

# 高分子结构研究 中的光谱方法

薛奇 编著

高等教育出版社

C631  
X 96

381519

# 高分子结构研究中的 光谱方法

薛 奇 编著



高等教育出版社

(京) 112号

### 内 容 提 要

大型分析仪器对高分子结构研究提供了有利条件。为了帮助读者充分了解仪器的功能，并熟悉该领域的最新动态，本书选编了七方面内容：一、电磁辐射与光谱学；二、振动光谱的基本原理及经验方法；三、傅里叶变换红外光谱在分子结构研究中的应用；四、激光拉曼散射光谱法；五、核磁共振波谱法；六、荧光光谱法；七、X射线光电子能谱。本书较详细地介绍了红外、拉曼光谱及核磁共振等技术在分子结构研究中的发展情况，书中列举了许多典型应用实例及大量参考文献。

本书可作为高等学校高分子专业研究生的教学参考书，也可供研究人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

高分子结构研究中的光谱方法/薛奇编著·—北京:高等教育出版社, 1995

研究生教材·选修课教材

ISBN 7-04-004555-9

I. 高… II. 薛… III. 光谱分析-高聚物结构-研究-高等学校-教材 IV. 0631.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第00747号

高等教育出版社出版

新华书店总店北京发行所发行

中国农业出版社印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 21 字数 520 000

1995年5月第1版 1995年5月第1次印刷

印数 0001—2 235

定价 12.65 元

## 序 言

高分子科学及工艺的发展，迄今已有60多年的历史。用光谱技术研究高分子结构，并确定其与性能的关系，是高分子科学的一个重要方面。随着现代技术的发展，高分子结构剖析已成为设计新材料和探索生命之谜的必不可少的基础。

近十几年来，随着计算机、电子、光学等技术的迅速发展，不断地为研究工作者提供了新的物理方法。例如，计算机及傅里叶变换技术应用于红外、核磁共振及激光拉曼光谱法，大大提高了仪器的灵敏度，可以检测到原来无法得到的信号，并可灵活地进行谱图计算。这就为研究高分子样品的更深一层次的结构特征打下了基础。

自80年代以来，许多研究机构及高等院校陆续购进了不少大型分析仪器。一些研究中心、国家重点实验室及测试室均对外服务，为深入研究高分子结构提供了物质条件。另一方面，随着学科的发展，人们对结构研究工作又提出了新的要求：从简单地测试样品的化学组分，发展到探索原子在分子链中的排列序列；从聚合物本体的剖析发展到表面、界面层的表征；从静止的样品测试发展到瞬间分子运动的研究。这些关于高分子链的更深入更复杂的结构信息，已不能够从简单的“送样品”及“取谱图”的模式来完成，要求研究工作者根据课题的需要，设计特定的测试方法与程序，把大型仪器作为研究工具而不是作为简单的分析仪器来实现。因此，要求高分子研究工作者对这些仪器的功能有充分的了解，并熟悉该领域中的最新动态。为了帮助读者达到这一目的，本书介绍了红外、拉曼光谱及核磁共振等技术近十几年来在分子结构研究中的发展，从实际应用的角度来讲述有关概念、理论及实验方法，并列举了典型的应用实例及有关参考文献。为了使本书易于被更广泛的读者所接受，在实践应用中发挥作用，所以仅对方法的基础理论作一扼要介绍。

本书经国家教委高等学校化学教学指导委员会高分子化学教材建设组推荐为“八五”规划中编写的研究生用教学参考书。书中列举的大量的结构研究方法及实例，均可作为科研人员的参考。本书在编写过程中，得到了丘坤元、杨昌正、秦凤英、王源身、江善根、金泳激、董雪吟、王永霞、孙彪等同志的支持和帮助，在此深表感谢。还要感谢美国 Case Western Reserve大学的J. L. Koenig和H. Ishida教授。作为我博士论文的指导老师，他们严谨的治学态度和渊博的学识使我受益匪浅。在编写本书时，他们又提供了不少最新的参考资料。但由于我知识范围的局限，本书的缺点及不足之处在所难免，热诚欢迎读者批评指正。

南京大学 薛 奇

1993年10月

# 目 录

<b>第一章 电磁辐射与光谱学</b> ..... 1	
1.1 电磁辐射的性质 ..... 1	
1.2 电磁辐射与分子的相互作用 ..... 1	
1.3 电磁辐射的能量单位 ..... 2	
1.4 对应于各类辐射的光谱技术 ..... 3	
参考文献..... 4	
<b>第二章 振动光谱的基本原理及经验方法</b> ..... 6	
2.1 红外光谱 ..... 6	
2.1.1 双原子分子振动模型 ..... 6	
2.1.2 多原子分子的简正振动 ..... 8	
2.2 拉曼散射 ..... 9	
2.3 分子对称性及振动光谱选择 ..... 10	
2.3.1 对称元素 ..... 10	
2.3.2 点群 ..... 11	
2.3.3 群论和特征标表 ..... 11	
2.3.4 高分子的简正振动 ..... 15	
2.3.5 简正坐标分析及谱带的归属 ..... 20	
2.4 基团频率和高分子红外光谱的分类 ..... 21	
2.4.1 基团振动和红外光谱区域的关系 ..... 21	
1. X—H伸缩振动区域..... 22	
2. 三键和累积双键区域 ..... 22	
3. 双键伸缩振动区域 ..... 22	
4. 部分单键振动和指纹区域 ..... 22	
2.4.2 影响基团频率的因素 ..... 24	
1. 物态变化的影响 ..... 24	
2. 分子结构的影响 ..... 25	
3. 氢键的影响 ..... 27	
4. 倍频、组频、振动耦合与费米共振 ..... 29	
5. 立体效应 ..... 30	
2.4.3 基团频率表 ..... 30	
2.5 高分子红外光谱的解析技巧 ..... 32	
1. 直接查对谱图 ..... 32	
2. 否定法 ..... 33	
3. 肯定法 ..... 34	
4. 肯定法与否定法相结合 ..... 35	
2.6 常见聚合物的红外光谱的特征谱带及谱图解析 ..... 36	
1. 聚乙烯红外光谱的特征 ..... 37	
2. 聚丙烯(PP)红外光谱的特征..... 37	
3. 聚苯乙烯(PS)红外光谱的特征 ..... 38	
4. 聚乙酸乙烯酯红外光谱的特征 ..... 39	
5. 聚氯乙烯红外光谱的特征 ..... 40	
6. 聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇红外光谱的特征 ..... 40	
7. 天然橡胶的红外光谱特征 ..... 41	
8. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的红外光谱特征 ..... 42	
9. 聚酰胺红外光谱的特征 ..... 43	
10. 双酚A型环氧树脂的红外光谱的特征..... 43	
11. 聚甲基硅氧烷的红外光谱的特征..... 44	
12. 聚乙二醇和聚丙二醇红外光谱的特征..... 45	
13. 脲-甲醛树脂的红外光谱的特征..... 45	
14. 大豆脂肪酸的红外光谱特征..... 46	
15. 天然纤维素、乙基纤维素和醋酸纤维素的红外光谱特征..... 47	
16. 不饱和聚酯的红外光谱的特征..... 48	
2.7 聚合物红外光谱的分类表 ..... 48	
2.8 同位素置换法研究谱带归属 ..... 54	
2.9 低频振动 ..... 58	
2.9.1 600cm <sup>-1</sup> 以下的伸缩、弯曲及	

扭辫振动 .....	58	3.3.5 取向的三向色性(Trichroic)	96
2.9.2 纵向声学模式振动		测量 .....	96
(LAM振动).....	58	3.3.6 动态红外线性二向色性 .....	98
2.9.3 氢键振动 .....	59	3.3.7 二维红外光谱图 .....	99
2.9.4 晶格振动 .....	59	3.4 高聚物样品的表界面结构	
2.9.5 缺陷引起的吸收 .....	60	分析方法 .....	101
2.10 近红外光谱.....	61	3.4.1 透射光谱与光谱差减 .....	102
参考文献.....	62	3.4.2 衰减全反射 .....	102
<b>第三章 傅里叶变换红外光谱在高</b>		1. 内反射光谱法的原理 .....	102
<b>分子结构研究中的应用</b> .....	66	2. ATR要考虑的因素 .....	103
3.1 试验仪器及样品处理方法 .....	66	3. ATR的应用 .....	104
3.1.1 傅里叶变换红外光谱仪 .....	66	3.4.3 漫反射(DRS)红外光谱 .....	108
1. 有关的数学准备 .....	66	1. 漫反射光谱法的基本原理 .....	109
2. 迈克耳逊干涉仪 .....	67	2. 仪器装置 .....	109
3. 干涉图的傅里叶变换 .....	68	3. 影响DRS的因素 .....	110
4. 傅里叶变换红外光谱法的主要		4. 漫反射光谱在高聚物研究中的	
优点 .....	70	应用 .....	110
3.1.2 高分子样品的制备技术 .....	71	3.4.4 反射吸收光谱(RAS) .....	114
1. 溶液测量 .....	72	1. 光波在反射表面相干的直观分析及	
2. 薄膜法 .....	73	数学处理 .....	114
3. 显微切片 .....	73	2. 反射吸收光谱法的实验技术 .....	116
4. 悬浮法 .....	73	3. FTIR-RAS在涂层结构研究中的	
5. 卤化物压片法 .....	73	应用 .....	116
6. 微量分析中的金刚石池采样		4. FTIR-RAS技术的近期研究 .....	119
技术 .....	74	5. 漫反射装置测定金属丝表面的RAS	
3.2 计算机技术在高分子红外光谱研究中		光谱 .....	119
的应用 .....	75	3.4.5 傅里叶变换红外光声光谱 .....	120
3.2.1 差减光谱技术 .....	75	1. 光声光谱的一般原理 .....	121
3.2.2 计算机光谱分峰技术 .....	77	2. FTIR光声光谱的特征 .....	122
3.2.3 定量分析 .....	80	3. 光声光谱在聚合物结构研究中的	
1. 定量分析原理 .....	80	应用 .....	123
2. 子谱拟合法 .....	82	3.4.6 几种红外光谱表面分析技术的	
3. 比例法测定混合物中组分的		比较 .....	128
光谱 .....	83	3.5 FTIR在高分子结构研究中的	
4. 因子分析 .....	85	应用 .....	130
3.3 高聚物的取向态结构及红外二向		3.5.1 高分子光谱的分离方法 .....	131
色性 .....	88	1. 改变聚合温度分离出结构缺陷	
3.3.1 红外二向色性的原理 .....	89	光谱 .....	131
3.3.2 取向函数和二向色性比 .....	90	2. 改变样品退火条件分离出构象	
3.3.3 取向度的测量及聚合物形变		光谱 .....	131
研究 .....	91	3. 通过改变测试温度分离构象	
3.3.4 多肽的红外二向色性 .....	95	光谱 .....	132

4. 改变外压分离构象光谱 .....	132	4.2.2 高分子的红外二向色性及拉曼去偏振度 .....	170
5. FTIR研究中的同位素置换法.....	132	4.2.3 聚合物形变的拉曼光谱研究 .....	174
3.5.2 FTIR光谱在分子结构研究中的应用实例 .....	133	4.2.4 生物大分子的拉曼光谱研究 .....	176
1. 通过端基分析计算数均分子量 .....	133	1. 多肽和蛋白质 .....	177
2. 聚合固化过程的红外分析 .....	134	2. 核酸分子 .....	177
3. 高分子的化学变化 .....	135	4.2.5 液晶分子 .....	180
4. 共聚物结构分析 .....	136	4.2.6 拉曼光谱测定表面分子的结构 .....	181
5. 立体构型的测量 .....	137	4.2.7 普通拉曼光谱研究高分子样品的局限性 .....	182
6. 聚合物的构象及结晶形态的测定 .....	139	4.3 傅里叶变换拉曼光谱 .....	182
7. 聚合物支化度的测定 .....	143	4.3.1 FT-Raman 实验装置.....	183
8. 聚合物共混的研究 .....	144	4.3.2 FT-Raman技术的特点 .....	183
9. 聚合物的分子间作用 .....	147	4.3.3 脉冲激光近红外FT-Raman技术 .....	185
3.5.3 温度、时间、电场、应力作用下的高聚物的结构变化 .....	148	4.3.4 FT-Raman微量探测技术 .....	186
1. 温度引起的结构变化及相形态转变 .....	148	4.3.5 FT-Raman技术在生物材料中的应用 .....	186
2. 高聚物光谱与时间相关的现象 .....	149	4.4 表面增强拉曼散射 .....	189
3. 电场对聚合物结构的影响 .....	152	4.4.1 研究聚合物的SERS制样方法 .....	189
4. 应力引起的光谱变化 .....	153	4.4.2 用SERS研究高分子在金属表面的取向 .....	191
参考文献.....	154	4.4.3 用SERS研究界面化学 .....	191
<b>第四章 激光拉曼散射光谱法</b> .....	160	4.4.4 用SERS研究聚合物膜对金属表面的防蚀性能 .....	194
4.1 拉曼散射光谱的基本概念 .....	160	参考文献.....	195
4.1.1 拉曼光谱与分子极化率的关系 .....	160	<b>第五章 核磁共振波谱法</b> .....	198
4.1.2 去偏振度 .....	161	5.1 高分子溶液的核磁共振谱 .....	199
4.1.3 红外与拉曼光谱的区别 .....	162	5.1.1 核磁共振的基本概念 .....	199
4.1.4 实验方法 .....	164	1. 核磁共振现象 .....	199
1. 激光光源 .....	164	2. 弛豫过程 .....	200
2. 样品的放置方法 .....	165	3. 化学位移 .....	202
3. 计算机技术在拉曼光谱中的应用 .....	166	4. 自旋偶合 .....	203
4.1.5 共振拉曼效应 .....	168	5. 核磁共振的信号强度 .....	204
1. 聚乙烯醇和碘的复合物 .....	168	6. 溶液NMR实验技术简介.....	205
2. 热处理的聚氯乙烯 .....	169	5.1.2 质子核磁共振谱 .....	206
4.2 拉曼光谱在分子结构研究中的应用 .....	170	1. 质子的化学位移与分子结构的关系 .....	206
4.2.1 振动光谱的选择定则与高分子构象 .....	170		

2. 质子偶合常数与分子结构的 关系 .....	207	中的应用 .....	243
5.1.3 碳-13核磁共振谱 .....	210	1. 同核 $J$ 分辨谱 .....	243
1. 碳谱的测定技术和它的特点 .....	210	2. 异核 $J$ 谱 .....	246
2. 碳-13的化学位移 .....	212	3. 异核位移相关谱 .....	247
3. 碳-13化学位移计算的 经验公式 .....	213	4. 同核位移相关谱 .....	253
4. 碳-13与质子的偶合 .....	215	5. 二维NOE谱及化学交换谱 .....	258
5. 碳-13与杂原子的偶合 .....	215	6. 二维INADEQUATE研究碳原子的 连接顺序 .....	259
6. 碳-13的弛豫时间和分子结构 .....	216	5.3.3 2D NMR谱测定蛋白质的三级 结构 .....	260
7. 分子运动速度和弛豫时间 .....	217	5.4 高分辨率固体核磁共振 .....	263
5.1.4 溶液NMR谱在 高分子结构研究中的 应用 .....	218	5.4.1 偶极去偶(DD)实验 .....	263
1. 高聚物相对分子质量的测定 .....	219	5.4.2 化学位移的各向异性 .....	265
2. 高聚物混合物的化学组分 .....	219	1. 化学位移各向异性基础及其表达 方式 .....	265
3. 共聚物端基分布的测定 .....	220	2. 化学位移各向异性对峰形的 影响 .....	267
4. 乙烯基聚合物支化度分析 .....	221	3. CSA的测定实验方法 .....	267
5. 二烯烃聚合物的几何异构体 .....	222	4. 在各种环境下的碳核的CSA .....	268
6. 头-尾(H-T)及头-头(H-H) 加成异构体 .....	222	5. 分子慢运动对CSA的影响 .....	269
7. 聚烯烃立构规整度及序列结构的 研究 .....	223	6. 化学位移张量在结构研究中的 应用 .....	270
5.2 核磁共振的脉冲序列设计 .....	224	7. 静止样品2D NMR CSA研究超慢 分子运动 .....	271
5.2.1 脉冲序列的设计 .....	224	5.4.3 魔角旋转实验 .....	272
5.2.2 测量弛豫时间的脉冲序列—— 反转恢复法 .....	227	5.4.4 交叉极化 .....	273
5.2.3 自旋-回波脉冲 .....	229	1. 交叉极化的实验技术 .....	274
5.2.4 双照射去偶脉冲序列 .....	231	2. 交叉极化用作共振标识的 工具 .....	275
1. 质子噪音去偶 .....	231	3. 用CP分离迁移性不同物质的 碳谱 .....	275
2. 偏共振去偶 .....	232	5.4.5 固体高分辨 $^{13}\text{C}$ -NMR谱的基本 实验——MAS/DD/CP .....	275
3. 选择标量-自旋去偶 .....	232	5.5 固体高分辨NMR谱在 高分子结构研究中的 应用 .....	277
4. 门控去偶和反门控去偶 .....	233	5.5.1 用固体NMR化学位移进行 构象分析 .....	277
5.2.5 用极化转移脉冲序列增强 信号 .....	235	1. 高分子构象的化学位移 .....	278
1. 选择频率极化转移 .....	235	2. 螺旋结构的化学位移 .....	278
2. 全面极化 .....	236	5.5.2 固体NMR谱研究交联体系 .....	280
5.2.6 碳的多重性及连续性的 测定 .....	236	1. 弹性材料 .....	282
5.2.7 碳谱解析示例 .....	238	2. 交联聚乙烯 .....	285
5.3 二维核磁共振波谱学 .....	241		
5.3.1 二维NMR谱概述 .....	241		
5.3.2 二维NMR谱在 高分子结构研究			



3. 环氧树脂 .....	286	7.3.1 表面信息 .....	311
5.5.3 NMR用于表面分析 .....	286	1. 样品表面的元素成分 .....	311
5.5.4 多相聚合物体系的研究 .....	290	2. 原子内壳能级电子峰的强度 .....	311
5.5.5 高分子共混体系的		3. 化学位移 .....	311
二维NMR .....	291	4. 振激伴峰 .....	312
5.6 聚合物材料的NMR成像 .....	293	5. 多重分裂 .....	312
5.6.1 NMR成像基础 .....	293	6. 俄歇电子峰 .....	313
5.6.2 NMR成像在高分子材料中的		7.3.2 深度剖面信息 .....	313
应用 .....	295	1. 比较不同能级光电子峰的动能的	
参考文献 .....	296	相对强度 .....	313
<b>第六章 高聚物荧光光谱法</b> .....	300	2. 改变光电子发射角 .....	313
6.1 基本原理 .....	300	3. 氩离子刻蚀 .....	314
6.2 荧光测量 .....	301	7.4 应用实例 .....	314
6.3 高聚物荧光光谱研究中的“探针”		7.4.1 从结合能和光电子峰的相对强度	
与“标记” .....	302	获取信息 .....	315
6.3.1 激发态的单分子过程 .....	302	1. C(1s)结合能 .....	315
6.3.2 激发态的双分子过程 .....	303	2. N(1s)结合能 .....	315
6.4 荧光光谱在高聚物研究中的应用		3. 金属及其氧化物的光电子峰的化学	
实例 .....	304	位移 .....	316
6.4.1 高分子在溶液中的形态		4. 振激伴峰的应用 .....	316
转变 .....	304	5. 价带峰 .....	316
6.4.2 高分子共混物的相容性和相		6. XPS峰相对强度的计算 .....	317
分离 .....	305	7.4.2 高分子材料的表面结构 .....	318
参考文献 .....	306	1. 表面老化 .....	318
<b>第七章 X射线光电子能谱</b> .....	308	2. 等离子聚合反应 .....	319
7.1 基本原理 .....	308	3. 共聚物表面元素富集及抗血凝材	
7.2 实验技术 .....	309	料的表面结构 .....	319
1. 实验装置 .....	309	4. 表面吸附物的分子取向 .....	321
2. 样品处理 .....	309	5. 表面配位化学反应 .....	322
3. 谱图的能量校正 .....	310	7.5 结语 .....	324
4. 本底的扣除和重叠峰的解叠 .....	310	参考文献 .....	324
7.3 信息内容 .....	311		

# 第一章 电磁辐射与光谱学

在详细地介绍用于高分子结构研究的各种类型的光谱技术之前，本章先讨论一般光谱测量中的某些共同点。所有的光谱技术都依赖于所研究的样品对电磁辐射的吸收或发射。光谱实验通常包括对两个实验参数的测定：样品所吸收或发射的电磁辐射的频率以及吸收或发射的强度<sup>(1)</sup>。对于高分子结构研究来说，主要考虑吸收光谱。

## 1.1 电磁辐射的性质

辐射有许多明显不同的形式，如可见光、红外线、无线电波、X射线以及 $\gamma$ 射线等。按照波动模型，所有这些辐射可以描述为振动着的电场和磁场。例如，在 $z$ 方向传播的辐射是由相互垂直并且都垂直于 $y$ 方向的电场和磁场所组成的，图1-1表示了平面偏振辐射场。选择偏振辐射是为了简化问题的讨论，因为除了在 $x-z$ 平面中的电场外，其余电场均被滤去。波在 $z$ 方向以光速 $c(3 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$ 传播，辐射的强度与 $y$ 和 $x$ 轴上投影所得的波的振幅成正比。在任一给定时间，沿 $z$ 轴的不同点上，波的电场强度以及磁场强度不同。图1-1中标出了辐射的波长为 $\lambda$ ，上面所列举的显然不同的辐射形式就是缘于波长长短的不同。如果辐射仅由一种波长所组成，则称之为单色的。多色辐射可以分离成实质上是单色的光束。对于紫外，可见、红外辐射而言、可以用棱镜或光栅来获得单色光。

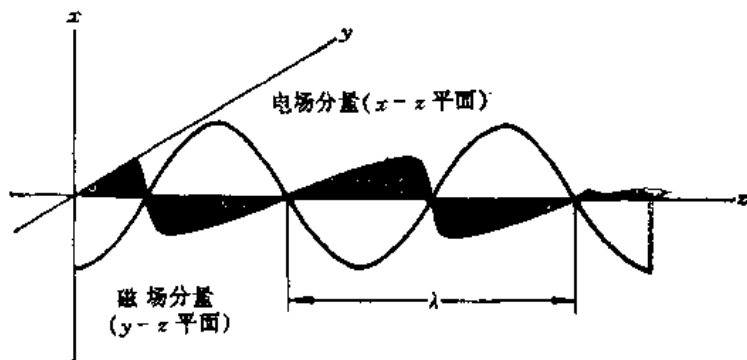


图 1-1 平面偏振电磁辐射的电场分量和磁场分量

在讨论振动和电子光谱时，我们关心的是辐射的电场分量与分子体系之间的相互作用，这种相互作用导致分子吸收辐射。在核磁共振研究中关心的是分子与辐射的磁分量相互作用<sup>(2)</sup>。

## 1.2 电磁辐射与分子的相互作用

所有的光谱的测量都决定于粒子（即所研究的体系）和电磁波的某种类型的相互作用。

为了要和电磁波的电场相互作用，所研究的体系必须有一定的电荷分布，当体系从始态跃迁到终态时，这种电荷分布应发生变化。这样的跃迁是由体系中的原子或分子中变化着的偶极矩与光波的电场或磁场相互作用所产生的，这些跃迁称为电偶极子或磁偶极子跃迁。

对于给定的跃迁，电磁波和样品变化着的偶极矩之间相互作用的大小是由称为跃迁矩  $R^{k_0}$  的量来给其数值的。跃迁矩是一个矢量，由下式定义

$$R^{k_0} = (\Psi_k^* | \hat{\mu} | \Psi_0) \quad (1-1)$$

其中  $\hat{\mu}$  是适于所研究体系的偶极矩算符， $\Psi_k^*$  是跃迁之前状态的波函数，而  $\Psi_0$  是终态的波函数。只有当跃迁矩不为零时，体系才从电磁波中吸收能量。设  $P_{k_0}$  为把体系暴露在电磁辐射下一秒钟时间里从始态  $\Psi_k$  激发到终态  $\Psi_0$  的几率，可表达为

$$P_{k_0} = B_{k_0} \rho(\nu_{k_0}) \quad (1-2)$$

式中  $B_{k_0}$  是跃迁的一个性质，称为诱导吸收系数， $\rho(\nu_{k_0})$  为辐射的能量密度， $\nu_{k_0}$  为电磁辐射的频率。诱导吸收系数与跃迁矩有下列关系

$$B_{k_0} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |R^{k_0}|^2 \quad (1-3)$$

这就是理论计算的吸收强度。

包含在吸收强度中的第二个因素是状态  $\Psi_k$  和  $\Psi_0$  的集居数的差别。在分子能够从状态  $\Psi_k$  激发之前，这个状态的集居数必须不为零。如果两个状态的集居数是相等的，也观察不到吸收现象<sup>(3)</sup>。

### 1.3 电磁辐射的能量单位

一个体系吸收的电磁辐射的能量，总是等于体系的两个允许状态之间的能量差。若用  $\Delta E$  表示这两个状态之间的能量差，与之相匹配的辐射波长  $\lambda$  可由下式表示

$$\Delta E = hc/\lambda \quad \text{或} \quad \lambda = hc/\Delta E \quad (1-4)$$

式中的能量以电子伏特 (eV) 表示， $1\text{eV} = 1.6023 \times 10^{-19}\text{J}$ ， $h$  是普朗克 (Planck) 常数， $h = 6.625 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ ， $c$  为光速， $c = 3 \times 10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ， $\lambda$  为波长。式 (1-4) 将辐射的波动模型和粒子模型联系起来。吸收一个量子的能量  $hc/\lambda$ ，将使一个分子升到较高的能量状态。

Planck 关系式允许吸收辐射的能量用波长单位来表示。最常用的波长单位是埃 ( $\text{\AA}$ )、纳米 (nm) 和微米 ( $\mu\text{m}$ )，它们各自为  $10^{-8}$ 、 $10^{-7}$  和  $10^{-4}$  厘米 (cm)。

波长的倒数  $1/\lambda$  与能量成正比，就是波数，用  $\tilde{\nu}$  来表示，它的因次是  $\text{cm}^{-1}$ 。以  $\mu\text{m}$  为单位的波长及以  $\text{cm}^{-1}$  为单位的波数都是红外光谱中常用的单位，它们的转换关系是

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} = \frac{1}{\lambda \times 10^{-4}(\mu\text{m})} \quad (1-5)$$

### 1.4 对应于各类辐射的光谱技术

图1-2表示了各类辐射的波数以及分子或原子吸收或反射电磁波后相应的状态变化区域。例如，分子吸收了可见或紫外光后，引起了价电子的变化。又如，样品吸收了红外辐射后，

引起了振动及转动能级的跃迁。

图1-2表明, 可见光部分在整个光谱中仅占极小的区域。辐射的能量愈高, 则波长愈短, 频率愈高而波数愈大。

对应于不同能量的电磁辐射, 人们创造了不同的光谱技术。我们将各种类型的光谱按照所用辐射的量子增大的顺序列出来, 并予以简要的描述。

(a) 核磁和核四极共振波谱 (NMR): 这种类型的波谱使用了电磁波谱中无线电频率区域的一部分 (即射频区), 通常是 5~100 MHz, 核磁共振波谱检测出在外加磁场中核自旋状态之间的跃迁, 将在第五章中更详细地讨论。四极共振波谱检测出核自旋能级的分裂, 这种分裂是由于某些核中不对称的电荷分布与一个电场梯度相互作用而产生的。

(b) 电子自旋共振波谱 (ESR): 如果把包含未成对电子, 例如有机物的自由基或某些过渡金属离子的样品放在外加磁场中, 就可以用微波区域内的辐射诱导出不同的电子自旋状态之间的跃迁。微波的特征在于它是速调管和磁子所产生而不是由 LC 回路产生的。通常是用波导 (圆形或矩形截面的空心管) 传输, 而不是用导线传输。实验一般在 9 500MHz 或 12 000MHz 下操作。

(c) 纯转动光谱: 在这类光谱中, 观察到的是分子不同转动状态之间的跃迁。大多数这种跃迁也存在于微波区域, 而那些较轻的分子, 如 HCl, HF 等则发生在远红外区。

(d) 振动 (红外) 和振动-转动光谱: 分子中振动状态之间的跃迁是在电磁波谱的红外区内吸收能量。常规的红外光谱仪通常扫描在  $200\text{cm}^{-1}$  到  $4000\text{cm}^{-1}$  的范围, 这些能量相应于  $50\mu\text{m}$  到  $2.5\mu\text{m}$  的波长范围。振动光谱的基本原理及傅里叶变换红外光谱在分子结构研究中的应用将分别在第二、第三章中介绍。

(e) 拉曼光谱: 用拉曼 (Raman) 光谱来测定振动跃迁能级, 是观察散射光的频率而不是吸收光的频率。一般是用光谱的可见区域中的一束强单色光冲击样品, 并且在与入射光束成直角的方向上观察散射光的强度。大部分的散射光与入射光具有相同的频率, 但是有一小部分的散射光具有与入射光不同的频率。这些弱谱线之间、弱谱线和主要谱线之间的能量差就相当于所研究体系中的振动和转动跃迁。激光拉曼光谱在分子结构研究中的应用, 将在第四章中介绍。

(f) 电子光谱: 在电子光谱中, 观察到的是原子和分子的允许电子状态之间的跃迁。这种跃迁发生在一个广泛的能量范围内, 包括可见、紫外和真空紫外区域。它们分别对应于

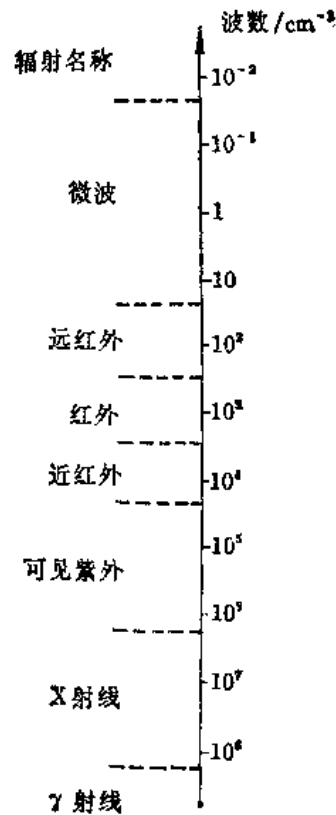


图 1-2 各种电磁辐射的波数范围

8 000~4 000 Å, 4 000~1 800 Å和1 800~50 Å的极限范围。

(g) X射线及与X射线有关的谱学方法：当一个电子从原子内层被移开而使原子处于受激态时，通常将使该原子某一外层的一个电子转移到该内层，并以X射线形式发射出能量。所谓X射线即高能、短波的光子，其波长为十分之几埃到几埃。最终，该离子将俘获一个电子。

X射线在化学分析中的应用可以有好几种方法。一种方法是X射线发射光谱，当受激元素发出X射线时，其波长即为该元素的特征，而其强度则正比例于受激原子的数目。因此，这种发射法可用于定性及定量分析工作。可用电子直接轰击物质（直接发射分析法和电子探针微分析法），或者用波长较短的X射线辐照物质（荧光分析法）的方法来激发。

X射线分析的第二种方法：利用不同材料对X射线的不同吸收作用，即X射线的吸收光谱。

应用X射线做分析工作的第三种方法是利用X射线从晶体平面的衍射（衍射分析法）。这一方法取决于X射线的波动特征和晶体内晶面的有规律的间距，虽然衍射法也能用于定量分析，但在实际上常用于晶相的定性鉴定。X射线衍射法可用来研究结晶聚合物的结晶度、晶粒的大小、取向及原子在晶胞中的位置。

如前所述，当X射线射击在物体上时，可能逐出电子。如果所用X射线为单能射线，则逐出之电子的动能决定于电子结合能和X射线光子能量之差。如果测出了被逐出电子的动能，则可算出电子的结合能。因为在原子外层区域里，电子的结合能依赖于其化学环境，故这种方法能用于分析元素的氧化态和化学结合情况，通常被称为X射线光电子能谱法（英文简称XPS），或电子散射化学分析法（英文简称ESCA）。这种分析方法主要适用于表面分析，因为被逐出的电子易于被薄层固体阻挡。它在高聚物表面、界面结构研究中有重要作用。这些将在第七章中予以详细讨论。

(h)  $\gamma$ 射线或穆斯堡尔（Mössbauer）波谱： $\gamma$ 射线涉及到原子核内部的能级变化。当人们发现， $\gamma$ 射线的发射和吸收能够以无反冲方式发生，主要是 $\text{Fe}^{57}$ 和 $\text{Sn}^{119}$ 化合物的 $\gamma$ 射线发射具有极狭窄的特征，可以用来构成一种极其灵敏的时间测量仪。这种仪器近来已用于验证广义相对论。实验室中，穆斯堡尔波谱主要用于含铁化合物的研究。在 $\gamma$ 射线区域中能量是很大的，范围从 $8 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{ eV}$ 。

对应于不同能量的辐射，产生了不同的光谱技术。化学家所研究的光谱技术有微波区的核磁共振波谱和电子自旋共振波谱，可见紫外光区的紫外和可见吸收光谱，红外光区的红外吸收光谱及拉曼散射光谱，以及X射线光谱。

高聚物样品由于其相对分子质量大而又多分散性，其结构分析的基本原理与小分子化合物相似。但由于高聚物的结构复杂，往往须对近代物理方法或分析数据作特殊的处理，才能得到满意的结果。本书将着重讨论一般实验室最常用的高分子表征技术，如红外与拉曼光谱，核磁共振波谱，以及由X射线作激发源的光电子能谱。

## 参 考 文 献

- [1] H. H. Willard, L. L. Merritt, JR, J. A. Dean, F. A. Settle, JR., Instrumental Methods of Analysis, Sixth Ed., D. Van Nostrand Company, New York, 1981

- [ 2 ] R. S. 狄拉果著, 游效曾等译, 《化学中的物理方法》, 高等教育出版社, 1991
- [ 3 ] M. W. 汉纳著, 曾成、王国雄等译, 《化学量子力学》, 江苏科技出版社, 1980
- [ 4 ] 梁映秋, 赵文远, 《分子振动和振动光谱》, 北京大学出版社, 1990
- [ 5 ] 吴国楨, 《分子振动光谱学基础》, 化学工业出版社, 1990

## 第二章 振动光谱的基本原理及经验方法

### 2.1 红外光谱

振动光谱，尤其是红外光谱是检测高分子材料组成与结构的最重要方法之一。红外光谱和原子光谱一样只有应用量子理论才能得到阐明。普朗克和爱因斯坦 (Einstein) 提出量子论以后，原子物理学和结构化学的进展又迫切要求对分子结构进行更深刻的认识，而红外光谱法比经典的化学方法对分子结构可以提供更为精确的图象，于是人们对双原子分子进行了系统的研究，建立了一套完整的理论<sup>[1]</sup>，随后在量子力学的基础上又建立了多原子分子光谱的理论基础<sup>[2]</sup>。但是对于高分子化学工作者大量碰到的复杂分子红外光谱来说，理论分析还存在一定的困难。然而，人们非常善于用经验的方法解决许多理论上一时悬而未决的实际问题，高分子红外光谱定性分析就是其中一例<sup>[3]</sup>。红外光谱及拉曼光谱技术已经广泛地用来鉴别高聚物，定量地分析化学成分，并用来确定构型、构象、支链、端基及结晶度。除此之外，高聚物材料中的添加剂、残留单体、填料、增塑剂的鉴定都可以用红外光谱法完成。现在红外光谱技术已成为高分子结构分析最成熟的分析手段之一<sup>[4,5,6]</sup>。

#### 2.1.1 双原子分子振动模型

如第一章中所讨论的，红外区辐射光子所具有的能量与分子中振动跃迁所需的能量相当。我们用双原子分子振动的经典力学——谐振子模型来处理，把两个原子看作由弹簧联结的两个质点，如图2-1所示。根据这样的模型，双原子分子的振动方式就是在两个原子的键轴方向上作简谐振动。



图 2-1 由弹簧联结的两个质点的平衡位置的位移

按照经典力学，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  $x$  成正比，力的方向与位移方向相反。用公式表示即

$$F = -kx \quad (2-1)$$

$k$  是弹簧力常数，对分子来说，就是化学键力常数。根据牛顿第二定律， $F = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}$ ，则

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

式 (2-2) 的解为

$$x = A \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (2-3)$$

$A$  是振幅 (即  $x$  的最大值),  $\nu$  为振动频率,  $t$  是时间,  $\phi$  是相位常数。

将式 (2-3) 对  $t$  求两次微商, 再代入式 (2-2), 化简即得

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2-4)$$

用波数表示时, 则

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2-5)$$

对双原子分子来说, 用折合质量  $\mu$  代替  $m$ , 则

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

式中  $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$

双原子分子的振动行为用上述模型描述的话, 分子的振动频率可用式 (2-6) 计算之。化学键越强, 相对原子质量越小, 振动频率越高。

例如分子式中 C—H 键伸缩振动频率

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1 \times 12}{1 + 12} = 0.92 \\ k_{\text{C-H}} &= 5 \times 10^{-8} \text{ N} \cdot \text{\AA}^{-1} \\ \tilde{\nu} &= \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{5}{0.92}} = 3000 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

与实验值基本一致。例如  $\text{CHCl}_3$  的 C—H 伸缩振动频率是  $2915 \text{ cm}^{-1}$ 。

上述双原子分子的势能为

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (2-7)$$

根据量子力学, 求解体系能量的薛定谔方程为

$$\left[ \frac{-\hbar}{8\pi^2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \Psi = E\Psi \quad (2-8)$$

解为

$$E = \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar c \tilde{\nu} = \left( v + \frac{1}{2} \right) \frac{\hbar}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2-9)$$

式中  $v = 0, 1, 2, 3 \dots$  称为振动量子数。

实际上双原子分子并非理想的谐振子, 其势能曲线也不是数学抛物线。分子的实际势能随着核间距离的增大而增大, 当核间距增大到一定值后, 核间引力不再存在, 分子离解成原子, 势能为一常数。其势能曲线如图 2-2 所示。

按照非谐振子的势能函数求解薛定谔方程, 体系的振动能为



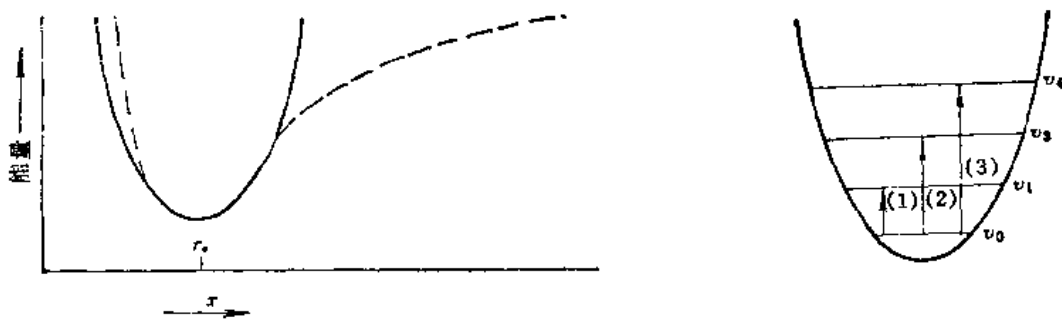


图 2-2 势能与距离  $x$  的图  
(A) 谐振子 (实线) (B) 非谐振子 (虚线)

相当于谐振子中正则模型的振动状态

$$E(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right)hc\tilde{\nu} - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\tilde{\nu} + \dots \quad (2-10)$$

即非谐振子的振动能应对式 (2-9) 加校正项。

### 2.1.2 多原子分子的简正振动

多原子分子振动比双原子要复杂得多。要描述多原子分子各种可能的振动方式，必须确定各原子的相对位置。在分子中， $N$ 个原子的位置可以用一组笛卡尔坐标来描写，而每个原子的一般运动可以用三个位移坐标来表达。因此该分子被认为有 $3N$ 个自由度。但是，这些原子是由化学键构成的一个整体分子，因此还必须从分子整体来考虑自由度，分子作为整体有三个平动自由度和三个转动自由度，剩下 $3N-6$ 才是分子的振动自由度（直线型分子有 $3N-5$ 个振动自由度）。每个振动自由度相应于一个基本振动， $N$ 个原子组成一个分子时，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，所有的原子都在同一瞬间通过各自的平衡位置。每个正则振动代表一种振动方式，有它自己的特征振动频率。

例如，水分子由3个原子组成，共有 $3 \times 3 - 6 = 3$ 个简正振动。它们分别是对称伸缩振动，反对称伸缩振动和弯曲振动，如图2-3所示：



图 2-3 水分子的简正振动

又如二氧化碳是三原子线型分子，它有 $3N - 5 = 4$ 个简正振动，如图2-4所示。

图中 (Ⅲ), (Ⅳ) 两种弯曲振动方式相同, 只是方向互相垂直而已。两者的振动频率相同, 称为简并振动。(Ⅰ) 为对称伸缩振动, 在振动时无偶极矩的变化, 所以显示红外非活性。因此在  $\text{CO}_2$  的振动光谱中, 仅在  $2368\text{cm}^{-1}$  (反对称伸缩振动) 及  $668\text{cm}^{-1}$  (弯曲振动) 附近观察到两个吸收带。但在对称伸缩振动中, 极化度发生了变化, 因而是拉曼活性的。

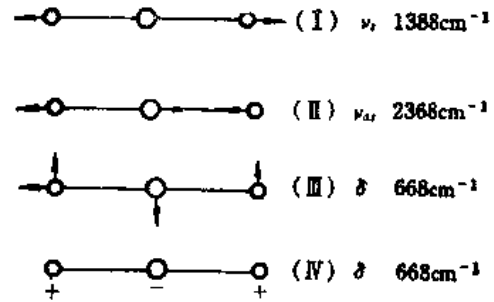


图 2-4  $\text{CO}_2$  分子的简正振动

## 2.2 拉曼散射

拉曼光谱是一种散射光谱, 它与振动及转动跃迁有关, 在这方面它与红外光谱相似。由于选择规则不同, 拉曼光谱得到的信息常常补充了红外研究的不足, 并且提供了有价值的结构资料<sup>[7]</sup>。

在拉曼实验中, 用单色光照射样品, 而在与入射光垂直的方向上观察散射光 (图2-5)。用光谱仪测定散射光的光谱, 发现有两种不同的散射现象, 一种叫瑞利散射, 另一种叫拉曼散射。

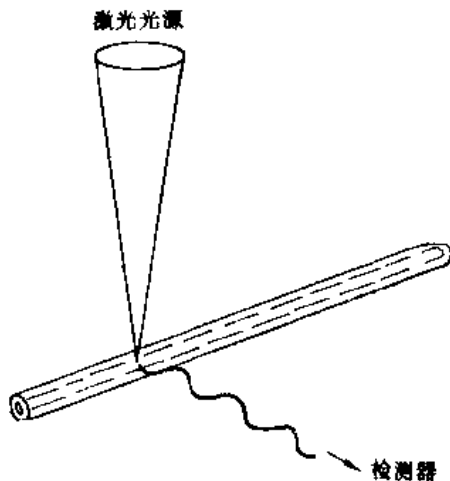


图 2-5 Raman实验 (示意图)

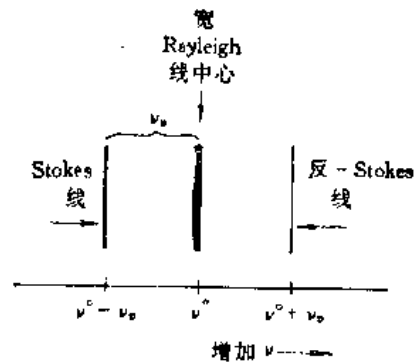


图 2-6 在Raman光谱中所观察到的谱线 (示意图)

频率为  $\nu^\circ$ , 能量为  $h\nu^\circ$  的入射光子可以与分子碰撞并以不变的频率散射。这称为瑞利 (Rayleigh) 散射。当分子处在辐射电向量场中时, 分子中的电子被强迫以与辐射相同的频率进行振动, 振动偶极子在所有方向上辐射能量并引起瑞利散射。如果光子在过程中确实被吸收, 并重新发射, 这就是荧光。散射与荧光之间的差别非常微妙, 它与光子—分子碰撞形成物种的寿命有关。

散射过程相当于分子与光子的弹性碰撞。在非弹性碰撞中 (即拉曼散射), 处于振动基态的分子从光子那里接受能量, 被激发到较高的振动态, 而入射辐射则变成具有能量  $h(\nu^\circ - \nu_e)$  的散射。在垂直方向测量到的散射光中, 可以检测到频率为  $(\nu^\circ - \nu_e)$  的线, 称为斯托

克斯 (Stokes) 线, 如图2-6所示。如果它是红外活性的话,  $\nu_s$  的测量值与激发该振动的红外频率一致。

处于振动激发态  $v=1$  的分子可以与频率  $\nu^\circ$  的入射光子碰撞, 该分子可以将其额外的能量给光子, 而自己恢复到基态。散射的光子具有频率  $\nu^\circ + \nu_s$ 。该频率的光谱线叫做反斯托克斯线。斯托克斯线和反斯托克斯线的跃迁几率是相等的。但是, 在正常情况下, 分子大多处于基态, 所以斯托克斯线比反斯托克斯线强得多, 拉曼光谱分析多采用斯托克斯线。

瑞利散射和拉曼散射相对地讲是低效率过程。瑞利散射强度大约只有入射激发光源强度的  $10^{-3}$ , 而拉曼散射更弱, 大约只有  $10^{-6}$ 。因而在这类实验中需要很强的光源。激光束可提供所需的强度 ( $10^2 \sim 10^3 \text{ mW}$ ), 即使用很少的样品, 也能得到满意的结果。

在红外光谱中, 某种振动类型是否具有红外活性, 取决于分子振动时偶极矩是否发生变化, 而拉曼活性, 则取决于分子振动时极化度是否发生变化。所谓极化度, 就是分子在电场的作用下, 分子中电子云变形的难易程度。极化度  $\alpha$ , 电场  $E$ , 诱导偶极矩  $\mu_i$  三者之间的关系为

$$\mu_i = \alpha E \quad (2-11)$$

也就是说, 拉曼散射是与入射光电场  $E$  所引起的分子极化的诱导偶极矩有关。拉曼谱线的强度正比于诱导跃迁偶极矩的变化。

## 2.3 分子对称性及振动光谱选择

对称性是分子结构的一项重要特性。分子对称性问题对于结晶化学和光谱等领域都是至关重要的。应用近代光谱法测定结构问题时, 要求掌握对称性的知识<sup>[8]</sup>。本节从分析分子的对称性着手, 介绍通过群论的方法来计算分子的振动基频数, 并判别它们是红外活性还是拉曼活性。

### 2.3.1 对称元素

从光谱学研究出发, 分子的对称性将考虑五类对称元素。对应于这些元素的对称操作将分别讨论。

(1) 对称中心或倒反中心: 如果某分子中每个原子沿着通过其分子中心的一根直线运动, 并在该中心的另一侧的同等距离上遇到另一个相同的原子, 则称该分子具有一个对称中心或倒反中心。如果以直角坐标中心做对称中心, 在坐标  $(x, y, z)$  处有一个原子, 则在  $(-x, -y, -z)$  处就有一个相同的原子存在。具有对称中心的分子有很多, 如二氧化碳、苯等。用于表示对称中心的符号是  $i$ 。

(2) 恒等元素: 在恒等操作中分子不发生变化, 所有的分子都具有这种对称元素, 通常用  $I$  (或  $E$ ) 表示。这个操作看起来似乎可有可无, 但是有了这个概念才能按群论的数学形式处理对称元素。

(3) 转动轴: 如果在分子中可以找出一个想象的轴, 分子可以绕着该轴转动  $360^\circ/P$  而产生一个与原分子相同的构象, 则该分子具有  $C_P$  转动轴。如水分子具有  $C_2$  转动轴, 苯分子具有  $C_6$  转动轴。

(4) 镜面或对称面: 如果在分子中存在一个面, 它使分子划分为彼此互为镜象的两

半，则该分子具有镜面对称元素。包含有对称主轴的镜面用 $\sigma_v$ 来表示。与主轴相垂直的水平镜面记作 $\sigma_h$ 。等分两个 $C_2$ 轴间夹角的镜面记作 $\sigma_d$ 。例如苯分子包括一个 $\sigma_h$ 镜面和6个 $\sigma_v$ 镜面。

(5) 转动—反映轴：这个操作是绕着一个轴转动，然后通过一个垂直于该轴的镜面进行反映，或先反映后转动。当这两个操作的结果产生一个等价的结构时，则称该分子具有一个转动—反映轴。用符号 $S_P$ 来表示这个对称元素，下标 $P$ 表示通过 $360^\circ/P$ 的转动。例如反式二氯乙烷分子具有 $S_2$ 对称元素。转动—反映轴也称作为非真转动轴。

### 2.3.2 点群

所有的分子都具有恒等对称元素。当然，许多分子还具有别的对称元素。如果把分子按其对称性来分类，以点群这个数学概念表示各种对称操作的集合，就可以将任何给定的分子划分成某一点群。下面将介绍分类的表示方法<sup>[9]</sup>。

属于 $C_P$ 点群的分子只有除恒等元素 $I$ 之外的一个对称元素， $P$ 次转动轴。如果某分子有一个垂直于 $C_P$ 转动轴的水平镜面，则该分子属于 $C_{P,h}$ 点群，如 $H_2O_2$ 。倘若某分子具有 $C_P$ 转动轴，包含该轴的 $P$ 个镜面，但不具有水平镜面，则该分子属于 $C_{Pv}$ 点群。如水分子具有 $C_2$ 转动轴及包含 $C_2$ 的二个 $\sigma_v$ ，它属于 $C_{2v}$ 点群。

符号 $D_P$ 表示这样的点群，它除了一个 $C_P$ 转动轴外还有和它垂直的 $P$ 个 $C_2$ 轴。假如某个 $D_P$ 分子还具有一个垂直于 $C_P$ 轴的水平镜面 $\sigma_h$ ，它也将具有 $P$ 个垂直的镜面，则该分子属于点群 $D_{P,h}$ 。 $BCl_3$ 是属于这类点群的一个例子，它属于 $D_{3,h}$ 点群。属于 $D_{P,d}$ 点群的分子具有主轴 $C_P$ 及平分两个 $C_2$ 轴夹角的对称面 $\sigma_d$ ，还有一个 $S$ 轴，丙二烯是属于 $D_{2,d}$ 点群分子的一个例子。

点群 $T$ 通常用来表示四面体分子。如甲烷，属点群 $T_d$ 。

### 2.3.3 群论和特征标表

群论是抽象代数中的一个课题，它可以应用于满足特定要求的某些体系。在化学领域中，有很多体系可以用这种技术处理。群论有两类最通常的应用：

(a) 可以导出对称性组合。如果给出一些基集合，亦即一组附属于一个分子轨道或数学函数，就可以利用群论把它们构成线性组合，而成为一组反映分子对称性的基函数。例如，当给出一个分子的一组原子轨道，就可以利用群论来协助描绘出分子轨道的形状。

(b) 可用于确定哪些量子力学积分为零，亦即 $\int \Psi^* OP \Psi d\tau$ 是否为零（其中 $OP$ 为“算符”的写），这种积分的重要性在于它可以决定电子跃迁的允许与否，决定红外振动和拉曼振动是否具有活性，以及决定在核磁共振、电子自旋共振中任意给定跃迁的允许性。

对称性操作可以用群论来处理，并且用它来解释原理。

如前所述， $I$ ， $\sigma$ ， $i$ ， $C_P$ 和 $S_P$ 表示了物体的对称性。每个这种操作都可以用矩阵来表示。考虑直角坐标系中坐标为 $(1, 1, 1)$ 的一点，它的恒等操作对应于一组和老坐标相同的新坐标。下列矩阵完成这个操作：

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (2-12)$$

矩阵乘法产生:  $x=x'$ ,  $y=y'$ ,  $z=z'$ 。这个单位矩阵称为恒等操作的表示。

在 $xy$ 平面的反映 $\sigma_{xy}$ 改变了 $z$ 坐标的符号, 下列矩阵完成这个操作:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (2-13)$$

描述 $C_{2v}$ 群中所有对称操作对于坐标为 $x$ 、 $y$ 和 $z$ 点变换的总表示为:

$I$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$\begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & -1 & & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & & & \\ & -1 & & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & & & \\ & 1 & & \\ & & & 1 \end{bmatrix}$

这些矩阵都是块状对角化的。如果我们只关心操作对于一个只有 $x$ 坐标的点的作用, 则只求总表示的第一行 (即1, -1, 1, -1)。这是一个不可约表示, 在这种情况下它是一组描述指定点群中一维 $x$ 向量对称性质的一维矩阵。应用符号 $B_1$ 来表示这个不可约表示。对于 $y$ 坐标的不可约表示为:

$$1 \quad -1 \quad -1 \quad 1$$

用 $B_2$ 来标记它。而对于 $z$ 的不可约表示为:

$$1 \quad -1 \quad 1 \quad 1$$

用 $A_1$ 来标记它。

我们已经经验地导出了 $C_{2v}$ 点群的三个不可约表示 $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ 。群论还可导出 $C_{2v}$ 的另一个不可约表示:

$$1 \quad 1 \quad -1 \quad -1$$

用 $A_2$ 来标记它。

有严格的方法可以导出各种点群的所有不可约表示, 在很多群论的专著中包括了这些内容。下面将详细介绍它们在振动光谱中的应用。通过对分子对称性操作的不可约表示的研究, 可以判别分子或分子中某一部分是否具有红外或拉曼活性。

表2-1列出了前面对 $C_{2v}$ 对称性的讨论结果, 这个表格通常被称为“特征标表”。表2-2列出了 $C_{3v}$ 点群的特征标表。我们把表2-1及表2-2的内容分为四个区域: I, II, III和IV, 将分别介绍各个区域的含义。

特征标表中的标记具有如下的含义:

(1) 表的最上方一行是对称元素。下面各行分别表示某一个不可约表示。

(2) 区域I中的符号 $A$ 代表对应于主轴是对称的单重简并态 (非简并态)。符号 $B$ 代表对于主轴是反对称的单重简并态。符号 $E$ 代表双重简并态。如果出现符号 $T$ , 则代表三重简并态。

(3) 区域I中, 下标1和2表示相应于一个转动轴 (除主轴外) 是对称的或反对称

表 2-1  $C_{2v}$  点群的特征标表

$C_{2v}$	$I$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$T_z$	$a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$R_2$	$a_{xy}$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	$T_x, T_y$	$a_{xz}$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$T_y, R_x$	$a_{yz}$

I    II    III    IV

表 2-2  $C_{3v}$  点群的特征标表

$C_{3v}$	$I$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$T_z$	$a_{xx} + a_{yy}, a_{zz}$
$A_2$	1	1	-1	$R_3$	
$E$	2	-1	0	$(T_x, T_y); (R_x, R_y)$	$(a_{xx} - a_{yy}, a_{xy}); (a_{yz}, a_{zx})$

I    II    III    IV

的。如果没有第二个轴，则下标相应于对一个  $\sigma_v$  平面的对称性。如果分子有对称中心，则用下标  $g$  表示对应于该中心是对称的，而  $u$  则表示反对称。用一撇“'”或二撇“''”记号来分别表示相应于对称面  $\sigma_h$  的对称性和反对称性。

(4) 区域 I 中，对于非简并振动的其它对称元素下的 +1 表示对称振动，-1 表示反对称振动。

(5) 区域 III 那一列  $T$  和  $R$  分别代表移动和转动的简正坐标。

(6) 区域 IV 中的  $a_{xx}, a_{xy}, \dots$  表示了极化率张量的分量。对于简并的体系，用它们的线性组合表示，如  $(a_{xx} + a_{yy})$  等。括号中包含了被简并的成分。

各种点群的特征标表可以在群论或分子光谱学专著的附录中查到。下面讨论它们在振动光谱中的应用。

可以用约化公式来约化总的表示<sup>(13)</sup>：

$$a_i = \frac{1}{N_R} \sum_k N_k \cdot \chi_{i(R)} \cdot \chi_{i(R)} \quad (2-14)$$

这里  $a_i$  是第  $i$  个不可约表示贡献数目； $R$  是指特定的对称操作， $N_R$  指该群中对称元素个数， $N_k$  指每一对称操作中元素的数目； $\chi_{i(R)}$  是不可约表示的特征标，可由特征标表中查出； $\chi_{i(R)}$  为不可约表示特征，它由两个量相乘而得：

$$\chi_R = (\text{操作面子}) \times (\text{操作中未动位置的原子个数}) \quad (2-15)$$

对于恒等操作  $I$  和旋转操作  $C_K^p$ ，操作因子由下式算出：

$$1 + 2\cos(2\pi K/P)$$

如  $I(C_1)$ ， $C_2^1$ ， $C_3^1$ ， $C_3^2$  和  $C_4^1$  的操作因子分别为 3，-1，0，1 和 2。对于镜面操作  $\sigma$ 、中心对

称操作  $i$  和旋转反映操作，操作因子为

$$-1 + 2\cos(2\pi K/P)$$

如  $\sigma(S_1^2)$ ,  $S_1^2$ ,  $S_1^4$ ,  $S_1^6$  和  $S_1^8$  的操作因子分别为 1, -3, -2, -1 和 0。

下面以氨分子  $\text{NH}_3$  为例，说明如何应用约化公式及特征标表分析分子的对称性及振动活性。

$\text{NH}_3$  的对称元素有  $I$ ,  $C_3$ ,  $C_2$  和三个  $\sigma_v$ ，属于  $C_{3v}$  点群，其特征标表如表 2-2。考虑约化公式的计算， $I$  操作的因子为 3，未动原子数为 4； $C_3$  操作因子为 0； $\sigma$  操作因子为 1，未动原子数为 2。代入约化公式：

$$a_i = \frac{1}{N_g} \sum_k N_k \cdot \chi_{i(R)} \cdot \chi_{i(R)} \quad (2-16)$$

$$a_{A_1} = \frac{1}{6} \{ (1 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 1) + 0 + (3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1) \} = 3$$

$\begin{array}{ccccccc} & & \uparrow & \uparrow & \uparrow & & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ & & \text{I 操作中对称元素个数} & & & & \text{不可约表示的特征} & & \\ & & \text{I 操作的因子} & & & & \text{\sigma 操作中未动原子个数} & & \\ & & \text{I 操作中未动原子个数} & & & & \text{\sigma 操作的因子} & & \\ & & \text{不可约表示的特征(由表 2-2 查出)} & & & & \text{\sigma 操作的对称元素个数} & & \end{array}$

$$a_{A_2} = \frac{1}{6} \{ (1 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 1) + 0 + (3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot -1) \} = 1 \quad (2-17)$$

$$a_E = \frac{1}{6} \{ (1 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 2) + 0 + (3 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 0) \} = 4 \quad (2-18)$$

得到可约化表示  $\Gamma_{red}$  为：

$$\Gamma_{red} = 3A_1 + A_2 + 4E \quad (2-19)$$

从  $C_{3v}$  特征标表中，查出简正模型的数目(表 2-2 区域 III 那一列中  $T$  及  $R$  出现的数目)。再从  $\Gamma_{red}$  中减去相的表示数，得到不可约表示数  $\Gamma_{ir}$  为：

$$\Gamma_{ir} = \Gamma_{red} - A_1 - A_2 - 2E = 2A_1 + 2E \quad (2-20)$$

式 (2-20) 中每个  $E$  包含两种振动模式，因为  $E$  是双重简并的，所以总的简正振动模式有 6 个。它们相当于由  $3N-6$  规则中所预示的 6 个振动。

上面已经计算出  $\text{NH}_3$  的  $3N-6$  个振动所属的类。两个是  $A_1$ ，四个是  $E$ 。下一步工作是确定哪些是红外活性的，哪些是拉曼活性的。对于由红外电磁辐射吸收而引起的基频跃迁，必须下列三个积分之一为非零：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \mu_x \psi_j d\tau \quad \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \mu_y \psi_j d\tau \quad \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \mu_z \psi_j d\tau$$

这里  $\psi_i$  为初始态振动波函数， $\psi_j^*$  为跃迁后终态的波函数， $\mu_x$ ,  $\mu_y$  和  $\mu_z$  是偶极矩算符的分量， $d\tau$  为体积单元。按量子力学的观点，一个红外谱带的强度正比于跃迁矩的平方。上面三个积分是跃迁矩的  $x$ 、 $y$  和  $z$  分量。为了使跃迁  $\psi_i^* \rightarrow \psi_j$  成为红外活性，至少有一个积分必须不等于零，这就要求跃迁偶极矩算符  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  或  $\mu_z$  具有像振动波函数一样的对称性。因此，如果激

发的简正模型属于对应于 $T_x, T_y, T_z$ 的不可约表示之一, 则基频是红外活性的, 否则就是非活性的。例如,  $\text{NH}_3$ 分子不可约表示数为 $2A_1 + 2E$ 。查 $C_{3v}$ 特征标表的区域Ⅲ那一列, 对应于 $A_1$ 和 $E$ 那两行, 分别出现了 $T_x$ 及 $(T_x, T_y)$ , 因此, 它们都是红外活性的。

那么,  $\text{NH}_3$ 的 $2A_1$ 及 $2E$ 振动是否具有拉曼活性呢? 拉曼活性要求下列类型积分:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \alpha \psi_i d\tau$$

之一必须为非零。其中算符 $\alpha$ 是极化率张量的分量。在特征标表中以 $a_{xx}, a_{yy}, \dots$ 或它们的组合 $(a_{xx} + a_{yy})$ 等表示。对于 $\text{NH}_3$ 分子的 $2A_1 + 2E$ 振动,  $C_{3v}$ 的特征标表(表2-2)的区域Ⅳ中, 均出现 $a_{xx}, (a_{yy}, a_{zz})$ 等。也就是说相应的简正模型具有和一个或更多的极化率张量分量相同的不可约表示, 它们的基频跃迁是拉曼活性的。

通过上面对 $\text{NH}_3$ 分子的对称性的分析, 计算出它具有 $2A_1$ 及 $2E$ 的简正振动, 它们的基频跃迁同时具有红外及拉曼活性<sup>(8)</sup>。

#### 2.3.4 高分子的简正振动

一个多原子分子具有 $3N - 6$ 个振动自由度。每个振动自由度相应于一个基本振动,  $N$ 个原子组成一个分子时, 共有 $3N - 6$ 个基本振动, 这些基本振动称为分子的简正振动。这样一个乙烷分子具有18个简正振动。倘若依次类推, 含有 $10^5$ 个亚甲基( $\text{CH}_2$ )的聚乙烯分子链将出现 $9 \times 10^5$ 个简正振动模式。幸运的是, 红外及拉曼光谱技术用来表征聚合物时, 从来没有得到这么多相应的谱带。

在研究聚合物简正振动时, 常采用“因子群分析”的方法。假如一无限长的聚合物可堆砌成晶体, 该晶体由许多单元组成, 则所有的单元都是可分离单独处理的。每个单元含同样的对称元素 $S_1, S_2, \dots, S_n$ 。除各单元的对称操作外, 还存在晶格矢量的组合和多重平移。所有的平移操作形成“平移群” $T$ 。平移群中每一元素与单元晶胞中的一个对称元素 $S_n$ 相乘, 可以得到一组元素, 它代表“因子群” $F$ 中的一个元素 $F_n$ 。因子群的大小取决于单元晶胞中对称操作的数目 $N$ 。所得的因子群与32个点群中一个是圆形的, 因而也具有相同的特征标表。这样, 因子群分析可采用与小分子点群分析相同的程序进行, 其基频振动的红外或拉曼活性也可以用类似的方法推导出来。

下面以线型脂肪酸酯 $\text{PE-}xy$ 的对称性分析为例, 进一步阐明因子群分析法在聚合物光谱研究中的应用。

具有偶数个亚甲基的脂肪酸与具有偶数个亚甲基的醇生成的聚酯, 记作为偶-偶类聚酯( $\text{PE-e, e}$ )。它们比较容易形成结晶。但是偶-奇类( $\text{PE-e, o}$ )或奇-偶类( $\text{PE-o, e}$ )聚酯以及奇-奇类聚合物都不太容易形成结晶。偶-偶类聚酯常以单斜晶系单元结晶的形式出现, 主链上的原子成平面曲折构型<sup>(9)</sup>。单元晶胞中两个分子链的骨架原子成矩形平面。但是只有在很低的温度(153 K)下聚酯的光谱谱带才分裂成两半形状, 这可能是晶胞中两个分子链的相内振动与相外振动互相偶合而引起的。因此, 用次一维线型链为基础的因子群分析法是合适的, 不须采用以聚合物的三维几何形态为基础的因子群分析。

根据亚甲基个数的奇、偶数, 不同的聚酯的重复单元具有不同的对称元素, 如图2-7所示。



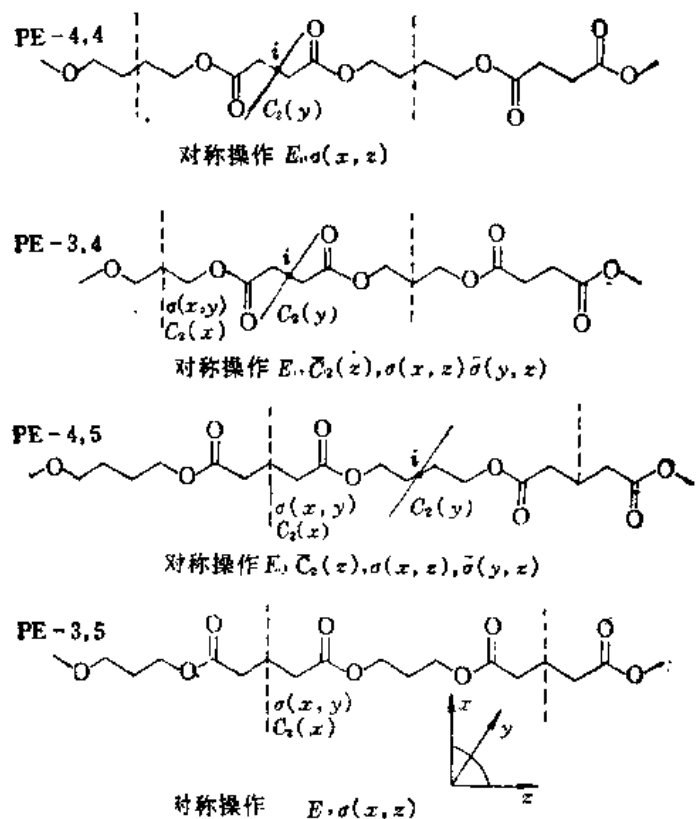


图 2-7 线型脂肪族聚酯的对称操作  
垂直虚线之间为简正坐标分析所必须的重复单元

表 2-3 聚酯-x, y 的对称操作及点群

聚酯类型	因子群阶次	对 称 操 作	同形点群
PE-e,e	4	$I, C_2(y), \sigma(x, z), i$	$C_{2h}$
PE-o,o	4	$I, C_2(x), \sigma(x, z), \sigma(x, y)$	$C_{2v}$
PE-e,o	8	$\{ I, C_2(y), C_2(z), C_2(x), i \}$	$D_{2h}$
PE-o,e		$\{ \sigma_v(x, z), \sigma_v(y, z), \sigma_h(x, y) \}$	

表2-3列出了相应的对称操作，因子群的阶次及同形的点群。

由于质量上的差别，可以把主链的振动同氢原子的振动分开处理。

下面讨论聚酯PE-4,4。其主链重复单元含8个碳原子及2个氧原子。主链的简正振动数目可由 $C_{2h}$ 点群的特征标表（表2-4）及约化公式算出。

根据约化公式可算出：

$$a_{4a} = \frac{1}{4} \{ (1 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 1) + 0 + (1 \cdot 1 \cdot 10 \cdot 1) + 0 \} = 10 \quad (2-21)$$

$$a_{4a} = \frac{1}{4} \{ (1 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 1) + 0 + [1 \cdot 1 \cdot 10 \cdot (-1)] + 0 \} = 5 \quad (2-22)$$

表 2-4  $C_{2h}$  点群的特征标表

$C_{2h}$	$I$	$C_2(y)$	$\sigma(x,z)$	$i$		
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$a_{xx}, a_{yy}, a_{zz}, a_{xy}$
$A_u$	1	1	-1	-1	$T_z$	
$B_g$	1	-1	-1	1	$R_x; R_y$	$a_{yz}, a_{zx}$
$B_u$	1	-1	1	-1	$T_x; T_y$	

$$a_{R_z} = \frac{1}{4} \{ (1 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 1) + 0 + [1 \cdot 1 \cdot 10 \cdot (-1)] + 0 \} = 5 \quad (2-23)$$

$$a_{T_z} = \frac{1}{4} \{ (1 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 1) + 0 + (1 \cdot 1 \cdot 10 \cdot 1) + 0 \} = 10 \quad (2-24)$$

$$\Gamma_{\text{red}} = 10A_g + 5A_u + 5B_g + 10B_u \quad (2-25)$$

$$\Gamma_{\text{irred}} = 9A_g + 4A_u + 3B_g + 8B_u \quad (2-26)$$

对于多原子分子来说，它具有 $3N$ 个自由度。减去整个分子的移动和转动，剩下 $3N - 6$ 个振动自由度。但是在固体高分子中，整个分子绕 $x$ 轴或 $y$ 轴的转动由于受边界条件限制而成为不可能，因此总的振动自由度增加至 $3N - 4$ 个。

高分子重复单元绕链轴的两种振动在光谱中相应于骨架变形振动谱带。绕 $x$ 轴的旋转相对于所有的对称操作是对称的，记作 $A_g$ 。而绕 $y$ 轴的旋转相对于主轴 $C_2(y)$ 是反对称的，但相对于对称中心 $i$ 是对称的，记作为 $B_g$ 。这两种旋转振动需加入总的表示。因此主链的振动基频效应为：

$$\Gamma_{\text{irred}}(C, O) = 10A_g + 4A_u + 4B_g + 8B_u \quad (2-27)$$

查特征标表（表2-4），可以看出 $A_g$ 和 $B_g$ 的模式是拉曼活性的，而 $A_u$ 及 $B_u$ 振动是红外活性的。由于每个重复单元还包括羰基上的两个氧原子，须考虑再增加的简正振动模式的不可约表示为：

$$\Gamma_{\text{irred}}(C=O) = 2A_g + 1A_u + 1B_g + 2B_u \quad (2-28)$$

式（2-28）可用约化公式计算出来。

羰基的对称伸缩振动及面内振动属 $A_g$ 模式。它的面外振动相对于 $C_2(y)$ 是对称的，相对于对称中心 $i$ 是反对称的，因此用 $A_u$ 表示，其面外反对称振动属 $B_g$ 模式，面内反对称伸缩振动属 $B_u$ 模式。

每个重复单元还含有12个氢原子，它们又多出36个简正模式。这些模式的分布，可以从特征标表（表2-4）中计算出来：

$$\Gamma_{\text{irred}}(H) = 9A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_u \quad (2-29)$$

如果聚酯重复单元亚甲基数是偶数（即偶-偶类），可以把两个亚甲基官能团处理成一个乙烯基单元。除C—C振动外，每个这样的乙烯基重复单元—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—含12种振动，如图2-8所示。图2-8中列举的振动，是含偶数个亚甲基反式构型高分子的典型振动。如果考虑同一单元晶胞中的分子链之间的偶合作用，还需再增加两个面内及面外的振动。对于单个亚

甲基单元来说,它含有6种振动模式:两个伸缩振动,一个弯曲振动,一个面外摇摆(wagging)振动,一个扭绞(twisting)振动和一个面内摇摆振动(rocking)。

表2-5列举了描述高分子振动行为的几种主要模式<sup>(23)</sup>。

其余PE-e, e类聚酯的简正振动可由增加的亚乙基数目计算出来。每增加一组亚乙基-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,简正振动类要增加18。总的来

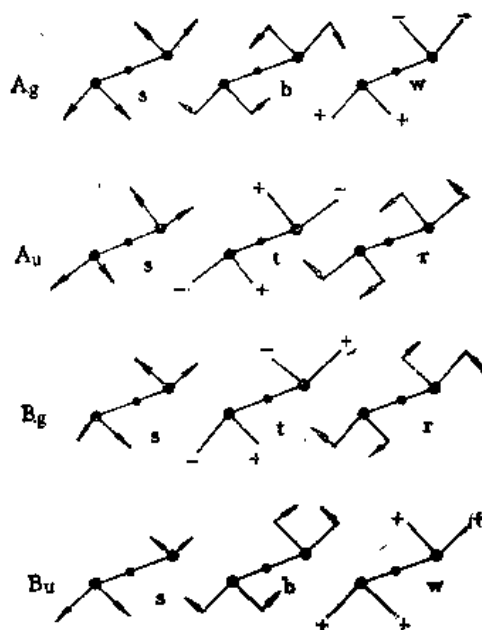


图 2-8 含偶数个亚甲基反式构型高分子的典型振动

表 2-5 一些常见振动方式

几何形状	振动方式	命名标记
	对称伸缩振动	$\nu_s(\text{CH}_2)$
	反对称伸缩振动	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$
	CH <sub>2</sub> -弯曲振动(bending)	$\delta(\text{CH}_2)$
	CH <sub>2</sub> -扭绞振动(twisting)	$\nu_t(\text{CH}_2)$
	CH <sub>2</sub> -面外摇摆(wagging)	$\nu_w(\text{CH}_2)$
	CH <sub>2</sub> -面内摇摆(rocking)	$\nu_r(\text{CH}_2)$
	OH-面内弯曲振动	$\delta(\text{OH})$
	OH-面外弯曲振动	$\nu_w(\text{OH})$
	CCC-弯曲振动	$\Delta(\text{CCC})$

