

聚合物表征

江盛玲

Tel:64433716

E-mail:



参照书

- 1. 聚合物材料表征与测试**，杨万泰，中国轻工业出版社
- 2. 材料构造表征及应用**，吴刚，化学工业出版社
- 3. 聚合物构造分析**，朱诚身，科学出版社
- 4. 高分子物理(第四版)**，华幼卿，金日光，化工出版社
- 5. 高分子科学前沿与进展**，董建华，科学出版社
- 6. 聚合物材料的动态力学分析**，T.穆腊亚马 著 谌福特 译，轻工业出版社
- 7. 高聚物与复合材料的动态力学热分析**，过梅丽，化学工业出版社

课程安排

- **第1~5周** **课堂教学（教409）**
- **第6~8周** **试验教学（综合楼）**
- **第9周** **考试**

课程内容

- 绪论
- 红外光谱(IR)
- X射线衍射光谱(XRD)
- 凝胶渗透色谱(GPC)
- 热分析(DSC及TGA)
- 动态力学性能研究(DMTA)
- 显微分析
- 加工性能分析

学习目的



要点

- 了解有关仪器的基本构造和测量原理
- 掌握有关仪器的功能及可提供的信息
- 基本具有利用多种分析手段对聚合物构造和性能进行综合分析的能力

课程考核

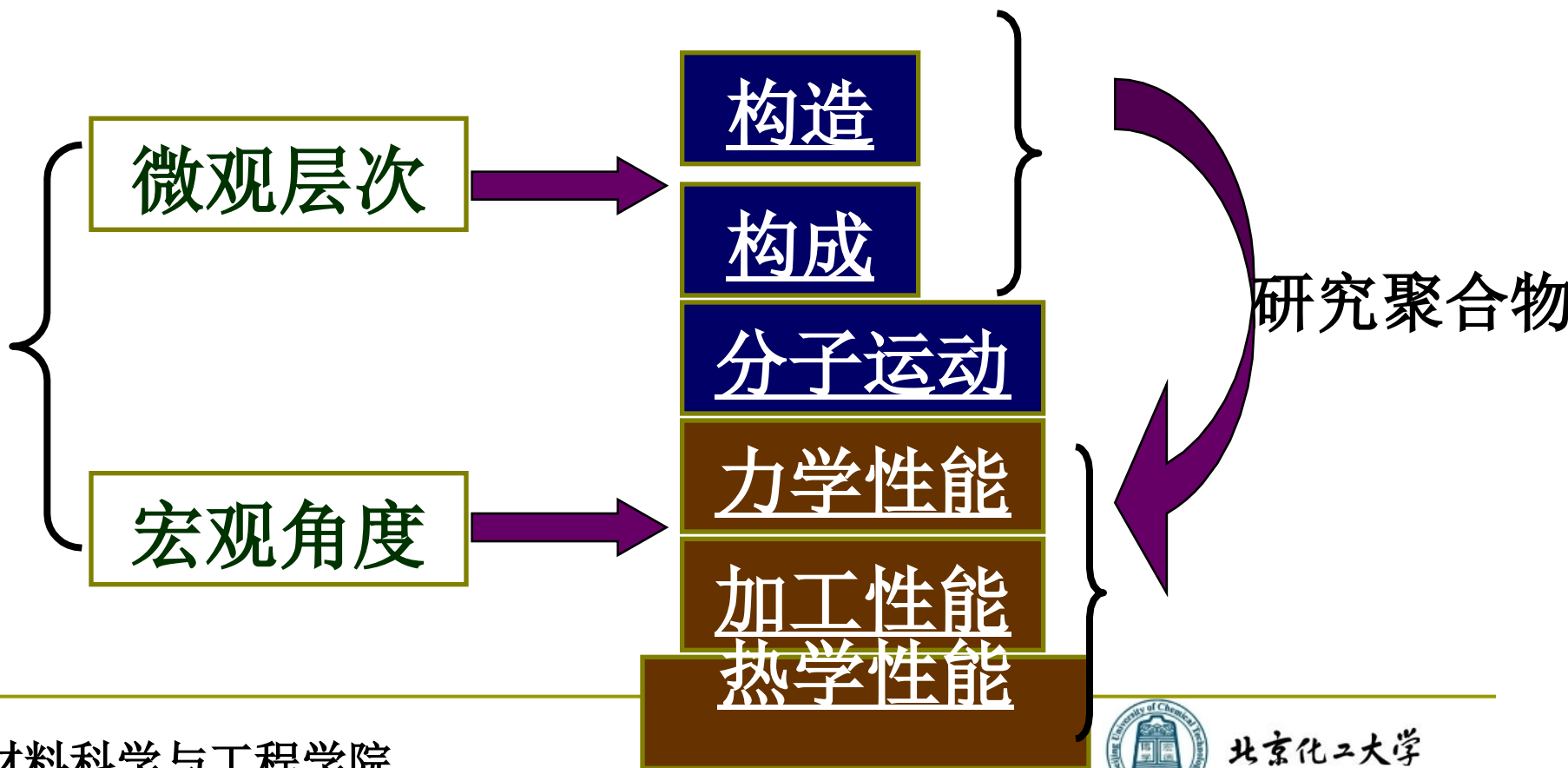


平时成绩 30%
(出勤情况+试验报告)

考试 70%

绪论

- 聚合物表征：用当代试验技术（物理、化学），尤其是用近代仪器分析手段，从



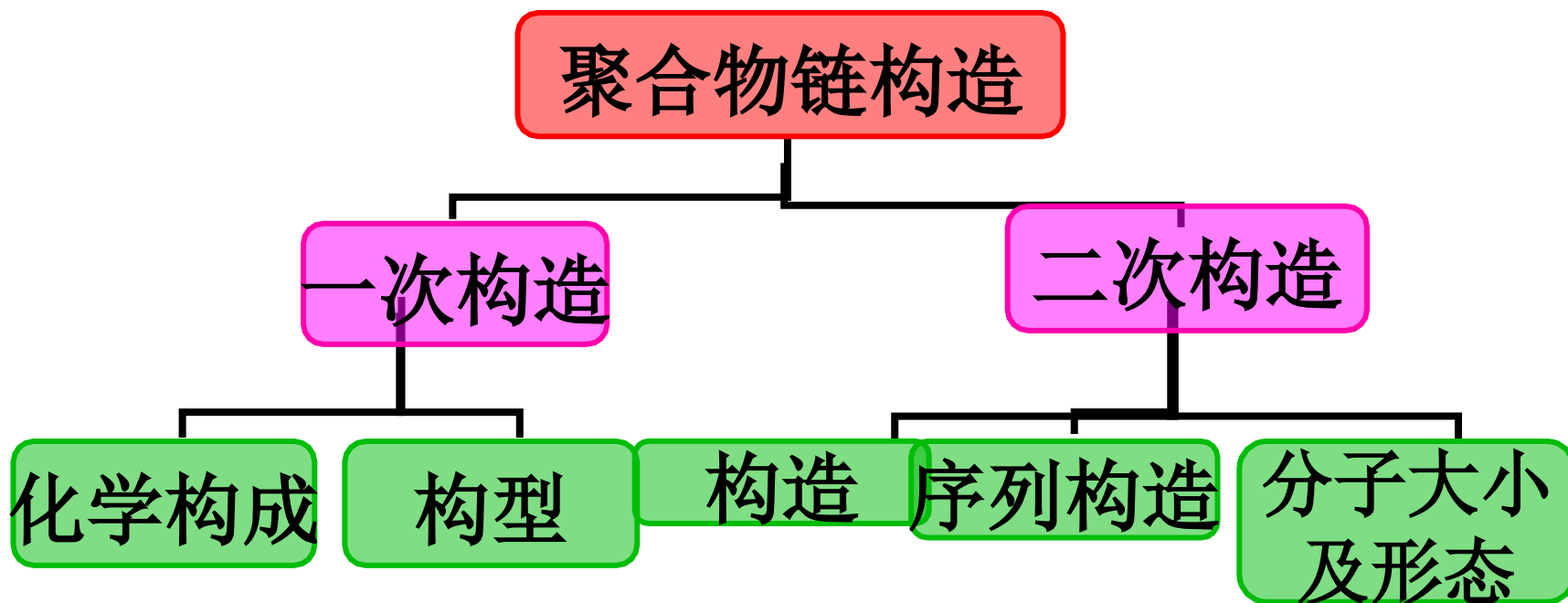
聚合物的构造特点

- **高相对分子质量：** 聚合物分子量几千到几十万甚至几百万
- **链状构造：** 聚合物是由许多简朴的构造单元经过共价键反复键接而成的长链构造
- **多分散性：** 聚合物是分子链长度不等的同系物的混合物。其分子量是同系物的平均值
- **构造的不均一性**



