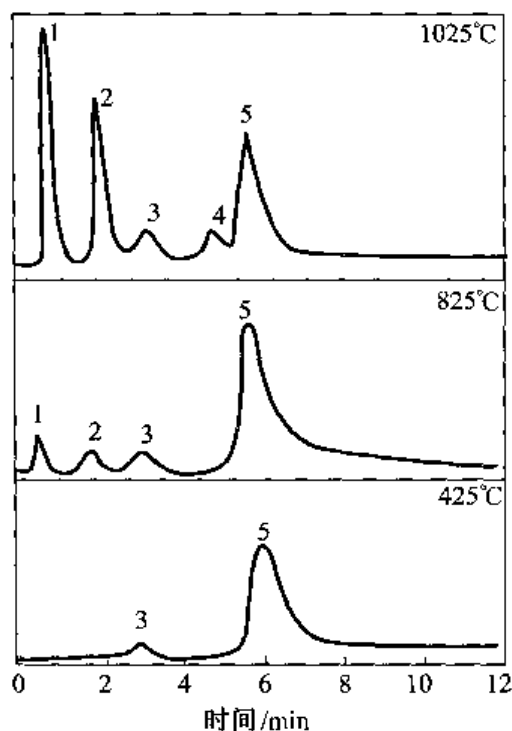


图 4-22 聚苯乙烯在不同温度下的裂解谱图

1—乙烯+乙炔;2—苯;3—甲苯;
4—乙苯;5—苯乙烯

表 4-7 几种裂解器升温至 600℃ 的 TRT 值

裂解器 类型	管式炉	热丝		居里点		激光		带状 (裂解探针)
		简易	电容放电	低功率 (30~100W)	高功率 (>1000W)	红宝石 钽玻璃	二氧化碳	
TRT	20~50s	5~25s	7~10ms	1.5s	70ms	~150 μ s	~10ms	10ms

3. 二次反应

前已提及,高聚物热裂解是按自由基机理进行的。当那些初级裂解产物碎片还来不及离开热区时,它们仍有很大的化学活性,会随之发生一系列复杂的竞争反应,裂解产物会受热进一步裂解,生成新的产物。这种初级裂解产物继续一次或多次的反应现象,即为二次反应或称为次级反应(secondary reaction)。

显而易见,二次反应不仅使裂解谱图变得复杂,而且使得裂解谱图中那些能够直接表征母体化合物特征的初级裂解产物比例减少,有时甚至消失。这对高聚物结构和组成分析是极为不利的。裂解过程中的二次反应虽然难以完全避免,但设法减少它的发生则是可能的。其途径是:快的升温速率、短的裂解时间、样品用量要少、厚度要薄,以减少样品裂解温度梯度。

此外,载气性质及流速,负载样品的材料及裂解室材料在高温下的催化效应和裂解室体积等对高聚物裂解的影响也不应忽视。

第四节 裂解气相色谱在高聚物研究中的应用

一、裂解气相色谱实验条件的选择

在裂解色谱实验中,为了得到重复性和具有特征性的裂解谱图,认真选择实验操作条件,并根据已选定的条件严格操作是非常重要的。选择实验条件时应当根据样品性质和裂解器特点来确定裂解温度和裂解时间,样品用量要控制在一定范围。色谱条件主要应考虑色谱柱对裂解产物的分离效能,尤其是对那些被认为是特征碎片的分离色谱峰要好。载气的性质也应考虑,如氢气在高温下有催化氢化作用,故一般均采用氮气或氦气。

选择裂解温度,可将样品依次在不同的温度下裂解比较所得谱图。一般说来,裂解温度过低,样品裂解速度慢,且裂解产物得到的多是高沸点组分,对色谱分离有困难。而裂解温度过高,非特征性的低分子质量产物增多,也不利于分析。如前面已讨论过的图 4-22 所示的聚苯乙烯在三种不同温度下裂解得到的谱图即是一个例子。对于多元体系(共聚物、均聚物的共混物),则须分别找出每一相应均聚物裂解生成的特征碎片峰比例最高时的最佳裂解温度,然后进行平衡、折中。假若共聚物或共混物中某一组分含量偏低,则裂解温度就应偏向此组分均聚物的最佳裂解温度,以使其特征碎片能在裂解谱图中较好地显现出来。

高聚物的裂解谱图一般较复杂,在定性鉴别或组分定量分析中,没必要对裂解谱图中各色谱峰一一鉴定,而只需定出其中的几个(有时只需一二个)特征峰即可。但若分析高聚物的微观结构,则应当尽可能多地识别各裂解碎片,以便对高聚物结构进行推断。所谓高聚物

裂解的特征碎片,是指那些在裂解谱图中突出、与样品组成和结构有明确对应关系的色谱峰。在定量分析时,还要注意峰高不宜过低,与相邻峰分离要好。在很多情况下,高聚物裂解能得到单体,这是首先要考虑的。此外,还可在高聚物样品的裂解谱图中找到其他各种特征产物。例如环戊酮可用来表征尼龙-66,在对丁二烯类共聚物进行定量分析时,4-乙烯基环乙烯的含量比丁二烯峰更具有线性关系等。

与一般气相色谱一样,对于特征峰的定性,最常采用的方法是对照已知化合物保留值来确定。但是裂解产物多且较复杂,往往很难推知它是什么化合物,因而难以用已知样品对照,此时,就得求助别的方法。当然,气相色谱-质谱仪联用最为理想,有此条件应充分利用。采用小型制备色谱仪先取得特征碎片纯样,再用红外光谱、核磁共振等鉴定也是一个有效途径,不过此法较麻烦,直接制备不大可能,只适合于先用大量样品模拟裂解色谱条件下单独裂解,然后取裂解产物进行分离。

二、裂解气相色谱在高聚物研究中的应用分绍

(一)高聚物的定性鉴别

鉴别未知高聚物材料是裂解色谱最主要的用途之一。它大多是通过对照已知高聚物的指纹谱图来实现。如前所述,高聚物在一定的条件下裂解,得到的裂解产物分布各具特征,此亦犹如人之指纹各异一样。因此,固定裂解色谱条件,不同种类高聚物的裂解谱图必然各不相同;反之,具有相同结构的高聚物则应有同样的裂解谱图。此即利用指纹谱图鉴别未知高聚物的基础。显然,对各类高聚物材料的指纹谱图积累越多,对未知样品定性鉴别的价值越大。因此,国内外裂解色谱工作者都非常重视在自己实验室中积累尽可能多的各种高聚物样品及它们的指纹谱图数据。图 4-23 给出了几种高聚物的裂解谱图。

王旭兆等利用激光裂解气相色谱法先对标样聚乙烯切片、聚氯乙烯切片和

聚丙烯切片进行裂解色谱试验,得到三种样品的标准谱图,见图 4-24。从图中可以看出,在相同条件下,每种聚合物各有自己的特征谱峰,谱图的差别直接反映了裂解产物的不同,这是由样品的组成和结构所决定的。其中聚乙烯在裂解室温度为 120℃ 时出峰 5 个,保留时间分别为 57"、1'07"、1'15"、1'46"、2'21"(如图 4-24a 所示),聚氯乙烯在裂解室温度为 90℃ 时出峰 5 个,保留时间分别为 38"、58"、1'18"、1'36"、2'12"(如图 4-24b 所示),而聚丙烯在裂解室温度为 120℃ 时出峰 3 个,保留时间分别为 57"、1'40"、2'10"(如图 4-24c 所示)。在与标准

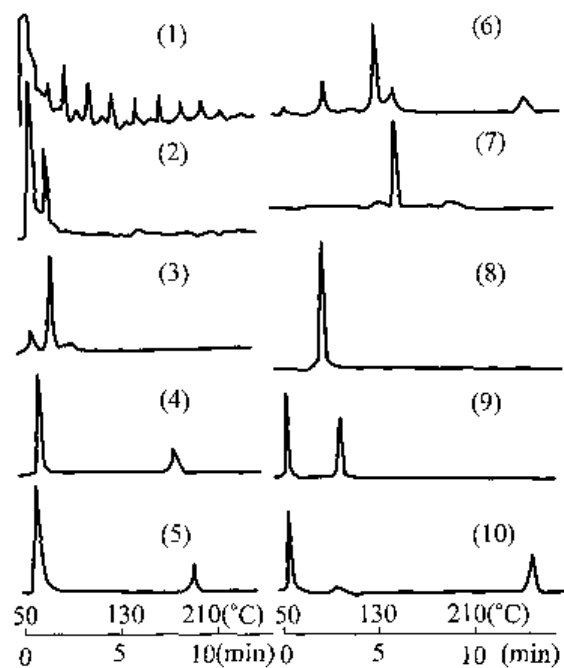


图 4-23 几种高聚物在 530℃ 时裂解谱图的比较

- (1) 聚乙烯; (2) 聚丙烯; (3) 聚氯乙烯; (4) 聚二氯乙烯;
(5) 聚氯丁烯; (6) 聚苯乙烯; (7) 聚 α -甲基苯乙烯;
(8) 聚甲基丙烯酸甲酯; (9) 尼龙-66; (10) 尼龙-6

样品相同的实验条件下,对一种白色耐压通气管进行裂解色谱试验,得到未知样品的裂解色谱图(如图 4-24d 所示)。从图中可以看出,图中各个组分的保留时间与聚乙烯的裂解色谱图完全相同,各个谱峰的形状也极为相似。因此,可以认定该白色耐压通气管为聚乙烯材料。

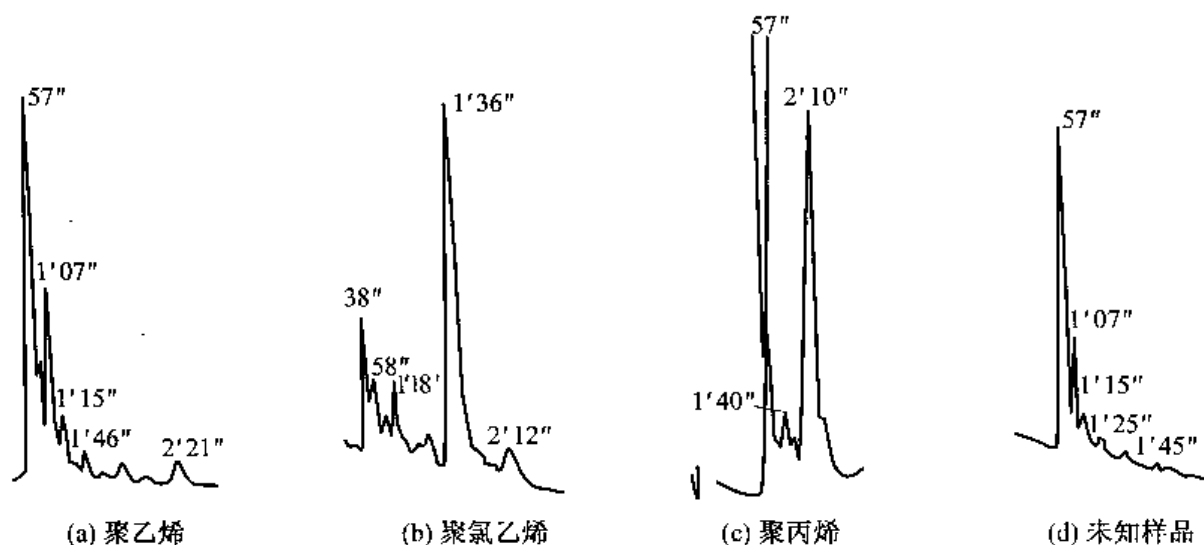


图 4-24 三种标样和未知样在同等条件下裂解谱图的比较

在高聚物裂解指纹谱图中引入内标物对高聚物的定性鉴别是一种行之有效的方法。这种方法是在样品中混入少量聚苯乙烯,于是苯乙烯峰便出现在裂解谱图中成为内标物。以苯乙烯的保留时间为标准,计算谱图中各特征峰保留时间与苯乙烯峰保留时间的比值,具有这种数据的高聚物裂解指纹谱图,能更有效地用于未知样品的定性鉴别,避免因气相色谱条件可能的波动给正确判断分析结果造成困难。

应当指出,由于影响裂解色谱的因素有很多,高聚物裂解指纹谱图的标准化的实现。对未知高聚物的分析鉴别,更多的是采用裂解指纹图结合特征裂解产物的定性方法来进行。

(二) 共聚物与共混物的鉴别

高聚物材料的改性,现已越来越多地以均聚物的共混来代替相应共聚物来使用。如橡胶和塑料的共混,产生了一大类兼具有两者性能的材料,在工业上得到广泛应用;橡胶与橡胶的并用,则更是当今橡胶工业普遍采用的改性方法。因此,在高聚物的剖析中,常遇到区分究竟是共聚物还是共混物的问题。采用裂解色谱技术可简便地解决这类问题。

图 4-25 是两种单体比例相同,一为丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸甲酯共聚物 $[P(MA-MMA)]$,另一为聚丙烯酸甲酯(PMA)与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混物的裂解谱图。样品中丙烯酸甲酯含量均为 20%,然而从谱图可以看出,在共聚物中丙烯酸甲酯的产率要比共混物中高

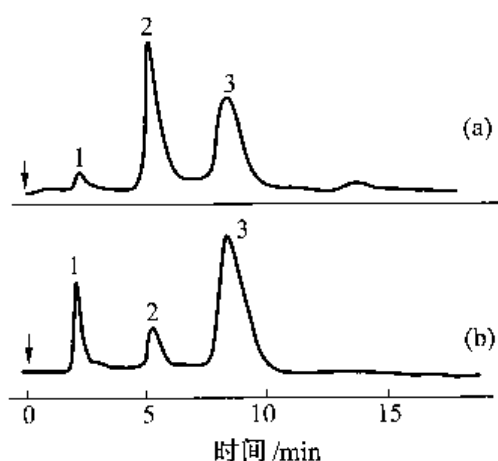
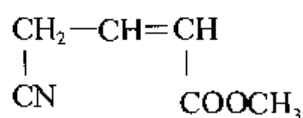


图 4-25 $P(MA-MMA)$ 共聚物及 PMA-PMMA 共混物的裂解谱图
(a) 共聚物; (b) 共混物

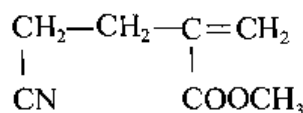
1—甲醇; 2—丙烯酸甲酯; 3—甲基丙烯酸甲酯

得多。这一例子表明,共聚物与共混物尽管在裂解谱图中其特征峰相同,然而其产率则各不一样。因此,采用裂解色谱定量分析这些特征碎片,或者简单地对照两指纹谱图中这些特征峰的大小差异应能给以判别。

另一种区分共聚物与共混物的方法也很有意义。这就是在寻找裂解谱图中的特征峰时,注意寻找两单体的“杂化产物”。它们是共聚物主链无规断裂的特征产物,而共混物的裂解一般是不会产生的。例如,丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物裂解产物中,除得到两相应单体外,还会有下面两种杂化产物出现:

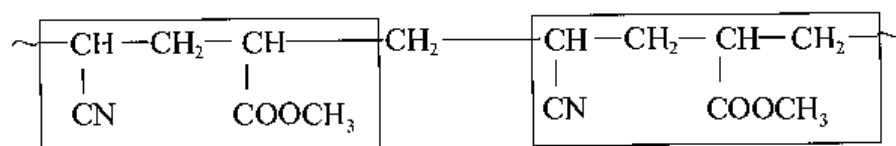


(I)



(II)

显然,这是共聚物主链按下列方式断裂而形成的:



(I)

(II)

而在共混物体系中,因不存在这种链结构,故不可能在裂解产物中出现这类化合物。

例如图 4-26 为丙烯酸甲酯(MA)和苯乙烯(St)均聚物和 MA-St 共聚物的 PGC 谱图。图中 PMA 和 PSt 均聚物的裂解谱图中,可分别找到 M,MM,MMM 和 S,SS,SSS 即单体、二聚体、三聚体的特征峰。如果是上述两种均聚物的共混物,则其谱图应为此两种均聚物的叠加。若是共聚物,则应在裂解谱图中找到 MS,MMS 和 MSS 等碎片峰。不难发现,共聚物(MA-St)的谱图中 14,15,16 为 MS 混杂二单元峰,21,22 为 MMS 混杂三单元峰,23,24 为 MSS 混杂三单元峰。这些特征碎片峰不仅可用于区分共混物和共聚物,而且还可用于测定共聚物链的序列结构。

在实际工作中,对某些未知高聚物的鉴别常常是预先采用一些简单的方法

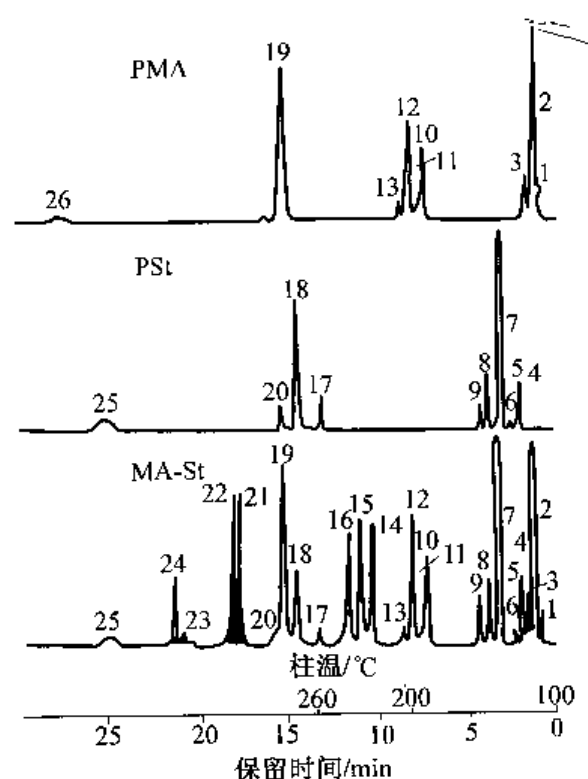


图 4-26 PMA、PSt 及其 MA-St 共聚物的 PGC 图
2—M 单体;7—S 单体;10、11、12、13—MM 二单元组;
14、15、16—MS 混杂二单元组;17、18、20—SS 二单元组;
19—MMM 三单元组;21、22—MMS 混杂三单元组;
23、24—MSS 混杂三单元组;25—SSS 三单元组

对其初步分类,以大致知道其种类范围。这样就可以用少量几种已知样品作裂解色谱对照,确定此未知物的归属,从而简化实验步骤。

(三)共聚物或共混物的组分定量分析

裂解色谱定量分析,一般都是选择与高聚物组分含量具有对应关系的各特征裂解碎片(多选单体)。在选定好的裂解条件下,通过裂解一系列已知组分含量的标准样品,测出其相应裂解特征产物的峰面积或峰高比值,作出高聚物组分含量与此比值的关系图(即工作曲线),从而据此求出待测样品的组分含量。下面举几个例子来说明。

1. 高聚物中微量共聚组分的测定

高分子材料中如存在微量(百分之几)共聚组分,可改善加工条件而又保持原均聚物的性能。例如四氟乙烯和少量六氟丙烯的共聚物(F_{46})则比聚四氟乙烯易于加工,并增加制品柔性和改进低温开裂性;甲基丙烯酸甲酯和少量甲基丙烯酸共聚,与无机玻璃的粘接性能也得到改善。因此,对高分子材料中这些少量组分的定量分析具有实际意义。

图 4-27 是 F_{46} 在管式炉裂解器中,裂解温度为 640°C 的裂解谱图。 F_{46} 与聚四氟乙烯的裂解谱图相似,但 F_{46} 的六氟丙烯产率明显大于聚四氟乙烯。以共聚物中 C_3F_6 含量为 1%~5% (摩尔分数)的五种 F_{46} 及聚四氟乙烯(扣除本底用)作为标准物裂解,得到如图 4-28 的工作曲线,由此可以测定 F_{46} 中的 C_3F_6 含量。

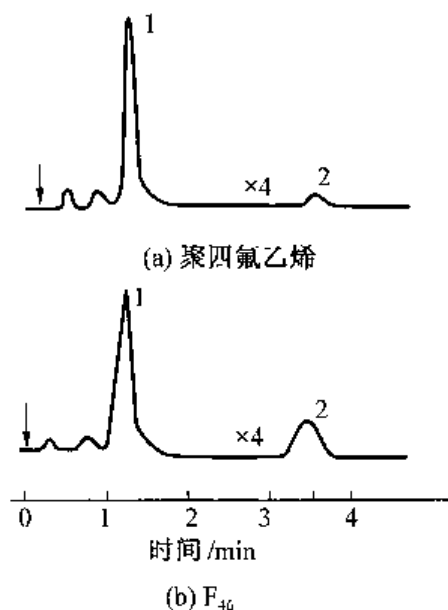


图 4-27 聚四氟乙烯及含少量六氟丙烯的 F_{46} 裂解谱图
1—四氟乙烯;2—六氟丙烯

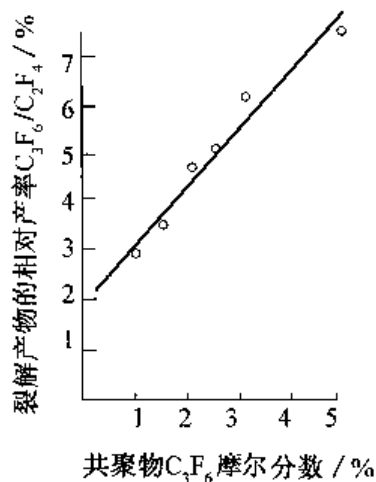


图 4-28 F_{46} 裂解特征产物相对产率与共聚物中 C_3F_6 含量关系图

值得注意的是,在共聚物组成的定量分析中,原则上不能用共混物代替共聚物作标样来绘制工作曲线,因为共聚物会受“边界效应”(临近单元)的影响,其单体产率将与共混物不同(如图 4-25 所示)。

然而,大多数情况下,要制得各种组成比且与被测共聚物有相同微观结构的共聚物校准样品有较大困难。对于某些裂解过程较为简单(或“边界效应”不明显)的共聚物体系,可以

用不同配比的共混物来代替共聚物的校准样品。图 4-29 给出了聚乙烯(a)、聚丙烯(b)和乙-丙共聚物(c)的裂解色谱图,其中 5[#]峰为 2,4-二甲基庚烯,是丙烯的三聚体;6[#]峰为辛烯,是乙烯的四聚体。由于乙-丙共聚物的裂解碎片分布相当于聚乙烯、聚丙烯裂解碎片轨迹的叠加,因此可以用不同配比的聚乙烯/聚丙烯共混物进行裂解,以谱图中 $A_5/(A_5 + A_6)$ 比值与 $w(PP)$ 做校准曲线(见图 4-30),该工作曲线具有较好的对应线性关系,回归方程为 $y = -94 + 231.45x$ 。然后对两种未知共聚物样品进行裂解色谱分析,并对照工作曲线,可得到各自的共聚物组成。用此法得到的测试结果与差热分析法(DTA)计算的共聚物组成基本一致,分别为 94%,73% (PGC 法)和 95.4%,77% (DTA 法)。

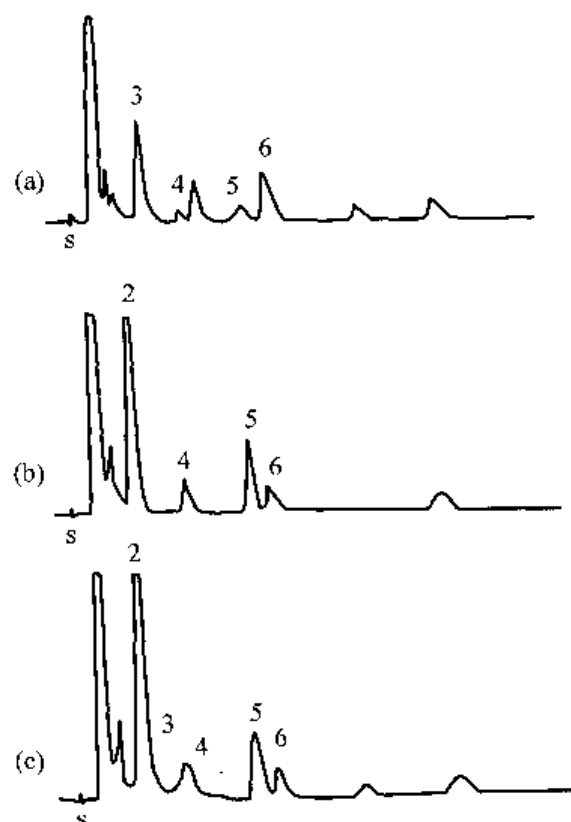


图 4-29 聚乙烯(a)、聚丙烯(b)和乙-丙共聚物(c)在 550℃裂解的裂解色谱图

2. 共混橡胶组分的定量分析

共混橡胶(又称并用胶)要比单一橡胶复杂,用化学法及红外光谱分析甚为麻烦。有人用 CO₂ 激光裂解器定量分析了天然-顺丁共混胶的组分。以裂解产物中两单体分别表征顺丁橡胶及天然橡胶,它们的峰高比同对应样品的共混具有良好的线性关系。若以 x 表示峰高比(异戊二烯/异戊二烯+丁二烯), y 表示共混胶中天然胶含量,则得一次函数:

$$y = ax + b \quad (4-35)$$

式中: a, b 分别为一次项系数和常

数项,可由最小二乘法计算得到。这样只需测出样品在裂解谱图中两单体峰高比 X ,即可依式(4-35)求得共混胶中天然橡胶含量。

(四)高聚物微观结构分析

裂解色谱是分析高聚物微观结构最常用的方法之一。高聚物微观结构又称链结构。其内容非常广泛,且大多是以高聚物的链结构单元为研究对象。如单元的化学结构、链接方式、共聚类型、立体规整性、交联结构、聚合物分子端基、相对分子质量及相对分子质量分布等。这些结构参数与高聚物的聚合反应过程、聚合物的性质和加工、使用性能都有十分密切关系。因此,研究和阐明高聚物结构,在理论和实践上都具有重要意义。

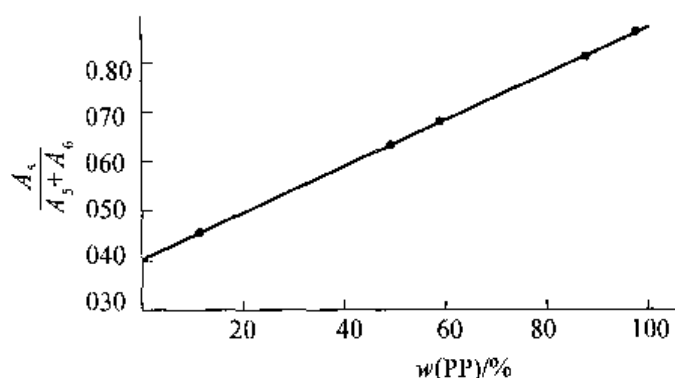
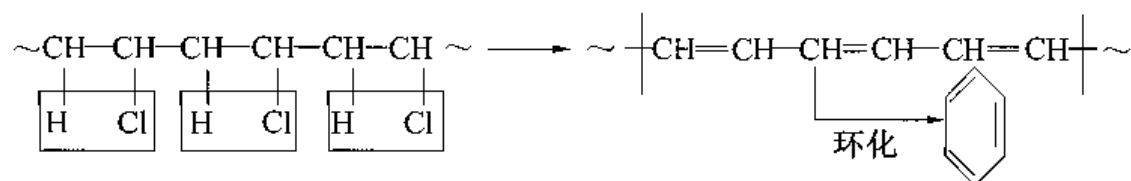


图 4-30 $A_5/(A_5 + A_6)$ 值和 $w(PP)$ 之间的关系图

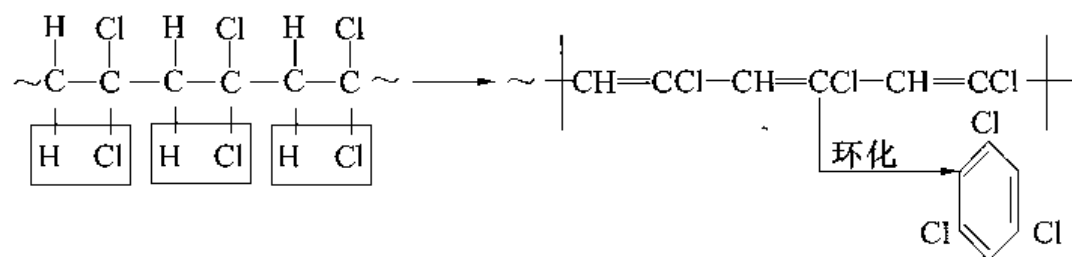
采用裂解色谱来研究高聚物链结构,也是通过对其特征裂解产物的定性、定量分析来实现的。但是,高聚物结构分析比较复杂,为正确推断,需尽可能多地获得裂解产物各组分的结构信息。因此,在实验条件选择上,一方面要求裂解过程中二次反应要少,另一方面宜采用带程序升温的色谱仪,以使高、低沸点的裂解碎片能在谱图中反映出来。裂解色谱-质谱的联用,在高聚物微观结构的分析中特别有效。

1. 高聚物的链段结构和序列分布

高聚物的链段结构和序列分布是一个比较复杂的问题,它反映聚合物分子的主链结构。下面以裂解色谱研究氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物体系的序列分布为例。聚氯乙烯裂解时,首先脱去 HCl,形成共轭双键,然后由三个单元环化形成热稳定的苯:

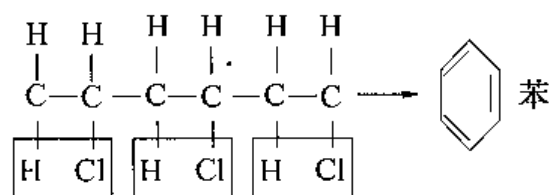


聚偏二氯乙烯裂解情况与聚氯乙烯情况类似,脱去 HCl 断裂成环,得到特征裂解碎片三氯代苯及少量偏氯乙烯单体:

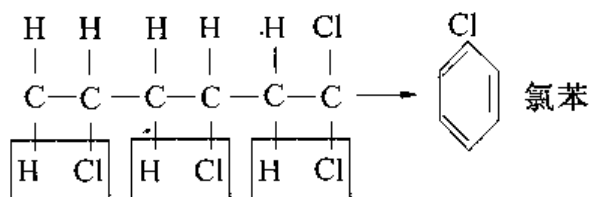


对于氯乙烯(V)-偏二氯乙烯(D)共聚物来说,裂解产物显然与两者的链分布有关。按三个单元链段排列情况来看,则有下列几种排列方式:

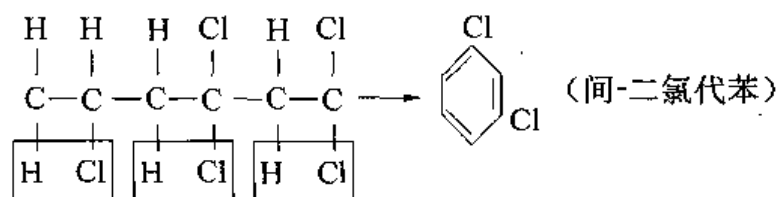
(a) V—V—V:



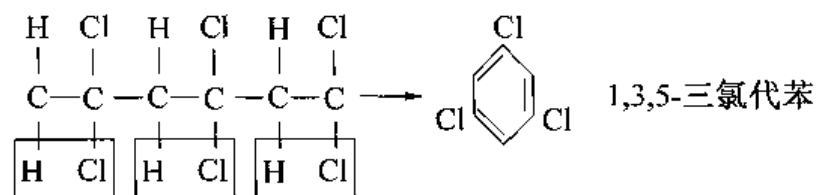
(b) V—V—D 或 (V—D—V):



(c) V—D—D(或 D—V—D):



(d) D—D—D:



其中氯苯和间-二氯代苯是共聚物的特征裂解碎片,显然它们都是氯乙烯单元与偏二氯乙烯单元链段的“杂化”裂解产物,当共聚物中 D 单元含量逐渐增多时,氯苯碎片进一步增多,间-二氯代苯也逐渐增多,直至大部分为 D—D—D 链段,三氯代苯则成为主要碎片产物。这一趋向在裂解谱图上也明显反映出来(如图 4-31)。因此,可以从这几个裂解产物(苯、氯苯、间-二氯代苯及 1,3,5-三氯代苯)的相对产率估算出共聚物三单元组的几率分布,它实测值与理论计算曲线基本符合(见图 4-32)。

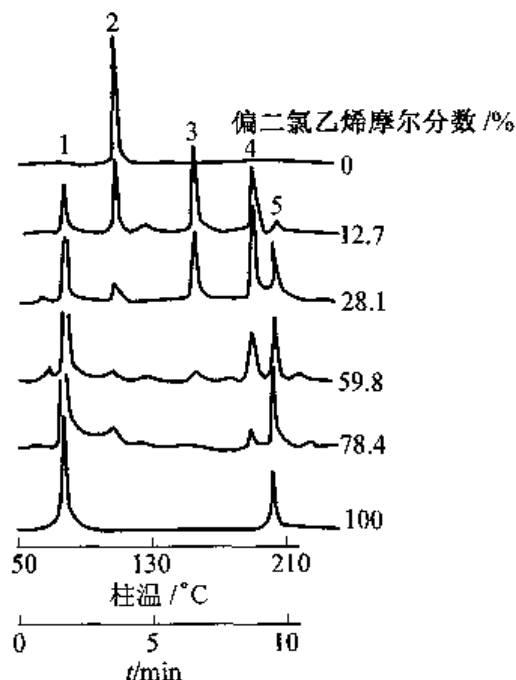


图 4-31 氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物的 PGC 谱图

1— $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$; 2—苯; 3—氯代苯;
4—二氯代苯; 5—三氯代苯

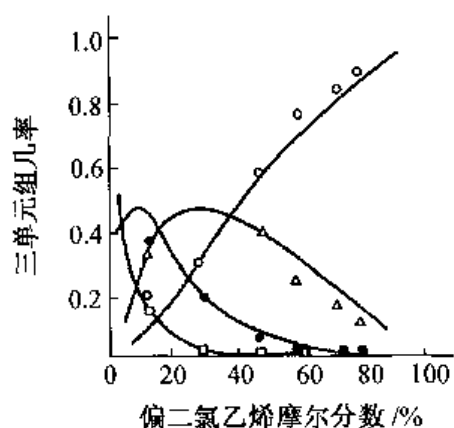
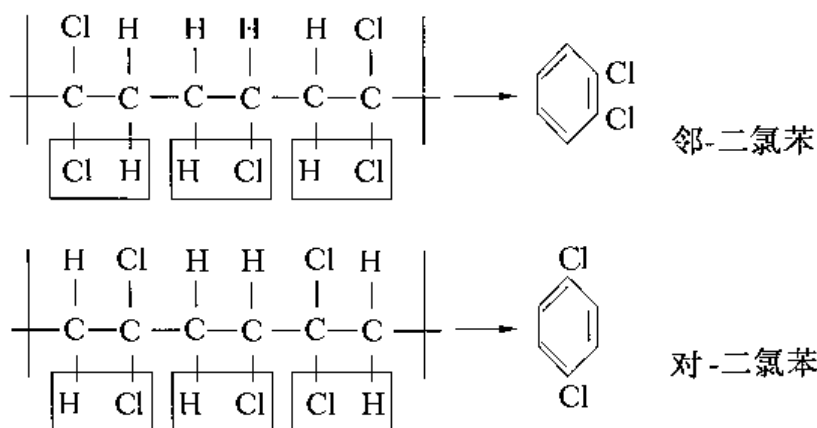


图 4-32 氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物中三单元组分布几率与组成的关系图

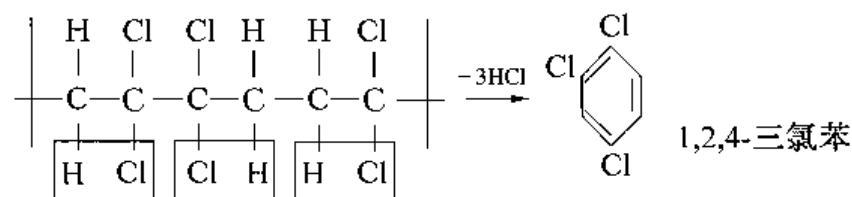
□—VVV; ●—VDV+2DVV; △—DVD+2DDV; ○—DDD;
—理论曲线; □●△○—实测值

上述裂解产物也反映了氯乙烯与偏二氯乙烯二单体聚合时的“头—尾”链接方式($\text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CCl}_2$ 链接方式)。因为,假如共聚物链段出现两单体的“头—头”链接(即 $\text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow \text{CCl}_2=\text{CH}_2$ 链接),则 D—D—V(或 D—V—D)链段裂解产物中应出现邻-二氯苯和对-二氯苯,而在 D—D—D 链段裂解中产生 1,2,4-三氯代苯:

D—V—D:



D—D—D:



从图 4-31 的裂解谱图中没能检测到这几种化合物,说明共聚物中单体“头—头”链接的几率很小。

2. 双烯类高聚物结构分析

聚了二烯(PBD)有 1,2-和 1,4-两种结构,而前者存在着全同、间同、无规等不同立体规整性异构体,后者又有顺式和反式之分。因此,PBD 一直是人们研究微观结构的一种典型高聚物。裂解色谱对它的分析报道也很多。例如,有人用居里点裂解器在 600℃ 下对 PBD 几种异构体进行裂解,得到的主要产物有乙烯(C2)、丙烯(C3)、丁二烯(BD)、苯(B)、甲苯(T)和乙烯基环己烯(VCH)。由它们间的峰高比: $H(\text{C}_2)/H(\text{VCH})$ 、 $H(\text{C}_3)/H(\text{VCH})$ 和 $H(\text{BD})/H(\text{VCH})$ 值可用来区分 1,2-和 1,4-结构,据此可求出 PBD 中 1,2-或 1,4-结构的含量,而 1,2-结构中无规和间同立体异构体,也可以从 $H(\text{BD})/H(\text{VCH})$ 、 $H(\text{BD})/H(\text{B})$ 值来鉴别。有关数据如表 4-8 所示。可以看出,1,4-结构中的顺、反异构在此裂解色谱条件下不能区分。

此外,有关用裂解色谱对聚异戊二烯和氯丁橡胶[聚(2-氯丁二烯)]的分析报道也较多。

3. 立体规整性

聚丙烯的裂解产物中某些碎片间的比例与分子链段的立体规整性(等规度)有关。有人以管式炉裂解器在 380℃ 下裂解不同等规度的聚丙烯,发现裂解产物中异丁烷和正丁烷是表征等规度的特征碎片。若以(异丁烷-正丁烷)/异丁烷(峰面积比)对高聚物全同立构度作

表 4-8 不同 PBD 样品裂解产物间的峰高比值

PBD 样品	$\frac{H(C2)}{H(VCH)}$	$\frac{H(C3)}{H(VCH)}$	$\frac{H(BD)}{H(VCH)}$	$\frac{H(BD)}{H(C2)}$	$\frac{H(BD)}{H(B)}$	$\frac{H(BD)}{H(T)}$	$\frac{H(B)}{H(T)}$
顺-1,4-	6.6	7.0	46.6	7.1	21.9	51.2	2.34
反-1,4-	6.7	7.4	45.5	6.8	18.8	46.1	2.45
无规 1,2-	34.6	44.2	211.1	6.1	33.6	38.9	1.16
间同 1,2-	34.5	44.8	156.0	4.5	21.0	25.3	1.20

图,可获得具有良好的线性关系(见图 4-33)。用此法测得聚丙烯全同立构度与萃取法比较,误差仅为 $\pm 1\%$ 。

4. 支化

裂解反应研究表明,聚烯烃的短支链很容易断裂得到相应的(大多是异构烃)碎片,因而根据所得特征碎片的组成、结构,便可推断其支化情况。

有些研究者用居里点裂解器研究了一系列聚烯烃。如乙烯-丁烯-1 共聚物(相当线性聚乙烯含有 C2 支链),乙烯-己烯-1 共聚物(相当聚乙烯含 C4 支链),乙烯-辛烯-1 共聚物(相当聚乙烯含 C6 支链)等与聚亚甲基(线性聚乙烯)。低压聚乙烯和高压聚乙烯在同一条件下氢化裂解(使碎片全部成饱和烃以利鉴定),比较裂解谱图上一系列峰的定量关系,证明低压聚乙烯与乙烯-丁烯-1 共聚物十分相似,说明它主要具有 C2 的侧链,而高压聚乙烯主要是 C4 支链,此外也还有少量 C1、C2 支链存在。

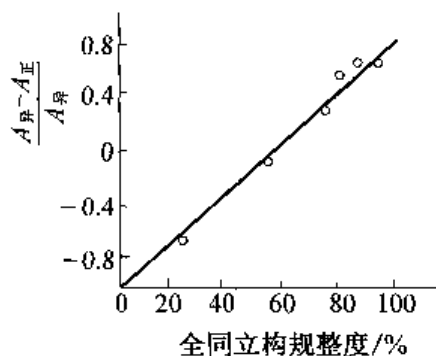
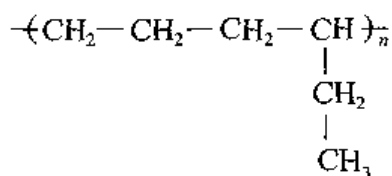
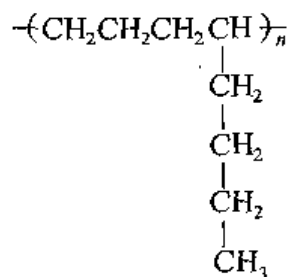


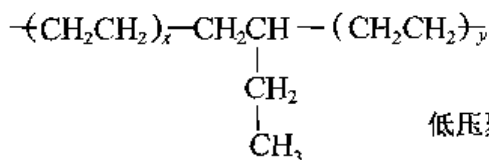
图 4-33 聚丙烯的全同立构度与裂解特征碎片的关系



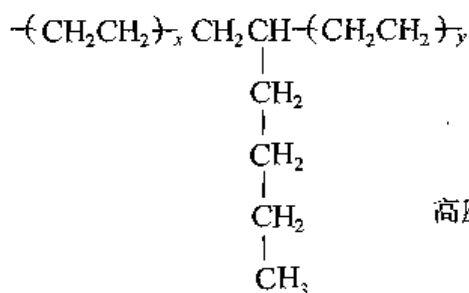
聚(乙烯-丁烯-1)



聚(乙烯-己烯-1)



低压聚乙烯



高压聚乙烯

5. 高聚物末端基

有人在裂解聚碳酸酯时,发现由溶剂法和熔融法制得的聚碳酸酯的裂解谱图中的差异来自它们的端基(见图 4-34)。例如,溶剂法得到的聚碳酸酯分子链端断裂形成对-特丁基苯酚,而由熔融法得到的聚碳酸酯分子链端断裂则形成苯酚:

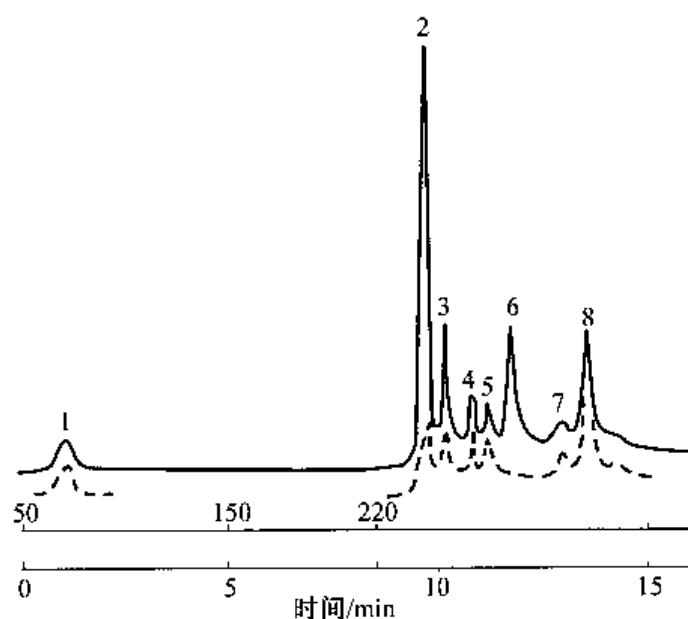
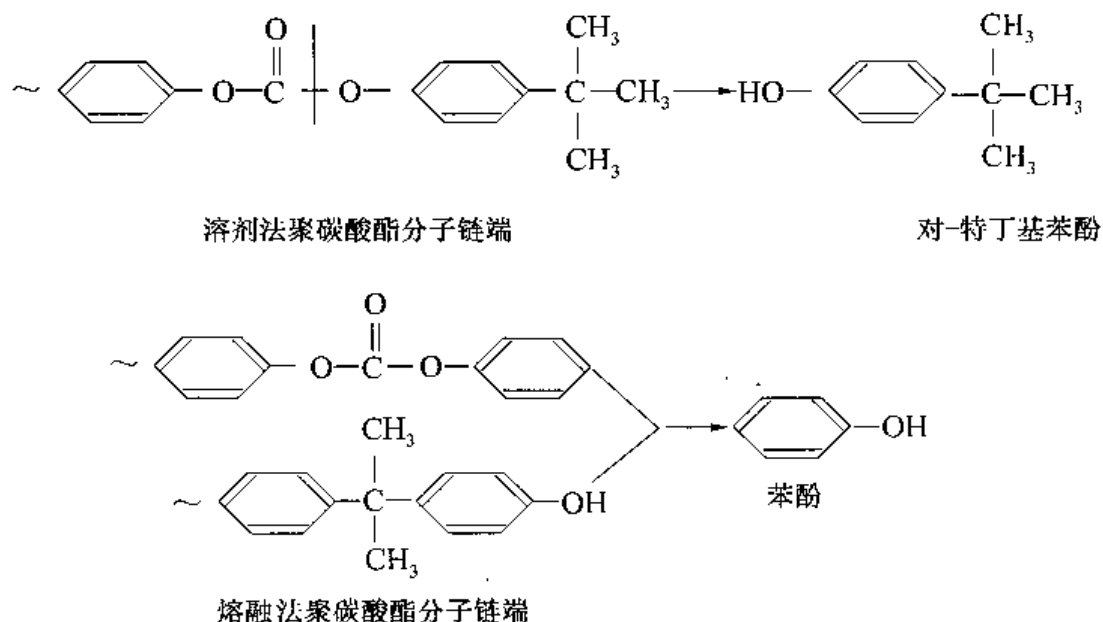


图 4-34 聚碳酸酯裂解谱图

1—C1~C3 烃; 2—苯酚; 3—对-甲酚; 4—对-乙基酚; 5—对-丙基酚;
6—对-特丁基酚; 7—未鉴定; 8—异戊基酚

显然,聚碳酸酯分子质量越大,则端基碎片的产率越小。因此,原则上可利用分析高聚物端基碎片测量分子质量(如图 4-35)。然而,在许多情况下,裂解产物中端基碎片缺乏明显特征,或高聚物分子质量太大,相应的端基碎片产率很低,不易测量。因而此法使用得不多。

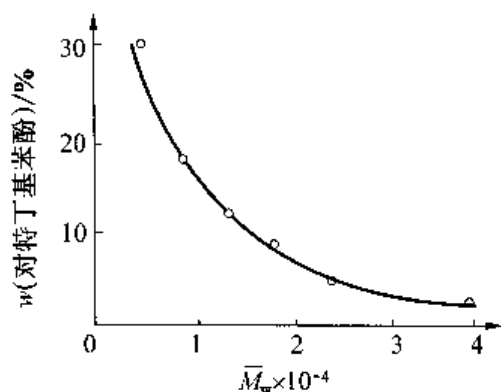


图 4-35 聚碳酸酯中对特丁基酚的产率与重均相对分子质量之间的关系图

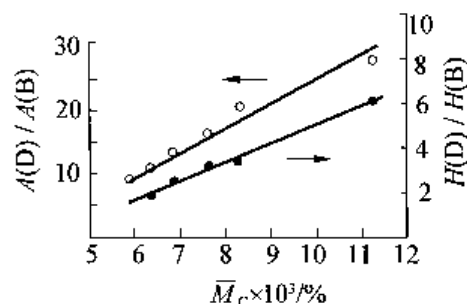


图 4-36 聚异戊二烯交联度与 $H(D)/H(B)$ 的定量关系

6. 交联度的测定

高聚物交联度的测定用经典的溶胀法十分麻烦、费时,而用红外或核磁共振法分析这类不溶不熔并含有大量添加剂的样品也非常困难。裂解色谱却可以比较方便地用来测定高聚物的交联度。有人用裂解色谱测定了硫化后的聚异戊二烯交联度。用高聚物交联桥内的平均分子质量 \bar{M}_c 表征交联度,以裂解产物中二戊烯(D)与 3-甲基戊二烯-1,3(B)的峰高或峰面积比值 $A(D)/A(B)$ 对 M_c 作图(见图 4-36),两者均呈线性关系。此法测得硫化聚异戊二烯橡胶交联度,误差小于 2%。

还有人对苯乙烯-二乙烯基苯树脂进行裂解色谱分析指出,裂解产物中苯乙烯与甲苯的峰面积比值与其交联度呈线性(交联度用树脂中引进的二乙烯基苯的量表征)关系。此法可用来评价及区分各种牌号的作气相色谱固定相用的高分子微球,如 Porapak P, Chromasorb101, Chromasorb102, Chromasorb103 等系列产品。

思 考 题

1. 简要说明气相色谱分离的基本原理。气相色谱分析方法有哪些主要的优缺点?
2. 用气相色谱法是如何进行定性、定量分析的?为什么操作条件选择得是否适当对分析结果有非常重要的影响?
3. 简述裂解气相色谱法(PGC)的基本原理。为何可用 PGC 方法研究高分子的组成及结构?
4. 影响聚合物裂解反应的主要因素有哪些?用 PGC 研究聚合物样品时,在选择实验条件时应注意哪些主要问题?
5. 举 1~2 个例子说明如何应用 PGC 鉴别组成相同或相近的共聚物与共混物。
6. 简要说明如何应用 PGC 研究氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物体系中的序列分布问题。
7. 设计一个简单方案,说明如何应用 PGC 测定天然橡胶/丁苯橡胶共混物中天然橡胶的百分含量。
8. 设计一个简单方案,说明如何应用 PGC 来测量溶剂法聚碳酸酯的相对分子质量。

参考文献

- 1 孙传经. 气相色谱分析原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979.
- 2 Berezkin V G, Alishoyev V R, Nemirowskaya I B. Gas chromatography of polymers[M]. Amsterdam: Elsevier, 1977.
- 3 清华大学分析化学教研室. 现代仪器分析(下)[M]. 北京: 清华大学出版社, 1983.
- 4 朱善农. 高分子材料的剖析[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- 5 May R W. Pyrolysis gas chromatography[M]. London: Chemical Society, 1977.
- 6 吴人洁. 现代分析技术——在高聚物中的应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- 7 Hilado C J. Pyrolysis of polymers[M]. Westport: Technomic Publ Inc, 1976.
- 8 C. G. 史密斯, N. E. 斯凯利, R. A. 所罗门, 等. 聚合物色谱分析手册[M]. 邓大中译. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- 9 W. H. 麦克法登. 气相色谱——质谱联用技术在有机分析中的应用[M]. 周自衡译. 北京: 科学出版社, 1983.
- 10 [日] 柘植新, 大谷肇. 高分辨裂解色谱原理与高分子裂解谱图集[M]. 金熹高, 罗远芳译. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.
- 11 高家武. 高分子材料近代测试技术[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994.
- 12 宋宏. 高分子材料的研究与测定[M]. 大连: 大连工学院出版社, 1988.
- 13 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理(修订版)[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- 14 王旭兆. 应用化工, 2005, 34(4): 248.
- 15 杨修谔. 化学世界, 2000, 8: 433.
- 16 Park J A, Park K, Park J W, et al. Korean Journal of Chemical Engineering, 2002, 19(4): 658.
- 17 Moldoveanu S C. Journal of Microcolumn Separations, 2001, 13(3): 102.
- 18 Bart J C J. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 58 – 59: 3.
- 19 Wang C Y. Frank. Macromolecules, 2000, 33(7): 2437.
- 20 Ross A B. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 58 – 59: 371.

第五章 电子显微镜法

第一节 概 述

人的眼睛不能直接观察到比 0.1mm 更小的物体或物质结构,借助于光学显微镜可以看到像细菌、细胞那样小的物体。但是,由于光波的衍射效应,光学显微镜的分辨极限大约是光波的半波长,而可见光的短波长约为 $0.4\mu\text{m}$,所以光学显微镜的极限分辨本领是 $0.2\mu\text{m}$ 。为了观察更微小的物体,必须利用波长更短的波作为光源。

1924 年德布洛依(De Brolic)提出了微观粒子具有二象性的假设,后来这种假设得到了实验证实。从此,人们认识到高速运动的粒子与短波辐射相联系,例如在 100kV 电压下加速的电子,相应的德布洛依波的波长为 0.0037nm ,比可见光的波长小几十万倍。此后,物理学家们利用电子在磁场中的运动与光线在介质中的传播相似的性质,研究成功了电子透镜。在 1932—1933 年间,德国的 Knoll 和 Ruska 等在柏林制成了第一台电子显微镜。虽然这台电子显微镜的放大率只有 12 倍,但它表明,电子波可以用于显微镜,从而为显微镜的发展开辟了一个新的方向。1939 年德国的西门子公司生产了分辨本领优于 10nm 的商品电子显微镜。半个多世纪以来,十几个国家已经生产了数万台各种类型的电子显微镜。我国从 1958 年开始制造电子显微镜,现在已经能生产性能较好的透射电镜和扫描电镜。现代高性能的透射电子显微镜,点分辨本领优于 0.3nm ,晶格分辨本领达到 0.14nm ,自动化程度相当高,而且具备多方面的综合分析功能。

在自然科学的一些领域中,电子显微镜作为观察微观世界的“科学之眼”,已经成为一种不可缺少的仪器。在金属、高分子、陶瓷、半导体等材料科学中,在矿物、地质等部门中,以及在物理、化学等学科中,电子显微镜都发挥着重要的作用。电子显微镜使人们进入了以 \AA ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}=10^{-10}\text{m}$) 为单位的世界。利用电子显微镜,在高倍下可以观察到材料内部组织状态、内部缺陷等,而且还可以在微小区域(一般可在 20nm 的尺寸上)进行结构分析或元素分析。现在,现代电子显微镜的分辨本领已经达到原子大小的水平,人们渴望直接看到原子的理想已经实现了。科学工作者已经用电镜直接看到特殊的大分子的结构,还看到了某些物质的原子像。电子显微镜的进一步发展,对揭示材料的结构与性能的关系将起到重大的作用。

第二节 电子显微镜的电子光学基础

电子光学是电子显微镜的理论基础,它主要研究电子在电磁场中的运动规律。本节只讲述与电子显微镜有关的电子透镜的基础知识。

一、电子的波动性及电子波的波长

根据德布洛依假设,运动微粒和一个平面单色波相联系。以速度为 v 、质量为 m 的微粒相联系的德布洛依波的波长为

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (5-1)$$

式中: h 为普朗克常数。

初速度为 0 的电子,受到电位差为 v 的电场加速,根据能量守恒原理,电子获得的动能为

$$\frac{1}{2}mv^2 = ev \quad (5-2)$$

式中: e 为电子的荷电量。从式(5-1)和式(5-2)可得

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mev}} \quad (5-3)$$

电子显微镜中所用的电压在几十千伏以上,必须考虑相对论效应。经相对论修正后,电子波长与加速电压之间的关系为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0ev\left(1 + \frac{ev}{2m_0c^2}\right)}} \quad (5-4)$$

式中: m_0 为电子的静止质量; c 为光速。

表 5-1 列出了一些加速电压与电子波长的关系。

表 5-1 加速电压与电子波长

加速电压/kV	电子波长/nm	相对论修正后的电子波长/nm
1	0.03878	0.03876
10	0.01226	0.01220
50	0.00548	0.00536
100	0.00388	0.00370
1000	0.00123	0.00087

透射电镜的加速电压一般为 50~100kV,电子波长为 0.00536~0.00370nm,比可见光的波长小十几万倍,比结构分析中常用的 X 射线的波长也小 1~2 个数量级。

运动电子具有波粒二象性。在电子显微镜中,讨论电子在电、磁场中的运动轨迹,讨论试样对电子的散射等问题是从电子的粒子性来考虑的,而讨论电子的衍射以及衍射成像问题时,是从电子的波动性出发的。

二、静电透镜

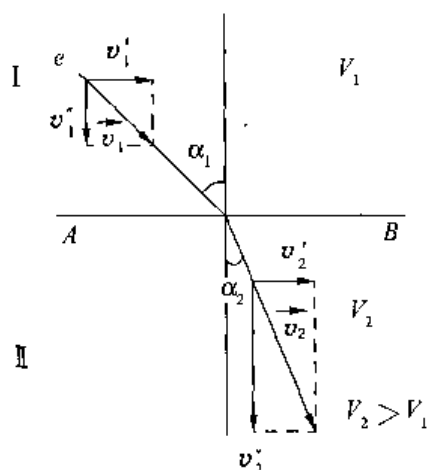
1. 电子光学折射定律

根据电磁学原理,电子在静电场中受到的洛伦兹力 F 为

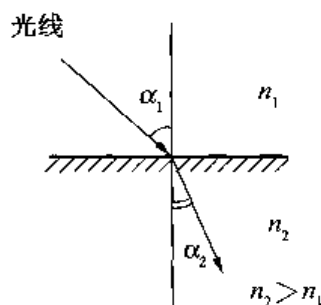
$$F = -eE \quad (5-5)$$

式中 E 为电场强度矢量。

如果电子不是沿着电场的方向运动,电场将使运动的电子发生折射。对于理想的情况,电子从电位为 V_1 的区域 I 进入电位为 V_2 的区域 II (见图 5-1),这两个区域的界面是 AB。在界面处,电子运动的速度将由 v_1 变为 v_2 。 v'_1 与 v'_2 是它们相应的切向分量,由于在平行于界面的方向没有电场力作用,因此



(a) 电子在静电场中的折射



(b) 光线在介质界面处的折射

图 5-1 电子光学中的折射

$$v'_1 = v'_2$$

即

$$v_1 \sin \alpha_1 = v_2 \sin \alpha_2 \quad (5-6)$$

这里 α_1 及 α_2 为电子运动方向与电场等位面的法线间的夹角。将式(5-2)代入式(5-6),得到

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{\sqrt{V_2}}{\sqrt{V_1}} \quad (5-7)$$

与几何光学中的折射定律 $\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{n_2}{n_1}$ (n 为介质的折射率)相比较,可将式(5-7)写成

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{\sqrt{V_2}}{\sqrt{V_1}} = \frac{n_{e2}}{n_{e1}} \quad (5-8)$$

式中: n_e 为电子光学折射率; n_{e1} 为在电位是 V_1 的电场中的电子光学折射率; n_{e2} 为在电位是 V_2 的电场中的电子光学折射率。由式(5-8)可见, \sqrt{V} 起着电子光学折射率的作用。式(5-8)就是静电场中电子光学折射定律的数学表达式。当 $V_2 > V_1$ 时, $\alpha_2 < \alpha_1$, 这时电子向等位面法线折射; 当 $V_2 < V_1$ 时, $\alpha_2 > \alpha_1$, 电子远离法线折射, 静电场中的电子光学折射定律反映了电子在电场中的运动规律, 与光线在光学介质中的传播规律相似。但是在电子光学中, 电子运动的介质是电场, 折射面是电场的等位面。

3. 静电浸没物镜

利用电子在电场中运动的特性, 制成了各种电子光学透镜。带电的旋转对称电极在空间形成旋转对称的静电场, 轴对称的弯曲电场对电子束有会聚成像的性质, 这种旋转对称的电场空间系统被称为静电电子透镜(简称静电透镜)。阴极处于透镜电场中的静电透镜称为

静电浸没物镜。只有静电场才可能使自由电子增加动能,从而得到由高速运动电子构成的电子束,所以各种电子显微镜的电子枪都必须用静电透镜,一般用静电浸没物镜。

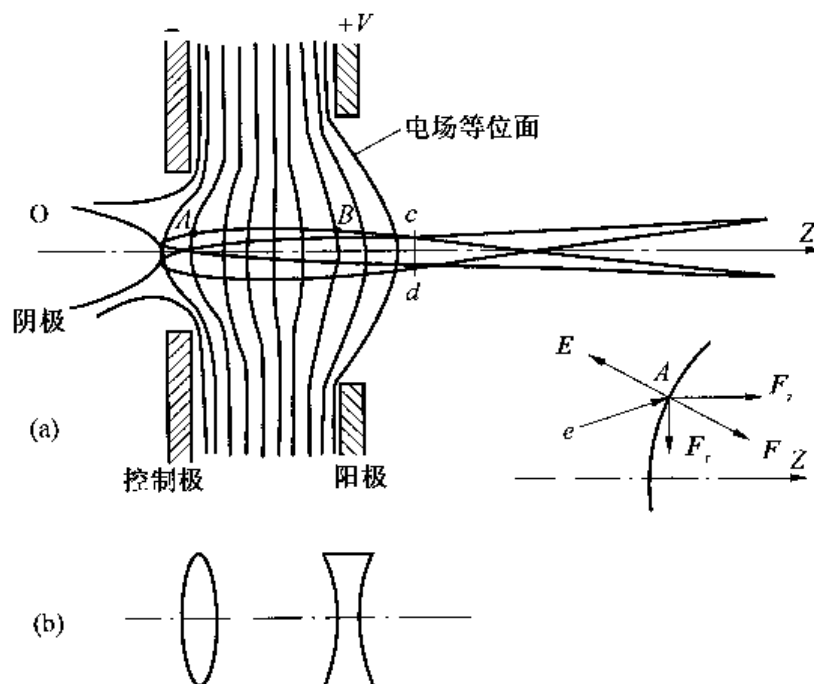


图 5-2 静电浸没物镜原理

图 5-2 是静电浸没物镜的原理图。它由阴极、控制极(亦称栅极)和阳极组成,阴极处于零电位,阳极接正电位,控制极一般接负电位。在空间所形成的电场分布示于图 5-2 中。阴极尖端附近的自由电子在阳极作用下获得加速度。控制极附近的电场对电子起会聚作用,阳极附近的电场有发散作用,电子接近阳极时,运动速度已经相当大,阳极孔的直径也比较大,因此发散作用较小。先看在图 5-2 中靠近控制极附近的 A 点。电场强度矢量 E 垂直于电场等位面,指向电位低的方向。由式(5-5)可知,电子受到的作用力 F 与 E 的方向相反,将 F 分解为平行于对称轴的分量 F_z 及垂直于对称轴的分量 F_r , F_z 使电子得到沿轴的加速度,而 F_r 的方向指向对称轴,它使电子向轴靠近。因为电场是旋转对称的,各个方向的电子都向轴靠近,形成向轴会聚的电子束。在阳极附近,例如在 B 点,电场的径向分量 F_r 背离对称轴的方向,电子束受到发散作用,但是电子的速度已经增大,故发散作用小于前一部分电场的会聚作用,其作用的结果是使会聚角度较大的电子束变成会聚角稍小的电子束。图 5-2b 表示了与该系统类似的光学透镜系统。静电浸没物镜系统用在电镜中称作电子枪。从电子枪出来的电子束具有的能量取决于阴极与阳极之间的电位差,在图 5-2 中,电子束中电子的能量为 eV 。控制极对电子束除有会聚作用外,还能控制电子束的强度。当控制极的负电压数值增大时,阴极发射电子的区域减少,形成的电子束强度变小;当负电压数值减小时,发射电子的区域增加,束流强度增大。从电子枪出来的电子束形成一个最小交叉斑 cd ,这就是电镜中的电子光源斑点。