说，骨架及氢原子的简正振动数可由下式计算：

$$\Gamma_{\text{irred}}(\text{C=O}) = 2A_g + 1A_u + 1B_g + 2B_u \quad (2-30)$$

$$\Gamma_{\text{irred}}(\text{C, O}) = (2m+4)A_g + (m+1)A_u + (m+1)B_g + (2m+2)B_u \quad (2-31)$$

$$\Gamma_{\text{irred}}(\text{H}) = 3mA_g + 3mA_u + 3mB_g + 3mB_u \quad (2-32)$$

$$\Gamma_{\text{irred}}(\text{PE-e, e}) = (5m+6)A_g + (4m+2)A_u + (4m+2)B_g + (5m+4)B_u$$

式中  $m$  代表亚乙基单元数目。

对于PE-e,o类及PE-o,e类的聚酯，必须考虑两种不同的重复单元的贡献。简正振动的数目可用类似的方法从  $D_{2h}$  点群的特征标表计算出来。PE-o,o类型聚酯的简正振动基频数有

$$\Gamma_{\text{irred}} = (5m+6)A_1 + (4m+1)A_2 + (5m+4)B_1 + (4m+3)B_2 \quad (2-33)$$

式中  $m$  代表亚甲基数除以 2。所有的振动具有拉曼活性， $A_1$ 、 $B_1$  和  $B_2$  振动是红外活性的。

图2-9为PE-8,8及PE-5,7的红外及拉曼光谱示意图。根据特征标表及图2-9, PE-8,8具有对称中心, 属  $C_{2h}$  点群。PE-5,7无对称中心, 属  $C_{2v}$  点群。可以推出, PE-8,8的简正基频同时具有拉曼及红外活性。PE-5,7的  $A_2$  振动是红外禁阻的, 其余的振动具有红外及拉曼活性。

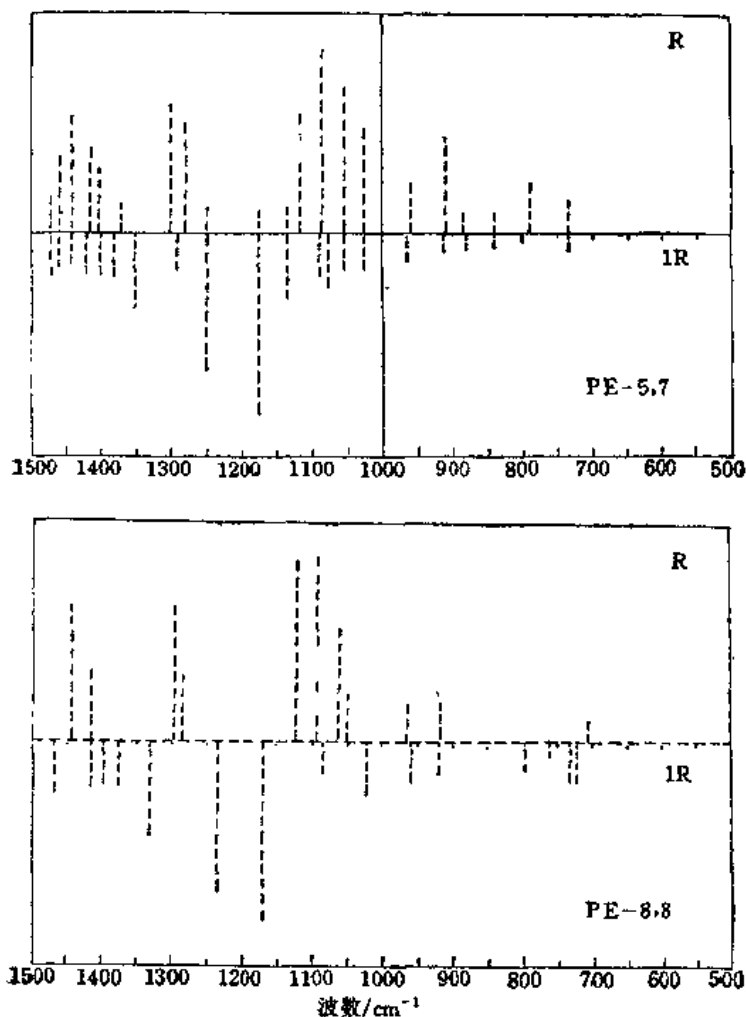


图 2-9 PE-8,8及PE-5,7的光谱差别

### 2.3.5 简正坐标分析及谱带的归属

50年代初期, 红外光谱仪商品化后, 红外光谱技术得到了广泛的应用。为了解析光谱图, 振动光谱理论得到了很快的发展。1955年后分子振动光谱学发生了分野, 形成了以经验解释和理论解释为基础的两个分支: 前者以Bellamy<sup>[11]</sup>和Colthup<sup>[8]</sup>为代表, 它是通过对大量纯化合物的测量, 并借助于小分子化合物的理论计算结果, 从中总结出化学键振动吸收谱带出现的规律, 后者以Wilson等为代表<sup>[12]</sup>, 他们从分子力学的角度出发, 分别发展了分子振动的频率理论和谱带的强度理论。

简正坐标分析以Wilson所发展的GF矩阵法最为流行, 该法分别求出分子的振动动能和势能, 通过Lagrange方程建立振动分子体系的久期方程, 从而求出本征值和本征矢量。由于计算机技术的发展, 使得这种计算可以扩展至大分子。傅里叶变换红外光谱仪和激光拉曼光谱仪的出现使得光谱频率和强度的测量达到很高的精度, 使频率理论建立在可靠的实验数据基础之上。这对于确定全对称振动, 按光谱选律确定谱带的归属都具有决定性的意义。

进行简正坐标(或正则坐标)分析是列出并解久期方程的过程。首先必须根据振动光谱的选律求出振动基频在对称类中的分布, 亦即根据分子的对称性用群论求出 $3N-6$ 个基频是属于哪种对称类的振动。由于跃迁矩 $\langle\psi^*|\mu|\psi\rangle$ (红外)和 $\langle\psi^*|\alpha|\psi\rangle$ (拉曼)不为零为允许跃迁, 因此, 只有激发态波函数与偶极矩矢量 $M$ 或极化率张量 $\alpha$ 有相同的群表示, 方可出现红外活性振动或拉曼活性振动。从群的特征标表中可查出相应的对称类振动的红外活性或拉曼活性, 其数目由约化公式求出, 如2.3节所述。

下一步是选取坐标系。最常用的是内坐标系、对称坐标系和笛卡尔位移坐标系。对称坐标系是内坐标系的线性组合 $S=UR$ ( $U$ 矩阵必须是正交归一的), 它能使久期方程按对称类因子分解, 从而简化计算并便于振动基频归属的确定。可用经验法或正交归一法所介绍的方法建立对称坐标系<sup>[1,14]</sup>, 但这些方法有一定的局限性, 经验性较强。Califano介绍了一种简便的方法, 可靠性较高<sup>[15]</sup>。选取坐标系后即可按Wilson发展的方法建立分子的功能矩阵 $G$ ,

$$G=B'\mu^{-1}B \quad (2-34)$$

然后是选取力场建立势能矩阵 $F$ 。这就需要通过多次试验来确定哪种力场最合适。通常使用的力场有简单键力场(SFF), 简化广义键力场(SGVFF), 广义键力场(GVFF), 中心键力场(CFF), 岛内-Urey-Bradley力场(SUBFF)<sup>[16]</sup>和改良的SUB力场等。由于后二者所得的力常数具有一定的互换性, 物理意义明确, 因此被广泛使用。一旦求出分子振动的 $G$ 矩阵和 $F$ 矩阵, 即可按牛顿方程的Lagrange形式

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) + \frac{\partial V}{\partial q_k} = 0 \quad (2-35)$$

建立久期方程, 从而解出本征值(振动频率)和本征矢量(振动振幅)。

最后根据势能分布(PED)可求出振动的归属。

$$PED = F_{ij}L_{ij}L_{ij}/\lambda_i$$

一般认为, 势能分布大于66%可作为归属的判据, 小于33%不能认为对所涉及的归属有贡献。目前进行简正坐标分析只需求出振动选律和力场, 其它均可由计算机计算。

表2-6为简正坐标分析计算的聚乙烯单链的基频频率及其势能分布。

作振动分析的目的是预言红外和拉曼吸收谱带的频率位置和势能分布, 并且将它们和观察到的谱图相关联, 以便结构分析之用。简正坐标分析的详细步骤请参考文献[17]。近来, 简正坐标分析用于高分子光谱及结构分析的例子日益增多, 如等规、无规和间规聚苯乙烯的振动分析已用于研究这类高分子的微结构和相转变<sup>[18,19,20]</sup>, 又如聚对苯酰胺的振动分析用于研究谱带频率对温度变化及大分子骨架上电子云分布变化的关系<sup>[21,22]</sup>等。

表 2-6 聚乙烯链的简正振动频率及归属

不可约表示	频率/cm <sup>-1</sup>	归 属	势能函数分布
$A_{1g}$	1133	$\nu(C-C)$	54%(1), 48%(4)
	1439	$\delta(CH_2)$	80%(5), 18%(3)
	2863	$\nu_s(CH_2)$	98%(2)
$B_{2u}$	0	$T(x)$	
	1472	$\delta(CH_2)$	76%(5), 24%(3)
	2850	$\nu_s(CH_2)$	99%(2)
$A_{1g}$	1063	$t(CH_2)$	99%(3)
$B_{2g}$	1301	$t(CH_2)$	83%(3)
$B_{1g}$	0	$R(z)$	
	1170	$\nu(CH_2)$	80%(3)
	2924	$\nu_{as}(CH_2)$	99%(2)
$B_{2u}$	0	$T(y)$	
	716	$\nu(CH_2)$	96%(3), 16%(6)
	2910	$\nu_{as}(CH_2)$	99%(2)
$B_{1u}$	0	$T(z)$	
	1176	$w(CH_2)$	100%(3)
$B_{2g}$	1060	$\nu(C-C)$	63%(1), 18%(3)
	1368	$w(CH_2)$	90%

## 2.4 基团频率和高分子红外光谱的分类

### 2.4.1 基团振动和红外光谱区域的关系

红外光谱位于可见光和微波区之间。通常将红外区分为三个部分, 如表2-7所示。

红外光谱在高分子结构研究中应用最广泛的是中红外区, 即通常所说的振动光谱。按照

表 2-7 红外光谱区

区 域	能量跃迁类型	波长范围	波数范围
		$\mu m$	$cm^{-1}$
近红外区	倍频	0.75~2.5	13 300~4 000
中红外区	振动基频	2.5~25	4 000~400
远红外区	转动	25~300	400~33

光谱与分子结构的特征，中红外光谱大致可分为官能团部分及指纹部分。

官能团部分 ( $4000\sim 1330\text{cm}^{-1}$ )，即化学键和基团的特征振动频率部分，它的吸收光谱主要反映分子中特征基团的振动，基团的鉴定工作主要在这一光谱区域进行。指纹部分 ( $1330\sim 400\text{cm}^{-1}$ )的吸收光谱较复杂，但是能反映分子结构的细微变化。每一种化合物在该区的谱带位置、强度和形状都不一样，相当于人的指纹，用于认证有机化合物是很可靠的。此外，在指纹区也有一些特征吸收带，对于鉴定官能团也是很有帮助的。

利用红外光谱鉴定化合物的结构，需要熟悉重要的红外光谱区域基团和频率的关系。下面对中红外区的基团振动做一介绍：

### 1. X—H伸缩振动区域 (X代表C, O, N, S等原子)

频率范围为 $4000\sim 2500\text{cm}^{-1}$ ，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 $3700\sim 3100\text{cm}^{-1}$ ，氢键的存在使频率降低，谱峰变宽，积分强度增加，它是判断有无醇、酚和有机酸的重要依据。当无氢键存在时，O—H或N—H成一尖锐的单峰出现在频率较高的部分。N—H伸缩振动在 $3500\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 区域，它和O—H谱带重叠，但峰形略比O—H尖锐。伯、仲酰胺和伯、仲胺类在该区都有吸收谱带。

### 2. 三键和累积双键区域

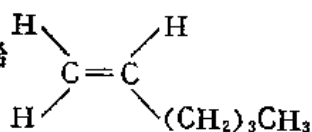
频率范围在 $2500\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 。该区红外谱带较少，主要包括有 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ ， $\text{—C}\equiv\text{N—}$ 等三键的伸缩振动和 $\text{—C=C=C—}$ ， $\text{—C=C=O}$ 等累积双键的反对称伸缩振动。

### 3. 双键伸缩振动区域

在 $2000\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 频率范围内。该区主要包括 $\text{C=O}$ ， $\text{C=C}$ ， $\text{C=N}$ ， $\text{N=O}$ 等的伸缩振动以及苯环的骨架振动，芳香族化合物的倍频或组频谱带。

羰基的伸缩振动在 $1900\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 区域。所有的羰基化合物，例如醛、酮、羧酸、酯、酰卤、酸酐等在该区均有非常强的吸收带，而且往往是谱图中的第一强峰，非常特征，因此 $\text{C=O}$ 伸缩振动吸收谱带是判断有无羰基化合物的主要依据。 $\text{C=O}$ 伸缩振动谱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。

$\text{C=C}$ 伸缩振动出现在 $1660\sim 1600\text{cm}^{-1}$ ，一般情况下强度较弱，当各邻接基团差别比较大时，例如正己烯



的 $\text{C=C}$ 吸收带就很强。单核芳烃的 $\text{C=C}$ 伸缩

振动出现在 $1500\sim 1480\text{cm}^{-1}$ 和 $1610\sim 1590\text{cm}^{-1}$ 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较强，后者较弱。

苯的衍生物在 $2000\sim 1667\text{cm}^{-1}$ 区域出现面外弯曲振动的倍频和组频谱带，它们的强度较弱，但该区吸收峰的数目和形状与芳核的取代类型有直接关系，在判别苯环取代类型上非常有用。为此常常采用加大样品浓度的办法给出该区的吸收峰。利用这些倍频及组频谱带和 $900\sim 600\text{cm}^{-1}$ 区域苯环的C—H面外弯曲振动吸收带共同确定苯环的取代类型是很可靠的。图2-10给出了几种不同的苯环取代类型在 $2000\sim 1667\text{cm}^{-1}$ 和 $900\sim 600\text{cm}^{-1}$ 区域的谱带图形。

### 4. 部分单键振动及指纹区域

频率范围在 $1500\sim 600\text{cm}^{-1}$ 。该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，一般较难找到它们的归属。对鉴定有用的特征谱带主要有C—H，

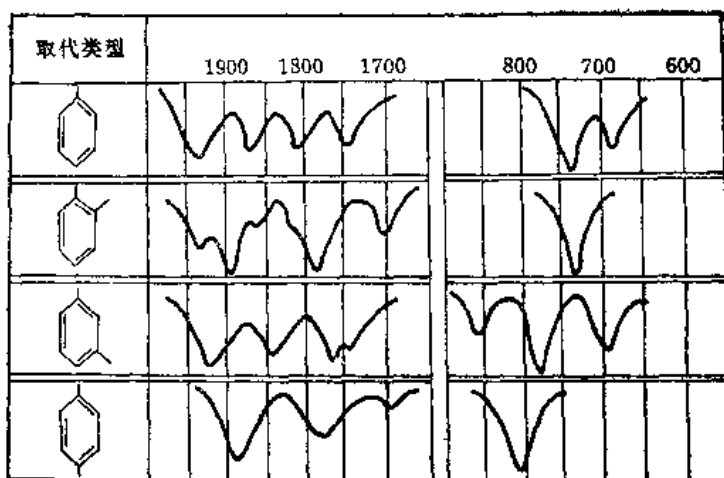


图 2-10 苯环取代类型在 $2000\sim 1667\text{cm}^{-1}$ 和 $900\sim 600\text{cm}^{-1}$ 的图形

O—H的变形振动以及C—O，C—N，C—X等的伸缩振动及芳环的C—H弯曲振动。

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、反对称弯曲振动和平面摇摆振动。其中以对称弯曲振动较为特征，吸收谱带在 $1380\sim 1370\text{cm}^{-1}$ ，可以作为判断有无甲基存在的依据。当甲基与羰基相连时，该谱带强度显著增加，例如在聚乙酸乙烯酯的红外光谱中就有这一现象。亚甲基在 $1470\sim 1460\text{cm}^{-1}$ 区域有变形振动的谱带。亚甲基的面内摇摆振动谱带在结构分析中很有用，当四个或四个以上的 $\text{CH}_2$ 呈直链相连时，谱带位于 $722\text{cm}^{-1}$ 。随着 $\text{CH}_2$ 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。

在烯烃的C—H弯曲振动中，以面外摇摆振动的吸收谱带最为有用，该谱带位于 $1000\sim 800\text{cm}^{-1}$ 区域内。可借助这些谱带鉴别各种取代烯烃的类型，详见表2-8。

芳烃的C—H弯曲振动中，主要是 $900\sim 650\text{cm}^{-1}$ 处的面外弯曲振动，对确定苯环的取代类型很有用，还可以用这些谱带对苯环的邻、间、对位异构体混合物进行定量分析，详见表2-8。

C—O伸缩振动常常是该区域中最强的峰，比较容易识别。一般醇的C—O伸缩振动在 $1200\sim 1000\text{cm}^{-1}$ ，酚的C—O伸缩振动在 $1300\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 。在醚键中有C—O—C的反对称伸缩振动和对称伸缩振动，前者的吸收谱带较强。

C—Cl，C—F伸缩振动都有强吸收。前者出现在 $800\sim 600\text{cm}^{-1}$ ，后者出现在 $1400\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 。

上述四个重要基团振动光谱区域的分布，和用振动频率公式  $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  计算出来的

结果完全相符。即键力常数 $k$ 大的（如 $\text{C}\equiv\text{C}$ ），折合质量 $\mu$ 小的（如 $\text{X—H}$ ）基团都在高波数区；键力常数小的（如单键），折合质量大的（如 $\text{C—Cl}$ ）基团的振动吸收都在低波数区。



### 2.4.2 影响基团频率的因素

同一种化学键或基团的特征吸收频率在不同的分子和外界环境中只是大致相同，即有一定的频率范围。分子中总存在不同程度的各种偶合，从而使谱带发生位移。这种谱带的位移反过来又为我们提供了关于分子邻接基团的情况。例如C=O的伸缩振动频率在不同的羰基化合物中有一定的差别，酰氯在 $1790\text{cm}^{-1}$ ，酰胺在 $1680\text{cm}^{-1}$ ，因此根据C=O伸缩振动频率的差别和谱带形状可以确定羰基化合物的类型。

影响频率位移的因素可分为两类，一是内部结构因素，二是外部因素，大体上可以归纳为以下几个方面：

#### 1. 物态变化的影响

红外光谱可以在样品的各种物理状态（气态、液态、固态、溶液或悬浮液）下进行测量，由于状态的不同，它们的光谱往往有不同程度的变化。

气态分子由于分子间相互作用较弱，往往给出振动-转动光谱。图2-11为气态甲烷的振动及转动光谱，在振动吸收带两侧，可以看到精细的转动吸收谱带<sup>(8)</sup>。

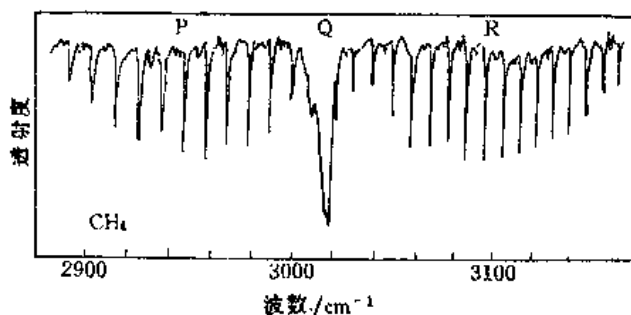


图 2-11 甲烷的振动及转动光谱

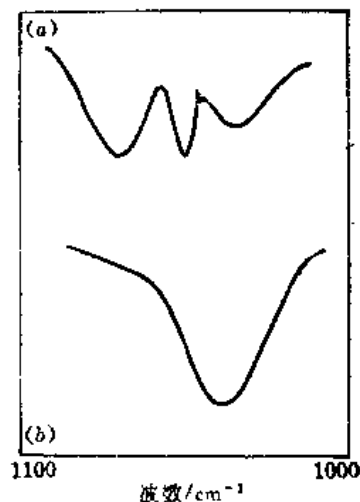


图 2-12 甲醇的红外光谱  
(a) 气态；(b) 液态

对于大多数有机化合物来说，分子惯性矩很大，分子转动带间距离很小，以致分不清。它们的光谱仅是转动带端的包迹，如图2-12(a)所示。若样品以液态或固态进行测量，分子间的自由转动受到阻碍，结果连包迹的轮廓也消失，变成一个宽的吸收谱带，如图2-12(b)所示。对高聚物样品来说，当然不存在气态高分子样品谱图的解析问题，但测量中常遇到气态 $\text{CO}_2$ 或气态水的干扰。前者在 $2300\text{cm}^{-1}$ 附近，比较容易辨识，且干扰不大。后者在 $1620\text{cm}^{-1}$ 附近区域对微量样品或较弱的谱带的测量有较大的干扰。因此，在测量微量样品，或测量金属表面超薄涂层的反射吸收光谱及高分子材料表面的漫反射光谱时，须要用干燥空气或氮气对样品室里的空气进行充分的吹燥，然后再收集红外谱图。真空红外装置可避免水气的干扰。

在液态，分子间相互作用较强，有的化合物存在很强的氢键作用。例如多数羧酸类化合

物由于强的氢键作用而生成二聚体，因而使它的羰基和羟基谱带的频率比气态时要下降达50至500 $\text{cm}^{-1}$ 之多。

在结晶的固体中，分子在晶格中有序排列，加强了分子间的相互作用。一个晶胞中含有若干个分子，分子中某种振动的跃迁矩的矢量和便是这个晶胞的跃迁矩。所以某种振动在单个分子中是红外活性的，在晶胞中不一定是活性的。例如化合物  $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$  液态的红外谱图在980 $\text{cm}^{-1}$ 处有一中等强度的吸收带，但是它在该化合物结晶态的红外光谱中完全消失了。与此同时，一条新的谱带出现在580 $\text{cm}^{-1}$ 处，归属于 $\text{CH}_2$ 有序排列引起的新的跃迁矩。结晶态分子红外光谱的另一特征是谱带分裂。例如聚乙烯的 $\text{CH}_2$ 面内摇摆振动在非晶态时只有一条谱带，位于720 $\text{cm}^{-1}$ 处，而在结晶态时分裂为720和731 $\text{cm}^{-1}$ 两条谱带，如图2-19所示。

在一些有旋转异构体的化合物中，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。相反，长链脂肪酸结晶中的亚甲基是全反式排列。由于振动相互偶合的缘故，在1350~1180 $\text{cm}^{-1}$ 区域出现一系列间距相等的吸收带，而在液体的光谱中仅是一条很宽的谱带。还有一些具有不同晶型的化合物，常由于原子周围环境的变化而引起吸收谱带的变化，这种现象在低频区域特别敏感。

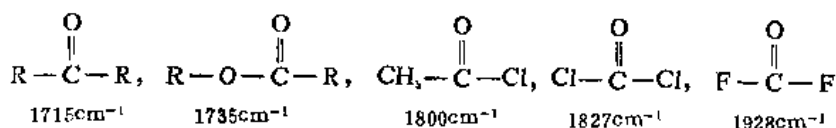
在溶液状态下进行测试，除了发生氢键效应之外，由于溶剂改变所产生的频率位移一般不大。在极性溶剂中， $\text{N-H}$ ， $\text{O-H}$ ， $\text{C=O}$ ， $\text{C}\equiv\text{N}$ 等极性官能团的伸缩振动频率，随溶剂极性的增加，向低频方向移动。在非极性溶剂中，极性基团的伸缩振动的频率位移可以用Kirkwood-Bauer-Magat的方程式近似计算：

$$\frac{\nu_s - \nu_l}{\nu_s} = c \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (2-36)$$

式中 $\nu_s$ 和 $\nu_l$ 分别表示在气态和溶液中的频率， $\epsilon$ 为溶剂的介电常数。在极性溶剂中，这个关系不成立。一般情况下， $\text{C-C}$ 振动受溶剂极性影响很小， $\text{C-H}$ 振动可能位移10~20 $\text{cm}^{-1}$ 。

## 2. 分子结构的影响

(a) 诱导效应 (I)：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，从而改变了键力常数，使振动的频率发生变化，这就是诱导效应。这种效应只沿着键发生作用，故与分子的几何形状无关，主要随取代原子的电负性或取代基的总的电负性而变化。例如下面几个取代的丙酮化合物，随着取代基电负性增强而使其羰基伸缩振动频率向高频方向位移：



这种现象是由诱导效应引起的。在丙酮分子中的羰基略有极性，其氧原子具有一定的电负性，意味着成键的电子云离开键的几何中心而偏向氧原子。如果分子中的甲基被电负性强得多的氧原子或卤素原子所取代，由于对电子的吸引力增加而使电子云更接近于键的几何中心，因而降低了羰基键的极性，使其双键性增加，从而使振动频率增高。取代基的电负性愈大，诱导效应愈显著，因此，振动频率向高频位移也愈大。

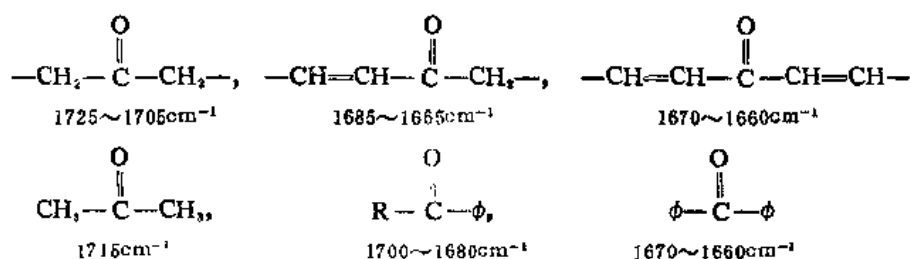
(b) 共轭效应：在类似1,3-丁二烯的化合物中，所有的碳原子都在一个平面上。由于

$\pi$  电子云的可动性，使分子中间的 C—C 单键具有一定程度的双键性，同时原来的双键的键能稍有减弱，这就是共轭效应。

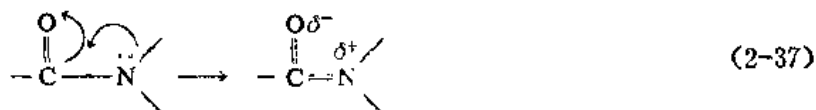
由于共轭效应，使 C=C 伸缩振动频率向低频方向位移，同时吸收强度增加。正常的孤立的 C=C 伸缩振动频率在  $1650\text{cm}^{-1}$  附近，在 1,3-丁二烯中位移到  $1597\text{cm}^{-1}$ 。当双键与苯环共轭时，因为苯环本身的双键较弱，故位移较小，出现在  $1625\text{cm}^{-1}$  附近。

羰基与苯环相连时，由于共轭效应使 C=O 伸缩振动的频率向低频位移，在  $1680\text{cm}^{-1}$  处产生吸收。另一方面，苯环的骨架伸缩振动在  $1600\text{cm}^{-1}$  和  $1580\text{cm}^{-1}$  处有两条谱带。正常情况下，前者稍强，后者较弱，有时甚至觉察不出来。但是当苯环与羰基或其它不饱和基团直接相连时，则后一谱带明显增强，在光谱中很明显。

由于共轭效应引起的羰基伸缩振动频率的降低，可由下面几个取代丙酮类化合物的吸收频率来加以证实：

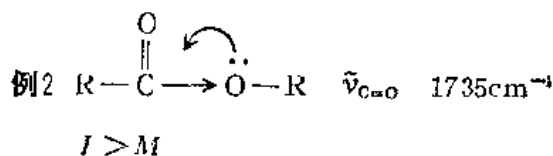
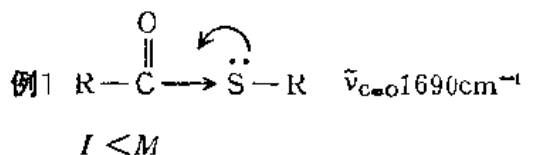


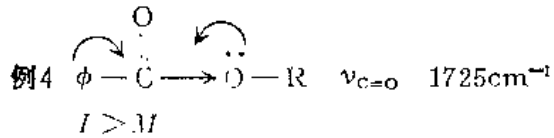
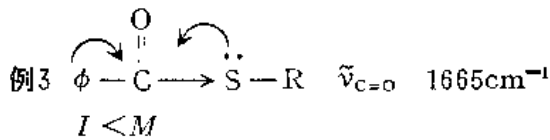
(c) 中介效应 (M)：酰氯 ( $1800\text{cm}^{-1}$ )、酯 ( $1740\text{cm}^{-1}$ )、酰胺 ( $1670\text{cm}^{-1}$ ) 的羰基频率连续下降，这里频率的移动不能由诱导效应单一作用来解释，尤其在酰胺分子中氮原子的电负性比碳原子强，但是酰胺的羰基频率比丙酮低。这是由于在酰胺分子中同时存在诱导效应 (I) 和中介效应 (M)，而中介效应起了主要作用：



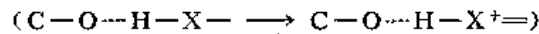
如果原子含有易极化的电子，以未共用电子对的形式存在而且与多重键连接，则可出现类似于共轭的效应。如式 (2-37) 中，氮原子上未共用电子对部分地通过 C—N 键向氧原子转移，结果削弱了碳氧双键，增强了碳氮键。

在一个分子中，诱导效应 (I) 和中介效应 (M) 往往同时存在，因此振动频率的位移方向将取决于哪一个效应占优势。如果诱导效应比中介效应强，则谱带向高频位移。反之，谱带向低频位移。这可以由下面几组羰基化合物为例加以说明 (丙酮  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$  为  $1715\text{cm}^{-1}$ )：

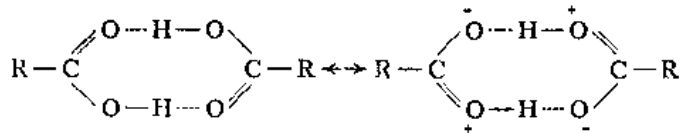




氢键可以影响羰基频率，但是当氢键与中介效应同时作用时，会产生最大的化学位移。因为此时产生如下的共振体系：



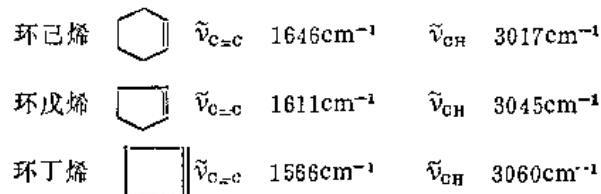
例如，羧酸在 $\text{CCl}_4$ 溶液中形成二聚体：



当把二聚体作为一整体考虑时，会出现两个羰基伸缩振动：对称和反对称。二聚体中存在一对称中心，因而反对称伸缩振动是红外活性的，出现在 $1720 \sim 1680\text{cm}^{-1}$ 区域，而对称伸缩振动是拉曼活性的，出现在 $1680 \sim 1640\text{cm}^{-1}$ 区域。

(d) 键应力的影响：在甲烷分子中，碳原子位于正四面体的中心，它的键角为 $109^{\circ}28'$ 。有时由于结合条件的改变，使键角、键能发生变化，从而使振动频率产生位移。

键应力的影响在含有双键的振动中最为显著。例如 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动的频率在正常情况下为 $1650\text{cm}^{-1}$ 左右，在环状结构的烯烃中，当环变小时，谱带向低频位移，这是由于键角改变使双键性减弱的原因。另一方面，双键上 $\text{CH}$ 基团键能增加，其伸缩振动频率向高频移动。



环状结构也能使 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的频率发生变化。羰基在七元环和六元环上，其振动频率和直链分子的差不多。当羰基处在五元环或四元环上时，其振动频率随环的原子个数减少而增加。这种现象可以在环状酮，内酯以及内酰胺等化合物中看到。

### 3. 氢键的影响

一个含电负性较强的原子 $\text{X}$ 的分子 $\text{R}-\text{X}-\text{H}$ 与另一个含有未共用电子对的原子 $\text{Y}$ 的分子 $\text{R}'-\text{Y}$ 相互作用时，生成 $\text{R}-\text{X} \cdots \text{H} \cdots \text{Y}-\text{R}'$ 的形式的氢键。 $\text{O}$ ， $\text{N}$ ， $\text{F}$ ， $\text{S}$ ， $\text{P}$ 等原子都能生成氢键，但 $\text{S}$ ， $\text{P}$ 等原子由于本身极性弱，生成的氢键也很弱。氢键除了和原子极性有关外，还和原子本身的大小有关。如 $\text{Cl}$ 原子虽然极性很强，但由于本身体积大，因此生成的氢键很弱。对于伸缩振动，生成氢键后谱带发生三个变化，即谱带加宽，吸收强度加大，而且向低频方向位移。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<sup>(5,8)</sup>。

氢键对异丙醇羟基伸缩振动的影响如图2-13所示。图(A)中O—H伸缩振动频率和强度的变化是由于异丙醇分子间形成氢键所引起的。

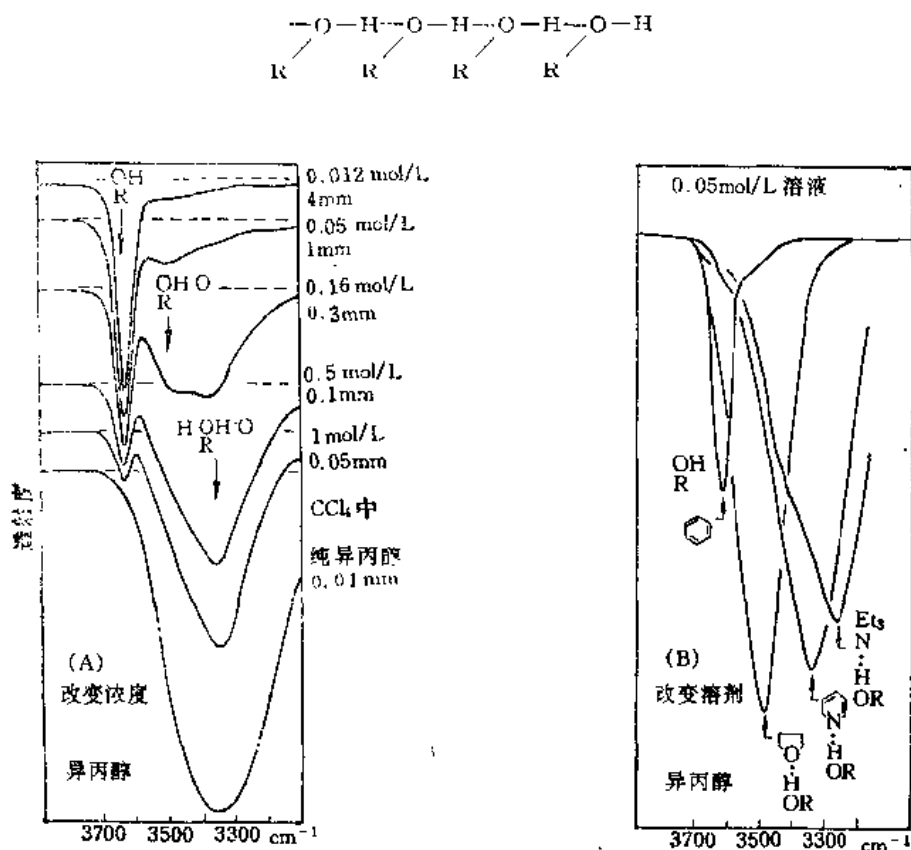


图 2-13 氢键对异丙醇羟基伸缩振动的影响

(A) 改变浓度的效果 (浓度及所用的样品池厚度分别标注在各光谱右边);  
 (B) 改变溶剂的效果 (样品池厚为1mm)

在很稀的浓度时，游离的醇羟基的伸缩振动以一个尖锐的小峰形式出现在  $3640\text{cm}^{-1}$ 。随着浓度的增加，分子间相互作用增强，因此自由的O—H逐渐减少，而缔合的O—H则不断增多。图2-13(B)则显示了改变溶剂后，氢键引起的谱带变化。

在下面的异构体中，邻位取代的官能团生成分子内氢键；对位取代异构体生成分子间氢键：

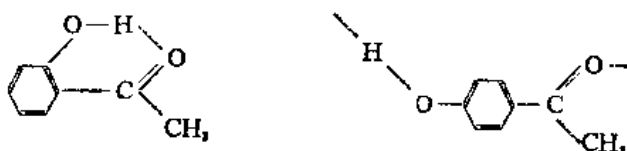


图2-14中，对位异构体在稀溶液中的光谱在这一区域呈现一尖锐的单峰。虽然图中并未给出浓度增加时对位异构体的谱图，但可以想象其变化趋势与图2-13(A)是一致的。邻位异

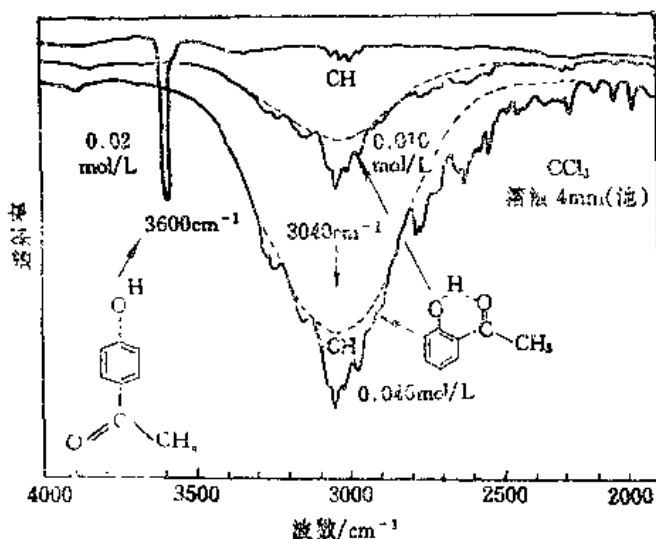


图 2-14 羟基苯乙酮在 $\text{CCl}_4$ 溶液 (4mm液池中) 中的光谱图

构体生成分子内氢键，因此不受浓度的影响。图2-14中，当增加其浓度时，谱带位置、形状均无变化，只是吸收强度随浓度加大而增强。因此用红外光谱谱带的变化方式，可以区别化合物的分子内氢键和分子间氢键。从本质上讲，分子内氢键是溶质分子本身的氢键。分子外氢键在这个例子中是溶质分子与溶剂分子间的氢键。

#### 4. 倍频、组频，振动耦合与费米 (Fermi) 共振

在正常情况下，分子大都位于基态 ( $n=0$ ) 振动，分子吸收电磁波后，由基态跃迁到第一激发态 ( $n=1$ )，由这种跃迁所产生的吸收称为基频吸收。除了基频跃迁外，由基态到第二激发态 ( $n=2$ ) 之间的跃迁也是可能的，其对应的谱带称为倍频吸收。倍频的波数是基频波数的两倍或稍小一些，它的吸收强度要比基频弱得多。如果光子的能量等于两种基频跃迁能量的和，则有可能同时发生从两种基频到激发态的跃迁，光谱中所产生的谱带频率是两个基频频率之和，这种吸收为和频。和频的强度比倍频还稍弱一些。若光子能量等于两个基频跃迁能量之差，在吸收过程中一个振动模式由基态跃迁到激发态，同时另一个振动模式由激发态回到基态，此时产生差频谱带，其强度比和频的更弱。和频和差频统称为合频或称为组频。

如果一个分子中两个基团位置很靠近，它们的振动频率几乎相同，一个振子的振动可以通过分子的传递去干扰另一个振子的振动，这就是所说的振动耦合。其结果在高频和低频各出现一条谱带。例如在乙烷中，C—C键的伸缩振动频率是 $992\text{cm}^{-1}$ ，但在丙烷中，由于两个C—C键的振动耦合，导致分子骨架(C—C—C)的不对称伸缩振动频率为 $1054\text{cm}^{-1}$ ，对称伸缩振动的频率是 $867\text{cm}^{-1}$ 。

相距很近的双键，当它们的频率相近时，也发生振动耦合。例如羧酸阴离子  $\text{—C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{—}$

中的两个C=O键有一个公共的碳原子，因此它们发生强烈耦合，不对称和对称伸缩振动分别在 $1640\sim 1550\text{cm}^{-1}$ 和 $1420\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 区出现两个吸收带。

此外，当一个伸缩振动和一个弯曲振动频率相近，两个振子又有一个公共的原子时，则

弯曲振动和伸缩振动间也发生强偶合。例如仲酰胺中的C—N—H部分，C—N的伸缩振动和N—H的弯曲振动频率相同。这两个振子偶合结果在光谱上产生两个吸收带，它们的频率分别为 $1550\text{cm}^{-1}$ 和 $1270\text{cm}^{-1}$ ，即所谓的酰胺Ⅰ、酰胺Ⅱ谱带。

在红外光谱中，另一重要的振动偶合是费米共振。这是倍频或组频振动与一基频振动频率接近时，在一定条件下所发生的振动偶合。和上述所讨论的几种偶合现象相似，吸收带不在预料位置，往往分开得更远一些，同时吸收带的强度也发生变化，原来较弱的倍频或组频带强度增加。例如苯有30个简正振动，有三个基频频率为 $1485$ ， $1585$ ， $3070\text{cm}^{-1}$ ，前两个频率的组频为 $3070\text{cm}^{-1}$ ，恰与最后一个基频频率相同，于是基频与组频振动发生费米共振，在 $3099\text{cm}^{-1}$ 和 $3045\text{cm}^{-1}$ 处分别出现两个强度近乎相等的吸收带。很多醛类化合物的C—H伸缩振动在 $2830\sim 2695\text{cm}^{-1}$ 区域内有吸收，同时C—H弯曲振动的倍频也出现在相近的频率区域，两者常常发生费米共振，使这个区域内出现两条很强的谱带，这对于鉴定醛类化合物是很特征的<sup>[5,16]</sup>。

### 5. 立体效应

一般红外光谱的立体效应，包括键角效应和共轭的立体阻碍二部分。后者对高聚物红外光谱的作用，可用来研究高分子链的立构规整度。这些将在第三章详细进行讨论。

#### 2.4.3 基团频率表<sup>[8,17]</sup>

表2-8为常见有机化合物的基团频率表。表中缩写的外文字母含义为：

$\nu$ : 伸缩振动,	$\nu_s$ : 对称伸缩振动,
$\delta$ : 变形振动,	$\nu_{as}$ : 不对称伸缩振动,
$\gamma$ : 面外弯曲振动,	s: 强吸收谱带,
$\beta$ : 面内弯曲振动,	m: 中等强度谱带,
t: 扭转振动,	w: 弱吸收谱带,
wag: 面外摇摆振动,	b: 宽吸收谱带,
r: 面内摇摆振动,	$\phi$ : 苯环,
sh: 尖锐,	ch: 特征谱带

表 2-8 基团频率表 (一)

名 称	4000~2000 $\text{cm}^{-1}$	2000~1500 $\text{cm}^{-1}$	1500~600 $\text{cm}^{-1}$
醇	3640~3610 (w, sb) $\nu(\text{OH})$	3400~3200 (s, b) $\nu(\text{H}\cdots\text{OH})$	1260~1410 (m, b) $\beta(\text{OH})$
酚	同上	3100~3000 (w) $\nu(\text{CH in } \phi)$	~1150 (s, b) $\nu(\text{CO 叔})$
		~1600 (s) $\nu(\text{C}=\text{C in } \phi)$	~1100 (s, b) $\nu(\text{CO 仲})$
		~1510 (s)	~1050 (s, b) $\nu(\text{CO 伯})$
		~1470 (s)	1310~1410 (m, b) $\beta(\text{OH})$
			~1230 (s, b) $\nu(\text{CO})$
			770~680 (s) 同单取代 $\phi$
—NH <sub>2</sub>	3550~3300 (m, b) $\nu_{as}(\text{NH}_2)$	3450~3250 (m, b) $\nu_s(\text{NH}_2)$	1650~1590 (s—m, b) $\delta$
胺类	3500~3300(s, m) $\nu(\text{NH})$		950~650 (b, m, ch) wag(NH <sub>2</sub> )
			750~700(s) wag(NH)

续表

名称	4400~2000cm <sup>-1</sup>	2000~1500cm <sup>-1</sup>	1500~600cm <sup>-1</sup>
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}$ $-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}, -\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2960±10(s) 2870±10(s) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $\nu_s(\text{CH}_3)$		1450±20(m) 1375±5(s) $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ $\delta_s(\text{CH}_3)$ 1389~1381(m), ~1368(s, m) $\delta_s(\text{CH}_3)$ , 分裂为二
(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	2926±5(s), 2853±5(s) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ $\nu_s(\text{CH}_2)$		1465±20(m) CH <sub>2</sub> 平面内摇摆 $\delta(\text{CH}_2)$ $n \geq 4, 724 \sim 722(\text{w})$ $n = 3, 729 \sim 726(\text{w})$ $n = 2, 743 \sim 734(\text{w})$ $n = 1, 785 \sim 770(\text{w})$
CH≡CR R-C≡N	3310~3200, (m, sh), $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$	2140~2100(m) 2260~2240(s), $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	700~600 (s, b) $\text{wag}(\equiv\text{C}-\text{H})$

表 2-8 基团频率表 (二)

名称	4000~2000 cm <sup>-1</sup>	2000~1500 cm <sup>-1</sup>	1500~600 cm <sup>-1</sup>
RHC=CH <sub>2</sub> R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	3095~3075(m), 3040~3010(m) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ $\nu(\text{CH})$ 3100~3077(m) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	~1820(m), 1648~1638(m) 倍频 $\nu(\text{C}=\text{C})$ ~1780(m), 1658~1648(m) 倍频 $\nu(\text{C}=\text{C})$	1420~1412(m), 995~985(s), 910~905(s) $\delta(\text{H}_2\text{C}=\text{C})$ 反式 $\text{wag}(\text{CH})$ $\text{wag}(\text{CH})$ 1420~1400(m) 895~885(s) $\delta(\text{H}_2\text{C}=\text{C})$ $\text{wag}(\text{CH})$
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$	3050~3000(m) $\nu(\text{HC}=\text{C})$	1662~1652(m) $\nu(\text{C}=\text{C})$	1429~1397(m) 730~650(m) $\tau(\text{HC}=\text{C})$ $\text{wag}(\text{CH})$
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	3050~3000(m) $\nu(\text{HC}=\text{C})$	1678~1668(w) $\nu(\text{C}=\text{C})$	980~965(s) $\text{wag}(\text{CH})$
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R}_1 \end{array}$ $\begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R}_3 \end{array}$	3050~2990(w) $\nu(\text{HC}=\text{C})$	1692~1667(w) $\nu(\text{C}=\text{C})$	840~780(m, s) $\text{wag}(\text{CH})$
$\begin{array}{l} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH} \end{array}$ , 伯 $\begin{array}{l} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \end{array}$ , 仲 $\begin{array}{l} \text{O} \\    \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{R}'' \end{array} \end{array}$ , 叔	~3440 ~3300 $\nu(\text{NH})$ $\nu(\text{H}\cdots\text{NH})$	1680~1666 1640~1610 $\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu(\text{C}-\text{N}-\text{H})$ 酰胺 I 酰胺 II 1550~1530 酰胺 I 酰胺 II ~1650 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 酰胺 I	1420~1400 $\nu(\text{C}-\text{N}) + \text{bend}(\text{N}-\text{H})$ 酰胺 III 1330~1260 酰胺 III



表 2-8 基团频率表 (三)

名称	4000~2000cm <sup>-1</sup>	2000~1500cm <sup>-1</sup>	1500~600cm <sup>-1</sup>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$		1720~1710(s) $\nu(\text{C}=\text{O})$	~1100 C-C-C, bend + $\nu(\text{C}-\text{C})$
$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	~2720(m) $\nu(\text{CH})$	1735~1715(s) $\nu(\text{C}=\text{O})$	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$		~1740(s) $\nu(\text{C}=\text{O})$	1060~1035(s), 1260~1230(s), 1160~1050(s) $\nu(\text{C}-\text{O})$ $\nu(\text{C}-\text{O})$ $\nu(\text{C}-\text{C})$ 其它饱和酯 乙酸酯
$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	3580~3500, 3200~2500 (m) (s) $\nu(\text{OH}, \text{游离})$ $\nu(\text{OH}, \text{二聚体})$	1770~1750, 1720~1710 (s) (s) $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{游离})$ $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{二聚体})$	~1430(m) + 1250(s) ~920(s, l) 二聚体 $\beta(\text{OH}) + \nu(\text{C}-\text{O})$ wag(OH, 二聚体)
酸酐		1850~1800, 1790~1740 (s) (m, s) $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	1175~1045(s) $\nu(\text{C}-\text{O})$
芳 烃	3100~3000 (m, sb) $\nu(\text{CH in } \phi)$	2000~1667 ~1600, ~1500 各种取代类 苯核骨架振动 型的特征图 (见图2-10)	苯 670 单取代苯 770~730(s) 710~690(s) 1,2-取代苯 770~735(s) 1,3-聚代苯 810~750(s) 710~690(s) 1,4-聚代苯 833~810(s) $\nu(\text{CH})$ $\nu$ 芳环骨架

## 2.5 高分子红外光谱的解析技巧

### 1. 直接查对谱图

光谱的解析中最直接、最可靠的方法是直接查对标准谱图。目前已经出版了很多种有关高聚物材料剖析方面的红外光谱书籍和谱图集<sup>[18, 19]</sup>。书中附有大量的高聚物及其添加剂的红外谱图, 这些谱图一般是按高聚物的类别划分的。根据有关样品的来源, 性能及使用情况, 并结合谱图的特征, 我们可以初步区分样品的类别, 然后再和这一类高聚物的红外谱图一一核对, 就能够比较容易地作出判断。

常用的书及谱图集为如下几种:

(1) Hummel和Scholl等著的“*Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives, An Atlas*”一书已出版三册<sup>[18]</sup>。第一册为聚合物的结构与红外光谱图, 第二册为塑料、橡胶、纤维及树脂的红外光谱图和鉴定方法, 第三册为助剂的红外光谱图和鉴定方法<sup>[19]</sup>。

(2) Afremow和Isakson等编的“*Infrared Spectroscopy Its Use in the Coating Industry*”谱图按聚合物类别划分<sup>[20]</sup>。该书介绍了“否定法”及“肯定法”剖析光谱的技巧, 在作为光谱图解析的几十种常见聚合物的图例中, 对主要谱带的归属作了标识。

(3) Colthup, Daly和Wiberley编著的“Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”<sup>[8]</sup>,对分子的基团频率作了详细的介绍。值得一提的是,书中收录的624种常见有机化合物光谱图中,对主要谱带的归属作了标识,使用十分方便。

(4) Sadtler的《单体和聚合物的红外光谱图》目前已收集了1万多张聚合物和单体的红外光谱。

## 2. 否定法<sup>[20]</sup>

如果已知某波数区的谱带对于某个基团是特征的,那么当这个波数区没有出现该谱带时,我们就可以判断在样品中不存在这个分子基团。图2-15为对于否定法应用的若干基团频率的位置。例如,在3700~3100cm<sup>-1</sup>没有吸收谱带,就可以排除游离的(非氢键结合的)N-H和O-H基团的存在。如果2000~2500cm<sup>-1</sup>区域没有吸收谱带,就可以排除C≡N, C≡C及累积双键的结构存在。

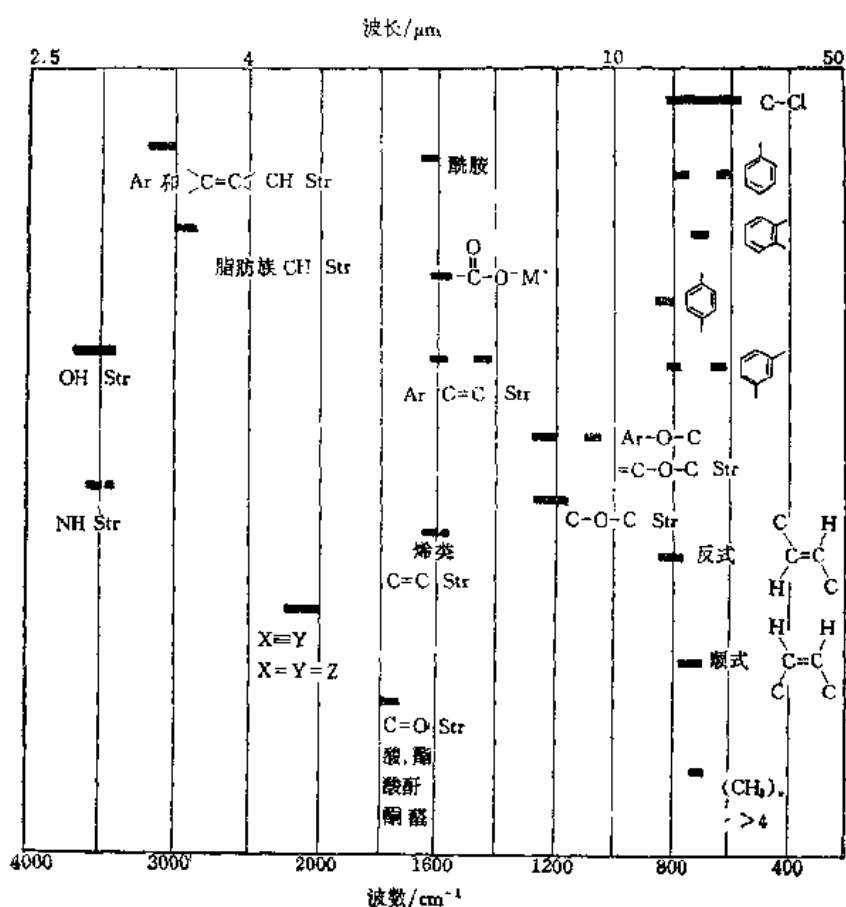


图 2-15 对应于否定法识别光谱的特征基团频率

图2-16为某未知高聚物的红外光谱。我们根据图2-15应用否定法对其进行分析。

在3700~3100cm<sup>-1</sup>区域的谱带是由于O-H和N-H基团的伸缩振动产生的,光谱中没有吸收,因此化合物不会是伯胺、仲胺、酰胺和有机酸类。3100~3000cm<sup>-1</sup>区域的谱带与烯类和芳环的C-H伸缩振动有关,光谱中此区域没有吸收,可以排除带有不饱和键的化

合物。在 $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 区域有很强的谱带，否定法不能应用，肯定法解释是由甲基或亚甲基伸缩振动产生的。在 $2400\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 区域中没有吸收，化合物中不包含氰基和异氰酸酯等基团。在 $1870\sim 1550\text{cm}^{-1}$ 区域的谱带是与羰基的伸缩振动有关的，由于没有吸收，可以排除酸酐、酯、酮、羧酸，酰胺和羧酸盐的存在。烯类的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动出现在 $1670\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 区域，也可以排除。芳环的伸缩振动出现在约 $1600\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 之间，一般有四条谱带，由于没有吸收，说明其不是芳香族的。甲基和亚甲基的面内弯曲振动出现在 $1490\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 之间，光谱中有强的吸收，证实了 $\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3$ 的存在。在 $1310\sim 1020\text{cm}^{-1}$ 区域中最特征的谱带是对应醚键的吸收，也可以排除。取代的芳香族化合物在 $900\sim 670\text{cm}^{-1}$ 区发生强吸收，这些谱带对取代类型是很特征的。 $1000\sim 780\text{cm}^{-1}$ 区域对脂肪族的不饱和键是很特征的，可以用来区分乙烯基、亚乙烯基和反式双键。在 $730\sim 720\text{cm}^{-1}$ 的很窄区域， $n\geq 4$ 的 $(\text{CH}_2)_n$ 分子产生吸收。由于双键和芳环结构已排除，该谱带应是长链碳氢化合物的吸收。

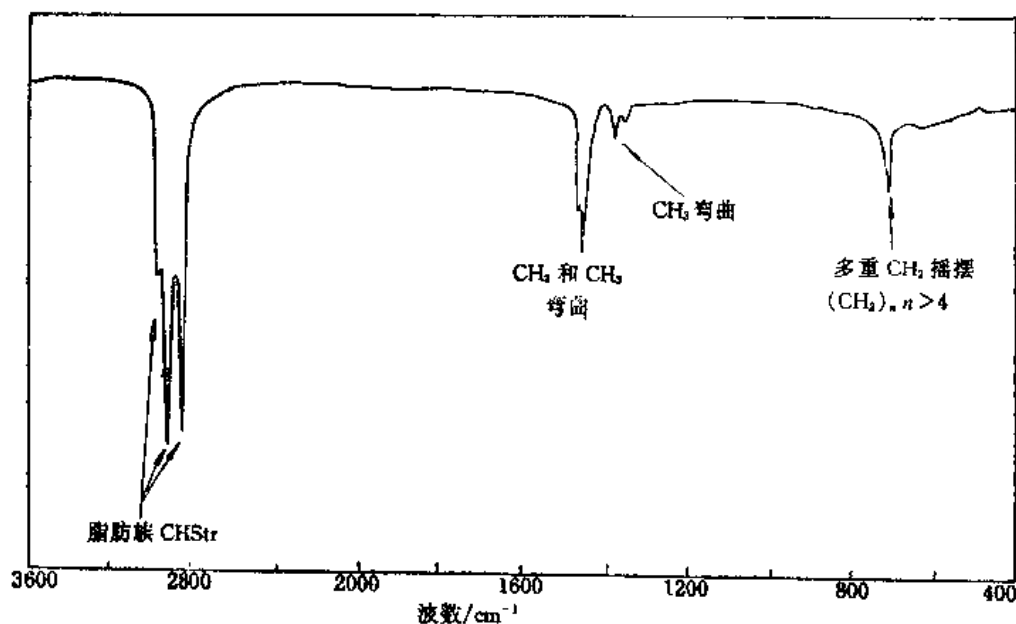


图 2-16 未知聚合物的红外光谱图 (应用否定法分析)

根据上述讨论可知，光谱中仅有碳氢基团的吸收，可确定是长链的饱和碳氢化合物。从这类聚合物的标准红外谱图中可查出试样是聚乙烯，或长链正构烷烃。

### 3. 肯定法<sup>[20]</sup>

如果一张未知物的光谱图不能直接辨认，则必须对它进行详细的分析。此时，一般都从谱图中主要的吸收谱带开始，因为它对应于化合物中的主要官能团。然后再分析其它较特征的谱带，对于一些弱的谱带往往是不容易解释的。

有些谱带是很特征的，比较容易判断。但是在某些区域中，很多基团的吸收谱带都可能出现，比较难作出明确的判断。有时单从一个谱带不能得到肯定的结论，则需要根据一个基团的各种振动频率，从几个波数区域谱带的组合来判断某基团的存在。有时甚至要借助于核磁共振波谱或紫外光谱等其它光谱技术，才能加以确证某种官能团或某种结构的存在与

否。

下面介绍肯定法解析红外谱图的例子。图2-17为某未知聚合物的红外光谱图，根据基团频率表对其进行分析。

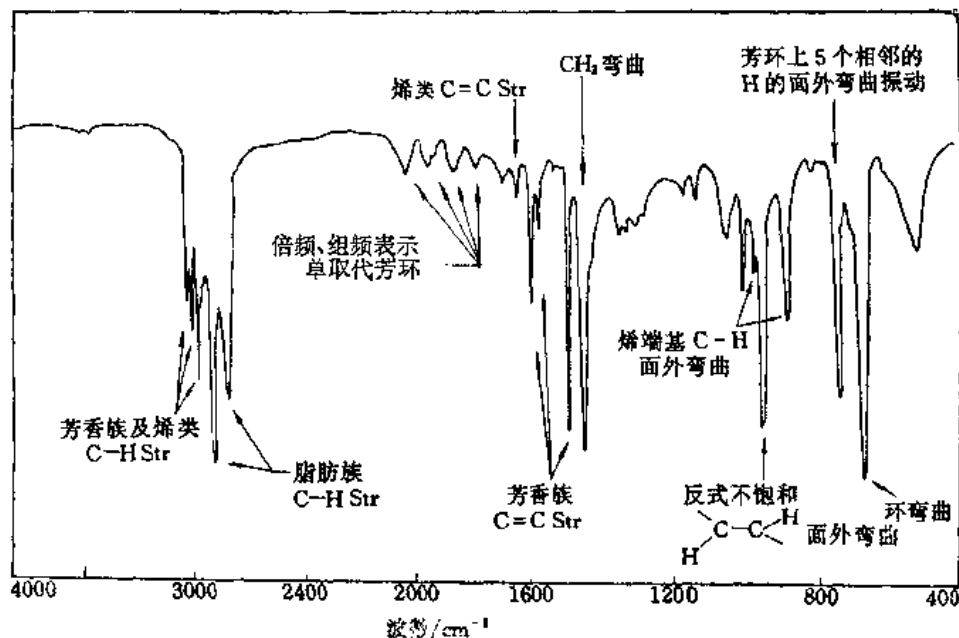


图 2-17 未知聚合物的红外光谱图 (应用肯定法分析)

在3100~3000cm<sup>-1</sup>区域的谱带是由芳环或烯类的C—H伸缩振动产生的。在3000~2800 cm<sup>-1</sup>区域的谱带是饱和烷烃化合物的吸收。2000~1668cm<sup>-1</sup>区域的一系列弱谱带是对应芳环C—H面外弯曲振动的倍频和组频的吸收。这些谱带的位置和数目指示化合物中有单取代芳环存在。苯环上的5个相邻的质子面外弯曲振动吸收出现在760cm<sup>-1</sup>，进一步证实有单取代苯环存在。芳环的结构还可以由1600，1580，1500和1450cm<sup>-1</sup>的谱带所证实。

在1500~1400cm<sup>-1</sup>区域的谱带与CH<sub>2</sub>或CH变形振动有关。位于965cm<sup>-1</sup>的谱带归属于反式不饱和基团的面外弯曲振动，而位于990和910cm<sup>-1</sup>的谱带是和末端乙烯基有关，进一步证实不饱和性。位于1640cm<sup>-1</sup>处的谱带归属于C=C伸缩振动，其强度较弱，说明不饱和双键含量不太高。

按照上述讨论可知，化合物中包含单取代苯环，同时有反式双键和末端双键。由于样品是聚合物，因此只需用少数标准谱图进行核对，证明未知物为苯乙烯-丁二烯共聚物。

#### 4. 肯定法与否定法相结合<sup>(20)</sup>

在审视一张未知高聚物样品时，往往同时采用肯定法及否定法，即根据谱带，一面肯定某些官能团的存在，一面又排除某些结构存在的可能。图2-18为某聚合物样品的谱图，作为肯定法及否定法相结合解析光谱的例子。

在图2-18中，根据基团频率的分析，看出存在着甲基、亚甲基及可能存在的次甲基，以及酯基官能团。归属于这些官能团的谱带已分别标识在图中。否定法发现，样品中不存在

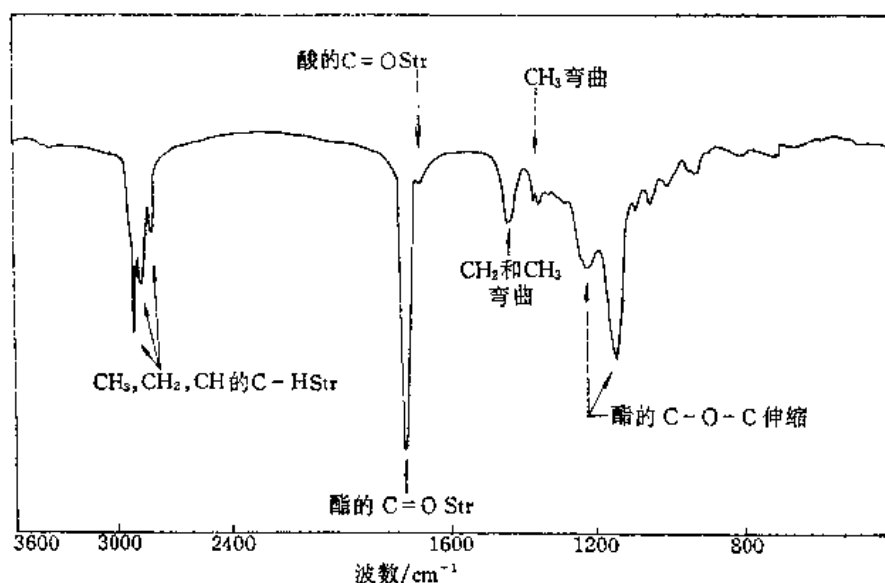


图 2-18 肯定法与否定法相结合解析未知样品的红外光谱

胺、芳香烃、氰基、醇、酰胺、环及亚胺等结构。

根据上述肯定法及否定法相结合得到的信息，可以推论样品是一种酯，不含芳烃。查对烷烃酯类聚合物图，证实该材料为聚丙烯酸丁酯。有经验的光谱学家可以根据谱带的相对强度及位置，对比他们记忆的聚合物谱图，直接得出同样的结论。

丙烯酸酯类及甲基丙烯酸酯类聚合物在约 $1300\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 区域的谱带，由于聚合物的立体异构现象以及C—C伸缩振动与C—O—C伸缩振动的强烈偶合，变得很复杂。这种偶合作用产生许多难辨认的谱带。

## 2.6 常见聚合物的红外光谱的特征谱带及谱图解析

高聚物的种类有数百种，要想把所有各类高聚物的红外光谱都记住是不可能的。但是通过实践，往往能够记忆很多种常用聚合物红外光谱的特征谱带。

一般来说，吸收最强的谱带往往对应于其主要基团的吸收，因此是较为特征的。例如聚丙烯腈红外光谱中位于 $2245\text{cm}^{-1}$ 附近的谱带吸收最为强烈，它对应于C≡N键的伸缩振动。但是有时一些不很强的谱带也能够很特征地反映高聚物的某种结构，可以作为鉴定这个高聚物存在的特征谱带。例如低压聚乙烯为线型结构，一般含有烯类端基，因此在 $990$ 和 $909\text{cm}^{-1}$ 处有两条弱的，但特征的谱带。

上述的特征谱带都是和其分子中特有的结构相联系的。因此为了熟悉谱图，要了解各种高聚物的具体结构特征以及这些结构和特征谱带的关系，也就是要掌握基团和频率的对应关系。

下面以一些常用高聚物的红外光谱为例，说明它们的特征谱带和结构特点的关系。

在谱图中标注的英文缩写的含义如下<sup>(9)</sup>：

asym	不对称	wag	面外弯曲振动
sym	对称	rk	摇摆振动
str	伸缩振动	adj	芳环上相邻的碳原子上连接的氢
def	变形振动	ar	芳环

### 1. 聚乙烯红外光谱的特征<sup>[20]</sup>

低压聚乙烯为线型的，一般含有烯类端基，因此在990和909 $\text{cm}^{-1}$ 处有两条弱的，但特征的谱带，分别归属于 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 中反式 $\text{CH}$ 面外弯曲及 $\text{CH}_2$ 面外弯曲振动。这两条谱带在小分子烯烃中是很强烈的，但在聚乙烯中含量很低，所以其谱带相对地较弱。高压聚乙烯有较多的支链，主要是乙基和丁基侧链，因此在1379 $\text{cm}^{-1}$ 处有甲基的对称变形振动谱带，同时在890和1080 $\text{cm}^{-1}$ 处也有弱谱带。由于线型聚乙烯结晶度较高，在图中还可看到其分裂较为明显的双峰，如图2-19所示。聚乙烯的简正振动频率及其谱带归属请见表2-6。

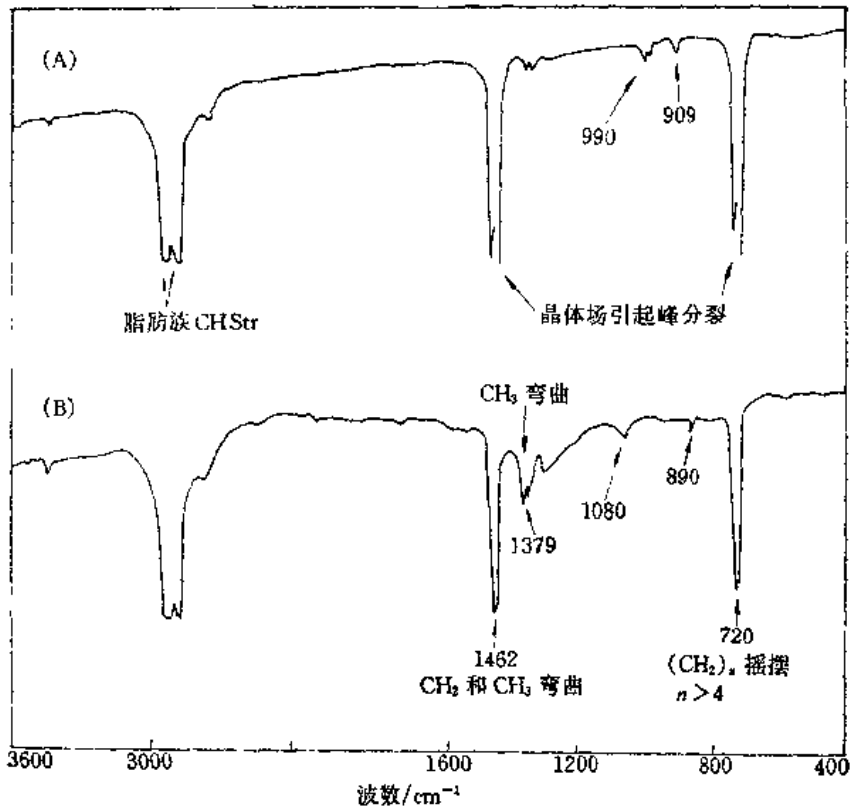


图 2-19 (A) 低压 (高密度) PE, (B) 高压 (低密度) PE 的红外光谱

### 2. 聚丙烯 (PP) 红外光谱的特征<sup>[20]</sup>

图2-20是PP( $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$ )的红外光谱图。谱图的主要特征是3000~2800 $\text{cm}^{-1}$ 区域多重



叠合的 $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_3$ 中的 $\text{C-H}$ 伸缩振动, 位于1462 $\text{cm}^{-1}$ 附近的 $\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3$ 的弯曲振动

以及 $1380\text{cm}^{-1}$ 附近的 $\text{CH}_3$ 弯曲振动。

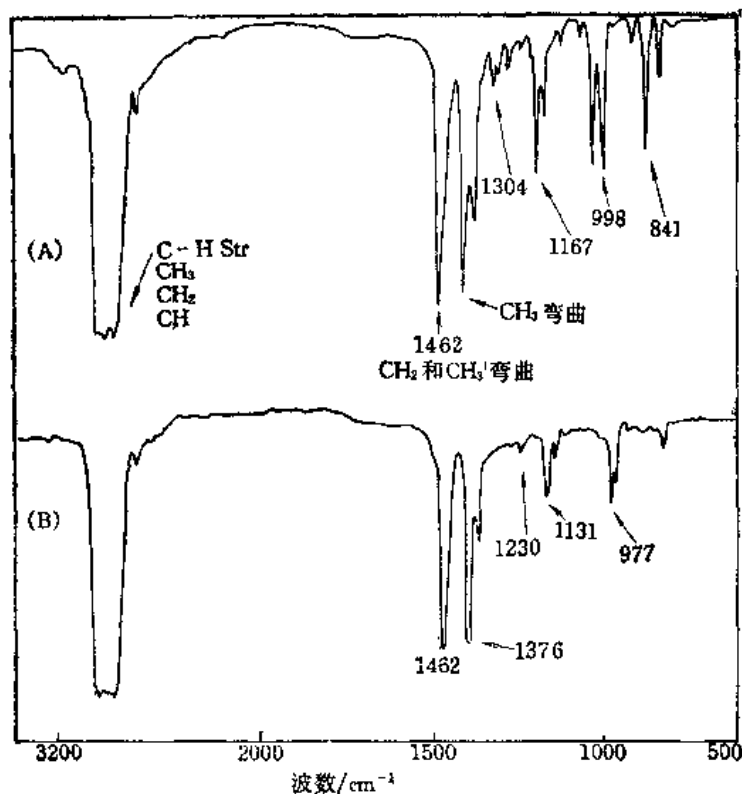


图 2-20 等规PP(A)、间规PP(B)的红外光谱

聚丙烯有两种构象：等规PP采取 $\text{H}_3$ 螺旋构象及间规PP的 $\text{H}_4$ 构象。前者属单斜晶系，后者属正交晶系。由于构象及晶胞的不同，两者的红外光谱在指纹区域有较大的差别。间规PP含 $1230$ ， $1199$ ， $1131\text{cm}^{-1}$ 的非晶带。