一、聚合物链构造

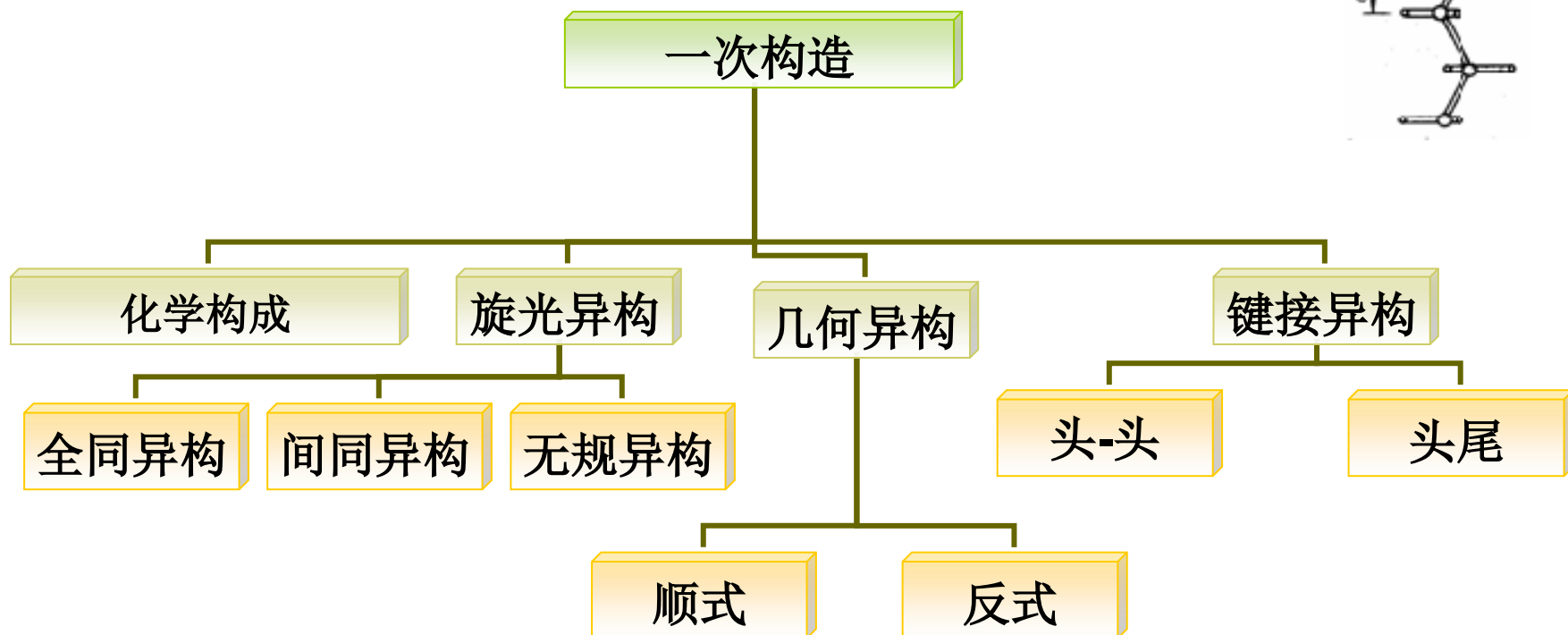
单个高分子链的构造和形态。研究单个分子链中原子或基团的几何排列情况。



链构造决定聚合物基本性能

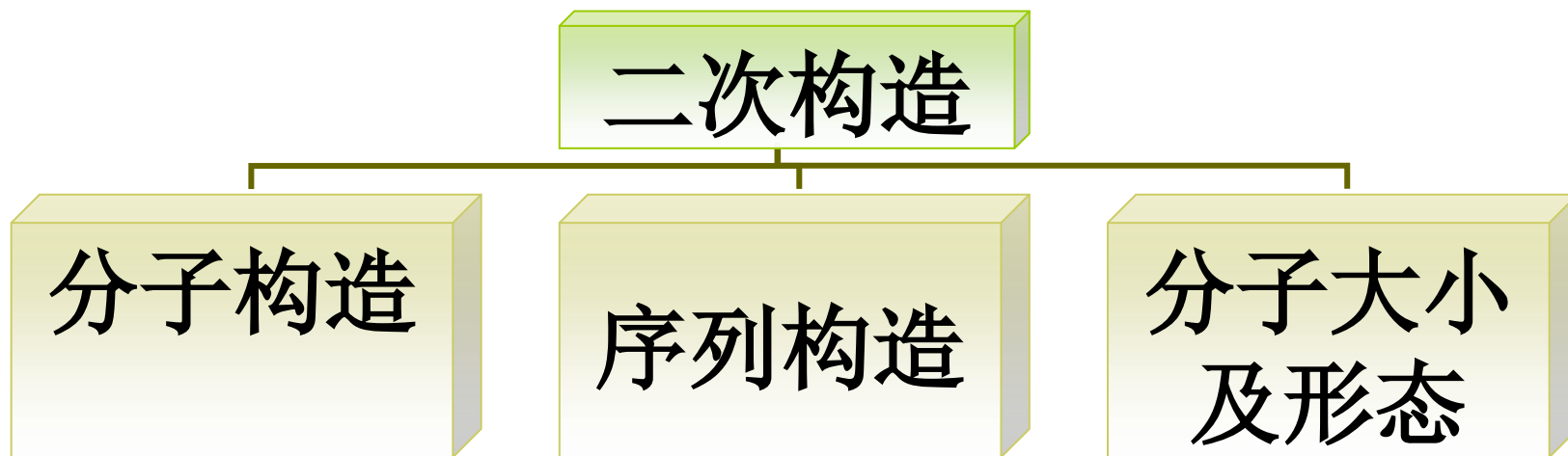
一次构造(近程构造)

单个高分子内一种或几种构造单元的化学构造和立体化学构造。



二次构造（远程构造）

整个分子的大小和在空间的形态。这些形态伴随条件和环境的变化而变化，又称远程构造。



构造

聚合物分子链的形状

线形高分子

支化高分子

交联网络

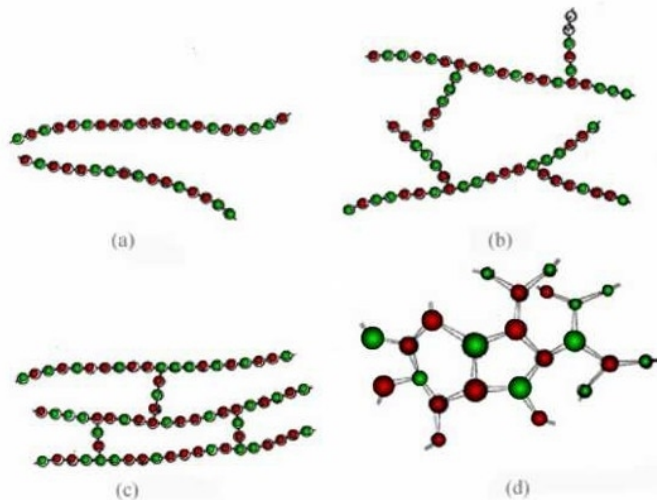


图 1.11 线型(a)、支化(b)、交联(c)和三维网络分子结构(d)示意图

超支化构造：树状、球状(笼状)



共聚物的序列构造

两种或多种单体在共聚物中的排列情况

无规共聚 (-co-)



交替共聚 (-alt-)



嵌段共聚 (-b-)

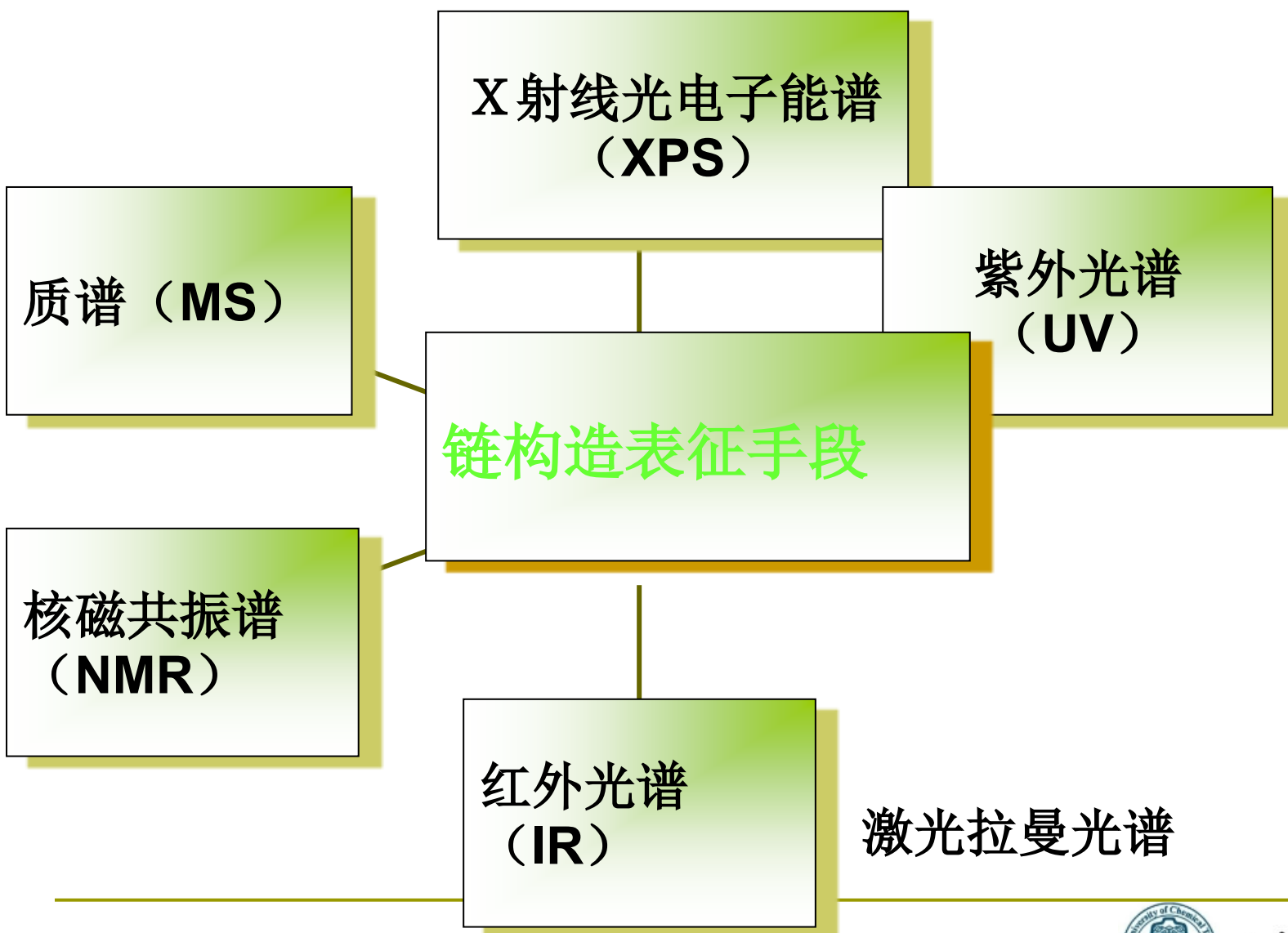


接枝共聚 (-g-)