三、磁透镜

运动的电子在磁场中受到的洛伦兹力 F_m 为

$$\mathbf{F}_m = -\frac{e}{c}[\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \quad (5-9)$$

式中： \mathbf{v} 是电子运动的速度矢量； \mathbf{H} 是磁场强度矢量。该作用力的大小为 $F_m = \frac{e}{c}vH\sin(\angle vH)$ ，其方向始终垂直于电子的速度矢量与磁场强度矢量所组成的平面。因为作用力与速度方向垂直，这种力不改变速度大小，电子在磁场中运动时，动能保持不变。磁透镜并不改变电子束的能量，但是却不断改变着电子束的方向。

(一) 磁透镜的光学性质

通电流的圆柱形线圈产生旋转对称(即轴对称)的磁场空间。这种旋转对称磁场对电子束有会聚成像的性质，在电子光学中称之为磁电子透镜(简称磁透镜)。图 5-3 是磁透镜示意图，图中表示了在磁透镜中磁力线的分布，并表示了磁透镜的会聚作用。

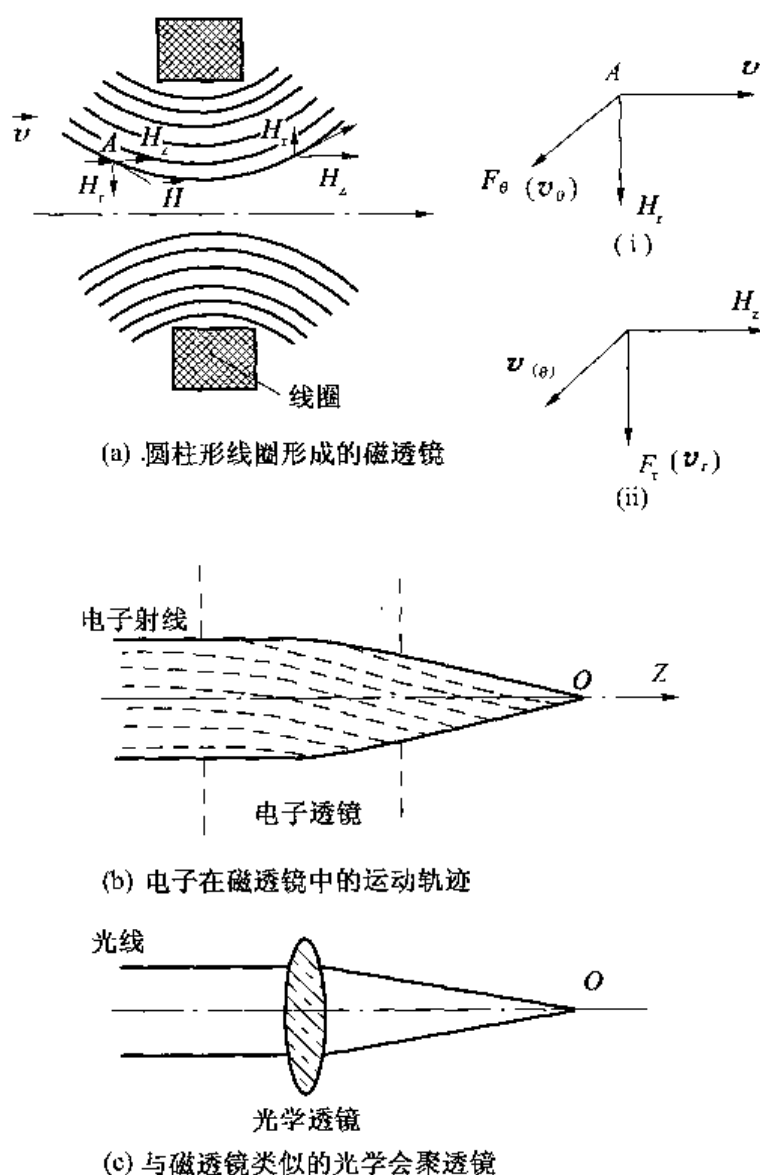


图 5-3 磁透镜和它的会聚作用

电子以速度 v 平行于对称轴 Z 进入透镜磁场。在磁场的左半部(比如在 A 点), 磁场强度 \mathbf{H} 分解为轴向分量 H_z 及径向分量 H_r 。根据式(5-9), 用左手定则可知, \mathbf{v} 与 \mathbf{H}_r 作用的结

果使电子受指向读者的作用力 F_θ (见图中 i), 在 F_θ 作用下, 产生了电子绕轴旋转的速度 v_θ 。由于 v_θ 与 H_z 作用, 电子受到指向轴的聚焦力 F_r (见图中 ii), 其结果产生了指向轴的运动分量 v_r 。因此, 电子在磁场中运动时将产生三个运动分量: 轴向运动 (速度 v_z)、绕轴旋转 (速度为 v_θ) 和指向轴的运动 (速度为 v_r)。总的结果是, 电子以螺旋方式不断地靠近轴向前运动。当电子运动到磁场的右半部时, 由于磁力线方向的改变, 使得 H_r 的方向与在左半部时相反, 因此 F_θ 的方向也相反。在 F_θ 的作用下, 使 v_θ 减少, 但并不改变 v_θ 的方向, 结果 F_r 的方向也不改变, 电子的运动仍然是向轴会聚。在这部分磁场中, 电子绕轴旋转的速度逐渐减慢, 但是电子的运动仍然存在着三个运动分量。在这类轴对称弯曲磁场中, 电子运动的轨迹是一条空间曲线, 离开磁场区域时, 电子的旋转速度减为零, 电子作偏向轴的直线运动, 并进而与轴相交。图 5-3b 是电子运动轨迹的示意图。平行于轴入射的电子经过电子透镜后, 其运动轨迹与轴相交于 O 点, 该点即为透镜的焦点。电子透镜中焦距的含意与几何光学中的相同。

从以上分析可以看到, 轴对称的磁场对运动电子总是起会聚作用。磁透镜都是会聚透镜, 与图 5-3c 所示的光学会聚透镜类似。

根据式(5-9)式, 可以知道电子在磁场中的运动方程为

$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{e}{c} [\mathbf{v} \times \mathbf{H}] \quad (5-10)$$

在旋转对称磁场中, 整个磁场空间的磁场强度可以用对称轴上的磁场强度 $H(Z)$ 来表示, 利用式(5-2), 在旁轴条件下, 从式(5-10)可以得到电子运动轨迹的微分方程为

$$r''(Z) + \left[\frac{e}{8mc^2 V} H^2(Z) \right] r(Z) = 0 \quad (5-11)$$

$$\theta'(Z) - \sqrt{\frac{e}{8mc^2 V}} H(Z) = 0 \quad (5-12)$$

式中: V 是电子的加速电压, 对于磁透镜, V 是常数。所讨论的是轴对称场中的运动, 采用了柱坐标系统。所谓旁轴条件的意义是: ①电子束在紧靠光轴的很小范围内; ②电子束与光轴的倾斜角很小。

式(5-11)为二阶线性齐次常微分方程, 它的一般解为任意两个无关特解的线性组合。选满足下列初始条件的两个特解 (见图 5-4):

(1) 特解 $r_1(Z)$, 满足

$$r_1(Z_a) = 0, r_1'(Z_a) = 1 \quad (5-13)$$

(2) 特解 $r_2(Z)$, 满足

$$r_2(Z_a) = 1, r_2'(Z_a) = 0 \quad (5-14)$$

于是方程式(5-11)的一般解为

$$r(Z) = Ar_1(Z) + Br_2(Z) \quad (5-15)$$

式中: A, B 为取决于边界条件的常数。

现在考虑在 $Z = Z_0$ 的平面上某一点 P 的成像问题。图 5-4 中, $r = r(Z_a)$ 是从 P 点出发的满足旁轴条件的某一任意轨迹。在 $Z = Z_a$ 处, 由式(5-15)得到

$$r(Z_a) = r_a = Ar_1(Z_a) + Br_2(Z_a) \quad (5-16)$$

$$r'(Z_a) = r'_a = Ar_1'(Z_a) + Br_2'(Z_a) \quad (5-17)$$

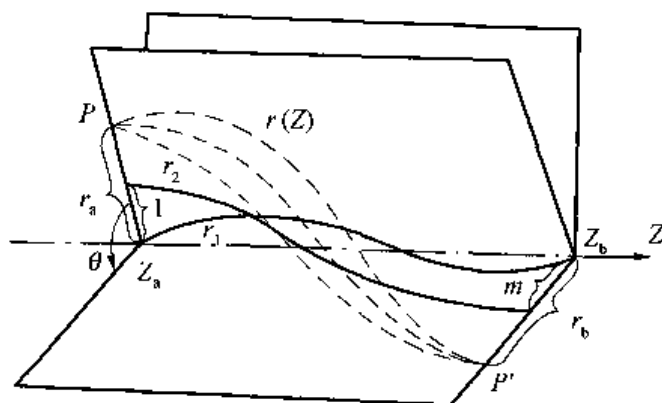


图 5-4 磁透镜的光学性质示意图

考虑到特解的初始条件,将式(5-13),式(5-14)代入式(5-16)及式(5-17),得到

$$A = r'_a, B = r_a$$

将 A, B 代入式(5-15),得到

$$r(Z) = r'_a r_1(Z) + r_a r_2(Z) \quad (5-18)$$

这就是电子运动的旁轴轨迹方程。

根据式(5-18)可以证明磁透镜的成像性质。因为磁透镜有会聚作用,从物平面的轴上点 $Z = Z_a$ 处出发的电子轨迹 $r_1(Z)$ 一定再与轴相交,假设交点在 $Z = Z_b$ 处,即

$$r_1(Z_a) = r_1(Z_b) = 0$$

对于任意旁轴轨迹,在 $Z = Z_b$ 处,式(5-18)变为

$$r(Z_b) = r_b = r'_a r_1(Z_b) + r_a r_2(Z_b)$$

因

$$r_1(Z_b) = 0$$

故

$$r_b = r_a r_2(Z_b) \quad (5-19)$$

在确定的透镜下,并且给定了初始条件,这时 $r_2(Z_b)$ 是常数。对于一定的 P 点,因为 r_a 是定值,所以 r_b 也是固定值。式(5-19)表明,从物平面上 $Z = Z_a$ 处与轴的距离为 r_a 的 P 点出发的电子,在旁轴范围内,无论其运动轨迹的初始斜率 r'_a 如何(即无论电子运动的初始方向如何),都在 $Z = Z_b$ 处,会聚于和轴相距为 r_b 的 P' 点上,称 P' 点为 P 点的像。

从式(5-19)可以得到

$$\frac{r_b}{r_a} = r_2(Z_b) = M(\text{常数}) \quad (5-20)$$

M 称为像的横向放大倍数(通称放大倍数)。式(5-20)表明,同一物平面上各不同点成像的横向放大倍数恒为一常数,因此像与物是几何相似的。

在磁场中,运动电子将绕轴旋转,对式(5-12)积分,得到

$$\theta = \theta(Z_b) - \theta(Z_a) = \sqrt{\frac{e}{8mc^2 U}} \int_{Z_a}^{Z_b} H(Z) dZ \quad (5-21)$$

从式(5-21)可见,转角 θ 与电子在 Z_a 平面上出发的初始位置及初始方向都没有关系,只由透镜本身的磁场决定。因此像转角并不影响各点的成像性质和像与物的几何相似性,只是像平面整个地相对于物平面旋转了一个角度 θ (见图 5-4)。

以上结果表明,在旁轴条件下,从物平面上一点 P 出发的电子,通过磁场后,都会聚于像平面上的同一点 P' ,像平面上各点的横向放大倍数是相同的。这证明了磁透镜能够将物转换成清晰的几何相似的电子图像。

无论磁透镜还是静电透镜,都有成像性质,但磁透镜成像时图像有旋转问题。电子透镜与光学透镜有相似性,可以将电子的运动看成是电子射线,对于电子透镜也引进了几何光学上用的焦点、焦距等概念,在电子光学中也可应用与几何光学类似的作图法。但是应注意,玻璃不能制成电子透镜,电子透镜是一些特殊的电磁场空间系统。

(二) 磁透镜

在电子显微镜中,一般用磁透镜来做会聚透镜和各种成像透镜。下面简单介绍几种磁透镜。

1. 短磁透镜

磁场沿轴延伸的范围远小于焦距的透镜称短磁透镜。通电流的短线圈及带有铁壳的线圈都可以形成短磁透镜。图 5-5 表示了带铁壳的短磁透镜及透镜中磁力线的分布。

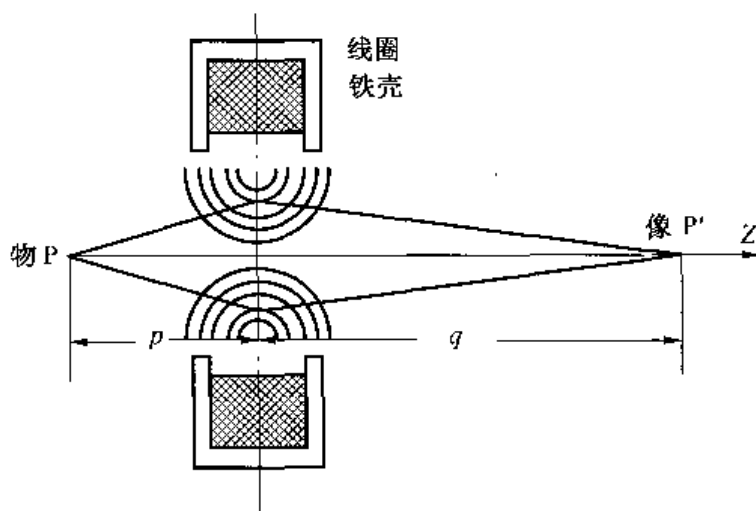


图 5-5 短磁透镜

对于短磁透镜,有以下两个基本关系式:

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{\sqrt{8mV}} \int_{-\infty}^{+\infty} H^2(Z) dZ \quad (5-22)$$

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{f} \quad (5-23)$$

式中: f 为透镜的焦距; p 为物距; q 为像距; V 为加速电压。将短磁透镜有关的结构参量代入式(5-22),得到

$$f = A \cdot \frac{V}{(NI)^2 R} \quad (5-24)$$

式中: NI 为透镜线包的安匝数; R 是线包的半径; A 是与透镜结构条件有关的常数 ($A > 0$)。

从式(5-22)和式(5-24)可以看出: (i) $f > 0$, 表明磁透镜总是会聚透镜。 (ii) $f \propto \frac{1}{I^2}$, 表明当励磁电流稍有变化时, 就会引起透镜焦距大幅度的改变。因此, 可以用调节电流的办法来

改变磁透镜的焦距。在电子显微镜中,通过改变励磁电流来改变放大倍数及调节图像的聚焦和亮度。(iii)焦距 f 与加速电压 V 有关,加速电压不稳定将使图像不清晰。

2. 带极靴的磁透镜

在磁透镜的铁壳上加特殊形状的极靴,如图 5-6 所示,可以使透镜的焦距变得更短。磁透镜的铁壳用软铁等磁性材料制成,极靴用饱和磁通密度高的铁磁性材料制造,一般采用铁钴合金或铁钴镍合金。图 5-6 还表示了这种透镜在透镜轴上磁场的分布,以及有铁壳的和无铁壳的透镜在透镜轴上的磁场分布。将这三种情况进行比较可知,加极靴后,使得磁场更强而且更集中,其磁场强度可达到 $10^5 \sim 10^6 \text{ A/m}$,透镜焦距可减小至几毫米。这种强磁场透镜在定量计算上与短磁透镜不同,需要在计算公式中加一些与极靴有关的修正项。

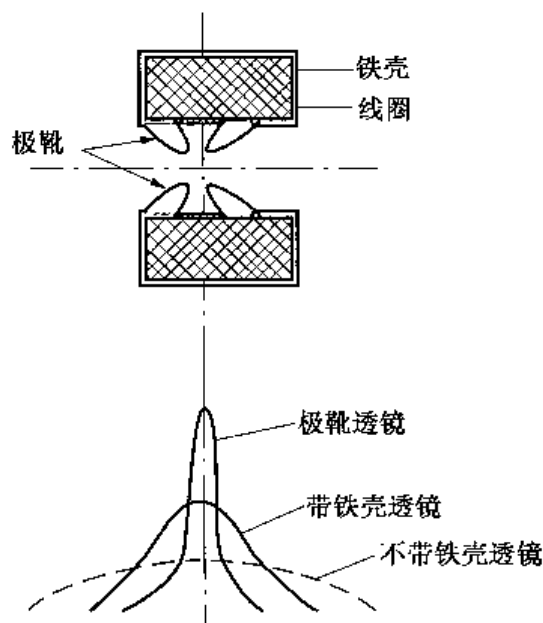


图 5-6 带极靴的磁透镜

3. 特殊磁透镜

为了适应各种不同需要,尤其是为了提高透镜的分辨率,发展了多种形式的磁透镜。下面介绍两种在电镜中经常采用的特殊磁透镜。

(1)不对称磁透镜。上、下极靴的孔径不相同的磁透镜称之为不对称磁透镜。例如,用于透射电镜的物镜,上极靴孔要大一些,使试样能放在透镜的焦点位置附近,并便于试样的倾斜和移动;扫描电镜中物镜的下极靴孔比上极靴孔大,以便于在其附近安放某些附件。

(2)单场透镜。有的电镜是将试样放在透镜的上、下极靴中间的位置,上极靴附近的磁场起会聚电子束的作用,下极靴附近的磁场起物镜作用,这种透镜称之为单场透镜,单场透镜的焦距很短,约等于透镜磁场的半宽度,而且它的球差可以比普通磁透镜小一个数量级,有利于提高透镜的分辨率。

四、电子透镜的像差

上面所讨论的电子透镜的聚焦成像问题是有条件的,即假定:①电子运动的轨迹满足旁轴条件;②电子运动的速度(决定了电子的波长)是完全相同的;③形成透镜的电磁场具有理想的轴对称性,等等。但是,实际的电子透镜在成像时,并不能完全满足这些条件,这种实际情况与理想条件的偏离,造成了电子透镜的各种像差。像差的存在影响图像的清晰度和真实性,决定了透镜只具有一定的分辨率,从而限制了电子显微镜的分辨率。

电子透镜主要有几何像差、色差和轴上像散等像差。几何像差是由电子运动的实际轨迹偏离旁轴条件引起的,它包括球面像差、慧形像差、场曲、像散、畸变和各种旋转像差等。色差是由加速电压的波动以及阴极逸出电子能量的起伏,使得成像电子的波长不完全相同,从而影响到电子透镜的焦距和像转角造成的,磁透镜电流不稳定也会使透镜的焦距发生变

化而产生色差。电子透镜中的色差类似于普通光学中由光的颜色(具有不同的波长)的差异产生的色差。轴上像散是由透镜场中的某些缺陷,使得实际的透镜磁场或电场不是理想的旋转对称场而产生的像差,轴上像散是不能完全避免的,它是影响电镜分辨率的主要像差之一。

第三节 透射电子显微镜

电子显微镜包括透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, 缩写为 TEM)、扫描电子显微镜、发射电子显微镜及反射电子显微镜等。透射电子显微镜简称透射电镜,是最早发展起来的一种电子显微镜。由于它的分辨率高,并且具备能够作电子衍射等特点,至今仍然是应用得最广泛的一种电镜。现代高性能透射电镜可兼有扫描电镜、扫描透射电镜和微区成分分析等功能,更扩大了它的适用范围。图 5-7 为一台高性能的 JEM2010F 型透射电子显微镜。

一、透射电子显微镜的构造

透射电子显微镜是一种大型的电子光学仪器。它主要包括电子光学系统、真空系统和电器三部分。

1. 电子光学系统(镜筒)

电子显微镜的电子光学系统放置在电镜的镜筒内,其核心是磁透镜。光学显微镜是以玻璃透镜使光束聚焦,而电子显微镜则是以磁透镜使电子束聚焦。由于电子显微镜的放大倍数很高,所以对磁透镜的要求很高,一是要短焦距,二是高放大率。

电子光学系统是电子显微镜的主体,它可以说是一个透镜组。电镜的上端是电子枪部分,下端是观察和照相部分,中间则为成像系统,还有样品室。

图 5-8a 是近代电镜电子光学部分结构示意图,图 5-8b 是与之相似的透

射式光学显微镜的结构图。在电子显微镜的电子光学系统中,它的上部是由电子枪和第 I 会聚镜、第 II 会聚镜组成的电子照明系统。它的作用是提供一个亮度高、尺寸小的电子束。电子束的亮度取决于电子枪,电子束的直径尺寸则取决于会聚镜。电子枪发射电子,是电镜的照明光源,它在电镜中是十分重要的。电子枪又分为灯丝阴极、栅极、加速阳极三部分。灯丝通过电流后发射出电子,栅极电压比灯丝负几百伏,作用是使电子束会聚,改变栅极电压可以改变电子束尺寸,加速阳极系统可以具有比灯丝高 5 万伏甚至数 10 万伏的高压,其作用是使电子加速,从而形成一个高速运动的电子束。

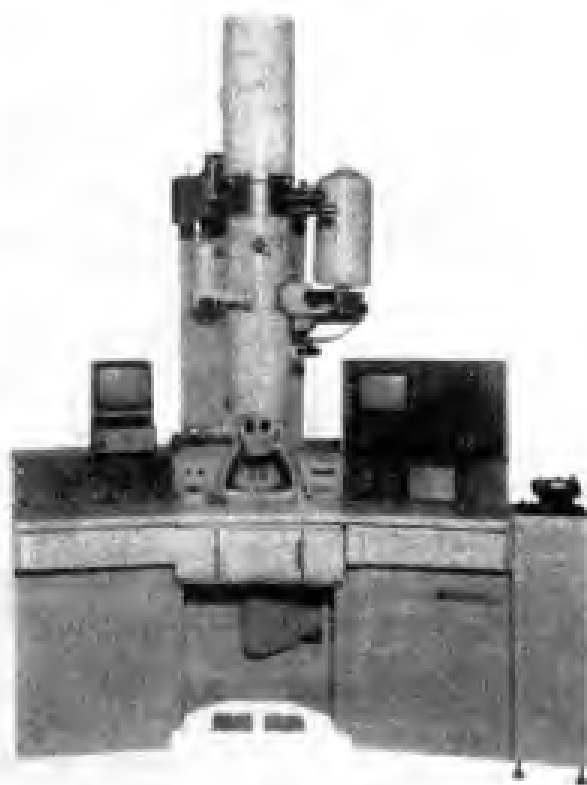


图 5-7 JEM2010F 型透射电子显微镜外观图

会聚镜将电子枪发出的电子束聚焦到所观察的试样上,通过调节会聚镜的激励电流,可以改变会聚镜的磁场强度,从而控制照明强度及照明孔径角大小。现代电镜一般采用两个会聚镜,以便获得一个尺寸小的电子束。

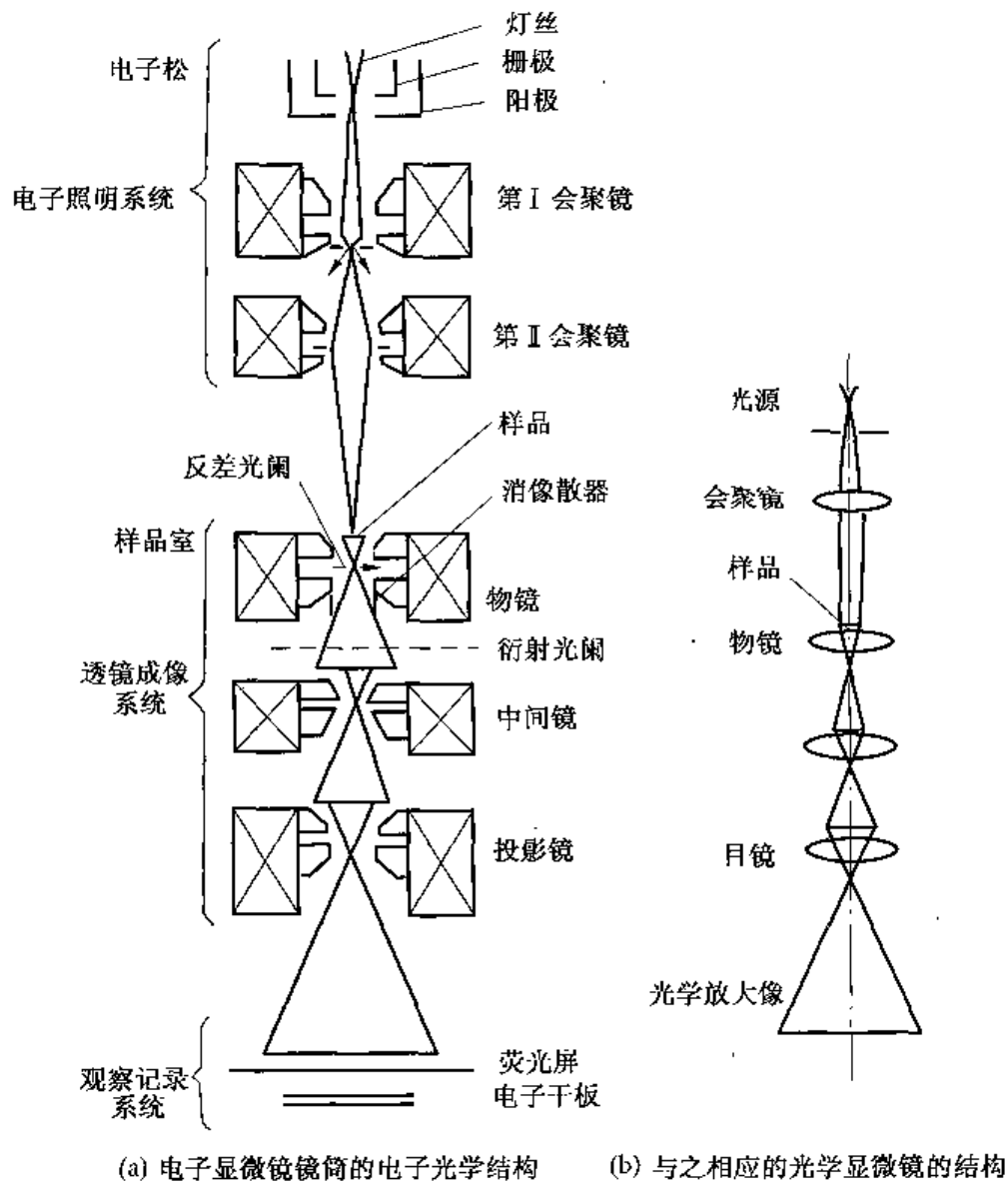


图 5-8 光学结构示意图

样品室在电子照明系统下面,样品室是放置被观察样品的,可以使样品沿 x, y 方向移动,也可沿 z 方向升降,现代电镜在样品室中有防污染装置。此外,为了适应多方面应用的需要,还专门配有低温样品台、加热样品台、拉伸样品台以及双倾样品台等。

样品室下面是透镜成像系统。它是由物镜、中间镜、投影镜组成。物镜是电镜的重要部分,它的作用是形成样品的第一级放大像,穿过试样的电子束包含了反映试样特征的信息,经过物镜的作用,即在物镜后的像平面上形成放大了的一次电子图像。此外,物镜还对像进行聚焦。透射电镜的分辨率主要取决于物镜,一般要求物镜的焦距应尽量短,通常用强磁透镜作物镜,其焦距为 2mm 左右,放大率为 100~200 倍。物镜中还有一个反差光阑和物镜消像散器,它们的作用是减少物镜像散,提高分辨率。

中间镜和投影镜的作用是把物镜形成的第一级放大像再进行二级或三级放大,从而产生最终放大像。中间像一般用弱磁透镜,其激励电流的改变可以改变中间镜磁场的强度,从而改变中间镜的放大倍数。在电镜设计中,往往通过调节中间镜的放大倍数来改变整个成像系统的总放大倍数。投影镜除了要将物镜和中间镜形成的电子图像或电子衍射谱进一步放大外,还要把图像投射到荧光屏上。投影镜一般用强磁透镜,通常要求投影镜有较高的放大倍数。

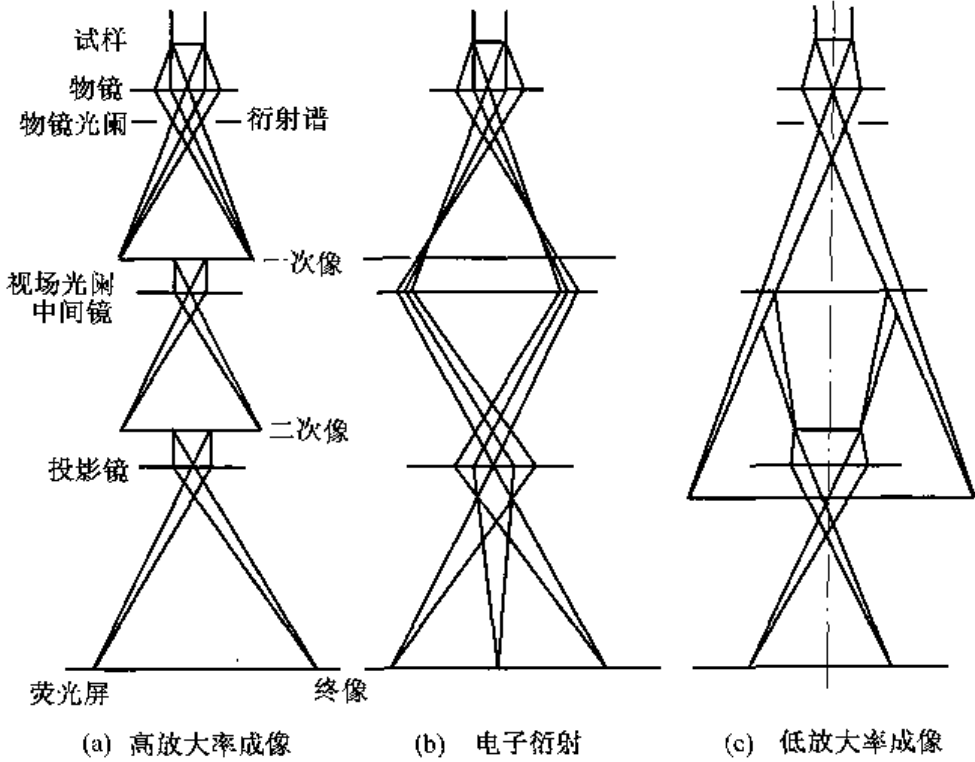


图 5-9 三级成像系统的电子光路示意图

简单的电子显微镜由物镜、一个中间镜和一个投影镜组成三级成像系统。图 5-9 是三级成像系统的电子光路图。这种三级成像系统的总放大倍率 M 为

$$M = M_0 \cdot M_1 \cdot M_2 \quad (5-25)$$

式中: M_0 , M_1 和 M_2 分别为物镜、中间镜和投影镜的放大倍率。现代高性能的电镜具有多级成像系统,它们有两个或两个以上的中间镜和投影镜。多级成像系统可以大大提高放大率,以适应高分辨率的需要。

电镜的下端是观察系统与记录系统,把最终像投影在荧光屏上进行观察,下面有自动摄像系统,记录放大像。

2. 真空系统

要求电镜的镜筒内部处于高真空,因为:①在空气中,运动的电子与气体分子碰撞而散射,使得电子的平均自由路程减小,在电镜中,从灯丝到荧光屏的距离约为 1m,为了使电子的平均自由路程大小达到这个距离,需要优于 10^{-2} Pa 的真空度;②电子枪的高压需要处于高真空中,以免引起放电;③高真空可以延长电子枪中灯丝的寿命;④试样处于高真空中可以减小污染等。透射电镜的真空度是标志其质量的关键问题之一,普通透射电镜的真空度

要求达到 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{Pa}$, 现代高性能的电镜要求将真空度提高到 $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{Pa}$ 。

电子显微镜的真空系统由机械泵(前级真空泵)、扩散泵(高真空泵)、真空管道和阀门以及空气干燥器、冷却装置、真空指示器等组成。现代电镜的真空系统都是自动控制的, 带有保护装置, 可防止由于突然停水、停电所造成的事故。

3. 电镜的电器部分

电镜的电器主要包括以下几部分:

(1) 电子枪的高压电源。为减小色差, 要求加速电压有很高的稳定度, 如要达到 $0.2 \sim 0.3 \text{nm}$ 的分辨率, 高压的稳定度必须优于 $2 \times 10^{-6} / \text{min}$ 。

(2) 磁透镜激磁电流的电源。磁透镜激磁电流的波动将使透镜焦距发生变化, 图像变得模糊。分辨率为 0.3nm 的电镜要求物镜电流的稳定度为 $1 \times 10^{-6} / \text{min}$, 中间镜和投影镜电流的稳定度为 $5 \times 10^{-6} / \text{min}$ 。

(3) 各种操作、调整设备的电器。包括电对中系统的电源、消像散器的电源及自动真空阀门、自动照相及其他自动控制系统的电器等。

(4) 真空系统电源。

(5) 安全保护用电器。如缺水时, 自动切断电源, 自动关闭真空阀门; 真空度不够或高压部件外露时, 高压电源接不上, 等等。

现代电镜采用了晶体管和集成电路等电子新技术, 大大提高了电源的稳定性, 而且使操作更为方便, 自动化程度很高, 一般都采用了电子计算机控制系统。

二、透射电子显微镜的主要性能指标

标志透射电子显微镜的主要指标是分辨率、放大率、加速电压、衍射相机长度以及自动化程度、所具备的功能等。

1. 分辨率

分辨率包括电子显微镜的点分辨率和线分辨率。在电子图像上尚能分辨开的相邻两点在试样上的距离称为电子显微镜的点分辨率。在电镜中的线分辨率是指电子图像上能分辨出的最小晶面间距, 这种分辨率也称为晶格分辨率。

电镜的分辨率表征电镜观察物质微观细节的能力, 它是标志电镜水平的首要指标, 也是电镜性能的主要综合性指标。近代高分辨电镜的点分辨率可达 0.3nm , 线分辨率可达 0.144nm 。

2. 放大率

电镜的放大率是指电子图像相对于试样的线性放大倍数。将最小可分辨距离放大到人眼可以分辨的大小所需要的放大率称有效放大率, 有效放大率是与仪器的分辨率相匹配的。

当人眼的分辨距离是 D , 电镜的点分辨率是 r 时, 有效放大率 $M = \frac{D}{r}$ 。仪器的最高放大率要大于有效放大率, 才能反映出仪器可能的分辨率, 但放大率过高是没有意义的, 再高的放大率也不可能在电子图像上得到比分辨率更小的结构细节。例设, $D = 0.1 \text{mm}$, $r = 0.3 \text{nm}$,

这时的有效放大率 $M = \frac{0.1 \text{mm}}{0.3 \times 10^{-6} \text{mm}} \approx 330000$ (倍)。一台点分辨率是 0.3nm 的电镜应具有的最高放大率必须是 330000 倍(记作 330000X)以上, 一般最高放大率在 $600000 \sim 800000 \text{X}$ 是适宜的。电镜的低倍放大率需要与光学显微镜相衔接($1000 \sim 2000 \text{X}$)。另外需要有 $50 \sim$

100X 的更低倍率,用以普查试样,选择视场。电镜的放大率是可调的,以便在不同倍率下观察不同尺寸的微观结构。

3. 加速加压

电镜的加速电压是指电子枪中阳极相对于灯丝的电压,它决定电子束的能量。加速电压高时,电子束对试样的穿透能力强,能直接观察较厚的试样。为了观察金属薄膜样品,加速电压至少要 100kV 以上,最好用超高压电镜。电压高时有利于获得高分辨率,对试样造成的电子辐照损伤也比较小。观察复型试样常用 100kV 左右的加速电压。一般电镜的加速电压在 50~200kV,加速电压在 1000kV 以上的电镜称超高压电镜。电镜的加速电压在一定范围内可调,通常所说电镜的加速电压(或高压)是指可达到的最高加速电压。

4. 相机长度

相机长度是指电镜作电子衍射时的一个仪器常数。用电镜作电子衍射时,衍射谱图经过透镜系统放大了,因此电镜的相机长度比电子衍射仪大得多,而且它是在一定范围内可调的。相机长度范围大有利于做更多的电子衍射工作。

三、透射电子显微镜的衬度形成原理

每张电子显微镜照片都是以明暗不同来表现的,当一束聚焦的高速电子沿一定方向轰击样品时,电子与固体物质中的原子核和核外电子发生作用,产生很多信息。在透射电镜中,电子的加速电压很高,采用的试样很薄,所接受的是透过的电子信号。因此,这里主要考虑电子的散射、干涉和衍射等作用。电子束在穿越试样的过程中,与试样物质发生相互作用,穿越试样后带有试样特征的信息,但是人的眼睛不能直接感受电子信息,需要将其转变成眼睛敏感的图像。图像上明、暗(或黑、白)的差异称为图像的衬度,或者称为图像的反差。在不同情况下,电子图像上衬度形成的原理不同,它所能说明的问题也就不同。透射电镜的图像衬度主要有散射(质量-厚度)衬度、衍射衬度和相位衬度,衬度原理是分析电镜图像的基础。

1. 散射衬度

当一束电子通过样品时,由于受到样品中元素的原子核和核外电子的电场的作用,使入射电子运动的速度和方向发生变化,这种现象称为电子的散射。电子显微镜可以使电子束经过试样散射后带有的散射信息变成为人眼所能观察到的电子图像。由于试样上各部位散射能力不同所形成的衬度称为散射衬度,它是非晶态形成衬度的主要原因。

可以想象,如果样品的厚度不同,或者元素组成不同,则电子束穿过试样后的散射情况也就不同。如某一个微小区或较厚,或者原子密度大,那么电子在这一区域受到散射的几率大,被散射掉的电子较多,散射的角度也较大,因此,通过样品的数目较少。反之,如果样品某一微小区域较薄,或者原子密度小,那么电子散射部分较小,而且散射角也小,这样,通过电子的数目较多。可以说,总的散射率与样品的厚度和密度的乘积成正比,此乘积叫做“质量-厚度”。因此,这种由于样品各部位“质量-厚度”不同形成的散射衬度又称为质量-厚度衬度。图 5-10 是散射衬度形成的原理示意图。入射电子在样品上受到散射后,凡散射角大的,均不能通过物镜的反差光阑孔,即散射电子被光阑挡住,而只有散射角很小的电子才能通过光阑孔。样品中质量-厚度大的部分透过光阑孔的电子较少,投射到荧光屏上形成的亮度较小(较暗);而质量-厚度较小的部分透过光阑孔的电子较多,投射到荧光屏上形成的亮

度较大。因此,这两部分透过的电子密度不同,投射到荧光屏上(或照相底片上)就形成了衬度。

2. 衍射衬度

运动电子具有波粒二相性,在一定的加速电压作用下,电子束具有一定的波长,电子束与晶体物质作用,可以发生衍射现象。与 X 射线的衍射类似,电子衍射也遵循布拉格定律,即波长为 λ 的电子束照射到晶体上,当电子束的入射方向与晶面距离为 d 的一组晶面之间的夹角 θ 满足关系式

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5-26)$$

时,就在与入射束成 2θ 的方向上产生衍射束,见图 5-11。由于样品对电子的衍射产生的衬度称为衍射衬度,它是晶体样品形成衬度的主要原因。

有关衍射衬度的理论比较复杂,需要较多的物理和数学知识,因此,这里只能讲一下衍射衬度成像的特点。当入射电子束通过一个厚度均匀的薄样品后,由于样品中包含不同方向的晶粒,或者存在缺陷,入射电子束对一个晶粒的某一组晶面满足布拉格衍射条件,电子将与晶面按一定角度发生反射,这样就使发生反射的晶粒的透射电子较少,荧光屏上相应位置的亮度较小;而另外一个晶粒不满足布拉格条件,没有反射电子,因而透射电子较多,荧光屏上相应位置的亮度就较大。这样,就产生了衍射衬度。图 5-12 给出了只存在两个晶粒的样品形成衍射衬度的原理示意图。在该样品中,一个晶粒的晶面满足布拉格条件,另一个晶粒的该晶面不满足,可看到衍射的结果和形成衍射衬度的像。

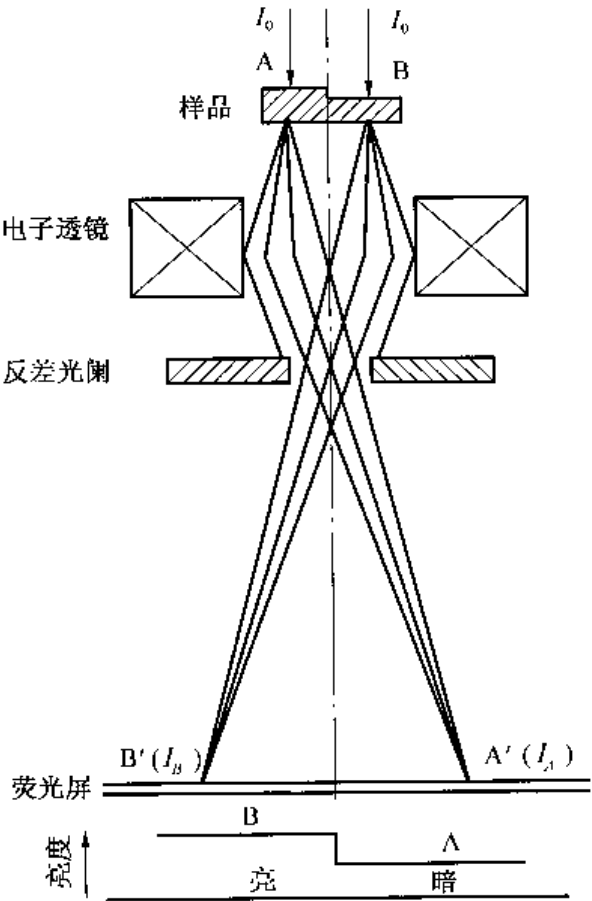


图 5-10 散射衬度的形成原理示意图

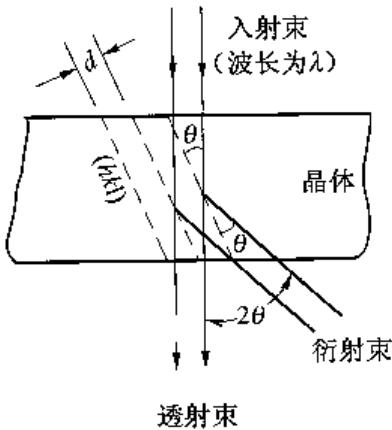


图 5-11 布拉格定律的几何关系图

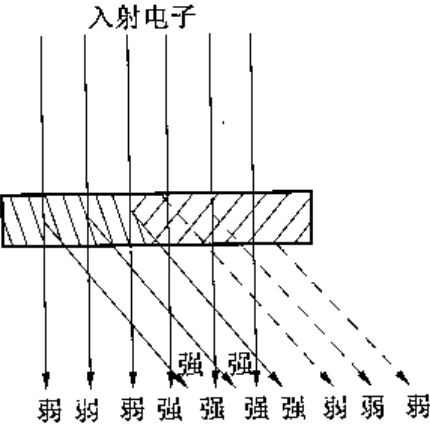


图 5-12 衍射形成原理示意图

3. 相位衬度

相位衬度是由于电子波的干涉所产生的,是超薄样品和高分辨像的衬度来源,可以观察原子像和分子像。

入射电子波穿过极薄的试样后,形成的散射波和直接透射波之间产生相位差,经物镜的会聚作用,在像平面上会发生干涉。由于穿过试样各点后电子波的相位差情况不同。在像平面上电子波发生干涉形成的合成波也不同,由此形成了图像上的衬度。图 5-13 表明了相位衬度与质量-厚度衬度的区别,在图 5-13b 中,电子束照在试样上的 P 点,由于物镜光阑挡住了散射角大的那部分(图中斜线所示)电子波,穿过光阑孔的电子波的强度决定了像点 P' 的亮度,这样形成的是质量-厚度衬度。在图 5-13a 中,电子束穿过试样原子后,散射角大的电子波很弱,散射角小的散射电子波也能穿过物镜光阑孔。在穿过光阑孔的电子波中,散射波与直接透射电子波之间有相位差,到达像平面处发生干涉,决定了像平面处合成波的强度,使点 P' 具有与试样特征相关的亮度。

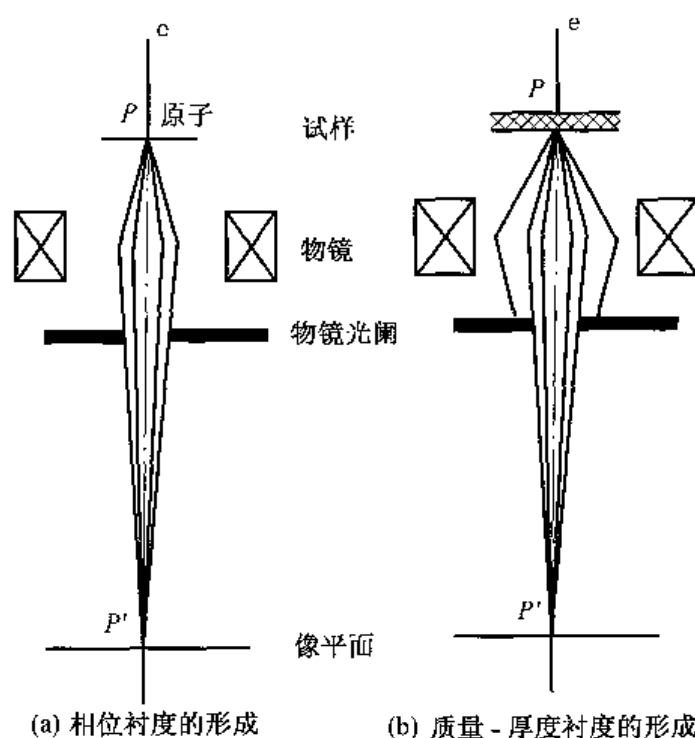


图 5-13 相位衬度与质量-厚度衬度的区别

为了获得更多的信息,进行高分辨观察时可以选用大孔径物镜光阑,甚至可以不用物镜光阑。由于图像上形成的相位衬度值与透镜的失变量和球差值相关,因此必须选择最佳失焦量等实验条件,才能得到好的高分辨像。

第四节 透射电子显微镜在分子研究中的应用

一、用于透射电镜研究的高分子样品的制备方法

透射电镜研究的样品尺寸很小,而且必须对电子束是“透明”的,因此,样品制备方法在

透射电子显微镜分析中起着非常重要的作用。有机高聚物是不导电物质,而且一般熔点较低,因此,用透射电镜研究高分子时,样品的制备必须注意如下几点:

(1)电子束照射下的样品温度会升高 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ (有机材料)或 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ (无机非金属材料或金属材料),而镜体又处于高真空,故必须使样品在电子束辐照、热和真空条件下保持稳定,对于流体,或易升华、低熔点或易分解的物质(如高分子中的杂质)会污染电镜,并得到假像。因此,这样的物质不能观察或观察前应加以处理。

(2)电子束穿透能力较弱,不能观察厚样品,若用加速电压为 100kV 的电镜,样品厚度不能超过 100nm ,要得到高分辨率像,样品必须尽可能薄(一般 50nm 左右);若用高压电镜可用较厚的试样,但也不宜太厚。此外,高分子样品取决于本身的结构特性,在电子束辐照下,可能出现化学作用(降解或交联)或物理作用(结晶化或无定形化),因此,必须选择适当的厚度。

(3)用透射电镜观察试样时,通常都是把试样置于有支持膜的载网上(一般载网是直径为 3nm 左右、厚度为 $25\sim 50\mu\text{m}$ 的多孔铜网),然后再放入电镜中观察,所用的支持膜必须很薄和均匀(一般支持膜的厚度应小于 20nm),以便透过尽可能多的入射电子。太厚的支持膜将会增加对电子的散射,致使降低分辨率和反差。此外,支持膜本身应具有较高的机械强度,并能在电子束的轰击下不易被破坏,同时支持膜本身应是不存在能影响样品观察的任何结构,即保证对电子束透明。因此,通常作为支持膜的材料有火棉胶膜、Formvar(聚乙烯醇缩甲醛)膜及碳膜,一般多采用 Formvar 膜或是用碳补强的火棉胶膜(即把带有火棉胶膜的铜网,置于真空镀膜机上,镀上一层 $5\sim 10\text{nm}$ 厚的碳膜)。必须指出,碳膜不仅具有较高的机械强度,而且具有良好的导电性能及传热性,从而可减少在透射电镜观察时由于荷电效应和热效应而引起试样形变或漂移。因此,当需在高放大倍数下进行高分辨率观察试样时,则最好采用碳膜作为支持膜。然而,当用很薄的(2nm 厚)碳膜时,将会呈现出 0.5nm 的颗粒。因此,为了用极高分辨率观察原子像时,必须寻找新的支持膜,这在很多有关电子显微镜及其应用的专著中已有讨论。限于篇幅,这里不作讨论。

此外,在用透射电镜观察一些超薄的高分子样品时,由于其散射能力小而反差小,为了在观察时有好的反差,以获得更清晰的图像,可把高分子试样染色,使材料中某些组分与重金属离子相互作用以增加对电子的散射能力,从而提高其图像的反差。常用的金属有钨、钨、银、铝等的盐类,不同的高分子可用不同的染色方法。如含有双键的橡胶,可用四氧化钨或 Br_2 染色。四氧化钨或 Br_2 可与不饱和双键直接反应而起到染色作用。近年来又发现一种较新的染色剂四氧化钼,其氧化性比四氧化钨更强,它不仅可对不饱和高分子染色,而且能对除聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、高密度聚乙烯以外的聚丙烯、聚苯乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚苯醚、环氧树脂等高分子染色。

下面介绍一下几种常用的制样方法。

(一)液相滴附法

液相滴附法是最常用的一种制样方法,它是把高分子稀溶液、乳液或悬浮液吸取一小滴放在带有支持膜的载网上,干燥后即可用电镜观察。

对于可溶性高分子,一般先配制成 $0.1\%\sim 0.5\%$ (质量分数)的稀溶液,然后直接滴于带有支持膜的载网上,待溶剂挥发干燥后成膜;或是将此稀溶液先滴于水面或甘油表面上成膜(当所用溶剂与水或甘油不混溶时),随后把此膜打捞在载网上,为了提高反差还可对膜进

行染色处理后再用电镜观察。这种在液体表面制成的膜还可用于拉伸或低温恒温结晶后进一步研究其结构变化情况。

观察高分子颗粒样品的大小形状时,可用其极稀的悬浮液或乳液,一般配成万分之几到十万分之几的稀溶液,同时还用超声波法进一步去分散悬浮液或乳液中的颗粒。然后取一小滴试样置于带支持膜的载网上,干燥后即可进行电镜观察。观察到图像的好坏与选择颗粒的恰当浓度和分散性密切相关。对于胶乳样品还应该设法减少或防止胶乳干燥过程中胶粒的收缩变形或产生凝胶。因此,依据胶乳样品的性质,在干燥前可分别采用冰冻干燥、染色或射线辐照等方法使胶粒硬化。对于微颗粒状的固体样品,还可以把其分散在火棉胶溶液中,这样在制成的火棉胶膜时就含有颗粒样品,即可供电镜观察。

(二)超薄切片法

超薄切片用于观察样品内部精细结构。它是把要研究的试样经过预处理后,用树脂包埋,然后将包埋块固定在超薄切片机上,用硬质玻璃刀(或金刚石刀)切成电子束可以穿透的薄片。一般情况下,切片的厚度需小于 $50 \sim 60\text{nm}$,将切片捞在有支持膜的载网上,即可供在电镜中观察使用。所用的包埋剂必须对试样本身的结构不起破坏作用(如溶胀或溶解),较常使用的包埋剂有邻苯二甲酸二丙烯酯、甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸丁酯的均聚物或共聚物、环氧树脂等。经包埋剂固化后,即可进行修块和切片。

超薄切片是等厚度样品,其在电镜中形成的衬度一般很小,因此,在包埋前需要对试样进行染色处理,以增加衬度。如试样结构中含有双键,可用 OsO_4 染色。

(三)复型法

复型法主要用于厚度大而无法切片,如电子束不能透射的样品,或是易受温度和真空度影响的样品。它是将样品表面的轮廓复型,然后把复型膜在电镜下观察。这种方法一般只能研究物体表面的形貌特征,不能研究样品的结构及成分分布。

复型的制作方法很多,目前常用的有以下几种:

1. 火棉胶(或其他塑料)一级复型

取一滴火棉胶醋酸异戊酯溶液,滴于清洁的欲研究试样表面上,干燥后用特殊的方法将它剥下置于铜网上,这是一种一级复型法。图 5-14 是塑料一级复型方法制作过程的示意图。这种复型法得到的复型膜的剥离比较困难。

塑料复型膜的上表面基本上是平的,与试样接触的那一面形成与试样表面起伏相反的浮雕。因此,塑料一级复型是负复型,其样品的电镜图像直接反映复型膜的厚度差,即在图像上看到暗的地方在试样上是凹的部位,而亮的地方是凸的部位。

2. 碳膜一级复型

用真空镀膜机在试样表面蒸上厚度为 30nm 左右的碳膜,将碳膜剥离下来即为碳膜一

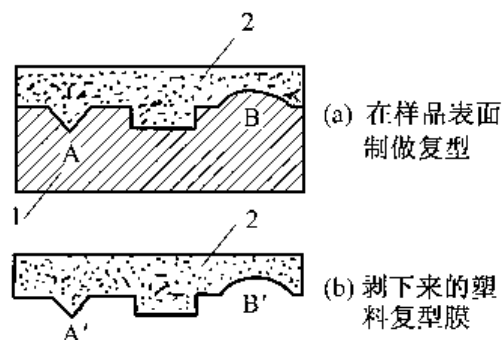


图 5-14 塑料一级复型

1—试样;2—塑料膜

级复型,图 5-15 表示了碳膜一级复型的制做过程。碳膜复型的分辨率较高,但为了剥离复型膜,一般需要损坏原试样。

由于碳粒子有“迁移”特性,所得到的碳膜基本上是等厚度薄膜(如图 5-15a 所示),试样表面有凹、有凸,但反映在复型膜的厚度差异上二者是没有区别的,所以这种复型在电镜中得到的图像只反映形貌特征的轮廓,而无法辨别凹凸的差异。为了弥补这一不足,可在碳膜上进行重金属投影(见图 5-15b)。图 5-15c 是有重金属投影的碳膜一级复型,这种复型可以反映出试样表面的凹凸关系。上述的碳膜一级复型是正复型,因为复型膜的浮雕特征与试样是相同的。在电镜中观察时,为了正确理解图像,需要首先判断投影的方向,然后观察“影子”的特征,沿着投影方向看过去,如果影子在外形轮廓线的前部,表示试样上该部位是凸起的,如果“影子”在轮廓线后部,表明该部位是凹的。

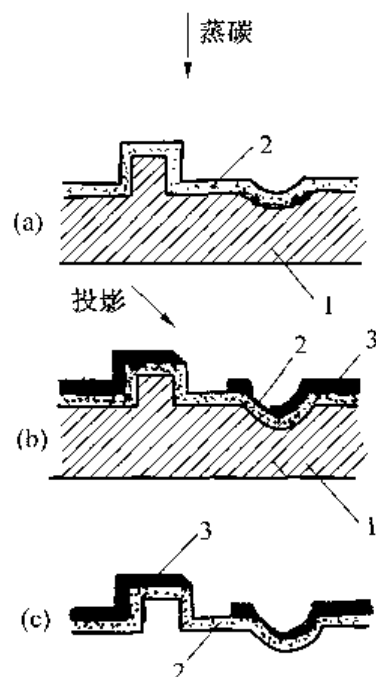


图 5-15 碳膜一级复型
1—试样;2—碳膜;3—影层

3. 塑料薄膜——碳膜二级复型

用醋酸纤维素膜(简称 AC 纸)或火棉胶等塑料进行第一次复型,然后在其与试样接触的表面再制做碳膜复型(蒸发碳层并用重金属投影)。制做过程如图 5-16 所示,在电镜中观察的是第二次复制物的碳膜(图 5-16d 所示),这种复型方法称二级复型法。一级复型物不直接用于电镜观察,因此可以做得比较厚,以减少了剥离的困难,但其分辨率受塑料复型所限制,不如碳膜一级复型的分辨率高。这种复型方法制做比较简便,碳膜在电子轰击下不易破坏,因此目前被广泛采用。

应用各种复型方法所得到的电镜图像都是质量-厚度衬度。分析二级复型图像时,应注意二级复型的碳膜是在塑料负复型的基础上做成的。如图 5-16 所示的过程制作出来的二级复型的图像,具有负复型的特征,即图像的浮雕特征与试样相反。

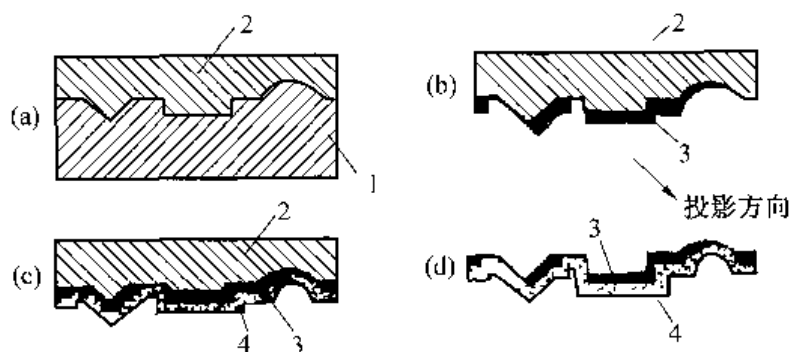


图 5-16 塑料膜——碳膜二级复型

(a)在试样表面做塑料复型; (b)对塑料复型用重金属投影;
(c)在塑料复型上做碳膜复型;(d)二级复型的碳膜
1—试样;2—塑料膜;3—重金属投影层;4—碳膜

(四) 投影法

用透射电镜观察时,高分子材料对电子的散射能力差,在电子图像上形成的衬度很小,不易分辨,可以采用重金属投影来提高衬度。投影工作在真空镀膜机中进行,选用某种重金属材料(如 Ag, Cr, Ge, Au 或 Pt 等)作为蒸发源,金属受热后成原子状态蒸发,以一定倾斜角投到样品表面(见图 5-17),由于样品表面凹凸不平,形成了与表面起伏状况有关的重金属投影层。由于重金属的散射能力强,投影层与未蒸金属部分形成明显的衬度,增加了立体感。

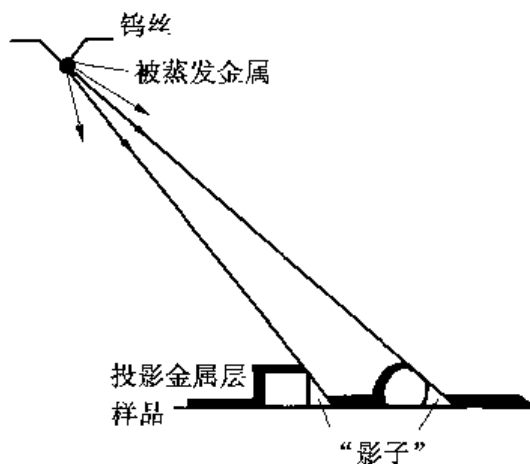


图 5-17 重金属投影示意图

(五) 蚀刻法

蚀刻法是研究高分子聚焦态结构(特别是结晶形态)和高分子多相复合体系结构形态的一种有效方法。因为一般高分子都含有晶区和非晶区,或由不同高分子组成的多相复合体系含有不同组分所组成的微区(分散相或连续相)。蚀刻剂对这些试样的晶区和非晶区,或不同组分的微区有选择性蚀刻作用。因而,在蚀刻过程中有可能出现选择性地优先蚀刻掉样品中某一相(往往是无定形区)或其一组分(视给定的蚀刻剂对一定组分的相溶性或氧化性而定)。因此,样品经过蚀刻后可更清晰地显露出这些结晶高分子或高分子多相复合材料的结构形态。

基于蚀刻剂对材料中各相或组分的化学或物理作用的不同,通常采用的蚀刻方法有:溶剂蚀刻、氧化剂蚀刻和等离子体蚀刻。溶剂蚀刻是选用适当的溶剂使试样中的某一区域优先溶解,氧化剂蚀刻是使试样中的某一区域优先出现降解,从而呈现出试样内部的结构形态。等离子体蚀刻是利用离子束对试样中不同区域或不同组分的破坏程度不同,致使试样表面受离子束轰击时,将优先破坏其中某一区域,从而使材料的结构更清晰地显露出来。一般来说,蚀刻剂或离子束首先攻击堆砌不紧密、结晶程度不高的区域。