### 3. 聚苯乙烯 (PS) 红外光谱的特征<sup>(20)</sup>

图 2-21 是PS( $\text{-(CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{))}_n\text{-}$ )的红外光谱。



聚苯乙烯的红外光谱通常可用在对红外分光光度计进行常规的波数校正和性能的检验。在 $3103\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 区域的谱带是芳环 $\text{C-H}$ 的伸缩振动的特征谱带，而在 $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 的谱带是由 $\text{CH}_2$ 或 $\text{CH}$ 上的 $\text{C-H}$ 伸缩振动产生的。 $2000\sim 1680\text{cm}^{-1}$ 区域是PS特有的一系列较弱谱带，它们是对应于芳环 $\text{C-H}$ 的面外弯曲振动的倍频和组频的吸收。位于 $1601\text{cm}^{-1}$ 等处的苯环的骨架伸缩振动，由于一个 $\text{H}$ 被取代，原有的苯的对称性被破坏，振动时分子偶极矩变化增大，所以谱带很强。位于 $757$ 及 $699\text{cm}^{-1}$ 处的谱带，归属为苯环的5个相邻碳上质子的面外伸缩振动，是典型的单取代苯的特征谱带。

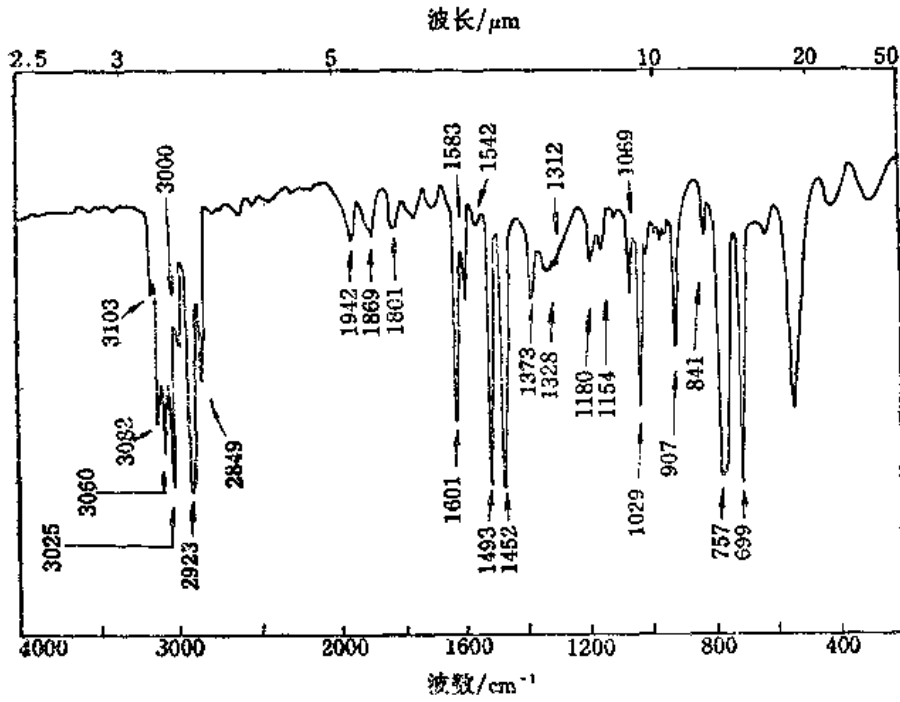


图 2-21 聚苯乙烯薄膜的红外光谱  
(标有波数位置的谱带可供校正仪器波数之用)

#### 4. 聚乙酸乙烯酯红外光谱的特征<sup>[20]</sup>

图2-22是聚乙酸乙烯酯( $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$ )的红外光谱,谱图中最强谱带出现在 $1740\text{cm}^{-1}$ ,是羧

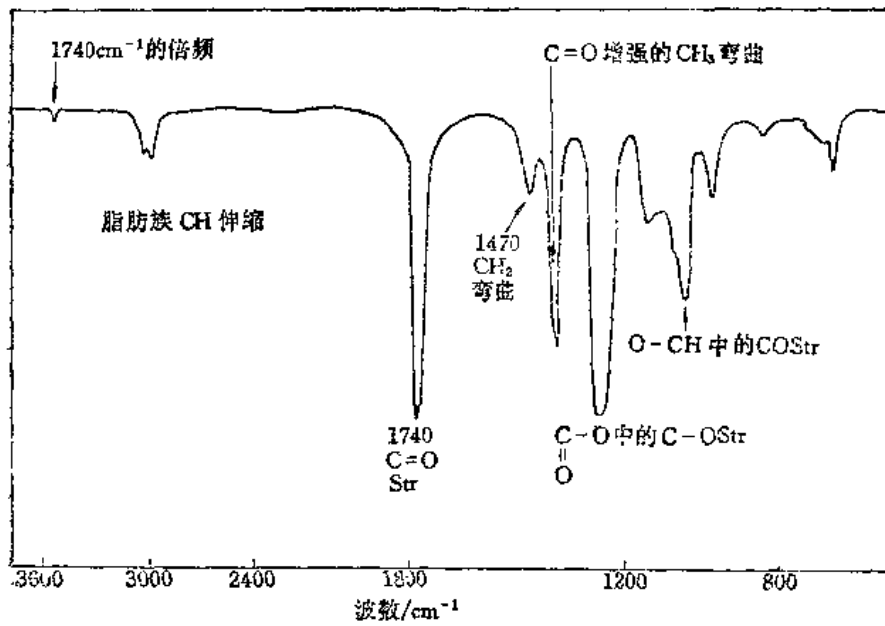
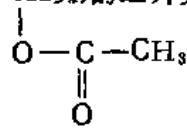


图 2-22 聚乙酸乙烯酯的红外光谱



基伸缩振动的吸收,1240和1020 $\text{cm}^{-1}$ 的两条谱带是其最特征的吸收谱带,分别归属于 $-\text{COO}-\text{CH}_3$ 中的 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{O}-\text{CH}_3-$ 的伸缩振动。两者和1740 $\text{cm}^{-1}$ 谱带结合起来指示酯类的存在。位于1370 $\text{cm}^{-1}$ 的谱带归属于甲基的变形振动,值得注意的是它的强度要比位于1470 $\text{cm}^{-1}$ 的亚甲基变形振动谱带强得多,这是由于甲基直接和羰基相连所引起的,因而可以预示乙酸酯的存在。

### 5. 聚氯乙烯红外光谱的特征<sup>[20]</sup>

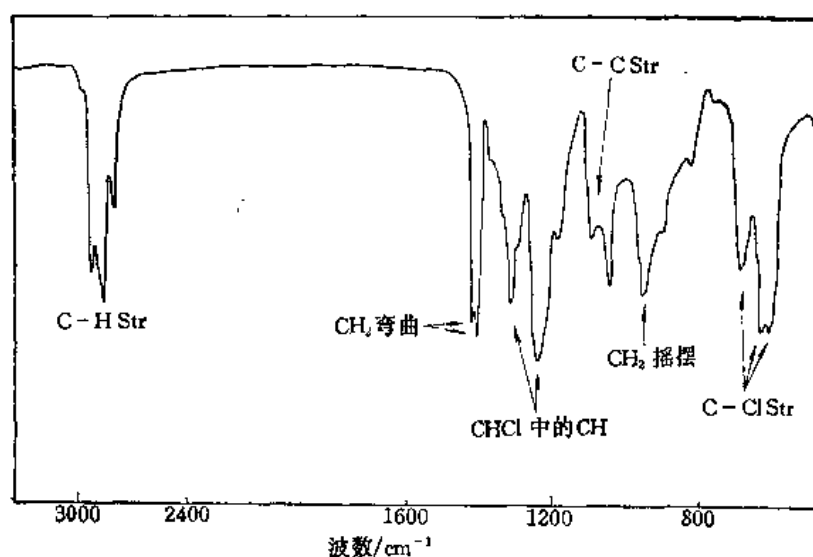
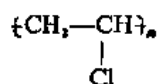


图 2-23 聚氯乙烯(PVC)的红外光谱

图2-23是PVC的红外光谱,其主要特征是由于碳链上邻接氯原子所产生的。它的最强谱带位于1250 $\text{cm}^{-1}$ ,在1340 $\text{cm}^{-1}$ 也有一条较强谱带。它们都归属于C—H弯曲振动,由于氯原子直接连接在同一碳原子上,使其吸收强度大大增加。位于1430 $\text{cm}^{-1}$ 的强谱带归属于 $\text{CH}_2$ 的变形振动,和正常的 $\text{CH}_2$ 变形振动频率(约出现在1475 $\text{cm}^{-1}$ )比较,谱带向低频方向位移了约45 $\text{cm}^{-1}$ ,同时强度显著增加,这也是受氯原子的影响所造成的。

在800~600 $\text{cm}^{-1}$ 区域有一些较宽、较强的谱带,彼此重叠在一起。它们是C—Cl伸缩振动的吸收,谱带的位置与PVC分子链的不同构型和构象有关。约在1100 $\text{cm}^{-1}$ 处谱带是C—C伸缩振动的吸收,约在960 $\text{cm}^{-1}$ 的谱带是 $\text{CH}_2$ 而内摇摆振动吸收。

### 6. 聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇红外光谱的特征<sup>[21]</sup>

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)光谱的特征谱带是位于1730 $\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动以及1268, 1240, 1190和1150 $\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动。聚丙烯腈(PAN)的最特征谱带是位于2242 $\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动。聚乙烯醇的特征谱带是3500~3000 $\text{cm}^{-1}$ 间的成氢键的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 伸缩振动,1100 $\text{cm}^{-1}$ 附近的 $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ 振动吸收,以及3000~2800 $\text{cm}^{-1}$ 间 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动和1440 $\text{cm}^{-1}$ 附近的 $\text{CH}_2$ 变形振动。

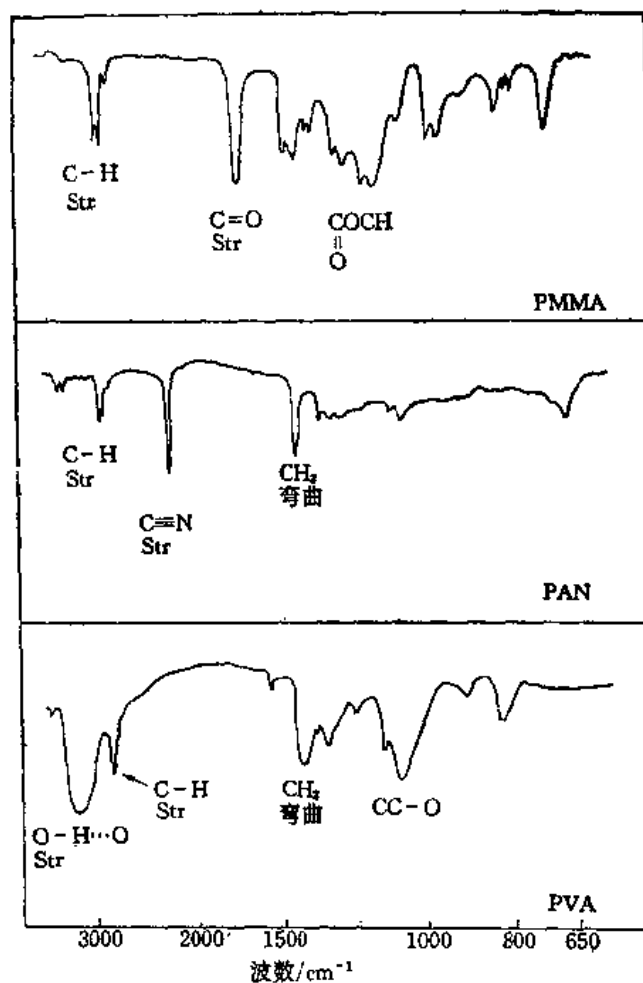


图 2-24 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚丙烯腈 (PAN) 和聚乙烯醇 (PVA) 的红外光谱

### 7. 天然橡胶的红外光谱特征<sup>[20]</sup>

图2-25为反式1,4-聚异戊二烯的红外光谱。

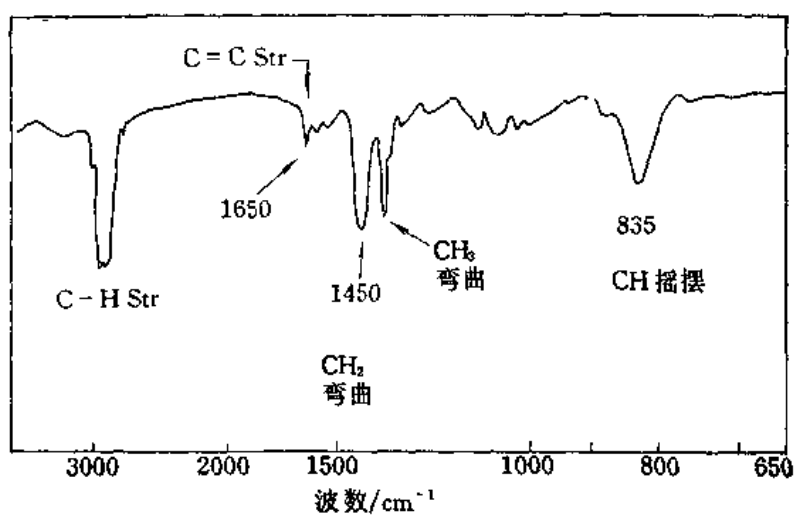


图 2-25 反式1,4-聚异戊二烯的红外光谱

天然橡胶有两种，一种是反式1,4-聚异戊二烯，另一种是顺式1,4-聚异戊二烯。反式橡胶在溶液中易结晶，有 $\alpha$ 晶型和 $\beta$ 晶型。非晶态的反式聚异戊二烯和顺式聚异戊二烯的谱图差别很小。顺式异构体的 $835\text{cm}^{-1}$ 处谱带在反式结构的谱图中出现在 $840\text{cm}^{-1}$ 处。



橡胶中存在不饱和键，因此在 $1650\text{cm}^{-1}$ 附近存在一中等强度的C=C伸缩振动谱带。

### 8. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的红外光谱特征<sup>[20]</sup>

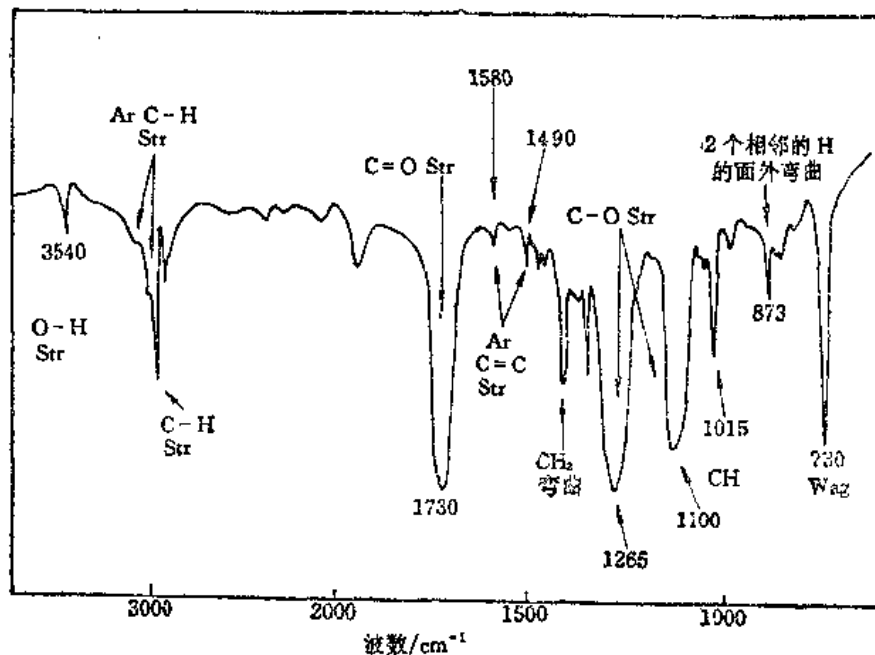
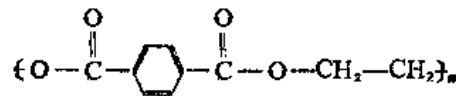
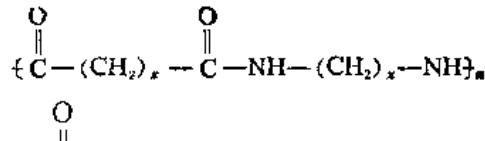


图 2-26 聚对苯二甲酸乙二醇酯的红外光谱

图2-26中 $1730\text{cm}^{-1}$ 处很强的羰基谱带指示是酯类，这由 $1265$ 及 $1110\text{cm}^{-1}$ 的—COOC—上C—O伸缩振动来进一步证实。 $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 及 $1450\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 区域的谱带是由 $\text{CH}_2$ 振动引起的。 $3100\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 区域谱带是由芳环上的C—H伸缩振动引起的。 $730\text{cm}^{-1}$ 处的谱带是面外弯曲振动吸收<sup>[6]</sup>。而 $873\text{cm}^{-1}$ 谱带归属于芳环上两个相邻的CH变形振动。芳环的振动应当在 $1620\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 间有吸收，但在图中呈现较弱的谱带，这可能与分子对称性有关<sup>[20]</sup>。 $3540\text{cm}^{-1}$ 谱带是未反应羟基O—H伸缩振动引起的。

### 9. 聚酰胺红外光谱的特征<sup>(20)</sup>



聚酰胺分子中都含有一  $\text{C}=\text{O}-\text{NH}-$ ，其光谱中主要特征谱带均和这个基团有关。谱图 2-27 中最强的谱带位于  $1640\text{cm}^{-1}$ ，是由酰胺的羰基伸缩振动产生的，即所谓的酰胺 I 带。次强谱带是位于  $1560\text{cm}^{-1}$  的酰胺 II 带，是由 N—H 弯曲振动和 C—N 伸缩振动的组合吸收。 $3090\text{cm}^{-1}$  谱带是这个谱带的倍频。位于  $1260\text{cm}^{-1}$  的谱带也是由 C—N—H 振动产生的，称为酰胺 II 带。 $690\text{cm}^{-1}$  谱带归属于 N—H 面外摇摆振动。这些谱带的组合可以很有效地鉴定酰胺类聚合物。

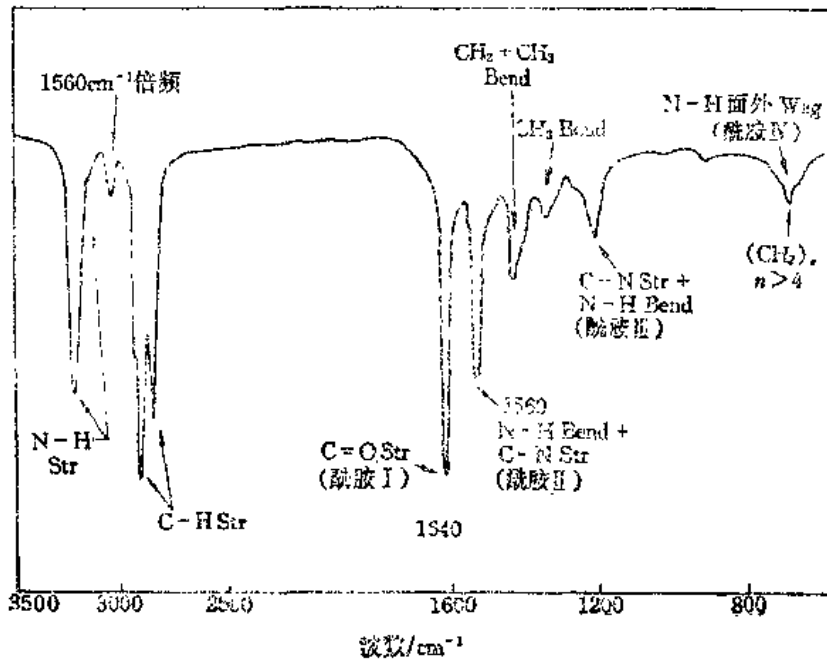


图 2-27 聚酰胺红外光谱

### 10. 双酚A型环氧树脂的红外光谱的特征<sup>(20)</sup>

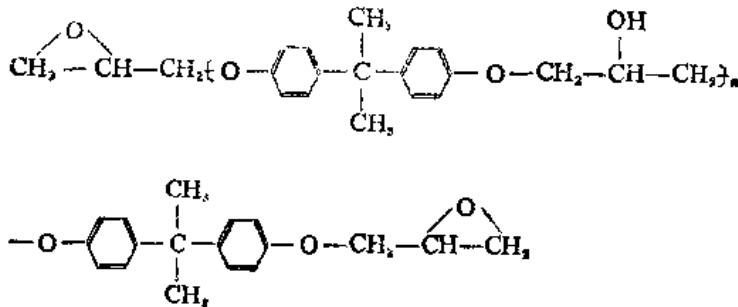


图 2-28 中的很多谱带是由芳香结构产生的。 $830\text{cm}^{-1}$  谱带是对位取代苯环上两个相邻氢原子的面外弯曲振动吸收。 $915\text{cm}^{-1}$  谱带是链端环氧基的吸收。

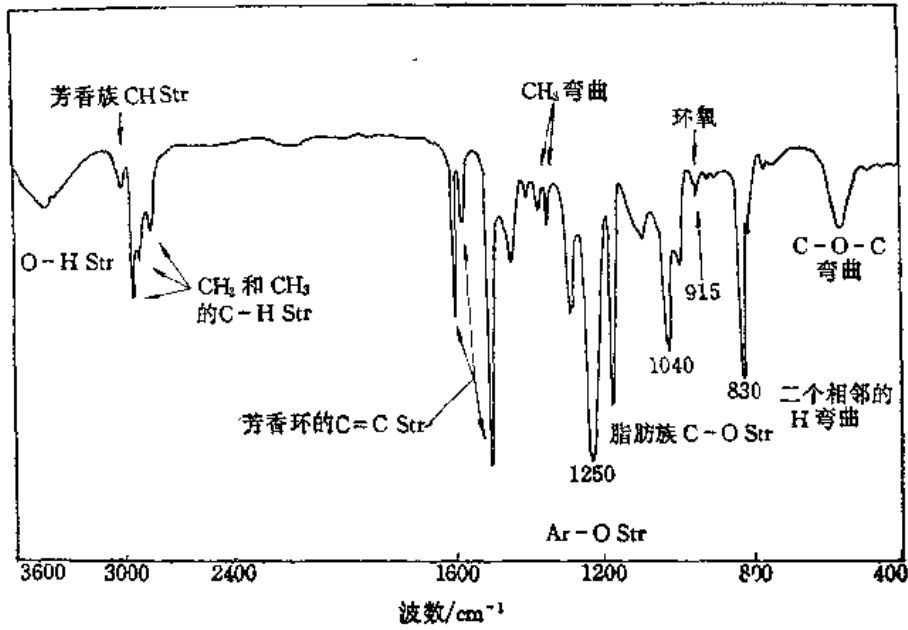


图 2-28 双酚A型环氧树脂的红外光谱

### 11. 聚甲基硅氧烷的红外光谱的特征<sup>[20]</sup>

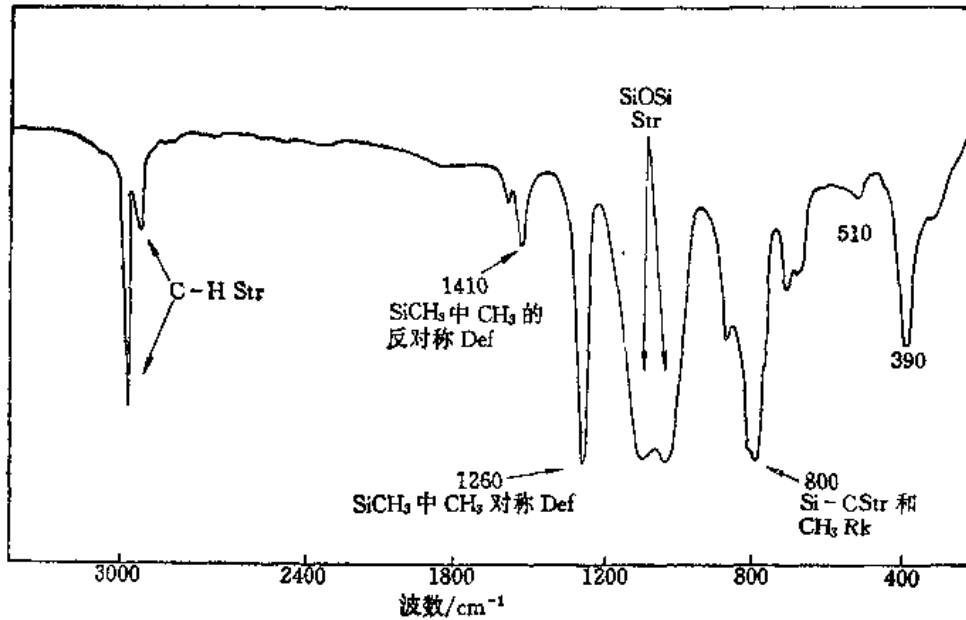
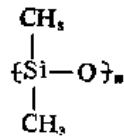


图 2-29 聚甲基硅氧烷的红外光谱

图2-29中，Si—O—Si伸缩振动出现在1100~1000cm<sup>-1</sup>区域。1260cm<sup>-1</sup>谱带是由Si—CH<sub>3</sub>

基团的CH<sub>3</sub>对称变形振动引起的, 不对称变形振动出现在1410cm<sup>-1</sup>处。800cm<sup>-1</sup>谱带是由Si—C伸缩振动和CH<sub>3</sub>面内摇摆振动引起的, 甲基的C—H伸缩振动吸收在3000~2800cm<sup>-1</sup>区域。510和390cm<sup>-1</sup>谱带分别由Si—O—Si和O—Si—CH<sub>3</sub>弯曲振动引起的。

### 12. 聚乙二醇和聚丙二醇红外光谱的特征<sup>[20]</sup>



图2-30中最强最特征的谱带出现在1150~1080cm<sup>-1</sup>区域, 是脂肪族的C—O—C伸缩振动吸收。3600~3200cm<sup>-1</sup>区域谱带是成氢键结构的O—H……O伸缩振动。随着样品相对分子质量的增大, 端基C—OH所占的比例相对地降低, 这个区间的谱带相对强度会有所下降。聚丙二醇与聚乙二醇光谱的区别在于前者位于1376cm<sup>-1</sup>处的强度相对地比后者在这个区域的吸收要明显地增强

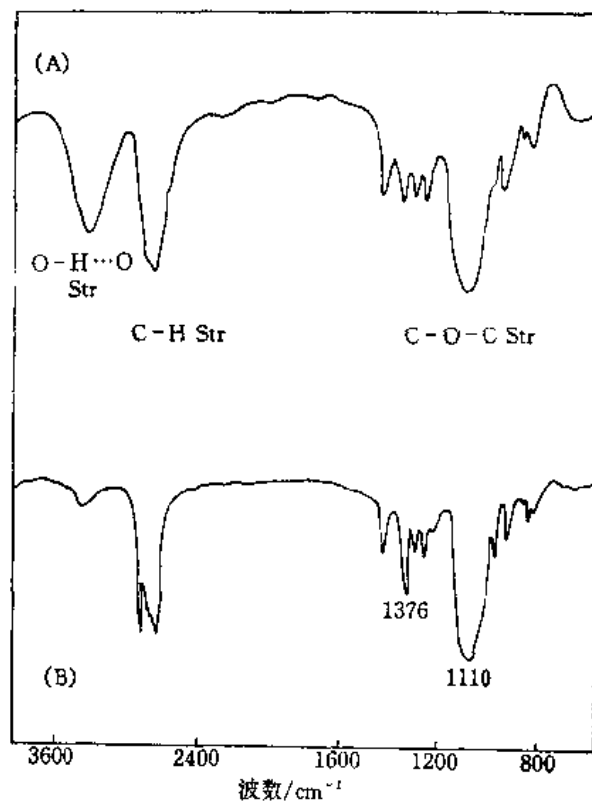


图 2-30 (A) 聚乙二醇(M. W. 600)的红外光谱  
(B) 聚丙二醇(M. W. 1500)的红外光谱

### 13. 脲-甲醛树脂的红外光谱的特征<sup>[20]</sup>

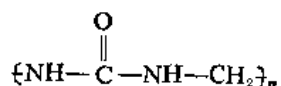


图2-31中1640cm<sup>-1</sup>处谱带是仲酰胺的C=O伸缩振动, 即酰胺 I 带。1530cm<sup>-1</sup>附近是N—H和C—N振动混合后的吸收, 即酰胺 II 带。酰胺 III 带位于1270cm<sup>-1</sup>, 它是C—N伸缩振

动和N—H弯曲振动引起的。交联生成的C—O—C的伸缩振动位于 $1040\text{ cm}^{-1}$ 。N—C(=O)—N基的弯曲振动位于 $655\text{ cm}^{-1}$ 处。

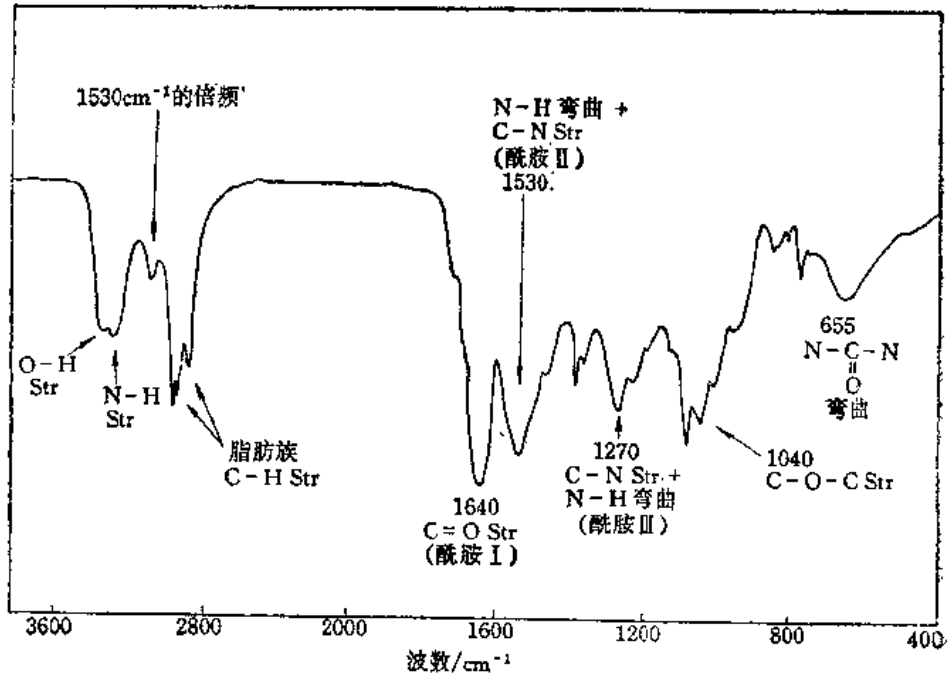


图 2-31 脲-甲醛树脂 (部分醚键交联)

#### 14. 大豆脂肪酸的红外光谱特征<sup>[20]</sup>

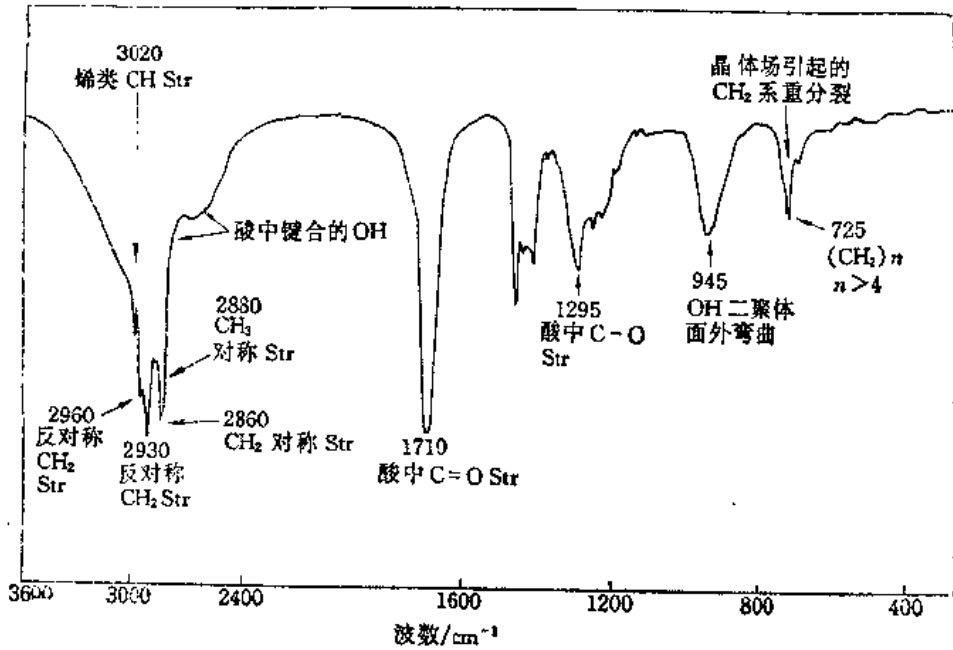
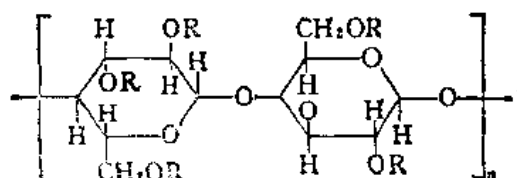


图 2-32 大豆脂肪酸的红外光谱

大豆脂肪酸红外光谱中最强谱带位于 $2930\text{cm}^{-1}$ ，是脂肪族的 $\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动的吸收， $\text{CH}_2$ 的对称伸缩振动谱带位于 $2860\text{cm}^{-1}$ 。 $\text{CH}_3$ 的反对称和对称伸缩振动谱带分别位于 $2960\text{cm}^{-1}$ 和 $2880\text{cm}^{-1}$ 。 $3400\sim 2400\text{cm}^{-1}$ 区域很宽的谱带是形成的强氢键的 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 伸缩振动吸收。 $1710\text{cm}^{-1}$ 谱带是酸中的羰基振动吸收。 $945\text{cm}^{-1}$ 谱带是由二聚体的 $\text{O}-\text{H}$ 面外弯曲振动产生的，这是酸的特征。

### 15. 天然纤维素、乙基纤维素和醋酸纤维素的红外光谱特征<sup>[20]</sup>



式中R为H时，结构式代表纤维素；R为 $\text{C}_2\text{H}_5$ —时，结构式代表乙基纤维素；R为 $\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})$ —时，结构式代表

醋酸纤维素

图2-33(a)是天然纤维素的红外光谱。它的最强谱带位于 $1050\text{cm}^{-1}$ ，而且在主峰两侧有很多弱的肩峰，这些谱带是纤维素分子中醚键和羟基的吸收。此外，对应于羟基的伸缩振动，在 $3400\text{cm}^{-1}$ 附近也有很强很宽的吸收谱带。

图2-33(b)是乙基纤维素的光谱。它的最强谱带位于 $1100\text{cm}^{-1}$ ，归属于醚键的伸缩振动。 $3400\text{cm}^{-1}$ 处的较弱谱带是残存的羟基吸收产生的。此外，乙基纤维素在 $920$ 和 $885\text{cm}^{-1}$ 处有两条弱谱带，可以用此和甲基纤维素的光谱区分。后者在这个区域内只有位于 $945\text{cm}^{-1}$ 处的一条谱带。

乙基纤维素的红外光谱如图2-33(b)所示，与聚乙二醇[图2-30(A)]很类似。但聚乙二醇的最强谱带位于 $1100\text{cm}^{-1}$ ，且峰形很对称，在 $1050\text{cm}^{-1}$ 处没有吸收。乙基纤维素的红外光谱在 $1050\text{cm}^{-1}$ 处有强烈的吸收。

用乙酰在硫酸存在下处理纤维素得纤维素三乙酸酯，可以制造人造丝及胶片。其红外光谱如图2-33(c)所示，在 $1740$ ， $1240$ 和 $1380\text{cm}^{-1}$ 处有较强烈的吸收，这是醋酸酯的特征。

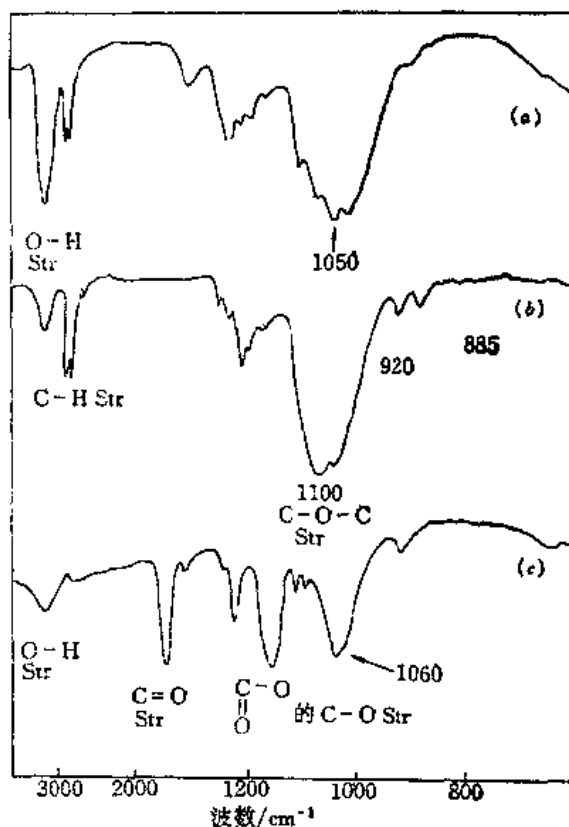


图 2-33 (a) 天然纤维素；(b) 乙基纤维素；(c) 醋酸纤维素的红外光谱



## 16. 不饱和聚酯的红外光谱的特征<sup>[20]</sup>

图2-34为不饱和聚酯的红外光谱。这一聚酯的原料单体成分为：

- 40.8% 邻苯二甲酸酐
- 21.1% 马来酸酐
- 17.9% 丙二醇
- 20.2% 二甘醇

聚酯红外光谱的最强谱带位于 $1735\text{cm}^{-1}$ ，归属于酯的羰基伸缩振动。位于 $1275\text{cm}^{-1}$ 的C—O伸缩振动证实了酯基的存在。 $3100\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 的谱带为不饱和=C—H伸缩振动。 $1640\text{cm}^{-1}$ 谱带为直链C=C伸缩振动。而 $1600$ ， $1500$ 和 $1490\text{cm}^{-1}$ 为芳环的C=C伸缩振动吸收引起的。 $740\text{cm}^{-1}$ 为邻二取代苯的四个相邻的氢的面外弯曲振动谱带。 $710\text{cm}^{-1}$ 为芳环骨架弯曲振动谱带。这两个谱带加上 $750\sim 790\text{cm}^{-1}$ 之间的谱带是典型的邻苯二酯的光谱特征。

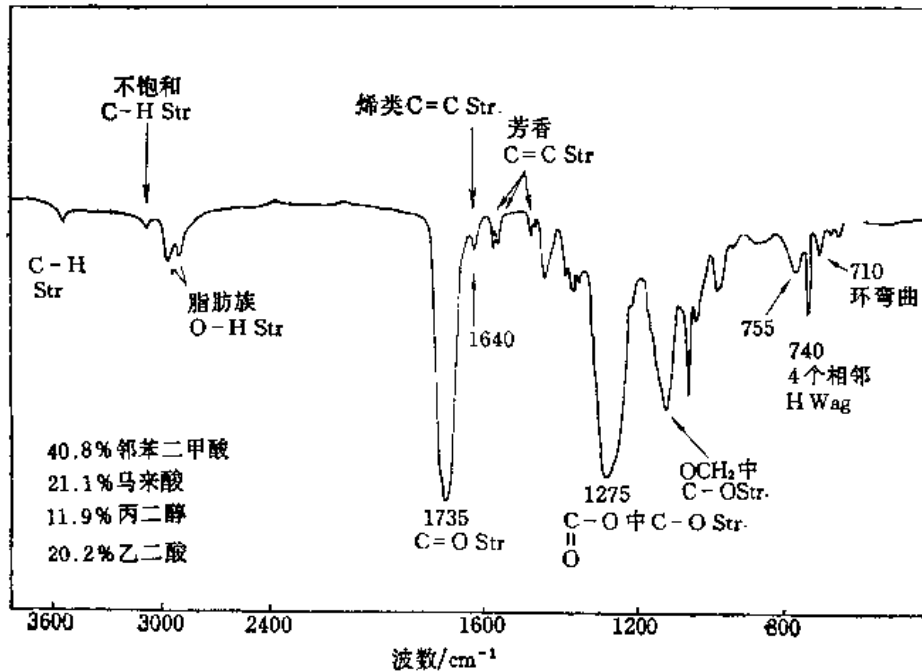


图 2-34 不饱和聚酯的红外光谱

## 2.7 聚合物红外光谱的分类表<sup>[5,6,8]</sup>

可以把聚合物红外光谱按照其最强谱带的位置，从 $1800$ 到 $600\text{cm}^{-1}$ 分成6类。一般来说，含有相同极性基团的同一类化合物大都在同一光谱区里。有些聚合物在 $3500\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 范围内有第一吸收，但是这类谱带易受样品状态等外来因素干扰，所以按它们的第二强谱带来分类。具体分区如下：

1 区： $1800\sim 1700\text{cm}^{-1}$  在这一区域中有最强谱带的聚合物含酯、羧酸、酰亚胺等基团。

2 区： $1700\sim 1500\text{cm}^{-1}$  在这一区域中有最强谱带的聚合物主要是聚酰亚胺、聚脲等。

3区:  $1500\sim 1300\text{cm}^{-1}$  在这一区域中有最强谱带的聚合物主要是饱和线型脂肪族聚烯烃和一些有极性基团取代的聚烃类。

4区:  $1300\sim 1200\text{cm}^{-1}$  在这一区域中有最强谱带的聚合物主要是芳香族聚醚类、聚砜类和一些含氯的高聚物。

5区:  $1200\sim 1000\text{cm}^{-1}$  在这一区域中有最强谱带的聚合物主要是脂肪族的聚醚类、醇类和含硅、含氟的高聚物。

6区:  $1000\sim 600\text{cm}^{-1}$  在这一区域中有最强谱带的聚合物主要含有取代苯、不饱和双键和一些含氯的高聚物。

下面把每个区所包含的高聚物列成表格。左边一列是最强谱带的位置,后面一列是这个聚合物所具有的一些特征谱带位置。最特征的谱带下面画——,以示特别注意。对于双峰,在下面用「」连接起来。在表格及一些文献中,用下面的缩写符号表示基团的各种振动模式<sup>(5)</sup>:

- |                   |               |
|-------------------|---------------|
| $\nu$ : 伸缩振动      | $\tau$ : 扭转振动 |
| $\delta$ : 变形振动   | $w$ : 面外摇摆振动  |
| $\gamma$ : 面外弯曲振动 | $r$ : 面内摇摆振动  |
| $\beta$ : 面内弯曲振动  | $s$ : 对称振动    |
| $t$ : 扭绞振动        | $as$ : 不对称振动  |

表 2-9 1区( $1800\sim 1700\text{cm}^{-1}$ )的聚合物

高聚物	谱带位置( $\text{cm}^{-1}$ )及基团振动模式			
	最强谱带	特征谱带		
聚醋酸乙烯酯	1740 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1240 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1020	1375 $\delta(\text{CH}_3)$
聚丙烯酸甲酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1170 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1200 1260	2960 $\nu_{as}(\text{CH}_3)$
聚丙烯酸丁酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1165 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1245	「940 960」 丁酯特征
聚甲基丙烯酸 甲酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	「1150 1190」 $\nu(\text{C}-\text{O})$	「1240 1268」	一对双峰
聚甲基丙烯酸 乙酯	1725 $\nu(\text{C}=\text{O})$	「1150 1180」 $\nu(\text{C}-\text{O})$	「1240 1268」	1022 一对双峰 乙酯特征
聚甲基丙烯酸 丁酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	「1150 1180」 同上	「1240 1268」	「960 970」 丁酯特征
聚邻苯二甲 酸酯	1735 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1280 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1125	1070 745 705 $\nu(\text{CH})$
聚对苯二甲 酸酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1265 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1100	1015 730 $\delta(\text{CH})$ $\nu(\text{CH})$

续表

高聚物	谱带位置 (cm <sup>-1</sup> ) 及基团振动模式			
	最强谱带	特征谱带		
聚间苯二甲酸酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1230 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1300	730 $\gamma(\text{CH})$
以己二酸为基的 醇酸树脂	1735 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1165 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1140	1250 1080 许多小峰
以H. E. T.酸为 基的醇酸树脂	1740 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1605 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1335 1190	1110 $\nu(\text{C}-\text{O})$
植物油	1740 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1165 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1236 1100	998—965 $\gamma(\text{=CH})$ 主峰两侧肩带
松香酯	1730 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1240 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1175	1130 1110
聚酯型聚胺酯	1735 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1540 $\delta(\text{NH})+\nu(\text{C}-\text{N})$	其它特征同聚胺	
聚酰亚胺	1725 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1780 $\nu(\text{C}=\text{O})$		
聚丙烯酸	1700 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1170 1250 $\nu(\text{C}-\text{O})$		
聚 脲	1710 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1450 $\delta(\text{CH}_2)$		
聚马来酸酐	1785 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1850 1240 950 $\nu(\text{C}=\text{O}) \nu(\text{C}-\text{O})$		

表 2-10 2区(1700~1500cm<sup>-1</sup>)的聚合物

高聚物	谱带位置 (cm <sup>-1</sup> ) 及基团振动模式				
	最强谱带	特征谱带			
聚 脲 胺	1640 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1550 $\nu(\text{C}-\text{H})+\delta(\text{NH})$	3090 倍频	3300 $\nu(\text{NH})$	700 $\gamma(\text{NH})$
聚丙烯酰胺	1650 1600 $\nu(\text{C}=\text{O}) \delta(\text{NH}_2)$	3300 $\nu(\text{NH}_2)$	3175	1020	
聚乙烯吡咯 烷酮	1665 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1280	1410		
脲-甲醛树脂	1640 $\nu(\text{C}=\text{O})$	1540 1250 $\nu(\text{C}-\text{N})+\delta(\text{NH})$			

续表

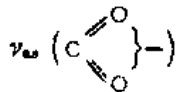
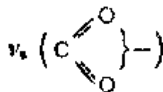
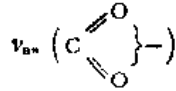
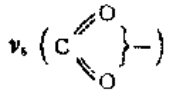
高 聚 物	谱带位置 (cm <sup>-1</sup> ) 及基团振动模式			
	最强谱带	特 征 谱 带		
聚脲-6	1625    1565 ν(C=O) δ(NH)	1250 ν(C-N) + δ(NH)		
硫脲-甲醛树脂	1640 ν(C=O)	3230    1350    1230    1010		
三聚脲胺-甲醛 树脂	1555    1510 环的振动 1640	1370    815 环	1530	3300 ν(NH)
聚丙烯酸的 钠盐	1575 	1410 		
松香酸的钠盐	1543 	1460 	1670	ν(C=C)

表 2-71 3区(1500~1300cm<sup>-1</sup>)的聚合物

高 聚 物	谱带位置(cm <sup>-1</sup> )及对应基团振动模式			
	最强谱带	特 征 谱 带		
聚乙烯	1470 δ(CH <sub>2</sub> )	731    720 ν(CH <sub>2</sub> )		
全同聚丙烯	1376 δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	1166    998    973    841 与结晶有关		
聚异丁烯	1385    1365 δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	1233 ν(C-C)		
全同聚(1-丁烯) (变体 I)	1465 δ(CH <sub>2</sub> )	921    847    797    753	ν(CH <sub>2</sub> )	
萜烯树脂	1465 δ(CH <sub>2</sub> )	1385    1365 δ <sub>s</sub> (CH <sub>3</sub> )	3400	1700
天然橡胶	1450 δ(CH <sub>2</sub> )	835 ν(CH)		
氯化聚乙炔	1475 δ(CH <sub>2</sub> )	1250    1160    1316(肩带)	δ(CH)    ν(S=O)	

续表

高聚物	谱带位置 (cm <sup>-1</sup> ) 及对应基团振动模式		
	最强谱带	特征谱带	
氯丁橡胶	1440 $\delta(\text{CH}_2)$	<u>1670</u> $\nu(\text{C}=\text{C})$	<u>1110</u> 820 $\nu(\text{C}-\text{C})$ $\gamma(\text{CH})$
石油烷烃树脂	1475 $\delta(\text{CH}_2)$	750 700 1700 强度变化大, 有时成最强峰	$\nu(\text{C}=\text{O})$
聚丙烯腈	1440 $\delta(\text{CH}_2)$	<u>2242</u> $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	

表 2-12 4区(1300~1200cm<sup>-1</sup>)的聚合物

高聚物	谱带位置(cm <sup>-1</sup> )及对应基团振动模式				
	最强谱带	特征谱带			
双酚A型 环氧树脂	1250 $\nu(\text{C}-\text{O})$	2980 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	<u>1300</u>	<u>1188</u>	<u>915</u> <u>830</u> $\gamma(\text{CH})$
酚醛树脂	1240 $\nu(\text{C}-\text{O})$	3300	<u>815</u>	$\gamma(\text{CH})$	
叔丁基酚醛树脂	1212 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1065 $\nu(\text{C}-\text{O})$	878	820	
双酚A型 聚碳酸酯	1240 $\nu(\text{C}-\text{O})$	<u>1780</u> $\nu(\text{C}=\text{O})$	1190	1165	830 $\gamma(\text{CH})$
二乙二醇双烯 丙基聚碳酸酯	1250 $\nu(\text{C}-\text{O})$	<u>1780</u> $\nu(\text{C}=\text{O})$	790		
双酚A型聚砜	1250 $\nu(\text{C}-\text{O})$	<u>1310</u> $\nu(\text{S}=\text{O})$	<u>1160</u>	1110	830
聚氯乙烯	1250 $\delta(\text{CH})$	<u>1420</u> $\delta(\text{CH}_2)$	<u>1330</u> $\delta(\text{CH})+t(\text{CH}_2)$	<u>700-600</u> $\nu(\text{CCl})$	
聚苯醚 硝化纤维素	1240 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1600, 1500, 1160, 1020, 873, 752, 692 $\gamma(\text{CH})$			
	<u>1285</u> $\nu(\text{N}-\text{O})$	<u>1660</u>	<u>845</u>	1075	硝酸酯特征
三醋酸纤 维素	1240 $\nu(\text{C}-\text{O})$	<u>1740</u>	<u>1380</u>	1050	酯酸酯特征

表 2-13 5区(1200~1000 $\text{cm}^{-1}$ )的聚合物

高聚物	谱带位置( $\text{cm}^{-1}$ )及对应基团的振动模式				
	最强谱带	特征谱带			
聚氧乙烯	1100 $\nu(\text{C}-\text{O})$	945			
聚乙烯醇 缩甲醛	1020 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1060	1130	1175	1240
聚乙烯醇 缩乙醛	1140 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1340	940	缩乙醛特征	
聚乙烯醇 缩丁醛	1140 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1000			
纤维素	1050 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1158	1109	1025	1000 970
纤维素硅类	1100 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1050	3400	残存OH吸收	
单醋酸纤维素	1050 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1740	1240	1380	醋酸酯的特征
聚酯型聚胺酯	1100 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1540	1690	1730	$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}-\text{N})$ $\nu(\text{C}=\text{O})$
乙烯- $\text{SO}_2$ 共聚 (聚砜)	1110 $\nu(\text{S}=\text{O})$	1300	785	$\nu(\text{S}=\text{O})$	
LP型聚硫	1070 $\nu(\text{C}-\text{O})$	1195	1352	1112	1030
A型聚硫	1190	1410	1250	1105	均为邻接S的 $\text{CH}_2$ 吸收
聚甲基硅 氧烷	1100 1020 $\nu(\text{Si}-\text{O})$	1260	800	$\delta_s(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{Si}-\text{O})$	
聚甲基、苯基 硅氧烷	1100 1020 $\nu(\text{Si}-\text{O})$	3065	3030	1430	1260
聚偏氯乙烯	1070 1045 $\nu(\text{C}-\text{O})$ $\nu(\text{C}-\text{C})$ $+ 2 \times \nu(\text{CCl})$	1405			
聚四氟乙烯	1250~1100 $\nu(\text{CF})$	637	624	554	
聚三氟氯乙烯	1198 1125 $\nu(\text{CF})$	970	1230	$\nu(\text{CCl})$	

续表

高聚物	谱带位置 (cm <sup>-1</sup> ) 及对应基团的振动模式		
	最强谱带	特征谱带	
聚偏氟乙烯	1175 $\nu(\text{CF})$	1395	1070 875

表 2-14 6区(1000~600cm<sup>-1</sup>)的聚合物

高聚物	谱带位置 (cm <sup>-1</sup> ) 及对应基团的振动模式		
	最强谱带	特征谱带	
聚苯乙烯	760 700 单取代苯	3100 3080 3060	3022 3000
聚对甲基 苯乙烯	815 $\gamma(\text{CH})$	720	
1,2-聚丁二烯	911 $\gamma(=\text{CH})$	990 $\gamma(=\text{CH})$	1642 700 $\nu(\text{C}=\text{C})$
反-1,4-聚丁二烯	967 $\gamma(=\text{CH})$	1667 $\nu(\text{C}=\text{C})$	
顺-1,4-聚丁二烯	733 $\gamma(=\text{CH})$	1646 $\nu(\text{C}=\text{C})$	
聚甲醛	935 400 $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ + $\nu(\text{CH}_2)$	1091	1238
聚硫甲醛	732 $\nu(\text{C}-\text{S})$	709	1175 1370
(高)氯化聚乙烯	670 $\nu(\text{CCl})$	760 790 $\nu(\text{CCl})$	1266 $\delta(\text{CH})$
氯化橡胶	790 $\nu(\text{CCl})$	760 736 $\nu(\text{CCl})$	1280 1250 $\delta(\text{CH})$

## 2.8 同位素置换法研究谱带归属

在光谱学研究中,常常用同位素置换化合物中某种化学元素,以改变该元素原子核的质量,自旋性质等,这在振动光谱及核磁共振研究中是很有用处的。由于振动频率与质点的质量有关,因而同位素置换后,该化合物某些振动的红外吸收或拉曼散射频率会发生位移。由于键力常数可以认为是不变的,因而频率的位移与质量有关。在聚合物研究中,通常用重氢置换氢,即所谓“氘代法”,用来分离氢原子的振动与其它振动的偶合现象。如果某种氢的

振动与其它振动模式发生分子内或分子间的作用，使这些振动谱带变得很复杂，倘若用选择氘代便可消除这样的偶合作用。

氘代后频率位移的程度，可近似地用“同位素频率规则”来估计。设氢的质量为1，与之相连的原子质量为 $M$ ，根据谐振子振动规则，氘代后频率变化为：

$$\frac{\nu_{X-H}}{\nu_{X-D}} = \left( \frac{\mu'}{\mu} \right)^{1/2} \leq 2^{1/2} \quad (2-38)$$

式中 $\mu$ 及 $\mu'$ 分别为氘代前后的折合质量， $\mu = M/(1+M)$ ， $\mu' = 2M/(2+M)$ 。 $M$ 为与H或D相连接的原子质量。若振动无偶合现象，频率比为 $1:\sqrt{2}$ 。若存在偶合现象，频率比介于1与 $\sqrt{2}$ 之间。

Krimm推导了氢、氘置换频率规律<sup>[22]</sup>，应用于聚合物光谱研究，更接近于实际频率比例<sup>[23]</sup>：

$$\frac{\nu_k}{\nu'_k} = \left[ 1 - \frac{\sum_i \Delta T_i}{\rho T} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2-39)$$

式中 $\nu_k$ 及 $\nu'_k$ 分别为同位素置换前后 $k$ 振动的频率比， $T$ 为该振动的总的动能， $\sum_i \Delta T_i$ 为同位素置换后动能的变化， $\rho$ 为同位素质量与原质量之比。

聚合物氘代后，根据光谱频率的变化，可以确定谱带的归属。在实验上，聚合物中与C相连的氢的氘代，大多数通过氘代单体聚合来实现的。最常见的一些聚合物的氘代合成方法，以及它们的红外，拉曼光谱的谱带频率研究的参考文献列于表2-15中。当然，这些氘代聚合物也适用于核磁共振的研究。

表 2-15 聚合物的氘代研究及低频振动研究文献\*

聚合物	氘代研究文献	低频振动研究文献 (未氘代聚合物)
聚乙烯	[24~27]	[51~53]
聚丙烯	[28~29]	[54,55]
聚苯乙烯	[30~32]	[56]
聚丙烯腈	[33]	[57]
聚氯乙烯	[34]	[58,57]
聚偏氯乙烯	[35]	[58]
聚偏氟乙烯	[36]	[59]
聚三氟氯乙烯		[60]
聚四氟乙烯		[61,57,62,64,65,66,]
聚乙烯醇	[37]	
聚醋酸乙烯酯	[37]	
聚甲基丙烯酸甲酯	[38~40]	[67~69]
聚酯	[41,42]	[57,70]
聚对苯二甲酸乙二醇酯	[43,44]	[57,69,71]
聚酰胺	[45,46]	[72]
多糖	[47]	[69,73~75]
纤维素	[48]	

\* 低频振动研究见2.9节。



图2-35为最简单的，也最能说明问题的聚乙烯及聚氘代乙烯的红外及拉曼光谱。

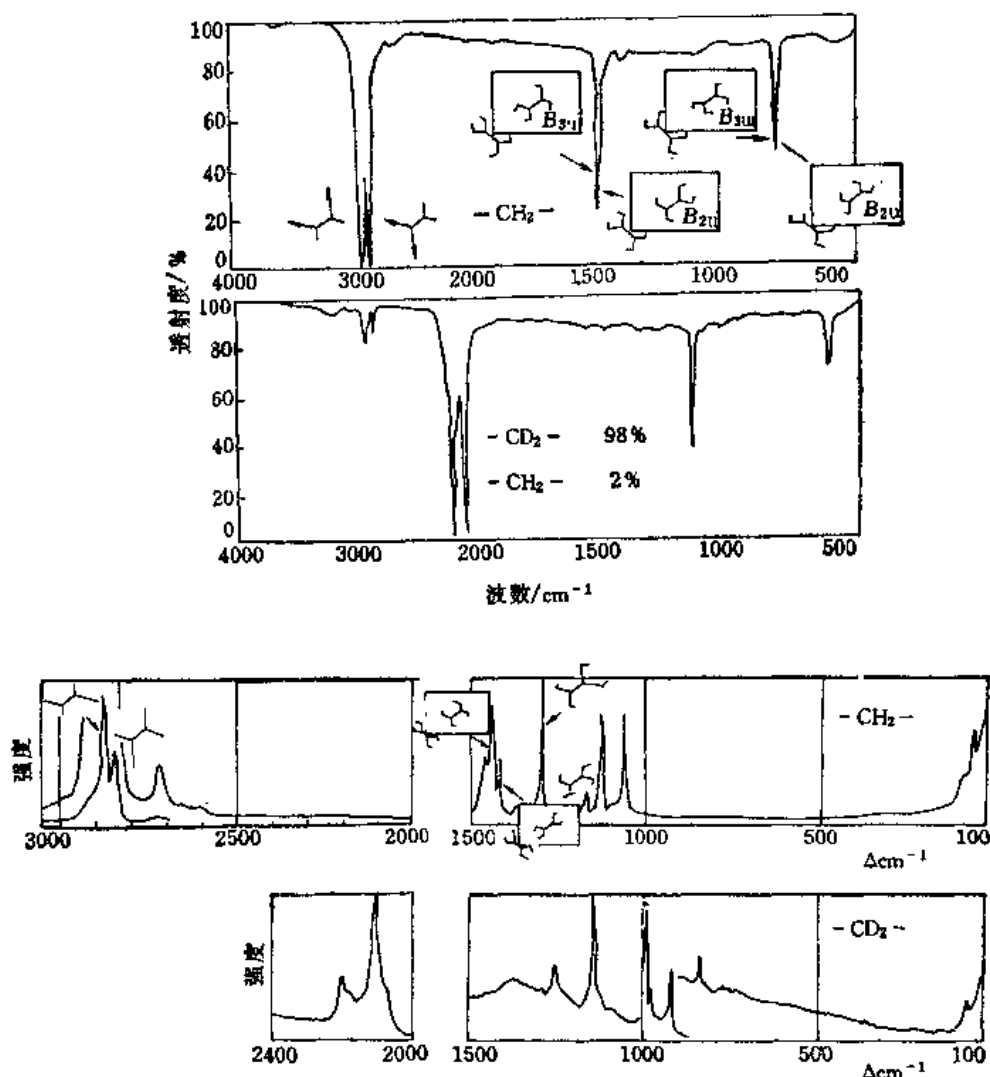


图 2-35 聚乙烯及氘代聚乙烯的红外（上）及拉曼（下）光谱

从图2-35中可以观察到相应频率变化比例分别为：

$$\frac{\nu_{3s}(\text{CH}_2)}{\nu_{3s}(\text{CD}_2)} = 1.34, \quad \frac{\nu_1(\text{CH}_2)}{\nu_1(\text{CD}_2)} = 1.37$$

$$\frac{\delta(\text{CH}_2)}{\delta(\text{CD}_2)} = 1.35, \quad \frac{\nu(\text{CH}_2)}{\nu(\text{CD}_2)} = 1.39$$

这些频率的比例，都接近Krimm公式计算值。

在氘代聚丙烯腈光谱研究中，比较PAN, PAN- $\alpha d_1$ 、PAN- $\beta d_2$ 和PAN- $d_3$ 的C—H和C—D伸缩振动的频率，可知它们的比值是很恒定的，如表2-16。这说明这些振动比较独立，不太受周围环境的影响。

在讨论聚苯乙烯及芳香族聚酯的谱带归属时，采用选择氘代法，分别用重氢置换脂肪族部分及芳香族部分的氢，从而得到更可靠的关于这二部分的有关振动的谱带<sup>(30-32)</sup>。例如，对

表 2-16 PAN及其氘代衍生物C—H和C—D伸缩振动频率( $\text{cm}^{-1}$ )

$\{\text{CH}_2-\text{CHCN}\}_n$	2950	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2870	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2930	$\nu(\text{CH})$
$\{\text{CH}_2-\text{CDCN}\}_n$	2950	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2870	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2170	$\nu(\text{CD})$
$\{\text{CD}_2-\text{CHCN}\}_n$	2180	$\nu_{\text{as}}(\text{CD}_2)$	2130	$\nu_{\text{s}}(\text{CD}_2)$	2170	$\nu(\text{CH})$
$\{\text{CD}_2-\text{CDCN}\}_n$	2180	$\nu_{\text{as}}(\text{CD}_2)$	2130	$\nu_{\text{s}}(\text{CD}_2)$	2170	$\nu(\text{CD})$
$\frac{\nu(\text{CH})}{\nu(\text{CD})}$	1.35		1.35		1.35	

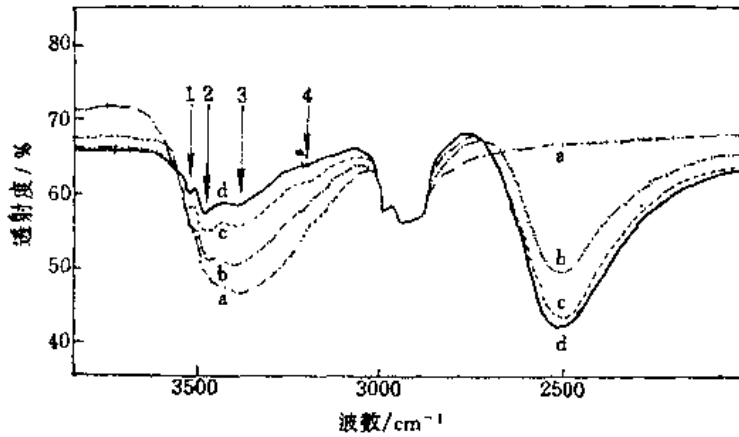


图 2-36 拉伸100%的纤维素纤维的红外光谱  
a 未氘代的; b 氘代24h; c 氘代48h; d 氘代60h

聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 上芳香族部分进行选择氘代, 使脂肪族部分的结构及光谱谱带不变, 就可消除偶合效应, 清楚地观察到与聚合物构象有密切关系的脂肪族部分的振动光谱。

某些聚合物活性氢官能团, 如 $-\text{NH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ 等, 可以直接用重水或气体 $\text{D}_2\text{O}$ 进行选择氘代。在这一过程中, 与碳相连的氢保持不变。用这一方法可研究聚合物的结构序列, 因为在氘代过程中结晶部分比无定形部分要难反应。置换反应的难易程度还取决于聚合物样品的力学及受热过程。

纤维素结构表征, 是用这一方法研究得较成功的例子。纤维素经拉伸100%处理后, 放置在衰减内反射 (ATR) 晶体板两侧, 暴露于 $\text{D}_2\text{O}$ 气氛中, 观察不同时期的光谱变化, 其 $4000\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 区域谱带如图2-36所示。

随着氘代反应进行, 在 $3500\text{cm}^{-1}$ 附近的较宽的OH伸缩振动谱带逐渐减弱, 而位于 $2500\text{cm}^{-1}$ 附近的OD伸缩振动逐步增强。与此同时, OH伸缩振动逐步分裂成4个峰; 1和2相应

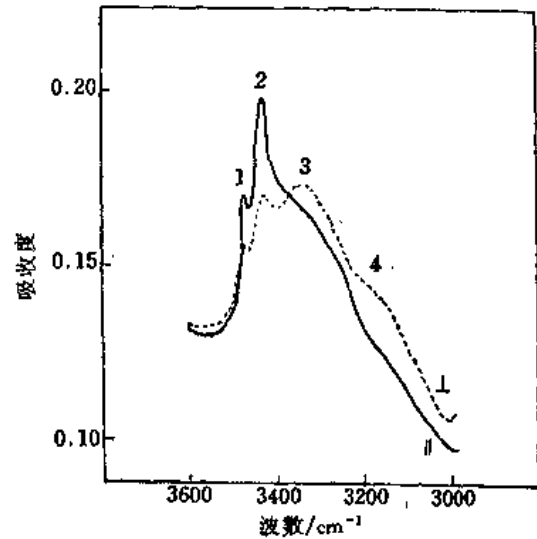


图 2-37 拉伸100%的纤维素纤维的红外偏振光谱OH伸缩振动部分  
实线为平行偏振光谱, 虚线为垂直偏振光谱

于分子内，3和4相应于分子间的氢键。这一观点可由ATR偏振红外研究加以证实。如图2-37所示。谱带1和2显示平行二向色性，而谱带3和4显示垂直二向色性。红外ATR技术及偏振光谱将分别在3.4及3.3节讨论。

## 2.9 低频振动

远红外光谱的范围应该说是从 $200\sim 10\text{cm}^{-1}$ ，但是与中红外区没有严格的分界线。根据仪器特征或振动模式，多数认为远红外光谱的范围是从 $400\text{cm}^{-1}$ 开始。在Adams<sup>[49]</sup>及Beetley<sup>[50]</sup>书中，远红外光谱资料介绍了 $600\text{cm}^{-1}$ 以下的波数的谱图。

在低频振动区域可见到的谱带的振动类型有：

(1) 重原子的伸缩振动

(2) 重原子的角度变形，即弯曲振动，以及聚合物骨架弯曲，如C—C—C，C—O—C，C—N—C，C—S—C等，以及一维向像手风琴那样可折叠振动，在拉曼光谱中有明显的信号。

(3) 扭转振动 主要指带有轻微受阻旋转的基团的扭转振动，如C—C，C—N，C—O等。在此类振动中，键角和键长均无变化。

(4) 氢键振动 由于氢键的键力常数较小，因此其振动在低频区产生吸收。

(5) 晶格振动 指在一个晶格单元中，相邻的链的分子间的振动。

(6) 缺陷引起的振动 辐射与晶格缺陷生成的偶极之间的相互作用，产生低频吸收。

下面将详细介绍低频区域的某些特征吸收。

### 2.9.1 $600\text{cm}^{-1}$ 以下的伸缩、弯曲及扭转振动

在中红外区，人们常常凭经验来辨认红外或拉曼谱带，在不太多的场合下，用简正坐标分析法进行理论计算。但在远红外区则相反，谱带的标识主要依赖于简正坐标分析的理论计算，只有少数结果靠经验判断。

低频区的振动光谱对研究振动行为以及聚合物结构有重要意义，因为在这一区域的振动反映了聚合物链分子间的作用。一些常见的振动模式及其波数列于表2-16之中。对于分子间的振动，研究得最多的是络合物。络合物分子由于电荷转移或氢键缔合将在这个区域出现一条新的谱带。又因为结晶的晶格振动频率正好落在远红外区，因而远红外光谱法对于晶格动力学的研究也极为有用。一些常见聚合物的远红外光谱及低频拉曼光谱的文献列于表2-15中。

### 2.9.2 纵向声学模式振动(LAM振动)

具有亚甲基长链的聚合物在 $150\sim 20\text{cm}^{-1}$ 区呈现一系列拉曼谱带，其频率与链长成反比，这些峰被称为纵向声学模式振动(Longitudinal Acoustical Modes)简称为LAM振动。其振动模式如手风琴操作发声时形状一样。频率与链长之间的关系式近似于经典的谐振子公式：

表 2-16 常见的远红外振动频率范围

波数/cm <sup>-1</sup>	振 动 类 型
730~630	C=O 面内变形
590~530	C=O 面外变形
600~520	C—C—C 变形
520	CH <sub>2</sub> —CO—O 变形
450~430	O—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> 变形
370~295	CH <sub>2</sub> —CO—O—CH <sub>2</sub> 变形
235~145	CO—O 扭转
150~70	C—C 扭转
510~490	环呼吸与C—X伸缩振动的偶合*
240~140	环变形
500~440	苯环上C—X的面外变形*
250~200	CF <sub>2</sub> 面内摇摆
320~280	CCl <sub>2</sub> 面内摇摆
300~270	CF <sub>2</sub> 面外摇摆
370~340	CCl <sub>2</sub> 面外摇摆

\* CX中X: NO<sub>2</sub>, OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, F, CD<sub>3</sub>, CN, CHO.

$$\nu = \frac{m}{2L} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2-40)$$

式中  $m$  为振动级数,  $E$  为杨氏模量,  $\rho$  为密度,  $L$  为伸展后的亚甲基链的长度。根据此公式, 即可从拉曼散射频率计算出杨氏模量, 并可与其它力学方法测得的数据加以比较。由于聚乙烯晶体层与层之间的作用力很小, 因而可以从一系列正烷烃的拉曼光谱的频率计算出聚乙烯的弹性模量的极值<sup>[76]</sup>。

PE拉曼光谱在 1500~1000cm<sup>-1</sup> 之间至少有 7 条谱带<sup>[77]</sup>, 在熔融状态PE样品中呈 3 条扩散状态谱带, 如图2-38(b)。淬火至120K, 谱带形状类似于熔融状态。加热至190K, 光谱变成结晶态谱。在低频区, 原来淬火样品不呈现层状结构的声学模式, 但加热过后逐步出现, 如图2-38(a)。根据拉曼位移, 层厚计算约为15nm<sup>[78]</sup>, 不过厚度随加热过程而改变。

### 2.9.3 氢键振动

氢键对中红外光谱谱带的影响已在2.4.2节作了介绍, 氢键的某些振动吸收频率在远红外区, 如表2-17所示。

中红外区的氢键振动谱带通常比较孤立, 很少与其它谱带叠合。但远红外区氢键谱带较为复杂, 常与其它谱带重叠。

### 2.9.4 晶格振动

聚合物样品的晶格振动包括链与链之间的相对运动。研究得最多的是长链亚甲基序列, 例如聚乙烯在73及108cm<sup>-1</sup>呈现两条谱带。73cm<sup>-1</sup>谱带在室温下即可出现, 而且任何含像聚