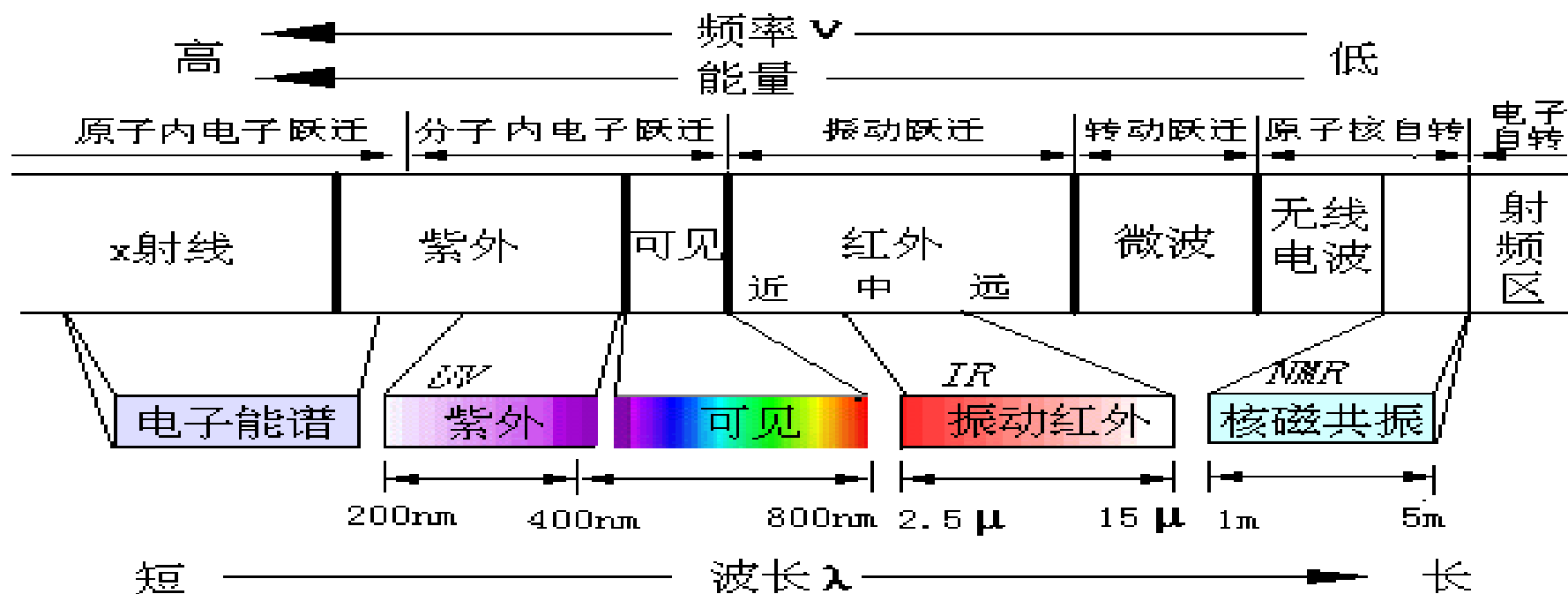


聚合物链构造的主要表征手段

——波谱分析



电磁波谱 (Electromagnetic Spectrum)

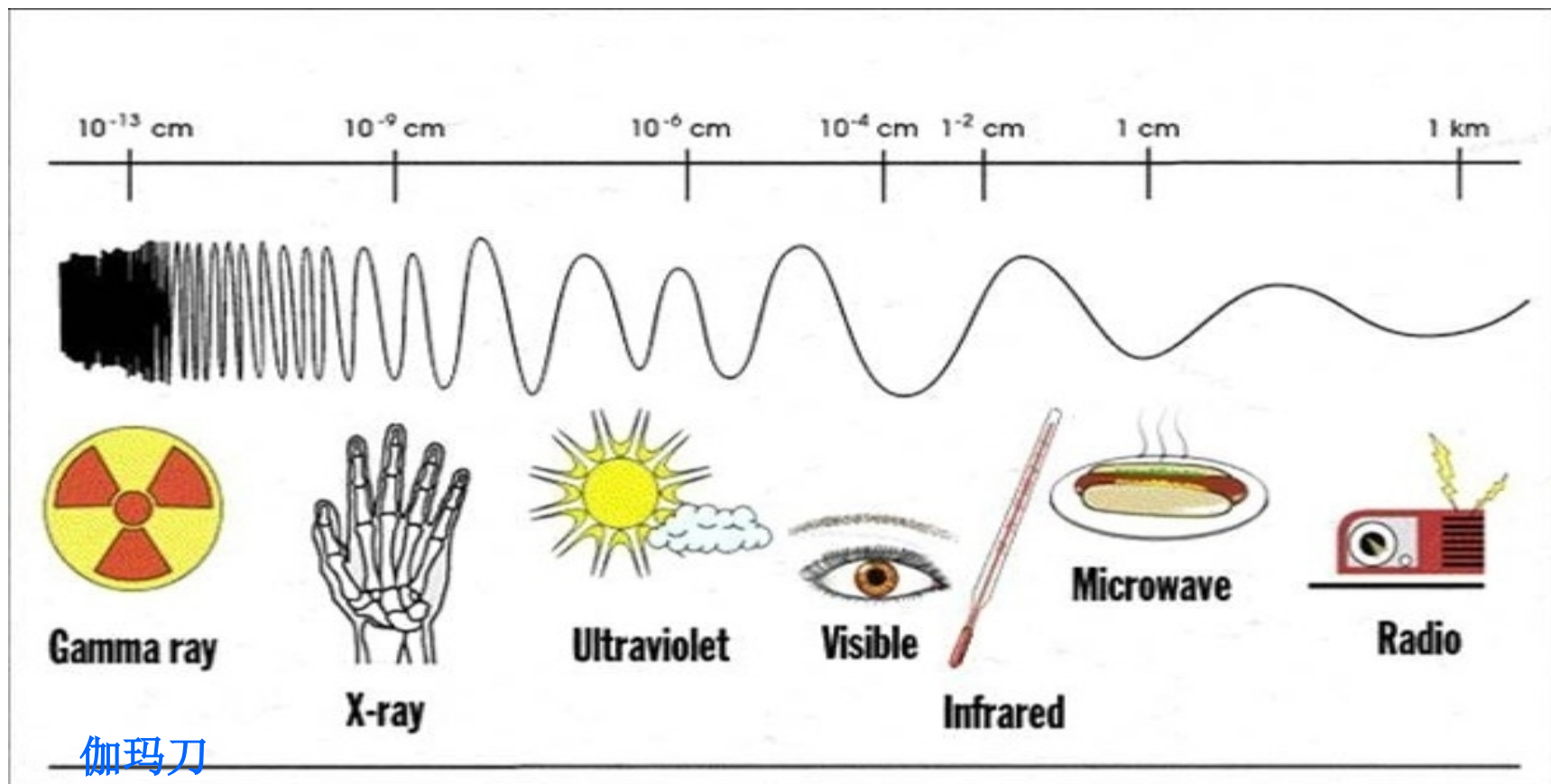


光波谱区及能量跃迁相关图

波粒二象性 波动性 $\lambda\nu = c$ ($c=3 \times 10^8 \text{ m/s}$)

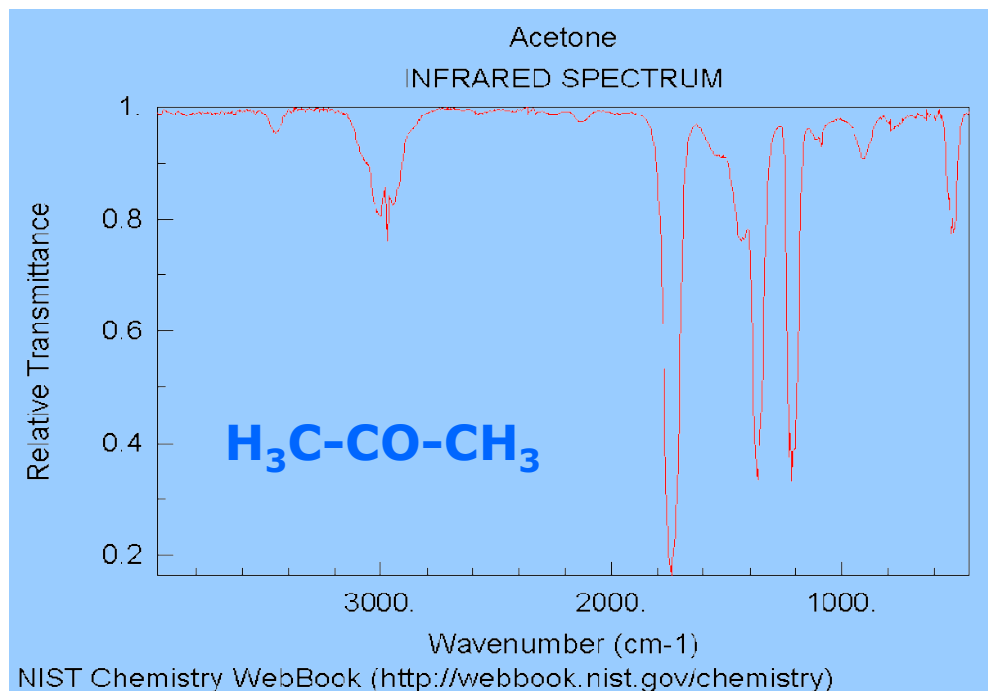
粒子性 $E = h\nu$ ($h=6.62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)

电磁波总谱



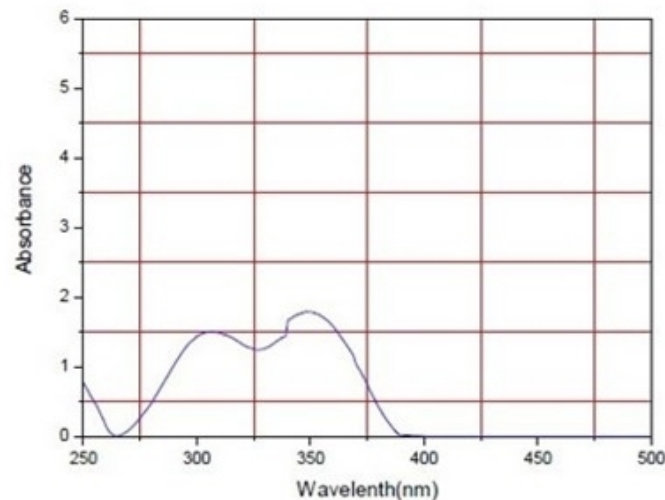
红外光谱法 (IR)

- 措施简朴，经验丰富
- 适合做定性研究（官能团，侧基，端基等）
- 定量研究较差



紫外光谱法(UV)