(六) 离子轰击减薄法

一些高分子材料可用离子轰击减薄后供透射电镜观察。它是把材料切成 0.5mm 以下的薄片,再预磨到 0.03mm 左右的厚度,然后用离子束轰击将试样逐层剥离,最后得到适于透射电镜观察的薄膜。离子减薄法需要的设备较复杂,制做一个样品所用的时间也相当长。此外,操作时应注意离子流与样品表面之间的角度,角度越小,样品的表面越均匀,但速度慢。

二、透射电子显微镜在分子研究中的应用介绍

透射电子显微镜具有很高的分辨率和放大倍率,在分子研究中已成为一种不可缺少的分析工具之一。借助于透射电子显微镜,可以研究分子内部细微的形态与结构,分析分子中各种固体颗粒的形状、大小、粒度分布,研究分子的晶格、网络、相对分子质量分布以及高分子材料因表面起伏现象而呈现出的微观结构等。近 30 多年来,透射电子显微镜在

这些领域已经获得了卓越的研究成果,帮助人们了解和解决高分子科学研究及工业生产中出现的许多实际问题,对推动高分子科学技术的发展起到了十分重要的作用。下面通过一些具体的实例,进一步说明在高分子研究中应用透射电子显微镜的方法和意义。

(一)研究高分子的结晶结构

电子显微镜是研究高分子结晶结构的有力工具之一,单晶的发现是电镜在分子研究方面的一个重大成就。1957年,英国 Keller、美国 Till 和德国 Fisher 分别发表了用电镜研究聚乙烯单晶的文章和从稀溶液中生长的聚乙烯单晶的电镜照片。图 5-18 是用 0.01% 的聚乙烯二甲苯稀溶液在 76℃ 下结晶生成的菱形片状聚乙烯单晶的 TEM 照片。采用重金属投影的方法测出片晶的厚度为 10nm 左右,电子衍射方法证明了晶片中分子链是垂直于晶面方向排列的。但是高分子链伸直长度通常都在几百纳米以上,根据这些实验结果,Keller 等提出在晶片中分子链是折叠排列的,如图 5-19 所示,这就是所谓高分子结晶的折叠链模型。

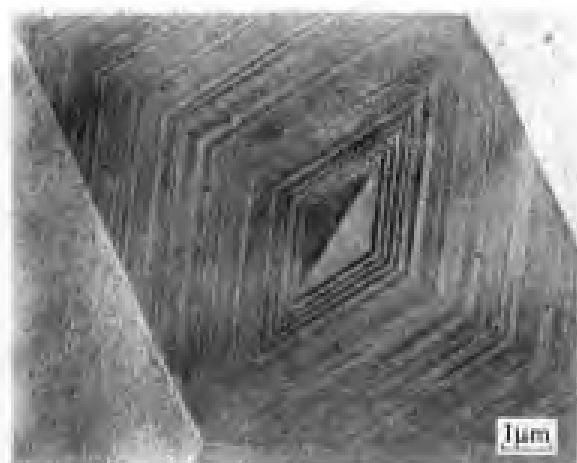


图 5-18 聚乙烯单晶的 TEM 照片

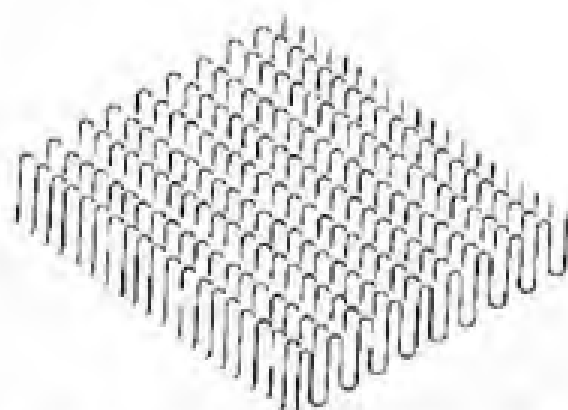


图 5-19 片晶层内的折叠链模型示意图

高分子在剪切应力作用下结晶时可生成具有部分伸直链的纤维状多晶体,应力越大,形成的伸直链晶体越多。在非常高的压力下,结晶条件适当时可以得到完全伸展的分子链平行规整排列而成的片状晶体,其晶片厚度与分子链的伸展长度相当,甚至更大,这种晶体称为伸直链片晶或伸展链片晶。图 5-20 是聚乙烯熔体在 480MPa 的高压下,226℃ 等温结晶 8h 生成的线形聚乙烯伸直链片晶的 TEM 照片(由断裂表面二次复型制样),可以看出晶片的厚度可达微米数量级。所得结晶的熔点为 140.1℃,结晶度为 97%,密度为 0.9938g/cm³。伸直链片晶厚度可随结晶时压力的升高、时间的延长而增大,但形成的伸直链片晶的厚度不再随一般的热处理条件而改变,是热力学上最稳定的一种高分子聚集态结构。

(二)研究多组分多相高分子体系的微观织态结构

在实际中广泛应用的高分子材料大都是一种多组分多相复合体系,这些复合体系的性能不仅取决于复合体系中各组分的结构,而且还取决于各相的分布等结构特征。电镜被广泛应用于共聚、共混、填充、增强、增韧等高分子多相体系中各相结构及其分布和相之间界面状态的研究,为提高高分子多相复合体系的性能和寻找最佳工艺条件提供科学依据。

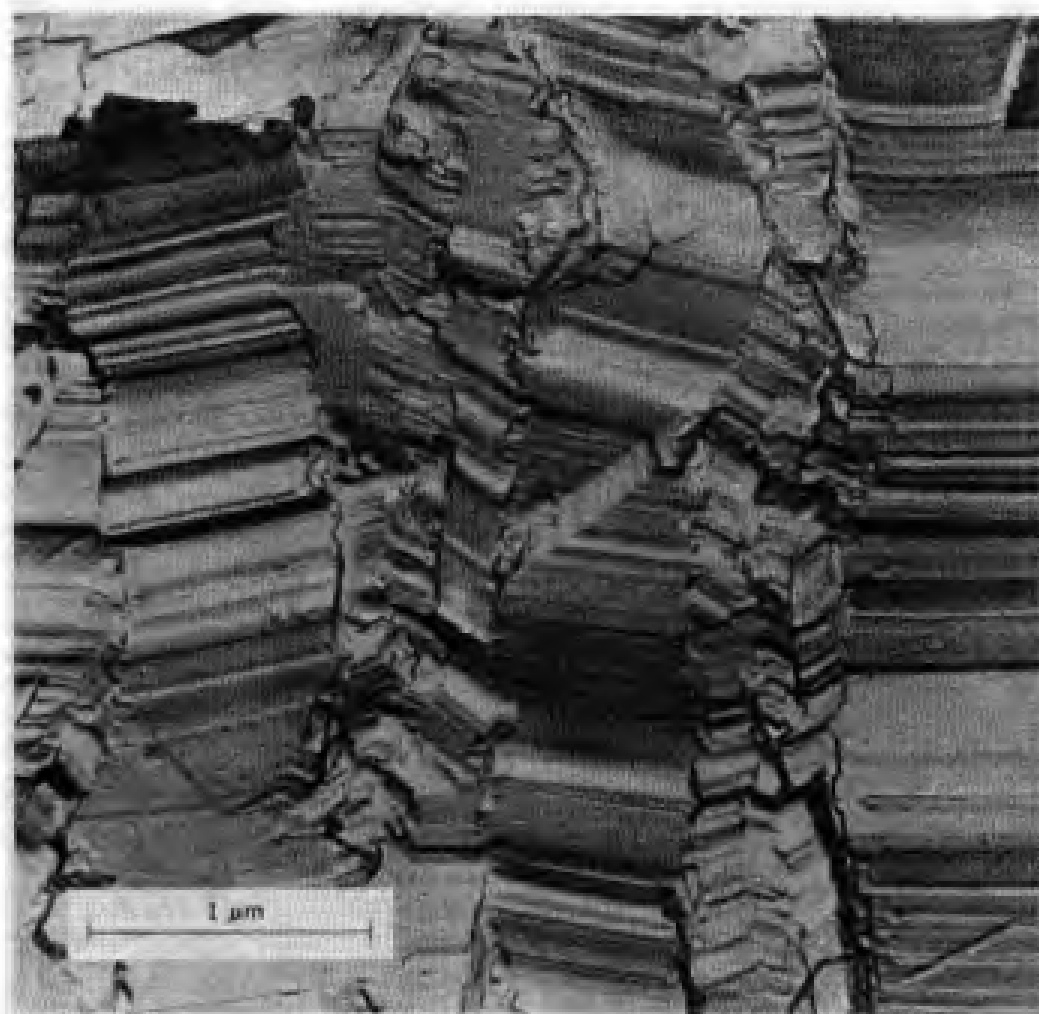


图 5-20 480MPa 下从熔体中结晶生成的线型聚乙烯伸直链晶体的 TEM 照片
(断裂表面二次复型制样)

1. 嵌段共聚物

苯乙烯与丁二烯、苯乙烯与氧化乙烯、苯乙烯与异戊二烯等二元或三元嵌段共聚物经 OsO_4 染色后,按其组分含量不同,能看到球状、棒状和层状三类不同的相结构,这是电镜应用于高分子研究最成功的例子之一。

将苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)从甲苯溶液中浇注成膜,分别在垂直和平行于膜面切片,经 OsO_4 染色后,得到的 TEM 照片如图 5-21 所示。图 5-21a 是苯乙烯(S)与丁二烯(B)的质量比为 80/20 的照片,可以看出在垂直和平行膜面的切片上,聚丁二烯相(黑色部分)都以球形粒子分散在连续相聚苯乙烯(浅色部分)中。当丁二烯含量提高, $W(S)/W(B) = 60/40$ 后,垂直和平行膜面的切片上,聚丁二烯相都主要为类似圆柱状的结构,聚苯乙烯相仍为连续相(分别见图 5-21b 和 c)。当丁二烯含量进一步提高, $W(S)/W(B) = 40/60$ 时,垂直和平行膜面的切片都形成了丁二烯和苯乙烯嵌段层叠状结构(分别见图 5-21d 和 e)。

2. 橡胶增韧塑料

在橡胶增韧塑料体系中,最有代表性的例子是高抗冲聚苯乙烯(HIPS)体系。图 5-22

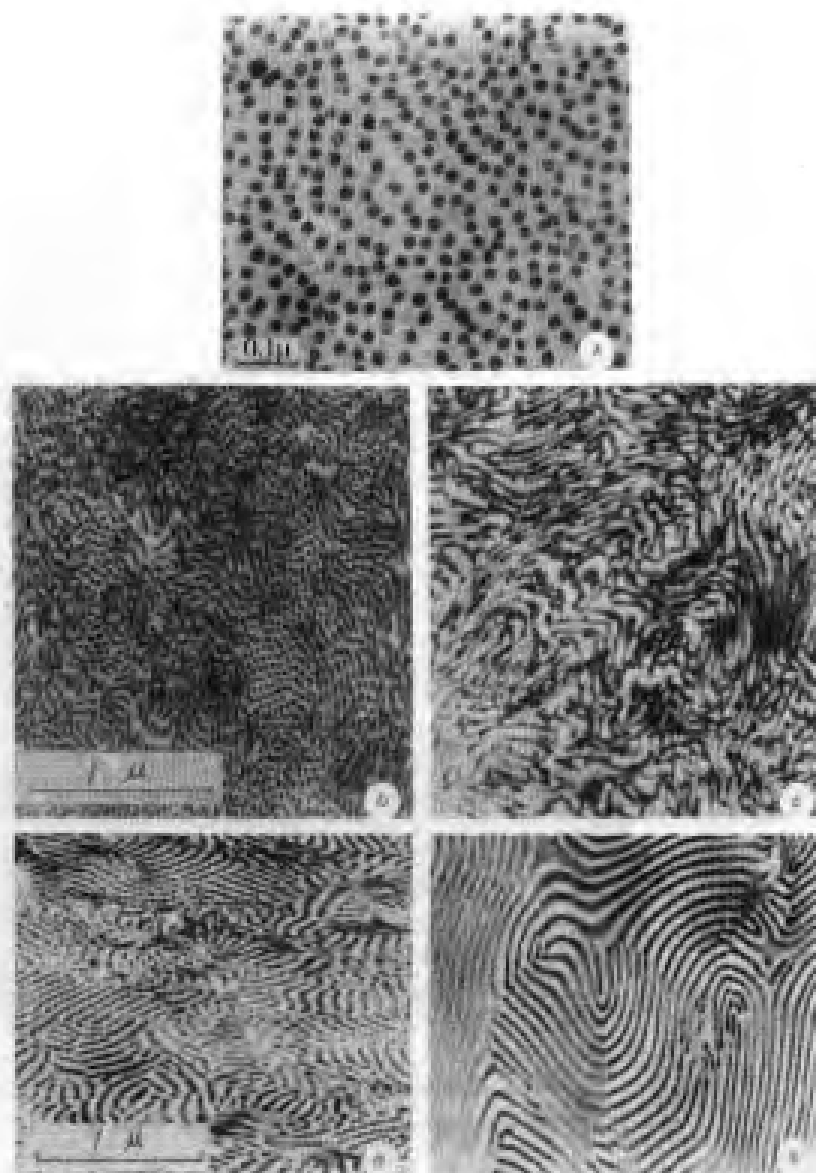


图 5-21 不同组成的 SBS 的 TEM 照片(甲苯作溶剂铸膜)
a— $W(S)/W(B) = 80/20$, 垂直和平行膜面切片都是球形结构;
b 及 c— $W(S)/W(B) = 60/40$, 其中 b, c 分别为垂直和平行膜面切片;
d 及 e— $W(S)/W(B) = 40/60$, 其中 d, e 分别为垂直和平行膜面切片

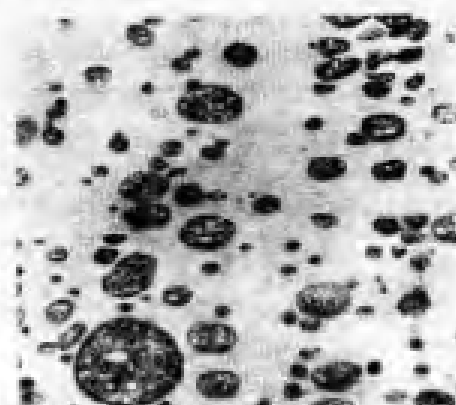


图 5-22 高抗冲聚苯乙烯的 TEM 照片

是运用超薄切片和 OsO_4 染色技术制备的高抗冲聚苯乙烯样品的 TEM 照片。可以看到,橡胶相(深色部分)成颗粒状分散在连续相聚苯乙烯塑料相(浅色部分)中,而在橡胶粒子内部,还包藏着相当多的聚苯乙烯,由于这种包藏结构,提高了橡胶相的模量,也增加了橡胶相的实际体积分数(如 6% 聚丁二烯可以使橡胶相的体积分数高达 22%)。图 5-23 是经拉伸后,高抗冲聚苯乙烯裂纹发展情况的 TEM 照片。照片表明,分散的橡胶颗粒在应力作用下在脆性的聚苯乙烯基体中引发大量的裂纹,大量裂纹的形成和发展过程中可吸收和分散大量能量,同时相邻的橡胶颗粒又终止裂纹而不致发展成破坏性裂缝,这就是这种材料具有高韧性的主要原因。

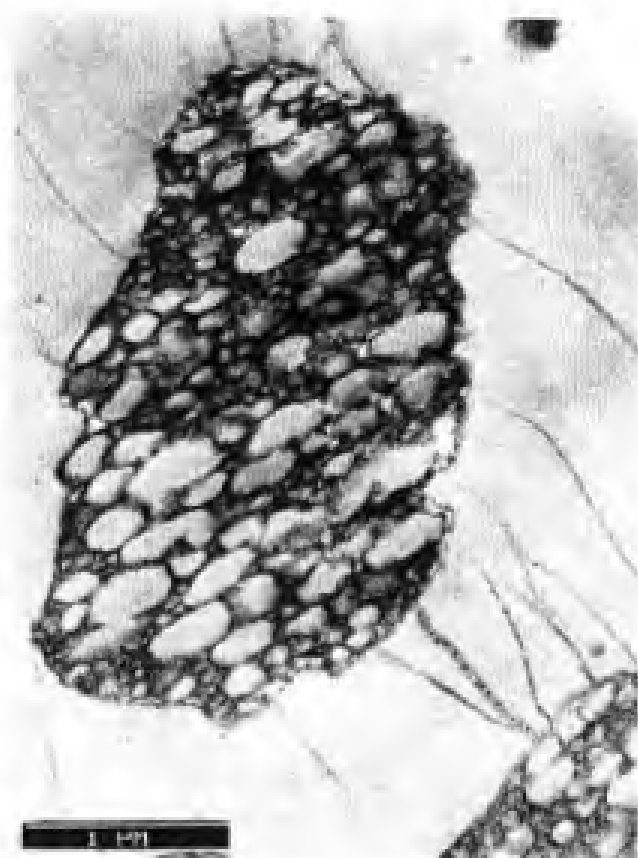


图 5-23 高抗冲聚苯乙烯经拉伸作用后的 TEM 照片

同高抗冲聚苯乙烯类似,ABS 树脂也具有类似的两相结构。在这种体系中,聚丁二烯橡胶相 PB(深色部分)被分散在苯乙烯-丙烯腈树脂(SAN)基材(浅色部分)中(见图 5-24),在橡胶粒子内部,同样包藏着相当多的苯乙烯和丙烯腈的共聚物,而且在胶乳粒子外面形成了一个 SAN 共聚物外壳(见图 5-25),这种独特的结构使 ABS 成为一种具有一定的刚性和韧性的工程塑料。

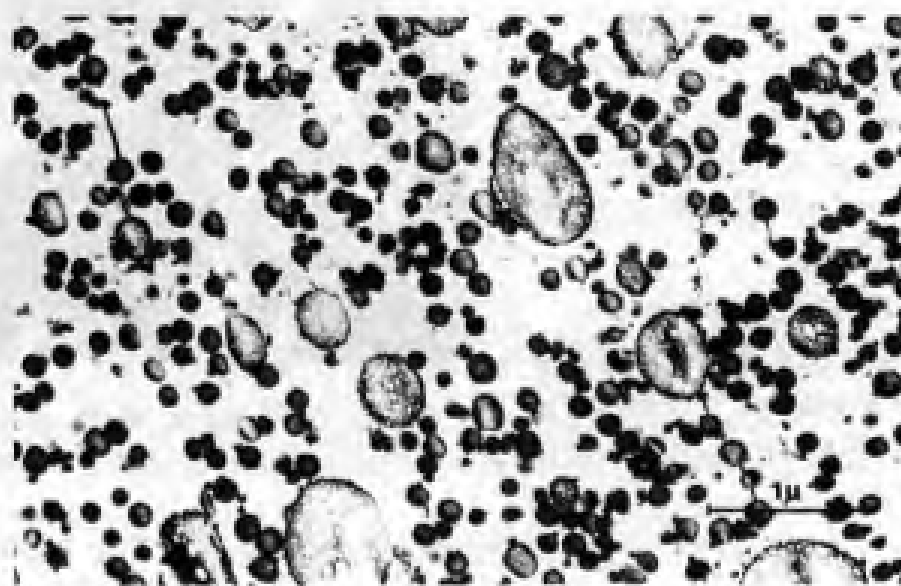


图 5-24 ABS 树脂超薄切片的 TEM 照片

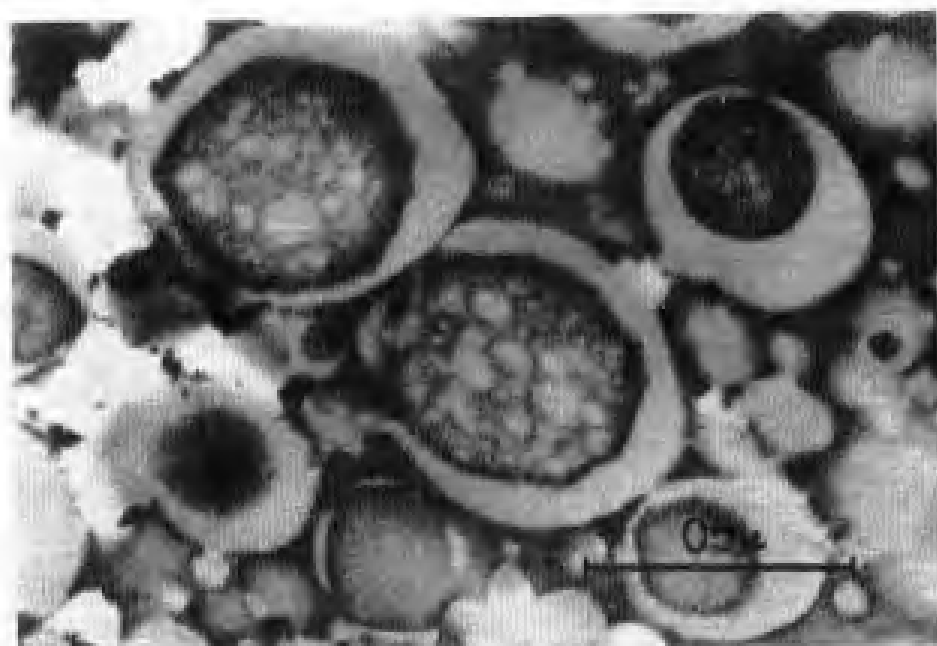


图 5-25 ABS 胶乳试样超薄切片的 TEM 照片

3. 互穿聚合物网络

互穿聚合物网络 (IPN) 是由两种或两种以上聚合物通过交联网络的互穿缠结而形成的最紧密结合, 它们特有的强迫互容作用能使两种或两种以上性能差异很大的聚合物形成稳定的聚合物共混物或合金, 从而实现组分之间性能或功能的互补; 同时, IPN 特殊的细胞状结构、界面互穿、双相连续等形态特征以及由此产生的牢固的界面结合, 又使它们在宏观性能上产生特殊的协同作用。

图 5-26 是聚氨酯/聚(苯乙烯-丙烯腈)-半 IPN (PU/P(Si-AN)-Semi-IPN) 的 TEM 照片。从图中可以清楚地看到, 在 PU 质量分数高达 60%~80% 的情况下, 黑色的 PU 仍呈粒子状态分散在白色 P(Si-AN) 连续相中, 且相界面模糊, 表面存在界面网络互穿, PU 粒子间适度粘连表明存在双相连续性。

(三) 研究高分子乳液颗粒形态

乳液聚合是在以水或其他液体作介质的乳液中, 按胶束机理或低聚物机理生成彼此孤立的乳胶粒, 并在其中进行自由基加成聚合或离子加成聚合生成高聚物的一种聚合方法。如用作 PVC 树脂改性剂的丙烯酸类单体共聚物 ACR 树脂就是采用多步乳液聚合法制备的。它是先制备聚丙烯酸丁酯 (BA) 乳液作为种子胶乳, 再接枝苯乙烯 (St) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 生成多层核壳结构的胶乳粒子, 经絮凝、洗涤和干燥后得到 ACR 粉末状树脂。在用多步乳液聚合法合成 ACR 树脂的过程中, 乳胶粒子的直径在反应



图 5-26 PU/P(Si-AN)-半 IPN 的 TEM 照片
(注: PU/P(Si-AN) 质量比为 70/30。)

过程中是逐渐增大的,而且受乳化剂用量影响很大。

ACR树脂用作PVC树脂的加工改进剂和增韧改性剂时,随着ACR粒径增加,其对PVC的增韧效果明显提高,但其透光性却随之下降。因此,在ACR聚合过程中,测定和控制ACR乳胶粒径和粒径分布是极为重要的。图5-27是不同乳化剂用量的ACR乳胶的TEM照片。从图中可以看到,当乳化剂用量不足(见图5-27a)时,有较明显的乳胶粒子聚集;当乳化剂用量较大(见图5-27c)时,粒径较小的均聚粒子较多;只有乳化剂用量适当(见图5-27b)时,乳胶粒子才比较均匀,而且可减小聚结粒子的产生。

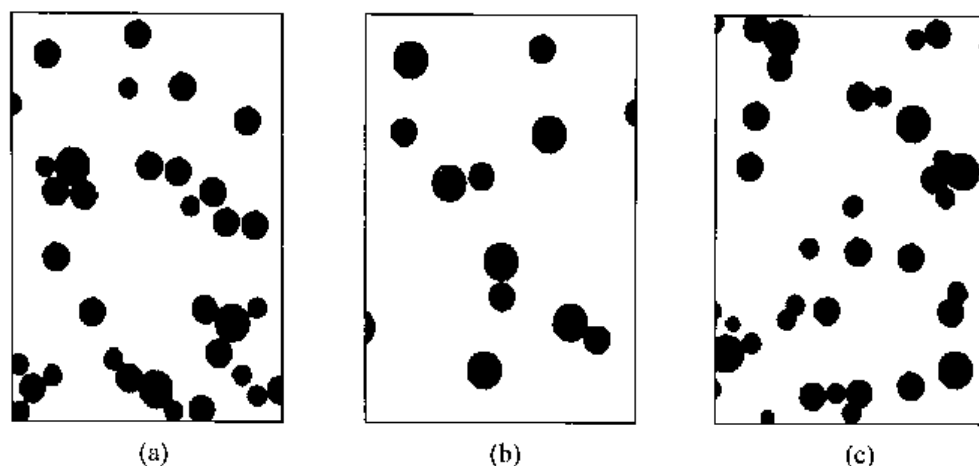


图 5-27 ACR 乳液的 TEM 照片

第五节 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,缩写为SEM)简称扫描电镜,自从1965年问世以来得到了迅速发展,种类不断增多,性能日益提高,并且已在材料科学、地质学、生物学、医学、物理学、化学等学科领域获得越来越广泛的应用。为适应不同分析的要求,在扫描电镜上相继安装了许多专用附件,实现了一机多用,从而使扫描电镜成为同时具有透射电镜(TEM)、电子探针X射线显微分析仪(EPMA)和电子衍射仪(ED)等功能的一种快速、直观、综合的分析仪器。

扫描电镜之所以得到迅速发展和广泛应用,这是与扫描电镜本身具有的一些特点分不开的,归纳起来,主要有:

(1)仪器分辨率高,通过二次电子像能够观察试样表面6nm左右的细节。

(2)仪器放大倍数变化范围大(一般为10~150000倍),且能连续可调。因而,可根据需要任意选择不同大小的视场进行观察,同时在高放大倍数下,也可获得一般透射电镜较难达到的高亮度的清晰图像。

(3)观察试样的景深大,图像富有立体感。可直接观察起伏较大的粗糙表面,如金属断口、催化剂等。

(4)样品制备简单,只要将块状或粉末的、导电或不导电的样品稍加处理或不加处理,就可直接放到扫描电镜中进行观察。由于不采用一般透射电镜常用的复杂的复型技术,因而使图像更接近于样品的真实状态。

(5)可以通过电子学方法方便有效地控制和改善图像的质量(反差和高度),如通过 r 调制,可改善图像反差的宽容度,以便图像各部分亮暗适中。采用双放大倍数装置或图像选择器,可在荧光屏上观察放大倍数不同的图像或不同形式的图像。

(6)可进行综合分析。扫描电镜装上波长色散 X 射线谱仪(WDX)或能量色散 X 射线谱仪(EDX),可在观察形貌图像的同时对样品上任选的微区进行元素分析;装上半导体试样座附件,通过电动势像放大器可直接观察晶体管或集成电路的 PN 结及其微观缺陷(由杂质和晶格缺陷造成的);装上不同类型的样品台,可以直接观察处于不同环境(加热、冷却、拉伸等)中样品结构形态的变化(动态观察)。

一、扫描电镜的成像原理

1. 电子与物质相互作用

电子与物质的相互作用是一个很复杂的过程,是扫描电镜所能显示各种图像的依据,因此有必要先作一定的说明。

如图 5-28 所示,当高能入射电子束轰击样品表面时,由于入射电子束与样品间的相互作用,将有 99% 以上的人射电子能量转变成样品热能,而余下的约 1% 的人射电子能量将从样品中激发出各种有用的信息,主要有:

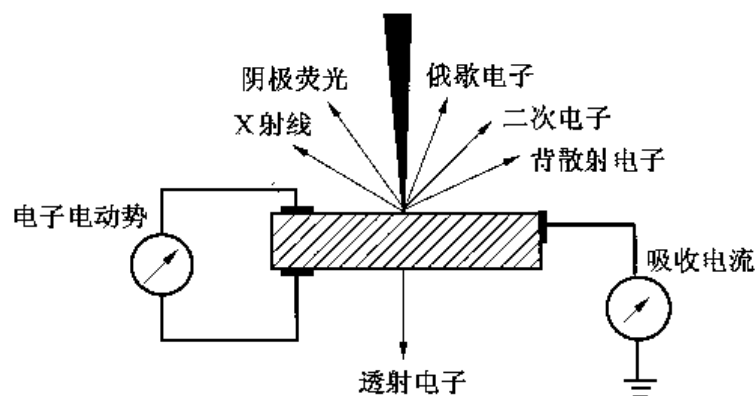


图 5-28 入射电子束轰击样品产生的信息

(1)二次电子——从距样品表面 10nm 左右深度范围内激发出来的低能电子。

(2)背散射电子——从距样品表面 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 深度范围内散射回来的入射电子,其能量近似入射电子能量。

(3)透射电子——如果样品足够薄($1\mu\text{m}$ 以下),透过样品的入射电子为透射电子,其能量近似于入射电子能量。

(4)吸收电子——残存在样品中的入射电子。

(5)俄歇电子——从距样品表面 1nm 左右深度范围内发射的并具有特征能量的二次电子。

(6)X 射线(光子)——由于原子的激发和退激发过程,从样品的原子内部发射出来的具有一定能量的特征 X 射线,发射深度为 $0.5 \sim 5\mu\text{m}$ 范围。

(7)阴极荧光——入射电子束轰击发光材料表面时,从样品中激发出来的可见光或红外光。

(8)感应电动势——入射电子束照射半导体器件的 PN 结时,将产生由于电子束照射而引起的电动势。

以上列举的各种信息,是在高能入射电子束轰击样品时,从样品中激发出来的。不同的信息,反映样品本身不同的物理、化学性质。扫描电镜的功能就是根据不同信息产生的机理,采用不同的信息检测器,以实现选择检测。任意一种信息都要被转变成放大的电信号,并在显像管荧光屏上以二维图像形式显示出来,或通过纸带记录仪记录下来。应特别指出扫描电镜的图像,不仅仅是样品的形貌像,还有反映元素分布的 X 射线像,反映 PN 结性能的感应电动势像等,这一点与一般光学显微镜和透射电镜有很大不同。

2. 扫描电镜成像原理

扫描电镜成像过程与电视显像过程有很多相似之处,而与透射电镜的成像原理完全不同。透射电镜是利用成像电磁透镜成像,并一次成像;而扫描电镜的成像则不需要成像透镜,其图像是按一定时间空间顺序逐点形成,并在镜体外显像管上显示。

二次电子像是用扫描电镜所获得的各种图像中应用最广泛、分辨率最高的一种图像。下面就以二次电子像为例来讨论扫描电镜的成像原理及有关问题。

图 5-29 是扫描电镜图像成像过程示意图,图 5-30 是扫描电镜的结构原理图。由电子

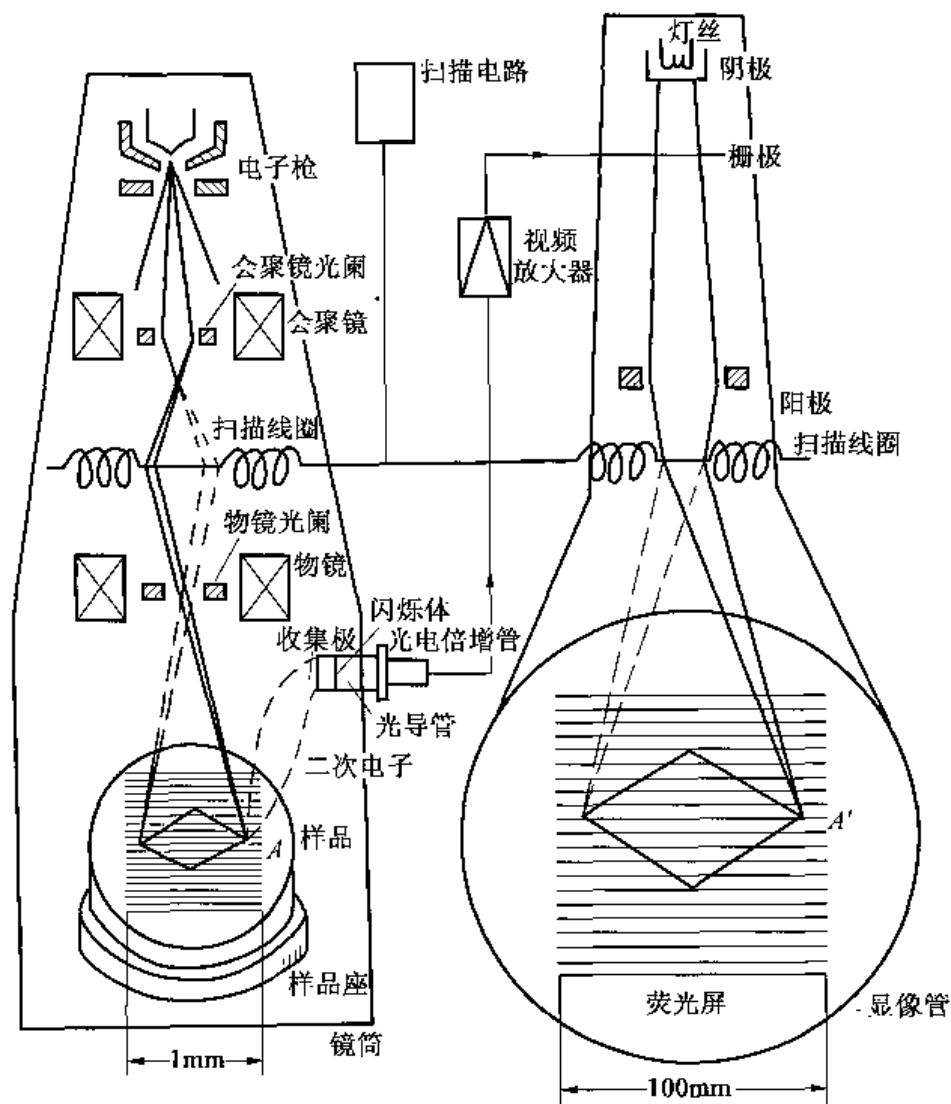


图 5-29 扫描电镜成像过程示意图

枪发射的能量最高可达 30keV 的电子束,经会聚透镜和物镜缩小、聚焦,在样品表面形成一个具有一定能量、强度、斑点直径的电子束。在扫描线圈的磁场作用下,入射电子束在样品表面上将按一定的时间、空间顺序作光栅式逐点扫描。由于入射电子与样品之间的相互作用,将从样品中激发出二次电子。由于二次电子收集极的作用,可将向各方向发射的二次电子汇集起来,再经加速极加速射到闪烁体上转变成光信号,经过光导管到达光电倍增管,使光信号再转变成电信号。这个电信号又经视频放大器放大,并将其输送至显像管的栅极,调制显像管的亮度,因而可在荧光屏上便呈现一幅亮暗程度不同的,反映样品起伏程度(形貌)的二次电子像。

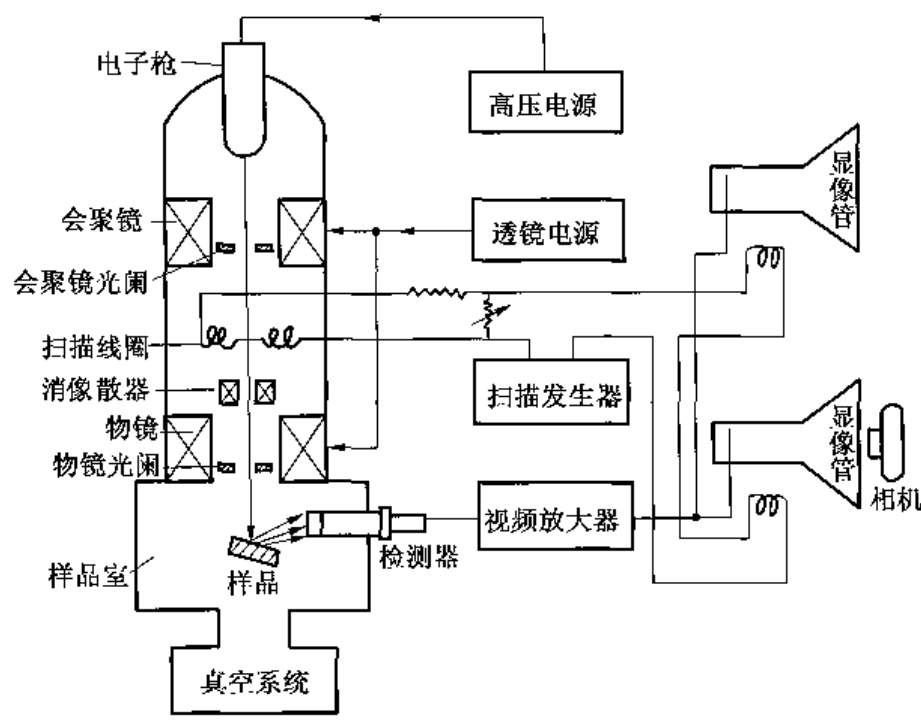


图 5-30 扫描电镜结构原理图

前面已经谈到,二次电子是指入射电子束从样品表层(约 10nm)激发出来的低能电子(50eV 以下)。实际工作中,是根据能量上的差别,将二次电子与高能背散射电子分离出来,以实现二次电子检测。二次电子发射量主要决定于样品表面的起伏状况,见图 5-31。如果电子束垂直样品表面入射,则二次电子发射量最小。因此,二次电子像主要反映样品表面的形貌特征。但值得注意的是,与原子序数有关的背散射电子也能激发二次电子。因此,在二次电子图像反差中,必然含有一定的表面元素分布特征。二次电子像分辨率较高,对于热阴极电子枪的扫描电镜,一般为 6~10nm,如果采用场发射电子枪,分辨率可达 3nm 或更好。

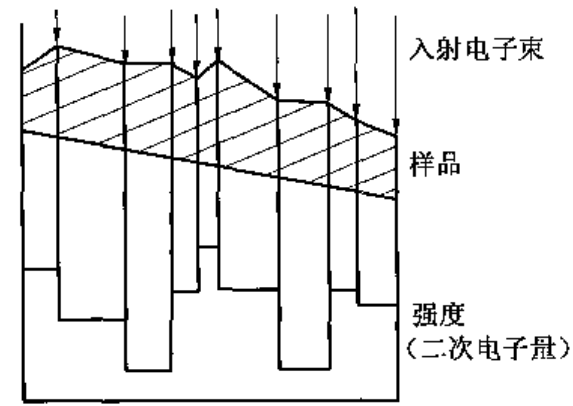


图 5-31 样品表面不同部位二次电子发射示意图

上面讨论的是扫描电镜中的二次电子像的成像原理。在讨论图 5-28 时,已经谈到入射电子束从样品中除激发出二次电子外,还激发出或产生背散射电子、吸收电子、透射电子、阴极荧光、感应电动势和特征 X 射线等信息,通过检测和处理这些信息,可分别获得表征样品形貌、元素分布等性质的背散射电子像、吸收电流像、扫描透射电子像、阴极荧光像、电子感应电动势像以及进行 X 射线显微分析。一台扫描电镜的应用范围,完全取决于仪器单独检测每一种信息的能力。限于篇幅,下面只对近年来国内外应用较多而且发展较快的 X 射线显微分析作一简单介绍,有关其他各种信息的检测及成像原理可参阅有关专著。

X 射线显微分析是指从电子枪发射出来的电子束,以 10~30kV 的加速电压使其加速,在电磁透镜的作用下将它聚焦在样品表面上(电子束直径小于 100nm),样品中不同元素受激发发射出特征 X 射线,通过检测从样品上发射的这些 X 射线,就可对样品进行微区元素分析。各种元素特征 X 射线的波长与其原子序数 Z 之间存在着一定的关系,用莫斯莱定律表示如下:

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{hc}{\lambda}} = K(Z - \sigma) \quad (5-27)$$

式中: ν 为特征 X 射线频率; λ 为特征 X 射线波长; c 为光速; K 与 σ 均为常数。因此,只要能测出特征 X 射线波长或测出特征 X 射线能量,便可确定相应的原子序数 Z ,这样即可确定特征 X 射线发射区中所含的化学元素,从而根据发射出的特征 X 射线的强度测定某种化学元素的含量。

X 射线显微分析的分析区域可以非常小,一般可小于 $1\mu\text{m}$,并可以根据扫描图像边观察边分析成分,把样品的形貌和所对应的微区的成分有机地联系起来,进一步揭示图像的本质。根据需要,利用 X 射线显微分析可对样品作点分析、线分析和面分析。

为了进一步了解扫描电镜的成像原理,这里还有必要指出“同步扫描”这一概念。对于扫描电镜来讲,入射电子束在样品上的扫描和显像管中电子束在荧光屏上的扫描是用一个共同的扫描发生器控制的,这样就保证了入射电子束的扫描和显像管中电子束的扫描完全同步,即保证了样品上的“物点”与荧光屏上的“像点”在时间与空间上一一对应。如图 5-29 所示,当入射电子束在样品上的 A 点时,显像管中电子束在荧光屏上恰好在 A' 点,即“物点” A 与“像点” A' 在时间与空间上一一对应。通常称“像点” A' 对一个“图像单元”,一幅扫描图像是由近 100 万个分别与物点一一对应的图像单元构成的。正因为如此,才使得扫描电镜除能显示一般的形貌外,还能将样品局部范围内的化学元素、光、电、磁等性质的差异以二维图像形式显示出来。

二、扫描电镜的仪器结构

扫描电镜的结构因制造厂家不同而有一定的差别,但大体可分为产生电子束的电子光学镜筒,操作和更换样品的样品室,镜体真空抽气系统,信号检测、放大及显示系统,电源系统等五个主要部分。

(一)电子光学镜筒

扫描电镜的电子光学镜筒实际上起着样品信息激发源的作用,由这一部分提供一个能量、强度和斑点直径可调的电子束,并将其打到样品上。电子光学镜筒主要由电子枪、电磁透镜、光阑、像散校正器、扫描线圈及有关电源组成,如图 5-32 所示。

1. 电子枪

目前,常用的电子枪是由阴极、韦氏极(栅极)和阳极构成的三极管系统。阴极是发叉式钨丝,加热后可发射热电子。韦氏极呈圆筒形或圆锥形,其作用是能将发散的电子束会聚起来,在阳极附近形成一个最小电子束腰,通常称之为交叉斑。改变韦氏极上的负偏压,可改变电子束强度,但一般扫描电镜阴极都工作在近饱和区,即可近似认为发射电流不随时间变化。阳极的作用是通过高压电源在阴极与阳极之间形成加速电场拉出热电子,由阳极、栅极和阴极形成的复合电场,使由阴极发出的热电子形成一个具有一定能量的电子束,相应的交叉斑直径为 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ 。从阴极发射的电流强度为 $50 \sim 150 \mu\text{A}$,电子枪亮度为 $5 \times 10^5 \text{ A}/(\text{cm})^2 \cdot \text{立体角}$,而为了获得 10 nm 的分辨率,样品的吸收电流强度为 $10^{-12} \sim 10^{-10} \text{ A}$ 。

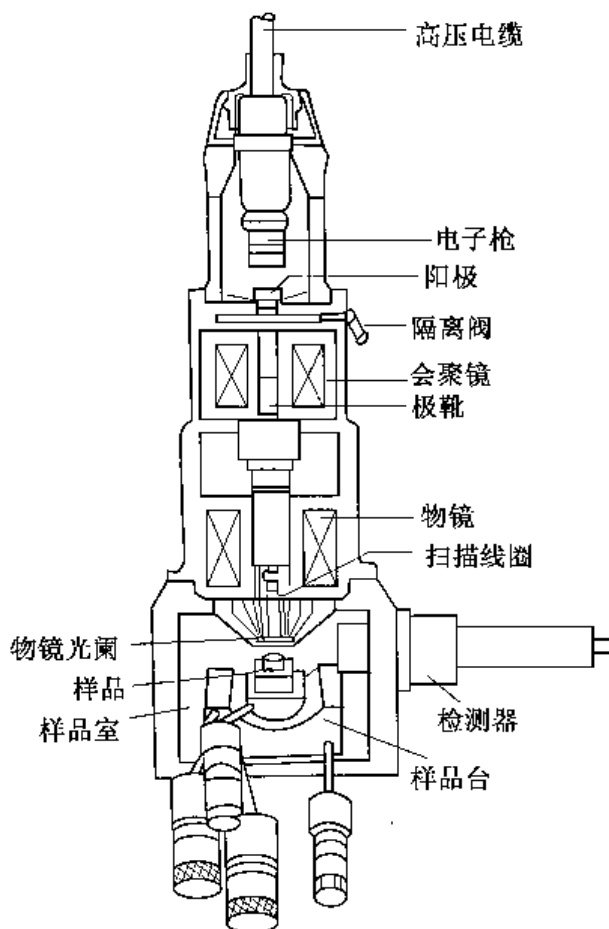


图 5-32 扫描电镜的电子光学镜筒结构示意图

2. 电子透镜

电子透镜是由轴对称的电场或磁场构成的。像玻璃透镜对物体(发光体或反光体)有放大或缩小的成像作用一样,电子透镜对电子源这一“物”也具有放大或缩小作用。透射电镜的电子透镜是放大透镜,而扫描电镜的电子透镜是缩小透镜,它的“物”就是电子束交叉斑,打到样品上的入射电子束斑就是交叉斑的“像”。为使打到样品表面上的入射电子束直径能够在 $5 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 范围内变化,通常使用两个或三个电子透镜,以使电子束交叉斑直径缩小 $100 \sim 2000$ 倍。靠近电子枪的电子透镜叫做会聚透镜,靠近样品的电子透镜叫做物镜。会聚透镜主要用来调节打到样品上入射电子束的强度,以改变图像亮度和反差,物镜主要用来调节电子束斑直径并实现图像聚焦。

3. 光阑

扫描电镜中主要有会聚镜光阑和物镜光阑,它们一般都是由钨或铂制成的圆孔膜片。会聚镜光阑的作用是挡掉由电子枪出来的散射角度较大的电子或其他杂散电子,以降低噪声本底,防止绝缘物荷电等。物镜光阑是用来限制入射电子束在样品上的张开角(孔径角)以减小物镜球差,提高分辨率和改变景深。物镜光阑孔的清洁程度对扫描电镜图像质量影响很大,如何保持该光阑的清洁是扫描电镜使用中的一个极为重要问题。

4. 消像散器

消像散器一般都装在物镜上极靴的上方,其作用是消除电子光学系统因玷污等原因引起的像散,以提高分辨率。当电子光学系统的磁场或电场的轴对称性被破坏时,就会产生像散。由于像散的存在,将使原来圆形的交叉斑像,即入射电子束斑变为椭圆,因而使图像变坏

(二)样品室

样品室一般处于镜筒的下方(见图 5-30),内部装有样品台,装有样品台的样品座就放在这个台上。调节样品台的微动机械结构可使样品作各种运动,以实现从各个方向对任何复杂表面结构的样品进行分析观察。这些运动有样品在 x, y 方向的平面运动,在 z 方向的工作距离的变化,以及样品倾斜和旋转。为了扩大扫描电镜的应用范围,目前大部分仪器的样品室都装有 X 射线光谱仪、X 射线能谱仪及其他一些附件的探头。

(三)真空系统

扫描电镜工作时,整个镜体要处于高真空状态,即从电子枪到样品室的整个电子束通路要靠旋转机械泵和油扩散泵维持 10^{-3}Pa 或更高的真空度。真空度过低,将使电子枪发射电流不稳,高压打火,烧断灯丝以及易使镜体玷污,图像质量变坏等。目前,大部分扫描电镜的抽真空操作,都通过电子学线路控制电磁和气动真空阀门等按一定次序自动完成。

正常情况下,仪器从开机到正常工作约 25min,更换样品约需 1min。在电子枪下面有一隔断阀,换灯丝时,只让电子枪放气,镜体的其余部分仍处于高真空,以缩短抽气时间。突破断电和断水时,保护装置可自动地关闭真空阀门,使整个真空系统处于互相封闭状态。

(四)信号检测、显示系统及电源系统

信号检测、显示系统是扫描电镜的重要组成部分,它由各种检测器、放大器、显示荧光屏等组成。通过不同的信号检测器对电子束在样品上激发出来的信号加以检测、放大,最终得到表征样品形貌或物理、化学等性质的电子图像。

扫描电镜的电源系统为电镜的有关部分如电子枪、电子透镜、扫描发生器、各种检测器、放大器以及真空系统等提供稳定的电压或电流,以使扫描电镜处于长期稳定的工作状态。

三、扫描电镜的主要性能指标及其影响因素

显微镜最重要的性能指标是分辨率。在本章第三节讨论透射电镜时,已经谈到分辨率是用显微镜能够清楚地分辨客观存在的两点或两个细节之间的最短距离来表示的。扫描电镜二次电子像的分辨率一般为 $6\sim 10\text{nm}$,最佳可达 3nm 。显微镜的另一个重要的性能指标是放大倍数,它定义为像与物大小之比。扫描电镜的放大倍数定义为显示荧光屏边长与入射电子束在样品上扫描宽度之比。电子束在样品上的扫描区域是可以控制的,扫描区域越小,则放大倍数越大。目前,扫描电镜的放大倍数已达 300000 倍以上。

值得指出的是,在讨论显微镜的分辨率和放大倍数时,往往还涉及景深,即在样品的深度方向可能观察的程度。扫描电镜观察样品的景深最大,光学显微镜的景深最小。表 5-2 是光学显微镜、透射电镜及扫描电镜的有关性能比较。

表 5-2 光学显微镜、扫描电镜及透射电镜性能比较

项 目	光学显微镜	扫描电镜	透射电镜
1. 分辨率:			
最高	$0.1\mu\text{m}$ (紫外光显微镜)	0.5nm (超高真空场发射扫描电镜)	$0.1\sim 0.2\text{nm}$ (特殊试样)
一般产品			
熟练操作	$0.2\mu\text{m}$	10nm	$0.5\sim 0.7\text{nm}$
容易达到	$0.5\mu\text{m}$	100nm	$5\sim 7\text{nm}$

续表 5-2

项 目	光学显微镜	扫描电镜	透射电镜
2. 放大倍数	1~2000 倍	10~150000 倍	100~800000 倍
3. 景深(与分辨率及放大倍数有关)	短: 0.1mm(约 10 倍时) 1 μ m(约 100 倍时)	长: 10mm(约 10 倍时) 1mm(约 100 倍时) 10 μ m(约 1000 倍时) 1 μ m(约 10000 倍时)	接近扫描电镜,但实际上为样品厚度所限制,一般小于 100nm
4. 视场(与分辨率及放大倍数有关)	100mm(1 倍时) 10mm(10 倍时) 1mm(100 倍时) 0.1mm(1000 倍时)	10mm(10 倍时) 1mm(100 倍时) 0.1mm(1000 倍数) 10 μ m(10000 倍数) 1 μ m(100000 倍数)	2mm(100 倍时) 其他同扫描电镜

分辨率作为显微镜最重要的性能指标。因此,在一般情况下,为了观察更多的清晰细节,人们总是希望显微镜的分辨率越高越好。但是,由于成像所用信号不同,以及各种像差(球差、衍射差、色差、像散、枕形及桶形畸变等)、电源稳定度、检测器的灵敏度及效率、放大器的噪声等原因,使得不同种类的显微图像可能达到的分辨率很不相同。对于扫描电镜,限制和影响其分辨率的因素较多。其中较主要的有下列三个因素:

1. 入射电子束斑直径

这里所说的电子束斑直径,是指经物镜聚焦后,刚好打到样品表面上的入射电子束斑的大小。如前所述,每幅扫描图像是由近百万个图像单元组成,在样品上与每个图像单元对应的发射信息的最小范围,无论如何也不会比入射电子束斑直径小。通过减小电磁透镜的像差(主要是球差和像散)和增大透镜缩小倍数,可缩小入射电子束斑直径,从而提高扫描电镜分辨率。但随着束斑直径的减小,打到样品上的入射电子束流将急剧减小,因而从样品中激发的本来已很微弱的各种信息将更加减弱,以致不能检测,或即使能检测出来,由于信噪比等因素的影响,也不会提高扫描电镜分辨率。因此,入射电子束斑直径不能任意减小。常用的热发射扫描电镜。为获得 10nm 细节的二次电子像,入射电子束流不得小于 $10^{-12} \sim 10^{-11}$ A,与此束流相应的入射电子束斑一般最小可达到 5nm 左右。这就是目前热阴极扫描电镜二次电子像分辨率很难做到优于 5~6nm 的主要原因。

2. 样品对电子的散射作用

高能电子束向样品内部侵入时,由于与样品原子间产生相互作用,将经历一个复杂的散射过程。其结果使处于样品内部一定深度的入射电子束斑直径——有效入射电子束斑直径较入射时为大。其增大程度(散射程度)则与加速电压、样品性质有关。因此,样品上发射信息的最小范围,实际上决定于有效入射电子束斑的大小。显然,由于样品对电子束的散射作用,将使扫描电镜分辨率降低。

3. 信噪比

扫描电镜的各种图像都是通过各种检测器和放大器,检测和放大各种量子信息(电子、X 光子等)而获得的,因此在有用的信息中不可避免地会夹杂一些有害的噪声。有用信息和

有害噪声之比简称信噪比。噪声的来源可分为两类,一类是电噪声,另一类是信息本身的统计涨落噪声。因此,一般都采用质量很高的放大器,暗电流较小的光电倍增管,以使电噪声降到最小。

第六节 扫描电子显微镜在分子研究中的应用

一、用于扫描电镜研究的高分子样品的制备方法

扫描电镜分析的样品制备方法比较简单。对于导电性良好的样品,一般可以保持原始形状,不经或稍经清洗,就可放到电镜中观察。但对于导电性不好的样品,或在真空中有失水、放气、收缩变形现象的样品,需经适当处理才能进行观察。扫描电镜观察的样品种类很多,样品的制备技术也不完全相同,因此在选择制样方法时,应结合具体样品的特点,尽可能综合利用已经熟悉的光学显微镜、透射电镜及 X 射线光谱仪的制样技术,以达到获得高质量图像的目的。下面简单谈谈制备高分子样品中应考虑的几个问题。

(1)观察的样品必须为固体(块状或粉末),同时在真空条件下能保持长时间的稳定。含有水分或有机溶剂的样品,应事先干燥,或在预抽气室适当“预抽”。

(2)扫描电镜观察的样品应有良好的导电性,或至少样品表面要有良好的导电性。有机高分子样品多是不导电材料,在入射电子束照射下,表面易积累电荷(荷电),这样会严重影响图像的质量。因此,高分子样品在观察前需在真空中喷镀金属膜,即在样品表面上蒸镀上一层厚约 10nm 的金属膜(金膜或银膜),以消除荷电现象。应当注意,镀膜太厚将掩盖样品表面细节,而镀膜太薄,部分区域可能未被金属覆盖而荷电。采用真空镀膜技术,除了能防止样品发生荷电外,还可增加所观察样品的二次电子发射率,提高图像衬度,并减少入射电子束对样品的照射损伤(尤其对生物样品)。

(3)小心保护样品的原始状态。拉伸断口不应被损伤,不应污染断口表面,烧蚀样品在观察前不应清洗,烧蚀后应当保持清洁。此外,还要注意样品尺寸的大小,一般扫描电镜最大允许尺寸为 $\phi 25\text{mm}$,高 20mm,因此,在选择和切取样品时,样品的大小是个重要问题。

二、扫描电子显微镜在分子研究中的应用介绍

扫描电镜是一种有效的理化分析工具,通过它可进行各种形式的图像观察、元素分析和晶体结构分析。在分子研究方面,扫描电镜的应用相当广泛有效。就材料而言,有均聚物、共聚物及共混物等,其存在形式有粉、粒、块、膜片、纤维状及其各种制品,以及由树脂、粉粒状聚合物与其他成分(如偶联剂、玻璃丝等)制成的复合材料。通过扫描电镜可直接观察聚合物、共聚物、嵌段共聚物和共混物的形态,二相聚合物的细微结构,聚合物网络,粗糙和断裂的表面,填充物和纤维增强塑料,粘合剂及其失效,泡沫聚合物,有机涂料、塑料的挤压及模压成型性能等,进而为研究微观结构与宏观性能之间的关系,为选择合理聚合工艺、成型加工及热处理条件等提供直观的依据。下面通过一些实际例子,简要说明扫描电镜在分子研究中的应用。

1. 研究结晶高分子的形态结构

扫描电镜可以直接观察大块高分子材料的结晶形态是它的一大优点,为了提高观察效

果,往往表面要经过刻蚀和镀金属层处理。图 5-33 为全同立构聚丙烯压片中的球晶形态的 SEM 照片,它是典型的 α 型球晶形态结构,不但具有沿球晶径向生长的晶片,同时还可以看到有横向交叉生长的更细的晶片结构。Breedon 等用 SEM 研究熔融结晶高密度聚乙烯球晶的细微结构时,观察到该球晶是由许多径向生长的晶片组成,这些晶片从球晶中心朝径向方向扭曲生长形成波浪状起伏的同心圆环结构,如图 5-34 所示。



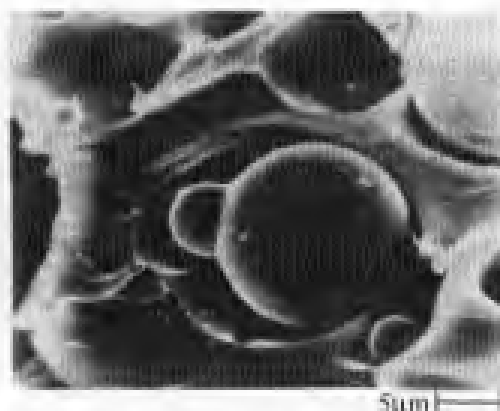
图 5-33 全同立构聚丙烯经离子刻蚀球晶形态的 SEM 照片



图 5-34 聚乙烯球晶经离子刻蚀形态的 SEM 照片

2. 研究高分子多相复合体系的形态结构

扫描电镜由于具有制样简便、景深大、高分辨率等优点,在研究高分子多相复合体系方面具有独特的优势,它主要是通过观察复合体系断裂表面来研究相态结构及相界面间的相互作用对复合体系性能的影响。图 5-35 和图 5-36 分别是硅烷偶联剂处理前和处理后的玻璃球填充的聚苯醚断裂表面及快速龟裂区的 SEM 照片。可以看出未经硅烷偶联剂处理的玻璃珠明显地同树脂发生了分离,而且分离后的玻璃球表面非常光滑清晰(见图 5-35),表明玻璃球表面与树脂的粘合力低;而经硅烷偶联剂处理过的玻璃球仍被牢牢地包埋在聚苯醚基质中(见图 5-36),表明两者之间有很好的粘结性,因而材料的强度和模量有显著提高。

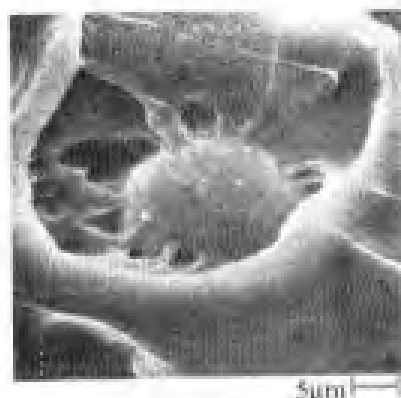


(a) 聚苯醚裂表面的 SEM 照片



(b) 快速龟裂区的 SEM 照片

图 5-35 未经处理的玻璃球填充的聚苯醚的断裂表面



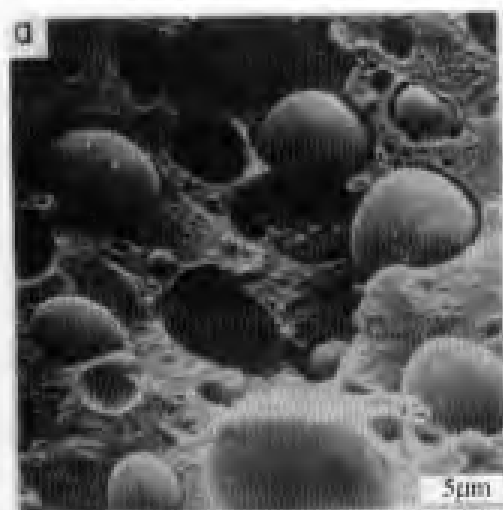
(a) 聚苯醚裂表面的 SEM 照片



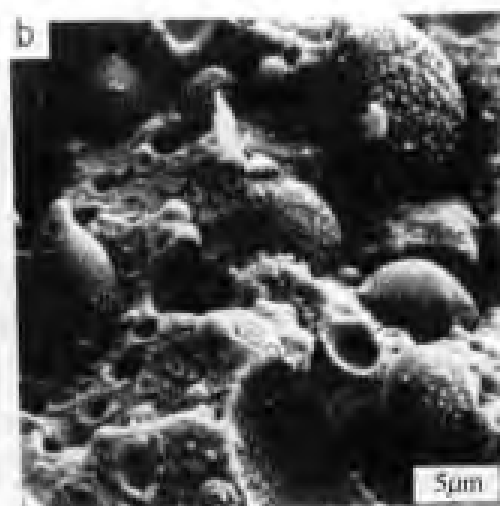
(b) 快速脆裂区的 SEM 照片

图 5-36 经硅烷偶联剂处理的玻璃球填充的聚苯醚的断裂表面

图 5-37a 和 b 分别是 LDPE/PS(质量比为 25/75)和 LDPE/LDPE-g-PS/PS(质量比为 23.75/1.25/75)共混物拉伸断面的 SEM 照片。可以清楚地看到,在两种共混物样品中,LDPE 都为分散相,它以球形结构分散在连续相 PS 中,但在图 5-37a 中,LDPE 球形颗粒已与 PS 分离空化,而且分离后的 LDPE 颗粒表面非常光滑,表明 LDPE 与 PS 的相容性较差,相界面间的粘合力小;加入相容剂 LDPE-g-PS 后的共混物(图 5-37b)则不同,其拉伸断面上仍有部分 LDPE 颗粒包埋在 PS 中,就是在已分离的球形 LDPE 颗粒的部分表面上,还可看到许多粘连的细珠状小颗粒,经进一步的分析,发现这些小题粒主要是 LDPE-g-PS。力学性能测试发现,加入 LDPE-g-PS 后的共混物的拉伸强度和伸长率都有较大幅度提高。这些结果表明,在 LDPE/PS 共混体系中,只要加入少量的 LDPE-g-PS,就能显著改善 LDPE 与 PS 的相容性,提高两相之间的界面粘合力。