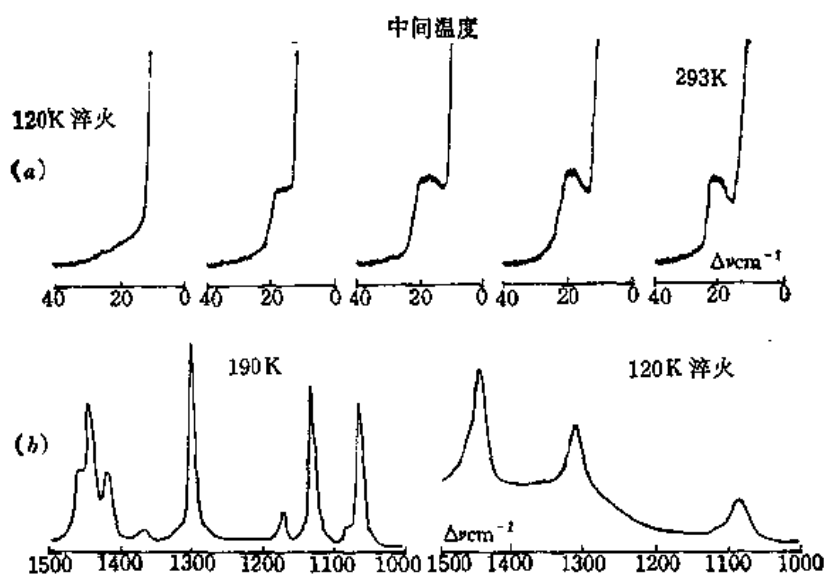


图 2-38 淬火PE从120K到293K的拉曼光谱

表 2-17 氢键的键动模式及谱带频率

振动模式	名称	波数范围/cm <sup>-1</sup>
$  \begin{array}{c}  \leftarrow \quad \rightarrow \\  R_1 - X - H \cdots Y - R_2 \\  \uparrow \\  R_1 - X - H \cdots Y - R_2 \\  \downarrow  \end{array}  $	$\nu(XH)$ 伸缩振动	3600~2500
$  \begin{array}{c}  \uparrow \\  R_1 - X - H \cdots Y - R_2 \\  \downarrow  \end{array}  $	$\delta(XH)$ 面内变形振动	1650~1000
$  \begin{array}{c}  - \quad + \quad - \\  R_1 - X - H \cdots Y - R_2 \\  \uparrow \quad \downarrow  \end{array}  $	$\gamma_w(XH)$ 面外变形振动	900~300
$  \begin{array}{c}  \leftarrow \quad \rightarrow \\  R_1 - X - H \cdots Y - R_2 \\  \uparrow \\  R_1 - X - H \cdots Y - R_2 \\  \downarrow  \end{array}  $	$\nu(XH \cdots Y)$ 氢键伸缩振动	250~30
$  \begin{array}{c}  \uparrow \\  R_1 - X - H \cdots Y - R_2 \\  \downarrow  \end{array}  $	$\delta(XH \cdots Y)$ 氢键变形振动	<100

乙烯—CH<sub>2</sub>—官能团那样的聚合物或单体的晶胞均有此谱带。108cm<sup>-1</sup>谱带较弱，仅在低温下出现，且温度越低，越向长波方向移动，室温下出现于94cm<sup>-1</sup>处，该谱带被称为结晶带。73cm<sup>-1</sup>谱带属于B<sub>1g</sub>晶格振动模式，其跃迁矩是沿晶体的a轴方向。108cm<sup>-1</sup>谱带属于B<sub>2g</sub>晶格振动模式，跃迁矩平行于晶体的b轴。

### 2.9.5 缺陷引起的吸收

聚合物晶格出现缺陷时，对称性下降，在远红外区呈现较高的背景吸收，所有无定形的极性化合物在远红外区呈现更高的背景吸收。由于缺陷出现的不规则性，因而不能用经典的简正坐标分析来研究。

## 2.10 近红外光谱

近红外区通常指 $0.7\mu\text{m}$  ( $14285\text{cm}^{-1}$ ) 至 $2.5\mu\text{m}$  ( $4000\text{cm}^{-1}$ ) 区间。在此区域内光谱多数与组频或倍频有关，事实上只有C—H，O—H，N—H等含氢原子的振动的组频或倍频才有适当的吸收强度。由于多数振动在此区域吸收度较小，因而测量光谱时样品的量要增加。

近红外光谱可作为中红外光谱的替补办法，因为在近红外区的谱带相互分散得较远，很少有叠合现象。近红外光谱可用来研究高分子共聚物的组成，例如图2-39是丙烯腈与苯乙烯的光谱。 $1.675\mu\text{m}$  ( $5970\text{cm}^{-1}$ ) 谱带是苯环上C—H伸缩振动的倍频， $1.910\mu\text{m}$  ( $5235\text{cm}^{-1}$ ) 谱带为C≡N伸缩振动及 $\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动的组频， $1.670\mu\text{m}$ 谱带与 $1.910\mu\text{m}$ 谱带吸收强度之比与共聚物中丙烯腈含量成线性关系<sup>[79]</sup>。类似的办法也可用来研究了二烯-苯乙烯共聚物的组成。观察 $2.18\mu\text{m}$  ( $4580\text{cm}^{-1}$ ) 及 $2.35\mu\text{m}$  ( $4250\text{cm}^{-1}$ ) 谱带的强度，它们分别对应于芳香族及脂肪族C—H振动的有关组频。

近红外光谱可用来研究氧化丙烯-氧化乙烯的共聚物，主要观察 $\text{CH}_3$ 伸缩振动的第二倍频谱带 ( $1.176\mu\text{m}$ , 即 $8503\text{cm}^{-1}$ ) 及 $\text{CH}_2$ 伸缩振动的第二倍频谱带 ( $1.209\mu\text{m}$ , 即 $8271\text{cm}^{-1}$ ) 的吸收强度<sup>[80]</sup>。

Durbetaki等人利用端基—CH=CH<sub>2</sub>位于 $1.636\mu\text{m}$ 或 $6112\text{cm}^{-1}$ 谱带，得到了摩尔吸收度与游离引发的聚丁二烯的平均相对分子质量的线性关系<sup>[81]</sup>。

近红外光谱可用来研究液态或固态环氧树脂固化前后的官能团含量。环氧值由谱带 $2.205\mu\text{m}$  ( $4535\text{cm}^{-1}$ ) 测定，它是环氧官能团C—H

伸缩振动基频 ( $3050\text{cm}^{-1}$ ) 和 $\text{CH}_2$ 变形振动基频 ( $1460\text{cm}^{-1}$ ) 的组频。在测定羟基含量时，遇到一些困难，因为存在着分子内及分子间两种氢键。分子内氢键谱带的第一倍频位于 $1.43\mu\text{m}$  ( $6369\text{cm}^{-1}$ )，分子间氢键倍频位于 $1.53\mu\text{m}$  ( $6369\text{cm}^{-1}$ )，在加热或固化过程中，两者可以转化。但是通过“等吸光点”的测量，可以准确地测定羟基值<sup>[82,83]</sup>。

近红外在研究聚醚或聚酯中羟基含量时，羟基值可由测定 $2.05\mu\text{m}$  ( $4880\text{cm}^{-1}$ ) 谱带的强度来计算。它是OH伸缩振动及OH弯曲振动的组频，将已知羟基含量的样品与经过酸化处理的、无羟基的样品相混合，测定其近红外光谱，便可得到工作曲线。这一系列混合物的近红外光谱如图2-40，由图可见，羟基的组频谱带的吸光强度，随羟值含量的提高而呈现明显的增大<sup>[84]</sup>。

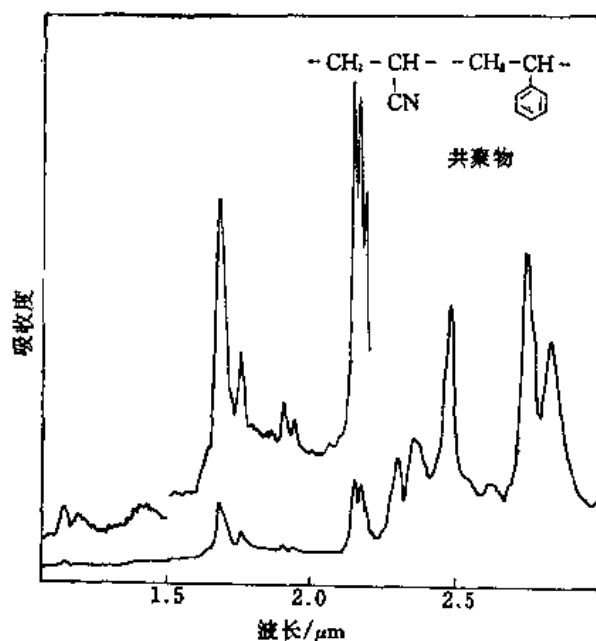


图 2-39 丙烯腈-苯乙烯共聚物薄膜的近红外光谱

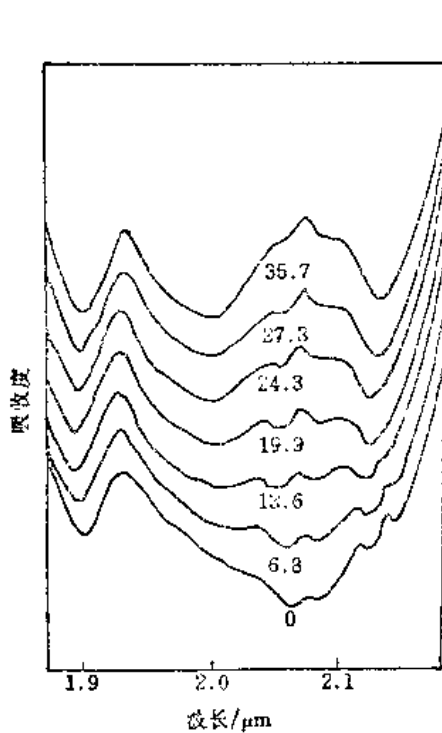


图 2-40 聚氧化丙烯与含不同羟基数目的样品相混合的近红外光谱

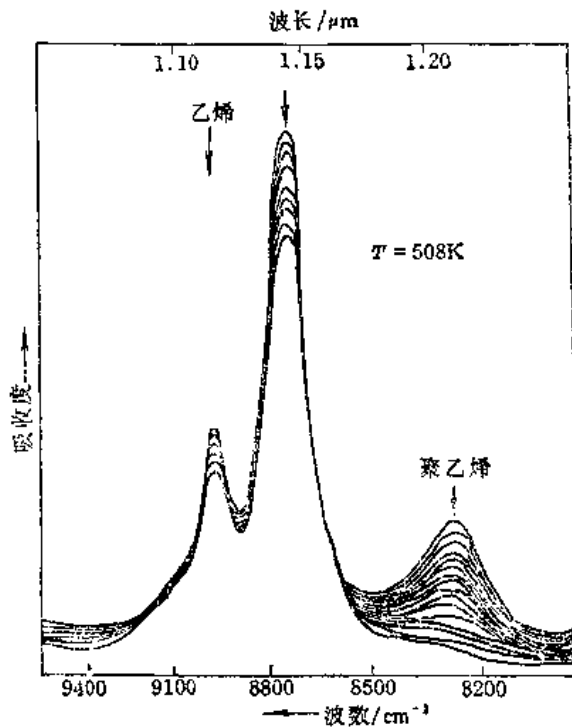


图 2-41 近红外光谱第二倍频谱带  
研究乙烯高压聚合过程  
压力为 $3.5 \times 10^8 \text{Pa}$ , 光谱间隔时间为10min

聚合物中的水含量的测定是研究人员很感兴趣的课题<sup>[85]</sup>。水在近红外区的特征谱带是OH伸缩振动与OH弯曲振动的组频。位于 $1.94 \mu\text{m}$  ( $5150 \text{cm}^{-1}$ ) 水的近红外谱的另一应用是球状蛋白的研究。和蛋白相结合的水分子与本体水有不同的吸收频率, 因而可以跟踪蛋白质脱水的过程<sup>[85]</sup>。

近红外光谱的定量分析可用来研究高压聚乙烯聚合反应动力学<sup>[86]</sup>, 动力学参数。聚乙烯特征谱带位于 $1.211 \mu\text{m}$  ( $8258 \text{cm}^{-1}$ ), 乙烯单体的特征谱带在 $1.114 \mu\text{m}$  ( $8977 \text{cm}^{-1}$ ) 和  $1.143 \mu\text{m}$  ( $8749 \text{cm}^{-1}$ ), 如图2-41所示。

类似于乙烯聚合研究, 近红外可用来研究许多类型的反应动力学。因为单体中的羰基、羟基、氨基等振动的倍频在近红外区都有特征谱带, 因而聚酯、聚酰胺、聚氨酯、酚醛树脂等聚合过程均可用近红外光谱来研究<sup>[87]</sup>。

### 参 考 文 献

- [1] E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955
- [2] G. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1962
- [3] H. W. Siesler and K. Holland-Moritz, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, Marcel Dekker, INC., New York, 1980
- [4] J. L. Koenig, *Chemical Microstructure of Polymer Chains*, John Wiley & Sons, New York, 1980

- [ 5 ] 沈德音,《红外光谱法在分子研究中的应用》,科学出版社,北京,1982
- [ 6 ] 朱善农,《高分子材料的剖析》,科学出版社,1988
- [ 7 ] J. A. Loader, *Basic Laser Raman Spectroscopy*, Heyden-Sadtler, London, 1970
- [ 8 ] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1975
- [ 9 ] M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, New York, 1964
- [10] M. Orchin and H. H. Jaffé, *Symmetry, Orbitals and Spectra*, Wiley-Interscience, New York, 1971
- [11] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley-Interscience, New York, 1975
- [12] E. B. Wilson, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955
- [13] 辛厚文,《分子对称性与振动光谱选律》,安徽科技出版社,1982
- [14] L. A. Woodward, *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*, Oxford University, Oxford, 1972
- [15] S. Califano, *Vibrational States*, Florence, Academic Press, New York, 1976
- [16] S. Pinchas, *Analyt. Chem.*, 1957, 29, 334
- [17] 清华大学分析化学教研室编,《现代仪器分析》,清华大学出版社,1983
- [18] D. O. Hummel, F. K. Scholl, *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives, An Atlas*, Vol. I, Wiley-Interscience, New York, 1969
- [19] D. O. Hummel, F. K. Scholl, *Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives, An Atlas*, Vol. II, Carl Hanser Verlag-Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- [20] L. C. Afremow, K. E. Isakson, D. A. Netzel, D. J. Tessari, J. T. Vandenberg, *Infrared Spectroscopy Its Use in the Coating Industry*, Federation of Societies for Paint Technology, Philadelphia, 1969
- [21] F. Rodriguez, *Principles of Polymer Systems*, McGraw-Hill, New York, 1975
- [22] S. Krimm, *J. Chem. Phys.*, 22, 1780, 1960
- [23] S. Krimm, *Adv. Polym. Sci.*, 2, 51, 1960
- [24] M. Tasumi and G. Zerbi, *J. Polym. Sci. B5*, 985, 1967
- [25] M. Tasumi, T. Shimanouchi, H. Kenjo and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. A1*, 4, 1011, 1966
- [26] Y. Kikuchi and S. Krimm, *J. Macromol. Sci. (Phys.)*, B4, 461, 1970
- [27] J. H. C. Chiang and S. Krimm, *Macromolecules*, 8, 894, 1975
- [28] M. P. McDonald and I. M. Ward, *Polymer*, 2, 341, 1961
- [29] H. Tadokoro, M. Kobayashi, M. Ukita, K. Yasufuku, S. Murahashi and T. Torii, *J. Chem. Phys.*, 42, 1432, 1965
- [30] T. Onishi and S. Krimm, *J. Appl. Phys.*, 32, 2320, 1961
- [31] H. Tadokoro, Y. Nishiyama, S. Nozakura and S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 34, 381, 1961
- [32] A. B. Willenberg, *Makromol. Chem.*, 177, 3625, 1976
- [33] L. Porri and M. Aglietto, *Makromol. Chem.*, 177, 1465, 1976
- [34] M. G. Fatiga and H. J. Harwood, *J. Macromol. Sci., (Chem) A12*, 8, 1099, 1978
- [35] S. Enomoto, M. Asahina and S. Satoh, *J. Polym. Sci.*, A1, 4, 1373, 1966
- [36] S. Narita, S. Ichinohe and S. Enomoto, *J. Polym. Sci.*, 37, 263, 1959



- [37] C. W. Bunn, *Nature*, 161, 929, 1948
- [38] M. Mihailov, S. Dirlikov, N. Peeva and Z. Georgieva, *Makromol. Chem.*, 176, 789, 1975
- [39] P. Schmidt, B. Schneider, S. Dirlikov and M. Mihailov, *Eur. Polym. J.*, 11, 229, 1975
- [40] S. K. Dirlikov and J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 33, 555, 1979
- [41] G. Zerbi and P. J. Hendra, *J. Mol. Spectrosc.*, 33, 555, 1979
- [42] H. Tadokoro, *Makromol. Chem.*, 72, 109, 1964
- [43] A. Miyake, *J. Polym. Sci.*, 38, 479, 497, 1959
- [44] D. Grime and I. M. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 959, 1958
- [45] H. J. Nettelbeck, Thesis, Technical University, Aachen, 1966
- [46] G. Heidemann and H. Zahn, *Makromol. Chem.*, 62, 123, 1963
- [47] S. Suzuki, Y. Iwashita and T. Shimanouchi, *Biopolymers*, 4, 337, 1966
- [48] J. Dechant, *Faserforsch. Textiltech.* 19, 491, 1968
- [49] D. M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold, London, 1968
- [50] F. F. Bentley, L. D. Smithson, A. L. Rozek, *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700~300cm<sup>-1</sup>*, John Wiley and Sons, New York, 1968
- [51] S. Krimm and J. Jakes, *Macromolecules*, 4, 605, 1971
- [52] W. Frank, H. Schmidt and W. Wulf *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 61, 317, 1977
- [53] H. P. Großmann and W. Frank, *Polymer*, 18, 341, 1977
- [54] M. Goldstein, M. E. Seeley, H. A. Willis and V. J. I. Zichy, *Polymer*, 14, 530, 1973
- [55] R. T. Bailey, A. J. Hyde, *Kolloid-Z. Z. Polymer*, 226, 97, 1968
- [56] S. J. Spells, I. W. Shepherd and C. J. Wright, *Polymer*, 18, 905, 1977
- [57] D. O. Hummel, *Infrared Spectra of Polymers in the Medium and Long Wavelength Regions*, Interscience, New York, 1966
- [58] S. Krimm and C. Y. Liang, *J. Polym. Sci.*, 22, 95, 1956
- [59] J. P. Luongo, *J. Polym. Sci.*, A2, 10, 1119, 1972
- [60] C. Y. Liang and S. Krimm, *J. Chem. Phys.*, 25, 563, 1956
- [61] R. G. Jones, E. A. Nicol, J. R. Birch, G. W. Chantry, J. W. Fleming, H. A. Willis and M. A. Cudby, *Polymer*, 17, 153, 1976
- [62] G. Zerbi and M. Sacchi, *Macromolecules*, 6, 692, 1973
- [63] G. Masetti, F. Cabassi, G. Morelli and G. Zerbi, *Macromolecules*, 6, 700, 1973
- [64] H. A. Willis, M. E. Cudby, G. W. Chantry, E. A. Nicol and J. W. Fleming, *Polymer*, 16, 74, 1975
- [65] J. Haigh, A. Ali and G. J. Davis, *Polymer*, 16, 714, 1975
- [66] F. J. Boerio and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 52, 4826, 1970
- [67] T. R. Manley and C. G. Martin, *Polymer*, 12, 524, 1971
- [68] S. J. Spells and I. W. Shepherd, *J. Chem. Phys.*, 66, 1427, 1977
- [69] T. R. Manley, *Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers*, Academic Press, New York, 1976, p119
- [70] G. Zerbi and G. Masetti, *J. Mol. Spectrosc.*, 22, 284, 1967
- [71] W. Frank and D. Knaupp, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 79, 1041, 1975
- [72] I. Matsubara and J. H. Magill, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 11, 1173, 1973

- [73] J. L. Koenig, *Introduction to the Spectroscopy of Biological Polymers*, Ed. D. W. Jones, Academic Press, New York, 1976, p81
- [74] T. G. Spiro, *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, Ed. C. B. Moore, Academic Press, New York, 1974
- [75] J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., D*, 59, 1972
- [76] G. R. Strobl and R. Eckel, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14, 913, 1976
- [77] M. J. Gall, P. J. Hendra, P. J. Peacock, C. J. Cudby and H. A. Willis, *Spectrochim. Acta.*, 28A, 1485, 1972
- [78] H. W. Siesler and K. Hollad-Moritz, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, Marcel Dekker, INC., New York, 1980
- [79] T. Takeuchi, S. Tsuge and Y. Sugimura, *J. Polym. Sci.*, A1, 6, 3415, 1968
- [80] G. Weis, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 70, 5, 355, 1968
- [81] A. J. Durbetaki and C. M. Miles, *Anal. Chem.*, 37, 1231, 1965
- [82] H. Dannenberg, *SPE Trans.*, 78, Jan, 1963
- [83] G. S. Kituchina and V. V. Zarkov, *Plast. Massy*, 7, 74, 1976
- [84] E. A. Willis and R. G. J. Miller, *Spectrochim Acta.*, 14, 119, 1959
- [85] N. Ressler, C. Ziauddin, C. Vygantas, W. Jansen and K. Karachorlu, *Appl. Spectrosc.*, 30, 295, 1976
- [86] F. W. Nees and M. Buback, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 80, 1017, 1976
- [87] E. W. Crandall and A. N. Jagtap, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 449, 1977

## 第三章 傅里叶变换红外光谱在分子结构研究中的应用

红外光谱法是高聚物组成与结构表征的重要研究手段之一。已经有一些专著介绍了色散型红外光谱法在分子研究中的应用，叙述了实验技术、基团与频率的关系等分子结构的表征方法<sup>[1]</sup>。随着傅里叶变换红外光谱仪的发展及普及，由于它具有大能量输出、高信噪比、高波数精度及快速扫描能力等优点，已经能观察到以前色散型红外光度计所不能察觉的高聚物中微小的结构变化。同时，傅里叶变换光谱仪可以把光谱以数据形式储存到计算机里，根据需要进行各种光谱计算。如差示光谱、谱带分离、微分、因子分析等，使分子的红外光谱研究得以深入广泛的发展<sup>[2]</sup>。本章叙述了傅里叶变换分光光度计的工作原理，介绍与它有关的实验技术，如表面结构表征方法及时间分辨光谱等，并着重讨论近十几年来它在分子结构表征和性能研究中的进展，从实际应用的角度来讲述有关的概念、理论和实验方法。

### 3.1 试验仪器及样品处理技术

#### 3.1.1 傅里叶变换红外光谱仪

傅里叶变换红外光谱仪是20世纪60年代开始商品化的仪器，主要由迈克耳逊(Michelson)干涉仪、检测器和计算机部分组成。干涉仪将由光源来的信号调制成交涉图，由于干涉图的数学表示和光谱图的数学表示在数学上互为傅里叶变换关系对，故由计算机采集在某一瞬间测量到的干涉图上相距一定间隔的点的强度进行傅里叶变换而获得红外光谱图<sup>[2]</sup>。

##### 1. 有关的数学准备

为了研究和讨论上的方便，习惯上常将函数展开为简单的周期函数。周期函数可展开为傅里叶级数，而非周期函数则展开为傅里叶积分。

$f(x)$ 展开成傅里叶积分的实数形式为：

$$f(x) = \int_0^{\infty} [A(\alpha)\cos\alpha x + B(\alpha)\sin\alpha x]d\alpha \quad (3-1)$$

其中

$$A(\alpha) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\cos\alpha x dx$$

$$B(\alpha) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\sin\alpha x dx$$

称为 $f(x)$ 的傅里叶变换。

对于偶函数 $f(x)$ ，则有

$$\begin{cases} f(x) = \int_0^{\infty} A(\alpha) \cos \alpha x dx \\ A(\alpha) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(x) \cos \alpha x dx \end{cases} \quad (3-2)$$

$A(\alpha)$ 称为函数 $f(x)$ 的傅里叶余弦变换, 记作

$$A(\alpha) = F_c\{f(x)\} \quad (3-3)$$

对于奇函数 $f(x)$ , 则有

$$\begin{cases} f(x) = \int_0^{\infty} B(\alpha) \sin \alpha x dx \\ B(\alpha) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} f(x) \sin \alpha x dx \end{cases} \quad (3-4)$$

$B(\alpha)$ 称为函数 $f(x)$ 的傅里叶正弦变换, 记作

$$B(\alpha) = F_s\{f(x)\} \quad (3-5)$$

可见傅里叶变换是一积分变换。

这里还要提到一下傅里叶变换卷积定理。如果

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(x-t) f_2(t) dt \quad (3-6)$$

则称 $f(x)$ 为 $f_1$ 和 $f_2$ 的卷积, 记作 $f = f_1 * f_2$ 。有这样的关系:

$$F\{f_1 * f_2\} = \frac{1}{2\pi} F(f_1) * F(f_2) \quad (3-7)$$

$f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 相乘后的傅里叶变换等于 $f_1(x)$ 和 $f_2(x)$ 分别进行傅里叶变换后的卷积的 $\frac{1}{2\pi}$ , 这就是傅立叶变换卷积定理。

## 2. 迈克耳逊干涉仪

图3-1为迈克耳逊干涉仪的光路示意图。它是由互成直角的两块平面反射镜 $M_1$ 和 $M_2$ , 以及与 $M_1$ 、 $M_2$ 分别成 $45^\circ$ 角的分束器 $B$ 所构成。其中平面镜 $M_1$ 可以沿箭头方向等速移动, 而 $M_2$ 为固定不动的平面镜。当单色光(即只含单一波长)的光源来的光经过分束器 $B$ 时, 被分成相等的两部分, 分别射向反射镜 $M_1$ 及 $M_2$ 。当动镜移到某一位置, 使得两反射光束的光程长度相等时, 则到达检测器的两束光将是相同的, 因而是相长干涉。动镜再移动四分之一波长的距离, 就将使两束光异相 $180^\circ$ , 从而是相消干涉。动镜连续运动每四分之一波长的路程, 相应于干涉仪里两束光的光程变化为二分之一波长。这样由于光的相干原理, 干涉仪产生的干涉图是一个强度变化为余弦形式的信号。其变化方程为

$$I(s) = 2I(\bar{\nu}_0)[1 + \cos(2\pi\bar{\nu}_0s)] \quad (3-8)$$

式中 $I(s)$ 为干涉图的强度, 它是光程差 $s$ 的函数,  $\bar{\nu}_0$ 为入射单色光的波数,  $2I(\bar{\nu}_0)$ 为入射光的强度。对于多色光源来说, 其干涉图 $I(s)$ 是由包含在光谱中对于每一个频率所产生信号强度的组合。方程式可改写为

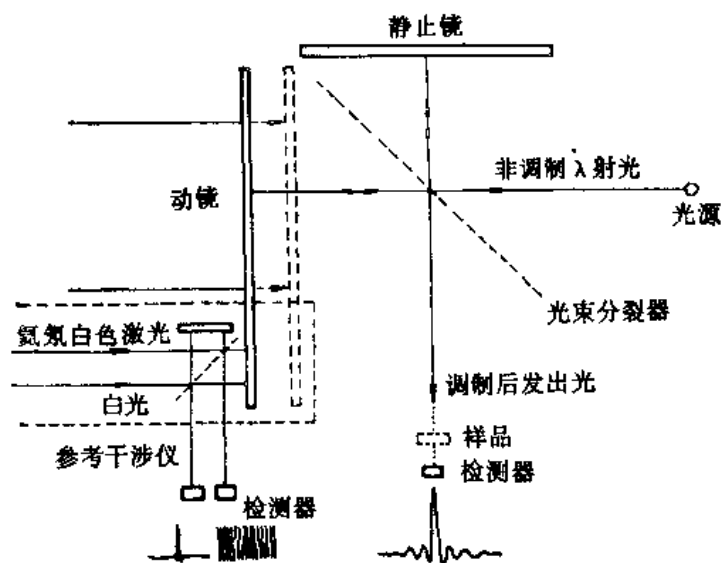


图 3-1 用于FTIR仪器中的迈克耳逊干涉仪的光路示意图

$$I(s) = 2 \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}_0) [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}_0 s)] d\tilde{\nu} \quad (3-9)$$

函数  $I(s)$  可以从一个常数项中分离出来, 该常数项与光程差无关。  $I(\tilde{\nu}_0)$  是频率的函数, 即光源光谱。

$$I(\infty) = \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}_0) d\tilde{\nu} \quad (3-10)$$

式(3-9)中的振荡部分实际上表达了干涉图的特征, 从而被称为干涉图函数  $F(s)$ :

$$\begin{aligned} F(s) &= 2 \int_0^{\infty} I(\tilde{\nu}_0) \cos(2\pi\tilde{\nu}_0 s) d\tilde{\nu} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}_0) \cos(2\pi\tilde{\nu}_0 s) d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (3-11)$$

图3-2显示了一束单色的线光源及一束宽谱带光源的干涉图。连续光谱的干涉图[图3-2(b)]具有如下性质:

- (i) 如果干涉仪两臂光学特性相同, 则  $I(s)$  对于  $s = 0$  是对称的。
- (ii) 在一定的光程差之外, 干涉谱图是不变的,  $I(s) = I(\infty)$ , 此时干涉谱图与光程差就没有关系了。
- (iii) 在  $s = 0$  处, 即光程差为零的点, 产生中心峰, 也即所有波长的光均在这里发生相长干涉。

### 3. 干涉图的傅里叶变换

由于干涉图包含着光源的全部频率和与该频率相对应的强度信息, 所以如将一个有红外吸收的样品放在光路中, 由于样品吸收掉了某些频率的能量, 结果所得到的干涉图强度曲线就会相应地产生一些变化。这个包含每个频率强度信息的干涉图, 可凭借数学的傅里叶变换技术, 对每个频率的光强进行计算, 从而得到我们熟悉的红外光谱, 记作  $I(\tilde{\nu})$ 。结果如下:

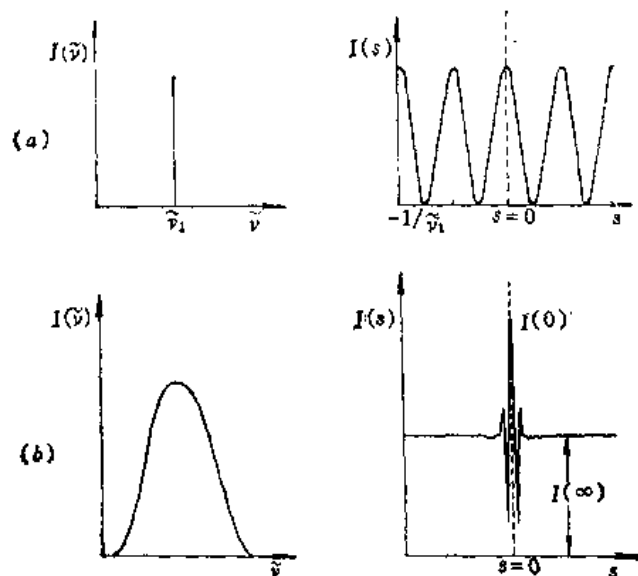


图 3-2 干涉图及光谱图  
(a) 单色光; (b) 多色光

$$\begin{aligned}
 I(\tilde{\nu}) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(s) \cos(2\pi\tilde{\nu}s) ds \\
 &= 2 \int_0^{\infty} F(s) \cos(2\pi\tilde{\nu}s) ds \quad (3-12)
 \end{aligned}$$

可将傅里叶变换归结为下述一般步骤：当干涉仪动镜作匀速位移时，等间隔采样，记录  $I(s)$  值；测定光程差  $s=0$  时的  $I(0)$ ；将  $\left[ I(s) - \frac{1}{2} I(0) \right]$  代入式(3-12)中的  $F(s)$ ，对选定的一个波数积分，对每一波数完成式(3-12)的积分，得到  $I(\tilde{\nu})$  曲线，即为光谱。与通常的色散光谱仪使多色辐射进行色散的情况不同，傅里叶变换光谱仪完成的是频率变换。数据的处理需采用数字计算机技术和模数转换装置。傅里叶变换光谱仪的分辨率  $\Delta\tilde{\nu}$  与最大光程差  $s_{\max}$  有如下关系：

$$\Delta\tilde{\nu} = \pm \frac{1}{2s_{\max}} \quad (3-13)$$

对傅里叶变换光谱仪来说，最大光程差愈大，仪器分辨率愈高。

为了了解强度测量所包含的意义，必须精确知道动镜的位移。对于恒速的镜运动而言，该镜必须尽可能地移动远些和速度均匀些。如果速度是精确的，则可取得干涉图的电子计时坐标。但是机械方面的问题限制了这一办法，然而干涉仪本身可以用来产生它自己的时间标度。除了处理入射光源外，还用激光源的一条谱线来产生一个单独的信号，此信号对镜运动（因此也对干涉图）是时间连锁的。测量激光的干涉图即可确定动镜的位置，当动镜从起点移动时计算干涉带的数目，它的起点对应于白光干涉图的极大位置。这一部分光路如图3-1所示。

用傅里叶变换红外光谱仪测量样品的红外光谱包括下述几个步骤：

- (i) 分别收集背景（无样品时）的干涉图及样品的干涉图。
- (ii) 分别通过傅里叶变换，将上述干涉图转化为单光束红外光谱。
- (iii) 经过计算，将样品的单光束光谱除以背景的单光束光谱，即得到样品的透射光谱或吸收光谱。

图3-3为测量聚苯乙烯薄膜透射红外光谱的几个中间步骤的干涉图及光谱图。

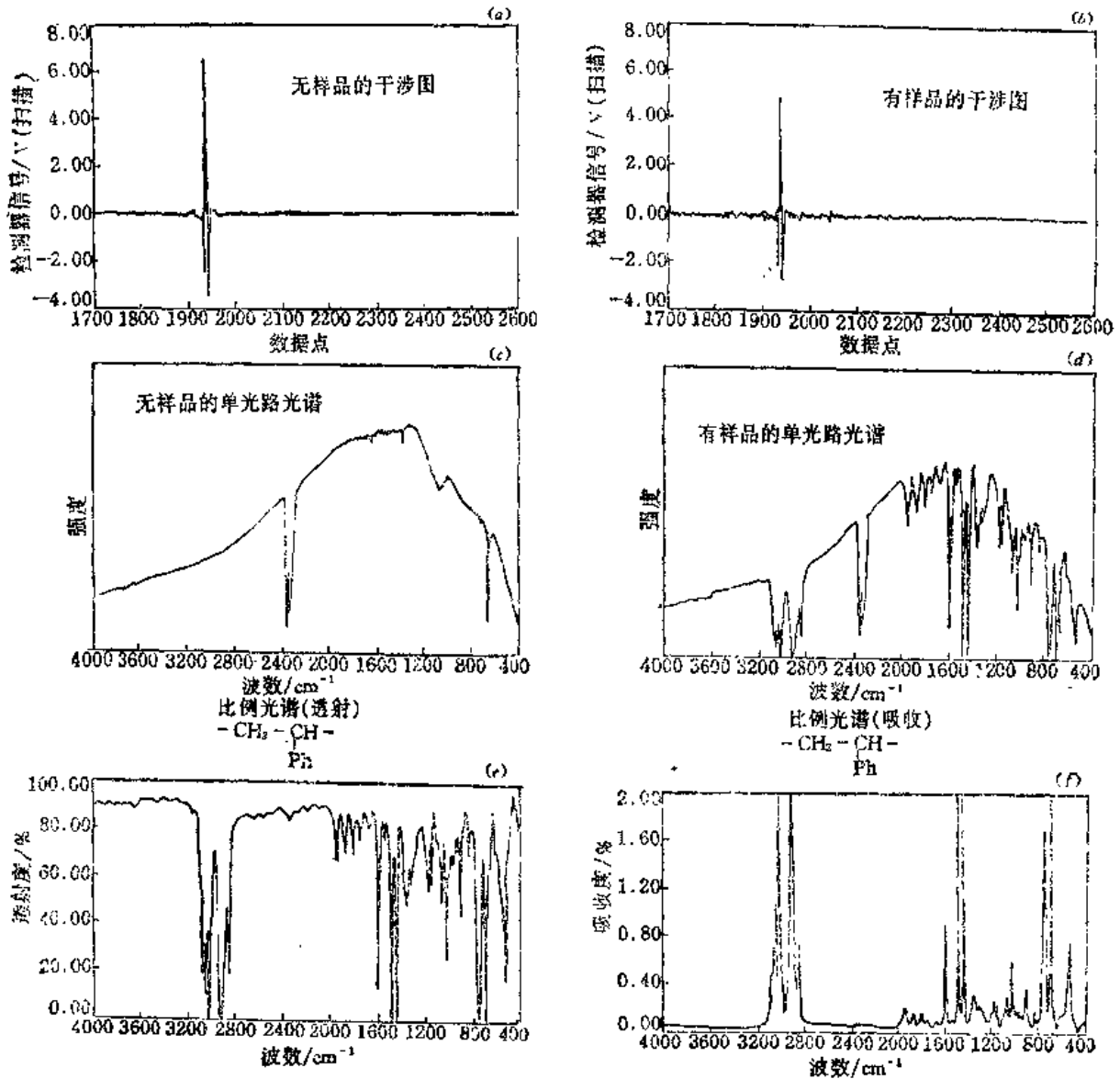


图 3-3 聚苯乙烯红外光谱的数据收集过程

- (a) 背景的干涉图；(b) 样品的干涉图；(c) 背景的单光束光谱；
- (d) 样品的单光束光谱；(e) 样品的透射光谱；(f) 样品的吸收光谱

#### 4. 傅里叶变换红外光谱法的主要优点

(i) 信号的“多路传输”优点：普通色散型的红外分光光度计由于带有狭缝装置，在扫描过程的每个瞬间只能测量光源中一小部分波长的辐射。在色散型分光计以  $t$  时间检测一个

光谱分辨单元的同时，干涉型仪器可以同时检测出全部 $M$ 个光谱分辨单元，这样，后者在取得光谱信息的时间上就比常规分光计节省了 $(M-1)t$ ，这一特点有利于光谱的快速测定。此外，在相同的测量时间 $t$ 里，干涉型仪器对每个被测频率单元，可重复测量 $M$ 次，测得的信号经平均处理而降低噪音。这样就可以大大有利于提高信噪比，其信噪比可提高 $M^{1/2}$ 倍。

(ii) 辐射通量大的优点：常规的分光计由于受到狭缝的限制，因此能达到检测器上的辐射能量是很少的。例如，在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 范围里，当分辨率为 $8\text{cm}^{-1}$ 时，任一时刻达到检测器上的能量仅为 $0.2\%$ 左右，若分辨率提高到 $1\text{cm}^{-1}$ 时，达到检测器上的能量就只有 $0.03\%$ 左右了。因此，常规分光计测定光谱时，光能的利用率是极低的。对傅里叶变换光谱仪来说，没有狭缝的限制，因此在同样分辨率的情况下，其辐射通量要比色散型仪器大得多，从而使检测器所受到的信号和信噪比增大，因此有很高的灵敏度，有利于微量样品的测定。

(iii) 极高的波数精确度：因为动镜的位置及光程差可用激光的干涉条纹准确地测定，从而使计算的光谱波数精确度可达 $0.01\text{cm}^{-1}$ 。

(iv) 高的分辨能力：傅里叶变换红外光谱仪的分辨能力主要取决于仪器能达到的最大光程差，在整个光谱范围内能达到 $0.1\text{cm}^{-1}$ 并不困难，目前最高已可达 $0.0023\text{cm}^{-1}$ ，而普通色散型仪器仅能达到 $0.5\text{cm}^{-1}$ 。

(v) 光谱的数据化形式：对研究高分子来说，傅里叶变换红外光谱仪的最大优点在于光谱的数字化形式，它可以用微型电脑进行处理。光谱可以相加、相减、相除或储存。这样光谱的每一频率单元可以加以比较，光谱间的微小差别可以很容易地被检测出来。由于傅里叶变换红外光谱仪的发展，减少了实验技术及数据处理的困难，使得很多种附件技术，如光声光谱、漫反射光谱、反射吸收光谱和发射光谱等都得到了显著的发展，为研究高分子样品的表、界面结构提供了重要检测手段。

用普通的色散型红外分光光度计测量某些光密物质，如炭黑填充的橡胶、煤、老化后的高聚物样品等，往往很难得到清晰的红外光谱。由于傅里叶变换红外光谱仪具有灵敏度高、分辨率高等优点，再加上可以对信号平均化处理的能力，用它来测量上述光密物质，可以得出质量很高的红外光谱图。图 3-4 为炭黑填充的聚丁二烯的红外光谱，它们是采用内反射技术（详见本章 3.4 节）分别用 (a) 色散型光度计及 (b) 傅里叶变换光谱仪测绘而得的。由图可见，色散型红外分光光度计未得到有任何意义的光谱，而傅里叶变换红外光谱仪却能给出质量较高的红外光谱<sup>[3]</sup>。

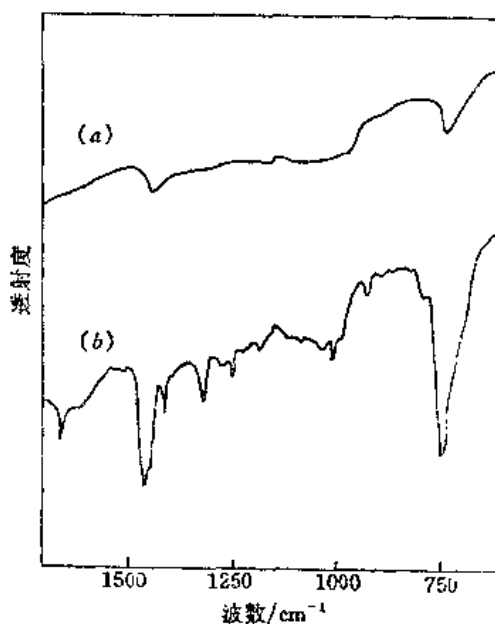


图 3-4 炭黑填充的聚丁二烯的红外光谱  
(a) 色散型光度计测得的光谱；  
(b) FTIR 测得的光谱

### 3.1.2 高分子样品的制备技术

在测绘高分子红外谱图时，样品制备技术是个关键问题，红外光谱的质量在很大程度上



取决于制样方法。除了测量光谱时选择参数不当之外，样品厚度不当或不均匀，杂质的存在，未挥发尽的残留溶剂及干涉条纹都可能失去相当多的光谱信息，甚至导致错误的谱带识别和判断。所以选择适当的制样方法并认真地操作，是获得优质光谱图的重要途径。根据高分子的组成及状态，可以选用不同的样品制备方法。

### 1. 溶液测量

在使用色散型红外分光计时，很少用溶液法测量高聚物的红外光谱，这是由于大部分有机溶剂在红外区域均有很多较强的吸收谱带。最常用的吸收较少的溶剂是四氯化碳和二硫化碳，前者适用于 $4000\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 区域，而后者在 $1350\sim 200\text{cm}^{-1}$ 区域仅有较弱的吸收，然而只有少数非极性的高聚物能溶解在这两种溶剂中。氯仿、丙酮、二甲基甲酰胺等能溶解许多高聚物，但都只有在很窄的波数范围内无吸收带。在四氯化碳或二硫化碳中加入少量的极性溶剂，可以溶解某些极性较弱的高聚物。

为了消除溶液中溶剂吸收的谱带，可以采用补偿技术，就是把盛有溶剂的吸收池放在参比光路中。参比池内的溶剂量应和样品池内的溶剂量相同，这一制样和操作都是比较繁琐的。但使用傅里叶变换红外光谱仪，可以把红外谱图经模-数转换后储存到计算机里，并可以把两个光谱特定的比例进行吸光度差减，然后再经过数-模转换在记录仪上，画出所需的差减谱<sup>[2]</sup>。这就提供了消除溶剂谱带，得到聚合物光谱的可能性。图3-5是甲基三甲基硅氧烷水溶液减去水以后得到的差减谱。虽然水有很强的红外吸收，溶液中甲基三甲基硅氧烷浓度仅2.5%，在溶液的红外光谱上无法看出有机物的谱带，但通过傅里叶变换光谱仪的差减操作，使坐标扩展、信号增强，并进行平滑处理，不规则的噪音被降低。图3-5通过比较谱带1280，1015，910 $\text{cm}^{-1}$ 的相对强度的变化，显示了三甲基硅氧烷水解后，硅醇逐步缔合，生成低相对分子质量齐聚物的过程<sup>[4,5]</sup>。

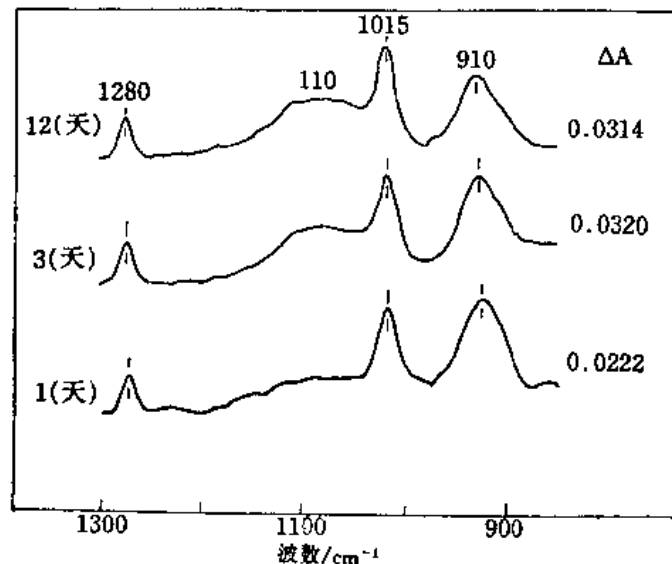


图 3-5 甲基三甲基硅氧烷水溶液 (2.5%) 减去水后的差减谱

应用傅里叶变换红外光谱仪的差减技术，可以有效地从水溶液谱图中减去水的光谱。这一改进对研究生物高分子特别有效，因为在许多情况下，水是蛋白质或氨基酸肽链的唯一溶

剂。

## 2. 薄膜法

用薄膜法测量红外光谱时，样品的厚度很重要。一般定性工作所需样品厚度1至数微米，样品过厚时，许多主要谱带都吸收到顶，彼此连成一片，看不出准确的波数位置和精细结构。在定量工作中，对样品厚度的要求就更苛刻些。样品表面反射的影响也是需要考虑的因素。在谱带低频一侧，由于反射引起能量损失，造成谱带变形。反射对薄膜样品光谱的另一种干扰就是干涉条纹。这是由于样品直接透射的光和经过样品内、外表面两次反射后再透射的光存在光程差，所以在光谱中出现等波数间隔的干涉条纹。消除干涉条纹的常用方法是使样品表面变得粗糙些。薄膜制备的方法有溶液铸膜和热压成膜法。

从高聚物溶液制备薄膜来测绘其红外光谱的方法比溶液法有更广泛的应用。通常，样品薄膜可在玻璃板上制取。其方法是将高聚物溶液（浓度一般为1%~4%）均匀地浇涂在玻璃板上，待溶剂挥发后，形成薄膜，即可用手或刮刀剥离。在液体表面上铸膜也是可行的。这种方法特别适用于制备极薄的膜，通常可以在水表面或汞表面进行。在汞表面铸膜时，可将一铜圈浮在汞表面，高分子溶液铺在圈内，溶剂挥发后，即得到所需要面积大小的薄膜。

另一个简便的制膜方法是在氯化钠晶片上直接涂上高聚物溶液，膜制成后可连同晶片一起进行红外测试。这种制膜法在研究高聚物的反应时很适用。

溶液铸膜法很重要的一点是要除去最后残留的溶剂。一个行之有效的方法是用低沸点溶剂萃取掉残留的溶剂，该萃取剂必须是不能溶解高聚物，但却能和原溶剂相混溶。例如，从聚丙烯腈中除去二甲基甲酰胺溶剂是十分困难的，因为极性高聚物和极性溶剂有较强的亲和力，而二甲基甲酰胺的沸点又较高，很难用抽真空的方法将它从薄膜中除尽。图3-6为溶液铸膜法制得的丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物膜的红外光谱。图3-6(a)中含有明显的二甲基甲酰胺残留物的吸收谱带（如酰胺-I谱带， $1656\text{cm}^{-1}$ ）。当该薄膜样品用甲醇萃取后，二甲基甲酰胺的红外谱带则基本上完全消失，如图3-6(b)所示。

对于热塑性的样品，可以采用热压成膜的方法，即将样品加热到软化点以上或熔融，然后在一定压力下压成适当厚度的薄膜。在热压时要防止高聚物的热老化。为了尽可能降低温度和缩短加压时间，可以采用增大压力的办法。一般采用 $1 \times 10^8\text{Pa}$ 左右的压力，在熔融状态迅速加压10~15 s，然后迅速冷却。

采用热压成膜或溶液铸膜制备样品时，要注意高聚物结晶形状的变化<sup>[1]</sup>。

## 3. 显微切片

很多高聚物也可用显微切片方法制备薄膜来进行红外光谱的测量。制备高聚物的显微切片需要一定的经验，对样品的要求是不能太软，也不能太硬，必须有适当的机械阻力<sup>[6]</sup>。

## 4. 悬浮法

这种方法是把50mg左右的高聚物粉末和1滴石蜡油或全卤代烃类液体混合，研磨成糊状，再转移到两片氯化钠晶片之间，进行测量。

## 5. 卤化物压片法

由于溴化钾在整个中红外区都是透明的，所以溴化钾压片法使用得较为广泛。制备溴化钾压片所需的溴化钾和样品的质量比一般为200:1，相混后仔细研磨，在 $4 \times 10^8 \sim 6 \times 10^8\text{Pa}$ 下抽真空压成透明薄片。由于溴化钾易吸水，所以须事先把粉末烘干，制成薄片后要尽快测量。

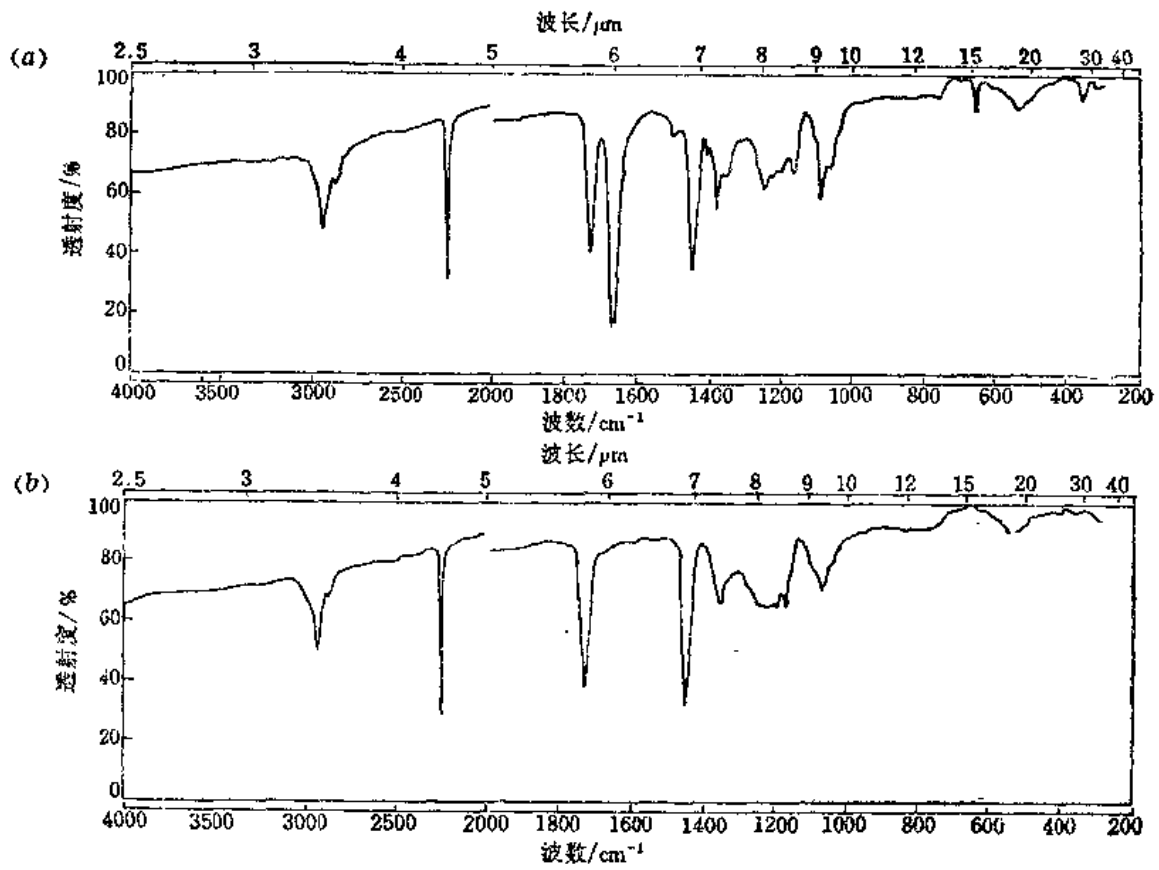


图 3-6 (a) 含DMF溶剂的丙烯酸-丙烯酸甲酯共聚物薄膜的红外光谱;  
(b) 用甲醇对上述样品萃取后的红外光谱

### 6. 微量分析中的金刚石池采样技术

在某些情况下，所提供的样品是极微量的，并且要求检验时不能破坏样品，常用的红外制样技术不能满足这个要求，用金刚石池采样技术可以解决这个问题。

金刚石池由三部分组成：光学池部分、钢架部分和机械挤压部分。微克量的固体样品可放在两块金刚石窗片之间夹住，将金刚石光学池插入红外光谱仪样品光路的聚光器焦点处，

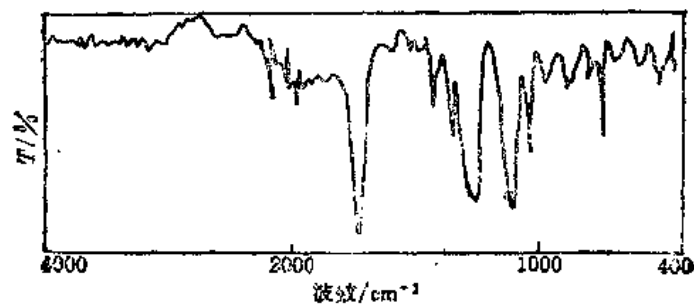


图 3-7 单丝纤维 ( $\phi=20\mu\text{m}$ ) 金刚石池红外光谱

慢慢地旋转压力轮，两片金刚石开始加压，直到获得满意的清晰谱带。测量完毕，打开金刚石窗片，样品仍可回收。整个操作步骤非常简单，免除了繁杂的微量样品制备步骤。图3-7为用金刚石池采用技术测量的一根直径为20 $\mu$ m，质量不足1 $\mu$ g的纤维样品的傅里叶变换红外光谱。光谱中金刚石池的光谱已经用差减法除去<sup>[7]</sup>。明显可见这是一根涤纶纤维。

## 3.2 计算机技术在高分子红外光谱研究中的应用

傅里叶变换红外光谱仪可以把测量样品的红外谱图经模数转换后储存到电子计算机里，然后根据需要可进行各种各样的光谱计算，这就使得原来使用普通红外光谱仪很难进行的光谱分析，可以在极短的时间内完成，使高分子的红外光谱研究得以深入广泛的发展。

### 3.2.1 差减光谱技术

用普通分光光度计进行差示光谱方法，将被减组分在测试和参比光路中具有相同的厚度，因此制样及操作都比较繁琐，而且很难得出高分子样品的细微变化。在使用傅里叶变换红外光谱仪后，可以把样品的光谱经模-数转换后储存起来，并可以把两个光谱按特定的比例进行吸光度相减，然后再经过数-模转换，得出所需要的差减光谱。用傅里叶变换红外光谱仪进行差减光谱的优点在于被减的组分在两光谱中的强度可以是任意的，如果差减光谱信号很弱，可以使纵坐标扩展，并进行平滑处理，或进行多次扫描，通过光谱的平均累加，降低了不规则的噪音，而提高信噪比。虽然一些色散型仪器也可以和计算机联用，进行谱图计算程序，但由于傅里叶变换红外光谱仪具有高的能量输出，快速扫描能力和高的波数精确度，因此进行差减计算更为有利，应用更为普遍<sup>[8,9]</sup>。

光谱差减技术可以用来分离混合物的红外光谱或检测样品的些微变化<sup>[10]</sup>。例如，某一高聚物样品中含有少量的添加剂，则在任一波数的红外吸收可以表达为各组分的红外吸收之和：

$$A_T = A_P + A_A \quad (3-14)$$

式中 $A_T$ 为混合物的红外吸收， $A_P$ 和 $A_A$ 分别为纯聚合物及纯添加剂的红外吸收。为了得到添加剂的光谱，必须从 $A_T$ 中减去聚合物的吸收。假设已知聚合物样品的红外光谱为 $A'_P$ ，则添加剂光谱 $A_A$ 为

$$A_A = A_T - kA'_P \quad (3-15)$$

式中 $k$ 是可校正的比例参数。选择某一波数范围，在此波数内仅聚合物有红外吸收，调整比例参数进行差减计算，直至该区域内红外吸收为零，则得到的差减光谱即为添加剂的红外光谱。这一差减光谱程序的优点在于不必知道混合物中聚合物的确切含量，通过调整比例参数 $k$ ，即可把聚合物光谱从混合物光谱中全部减去。傅里叶变换红外光谱差减技术在高聚物定性及定量研究中有广泛的应用。使用这种差减光谱技术也可以不经物理分离而直接鉴定混合物的组分，甚至是微量的组分。下面介绍几个应用实例。

(i) 高聚物产品中添加剂的鉴定：在研究高聚物产品时，有时我们感兴趣的并不是高聚物本身的结构，而是包含在其中的其它微量组分，如杂质、添加剂、氧化降解产物、不同的结构单元以及由于结构的不规整所引起的缺陷等。但这些微量组分的谱带往往被主体结构

的谱带所掩盖。使用上述的差减光谱技术，可以测得微量添加剂或其它组分的光谱。图3-8为从聚氯乙烯（PVC）薄膜的红外光谱分离出来的邻苯二甲酸二辛酯（DOP）增塑剂的红外光谱<sup>[11]</sup>。

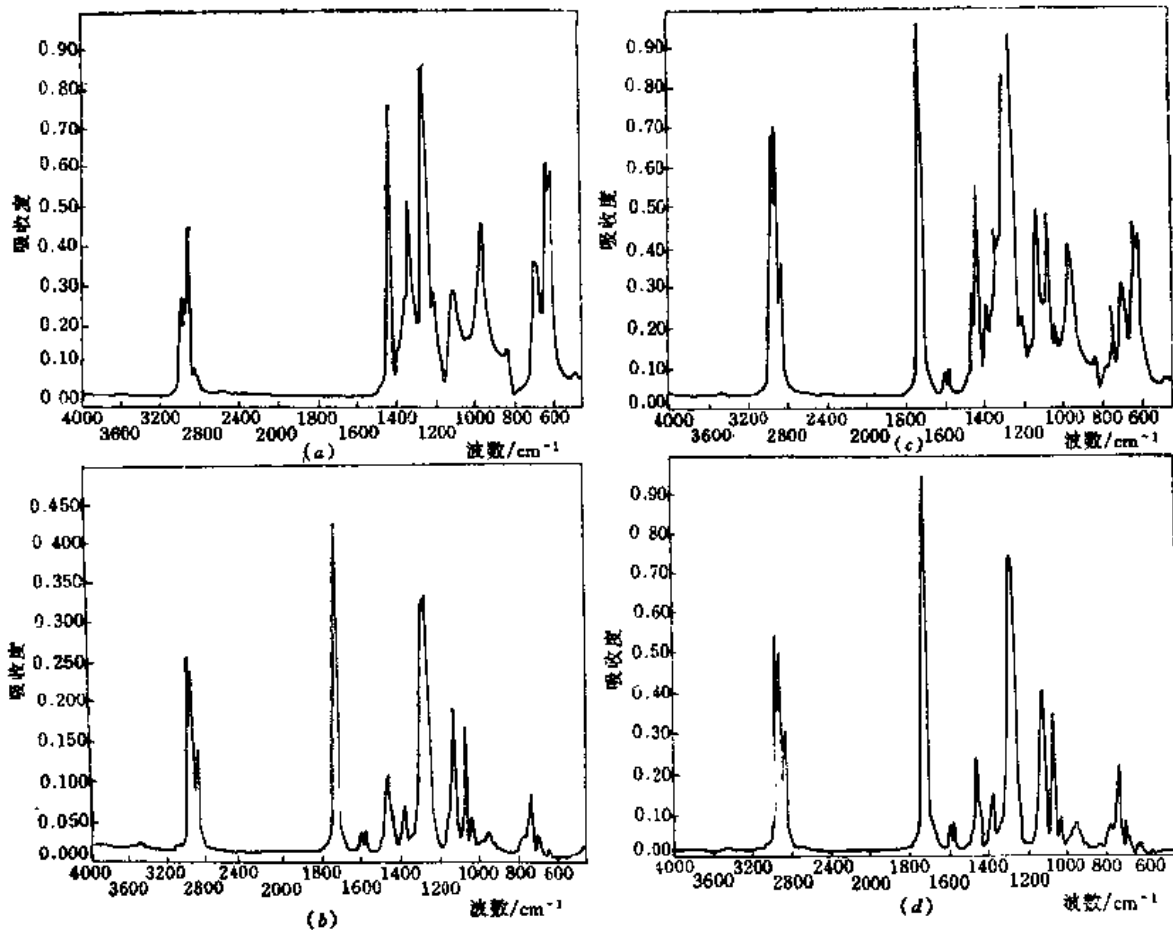


图 3-8 (a) 增塑后的聚氯乙烯的红外光谱；  
 (b) 未加增塑剂的聚氯乙烯的红外光谱；  
 (c) 液态邻苯二甲酸二辛酯增塑剂的红外光谱；  
 (d) (a)-(b)差减谱

(ii) 端基分析：端基的定性定量分析，在鉴别高分子链的长度及支链度的研究中是非常重要的，如果某一高分子样品的链很长，或支链度很低，则可用差减光谱法消去高分子链主链的贡献，得到端基的红外光谱。用差减法测定聚乙烯样品中甲基官能团，是一个典型的例子，如图3-9所示。从低压聚乙烯的光谱中减去高压聚乙烯的光谱便可消去—CH₂—在1368及1352cm⁻¹处的面外弯曲振动，而得到端基—CH₃的变形振动。经过差减后，估计—CH₃在1378cm⁻¹处的谱带的吸收强度，便可得出端基的含量。

(iii) 高聚物的氧化及降解反应的研究：用差减光谱法从氧化了的或降解后的高聚物减去纯聚合物的光谱，可以获得氧化或降解各个不同阶段的结构变化的信息<sup>[12,13]</sup>。

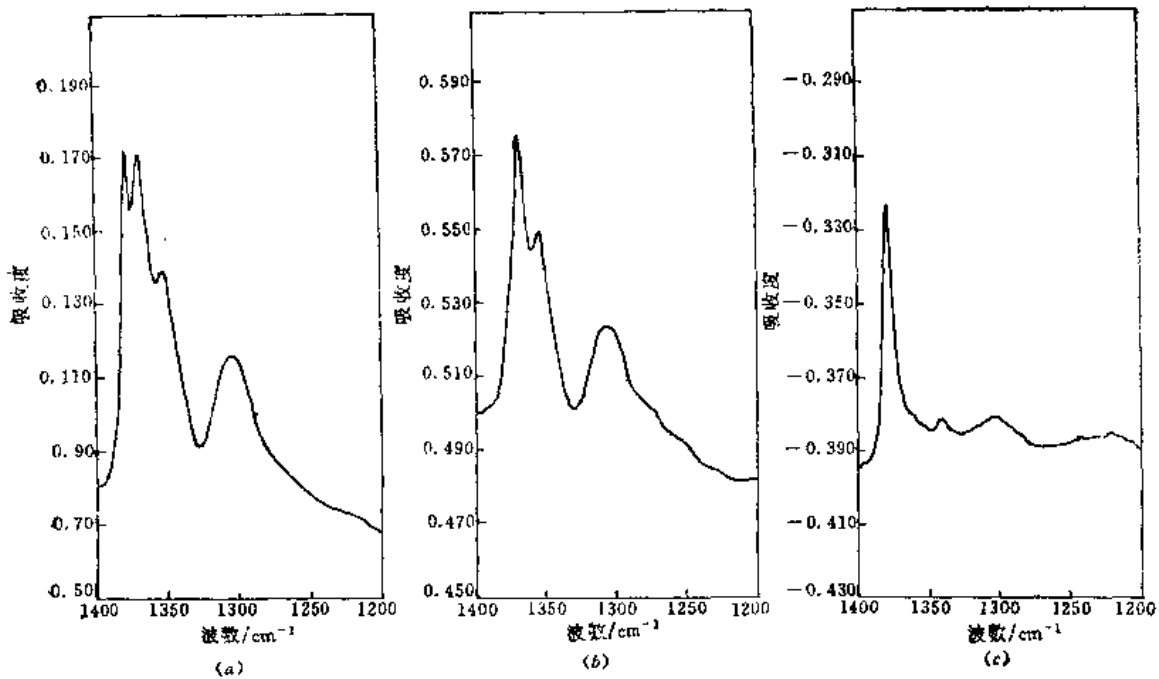


图 3-9 用FTIR差减谱测定聚乙烯中甲基官能团的含量

(a) 低密度聚乙烯膜的IR谱;

(b) 高密度聚乙烯膜的IR谱;

(c) 差减谱: (a)-(b)

(iv) 分子间的相互作用: 当分子或链段间通过物理或化学方式相互作用(如生成氢键或偶极作用等)后, 红外光谱中某些谱带的频率或相对强度会发生变化。这些光谱的变化都可以用差减技术观察及辨认。由于物理作用所引起的谱带位移, 在差减过程中就会保留下来, 与此同时, 未受影响的谱带就能被减掉。差减光谱中, 这类谱带的形状类似于一个谱带的一次微分。图3-10为增塑后的PVC样品减去纯PVC后的差减光谱, 谱图中邻苯二甲酸酯增塑剂的C=O基团振动频率发生了明显的位移, 表明邻苯二甲酸二辛酯中羰基与PVC中C-Cl官能团生成了配合物<sup>[11]</sup>。

傅里叶变换红外光谱的差减技术是研究共混物相容性以及形态结构的一种非常有效的手段, Coleman曾对此发表了较全面的综述<sup>[14]</sup>。如果共混物的两个组分完全不相容, 则这两个组分发生相分离, 所测得的共混物的光谱是两个纯组分的光谱的简单叠加。但如果两组分是完全相容的, 则共混物为单一相, 共混物中某些组分的官能团互相作用, 共混物光谱中某些谱带的频率或相对强度发生了变化, 在差减光谱中会出现类似图3-10中 $1720\text{cm}^{-1}$ 附近的或正或负的形态变化。

### 3.2.2 计算机光谱分峰技术

光谱分峰技术是现代光谱技术之一, 在现代光谱的研究、测试与分析中有广泛的应用。目前, 光谱的数字化已相当普遍, 除了从傅里叶变换红外光谱仪及数字化光栅型红外光谱仪直接得到数字化的光谱信息外, 利用图形数字化仪器也可得同样的信息, 这就为用数值计算

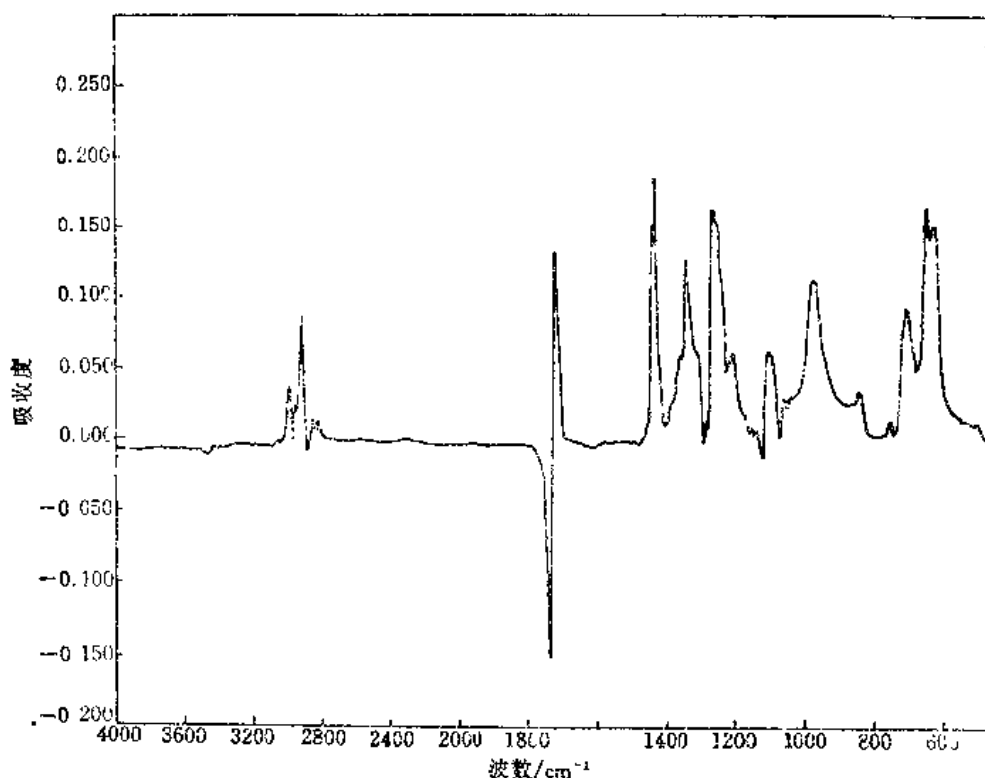


图 3-10 FTIR差减谱 (二辛酯增塑的聚氯乙烯-二辛酯)

方法处理分峰问题打下了良好的基础。通常的分峰数值计算方法有最小二乘法、尝试法、解卷积方法及子谱拟合法。其中文献报道较多的为最小二乘法，下面的论述集中于这个主要的光谱分峰技术<sup>(15)</sup>。

光谱的分峰方法一般基于这样一种公认，即重叠的光谱是由几个独立的峰构成的。由于真实谱带的形状属于Lorentz分布，加上狭缝等光学元件的影响，不同程度地含有一些Gauss分布的成分。通过计算，可以解出这些子峰的参数。对于一个由 $m$ 个子峰构成的重叠谱带，数字化后，其上面的每一点 $f_i$ 可以用子峰函数 $F$ 与基线 $r$ 来表示：

$$f_i = \sum_{i=1}^m F(a_i, b_i, c_i, x_i) + r \quad (3-16)$$

式中 $x_i$ 表示光谱在 $i$ 点的波数； $a$ 、 $b$ 、 $c$ 是子峰函数参数。重叠谱带上的每一个实验点 $f_i^0$ 与上式表达的计算点 $f_i$ 的差的平方和应当有极小值：

$$S = \sum_i (f_i^0 - f_i)^2 \quad (3-17)$$

这样的一套子峰参数就是我们所要求的解，这就是最小二乘法，即非线性最小二乘法，因为子峰函数都不是线性的。常用的子峰函数有：

$$L(\nu) = a/[1 + (\nu - b)^2/c^2] \quad (3-18)$$

$$G(\nu) = a \exp[-(\nu - b)^3/c^2] \quad (3-19)$$

$$S(\nu) = a_1/[1 + (\nu - b)^2/c_1^2] + a_2 \exp[-(\nu - b)^2/c_2^2] \quad (3-20)$$

$$P(\nu) = a_2 \exp[-(\nu - b)^2/c_2^2] \cdot a_1/[1 + (\nu - b)^2/c_1^2] \quad (3-21)$$

$$Y(\nu) = a/[1 + d(\nu - b)^2/c^2] + (1 - d)(\nu - b)^4/c^4 \quad (3-22)$$

式(3-18)为Lorentz函数,式(3-19)为Gauss函数,式(3-20)为它们的加和函数,式(3-21)为它们的积函数,式(3-22)为改进的Lorentz函数。由于于峰函数的非线性,须进行多次反复运算,即迭代过程,使子峰参数趋于最佳值。也就是说,要把 $f_i$ 式用Taylor级数展开,使其成为子峰参数增量的线性近似函数:

$$\Delta f_i = \sum_i \sum_k \frac{\partial F_i}{\partial P_{i,k}} \Delta P_{i,k} \quad (3-23)$$

式中 $\Delta f_i$ 为第 $i$ 点实验值与计算值的偏差; $P$ 为子峰参数; $i$ 为子峰个数下标; $k$ 为子峰参数个数下标。在给定一组初始的子峰参数后进行运算,每次求出的是逼近最佳值参数的增量,然后加上前一次的参数继续迭代,直至满意。图3-11是分峰技术在研究聚丙烯、聚丁二烯、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯的一些谱带中多种组分子峰的应用<sup>[6]</sup>。