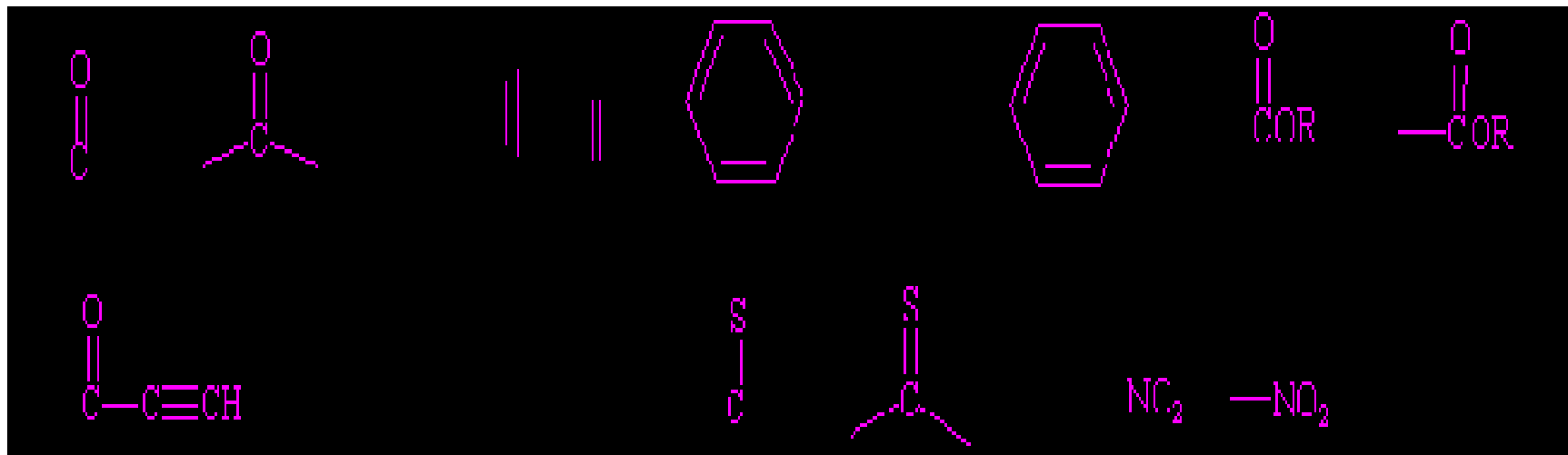
- 紫外光谱分子在200~400 nm区间内产生吸收，称为紫外吸收光谱(Ultraviolet Absorption Spectra)
- 起源于分子的电子能级间跃迁
- 只有具有重键或芳香共轭体系的化合物才有紫外活性，所以紫外光谱测定范围有限
- 因为高聚物的紫外吸收峰少(2-3个)，且峰形平坦，且这些峰反应的主要是分子中生色性和助色性基团的特征，而不是整个高分子的特征，所以定性不如红外法精确，多用于定量。



甲苯的紫外吸收光谱图

生色基团与助色团

- **生色团(chromophore)**:能够引起有机物分子在紫外及可见光区域内(200~700nm)产生吸收峰的基团。当分子中具有两个或多种共轭的生色团时,分子对光的吸收移向长波方向(红移),共轭体系越长,吸收光的波长越长,当物质吸收光的波长移至可见光区域时,该物质就有了颜色。
- **助色团(auxochrome)**:含孤对电子的基团,如氨基、羟基和卤代基等。这些基团与生色团上的不饱和键作用,使颜色加深。
- 假如在同一分子内有几种发色团,或有称作助色团的另一基团存在时,则颜色往往较深。



核磁共振法 (NMR)

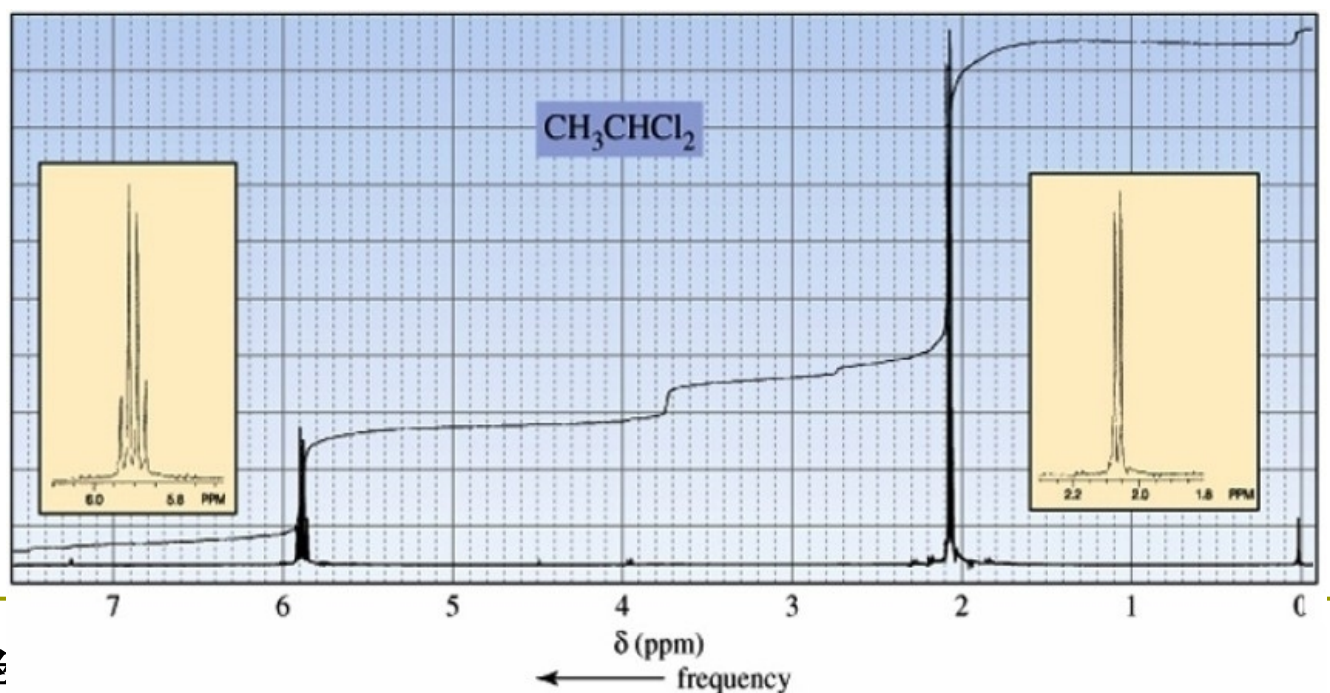
- NMR为吸收光谱,起源于核的自旋运动。
- 是利用具有核磁矩的原子核作为磁探针探测分子内部局部磁场的情况,从而得到有关分子构造方面的信息。任何具有奇质量数或奇原子序数,或者兼具两者的原子核都具有量子自旋角动量和磁矩。
- 按照原子核的种类可分为 ^1H NMR、 ^{13}C NMR (分子常用)、 ^{19}F NMR、 ^{11}B NMR等。
- 在定性方面,与IR相比,NMR不但能够给出基团的种类,而且能提供基团在分子中的位置,能拟定核及电子所处环境的细小差别,是研究构型和共聚物序列分布的有力手段。
- 世界出名分析仪器企业:布鲁克 (Bruker)、TA(从Dopont分离)、PE(PerkinElmer)、沃特世(Waters),安捷伦(Agilent,1999年从惠普分离)、耐驰 (Netzsch)、流变科学 (Rheometric Scientific,被TA收购)、哈克 (HAAKE)、岛津 (Shimadzu)、热电(Thermo)、瓦里安(Varian,被安捷伦收购)

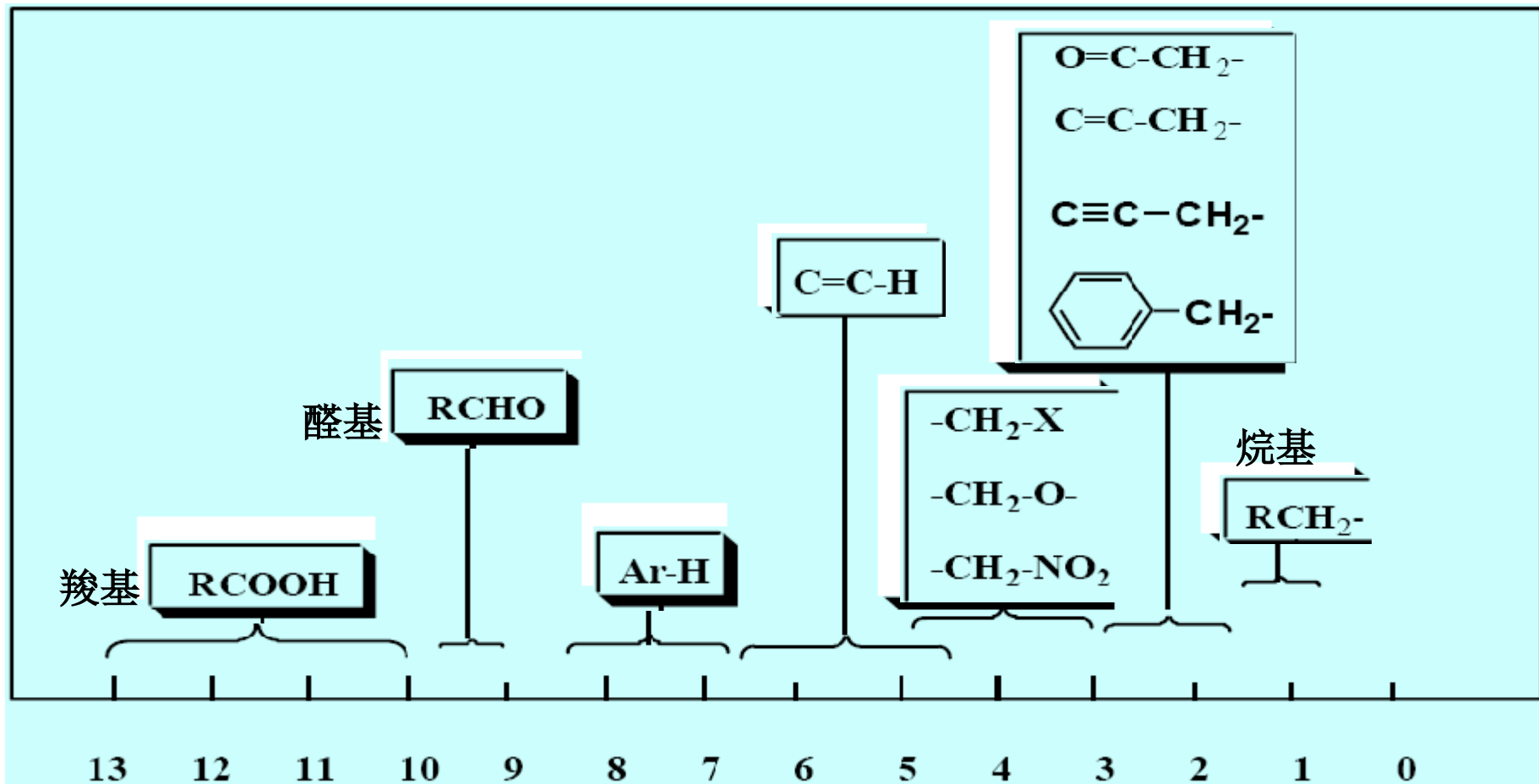


Bruker AV II-600 MHz 核磁共振谱仪

^1H NMR主要概念1: 化学位移 (δ)