(a) LDPE/PS(质量比为 25/75)共混物



(b) LDPE/LDPE-g-PS/PS(质量比为 23.75/1.25/75)共混物

图 5-37 不同共混物拉伸断面的 SEM 照片

3. 研究纤维和织物的表面形态结构

各种不同品种的合成纤维有着各具特征的表面形态结构,同一种纤维由于纺丝过程工艺不同,除了影响其成品丝的性能外,也常常在它们的表面结构上反映出差异,而这种差异

的反映往往在微细结构范围内比较敏感。纤维的表面形态在很大程度上决定了纤维的许多特性,如摩擦、手感和抱合力等,而纤维的这些特性将直接影响纺织加工的工艺性能。因此,研究纤维及其织物的表面形态是了解和改良纤维及其织物性能的重要环节。长期以来,光学显微镜一直不能同时聚焦清楚整个纤维皮层、芯层及断裂面的形貌和经过各种处理后形态结构的变化,而扫描电镜可以清晰地进行这些观察,因而是研究纤维及其织物表面形态的有力工具。图 5-38 是典型织物的 SEM 照片,可以看到织物是由纱组成的,而纱又是由许多单根纤维经纺纱时拧绞而成,通过 SEM 照片,可计算出纱中耸出于表面的纤维数目和长度。这些参数将直接影响织物的手感和机械性能。

无纺布是一种新纺织形式的织物,它们比普通织物更不规则,纤维直径更不均匀。从其表面形态的 SEM 照片图 5-39 可以看到,经碾压法生产的无纺布中有些纤维明显变形,纤维完全无规交叉,图中白色圆点是局部熔融区,靠这些点将纤维固定在一起。

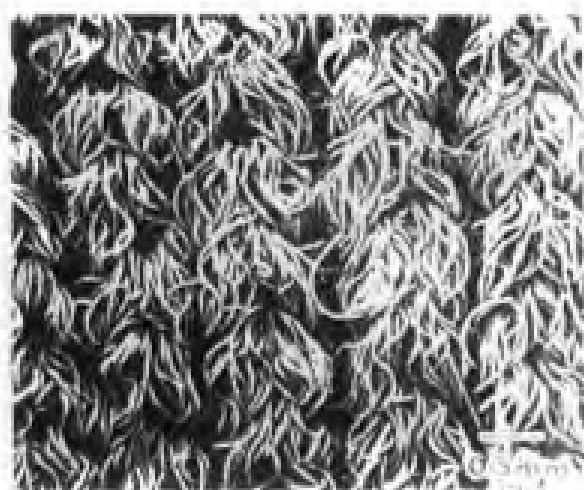


图 5-38 一种典型织物的 SEM 照片

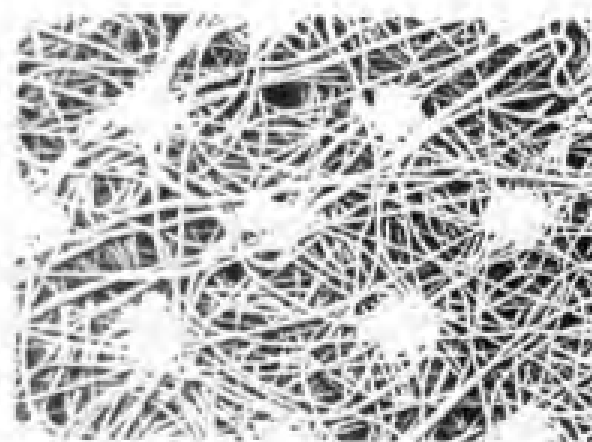


图 5-39 无纺布的 SEM 照片

从高分子液晶态纺丝制得的超高强度高模量的 Kevlar 纤维曾引起人们的极大关注,不少科学家应用扫描电镜来研究反映这种优良性能纤维的结构本质。图 5-40 为 Kevlar-49 纤维剥离断裂表面的 SEM 二次电子像,可以清楚地看到,这种纤维是由高度平行取向排列的微纤所组成,轴向强度很高,但侧向强度却很低,因而,容易被层状剥离而微纤化。

4. 研究聚合物薄膜的表面形态

扫描电镜用于观察薄膜的表面形态特征,检查缺陷是有效的,这有助于人们了解薄膜的形成过程、加工工艺条件等对薄膜的微观结构及性能的影响。例如,用电解法合成导电聚合物时,选择合适的反应条件可以在阳极上形成具有一定强度的导电聚合物薄膜。



图 5-40 Kevlar-49 纤维断裂表面的 SEM 照片

通过一系列研究发现,对于同一块薄膜,与电极接触的表面(简称Ⅰ表面)和与电解液接触的另一面(简称Ⅱ表面)的电导率有一定的差别。扫描电镜观察的结果表明,Ⅰ表面和Ⅱ表面的表面形态差别较大。图 5-41 是电解法合成的导电性聚吡咯薄膜的扫描电镜照片。可以看出,Ⅰ表面具有结构较紧密的网状结构,而Ⅱ表面呈现出球形颗粒堆积结构,表面形态的这些差异很可能是影响其电导率的一个重要原因。

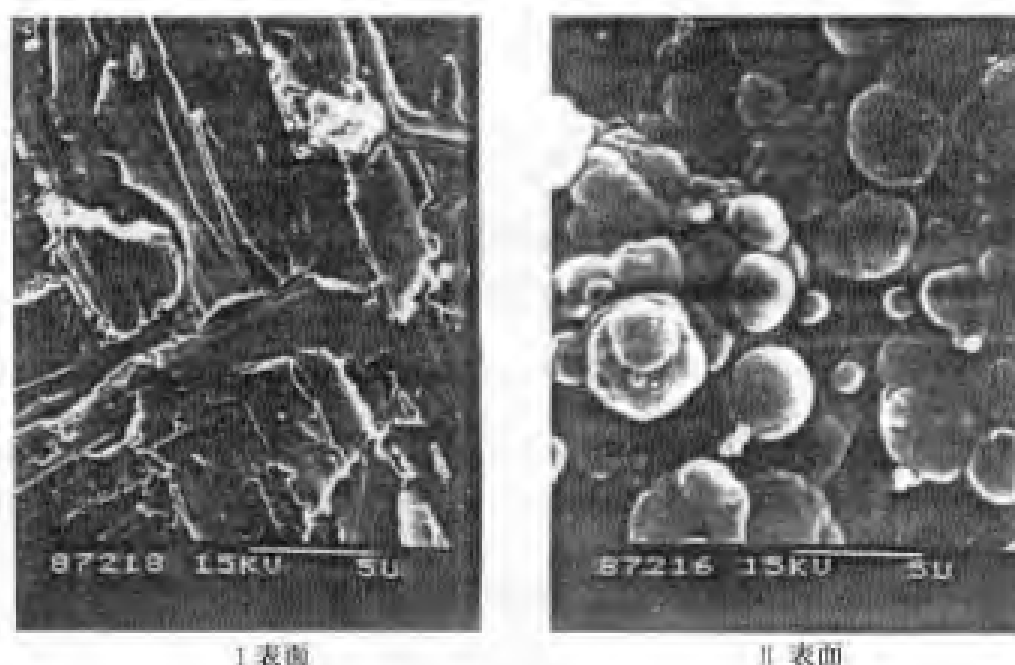


图 5-41 导电性聚吡咯薄膜表面的 SEM 照片

5.X 射线显微分析

用多功能的扫描电镜进行 X 射线显微分析,在对扫描图像作观察的同时进行成分分析,是近年来扫描电镜应用中发展迅速的一个领域,目前在高分子材料、复合材料等领域中也得到越来越广泛的应用。例如,在观察三向碳-碳复合材料中,发现碳纤维表面有凹坑,一些凹坑中有球状颗粒,在某些区域纤维上还有葡萄状的颗粒,如图 5-42 和图 5-43 所示。对

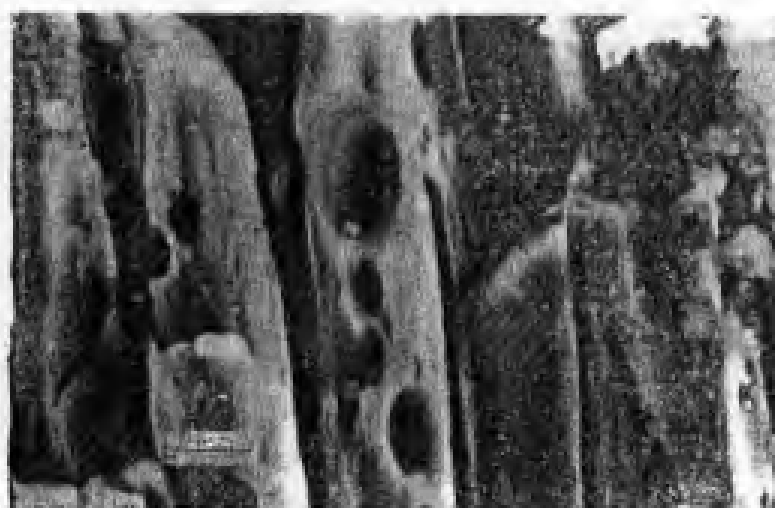


图 5-42 碳纤维烧蚀后表面产生凹坑,坑内有球状颗粒的 SEM 照片

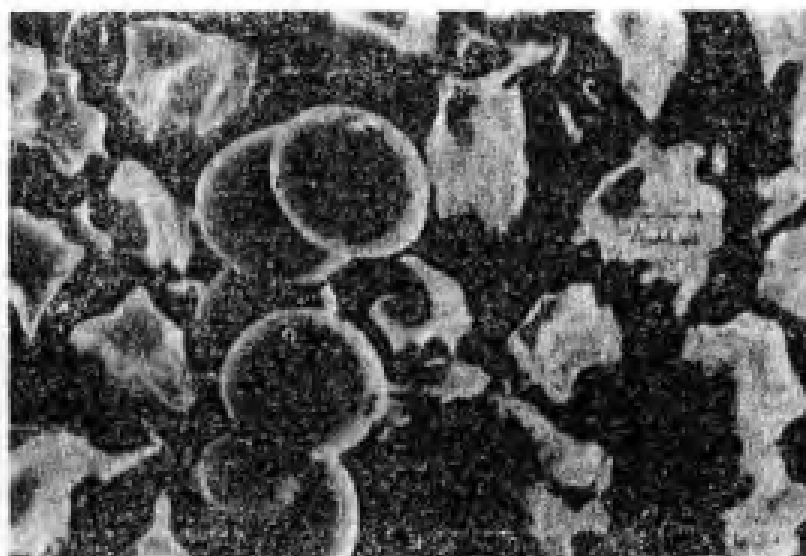


图 5-43 碳纤维顶部葡萄状球形颗粒的 SEM 照片

这些杂质颗粒的认识只看形貌是不够的,必须了解其元素组成。对其所做的 X 射线显微分析的结果表明,这些杂质颗粒含 Na, C, O, Si, K, Mg 等元素,对 Na, C, O, Si 等所做的半定量分析结果如表 5-3 所示。

表 5-3 烧蚀灰分颗粒的 X 射线显微分析结果

颗粒位置	元素含量(质量分数)/%				
	Na	C	O	Si	Fe
凹坑中	25	37	15	1	微量
纤维顶部	18	34	16	11	微量

综上所述,电子显微镜在分子的研究中有着广泛的应用。但电子显微镜也不是万能的,在实际工作中常需要和其他理化分析仪器,如红外光谱仪、核磁共振仪、X 射线衍射分析仪、热分析仪、质谱仪以及光学显微镜等相配合,才能快速、有效、高精度地完成有关分析任务。

思 考 题

1. 写出并推导电子光学折射定律的数学表达式,并说明其物理意义。
2. 简要说明磁电子透镜聚焦成像的性质。磁电子透镜的焦点、焦距主要由哪些因素决定? 它们与几何光学中的焦点、焦距有哪些相似性? 有何本质区别?
3. 试画出透射电镜(TEM)的电子光学部分结构示意图,并说明各主要部件的作用。
4. 简要说明 TEM 的“质量-厚度”衬度和衍射衬度成像原理。这两种图像各反映试样的哪些特征?
5. 试画出扫描电镜(SEM)的电子光学部分结构示意图,并说明各主要部件的作用。
6. 简要说明 SEM 的二次电子像的成像原理。二次电子像主要反映试样的什么特征? 请说

明理由。

7. 简要说明用 SEM 进行 X 射线显微分析的基本原理。
8. 根据 TEM 的成像原理,说明用 TEM 研究高分子样品时,在样品制备上应注意哪些主要问题? 常用的制样方法有哪几种? 它们各适用于哪些研究场合?
9. 根据 SEM 的成像原理,简要说明用 SEM 研究高分子样品时,在样品制备上应注意哪些主要问题?
10. TEM 和 SEM 在高分子研究中应用的领域主要有哪些? 试举例说明。
11. 如何分辨判断所要研究的试样是否可以用 TEM 或 SEM 进行分析?
12. 设计一个简单方案,说明如何应用 TEM 研究聚丁二烯/聚丙烯共混物(50/50)中两种聚合物间的相容性及混合的均匀度。
13. 设计一个简单方案,说明如何应用 SEM 研究碳酸钙填充聚氯乙烯样品中碳酸钙分散的均匀性以及碳酸钙粒子表面与聚氯乙烯基体间结合的好坏。

参考文献

- 1 殷敬华,莫志深.现代高分子物理学(下)[M].北京:科学出版社,2001.
- 2 Heindrich R D. Fundamentals of transmission electron microscopy[M]. New York: Wiley-Interscience, 1964.
- 3 吴人洁.现代分析技术——在高聚物中的应用[M].上海:上海科学技术出版社,1987.
- 4 杜学礼,潘子昂.扫描电子显微镜分析技术[M].北京:化学工业出版社,1986.
- 5 张铭诚,袁自强,万固存等.电子束扫描成像及微区分析[M].北京:原子能出版社,1987.
- 6 清华大学分析化学教研室.现代仪器分析(下)[M].北京:清华大学出版社,1983.
- 7 吴人洁.高聚物的表面与界面[M].北京:科学出版社,1998.
- 8 董炎明.高分子材料实用剖析技术[M].北京:中国石化出版社,1997.
- 9 Galante M J, Borrajo R J, Williams R J, et al. Macromolecules, 2001, 34: 2686.
- 10 Kuboki T, Jar P Y B, Takahashi K. Macromolecules, 2002, 35: 3584.
- 11 Tagawa T, Ogura K. J Polym Sci: Part B: Polym Phys, 1980, 18: 971.
- 12 沈家瑞,贾德民.聚合物共混物与合金[M].广州:华南理工大学出版社,1999.
- 13 周玉,武高辉.材料分析测试技术[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998.
- 14 张权.聚合物显微学[M].北京:化学工业出版社,1993.
- 15 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理(修订版)[M].上海:复旦大学出版社,1990.
- 16 Manson J A, Sperling L H. Polymer blends and composites[M]. New York: Plenum Press, 1977.
- 17 Woodward A E. Atlas of polymer morphology[M]. New York: Hanser Publishers, 1988.
- 18 Paul D R, Newman S. Polymer blends. Volume 2. New York: Academic Press, 1978.
- 19 Billmeyer F W. Textbook of polymer science[M]. 3rd. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- 20 Folkes M J, Hope P S. Polymer blends and alloys[M]. London: Chapman & Hall, 1993.
- 21 Bucknall CB. Toughened plastics[M]. London: Applied Science Publishers Ltd, 1977.
- 22 朱诚身.聚合物结构分析[M].北京:科学出版社,2004.

第六章 表面分析能谱法

第一节 概 述

物体的表面和它的本体,在结构以及化学组成上都有显著的差别。由于物体无论是受外界的影响,还是对外界发生作用,都是通过表面来进行的,因此,表面常常起着十分重要的作用。所谓表面分析是指对物体几十纳米以内的表面层结构及组成的检测与分析。表面分析在分子的研究中具有十分重要的意义,例如分子材料的粘接、染色印刷以及老化等性能都需要了解表面情况和评价表面处理的效果。目前,有关分子的表面分析的研究结果已有大量的报道。根据激发与检测方式的不同,表面分析方法多种多样,其中以表面分析能谱的发展最为迅速,应用也最为广泛。

表面分析能谱是采用光束、电子束、离子束等对固体表面进行激发,使之相应地释放出光、电子、离子、中子等,它们都带有原物质所赋予的特征,呈现出与原物质对应的能量分布,通过对其能量分布进行检测与分析,就可以确定原物质的结构组成。目前,比较常见的表面分析能谱就有十几种,其中最为通用的有光电子能谱(ESCA)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、俄歇电子能谱(AES)、扫描俄歇电子显微镜(SAM)、低能电子衍射(LEED)、二次离子质谱(SIMS)、离子散射谱(ISS)等。限于篇幅,这里主要介绍在分子研究中应用较多的 XPS,并简要介绍一下 UPS、AES 及 SIMS 的基本知识。有关其他表面分析能谱可参阅有关专著。

第二节 表面分析能谱的基础知识

一、X射线光电子能谱的基础知识

X射线光电子能谱(X-Ray Photoelectron Spectroscopy,缩写为 XPS)是光电子能谱中的一种,它是以 X射线作激发源,将样品表面原子中不同能级的电子激发成自由电子,收集这些带有样品表面信息并具有特征能量的电子,并研究它们的能量分布,就可以确定样品表面的组成和结构。由于 X射线的能量较高,它可以把原子内层电子激发成自由电子。XPS 主要用于研究样品表面的组成和结构。

(一)X射线光电子的能量

X射线与物质相互作用时,物质可以吸收 X射线,所吸收的 X射线使原子中电子脱离原子成为自由电子,这就是 X光电子。图 6-1 为一定能量的 X射线使原子的 K层电子脱离原子成为光电子,这种光电子称为 $1s$ 光电子。

对于气体分子,在产生光电子的过程中,X射线的能量将转变为光电子的动能以及激发

态原子的能量变化,可用以下关系式表示:

$$h\nu = E_K + E_b + E_r \quad (6-1)$$

式中: E_K 为光电子动能; E_b 为原子的始态和终态能量之差; E_r 为原子的反冲能量。

显然, E_b 代表一个电子从结合状态移到无穷远时所做的功。如果原子在发生电离时,其他电子仍然维持原来的状态, E_b 所代表的就是该电子的结合能。假如由 K 层激发出光电子, E_b 代表 K 层电子的结合能。

原子的反冲能量可按下式计算:

$$E_r = \frac{1}{2} (M - m) v_a^{*2} \quad (6-2)$$

式中: M 和 m 分别代表原子和电子的质量; v_a^* 为激发态原子的反冲速度。在 X 射线的能量不大时,例如由 Mg 靶或 Al 靶 X 射线枪发射的 X 射线,其能量分别为 1253.6eV 和 1486.8eV,原子的反冲能量 E_r 近似为

$$E_r \approx n\nu \frac{m}{M} \quad (6-3)$$

电子的质量相对于原子是很小的,因此 E_r 的数值一般小于 0.1eV,可以忽略不计,因此式(6-1)简化为

$$h\nu = E_K + E_b \quad (6-4)$$

对于固体样品,计算结合能的参考点不是选用真空中静止的电子,而是选用费米(Fermi)能级。即固体样品中某个轨道电子的结合能,是指它跃迁到费米能级所需的能量,而不是跃迁到真空静止电子所需的能量。所谓费米能级,相当于温度 0K 时固体能带中充满电子的最高能级。固体样品中的电子由费米能级变到真空中静止电子所需的能量称为逸出功,也称功函数。因此,对于固体样品来说,X 射线的能量将分配在:①内层电子跃迁到费米能级所需的能量;②电子由费米能级进入真空静止电子所需的能量,即克服功函数;③自由电子所具有的动能。图 6-2a 表示这几种能量的关系,式(6-4)应变为

$$h\nu = E_K + E_b + \phi \quad (6-5)$$

式中: ϕ 为样品功函数。

在 X 射线光电子能谱仪(XPS)中,固体样品和仪器样品架保持良好接触,设 ϕ' 为仪器材料的功函数,如果 $\phi > \phi'$,便会在样品和仪器之间产生一个接触电势 ΔV ,

$$\Delta V = \phi - \phi' \quad (6-6)$$

该电势将加速电子的运动,使自由电子的动能从 E_K 增加到 E'_K (见图 6-2b)。因

$$E_K + \phi = E'_K + \phi' \quad (6-7)$$

将式(6-7)代入式(6-5),得到固体样品光电子能量公式

$$h\nu = E'_K + E_b + \phi' \quad (6-8)$$

$$E_b = h\nu - E'_K - \phi' \quad (6-9)$$

固体样品的功函数随样品而异,而仪器的功函数 ϕ' 是一个定值,约 4eV。如果 ϕ' 已知,

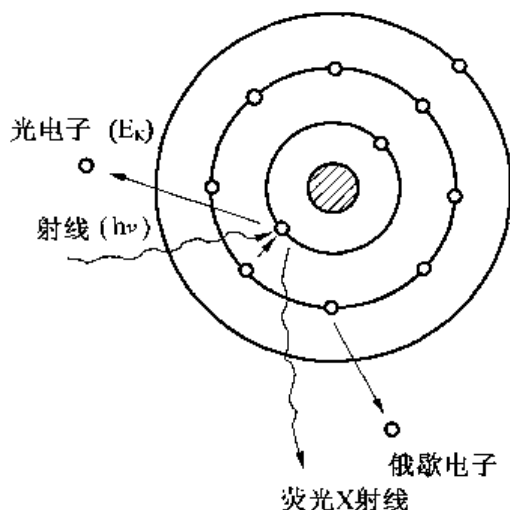


图 6-1 X 射线作用于原子的 K 层电子而产生 1s 光电子示意图

由 XPS 测出光电子能量 E'_K , 便可得到固体样品的结合能 E_b 。各种原子、分子的轨道电子的结合能是一定的, 这样可以用 XPS 来鉴别各种原子或分子。表 6-1 列出了常见元素的各种轨道电子的结合能, 其他元素的电子结合能可查阅有关参考书。

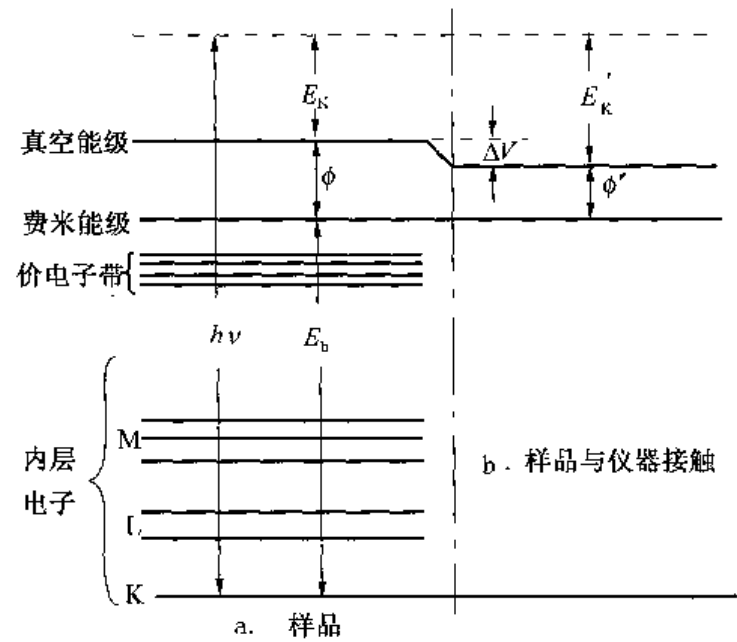


图 6-2 光电子能谱中各种能量关系

表 6-1 常见元素的自由原子中电子结合能 E_b eV

元 素	原子 序数	K 1s	L ₁ 2s	L ₂ 2p _{1/2}	L ₃ 2p _{3/2}	M ₁ 3s	M ₂ 3p _{1/2}	M ₃ 3p _{3/2}	M ₄ 3d _{3/2}	M ₅ 3d _{5/2}	N ₁ 4s	N ₂ 4p _{1/2}	N ₃ 4p _{3/2}	N ₄ 4d _{3/2}	N ₅ 4d _{5/2}	N ₆ 4f _{5/2}	N ₇ 4f _{7/2}	O ₁ 5s	O ₂ 5p _{1/2}	O ₃ 5p _{3/2}
H	1	13.6																		
He	2	24.6																		
Li	3	58.0	5.39																	
Be	4	115	9.32																	
B	5	192	12.9	8.30																
C	6	288	16.6	11.3																
N	7	403	20.3	14.5																
O	8	538	28.5	13.6																
F	9	694	37.9	17.4																
Ne	10	870	48.5	21.7	21.6															
Na	11	1075	66	34	34	5.14														
Mg	12	1308	92	54	54	7.65														
Al	13	1564	121	77	77	10.6	5.99													
Si	14	1844	154	104	104	13.5	8.52													
P	15	2148	191	135	134	16.2	10.5													
S	16	2476	232	170	168	20.2	10.4													
Cl	17	2829	277	208	206	24.5	13.0													
Ar	18	3206	327	251	249	29.2	15.9	15.8												

续表 6-1

元素	原子序数	K 1s	L ₁ 2s	L ₂ 2p _{1/2}	L ₃ 2p _{3/2}	M ₁ 3s	M ₂ 3p _{1/2}	M ₃ 3p _{3/2}	M ₄ 3d _{3/2}	M ₅ 3d _{5/2}	N ₁ 4s	N ₂ 4p _{1/2}	N ₃ 4p _{3/2}	N ₄ 4d _{3/2}	N ₅ 4d _{5/2}	N ₆ 4f _{5/2}	N ₇ 4f _{7/2}	O ₁ 5s	O ₂ 5p _{1/2}	O ₃ 5p _{3/2}
K	19	3610	381	299	296	37.0	19	18.7			4.34									
Ca	20	4041	441	353	349	46.0	28.0	28.0			6.11									
Ti	22	4970	567	465	459	64.0	39	38	8		6.82									
V	23	5470	633	525	518	72	44	43	8		6.74									
Cr	24	5995	702	589	580	80	49	48	8.25		6.77									
Mn	25	6544	755	656	645	89	55	53	9		7.43									
Fe	26	7117	851	726	713	98	61	59	9		7.87									
Co	27	7715	931	800	785	107	68	66	9		7.86									
Ni	28	8338	1015	877	860	117	75	73	10	10	7.64									
Cu	29	8986	1103	958	938	127	82	80	11	10.4	7.73									
Zn	30	9663	1196	1047	1024	141	94	91	12	11.2	9.39									
Ga	31	10371	1302	1146	1119	162	111	107	21	20	11	6.00								
Ge	32	11107	1413	1251	1220	189	130	125	33	32	14.3	7.90								
As	33	11871	1531	1362	1327	208	151	145	46	45	17	9.71								
Se	34	12662	1656	1479	1439	234	173	166	61	60	20.2	9.75								
Br	35	13471	1787	1602	1556	262	197	189	77	76	23.8	11.9								
Mb	42	20006	2872	2632	2527	511	416	399	237	234	68	45	42	8.56				7.10		
Ag	47	25520	3812	3530	3357	724	608	577	379	373	101	69	63	11	10			7.58		
Sn	50	29204	4069	4160	3933	888	761	719	497	489	141	102	93	29	28			12	7.34	
I	53	33176	5195	4858	4563	1078	937	881	638	626	193	141	131	59	56			20.6	10.5	
W	74	69539	12103	11546	10209	2823	2577	2283	1874	1811	599	495	427	261	248	38	36	80	51	40
Pt	78	78399	13883	13277	11567	3300	3030	2699	2206	2126	727	612	522	335	318	78	75	106	71	51
Au	79	80729	14356	13738	11923	3430	3153	2748	2295	2210	764	645	548	357	339	91	87	114	76	61
Hg	80	83168	14845	14214	12258	3567	3283	2852	2390	2300	806	683	579	352	363	107	103	125	85	68
Pb	82	88011	15867	15706	13641	3857	3560	3272	2592	2490	899	769	651	491	419	148	144	153	111	90
U	92	115611	21762	20953	17171	5553	5187	4308	3733	3557	1446	1278	1050	785	743	396	386	329	261	203

由上可知,XPS是在已知激发源的能量和仪器功函数之后,准确测出光电子的动能,由光电子能量公式求得该电子的结合能,从而获得样品表面的重要信息。

(二)X射线光电子能谱

1. 光电子谱峰

样品在X射线作用下,各轨道的电子都有可能从原子中激发成为光电子,为便于区别各种光电子,通常采用被激发电子所在能级来标志光电子。例如,由K层激发出来的电子称为1s光电子,由L层激发出来的分别记为2s,2p_{1/2},2p_{3/2}光电子,依此类推。图6-3是Ag的X光电子能谱,横坐标表示电子的结合能,有时以光电子动能表示,纵坐标为光电子强度。由于使用MgK_α作激发源,不能激发出Ag原子的K层和L层电子。M层和N层都有光电子产生,分别记为Ag_{3s},Ag_{3p_{1/2}},Ag_{3p_{3/2}},Ag_{3d_{3/2}},Ag_{3d_{5/2}},Ag_{4s},Ag_{4p_{1/2}},Ag_{4p_{3/2}},Ag_{4d_{3/2}},Ag_{4d_{5/2}}。Ag_{4f}轨道无电子填充,基态Ag原子无此光电子峰,Ag_{5s}已成导带。由图可见,Ag_{3d_{3/2}}和Ag_{3d_{5/2}}光电子是Ag的两个最强特征峰,彼此相距6eV。一般均用元素的最强特征峰来鉴别元素,有时最强特征峰与其他元素的光电子峰发生重叠,此时可以选用其他光

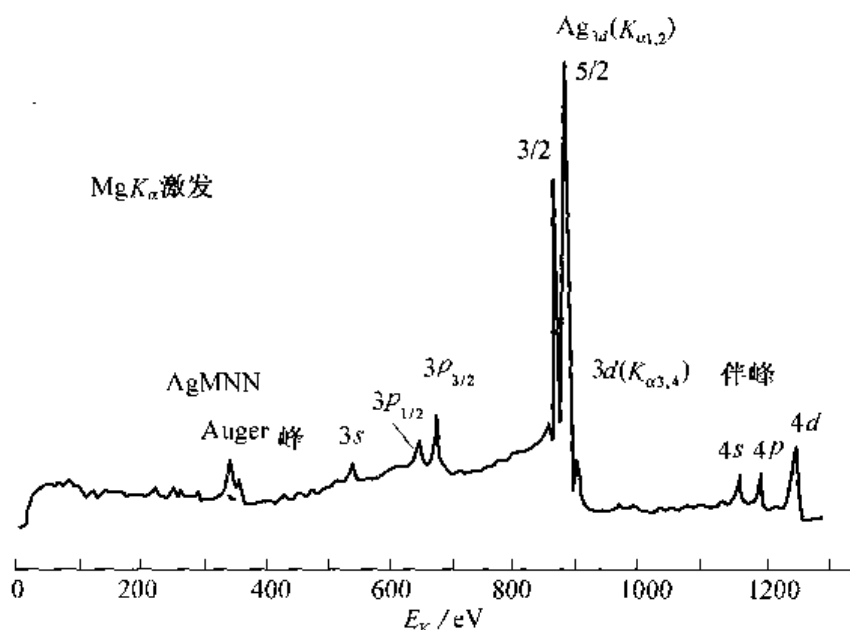


图 6-3 Ag 的光电子全扫描图(激发源为 MgK_α)

电子峰来鉴别元素。

光电子峰的强度与许多因素有关。如果 X 射线光源一定,谱峰的强度主要取决于各个能级的光电离截面和光电子的能量。

电离截面表示一定能量的某种射线在与原子作用时从某个能级激发出一个电子的几率,用 X 射线激发电子的称光电离截面,电离截面越大,激发成光电子的可能性也越大。光电离截面与原子的能级有关,K 层电子的电离截面要远远大于 L 层 M 层。因此,就能级而言,由 K 层产生光电子的几率最大。但是,当 X 射线的能量不够大,而元素的原子序数又较大,即使该元素的 K 层电离截面很大,也不能激发出 K 层电子,因此,可以理解为什么用 MgK_α 激发不出 Ag 的 K 和 L 层电子。在同一壳层内,电离截面随 l 增大而增大,光电子峰高一般也符合这个规律。有关元素的光电离截面可参阅有关文献。

X 射线的穿透能力比较大,但是它所产生的光电子由于其能量比较小,它的平均自由程比较短,只有在样品表面很薄一层的光电子才能进入 XPS 分析器。电子的平均自由程是指电子在物质内部两次非弹性碰撞之间的平均距离,它是电子动能的函数,即

$$\lambda(E_K) = \frac{E_K}{a(\ln E_K + b)} \quad (6-10)$$

式中: $\lambda(E_K)$ 是电子能量为 E_K 的平均自由程; a 和 b 决定于样品的性质。由此可见, $\lambda(E_K)$ 随光电子动能而变化,各个能级所产生的光电子的动能是不同的,因而平均自由程也不相同。用 MgK_α 和 AlK_α 射线激发的光电子,其平均自由程范围如下:对于金属为 0.5~2nm,对于氧化物为 2~4nm,对于有机聚合物为 4~10nm。

在知道光电离截面和电子的平均自由程之后,利用 XPS 可以通过计算作元素定量分析,由于影响因素很多,这种计算一般比较复杂。也可利用标准样品对同一元素进行相对定量分析,但因标准样品制备困难,制作标准曲线也非容易,样品表面的均匀性和粗糙程度均能影响分析的准确性,因此这种定量分析的误差一般达 10%~30%。目前,XPS 主要用于

成分分析和结构分析。

2. 伴峰

样品原子在受到 X 射线辐照时,除发射光电子外,同时发生多种物理过程,由这些物理过程所产生的谱峰,在光电子能谱中统称为伴峰。为了正确地解释谱图,必须能识别光电子峰和伴峰,还需了解伴峰的性质。根据伴峰产生的物理原因,可以分为以下几种:

(1) X 射线源伴线产生的伴峰

在用 Mg 靶 X 射线或 Al 靶 X 射线时,除产生 $K_{\alpha 1,2}$ 主线外,还有其他 X 射线产生,如 $K_{\alpha 3}$ 、 $K_{\alpha 4}$ 、 $K_{\alpha 5}$ 、 $K_{\alpha 6}$ 、 K_{β} 等。表 6-2 列出了 Mg 和 Al 的 X 射线源产生的各种 X 射线,并给出了它们的能量和相对强度。 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 都是在 K-L 跃迁过程中产生的,它们的能量十分接近,在 X 光电子能谱中它们是主要射线,在谱图上构成主峰。其他几种 X 射线作用于样品时,也能产生光电子,但因其能量与主线相差较大,所产生的光电子峰的位置和强度都与主峰不一致,在谱图上构成主峰的伴峰。在用 Mg 及 Al 靶 X 射线时,光电子能谱中产生伴峰的主要伴线为 $K_{\alpha 3}$ 及 $K_{\alpha 4}$,伴峰的能量比主峰的大 9~10eV,强度约为主峰的 1/10,一般比较容易识别。如图 6-3 中的 $3d(K_{\alpha 3,4})$ 伴峰是由 $K_{\alpha 3,4}$ 伴线引起的。如果使用 X 射线单色器,这类伴峰也即消失。

表 6-2 Mg 靶及 Al 靶产生的特征 X 射线

X 射线	Mg		Al	
	能量/eV	相对强度	能量/eV	相对强度
$K_{\alpha 1}$	1253.7	67	1486.7	67
$K_{\alpha 2}$	1253.4	33	1486.3	33
K_{α}	1258.2	1.0	1492.3	1.0
$K_{\alpha 3}$	1262.1	9.2	1496.3	7.8
$K_{\alpha 4}$	1263.7	5.1	1498.2	3.3
$K_{\alpha 5}$	1271.0	0.8	1506.5	0.42
$K_{\alpha 6}$	1274.2	0.5	1510.1	0.28
K_{β}	1302	2	1557	2

(2) 俄歇电子峰

原子在受 X 射线激发时,除产生光电子外,还发生其他物理过程,其中包括产生俄歇电子(如图 6-1 所示)。这种俄歇电子在光电子能谱中成为一种伴峰。图 6-3Ag 的光电子谱中在 300~400eV 之间出现两个俄歇电子峰(Auger 峰)。某些轻元素的俄歇电子峰往往出现在光电子峰的区域,既多而又尖锐,形成光电子峰的伴峰,影响光电子峰的识别。可以用变换 X 射线源的办法来区别俄歇电子峰和光电子峰,光电子能量与 X 射线有关,而俄歇电子的能量只与电子发生跃迁的能级有关(关于俄歇电子产生的机理及能量,将在后面讨论俄歇电子能谱时再作介绍)。因此,当改变 X 射线的能量时,光电子峰的位置会相应发生变化,而俄歇电子峰的位置不变,即可区别俄歇电子峰。

(3) 其他物理过程产生伴峰

这些物理过程包括振起(shake-up)、振离(shake-off)效应和多重分裂效应等。在前两种效应中,由于原子的电荷发生变化,可能把原子的结合电子从一定能级激发到未被电子占有

的较高能级,或者脱离原子成为自由电子。后一种效应是由于光电效应发射一个内层电子后,所形成的空穴可以和动态不等于零的角动量 J 以多种方式耦合,形成多于一个的终态,相应于每一个终态就有一条谱线。

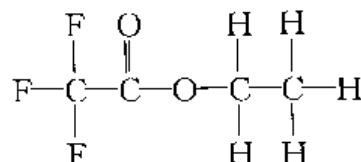
在 XPS 谱图分析过程中,要特别注意把伴峰与主峰的化学位移区别开来,避免相互混淆,导致错误的结论。

(三) 谱峰的位移

在 XPS 谱图上所指示的光电子结合能有时偏离表 6-1 给出的数据,这种现象称为谱峰的位移。引起光电子峰位移有化学因素和物理因素。前者是由于原子周围的化学环境的改变所引起的位移,称为化学位移;物理因素包括样品的荷电效应、自由分子的压力效应、固体的热效应等。

1. 化学位移

原子价态的变化、原子与不同电负性原子结合都会影响到它的内层电子的结合能,从而引起光电子峰发生位移。化学位移在 XPS 中是一种很有用的信息,通过对化学位移的研究,可以了解原子的状态、可能处于的化学环境以及分子结构等。例如,三氟醋酸乙酯,其结构式为



其中 C_1 电子结合能应为 284eV,由于不同 C 原子的周围环境各不相同, C_1 光电子能谱上出现 4 条谱线(见图 6-4),最大的谱线位移达 8.2eV。

化学位移现象可以用原子的静电模型来解释。原子中的内层电子主要感受到原子核强烈的库仑作用,使电子在原子内具有一定的结合能,其能量从较轻元素的几百电子伏到较重元素的十万电子伏左右;同时内层电子又受到外层电子的屏蔽作用。因此,当外层电子密度减少的时候,屏蔽作用将减弱,内层电子的结合能增加;反之则结合能将减少。当被测原子的氧化态增加,或者与电负性大的原子结合时,都能使外层电子密度减少。在三氟醋酸乙酯结构式两端的 C 原子分别和 3 个 F 及 3 个 H 原子相联,由于 F 的电负性很强,而 H 的电负性比 F 和 O 小,所以这两个 C 原子的 $1s$ 谱线各在一端,与 F 原子相联的 C 化学位移最大。因此,利用化学位移可以研究分子结构。由于受到 XPS 谱线分辨率和 X 射线线宽的限制,所能观察到的最小结合能位移约在 0.1eV 左右。

应该指出的是,尽管原子的氧化态升高时,化学位移会增大,但原子的氧化态与结合能位移之间并不存在数值上的绝对关系,因此,在测得某原子的电子结合能之后,也难以断定该原子的氧化态,往往要用标准样来对照,找出各种氧化态与位移的对应关系。

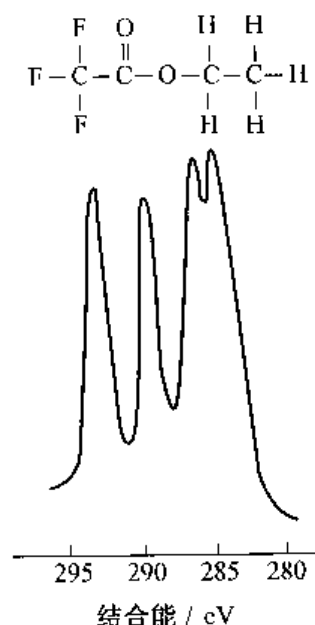


图 6-4 三氟醋酸乙酯的 C_{1s} 光电子谱

2. 荷电效应

荷电效应是影响谱峰位移的物理因素之一,在电子能谱仪中经常遇到这种现象。X射线激发样品,使大量光电子离开样品表面,样品带正电,这是一种荷电效应,其结果使谱图向高结合能方向移动,影响电子结合能的正确测量。在工作中必须注意这类荷电效应,并设法进行校正。对于金属样品,只要使它与仪器保持良好的接触,即可消除这种影响。非金属样品不能导电,需采取适当措施消除或校正这种影响。通常可采用下面几种方法:①使用中和电子枪,利用电子枪的电子中和样品表面的正电荷;②把样品薄薄地涂在金属导体衬底上,可以使样品表面荷电减小至 0.1eV 以下;③在仪器内部装校正器,校正样品的荷电效应。在上述三种方法中,第二种方法简便易行,不需增加辅助设备,但对荷电效应比较严重的样品,不能得到正确的结果。

上述所讲的是 X 射线光电子能谱(XPS)的基本原理。在光电子能谱中,还有一种重要的光电子能谱分析方法,叫紫外光电子能谱(Ultra-Violet Photoelectron Spectroscopy, 缩写为 UPS),其基本原理与 XPS 基本相同,所不同的是 UPS 采用紫外光作激发源,而 XPS 用 X 射线作为激发源。紫外光的能量较小,只能激发原子的价电子,而且其线宽较小,可以分辨出分子的振动能级。UPS 在研究量子化学理论方面应用得较多,有关 UPS 的详细内容可参阅有关参考书。

二、俄歇电子能谱

俄歇电子能谱(Auger Electron Spectroscopy,缩写为 AES)是电子能谱中另一分支。早在 1925 年法国物理学家 Auger M.P. 在用 X 射线研究光电效应时就发现了俄歇电子(Auger Electron)。俄歇电子的物理意义和能量关系可用图 6-5 来加以说明。当原子核内层原子(例如 K 层)的某一电子受到激发(可用高能电子或光子来激发)而逸出后留下一个空穴。这时外层(例如 L_1 层的一个电子进入内层填补空穴,由于它的能量降低而释放出多余能量(以光辐射的形式给出)。这个多余的能量如果被 L_2 层上的某一电子所接受而又使之获得足够的动能而逸出,此逸出电子即称为俄歇电子。由于这种能量传递关系是由各种原子特征所决定的,因此俄歇电子带有所属原子的特征,测量这类电子的能量分布,便可获得样品表面的重要信息。式(6-11)表示其中的能量关系。

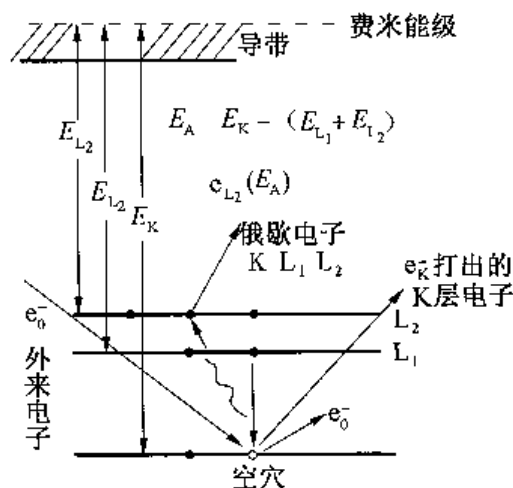


图 6-5 俄歇电子产生的能量关系

$$E_A = E_K - (E_{L_1} + E_{L_2}) \quad (6-11)$$

式中 E_A 为俄歇电子的动能, E_K 、 E_{L_1} 、 E_{L_2} 分别表示 K、 L_1 、 L_2 层的电子结合能。显然如 H、He 等轻元素只有一层电子,所以不能出现俄歇电子。一般用 KL_1L_2 等形式的符号(注在某元素的下标处)来表示该元素在 AES 谱上俄歇电子的峰,以说明其能量关系,例如 $S_{KL_1L_2}$ 。

AES 一般采用电子束作激发源。AES 的优点是元素分辨能力强,原子序数相邻的元素

都能区别开,因而可用于快速、高灵敏度的表面成分分析。同时,电子束可以聚焦,易于实现扫描,近年来在 AES 的基础上又发展了扫描俄歇电子显微镜(Scanning Auger Microscopy,缩写为 SAM),其基本形式与扫描电镜类似,只不过检测的是试样上产生的俄歇电子。AES 主要用于金属和无机非金属材料表面分析,在有机高分子的研究中较少使用。原因主要是电子束轰击有机聚合物表面时,破坏力较大。

三、二次离子质谱

二次离子质谱(Secondary Ion Mass Spectroscopy,缩写为 SIMS)是用 Ar, Xc 等惰性气体电离产生重离子来轰击样品表面,把打出试样的碎片连同轰击时弹射出去的原激发离子一同送入质谱计,进行质量分离与检测,最后得到质谱。它的原理除了采用离子枪轰击激发以外,其余与质谱仪完全相同,可以参阅质谱有关文献。SIMS 一般采用四极质谱计,因为它结构简单,而且体积较小。但是它检测的相对分子质量范围仅限于几千以下。SIMS 是一种非常灵敏的表面分析方法,它在有机高分子分析方面的应用近年来获得迅速的发展。但是,由于对它得到的质谱解释有困难,从而限制了它的应用范围。现代的综合能谱仪上常附有 SIMS 的装置,说明它有一定的重要性。对 SIMS 质谱图的解析,一般仍采用从已知标准样品取得的标准谱图与未知试样谱图对照来加以识别判断。

第三节 表面能谱仪的构造

表面能谱仪主要由激发源、样品室系统、能量分析器、能量检测装置和放大系统、真空系统以及计算机等组成。目前,表面能谱仪总的趋势是向多功能综合能谱仪发展,并采用组件式的设计,形成标准系列。例如,英国 V.G. 科学仪器公司的 ESCA LAB-5 型能谱仪具有 XPS, UPS, AES, SAM, SIMS, ISS 和 LEED 等测定功能,此外,还附有蚀刻离子枪、X 射线和紫外单色器。下面主要介绍 XPS 谱仪的结构组成及附属设备,并简述一下 XPS 的工作原理。

图 6-6 是 XPS 的仪器结构示意图。它采用 X 射线管作为激发源(某些高分辨仪器还带有单色器,以降低线宽),X 射线经过铝窗后照射到分析室内的试样上。由于操作的需要,样品托台可以在 x, y, z 三个方向上作移动调节。某些仪器的样品台可以同时放置几个试样,依次进行测定以提高效率。考虑到试样表面常需要进行净化,所以还设有氦离子枪进行离子刻蚀处理,同时这种刻蚀还可以进行试样的深度层次的分析。另外,在样品台上有加热和冷却装置,以满足实验的要求。由试样激发出来的光电子,经过电子透镜组聚焦并减速后经入口光阑送入电子能量分析器。分析器可以采用同心半球式或同轴镜筒式,亦可用减速场式。能量分析器与扫描电压连接,以达到能量分析的作用,通过分析器分辨出的各种不同能量的电子依次经出口光阑进入电子倍增器转变成电讯号,并经前置放大器、鉴别器、多道分析器,最后送入记录仪和打印机,得到谱图曲线或数字数据。为了使多道分析器与电子能量分析器的扫描同步,均由同一电源供给扫描电压。为了使数据的可靠性增加,可以与电子计算机联用,以实现多次重复扫描,使信号逐次累加,由于随机变化的噪声互相抵消而提高信噪比。此外,通过电子计算机还可以具有纠正基线、峰面积积分和分峰的功能,使仪器效能大大提高。

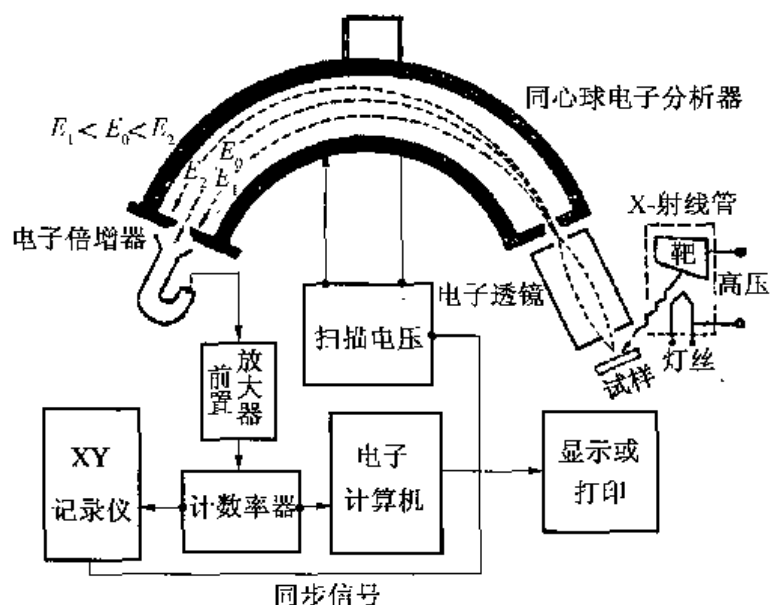


图 6-6 XPS 谱仪的结构示意图

用于 XPS 的 X 射线一般采用 Al, Mg 等轻元素的 K_{α} 线,其主要性能指标见表 6-3。

表 6-3 XPS 用 Al, Mg 靶的 X 射线参数

射 线	输出功率/W	能量/eV	线宽/mcV
Mg K_{α}	650	1254	680
Al K_{α}	1000	1486	830
Al K_{α} (单色化固定靶)	1000	1486	~ 165
Al K_{α} (单色化转靶)	1000	1486	165

紫外光电子能谱仪及俄歇电子能谱仪的构造都与 XPS 相似,主要不同之处是 UPS 采用紫外射线枪产生的紫外光(通常用 He 和 Ne 紫外光)作激发源, AES 的激发源是电子枪和电子透镜产生的电子束。

表面分析能谱仪对真空度的要求相当高,在目前大型分析仪器中名列首位。获得超高真空是保证进行有效分析的重要手段,如果样品表面附着一层气体分子层,其厚度约为 0.4nm,两层则有 0.8nm,由样品发出的电子就将受阻,严重影响分析结果。因此,表面分析能谱仪必须配置超高真空系统,真空度应优于 10^{-6} Pa。

第四节 表面分析能谱在高分子研究中的应用

目前,可用于研究高分子的表面分析能谱较多,主要有 XPS, AES, SIMS, ISS 等,它们各有特点。XPS 是目前所有表面分析能谱中能获得化学信息最多的一种方法,除了能进行元素的定性分析外,还能测定该元素在物质中所处的化学价态及受周围其他元素影响所产生的化学位移,据此达到分析化合物结构的目的。XPS 是表面化学分析中最有力的方法,在

有机高分子研究中有广泛应用。AES 的元素分辨能力强,分析速度快,但对有机物破坏力大,在 高分子研究中的应用受到一定限制,主要用于研究金属材料、无机非金属材料及部分高分子复合材料。SIMS 和 ISS 是进行物体最表层分析的重要手段,它们能获得物质一两个单分子层的信息,并可用来分析同位素,但谱图的解析比较困难。限于篇幅,下面只介绍 XPS 在 高分子研究中的某些应用,有关其他表面分析能谱的应用可参阅有关专著。

一、XPS 分析用聚合物样品的制备方法

XPS 对样品没有特殊要求,气体、液体和固体样品均可分析,因而样品的制备也比较简单。对于聚合物样品,根据其来源、性质及分析要求的不同,主要有下面几种制样方法。

1. 粉末样品

如果聚合物样品是不熔不溶的固体粉末,可直接把这种粉末粘于双面胶带上,安装在样品托上,这种制样方法要注意样品与基片之间不发生化学反应。制样过程中必须注意平整和完全覆盖,如果不完全覆盖双面胶带,或者样品不平整,常导致信噪比高,加大实验误差,干扰数据分析。

2. 溶液成膜

能完全溶解的聚合物样品,可采用浸渍法、涂层法或浇铸法等方法把它直接沉积在金片上,形成聚合物膜(试样最小厚度为 10nm 左右,面积约为 0.2cm^2)进行测试。因为 XPS 是一种灵敏的表面分析技术,所以要求使用的装置干净无污染,制膜所用的溶剂要纯,样品中的溶剂必须彻底清除。被研究的体系易于氧化或易与环境水形成氢键的,制样过程中必须保持在一种惰性气体中让溶剂慢慢地挥发干净。

3. 加压或挤出成膜

由于溶液浇铸成膜有污染问题,因此许多聚合物采用加压或挤出成膜。对于热塑弹性体,常可“熔融”铺展成膜,或将粉末料夹在两块清洁铝片之间,加以适当的热压成膜,成膜操作过程中要防止样品发生热分解,表面污染或发生表面化学反应。例如聚乙烯在空气中加压成膜常导致表面氧化,这时应在惰性气体保护下进行。聚合物在加压过程中偶然引起的表面污染,可用适当的溶剂小心地予以去除。

4. 原位聚合

XPS 可用于动态的研究,即可在样品托上进行原位聚合的研究。例如用光子或电子辐射聚合的研究。

二、XPS 在 高分子研究中的应用介绍

XPS 作为一种现代分析方法,可以检测和分析除 H 和 He 以外的所有元素,而且可做定量分析。样品分析的信息深度为 0.5~5nm,对于大部分化合物是一种非破坏性分析方法。分析样品量可小至 10^{-8}g ,绝对灵敏度可高达 10^{-18}g ,被认为是表面分析最有力的手段,在材料科学、金属学、电子学、摩擦学、环境科学、催化剂和物理学等研究领域日益发挥着特有的重要作用。目前,XPS 是有机高分子的表面结构分析中最有效而应用又最广泛的方法,它可用于鉴定聚合物、共聚物及高分子共混物,研究聚合物和共混物的异构现象,聚合物的价带,聚合物薄膜,聚合物的降解,聚合物的光导电性及摩擦带电现象,聚合物表面、界面及表面处理等问题。下面结合几个实例介绍 XPS 在 高分子研究中的应用的方法及其意义。

(一) 高分子材料表面元素组成的分析

由于受外界环境的影响,高分子表面的组成、结构与性能往往同本体有较大差别。高分子表面的结构与性能的变化会进一步影响其整体性能,有时甚至起着决定性的作用。因此,了解高分子表面层的组成对于探讨改进和提高聚合物材料的性能的途径有着重要意义。借助于 XPS 可以方便地对高分子材料表面 0.5~5nm 的成分作出有效的分析。图 6-7 为尼龙 6 薄膜的 XPS 谱图,它是使用单色的 $\text{MgK}_{\alpha 1,2}$ X 射线源,扫描范围从动能 100eV 到 1350eV,数据是经 10min 积累的。由强信号的谱峰位置以及元素的特征结合能可以确定体系中主要含有 C, N, O 等元素,从而定性地分析了表面的元素组成。此外,在谱图的低动能一边有 X 射线诱发的 C, N, O 的 Auger 峰,高动能一边有价电子峰。

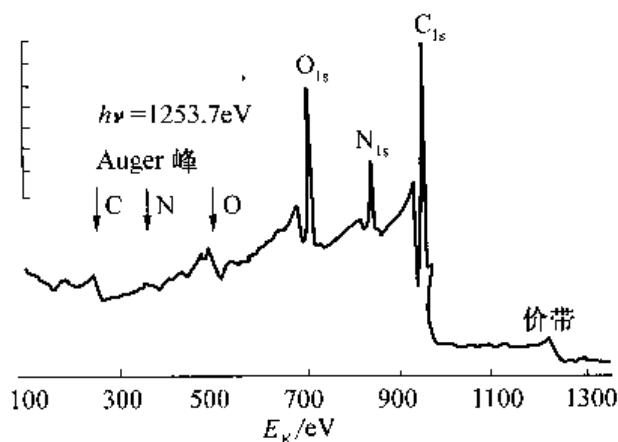


图 6-7 尼龙 6 宽扫描谱图

如果要进行样品表面下深度层次的分析,可通过改变光电子逸出样品表面的发射角 θ 的方法来实现,如图 6-8 所示。具体的表达式为

$$I_d = I_\infty [1 - \exp(-d/\lambda \sin\theta)] \quad (6-12)$$

式中: I_d 和 I_∞ 分别表示厚度为 d 和“无限”时样品的光电子峰强度。由此可见,改变发射角 θ ,可以得到不同表面深度的信息。

更常使用的是采用氦离子刻蚀的方法,这种方法是使用氦离子枪在样品上不断刻蚀出新的表面层,然后再做 XPS 分析,从而获得深度方向上的信息。但这种处理对高分子材料往往破坏组成材料的本性,导致样品发生诱导还原作用、离子注入及表面损伤等。

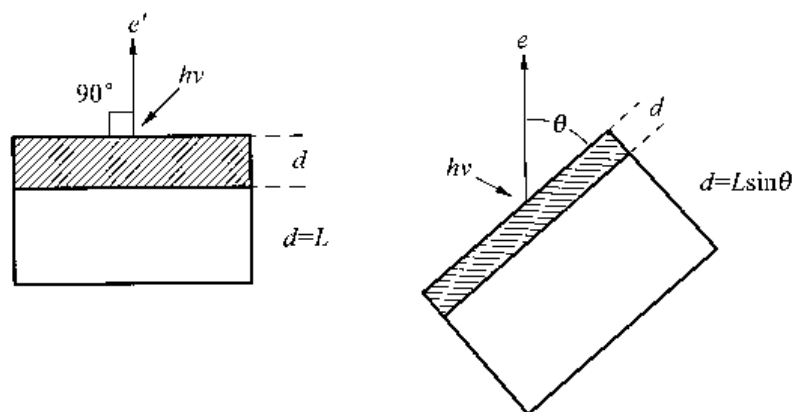


图 6-8 改变电子逸出样品表面的发射角获得深度剖面信息的示意图
(L 为采样深度)

(二) 高分子材料的定量分析

定量分析的基本依据是谱峰的强度(峰面积或峰高)与元素的含量有关。通常,光电子

峰面积(或峰高)的大小主要取决于样品所测元素的含量(或相对浓度)。因此,通过测量光电子峰的强度就可进行定量分析。但是,在不同样品中,元素的含量和光电子峰的强度之间并不存在简单的比例关系。影响光电子峰强度的因素是相当复杂的,至今仍处在研究、探讨之中。虽然许多研究者已经提出了几种定量模型,但都存在一定的局限性。因此,目前从XPS定量分析所能达到的准确度来看,还是属于半定量的水平。

在XPS的定量分析方法中,原子灵敏度因子法是一种比较简单且分析结果较令人满意的方法,其数学模型为

$$c_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad (6-13)$$

式中: c_x 为样品中任一组分的相对原子浓度; I 为光电子峰强度; S 为原子灵敏度因子,下标 x 代表被测原子; i 代表被测样品中所有组成元素。文献[5]给出了部分元素的 S 值。

在实际样品分析中,只要测得各元素的光电子峰面积,再查出所测元素的 S 值,按式(6-13)很快就可求出各组分的相对浓度。图6-9是用原子灵敏度因子法对聚四氟乙烯进行定量分析的一个实例。分析结果见表6-4。

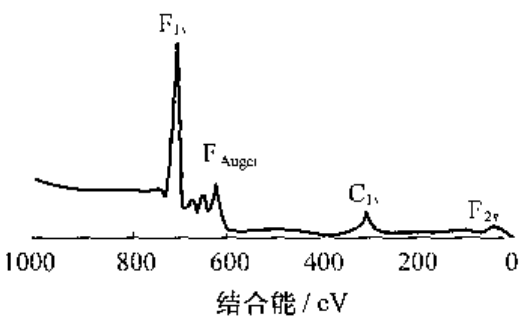


图 6-9 聚四氟乙烯的定量分析
(用 F_{1s} 和 C_{1s} 峰面积)

表 6-4 聚四氟乙烯的 XPS 定量分析结果

样 品	组 成	原子百分数	
		理论值	实验值
聚四氟乙烯	C	33.3	32.3
	F	66.7	67.7

(三)高分子的结构分析

根据 XPS 化学位移的数值判断高分子的结构,这是 XPS 在高分子研究中的一个十分重要的应用领域。目前尽管 XPS 用于结构分析还不如红外光谱和核磁共振,但它对样品没有特殊要求,气体、液体和固体均可分析,而且样品量小,能进行“原位”研究,以及从简单的实验可得到许多有用的信息,因此,使用范围正在不断扩大。例如,高分子的等离子聚合可以获得无孔、均匀,而且具有良好的物理、化学、力学、电和光学性能的薄膜,这类高分子材料一般不溶解于水及有机溶剂,难于用红外光谱进行结构分析,用 XPS 方法就可以弥补红外研究的不足。