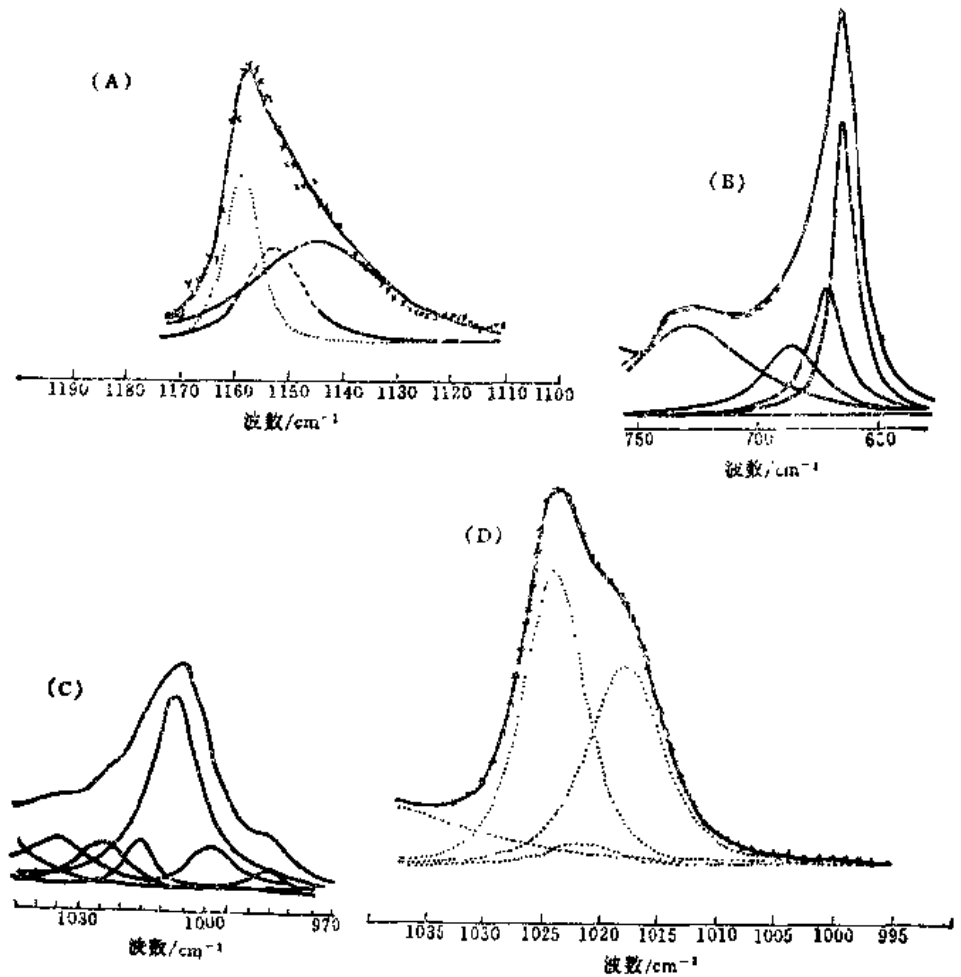


图 3-11 红外光谱分峰处理的一些例子

(A) 聚丙烯的 $1160\text{cm}^{-1}$ 谱带中的三个组分; (B) 聚丁二烯的 $668\text{cm}^{-1}$ 谱带中的四个组分;  
(C) 尼龙1010的 $1007\text{cm}^{-1}$ 谱带中的六个组分; (D) 聚对苯二甲酸乙二醇酯的 $1023\text{cm}^{-1}$ 谱带中的三个组分



### 3.2.3 定量分析

由于红外光谱法具有操作简单方便,重复性好和精确度高等优点,它在高聚物的定量工作中也广泛地应用。在定量分析工作中,有时需要用核磁共振波谱或紫外、可见吸收光谱等分析手段的数据作标准。

在高聚物研究工作中,红外光谱定量分析的主要应用是多组分高聚物系统的组分分析,高聚物中添加剂和不纯物质的定量分析以及高聚物的某些结构特征,如端基、不饱和性、结晶度和取向度等的定量测定。在多组分系统高聚物系统的组分分析研究中,依靠计算机技术发展起来的最小二乘方分析,子谱拟合法、比例法、差减法、因子分析等研究方法发挥了重要作用<sup>[17]</sup>。

#### 1. 定量分析原理

当光通过某一均匀吸收介质时,如果光前进了微小距离 $db$ ,其能量的减少 $dI$ 是和光在这点的总能量 $I$ 成正比,即

$$-\frac{dI}{I} = kI \quad (3-24)$$

这个微分方程的解为:

$$I = I_0 e^{-kb} \quad (3-25)$$

或

$$T = I/I_0 = e^{-kb} \quad (3-26)$$

如果写成对数形式,则为:

$$A = \lg 1/T = \lg I_0/I = kb \quad (3-27)$$

式中 $A$ 为吸光度; $I_0$ 和 $I$ 分别表示入射光和透射光的强度; $T = I/I_0$ 称为透射比; $b$ 为样品的厚度,单位为 $\text{cm}$ ; $k$ 为吸收系数,单位为 $\text{cm}^{-1}$ 。式(3-27)称为 Lambert 定律,也称为 Beer 定律。

若样品为溶液,并假定溶剂在该测量区域无吸收,则 Lambert 定律可写为:

$$A = \lg 1/T = \lg I_0/I = abc \quad (3-28)$$

式中 $c$ 为待测物质的浓度; $b$ 为样品厚度; $a$ 为吸收系数。式(3-28)称为 Beer-Lambert 定律,或简称为 Beer 定律。实验证明,不同浓度的同一物质在相同波数处,具有相同的吸收系数。吸收系数的单位由浓度单位而定。如果浓度单位采用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,则称为摩尔吸收系数,用 $\kappa$ 表示,其单位为 $\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{cm})^{-1}$ 。

如果假设分子间的相互作用对谱带的影响很小,则由各种不同分子组合成的混合物的光谱可以认为是各个组分光谱的加和。例如对简单的1, 2组分的二元体系混和物的情况,设在某波数 $\tilde{\nu}$ 的吸收率分别为 $a_1$ 和 $a_2$ ,浓度分别为 $c_1$ 和 $c_2$ ,则总的谱带的吸光度可写成:

$$A_{\tilde{\nu}} = (a_1 c_1 + a_2 c_2) b \quad (3-29)$$

式(3-29)称为吸光度加和定律。

在定量分析中,常在谱带吸收极大位置来测量吸光度。这个位置是谱带轮廓的固有点,可以很容易和较准确地确定,同时也具有最高的灵敏度。

测量谱带的吸光度有多种方法,其中最常用的是基线法。图3-12表示这种测量的一个最

简单的情况。在谱带两侧透射比最高处  $a$ ,  $b$  两点作切线, 然后从谱带吸收最大的位置  $c$  作横坐标的垂线, 和 0% 线交点为  $e$ , 和切线  $ab$  的交点为  $d$ , 则直线  $de$  的长度为  $I_0$ ,  $ce$  的长度为  $I$ , 因而谱带的吸光度  $A$  可以用式 (3-28) 计算得到。

但实际遇到的情况往往比较复杂, 因此基线的取法也需要作不同处理。如图 3-13(a), 测量的谱带受邻近谱带的影响极小, 可以由谱带透射比最高处  $b$  引平行线。在图 3-13(b) 中, 可作切线  $ab$ 。在图 3-13(c) 中, 无论作平行线还是作切线都不能反映真实情况, 而是作两者的角平分线  $ad$  更合适。有时基线可能有几种取法, 如图 3-13(d) 中, 作平行线  $ab$  或切线  $ac$  均可。但每当确定一种取法后, 在以后的测量中就不应改变。使用基线法定量, 可以扣除散射和反射的能量损失以及其它组分谱带的干扰, 一般有较好的重复性。

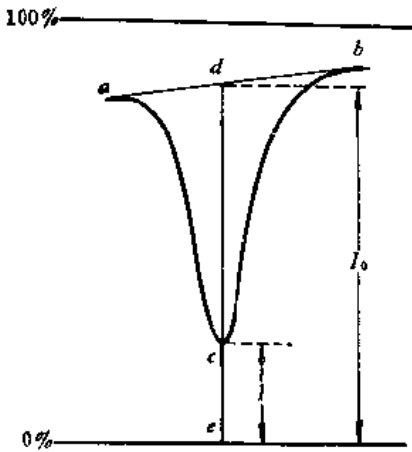


图 3-12 用基线法测量谱带的吸光度

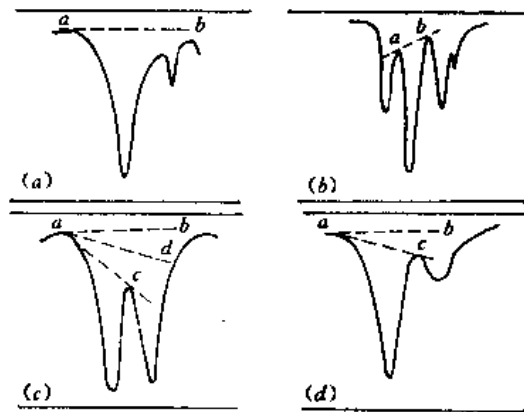


图 3-13 谱带基线的取法

用上述峰高法测量, 很多仪器操作条件、参数都可能引起定量的误差。当考虑某一特定振动的固有吸收时, 峰高法的理论意义不大, 它不能反映出宽的和窄的谱带之间吸收的差异。实际上, 产生宽谱带的吸收能量一定要比产生窄谱带的吸收能量大。此外, 用峰高法从一种型号仪器获得的数据不能一成不变地运用到另一种型号的仪器上。

积分强度法是测量由某一振动模式所引起的全部吸收能量, 它能够给出具有理论意义的、比峰高法更准确的测量数据。峰面积的测量可以通过 FTIR 计算机积分技术来完成。这种计算对任何标准的定量方法都适用, 而且能够很好地符合 Beer 定律。积分强度的数值大都由测量谱带的面积得到, 即将吸光度对波数作图, 然后计算谱带的面积  $S$ :

$$S = \int \lg \frac{I_0}{I} d\nu \quad (3-30)$$

$S$  的数值即为谱带的积分强度。

在分析多组分体系时, 常遇到四种不同类型的光谱问题<sup>[17]</sup>。第一种情况是所有的组分及它们的光谱是已知的, 此时可用子谱拟合法或最小二乘方的方法来算出各组分的含量。第二种情况是组分的光谱是未知的, 但组分的含量是已知的, 此时可用交叉相关程序“Cross-Correlation”来解出感兴趣的某一组分的光谱<sup>[18~20]</sup>。第三种情况是没有一种组分是已知的, 此时须采用因子分析法。因子分析法可以得出混合物中最少数目的线性独立的组分数,

并且当组分数少于3时,可以估算出光谱来。第四种情况是混合物中含有几种已知组分及若干未知组分,此时可用级数消除法(Rank annihilation)来求出已知组分的含量<sup>[21~26]</sup>。本文拟介绍高聚物混合物红外光谱定量分析中常用的子谱拟合法、比例法及因子分析法。

## 2. 子谱拟合法

在3.2.2节介绍的分峰方法是子峰拟合,采用特定的数学模型。另外一种常用的分峰和定量分析技术是子谱拟合,采用特定的试样光谱。子谱拟合法是70年代后随着光谱数字化日趋普遍而发展起来的<sup>[27,28]</sup>。根据Beer定律,吸光度具有线性可加和的特点,把几种物质混合起来测得的光谱,与把它们在混合前分别单独测得的光谱加合起来得到的光谱进行比较,很难发现任何差异。那么,分别记录的几种物质的光谱,即为“子谱”,子谱相加后,可以得到混合物的光谱。当然,一个非常重要的问题是不同物质混合时,分子间的相互作用要避免,否则将造成谱带位移,子谱拟合法就不能实施。

子谱拟合法的原理如下<sup>[29]</sup>:

各组分物质按照Beer定律有

$$A_i(\tilde{\nu}) = K_i(\tilde{\nu})c_i l \quad (3-31)$$

式中 $A_i(\tilde{\nu})$ 是组分 $i$ 在波数 $\tilde{\nu}$ 处的吸光度, $c_i$ 为该组分浓度, $l$ 为样品厚度。对已知浓度与厚度的标准试样,即子谱,也有

$$A_i^0(\tilde{\nu}) = K_i(\tilde{\nu})c_i^0 l^0 \quad (3-32)$$

由于吸光度是线性可加的,一个混合试样在波数 $\tilde{\nu}$ 处的吸光度 $A(\tilde{\nu})$ 是各个组分在波数 $\tilde{\nu}$ 处贡献的吸光度的加和:

$$A(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^M A_i(\tilde{\nu}) \quad (3-33)$$

式中, $M$ 是组分数。

比较式(3-31),(3-32)及(3-33),可以得到子谱合成的光谱 $A'(\tilde{\nu})$ 为:

$$A'(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^M a_i A_i^0(\tilde{\nu}) \quad (3-34)$$

式中 $a_i = c_i l / c_i^0 l^0$ 为定量常数,如果我们能找到一组参数 $a_i (i=1, \dots, M)$ 使子谱的强度调整得合适,由这些调整合适的子谱合成的光谱与混合光谱的差平方和最小,

$$\sum_{\nu=L}^H \sigma(\tilde{\nu}) \left[ \sum_{i=1}^M a_i A_i^0(\tilde{\nu}) - A(\tilde{\nu}) \right]^2 = \text{最小} \quad (3-35)$$

这样我们即得到了光谱分析的定量结果,上式中 $\sigma(\nu)$ 为权重因子。为此,我们可以导出求解 $a_i$ 的 $M+1$ 个方程:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=0}^M a_i \sum_{\nu=L}^H \sigma(\tilde{\nu}) A_i^0(\tilde{\nu}) \cdot A_k^0(\tilde{\nu}) \\ &= \sum_{\nu=L}^H \sigma(\tilde{\nu}) A_k^0(\tilde{\nu}) \cdot A(\tilde{\nu}) \end{aligned} \quad (3-36)$$

$$(k=0, 1, \dots, M)$$

式中 $A_k^0(\tilde{\nu}) = 1$

$$\sigma = [A(\tilde{\nu}) + 0.5] / 0.5$$

$L$ 与 $H$ 分别为光谱定量用的上、下限波数。式(3-36)在数学上称法方程或正规方程,整个方法属于超定方程组的最小二乘解的求法。

用于谱拟合法定量分析聚丙烯薄膜中的光稳定剂是一个很成功的实例<sup>[16]</sup>。常用的光稳定剂代号为1010与622。这两种光稳定剂都含有羰基,它们的吸收峰在 $1730\text{cm}^{-1}$ 附近,622稳定剂的羰基吸收峰偏向低波数,1010稳定剂则偏向高波数。由于光稳定剂用量一般相当少,在千分之几的浓度范围,用普通方法很难检测。采用较厚的试样,通过子谱拟合法处理,测得含622稳定剂为0.3%,1010稳定剂为0.2%,如图3-14所示:

子谱拟合法是一个比较实用的红外光谱定量方法,又是一种分峰技术。图3-14的结果证实了这一点。但是使用子谱拟合技术时,很重要的一个问题是混合组分之间分子的相互作用的情况一定要避免。

### 3. 比例法测定混合物中组分的光谱

计算机分峰技术可用于重叠在某一谱带中的若干子峰的分离与测定。随着计算机技术的发展,还能进而对整个光谱进行分离,即两个组分混合在一起测得的光谱,通过适当的程序计算,可以算出单一组分的光谱,而不必进行样品的物理分离<sup>[20,21]</sup>。以两组分混合物为例说明如下:

混合物的红外光谱 $M(\nu)$ 可表达为纯组分光谱 $f_1(\nu)$ 和 $f_2(\nu)$ 之和

$$M(\nu) = f_1(\nu) + f_2(\nu) \quad (3-37)$$

同样的两组分,按另一比例相混时,得到光谱 $M_1(\nu)$ ,可表达为

$$M_1(\nu) = a_1 f_1(\nu) + a_2 f_2(\nu) \quad (3-38)$$

式中 $a_1$ 及 $a_2$ 为比例系数。

解方程式(3-37)及(3-38),可以得到单组分的光谱 $f_1(\nu)$ 及 $f_2(\nu)$ :

$$f_1(\nu) = \frac{1}{a_1 - a_2} M_1(\nu) - \frac{a_2}{a_1 - a_2} M(\nu) \quad (3-39)$$

$$f_2(\nu) = \frac{1}{a_2 - a_1} M_1(\nu) - \frac{a_1}{a_2 - a_1} M(\nu) \quad (3-40)$$

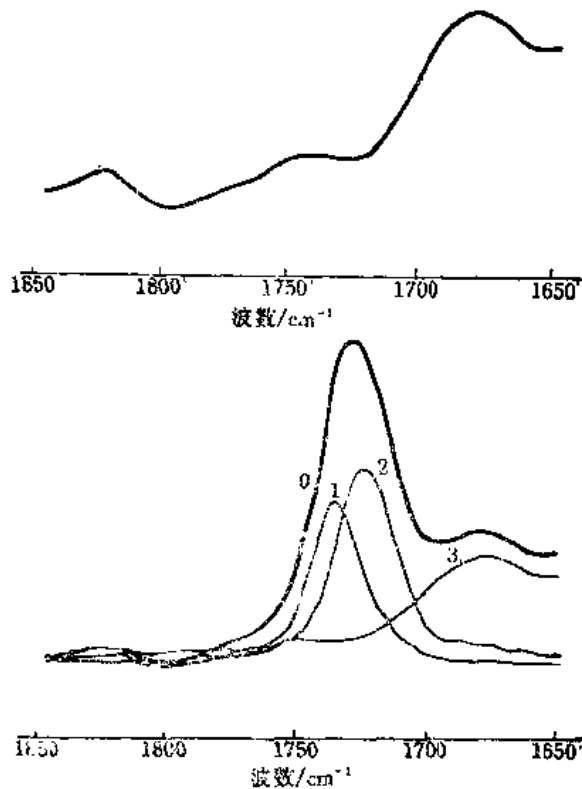


图 3-14 上图:聚丙烯的红外光谱图(1850~1650 $\text{cm}^{-1}$ )

下图:子谱拟合法处理聚丙烯与光稳定剂622,1010混合体系的结果

0. 聚丙烯与光稳定剂混合物的谱型; 1. 计算出来的622的贡献  
2. 计算出来的1010的贡献 3. 聚丙烯的贡献

定义比例光谱 $R(\nu)$ 为:

$$R(\nu) = \frac{M_1(\nu)}{M(\nu)} = \frac{a_1 f_1(\nu) + a_2 f_2(\nu)}{f_1(\nu) + f_2(\nu)} \quad (3-41)$$

如果在混合物光谱某一区域 $f_1(\nu) \gg f_2(\nu)$ , 则根据式(3-41)可得

$$R(\nu) \approx a_1 \quad (3-42)$$

同样, 在另一个光谱区域, 若 $f_1(\nu) \ll f_2(\nu)$ ,

$$R(\nu) \approx a_2 \quad (3-43)$$

此时 $M(\nu)$ 及 $M_1(\nu)$ 为实测的混合物的光谱,  $a_1$ 及 $a_2$ 已近似求得, 将式(3-42)及(3-43)中 $a_1$ 、 $a_2$ 值代入式(3-39)及(3-40)即可求得纯组分的光谱 $f_1(\nu)$ 及 $f_2(\nu)$ 。其精确度取决于 $a_1$ 及 $a_2$ 值的近似程度。图3-15及图3-16介绍了用这一方法从聚氯乙烯(PVC)薄膜的光谱中, 分离出纯PVC及增塑剂DOP的光谱的过程<sup>[30]</sup>。图3-15 $M(\nu)$ 及 $M_1(\nu)$ 分别为不同组分混合制

成的两片薄膜的红外光谱, 由仪器测得。 $R(\nu)$ 为比例光谱。从比例光谱中的吸收谱带的最大吸收度及最小吸收度分别求出 $a_1$ 及 $a_2$ , 再代入式(3-39)及(3-40)求出 $PVC = f_1(\nu)$ 及 $DOP = f_2(\nu)$ 的红外光谱, 如图3-16左边的两个光谱所示。图右的两个光谱是用仪器测得的纯PVC及纯DOP的红外光谱。比较左边的及右边的谱图, 可以看出用这一程序计算出的光谱是相当精确的<sup>[30]</sup>。

对于从PVC薄膜中分离出纯PVC及DOP的光谱来说, 实际意义并不明显, 因为人们可以得到纯的PVC及DOP, 对其直接进行光谱测量。但是有些有机化合物及高分子化合物, 含有两种构象, 这两种构象又是不可分离的, 也不存在单一构象的样品。这样就无法用直接测量法得到任一纯构象的红外光谱。但是这两种同时并存的异构体的相对比例是可以改变的, 比如改变温度即可改变相对含量。此时可测得不同温度下的混合物的红外光谱 $M(\nu)$ 及 $M_1(\nu)$ , 再用上述方法即可算出纯的单一构象的红外光谱。这一技术的奇妙之处, 在于有时人们不能够用化学方法合成某一异构体, 也不能用物理方法从混合物中将某一异构体分离出来, 但是通过对混合物光谱进行计算机计算, 可以得到对应于某一异构体的纯的红外光谱。比例法被成功地用来测定聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的反式(Trans)和旁式(Gauche)几何异构体的红外光谱。图3-17为PET薄膜在230℃退火的光谱。由图3-17可知, 虽然反式和旁式异构体同时共存于PET样品中, 但是经过不同时间的退火处理后, 它们的相对比例

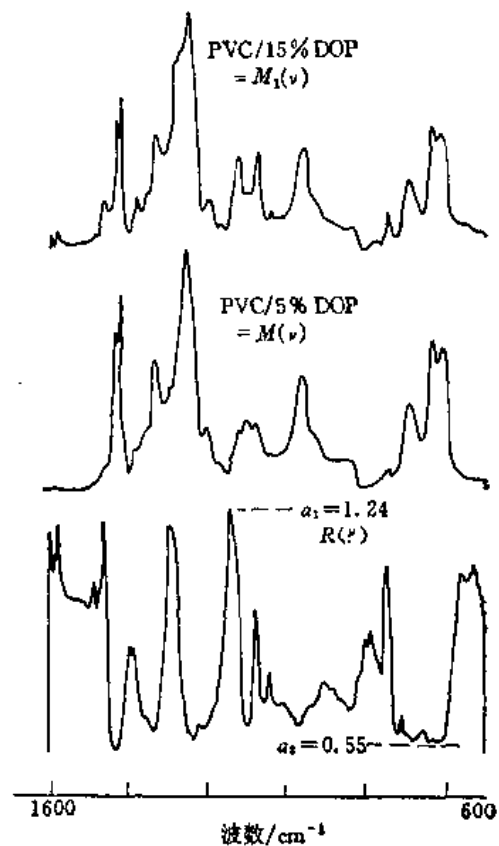


图 3-15

上图: 含质量15%DOP的PVC的实测吸收光谱;  
中图: 含质量5%DOP的PVC的实测吸收光谱;  
下图: 比例光谱

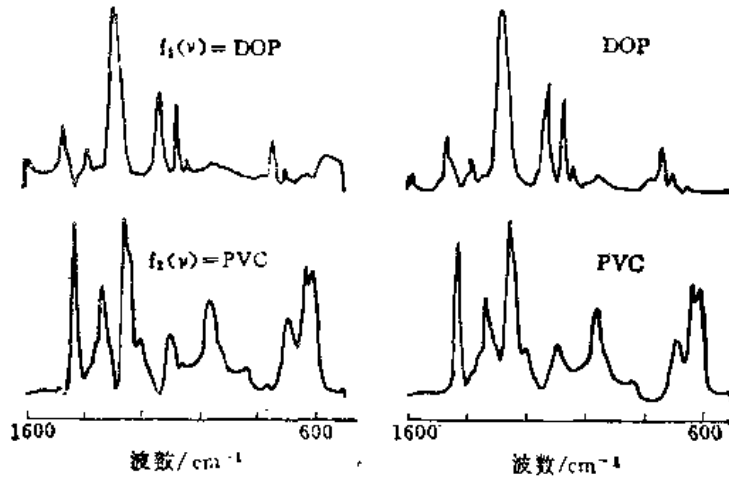


图 3-16 左边，根据图3-15用比例法计算出来的DOP及PVC谱；  
右边：实验测定的DOP及PVC光谱

发生了变化。以 $873\text{cm}^{-1}$ 谱带作内标，随着退火处理时间增长，反式构象谱带 $973\text{cm}^{-1}$ 的相对强度变强，而旁式构象谱带 $898\text{cm}^{-1}$ 的相对强度变弱。

图3-18为两种PET样品的比例光谱<sup>[31]</sup>。即 $200^\circ\text{C}$ 退火102 h时的样品的红外光谱除以 $75^\circ\text{C}$ 退火10 h的样品的红外光谱。

图3-19为经过计算得出的纯旁式及纯反式的光谱<sup>[31]</sup>。

通过比例法的计算，可以得到直观的纯异构体的光谱。

#### 4. 因子分析

因子分析 (Factor Analysis) 在研究多重二维问题上有广泛的应用<sup>[32]</sup>。Beer-Lambert定律可写成在某一频率范围内多组分光谱：

$$A_i = \sum k_j c_{ij} \quad (3-44)$$

式中 $A_i$ 为混合物 $i$ 的吸收光谱； $k_j$ 为 $j$ 组分的吸收度与样品厚度的乘积； $c_{ij}$ 为在 $i$ 混合物中 $j$ 组分的浓度。因子分析涉及到数据点矩阵多组分样品的吸收光谱可用矩阵形式表达为：

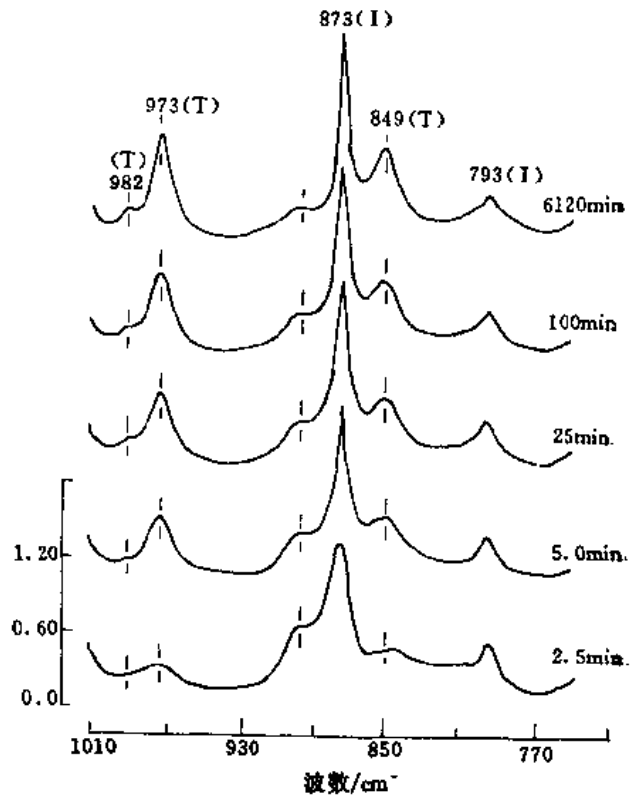


图 3-17 在 $230^\circ\text{C}$ 经不同退火时间处理的PET膜的红外光谱  
字母T, G, I分别代表反式、旁式和内标谱带

$$A = KC \quad (3-45)$$

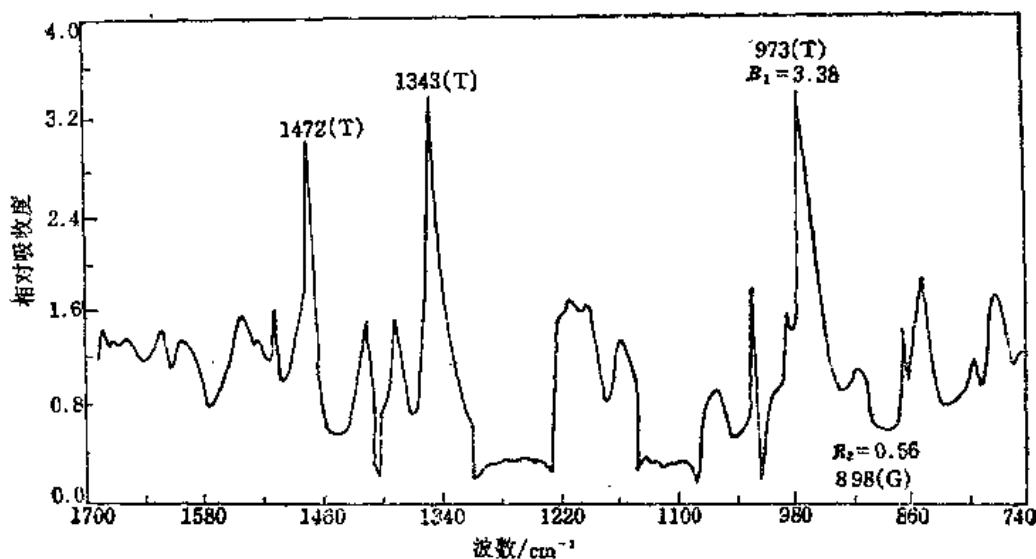


图 3-18 PET膜比例吸收光谱  
 $R_1$ 为最大吸收比,  $R_2$ 为最小吸收比

式中 $A$ 为一长方形的归一化吸收度矩阵。矩阵中的列包括各个波数下的吸收度, 行包括所研究的不同的混合物。例如 $A$ 矩阵可以是 $400 \times 10$ , 相应于分辨率为 $1 \text{ cm}^{-1}$ 、测量范围为 $400 \text{ cm}^{-1}$ 及 $10$ 种混合物或溶液。项目 $K$ 为摩尔吸收系数矩阵, 其波长范围与矩阵 $A$ 相对应, 但只包括行数, 与吸收组分相对应。浓度矩阵 $C$ 是二维的, 相应于组分数及所研究的混合物或溶液数, 这里 $K$ 和 $C$ 是未知的。因子分析就是推导出 $K$ 和 $C$ , 以完成混合物中组分含量的分析。

在因子分析中有两个基本假设。首先, 各组分的谱不能表达为其它组分光谱的线性组合; 其次, 一种或几种组分的浓度不能表达为另一种组分浓度的常数比例。倘若要想得出组分光谱, 还须要知道混合物中组分间不同的相对浓度。因子分析在研究聚合物混合光谱中, 可发挥下述两种作用。

(a) 测定混合物中组分数: 吸收光谱矩阵 $A$ 的级数 $k$ 即为未知混合物样品的组分数。为了找出 $A$ 的级数, 须形成矩阵 $M = A'A$ , 其中 $A'$ 为 $A$ 的移位矩阵, 它的级数与 $A$ 相同。当

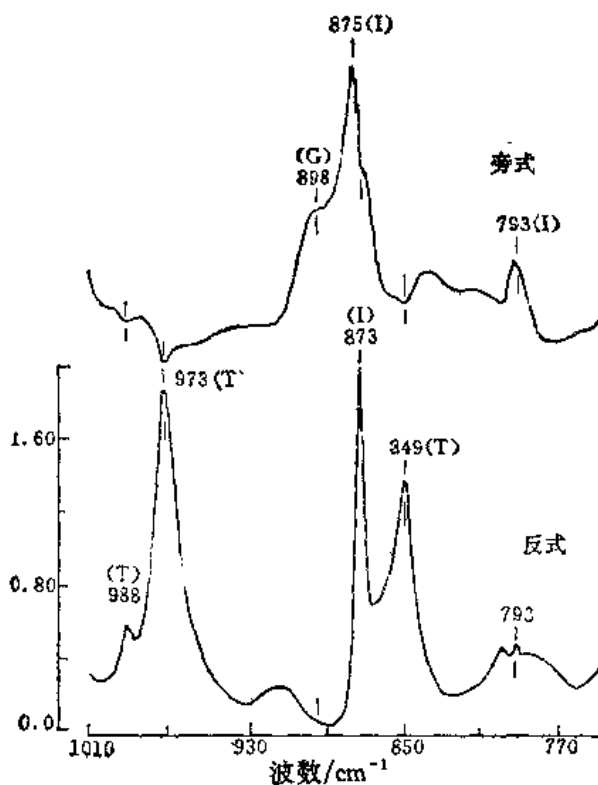


图 3-19 用比例法计算得到的PET的旁式和反式异构体的纯红外光谱 ( $I$ 代表内标谱带)

噪音较小时,  $A$  的级数就是  $M$  的非零本征值数目。通常将本征值对组分数作图, 在  $k$  与  $k+1$  之间有一较大幅度的坡度, 而在  $k+1$  之后, 下降幅度明显减小。制图过程可由 FTIR 附加软件来完成。即将光谱输入程序之中, 计算机即自动算出其本征值, 便可得到本征值对数与组分数的关系图。图 3-20 为一组 8 个经过不同退火时间处理的聚酯 (PET) 薄膜样品的这种类型的关系图。制图时选用了  $3120 \sim 2850 \text{cm}^{-1}$  区域的光谱。由图可见, 在 2 至 3 组分之间, 本征值下降幅度较大。在 3 之后, 下降幅度变小。因此可以得出组分数为 2 的结论<sup>[33]</sup>。其余的“本征值”是由噪音给出的假象。

如果光谱中噪音较大, 无法直观判断组分数时, 可采用计算“指示函数”的方法<sup>[34]</sup>。在组分数即真正的本征值这点, 指示函数达极小值, 此后, 噪音误差使其略有上升。图 3-21 中的两条曲线分别代表聚苯氧-聚苯乙烯 (PPO-PS) 及聚苯氧-聚对氯苯乙烯 (PPO-PCIS) 共混体系的指示函数与组分数的关系<sup>[35]</sup>。曲线 (a) 的最小值位于组分数等于 3 处, 而曲线 (b) 的最小值处于组分数等于 2 处。由此可见, PPO-PS 共混体系含三组分, 它们是部分相容的, 而 PPO-PCIS 体系仅含二组分, 它们完全不相容。

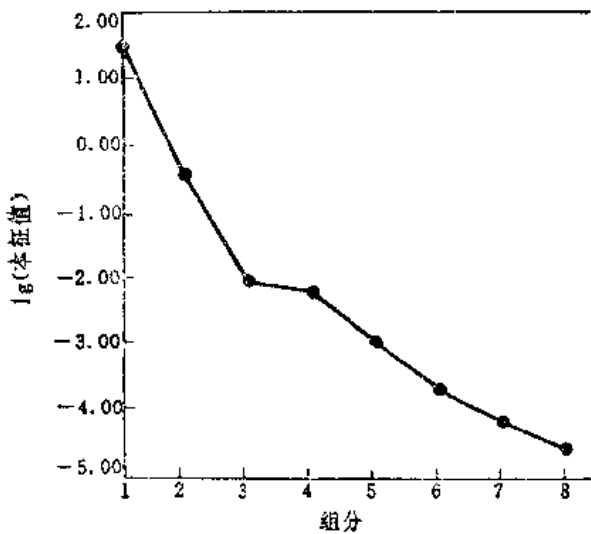


图 3-20 经不同条件下退火处理的 8 种 PET 膜系列的光谱的本征值与组分数的关系

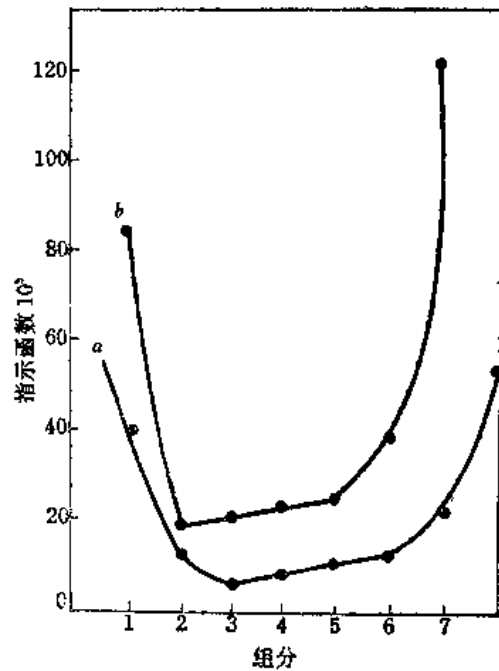


图 3-21 指示函数与组分数的关系曲线  
(a) PPO-PS 部分相容的共混体系;  
(b) PPO-PCIS 不相容的共混体系

(b) 测定组分的纯光谱: 因子分析法与最小二乘方相结合, 可以用计算机描绘出混合物中组分的纯光谱<sup>[36, 37, 38, 39, 40]</sup>。图 3-22 中左图显示了 4 组两组分混合物的光谱; 右图为因子分析得出的组分光谱<sup>[41]</sup>。



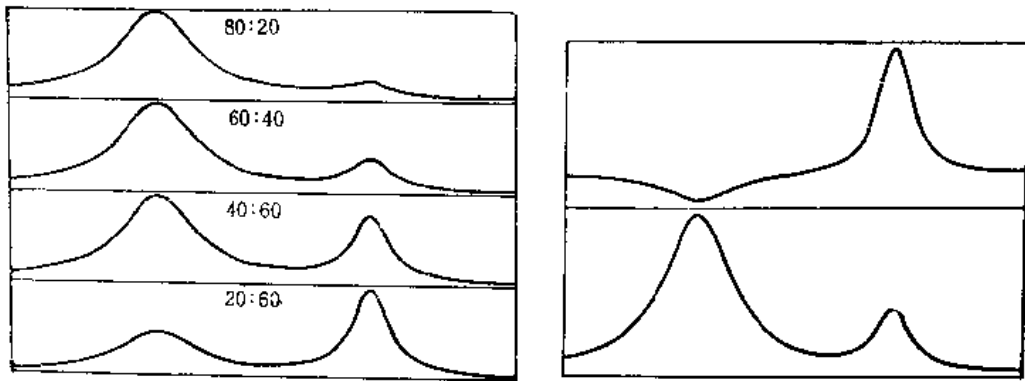


图 3-22 左图：4 组两组分混合物的光谱  
右图：计算得出的组分光谱

### 3.3 高聚物的取向态结构及红外二向色性

当线型高分子充分伸展的时候，其长度为其宽度的几百、几千甚至几万倍，这种结构上悬殊的不对称性，使它们在某些情况下很容易沿某特定方向作占优势的平行排列，这就是取向。高聚物的取向现象包括分子链、链段以及结晶高聚物的晶片、晶带沿特定方向择优排列。取向态与结晶态虽然都与高分子的有序性有关，但是它们的有序程度不同。取向态是一维或二维在一定程度上的有序，而结晶态则是三维有序的。

对于未取向的高分子材料来说，其中链段是随机取向的，呈各向同性。而取向的高分子材料中，链段在某些方向上是择优取向的，材料呈各向异性。取向结果是高分子材料的力学性质、光学性质以及热性能等方面都发生了显著的变化。力学性能中，抗张强度及挠曲疲劳强度在取向方向上显著地增加，而与取向方向相垂直的方向上则降低。取向高分子材料还发生了光的双折射现象，即在平行于取向和垂直于取向方向上的折射率出现了差别，一般用这两个折射率的差值，即 $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ 来表征材料的光学各向异性，称为双折射。通常取向还使材料的玻璃化温度升高，密度及结晶度也会升高，因而提高了高分子材料的使用温度。

非晶态高聚物有两类取向：整链取向和链段取向。链段取向可以通过单链的内旋转造成链段运动来完成，这种取向过程在高弹态下进行。整个分子链取向需要各链段的协同运动才能实现，这就只有当高聚物处于粘流态下才能进行。取向必须克服内部的粘滞阻力，须一定时间才能完成。取向过程是在外力场帮助下进行的分子有序化过程，而热运动却使分子趋向紊乱无序，即所谓解取向过程，这是一个自发过程。为了维持取向，可在取向后迅速降温，从粘流态降至玻璃化温度之下，将分子和链段的运动“冻结”起来。

结晶高聚物的取向，除了其非晶区中可能发生链段取向与分子取向外，还可能发生晶粒的取向。在外力作用下，晶粒将沿外力方向作择优取向。结晶高聚物的取向态比非晶高聚物的取向态较为稳定，因为这种稳定是靠取向的晶粒来维持的。

取向程度的测量有多种测定方法。光学双折射法直接用两个互相垂直方向上折光率之差 $\Delta n$ 作为衡量取向度的指标。广角X射线散射法是根据拉伸过程中随取向度的增加，环形衍射变成圆弧并逐渐变短，最后成为衍射点的事实，以圆弧的长度的倒数作为微晶取向度的量

度。偏振荧光法则只反映非晶区的取向度。红外二向色性法是根据取向试样存在红外吸收的各向异性来测量的，根据结晶谱和非晶谱带的二向色性，可以分别确定晶区和非晶区的取向度。由于红外谱带反映了特定官能团的振动模式，因而各个谱带的二向色性变化，还能给出分子中官能团在取向中的运动变化。因而红外二向色性法测高聚物在外力作用下的取向过程，有其独特的优点，本节将作较为详细的介绍。

### 3.3.1 红外二向色性的原理

图3-23为红外二向色性测量的基本原理的示意图。

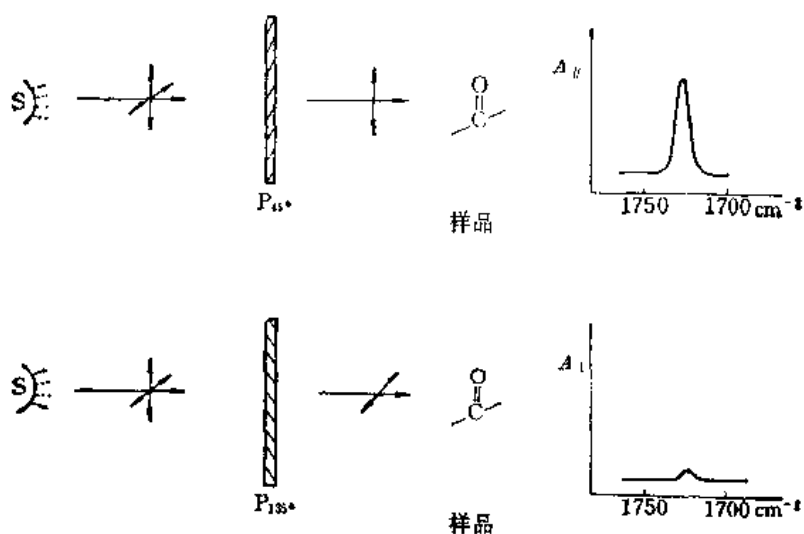


图 3-23 红外二向色性试验示意图

当红外光源 S 发出的一束自然光经过 45° 角偏振器后，就成为其电矢量只有一个方向的红外偏振光。当这偏振光通过取向高聚物薄膜时，如样品中某个基团（如图 3-23 中羰基）简正振动的偶极矩变化方向（即跃迁矩方向）与偏振光电场平行，则对应该振动模式的谱带（如图中 1720 cm<sup>-1</sup>）有最大的吸收强度。反之，当偏振器刻度旋转至 135°，偏振光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。对于偏振光来说，某简正振动谱带的吸收强度正比于  $(\vec{M} \cdot \vec{E})^2$ ，其中  $\vec{M}$  为跃迁矩， $\vec{E}$  为入射光的电矢量。平行偏振光和垂直偏振光得到的谱带吸光度分别记作为  $A_{||}$  和  $A_{\perp}$ ，这两者之比  $R$  称为该谱带的二向色性比，即：

$$R = \frac{A_{||}}{A_{\perp}} \quad (3-46)$$

$R$  值可以从零（在平行方向没有吸收）到无穷大（在垂直方向没有吸收）之间变化。如果  $R$  值小于 1.0，通常称该谱带为垂直谱带；如果  $R$  值大于 1.0，则称为平行谱带。 $R$  值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和链轴之间的角度  $\alpha$ 。在大多数情况下，观察到的  $R$  值在 0.01 到 1.0 之间。

### 3.3.2 取向函数和二向色性比

最简单的单轴取向的高聚物模型是假设所有的分子链都沿拉伸方向取向，对应某简正振动的跃迁矩  $\vec{M}$  应位于一个圆锥上，这个圆锥以拉伸方向为轴，半角为  $\alpha$ ，如图3-24所示。

图中  $y$  轴为拉伸方向，也即分子链轴方向。平面偏振光沿  $z$  轴入射，使其电矢量方向分别平行于  $y$  轴 ( $E_{||}$ ) 和  $x$  轴 ( $E_{\perp}$ )。由于吸收强度正比于电矢量和跃迁矩矢量点积的平方，因此二向色性比可由式 (3-47) 得到：

$$R = \frac{A_{||}}{A_{\perp}} = \frac{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2 \alpha d\phi}{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2 \alpha \sin^2 \phi d\phi} = 2 \cot^2 \alpha \quad (3-47)$$

式中  $\alpha$  为跃迁矩和分子链轴所成的角度。当  $\alpha$  为  $54^{\circ}44'$  时， $R_0 = 1$ ，即谱带没有显示出二向色性。

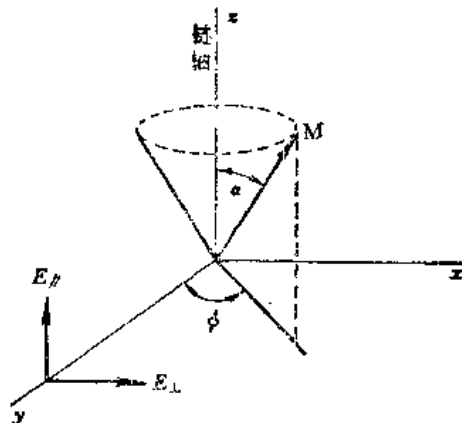


图 3-24 在理想的完全单轴取向的高聚物中跃迁矩的分布

实际上，分子链的取向是不完全的，因而要引用取向函数  $f$  来表示分子链取向的程度。它的定义是：假设在高聚物中有  $f$  分数的分子链是完全取向的，剩余的  $(1-f)$  分数是任意分布的。计算出二向色性比为：

$$R = \frac{f \cos^2 \alpha + \frac{1}{3} (1-f)}{\frac{1}{2} f \sin^2 \alpha + \frac{1}{3} (1-f)} \quad (3-48)$$

式 (3-48) 也可写成另一种形式：

$$f = \frac{R-1}{R+2} \times \frac{2}{3 \cos^2 \alpha - 1} = \frac{(R-1)(R_0+2)}{(R+2)(R_0-1)} \quad (3-49)$$

式中  $R$  是测量的谱带的二向色性比。 $R_0$  为全取向时的二向色性比，由式 (3-47) 所定义。

分子链的不完全取向，也可以用假设所有分子链都和拉伸方向成  $\beta$  角来表示。此时谱带的跃迁矩将位于一个半角为  $\alpha$  的圆锥上，而这个圆锥的轴即高分子链轴，自身又位于另一个半角为  $\beta$ 、以拉伸方向为轴的圆锥上，如图3-25所示。

在这种情况下，取向函数  $f$  也可以用  $\langle \cos^2 \beta \rangle$  来表示<sup>[42]</sup>：

$$f = \frac{3 \langle \cos^2 \beta \rangle - 1}{2} \quad (3-50)$$

因此，如果跃迁矩相对于链轴的方向是已知的，则链段的平均取向可以从测量相应谱带的二向色性比得到。一般来说，从测量晶带和非晶带的二向色性比，可以分别计算晶区和非晶区的取向函数。

### 3.3.3 取向度的测量及聚合物形变研究

单轴取向样品中，分子链的取向在垂直于单轴样品（如纤维）的各个方向上是相同的，只要测量平行和垂直于拉伸方向的谱带二向色性比就可以了。对于一般的单向拉伸的薄膜，有时也仅测量两个方向的吸光度 $A_{\parallel}$ （拉伸方向）和 $A_{\perp}$ （薄膜横向），以计算薄膜的取向度。以聚丙烯纤维为例说明取向度的测量方法<sup>[43]</sup>。

聚丙烯纤维在不同的温度下，以100 m/min的变形速度等速拉伸至不同的拉伸度（ $\lambda$ ）。测量在1300~700 $\text{cm}^{-1}$ 区域的红外光谱。已知位于998 $\text{cm}^{-1}$ 的谱带是结晶谱带，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1256 $\text{cm}^{-1}$ 的谱带是由于晶区和非晶区两者的贡献，可用来测量聚丙烯的平均取向，它也是平行谱带。

为了分析高聚物的取向状况，可以直接测量一些特定谱带的二向色性比 $R$ ，然后对拉伸度 $\lambda$ 作图。由于998和1256 $\text{cm}^{-1}$ 为平行谱带，故对于未取向的样品， $R=1$ ，对于理想的完全取向样品， $R=\infty$ 。更经常使用 $(R-1)/(R+2)$ 来衡量分子的取向，它的值将在0~1范围内变化。图3-26(a)和(b)分别表示纤维在22℃和110℃经拉伸后，998和1256 $\text{cm}^{-1}$ 谱带的 $(R-1)/(R+2)$ 值和拉伸度 $\lambda$ 的关系。 $(R-1)/(R+2)$ 值随着拉伸温度的升高而增大，这一结果和从X射线衍射分析以及光学双折射测量的数据符合。

由上述方法测量的仅是相对值，为了转换为通用的表达值，也就是取向函数，还须测量

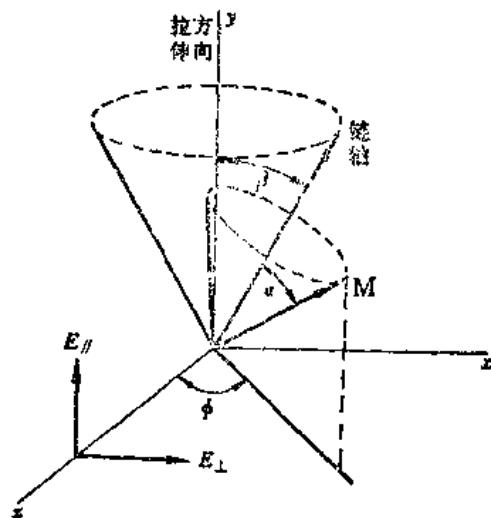


图 3-25 在部分取向的高聚合物中跃迁矩分布模型

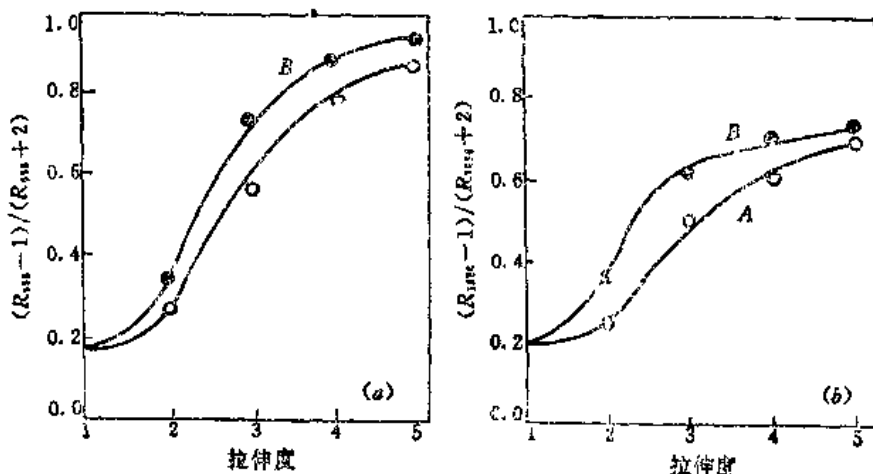


图 3-26 聚丙烯的998 $\text{cm}^{-1}$ (a)与1256 $\text{cm}^{-1}$ (b)谱带的 $(R-1)/(R+2)$ 值与拉伸度 $\lambda$ 的关系  
A.在室温拉伸；B.在110℃拉伸

谱带跃迁矩和链轴之间的夹角  $\alpha$ 。根据式 (3-49)：

$$f = \frac{R-1}{R+2} \times \frac{2}{2\cos^2\alpha - 1}$$

式中的取向函数  $f$  若在晶区，可用 X 射线衍射法测量；若在非晶区， $f$  是用双折射方法测量的<sup>〔44〕</sup>。用上述方法所计算的两谱带跃迁矩和链轴所成的角度与拉伸温度的关系列在表 3-1 中。

表 3-1 聚丙烯谱带的  $\alpha$  角与温度关系

拉伸温度/°C	22	60	80	110
$\alpha_{998}$	17°20'	15°55'	13°46'	11°31'
$\alpha_{1256}$	20°54'	16°09'	13°53'	10°05'

从表中可看出，谱带的  $\alpha$  角随纤维拉伸温度  $t$  的升高而线性下降。两者的关系可写成：

$$\alpha_{998} = (19.46 - 0.07t) \quad (3-51)$$

$$\alpha_{1256} = (24.16 - 0.127t) \quad (3-52)$$

因此对于晶区的分子取向及平均取向可分别将式 (3-51) 和式 (3-52) 代入式 (3-49)，得出  $f$  与  $t$  的关系：

$$f_{998} = \frac{R-1}{R+2} \times \frac{2}{3\cos^2(19.46 - 0.07t) - 1} \quad (3-53)$$

$$f_{1256} = \frac{R-1}{R+2} \times \frac{2}{3\cos^2(24.16 - 0.127t) - 1} \quad (3-54)$$

图 3-27 的 (a) 和 (b) 分别表示从 998 和 1256  $\text{cm}^{-1}$  谱带所测量的取向函数与样品拉伸度的关系。

从图 3-27 (a) 可看出，随着拉伸温度的升高，使晶区分子排列的有序性增大，分子取向

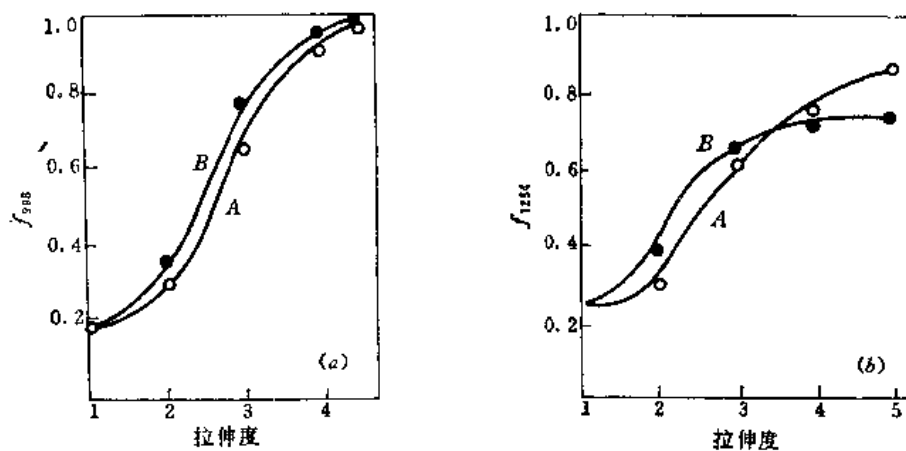


图 3-27 聚丙烯的晶区 (a) 和平均 (b) 取向函数与拉伸度  $\lambda$  的关系  
A. 在室温拉伸；B. 在 110°C 拉伸

变化最迅速的区域是拉伸度2~3的区域。从图3-27(b)可知,在较高拉伸度的区域,分子的平均取向随温度的升高而略有下降。

用偏振红外光谱法对若干高聚物进行取向测量时经常选用的谱带列于表3-2中。

表 3-2 对若干高聚物进行取向测量选用的谱带

高聚物	选用谱带/cm <sup>-1</sup>	参考文献
聚乙烯	731(晶区), 720(平均)	[42]
	1473(晶区), 1463(平均)	[45]
聚丙烯	998(晶区), 1256(平均)	[43]
	998, 941(晶区), 975(平均)	[46],[75]
聚丙烯腈	2241(侧基), 1452, 2940(主链)	[47]
尼龙 6	963(晶区), 1130(非晶区)	[48]
聚对苯二甲酸乙二酯	795, 875(平均) 972(反式, 晶区) 898(左右式, 非晶区) 1340 1470(晶区) 1370, 1580(非晶区)	

Koenig使用红外二向色性研究了单向拉伸的聚丙烯腈薄膜,分别测量C≡N基团的伸缩振动谱带(2241cm<sup>-1</sup>)和CH<sub>2</sub>基团变形振动谱带(1452cm<sup>-1</sup>)的二向色性行为<sup>[51]</sup>。前者是和侧基的取向行为有关的,后者可用来表征高聚物分子链的取向。测量结果如图3-28。由图可以看出,在较高拉伸度(λ=3)时,C≡N和CH<sub>2</sub>基团更倾向于沿垂直于薄膜或链轴方向排列。而2241cm<sup>-1</sup>谱带的A<sub>v</sub>/A<sub>h</sub>值要比1452cm<sup>-1</sup>谱带的大,这说明C≡N基团的排列比分子链轴有更高的有序性<sup>[52]</sup>。

红外二向色性测量可以研究相容性共混物无规聚苯乙烯(PS)和聚(2,6-二甲基-1,4-苯氧)(PPO)<sup>[53]</sup>。当对共混物进行单轴拉伸时,PPO的取向行为与其在共混体系中的含量无关。但PS的取向行为与PPO的含量有关:当PPO含量增加时,PS取向度有规律地提高,当PPO含量为25%时,达到一个常数。PS取向与PPO含量有关可以解释为PPO对PS应力松弛行为的阻碍作用引起的。

由于FTIR可以迅速测定光谱,因而可以跟踪高聚物样品受力变形过程。图3-29为聚乙烯薄膜两种CH<sub>2</sub>摇摆振动谱带的二向色性及应力与形变及时间的关系图。由图可知,730cm<sup>-1</sup>谱带在形变初期即迅速改变取向。而720cm<sup>-1</sup>谱带在开始时变化不大,但经过“瓶颈过程”后,即迅速改变取向。在拉伸形变ε=1~3之间,通过链旋转,两个振动的跃迁矩都取向于垂直于拉伸方向。此时A<sub>v</sub>/A<sub>h</sub>≪1,而730cm<sup>-1</sup>谱带呈现更加垂直的二向色性。在形变ε>3时,两个振动取向均呈稳定状态。

聚乙烯被拉伸时应力-形变曲线若干阶段的真实红外光谱如图3-30所示<sup>[54]</sup>。

图3-30中显示了随着样品的拉伸,逐步出现一个肩峰,经过计算机分峰处理,可发现一个位于716cm<sup>-1</sup>的新谱带。这是由于拉伸过程中部分PE的正交系转化为单斜晶系。从谱带积

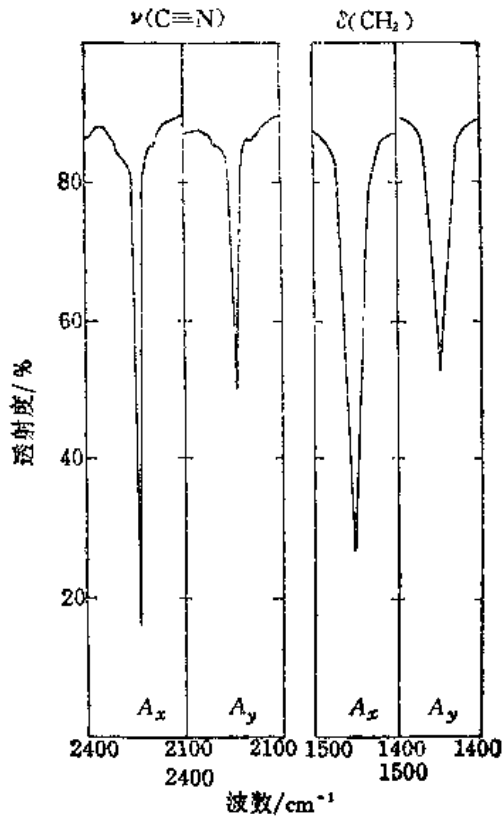


图 3-28 3倍拉伸的聚丙烯的C≡N及CH₂吸收谱带的红外二向色性

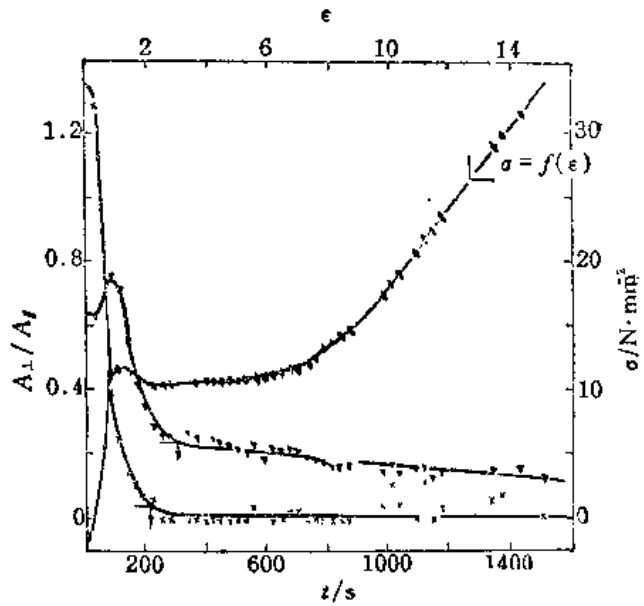


图 3-29 二向色性和拉伸强度与形变(ε)及时间的关系

×为CH₂摇摆振动730cm⁻¹谱带  
 ▼为CH₂摇摆振动720cm⁻¹谱带  
 ■为形变-应力曲线

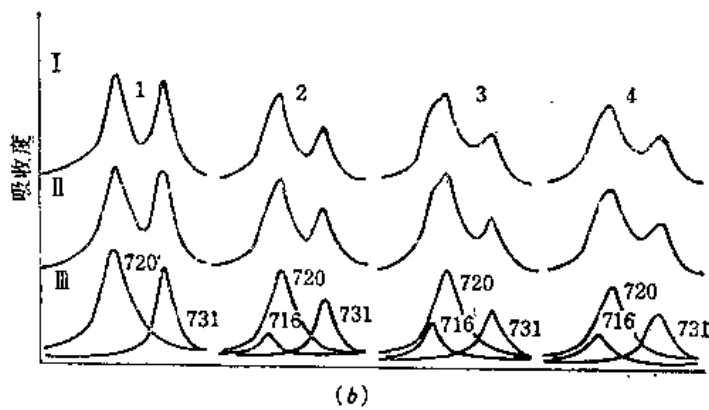
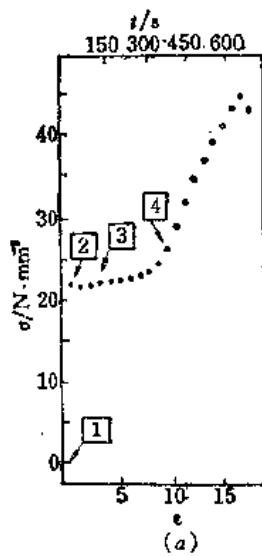


图 3-30 (a)以0.26mm/s速度拉伸的PE的应力-形变曲线  
 (b)测定的(行I),拟合的(行II)及分峰后的(行III)  
 CH₂摇摆振动谱带

分面积可知,在该试验中,单斜晶系的含量可增加至20%<sup>[54]</sup>。

Cooper利用红外二向色性研究了聚氨酯弹性体的形变与取向的关系,得到了关于聚氨酯

形态、形变等重要信息<sup>[55]</sup>。图3-31为两种不同组分的聚氨酯的取向函数与伸长率的关系

图3-31的两种聚氨酯样品中，分别含4,4'-二异氰酸酯二苯甲烷(MDI)24%(ET-24-1)和28%(ET-28-1)及聚醚等。通常认为，MDI在聚氨酯中形成“硬段”，聚醚等形成“软

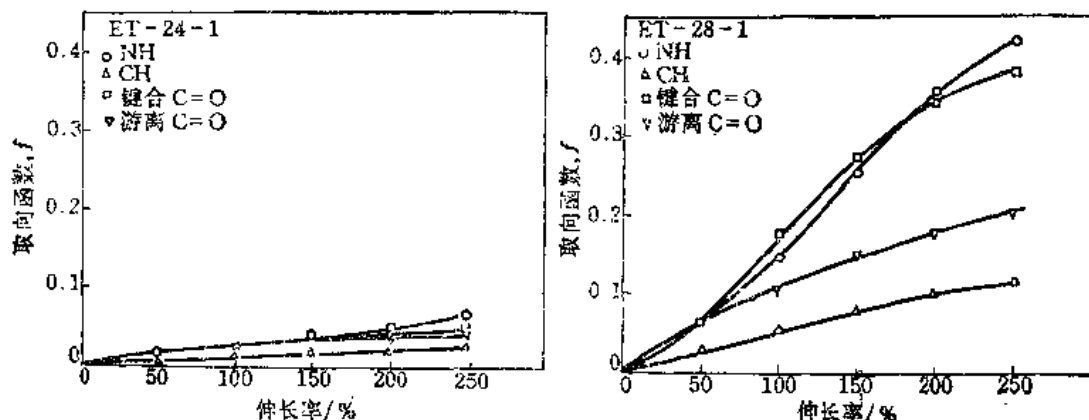
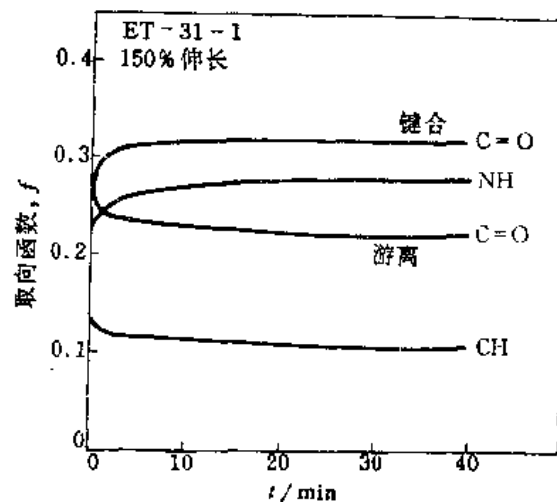


图 3-31 左图：聚氨酯ET-24-1取向函数与伸长率关系；  
右图：聚氨酯ET-28-1取向函数与伸长率关系

段”。由图3-31左图可见，ET-24-1样品在拉伸过程中，各谱带的二向色性均无明显变化，这是因为该材料力学性能呈软性，拉伸引起的形变使官能团的取向很快松弛掉。当MDI含量增加至28%时，材料呈弹性体，各谱带随形变呈现明显的二向色性，如图3-31右图所示。仔细观察各谱带的区别，可以发现，处于“硬段”

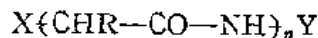
中的NH及形成氢键的C=O官能团，取向函数有明显的增加，而处于软段中的CH<sub>2</sub>及未形成氢键的游离态C=O的取向函数明显地小于硬段成分。把样品ET-31-1拉伸至150%的形变固定下来，观察取向函数随时间的变化，结果如图3-32所示。游离的羰基及软段中的CH的取向函数稍有下降，反之，形成氢键的羰基及NH的取向函数却仍然在增加。这是由于形变固定在150%时，在软段部分出现应力松弛现象。由于形变固定住了，松弛的软段把力施加给硬段，因此虽然形变不再增加了，但硬段部分的官能团的取向度却仍在增加。



3-32 聚氨酯ET-31-1固定在150%形变处  
取向函数与时间关系

### 3.3.4 多肽的红外二向色性

在多肽的红外光谱研究中，使用偏振法可以有效地区分不同构象的异构体<sup>[56,57]</sup>。多肽具有如下的结构形式：



其中X和Y为端基，R是各种结构的侧链。构象之间的转换会引起对应红外光谱谱带二向色性



行为的变化。其中取向变化比较明显的主要是酰胺基团，与其相应的谱带如酰胺 I (C=O 伸缩振动) 和酰胺 II (C-N 伸缩振动和 N-H 的变形振动) 谱带的二向色性变化较显著。 $\alpha$  型的多肽是折叠的螺旋构象，分子中的 C=O 和 N-H 基团大体上与螺旋轴相平行。而  $\beta$  型多肽是伸展的平面曲折链构象，其 C=O 和 N-H 基团与链轴相垂直，如图 3-33 所示。因此，这两种异构体的酰胺 I 和酰胺 II 谱带具有不同的二向色性。

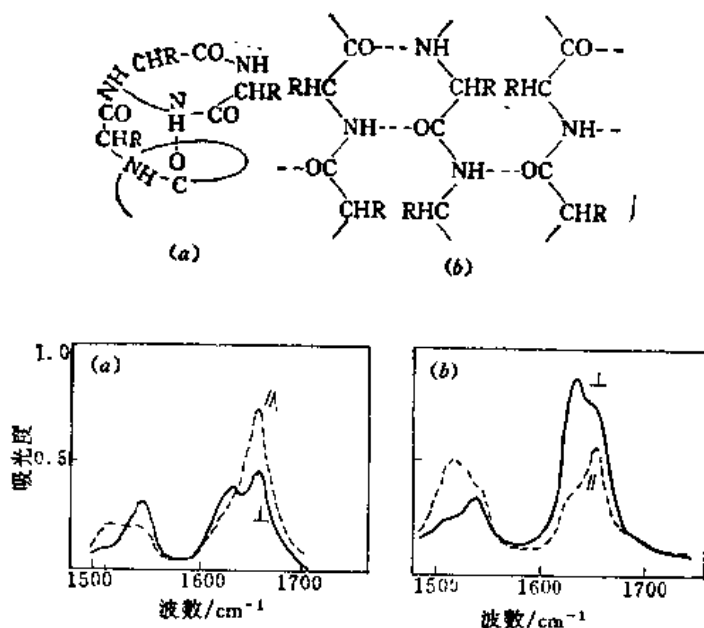


图 3-33 上图：多肽分子的构象  
(a)  $\alpha$ 型；(b)  $\beta$ 型  
下图：聚 L-氨基丙酸薄膜的偏振红外光谱  
(a)  $\alpha$ 型；(b)  $\beta$ 型

图 3-33 是聚 L-氨基丙酸的偏振红外光谱。可以清楚地看到  $\alpha$  型的酰胺 I 谱带为平行谱带，而  $\beta$  型的为垂直谱带； $\alpha$  型的酰胺 II 谱带为垂直谱带，而  $\beta$  型的为平行谱带。同时，两种构象的谱带位置也不同， $\alpha$  型的酰胺 I 和酰胺 II 谱带分别在 1650 和 1545  $\text{cm}^{-1}$ ，而  $\beta$  型的分别在 1632 和 1530  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 3.3.5 取向的三向色性 (Trichroic) 测量

许多聚合物的取向，具有三维的特性，因而需要得到一个结构因素，即结构吸光度  $A_0$ 。

$$A_0 = \frac{1}{3} [A_x + A_y + A_z] \quad (3-55)$$

在单向或双向拉伸的高聚物薄膜样品中，分子链或晶粒沿  $x$  轴（横向）和  $z$  轴（厚度方向）的取向是不同的。为了充分表征高聚物的取向类型和程度，一般需要分别测量谱带在三个方向上的分量对结构吸光度的比，即求出  $A_y/A_0$ ， $A_z/A_0$ ， $A_x/A_0$ 。Koenig 介绍了测量方法<sup>[58]</sup>。图 3-34 所显示的是单轴拉伸 PET 的  $x$ ， $y$ ， $z$  三个方向的取向光谱，分别对应于平行

(//), 垂直 (⊥) 和薄膜厚度方向 (TH)<sup>[69]</sup>。

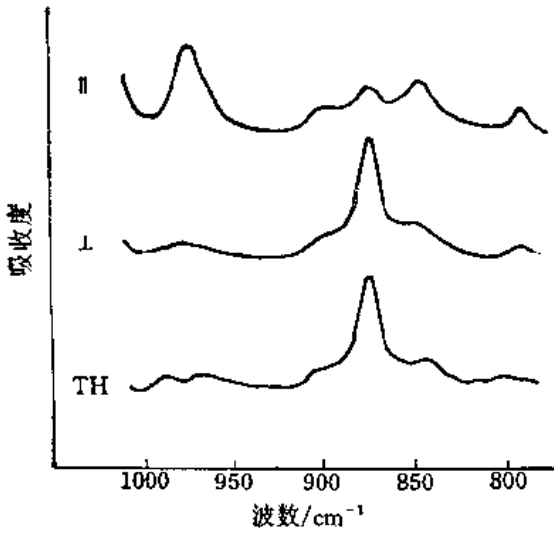


图 3-34 单向拉伸PET薄膜在平行(//)、垂直(⊥)及厚度(TH)三个方向的红外光谱

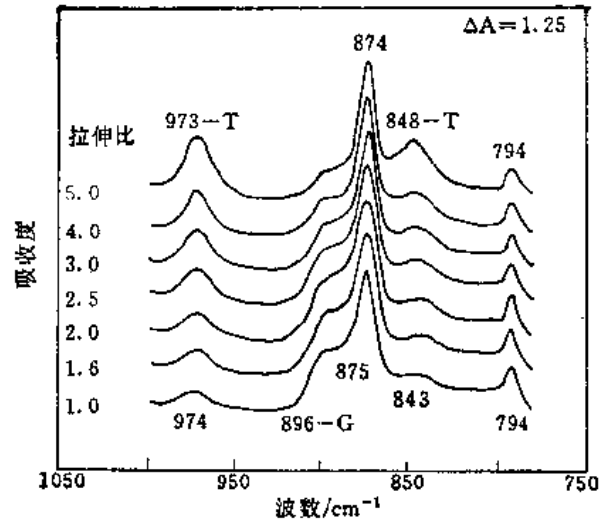


图 3-35 单向拉伸PET在各个拉伸比的各向同性光谱(计算谱)

通过对三个方向取向谱的线性组合, 便可得到在拉伸各个阶段的各向同性光谱, 如图 3-35 所示。将三个方向的光谱中某谱带的  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$ ,  $A_{TH}$  值及各向同性光谱中该谱带吸收度  $A_0$  进行计算, 便可得出取向参数与伸长率的关系图, 如图 3-36 所示。