- 以标样($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, TMS) 吸收峰为原点, 样品吸收峰与原点的距离 (单位: ppm)
- 选TMS作标样的原因:TMS氢原子化学环境相同,只有一种锐利的吸收峰;TMS屏蔽效应很高,吸收峰在一般有机物质子不发生吸收的高场出现
- 测定时将TMS与样品一起配成溶液-内原则法
将TMS用毛细管封闭后放入样品溶液中测定--外原则法

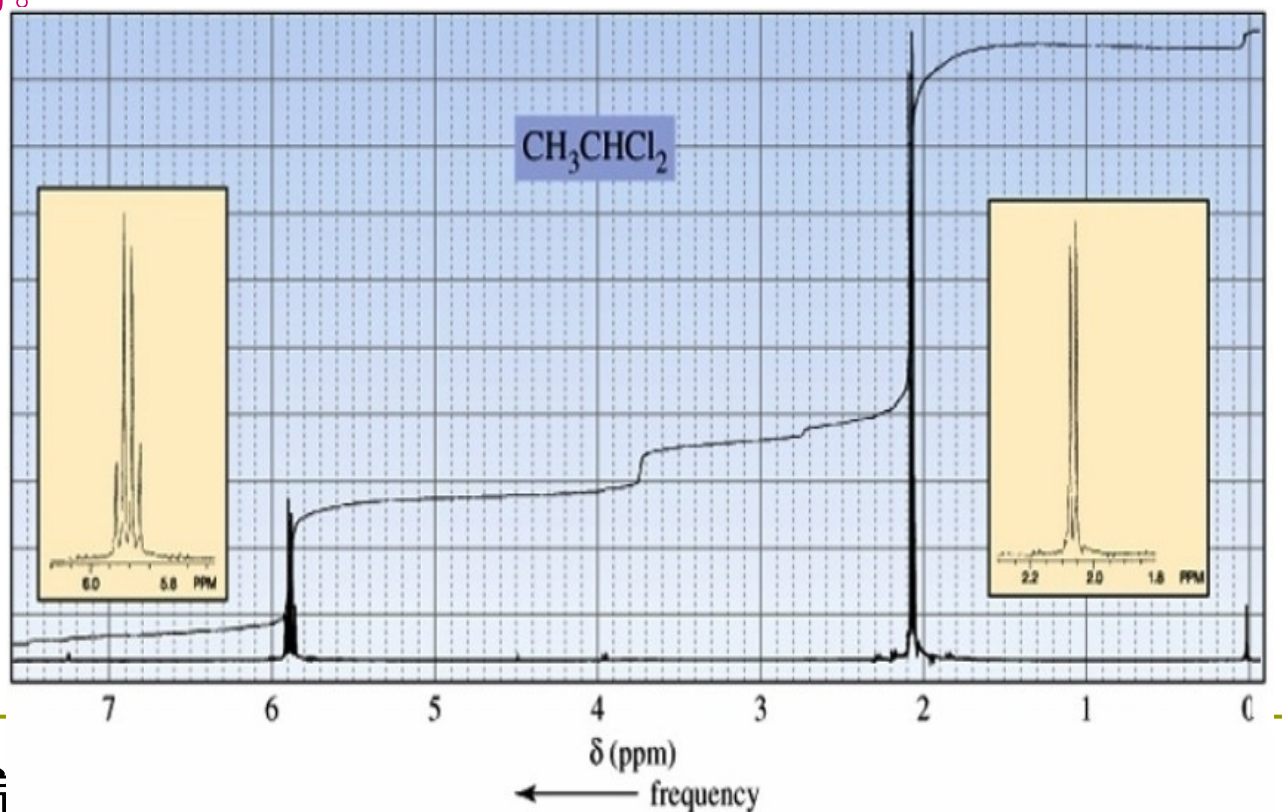




有机化合物中各质子的化学位移值

1H NMR主要概念2：裂分及耦合常数（J）

- 当一组等价质子与另一组数目为n的等价质子（具有相同化学环境，¹H的核外电子以及与¹H邻近的其他原子核的核外电子运动情况）相邻时，该组质子的¹H-NMR信号峰将裂分（自旋-自旋裂分）为 **(n+1) 重峰**，其中每相邻两条谱线间的距离相等，称为耦合常数，**反应了相互耦合作用的强弱**。



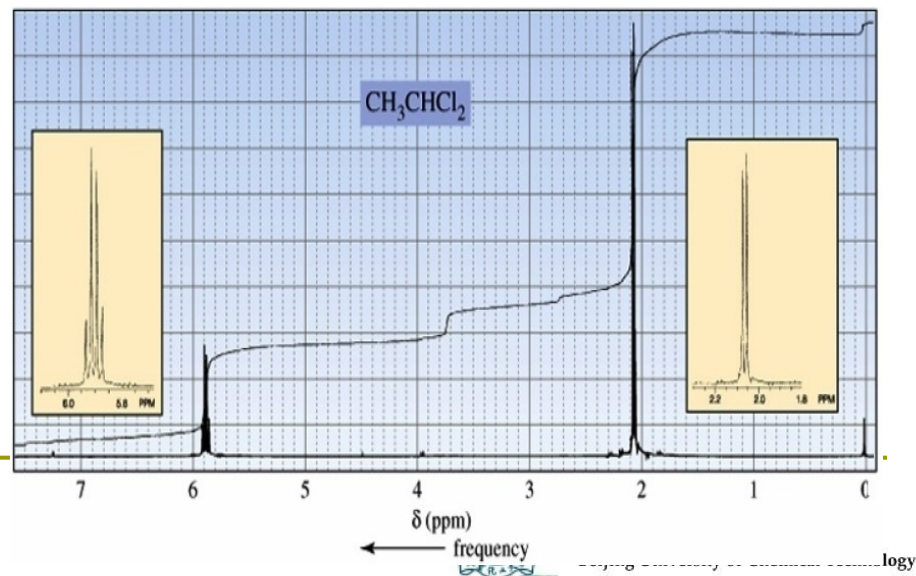
谱线裂分规律

- 谱线强度比服从宝塔式规则:内侧高,外侧低
- $n+1$ 规律为近似规律
- 符合 $n+1$ 规律的情况:一种基团中的每个质子必须等价(化学等价和磁等价)该基团中的每个质子必须和与它有相互作用基团中的每个质子有相同的耦合
- $n+1$ 规律失效的情况:
当耦合所涉及的核不是氢核,或一种质子同步与不同的邻近核发生耦合时

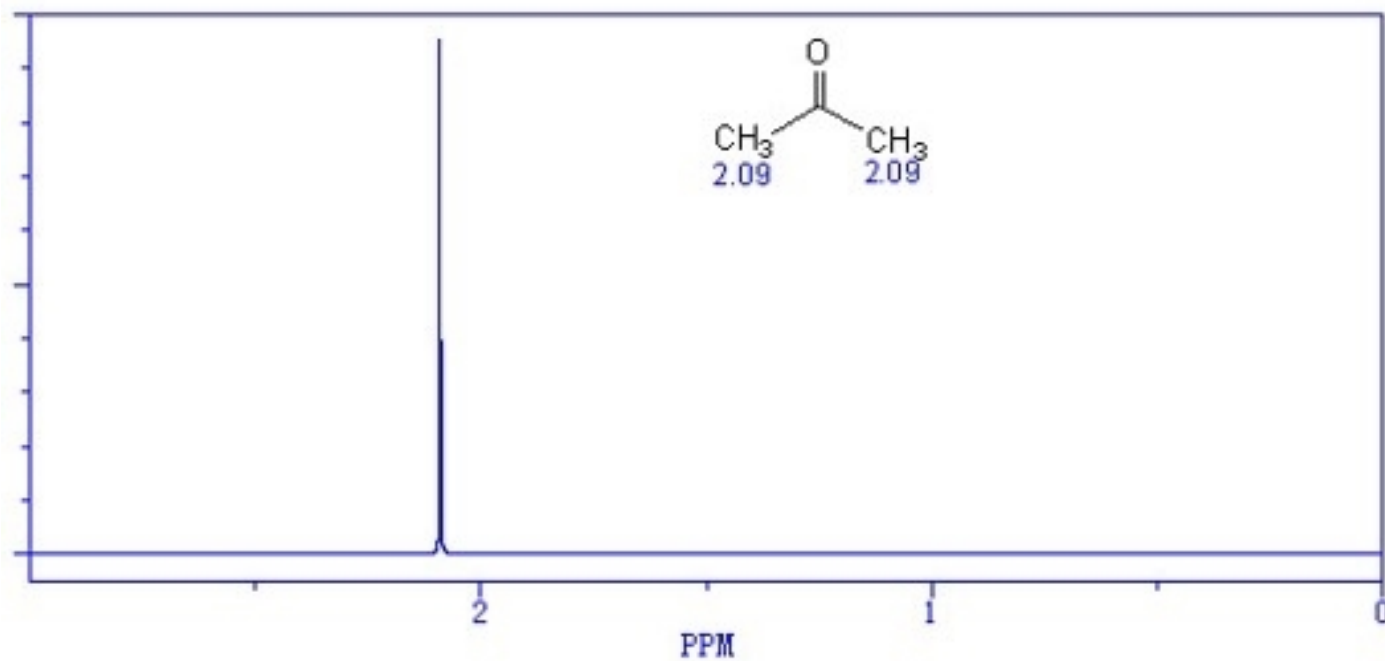
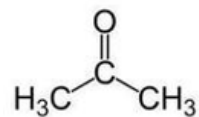
^1H NMR上可得到的化合物信息:

- (1) 峰的数目: 标志分子中档价质子的种类, **多少种**。
- (2) 峰的强度 (面积): 每类质子的数目 (相对), **多少个**
- (3) 峰的位移 (δ): 每类质子所处的化学环境, **化合物中的位置**
- (4) 峰的裂分数: **相邻C原子上的质子数**
- (5) 耦合常数 (J): **拟定化合物类型**

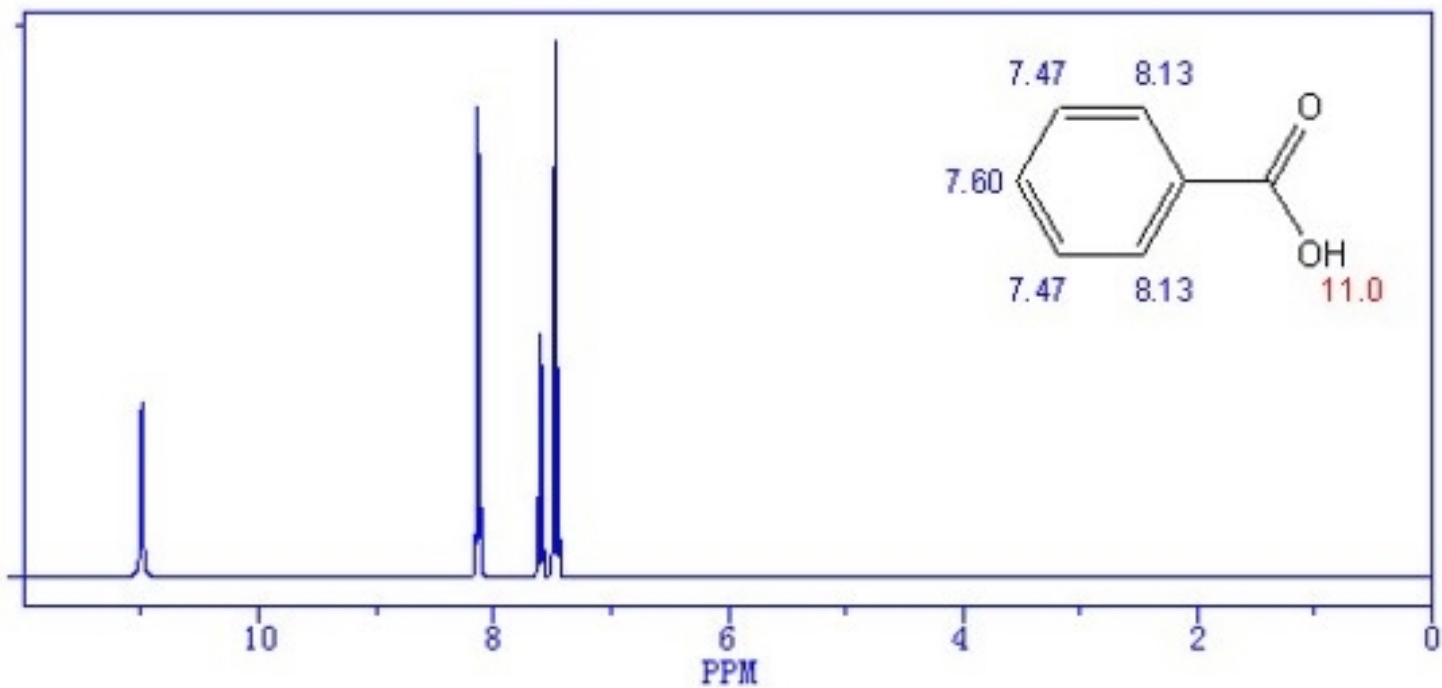
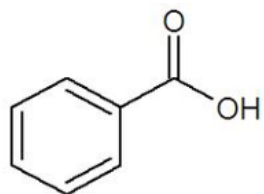
思索: 1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 氢谱上共有几组峰?
2. 各为几重峰?
3. 各峰强度怎样?



丙酮



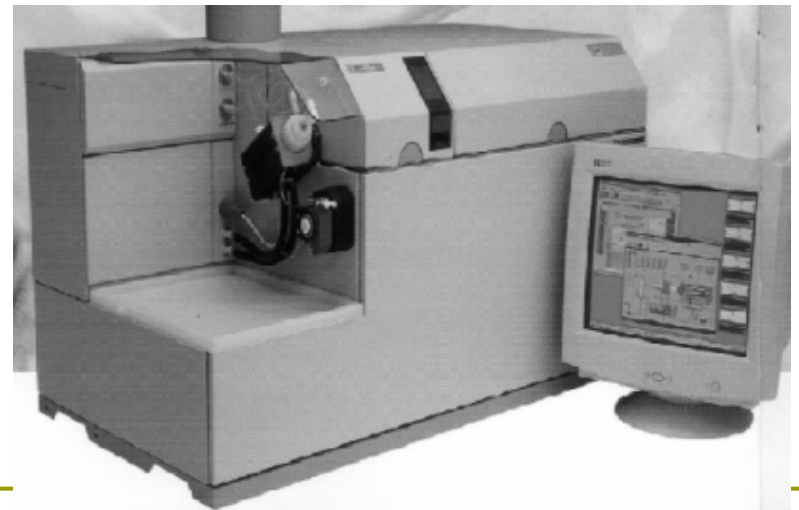
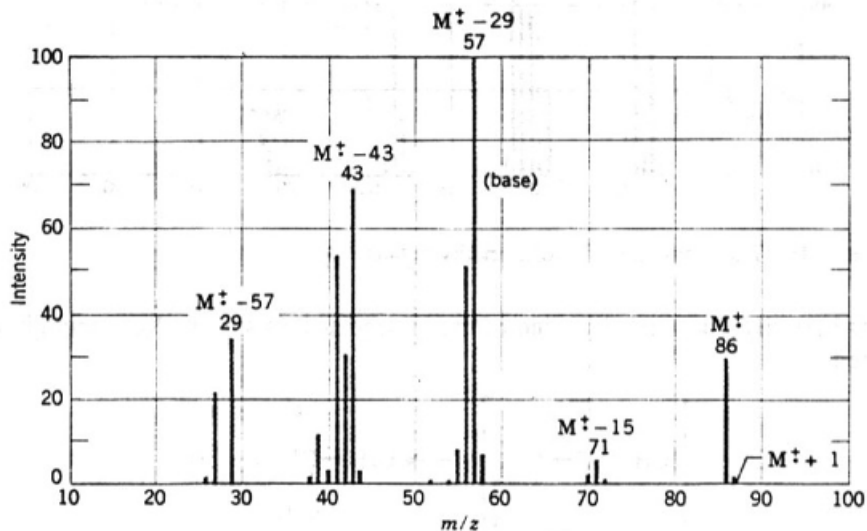
苯甲酸



-
- 问题:比较1,1-二氯乙烷 (CH_3CHCl_2) 和1,2-二氯乙烷 ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) 的NMR谱图。

质谱法 (MS)

- 样品分子(或原子)在电磁场的作用下被分离,形成具有多种质荷比(m/z)的离子,将搜集到的离子按质荷比的大小排列成谱,即为质谱.
- 横坐标:质荷比 纵坐标:丰度
- 主要用于测定化合物的分子式和分子量



质谱图上提供的信息

样品元素构成；

物质的分子量；

物质的构造信息——构造不同，分子的碎片不同(质荷比不同)；

复杂混合物的定性定量分析——与色谱联用(GC-MS)；

样品中原子的同位素比

质谱(MS) 在聚合物材料中的应用

- 高分子材料中间体及添加剂成份分析
- 热解机理研究（与热重联用）

X射线光电子能谱

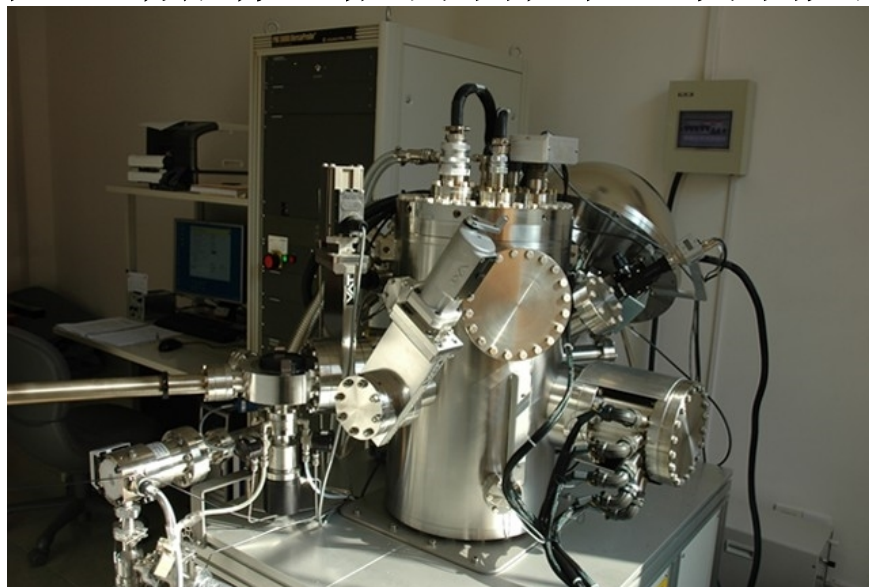
(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

进行样品表面元素构成及化学态分析的主要试验技术之一

探测深度在**10 nm**以内

可检测元素周期表中除**H**、**He**以外的几乎全部元素。

- (1) 对样品表面元素进行定性、定量分析；
- (2) 分析元素的化学状态（涉及元素价态、晶格位置和化学环境等）；
- (3) 对薄膜样品进行深度分布分析，给出元素随样品深度分布信息；（利用离子枪对样品表面进行连续剥离，依次进行表层研究）
- (4) 对元素及其化学态进行成像，给出不同化学态的不同元素在表面的分布图像。