图 6-10 是等离子聚合氟乙烯、二氟乙烯及三氟乙烯的 F_{1s} 的 C_{1s} 的 XPS 谱图。从谱线 a 可以看出,当氟乙烯发生等离子聚合后,它的 F_{1s} 仅有一单峰, C_{1s} 含有 285.0eV、286.0eV、287.0eV 和 290.0eV 四个峰,它们分别对应于 CH_2 、 CF 、 CHF 和 CF_2 。由氟乙烯的分子式 $FHC=CH_2$ 可知,氟乙烯不含 CF_2 基团,这说明在等离子聚合中,发生了 $F-C$ 键断裂,值自由基 $F\cdot$ 有可能与母体中的 CF 相结合而生成 CF_2 。由谱线 b 可看出,当 1,1-二氟乙烯发生等离子聚合后,它的 C_{1s} 谱线上有 6 个峰,其中除 CH_2 的特征峰(相对强度已减少)外,在聚

合物中还出现了表征 CF_3 的特征峰 293.7eV, 其形成过程应与 CF_2 的形成过程相类似。另外, 还出现了一个与 CF_x 相连的 CH 的特征峰 286.0eV。余下的三个峰分别对应于 CF 、 CHF 和 CF_2 。这说明氟原子具有较强的吸电子能力, 在聚合物中氟原子越多, 每个碳原子所带电荷越少, 结果使多氟原子聚合物中碳原子的 C_{1s} 电子结合能增大, 这在图中给出的三氟乙烯的等离子聚合物的谱线(c)又得了进一步的证实。

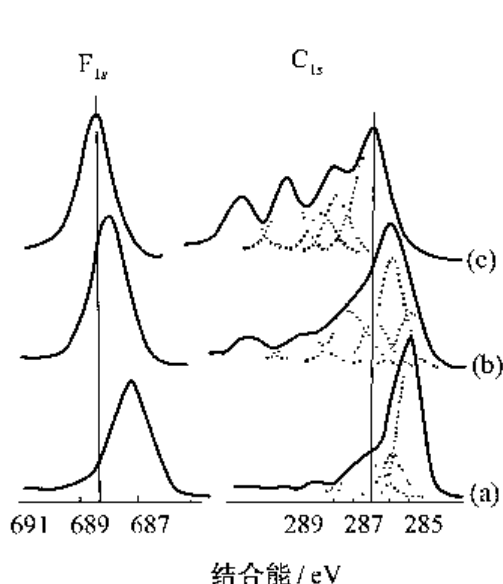


图 6-10 等离子聚合物的 F_{1s} 和 C_{1s} XPS 谱图

- (a) 等离子聚合氟乙烯;
(b) 等离子聚合二氟乙烯;
(c) 等离子聚合三氟乙烯。

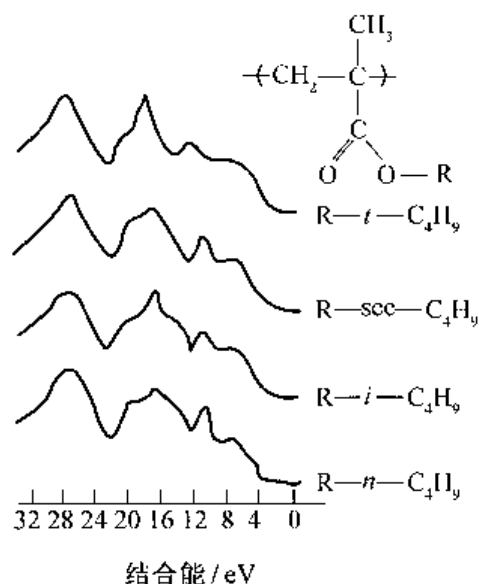


图 6-11 聚甲基丙烯酸丁酯异构体的价带谱图

上面讨论的例子都是聚合物体系的内层能级, 内层能级虽然在一定程度上也反映了价电子的分布情况, 但在进行聚合物的理论研究时, 有时需要直接了解聚合物的价带能级。例如, 在研究聚合物的电性能时, 了解价电子的分布情况就显得非常重要。用 XPS 研究聚合物价带具有研究的能量范围大、分辨能力强的优点。图 6-11 为聚甲基丙烯酸丁酯几种异构体的价带谱图。这些聚合物的内层能级谱图是相同的, 因此根据内层能级谱图无法将其与同分异构体区别出来, 但它们的价带谱烷基的“指纹”(即特征谱图)特征十分明显, 所以根据价带谱的指纹特征容易将同分异构体区分出来。

(四) 高分子粘结界面的研究

· 粘结是一种很普遍的界面现象, 它在许多方面得到应用, 比如涂料工业, 涂料在涂件表面上附着就是一个界面粘结上的问题。又如复合材料工业, 材料的复合工艺质量与增强剂及基体间界面粘结质量有关。因此深入了解界面情况, 对提高粘结质量是很重要的。过去对粘结现象的了解是很不全面的, 为了提高界面粘结强度, 许多学者只从宏观方面研究了表面能、浸润性、粘弹性等因素对界面粘结的影响, 采用各种表面处理方法来改善表面物理和化学状态, 调制各种胶粘剂的配方满足不同表面状态的需要。但由于停留在宏观方面的研究, 所以难以从分子水平上来了解界面粘结现象的本质。近十多年来, 由于 XPS 等表面分析技术的发展, 界面粘结现象的研究有了新的进展, 它不但能测定表面原子组成及基团, 而

且能判定粘结破坏的区域,这为检查表面处理的效果、界面间的相互作用、粘结机理的探讨提供了重要依据,能更深入地了解界面粘结现象的本质,控制粘结过程,设计合理的界面状态,最大限度地提高界面粘结强度。下面举两个实例说明 XPS 在分子粘结界面研究方面的应用。

1. 粘结点破坏区域的确定

粘结点破坏区域的确定对了解粘结点破坏机理、改善粘结效果有其积极的意义。如果一个粘结点的破坏能确切判定落在界面区,则可以从推断破坏可能发生的机理,以及设法改善表面的物理和化学性能,提高界面粘结强度。但假如判定破坏发生在高分子本体和被粘结表面弱边界层区域,那么就可设法改变胶粘剂的配方和固化条件来提高粘结剂本体的力学性能,并除去粘结点表面弱边界层,以期改善粘结效果。过去由于受测试手段的局限,凭肉眼和电镜判定破坏发生的区域往往不太确切,因而提不出有力的改进措施。近年来,Wyatt 等人用扫描电镜(SEM)和 XPS 技术对 NBS-8958 密封胶粘结点破坏区域进行了研究,得到一些有趣的结果。从 SEM 分析的结果来看,胶衣剥离后的铝片,表面没有发现胶粘剂残留的斑点,而与干净铝板表面一样,根据这些结果,认为破坏区域发生在界面上。但从 XPS 所得的结果(图 6-12,表 6-5)来看,胶衣剥离后的铝片表面谱图曲线(b)和胶粘剂本体的表面谱图曲线(a)完全一致, C_{1s} 的结合能和半高宽值完全一样,说明剥离后的铝片表面上残留有胶粘剂。为了测定残留量有多少,则将剥离后的铝片表面进行离子刻蚀 15min(每 90s 刻去一个原子的单分子层),得到谱图(c)的曲线, C_{1s} 结合能和半高宽值还是不变,只是相对强度减弱了一些,这些事实说明剥离后的铝表面至少残留有 10 个原子单分子层的胶粘剂,所以粘结点的破坏区发生在胶粘剂的本体,而不是粘结点的界面。因此可以认为粘结点破坏区的确定,仅凭电镜分析的结果是不够的,最后需要 XPS 的结果予以确证。

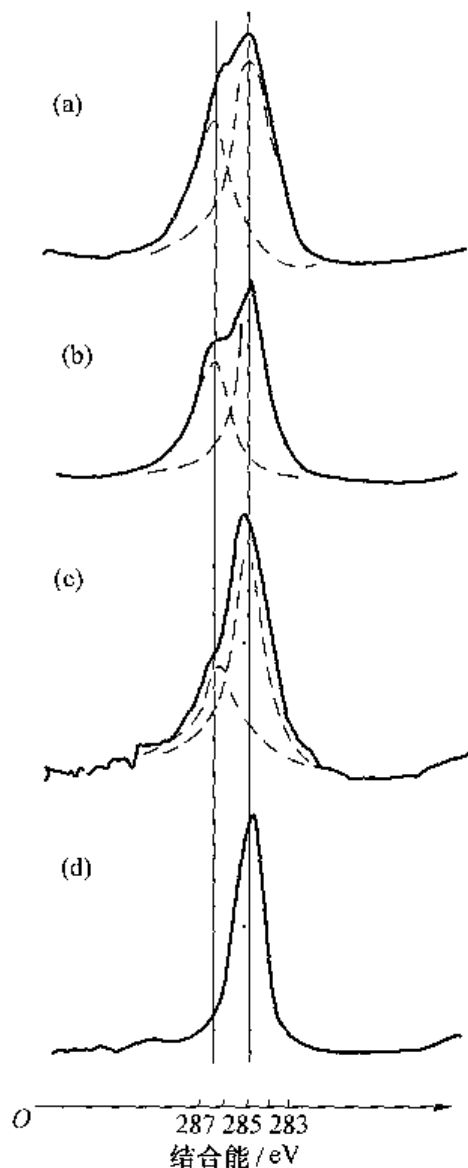


图 6-12 聚合物 8958 的 C_{1s} XPS 谱图
(a)本体聚合物双峰;(b)聚合物剥离后铝表面的双峰;
(c)剥离的铝表面刻蚀后的双峰;
(d)清洁铝表面的峰

表 6-5 高聚物 NBS-8958 的 C_{1s} 双峰

	表征峰	相对高度	半高宽/eV	结合能/eV
(a)高聚物	C_{1s}	1.00	1.5	285.0
	C_{1s}	0.67	1.5	285.6
(b)剥离后表面	C_{1s}	1.00	1.5	286.0
	C_{1s}	0.64	1.5	286.6
(c)刻蚀后表面	C_{1s}	1.00	1.5	285.0
	C_{1s}	0.49	1.5	286.3
(d)清洁的铝表面	C_{1s}		1.5	
	C_{1s}	1.00	1.5	285.0

2. 粘结点湿热老化破坏机理

粘结点的粘结强度下降原因是多方面的,但湿热老化是其中一个很重要的因素。有关湿热老化破坏粘结点的过程及其机理一直是很受关注的研究课题。过去有些学者采用示踪原子技术进行过探讨取得一些结果,但由于该技术比较复杂而不易被普遍采用。然而从 XPS 出现以来就出现了一些研究工作,如 Van Doij 采用了 XSP 技术来研究湿热老化对黄铜/橡胶粘结点破坏的机理。他曾先将常规存放的粘结试件破坏后,用 XPS 技术对破坏后的黄铜一面及橡胶一面进行元素与深度分析,根据测得光电子峰的强度及结合能得到元素及其化合物(如 ZnO 和 ZnS)的深度分布图(图 6-13)。其次,又将相同的粘结试件在 120°C 水蒸气中进行湿热老化,用同样的方法操作分析破坏后的黄铜一面和橡胶一面的元素与深度关系,得到图 6-14。对比这两张谱图可知,湿热老化后,在黄铜一面 30nm 的表面层内含锌量减少,而橡胶一面 $30\sim 150\text{nm}$ 层里含锌量大大的增加,并根据测得的结合能,确定这一层

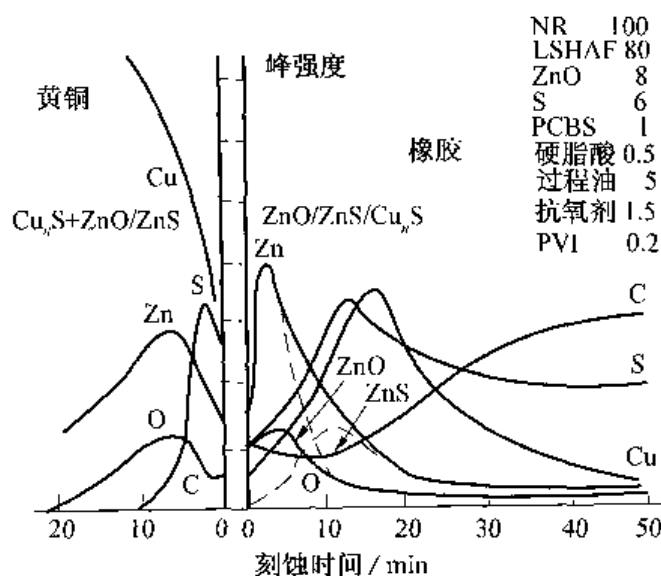


图 6-13 黄铜-橡胶界面的 XPS 分析
(150°C 固化 25min)

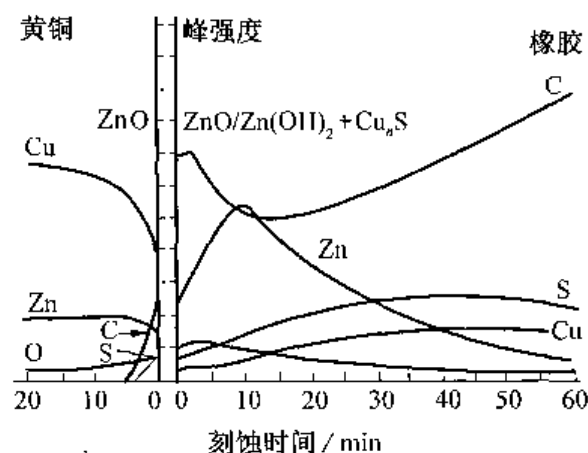


图 6-14 黄铜-橡胶界面的 XPS 分析
(条件如图 6-13,但样品在饱和蒸汽 120°C ,老化 4h)

里的锌主要是 ZnO。因此,认为黄铜-橡胶粘结点湿热老化后破坏发生在脆性的水氧化锌层,其机理如图 6-15 所示。

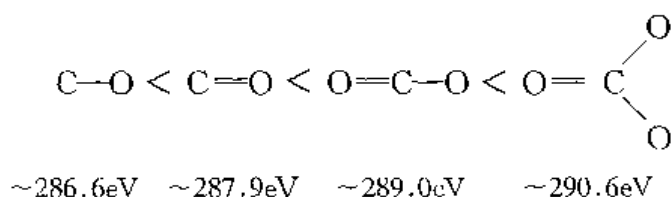
(五) 高分子材料特种表面的研究

由于 XPS 技术具有很高的表面分析灵敏度,并可对表面深度分析,因而特别适于研究一些高分子材料的特种表面,如表面改性、表面富集和表面老化等。因为这些表面组成和结构的变化,由表面渗透

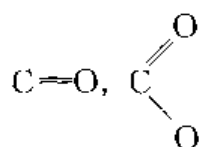
透到亚表面及本体,导致在一定区域里材料具有不均一性,这种不均一性,采用其他方法难以测定,只有 XPS 技术才有可能将表面不均一性鉴别出来。

1. 高分子材料表面的等离子氧处理

为了改善聚合物表面的印染性、浸润性和粘附性,往往对其表面进行氧化改性,虽然这种改性的效果可以通过机械性能测定出来,但产生这种改性的本质因素仍是不清楚的。通过 XPS 技术对改性前、后的表面进行分析,就可以了解表面结构和结合上发生变化的情况,找到性能变化的本质因素。例如,为了改善聚乙烯薄膜的粘结性能,将聚乙烯薄膜置于 26.666Pa、0.1W 氧等离子体中处理 16s,发现改善了粘结性能。将处理前、后的薄膜进行 XPS 的研究,得到如图 6-16 的谱图。由等离子氧处理前、后的谱图 a,b 可以看出,处理后的 C_{1s} 峰强度降低,而高结合能一边有明显的拖尾峰,利用分峰法可分成如图 6-15 曲线所示的几个峰。这些峰的结合能分别为 286.8eV, 288.0eV, 289.4eV 和 290.2eV 处。另外,根据含氧结构 C_{1s} 能级结合能有如下规律:



由此可见,表面经等离子氧处理后,表面结构和结合发生了变化,引进了含氧基团 C—OH,



等,因此改善了粘结性能。从谱图 6-16b,c 来看,随着电子发射角 θ 的改变, C_{1s} 峰的相对强度发生变化,说明样品在 XPS 测试深度内的结构是不均一的,而且是表面区域氧的含量较高,表明经过等离子氧处理后,样品表面区域含有较多的含氧基团。

2. 高分子材料中添加剂的扩散

众所周知,在加工的过程中或某种环境条件下,添加剂会从聚合物中扩散出来,一旦添加剂扩散出来就会引起材料的性能变化。比如增塑剂扩散损失,聚合物就变硬、变脆,稳定剂和防老剂扩散损失,聚合物就很快老化降解了。另外,对于包装材料来说,添加剂扩散出

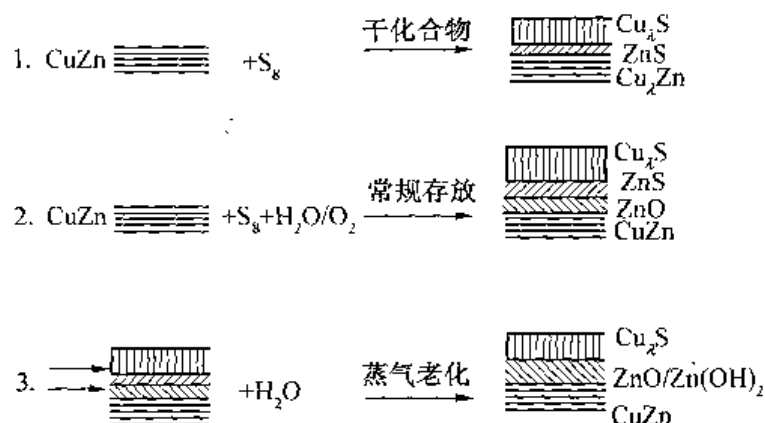


图 6-15 橡胶-黄铜界面薄膜的示意图

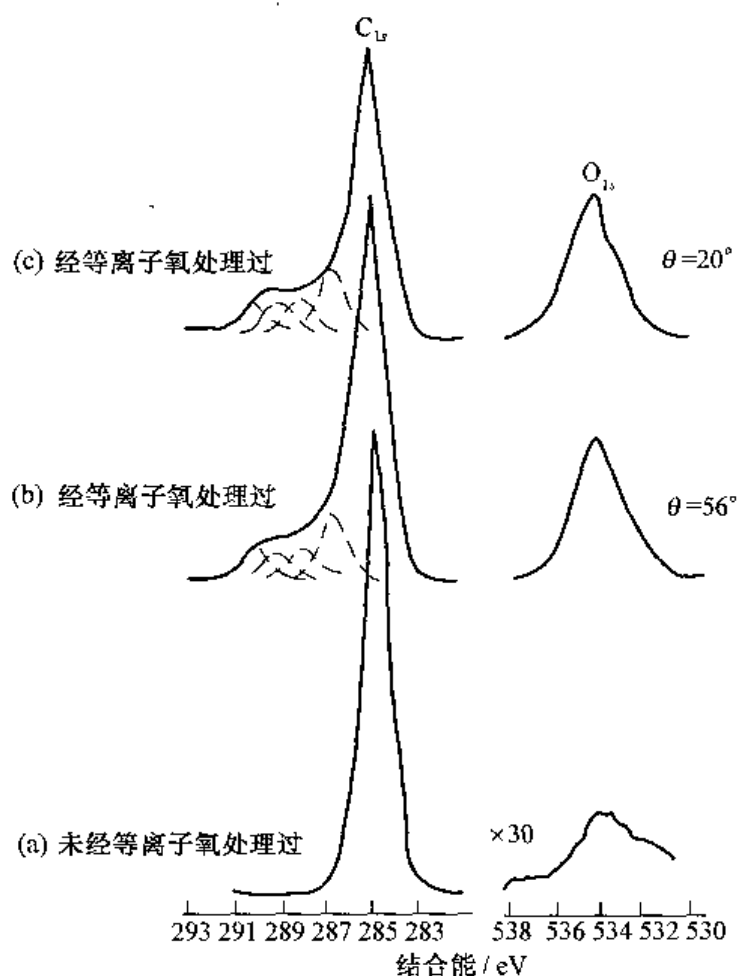


图 6-16 经等离子氧处理过的和未处理过的聚乙烯薄膜样品内层能级谱图

来有时会污染食品、刺激皮肤等问题。因此对聚合物中添加剂的研究是有必要的, XPS 的测定就给人们一些有关添加剂扩散的信息。一般来说, 添加剂往往在聚合物表面富集成一个单分子层, XPS 对这一富集层的检出是十分方便的。图 6-17 为聚酰胺固化的环氧树脂基的涂料(已烘烤)的 O_{1s} 、 N_{1s} 的 XPS 谱图。从 XPS 信号强度计算得到涂层的 C/N 强度比为 7.0, C/O 强度比为 2.9。而本体材料微量分析得到 C/N 强度比为 7.5, C/O 强度比为 6.0。这就说明表面层氧含量增加, 这可能是由于固化过程聚酰胺扩散到表面被氧化而导致的。

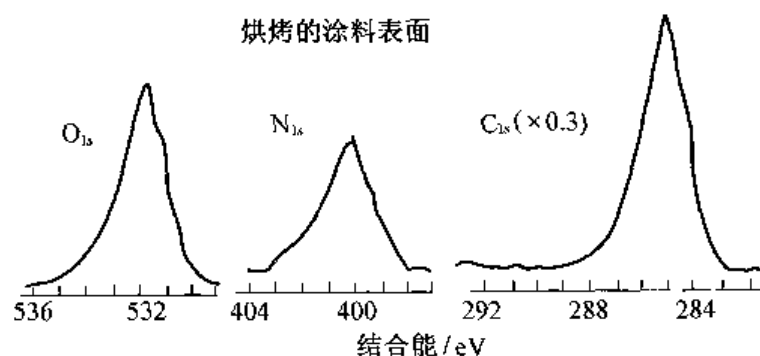


图 6-17 聚酰胺固化剂环氧涂料烘烤、固化的薄膜的内层能级谱图

3. 高分子材料的大气老化

在许多实际应用中,聚合物都在大气中老化降解而破坏。应用 XPS 研究可了解聚合物在大气中老化降解的情况。图 6-18 为高密度聚乙烯大气老化的实验结果。此实验在三种情况下进行:①阳光阴影下老化;②在 1mm 厚的硼硅酸玻璃载片下老化;③完全暴露在阳光下老化。三种老化条件通风都是良好的,总共老化时间为三个月。然后取样进行 XPS 测试。从原始材料谱图看,只有一个 C_{1s} 峰,结合能在 285.0eV 处, O_{1s} 信号显示出有微量氧化物, O_{1s}/C_{1s} 强度比小于 0.5%。大气老化 3 个月后,由图 6-18 可以看出,图 6-18a 表明氧含量增加, O_{1s}/C_{1s} 强度比增加到 8% (电子发射角 θ 为 60°),而电子发射角 θ 为 20° 时 O_{1s}/C_{1s} 强度比为 9%。说明氧分布表里是不均一的,表面浓度大于本体。图 6-18b O_{1s}/C_{1s} 强度比约为 24%,与角度无关。说明聚合物氧化降解加快,而且氧在表里分布是均匀的。图 6-18c O_{1s}/C_{1s} 强度比为 50%,与角度无关。说明完全暴露大气老化速度更快,而且氧在表里分布是均一的。通过 XPS 的测定就把大气环境条件对聚合物老化速度的影响检测出来。

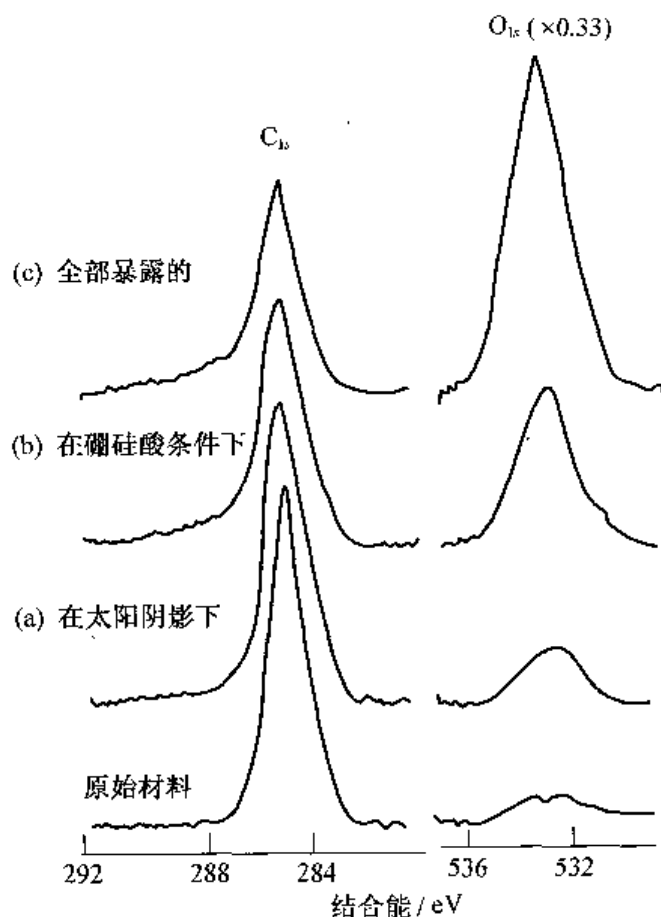


图 6-18 高密度聚乙烯及其老化的样品的 C_{1s} 和 O_{1s} 谱图
(a)在太阳阴影下;(b)在硼硅酸玻璃载片下;(c)全部暴露的情况

思考题

1. 试分析比较 X 射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、俄歇电子能谱(AES)及二次离子质谱(SIMS)的特点。
2. 简要说明 XPS 和 AES 的基本原理。
3. X 射线具有很强的穿透能力,但以 X 射线作激发源的 XPS 却是一种表面分析仪器,请分析其原因。
4. XPS 中的化学位移是如何产生的?它在聚合物结构分析中有何作用?
5. 高分子材料在存放及使用过程中,在热、氧、臭氧、紫外线等外界因素作用下常常会发生氧化断链而老化。试问聚乙烯样品表面老化前后的 XPS 谱图会有哪些变化?请说明原因。
6. 简要说明如何应用 XPS 对高分子材料进行定量分析。
7. 简要说明如何应用表面分析能谱对高分子材料样品表面下不同深度的物质进行定性定量分析。

参考文献

- 1 吴人洁.高聚物的表面与界面[M].北京:科学出版社,1998.
- 2 陆家和,陈长彦.表面分析技术[M].北京:电子工业出版社,1987.
- 3 吴人洁.现代分析技术——在高聚物中的应用[M].上海:上海科学技术出版社,1987.
- 4 Carlson T A. Photoelectron and auger spectroscopy[M]. London: Plenum Press, 1978.
- 5 刘世宏,王当愁,潘承璜. X 射线光电子能谱分析[M]. 北京:科学出版社,1988.
- 6 Van Doij W J. [J]. Surface Science, 1979, 89: 165.
- 7 Lee L H. Characterization of metal and polymer surfaces[M], Vol 2. New York: Academic Press, 1977.
- 8 Carter W J. J Electron Spectroscopy, 1974, 5: 827 - 838.
- 9 Wagner C D. Anal Chem, 1977, 49(9): 1282.
- 10 Dilks A, Clark D T. J Polym Sci: Part B: Polym Chem, 1981, 19: 2847.
- 11 Clark D T, Adams D B, Dilks A, et al. J Electron Spectroscopy, 1996, 8: 51.
- 12 清华大学分析化学教研室.现代仪器分析(下册)[M].北京:清华大学出版社,1983.
- 13 潘家来.光电子能谱在有机化学上的应用[M].北京:化学工业出版社,1987.
- 14 殷敬华,莫志深.现代高分子物理学(下册)[M].北京:科学出版社,2001.
- 15 [美]A W 赞德纳.表面分析方法[M].强俊,胡中兴译.北京:国防工业出版社,1984.
- 16 薛奇.高分子结构研究中的光谱方法[M].北京:高等教育出版社,1995.

第七章 其他常用的近代测试分析技术简介

本书在第一章到第六章中介绍了热分析方法、红外光谱法、核磁共振波谱法、电子显微镜法和表面分析能谱法等几类常用的近代测试分析技术。前述几种测试分析技术已广泛应用于各类高分子材料的成分剖析、结构表征、质量检测分析、确定加工工艺条件以及开发新材料新产品等各个领域,成为广大从事高分子材料及相关研究的科研人员、教师、研究生、企业技术和管理人员在各项科技工作中行之有效的辅助工具。

然而,仅依靠前面介绍的几种测试分析技术显然不能完全解决高分子材料研究中遇到的各种问题。随着测试分析技术的不断发展和高分子材料研究领域的多样性和特殊性,近年来出现了越来越多的专用测试仪器和分析方法。作为前面几类测试分析技术的补充,本章对高分子材料研究中较为常用的紫外吸收光谱法、凝胶渗透色谱法、X 射线衍射法、有机质谱法和荧光光谱法的工作原理和实际应用也作简单介绍。

第一节 紫外吸收光谱法

紫外吸收光谱法(Ultraviolet Spectroscopy,简称 UV)是通过研究物质分子对紫外光的吸收情况进行定性、定量和结构分析的一种常用光谱分析方法。

利用紫外吸收光谱进行定量分析的由来已久,公元 60 年古希腊已知道利用五味子浸液来估计醋中铁的含量。这一古老的方法由于最初是运用人的眼睛来进行检测,所以叫比色法。20 世纪 30 年代产生了第一台光电比色计,20 世纪 40 年代出现的 Bakman UV 分光光度计,促进了新的分光光度计的发展。随着计算机的发展,紫外分光光度计已向着微型化、自动化、在线和多组分同时测定等方向发展。

一、紫外吸收光谱法的基本原理

1. 分子吸收光谱

一般来讲,物质分子中有电子的运动、各原子间的振动和分子作为整体的转动。如果不考虑三种运动形式之间的相互作用,分子的总能量可以认为是这三种运动能量之和,即

$$E = E_e + E_v + E_r$$

式中: E_e 为电子能量; E_v 为振动能量; E_r 转动能量。这三种不同形式的运动都对应一定的能级,即分子中除了电子能级外,还有振动能级和转动能级,这三种能级都是量子化的、不连续的。这三种能级最大的是电子能级,其次是振动能级,最小是转动能级,即

$$\Delta E_e > \Delta E_v > \Delta E_r$$

通常情况下,分子处于较低的能量状态,即基态。分子吸收能量具有量子化特征,即分子只能吸收等于两个能级之差的能量。如果外界给分子提供能量(如光能),分子就可能吸收能量引起能级跃迁,由基态跃迁到激发态能级: $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$ 。

由于三种能级跃迁所需要的能量不同,所以需要不同波长范围的电磁辐射使其跃迁,即在不同的光学区域产生吸收光谱。其中,转动能级的能级差 ΔE_r 为 $0.005 \sim 0.05\text{eV}$,相当于远红外光甚至微波(波长为 $25 \sim 250\mu\text{m}$)的能量,相应的吸收光谱为远红外光谱;振动能级的能级差 ΔE_v 为 $0.05 \sim 1\text{eV}$,相当于红外光(波长为 $1.25 \sim 25\mu\text{m}$)的能量,相应的吸收光谱为红外光谱;而电子能级的能量差 ΔE_e 一般为 $1 \sim 20\text{eV}$,相当于紫外光和可见光(波长为 $0.06 \sim 1.25\mu\text{m}$)的能量,相应的吸收光谱为紫外-可见光谱。

2. 紫外吸收光谱的产生

紫外光可分为近紫外光($200 \sim 400\text{nm}$)和真空紫外光($60 \sim 200\text{nm}$)(又称为远紫外光)。由于氧、氮、二氧化碳、水等在真空紫外区($60 \sim 200\text{nm}$)均有吸收,因此在测定这一范围的光谱时,必须将光学系统抽成真空,然后充一些惰性气体,如氦、氖、氩等。鉴于真空紫外吸收光谱的研究需要昂贵的真空紫外分光光度计,故在实际应用中受到一定的限制。我们通常所说的紫外-可见分光光度法,实际上是指近紫外、可见分光光度法,即测试范围从 $200 \sim 400\text{nm}$ 的近紫外区扩展到可见光区域($400 \sim 700\text{nm}$)。本节讨论的重点是波长范围在 $200 \sim 400\text{nm}$ 内的近紫外区。

当紫外光照射分子时,分子吸收光子能量后受激发而从一个能级跃迁到另一个能级。由于分子的能量是量子化的,所以只能吸收等于分子内两个能级差的光子。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc/\lambda \quad (7-1)$$

式中 E_1, E_2 ——始态和终态的能量, eV ;

h ——普朗克常数, $6.62 \times 10^{-34}\text{J/s}$;

ν ——频率, Hz ;

c ——光速, $3 \times 10^8\text{m/s}$;

λ ——波长, nm 。

如果紫外光的波长为 300nm ,代入式(7-1),可求出紫外光的能量为

$$E = 6.62 \times 10^{-34} \times \frac{3 \times 10^8}{300 \times 10^{-9}} = 6.62 \times 10^{-19}(\text{J}) \approx 4(\text{eV})$$

$$(1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}, 1\text{eV} = 1.6023 \times 10^{-19}\text{J})$$

这个能量可以引起电子能级($1 \sim 20\text{eV}$)的跃迁。由于内层电子的能级很低,一般不易激发,故电子能级的跃迁主要是指价电子的跃迁。因此,紫外吸收光谱是由于分子吸收光能后,价电子由基态能级激发到能量更高的激发态而产生的,所以紫外光谱也称电子光谱。

紫外光的能量较高,在引起价电子跃迁的同时,也会引起只需要低能量的分子振动和转动能级跃迁。结果是紫外吸收光谱不是一条条谱线,而是较宽的谱带。

让不同波长的紫外光连续通过样品,以样品的吸光度 A 对波长 λ 作图,就得到紫外吸收光谱(图 7-1)。

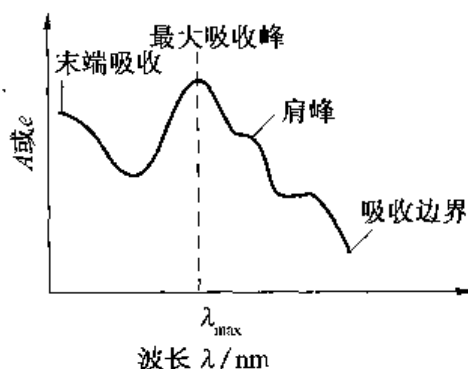


图 7-1 紫外吸收光谱示意图

3. 朗伯-比耳定律

布格(Bouguer)和朗伯(Lambert)先后于 1729 年和 1760 年阐明了光的吸收程度和吸收

层厚度的关系。1852年比耳(Beer)又提出了光的吸收程度和吸收物浓度之间也具有类似的关系。两者合二为一,即成为朗伯-比耳定律,其数学表达式为

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (7-2)$$

式中 I_0 、 I ——入射光和透射光强度;

ϵ ——摩尔吸光系数, $L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$;

l ——试样的光程长, cm ;

c ——溶质浓度, mol/L 。

朗伯-比耳定律成立的条件是待测物为均一的稀溶液、气体等,无溶质、溶剂及悬浊物引起的散射,入射光为单色平行光。

朗伯-比耳定律是紫外吸收光谱法的理论基础和定量分析的依据。其中,参数 λ_{max} 和 ϵ_{max} 很重要:

(1) λ_{max} 表示吸收的最大波长,即最大吸收峰位置。

(2) ϵ_{max} 表示最大吸收的摩尔吸光系数。

因为 ϵ 与 A 成正比,谱图可以用 ϵ 为纵坐标,因而 ϵ 也可表示吸收峰的强度。一般地, $\epsilon > 10^4 L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 为强吸收 (ϵ 不超过 $10^5 L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$); $\epsilon = 10^3 \sim 10^4 L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 为中等吸收; $\epsilon < 10^3 L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 为弱吸收,由于这种跃迁的几率很小,称为禁戒跃迁。

4. 电子跃迁

有机化合物紫外吸收光谱(电子光谱)是由分子外层电子或价电子跃迁所产生的。从化学键性质考虑,与紫外吸收光谱有关的外层电子和价电子有三种:形成单键的 σ 电子,形成双键的 π 电子以及未共有的或称为非键的 n 电子。按照分子轨道理论,通常将能量较低的分子轨道称为成键轨道,能量较高的称为反键轨道。三种电子形成的五种轨道的能级示意于图 7-2。标有“*”号者为反键电子。

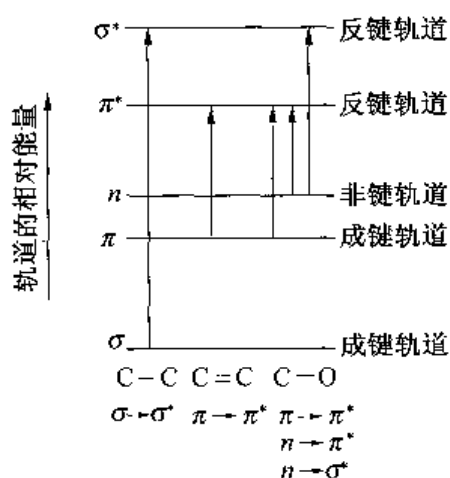


图 7-2 分子轨道的能级及不同类型

通常情况下,电子处于低的能级(成键轨道和非键轨道)。当用合适能量的紫外光照射分子时,分子可能吸收光的能量,而由低能级跃迁到反键轨道。在紫外可见光区,主要有以下几种跃迁类型。

① $N \rightarrow V$ 跃迁:电子由成键轨道跃迁到反键轨道,包括 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁;

② $N \rightarrow Q$ 跃迁:分子中未成键的 n 电子跃迁到反键轨道,包括 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁;

③ $N \rightarrow R$ 跃迁: σ 电子逐级跃迁到各高能级,最后脱离分子(光致电离);

④ 电荷迁移跃迁:当分子形成配合物或分子内的两个大 π 体系相互接近时,外来辐射照射后,电荷可以由一部分转移到另一部分,而产生电荷转移吸收光谱。

可见,有机化合物一般主要有 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 四种类型的跃迁。各种跃迁所对应的能量大小为: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ 。

(1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。在四种电子跃迁中, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 所需能量最高(约 $7.7 \times 10^5 \text{ J/mol}$), $\lambda_{\text{max}} <$

200nm 属真空紫外区(也称为远紫外区)。比如聚烯烃含有 C—H 和 C—C 键,都是 σ 键,它们的吸收光谱在远紫外区。典型的情况如聚乙烯,远紫外光谱在 155nm 处有吸收。

(2) $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁。 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的 $\lambda_{\max} = 150 \sim 250\text{nm}$ 大部分低于 200nm,而且 $\epsilon = 100 \sim 3000\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,大部分低于 $200\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。该跃迁对紫外光谱不太重要。含杂原子的饱和有机化合物的吸收属于这类跃迁。

(3) $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。它需要的能量低于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 的跃迁,吸收峰一般处于近紫外光区,在 200nm 左右。其特征是摩尔吸光系数大,一般 $\epsilon_{\max} > 10^4\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,为强吸收带。不饱和烃、共轭烯烃和芳香烃类均可发生该类跃迁。

(4) $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。这类跃迁发生在近紫外光区和可见光区,它是简单的生色团如羰基、硝基等中的孤对电子向反键轨道的跃迁,其特点是谱带强度弱,摩尔吸光系数小,通常小于 100,属于禁戒跃迁。

在上述四种跃迁中,对紫外光谱来说最重要的是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。这两种跃迁均要求有机物分子中含有不饱和基团,如 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{S}$, NO_2 , NO_3 , COOH , CONH_2 , $\text{C}=\text{O}$ 共轭双键和芳环等,这类含有 π 键的不饱和基团称为生色团。

还有一些含有 n 电子的基团(如 $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{X}$ 等),它们本身没有生色功能(不能吸收 $\lambda > 200\text{nm}$ 的光),但当它们与生色团相连时,就会发生 $n \rightarrow \pi^*$ 共轭作用,增强生色团的生色能力(吸收波长向长波方向移动,且吸收强度增加)。这类具有未成键电子的饱和基团称为助色团。

5. 吸收带

在有机物和高聚物的紫外光谱谱带分析中,往往将谱带分为四种类型,为了便于讨论,用字母命名。

(1) R 吸收带($n \rightarrow \pi^*$ 跃迁):由 $\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $-\text{N}=\text{N}-$ 等发色基团引起。

特点是 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量最小,波长较长,一般 λ_{\max} 在 270nm 以上,但跃迁几率小,吸收强度较弱($\epsilon < 100\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$),易被强吸收谱带掩盖,属禁戒跃迁。测定这种吸收带时需用浓溶液。

(2) K 吸收带($\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁):由共轭烯烃和取代芳香化合物引起。特点是波长比 R 吸收带短($\lambda_{\max} > 200\text{nm}$),跃迁几率大,吸收强度大,一般 $\epsilon > 10000\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。K 吸收带是共轭分子的特征吸收带,也是紫外光谱中应用最多的吸收带。

(3) B 吸收带(苯环振动加 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁):该吸收带是芳环、芳杂环的主要特征谱带。其特点是:在 230~270nm 的谱带较宽且含多重峰或精细结构,最强峰约在 255nm 处, ϵ_{\max} 约为 $200\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$,属于弱吸收带,常用来识别芳香族化合物。精细结构是由于振动次能级的影响,当使用极性溶剂时,精细结构消失。图 7-3 是苯的 B 吸收带。

(4) E 吸收带($\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁):与 B 吸收带一样,也是芳香族化合物的特征谱带,吸收强度大($\epsilon = 2000 \sim 14000\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$),吸收波长偏向紫外的低波长部分,有的在远紫外区。如苯的 E_1 和 E_2 吸收带分别在 184nm($\epsilon = 47000\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$)和 204nm($\epsilon = 7000\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$)上,

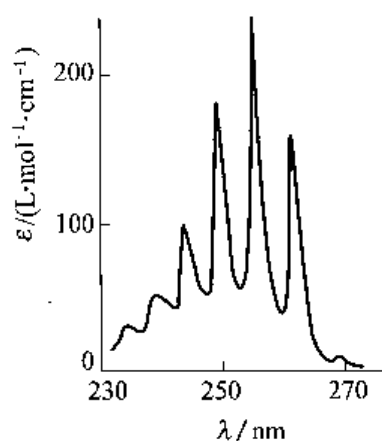


图 7-3 苯的 B 吸收带

苯上有助色团取代时, E_2 吸收带移向近紫外区。

6. 溶剂的影响

用于紫外光谱分析的样品,一般要制成均相溶液。虽然薄膜也可以直接用于测定,但只能用于定性,因为其不均匀性会给定量带来困难。制样的首要问题是溶剂的选择,用不同溶剂所测的吸收光谱往往不同。溶剂对紫外光谱的影响主要表现为:

(1)溶剂的极性对最大吸收波长 λ_{\max} 的影响。一般来说,随着溶剂极性的增大, $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰红移(向长波方向移动), $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰紫移(向短波方向移动)。

(2)溶剂的极性对光谱精细结构和吸收强度的影响。随着溶剂极性的增大,分子振动受到限制,精细结构会逐渐消失,合并为一条宽而低的吸收带。

(3)溶剂的酸碱性也有很大影响。如苯胺在中性溶液中 $\lambda_{\max} = 280\text{nm}$,在酸性溶液中移至 254nm 。苯酚在中性溶液中 $\lambda_{\max} = 270\text{nm}$,在碱性溶液中移至 287nm 。这是由于 pH 值的变化使 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{OH}$ 与苯环的共轭体系发生变化,共轭发生红移,反之发生紫移。

因此,在选择紫外光谱的溶剂时,要注意以下几点:

(1) 尽量选用低极性溶剂。

(2) 能很好地溶解高分子样品,并且形成的溶液具有良好的化学和光化学稳定性。

(3) 溶剂在样品的吸收光谱区无明显吸收。一般来说,芳香族溶剂不宜在 300nm 以下测定,脂肪醛和酮类在 280nm 附近具有最大吸收。在近紫外区完全透明的有水、烃类、脂肪醇类、乙醚、稀 NaOH 、 NH_4OH 、 HCl 溶液等,大半透明的有氯仿和四氯化碳等。表 7-1 列出了紫外光谱中常用的溶剂。

在测定样品前应先将选定的溶剂进行测试,检查是否符合要求。用 10mm 石英吸收池装溶剂,以空吸收池为参比测定。一般对波长 $220 \sim 240\text{nm}$,溶剂的吸收不得超过 0.4 ;对 $241 \sim 250\text{nm}$,不得超过 0.2 ;对 $250 \sim 300\text{nm}$,不得超过 0.1 ;对 300nm 以上,不得超过 0.05 。

表 7-1 紫外光谱分析中常用的溶剂

溶剂	使用波长范围/nm	溶剂	使用波长范围/nm
水	>210	甘油	>230
乙醇	>210	氯仿	>245
甲醇	>210	四氯化碳	>265
异丙醇	>210	乙酸甲酯	>260
正丁醇	>210	乙酸乙酯	>260
96%硫酸	>210	乙酸正丁酯	>260
乙醚	>220	苯	>280
二氧六环	>230	甲苯	>285
二氯甲烷	>235	吡啶	>303
己烷	>200	丙酮	>330
环己烷	>200	二硫化碳	>375

二、紫外吸收光谱在高分子材料研究中的应用

紫外光谱法是一种广泛应用的定量分析方法,也是对物质进行定性分析和结构分析的一种手段。在高分子材料研究中,紫外光谱法常用来鉴别聚合物中的某些官能团和添加剂,

还可以检测聚合反应前后的变化,从而探讨聚合反应机理等。

在解析紫外吸收谱图时,可以从下面几个方面加以判别:

(1)从谱带的分类、电子跃迁的方式来判别。注意吸收带的波长范围(真空紫外、近紫外、可见区域)、吸收系数以及是否有精细结构等。

(2)从溶剂极性大小引起谱带移动的方向判别。

(3)从溶液酸碱性的变化引起谱带移动的方向判别。

(一)定性分析

由于高分子材料的紫外吸收峰通常只有 2~3 个,且峰形平缓,因此它的选择性远不如红外光谱。而且紫外光谱主要决定于分子中生色团和助色团的特性,而不是决定整个分子的特性,所以紫外吸收光谱用于定性分析不如红外光谱重要和准确。

同时,因为只有具有重键和芳香共轭体系的高分子材料才有近紫外活性,所以紫外光谱能测定的高分子材料种类受到很大局限。已报道的某些高分子材料的紫外特性数据列于表 7-2。

表 7-2 某些高分子材料的紫外特性

高分子材料	生色团	最大吸收波长/nm
聚苯乙烯	苯基	270, 280(吸收边界) ^①
聚对苯二甲酸乙二醇酯	对苯二甲酸酯基	290(吸收尾部), 300 ^①
聚甲基丙烯酸甲酯	脂肪族酯基	250~260(吸收边界)
聚丙烯酰胺	脂肪族酰胺基	202(最大值)
聚丙烯酸乙酯	脂肪族酯基	210(最大值)
聚(苯基-二甲基)硅烷	主链 σ 共轭和苯基 π 共轭	342(最大值)
聚乙烯基吡啶	吡啶基	345

① 两个数值出自不同的文献。

图 7-4 是聚(苯基-二甲基)硅烷在环己烷溶剂中的紫外吸收光谱图,这是高分子紫外光谱的典型例子。

在作定性分析时,如果没有相应高分子材料的标准谱图可供对照,也可以根据以下有机化合物中发色团的出峰规律来分析,例如:一个化合物在 220~800nm 无明显吸收,它可能是脂肪族碳氢化合物、胺、腈、醇、醚、羧酸的二缔体、氯代烃和氟代烃,不含直链或环状的共轭体系,没有醛基、酮基、Br 或 I;如果在 210~250nm 具有强吸收带($\epsilon \approx 10\,000$

$L/(mol \cdot cm)$),可能是含有 2 个不饱和单位的共轭体系;如果类似的强吸收带分别落在 260nm, 300nm 或 330nm 左右,则可能相应地具有 3, 4 或 5 个不饱和单位的共轭体系;如果在 260~300nm 间存在中等吸收峰($\epsilon \approx 200 \sim 1000 L/(mol \cdot cm)$)并有精细结构,则表示有苯环存在;在 250~300nm 有弱吸收峰($\epsilon \approx 20 \sim 100 L/(mol \cdot cm)$),表示有羰基的存在;若化合物有颜色,则分子中所含共轭的生色团和助色团的总数将大于 5。某些生色团的紫外吸收特征列于表 7-3。

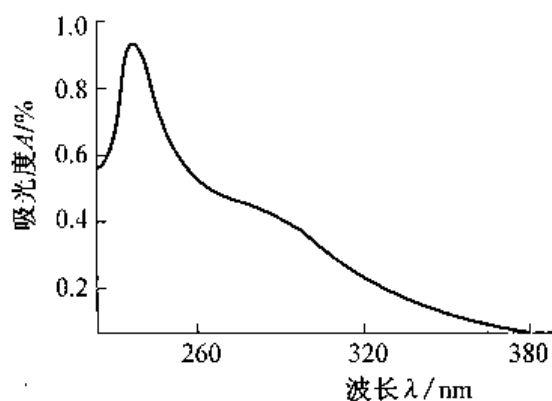



图 7-4 (苯基-二甲基)硅烷在环己烷溶剂中的紫外吸收光谱图

表 7-3 典型生色团的紫外吸收特征

生色团	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
$\text{C}=\text{C}$	175	14000
	185	8000
$\text{C}\equiv\text{C}$	175	10000
	195	2000
	223	150
$\text{C}=\text{O}$	160	18000
	185	5000
	280	15
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ 	217	20000
	184	60000
	200	4400
	255	204

尽管只有有限的特征官能团才能生色,使紫外谱图过于简单而不利于定性,但利用紫外谱图,很易将具有特征官能团的高分子材料与不具特征官能团的高分子材料相区别开来。比如聚二甲基硅氧烷(硅树脂或硅橡胶)就易于与含有苯基的硅树脂或硅橡胶区分。首先用碱溶液破坏这类含硅高分子材料,配成适当浓度的溶液进行测定,含有苯基的在紫外区有 B 吸收带,不含苯基的则没有吸收。

(二) 定量分析

紫外光谱法的吸收强度比红外光谱法大得多,红外的 ϵ 值很少超过 $10^3 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$,而紫外的 ϵ 值最高可达 $10^4 \sim 10^5 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$;紫外光谱法的灵敏度高($10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$),测量准确度高于红外光谱法;紫外光谱法的仪器也比较简单,操作方便。所以紫外光谱法在定量分析上有优势。

紫外光谱法很适合研究共聚物的组成、聚合物浓度、微量物质(单体中的杂质、聚合物中的残留单体或少量添加剂等)和聚合反应动力学。

1. 丁苯橡胶中共聚物的组成分析

经实验,选定氯仿为溶剂,260nm 为测定波长(含苯乙烯 25% 的丁苯共聚物在氯仿中的最大吸收波长是 260nm,随苯乙烯含量增加会向高波长偏移)。在氯仿溶液中,当 $\lambda = 260\text{nm}$ 时,丁二烯吸收很弱,吸光系数是苯乙烯的 $1/50$,可以忽略。但丁苯橡胶中的芳胺类防老剂的影响必须扣除。为此选定 260nm 和 275nm 两个波长进行测定,得到 $\Delta\epsilon = \epsilon_{260} - \epsilon_{275}$,这样就消除了防老剂特征吸收的干扰。

将聚苯乙烯和聚丁二烯两种均聚物以不同比例混合,以氯仿为溶剂测得一系列已知苯乙烯含量所对应的 $\Delta\epsilon$ 值,作出工作曲线(见图 7-5)。

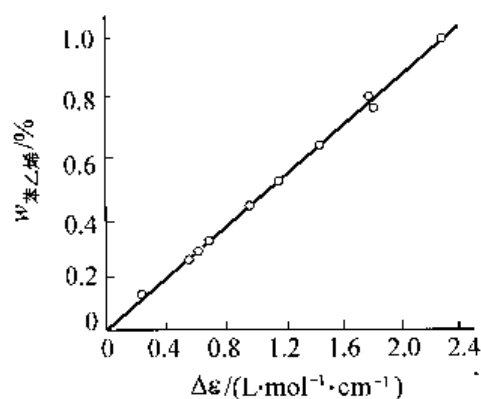


图 7-5 丁苯共聚物中苯乙烯质量分数与 $\Delta\epsilon$ 的关系

于是,只要测得未知物的 $\Delta\epsilon$ 值就可从曲线上查出苯乙烯含量。

2. 新型水溶性聚合物浓度的测定

随着三次采油技术的发展,涌现了多种与聚丙烯酰胺(简称 HPAM)分子结构不同的新型水溶性聚合物。其中产量较大的有梳型聚合物(简称 CP)、疏水缔合型聚合物(简称 HAP)和两性聚合物。传统的聚丙烯酰胺的浓度测定主要采用碘-淀粉比色法和浊度法,但新型聚合物分子链中基团的多样化显然不能简单套用原 HPAM 评价方法,需要寻找一种更加快捷有效的浓度测试方法。

由于 CP、HAP 和 HPAM 这三种聚合物分子结构中均含有丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)单元,因此在 190~500nm 范围内用紫外光谱仪扫描三种聚合物的标准盐水溶液,均可在 202.2nm 处获得紫外吸收峰。聚合物浓度 c 与吸光度 A 在一定范围内呈良好的线性关系,由此可测定聚合物浓度。

紫外光谱法测定聚合物浓度的操作步骤为:

(1) 用标准盐水稀释质量浓度为 1000mg/L 的聚合物溶液至不同质量浓度,测定标准曲线(如图 7-6 所示,其中,样品 1 为 HAP,样品 4 为 CP,MO-4000 为 HPAM)。可以看出 3 种聚合物均在质量浓度 10~250mg/L 范围内呈现良好线性关系。

(2) 将不同质量浓度聚合物溶液进行静态吸附处理(石英砂和蒙脱土),标准盐水也进行同样处理作为参比液。

(3) 如果聚合物溶液质量浓度小于 250mg/L(在线性范围内),可直接用经处理的标准盐水作为参比液测定吸光度;如质量浓度大于 250mg/L 的样品需稀释至线性范围内,参比液同样稀释,以消除误差。

(4) 将经静态吸附处理的聚合物溶液进行紫外光谱分析,得到不同聚合物溶液的紫外光谱图,见图 7-7。从谱图中得到不同聚合物溶液的吸光度 A ,对照标准曲线即可求出未知聚合物溶液的质量浓度 c 。

3. 橡胶中防老剂含量的测定

一般生胶中都加有防老剂,加工前必须测定其含量,以便在加工时考虑是否再添加。防

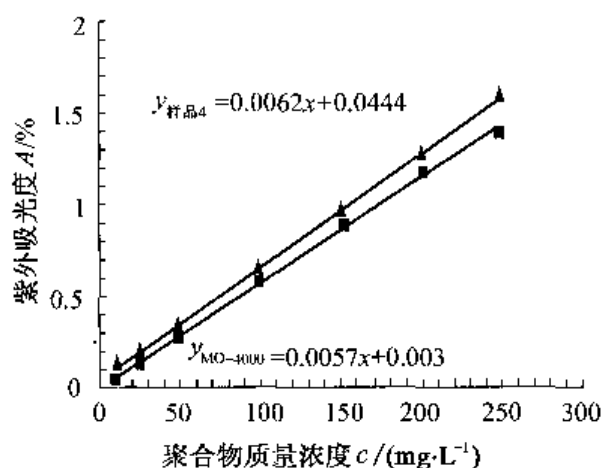


图 7-6 聚合物溶液浓度与紫外吸光度的关系

■—样品 4; ▲—MO-4000; ◆—样品 1

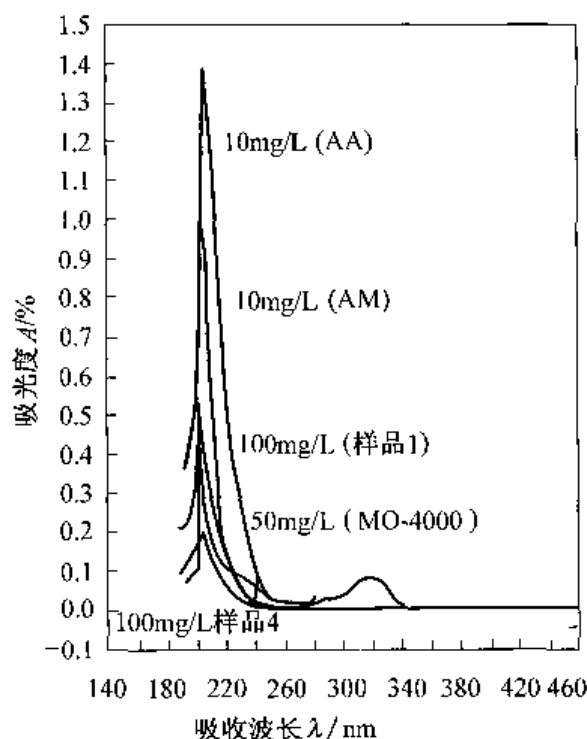


图 7-7 不同聚合物质量溶液的紫外光谱

老剂在近紫外区都有特征的吸收峰,如防老剂 D 的 $\lambda_{\max} = 390\text{nm}$ 。测定时以甲苯为溶剂,防老剂 D 在甲苯中的吸光系数可用纯防老剂 D 测得。由于生胶在 390nm 有一定的背景吸收,所以测定的吸收值 A 必须校正,方法是扣除未加防老剂的生胶吸收值。

4. 高聚物单体纯度的检测

大多数高聚物的合成反应,对所用单体的纯度要求很高,如聚酰胺的单体 1,6-己二胺和 1,4-己二酸,如含有微量的不饱和或芳香性杂质,即可干扰直链高聚物的生成,从而影响其质量。由于这两个单体本身在紫外区是透明的,因此用紫外光谱检查是否存在杂质是很方便和灵敏的。

又如涤纶的单体对苯二甲酸二甲酯(DMT)常混有间位和邻位异构体,虽然它们都不影响聚合,但对聚合物的性能却影响很大,所以要控制它们的最高含量。对苯二甲酸二甲酯在 286nm 有特征吸收($\epsilon = 1680\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$),若含有其他二组分时,它的 ϵ 值就降低,而且成比例地降低。通过测定未知物的 ϵ 值,可计算出 DMT 的含量。

$$w(\text{DMT}) = \frac{\epsilon_{\text{未}}}{\epsilon_{\text{纯}}} \times 100\%$$

式中: $\epsilon_{\text{未}}$ 、 $\epsilon_{\text{纯}}$ 分别为未知物和纯 DMT 的摩尔吸光系数(以甲醇为溶剂)。

5. 聚合反应动力学研究

利用紫外光谱进行聚合反应动力学研究,只适用于反应物(单体)或产物(高聚物)中的一种在这一光区具有特征吸收,或者虽然两者在这一光区都有吸收,但 λ_{\max} 和 ϵ 都有明显区别的反应。实验时可以采用定时取样或用仪器配有的反应动力学附件,测量反应物和产物的光谱变化来得到反应动力学数据。

聚苯胺(PAn)作为一种导电高分子材料,在具备许多优良特性的同时,也存在着一定的不足,如在酸性溶液中和较高的阳极电位时容易发生电化学降解,这一性质对其在某些应用领域,如防腐蚀、超级电容器、二次电池和传感器等方面产生不利的影响。因此有必要对 PAn 膜的电化学降解过程及降解产物进行研究,以寻求制备更加稳定的 PAn 膜的方法。

Albertas 等在 ITO 电极上沉积 PAn 膜后移入空白溶液中,用现场紫外-可见吸收光谱法研究其在不同电极电位下的降解动力学,发现电位向正方向移动时,降解速率增加。

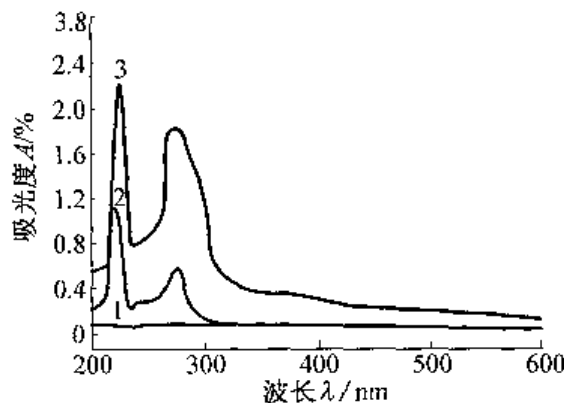


图 7-8 苯胺溶液聚合前后的紫外光谱图

图 7-8 显示出采用紫外吸收光谱法现场测定苯胺电解液在循环伏安聚合过程中吸光度的变化,其中曲线 1、2 和 3 分别为苯胺溶液聚合前、循环扫描 40 次和 80 次后紫外光谱。由图中可见,由于 PAn 降解产物的存在改变了溶液组成,使紫外光谱在 220nm 和 280nm 处出现两个明显的吸收峰。

(三) 结构分析

1. 聚乙烯醇的链接方式

聚乙烯醇的紫外吸收光谱在 $\lambda_{\max} = 275\text{nm}$ 有特征峰, $\epsilon = 9\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$,这与 2,4-戊二

醇的吸收光谱相似。所以可以确定键接方式主要是头-尾结构,而不是头-头结构,因为头-尾结构的五碳单元组类似于 2,4-戊二醇。

头-尾结构: $\sim\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\sim$

头-头结构: $\sim\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$

2. 立体异构和结晶

有规立构的芳香族高分子有时会产生减色效应。所谓减色是指紫外吸收强度降低,是由于邻近发色基团间色散相互作用的屏蔽效应。紫外光照射在发色基团而诱导了偶极,这处偶极作为很弱的振动电磁场而为邻近发色团所感觉到,它们间的相互作用导致紫外吸收谱带交盖,减少发色团间距离或使发色基团的偶极矩平行排列,而使紫外吸收减弱。这种情况常发生在有规立构等比较有序的结构中。

例如,芳香族偶氮化合物最显著的性质是它的顺反异构化。在对应反式构型吸收波长的光照下,偶氮基团会从反式转变为顺式;同样,顺式构型也可以转变为反式构型。当聚合物中引入偶氮基团后,偶氮基团的顺反异构化可以使聚合物的性质如粘度、溶解性、力学性能等发生变化。图 7-9 为一种含偶氮基团的双酚 A 聚芳酯,它具有与其他主链型偶氮聚合物相类似的光致异构的特性。这可以从图 7-10 的紫外光谱图中看出。这是由于光照前后聚合物的构型会发生可逆变化,从热力学稳定的 E 式构型逐步向能量较高的 Z 式转变,黑暗中则会慢慢恢复到 E 式构型。