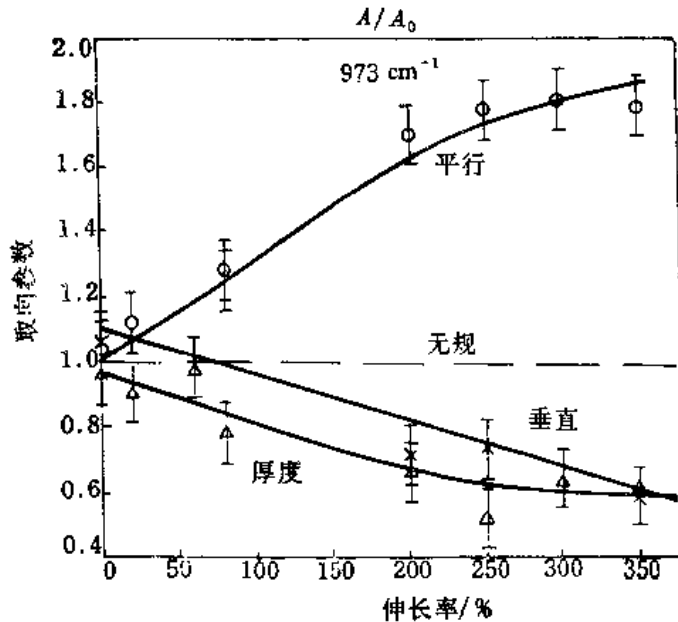


图 3-36 单向拉伸PET膜三向色性参数与伸长率关系图

### 3.3.6 动态红外线性二向色性

动态力学性质或动态粘弹性是表征聚物流变力学性能的重要方法。在进行动态力学分析时,对样品施行一振幅不大的周期振荡形变,应力及应变都是时间的函数。动态力学分析可以同时测定应力响应的弹性及粘性成分。正弦应变 $\varepsilon(t)$ 可表达为

$$\varepsilon(t) = \varepsilon + \varepsilon' \sin \omega t \quad (3-56)$$

式中 $\varepsilon$ 为静态应变, $\varepsilon'$ 为应变系数, $\omega$ 为频率, $t$ 为时间。相应于应变的应力 $\sigma(t)$ 也可表达为时间的函数:

$$\sigma(t) = \sigma + \sigma' \sin(\omega t + \delta) \quad (3-57)$$

式中 $\delta$ 为损耗角。动态应力响应 $\sigma(t)$ ,可表达为两个部分,即与应变 $\varepsilon(t)$ 同相位及相位差 $\pi/2$ :

$$\sigma(t) = E' \varepsilon' \sin \omega t + E'' \varepsilon' \cos \omega t \quad (3-58)$$

式中系数 $E'$ 和 $E''$ 分别是应力的同相位及 $90^\circ$ 相位差的部分,分别称作为贮存模量和损耗模量。它们与损耗角 $\delta$ (即应力变化比应变领先的相位角),及动态应力和应变的幅度有关:

$$E = \left( \frac{\sigma'}{\varepsilon'} \right) \cos \delta \quad (3-59)$$

$$E'' = \left( \frac{\sigma'}{\varepsilon'} \right) \sin \delta \quad (3-60)$$

贮存模量 $E'$ 表示应变作用下能量在试样中的贮存,而损耗模量表示将能量发散转成热量的能力。损耗及贮存能量之比,称之为力学发散因子。

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3-61)$$

$\tan \delta$ 是表征材料粘弹状态的指数,因为设立一套新的力学能量发散过程往往引起 $\tan \delta$ 的变化。因而它可用来检测高聚物的多种转变现象<sup>[60]</sup>。

为了跟踪动态的分子结构变化,近年来出现了动态IR线性二向色性研究,简称为DIRLD。测定DIRLD时,须将色散型IR谱仪与动态力学分析仪相连接,并加上光弹调制器,使偏振光的平面可以进行相应于应变方向垂直和平行的交替变化<sup>[61]</sup>。类似于变力响应,二向色性信号 $\Delta A(t)$ 是时间的函数,可以写成

$$\Delta A(t) = \Delta A_0 + \Delta A' \sin(\omega t + \beta) \quad (3-62)$$

因为分子取向也是一个速度函数,因此光学相损耗角 $\beta$ 存在于动态二向色性及应变信号之间。

类似于动态损耗,动态二向色性可分解为正交的两个组分:

$$\Delta A(t) = \Delta A' \sin \omega t + \Delta A'' \cos \omega t \quad (3-63)$$

这里 $\Delta A'$ 和 $\Delta A''$ 分别为动态红外线性二向色性的同相光谱及 $90^\circ$ 相位差光谱。这两个正交光谱与振幅, $\Delta A$ 及损耗角 $\beta$ 有如下关系:

$$\Delta A' = \Delta A \cos \beta \quad (3-64)$$

$$\Delta A'' = \Delta A \sin \beta \quad (3-65)$$

相同光谱正比于瞬间应变的程度。相位差光谱代表正比于应变速度的重取向成分,它与相变

有一个  $\pi/2$  的相位差。因而，二色发散因子可以写成

$$\tan\beta = \frac{\Delta A''}{\Delta A'} \quad (3-66)$$

由于  $\Delta A'$  及  $\Delta A''$  是频率的函数，因而就可以比较特点官能团之间的响应以及对宏观应变信号的响应。

图3-37是无规聚苯乙烯薄膜在  $1425 \sim 1525 \text{cm}^{-1}$  区间的DIRLD谱 ( $\Delta A'$  及  $\Delta A''$ ) 及吸收光谱。动态二向色性的差别可用同相及  $90^\circ$  相位差的光谱  $\Delta A'$  及  $\Delta A''$ 。同相光谱表示与动态应变同时发生的取向，由应变程度来决定。 $90^\circ$  相位差光谱表示了与动态应变相位相差  $\pi/2$  的运动，是由应变速度来决定的。当同相光谱与  $90^\circ$  相位差光谱形状不一致时，说明测定的谱带的取向速度不一致。例如图3-37中  $1490 \text{cm}^{-1}$  谱带归属于芳环与芳环上CH变形振动的偶合振动，在  $\Delta A''$  谱中  $1490 \text{cm}^{-1}$  谱带有明显的信号及频率位移，而其余谱带均为同相，说明应变过程中，部分芳环与聚合物主链对应变的响应速度是不一样的<sup>[61]</sup>。

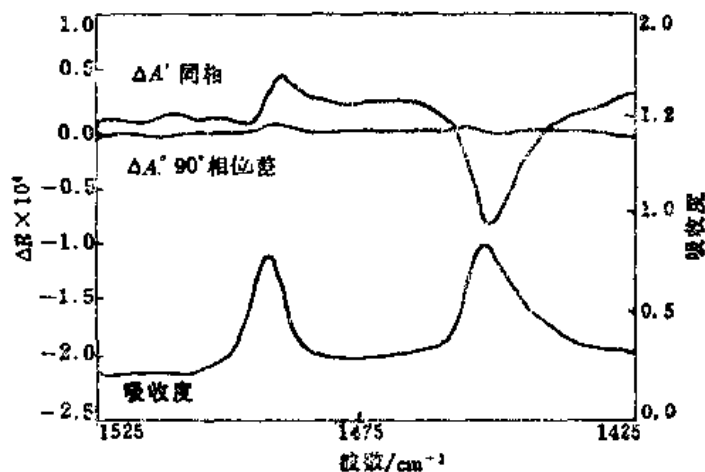


图 3-37 无规聚苯乙烯薄膜动态红外线性二向色性光谱 ( $\Delta A'$  及  $\Delta A''$ ) 及吸收光谱

### 3.3.7 二维红外光谱图

对高聚物样品的动态线性扰动，可引起官能团跃迁矩的方向变化。扰动的松弛取决于分子内或分子间的官能团之间的偶合作用。基于这一概念，最近提出了红外二维相关光谱的构想<sup>[62]</sup>。

经受动态振荡的样品的两个红外谱带之间的相关性，可用同步相关强度来表达。当动态红外相关信号完全互相同相时，这一强度达最大值；而处于完全异相时，达最小值。异步相关强度当两个信号正交时，达最大或最小值；而当两个信号完全同相或完全异相时，异步相关强度则完全消失。将这些相关强度对两组独立的波数  $\tilde{\nu}_1$  及  $\tilde{\nu}_2$  作图，便可得到二维 (2D) 红外光谱。在二维同步相关谱中，对角线峰总是正值，代表了官能团局部取向，还能给出普通红外谱中不能观察到的额外的谱带。如果不同的官能团同时取向时，它们的跃迁矩的相应的振动谱带出现同步相关交叉峰。交叉峰的出现表示分子内或分子间官能团的相互作用。二

维红外光谱中的交叉峰可用来找出红外谱带间的相关关系，类似于二维 NMR 相关谱（详见 5.2 节）。

在一个异步二维红外相关谱中，只有交叉峰而无对角峰。当两个电偶极跃迁矩以不同的速度独立取向时，会出现交叉峰。它可用来分解高度叠合的多重峰。

图 3-38(a) 是无规聚苯乙烯的同步二维红外相关谱。1450 及 1491 $\text{cm}^{-1}$  及一个弱峰 1430 $\text{cm}^{-1}$  出现了对角峰及交叉峰。图 3-38(b) 为异步二维相关谱。在普通红外谱中，在 1450 $\text{cm}^{-1}$  处仅一个谱带，但这一 2D 谱中出现了 1443, 1450 及 1456 $\text{cm}^{-1}$  三个谱带，因为它们第二维中分散开了。通过二维 IR 谱的研究，在 1500~1400 $\text{cm}^{-1}$  区域内定出了 6 个谱带。图 3-38(c) 即为这些谱带在普通 IR 吸收光谱中的位置。当样品经受动态应变扰动时，1443, 1450, 1456 $\text{cm}^{-1}$  的跃迁矩对应变方向成垂直取向；而 1465, 1490 及 1495 $\text{cm}^{-1}$  对应变方向成平行取向。对应于 1443 及 1495 $\text{cm}^{-1}$  的官能团取向最快，且互相偶合。1450 及 1490 $\text{cm}^{-1}$  也成

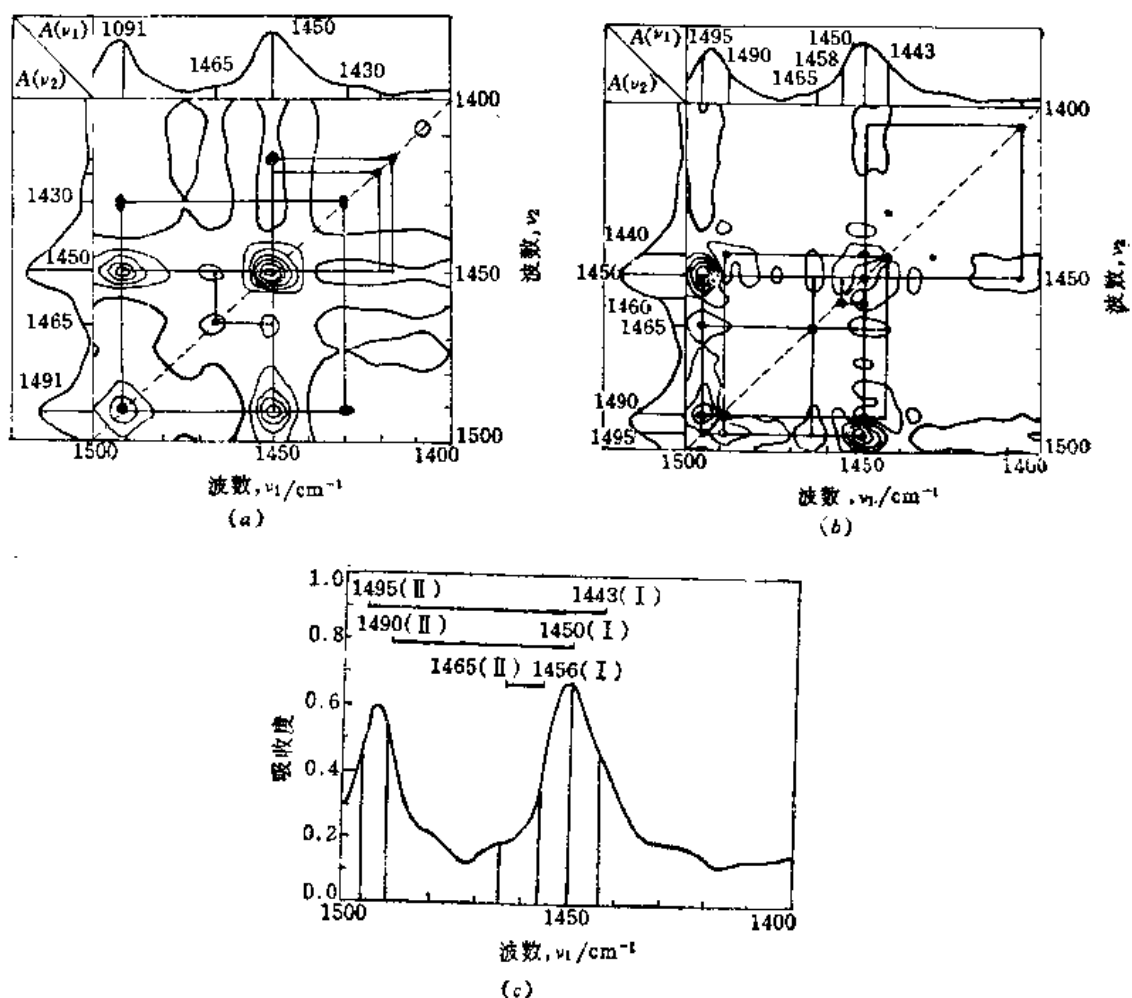


图 3-38 无规聚苯乙烯薄膜的图谱

- (a) 二维同步相关等高线图;
- (b) 二维异步相关等高线图;
- (c) 普通红外吸收光谱

对偶合，但晚 4 毫秒取向。1456及1465 $\text{cm}^{-1}$ 一对官能团比第一对晚 5 毫秒取向<sup>[62]</sup>。

### 3.4 高聚物样品的表面结构分析方法

聚合物的表面结构及复合材料的界面结构研究，对于工程材料、粘合及涂料工业都有重要的意义。近十几年来迅速发展起来的光谱技术，使这项工作可以普及到许多实验室进行研究。其中X射线光电子能谱（XPS或称为ESCA），俄歇电子能谱（AES）、离子散射光谱（ISS）、穆斯堡尔谱等光谱技术可提供表面的原子状态和近程结构的信息<sup>[42]</sup>，红外光谱、拉曼光谱、低能电子非弹性散射（LEIS）等振动光谱技术，则可提供表面分子结构、分子排列方式及取向的信息。尤其是傅里叶变换红外光谱仪已具备足够的灵敏度和较高的选择性，操作简单、制样方便，可以用来研究高聚物表界面的结构及化学反应。根据样品的外形、透光性等特点及所需得到的信息范围，FTIR具备透射、发射、漫反射、内反射、反射吸收、光声等多种不同的表面分析技术。本节拟介绍近几年来，FTIR表面技术在聚合物表面结构研究中的发展情况，并讨论各种方法的适用范围。

为了有助于理解红外光谱表面技术的基本原理，特将光在界面上的行为综合绘成图3-39<sup>[63]</sup>。

光照射到空气与另一介质界面时，如果入射角为 $90^\circ$ ，则全部透过界面；如果入射角 $\theta$ 小于临界角 $\theta_c$ ，则部分反射；如果入射角 $\theta$ 大于临界角 $\theta_c$ ，则全部反射。临界角是两种介质的折射率的函数：

$$\sin\theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (3-66)$$

根据光在界面的行为及样品的特点，FTIR提供了各种相应的表面分析技术，列举如图3-40所示。图中所示的几种常用的表面分析技术具有各自的特点及适用范围，现分别介绍如下：

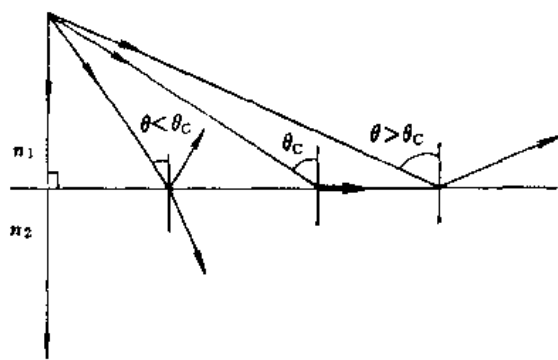


图 3-39 入射角 ( $\theta$ ) 及折射率 ( $n_1, n_2$ ) 对光在界面上行为的影响  
 $\theta_c$ 为临界角,  $\sin\theta_c = n_2/n_1$

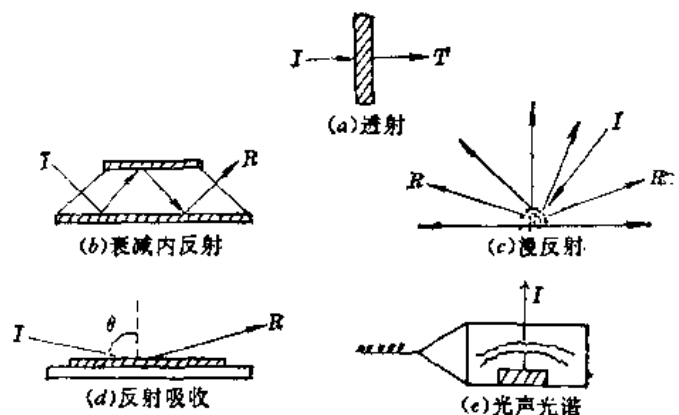


图 3-40 几种常用的FTIR表面分析技术示意图  
(a) 透射; (b) 衰减内反射; (c) 漫反射; (d) 反射吸收; (e) 光声光谱

### 3.4.1 透射光谱与光谱差减

对于透明的样品，透射光谱仍然是最常用的表征技术。为了消除样品本体的贡献，可以用FTIR的程序进行光谱差减。图3-41所示为将此项技术应用于研究硅烷偶联剂与硅石界面上发生的化学反应。尽管二氧化硅对红外有强烈的吸收，而参加界面反应的分子数又极少，但差减谱仍然显示了反应前后结构的差别。由于加热前后的硅石、偶联剂数量都没有改变，所以图3-41中光谱A与B似乎没有区别，但差减谱C中的负峰清楚地表明了硅石表面的SiOH(970 $\text{cm}^{-1}$ )与偶联剂的SiOH(830 $\text{cm}^{-1}$ )已经参加了反应。正的吸收峰(1170和1080 $\text{cm}^{-1}$ )显示了在界面上的Si—O—Si键，从而证实了偶联剂与硅石之间存在着化学键合<sup>[64,65]</sup>。

### 3.4.2 衰减全反射

衰减全反射光谱 (Attenuated Total Reflection, ATR) 也被称为内反射光谱 (Internal Reflection)。它的发现可追溯到约200年前牛顿的研究。当一个低折光指数介质与一个高折光指数介质接触时，在低折光指数介质中存在一个渐消失场 (Evanescent field)，在高折光指数介质中传播的光发生全内反射。直到60年代初期，Harrick 和 Fahrenfort 的开创性工作，才使这种现象被应用到吸收光谱的研究之中。FTIR 有很高的信噪比和使用微机处理数据的灵活性，与ATR结合使用，在表面结构的定性及定量研究中发挥了重要作用。很多高分子材料如橡胶制品、纤维、纺织品和涂层等，用一般透射法测量往往很困难，但使用 FTIR 及 ATR 技术却可以很方便地测绘其红外光谱。

#### 1. 内反射光谱法的原理

内反射光谱法的原理如图3-42所示。红外辐射经过棱镜投射到样品表面，当光线的入射

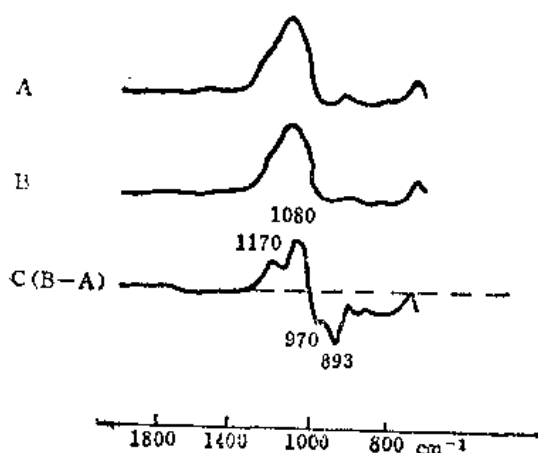


图 3-41 用硅烷偶联剂水解体处理的 Cab-O-Si FTIR 光谱图  
(A) Cab-O-Si 与乙烯基三甲氧基硅水解体的混合物;  
(B) 对样品 B 加热至 150°C, 保持 30 分钟;  
(C) 差减谱 (B-A)

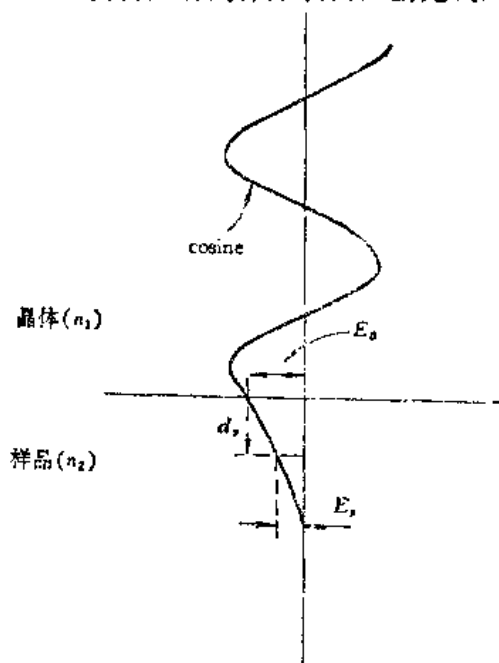


图 3-42 全反射表面驻波图案

角 $\theta$ 比临界角 $\theta_c$ 大时,光线完全被反射,产生全反射现象,这里棱镜材料的折射率 $n_1$ 大于样品折射率 $n_2$ 。实际上,光线并不是在样品表面被直接反射回来,而是贯穿到样品表面内一定深度后,再返回表面。如果样品在入射光的频率范围内有吸收,则反射光的强度在被吸收的频率位置减弱,因而就产生和普通透射吸收相似的现象,所得光谱就称为内反射光谱。

内反射光谱中谱带的强度取决于样品本身的吸收性质及光线在样品表面的反射次数和穿透到样品内的深度,穿透愈深,吸收愈强。穿透深度 $d_p$ 定义为光的电场强度下降到表面值的 $e^{-1}$ 时所穿透的距离,如图3-42所示。

穿透深度可以从理论上推算出来,即:

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi[\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}} \quad (3-67)$$

式中 $\theta$ 为入射角(光线与法线之间的夹角); $\lambda_1$ 是光在棱镜晶体中的波长( $\lambda_1 = \lambda/n_1$ ); $n_2$ 和 $n_1$ 分别为样品及棱镜晶体的折射率。由式(3-67)可知,穿透深度随波长的增加而加深,因而ATR光谱与透射光谱的形状区别在于:ATR谱在高波数区域谱带强度较弱,随着波数的减少(波长增加),谱带强度成线性上升。对于 $n_1 = 2.36$ (KRS-5晶体)若 $n_2 = 1.5$ , $\theta = 45^\circ$ 的装置及样品,入射光 $\lambda = 10\mu\text{m}$ ( $1000\text{cm}^{-1}$ ),穿透深度 $d_p = 1.16\mu\text{m}$ ;若入射光波长 $\lambda = 25\mu\text{m}$ ( $400\text{cm}^{-1}$ ),则 $d_p = 2.19\mu\text{m}$ 。

## 2. ATR要考虑的因素

为了获得一张合格的ATR光谱,在试验时必须考虑到几个因素。首先是要求样品与棱镜晶体板之间有良好的光学接触。为了提高灵敏度,可以增加反射次数。根据这种要求,发展成多次内反射装置,如图3-40(b)所示,这里使用一个梯形或平行四边形的晶体板来代替三角形的棱镜作为内反射元件。ATR晶体板有KRS-5( $n_1 = 2.37$ ), Ge( $n_1 = 4$ ), Si( $n_1 = 3.5$ ), AgCl( $n_1 = 2.0$ )等种类。晶体板的边角一般与光线入射角相等,常用的ATR边角有 $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ 等几种。用ATR技术测定聚合物表面光谱时,一般将两片聚合物样品贴在晶体板的两侧。选用的晶体板的角越小,贯穿深度越深。例如聚丙烯薄膜表面涂上一层肥皂液,用 $30^\circ$ ,  $60^\circ$ 两种不同边角的晶体板做ATR光谱试验,谱图如3-43所示。

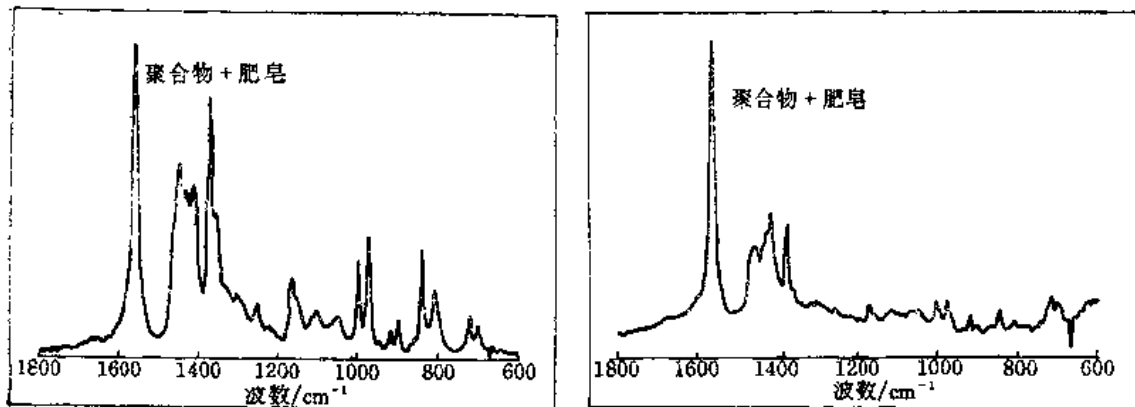


图 3-43 聚丙烯-肥皂的ATR光谱  
左图:入射角为 $30^\circ$ ;右图:入射角为 $60^\circ$



图中 $1400\text{cm}^{-1}$ 附近的谱带是聚丙烯的振动吸收,其中 $1386\text{cm}^{-1}$ 谱带为其特征谱带。比较左、右两张光谱,观察聚丙烯 $1386\text{cm}^{-1}$ 谱带及肥皂靠近 $1580\text{cm}^{-1}$ 处谱带的相对高度,可以看出,入射角为 $30^\circ$ 时,贯穿深度较大,在得到肥皂的光谱同时,也得到较强的聚丙烯的吸收谱带。但入射角为 $60^\circ$ 时,光线穿透较浅,主要得到肥皂的光谱,聚丙烯的谱带明显变弱。

在研究高聚物薄膜老化和拉伸取向时,因为内反射技术可以改变光线的穿透深度,所以可了解材料从表面到内部的结构变化情况。例如用ATR研究聚丙烯的光氧化降解机理时,分别使用KRS-5和Ge内反射元件,入射角分别为 $45^\circ$ 和 $60^\circ$ 时(对KRS-5)及 $30^\circ$ 和 $45^\circ$ (对Ge),其穿透深度顺序是KRS-5( $45^\circ$ )>KRS-5( $60^\circ$ )>Ge( $30^\circ$ )>Ge( $45^\circ$ )。聚丙烯光氧化降解主要产生 $\text{—C=O}$ 和 $\text{—C—O—OH}$ 基团,分别在 $1715$ 和 $3400\text{cm}^{-1}$ 有吸收。用不同穿透深度测量这两条谱带强度的变化,证明聚丙烯光氧化降解主要是在膜薄表面,深度不足 $1\mu\text{m}$ 处发生的<sup>[68]</sup>。

### 3. ATR的应用

(a) 光学常数的确定:样品的折射率 $n_2$ 可直接用ATR技术来测定。即用不同的入射角测定光谱,从ATR谱上发现 $\theta_c$ ,再用 $\sin\theta_c = n_2/n_1$ 计算出 $n_2$ 。例如图3-44为聚丙烯在KRS-5上的ATR谱。由图可见,当入射角由 $40.0^\circ$ 变为 $39.6^\circ$ 时,正常的吸收谱带变为折光指数发散的光谱,谱带的轮廓发生了畸变,因而可判定 $\theta_c$ 在 $40.0\sim 39.6^\circ$ 之间,从而可算出,聚丙烯的折射率约为 $1.517$ <sup>[69]</sup>。同样,用ATR技术可以测量液体光学常数<sup>[70]</sup>。

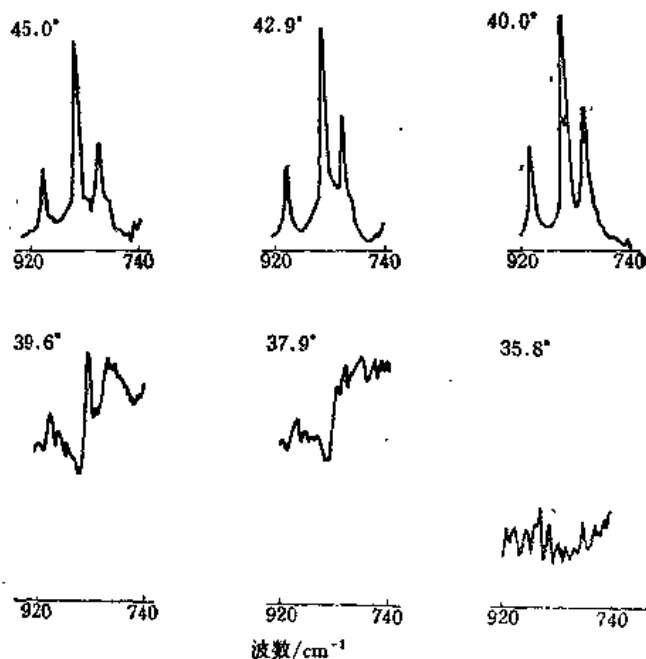


图 3-44 聚丙烯在KRS-5上的ATR谱  
入射角分别为 $45.0^\circ$ ,  $42.9^\circ$ ,  $40.0^\circ$ ,  
 $39.6^\circ$ ,  $37.9^\circ$ ,  $35.8^\circ$

(b) 高聚物表面结构分析:把透射法和内反射法结合起来,可以分别了解样品本体和表面的结构。图3-45是聚酰亚胺的ATR光谱。从图3-45透射光谱(a)上可以看出薄膜的主要成分是由均苯四酸酐和4,4'-二胺基二苯醚缩聚的聚酰亚胺。从样品正反两面的ATR光谱可以清楚地看出,一而是纯的聚酰亚胺(b),只是其中位于 $3000\text{cm}^{-1}$ 谱带强度有些不同。这是因为光线在短波长处穿透深度较浅的原因。在薄膜另一侧表面上有薄的聚四氟乙烯涂层(c)。

ATR谱与透射谱还可用来研究高分子在应力作用下受破坏的程度和机理。图3-46为聚乙烯在真空状态下受 $196\text{MPa}$ 应力6h后的红外ATR(实线)及透射(虚线)光谱图。

图中 $890$ 及 $910\text{cm}^{-1}$ 两条谱带分别归属于

$$\begin{array}{l} \text{—CH}_2 \\ \text{—CH}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{—CH}_2 \\ \text{—CH}_2 \end{array}} \right\} \text{C}=\text{CH}_2 \text{ 及 } \text{—CH}_2\text{—CH}=\text{CH}_2 \text{ 的端基}$$

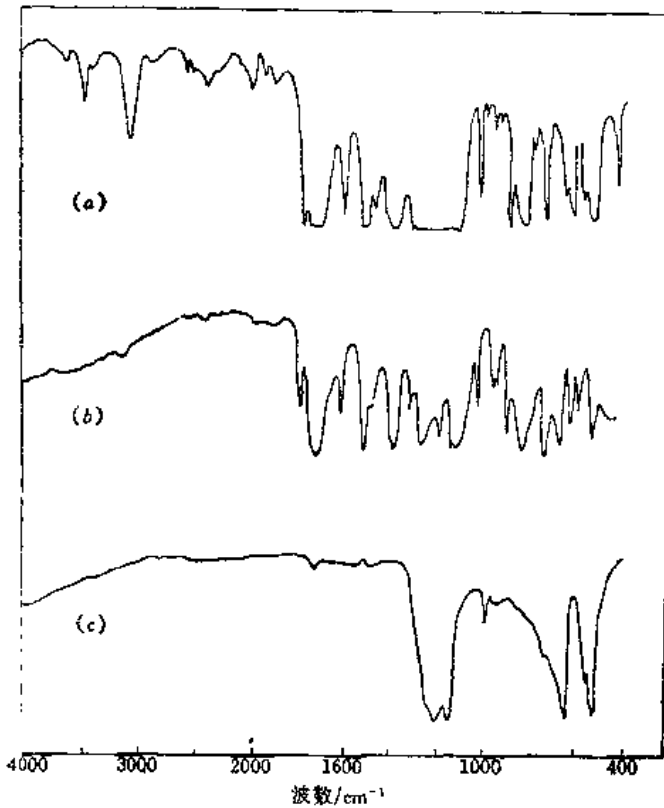


图 3-45 聚酰亚胺薄膜的透射及ATR光谱  
(a) 透射光谱; (b), (c) 薄膜表面的ATR光谱

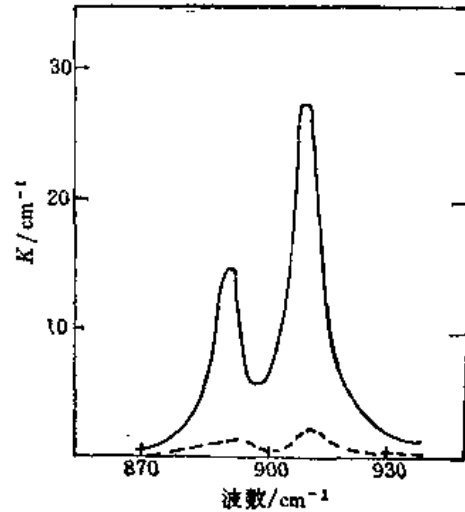


图 3-46 聚乙烯膜在真空下受196MPa  
应力6h后的光谱  
实线: ATR谱, 虚线: 吸收谱

CH<sub>2</sub>的振动。这些官能团是聚乙烯受应力后部分链受破坏产生的。比较图3-45的ATR谱及吸收谱, 可以清楚地看出受破坏后产生的烯端基主要集中于聚乙烯膜的表面<sup>[71]</sup>。倘若试验在空气中进行, 还能观察到1710, 1735和 1742cm<sup>-1</sup>谱, 分别对应于氧化老化后生成的酸、醛和酯官能团<sup>[71]</sup>。

Kimura及梁映秋等人首次用ATR技术成功地测定了1~9层硬脂酸 Langmuir Blodgett (LB) 膜在1800~900cm<sup>-1</sup>及3000~1100cm<sup>-1</sup>区域的红外光谱, 观察到1层和多层LB膜的分子结构的区别<sup>[72,73]</sup>。一般红外光谱透射技术的灵敏度目前尚不足以测定厚度为单个分子层的LB膜。梁映秋比较1~11层膜ATR谱与3~11层的透射光谱, 通过谱带强度的相对变化, 得到了LB膜分子排列的重要信息<sup>[73]</sup>。图3-47为硬脂酸LB膜的ATR红外谱(左)及红外透射谱(右)。

图中ATR谱及红外透射谱基本上一致地展现了硬脂酸分子 H<sub>3</sub>C-(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>-COOH 的主要振动谱带, 其中2918和2848cm<sup>-1</sup>分别为CH<sub>2</sub>的反对称与对称伸缩振动, 1700cm<sup>-1</sup>附近为C=O伸缩振动, 1470cm<sup>-1</sup>为CH<sub>2</sub>剪式振动, 1400~1180cm<sup>-1</sup>区域出现一系列长脂链特有的CH<sub>2</sub>面外摇摆偶合振动。第一层LB膜硬脂酸的OH被吸附于载片, 其它各层OH间通过氢键形成二聚体, 所以在3400cm<sup>-1</sup>附近亦观察不到OH振动。图中第一层分子LB膜未观察到OH及C=O伸缩振动, 表明第一层分子C=O及O-H官能团与载片表面呈平行排列, 根据谱

图的变化，可以推论出LB膜的局部结构如图3-48所示<sup>[73]</sup>。

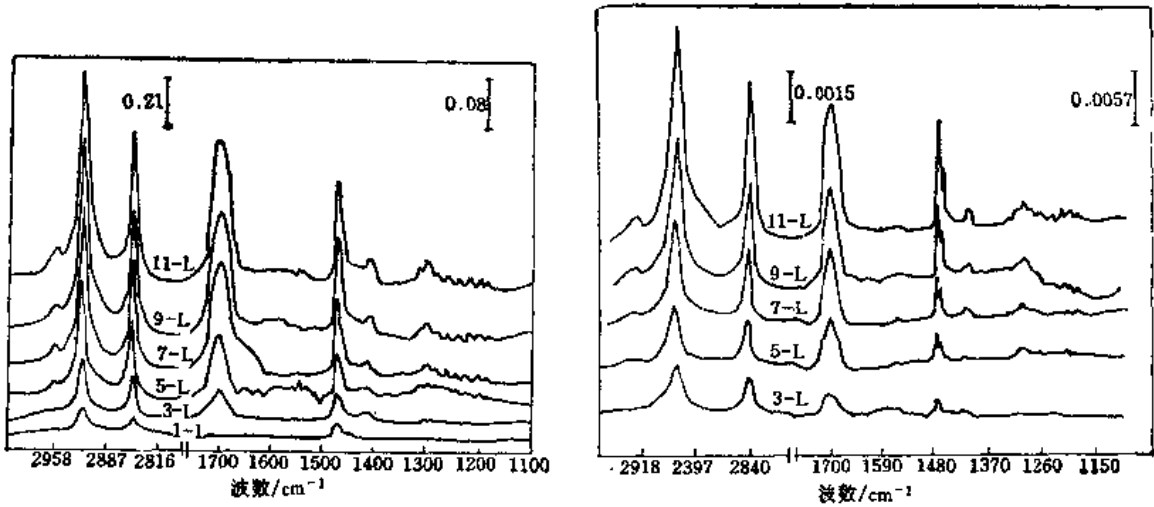


图 3-47 左图1,3,5,7,9,11层硬脂酸LB膜的FTIR-ATR光谱，  
右图3,5,7,9,11层硬脂酸LB膜的FTIR-T光谱

(c) 表面吸附研究：用ATR研究聚合物表面吸附物有三种方法：(1) 吸附材料预先与被吸附物平衡，然后将吸附材料表面与晶体板接触，从光谱上确定被吸附物的结构及其与吸附材料之间的相互作用；(2) 吸附材料在晶体板上成一薄膜，其厚度 $< d_p$ ，外面是流动或静止状态的被吸附物溶液，进行平衡或现场测量；(3) 用吸附材料做成晶体板，处于静止

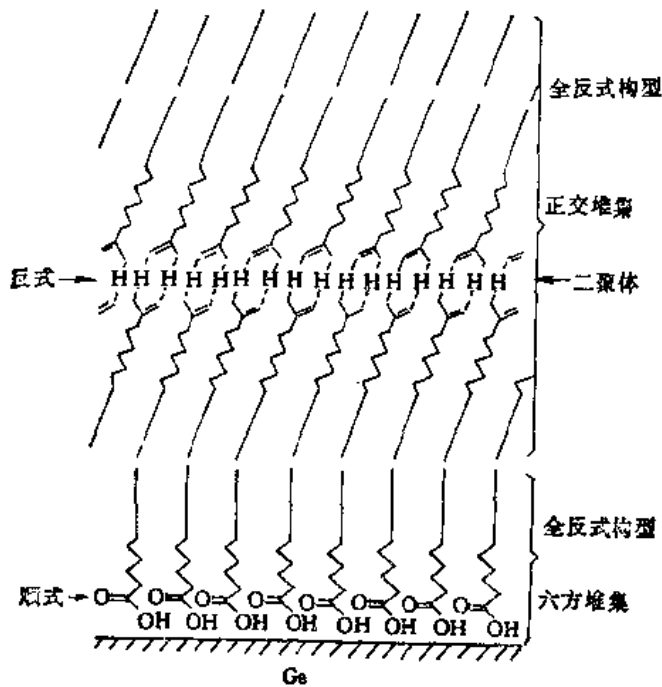


图 3-48 硬脂酸LB膜的局部结构

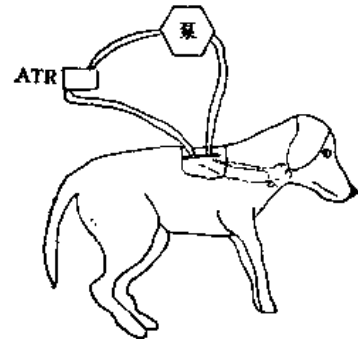


图 3-49 用ATR观察血液在材料表面凝结过程

或流动的被吸附环境中，进行测量。

ATR用于表面吸附的研究在生物材料方面得到了成功的运用，是一个很活跃的领域。这些研究主要是为了发展作为活体移植的材料，通过观察候选材料与不同蛋白质和血液的作用来获得与体液的相容性。Gendreau 等人设计了一套ATR装置观察狗血液在材料表面凝结过程，如图3-49所示<sup>[74]</sup>。

其方法是将高分子材料涂在晶体板表面，厚度 $<1000 \text{ \AA}$ 。当血液从涂覆的高分子材料外表面流过时，红外光谱仪即开始扫描。用快速扫描程序收集数据，每隔5 s 即可获得一张红外谱图。最后将所得的谱图进行差减，除去水及高分子材料的贡献，即可得到血液吸附在材料表面的沉淀物的结构。观察到的血凝过程如下：血液流经材料表面后约5~10 s 时间内，开始有白蛋白沉积下来，然后糖蛋白被吸附到表面。2min 后沉积物中出现血纤维蛋白原，以后的过程主要是已吸附的白蛋白逐步被其它蛋白质所取代，直至血栓形成为止<sup>[74]</sup>。

(d) 聚合物表面取向的研究：在单向或双向拉伸的高聚薄膜样品中，分子链或晶粒沿拉伸方向和厚度方向及横向的取向是不同的，且在表面的取向与整个本体的取向也可能不一样。FTIR-ATR 二向色性研究可以得到薄膜表面三维取向、取向梯度分布等信息<sup>[75]</sup>。图3-50左图为薄膜表面的三维轴及两种偏振光的定义，TE及TM分别代表平行偏振光及垂直偏振光。右图为改进的ATR-IR装置，用来测定薄膜表面的二向色性。

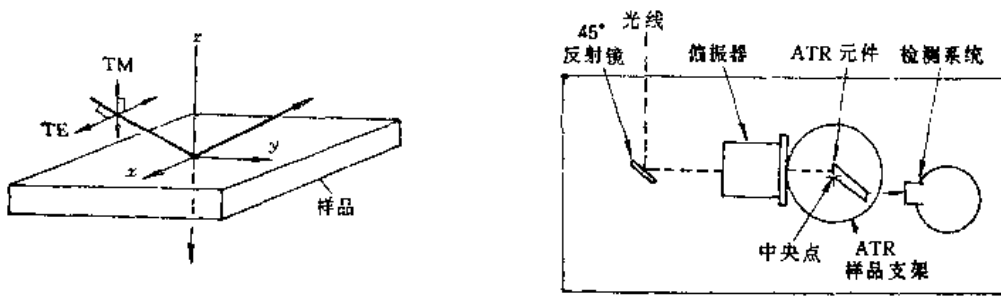


图 3-50 左图：薄膜表面的三维轴及偏振光的定义；  
右图：用于测试ATR-IR二向色性的光路示意图

在测试三维表面取向时，偏振器从TE波旋转 $90^\circ$ 到TM波，此时有效穿透深度 ( $d_e/\lambda_1$ ) 分别为：

$$\frac{d_e(\text{TE})}{\lambda_1} = \frac{n_{21} \cos \theta}{\pi(1 - n_{21}^2)(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad (3-68)$$

$$\frac{d_e(\text{TM})}{\lambda_1} = \frac{n_{21} \cos \theta (2\sin^2 \theta - n_{21}^2)}{\pi(1 - n_{21}^2)[(1 + n_{21}^2)\sin^2 \theta - n_{21}^2](\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}} \quad (3-69)$$

由公式可知，TM要比TE大。因此，在用内反射光谱法研究高聚物的取向时，必须考虑到平行于薄膜表面的偏振光的穿透深度要比垂直的浅一些。C. S. P. Sun 等人发现，对聚丙烯与聚酯等薄膜样品，入射角为 $45^\circ$ 时的  $d_e(\text{TE})$  与入射角为  $51.2^\circ$  时的  $d_e(\text{TM})$  的穿透深度极为相近。因而设计了可旋转ATR装置如图3-50右图所示，通过调整入射角使两种偏振光穿透深度一致，从而可以较为准确地测定薄膜表面的三维取向，结果如表3-3 所示<sup>[76]</sup>。表中列举了两组二向色性比： $D_{xy} = A_x/A_y$ 及 $D_{xz} = A_x/A_z$ ，相应的取向函数 $f_{xy}$ 及 $f_{xz}$ 的计算公式为：

$$f = \left( \frac{D-1}{D+2} \right) \left( \frac{D_0+2}{D_0-1} \right) \quad (3-70)$$

式中  $D_0 = \cot^2 \alpha$ ,  $\alpha$  为振动的跃迁矩与分子链轴夹角。当取向与拉伸轴完全一致时,  $f=1$ ;  $f=-0.5$  时, 取向与拉伸轴相垂直;  $f=0$  时, 为混乱分布。通过比较  $D_{xy}$ ,  $D_{xx}$ ,  $f_{xy}$  及  $f_{xx}$ , 可以得到聚合物表面结构的信息。

表 3-3 单轴与双轴拉伸聚丙烯膜的二向色性比及取向函数

谱带( $\text{cm}^{-1}$ )及拉伸方法		$D_{xy}$	$D_{xx}$	$f_{xy}$	$f_{xx}$
841	单轴拉伸	10.94	21.89	0.768	0.874
	双轴拉伸	1.28	9.87	0.086	0.816
	未拉伸	1.20	1.86	0.062	0.222
973	单轴拉伸	3.82	5.38	0.485	0.593
	双轴拉伸	1.21	5.64	0.066	0.699
	未拉伸	1.01	1.69	0.004	0.187
998	单轴拉伸	7.04	6.00	0.668	0.625
	双轴拉伸	1.28	8.00	0.085	0.779
	未拉伸	1.06	1.76	0.018	0.203
1167	单轴拉伸	4.30	11.73	0.524	0.782
	双轴拉伸	1.26	6.22	0.079	0.723
	未拉伸	1.02	1.63	0.005	0.172

一般认为,  $841\text{cm}^{-1}$  谱带代表结晶带。由表中数据可以看出, 对于单独 ( $x$  轴) 拉伸的样品, 晶粒向  $x$  方向呈明显的取向。未拉伸的样品的  $D_{xy}$  接近于 1, 取向函数接近零。在双向拉伸的样品表面, 在  $x$  及  $y$  方向的取向几率大致相等, 但沿  $x$  方向要稍高一些。此外,  $973\text{cm}^{-1}$  谱带被认为是平均谱带, 通过结晶谱带及平均谱带的取向函数的计算, 还能算出表面结晶度<sup>[75]</sup>。由于 ATR 测定样品表面 IR 谱时, 光线穿透深度与晶体板类型及入射角有关, 因而在一定深度区间内的取向梯度或结晶梯度的信息, 也能够测量出来。例如通过 ATR 二向色性的测量及计算, 知道上述单向拉伸样品的表面  $1\mu\text{m}$  之内的平均结晶度为 66%, 而  $3\mu\text{m}$  之内的平均结晶度为 62%。

关于薄膜表面取向的测量, 还可以用光声光谱。这在 3.4 节中将作详细介绍, 并与 ATR 测量结果进行比较。

衰减全反射法由于操作简便, 灵敏度高等优点, 已在高聚物表面结构研究中得到广泛应用。此外, 由于水的衰减系数很小, 因而可用 ATR 测量表面含水的样品, 这是在各种红外光谱技术中最为独特的优点。因为水在其它红外分析方法中都有十分强烈的吸收。ATR 的缺点在于它要求样品与晶体板有良好的光学贴合。

### 3.4.3 漫反射(DRS)红外光谱

对于固体粉末样品, 以前一般采用 KBr 压片进行透射红外谱的测定。但有些样品在此制样过程中会出现晶体结构, 表面性质的变化, 还可能同  $\text{K}^+$ ,  $\text{Br}^-$  发生离子交换; 再则, 有些高分子样品如橡胶、纤维等也难以在 KBr 中分散均匀; 有时虽可用溶液法来测量红外光谱,

但难以找到合适的溶剂，而且溶液法也无法得出表面结构。衰减全反射可以进行粉末样品的表面结构研究，但难以达到样品与晶体板良好的光学贴合。因此，要寻求新的方法进行固体粉末（特别是粉末表面结构）的红外光谱测定。

在最近十几年中，在红外光谱研究中出现了三种直接测定粉末样品的新技术，即漫反射光谱(Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS)、光声光谱(Photoacoustic Spectroscopy)和发射光谱法(Emission Spectroscopy)。由于傅里叶变换可以提高信噪比，解决了信号强度不足的问题，因而漫反射技术已在许多领域取得了重要研究成果。

### 1. 漫反射光谱法的基本原理

当一束光照射到一个不平整的固体表面时，将产生两种反射，一种是通常的镜面反射，其入射角和反射角相等；另一种即为漫反射，指的是光照射到固体表面上以不同方向和角度进行反射、折射、散射，物质吸收其中一部分光，最后从原表面射出的光线，其方向和角度是任意的。

漫反射谱的强度不能直接测定，需要以一个在该区域内没有吸收峰的物质作基准物，通常在红外区选用的是碱金属卤化物，如KBr。

Kubelka-Munk的漫反射理论虽有其近似性，但现已被广泛接受和应用。他们定义 $R_{\infty}$ 为样品的漫反射强度同基准物的漫反射强度的比， $R_{\infty}$ 的值和摩尔吸收系数 $\kappa$ 、散射系数 $S$ 有下列关系：

$$f(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = \kappa / S \quad (3-71)$$

一般把 $f(R_{\infty})$ 称为K-M函数<sup>[79]</sup>，即漫反射光谱。

其中 $\kappa$ 和物质的摩尔吸光系数 $a$ 以及浓度 $c$ 有以下的关系：

$$\kappa = 2.303ac \quad (3-72)$$

把上式代入式(3-71)就可得到 $f(R_{\infty})$ 与浓度的关系：

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{2.303ac}{S} = \kappa'c \quad (3-73)$$

在一定的实验条件下 $a$ 、 $S$ 均为常数，这样 $f(R_{\infty})$ 与浓度 $c$ 之间就有线性关系。

有时在样品浓度过高时， $f(R_{\infty}) \sim c$ 之间的关系会偏离直线，一般认为这是由于那些没有进入样品的镜而反射光被收集入检测器而造成的。由于大量的分散物质颗粒很小，可以认为这部分的光强度在一定实验条件下保持不变，对 $R_{\infty}$ 的影响视为常数，记为 $k^*$ 。

定义修正漫反射率 $R'_{\infty} = (R_{\infty} - k^*) / (1 - k^*)$ ，那么修正的K-M函数 $f(R'_{\infty})$ 为：

$$f(R'_{\infty}) = (1 - R'_{\infty})^2 / 2R'_{\infty} = \kappa'c \quad (3-74)$$

通过 $k^*$ 的选择可以得到 $f(R'_{\infty}) \sim c$ 的线性关系。

### 2. 仪器装置

紫外、可见以及近红外区的DRS谱已应用得很广泛，在粉末、混浊液体的研究上，食品助剂、水分等含量的测定上有应用，远红外的DRS技术在催化剂的研究等方面也应用广泛。

到1978年，Griffiths等把FTIR同DRS相结合，设计了傅里叶变换漫反射红外装置，解决了DRS信噪比低的问题，使DRS技术向前大大跨进了一步，其构造如图3-51所示。

从干涉仪来的平行光经反射镜 $P$ 聚焦到样品池 $S$ 上，经粉末样品及KBr反射后，由两片椭圆形光学镜子收集，送至检测器 $D$ 。目前进行FTIR漫反射实验时，通常用MCT(汞-镉-

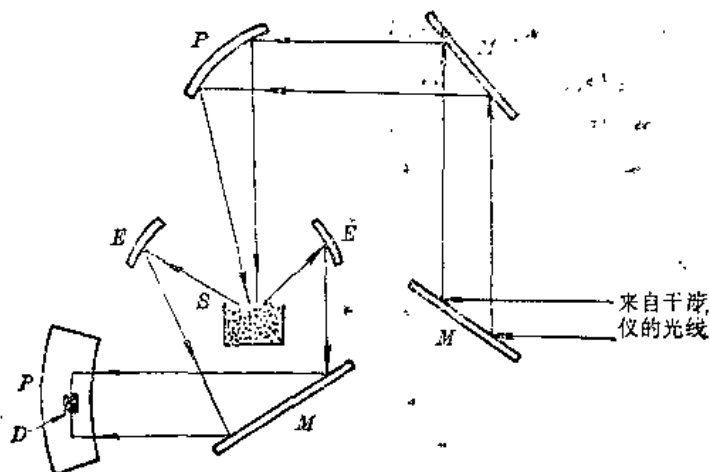


图 3-51 漫反射红外光谱法光路图

M. 平面镜; P. 抛物面镜; E. 椭球面镜; S. 样品; D. 检测器

碲) 检测器。MCT检测器具有较高的灵敏度,但需用液氮加以冷却,在低温下工作。调节MCT检测器中碲的含量可以改变MCT检测器的响应范围,故有几种型号MCT检测器供选用。尽管如此,在 $400\text{cm}^{-1}$ 以下的谱带无法由MCT检测,只能用灵敏度稍低的TGS检测器检测。

操作DRS时,先收集溴化钾粉末的单光束漫反射光谱,再把样品与溴化钾相混,或把样品放置在溴化钾粉末之上,收集其单光束反射光谱,然后两者相除,再经K-M方程转换便可得到样品浓度与光谱强度有线性关系的漫反射光谱。

由漫反射装置图可以看出,DRS特别适用于表面不规整、不透明的固体样品的研究,比如煤、水泥等<sup>[77]</sup>。吸附在氧化硅、玻璃纤维等填料表面的偶联剂的结构形态<sup>[78]</sup>,橡胶帘线表面涂层的化学反应<sup>[79]</sup>等,都可以用漫反射技术得出满意的结果。

### 3. 影响DRS的因素

粒子的大小与表面DRS谱的强度及峰形有一定的关系。Griffith对KCl的颗粒大小与漫反射谱图的关系作了系统的研究,发现在高波数与颗粒较小时,出现较强的反射强度,如图3-52所示<sup>[80]</sup>。同时还发现:对于有机物样品,粒径的不同还可能导至峰宽、强度的变化,如图3-53所示<sup>[80]</sup>。

碱金属卤化物作为DRS的基准物的缺点是它易吸收水分和空气中的有机物,因此在 $3300$ ,  $1640$ 和 $2950\text{cm}^{-1}$ 附近出现吸收峰。由于硅、锆的纯化和研磨方便,也可作为基准物,但主要缺点是在 $1100\sim 900\text{cm}^{-1}$ 区域有表面氧化层的强吸收谱带,且其反射性不如KCl好。

### 4. 漫反射光谱在高聚物研究中的应用

(a) 聚合物的氧化反应: DRS光谱法适用于难溶、难熔的表面不规整、不透明的聚合物样品的红外光谱研究,且对样品无需进行制备即可收集光谱。可以将样品与KBr粉末相混,也可将样品放置于样品池中的KBr粉末之上。图3-54是漫反射光谱法研究粉末聚二甲基富烯在空气中的自然氧化过程<sup>[81]</sup>。由图3-54可见,随着聚合物样品在空气中暴露时间的加长, $3000\text{cm}^{-1}$ 附近的C-H伸缩振动谱带逐渐变弱,而 $1720\text{cm}^{-1}$ 附近的C=O伸缩振动谱带及 $3400\text{cm}^{-1}$ 附近的O-H伸缩振动谱带逐渐增强。漫反射光谱的谱带强度的变化,表

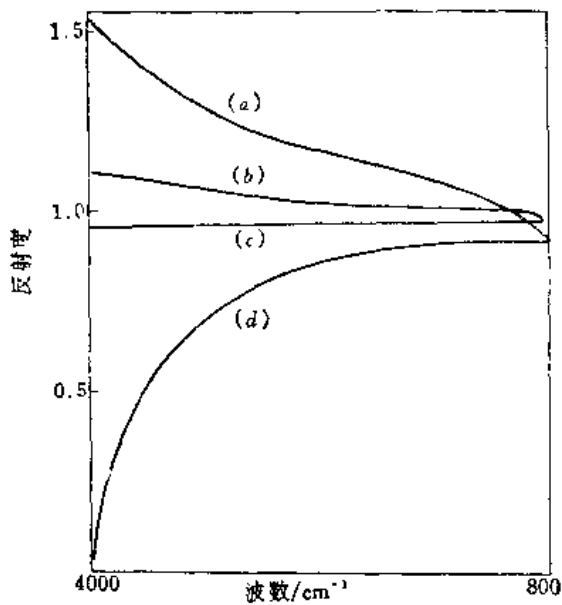


图 3-52 不同的粒径的KCl的漫反射光谱  
(a)  $\bar{d} < 10 \mu\text{m}$ ; (b)  $10 \mu\text{m} < \bar{d} < 75 \mu\text{m}$ ;  
(c)  $75 \mu\text{m} < \bar{d} < 90 \mu\text{m}$ ; (d)  $\bar{d} > 90 \mu\text{m}$

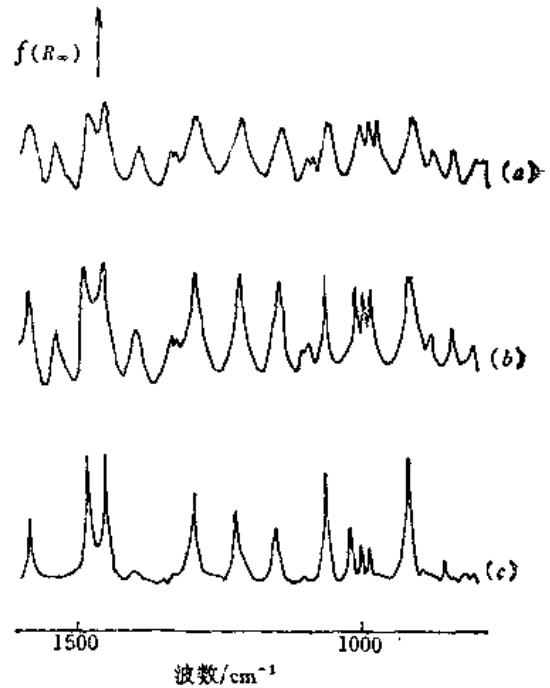


图 3-53 纯偶氮苯的漫反射光谱 $f(R_\infty)$ 与  
样品颗粒直径的关系  
(a)  $\bar{d} > 90 \mu\text{m}$ ; (b)  $75 \mu\text{m} < \bar{d} < 90 \mu\text{m}$ ; (c)  $\bar{d} < 10 \mu\text{m}$

示了该聚合物的空气氧化过程。通过对谱带强度的测定,还可得到氧化动力学的数据。

(b) 聚合物的表面梯度结构: Koenig等人为了研究薄膜样品的表面结构,采取了在膜表面加少量KBr粉末方法,逐步减少光的穿透深度。图3-55是用这种方法研究聚酯表面聚四氟乙烯(PVF<sub>2</sub>)涂层的漫反射光谱<sup>[82]</sup>。图3-55中最上面是纯PVF<sub>2</sub>的漫反射光谱,最下面的是纯PET薄膜的漫反射光谱。在29.5 μm厚的PET膜上涂上1.5 μm厚的PVF<sub>2</sub>,再在其上方撒上不同厚度的KBr粉末,再收集其DRS光谱。由图可见,当涂层上面的KBr粉末逐渐增加时,光谱越来越接近纯PVF<sub>2</sub>的光谱,说明在薄膜上方撒上KBr粉末后,光线在样品中的穿透深度逐渐变浅了,因而得出的漫反射光谱更具有表面光谱的特征,这样即得表面的梯度结构信息。此法还可用来研究Kevlar-49纤维表面吸附的水分子<sup>[83]</sup>。

(c) 硅烷偶联剂的结构形态: 用漫反射光谱研究偶联剂在基体表面的结构形态,对深入了解复合材料界面结构有重要意义。这里以

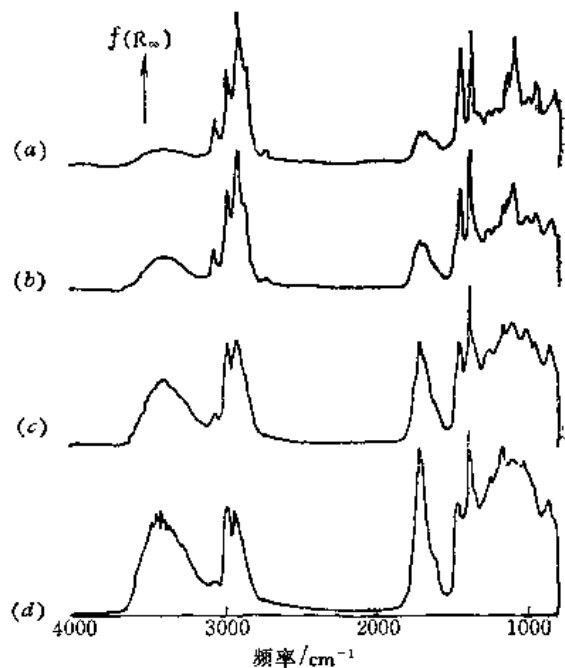
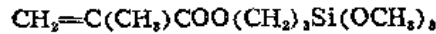


图 3-54 粉末状聚二甲基富烯暴露在空气中的  
氧化过程的漫反射IR谱  
暴露时间: (a) 15min; (b) 70min;  
(c) 255min; (d) 1285min



$\gamma$ -MPS及其水解体在中碱玻璃(E-Glass)表面结构为例,介绍这一光谱技术的效用。 $\gamma$ -MPS的结构式为:



其水解体结构式为:



$\gamma$ -MPS水解体缩合后的低聚物结构式为:



先将玻璃纤维或玻璃布表面有机物洗去,或加热至350~400℃,冷却后浸入浓度为2%的 $\gamma$ -MPS水溶液(用醋酸调节pH=3.5),5分钟后取出,抽滤除去表面的液体,加热使偶联剂缩聚,便可用DRS测定其表面红外光谱。图3-56为玻璃纤维表面吸附物的漫反射光谱。B放大7倍后可以清楚地看到3600~3000 $\text{cm}^{-1}$ 区域及1800~1500 $\text{cm}^{-1}$ 区域的偶联剂的振动吸收<sup>[84]</sup>。

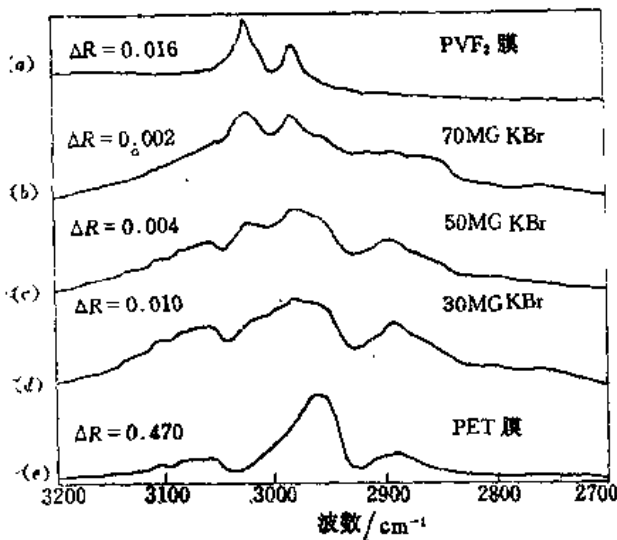


图 3-55 PET表面聚四氟乙烯涂层的漫反射光谱 (a) PVF<sub>2</sub>; (e) PET漫反射光谱, (b~d) 29.5 $\mu\text{m}$  PET表面1.5 $\mu\text{m}$ 厚PVF<sub>2</sub>的漫反射光谱, 面上盖有KBr粉末

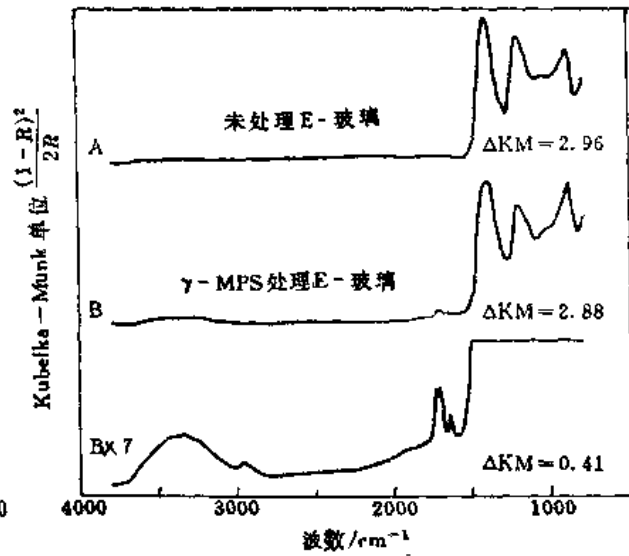


图 3-56 未处理及 $\gamma$ -MPS处理后的玻璃纤维的漫反射光谱(玻璃纤维没有研磨成粉)

图3-56 A为玻璃纤维的漫反射光谱; B为涂有 $\gamma$ -MPS偶联剂的漫反射光谱。由于玻璃有强烈的吸收,所以很难作出有效的差减谱。但中碱纤维(E-Glass)在1500 $\text{cm}^{-1}$ 以上的波数区域几乎没有红外吸收,因而无需采用差减法。直接将光谱放大便可得到清楚的偶联剂谱带。图3-57左图及右图分别为经 $\gamma$ -MPS偶联剂处理后的玻璃纤维及玻璃纤维布加热后的漫反射光谱<sup>[84]</sup>。图3-57左图为玻璃纤维表面加热时在位红外漫反射光谱。所有的谱图均用玻璃的倍频谱带为参照做了归一化处理。随着加热时间的增加,氢键键合的O—H谱带的强度迅速下降,并且频率向高波数区域移动,这是由于偶联剂SiOH官能团缩合引起的谱带变化。3-57右图为玻璃布的在位漫反射光谱。玻璃布表面涂层 $\gamma$ -MPS水解体在120℃进行了固化反应,1718 $\text{cm}^{-1}$ ;

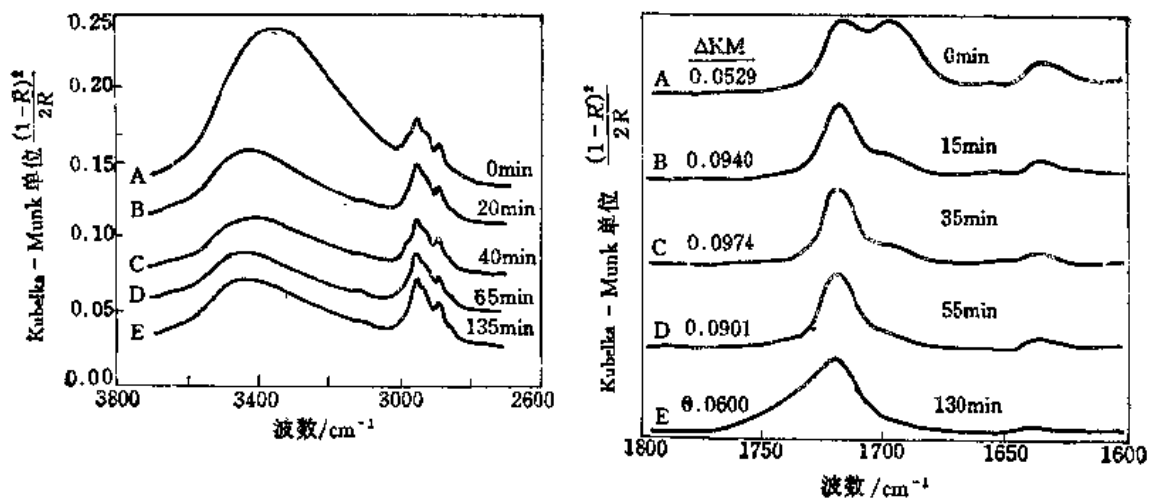


图 3-57 左图,  $\gamma$ -MPS处理的玻璃纤维在80℃加热后的漫反射红外光谱  
右图,  $\gamma$ -MPS处理的玻璃纤维在120℃加热后的漫反射红外光谱

谱带为C=O的伸缩振动,  $1696\text{cm}^{-1}$ 肩峰为形成氢键的C=O的伸缩振动。右图A清楚地显示了有相当数量的C=O与SiOH或HOH形成氢键。如果玻璃布涂了偶联剂后用空气在室温下吹2h, 可以发现氢键化的C=O谱带几乎没有下降, 但一经加热,  $1696\text{cm}^{-1}$ 谱带的强度迅速下降以至消失。在120℃长时间加热后,  $1734\text{cm}^{-1}$ 处出现肩峰, 这是由于部分C=C键发生了聚合或氧化反应, 破坏了原共轭结构, C=O伸缩振动向高波数区域移动。比较右图A, B和E可以看到 $1640\text{cm}^{-1}$ 区域的变化。由于C=C的伸缩振动( $1638\text{cm}^{-1}$ )及水的弯曲振动( $1632\text{cm}^{-1}$ )互相叠合, 使谱带解释较为困难, 但仔细比较谱带形状后不难发现, 由A→B的过程中, 主要是失去吸附水使得 $1640\text{cm}^{-1}$ 区域谱带强度下降。因为B谱上并未出现 $1734\text{cm}^{-1}$ 的肩峰, 在B→E的过程中,  $1734\text{cm}^{-1}$ 增强, 相应的 $1640\text{cm}^{-1}$ 谱带减弱, 因而可推论在这一过程中, 部分C=C发生了聚合反应, 导致部分C=O官能团失去了共轭结构。

$\gamma$ -MPS吸附在中碱玻璃纤维表面后, 由于物理、化学环境的不同有可能呈现不同的结构形态。图3-58为DRS测定的 $\gamma$ -MPS偶联剂中C=O官能团的谱带<sup>[84]</sup>。由 $\gamma$ -MPS的化学结构式可以看出, C=O处于与C=C共轭的状态, 其伸缩振动谱带位于 $1718\text{cm}^{-1}$ 。当 $\gamma$ -MPS水解后, SiOH或HOH与C=O形成氢键, 使C=O振动频率下降至 $1696\text{cm}^{-1}$ 。但当其受热后, 失去了氢键, 且C=C发生聚合反应后破坏了共轭体系, 使C=O伸缩振动频率移至 $1734\text{cm}^{-1}$ 。

$\gamma$ -MPS偶联剂在 $1660\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 区域的谱带包含了C=C伸缩振动及HOH弯曲振动叠合。图3-59为这一区域几个谱带的对比<sup>[84]</sup>。

图3-59A为吸附在玻璃纤维表面的水分的DRS谱带, 其频率为 $1632\text{cm}^{-1}$ 。 $\gamma$ -MPS水解后, 吸附在玻璃纤维表面, 从其DRS谱带中减去水的谱带, 便可得到纯的吸附在纤维表面的C=C伸缩振动谱带, 如图3-59B所示。图3-59C为未水解的 $\gamma$ -MPS的透射光谱。从这个谱