应用实例：区别不同连接的相同原子

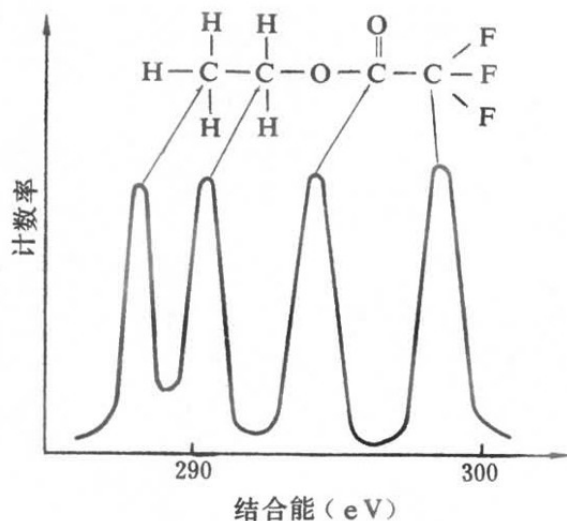
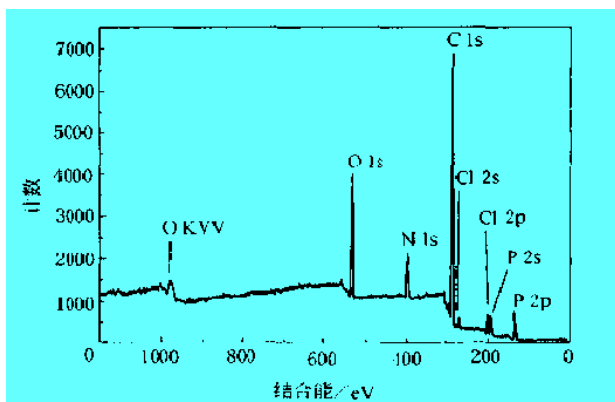
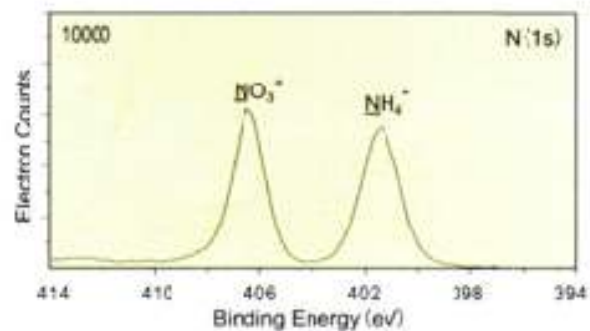


图2 三氟乙酸乙酯中碳的1s电子X射线光电子能谱



聚合物链二次构造的表征

分子量及其分布

二次构造的表征

交联度

支化度

支化度和交联度的表征

支化度： 分子链具有分支的多少。用支化点密度，或两相邻支化点间链的平均分子量。

- 红外光谱
- 裂解色谱-质谱法

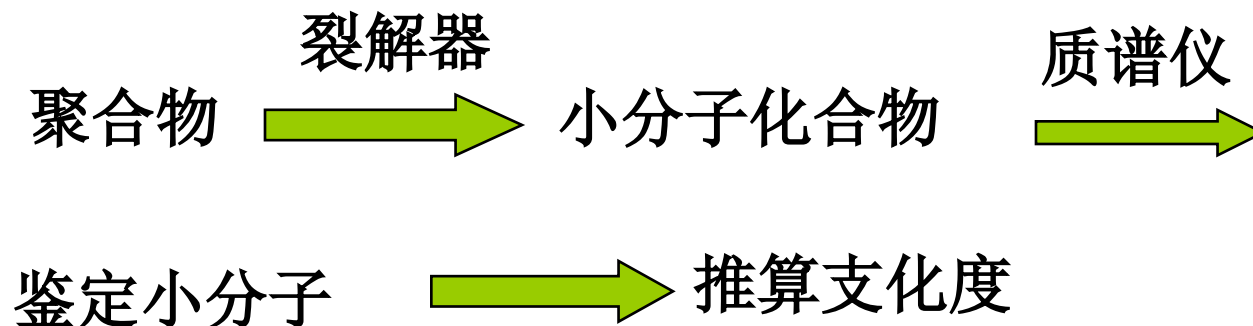
固化度（交联度）：

- DSC
- 动态力学法

红外光谱表征支化度

- 烯烃聚合物：比较-CH₃（端基）和-CH₂吸收峰的强度，可半定量估算烯烃聚合物的支化度。

裂解色谱/质谱联用表征支化度



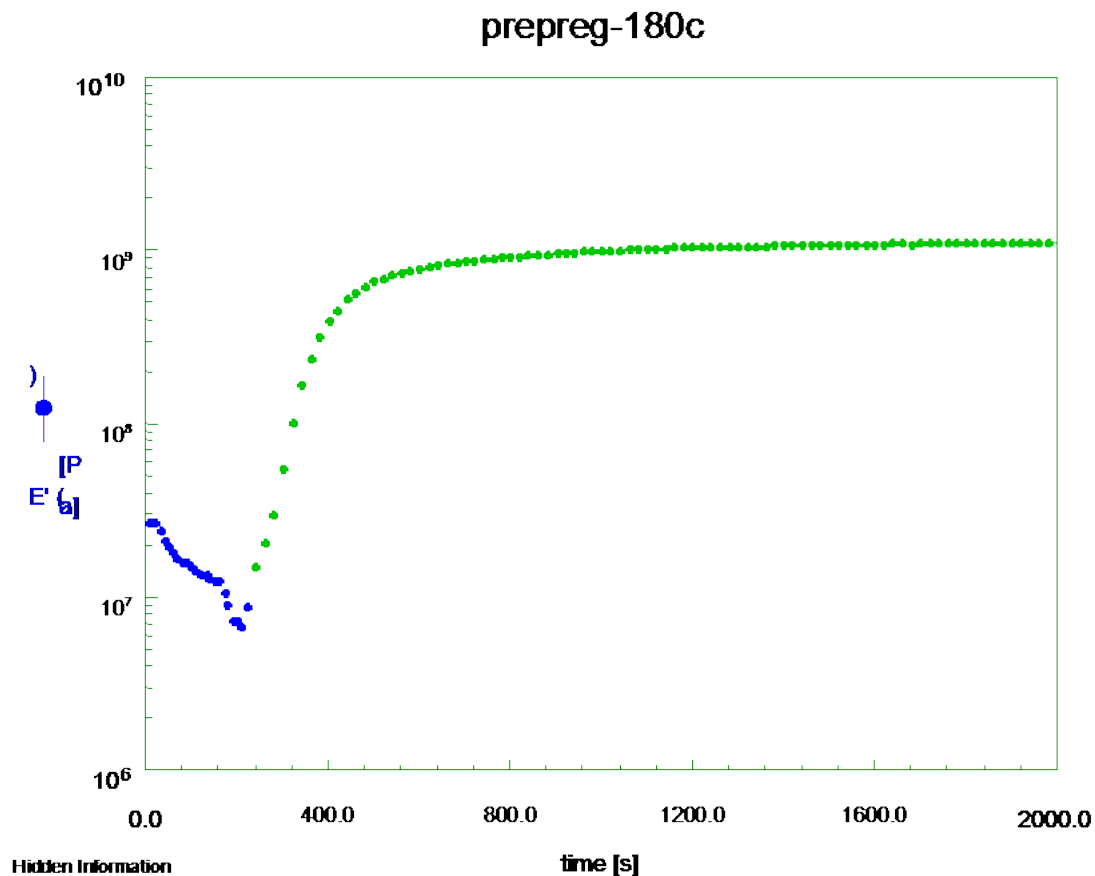
DSC法测固化度

$$\alpha = H_{\text{固}} / H_{\text{固}0} * 100\%$$

$H_{\text{固}}$ ——部分固化样品固化焓

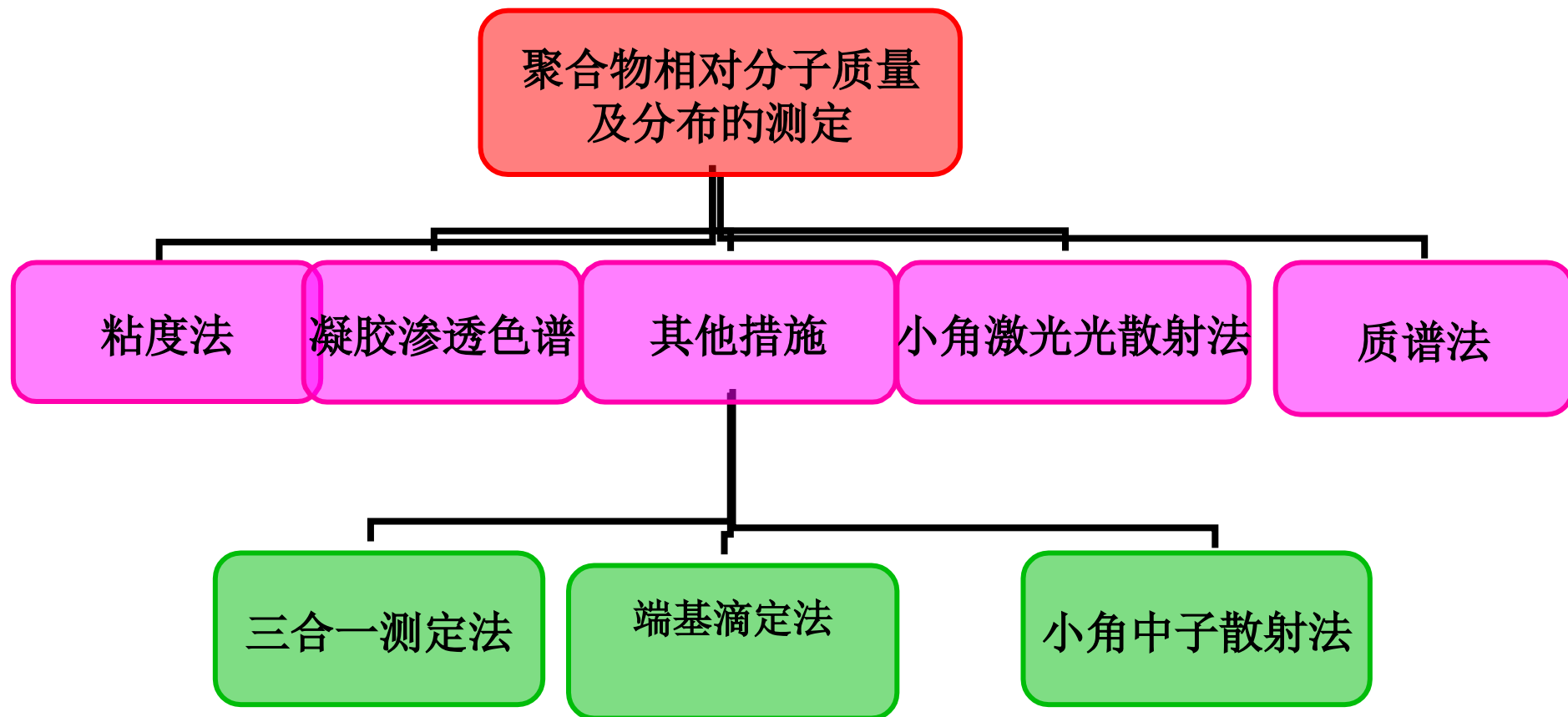
$H_{\text{固}0}$ ——未固化样品固化焓

动态力学法测固化曲线



EP/CF预浸料DMTA时间谱

聚合物分子量及分布的表征



粘度法测粘均相对分子质量 (M_{η})