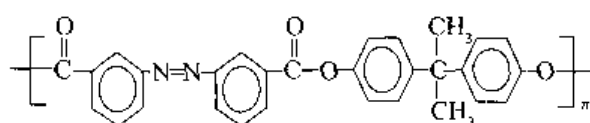


图 7-9 含偶氮基团的双酚 A 聚芳酯的分子结构式

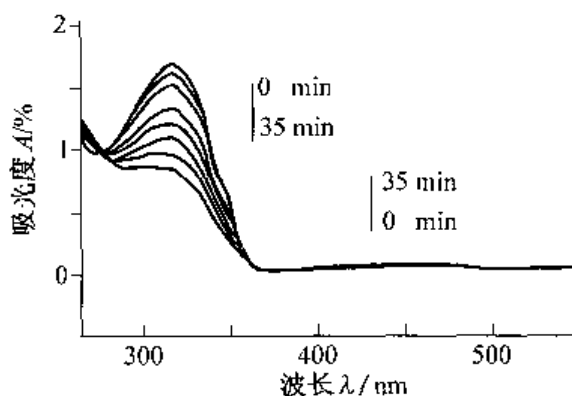


图 7-10 含偶氮基团的聚芳酯的紫外光谱图

在共聚物分析中也应注意到有类似的效应,比如嵌段共聚物与无规共聚物相比就会因为较为有序而减色。

结晶可能使紫外光谱发生的变化是谱带的位移和分裂。

总的来说,紫外光谱在高分子材料领域的应用主要是定量分析,而定性和结构分析还用得不很多。

第二节 凝胶渗透色谱法

高聚物的分子质量及分子质量分布对材料的物理机械性能和可加工性等有着很大影响,是高分子材料最重要和最基本的参量。测定高分子材料的分子质量及其分布的最常用、快速和有效的方法是凝胶渗透色谱(Gel Permeation Chromatography,简称 GPC)。

GPC 也称作体积排斥色谱(Size Exclusion Chromatography),是 40 年前才发展起来的一种新型液相色谱,除了能用于测定高聚物的分子质量及分布外,还广泛用于研究高聚物的支化度、共聚物的组成分布及高分子材料中微量添加剂的分析等方面。利用 GPC 作为分离手

段,再结合 UV,FTIR,Multi-Angle LS,Viscometer 等其他仪器分析方法,可以进行各级分的定性和定量检测。

随着新型柱填料的诞生,高效填充柱的出现(目前理论塔板数已超过 10 000/m),各种新型监测器的使用以及计算机的普及,GPC 在工业、农业、医药、卫生、国防、宇航以及日常生活的各个领域都得到了广泛的应用。

一、GPC 的基本原理

目前,关于 GPC 的分离机理存在着以下几种基本理论:①体积排除理论;②有限扩散理论;③流动分离理论。除上述理论外,尚有分子热力学理论和二次排斥理论等。这些分离机理相互之间并不排斥,而是在不同的 GPC 条件下,哪一种分离机理占主导作用的问题。多数情况下,体积排除理论在分离中起主要作用,随着流速的增加,有限扩散理论逐渐起作用,而流动分离理论只有在流速很高时才起作用。



图 7-11 GPC 分离原理示意图

在 GPC 分离的核心部件色谱柱内装有多孔性填料(称为凝胶),凝胶的表面和内部有各种大小不同的孔洞和通道。当被分析的样品随着淋洗溶剂引入柱子后,溶质分子即向填料内部孔洞扩散。较小的分子除了能进入大孔外,还能进入较小的孔;较大的分子则只能进入较大的孔;而比最大的孔还要大的分子就只能留在填料颗粒之间的空隙中。从渗透的深度来说,较小的分子能渗入孔洞更深的内部。因此,随着溶剂的淋洗,大小不同的分子就得到分离,较大的分子先被淋洗出来,较小的分子较后被淋洗出来(见图 7-11)。

由此可见,GPC 分离的基础主要根据溶液中分子体积(即流体力学体积)的大小。形象地看,GPC 好像是对溶液中所有的组分,按分子体积大小进行过筛(所以得到另一别名为分子筛色谱),不过与一般筛分相反,大的先过去,小的后过。

二、GPC 的仪器和实验技术

商品 GPC 仪由输液系统(柱塞泵)、进样器、色谱柱、浓度检测器、分子质量检测器及一些附属电子仪器组成。

从贮液瓶出来的溶剂经脱气后进入柱塞泵,由柱塞泵压出的溶剂经过过滤器过滤,通过两个控制阀分别进入参比流路和样品流路。在参比流路中,溶剂经参比柱、示差折光检测器的参比池进入废液瓶。在样品流路中,先经六通进样阀将试样溶液送入色谱柱,随后流经示差折光检测器的样品池,最后经虹吸管排入废液瓶。示差折光检测器将浓度检测信号输入

记录仪,得到的是连续曲线。虹吸管的作用是把连续流出的液体变成以间歇方式流出,虹吸管每排液一次,光电二极管就输入一个信号至记录仪,在流出曲线上产生相应标记。记录仪上记录的即是凝胶色谱图。

(一) 色谱柱

色谱柱是由不锈钢制成,具有标准尺寸:长 30~100cm,内径 8~10mm。常用的 GPC 色谱柱填料有以下几种(表 7-4 给出了常用的 GPC 色谱柱填料):

表 7-4 凝胶色谱柱填料分类

凝胶类型	凝胶名称	耐压性	流动相
软 质 有机凝胶	交联葡聚糖凝胶 交联聚丙烯酰胺凝胶	常 压	水
半硬质 有机凝胶	高交联聚苯乙烯	较高压	有机溶剂
硬 质 无机凝胶	多孔硅胶 多孔玻璃珠	高 压	

1. 交联的苯乙烯与二乙烯基苯共聚物小球(styragel)

这是最常用的一种有机凝胶。通过调节聚合时所用稀释剂的种类及用量来控制凝胶的孔径,这种凝胶的特点是孔径分布宽,分离范围大,适用于非极性有机溶剂。缺点是有一定柔软性,尺寸稳定性差,而且不同溶剂对其溶胀能力不同,改变溶剂时会引起凝胶孔径的变化,因此不易更换溶剂。尤其值得注意的是,聚苯乙烯凝胶色谱柱不能用水、醇类、丙酮、甲乙酮和二甲基亚砷作溶剂。另外,由于这种半硬的凝胶很脆,操作和保存必须很小心。这种凝胶色谱柱可以在 100℃ 以下工作。Waters Styragel 柱就填充了这种凝胶,HR,HT 和 HMW 在各系列柱的凝胶颗粒分别为 5 μ m、10 μ m 和 20 μ m(如图 7-12),分别用于测定低、中和超高分子质量的高聚物。

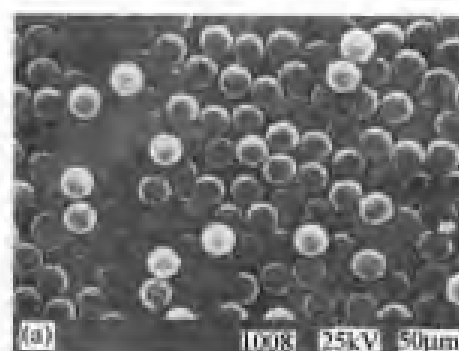


图 7-12 交联聚苯乙烯凝胶(20 μ m)

2. 多孔性玻璃(bioglass)、多孔性硅胶(porasil)及多孔性氧化铝

这是一类硬质的无机凝胶,其中最常用的是改性多孔硅胶。普通硅胶取 100~120 目筛分,经焙烧法扩孔处理,经硅烷化表面处理以减少吸附性。它的主要特点是适用范围广(包括极性和非极性溶剂)、尺寸稳定性好、耐压、易更换溶剂、流动阻力小;缺点是吸附现象比聚苯乙烯凝胶严重。

3. 半硬质及软质填料

这类填料包括聚醋酸乙烯酯凝胶、葡聚糖凝胶(sephadex)及聚丙烯酰胺凝胶。

4. 木质素凝胶

(二) 溶剂

GPC 分析试验的首要工作是选择合适的溶剂,最好能够溶解多种聚合物,避免改变对象时更换溶剂。因为仪器中接触溶剂的部件是用不锈钢制成的,因此凡是腐蚀不锈钢的溶剂均不宜使用。为保证有比较高的检测灵敏度,溶剂还应与检测器相匹配。如果用示差折

光仪检测,要求溶剂的折光指数与被测试样有尽可能大的差别。而如果用紫外吸收检测器,则要求在溶质的特征吸收波长附近溶剂没有强烈的吸收。

另外,还要求溶剂的熔点在室温以下,沸点应高于实验温度 30℃ 以上。粘度要尽可能小,以减少流动阻力。还要求溶剂毒性小,容易纯化,化学性质稳定。

四氢呋喃在室温下能溶解许多高聚物,是最常用的 GPC 溶剂。1,2,4-三氯苯多用于高温下测定,操作温度 135℃,适用于聚乙烯、聚丙烯、乙丙橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶等。其他溶剂还有邻-二氯苯、甲苯、二氯甲烷、氯仿、二甲基甲酰胺等。表 7-5 可作为选择 GPC 溶剂时的参考。

表 7-5 适合用于高分子 GPC 测定的溶剂

高分子材料	溶剂 ^①									高分子材料	溶剂 ^①								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ABS				√ ^②		√		×		聚醚类		√		√		√		×	
丙烯酸类		√		√		√		×	○	聚乙烯(支化)	√*	×	×	×	×	×	√*	×	
丁腈橡胶		√				√	√	×		聚乙烯(线型)		×	×	×	×	×	√*	×	
醇酸树脂		√		√	√					聚对苯二甲酸乙二醇酯		√				√		×	
聚 1-丁烯	√	√	×	○	×		√	×		聚氧化乙烯				√		√			
丁基橡胶	√	√		○			√	×		聚异丁烯		√		√				×	
醋酸纤维素				√		√				降异戊二烯		√					√	×	
硝酸纤维素				√				×		聚苯醚							√		
聚二甲基硅氧烷	√	√	√	○	○		√	×		聚丙烯							√*	×	
环氧树脂(未交联)		√		√	√					聚苯乙烯	√	√	√	√	√	√	√	×	√
乙丙共聚物	√						√	×		聚氨酯			√	○		√		×	
EVA		○	○				√	×		聚醋酸乙烯	√			√		√			√
聚甲基丙烯酸甲酯		√		√		√		×	√	聚乙烯醇								√	
氯丁橡胶		√						×		聚乙烯醇缩丁醛				√		√		×	
尼龙 66 和尼龙 6							×	×	√	聚氯乙烯		√		√			√**	×	
酚醛树脂				√			√			聚氟乙烯						√			
聚丁二烯	√	√		√			√	×		聚乙烯基甲基醚				√		√			
聚碳酸酯类	√		√	√			×	×		天然橡胶	√	√						○	×
聚酯类	√	√		√	√		√	×	○	丁苯橡胶	√	√		√				√	×

①各溶剂如下:1—邻二氯苯;2—苯或甲苯;3—二氯甲烷;4—四氢呋喃;5—氯仿;6—二甲基甲酰胺;7—1,2,4-三氯苯;8—水;9—间甲酚。

②各符号意义如下:√合用;○一般合用;×不合用;* 需加热到至少 125℃; ** 可溶但不能用示差折光检测。

(三)浓度检测器

浓度检测器是连续监测色谱柱淋出各级分的含量,它的种类很多,示差折光(RI)和紫

外吸收(UV)检测器是最常用的浓度检测器。此外,还有红外(IR)、氢焰、电导和介电常数等检测器。

示差折光检测器是通过连续测定淋出液的折光指数变化来测定样品的浓度。它是凝胶色谱中必备的检测器,优点是通用性强,只要溶质与溶剂有折射指数差别就可以检测。而紫外吸收检测器有较强的选择性,仅能检测具有紫外吸收的样品。它是非通用型检测器,常用于检测共聚物组成及分子质量分布。

有时利用双检测器,通过比较 RI 和 UV 的检测结果,可对组成鉴定提供帮助。比如从丁苯橡胶型粘合剂的紫外检测的 GPC 图(图 7-13)上,可明显观察到两个 RI 检测不明显的峰,说明其中含有具有强紫外吸收基团的添加剂。

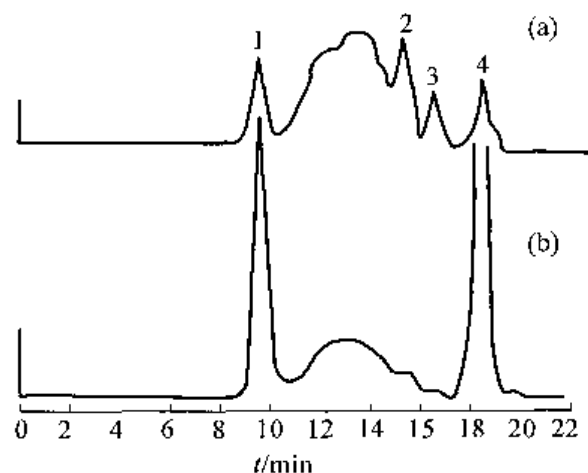


图 7-13 丁苯橡胶型粘合剂的 GPC 图
(a)UV 检测;(b)RI 检测

(四)相对分子质量检测器

相对分子质量检测方法有两种,即间接法和直接法。

间接法即体积指示法,也就是用已知相对分子质量的标样标定色谱柱,得到标定曲线,然后测量未知试样的淋出体积,从而推测出该试样的相对分子质量。然而,由于标准样品的制备较为困难,能否直接检测出淋出物的相对分子质量,则具有更重要的意义。

直接检测相对分子质量的方法主要有小角激光散射检测器和自动粘度检测器两种。采用小角激光散射(LALLS)检测器,通过测定散射光强度来计算相对分子质量,是测定相对分子质量的绝对方法。自从激光作为光散射仪的光源后,由于激光准直性好而不必进行角度外推(可在 2° 测定),光强度大而不必进行浓度外推(可稀释至 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ g/mL}$),样品池体积小($10 \mu\text{L}$)而简化了除尘操作,因而该测定方法快速精确,有可能与 GPC 联用。自动粘度检测器则是利用毛细管两端压力降的测定来求得相对分子质量,它是测定相对分子质量的相对方法。

三、GPC 谱图的数据处理

GPC 谱图与一般的色谱谱图一样,横坐标代表色谱保留值,即样品的淋洗体积或级分,这个值与相对分子质量的对数成比例,因此可以表征样品的相对分子质量;而纵坐标为流出液的浓度,与该级分的样品量有关,表征的是该级分下样品的重量分数。图 7-14 为典型的 GPC 谱图。

对于单分散性的高聚物样品,GPC 的峰位值即表征了样品的相对分子质量,其 GPC 曲线可用高斯分布函数表示。而对于多分散性样品,其 GPC 曲线是许多单分散性样品分布曲线的叠加,曲线下的面积正比于样品量,是各单分散性样品量的总和。这种曲线的形状不一定与高斯分布函数一致,而是跟样品的相对分子质量分布状态有关。因此,GPC 色谱峰的峰位并不直接表示样品的平均相对分子质量,而是需要经过一系列数据处理才能获得。

(一)分子量校准曲线

由 GPC 谱图计算样品的相对分子质量分布的关键是必须把 GPC 曲线中的保留体积 V_e 转换成相对分子质量 M , 这种相对分子质量的对数值与保留体积之间的关系曲线称之为相对分子质量校准曲线。该曲线测量的精度直接影响到凝胶色谱测定的相对分子质量分布的精度, 因此确立相对分子质量校准曲线是 GPC 分析中的关键环节。

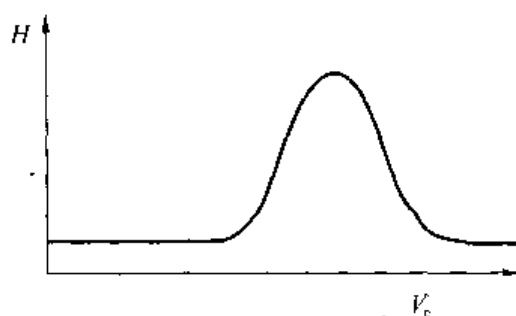


图 7-14 典型 GPC 谱图

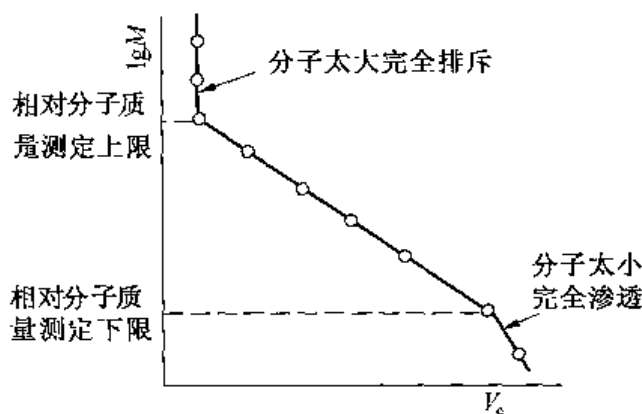


图 7-15 GPC 的校准曲线

校准曲线的测定方法有很多, 大致可分为直接校准法和间接校准法两大类。常见的有三种: 单分散性标样校准法、试差渐近法和普适校准法。这里主要介绍其中的两种:

1. 单分散性标样校准曲线

选用一系列与被测样品同类型的不同相对分子质量的单分散性 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.1$) 标样, 先用其他方法精确测定其平均分子质量, 然后与被测样品同样条件下进行 GPC 分析。由于每个单分散标样的保留体积与其平均分子质量相对应, 这样就可以作出 $\lg M \sim V_e$ 校准曲线 (图 7-15), 然后从直线部分得到校准方程:

$$\lg M = A - BV_e \quad (7-3)$$

如果校准曲线是非线性的, 则可用曲线方程或多段折线方程表示。

这种校准方法简单, 准确性高, 但对于大多数聚合物来说要获得窄分布的标准样品较为困难, 因而限制了这种方法的实际应用。

2. 普适校准曲线

由于 GPC 反映的是保留体积与高聚物流体力学体积之间的关系。各种高聚物的柔顺性不同, 相同分子质量而结构不同的高聚物在溶液中的流体力学体积也不同。采用单分散性标样校准曲线只能用于测定与标样同类的聚合物, 当更换聚合物类型时, 需要重新标定。如果校准曲线能用高聚物的流体力学体积来标定, 这类标准曲线就具有普适性。

根据爱因斯坦 (Einstein) 的粘度公式:

$$[\eta] = 2.5 N_A \cdot \frac{V_h}{M} \quad (7-4)$$

即

$$[\eta] \cdot M = 2.5 N_A \cdot V_h \quad (7-5)$$

式中 $[\eta]$ ——特性粘数;

N_A ——阿佛加德罗常数;

V_h ——聚合物链等效球的流体力学体积。

可见, $[\eta] \cdot M$ 具有体积的量纲, 可用来表征聚合物的流体力学体积。如果用 $\lg[\eta] \cdot M \sim V_e$ 作校准曲线, 显然比 $\lg M \sim V_e$ 标准曲线更具有普适性。大量实验事实也证明了这一点(图 7-16)。

也就是说, 若已知一种聚合物的 M_1 , 只需简单计算, 就能得到同一保留体积的另一种聚合物的 M_2 :

$$[\eta]_1 \cdot M_1 = [\eta]_2 \cdot M_2 \quad (7-6)$$

根据 Mark-Houwink 方程:

$$[\eta]_1 = K_1 \cdot M_1^{\alpha_1} \quad (7-7)$$

$$[\eta]_2 = K_2 \cdot M_2^{\alpha_2} \quad (7-8)$$

式中: K 、 α 为每一特定高分子-溶剂体系的常数。

将(7-7)和(7-8)两式代入式(7-6), 并整理后得

$$\lg M_2 = \frac{1 + \alpha_1}{1 + \alpha_2} \lg M_1 + \frac{1}{1 + \alpha_2} \cdot \lg \frac{K_1}{K_2} \quad (7-9)$$

因此, 只要知道两种高聚物样品在实验条件下的参数 K_1 、 α_1 和 K_2 、 α_2 的值, 就可由第一种高聚物(一般采用窄分布聚苯乙烯)的标准曲线按上式换算成第二种高聚物的标准曲线。实验证明该方法对线性和无轨线团形状的高分子普适性较好。

(二) 平均相对分子质量

单分散性样品只要测出 GPC 谱图就可以从图中求出保留值, 然后直接从校正曲线查出对应的相对分子质量。

而多分散性样品计算平均相对分子质量有两种方法: 一种是定义法(即定义法计算平均分子质量), 另一种是函数法。

(1) 定义法。将 GPC 曲线沿横坐标分成 n 等分(如图 7-17 所示), 即相当于把样品分成 n 个级分, 每个级分的淋洗体积相等。则各级分的重量分数可由下式求出: $W_i = H_i / \sum H_i$ 。根据统计平均分子质量的定义, 可得到数均相对分子质量和重均相对分子质量:

$$\text{数均相对分子质量} \quad \bar{M}_n = \left(\sum \frac{W_i}{M_i} \right)^{-1} = \sum H_i / \sum \frac{H_i}{M_i} \quad (7-10)$$

$$\text{重均相对分子质量} \quad \bar{M}_w = \sum W_i M_i = \frac{\sum H_i M_i}{\sum H_i} \quad (7-11)$$

这种计算方法的优点是处理任何形状的 GPC 谱线的数据, 但要注意选取数据的点数, 太多和太少都不合适。一般如果要求精度达到 2%, 对 M_n 、 M_w 和 M_z 来说, 只要选择 20 个数据点即可, 要计算 M_z 时, 则需要选取 40 个点。

(2) 函数适应法。这种方法是先选择一种能描述 GPC 曲线的函数, 然后再依据此函数与相对分子质量的定义求出样品的各种平均相对分子质量。由于许多高聚物的 GPC 谱图是对称的, 近似于高斯分布(图 7-18), 因此可以用高斯分布函数(即正态分布函数)来处理, 由以下公式计算平均相对分子质量:

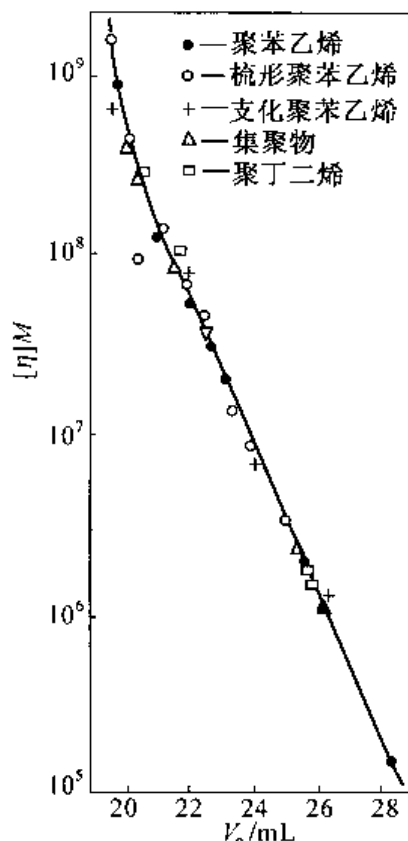


图 7-16 GPC 的普适校准曲线

$$\overline{M}_n = M_p \exp(-\sigma^2 B^2 / 2) \quad (7-12)$$

$$\overline{M}_w = M_p \exp(\sigma^2 B^2 / 2) \quad (7-13)$$

式中 M_p ——峰值对应相对分子质量；
 σ ——标准偏差，等于峰宽的 1/4；
 B ——校准曲线的斜率。

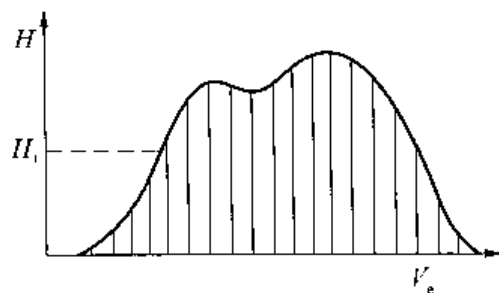


图 7-17 对 GPC 谱图归一化处理时的分割

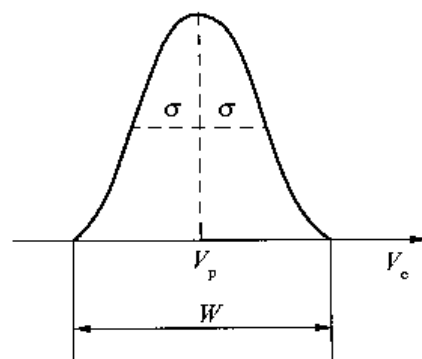


图 7-18 按正态分布函数处理的 GPC 谱图

此法得到的平均相对分子质量仅仅与峰位相对分子质量 M_p 、校正曲线的斜率 B_1 和谱峰宽度 σ 有关，而与峰高无关。此法虽然简便，但只适用于对称谱图，不对称谱图只能用定义法。

(三) 加宽效应的校正

对于单分散样品，GPC 谱图理应是一条谱线，但实际上却是一个窄峰。峰加宽效应来源于涡流效应、纵向分子扩散、高分子在凝胶孔洞中的扩散，以及凝胶对试样的吸附作用。加宽效应使高分子的 GPC 谱图比实际的相对分子质量分布要宽。

一种简单的校正方法是把相对分子质量计算值做数值上的修正，即：

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w^* \cdot G \quad (7-14)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\overline{M}_w^*}{G} \quad (7-15)$$

式中 \overline{M}_n^* 、 \overline{M}_w^* ——校正前的表观值；

G ——校正因子， $G = \exp(\sigma_0^2 \cdot B^2 / 2)$ 。

其中， σ_0 为用小分子化合物测定得到的标准偏差， B 的定义同前。

因此，只要预先测出 G 值，就可以从实际的 GPC 谱图中计算出样品真实的平均分子质量。

随着高效色谱柱的使用，柱效不断提高，由色谱引起的峰加宽影响越来越小，甚至可以忽略。这更有利于分子质量及其分布的分析和计算。

四、GPC 在 高分子材料研究中的应用

GPC 已经成功地应用于测定高聚物的相对分子质量及其分布，使其在 高分子材料的研究和应用中成为必不可少的手段之一。

除此之外，GPC 还有许多特殊应用，譬如：

(1) GPC 与小角激光光散射联用,把相对法变成绝对法,不用标样直接测定试样的各种平均相对分子质量。

(2) GPC 与粘度或相对分子质量测定相结合,可研究高聚物的长链支化度。

(3) GPC 与多重检测器联用,可用来测定共聚物和高分子共混物的组成分布。

(4) GPC 与自动粘度计联用,可直接测定淋出液中各级分的极限粘度,利用普适标定关系求出级分的相对分子质量及 Mark-Houwink 常数。

(5) GPC 的色谱柱具有很大的容量,可采用较大的流速和进样量,按级分逐一收集分离的试样,以制备少量标准样品。

GPC 的特殊应用,远远不止这些。由此可见,GPC 在高分子材料研究中的应用十分广泛,下面仅就几个主要方面的应用作一简介。

(一) 共聚物的研究

共聚物中不仅存在相对分子质量分布,其共聚物的组成也具有一定的分布,这两者是相互关联的。用 GPC 可以同时测定共聚物的相对分子质量分布和组成分布,即可研究共聚反应过程,又可测定共聚物组成。一般利用 GPC 测定共聚物组成有两类方法:一类是利用 GPC 与其他分析方法联用,如 GPC-FTIR(红外)、GPC-PGC(裂解色谱)等联用;另一类是

利用双检测器,一般采用紫外检测器和示差折射检测器串联,前者对共聚物中某一组分有选择性吸收,可用于检测共聚物组成变化,后者对共聚物组成不敏感,得到的是共聚物浓度随相对分子质量变化的曲线,两者结合即可得到共聚物组成随相对分子质量变化的曲线。图 7-19 为一种丁苯共聚物的 GPC 谱图,采用双检测器来研究其共聚物组成和相对分子质量分布。其中,UV 检测器只对苯乙烯结构单元敏感,RI 检测器对丁

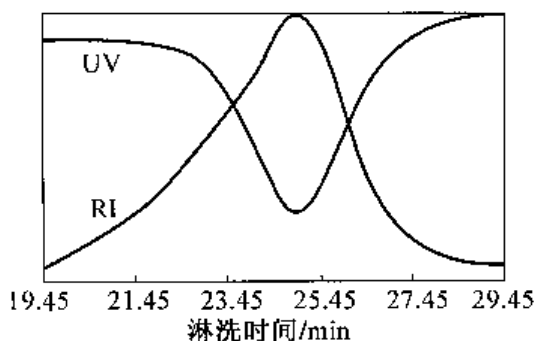


图 7-19 丁二烯-苯乙烯共聚物的 GPC 谱图
UV—紫外检测器;RI—示差折射检测器

二烯和苯乙烯结构单元都敏感。可以看出,共聚物的相对分子质量分布较宽,但组成分布相对较为均匀(可由 UV 检测器和 RI 检测器的输出信号进行数据处理得出)。

(二) 高分子支化度的测定

表征高分子支化程度的参数较常用的是支化因子 g :

$$g = \overline{S}_b^2 / \overline{S}_l^2 \quad (7-16)$$

式中 \overline{S}_b^2 ——支化高分子的均方旋转半径;

\overline{S}_l^2 ——线型高分子的均方旋转半径。

显然对于相同分子质量的高分子 $\overline{S}_b^2 < \overline{S}_l^2$, 所以支化程度越大, g 越小。

另一个支化参数是 G :

$$G = [\eta]_b / [\eta]_l \quad (7-17)$$

式中 $[\eta]_b$ 、 $[\eta]_l$ ——分别为支化高分子和线型高分子的特性粘数。

由于支化高分子的流体力学体积较小,所以 $[\eta]_b$ 较 $[\eta]_l$ 小, $G < 1$ 。

G 与 g 之间有如下联系:

$$G = g^\epsilon \quad (7-18)$$

对于轻度无规支化的高分子, $\epsilon = \frac{1}{2}$; 对于高度无规支化及梳型高分子, $\epsilon = \frac{3}{2}$ 。

这样, 如果给定淋出体积, 即流体力学体积相等的情况下, 支化高分子的相对分子质量大于线型分子的相对分子质量。

测定时可使用自动粘度计为检测器, 直接测得支化高分子每个级分的 $[\eta]$ 值, 即 $[\eta]_{bi}$ 值。对同一级分, 线型高分子的 $[\eta] \cdot M$ 值与支化高分子的 $[\eta] \cdot M$ 值相等, 即:

$$[\eta]_{li} \cdot M_{li} = [\eta]_{bi} \cdot M_{bi} \quad (7-19)$$

因为线型高分子的 $[\eta]_{li} \cdot M_{li}$ 已从 GPC 校准曲线中得到, 从而 M_{bi} 以及 $[\eta]_{bi}/[\eta]_{li}$ 均可求出, 因而可求得 G 或 g 值。

(三) 高分子材料中低分子物质的测定

高分子材料的使用性能和寿命很大程度上是与其含有的助剂和是否残存未聚合的单体等小分子物有关。由于此类小分子物的含量很低, 有时候还是多种化合物的混合物, 这种情况下采用光谱法测定比较困难, 而采用 GPC 分析显然是最理想的, 这是因为这些小分子添加剂与高聚物的流体力学体积(分子质量)相差甚远, 用 GPC 可同时分析而不必预先分离。一般来说, 从高分子材料的 GPC 谱图可明显看到三个区域: A 区为高分子; B 区为添加剂和齐聚物; C 区为未反应的单体和低分子量污染物如水等(见图 7-20)。

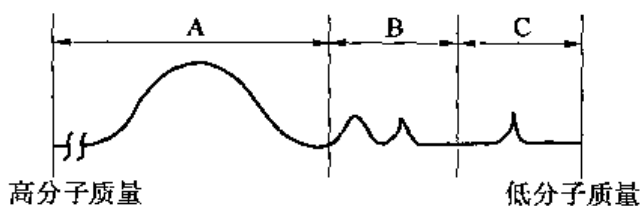


图 7-20 高分子材料 GPC 谱图的分区

1. 聚苯乙烯中增塑剂 TEGDB 的定量分析

利用 GPC 法测定高分子材料中的低分子物质时, 由于高分子和低分子物质在检测器上的灵敏度不同, 不能直接用峰面积进行比较, 需要采用内标定量法。例如, 测量聚苯乙烯中的增塑剂三乙撑二醇二苯甲酸酯(TEGDB)的含量, 可选用二苯基乙二酮作内标物, 测量 TEGDB 与内标物的峰面积之比, 其谱图如图 7-21 所示。因此, 只要先用一系列已知增塑剂含量的样品作标准, 求出增塑剂与内标物峰面积之比与增塑剂含量之间的关系, 即可用内标法测出未知样品中增塑剂的含量。

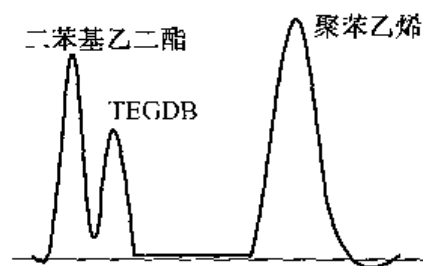


图 7-21 用二苯基乙二酮作内标物的聚苯乙烯的 GPC 曲线

2. 高分子材料中小分子物质的定性鉴别

凝胶渗透色谱法和其他色谱方法一样也可以用保留体积鉴别, 或分离后用红外等方法鉴定高分子材料中小分子物质。这里介绍一种称为强化法的便利方法。如果能预测某未知峰可能归属于某化合物, 则将该化合物加入到试样中, 比较加入前后的谱图变化。如果未知峰被强化, 即只改变高度, 而不改变形状或位置, 则未知物很可能就是该物质(示意于图 7-22)。

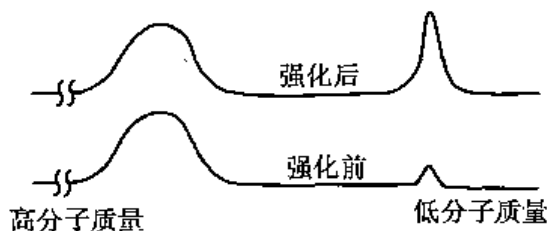


图 7-22 用强化法鉴别高分子材料中的小分子化合物的示意图

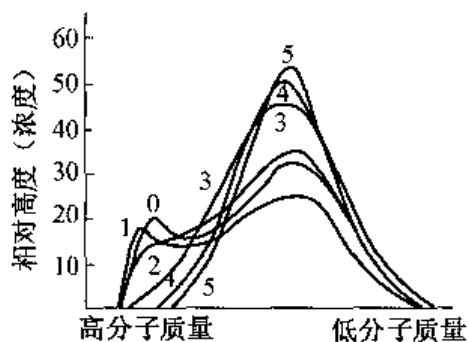


图 7-23 经不同时间塑炼后的丁苯胶的 GPC 谱图
塑炼时间为: 0—0min; 1—4min; 2—5min; 3—25min;
4—120min; 5—180min

(四) 高分子材料生产或加工过程中的监测

1. 丁苯橡胶在塑炼时分子质量分布的变化

用 GPC 研究高聚物的加工过程中, 可以在加工过程中不断取样分析, 以确定最佳加工条件。橡胶制品在生产过程中, 一般要进行塑炼。不同种类的橡胶原料在塑炼过程中分子质量分布的变化是不同的。例如, 在丁苯橡胶塑炼过程中定量取样分析, 结果示于图 7-23。随塑炼时间增加, 高分子质量组分裂解增加, GPC 曲线向低分子质量方向移动, 约经 25min 后, 较高分子质量组分已几乎完全消失。如果塑炼的目的只是为了减少该组分的量, 那么塑炼 25min 已足够, 超过 25min 会白白浪费生产时间。这样通过 GPC 数据, 可帮助操作人员确定塑炼时间以增加效率和产量。

2. 苯乙烯辐射聚合机理的研究

在高分子材料生产过程中, 可用 GPC 分析监测聚合过程, 选择最佳工艺条件, 研究聚合反应机理。譬如苯乙烯辐射聚合, 在不同的聚合温度下, 得到的 GPC 曲线也不同: 30℃ 聚合时产物的 GPC 曲线呈单峰, 随温度降低, GPC 曲线出现双峰, 分子质量有降低趋势, 至 -10℃ 时聚合产物的 GPC 曲线尾部的低分子质量峰增至最高 (见图 7-24)。由于自由基聚合在高温下进行,

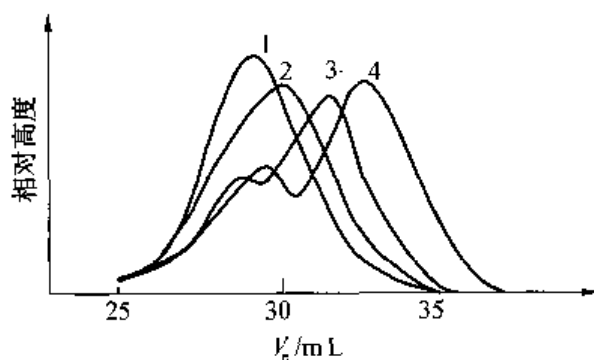


图 7-24 辐射聚合聚苯乙烯的 GPC 曲线
1—30℃; 2—15℃; 3—0℃; 4—-10℃

离子型聚合在低温下进行, 因此高分子质量峰可认为是按自由基聚合得到的产物, 后出现的低分子质量峰则是按阳离子型聚合得到的产物。由此可推测出: 在低温下, 苯乙烯辐射聚合过程可能同时存在这两种聚合机理。

(五) 高分子材料老化过程的研究

高分子材料在使用过程中, 由于受到光、热、氧、臭氧和微生物等作用, 会产生断链、交联等反应。用 GPC 可以观察材料的老化过程, 研究老化机理。以高密度聚乙烯为例, 在耐候试验的不同阶段取样分析, GPC 谱图示于图 7-25, 分子质量数据列于表 7-6。结果表明聚乙

烯降解严重,必须加适量抗氧剂以提高耐候性。若进一步做配方研究,还可以为选择抗氧剂的品种和添加量提供依据。

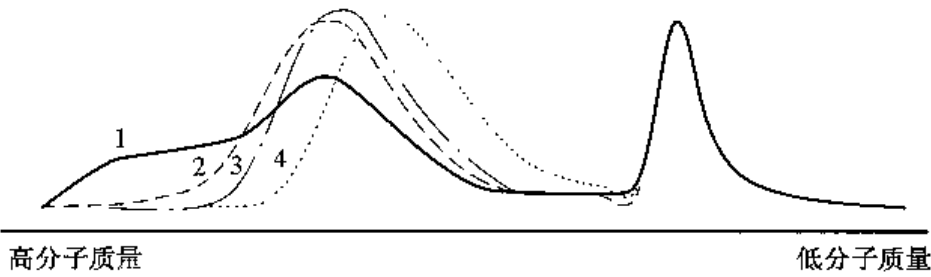


图 7-25 在耐候试验不同阶段的高密度聚乙烯样品的 GPC 谱图
1—开始时;2—第一阶段;3—第二阶段;4—最后阶段

表 7-6 高密度聚乙烯在不同老化阶段的相对分子质量数据

样品编号	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_z	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	8500	155000	865000	18.2
2	5600	29000	107000	5.2
3	3700	14000	36000	3.8
4	2400	7100	14000	3.0

第三节 广角 X 射线衍射法及小角 X 射线散射法

自从 1896 年德国科学家伦琴教授首次发现 X 射线以来,X 射线分析方法发展很快,至今已形成了三种完整的应用技术:X 射线形貌技术(Radiography)、X 射线光谱技术和 X 射线衍射技术(X-Ray Diffraction,简称 XRD)。其中,X 射线衍射技术是利用 X 射线在晶体、非晶体中衍射与散射效应,进行物相的定性和定量分析、结构类型和不完整性分析的技术。

由于 X 射线的波长位于 0.001~10nm 之间,与物质的结构单元尺寸数量级相当。由于在各种测量方法中,X 射线衍射技术具有不损伤样品、无污染、快捷、测量精度高、能得到有关晶体完整性的大量信息等优点,因此,X 射线衍射技术成为物质结构分析的主要分析手段,被广泛应用于物理学、化学、医药学、材料学、高分子科学、工程技术学、地质学和矿物学等学科领域。随若 X 射线衍射仪的更新换代,X 射线衍射技术在不断发展,X 射线衍射的应用领域也在不断扩展。

一般来讲,当一束单色的 X 射线照射到试样上时,可观察到两种过程:

(1)如果试样具有周期性结构(晶区),则 X 射线被相干散射,入射光与散射光之间没有波长的改变,这种过程称为 X 射线衍射效应,若在大角度上测定,则称之为广角 X 射线衍射(Wide Angle X-ray Diffraction, WAXD)。

(2)如果试样是具有不同电子密度的非周期性结构(晶区和非晶区),则 X 射线被不相干散射,有波长的改变,这种过程称为漫射 X 射线衍射效应(简称散射),若在小角度上测

定,则称之为小角 X 射线散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)。

WAXD 及 SAXS 在高分子材料研究中都有着广泛用途,下面分别对这两种 X 射线方法进行叙述。

一、WAXD 的基本原理

(一)X 射线的产生及性质

X 射线和光一样是一种电磁波,但波长更短,位于 $0.001 \sim 10\text{nm}$ 之间。但在高聚物的 X 射线衍射方法中所使用的 X 射线波长一般在 $0.05 \sim 0.25\text{nm}$ 左右(最有用的是 $\text{CuK}_\alpha = 0.1542\text{nm}$),因为这个波长与高聚物微晶单胞长度 $0.2 \sim 2\text{nm}$ 大致相当。

X 射线由 X 射线管产生,如图 7-26 所示,管内抽成真空。灯丝加热产生的热电子在高压电场($20 \sim 70\text{kV}$)下获得很大的动能,高速飞向用铜、钼、钨等金属做成的靶极。当高速电子冲击阳极靶时,则产生 X 射线。电子所具有的能量绝大多数转化为热能,只有 0.2% 左右的能量转变为 X 射线。因此,要求阳极靶材料导热良好,同时必须通入足够的冷却水及时将热量传走。图 7-27 是 X 射线的产生示意图。

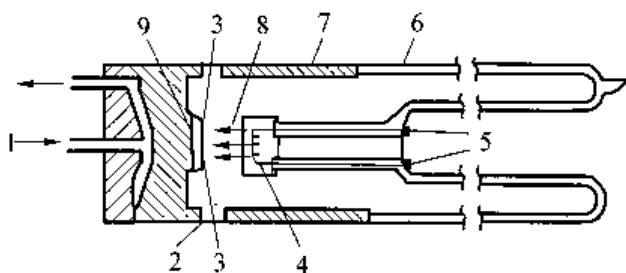


图 7-26 密封式 X 射线管示意图

1—冷却水;2—铍窗口;3—X 射线;4—灯丝;5—插口;
6—玻璃;7—铅罩;8—电子束;9—靶极(阴极)

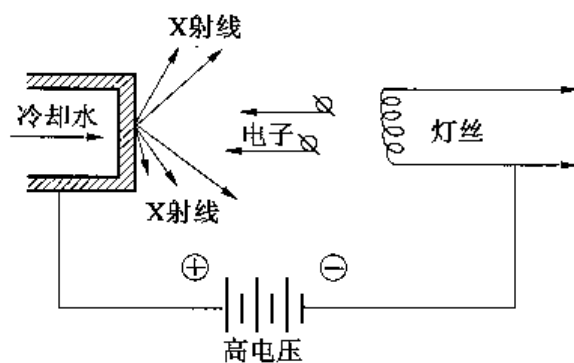


图 7-27 X 射线产生示意图

很显然,X 射线的波长与 X 射线管外加电压有关:

$$\lambda_k = 12.4/V_k$$

式中: V_k 为外加电压, kV 。

由 X 射线管发出的 X 射线包含两部分:一部分是具有连续波长的“白色”X 射线,称为连续谱或“白色”谱;另一部分是由阳极金属材料成分决定的波长确定的特征 X 射线,称为特征谱,也称为单色谱或标识谱。当 X 射线管外加电压足够高时,各靶材产生的 X 射线谱都由这两部分组成。图 7-28 所示为钼靶所产生的 X 射线谱,当管压为 15kV 时,只发出连续 X 射线谱(图 7-28a);当管压提高到 25kV ,则出现特征谱 X 射线谱(图 7-28b 中除连续谱外,还叠加了特征谱)。

产生特征 X 射线的原因是原子中电子的跃迁。原子是由原子核及绕核运动的电子组成。电子分布在不同能级的壳层上,离核最近的 K 层能级最低,其次 L, M, N 等能级逐渐增高。如果一个高速飞行的电子射入靶原子内部,激发出 K 层电子而留下空位,使原子处于不稳定的激发状态。为使原子恢复至稳定的低能态,邻近的 L 和 M 层电子均可能向 K 层

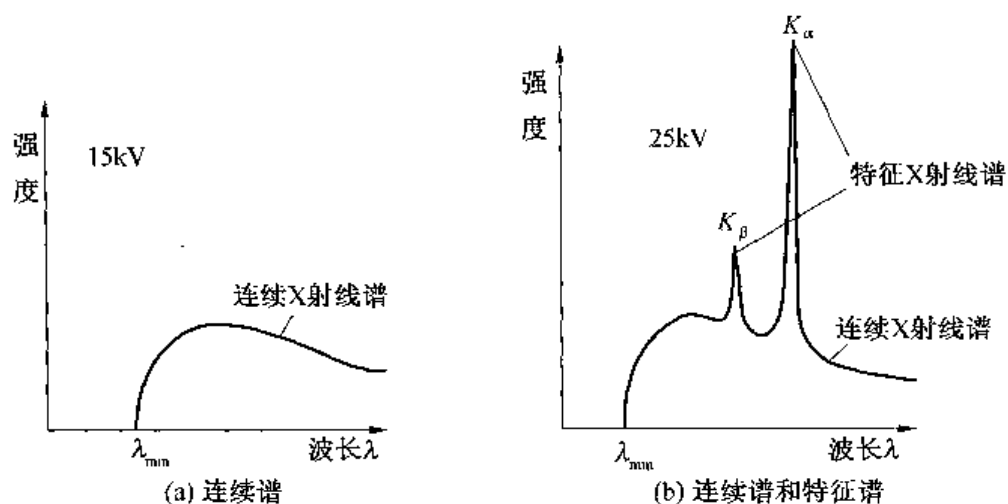


图 7-28 不同高压下钨靶 X 射线管发出的 X 射线谱

跃迁,填补其空穴,从而分别辐射出相应能量的 X 射线,这就是 K_α 和 K_β 线。图 7-29 为特征 X 射线的产生示意图。

由特征谱的产生机理可知,只有当轰击靶的电子获得足够的能量才能激发出原子的内层电子,这个 X 射线管产生特征 X 射线所必需的最低电压称为临界激发电压。为了获得较高的特征 X 射线强度,又要考虑避免其他谱线的干扰,适宜的工作电压应取值为临界激发电压的 3~5 倍。

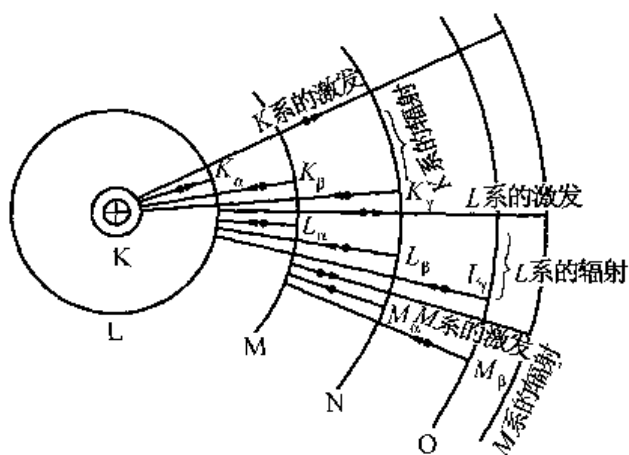


图 7-29 特征 X 射线的产生示意图

K_α 线是双重线,但相距很近(0.0004nm),在低分辨率时分不开。 K_α 比 K_β 强得多(强度比为 7:1 左右),因而 X 射线分析中主要用 K_α 线作为单色 X 射线源,其他谱线均为不希望的干扰因素,需尽量排除。几种金属靶所发生的 X 射线的性质列表 7-7。

表 7-7 几种金属靶的性质

靶	原子序数	波长/nm		K_α 线的临界激发电压/kV
		$K_{\alpha_2 \sim \alpha_1}$	K_β	
Cu	29	0.1544~0.1540	0.1392	9
Mo	42	0.0714~0.0709	0.0632	20
W	74	0.0214~0.0209	0.0184	69.5

选择适当的滤色片(表 7-8)可以吸收 K_β 线而留下 K_α 线,这是由于滤色片的吸收系数 μ 在波长 λ_k 处发生突变(图 7-30)。滤色片可以使 K_β 和 K_α 之比减为 1:100。滤色片不一定要用纯元素的薄片做成,也可以用涂有该元素粉末或化合物(其他元素应只是轻元素)的纸。

表 7-8 滤色片的性质

滤色片	λ_k/nm	适用的靶	$K_{\alpha_2 \sim \alpha_1}$ 波长/nm	K_{β} 波长/nm
Ni	0.1487	Cu	0.1544~0.1540	0.1392
Zr	0.0688	Mo	0.0714~0.0709	0.0632

X射线对人体有害,软 X 射线(即长波长的,如铜靶)比硬 X 射线(短波长的,如钨靶)更易被细胞组织吸收,危害更甚,因而医疗用的 X 射线是短波长的。在 X 射线分析中,有机高分子材料多用铜靶,因而必须十分注意防范软 X 射线对人体的伤害。

记录 X 射线的方法有照相法和计数器法。

1. 照相法

X 射线能透过黑纸而使底片感光,因而比光学照相更易于操作。

2. 计数器法

用于记录 X 射线强度的计数器有三种类型:

(1)正比计数器。X 射线使气体电离,从而使气体能导电,电离电流与 X 射线强度成正比。

(2)闪烁计数器。由用 1% 铊活化的碘化钠构成的荧光晶体和光电倍增管组成。X 射线打击晶体后产生一定量的荧光,由光电管进行光电转换而记录。

(3)盖革-弥勒(Geiger-Muller)计数器。在 SAXS 中该计数器用于测定弱 X 射线。

(二)X 射线在晶体中衍射的基本原理

1. 晶体学基础

晶体是质点(原子、离子或分子)在空间按一定规律周期性重复排列构成的固体物质。对应地,非晶体则是原子排列不规则,近程有序而远程无序的无定形体。在晶体中,有单晶、多晶、微晶、纳米晶等之分。先了解高分子结晶结构中的某些基本概念,有助于更好地理解晶体 X 射线衍射原理及衍射条件等。

(1)晶胞、晶胞参数和晶系。高分子晶体与低分子晶体一样,分子中原子排列的空间周期性可以用晶胞来描述。晶胞是由格子点组成的平行六面体,是晶体的最小重复单元。

晶胞的大小形状可用 3 条晶轴的轴长 a, b, c 及轴间的夹角 α, β, γ 来描述,这 6 个参数称为晶胞参数,如图 7-31 所示。一般来说,晶轴即是晶胞中各棱的方向, a, b, c 形成右手坐标系。

晶胞按照对称特征又可分为 7 个类型,即立方、四方、正交、六方、三方、单斜、三斜,它们构成 7 个晶

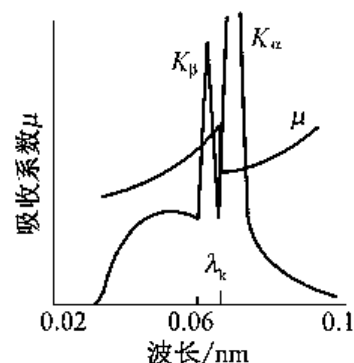


图 7-30 钨靶的吸收系数与波长的关系

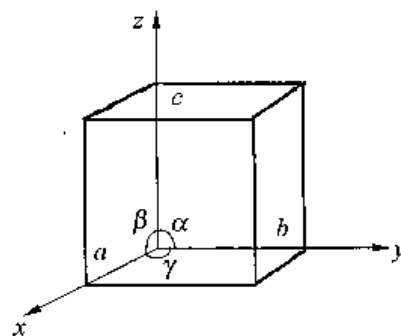
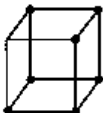
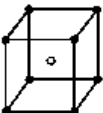
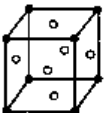



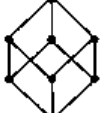


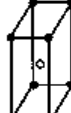
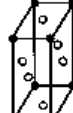
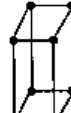




图 7-31 晶胞参数

系和 14 种空间点阵(详见表 7-9)。

表 7-9 晶系、晶胞参数和空间点阵

晶系名称	晶胞参数	晶胞图形			
		原始	底心	体心	面心
立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
六方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
三方 (菱形)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
正交 (斜方)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$				
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				

高分子链在结晶中作规整紧密堆积时,都只能采取使其主链的中心轴互相平行的方式排列。与主链中心轴平行的方向就是晶胞的主轴,通常约定为 c 轴。显然在这个方向上,原子间有化学键合,而在其他两个方向上则只有分子间力,这就存在了各向异性。因而在高分子的晶体中,不出现立方晶系,而其他 6 种晶系都存在。最常见的是正交和单斜(各约占 30%)。

(2)晶面和晶面指数。由于结晶中所有格子点在空间格子中都按一定规律周期地分布着,因此,也可以看成所有格子点都分布在相互平行而且等间距的平面群上,这些布满格子点的平面称为晶面。晶体对 X 射线的衍射可以简单地视为这些晶面对 X 射线的反射。

有必要给晶面以标记,这首先要有一个坐标,在晶体学中规定以晶胞的三个轴为坐标轴(不一定是直角坐标)。

如图 7-32 所示,设晶面与 a, b, c 三晶轴相交于 M_1, M_2, M_3 三点,三点之截距分别为 $OM_1 = 3a$, $OM_2 = 2b$, $OM_3 = c$, a, b 和 c 为单位向量。

晶面指标不能直接用三个截距(3,2,1)来表示,因为平行于轴的晶面会出现无穷大。现通用的办法是取三个截距的倒数,如上例写作 $(1/3, 1/2, 1)$,然后再通分成没有公因数的整数,即(2,3,6)作为晶面指数,晶面指数更一般的表达方式 (h, k, l) ,又叫密勒(Miller)指数。图 7-33 举出一些例子可进一步解释晶面的密勒指数的含义。

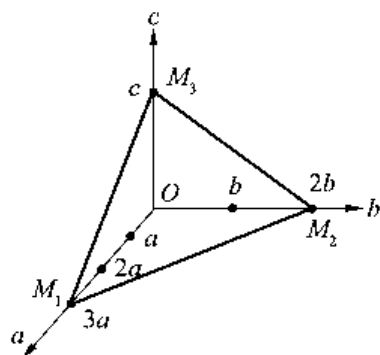


图 7-32 坐标中的晶面

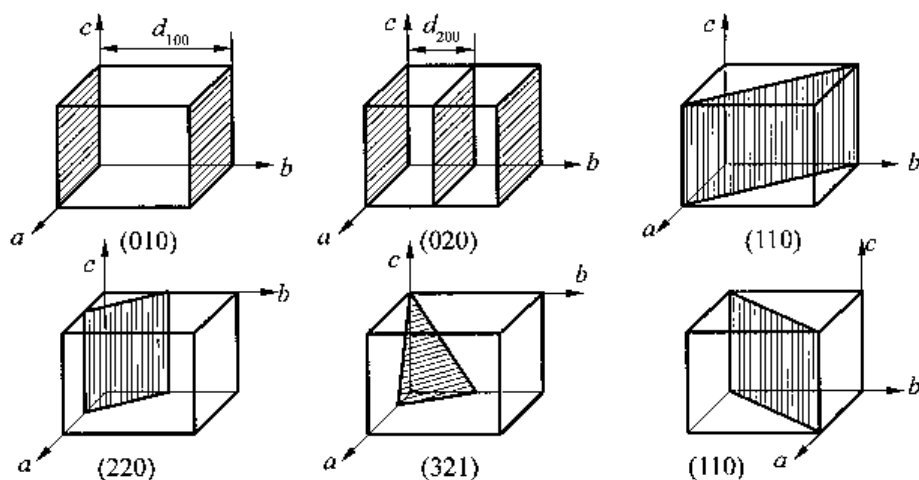


图 7-33 某些晶面的密勒指数

2. X 射线衍射原理

晶体是由质点(原子、离子或分子)按周期性排列构成的固体物质。因原子面间距与入射 X 射线波长数量级相当,故可视为衍射光栅。当晶体被 X 射线照射时,各原子中的电子受激而同步振动,振动着的电子作为新的辐射源向四周放射波长与原入射线相同的次生 X 射线,这个过程就是相干散射的过程。因原子核质量比电子质量大很多,所以可假设电子都集中在原子的中心,则相干散射可以看成是以原子为辐射源。单个原子的次生 X 射线是微不足道的,但在晶体中由于存在按一定周期重复的大量原子,这些原子所产生的次级 X 射线由于存在恒定的位相关系,所以会发生干涉现象。干涉是由于从不同次生光源射出的光线间存在光程差引起的,只有当光程差等于波长的整数倍时光波才能互相叠加,在其余情况下则减弱,甚至相互抵消。

很显然,只有相互叠加的光波才能有足够的强度被观察到,而晶体满足这一情况的条件是英国物理学家布拉格父子(Bragg W.H. 和 Bragg W.L.)导出的,称为布拉格方程。设晶体为一组间距为 d 的晶面(格子面),各点代表晶格中的原子(图 7-34),以 θ 角入射的 X 射线在点上产生的衍射可以看成是对于晶面的“反射”,就像可见光在镜面的反射那样。图上 A 和 B 两束光经晶面 1 和 2 反射后有相同的方向,但根据衍射几何,B 比 A 多走了 $2b$ 的路程。显然,只有当这段光程差等于波长的整数倍时才会产生叠加,因而满足衍射的条件为:

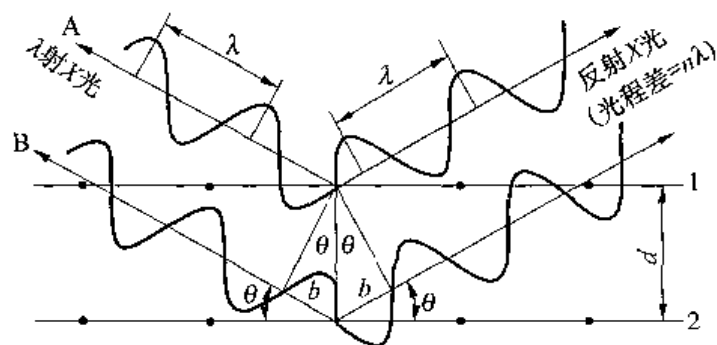


图 7-34 晶体产生 X 射衍射(布拉格反射)的条件

$$n\lambda = 2b = 2d \sin \theta$$

即

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7-20)$$

式(7-20)即为布拉格方程。

当用单色 X 射线测定时,波长是已知的,掠射角 θ 可从实验求出,因此可求得晶面间距 d 。式中 n 为正整数,称衍射级数。

(三)X 射线衍射的测量方法

为了获得晶体的衍射谱图及衍射数据,必须采用一定的衍射方法。对于不同的衍射方法,其测量和计算衍射数据的方法也不同。最基本的衍射方法有三种:劳厄法、转晶法、粉晶法(见表 7-10)。

表 7-10 三种基本衍射方法比较

衍射方法	入射 X 射线	样 品	λ	θ
劳厄法	连续	单晶	变	不变
转晶法	单色	单晶	不变	变
粉晶法	单色	多晶粉末	不变	变

1. 劳厄法(也称固定单晶法)

用连续 X 射线谱作为入射光源,单晶体固定不动,入射线与各衍射面的夹角也固定不动,靠衍射面选择不同波长的 X 射线来满足布拉格方程。产生的衍射线表示了各衍射面的方位,故此法能够反映晶体的取向和对称性。

2. 转晶法(也称旋转单晶法或周转法)

用单色 X 射线作为入射光源,单晶体绕一晶轴(通常是垂直于入射线方向)旋转,靠连续改变各衍射面与入射线的夹角来满足布拉格方程。利用此法可作单晶的结构分析和物相分析。

3. 粉晶法(也称粉末法或多晶体法)

用单色 X 射线作为入射光源,入射线以固定方向射到多晶粉末或多晶块状样品上,靠粉晶中各晶粒取向不同的衍射面来满足布拉格方程。由于粉晶含有无数的小晶粒,各晶粒中总有一些晶面与入射线的夹角满足衍射条件,这相当于 θ 是变量。因此,粉晶法是利用多晶样品中各晶粒在空间的无规取向来满足布拉格方程而产生衍射的,只要是同一种晶体,

它们所产生的衍射花样在本质上都应该相同。

在 X 射线物相分析法中,一般都用粉晶法得出的衍射谱图或衍射数据作为对比和鉴定的依据。粉晶法分为粉晶照相法和粉晶衍射仪法两种。

(1)粉晶照相法。粉晶照相法是用底片摄取样品衍射图像的方法。在高聚物研究中常使用平面底片法、德拜-谢乐法和圆筒底片法(又称为单晶旋转法),三种照相方法各有自己的特点。

①平面底片法:此法又称为平板照相法,采用平面底片,与入射方向垂直地置于前向或背向,所得到的照片是由许多同心圆(衍射圆锥与底片相交的痕迹)组成,称为德拜环(见图 7-35)。样品到底片的距离一般为 5cm,通过几何关系可以算出每个环相应的衍射角。

平板照相不可能摄取全部衍射环,因为 θ 等于 45° 时, 2θ 已等于 90° ,而且试样到底片的距离的测量误差也较大。但该法能观察到低角区的全貌,适合于取向样品。