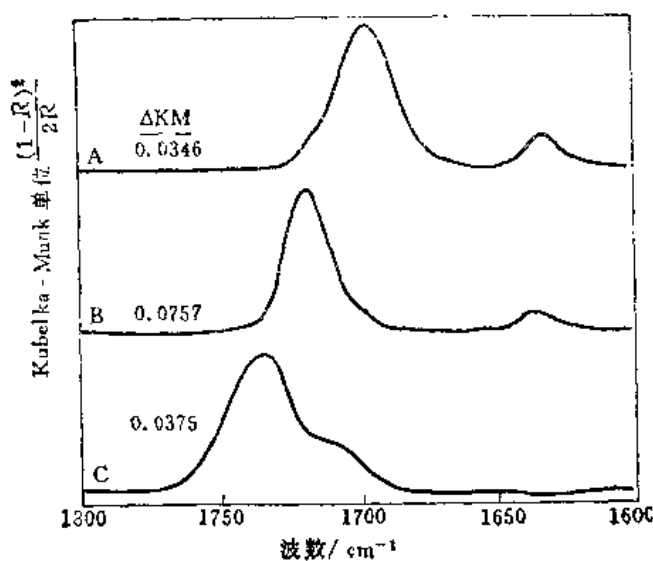


图 3-58 吸附在玻璃纤维表面的偶联剂  $\gamma$ -MPS 的 C=O 振动谱带

A. 氢键键合的共轭体系中的 C=O; B. 无氢键, 但处于共轭体系中的 C=O; C. 既无氢键又无共轭体系的 C=O

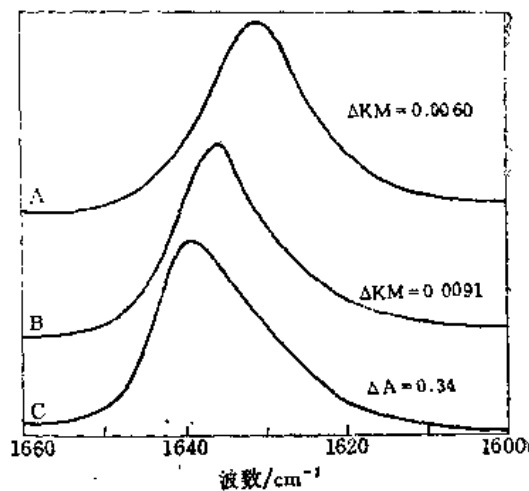


图 3-59 A. 吸附在玻璃纤维表面的水的 DRS 谱; B. 吸附在纤维表面  $\gamma$ -MPS 的 C=C DRS 谱; C. 未水解的  $\gamma$ -MPS 中 C=C 的透射光谱

带可以看出, 经差减法分离 C=C 与 HOH 谱带, 可以得出较为合理的吸附物的 C=C 谱带。

如上所述, 漫反射光谱法适用于不透明, 或表面不规整的固体样品的表面结构分析。其优点在于对样品几乎不需加以制备, 可以是粉末状的, 也可以是薄膜。玻璃纤维无论是纤维状还是织成布状, 都可以用漫反射光谱法测得表面结构或表面吸附物的光谱。

#### 3.4.4 反射吸收光谱(RAS)

红外光照射到涂有样品的金属片时, 大部分光线被反射出来, 称之为外反射或镜面反射。收集并检测反射光的信号, 从中减去金属本身的吸收, 就可以得到涂在金属表面的样品的信号。若光线的入射角在  $70 \sim 88^\circ$  之间, 则可测得被增强的光谱信号, 这就是红外反射吸收光谱法 (Reflection-Absorption Spectroscopy, RAS)。它可用于表征金属表面超薄层样品的结构, 是 Green 和 Francis 利用光波在金属表面的反射叠加现象而发展起来的一种表面光谱法<sup>(85,86)</sup>。到 70 年代末及 80 年代, RAS 已成为表征金属表面吸附物、涂料结构以及研究金属表面化学反应的重要方法。

由于大角度入射红外光在金属表面反射会产生叠加现象, FTIR-RAS 收集到的光谱信号的强度是同样厚度样品的透射光谱信号强度的  $10 \sim 30$  倍<sup>(85,87)</sup>。FTIR-RAS 可以提供有机化合物在金属表面的结构信息、官能团的排列方向及被吸附物与金属之间发生化学反应的信息。FTIR-RAS 技术在金属防腐蚀物、粘合剂、金属有机化合物、金属与高分子材料复合物与电子材料界面结构等研究方面可发挥重要作用。

##### 1. 光波在反射表面相干的直观分析及数学处理

在透射和反射过程中, 辐射对样品的物理作用是不相同的, 主要是辐射自身的变化。在

金属表面入射光与反射光发生了干涉现象，在表面附近组合形成驻波，它具有波节和波腹，其振幅在空间各个位置并不保持恒定。如果红外光以接近垂直的角度入射（入射角接近零），相干后在金属表面的振幅接近于零。这时，光波的电场矢量不能与样品的偶极矩充分地作用。因此，当入射角较小时，几乎得不到薄层样品的红外谱图。当红外光以 $70^\circ$ 以上的入射角照射到金属表面时，反射光的相位差与入射光的偏振性有关。如果入射偏振光电矢量垂直于入射面时，反射光对任何角度入射光的相位差都接近 $180^\circ$ ，如图3-60所示。这时，入射光与反射光相干的结果就导致在金属表面光波的振幅接近于零。

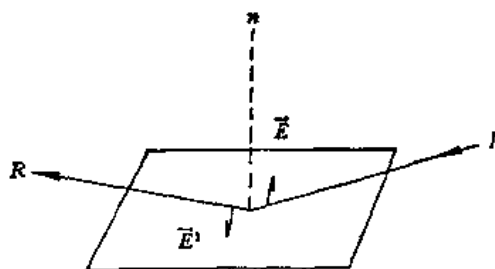


图 3-60 入射光电矢量垂直于入射面时与反射光叠加示意图

当入射偏振光电场矢量平行于入射面时，反射光的相位差随入射角的大小而变化。如果入射角在 $70^\circ \sim 88^\circ$ 范围内，相位差接近于 $90^\circ$ ，此时反射光与入射光相干，叠加成一椭圆驻波。在垂直于金属表面方向，电场矢量显著增强，如图3-61所示：

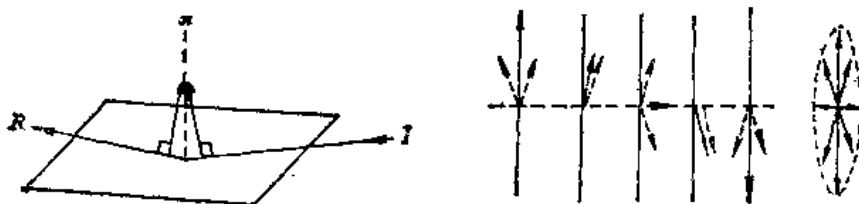


图 3-61 入射光电矢量平行于入射面时与反射光的叠加示意图

根据以上直观分析，可以推断出：如果金属表面涂层的分子是有序排列的，则垂直于表面的偶极矩的红外吸收将呈现明显的增强效应，而平行于表面的偶极矩的吸收则相对地被削弱了。因此，RAS技术可以用来研究金属表面涂层分子的取向。

金属表面薄层样品对光的反射吸收在数学上可以作为边界值问题来加以处理。

表面很薄的涂膜及金属基体表层的折光指数可以用复数形式来表示，分别为：

$$\tilde{n}_1 = n_1 - iK_1 \quad (3-75)$$

和 
$$\tilde{n}_2 = n_2 - iK_2 \quad (3-76)$$

周围空气的折光指数为 $n_0$ ， $K$ 为消光系数。

当入射光电场矢量平行于入射面时，从金属表面返回周围介质的总的电场振幅是：

$$r = (r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1}) / (1 + r_1 r_2 e^{-2\lambda\delta_1}) \quad (3-77)$$

式中 $r_1$ ， $r_2$ 及 $\delta_1$ 可由复数折光指数及样品厚度、入射角来计算。反射光的强度可表示为：

$$R = r r^* \quad (3-78)$$

这里 $r^*$ 是 $r$ 的共轭复数。

红外光波表面样品吸收后，反射光强度被削弱了，为此，引入吸收因子 $A$ 。

$$A = (R_0 - R) / R_0 \quad (3-79)$$

式中 $R_0$ 是 $K_1=0$ 时的反射光强度； $R$ 是 $K_1 \neq 0$ 时的反射光强度。吸收因子与入射角的关系可用图 3-62 加以说明。图 3-62 中所用的金属是铜，金属表面样品为一高分子膜。经计算机求解，当入射角较小时，吸收因子 $A$ 可忽略不计。但随入射角的增大， $A$ 值迅速增加。在 $88^\circ$ 低掠角入射时， $A$ 达极大值。

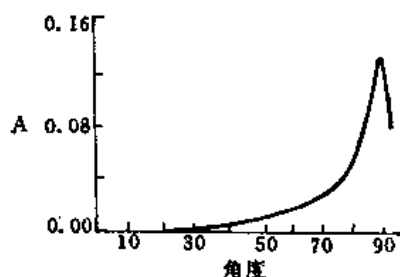


图 3-62 吸收因子与入射角的关系

当入射偏振光电场矢量垂直于入射面时，计算结果表明，不管入射角的数值是多少，垂直于入射面的偏振光在反射表面的电场振幅都接近于零。

数学处理与直观分析的结论是一致的：当入射偏振光平行于入射面时，在表面的电场振幅随入射角的增大而增强。当入射偏振光垂直于入射面时，在反射表面的电场振幅接近于零。由此可知，入射光如果是非偏振光，在表面与反射光相干后有可能带有偏振的性质。实际上虽然目前使用RAS仪器中的入射光多数是偏振光，但也有用普通红外光的例子<sup>(87)</sup>。

## 2. 反射吸收光谱法的实验技术

图3-63是一次反射的RAS装置示意图<sup>(88)</sup>。和内反射光谱不同，在表面反射其能量是有损失的。有人使用多次反射装置，即将两片涂有样品的金属相向平行排列，使入射光在两片金属之间来回多次反射，从而增强样品的信号。但由于每次反射都伴有能量损失，因而必须对应不同的情况，选择一个最佳的反射次数，以得到高的信噪比。如果入射角选择适当，对于大多数金属来说，只用两次反射就可以得到最大的信噪比<sup>(89)</sup>，仅金、铜和银除外，它们分别需要3、4和6次反射。但大多数情况下可以采用一次反射装置。

在调节RAS光路时，入射角是取得增强信号的重要因素。目前商用的RAS装置大多固定好入射角的角度。由图3-62可知，光线以低掠角（ $88^\circ$ ）入射时，吸收因子可达极大值。用这种RAS装置可以测到金属表面极薄的高聚物的信号，且可根据谱带相对强度的变化判别官能团的排列方向。如果采用小于 $70^\circ$ 的入射角，则只能得到较厚的涂层的反射光谱，且不能判别分子取向。

为了制得极薄的样品，可以把样品溶解在溶剂中，配成稀溶液（ $0.001 \sim 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。然后把抛光的金属浸在溶液里，再缓慢从溶液中匀速抽出，溶液挥发后，样品即涂在金属表面。也可把溶液滴在金属表面，溶剂挥发后，样品分子即按一定方向或混乱地排列在金属表面。

反射吸收光谱法应用的范围极广，下面将介绍应用的一些例子。

## 3. FTIR-RAS在涂层结构研究中的应用

(a) FTIR-RAS的光谱特征：FTIR-RAS可以提供有机化合物在金属表面的结构信息，如用以表征金属表面的环氧树脂、偶联剂、长链脂肪酸等样品<sup>(90,91)</sup>。RAS的光谱特征可用聚酯薄膜的谱图为例加以说明。图3-64(a)是 $100 \text{ \AA}$ 厚的聚酯在金属钢板表面的RAS光谱，(b)是聚酯薄膜的透射光谱。透射谱中的谱带都能在RAS谱中找到相应的谱带，二者基本相似，只是RAS谱中高波数部分的吸收峰相对于透射谱而言要强烈一些（与ATR内反射法相反）。另外，由于光学畸变效应，导致某些谱带略有位移。例如， $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动在透射谱

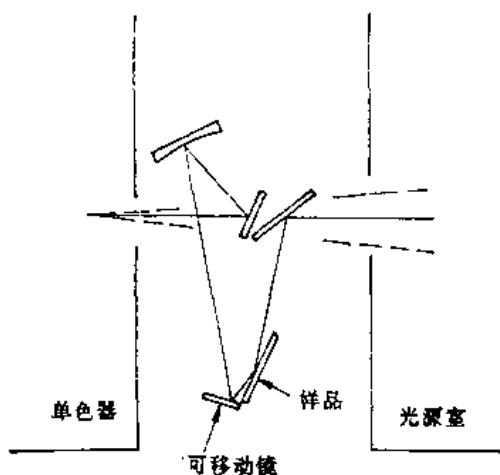


图 3-63 一次反射的反射吸收光谱法装置示意图

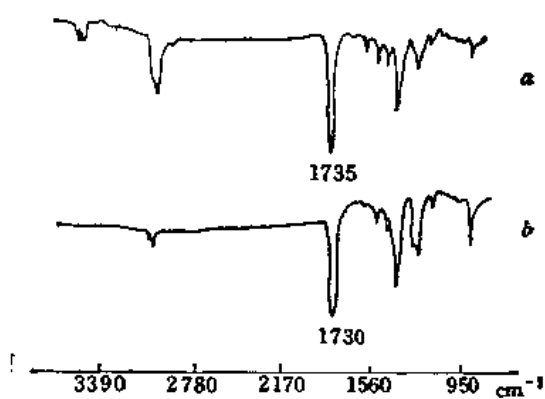


图 3-64 (a) 100 Å 厚聚酯薄膜的RAS光谱;  
(b) 聚酯透射光谱

中位于 $1730\text{cm}^{-1}$ ，而在RAS谱图中位于 $1735\text{cm}^{-1}$ 。

(b) RAS研究金属表面吸附分子官能团取向：RAS还可用来研究金属表面吸附分子的取向。由于反射光与入射光的相干作用，在金属表面形成增强了的垂直于表面的电场矢量。如果样品中某偶极矩与金属表面垂直，该偶极矩与反射叠加后的光在表面的电场充分作用，相应的振动谱带出现明显的增强效应。如果样品中某偶极矩与金属表面平行，由于相干后的光在平行于金属表面方向的电场分量很小，因而这一跃迁矩的谱带强度就很弱，这就是所谓的“表面选择定则”(Surface Selection Rule)。Ishida 等人研究了 2-十一烷基咪唑在 14 K 金表面的RAS光谱，如图 3-65 所示<sup>[87]</sup>。

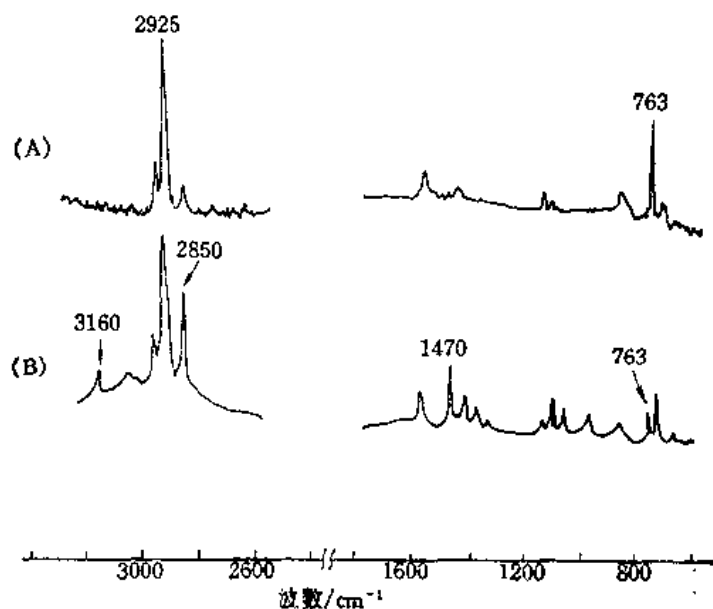


图 3-65 (A) 2-十一烷基咪唑在金表面的RAS谱  
(B) 2-十一烷基咪唑的透射谱

比较图3-65中RAS光谱与透射光谱，可以发现RAS谱中 $2925\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动及 $763\text{cm}^{-1}$ 的咪唑环的 $\text{CH}$ 面外弯曲振动的相对强度明显地增强了。根据选择定则，这些振动的跃迁矩垂直于金的表面。相反， $3160\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{NH}$ 伸缩振动， $2850\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{CH}_2$ 对称伸缩振动， $1470\text{cm}^{-1}$ 的 $\text{CH}_2$ 弯曲振动， $1578\text{cm}^{-1}$ 的咪唑环的伸缩振动在RAS谱中明显变弱，说明这些振动的跃迁矩平行于金属表面。根据光谱强度的变化，可以推论出该化合物在金表面排列如图3-66：

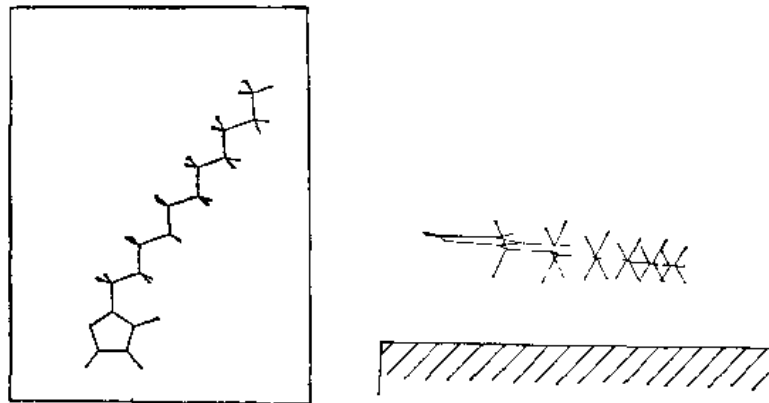
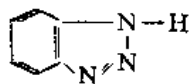


图 3-66 左图：2-十一烷基咪唑在金表面排列的俯视图；  
右图：侧视图

(c) RAS研究金属表面化学反应：RAS也是表面化学研究中的一种有效手段。Smith等人研究了太阳能转换装置中金属对聚合物光老化的催化作用<sup>[92]</sup>。薛奇等人用反射吸收光谱法、表面增强拉曼及光电子能谱系统地研究了咪唑类化合物在银、铜等金属表面的结构，发现咪唑、苯并三氮唑、苯并咪唑等极性有机物在金属表面的去质子反应，在有共吸附氧的存在下可生成配位聚合物<sup>[93-98]</sup>。苯并三氮唑与铜反应后的RAS谱如图3-67。

苯并三氮唑的化学结构式为：



(BTAH)

在其透射谱中，存在强烈的多重 $\text{N-H-N}$ 伸缩振动<sup>[99]</sup>，但在其RAS谱中，几乎看不见 $\text{N-H-N}$ 的谱带，仅在 $3052\text{cm}^{-1}$ 存在一较弱的谱带。而RAS谱与 $\text{Cu}^+(\text{BTA})^-$ 的透射谱极为相似。根据IR光谱的变化，推论在铜表面发生了如下的化学反应。

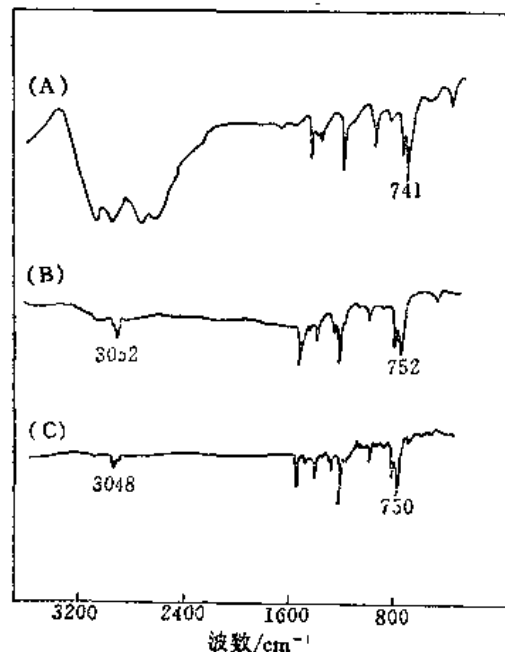
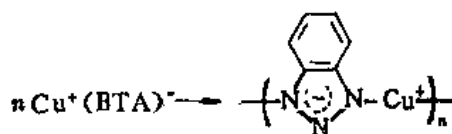


图 3-67 (A) 苯并三氮唑透射谱；(B) 苯并三氮唑化学吸附在Cu板表面的RAS谱；  
(C) 苯并三氮唑-铜盐透射谱



拉曼、光电子能谱等仪器分析，证实了上述产物的化学结构<sup>[93~98]</sup>，而且类似的化学反应还能发生在其它极性有机物与铜、银金属之间<sup>[100~103]</sup>。

#### 4. FTIR-RAS技术的近期研究

双调制偏振FTIR-RAS技术：用FTIR-RAS技术收集金属表面超薄层样品的红外光谱时，检测器接收到的总的光能中样品信号只占很少一部分，从而使干涉图的信噪比受到模数转换器的动力学范围的限制。双调制偏振FTIR技术应用于RAS光谱研究，可以有效地提高投送到检测器上的光线中样品信号所占的比例，降低模数转换器的动力学范围，提高光谱的信噪比<sup>[104]</sup>。双调制偏振技术装置的特点是：入射光经迈克耳逊干涉仪进行第一次调制后，通过偏振器，再由ZnSe光弹调制器进行第二次调制，射到反射吸收装置的样品上，反射光经NaCl窗口及检测器，最后进入检测器中。光弹元件的基本振荡频率是37kHz，并且在74kHz频率振荡时，可以转变偏振光的偏振度。由于反射吸收装置中的样品仅吸收平行于入射面的入射光，74kHz频率的信号中包含了样品的RAS光谱。这样，干涉仪的傅里叶频率调制

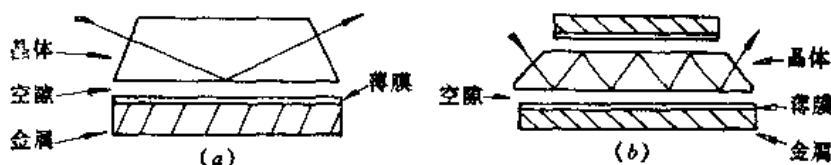


图 3-68 FTIR表面电磁波装置  
(a)Otto构型；(b)多重Otto构型

及光弹元件的高频调制同时存在，检测信号中包含了两种干涉图。为了观察74kHz频率中所包含的信号，需用过滤器消去强得多的通常的干涉信号。锁定放大器即可对74kHz在金属表面诱发起表面电磁波，可以用作研究表面结构的探针。Otto和Ishida采用如图3-68的装置，利用表面电磁波的作用，显著地提高了RAS光谱的灵敏度<sup>[109~111]</sup>，如图3-69所示。

#### 5. 漫反射装置测定金属丝表面的RAS光谱

金属丝外形是圆柱形，入射光照到其表面后，将向各个方向反射，难以汇集到平面形的收集镜中。如使用ATR法，由于金属丝和内反射晶体板很难充分接触，故测量效果不理想。

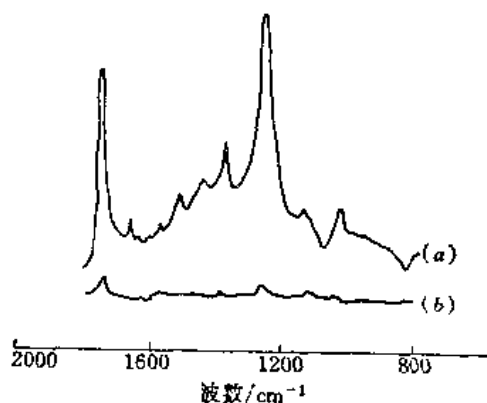


图 3-69 PVAC在钢表面的IR光谱  
(a)表面电磁波技术获得的RAS光谱；  
(b)普通FTIR-RAS光谱



薛奇、江善根等使用漫反射装置收集金属丝表面涂层的反射光谱：使样品按轴向平行排列，当与入射光平行时，得到反射吸收光谱；当与入射光相垂直时，得到样品的信号极弱。如图3-70及3-71所示：

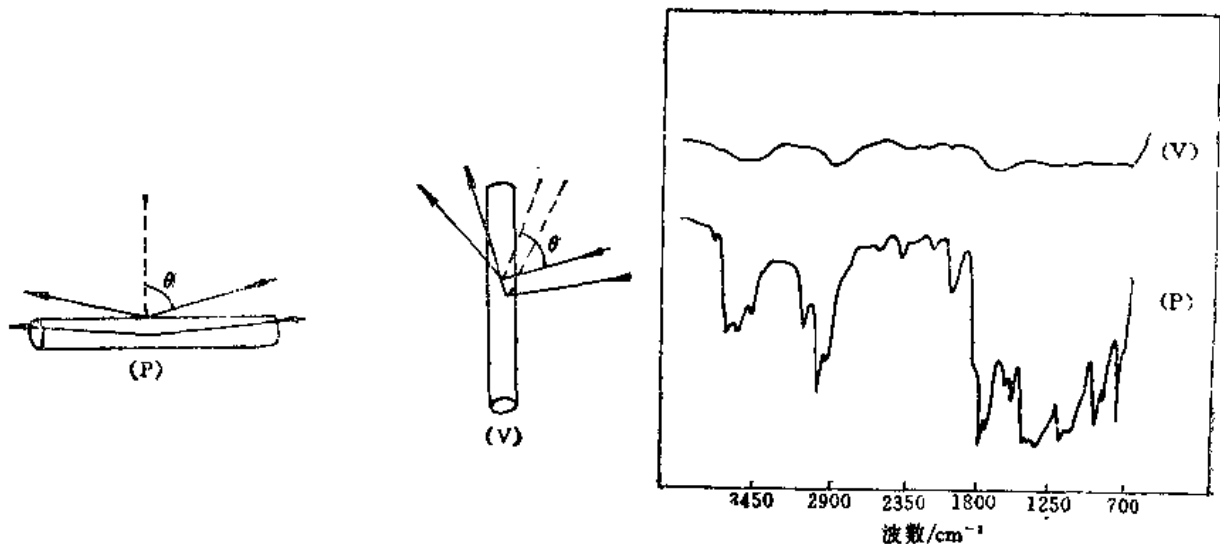


图 3-70 入射光在金属丝表面反射示意图  
(P)与入射光平行；(V)与入射光垂直

图 3-71 用漫反射装置收集金属丝表面的  
PET反射光谱  
(P)与(V)的含义同图3-70

用这一方法可收集金属丝表面涂层<sup>[112]</sup>表面电化学反应<sup>[113,114]</sup>的光谱，还能研究纤维表面的分子结构<sup>[115,116]</sup>及官能团取向<sup>[117]</sup>。这一方法巧妙地综合了DRS及RAS的特点，已被Griffiths等人多次引用<sup>[118,119]</sup>。

红外反射吸收光谱由于其灵敏度高，适应面宽，信息量丰富，已成为研究金属表面涂层结构与分子取向、金属表面化学反应的有效手段<sup>[120]</sup>。

### 3.4.5 傅里叶变换红外光声光谱

当样品被周期性调制光照射时，如果对某波长有吸收，就从振动能级的基态跃迁至激发态，当从其激发态回到基态时，能量以热的形式被释放出来。由于入射光是周期性的调制光，所以样品的放热也是周期性的，造成了样品池中气体介质周期性的扰动，产生“声音”，由一高灵敏的“耳机”检测出来，转化为光谱信号。这就是光声光谱(Photoacoustic Spectroscopy, PAS)。这一现象首先是Bell在1880年发现的<sup>[121]</sup>。因光声信号依赖于光源的强度，所以在早期的大多数研究中，都是在容易获得强光源的紫外-可见光区内进行的。1960年激光出现以后，由于采用单色性、可调谐、高功率的激光作光源，采用高灵敏度的空气麦克风、面体换能器以及现代电子测量技术，使光声光谱技术进入一个新的发展阶段。在大气痕量物质的检测中，已达到 $10^{-9}$ (ppb)的数量级。由于在红外区目前所用的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 及半导体激光等只能在 $50\sim 200\text{cm}^{-1}$ 的范围内改变振动波长，能进行高灵敏度的气体分析，但对凝聚态样品则不适用，因后者需要在宽的波数范围进行测量。应用宽带的热辐射光源可

以获得波数范围极广的有关物质的光谱信息，但遗憾的是光源强度弱，测量灵敏度受到很大的限制。

傅里叶变换红外光谱仪因具有多路传输和高光通量的优点，使其分辨率和灵敏度比普通色散型红外光谱仪高得多，对红外光声光谱的测量极为有利。1978年Builmer和Busse最早进行了PAS的干涉测量<sup>[122]</sup>，而1979年Vidrine和Rockley各自获得了固体傅里叶变换红外光声光谱<sup>[123, 124]</sup>。FTIR-PAS的应用近十几年来获得了迅速发展，对气体、液体、固体样品都能进行测量，特别是对那些颜色深暗、不透光、强散射的固体样品，用常规红外透射法难以测量时，用FTIR-PAS可不需样品制备或只要稍加制备就可以毫无困难地直接进行测量<sup>[126]</sup>。各公司的FTIR光谱仪已配有标准光声附件。本节介绍FTIR光声光谱的一般原理以及在高聚物样品表面结构研究领域的应用。

### 1. 光声光谱的一般原理

在讨论固体样品的光声光谱时，涉及到物理量有样品的厚度  $l$ 、样品的光学吸收长度  $l_\beta$ ，以及样品的热扩散长度  $\mu_s$ 。 $l_\beta$ 和 $\mu_s$ 可用下面的公式表示：

$$l_\beta = 1/\beta \quad (3-80)$$

$$\mu_s = 1/a_s = (2\alpha_s/\omega)^{1/2} = (2k_s/\omega\rho_s c_s)^{1/2} \quad (3-81)$$

式中  $\beta$ ：光吸收系数； $a_s$ ：热扩散系数； $\alpha_s$ ：热扩散率； $k_s$ ：热传导率； $\rho_s$ ：密度； $c_s$ ：比热容； $\omega$ ：入射光的调制频率。

样品表面气体的热扩散长度  $\mu_g$ 亦可用式 (3-81) 表示。

光声光谱中常用的测量方法叫气体微音器法。以圆频率为 $\omega$ 的调制光入射于样品上，光波射入样品内的深度为式 (3-80) 所定义的 $l_\beta$ ，这 $l_\beta$ 部分样品吸收光后，产生周期性的热，热流经两种途径以声波形式被微音器检测。一种途径是在 $l_\beta$ 内产生的弹性波使样品表面产生机械振动，再使表面附近的气体层产生声波。另一种途径是样品热扩散长度 $\mu_s$ 内的热传到表面，样品表面的薄气体层 $\mu_g$ 部分被周期性地加热。这个气体层成为一个气体活塞使样品池内其它气体膨胀、收缩而产生声波。这些声波由微音器的压力传感器检测，并被转换为光谱信号而被放大和记录。如图3-72。对于后者厚度为 $\mu_g$ 的薄气体层产生光声信号的理论称之为“简单活塞模型”，而前者的机械振动理论叫“复合活塞模型”。通常机械振动的效果比气体活塞的效果小得多，但当样品极透明时，或当调制频率高时，即 $\mu_s$ 与 $l_\beta$ 相比非常小时，机械振动的贡献就变大了，这时以微音器检测的效果还不如在样品上直接安放压电元件检测更为有利。

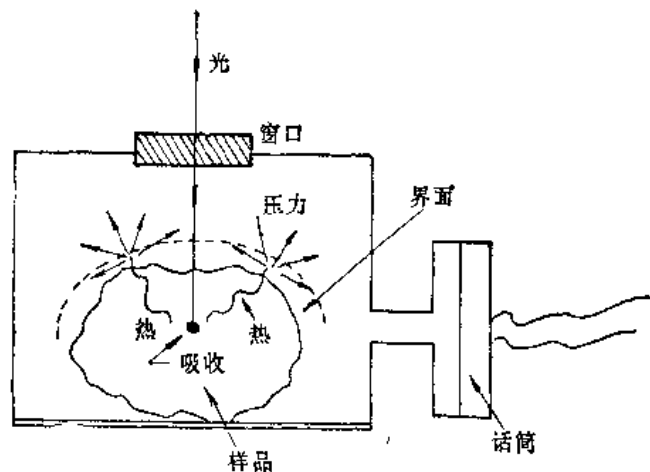


图 3-72 光声方法原理示意图

在“简单活塞”理论中，样品在光学上透明与不透明，以及热学上的厚与薄是很重要的

因素。在紫外-可见光区进行光声光谱测量时，信号饱和是个严重问题。在FTIR-PAS测量中，对光学上不透明、热学上厚的样品，在某些情况下，也会出现光声信号饱和的现象。但如果改变光源调制频率，使样品热扩散长度 $\mu$ 小于光学吸收长度 $l_0$ 时，信号饱和的现象可以避免。改变光源的调制频率还可以得到有关样品表面结构和深层剖面的光谱信息，因此，FTIR-PAS除作为一种常规的红外光谱定性定量测量技术之外，尤其适于表面化学的研究，现已广泛应用于表面化学改性、催化反应、表面腐蚀和半导体材料等研究。其缺点是灵敏度低，常常需要扫描数百至数千次，所以只用于FTIR光谱仪进行红外光声光谱的测定，不能用于色散型红外光谱仪。

## 2. FTIR光声光谱的特征<sup>[127]</sup>

光声检测最适于分析、研究强烈散射或光学不透明的试样，而这恰恰是常规红外吸收光谱的不足。例如含有大量炭黑的黑色试样，用常规红外方法分析很难得到满意的光谱信息，但用光声检测它们并不困难，因为光声信号是由试样吸收光引起表面层的气体压力变化所产生的，强烈散射的试样只能降低入射光的强度，一般不影响光谱面貌。光声法的另一优点是试样制备容易，一般无特殊要求。图3-73为某含腈基树脂不同形貌的FTIR-PAS谱图。无论样品是粉末、锯齿状、平面状还是与KBr压成片，都可以得到清晰的谱图。红外光声光谱与红外吸收光谱图相类似，横坐标是波数，但纵坐标是光声强度。图3-74是与图3-73相似的试样测得的漫反射光谱。由图可见，漫反射技术测粉末含腈树脂效果很好，而PAS可适用多种外貌的样品。

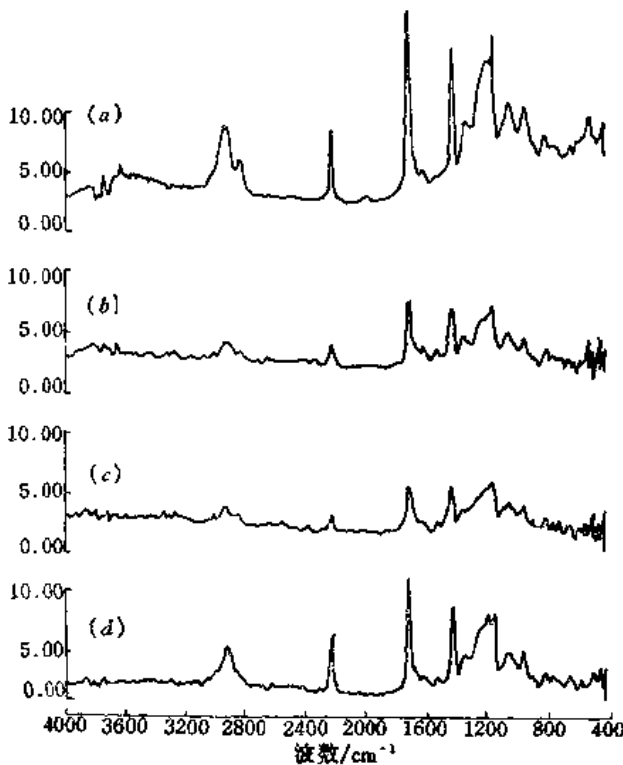


图 3-73 某含腈树脂不同外形样品的FTIR-PAS光谱  
(a)粉末; (b)锯齿; (c)光滑表面; (d)压片

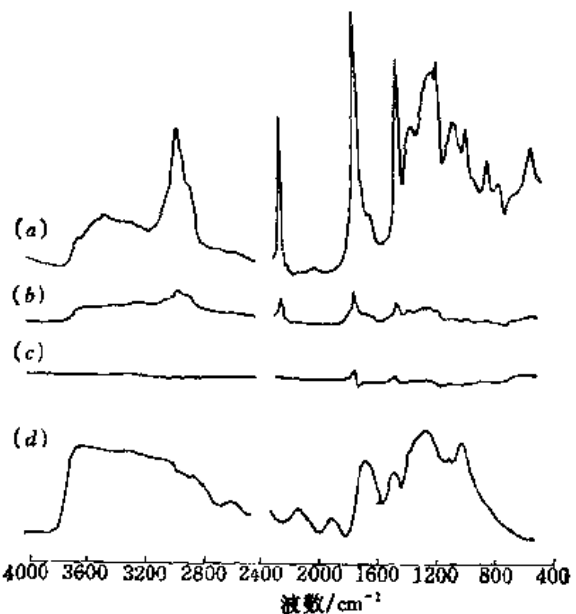


图 3-74 某含腈树脂的FTIR-DRS光谱  
样品外形分别为(a)粉末; (b)锯齿;  
(c)光滑表面; (d)压片

光声光谱是通过样品周围的气体振动来传递光谱信号的,因而样品池中气体的性质、组成及压力会对光声效果产生影响。Wong 等人研究了在通常大气压下若干种气体的光声效果,认为对红外光声光谱的检测,以氦气为最佳<sup>[128]</sup>。Koenig等人分别使用容易极化的氙气和难极化的氦气作介质,比较光声谱图,得到了表面吸附物分子取向的信息<sup>[129]</sup>。

光声光谱的另一特征是热扩散长度 $\mu_s$ 受入射光调制频率的影响,如式(3-81)所表述。调制圆频率与动镜速度由下面两式确定:

$$\omega = 2\pi f \quad (3-82)$$

$$f = c \cdot v \quad (3-83)$$

式中  $c$  为干涉仪的光学速度,是动镜线速度的四倍, $v$  为辐射频率。通常FTIR能在几厘米/秒动镜速度范围内进行调节,因而改变了动镜速度亦即调节了光声光谱的检测速度。动镜速度越慢,检测程度越深。图3-75是不同动镜速度下测得的PVF<sub>2</sub>-PET光声光谱。PVF<sub>2</sub>涂在PET表面,厚度为6 $\mu\text{m}$ 。PET的特征谱带为1730 $\text{cm}^{-1}$ 的羰基伸缩振动。由图可见,当动镜速度为1.2 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时,几乎看不出1730 $\text{cm}^{-1}$ 谱带。随着动镜速度的变慢,1730 $\text{cm}^{-1}$ 谱带逐步出现和增强。说明动镜速度快时,只能测得样品浅表层的信息。

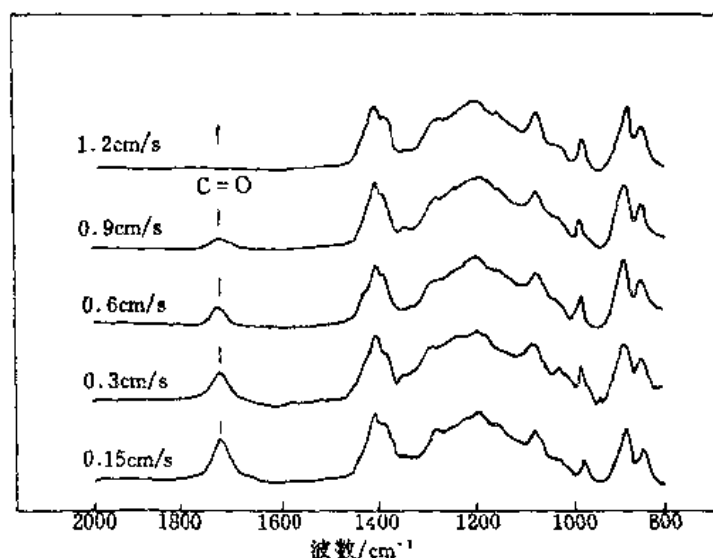


图 3-75 PET表面涂有6 $\mu\text{m}$  PVF<sub>2</sub>样品在不同动镜速度下的FTIR-PAS光谱

图3-76为固定动镜速度(0.3 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )下,不同厚度的PVF<sub>2</sub>在PET表面的光声光谱。由图可见,在这一调制频率下,中红外区在PVF<sub>2</sub>表层中的光声光谱检测深度约在9 $\mu\text{m}$ 左右。

### 3. 光声光谱在聚合物结构研究中的应用

(a) 表面结构: 织物纤维通常经表面化学处理进行改良。Fateley等人用光声光谱来检测表面处理剂的光谱信号。图3-77为PET及表面处理后的PET纤维的光声光谱,二者几乎没有区别。看来很难用这一光谱技术来检测PET的表面处理剂,因为积聚在PET表面上的处理剂数量很少,而且处理剂的红外谱图与PET极为相似。通过仔细检查PET及处理剂的谱图,发现两者的主要区别在于:在处理剂的谱图上有一强烈的CH伸缩振动吸收峰(2880

$\text{cm}^{-1}$ )。在表面处理后的PET光谱上, 该谱带很弱, 但随着调制频率提高后, 逐步增强, 如图3-78所示。

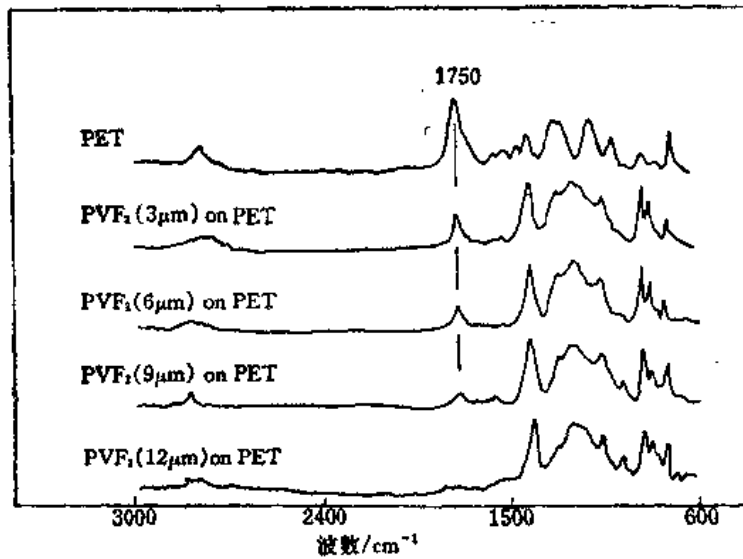


图 3-76 在固定动镜速度 ( $0.3\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 条件下PET表面不同厚度的PVF<sub>2</sub>涂层的FTIR-PAS光谱

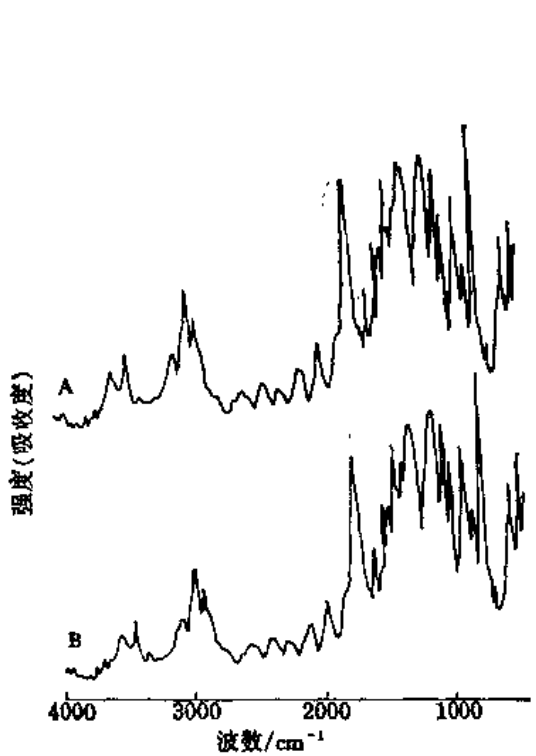


图 3-77 红外光声光谱  
(A) 未经表面处理PET;  
(B) 经表面化学处理的PET



图 3-78 (A~D)在各种光学速度下测得的表面处理后的PET的光声光谱  
(A) $0.235\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (B) $0.385\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  
(C) $0.665\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (D) $1.119\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  
(E)表面处理剂的光声光谱

FTIR-PAS 可用来研究聚氯乙烯 (PVC) 的降解。PVC 复合材料在沙漠中风蚀了 6 个月，用两种不同的调制频率测定其光声光谱。如图 3-79 所示。在风蚀后的样品的谱图 A 和 B 中，有宽大的  $3300\text{cm}^{-1}$  谱带，归属于氢键键合的 OH 伸缩振动。表明在风蚀后的 PVC 复合物近表面存在羟基。在这两个谱图中还能发现  $1034\text{cm}^{-1}$  谱带，表面风蚀而产生了一  $\text{CHOH}$ —结构。当调制频率改变，由  $0.235\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  增加至  $0.665\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ， $1034\text{cm}^{-1}$  谱带的强度也增加了。因为 PVC 在该辐射处的热扩散深度在上述两种动镜速度下分别为  $12.8$  和  $7.6\mu\text{m}$ 。在动镜速度较快时观察到较强的 C—O 振动谱带，这表明在  $7.6\mu\text{m}$  的表面比内层有更多的氯原子参与了水解。

Balizer 用 FTIR-PAS 研究了共混物 PET/PBT 的结晶过程。混合物质量比为 80/20。根据 Koenlg 和 Buen'o 的工作，把  $848\text{cm}^{-1}$  谱带作为结晶吸收特征峰，因为在该处对应于乙炔基乙二醇部分的反式摇摆振动<sup>[17]</sup>。样品在不同退火时间下的光声光谱如图 3-80 所示。

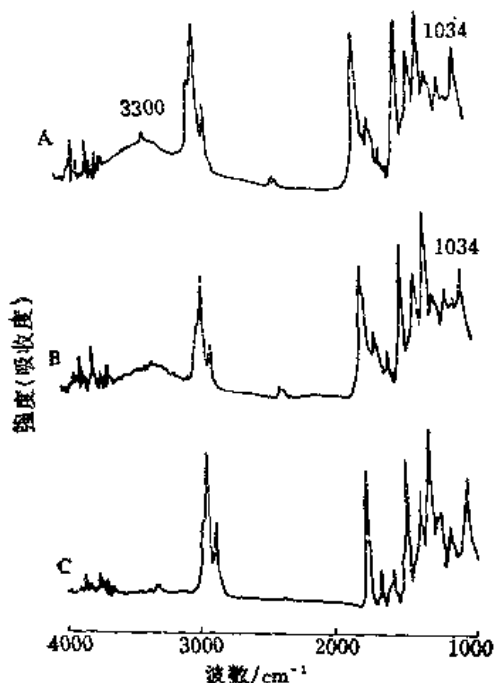


图 3-79 风蚀后的 PVC 的光声光谱  
测定的光学速度为：(A)  $0.235\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ；  
(B)  $0.396\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ；(C)  $0.665\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$

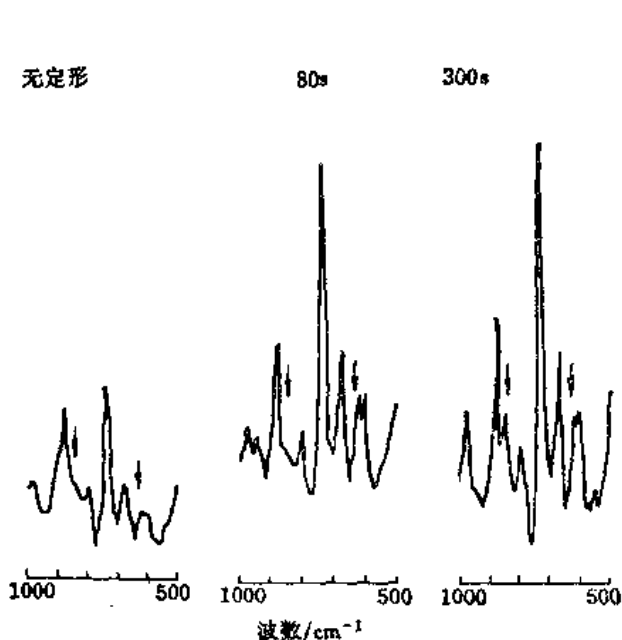


图 3-80 用 FTIR-PAS 研究 PET/PBT 的结晶过程

由图 3-80 可见，随着结晶时间的增长，结晶峰也随着增强，与 PET 的 IR 透射谱研究结果相似。将  $848\text{cm}^{-1}$  谱带强度对时间作图，便可得出结晶动力学曲线。发现在相同的条件下，共混物 PET/PBT 的结晶速度大于 PET 的结晶速度。

(b) 表面取向：C. S. P. Sung 用光声光谱及偏振入射光研究了拉伸 PET 薄膜的分子链的取向，并与 ATR 作了比较，如图 3-81 及 3-82 所示<sup>[132]</sup>。

图 3-81 检测时，偏振方向与拉伸方向  $x$  相平行，从而得到  $K_x$  光谱。在图 3-82 测量时，偏振方向与拉伸方向相垂直，得到  $K_y$  光谱。两个谱图中谱带强度比  $K_x/K_y$  便为二向色性比。PET 某些特征谱带二向色性比如表 3-4。

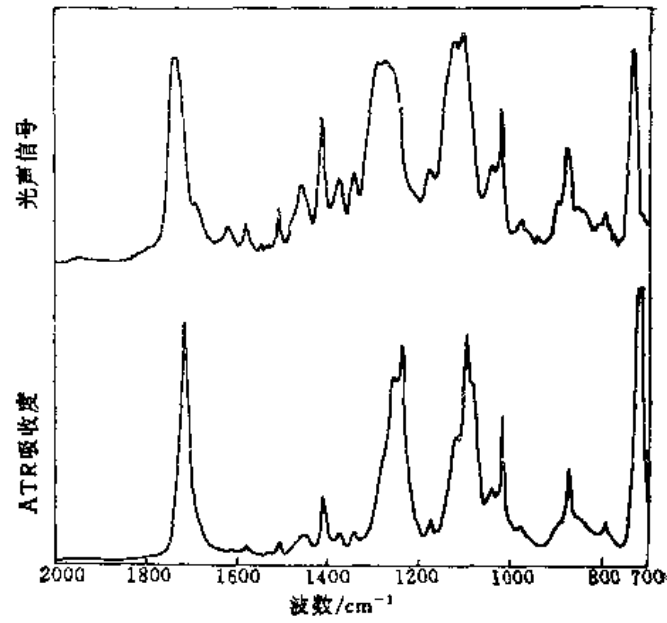


图 3-91 上图：PET的光声光谱  
 下图：PET的ATR谱  
 (入射光偏振方向均与拉伸方向 $\alpha$ 相平行，得到 $K_x$ 值)

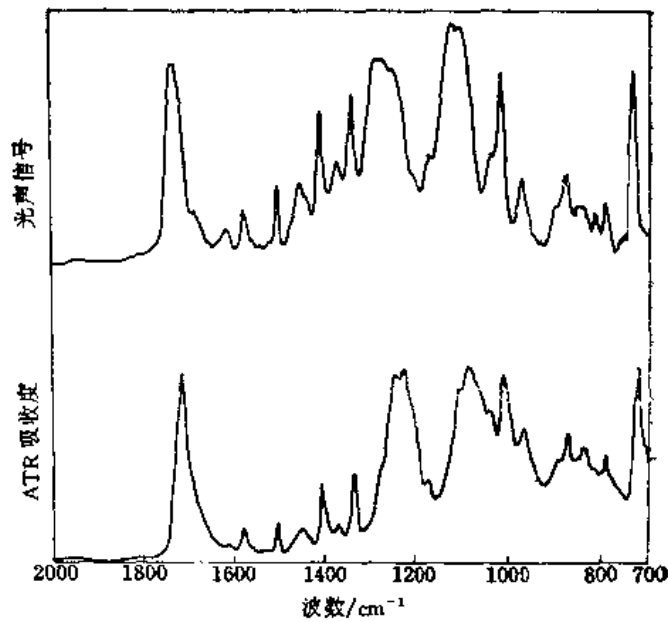


图 3-82 上图：PET的光声光谱  
 下图：PET的ATR光谱  
 (入射光偏振方向 $\gamma$ 与拉伸方向相垂直，得到 $K_y$ 值)

表 3-4 单向拉伸PET的ATR及PAS光谱二向色性比

谱带 (波数/cm <sup>-1</sup> )	K <sub>x</sub> /K <sub>y</sub> (ATR)	K <sub>x</sub> /K <sub>y</sub> (PAS)
1335	6.08	2.56
975	4.09	2.78
795	1.73	1.39

表中所有的二向色性比都大于1, 说明这些谱带在单向拉伸PET薄膜中或多或少地倾向于与拉伸方向相平行。此外, 与PET透射光谱的二向色性比作对比, 用ATR及PAS表面光谱法测得的二向色性比更大一些<sup>[133]</sup>, 说明PET薄膜在拉伸过程中, 表面官能团的取向更明显一些。此外, 三个谱带的ATR的二向色性比大于PAS。由此可见, PAS的检测深度大于ATR<sup>[132]</sup>。

(c) 表面吸附物分子排列方式: Koenig发现样品周围气体的极化难易程度对表面吸附物的光声光谱谱带的相对强度有明显的影响, 从而可推导出表面吸附分子的取向。先用难极化氮气作介质, 测定了SiO<sub>2</sub>表面的光声光谱, 如图3-83(A)所示。再用易极化的氙气置换氮气, 得到光声光谱如图3-83(B)。两个光谱图都显示了SiO<sub>2</sub>的特征谱带: 812和1112cm<sup>-1</sup>谱带。(B)中显示了较为强烈的CO的振动谱带, 但(B)的3745cm<sup>-1</sup>的水的振动吸收较A为弱。若再用氩气置换氙气, 谱图如3-83(C), 几乎与(A)完全一致。氙气为易极化气体, 吸附在固体样品表面, 使平行于表面的振动跃迁矩的谱带明显增强, 而使与表面垂直的振动谱带减弱。从而推导出SiO<sub>2</sub>表面吸收的水分子及CO分子的排列方式如图3-84<sup>[134]</sup>。用类似的方法, 可研究γ-MPS, γ-GPS, γ-APS硅烷偶联剂在二氧化硅表面的取向<sup>[135]</sup>。

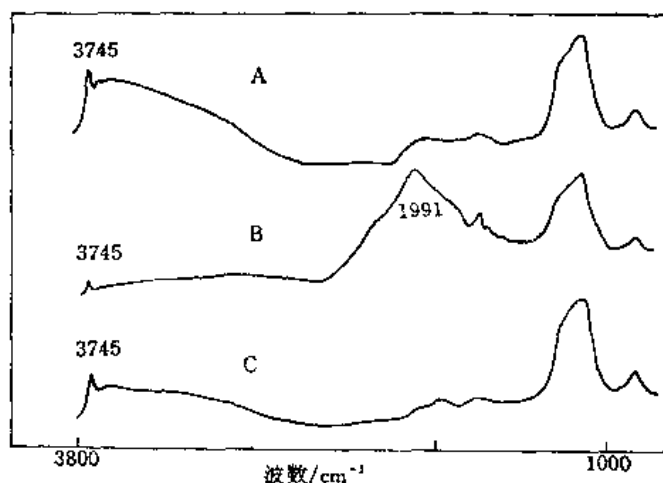


图 3-83 SiO<sub>2</sub>表面的光声光谱  
(A) 用氮气作样品的介质; (B) 用氙气置换氮气; (C) 再用氩气置换氙气

光声光谱技术的这一表面特征被用来表征聚酰胺纤维Kevlar氧化处理前后的表面结构<sup>[136]</sup>, 如图3-85及3-86所示。Kevlar纤维的形态特征是在纤维核之外包有一层易氧化失去层。比较图3-85及3-86的光声光谱可以看出, 纤维外层的分子链与纤维核心部分是互相垂直



的，这一结论的依据是外层分子链在被氧化消去前后的C—H及N—H振动的谱带强度的变化<sup>[136]</sup>。

(d) 光声光谱的近期发展——流变光声光谱：光声光谱在分子研究中一项有趣的发展是流变光声光谱 (Rheophoto acoustic) 测量。用这一方法来研究聚合物材料应力-应变关系，检测形变过程中的进行光声波<sup>[137,138]</sup>。

Urban 设计了一套边拉伸样品，边进行PAS现场检测的装置，用来检测硅烷偶联剂-聚乙烯、PMMA-PE界面的拉伸形态变化。在形变过程中，当界面出现缺陷时，光声信号立即反映出强烈的基质的谱带。图 3-87 为PE薄膜拉伸过程中的流变光声光谱，图3-88为涂有硅烷偶联剂的PE的流变光声光谱。如图所示，当后者被拉伸至形变为 16.8%时，界面出现缺陷<sup>[138]</sup>。

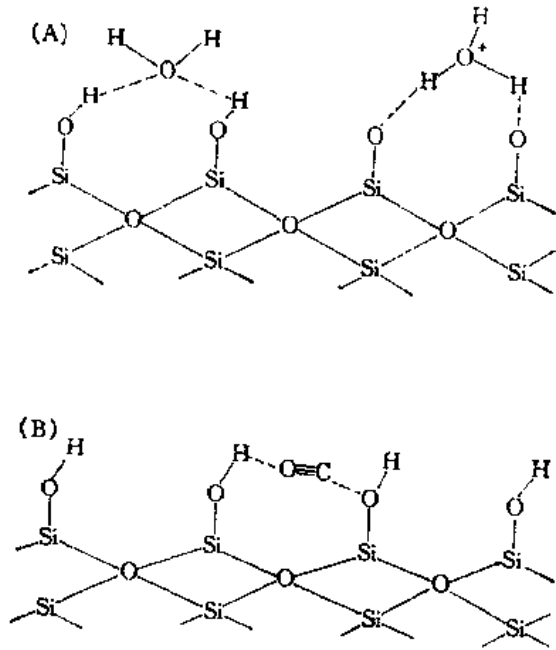


图 3-84 SiO<sub>2</sub>表面吸附的水及C=O的排列方式

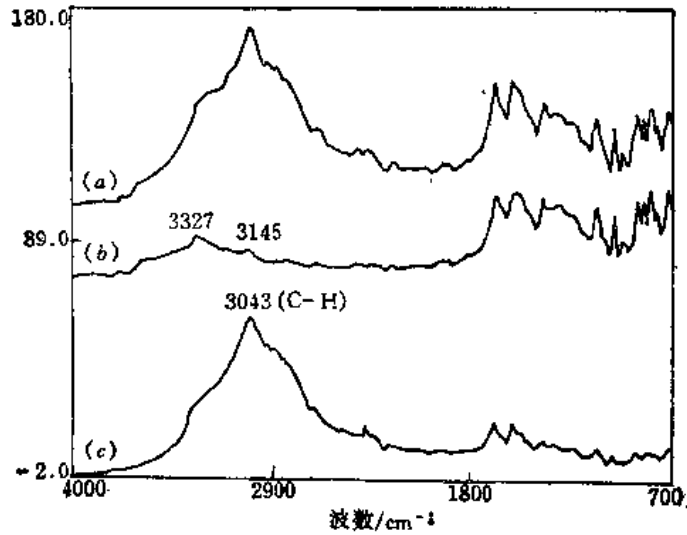


图 3-85 氧化处理前的Kevlar-49纤维的光声光谱  
(a) 在Xe气氛下测试；(b) 在He气氛下测试；(c) a--b

### 3.4.6 几种红外光谱表面分析技术的比较

衰减内反射(ATR)、漫反射(DRS)、反射吸收(RAS)及光声光波(PAS)都是FTIR

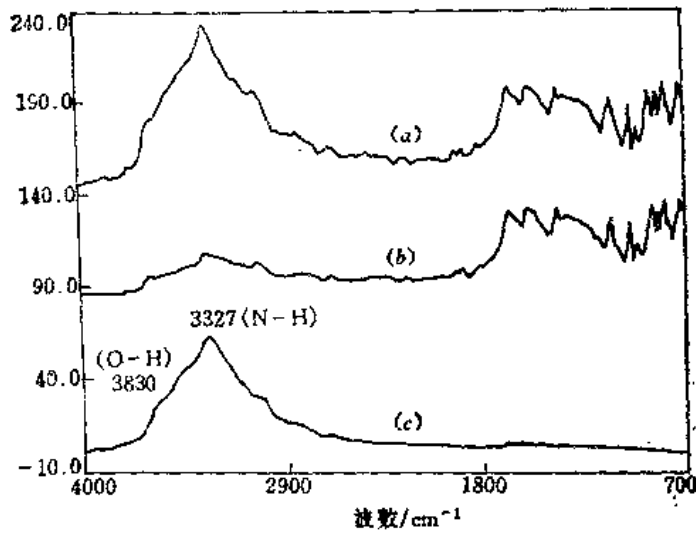


图 3-86 氧化处理后的Kevlar-49纤维的光声光谱  
(a) 在Xe气氛下测试; (b) 在He气氛下测试; (c) a-b

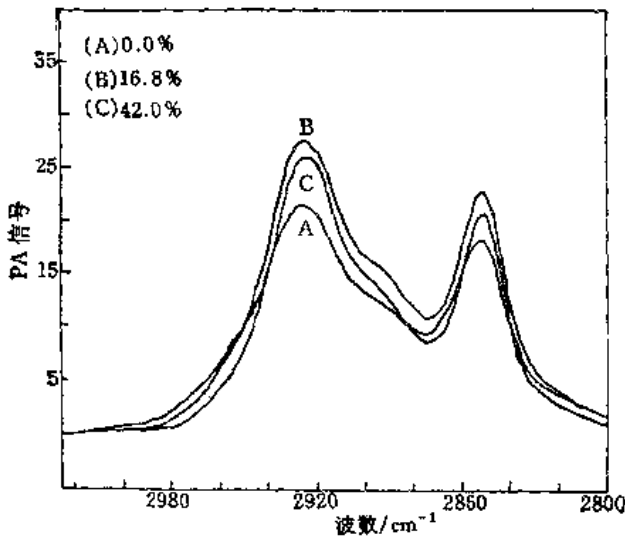


图 3-87 PE薄膜在拉伸过程中的流变光声光谱

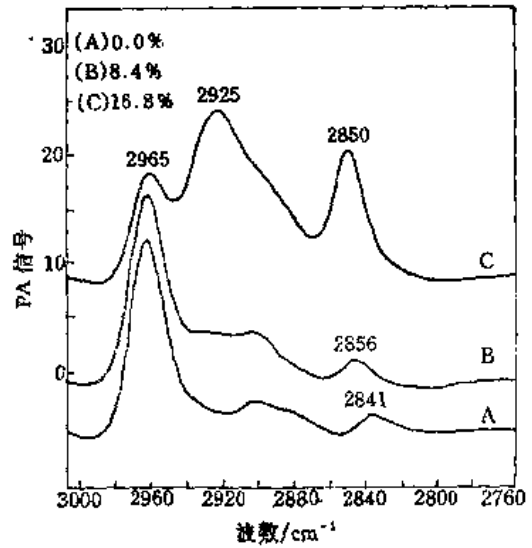


图 3-88 涂有硅烷偶联剂的PE的流变光声光谱  
(A), (B), (C)分别表示拉伸程度

常用的表面分析技术。除各自适用的样品外貌有区别外，几种技术得到的光谱图还有各自的特点。现以某种含氨基的聚氨酯泡沫塑料为样品，分别用PAS, ATR, DRS收集光谱，比较如图3-89<sup>[63]</sup>。由图可知，聚氨酯的光声光谱与固体样品的透射谱比较接近，而漫反射、反射吸收光谱中各谱带的相对强度随波长的变化而变化。在漫反射光谱中，波数越高，呈现的谱带增强效应越明显。在 $2300\text{cm}^{-1}$ 附近的谱带归属于氨基官能团的伸缩振动。这一谱带在同一样品的光声光谱中很弱，而在ATR中完全看不出来。反之，在ATR谱中，波数越低，谱带呈现的增强效应越明显。尤其在 $2000\text{cm}^{-1}$ 以下的波数范围内，分辨率明显高于漫反射及光

声光谱。由此可见，即使对同一样品，采用不同的红外光谱测试方法，得到的谱图也不完全一样。使用者可根据研究的重点来选择适当的光谱收集技术。

如前所述，不同的红外表面光谱技术，检测深度也不一样。例如，C. S. P. Sung测得的光声光谱检测深度要大于ATR法检测深度。

此外，用不同的光谱技术收集同一样品的红外光谱的谱带位置及形状也会有不同。图3-90为聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的三种红外光谱法得到的C=O伸缩振动谱带的比较<sup>[140]</sup>。

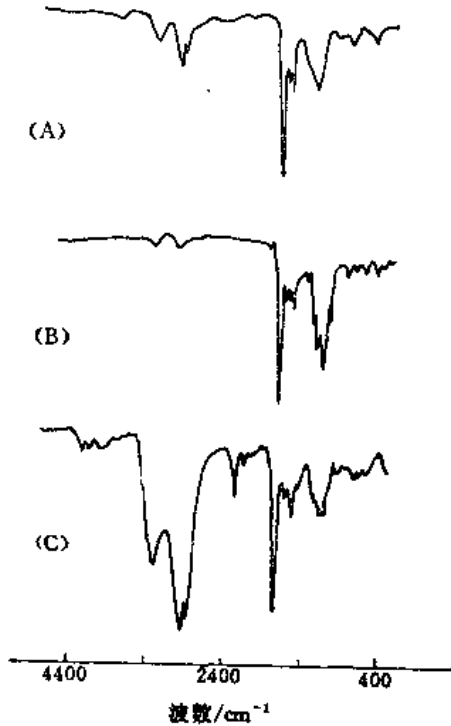


图 3-89 含氮聚氨酯泡沫塑料的三种光谱比较  
(A) PAS谱；(B) ATR谱；(C) 漫反射光谱

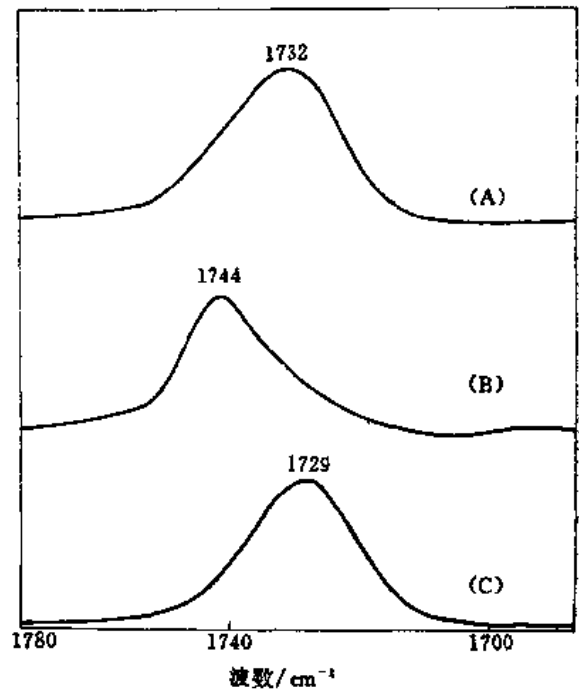


图 3-90 PMMA的C=O伸缩振动谱带  
(A) 透射光谱；(B) 外反射光谱；(C) 衰减内反射光谱

试验时，用溶液法将PMMA涂在Ge晶体表面，分别作透射、衰减内反射及外反射光谱。透射谱中C=O振动在 $1732\text{cm}^{-1}$ ，外反射谱中该谱带移至 $1744\text{cm}^{-1}$ ，较透射谱高 $12\text{cm}^{-1}$ 。内反射谱带比透射谱低 $3\text{cm}^{-1}$ 。从外形来看，透射谱的C=O谱带较为对称，外反射及内反射谱带均呈不对称性。这些是由于各种光谱方法的光学原理的不同引起的。

### 3.5 FTIR在分子结构研究中的应用

红外光谱法是聚合物结构表征和性能研究的重要手段之一。以前使用的色散型仪器，灵敏度和精确度都较低，很难觉察出高分子中微小的结构变化。FTIR技术不仅具有信噪比高、液数精度高等优点，而且还可进行差示光谱、谱带分离、去卷积、因子分析以及最小二乘方纯谱带拟合技术等数据处理。可见，应用了傅里叶变换（FT）的技术，使得高分子的红外光谱研究得以更广泛的发展。

### 3.5.1 高分子光谱的分离方法

FTIR由于光谱数据化这一特点，可以方便地用计算机进行光谱运算，通过数据处理方法来分离提纯和放大光谱，并且进行相关光谱的比较，从而进行红外光谱所反映的深层结构的研究。高分子红外光谱与样品组成、聚合条件、热历史等有关。倘若可系统地改变各种因素对光谱的贡献，通过差减法便可分离出某种结构的光谱。在3.2节中曾介绍了计算机在红外光谱中的应用，本节则着重于讲述样品准备方法造成高分子结构上的差异，通过差减法得到某种特定结构的光谱。

#### 1. 改变聚合温度分离出结构缺陷光谱

在分子某种主要结构形态之中，可能存在少量的不规则结构，或称结构缺陷。可以用差减法消去主结构光谱的干扰，得到不规则结构的红外光谱。例如，氯丁橡胶主要结构是反

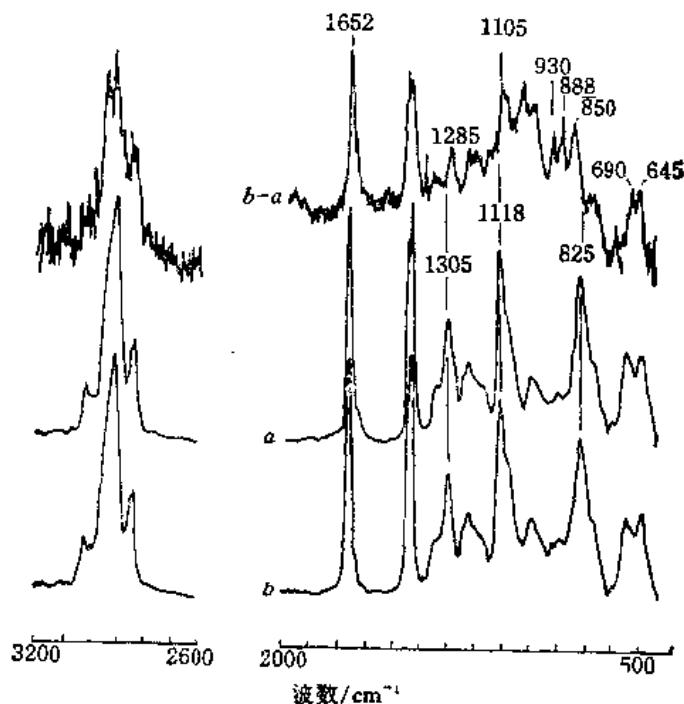


图 3-91 (a)  $-20^{\circ}\text{C}$  时聚合的氯丁橡胶的红外光谱  
(b)  $-40^{\circ}\text{C}$  时聚合的氯丁橡胶的红外光谱

式1,4结构，但也存在少量的顺式1,4，1,2和3,4结构。这部分不规则结构的含量随聚合温度而改变。Coleman等人分别测定了在 $-20^{\circ}\text{C}$ 及 $-40^{\circ}\text{C}$ 聚合的氯丁橡胶的光谱，然后再进行光谱差减，得到不规则结构的光谱。如图3-91<sup>[141]</sup>。图中(a)和(b)分别为 $-20^{\circ}\text{C}$ 及 $-40^{\circ}\text{C}$ 聚合的红外光谱，(b-a)为差减光谱。反式1,4结构的主要特征谱带为 $1660, 1305, 825\text{cm}^{-1}$ 谱带。差减运算后，反式1,4结构的贡献消除了，得到的特征谱带为 $1625, 1285, 1105, 850, 690$ 及 $645\text{cm}^{-1}$ 。这种定量运算方法可以检测出氯丁橡胶反式1,4主结构中存在的顺式1,4结构单元其含量为4%<sup>[141]</sup>。

#### 2. 改变样品退火条件分离出构象光谱

大多数高聚物的化学链结构都是较为简单的重复单元的组。但是高聚物在成型加工中

经历了不同的受热历史，会引起构象或旋转的异构化，从而导致不同的物理性质。把聚氯乙烯加热到200℃，再迅速浸入冰水中，这一过程称为淬火。然后再把淬火处理后的样品再加热到80℃，保持一段时间，再自然冷却到室温，这一过程称为退火。同样的淬火处理后的PVC薄膜，可以在100℃，120℃，140℃不同的温度下退火处理，然后将光谱进行差减。正的谱带表示某种构象的增加，负的谱带表示某种构象的减少<sup>[142]</sup>。然后再与理论计算相对应，便可得出构象序列结构的谱带，如TTTT，TTTG和TTGG等（T为全反式，G为左右式异构体）<sup>[143]</sup>。

有时，构象之间微小的形态差别可以用两次差减法加以分离。例如PET的无定形态光谱可通过淬火处理，再进行光谱相减得到。但熔融态淬火及溶液浇铸两种方法得到的无定形态之间的区别，可用第二次差减法来识别。即将上述差减谱互相再差减，如图3-92。两次差减谱清楚地显示出两种无定形构象之间的区别。

### 3. 通过改变测试温度分离构象光谱

FTIR常被用来测试高聚物构象异构体之间的能量差别，通过测试差示光谱，系统地研究温度引起的光谱差别。

FTIR测定了聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）间规、等规及无规异构体之间的能量差别。用高温下测得的样品光谱减去室温下测试的光谱。受温度影响的特征谱带的吸收强度用vant Hoff方程式进行分析，得到PMMA构象的最低能态是反-反式，而最高能态构象是反-旁式。间规PMMA的构象能为 $8.37\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，等规构象能为 $2.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，无规构象能为 $2.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[144]</sup>。FTIR研究结果跟旋转异构状态理论的计算结果基本一致<sup>[145]</sup>。FTIR的这一研究结果可用来核实Gibbs和Dimarzio关于构象能是决定聚合物玻璃化温度的首要因素的推论<sup>[146]</sup>。