Mark-Houwink公式:

$$[\eta] = kM^{\alpha}$$

小角激光光散法 (LALLS)

- 绝对重均分子量 (M_w)
- 均方末端距 \bar{h}^2
- 第二维利系数 A_2

体积排除色谱法SES (即GPC)

相对分子量(多种)
相对分子量分布

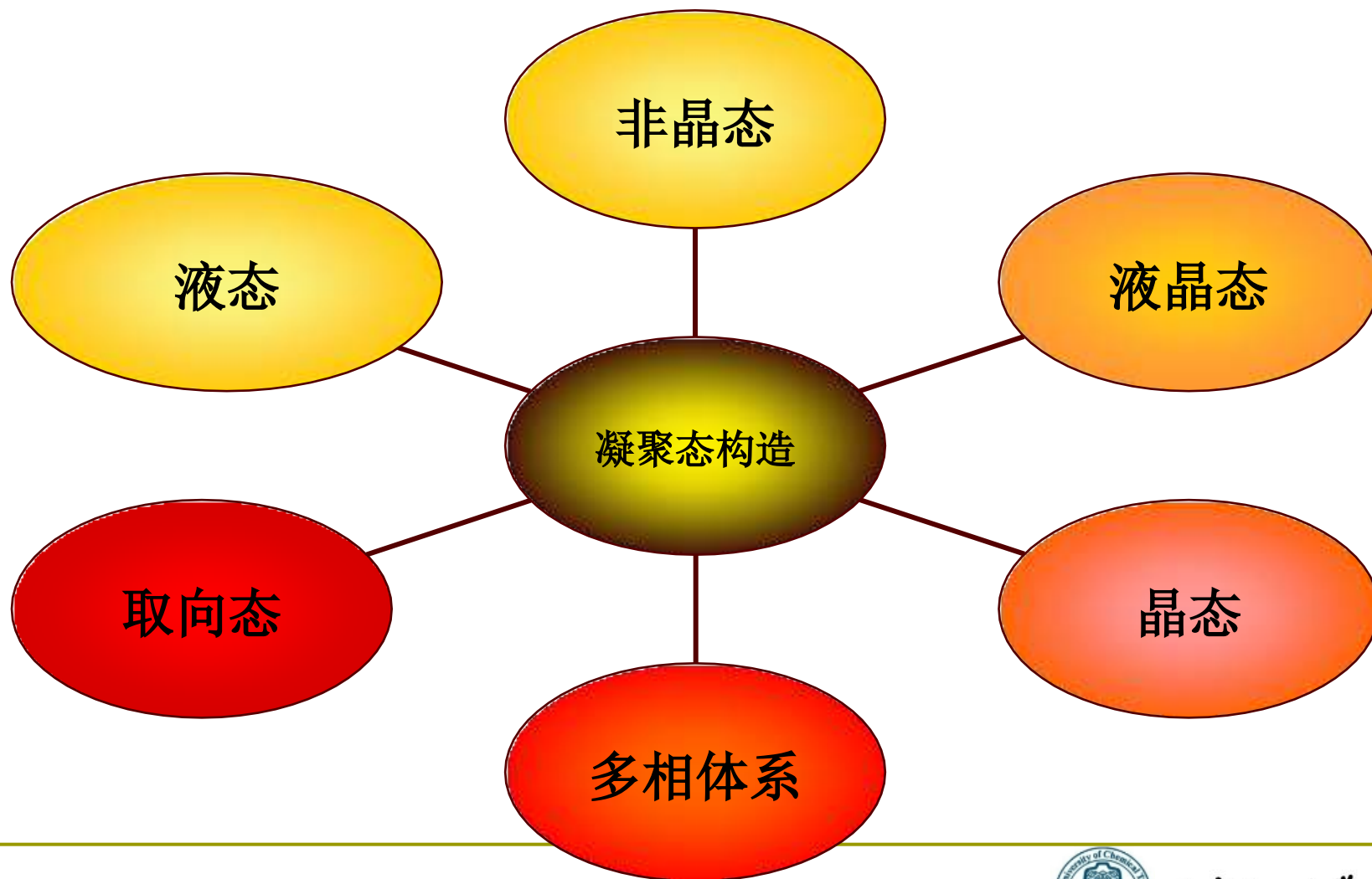
质谱法测分子量

1. 精确测定化合物绝对分子量的一种措施

2. 因为离子化技术的发展，质谱已可测定分子量高达百万的高分子化合物。

聚合物汇集态构造

- 聚合物凝聚态构造是指高分子链之间的几何排列和堆砌状态。
- 高分子链经过范德华力或氢键作用汇集而成



聚合物结晶态构造



结晶度的测定

结晶度:本体结晶聚合物内晶区的质量或体积分数

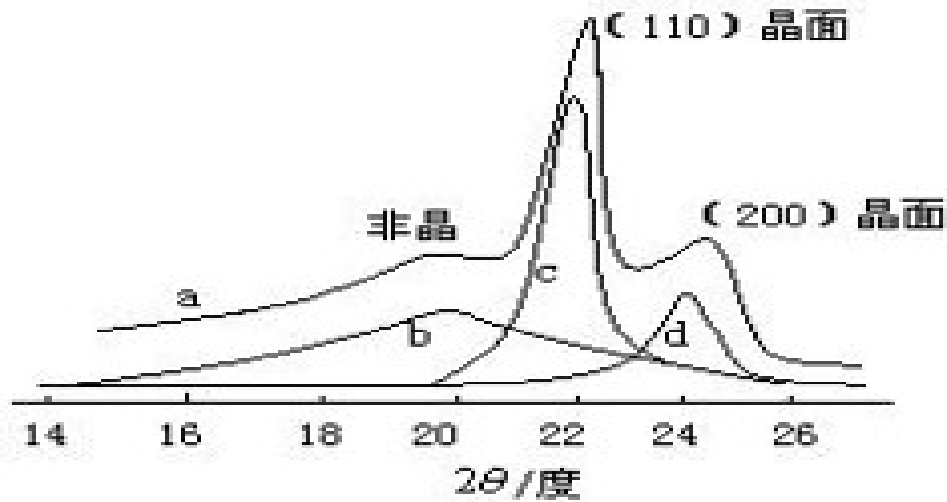
国际应用化学联合会 (IUPAC) 要求用 $W_{c, a}$ 表达质量分率结晶度:

广角X射线衍射 (WAXS) — $W_{c, x}$

密度测量法 — $W_{c, d}$

量热法 — $W_{c, h}$

X射线衍射法测结晶度



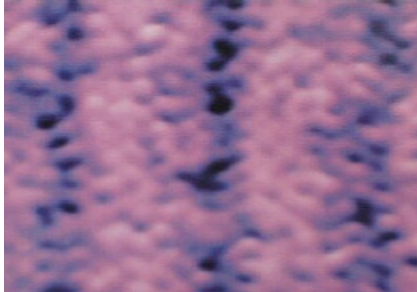
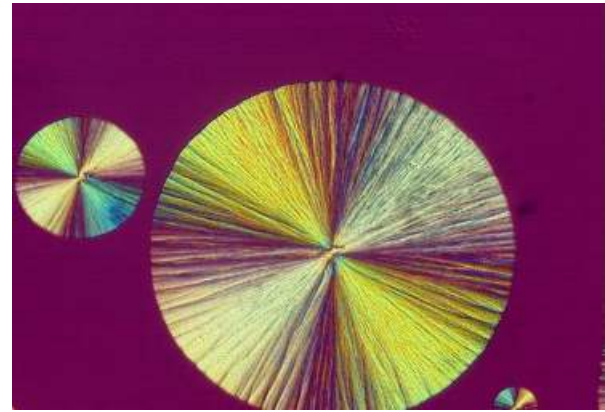
聚乙烯粉末衍射图

$$\langle X_c \rangle = \frac{S_c}{S_c + S_a}$$

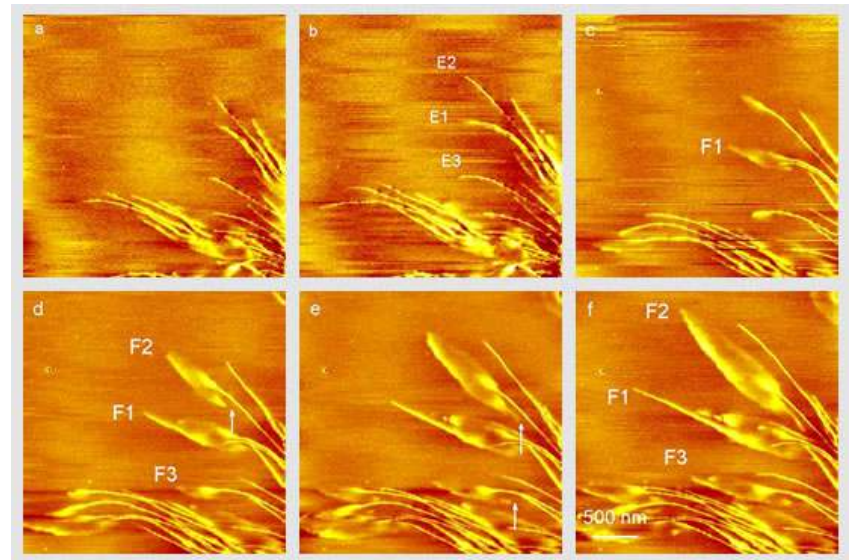
最精确的措施

结晶形态的表征

- **偏光显微镜(PLM)法**
观察聚合物晶体形貌：单晶 (single crystal)、球晶 (spherulite)、树枝状晶、伸直链片晶、横晶(transcrystalline)、串晶(shish-kebab)
- **高辨别透射电镜 (TEM) 法**
观察聚合物晶体的构造象。
- **原子力显微镜 (APM) 法**
观察晶体切面的三维形貌。



近晶相液晶构造



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/27804600001006140>