②德拜-谢乐法:通常所说的粉晶照相法,如不另加说明,均指此法。此法用单色 X 射线,用本体或模压高聚物试样。尤其是当高聚物样品量很少时,常用此法。测量时,为了节省胶片,同时记录较全的衍射线,常将狭长的底片卷成环形拍摄,这种相机叫德拜相机。衍射圆锥与底片的交线是一系列圆弧,每一圆锥在底片上产生一对对称的弧,距离中心较远的弧可近似看成线条。由此法得到的 X 射线照片叫德拜图(见图 7-36)。

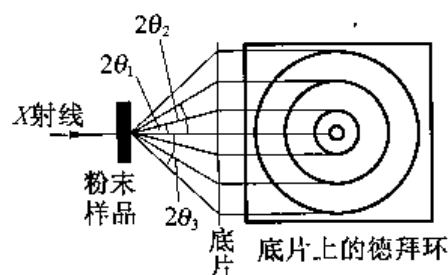


图 7-35 平板相机照相示意图

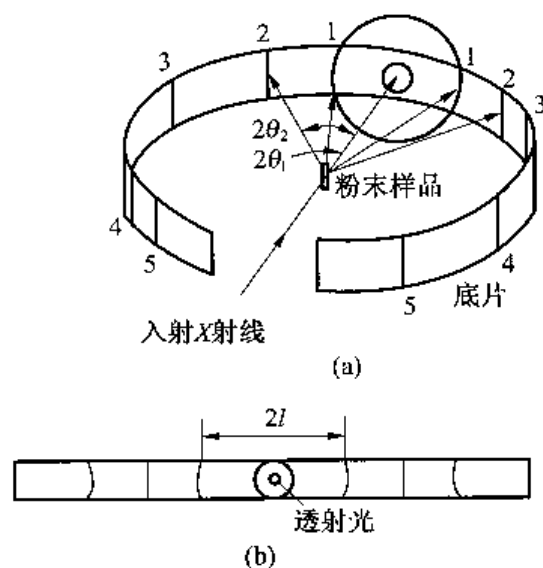


图 7-36 德拜(圆筒形)相机照相示意图

设相机半径为 R ,底片上某一对衍射线间的距离为 $2l$,如果用弧度来表示 θ 角,则

$$2l = R \cdot 4\theta \quad (7-21)$$

如果用角度表示 θ 角,则

$$2l = 4R\theta \cdot \frac{\pi}{180} = \frac{4R\theta}{57.3} \quad (7-22)$$

为了简化计算,相机的直径设计为 57.3mm,从而

$$l = \theta \quad (7-23)$$

量取底片上的 l (单位为 mm),就可直接得到 θ 值,从而求出相应的 d 。

由于样品在圆筒形相机的中心可以精细调整位置,所以德拜照相法适合于 d 值的精确

测定,虽然低角区误差比高角区误差大,但与平板照相比要精确得多。

由于透射光太强,上述两种照相方法的底片中心必须打孔让透射线穿过。

③圆筒底片法(又称为单晶旋转法):单晶用粉晶法(样品不动)测定是得不到衍射图像的,但如果单晶以恒速转动,晶面在适当角度时能满足产生衍射的条件,则可得到衍射图。

圆筒底片法是指将长方形的底片卷成圆筒形,置于长筒形相机中,单晶样品放在中央,并使晶体的一个轴(比如 c 轴)平行于圆筒的轴。晶体围绕此轴缓慢旋转, X 射线从垂直于旋转轴的方向射入(见图 7-37)。

设主晶轴方向的等同周期为 C (见图 7-38),在主晶轴方向上有一系列格子点,这时满足产生衍射的条件为

$$C \cos \varphi = l\lambda \quad (l=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (7-24)$$

式中 $C \cos \varphi$ ——光程差(见图 7-38);

l ——层线的号数。

式(7-24)称为波拉尼(Polanyi)关系式。

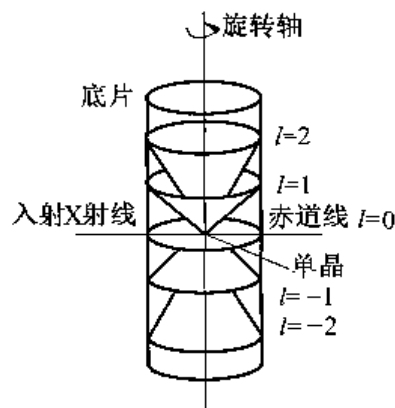


图 7-37 单晶旋转法示意图

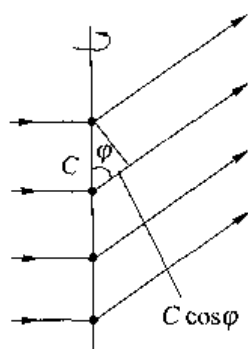


图 7-38 波拉尼式推导示意图

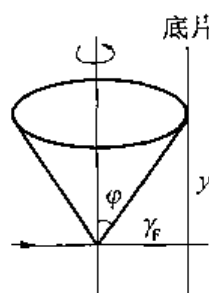


图 7-39 测定等同周期的几何关系图

一组与等同周期 C 有关的衍射线形成一套圆锥,圆锥和底片相交得到的直线称为层线。通过测量层线间距离 y ,利用已知的几何关系(见图 7-39),可以算出晶体中平行于旋转轴方向上的等同周期。

实际上晶体不仅在旋转轴方向有格子点,而且在三维方向上都有格子点,从而底片上的衍射图不是一条条连续的直线,而是由强度不同彼此分离的斑点组成的直线(见图 7-40a)。如果用平板底片代替圆筒形底片,则得到双曲线(见图 7-40b)。

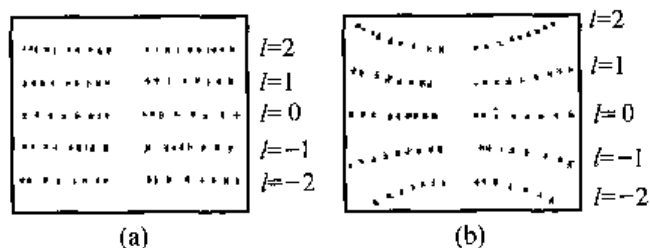


图 7-40 典型的单晶旋转衍射图

(2)粉晶衍射仪法。以上介绍的三种照相法的共同缺点是曝光时间长,对高分子样品一般都要以小时计算,另外数据分析需靠人工处理。近 20 年来,由于各种辐射探测器的广泛

应用,出现了一种专用仪器——X射线衍射仪。此法采用计数器代替底片来记录衍射环(线条)的角度和强度的关系,因此又称为扫描法或衍射曲线法。它测定快速、记录准确,数据处理能自动化,因而在许多领域中已代替了粉晶照相法。

X射线衍射仪由X光发生单元、测角仪和计数器(强度检测单元)组成。其中测角仪的光学系统如图7-41所示。梭拉(Soller)狭缝可限制入射X光在垂直方向的发散度为 $3^{\circ} \sim 5^{\circ}$,而其他狭缝限制水平方向发散度为 1° 。样品与检测器以 $\theta \sim 2\theta$ 方式联动。

衍射仪最好不用滤色片滤光,因为滤色片不能消除连续辐射,使非晶散射和连续谱不易区别。因此,对于高分子材料测定,最好用晶体单色器,如LiF单晶或石墨准单晶,结合脉冲高度分析器(PHA),不但可去掉 K_{β} 线,也可消除连续谱和高次谐波。

在粉末衍射仪中,晶体单色器既可以放在入射线束中,也可以放在衍射线束后,后者具有一些独特优点,如可以消除来自样品的荧光(见图7-42)。

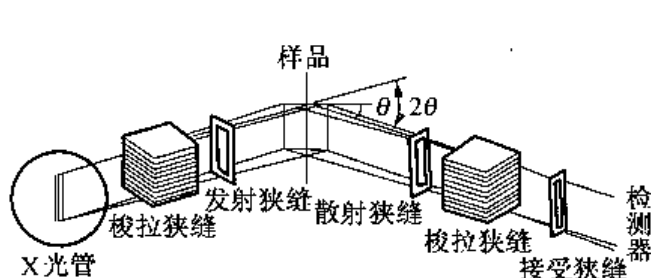


图 7-41 X射线衍射仪的测角仪光学系统

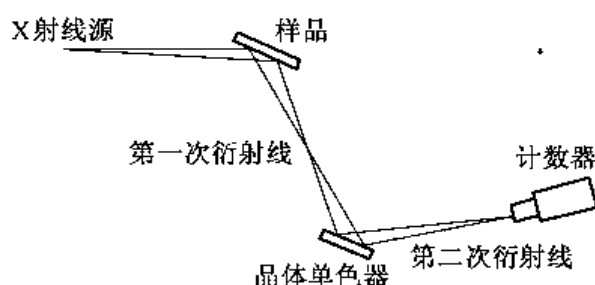


图 7-42 后单色器衍射仪的衍射几何

二、WAXD 在 高分子材料研究中的应用

WAXD 在 高分子材料研究中的应用,一般可分为两大类。

(一) 结晶 高分子材料的定性鉴别

利用 WAXD 对结晶 高分子材料进行物相分析和鉴定,与低分子物质相比,本无原则性差别,理论上均可通过众多衍射线条的“指纹”特征来进行定性分析,还可借助于标准样品和有关文献给出的粉晶衍射数据。但在实际的测试工作中,因为 高分子材料的衍射峰很少,峰形较宽,而且常常受非晶弥散峰重叠的影响,给鉴定工作带来困难。所以,X射线方法在 高分子材料定性方面的应用是很有限的,往往要求助于红外光谱、核磁共振、裂解气相色谱等其他测试工具。但对一些通用的结晶 高分子材料,如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、尼龙-6 和尼龙-66、聚甲醛和聚酯等,可以用 X 射线衍射方法进行鉴定,无需破坏试样,快速而方便。

1. 区别 高分子材料是否结晶

非晶 高分子的粉末衍射图是一个弥散峰或弥散环(见图7-43),峰的位置(约 20°)所相应的间距是分子的平均距离,约为 $0.4 \sim 0.5\text{nm}$,与液相中分子平均间距相同。

而结晶 高分子的衍射图上应有锐峰(环),图7-44是聚对苯二甲酸乙二醇酯的例子,对于结晶更好的样品,图上每个宽峰还会进一步分开成2个或3个峰。

比较两种聚乙烯的衍射曲线(见图7-45)可见,高密度聚乙烯比低密度聚乙烯的结晶度高,结晶有序性好。因而衍射峰锐利,而且在高角度上还有比较弱的锐峰。两种聚乙烯的非

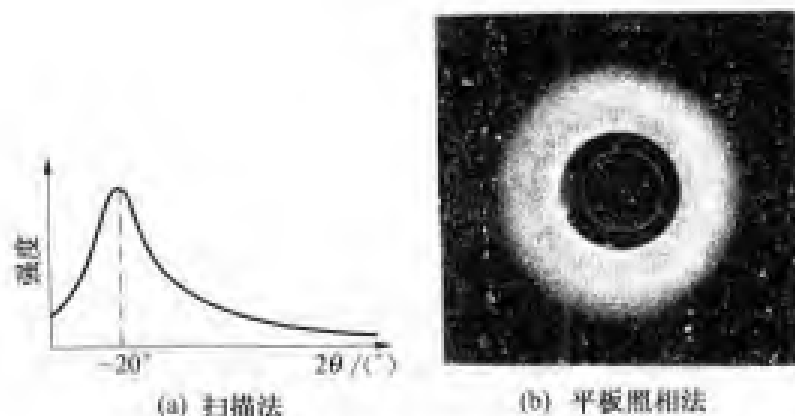


图 7-43 非晶高分子的粉末衍射图

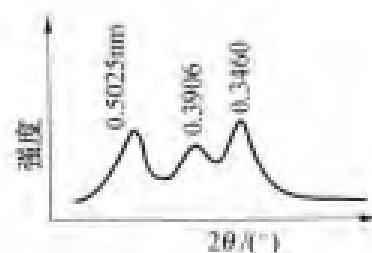


图 7-44 聚对苯二甲酸乙二醇酯的衍射曲线

晶漫散射峰最大强度都出现在 $2\theta = 20^\circ$ 处,相应的 $d = 0.444\text{nm}$ 。

2. 不同晶型的鉴别

同种聚合物在不同的结晶条件下可能会形成不同晶型的晶体。比较典型的是聚丙烯的结晶。

全同聚丙烯的 α 晶型属单斜晶系,是最常出现的一种, β 晶型属六方晶系,是在相当高的冷却速度下或含有易成核物质时,于 130°C 以下等温结晶或在挤出成型时产生的; γ 晶型为三方晶系,只有在高压下或低分子质量试样中才会形成。三种晶型的衍射图完全不同,很易识别(见图 7-46)。

3. 高分子材料中各种添加剂的剖析

X 射线衍射不仅能够测定高分子材料中添加剂的成分,还可以测定每一组分的同分异构体。目前国内外应用在高分子材料中的添加剂,组分复杂,作用广泛,种类繁多。诸如石墨、钛白粉、聚氧化烯烃、各种金属粉末、石棉、云母、滑石粉和高岭土等,其添加量可多至 80% 以上。对各种添加剂的剖析,除了采用 X 射线衍射外,有必要与质谱、发射光谱、X 射线荧光分析等测试方法配合使用。

(二) 聚集态结构参数的测定

1. 结晶度

用 X 射线衍射方法测定的高分子的结晶

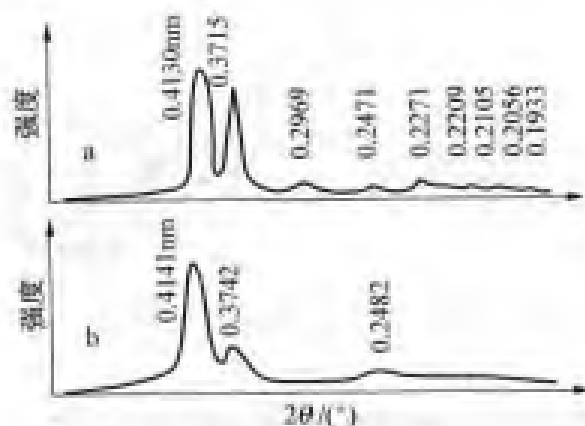


图 7-45 聚乙烯的衍射曲线

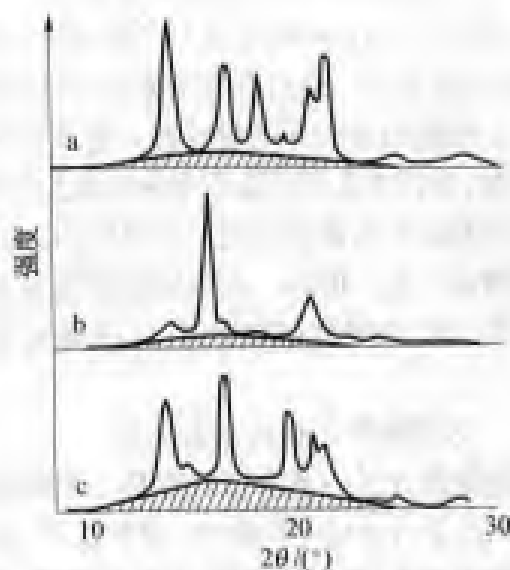


图 7-46 不同晶型的全同聚丙烯的 WAXD 图
a— α 型; b— β 型; c— γ 型
(图中阴影区为非晶漫散峰)

度(X_c),并定义为

$$X_c = W_c / W \times 100\%$$

而

$$W_a / W_c = KI_a / I_c$$

故

$$X_c = I_c / (I_c + KI_a) \times 100\% \quad (7-25)$$

式中

W ——高分子样品的总重量;

W_c ——高分子样品结晶部分的重量;

W_a ——高分子样品非晶部分的重量;

I_c ——高分子样品结晶部分衍射积分强度;

I_a ——高分子样品非晶部分衍射积分强度;

K ——高分子样品结晶和非晶部分单位重量的相对散射系数。

结晶高聚物实质上都是半结晶的,其X射线衍射是结晶区和非晶区两相贡献的总和。从图7-47 清楚可见,聚乙烯的衍射曲线中结晶峰与非晶峰交叠在一起。可通过手工或计算机把这两类峰分开,然后计算结晶度,这种方法称分峰法。

这种方法适用于峰数目有限,且易于把结晶锐衍射峰与非晶漫散射峰分开的聚合物,如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚甲醛等。

最经典的X衍射分峰技术是六点法。所谓六点法是先用完全非晶样品作衍射图,有些高分子(如无规聚丙烯)能获得非晶样品,有些则只能在熔融状态下(成为各向同性液态)测定。如图7-48 所示,在纯非晶峰上确定6点,分别是最大值处、0.9 最大值处,切点两个和基线交点两个。用手工将非晶峰绘到样品的衍射图上,总衍射峰扣除非晶峰就得到结晶峰。

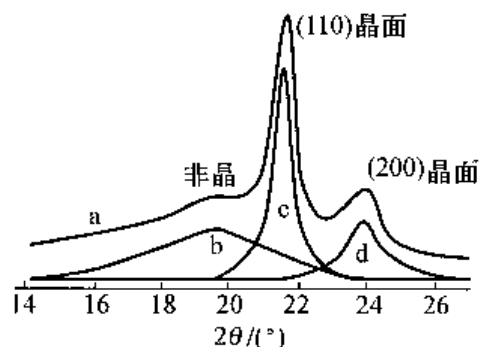


图 7-47 聚乙烯粉末衍射图

a——未分峰前;b、c 和 d——分峰后的非晶、(110)和(200)晶面的峰

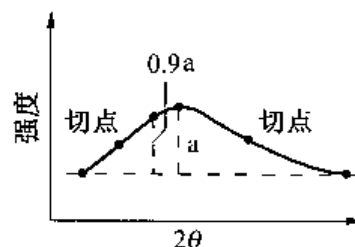


图 7-48 六点法示意图

把衍射峰分解成结晶和非晶两部分后可分别求得它们的积分强度。考虑到结晶和非晶对强度的贡献因数不同,不能直接将强度加和,所以设

$$X_c = pI_c, \quad 1 - X_c = qI_a \quad (7-26)$$

式中 X_c ——结晶度;

p, q ——比例常数;

I_c, I_a ——分别为结晶和非晶的强度,可以是峰高,也可以是面积。

由上式可得

$$I_c = \frac{1}{p} - \frac{q}{p} I_a \quad (7-27)$$

以不同结晶度的已知样品的 I_c 对 I_a 作图,就可从斜率和截距求得 p 和 q 值,从而求出 X_c 。

结晶度的另一种求法无需分峰。假定非晶散射曲线强度随非晶含量变化成正比,主非晶漫射峰不受晶相衍射峰严重干扰。所以只需在非晶散射区选定某一衍射角,测定完全非晶标准样品的散射强度 I_a 和待测试样的散射强度 I'_a ,用下式近似求得结晶度:

$$1 - X_c = P_a / I_a \quad (7-28)$$

由于两次扫描会引入误差,所以每次扫描要保证 X 射线强度恒定,样品足够厚,被 X 射线照射的各样品面积相同,其他衍射条件也相同。

2. 微晶大小

高分子材料的物理性质除了与结晶度有关外,还常与其微晶大小有关。而聚合物材料的加工成型及热处理过程,则经常影响这一参数的大小,因此微晶尺寸的测量也非常重要。根据 X 射线衍射方法测量微晶大小的理论,当高聚物微晶尺寸接近入射 X 射线波长时,衍射线宽化,随着微晶尺寸的减小,衍射线越来越弥散。当高聚物材料的微晶尺寸在 0.25nm 以下时,不再对入射 X 射线产生相干散射,而仅仅是产生背景散射,因此就认为此材料为非晶态高聚物。高分子材料的微晶大小与衍射线增宽之间的关系,可以用谢乐 (Scherrer) 方程来表示:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (7-29)$$

式中 D ——垂直于晶面的微晶尺寸;

K ——晶体形状因子,与微晶的形状及 B 、 D 定义有关的常数,一般 K 取 0.9;

B ——为衍射峰最大值的半高宽(见图 7-49)。

考虑到仪器加宽的影响,则

$$D = \frac{K\lambda}{\sqrt{B^2 - b_0^2} \cos \theta_B} \quad (7-30)$$

式中: b_0 为仪器增宽因子。

计算晶粒尺寸时要注意,晶粒是三维的,每一维的方向与特定的晶面有关。例如利用 F_{46} 的 18° 峰测得(见图 7-50)的微晶尺寸为

$$D = \frac{0.9 \times 0.1542}{\frac{0.5}{57.3} \times \cos 9^\circ} \approx 17(\text{nm})$$

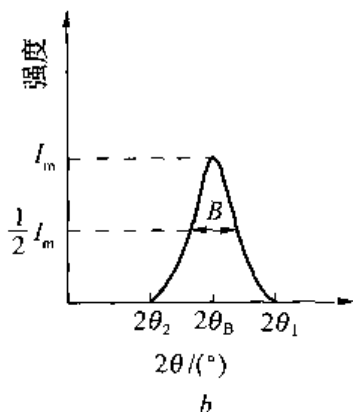
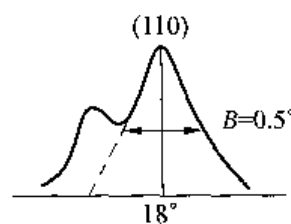
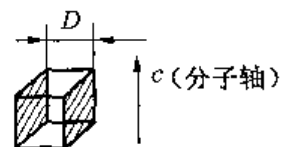


图 7-49 衍射峰最大值的半高宽



(a) 测定所用的峰



(b) D 的意义

图 7-50 F_{46} 的晶粒尺寸

因为(110)与 c 轴(分子链轴)平行,所以所测的 D 为微晶粒在垂直于 c 轴方向上的平均厚度。

此外,WAXD 还可用于研究高聚物结晶结构,如确定晶体取向的类型和程度,测定晶胞的形状和大小,测定晶胞中原子数目及其位置,测定点阵类型及对称情况等。限于篇幅,本节不再介绍,有兴趣的可参阅有关的专著。

三、SAXS 的基本原理

小角 X 射线散射法(SAXS)是在靠近原光束附近很小角度内,也就是在倒易点阵原点附近电子对 X 射线相干散射现象。理论证明:SAXS 的物理实质在于散射体和周围介质的电子云密度的差异。小角散射花样、强度分布与散射体的原子组成以及是否结晶无关,仅与散射体的形状及大小分布有关。

虽然都是以 X 射线为光源,但在仪器的构造、测试的原理和应用范围上,SAXS 与 WAXD 都有很大的差异。WAXD 的衍射角(又称为布拉格角) $\theta = 10^\circ \sim 30^\circ$,而 SAXS 的散射角 $\theta < 2^\circ$ 。由于测定的 θ 角较小,这就要求入射的 X 射线是一束单色准直的平行光。为防止入射光的发散对散射光的干扰,在入射光与试样之间需要装一准直系统。另外,照相底片与试样的距离必须很远,才能使入射光与小角度的散射光分开,但是距离增加后会使散射光减弱,因此要求试样加厚,曝光时间延长。在整个准直系统和很长的工作距离内,由于空气会对 X 射线有强烈的散射作用,因而整个系统要置于真空中。WAXD 与 SAXS 的工作距离的比较见图 7-51。

小角散射装置有两种准直系统,即针孔准直系统和狭缝准直系统。

(1) 针孔准直系统。1948

年纪尼叶(Guinier)首先用弯曲晶体将 X 射线集束,然后经过针孔光阑。针孔准直系统结合照相法能获得畸变小的完全的小角散射花样,这对研究取向样品特别有用,但主要缺点是散射强度非常弱,曝光时间长达几天。

(2) 狭缝准直系统。与针孔准直系统相比,通过狭缝的光束是线性的,增加了入射面积,从而提高了散射强度,减少了曝光时间。然而用狭缝准直系统会使理论散射强度产生畸变,造成准直误差。对这种因狭缝引起的“失真”或“模糊”的数据需进行校正,其校正通常有两种方法:一种方法是数学校正,推导出对准直误差进行校正的散射强度公式;另一种方法是使用足够长的狭缝,再用无限长狭缝理论作分析,后一种方法较为常用。

克拉特凯(Kratky)相机是常见的小角散射相机,基本原理如图 7-52 所示。该相机的设计可有效防止在狭缝处产生的次级 X 射线源的照射, 2θ

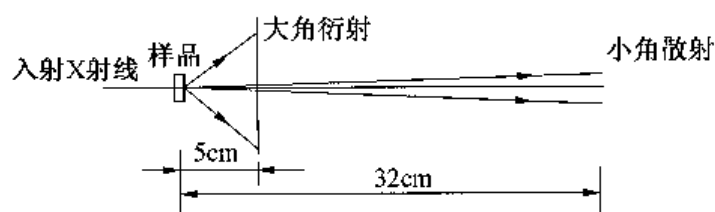


图 7-51 大角衍射与小角散射的工作距离(样品到记录面的距离)的比较

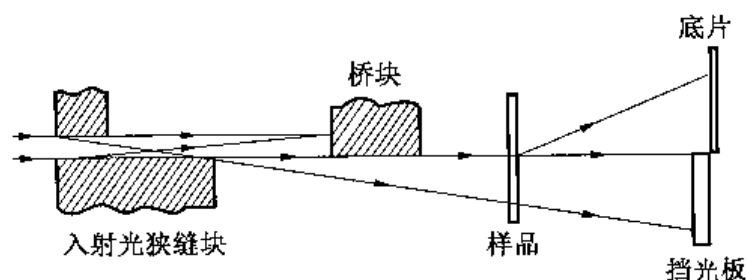


图 7-52 克拉特凯相机的基本原理

分辨率可达 $0.05'$ 。

常用来记录小角散射的方法有照相法和计数器法。前者能观察到散射花样全貌(特别是用针孔准直时),利于定性分析,后者沿子午线作连续扫描,可得到散射强度分布曲线,便于数据处理。近年来采用位置灵敏检测器记录小角散射花样,并结合采用电子同步辐射加速器 X 光源(高强度、低发散、连续可调的脉冲偏振 X 射线),不但可大大节省测定时间,而且可显著提高测定质量。

四、SAXS 在分子研究中的应用

X 射线散射与其他光的散射一样,都是由于体系的光学不均匀性引起的。类似于日光照射大气中的尘埃和水汽颗粒时产生可见的散射光,如果颗粒或空洞尺寸为几个微米,且分散在均匀的介质中(如高分子溶液),以 X 射线作为入射光源,因为 X 射线的波长远远小于可见光,只能在很小的范围内($\theta < 2^\circ$)观察到光的散射。散射光的强度和角度依赖性都与这些颗粒的尺寸、形状、分布情况有关。因此,可利用 SAXS 对 X 光小角散射测定,研究高分子溶液中高分子的尺寸和形态,研究固体聚合物中的空隙尺寸和形状等。同时,利用小角度范围内的 X 光衍射效应,还可以研究高分子样品中长周期(数纳米到几十纳米)的结构,如晶片尺寸、共混物和嵌段共聚物的层片结构等。

1. 粒子尺度的测定

小角散射中心强度与粒子尺度有如下关系:

$$I = M \cdot n^2 \cdot \varphi(\epsilon) \quad (7-31)$$

式中 I ——测得的小角散射强度;

M ——体系中的粒子数;

n ——每个粒子中电子的数目;

$\varphi(\epsilon)$ ——与形状大小有关的函数。

对于不规则粒子, $\varphi(\epsilon)$ 可用回转半径 R_0 表达:

$$\varphi(\epsilon) = \exp\left(-\frac{4}{3} \frac{\pi R_0^2 \epsilon^2}{\lambda^2}\right) \quad (7-32)$$

式中: ϵ 为散射角。

将式(7-32)代入式(7-31),并取对数,可得

$$\ln I = C - \frac{4}{3} \pi R_0^2 \epsilon^2 \quad (7-33)$$

式中: C 为常数。

以 $\ln I$ 对 ϵ^2 作图,从斜率可求得 R_0 。因为 R_0 是个估算值,所以叫尺度而不叫尺寸。

2. 长周期和晶片厚度

根据统计结果,在结晶高分子的折叠链晶片中,一个分子来回折叠不会超过 3~4 次,晶片与晶片之间必然存在一定间距,该间距是链端及链从一个晶片到另一个晶片的过渡部分,为非晶区。在 SAXS 测定中,从散射峰值求得的间距 L 并不是晶片厚度 D ,而包括了这部分非晶区 d ,被称为长周期(见图 7-53),故 $L = D + d$ 。

只有在单晶的情况下才能得到晶片厚度 D 。例如,使聚乙烯单晶的晶面几乎平行于 X 射线,即在极小角度下进行测定,结晶如图 7-54 所示,左边第一个散射峰位于 $14'$,右边第一

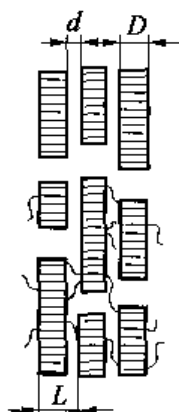


图 7-53 长周期的定义

个散射峰位于 $13'$, 从而求得平均厚度 $\bar{D} = 38.5\text{nm}$ 。由于晶片厚度存在分布, D 和 L 不像晶格的定义那么严格, 只是统计平均值。

由于散射角很小, $\sin 2\theta \approx 2\theta$, 定义散射角 $\epsilon = 2\theta$, 则布拉格公式(7-20)可改写为

$$n\lambda = L\epsilon \quad (7-34)$$

这是用于计算长周期的基本公式。

图 7-55 是测定长周期的一个实例, 偏氯乙烯-氯乙烯共聚物的长周期随组成的改变而改变, 因而通过长周期的测定可分析组成比。

3. 纤维中微孔的结构分析

应用 SAXS 还可以研究纤维内部微孔的大小及形态。以 PAN 基(聚丙烯腈)碳纤维为例, 其内部的纳米级缺陷主要来自于预氧化和碳化时前躯体中氮、氧和氢裂解而成的微气孔, 这些微孔是导致碳纤维力学性能下降的主要原因之一。

碳纤维在预氧化和高温碳化时需要在轴向牵引拉伸, 其中的微孔将被拉长并存在取向性。为此, 须在纤维轴方向及其垂直方向测量微孔的周长半径 c 和 a 。

如图 7-56 所示, 测量周长 c 时, 由小角散射理论可知

$$I = I_e N n^2 \exp(-c^2 h^2 / 5) \quad (7-35)$$

测量周长 a 时, 则有

$$I = I_e N n^2 \exp(-a^2 h^2 / 5) \quad (7-36)$$

式中 I ——散射强度;

I_e ——一个电子的散射强度;

N ——X 射线照射的总粒子数;

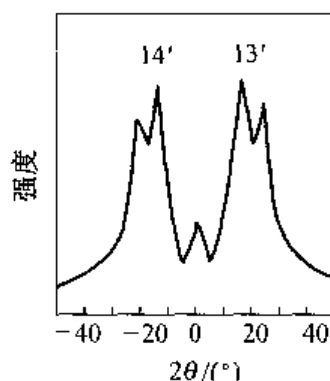


图 7-54 聚乙烯单晶的小角 X 光散射图

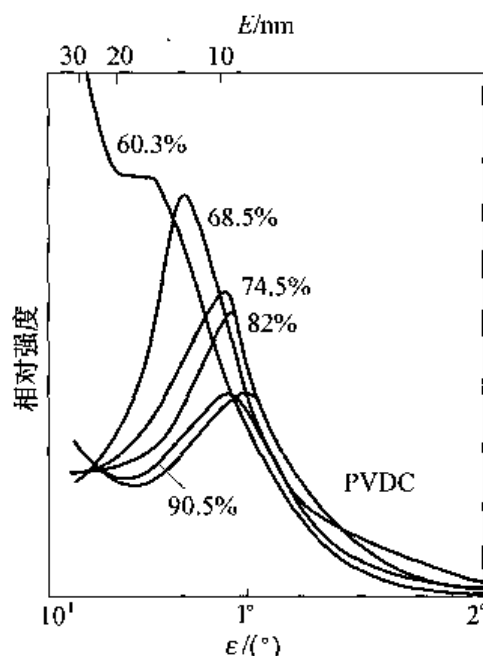


图 7-55 偏氯乙烯-氯乙烯共聚物的小角 X 光散射图

n ——一个粒子的总电子数；

h ——衍射矢量。

应用试验方法测得衍射强度 I , 由式(7-35)和(7-36)既可求得微孔周长半径 c (长轴)、 a (短轴) 及轴比 $v = c/a$ 。SAXS 分析结果见图 7-57 和表 7-11。

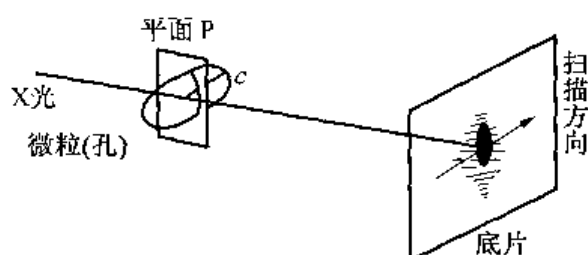


图 7-56 测量微孔 c 轴轴长示意图

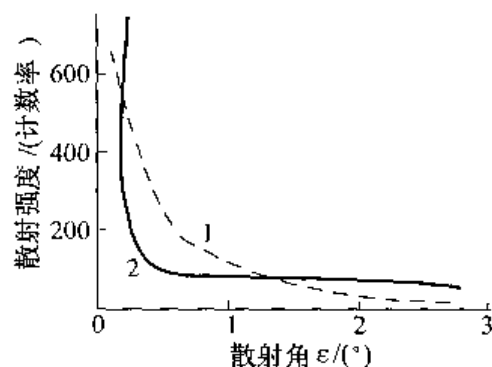


图 7-57 1400℃ 碳化的碳纤维的散射强度曲线

1—扫描方向垂直纤维轴；2—扫描方向平行纤维轴

表 7-11 各种碳化温度下制备的碳纤维中的微孔参数

碳化温度/℃	$2a/\text{nm}$	$2c/\text{nm}$	轴比 v
800	1.52	1.90	1.25
900	1.60	2.10	1.31
1200	1.84	2.45	1.33
1400	2.13	2.75	1.29
1800	2.61	3.50	1.34
2400	2.75	4.13	1.50

表 7-11 中的数据表明：碳纤维中纳米微孔存在长短轴，长轴平行于纤维轴排列；随着碳化温度的升高，微孔的长轴与短轴均在长大。

4. 球晶的形变

SAXS 能用于观察球晶的形变过程。以聚乙烯醇的取向薄膜为例（见图 7-58），未拉伸时，散射花样是圆环，表明是未形变球晶。在低拉伸倍数（如 20%）下，散射花样成为椭圆，说明球晶只是均匀地形变，此时观察到长周期在拉伸方向上增大，在垂直方向上缩小。在较大的拉伸倍数下，散射环分裂成弧，晶片方向产生明显改变，弧的角度表明了晶片倾角的分布。当进一步增加拉伸倍数时，弧退化成层状散射点，指示晶片垂直于取向方向而排列。

用 SAXS 研究聚乙烯模塑样条（厚度 0.3mm）冷拉时的结构，发现可以分为三个区。A 区未形变，B 区是过渡区，形变逐渐加大；C 区为细颈化区，基本上成为纤维状结构（见图 7-59）。

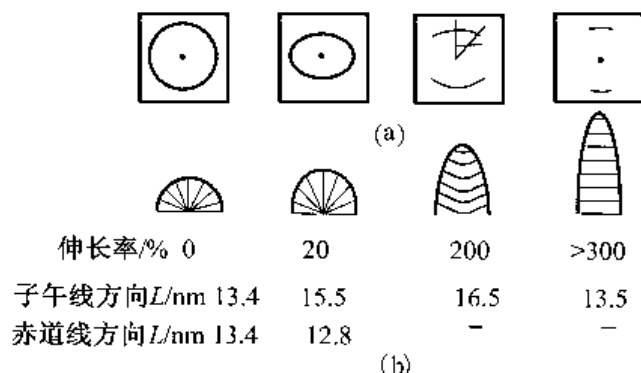


图 7-58 不同拉伸比的聚乙烯醇薄膜的小角 X 光散射结果

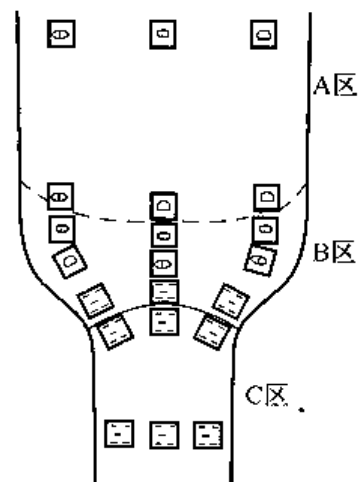


图 7-59 冷拉聚乙烯样条的 SAXS 图

第四节 有机质谱法

质谱 (Mass Spectroscopy, MS) 的起源可追溯到 20 世纪初。1912 年, 英国物理学家 Thomson J J 研制出世界上第一台质谱仪器, 用其发现了自然界中存在的稳定同位素。20 世纪 50 年代, 有机质谱开始兴起, 并随着电子技术、真空技术和计算机技术的迅速发展, 质谱仪的类型和性能不断更新和完善, 应用范围越来越广。尤其是质谱与其他技术如气相色谱 (GC)、高效液相色谱 (HPLC)、毛细管电泳 (CE) 和超临界流体色谱 (SFC) 的联用, 更为其增添了无穷魅力。

在质谱学的发展过程中, 如何获得大分子物质的质谱信息, 一直是最具挑战性的课题。过去的 20 年里, 大分子质谱研究取得了很大的进展, 被认为是质谱技术的一次革命。现代质谱在分子科学领域最突出的贡献是: ①生物大分子结构的测定; ②高聚物的结构及端基的测定; ③相对分子质量及其分布的测定; ④共聚物的序列结构及组成的测定。这种大分子质谱主要是基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱。

本节主要介绍有机质谱法的基本原理和在分子研究中的主要应用。

一、有机质谱法的基本原理

有机质谱 (MS) 是用高能量的电子轰击样品的蒸气分子, 打掉分子中的价电子, 同时发生某些化学键的有规律的断裂, 生成具有不同质量的带正电荷的离子, 通过质量分析器这些离子按质荷比 (m/e) 的大小顺序被收集并记录成谱图。

由于在一定条件下, 所得到的离子碎片的质量数及强度与样品分子的结构有一定的关系, 因而有机质谱可用于有机化合物的结构分析。

由于高聚物不能直接气化, 因而不可能直接获得分子质量的信息, 只能获得其结构单元特征的信息, 或者高分子材料中含有的少量低聚物及助剂的信息。

(一) 质谱公式的推导

首先是将试样在电子束的轰击下电离成离子, 并使它们在电场作用下加速运动。离子

在电场中获得的动能等于电场对它所做的功,因此对质量为 m 的离子来说:

$$\frac{1}{2}mv^2 = Ee \quad (7-37)$$

式中 E ——电场强度;

e ——离子所带电荷。

则离子运动的速度为

$$v = \sqrt{2 \left(\frac{Ee}{m} \right)} \quad (7-38)$$

具有一定动能的离子再经过一垂直离子运动方向均匀磁场,离子在磁场的作用下,改变运动方向作半径为 r 的圆周运动,离子运动的离心力当然与磁场对它作用的向心力相等,即

$$\frac{mv^2}{r} = Hev \quad (7-39)$$

式中: H 为磁场强度。将式(7-38)代入式(7-39),得

$$\frac{m}{e} = \frac{r^2 H^2}{2E} \quad (7-40)$$

这就是经典的质谱公式。

如果磁场强度 H 和电场强度 E 不变,根据质谱公式,不同质荷比(m/e)的离子将沿着半径 r 不同的圆弧运动。也就是说,具有一定动能的离子,可通过磁场的作用,将按质荷比的大小不同被分离开来。然后通过微电流放大器将各种不同离子的浓度记录下来,或者通过离子感光板拍摄成各种强度不同的谱线。根据谱线的位置和强度可进行定性和定量分析。

(二) 质谱仪

由质谱公式的推导可以看出,质谱仪在结构上应该包括以下四个部分:①在电场作用下使试样电离成离子;②粒子在电场作用下产生加速运动;③不同质荷比的离子在磁场作用下进行分离;④离子流的检测。为了减少气体分子和离子碰撞所引起的复杂情况,要求在高真空下进行操作。

因此,质谱仪主要由高真空系统($10^{-6} \sim 10^{-4}$ Pa)、进样系统(加热气化样品)、离子源、加速电场、质量分析器、检测和记录系统等组成。图 7-60 为质谱仪的结构示意图。

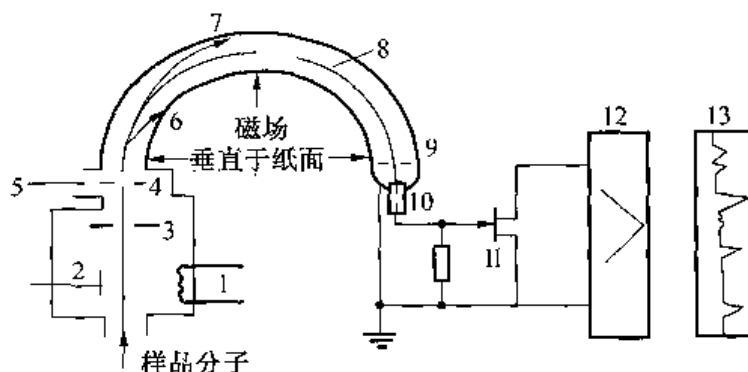


图 7-60 质谱仪的结构示意图

1—产生电子束灯丝;2—阳极;3—加速极;4—加速极;5—抽真空;6—小质量离子方向;
7—大质量离子方向;8—离子束;9—出射狭缝;10—收集极;11—前置级;12—放大器;13—记录仪

分辨率(R)是质谱仪性能的一个重要指标,它表示仪器对质荷比相邻的两质谱峰的分辨能力。一般认为,对两个强度相等,质量分别为 m_1 、 m_2 的相邻峰,当两峰间的峰谷等于峰高的 10% 时,这两个峰就算分开。此时仪器的分辨率可用下式计算:

$$R = \frac{m_2}{m_2 - m_1} = \frac{m_2}{\Delta m} \quad (7-41)$$

R 在 10000 以下的中、低分辨质谱仪; R 在 10000 以上的为高分辨质谱仪。当前质谱仪的分辨率在 500~500000 范围。高分辨率质谱仪可测量离子的精确质量。

(三) 质谱术语和质谱中的离子

1. 质谱术语

基峰:质谱图中离子强度最大的峰,规定其相对强度或相对丰度为 100。

质荷比:离子的质量与所带电荷数之比,用 m/e 表示。 m 为组成离子的各元素同位素的原子核的质子数目和中子数目之和,如 H 1, C 12、13, N 14、15, O 16、17、18, Cl 35、37 等,与化学中基于平均分子质量的计算方法不同。 e 为离子所带正电荷或所丢失的电子数目,通常 e 为 1。

精确质量:低分辨质谱中离子的质量为整数,高分辨质谱给出分子离子或碎片离子的精确质量,其有效数字视质谱仪的分辨率而定。分子离子或碎片离子的精确质量的计算基于精确原子质量。

2. 质谱中的离子

质谱中有各种离子,了解并识别它们,对于质谱解析大有帮助。

分子离子:由样品分子丢失一个电子而生成的带正电荷的离子,记作 $M^+ \cdot$ 。分子离子是质谱中所有离子的起源,它在质谱图中所对应的峰为分子离子峰。

碎片离子:广义的碎片离子为由分子离子裂解产生的所有离子。

重排离子:经过重排反应产生的离子,其结构并非原分子中所有。在重排反应中,化学键的断裂和生成同时发生,并丢失中性分子或碎片。

母离子与子离子:任何一个离子(分子离子或碎片离子)进一步裂解生成质荷比较小的离子,前者称为后者的母离子(或前体离子),后者称为前者的子离子。

奇电子离子和偶电子离子(分别以 $OE^+ \cdot$ 和 $EE^+ \cdot$ 表示):带有未配对电子的离子为奇电子离子,如 $M^+ \cdot$, $A^+ \cdot$, $B^+ \cdot$; 无未配对电子的离子为偶电子离子,如 D^+ , C^+ , E^+ 。分子离子是奇电子离子。在质谱解析中,奇电子离子较为重要。

多电荷离子:一个分子丢失一个以上电子所形成的离子称多电荷离子。在质谱图中,双电荷离子出现在单电荷离子的 1/2 质量处。

准分子离子:采用 CI 电离法,常得到比分子质量多(或少)1 质量单位的离子称准分子离子,如 $(MH)^+ \cdot$, $(M-H)^+ \cdot$ 。在醚类化合物的质谱图中出现的 $M+1$ 峰为 $(MH)^+ \cdot$ 。

亚稳离子:从离子源出口到达检测器之前产生并记录下来的离子称亚稳离子。离子从离子源到达检测器所需时间为 5~10s(随仪器及实验条件而变),寿命大于 5~10s 的稳定离子足以到达检测器,而寿命小于 5~10s 的离子可能裂解($M_1^+ \rightarrow M_2^+ + \text{中性碎片}$)。在质量分析器内裂解的离子 M_2^+ 因其动能低于离子源产生的 M_2^+ ,在磁分析器中的偏转不同,以低

强度、于表观质量 m^* ($m^* = m_2^2/m_1$) 处被记录下来, 其 m/e 一般不为整数。

在质谱解析中, 可利用 m^* 来确定 m_1 与 m_2 之间的“母子”关系。例如苯乙酮的质谱图(见图 7-61)中出现 m/e 为 134, 105, 77, 56.47 等离子峰, 56.47 为亚稳离子峰。由 $56.47 = 77^2/105$ 可知, m/e 为 77 的离子是由 m/e 为 105 离子裂解丢失 CO 产生的(见图 7-62)。

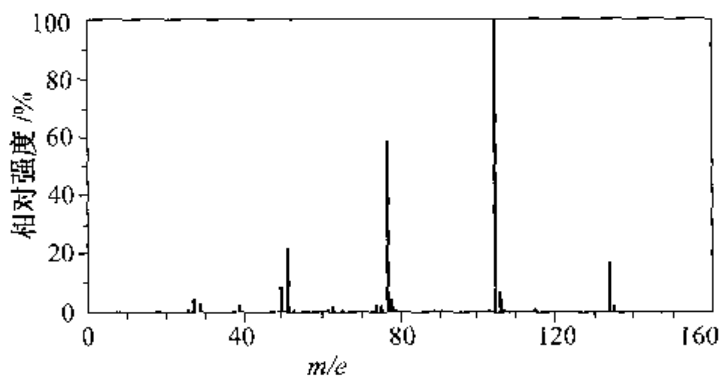


图 7-61 苯乙酮的 MS 谱

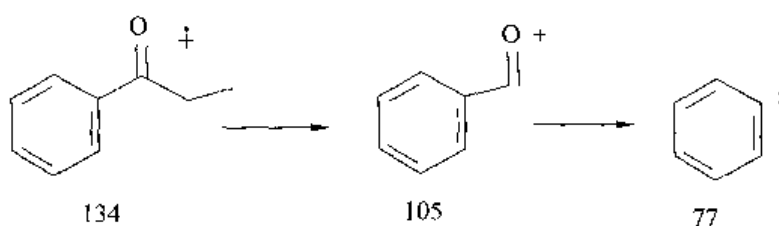


图 7-62 苯乙酮离子的裂解示意图

二、未知化合物的谱图解析

有机质谱的谱图解析比较困难, 尽管可以利用计算机进行谱图检索, 但检索结果由于种种原因并不一定可靠。何况有些谱图在谱库中不一定存在, 因此需要掌握谱图的一般解析方法。

MS 的谱图解析方法主要有以下几个步骤: ①确定分子离子峰和决定分子式; ②标记 OE^+ 和 EE^+ ; ③确定碎片离子的特征; ④提出可能的结构式并进行验证。

(一) 确定分子离子峰和决定分子式

在有机结构分析和质谱解析中, 分子离子具有特别重要的意义。根据分子离子和相邻质荷比较小的碎片离子的关系, 可以判断化合物的类型及含有的可能基团。由分子离子及其同位素峰的相对强度或由高分辨率质谱仪测得的精确分子质量, 可推导化合物的分子式。

1. 分子离子峰的识别

一般来讲, 要识别质谱图中的分子离子峰, 应先看其是否满足以下条件:

①分子离子峰必须是最高质荷比的离子峰(同位素离子及准分子离子峰除外); ②必须是奇电子离子峰; ③分子离子能合理地丢失中性碎片(自由基或中性分子), 与其相邻的质荷比较小的碎片离子关系合理。

除此之外, 还要看其质荷比(即分子量)是否符合氮律。

氮律: 组成有机化合物的大多数元素, 就其天然丰度高的同位素而言, 偶数质量的元素具有偶数化合价(如 ^{12}C 为 4 价, ^{16}O 为 2 价, ^{32}S 为 2 价、4 价或 6 价, ^{28}Si 为 4 价等), 奇数质量的元素具有奇数化合价(如 ^1H , ^{35}Cl , ^{79}Br 为 1 价, ^{31}P 为 3 价、5 价等)。只有 N 反常, 质量数是偶数(14), 而化合价是奇数(3 价、5 价)。由此得出以下规律, 称之为氮律。

“在有机化合物中,不含氮或含偶数氮的化合物,相对分子质量一定为偶数(分子离子的质荷比为偶数),含奇数氮的化合物相对分子质量一定为奇数。反过来,质荷比为偶数的分子离子峰,不含氮或含偶数个氮”。

根据氮律,化合物如果不含氮,假定的分子离子峰 m/e 为奇数,或化合物只含奇数个氮,假定的分子离子峰的 m/e 为偶数,则均不是分子离子峰。

2. 分子式的推导

利用低分辨质谱数据推测化合物可能的分子式有两种方法:有同位素相对丰度的计算法和查 Beynon 表法。这两种方法都是基于分子离子峰及其同位素的相对丰度。

在质谱图中,分子离子或碎片离子峰往往伴随有较其质荷比大 1, 2, … 质量单位的峰,相对于 M^+ , 可记作 $(M+1)$, $(M+2)$, … 峰,这些峰称同位素峰簇。同位素峰簇的相对强度是由同位素原子个数及其天然丰度决定的。表 7-12 给出常见同位素相对于天然丰度最大的轻同位素(A)的丰度为 100 时的计算值。

表 7-12 常见元素天然同位素的相对丰度

元素 同位素	C	H	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
A+1	1.1	0.016	0.37	0.04	—	5.1	—	0.8	—	—	—
A+2	—	—	—	0.2	—	3.4	—	4.4	32.5	98.0	—

假定由 C, H, N, O 元素组成的化合物,通用分子式为: $C_xH_yN_zO_w$ (x, y, z, w 分别为 C, H, N, O 的原子数目),其同位素峰簇的相对强度可由下式计算:

$$\frac{I(M+1)}{I(M)} \times 100 = 1.1x + 0.37z \quad (7-42)$$

$$\frac{I(M+2)}{I(M)} \times 100 = \frac{(1.1x)^2}{200} + 0.2w \quad (7-43)$$

式(7-42)中略去了 2H , ^{17}O 的贡献。化合物中如果含硫,其同位素峰簇的相对强度计算式可仿照上两式进行改写。由于杂质或其他因素的影响,计算结果可能会有较大偏差。

化合物如果含氯或溴,其同位素峰簇的相对丰度按 $(a+b)^n$ 的展开式的系数推算。若二者共存,则按 $(a+b)^m(c+d)^n$ 的展开式的系数推算, m, n 为分子中氯、溴原子的数目, a, b 和 c, d 在数值上分别为同位素相对丰度比的 3, 1 和 1, 1。如分子中含有两个氯原子,则有 $a=3, b=1$ 和 $n=2$ 。二项展开式为 $a^2 + 2ab + b^2 = 9 + 6 + 1$, 即同位素峰簇 $M, (M+2), (M+4)$ 的相对丰度比为 9:6:1。

在推导化合物分子式前,要先识别分子离子及其构成的同位素峰簇,由数表或谱图读出 M^+ , $M+1, M+2$ 等同位素峰的相对强度,然后利用式(7-42)、式(7-43)推算 C, N, O 的数目,结合 M^+ 的质荷比及 C, N, O 的数目,推算出氢原子的数目。推算的碳原子数目往往是近似值,通常要结合 M^+ 的 m/e 及其他元素的原子数目而定。 M^+ 的相对强度越小,推算的误差越大。

当然,也可以利用拜诺(Beynon)表确定分子式。Beynon 等计算了 C, H, N, O 四种元素的质量(M)和同位素 $(M+1), (M+2)$ 的相对丰度。组合质量从 12 到 250 的相对丰度以数

表形式给出。根据测得的 M^+ 的质荷比及 $(M+1)$ 、 $(M+2)$ 的相对丰度,从表中容易查到最接近的分子式。

确定分子式后,可进一步计算不饱和度,确定分子中环和双键数。

由分子式计算不饱和度(Unsaturation number, UN)的公式如下:

$$UN = (n + 1) + a/2 - b/2 \quad (7-44)$$

式中: n 为分子中 4 价原子的数目(如 C, Si); a 为分子中 3 价原子的数目(如 N, P); b 为分子中 1 价原子的数目(如 H, F, Cl, Br, I)。2 价的硫、氧原子的存在对 UN 的计算无影响。如果 S, N, P 为高价态时,计算值会低于分子的不饱和数,但它们一般会在含氧化合物内,他们的存在并不影响对分子中其他部分不饱和状况的了解。

(二) 确定碎片离子的特征

把质谱图上重要的碎片离子峰用奇电子数离子(OE^+)和偶电子数离子(EE^+)标记出来。在 OE^+ 中,由于仅丢掉了原分子中的一个成键电子,所以化合物的化学价未变,应仍符合“氮规则”,而在 EE^+ 中原来参与成键元素的化合价发生了变化,也就不符合“氮规则”了。因此运用“氮规则”可协助判别 OE^+ 和 EE^+ 。这种标记方法对于研究各碎片离子的归属和识谱都很重要。

为了确定结构式,需要对碎片离子进行分析,首先要注意高质量端中性碎片丢失的特征。因为丢失的碎片可反映出取代基的特征。例如 $M-15$ 可能是丢失了一 CH_3 , 因此分子中应该有甲基。 $M-18$ 可能丢失了 H_2O , 则可能是醇类分子。

同时,也要注意在谱图低质量端形成的一些特征性的偶电子系列。例如:由 m/e 为 15, 29, 43, 57, 71, 85, 99, ... 碎片,肯定为烷烃系列 C_nH_{2n+1} , 质量数延长多少就表示多少个碳。而烷基胺($-CH_2NH_2$)则有 m/e 为 30, 44, 58, 72, ... 偶电子系列。

(三) 提出结构式并对照谱图确认

要找出谱图上每一个峰的归宿是很困难的,但确定与主要峰特别是高质量端的较强峰相当的离子碎片应当是可能的,而且也必须的。

下面举例说明未知化合物谱图解析的一般程序。

【例 1】图 7-63 为某化合物 A 的质谱图,推导其分子式。

分析:先确认分子离子峰。根据 $m/e = 164$ 与 166, 135 与 137 的相对强度之比均近似为 1:1,可确定 164 为化合物的分子离子峰,而且含有一个溴原子,不含氮或含偶数氮。若能推导出碎片离子 85 的元素组成,即可知其分子式。

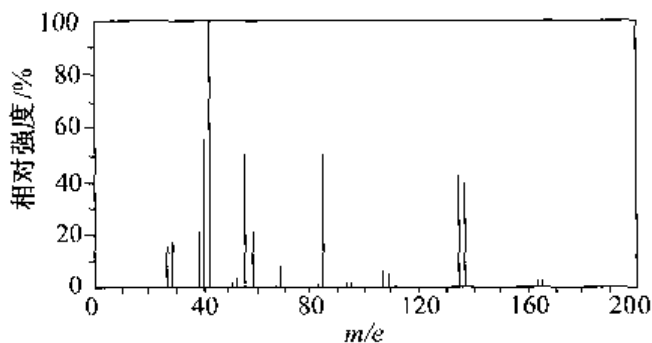


图 7-63 某种化合物 A 的 MS 谱

由 $m/e = 85(49), 86(3.2), 87(0.11)$, 按照式(7-42), 可知: $x = 3.2/49 \times 100/1.1 \approx 6$, 设 $x = 6$, 则 $y = 13$ 可能的分子式为 $C_6H_{13}Br$, 因 $UN = 0$ 是合理的。

设 $x = 5, w = 1$, 则 $y = 9$, 可能的分子式为 C_5H_9O , $UN = 1$, 也是合理的式子。

所以化合物 A 可能的分子式为 $C_6H_{13}Br$ 或 C_5H_9O (该化合物实际上是正溴己烷)。

【例 2】某化合物 B 的质谱如图 7-64, 试推导其分子结构。

分析: 设高质荷比区 $m/e = 128$ 为 M^+ 峰 (分子离子峰), 与相邻碎片离子峰 $m/e = 100$ ($M-28$)、 99 ($M-29$) 之间关系合理; $m/e = 43(100), 57, 71, 85, 99$ 等为系列 C_nH_{2n+1} 或 $C_nH_{2n+1}CO$ 碎片离子峰; $m/e = 58, 86, 100$ 的奇电子离子峰, 应为 γ -氢的重排峰, 表明化合物含有 $C=O$; 由于无明显 $M-1$ 、 $M-45$ ($COOH$)、 $M-OR$ 的离子峰 (可排除为醛、酸、酯类化合物的可能性), 可认为该化合物为酮类化合物。

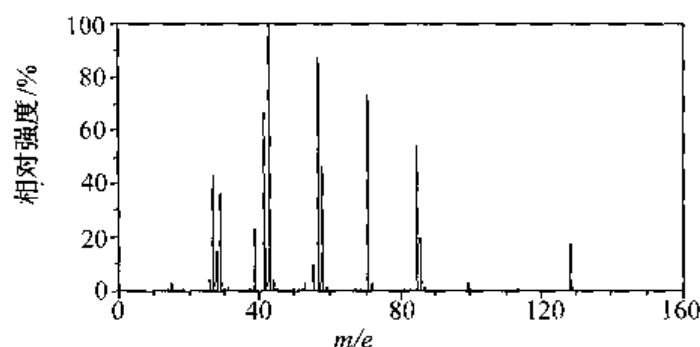


图 7-64 某种化合物 B 的 MS 谱

根据 $m/e = 100$ 为 $M-28$, $m/e = 86$ 为 $M-42$, 则可能有以下基团存在: $CH_3CH_2CH_2CO-$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CO-$ 、或 $(CH_3)_2CHCH_2CO-$ 。

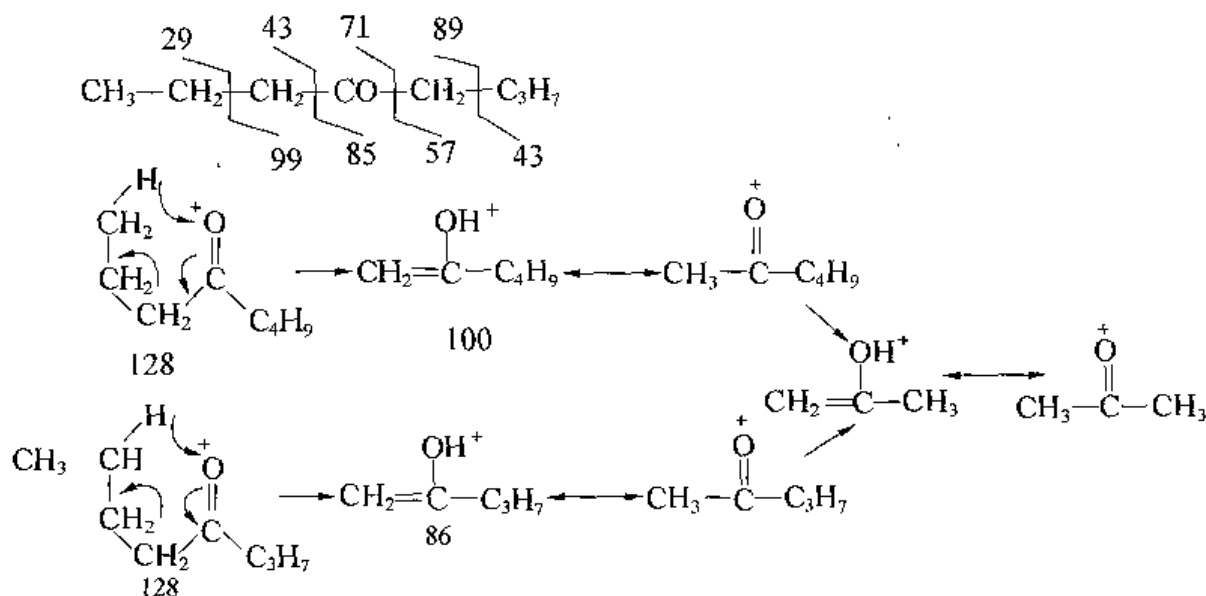
根据计算, 该化合物 B 的分子式为 $C_8H_{16}O$, $UN = 1$, 则可能的分子结构为



或



化合物 B 的主要裂解过程如下:



三、有机质谱法在分子材料研究中的应用

高聚物一般难以直接用质谱分析,因为分子质量太大。一般质谱只能测定相对分子质量几千的化合物。因此,有机质谱法(MS)常用于鉴别高聚物中的添加剂,例如塑料中的增塑剂、防老剂等。如果要研究高聚物本身的结构,则需要在质谱仪前面装有热解器,或者把热解器装载质谱仪内部,使高聚物先热解成低分子后再进行质谱鉴定。

MS通过与各种分离手段的结合,能够分离分析许多复杂的高分子材料。譬如色质联用(GC-MS、LC-MS)用于分析混合添加剂。而裂解色谱-质谱(PGC-MS)联用则能分析高分子本身。它是通过检测分析经裂解、分离后的聚合物碎片离子来对高分子材料进行全面的剖析,目前已经有效地应用于研究高聚物的单体、共聚单体间的连接、高聚物的热降解及其产物和微量添加剂的分析等方面,对于高聚物的定性、结构研究和加工条件的选择等是十分有用的。

(一)聚合物的定性鉴别

用PGC-MS方法来鉴别高聚物,主要是通过测定特征碎片的结构,来推测可能是哪一类高聚物。表7-13列出了一些复合材料基体树脂裂解后的特征碎片。

表 7-13 热固性树脂和热塑性树脂的裂解产物

高聚物类型	裂解后特征峰
酚醛树脂	酚、O-甲酚、P-甲酚
苯二甲酸二烯丙酯树脂	酯基断裂形成苯二甲酸酐和安息香酸
不饱和聚酯树脂	苯乙烯单体、二聚体、三聚体和苯二甲酸酐
环氧树脂(含固化剂)	双酚 A、酚、苯胺、O-甲、P-异两烯基酚固化剂的残基
聚醚酰亚胺	酚、P-甲酚、苯胺、4-两烯基二苯醚
聚氨基双马来酰亚胺	苯胺、P-氨基甲苯、二氨基二苯甲烷
聚醚醚酮	酚、二苯醚、二苯甲酮及衍生物
聚苯硫醚	硫酚、硫醚

【例 1】用 PGC-MS 联用技术对高抗冲聚苯乙烯(HIPS)进行成分分析。

聚苯乙烯是一种硬而脆的高分子树脂,为了提高其韧性和抗冲击性能,满足各种塑料制品的使用要求,需采用某些高弹体对其进行增韧改性。HIPS 便是这一类改性产品。用 PGC-MS 联用技术可以对该复合树脂进行快速、有效的定性分析,并结合简单的化学分离方法,来确定其化学组成。图 7-65 为 HIPS 在 600℃ 裂解后的总离子流(TIC)图,图中各扫描数的质谱图经计算机谱图库(NBS 库)和人工解析,得到各裂解产物的化学组成(见表 7-14)。

由图 7-65 可以看出,HIPS 经热裂解后的气相产物中的主要成分是苯乙烯(279[#]峰),占裂解气相产物的 0.85(质量分数),说明该样品主体是聚苯乙烯树脂。在裂解产物中,还有少

表 7-14 HIPS 裂解产物的化学组成

流出时间/s	裂解产物
57	丁二烯
66	溶剂
118	苯
122	1,3-环己二烯
185	甲苯
231	4-乙烯基环己烯
251	乙苯
279	苯乙烯
307	α -甲基苯乙烯
328	丙烯基苯
355,361	丁二烯的三聚体
369	3-乙基苯乙烯

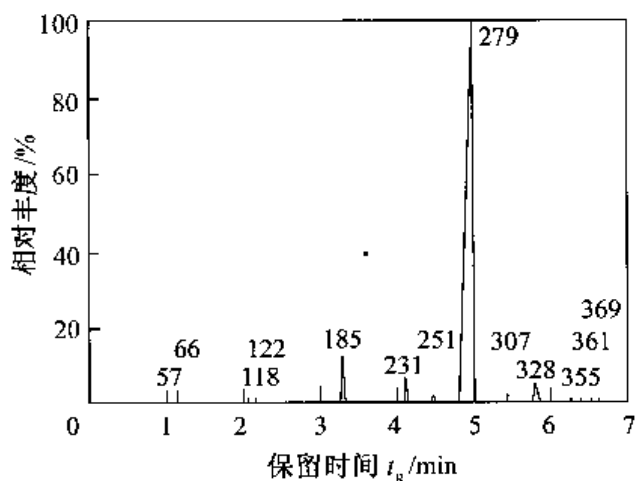


图 7-65 HIPS 在 600℃ 裂解的总离子流图

量丁二烯(57[#]峰)及其二聚体 4-乙烯基环己烯(231[#]峰),这是聚丁二烯裂解的主要产物。此外,没有发现聚苯乙烯和聚丁二烯的共聚单元,如丁二烯和苯乙烯连接的小分子,因此初步推断 HIPS 是聚丁二烯和聚苯乙烯二者的共混物。

根据聚丁二烯和聚苯乙烯在脂肪族碳氢化合物溶剂中的不同溶解性可将两者分离。步骤如下:以石油醚(沸程 90~110℃)作溶剂,将试样加热至 60℃,回流萃取 4h,待萃取液冷却后将石油醚层分离。由于聚丁二烯能溶于石油醚中,除去石油醚后,可得到聚丁二烯萃取物。将此萃取物进行 PGC-MS 分析,得到其总离子图,见图 7-66。由图中可以确定,石油醚相中的萃取物为聚丁二烯。如果该样品是苯乙烯和丁二烯的共聚物,在萃取过程中可能表现为一种溶胀状态,在石油醚相中不会有萃取物存在。

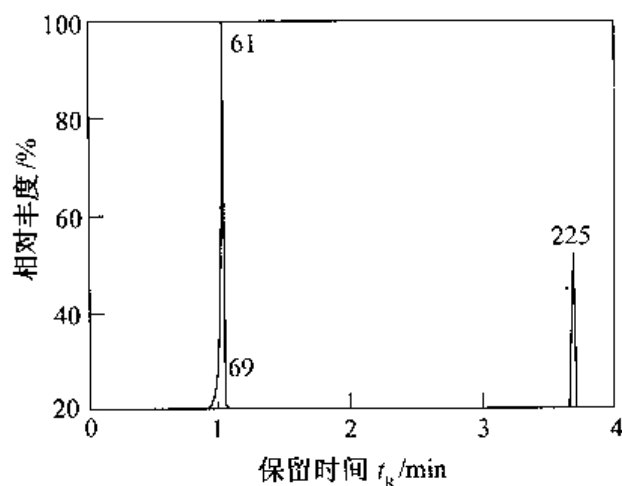


图 7-66 萃取后石油醚相的总离子流图
61—聚丁二烯;69—溶剂;225—4-乙烯基环己烯

通过以上分析,可以确定该样品是将少量聚丁二烯共混于聚苯乙烯中来提高聚苯乙烯的抗冲击性能。定量分析结果显示样品中聚丁二烯的含量为 0.057(质量分数),而苯乙烯的含量为 0.943(质量分数)。

【例 2】用 PGC-MS 快速鉴别涂料中的成膜物质。

涂料的成膜物质是指涂料中能单独形成一定强度、连续成膜的物质,又称为涂料基料,是由合成树脂或天然树脂、改性树脂构成。成膜物质性能的优劣,决定涂料的各项综合性能。采用 PGC-MS 对涂料样品进行鉴定,具有样品无需前处理、用量少、灵敏度高、谱图直观、分析周期短等特点,不仅可确定涂料基料的大类,还可对每类树脂的具体品种进行剖析检测。

图 7-67 为某种船底防锈漆的 PGC-MS 谱图。可以证实,该船底漆是采用共混形式组成的酚醛改性沥青涂料。其中,裂解的主要产物中叔丁基酚、2-甲基-叔丁基酚、2,4-二甲基-叔丁基酚为酚醛树脂中叔丁基酚甲醛树脂的特征裂解碎片峰,而茚、二氢茚、茈、蒽、萤蒽、芘等为沥青树脂中煤焦沥青的主要裂解产物。该裂解谱图是两种树脂裂解碎片的加和,不存在两种单体以上化学键连接的特征碎片。因此可以确定该涂料基料是由叔丁基酚甲醛树脂和煤焦沥青混合而成的。既具备酚醛树脂耐磨、附着力强、耐腐蚀的优点,又具有沥青抗水、价廉的特点。

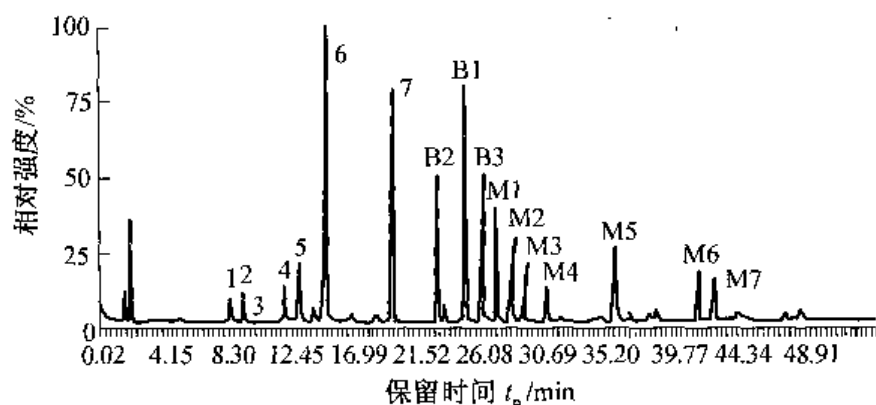


图 7-67 某种船底防锈漆成膜物质的 PGC-MS 谱图

1~7 为溶剂峰;B1~B3 为酚醛树脂裂解碎片峰

(其中 B1—4-叔西基酚;B2—2-甲基-叔西基酚;

B3—2,4-二甲基-叔西基酚)

M1~M7 为沥青裂解碎片峰(其中 M1—亚联苯;M2—二氢茚;

M3—茈;M4—氧茈;M5—蒽;M6—萤蒽;M7—芘)

(二)聚合物的组成分析

通过与色谱(GC)或裂解色谱(PGC)联用,MS 可对共混物和共聚物的各组分含量进行测定,或者对某些材料中的聚合物添加剂进行定量分析,这对质量控制很重要。

1. 共混物的组成分析

对共混物进行定量分析的关键是选择合适的特征峰和制备标样(对已知组成的样品)。例如,测定聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯的共混物组成,可选择 MMA 和 St 为特征峰,然后配制一系列不同组成的已知共混物样品作标样,测定 MMA/St 的峰面积与组成的工作曲线。有了工作曲线,既可测定未知共混物的组成,也可直接用回归分析得到回归方程来计算共混物的组成。

【例 3】用 PGC-MS 对三元并用硫化胶(NR/SBR/BR)进行胶量并用比的分析。

对于 NR/SBR/BR 并用体系,3 种胶并用组成的特征峰有:苯乙烯(St)、丁二烯(Bd)和 4-乙烯基环己烯(二聚体,4-VCH)、1,4-二甲基-4-乙烯基环己烯(二聚体,MVCH)、异戊二烯(Ip)和二戊烯(二聚体,Dp)峰。其中,为了分析方便,特别选取 SBR 特征峰为 St,BR 特征峰为 Bd,NR 特征峰为 Ip。

分别对不同并用比的标准样(NR/SBR 和 BR/SBR)进行 PGC-MS 分析,得到相应的 PGC-MS 谱图。表 7-15 为标样的 PGC 谱图信息。

表 7-15 标样的 PGC 谱图信息

胶种	特征峰	出峰时间/min
NR	I _p	1.42
BR	B _d	1.30
SBR	St	5.45

定义 $R_1 = S_{I_p} / (S_{I_p} + S_{St})$, $R_2 = S_{B_d} / (S_{B_d} + S_{St})$, 其中 S_{I_p} 为特征峰 I_p 的峰高, S_{B_d} 、 S_{St} 以此类推。分别以 R_1 和 R_2 为横坐标, NR 和 BR 在已知并用胶体系中的质量分数为纵坐标, 作出 NR/SBR 与 BR/SBR 的工作曲线, 如图 7-68 和图 7-69 所示。

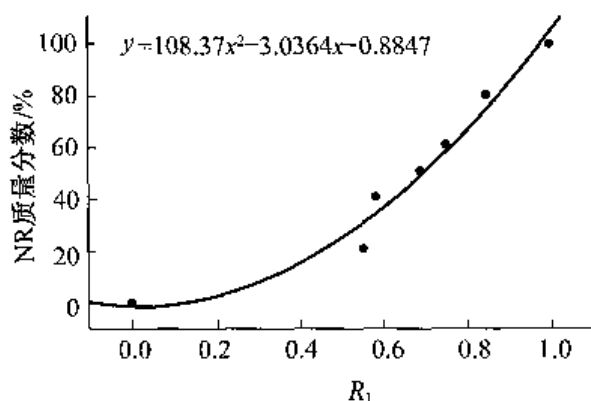


图 7-68 NR/SBR 并用工作曲线

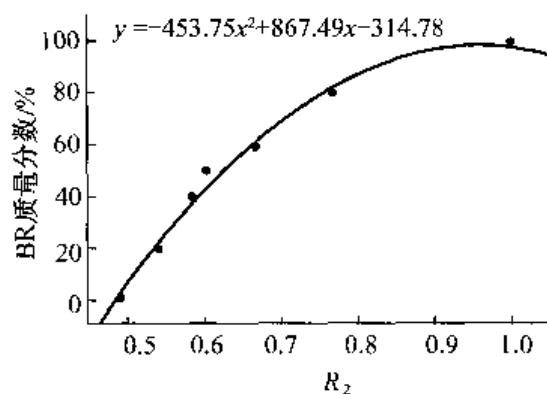


图 7-69 BR/SBR 并用工作曲线

将未知的三元并用硫化胶(NR/SBR/BR)样品进行 PGC-MS 分析, 计算得到 R_1 和 R_2 , 并代入图 7-68 和图 7-69 中的回归方程, 得到 K_1 和 K_2 (即相当于二元并用胶中 NR 和 BR 的质量分数)。然后利用下列方程:

$$X_S = 100 / (1 + K_1 + K_2) \quad (7-45)$$

$$X_N = 100K_1 / (1 + K_1 + K_2) \quad (7-46)$$

$$X_B = 100K_2 / (1 + K_1 + K_2) \quad (7-47)$$

得到三元并用胶的并用比 $NR/BR/SBR = X_S/X_N/X_B$ (质量比)。

2. 共聚物的组成分析

共聚物的组成分析方法与共混物类似, 均可采用校正曲线法来测定未知试样的组成。值得注意的是, 当共聚物序列分布不同时, 由于受“边界效应”(即相邻单元的影响)的影响, 单体生成率是不同的, 也就是说共聚物的定量工作曲线可能与共混物的不重合, 因此不能相互通用。在共聚物进行定量分析时, 可以用其他方法, 例如采用核磁共振的方法测定标样的组成。

3. 闪蒸技术

在裂解前, 用较低的温度(低于样品降解的温度)对产品快速加热将挥发性成分蒸发出, 用 PGC-MS 方法来鉴别闪蒸物组成的技术, 即为闪蒸技术。这种技术对聚合物中残留溶剂和单体以及挥发性的添加剂的剖析非常有效。

【例 4】用 PGC-MS 闪蒸技术对某船底防锈漆的溶剂系统进行分析鉴定。

对样品进行 PGC-MS 测试时,将裂解温度控制在 225℃,溶剂被闪蒸离开样品并被载气带入色谱柱进行层析,然后进入质谱进行检测。而基料和无机填料等因裂解温度不够,未发生反应,因此对溶剂体系的测定无影响(见图 7-70)。

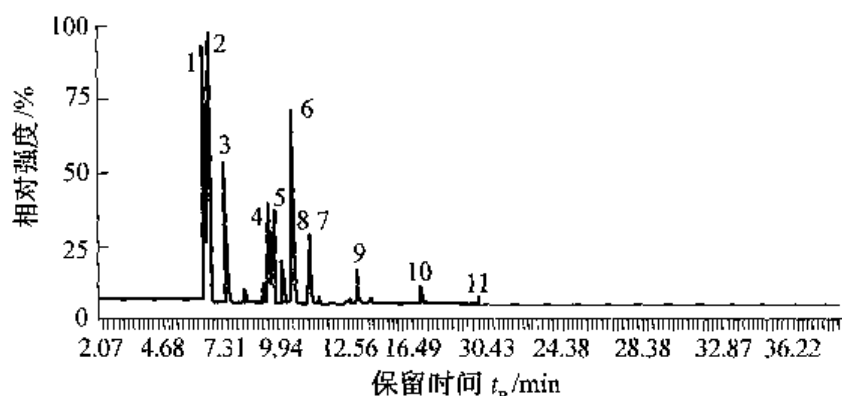


图 7-70 某种船底防锈漆溶剂系统的闪蒸 PGC-MS 谱图

1,2,3—二甲苯;4,5,6,7—三甲苯;8— C_9H_{20} ;
9— $C_{11}H_{24}$;10— $C_{12}H_{26}$;11— $C_{13}H_{28}$

质谱分析结果表明:碎片峰主要为二甲苯、三甲苯、 C_9H_{20} 、 $C_{10}H_{22}$ 、 $C_{11}H_{24}$ 系列烷烃等。其中三甲苯的异构体碎片峰是组成高沸点芳烃溶剂 S100 的主要成分,而 C_9H_{20} 、 $C_{10}H_{22}$ 、 $C_{11}H_{24}$ 系列烷烃是 200# 溶剂汽油组成。从谱图峰面积的归属比值,可计算出:二甲苯:S100:200# = 3:2:0.2,其中二甲苯含量最高。

(三)聚合物结构的表征

PGC-MS 联用还可用来分析和表征聚合物的结构,譬如聚合物的相对分子质量、立体构型和立体规整性、支化和交联结构以及序列结构等,还可以研究聚合物的降解机理和反应动力学。

1. 相对分子质量的表征

高聚物可从端基引发裂解,因此裂解图谱上可出现端基的特征峰,且端基的裂解碎片的产率和相对分子质量之间对应关系。

例如,聚羟基乙酸(PGA,又称聚乙醇酸)作为医用的生物可吸收高分子材料,其传统的合成方法主要有两种:直接缩聚法和二步法合成。其中,二步合成法是:先用氯乙酸为原料,采取溶剂法聚合成聚氯乙酸,然后熔融水解生成聚羟基乙酸(PGA)。在聚合过程中,控制中间体聚氯乙酸的相对分子质量显然是控制最终 PGA 相对分子质量的关键所在。由于聚氯乙酸大分子端基存在氯原子,因此可用 MS 来检测含氯端基的特征峰,从而计算其相对分子质量。图 7-71 为聚氯乙酸的质谱图,图中从 249.2 到 773.7 存在一系列 $m/e = 58$ 的

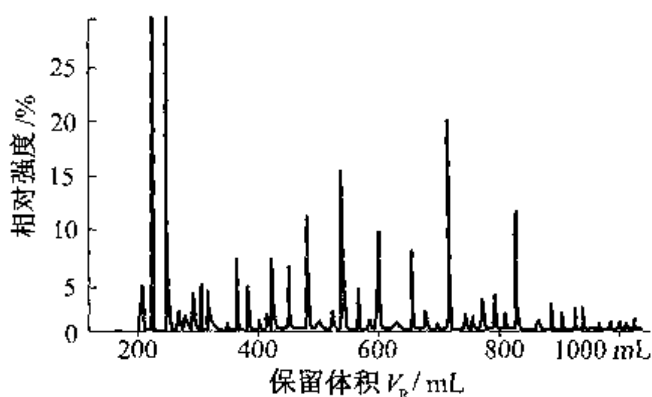


图 7-71 聚氯乙酸的质谱图

峰。从质谱分析数据可得出聚氯乙酸的相对分子质量为 751, 与氯含量滴定法得到的聚氯乙酸数均相对分子质量 723.88 基本一致。

2. 聚合物立体构型的表征

1,4 结构和 1,2 结构的聚丁二烯(PB)性能差异很大, 两者在裂解谱图上的特征碎片也有很大差异。1,4 - PB 产生 4 - 乙烯基烷己烯(VCH), 而 1,2 - PB 产生乙烯和甲基丁烯(MBD)。VCH/MBD(摩尔比)与聚合物中的 1,4 结构含量有很好的线性关系。此外, 顺式和反式双烯结构的两种几何构型也可从裂解碎片加以鉴别。这是由于空间位置不同, 顺式链的氯化主要发生在 3,6 位置, 裂解脱氯化氢后得到间二氯苯。而反式链的氯化主要发生在 2,3 位置, 裂解脱氯化氢后得到邻二氯苯。因此, 根据氯化裂解后间二氯苯和邻二氯苯的含量可判断分子中顺反结构的相对含量。

3. 共聚物序列结构的表征

以氯乙烯(V)和偏二氯乙烯(D)共聚物为例, V - V - V 结构裂解后会产生苯, V - D - V 和 D - V - V 结构裂解后会产生氯苯, 而 D - D - V 和 D - V - D 结构裂解后会产生间二氯苯。若 D - D - D 结构裂解则产生三氯苯。因此用 PGC - MS 联用技术可通过检测分析一系列不同的裂解碎片来推断氯乙烯和偏二氯乙烯共聚物的序列结构。

与之类似, 对于聚丙烯而言, 头 - 尾结构裂解后会产生 1,3,5 - 三甲苯, 而头 - 头和尾 - 尾结构裂解后则产生 1,2,4 - 三甲苯。因此, 只需用 PGC - MS 技术检测分析出三甲苯的两种异构体的含量, 即可计算聚丙烯的序列结构。

(四) 聚合物的降解机理研究

利用 PGC - MS 联用技术, 还可以对聚合物的裂解机理和裂解反应动力学进行研究。例如, 聚对苯二甲酸己二酰胺(Polyamid - 6, T)是一种新型的高模量、高强度、耐高温、多功能的高性能纤维材料。图 7-72 是该聚合物的结构式。

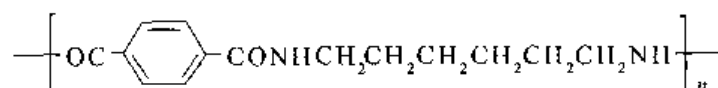


图 7-72 聚对苯二甲酸己二酰胺的结构式

将该聚合物样品在 500℃ 左右裂解, 然后进行 PGC - MS 分析(见图 7-73)。图中各峰的质谱图经过谱图检索和人工解析得到可能的结构, 列于表 7-16。

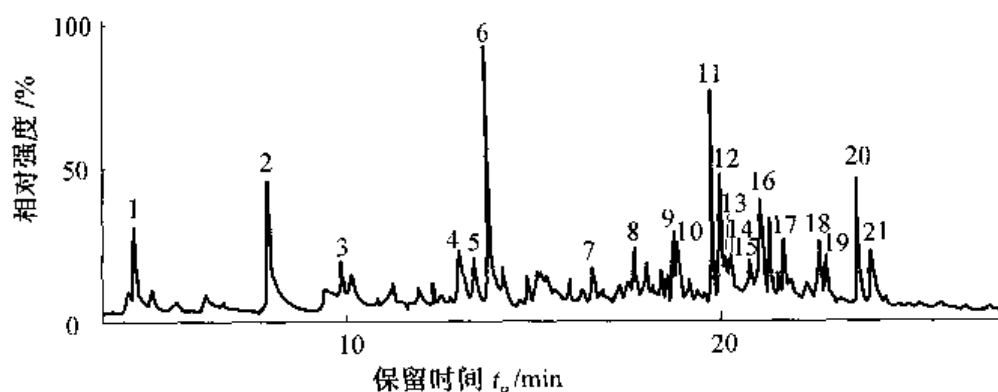


图 7-73 聚对苯二甲酸己二酰胺的 PGC - MS 总离子流图

表 7-16 聚对苯二甲酸己二酰胺的 PGC-MS 分析结果

No.	可能的化合物	分子式	相似度/%	相对强度/%
1	己胺	$C_6H_{15}N$	91	3.00
2	苯腈	C_7H_5N	93	10.68
3	己二胺	$C_6H_{16}N_2$	92	2.23
4	对-甲基苯腈	C_8H_7N	96	2.79
5	己二腈	$C_6H_8N_2$	90	3.24
6	对苯二腈	$C_8H_4N_2$	95	21.19
7	苯甲酰胺	C_7H_7NO	89	2.86
8	N-丙基苯甲酰胺	$C_{10}H_{13}NO$	92	3.09
9	N-丁基苯甲酰胺	$C_{11}H_{15}NO$	87	2.21
10	联苯二胺	$C_{12}H_{12}N_2$	92	2.37
11	N-戊基苯甲酰胺	$C_{12}H_{12}NO$	90	6.91
12	N-丁烯基苯甲酰胺	$C_{12}H_{12}NO$	92	6.55
13	N-己基苯甲酰胺	$C_{13}H_{12}NO$	91	2.22
14	N-己烯基苯甲酰胺	$C_{13}H_{12}NO$	90	2.94
15	N-丙基-4-腈基苯甲酰胺	$C_{11}H_{12}N_2O$	88	3.59
16	N-己基-4-甲基苯甲酰胺	$C_{14}H_{21}NO$	92	3.83
17	N-丁基-4-腈基苯甲酰胺	$C_{12}H_{14}N_2O$	85	4.20
18	N-戊基-4-腈基苯甲酰胺	$C_{13}H_{16}N_2O$	95	2.54
19	N-戊烯基-4-腈基苯甲酰胺	$C_{13}H_{14}N_2O$	93	2.64
20	N-己基-4-腈基苯甲酰胺	$C_{14}H_{18}N_2O$	88	6.91
21	N-己烯基-4-腈基苯甲酰胺	$C_{14}H_{18}N_2O$	90	4.01

从表中可看出,聚对苯二甲酸己二酰胺热裂解产物可能主要是苯腈(峰 2)、对苯二腈(峰 6,含量最大)、N-烷基苯甲酰胺(峰 8,9,11,13)、N-烯烷基苯甲酰胺(峰 12,14)、N-烷基-4-腈基苯甲酰胺(峰 15,16,17,21)、N-烯烷基-4-腈基苯甲酰胺(峰 19,21),烷基和烯烷基的最大碳数均为 6。

根据 PGC-MS 分析结果可知,以聚对苯二甲酸己二酰胺为主链的耐高温材料,在热分解过程中苯环稳定,不易分解,链断裂主要发生在酰胺键(见图 7-74)和苯环与酰胺基相连的键上(见图 7-75)。三个相邻的高分子链节若发生裂解方式 1 的裂解,同时生成的烷基和烯烷基发生碳链断裂,则生成 N-烷基-4-腈基苯甲酰胺($n=2\sim 6$)、N-烯烷基-4-腈基苯甲酰胺($n=2\sim 6$);若同时发生裂解方式 1 和 2 的裂解,同时生成的烷基和烯烷基再次发生碳链断裂,则相应的生成 N-烷基苯甲酰胺($n=2\sim 6$)、N-烯烷基苯甲酰胺($n=2\sim 6$)。苯环两端的两个酰胺基最活泼,所以也最容易发生裂解、脱水,生成苯腈、对苯二腈,裂解产物中这两种产物的含量也最高。

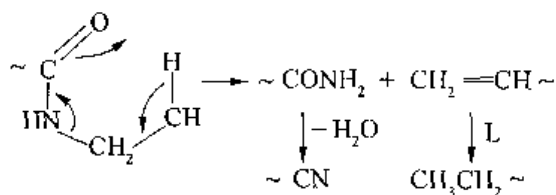


图 7-74 聚对苯二甲酸己二酰胺的热裂解方式 1

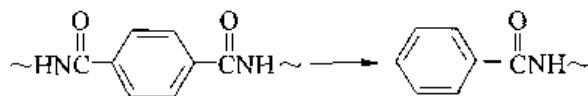


图 7-75 聚对苯二甲酸己二酰胺的热裂解方式 2

第五节 荧光光谱法

荧光和磷光同属于发光光谱,反映了分子在吸收辐射能被激发到较高电子能态后,为了返回基态而释放出能量。荧光(fluorescence)是分子在吸收辐射之后立即(在 10^{-8}s 数量级)发射的光,而磷光(phosphorescence)则是在吸收能量后延迟释放的光。两者的区别是:荧光是由单态-单态的跃迁产生的,而磷光所涉及的是三重态-单态跃迁。

荧光光谱通过激发光谱和发射光谱提供包括荧光强度、量子产率、荧光寿命、荧光偏振等多个物理参数,具有灵敏度高(含 $1 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 质量比的生色团即可产生足够强的检测信号)、选择性强、用样量少、方法简便等优点。尤其是荧光探针(probe)或标记(label)的引入极大地扩展了荧光光谱在高聚物研究中的应用。目前,荧光光谱已经深入到高聚物科学的各个领域,它能提供分子水平的信息,在高聚物构象、形态、动态以及共混相容性等方面的研究已取得显著的成功。

一、荧光光谱的基本原理与方法

1. 荧光光谱的基本原理

荧光光谱(Fluorescence Spectroscopy)与紫外光谱一样都是电子光谱,不同的是前者为电子发射光谱,后者为电子吸收光谱。

样品受到光源发出的光照射,其分子和原子中的电子由基态激发到激发态。激发态有两种电子态:一种为激发单线态,处于这种状态的两个电子的自旋是配对的(反相平行),自旋量子数的代数和 $s=0$,保持单一量子态,即 $2s+1=1$;第二种为激发三线态,处于这种状态的两个电子的自旋不配对(同相平行),自旋量子数的代数和 $s=1$,在激发时分裂为 3 个量子态,即 $2s+1=3$ 。

当电子从最低激发单线态 S_1 回到单线基态 S_0 时,发射出光子,称为荧光。这一辐射过程($S_1 \rightarrow S_0$)的寿命很短,约 10^{-8}s ,所以在许多分子中它能有效地与其他转移激发能的过程相竞争。当电子从最低激发单线态 S_1 进行系间窜跃到最低激发三线态 T_1 ,再从 T_1 回到单线基态 S_0 时,发射出光子,称为磷光。三线态持续寿命较长,因此磷光的发射速率很慢,可达 $0.01 \sim 100\text{s}$ 。荧光和磷光的发射过程如图 7-76 所示。

2. 高聚物荧光光谱的研究方法

只有含荧光发射基团(如共轭双键或 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁)的物质才有可能发射荧光。强荧光物质的分子多是平面型并具有一定的刚性。取代基团的类型对荧光强度有较大的影响,有些基团,如 $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ 可以加强荧光;还有一些基团,如 $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ 则减弱荧光。

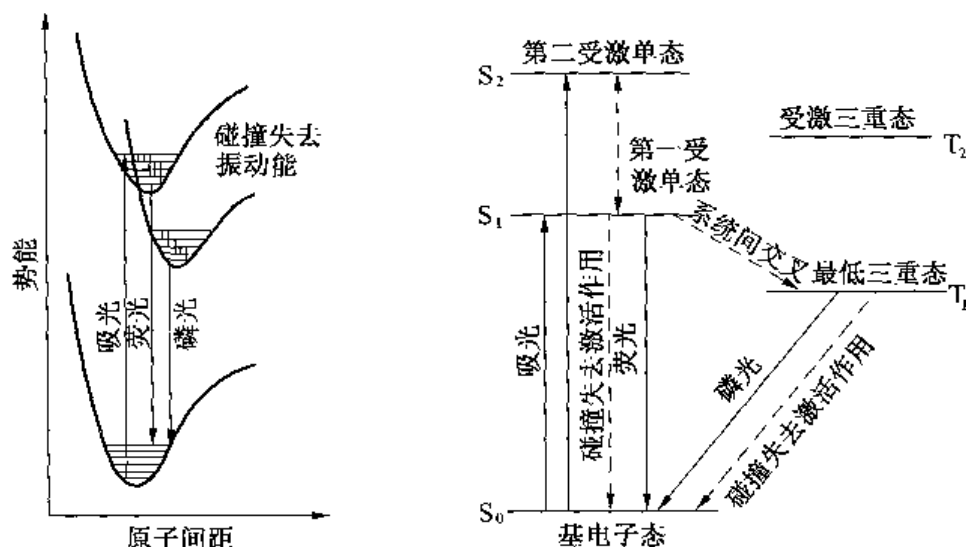


图 7-76 荧光和磷光的发射过程示意图

高聚物荧光光谱研究从方法上可分为直接测定法和间接测定法两种。直接测定法是利用高聚物自身发射的荧光进行分析的方法,又称为“自荧光”或“内源荧光”方法。间接测定法是引入荧光探针(即“探针”(probe)或“标记”(label)化合物),在分子水平上研究某些体系的物理、化学过程以及检测某些特殊环境下材料的结构和物理性质的方法。所谓“探针”是将含生色团小分子用物理方法分散在高分子体系中,而“标记”则是指生色团以化学键连接在分子链上。按不同研究目的,“标记”基团可以连接在链内或链端,同一分子链上可以含一种或两种不同的生色团。

间接测定法的基本特点是具有高灵敏度和极宽的动态时间响应范围,可用于体系稳态性质的研究和动态过程的监测。该方法所需探针试剂浓度极稀,仅 10^{-9} mol/L 的浓度就能满足检测要求,对研究那些要求尽量减少外来分子影响的体系非常重要。值得注意的是,所选择的探针必须与被研究高聚物的某一微区具有特异性的结合,并且结合得比较牢固,同时探针试剂的荧光要对环境条件敏感,但又不能影响被研究高聚物的结构和特性。

间接测定法中引入的探针在高聚物体系中的旋转弛豫对高聚物的分子质量不敏感,只与其自由体积相关。不同类型的探针在激发后的构象变化所涉及的体积大小不同,可以反映出不同体积分数,因此可利用这一特点估测体系中不同自由体积的分布。按照弛豫机制的不同,探针至少可分为 5 种类型:①具有分子内电荷转移态的给体-受体分子探针(TICT);②可形成激基缔合物的探针(Excimer);③预扭曲 TICT 型探针;④异构体类 Dewar 型探针;⑤二苯乙烯类化合物的顺反异构化探针,如图 7-77 所

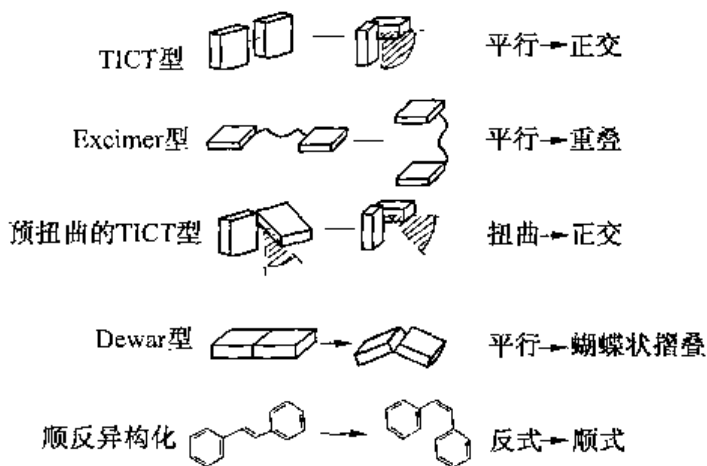


图 7-77 不同类型荧光探针的弛豫机制示意图

示。不同类型的探针具有不同的检测极限,激基缔合物的形成和顺反异构化的变化能测得高聚物中较大的自由体积,而预扭曲的 TICT 型及 Dewar 型探针则测定体系中较小的自由体积,TICT 型探针的检测范围介于两者之间。

二、荧光光谱仪与谱图

1. 荧光光谱仪

荧光光谱仪(如图 7-78 所示)与紫外光谱仪、红外光谱仪的不同之处主要有两点:一是它有两个单色器,在样品池前设一激发单色器,光经激发单色器滤光后照射样品池,样品产生的荧光经过第二个单色器——发射单色器后进入检测器;二是为了避免激发单色器的辐射光被检测,在垂直于入射光的方向测定荧光或磷光的相对强度。进行磷光测定时,在样品室内必须装有带石英窗的特殊杜瓦瓶和石英试样管。如果在荧光仪的样品池前后的光路中分别加偏振器和检偏器还可以测量偏振荧光。

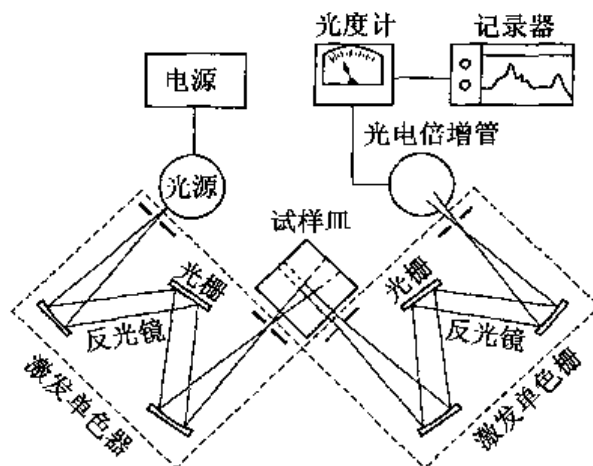


图 7-78 荧光光谱仪的结构示意图

荧光光谱仪的光源一般用氙灯或高压汞灯。而有些文献中介绍的 X 荧光光谱仪则是用 X 射线或放射性同位素辐射源照射样品,将其原子中的某内层电子轰击出来成为自由电子,并在内层形成电子空穴。当其他内层电子发生层间窜跃进入空穴时发生辐射,产生荧光 X 射线。有这种荧光 X 射线的波长和强度可以获得元素的种类和含量等信息。这两种荧光分析方法的原理和研究内容是不同的,应加以区别。

先进的荧光光谱仪既能测定液体样品又能测定固体样品。聚合物的研究多用溶液体系,溶液的浓度一般为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$,用石英液槽进行测定。测定液体样品时,要慎重选择溶剂:一是要选择非极性或极性很小的溶剂;二是要求溶剂本身的吸光度小;三是要保证溶剂的纯度。无机发光材料的研究一般用固体样品,可将样品压成片状,放在小托盘中,样品平面与入射角成 45° 放置。

2. 荧光强度

稀溶液中的荧光强度(I)可由下式计算:

$$I = \phi K' A I_0 \quad (7-48)$$

式中: ϕ 为荧光量子产率,代表处在电子激发态的分子放出荧光的几率; K' 为检测效率,是与荧光仪结构有关的参数,并与样品和聚光镜之间的距离、检测器的灵敏度有关; A 为吸光度; I_0 为入射光的强度。

荧光量子产率的定义为

$$\phi = \frac{\text{发射的荧光量子的数目}}{\text{吸收到激发单线态的光量子的数目}} \quad (7-49)$$

ϕ 的测量很困难,所以实际工作中往往是用相对荧光强度,而不用绝对荧光强度 I 值。

3. 荧光光谱图

一台荧光光谱仪可对任何一种荧光试样提供两种荧光光谱: 荧光激发光谱(excitation spectrum)和荧光发射光谱(emission spectrum)。荧光激发光谱是固定发射单色器的波长 λ_{em} 及狭缝宽度, 使激发单色器的波长连续变化, 从而得到荧光激发扫描谱图, 其纵坐标为相对荧光强度, 横坐标为激发光的波长。荧光发射光谱通常称为荧光光谱, 它是固定激发单色器的波长 λ_{ex} 及狭缝宽度, 使发射单色器的波长连续变化, 从而得到荧光发射扫描谱图, 其纵坐标为相对荧光强度, 横坐标为发射光的波长。荧光光谱与紫外-可见光谱在聚合物的分析中往往同时使用, 相互印证。其中, 荧光激发单色器波长 λ_{ex} 的固定数值可通过测定样品的紫外-可见光谱的最大吸收所对应的波长值来确定; 荧光发射单色器波长 λ_{em} 的固定数值可通过荧光发射光谱的最大强度所对应的波长值来确定。

图 7-79 给出了葱的甲醇溶液($0.3\mu\text{g}/\text{mL}$)测得的发射和激发光谱。其中, 曲线 A 是从 $350\sim 500\text{nm}$ 的发射光谱; 曲线 B 是激发光谱, 波长从 $220\sim 390\text{nm}$ 。激发光谱中每一谱带的波长位置和紫外-可见吸收光谱中谱带的位置是一样的。从图中还可以看出, 葱的发射光谱与激发光谱互为映像。

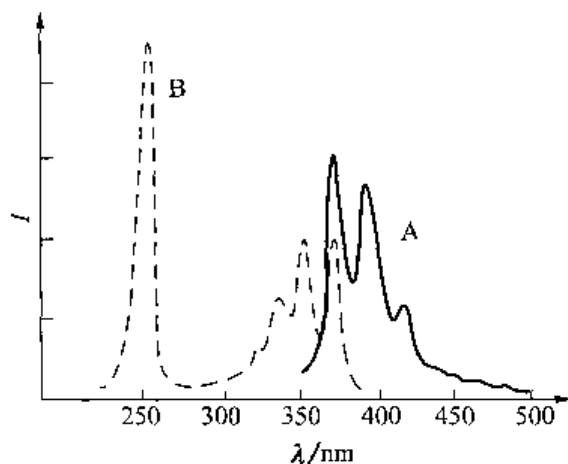


图 7-79 葱的发射光谱(A)及激发光谱(B)

三、荧光光谱法在高分子材料研究中的应用

荧光光谱法应用在高分子材料研究中虽然只有 20 年的历史, 然而其应用已深入到高分子科学中许多领域。由于其灵敏度极高, 在分子溶液、共混物等方面的研究十分引人注目。

1. 高分子在溶液中的形态转变

合成聚合物的激基缔合物荧光最早是在聚苯乙烯溶液中发现的, 聚苯乙烯在溶液中的激基缔合作用已被许多学者所研究。所谓高分子溶液中的激基缔合物, 是指对于像聚苯乙烯这类聚合物中的苯环或其他芳环等具有平面 π 电子共轭结构的发色基团, 除单独存在外, 还有可能由于分子链处于某种构象时, 邻近的两平面结构相互平行靠近产生相互作用, 从而形成一种激基缔合物(eximer)。这种激基缔合物吸光后发出了不同于单独发色基团(monomer)的异常荧光。反映在荧光光谱图上, 就表现为聚合物(如聚苯乙烯)溶液的荧光谱峰与相应的结构单元(如乙苯)的荧光谱峰有明显不同, 如图 7-80 和图 7-81 所示。

钱人元等研究了聚苯乙烯在二氯乙烷和环己烷中激基缔合物的形成随浓度的变化, 并将激基缔合物与单体单元的荧光强度之比 I_E/I_M 对浓度作图, 发现 $I_E/I_M \sim \lg c$ 曲线上存在一个明显的转折: c_s 。图 7-82 为聚苯乙烯在二氯乙烷溶液中的荧光激发谱和发射谱。图 7-83 为该荧光谱的 I_E/I_M 对 $\lg c$ 的关系图。

聚苯乙烯是柔性链高分子, 二氯乙烷是它的良溶剂。高分子在极稀的良溶剂中呈扩张线团形态, 线团的扩张是链段与溶剂间相互作用产生链段间排斥力, 即所谓的体积排斥效应

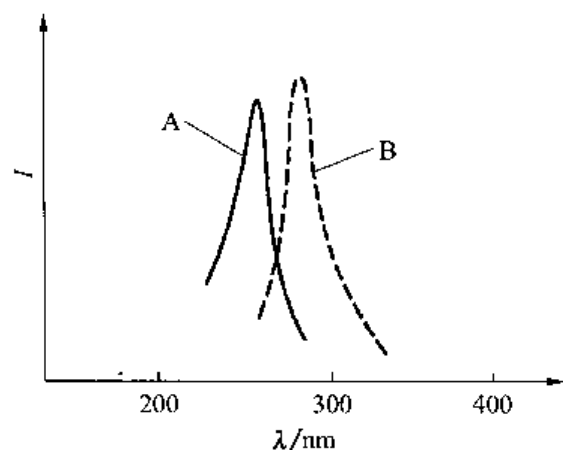


图 7-80 乙苯的吸收光谱(A)和
激发荧光光谱(B)图

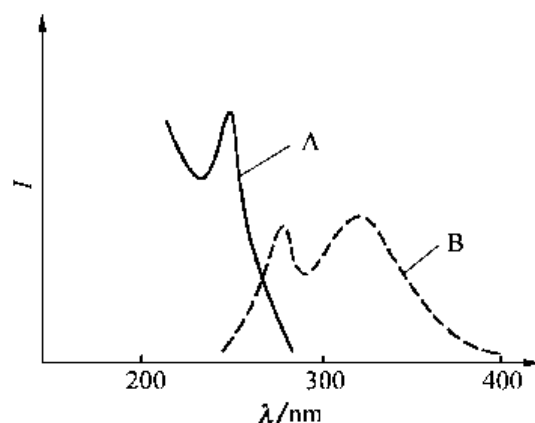


图 7-81 聚苯乙烯的吸收光谱(A)和
激发荧光光谱(B)图

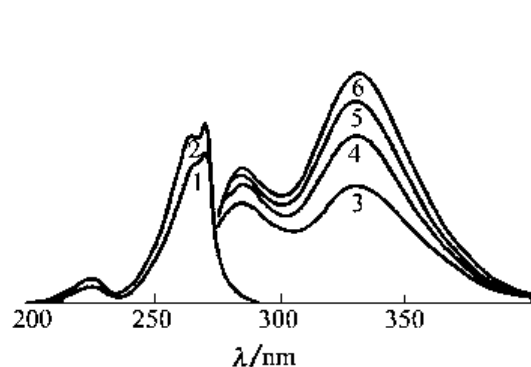


图 7-82 聚苯乙烯-二氯乙烷溶液的荧光激发谱
和发射谱

激发谱: 发射波长 1—330nm; 2—285nm;
激发狭缝宽 2.5nm
发射谱: 生色团浓度 3— 1.04×10^{-3} mol/L;
4— 2.45×10^{-2} mol/L; 5—0.367 mol/L;
6—1.10 mol/L

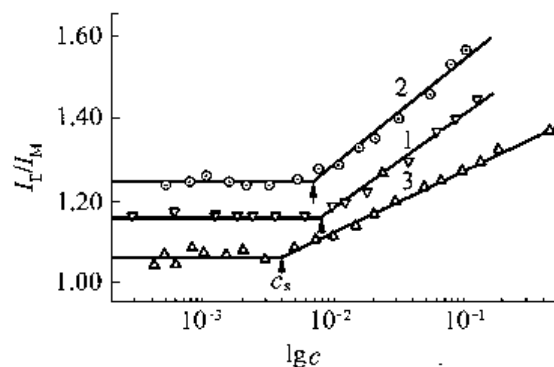


图 7-83 聚苯乙烯-二氯乙烷溶液荧光谱
 I_E/I_M 对 $\lg c$ 的关系图

试样的相对分子质量: 1— 9.54×10^3 ;
2— 2.52×10^5 ;
3— 6.09×10^5 ;
 I_E/I_M 为 I_{330}/I_{285}

的结果。由于线团间距离大而不存在线团与线团间的相互作用,在极稀的浓度范围内,线团的平均尺寸和链段在线团内分布的平均空间密度没有浓度依赖性,因而线团中芳环层叠对的空间密度也没有溶剂浓度的依赖性, I_E/I_M 为恒定值。随着浓度的增加,孤立的高分子线团逐渐靠近,当浓度达某一值(c_s)时,高分子的形态开始受邻位线团的影响,线团上局部靠近的链段间的排斥力抵消了线团内链段之间的排斥力而使线团收缩,其结果是线团内链段的密度增大,链内非相邻生色团间形成芳环层叠对的几率增加,因此 I_E/I_M 随浓度的升高而增加。随着浓度的继续增大,邻近线团越来越多,线团间距越来越小,线团进一步收缩以至不同线团上的链段开始互相贯穿。此结论同中子、X 射线小角散射的结果一致。

2. 高分子共混物的相容性和相分离

不同品种的高分子均聚物共混,有可能获得具有新的功能,或综合两者优点的新材料体系。自 20 世纪 70 年代以来,这一领域的研究有了很快的发展。组成共混物的高分子间若存在特殊相互作用,包括氢键、偶极-偶极、离子-离子、电荷转移络合等,便会产生有利于互相溶解的混合焓,因而形成相容体系。

用荧光光谱法表征高分子共混体系的相容性主要有两种方法:激基缔合物法和 Forster 能量转移法。

Frank 发展了用含芳香基均聚物的激基缔合物来研究高聚物相容性的技术。用 0.2% 聚 β -乙萘与不同的聚烷基丙烯酸甲酯共混,发现 I_E/I_M 随两组分溶度参数差增大而升高。当溶度参数差接近零时, I_E/I_M 最小,表明两组分以分子水平相容。后来 Frank 又将该技术用于研究 PS/聚乙烯基甲基醚共混物的相分离。对于聚苯乙烯-聚乙烯基甲基醚体系,从甲苯溶液中成膜表现出相容的性质,从 THF 溶液中成膜则出现相分离。在相同的聚苯乙烯含量时,相分离体系的 I_E/I_M 远高于相容体系。钱人元等发现,对从甲苯中成膜的聚苯乙烯-聚乙烯基醚体系,聚苯乙烯含量低于 5% (质量分数) 时, I_E/I_M 为一常数,小于聚苯乙烯在良溶剂中的数值,这表明两种聚合物以分子水平相容。这与 Ernst R.R. 用二维 NMR 研究共混物自旋扩散谱的结论是一致的。

江明等用荧光光谱法研究了含氢键体系的相容性。所用的含荧光生色团的聚合物是乙萘基萘(VN, 90%) 和少量甲基丙烯酸甲酯(MMA) 的共聚物(PVM), 后者提供了与对应聚合物生成氢键的羰基, 与之共混的对应聚合物为含羟基的聚苯乙烯[PS(OH)]。在羟基含量很低时, I_E/I_M 几乎不随 -OH 的含量而改变, 表明了 PVM 在 PS(OH) 中的状态是独立成形的。在羟基含量较高(>2.8%) 时, I_E/I_M 在一个低值的水平上保持不变, 这表明体系中形成激基缔合物的可能性大为减少, 即 PVM 已和 PS(OH) 充分贯穿和均匀混合了。介于此两区域之间, 明显的存在一个转变区。氢键作用的增强使 PVM 链由自身聚集的状态过渡到在 PS(OH) 基质中的充分均匀混合。荧光光谱法给出的如此之低含量下的相容行为的变化, 是其他相容性技术如 DSC 或动态力学方法等所无法观察到的。

激基缔合物法仅适用于研究含生色团的均聚物的共混体系。而 Forster 能量转移法却具有更普遍的意义。这一方法的基本原理在于: 当某种体系中同时存在一种荧光能量给体 D(donor) 和一种能量受体 A(acceptor) 时, 它们之间的能量转移效率 E 与其间的距离的 6 次方成反比, 即 $E = 1/[1 + (D/R_0)^6]$ 。这里的 D 是两生色团之间的距离, R_0 是所谓特征距离, 它取决于 D 的发射光谱和 A 的吸收光谱间重叠的程度及体系的折光指数等。对给定的体系来说, 它是一个常数。通常, R_0 值为 2~4nm, 由于生色团间的能量转移效率强烈依赖于两者的距离, 如将两种荧光生色基团分别标记到两种聚合物上, 则可通过其能量转移效率的变化来了解 2~4nm 尺度下异种分子间相互混合的程度。显然, 体系由相分离状态向相容性状态变化时, 其能量转移效率将有较大的增加, 因为前者只有在两相界面上才发生能量转移。

例如, 应用能量转移技术可研究聚氢化丁二烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物(PHB-b-PMMA) 对线性低密度聚乙烯(LLDPE)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) 共混体系的增容以及界面的变化, 其中 LLDPE 和 PMMA 分别用萘(能量给体) 和蒽(能量受体) 进行标记。在不相容共混体系中, 给体和受体较大的间距导致能量转移效率偏低, 但是如果存在界面扩

散,给体-受体的间距将缩短,能量转移效率将提高。图 7-84 显示出 LLDPE/PMMA 共混物在添加增容剂前后荧光谱图的变化,以及不同增容剂含量对能量转移效率的影响(其中 I_D/I_A 为能量给体和能量受体的荧光强度之比)。在增容剂含量低于 8%(质量分数)时,能量转移效率随含量增加而增加(即 I_D/I_A 减小),表明嵌段共聚物增强了共混界面的粘合,使不相容的两种均聚物彼此更加靠近。但当含量高于 8% 时,共聚物趋向于在共混组分中形成微区,反而使能量转移效率下降(即 I_D/I_A 增加)。

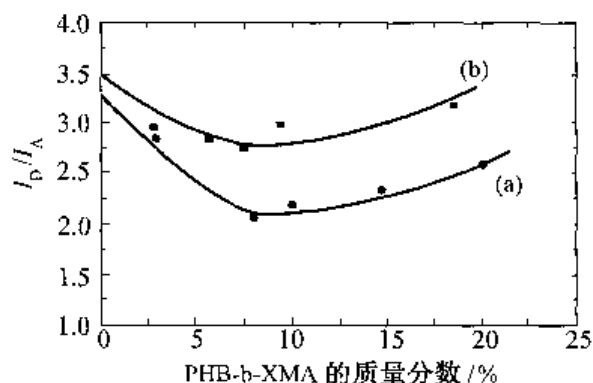


图 7-84 PHB-b-PMMA 在 LLDPE/PMMA 共混物(2:1 质量比)中的含量与能量转移效率的关系
(a)从 150℃ 到室温退火处理;
(b)从 140℃ 在液体中淬火处理。

3. 研究高聚物的降解与老化

高聚物的降解和老化过程可以利用中间和最终产物中发光基团的荧光光谱变化进行动态的描述。图 7-85 给出了某种聚酯膜在 300℃ 经不同时间热降解后在 330nm 波长激发时的荧光发射光谱,结果显示热降解后荧光发射强度明显增加,发射波长随热处理时间的延长而红移(由 1h 的 380nm 移至 5h 的 415nm),同时热处理 2h 后在 450nm 处出现宽肩峰。这些结果表明热老化过程由两个协同效应组成,即羟基化作用形成单羟基单元,随之快速发生双羟基化反应生成双羟基单元。聚酯膜经紫外光降解不同时间后在 330nm 波长激发时的荧光发射光谱见图 7-86,其变化与热老化不同。光降解后在 460nm 处的荧光发射强度虽处理时间的延长而显著增强,但无红移现象,由此表明光降解后主要的反应是单羟基化的快速反应,仅生成极少量的双羟基单元;进一步分析还说明光老化在形成高聚物的短链段的同时伴有结构的重排和聚集。

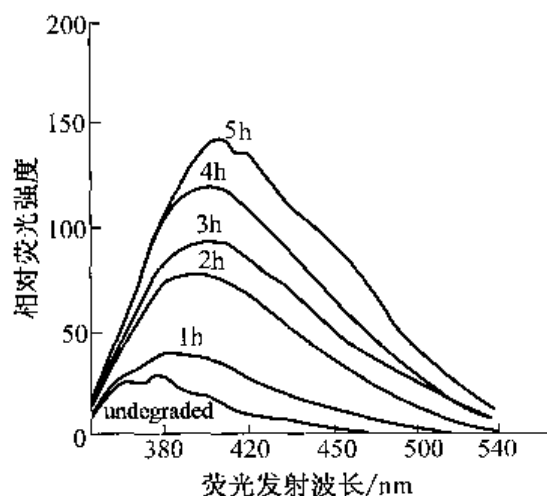


图 7-85 聚酯膜在 300℃ 热降解不同时间后的光发射光谱图(激发波长为 330nm)

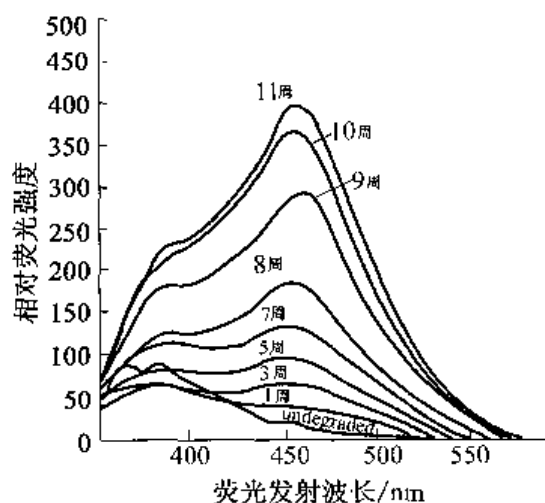


图 7-86 聚酯膜经紫外光降解后的荧光发射光谱图(激发波长为 330nm)

4. 发光聚合物材料的荧光光谱研究

为研究聚合物发光材料,往往将小分子发光物质引入聚合物长链中。例如图 7-87 显示出取代肉桂酸单体钕盐与相应的聚合物的荧光光谱,其激发光波长固定在 241.1nm。曲线 1 为取代肉桂酸单体钕盐,曲线 2 为其聚合物。可见,取代肉桂酸单体钕盐的荧光强度大,聚合后荧光减弱,在 700nm 处峰的变化尤为明显。钕(Eu)是稀土金属,具有一定数目的共轭单位的低分子有机配体与稀土金属盐形成的有机盐类有较高的发光效率,其单体聚合后,由于羧酸盐基聚集引起亚微观的不均匀性,导致 Eu^{3+} 的荧光部分淬灭,致使荧光强度减弱。

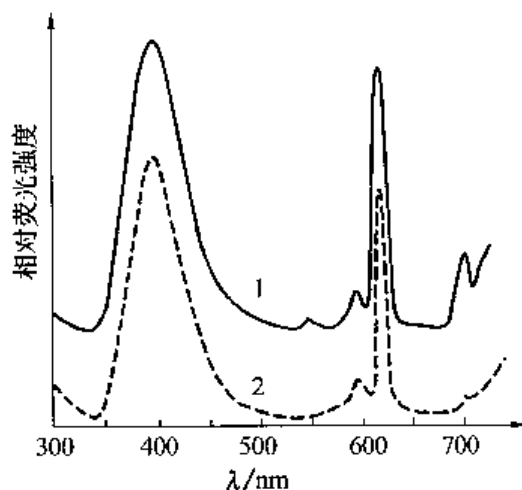


图 7-87 聚合物发光材料的荧光光谱
1—取代肉桂酸单体钕盐;2—相应聚合物

思考题

1. 简要说明紫外吸收光谱的基本原理。
2. 用紫外吸收光谱研究高分子样品时,在选择溶剂时应注意哪些问题?
3. 紫外吸收光谱在分子研究中有哪些主要用途?
4. 简要说明凝胶渗透色谱(GPC)的分离原理。
5. 许多高分子材料在存放及使用过程中,由于受到光、热、氧等作用,会产生断链而老化,常常需加入抗氧化剂以阻止断链的发生。试设计一个简单方案,简要说明如何使用 GPC 来评价所加入的抗氧化剂效能的好坏。
6. 有两种不同厂家生产的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的三嵌段共聚物(SBS),用 GPC 分析时发现两者的淋出体积相同,是否可以断定两种 SBS 的分子质量相同。请说明原因。
7. 简要说明 WAXD 和 SAXS 的基本原理。
8. 简要说明如何应用 WAXD 测定高分子材料的结晶度。
9. SAXS 在分子研究中有哪些主要用途?
10. 简要说明有机质谱法(MS)对物质进行定性和定量分析的基本原理。
11. MS 的谱图解析方法主要包括哪些步骤? 如何识别质谱图中分子离子峰?
12. 请写出分子离子峰 $m/e = 142$ 的烷烃的分子式,并计算出其 $(M+1)$ 与 M 峰的强度比。
13. 荧光光谱与紫外光谱在工作原理上有何不同? 发射荧光的物质有哪些结构特点?
14. 如何用荧光光谱法研究聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与含羟基的聚苯乙烯共聚物[PS(OH)]共混体系的相容性与羟基单元含量的关系?

参考文献

- 1 汪昆华,罗传秋,周啸. 聚合物近代仪器分析[M]. 第二版. 北京:清华大学出版社,2000.

- 2 董炎明. 高分子分析手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- 3 周贵恩. 聚合物 X 射线衍射[M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1989.
- 4 高家武. 高分子材料近代测试技术[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994.
- 5 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- 6 吴人洁. 现代分析技术——在高聚物中的应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- 7 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术——材料 X 射线衍射与电子显微分析[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- 8 J. F. 拉贝克. 高分子科学实验方法——物理原理与应用[M]. 吴世康, 漆宗能译. 北京: 科学出版社, 1987.
- 9 刘粤惠, 刘平安. X 射线衍射分析原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- 10 Kakudo M, Kasai N. X-ray diffraction by polymers[M]. Tokyo: Kodansha LTD & Elsevier Publishing Company, 1972.
- 11 Alexander L E. X-Ray diffraction methods in polymer science[M]. New York: Wiley-Interscience, 1969.
- 12 Glatter O, Kratky O. Small angle X-ray scattering[M]. London: Academic Press, 1982.
- 13 Klopffer W. Introduction to polymer spectroscopy[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- 14 Waters Associates. Know more about your polymer[M]. Milford: Millipore, 1981.
- 15 Belcnkii B G, Vilenchik L Z. Modern liquid chromatography of macromolecules[M]. Amsterdam: Elsevier, 1983.
- 16 Harmon D J. Third international seminar on gel permeation chromatography [M]. Geneva: Waters Associates, 1966.
- 17 朱怀江, 蔡玉娥, 魏莹璐, 等. 精细与专用化学品, 2004, 12(6): 19.
- 18 喻颖, 马年方, 黄世强. 弹性体, 2006, 16(1): 13.
- 19 姜春明, 张汉昌, 林祥钦, 等. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(15): 751.
- 20 牛永生, 周伟. 安阳工学院学报, 2006, 1: 1.
- 21 朱寒, 吴一弦, 郭青磊, 等. 北京化工大学学报, 2004, 31(6): 47.
- 22 徐跃, 李向山. 理化检验——物理分册, 2003, 39(1): 28.
- 23 赵贵平, 郭红. 橡胶工业, 2003, 50(5): 314.
- 24 曹京宜, 付大海, 张峰, 等. 涂料工业, 2004, 34(2): 46.
- 25 李卫青, 贾德民, 傅伟文, 等. 弹性体, 2002, 12(1): 5.
- 26 赵邦蓉, 赵贵平, 杨红燕. 橡胶工业, 1998, 45(9): 564.
- 27 吴茜薇. 材料工程, 1996(8): 42.
- 28 钱人元, 曹锦, 陈尚贤. 中国科学(B辑), 1983, B12: 1080.
- 29 Morawetz H J. J Polym Sci. Part A: Polym. Chem., 1999, 37(12): 1725.
- 30 Frank C W, Gashgari M A. Macromolecules, 1979, 12: 163.
- 31 Amrani F, Hung J, Morawetz H. Macromolecules, 1980, 13: 649.
- 32 Jiang M, Li M, Xiang M, et al. Adv. Polym. Sci, 1999, 164: 121.
- 33 Winnik M A, Xu H. Polymer, 1991, 32(1): 84.
- 34 Roots J, Nystrom B. Eur. Polym J, 1979, (15): 1127.
- 35 Zhao H, Huang B. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 307.
- 36 Dipasquale G, Larosa J A D. Mater Sci, 1997, 32: 3021.
- 37 Miller C E, Eichinger B E, Gurley T W, et al. Anal Chem, 1990, 62: 1778.