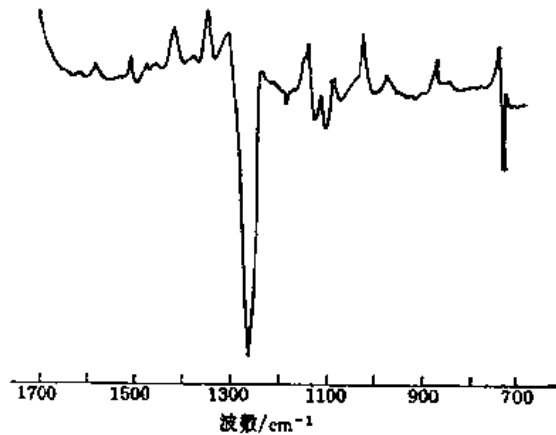


图 3-92 两种无定形态PET的两次差减谱

不同测试温度下的光谱的差别可用来帮助确定钙与钠离聚体的结构<sup>[147]</sup>。图3-93是完全离子化的乙烯-丙烯酸共聚物的钙离聚体在室温及40，70，130和150℃测试的红外光谱。高温下测得的IR谱在 $1515/1548\text{cm}^{-1}$ 出现双峰，这是COO<sup>-</sup>官能团对的相互作用引起的振动分裂。

### 4. 改变外压分离构象光谱

系统地改变构象贡献的另一个方法是改变外压。用FTIR研究在外压下聚氯乙烯的构象状态的变化，显示高能态构象被“冻结”在聚合物之中<sup>[148]</sup>。

### 5. FTIR研究中的同位素置换法

同位素置换法是辨认聚合物分子振动光谱的有效手段。聚合物光谱谱带较宽，且常常重叠在一起，因而需要设法将互相叠合的谱带分开。采用氘代取代物，可使谱带频率及强度发生显著的变化。如果能制备选择氘代的模拟聚合物样品，例如氘代C—H类型，FTIR数据处理法可有助于谱带的辨认<sup>[149]</sup>。Koenig等人有选择地氘代PMMA，制得三种模拟聚合物，

分别保留甲基、酯甲基和亚甲基官能团没有氘代，记作  $\text{PMMA-CD}_2\text{-OCD}_3$ ， $\text{PMMA-CD}_2\text{-CD}_3$  及  $\text{PMMA-CD}_3\text{-OCD}_3$ 。测得的光谱可以有效地分离谱带的重叠，从而辨认出14种伸缩振动谱带。图3-94为实验测得的PMMA在C-H伸缩振动区域的谱带 *a*，三种氘代光谱之和 *b* 及二者的差减谱 *c*。可以看出，三种氘代光谱之和的拟合谱与PMMA实测光谱是非常吻合的。

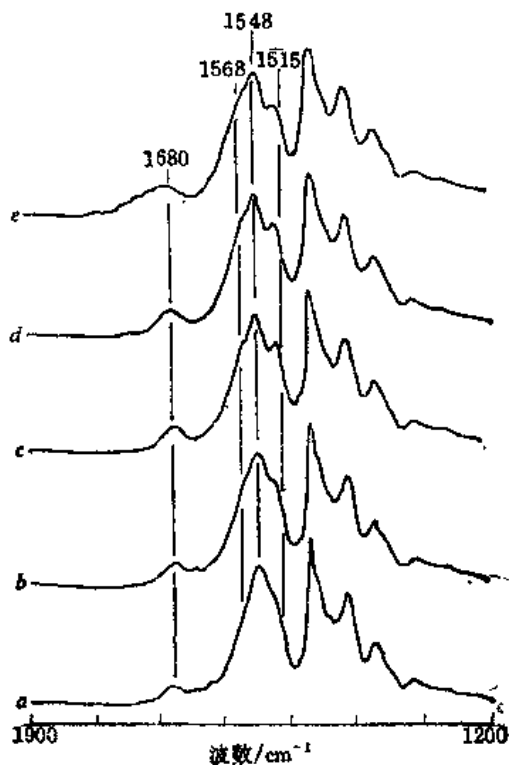


图 3-93 乙烯-丙烯酸共聚物在下列温度下测试的红外光谱  
(a)室温; (b) 40°C; (c) 70°C;  
(d) 130°C; (e) 150°C

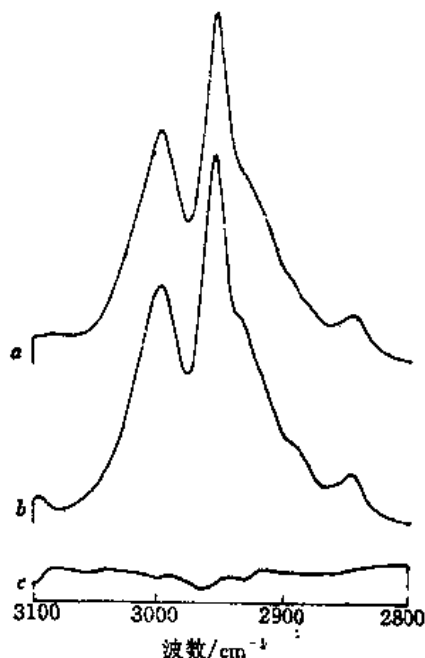


图 3-94 PMMA在C—H伸缩振动区域的红外吸收光谱  
(a) 实验测得的PMMA光谱; (b) 计算机拟合的PMMA光谱;  $\text{PMMA-CD}_2\text{-CD}_3 + \text{PMMA-CD}_2\text{-OCD}_3 + \text{PMMA-CD}_3\text{-OCD}_3$ ; (c)  $a - b$

同样，PMMA聚合物中其它部分也可以用同位素置换。例如用氧-18置换普通氧原子，可以通过FTIR差减谱识别与氧有关的官能团的振动谱带，尽管其变化不如氘代同位素那么明显<sup>[149]</sup>。

### 3.5.2 FTIR光谱在分子结构研究中的应用实例

关于红外光谱在分子结构研究中的应用，已经有很多综述报告。FTIR光谱技术研究高分子给出的大量丰富信息，难以用一个章节，甚至用一本专著加以详细的描述。本节拟介绍分子结构的FTIR光谱研究中的一些典型实例。

#### 1. 通过端基分析计算数均分子量

红外光谱可以通过测试高分子样品端基的浓度来计算其数均分子量。当固体高分子在室温下不能溶解于溶剂时，就不能用普通的依数性来测试其相对分子质量。此时，FTIR定量分析端基，并假设样品为线型高分子，就可方便地计算其数均分子量。这一技术已成为测定

氟碳化合物的相对分子质量的标准方法<sup>[17]</sup>。

FTIR测定相对分子质量的一个例子是对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)<sup>[150]</sup>。在该样品中,分子链两端的端基是醇或酸,其相对分子质量为

$$M_r = 2/(E_1 + E_2) \quad (3-84)$$

式中 $E_1$ 及 $E_2$ 分别为醇或酸端基的物质的量。该公式假设样品中不存在支链及其它端基官能团。图3-95为两个不同相对分子质量的PBT样品的FTIR光谱图。

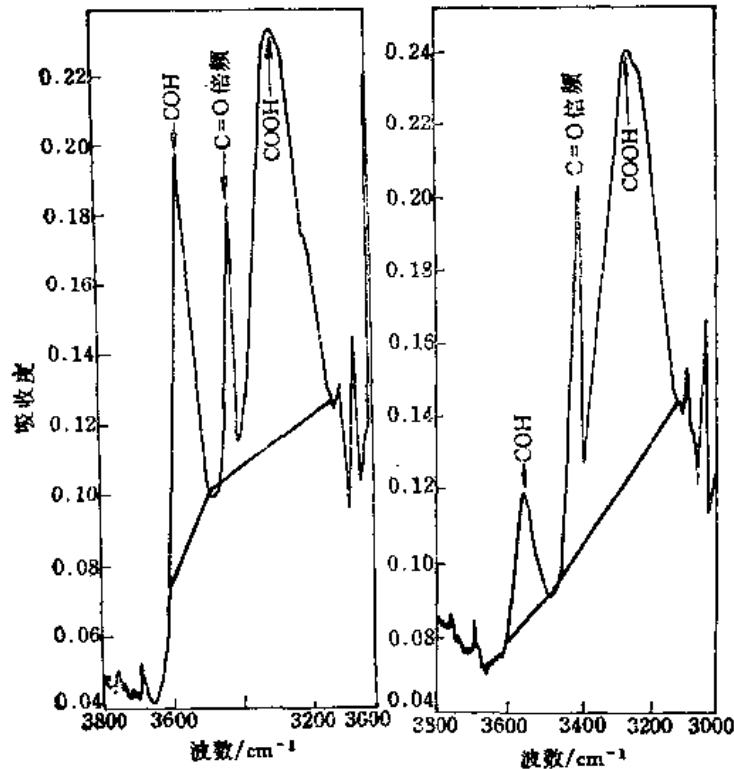


图 3-95 两种不同相对分子质量的PBT红外光谱

—COH端基吸收谱带在 $3535\text{cm}^{-1}$ , 而—COOH端基谱带在 $3290\text{cm}^{-1}$ 。FTIR可以方便地给出基线位置上各个谱带的吸收强度。经过测定,消光系数分别为 $a_{\text{OH}} = 113 \pm 18 (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ 和 $a_{\text{COOH}} = 150 \pm 18 (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ 。计算得出的相对分子质量同粘度法的结果相一致。FTIR光谱法的优点在于它可以跟踪PBT加工过程中相对分子质量的变化。

某些情况下高分子端基对光谱的贡献很微弱,而在另外一些情况下端基谱带则较强烈。例如聚乙烯样品中,烯端基在 $909$ 和 $990\text{cm}^{-1}$ 处有明显的吸收。因为它们振动的跃迁矩比这一区域中亚甲基的扭曲及摇摆振动要强烈得多,所以尽管烯端基官能团浓度很低,但是它们谱带十分清晰易辨。另一方面甲基端基在 $1378\text{cm}^{-1}$ 处很弱,并且与大量的亚甲基振动谱带叠合在一起,所以不宜用这一谱带计算相对分子质量。但是甲基谱带可用来研究聚乙烯的支化度。

## 2. 聚合固化过程的红外分析

红外光谱可以测定反应体系的反应级数及化学过程。若采用可加热的样品池,就可以在

模拟工业生产的条件下研究反应过程。例如环氧树脂与环氧酸酐的共聚固化反应，通过检测  $1858\text{cm}^{-1}$  的酸酐的羰基谱带的强度的变化，测定反应动力学<sup>[151]</sup>。在这一共聚体系中加入 0.5% 质量的二胺促进剂，在  $80^\circ\text{C}$  条件下固化，用红外光谱可测定交联度<sup>[152]</sup>。图 3-96 为不同的固化时间测得的光谱及它们的差减光谱。在差减谱中，芳环在  $1511$  和  $1608\text{cm}^{-1}$  的吸收被抵消了。基线上方的谱带代表反应后生成的酯基，基线下方的倒峰表示反应过程中消失的酸酐及环氧官能团。

薛奇及 Koenig, Ishida 等人用 FTIR 研究了涤纶纤维增强橡胶轮胎的界面复合机理，计算了纤维与偶联剂，偶联剂与苯乙烯-丁二烯-2-乙烯基吡啶浆料及酚醛混合处理层之间化学反应的动力学及相对速度<sup>[153, 154]</sup>。

### 3. 高分子的化学变化

高分子在氧化、还原或水解等化学反应过程中的谱带变化是较微弱的，必须用差减法消除样品中未反应部分的光谱贡献，得到仅仅包含反应信息的差减谱。将差减谱适当放大，就可以看到反应过程中的谱带变化。图 3-97 为顺式聚丁二烯样品在空气中氧化一个小时前后的光谱图。尽管这是一个较为短暂、反应条件非常缓和的过程，其差减谱仍显示了明显的结构的变化<sup>[155]</sup>。

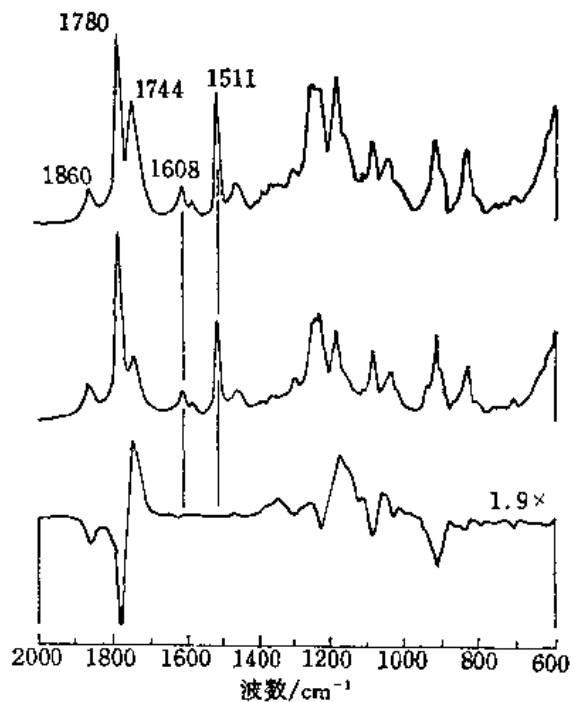


图 3-96 上图为固化了 83min 后的环氧树脂光谱；中图为固化 37min 后的谱；下图为差减谱

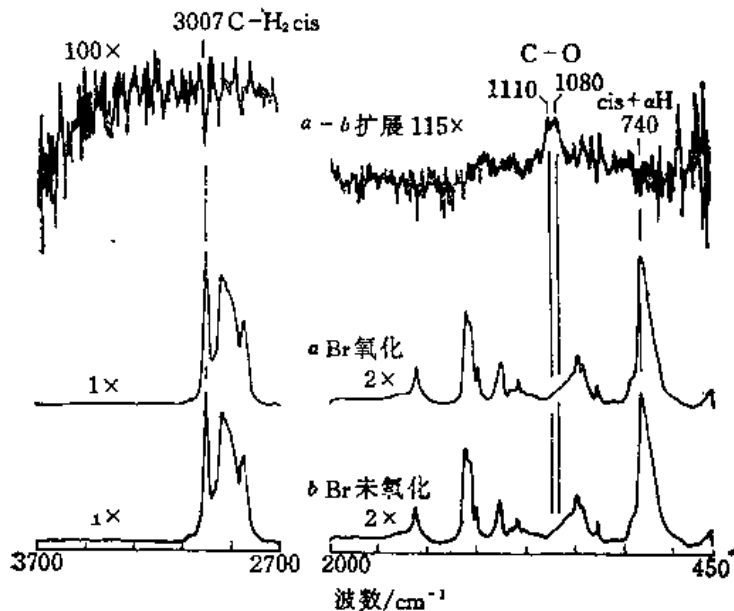


图 3-97 氧化后 (a) 及氧化前 (b) 的顺式聚丁二烯红外光谱，上方为扩展后的 (a - b)



在图3-97的差减谱中, 1080~1110 $\text{cm}^{-1}$ 的正峰是氧化产物中C—O键的振动谱带, 975 $\text{cm}^{-1}$ 归属于反式次甲基谱带。位于3007及740 $\text{cm}^{-1}$ 的负峰, 表示顺式次甲基官能团发生了氧化反应。若氧化反应进行的时间更长一点, 还可在差减谱中看到生成的羰基位于1727及1700 $\text{cm}^{-1}$ 处的谱带。在空气中氧化640 h后, 仅剩余27%的顺式次甲基谱带。FTIR对聚丁二烯空气氧化的研究, 充分证实了在这一材料中添加抗氧化剂的重要性。

#### 4. 共聚物结构分析

先以乙烯(E)和丙烯(P)共聚物为例, 说明FTIR在共聚物组分分析及序列结构研究中的应用。

图3-98为质量含量为54.3%的E-P共聚物的FTIR光谱的亚甲基摇摆振动区域的谱带。图中标出了各种亚甲基序列的谱带归属。甚至可以定量地判断, 头-尾结构的P-P序列用810~815 $\text{cm}^{-1}$ 吸收谱来鉴别, 尾-尾结构的P-P序列则由751 $\text{cm}^{-1}$ 谱带辨认, 其归属于 $n=2$ 的 $(\text{CH}_2)_n$ 的摇摆振动吸收, 731 $\text{cm}^{-1}$ 谱带归属于E-P序列结构, 而722 $\text{cm}^{-1}$ 谱带则归属于 $\text{P}(\text{E})_n (n \geq 4)$ 的序列。合成不同原料配比的共聚物, 就可以通过红外光谱法定量地测出乙丙共聚物中组分与序列结构<sup>[156]</sup>。

共聚物组成的重复单元数较小时, 会出现两种组分的振动偶合效应。谱带的位移及强度的变化反映了重复单元的长度及序列结构, 因而红外能给出共聚物微观连接的信息。以乙烯-氯乙炔共聚物的红外光谱为例介绍分析其组分及序列结构的经验步骤。

(1) 直接观察谱图: 图3-99为一系列组成比不同的乙烯(E)-氯乙炔(V)共聚物的红外谱。上端为聚乙烯谱, 下端为聚氯乙烯谱<sup>[157]</sup>。

通过比较共聚物与均聚物的谱带变化, 可以将各谱带归属于各个组分单元的相应的振动模式。

(2) 确定对序列长度较为敏感的谱带: 将不同的组成之频率对组成作图。如图3-100及图3-101。

由图3-100可以看出V的浓度在0~40%范围内, E组分的1460 $\text{cm}^{-1}$ 谱带频率位移较大, 而浓度变化在38%~100%时, V组分的1334 $\text{cm}^{-1}$ 频率变化较为显著。在图3-101中, E组分的 $\text{CH}_2$ 摇摆振动频率及V组分的C—Cl伸缩振动频率与V的浓度有很大关系<sup>[157]</sup>。

PVC样品中波数850 $\text{cm}^{-1}$ 归属于介于两个次甲基之间的亚甲基的摇摆振动, 因而其强度正比于VV二单元连接序列的浓度。在若干共聚样品中的光谱中出现的750 $\text{cm}^{-1}$ 新谱带归属于VEV三单元连接序列及VEEV四单元连接序列。当样品中E浓度增加到一定范围, 也即E的连接序列变长时 ( $\text{E}_n; n > 3$ ), 750 $\text{cm}^{-1}$ 处的谱带逐步消失, 而720~730 $\text{cm}^{-1}$ 谱带逐步增强。

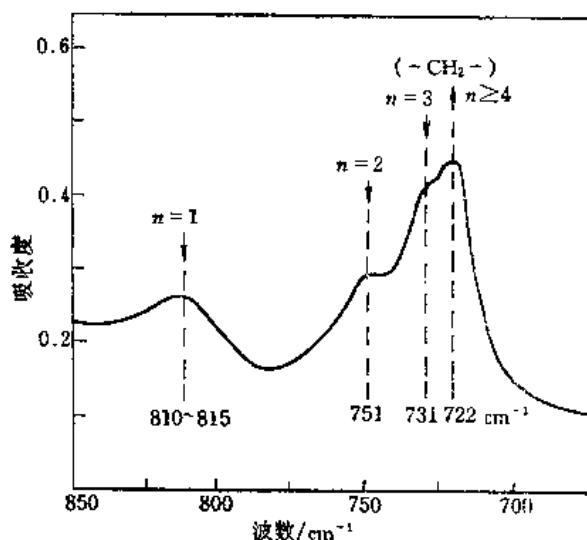


图 3-98 乙-丙共聚物 (54.3% $\text{C}_2$ ) 亚甲基摇摆振动的红外光谱图

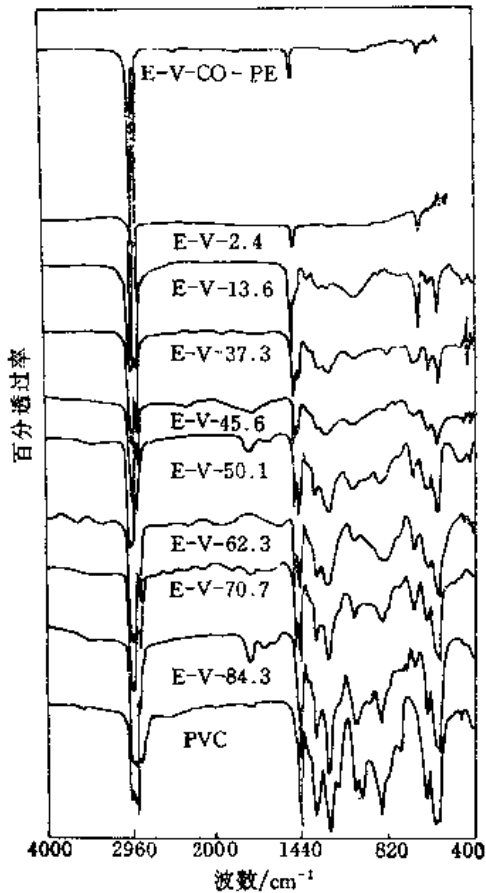


图 3-99 乙烯-氯乙烯共聚物透射光谱图  
(各个谱下方的数字表示V单元氯乙烯  
在样品中的浓度)

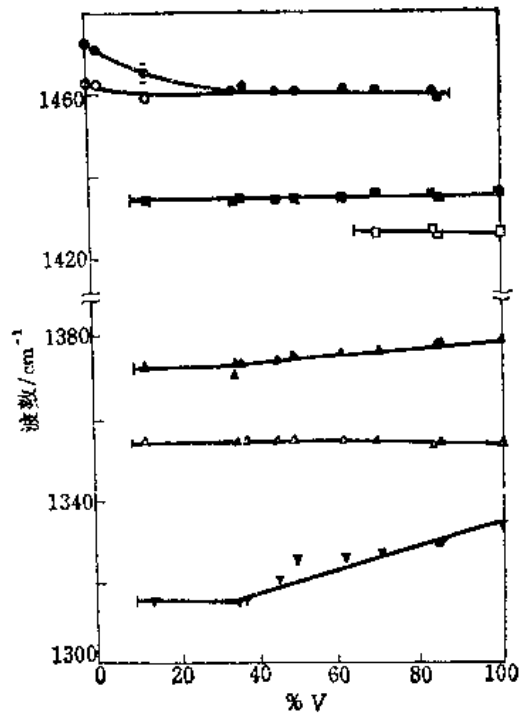


图 3-100 乙烯(E)-氯乙烯(V)共聚物在1480~1300区  
域的频率-组成关系图  
其中●及○为1460(E)CH<sub>2</sub>; ■1434(V)CH<sub>2</sub>; □1426(V)CH<sub>2</sub>;  
▲1379(V)CH<sub>2</sub>; △1355(V)CH<sub>2</sub>; ▼1334(V)CH

分析乙烯-氯乙烯序列结构的另一方法是三丁基锡氢化合物还原法。在反应过程中，聚氯乙烯被部分地还原，其反应速度取决于V单元的结构序列。例如P<sub>3</sub>(V<sub>3</sub>V)中间单元被还原速度远大于P<sub>3</sub>(EVE)。因此，这一方法能给出序列结构的信息。

综合谱带频率、强度对浓度的关系分析及还原反应分析，可以得到谱带吸收强度与序列的关系，如139页上表3-5所示<sup>[157]</sup>。

(3) 确立序列结构与单体组成比例的关系：通过计算得到的谱带面积及序列概率的知识相结合，便可得到各种序列结构与单体浓度的关系，例如图3-102。

(4) 确定谱带的消光系数：对于E-V共聚物，可以用NMR波谱结果来标定各吸收谱带的消光系数，便于进行定量分析。

通过上面四个步骤，即完成了E-V共聚物谱带的归属及标定工作。至此，红外光谱即可用来研究各种浓度配比下共聚的样品的组成及微观结构的研究。

### 5. 立体构型的测量

聚合物立体异构体的存在，可以通过红外谱带的频率位移、谱带加宽、出现新的谱带来

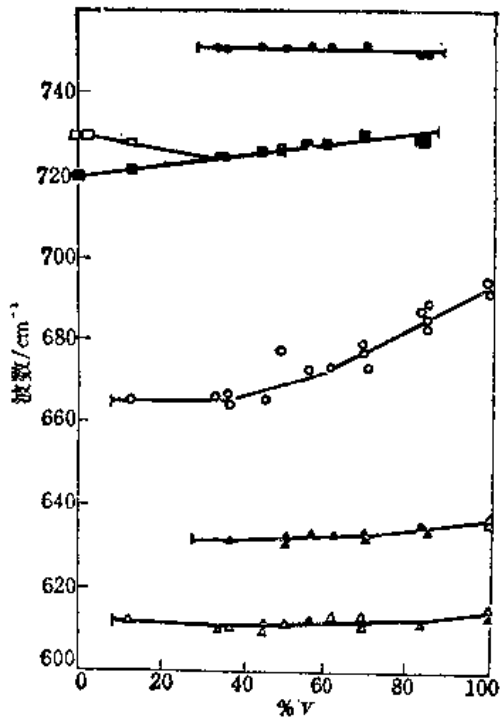


图 3-101 乙烯(E)-氯乙烯(V)共聚物在 $\text{CH}_2$ 摇摆及C—Cl伸缩振动区域的频率-组成关系图

其中●750(E); □及■719~730(E); ○665~690(V); ▲630(V); △611(V)

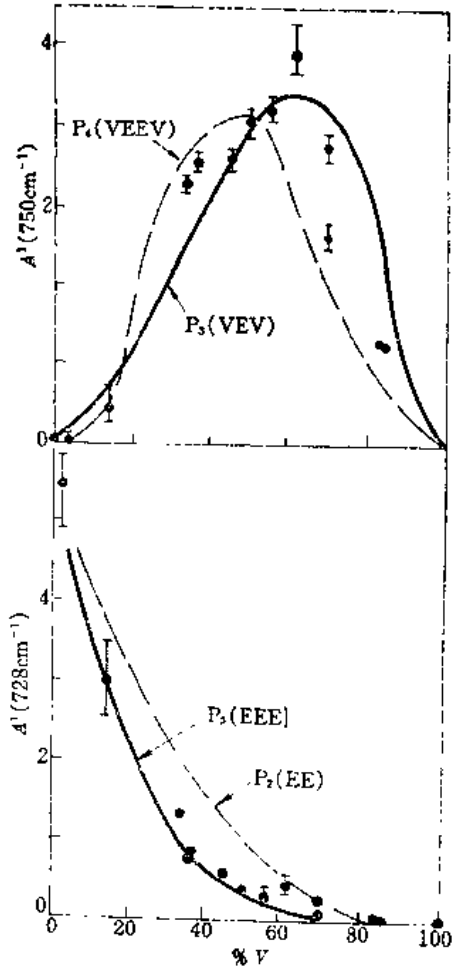


图 3-102 乙烯-氯乙烯(E-V)共聚物各种序列结构的750及728 $\text{cm}^{-1}$ 谱带的强度与V单元含量的关系

加以辨认。测定聚合物链的立体异构组成的方法取决于光谱性质与空间异构之间的关系。某一特定异构体的红外谱带频率的归属可通过四个方法来确定：(1)合成仅含一种异构体的样品；(2)确定与低相对分子质量异构体的关系；(3)采用正则坐标分析法；(4)比较红外吸收与其它物理方法如NMR波谱的测定结果。

测定等规与间规异构体型光谱区别的最简单方法是合成纯的等规及间规异构体，然后进行光谱比较。但是能合成纯立体异构体的聚合物种类不多，聚苯乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯是其中两个典型例子<sup>[158]</sup>。图3-103是间规、等规及无规聚苯乙烯的红外光谱。空间构象引起的光谱区别清楚地反映在某些区域的谱带变化<sup>[159]</sup>。

图3-104是等规与间规聚甲基丙烯酸甲酯的红外谱图<sup>[158]</sup>。谱带与结构的归属列于表3-6。

聚氯乙烯的红外光谱包含大量的关于其构型与构象的信息。通常观察的谱带是C—Cl的振动吸收，因为这一化学键对环境是很灵敏的<sup>[159]</sup>。

表 3-5 吸收强度-序列关系表

波数/cm <sup>-1</sup>	吸收面积 (序列概率)
2800~3000	P (E)
1473~1463	P(E) - P[(E) <sub>x</sub> ], x > 5
1434~1426	P(V) + P[(V) <sub>x</sub> ], x = 15
1379~1372	2P(EVE) + P(VVV)
1355	P[(V) <sub>x</sub> ], x = 7 ± 2
1334~1316	P(EVE) + P(VVV)
1255 多重峰	P(VVV) + $\frac{1}{2}$ P(VVE) + $\frac{1}{2}$ P(EVV) + $\frac{1}{4}$ P(EVE)
1100 多重峰	P(VVV) + P(EVV) + P(VVE)
960	P[(V) <sub>x</sub> ], x > 5
915	(a) P(EVE) + P(VVV) 或 (b) 2P(EVE) + P(VVV)
860~840	P(VV)
750	P(VkV) 或 P(VERV)
728	(a) P(EEE) 或者 (b) P(Ek) + P[(E) <sub>x</sub> ], x > 10
693~666	P (EV)
638, 614	P (V) (可能还有 P[(V) <sub>x</sub> ], x > 15)

注: P(EVE)就是EVE序列结构出现的概率,亦即这一结构在共聚物中的浓度。

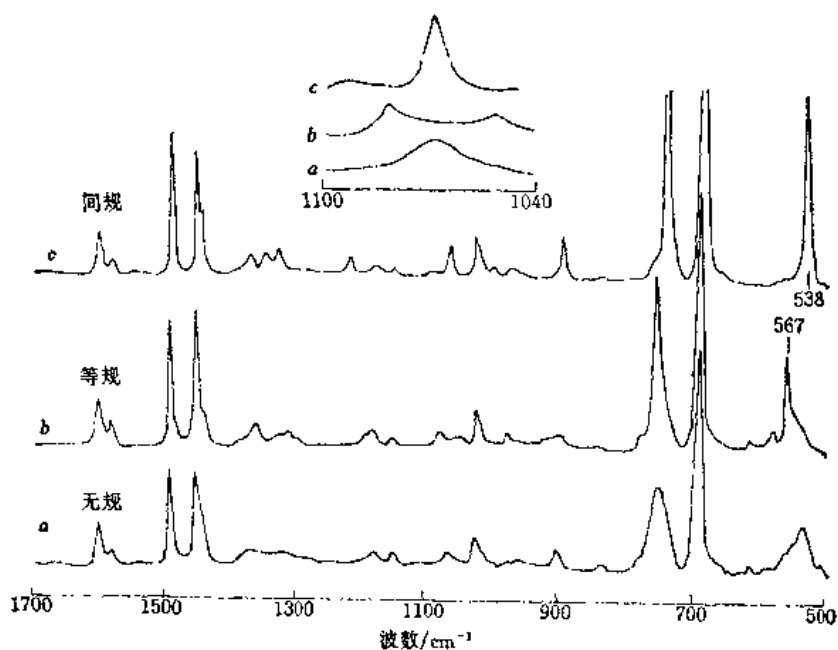


图 3-103 无规(a), 等规(b)及间规(c)聚苯乙烯的红外光谱

上述空间异构体谱带归属的研究可用于聚合物立体规整度的半定量研究。

### 6. 聚合物的构象及结晶形态的测定

聚合物分子链通过C—C键的旋转产生不同的构象异构体,或称为旋转异构体。固态的聚合物通常含有几种构象,主要取决于分子链结构及热过程和温度。

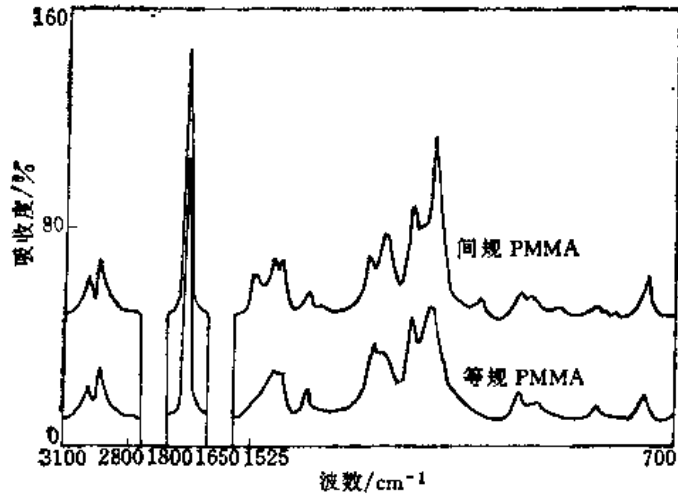


图 3-104 等规与间规PMMA的红外光谱

表 3-6 等规与间规PMMA的谱带频率区别及归属

等规 (波数/cm <sup>-1</sup> )	间规 (波数/cm <sup>-1</sup> )	归 属
2995		$\nu_s$ (C—H)
2948		$\nu_s$ (C—H)
1750		$\nu$ (C=O)
	1485	$\delta_s$ ( $\alpha$ -CH)
1465	1450	$\delta$ (CH), $\delta_s$ (CH <sub>3</sub> -O)
	1438	$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> -O)
	1388	$\delta_s$ ( $\alpha$ -CH <sub>3</sub> )
	1270	$\delta_s$ ( $\alpha$ -CH <sub>3</sub> )
1260		$\nu_s$ (C—C—O)
1252		Coupled with
	1240	$\nu$ (C—O)
1190	1190	骨架
996	998	$\nu_r$ (CH <sub>3</sub> -O)
950	967	$\nu_r$ ( $\alpha$ -CH <sub>3</sub> )
759	749	$\nu$ (CH <sub>3</sub> ) + 骨架

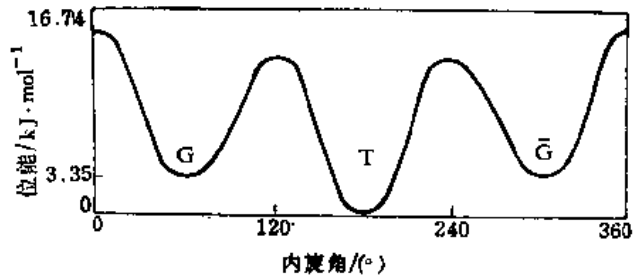


图 3-105 丁烷绕C—C键内旋转角度与位能关系曲线

不同的构象对应于不同的位能。图 3-105 是丁烷内旋转角度与位能的关系曲线<sup>[160]</sup>。内旋转 $180^\circ$ 时的全反式构象(T)的势能最低,旋转角为 $30^\circ$ 时,得到左右式(G)异构体,内旋转 $0^\circ$ 时,得到异构体的顺势构象,此时势能最高,也最不稳定。

PE是研究得最多的旋转异构体系。PE的结晶部分是由全反式构象组成的。在光谱中也能找到无定形态异构体的谱带,最强烈的无定形吸收是亚甲基面外摇摆振动,位于 $1303$ ,  $1353$ 及 $1369\text{cm}^{-1}$ 。TG序列构象对应于 $1303$ 及 $1369\text{cm}^{-1}$ 的谱带,而 $1353\text{cm}^{-1}$ 谱带归属于GG结构的面外摇摆振动。当PE加热达熔点以上时,TG及GG构象增加。但是在熔点以下相当低的温度时,TG构象同样会增加,标志着结晶聚合物内部局部构象缺陷的形成。

研究构象的一个方法是选择氘代法,然后观察C—D键的振动。光谱中 $622\text{cm}^{-1}$ 是分子链中单独的 $\text{CD}_2$ 全反式振动,属TT结构,而 $650\text{cm}^{-1}$ 谱带为TG结构<sup>[161]</sup>。还有一种“表面熔融法”,将样品表面部分进行氘代,可用来研究硬脂酸或正十九烷的构象<sup>[162]</sup>。

用IR方法研究聚合物的旋转构象异构的困难在于无法得到纯异构体样品。即使结晶态的高聚物也不是100%的晶体,其光谱当然含有无定形的成分的影响。但是用FTIR的差减法或比例法可以得到各种异构体的IR光谱。这两种方法都曾用在PET的构象研究上<sup>[163]</sup>,例如本章第3.5.1节所介绍。

通过相减或比例法得到了“纯”的光谱后,就可以用最小二乘法定量地算出聚合物中两种甚至更多的构象异构的含量。例如,PET在不同温度下退火后,经测量得到了不同的G式异构体含量<sup>[164]</sup>。

聚合物在熔融态或溶液中的构象研究也很有意义,例如熔融态PP(聚丙烯)构象测定在分子物理研究中得到了有趣的结果<sup>[165]</sup>。

聚合物的“有序”和“无序”相的光谱成分被分开后,就可以研究聚合物链某一构象的准确振动频率。将两片PP薄膜的光谱相减,其中一片是经过淬火的样品,就可得到无定形PP的光谱。“有序”相的光谱也可用光谱相减的方法得到。它们的谱图如图3-106。

有趣的是熔融态PP的光谱与无定形态谱极为相象<sup>[165]</sup>,除了熔融态PP部分氧化后出现的C=O峰。一般地讲,无定形谱带比结晶形有序谱带为宽,且某些吸收明显减弱。大多数无定形态谱带频率介于熔融态与螺旋态光谱之间,说明无定形相中包含有螺旋结构的成分。

结晶形等规PS的光谱,可从退火处理的半结晶薄膜光谱中减去淬火处理的无定形样品光谱来得到。差减过程中以 $538\text{cm}^{-1}$ 谱带为标准,将其强度差减为零,所得的差示光谱即可认为是等规PS的结晶状态的光谱,如图3-107所示<sup>[166]</sup>。

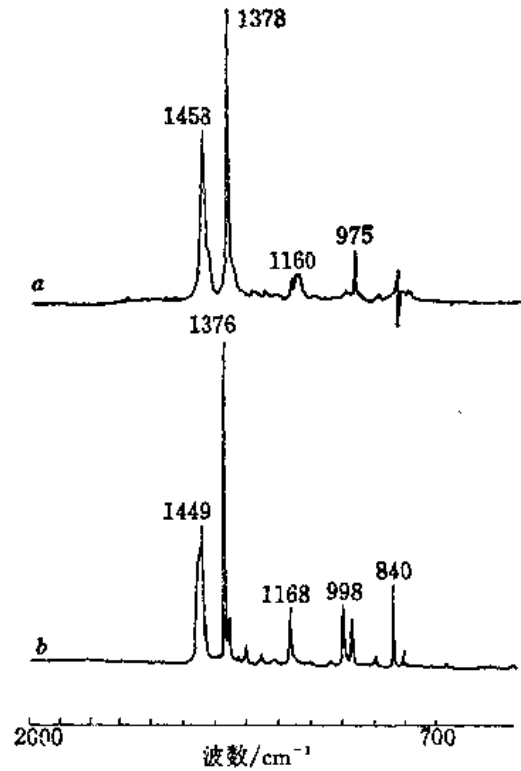


图 3-106 (a) 经淬火处理的等规PP的具有无定形结构特征的差减谱;(b) 经退火处理的样品的“有序”相的差减谱

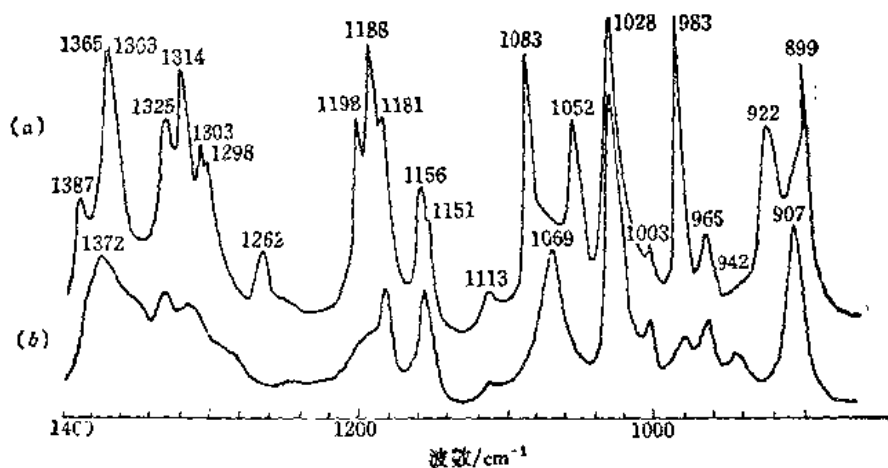


图 3-107 (a) 等规聚苯乙烯结晶态差减红外光谱  
(b) 无规聚苯乙烯红外光谱

严格地讲，所得的差减谱还不完全是结晶形PS谱，因为链之间的作用尚未被消除掉。更准确地说，这是典型的长链段的螺旋结构，多数这种结构的链存在于晶相之中。从图3-107的横坐标的扩展光谱中可发现一些新的特征：1365~1363 $\text{cm}^{-1}$ 及1303~1298 $\text{cm}^{-1}$ 两对新的双峰。1083~1052 $\text{cm}^{-1}$ 这一对双峰的归属尚有争议<sup>[166]</sup>，在无规PS光谱中这一区域仅有一条1069 $\text{cm}^{-1}$ 的谱带。

聚偏二氯乙烯有不同的变体，取决于样品的制备方式。可用红外差减谱得出不同相的光谱特征。如图3-108为变体Ⅲ的光谱<sup>[167]</sup>。图中(a)为退火处理前的聚偏二氯乙烯变体Ⅲ的光谱，(b)为在160℃退火处理20h后的光谱，(c)为差减谱(b-a)。根据1073 $\text{cm}^{-1}$ 谱带强度的变化可以看出，退火处理后结晶度增加了23%。当光谱的无定形相部分被消除后，可辨认的谱带由20条增加至45条。比较变体Ⅲ与变体Ⅰ、Ⅱ的光谱可以发现，后二者光谱的谱带都可在变体Ⅲ的光谱中发现，亦即变体Ⅲ中包含有变体Ⅰ与Ⅱ的成分。结合X射线衍射及势能计算，变体Ⅲ的构象为TTTGTTTG<sup>[168]</sup>。

测量聚合物的结晶度，应选择对结构变化敏感的谱带作为分析对象，如晶带，亦可是非晶带。结晶带一般比较尖锐，强度也较大，因此有较高的测量灵敏度。但由于任何聚合物都不可能100%的结晶，因此没有绝对的标准，不能独立地测量，一般需要用其它的测试方法，

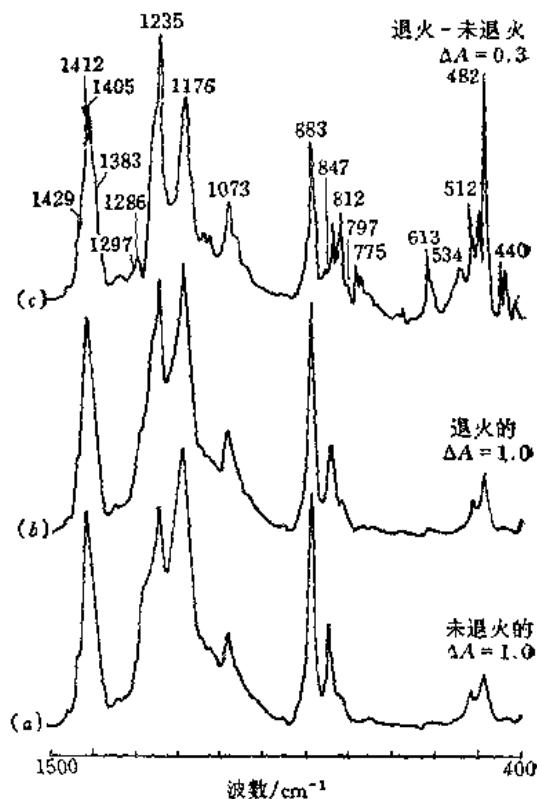


图 3-108 聚偏二氯乙烯变体Ⅲ的红外光谱  
(a) 退火前样品；  
(b) 在160℃退火20h后的样品；  
(c) (b-a)

如量热法、密度法，X射线衍射法的测量结果作为相对标准，来计算该结晶谱带的吸收率。此外，使用非偏振辐射测量取向样品的结晶度时，往往会产生误差。另一方面，也可使用非晶带来测量高聚物的结晶度，这时样品取向的影响就不重要了。非晶带一般较弱，因此可使用较厚的样品薄膜，这对于准确地测量薄膜厚度是有利的。由于完全非晶态的高聚物是可以得到的，可用作测量的绝对标准，因而可独立地测量高聚物的结晶度。虽然高聚物在熔融时是完全非晶态的，但由于谱带的吸收率可能随样品温度变化，故最好在室温下测量。为了得到完全非晶态的样品，可把熔融的高聚物在液氮中淬火。如还不能满足要求，可用 $\beta$ 射线辐射熔融的高聚物，使其部分交联，这样在冷却时不会重结晶。另一方法是应用相同聚合物的低相对分子质量样品，它们在室温下是非晶态的。

以聚氯丁二烯光谱为例，说明结晶度的测定方法。在该聚合物光谱中，位于 $953$ 和 $780\text{cm}^{-1}$ 的谱带是结晶的谱带，可作为测量样品结晶度的分析谱带<sup>[1]</sup>。由于薄膜的厚度不易准确地测量，可把位于 $2940\text{cm}^{-1}$ 的C—H伸缩振动谱带作为衡量薄膜厚度的内标。其它对结晶不敏感的谱带，如 $1665\text{cm}^{-1}$ 处的C=C伸缩振动和 $1450\text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{CH}_2$ 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：

$$x = \frac{A(953)}{A(2940)} \times k(2940) \quad (3-85)$$

式中， $A(953)$ 和 $A(2940)$ 分别为该样品的 $953$ 和 $2940\text{cm}^{-1}$ 谱带的吸光度， $k(2940)$ 为比例常数。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，可采用密度法测量的结果作为相对标准。用密度法测量样品结晶度的公式为：

$$x = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \quad (3-86)$$

式中 $x$ 为样品的结晶度， $\rho$ 为测量的样品密度， $\rho_c$ 和 $\rho_a$ 为样品的晶态和非晶态密度。由于 $\rho_c$ 和 $\rho_a$ 的差别不大，故 $x$ 和 $\rho$ 的关系是接近线性的。 $k$ 值确定后，就可用式(3-85)来测量未知样品的结晶度了。比较用光谱法和密度法测量的结晶度数据是一致的。一些常用高聚物的晶带和非晶带列于表3-7之中。

### 7. 聚合物支化度的测定

高分子链上支链的数目、长短分布对聚合物形态有较大的影响，会破坏结晶度。可以用红外光谱法研究PE的支化度。商品PE上标注的支化度就是用红外光谱法测定的。

PE可以用低压催化法或高压法制得。前者得到线型分子，密度较高；后者得到有支链的分子，密度较低。它们的红外光谱如图3-109。图中 $1378\text{cm}^{-1}$ 谱带归属于支链顶端的甲基振动，但是这个谱带与无定形态的亚甲基的三条谱带互相干扰，它们是位于 $1304$ ， $1352$ 及 $1368\text{cm}^{-1}$ ，其中以 $1368\text{cm}^{-1}$ 干扰尤为严重。采用光谱差减法，即将PE光谱中减去标准线型聚亚甲基光谱，就可以得到游离的、不受干扰的 $1378\text{cm}^{-1}$ 谱带，从而进行定量测定。

用红外光谱测量甲基含量另一个困难是它的吸收度随支化链长度而变化。例如甲基、乙基或更长的支链顶端的甲基的吸收度比例为 $1.5:1.25:1$ ，因此通常用红外测得的 $1378\text{cm}^{-1}$ 谱带吸收度是各种不同长度的支链的平均值<sup>[169]</sup>。准确的支链分布数据须由固体NMR谱来测定



表 3-7 常用聚合物的晶带和非晶带<sup>[1]</sup>

聚合物	晶带 (波数/cm <sup>-1</sup> )	非晶带 (波数/cm <sup>-1</sup> )
聚乙烯	1394, 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, 1151
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, 1186, 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
三氟氯乙烯	1290, 490, 440	657
聚偏氟乙烯	975, 794, 763, 614	
全同聚醋酸乙烯	1141	
聚乙烯醇	1144	1040, 916, 825
聚对苯二甲酸乙二醇酯	1340, 972, 848	1145, 1370, 1045, 898
$\alpha$ 型尼龙6	959, 928	1130
尼龙66	935	1140

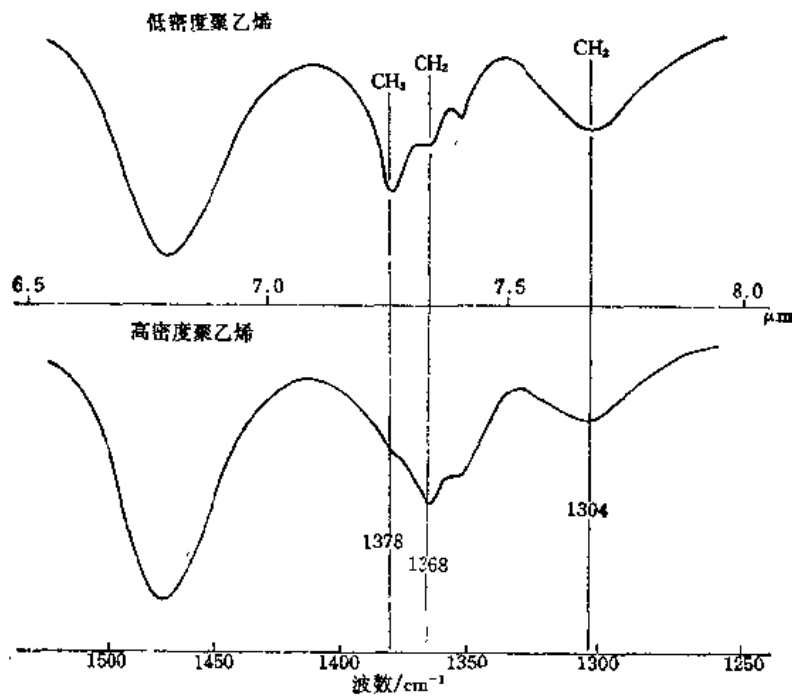


图 3-109 高密度和低密度聚乙烯的红外光谱

(见第五章5.1.4节)。但若每个PE样品都用固体NMR测费用太大，故商品PE支化度仍用红外测定，此法已为生产者及用户广泛采用。

### 8. 聚合物共混的研究

两种聚合物能否均匀共混，与它们的相容性有关。当可相容的共混物制备之后，还有很多重要信息需搞清楚，如分子间相互作用导致共混的特征，共混作用的重复性，共混物是否

会随时间或温度变化导致相分离等。虽然已有些方法，如热分析和NMR谱，可以测定共混物的相容性，但这些技术都不能迅速给出相分离的动力学过程。FTIR可以用来从分子水平的角度研究共混相互作用及老化过程中的变化。从红外光谱角度来看，共混物的相容性是指光谱中能否检测出相互作用的谱带。若两种均聚物是相容的，则可观察到频率位移、强度变化、甚至峰的出现或消失。如果均聚物是不相容的，共混物的光谱只不过是两种均聚物光谱的简单叠加。

因子分析法可用来定量地确定是否存在相互作用的谱带<sup>[170]</sup>。将均聚物按不同的配比制成一系列共混物，测定其红外光谱。对这些光谱进行因子分析，若共混物是相容的，可检测出光谱中含有三种成分；若不相容，则只有两种成分<sup>[170]</sup>。

聚偏氟乙烯 (PVF<sub>2</sub>) 与聚醋酸乙烯 (PVAc) 的共混物的FTIR研究是一个很好的例子。将溶液法配制得的共混物分别在75℃及175℃温度下处理，再测其红外光谱，因子分解法算出最小指示函数值相应于三组分体系，即存在两种均聚物光谱成分及分子间互相作用组成的成分。因此，这两种共混物是相容的。

“相互作用光谱”可以从共混物光谱中减去两种均聚物光谱得到。图 3-110 就是 50:50 PVF<sub>2</sub>-PVAc共混物经过75℃处理的样品的光谱及减去均聚物光谱后得到的“相互作用光

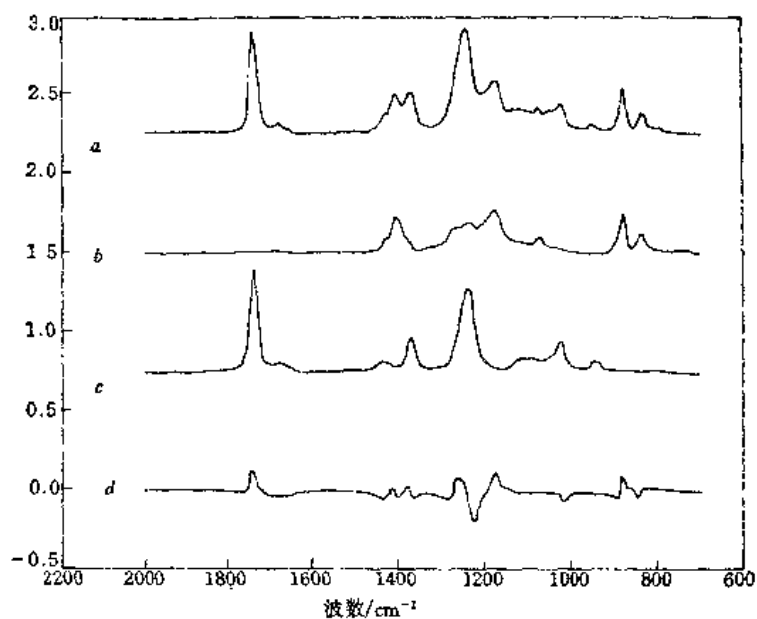


图 3-110 (a) 50:50 PVF<sub>2</sub>-PVAc 共混物光谱；(b), (c) PVF<sub>2</sub> 及 PVAc 均聚物光谱；  
(d) “相互作用光谱”(a - b - c = d)

谱”。从“相互作用光谱”中可以看到，均聚物共混后分子间相互作用引起的频率位移及强度变化。

图 3-111 为不同配比的 PVF<sub>2</sub>-PVAc 共混物在 175℃ 处理后得到的一系列“相互作用光谱”。

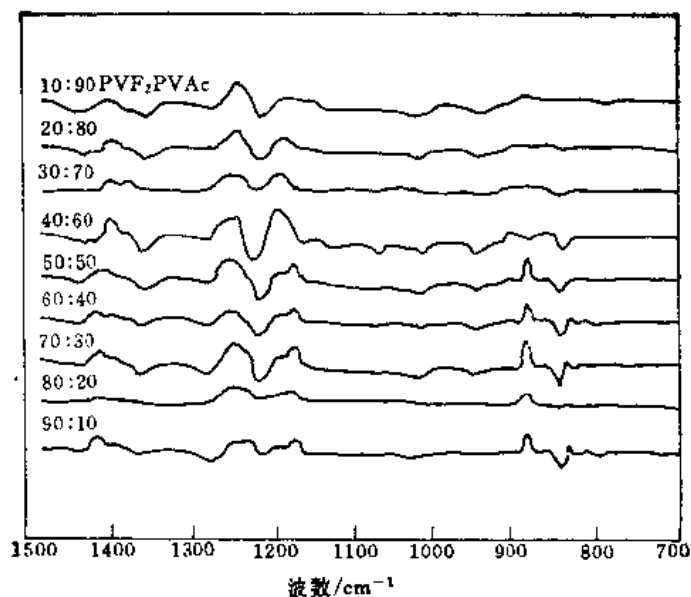


图 3-111 不同配比的PVF<sub>2</sub>-PVAc共混物在175℃处理后的“相互作用光谱”

当两种均聚物共混后，若分子间有氢键生成，则红外光谱上可以得到最明显的谱图变化。图3-112为聚乙烯醇（PVPh）和PVAc从THF溶剂中浇铸得到的共混物的红外光谱。这一例子中羰基与醇生成氢键，因而红外光谱中出现明显的频率位移、强度变化及宽度变化<sup>[171]</sup>。

迫使两种原来不相容的聚合物相容或部分相容的办法之一是在其中一种聚合物中引入少量共聚单体，以便可以生成氢键，起化学交联作用<sup>[172]</sup>。聚苯乙烯原与PMMA不相容，若在苯乙烯聚合时引入10%左右的丙烯酸共聚，得SAAS共聚物，便可得到可相容的SAAS-PMMA共混物，它们的“相互作用光谱”如图3-113所示。氢键的引入，使得这两种聚合物可以相容在一起<sup>[172]</sup>。

在用相减法得到的“相互作用光谱”研究相容性时必须注意折射指数对某些强烈吸收谱带的峰形的变化作用。相减后若得到在原吸收中心线两侧出现一正一负强度不同的峰，则有可能是由于纯光学色散作用的效果<sup>[173]</sup>。如果聚合物A有一强烈吸收，它与B按1:9相混，折射指数分别为1.5和1.4，则可以观察到色散作用引起的，在离原吸收频率12cm<sup>-1</sup>处一强烈的正峰，其强度为原谱带的4%。A的浓度越高，或者A与B的折射指数越接近，色散作用引起的剩余峰越弱。因此，必须认真区别差减谱中的谱带到底是由于光学作用引起的，还是由于分子间相互作用引起的。

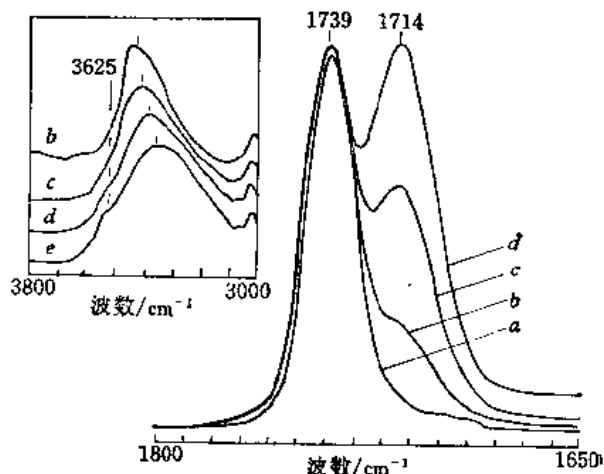


图 3-112 PVPh-PVAc共混物红外光谱  
样品中PVAc含量为(a)100%；(b)80%；  
(c)50%；(d)20%；(e)0%

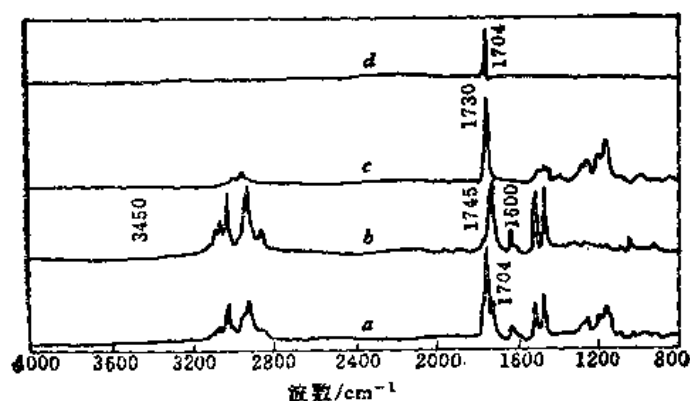


图 3-113 (a) SAAS-PMMA(4:1)共混物光谱  
(b), (c) 纯SAAS及PMMA光谱  
(d) “相互作用光谱”(a - b - c)

### 9. 聚合物的分子间作用

振动光谱可以用来研究固体分子间的相互作用及温度的影响。如果分子间作用足够大，可以使晶体中分子链的基频分裂成不同的光谱组分。

理论上讲，分裂成的峰数取决于晶胞中分子数。聚乙烯是一平面构型，每个斜方晶胞中含两个分子，因而可以预料，每个游离的PE分子的振动模式在结晶PE中分裂成两个峰。这种晶体场分裂效应可以在 $720\text{cm}^{-1}$ 亚甲基摇摆振动模式及 $1460\text{cm}^{-1}$ 弯曲振动模式中观察得到。尽管结晶PE的其它振动也应当分裂成双峰，但它们的峰宽限制了这种谱带分裂的出现。当PE处于熔融状态，晶体场分裂即行消失。这样测量 $720$ 及 $730\text{cm}^{-1}$ 谱带的相对强度，可以得到PE样品的相对结晶度。

但是，只有很少的聚合物光谱出现像PE那样明显的晶体场分裂现象，这是因为分子间距离太大引起的。PE的分子链在晶胞中可以堆砌得比其它聚合物都紧密，因而PE光谱的晶体场分裂现象比其它聚合物光谱更为明显。

对于聚丙烯(PP)样品来说，不可能从红外光谱上观察到分子间或晶体堆砌引起的红外谱带分裂现象。PP红外光谱许多谱带看起来是成对的，但这些成对谱带是由分子内螺旋结构的光谱分裂效应，并非由分子间晶体场分裂现象引起的。实际上，分子间的堆砌对PP红外光谱的影响很小。图3-114为PP的 $\alpha$ 及 $\delta$ 变体的红外光谱及X射线图案。PP单斜晶系 $\alpha$ 变体含高度有序的结晶 $3_1$ 螺旋结构，而近晶的 $\delta$ 变体中 $3_1$ 螺旋互相之间不那么有规则地排列。 $\delta$ 变体可以向 $\alpha$ 变体转变，其速度与温度有关。在图3-114中， $\alpha$ 及 $\delta$ 变体的红外光谱差别极小，但其X射线衍射法的图案有很大差别。从X射线衍射法角度来看， $\delta$ 变体不能称为结晶态。为什么两种变体的红外光谱那么相近，而X射线衍射图案又有很大差别呢？在PP $\delta$ 变体中，螺旋体之间相距较远(相对于PE而言)，分子间作用力较小，因而分子间作用引起的光谱分裂低于仪器的分辨率。这里PP的红外光谱是典型的准晶态聚合物的光谱。一般地讲，由于链之间距离过大，因而观察不到晶体场分裂现象。

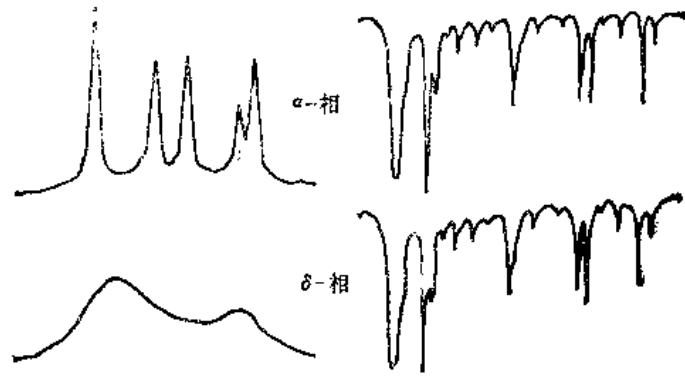


图 3-114 X射线衍射图案(左)及红外光谱(右)的比较  
样品为单斜 $\alpha$ 变体及近晶 $\delta$ 变体等规PP

一般地讲，红外光谱测量结晶度基于测量有利于形成晶态所需要的旋转异构体，与平均密度有关。X射线衍射法测量分子链堆砌形成的分子间次序（或称为长程序列）。红外测量结晶异构体的浓度，这是一种短程序列（或称为分子内作用现象）。这两种方法并不一定要用来测量同样的“结晶度”。长程分子间的有序必须以短程的、分子内的有序为先决条件，但短程有序不一定非要形成长程序列。红外光谱可以检测出结晶畴区的重复单元，但X射线衍射则无结果。实际上，红外光谱及X射线衍射法各自测定的“结晶度”的含义可能不一样，这并不意味哪一种方法是错误的。红外光谱测量的是短程结晶度，而X射线衍射测量的则是长程结晶度。

### 3.5.3 温度、时间、电场、应力作用下的高聚物的结构变化

#### 1. 温度引起的结构变化及相形态转变

被测样品的温度改变时，红外光谱的吸收强度、谱带形状及频率都会有相应的变化。温度的变化可能从两个方向影响光谱。热膨胀改变了分子间的作用力，从而影响到偶极矩的性质。或者是温度改变了吸收物质的浓度。这两种情况可能同时并存，此时会妨碍对光谱进行直观分析。

温度升高时，分子间的热膨胀降低了电偶极矩，从而减弱了谱带的强度。对于极性官能团引起的红外吸收，这一效应格外明显。温度升高也使聚合物允许的多重能级增加热能，从而使谱带变宽，熔融态聚合物红外谱带加宽现象特别明显。

在较低温度下，一般认为聚合物浓度不会改变，因而记录温度变化引起的谱带强度的突变，可以发现聚合物的转变点。如果某些红外吸收与各种组分或形态结构有关，便可用这种谱带的热效应作为探针，分析多相或共聚高分子的结构。

红外光谱可以用来研究高分子不同形态之间的转变的活化能 $\Delta H$ 。依据是 van't Hoff 公式<sup>[77]</sup>，

$$\Delta H = \frac{R\theta \left[ \frac{\ln A_+(\nu)}{\ln A_-(\nu)} \right]}{\partial(1/T)} = R\theta \left[ \frac{\ln K}{\partial(1/T)} \right] \quad (3-87)$$

式中 $A_+(\nu)$ 及 $A_-(\nu)$ 分别表示谱带强度的增加或减少， $T$ 为绝对温度， $R$ 为气体常数， $K$ 为平衡常数。 $K$ 定义为：

$$K = \frac{A_+(\nu)/a_+}{A_-(\nu)/a_-} \quad (3-88)$$

式中 $a_+$ 及 $a_-$ 分别为增强或减弱谱带的消光系数。

图3-115为间规PMMA从30℃起测试的升温差谱，每个差谱间隔20℃。这些差谱用 van't Hoff公式进行分析，得到图3-116。红外光谱可以较直观地得出构象活化能。

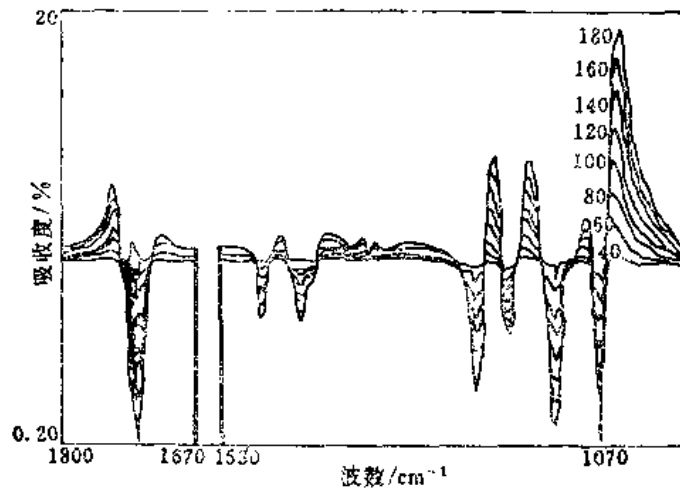


图 3-115 间规PMMA在不同温度下测得的光谱的差减谱  
起点温度为30℃，温度间隔为20℃

## 2. 高聚物光谱与时间相关的现象

FTIR的优点之一是其快速扫描的能力，使红外光谱可用来观察许多与时间相关的现象。FTIR能够以极短的时间间隔连续进行检测，并区分出光谱中的弱小变化。最新的商业化仪器，可以在12~20毫秒间隔时间以50~85次/秒的速度进行扫描。如果被研究现象变化比动镜扫描速度慢，而且信号足够强，单一的干涉图可转换为“瞬间”的光谱图。

(a) 聚合反应的动力学研究：研究聚合过程中单体或产物的特征谱带的吸收强度的变化，可以得出反应的级数及速度常数。如果测定不同温度下进行反应的吸收度，就可算出反应的活化能。在快速扫描FTIR光谱仪中，接装一可控温度的反应池，让入射光通过它，便可进行加热条件下的聚合反应动力学的研究。异腈酸酯涂料固化动力学就是用这种方法测定的。反应过程中，跟踪异腈酸酯特征谱带 $2256\text{cm}^{-1}$ 的强度变化。薄膜厚度用 $1446\text{cm}^{-1}$ 谱带的强度加以归一化处理。转化率与反应时间和温度的关系可由下式表示：

$$F(t, T) = \frac{[A_f - A(t, T)]}{(A_f - A_0)} \quad (3-89)$$

式中 $A_0$ 及 $A_f$ 分别为起始及终了的吸收强度； $A(t, T)$ 为在温度 $T$ 及时间 $t$ 时的吸收强度<sup>[175]</sup>。类似的方法可用来研究刻蚀聚酰亚胺的化学反应动力学<sup>[176]</sup>。

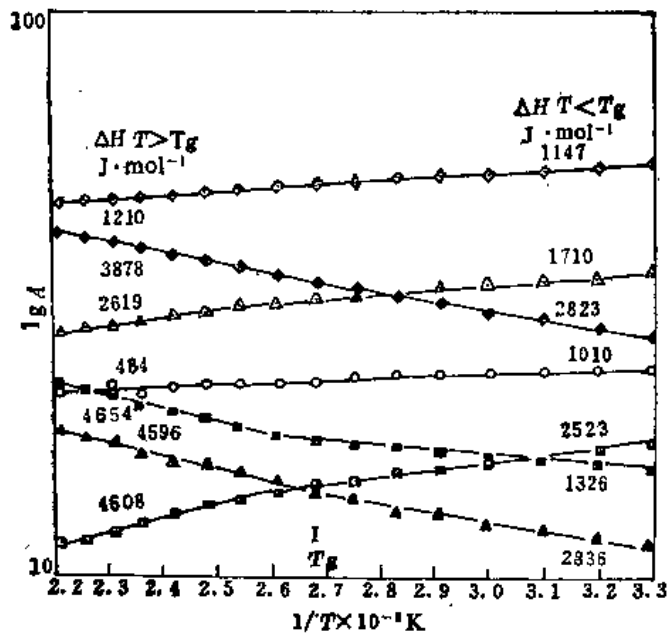


图 3-116 van't Hoff公式分析PMMA不同温度下差减谱得到的构象转变活化能 (J/mol)

◇ 1152cm<sup>-1</sup>谱带    ◆ 1136cm<sup>-1</sup>谱带    △ 1195cm<sup>-1</sup>谱带    ■ 1260cm<sup>-1</sup>谱带  
 ⊙ 1246cm<sup>-1</sup>谱带    ▲ 1224cm<sup>-1</sup>谱带    □ 1276cm<sup>-1</sup>谱带

(b) 动态形变研究：用 FTIR 快速扫描技术可进行聚合物在拉伸、外力负载、应力松弛、蠕变及破坏过程中极短间隔时间内振动光谱研究。图3-117为 PBT 拉伸及松弛过程中测得的应力-形变曲线及同时测定的FTIR快速扫描光谱。原始样品为无定形的PBT，其构型为旁式-反式-旁式，称为 $\alpha$ 型。拉伸后变为全反式，称为 $\beta$ 型。应力松弛后，又恢复 $\alpha$ 型。拉伸过程中测得的快速扫描FTIR谱中，1460~1455cm<sup>-1</sup>及917cm<sup>-1</sup>为 $\alpha$ 型特征谱带，其强度逐步削弱，1475~1470cm<sup>-1</sup>为 $\beta$ 型特征谱带，其强度逐步增加。图3-117 中广角X射线图案

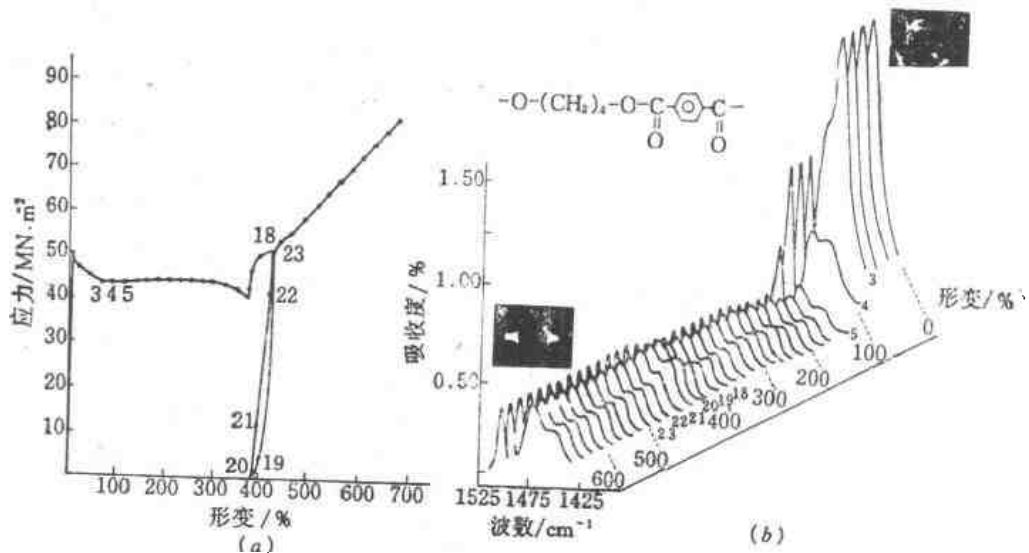


图 3-117 (a) 无定形PBT单向拉伸过程中同时测定的应力-形变曲线  
 (b) 快速扫描FTIR谱及广角X射线图案  
 拉伸速度: 1.66%/s

显示了在低伸长率状态，样品为无定形；伸长率较高时，出现晶体结构<sup>[177]</sup>。

(c) 疲劳试验中红外时间分辨光谱：在聚合物材料疲劳试验中，样品在负荷下反复进行形变振荡实验，此时需用时间分辨光谱跟踪结构的瞬时变化。

FTIR 快速扫描技术虽然可以在较短的时间内获得一张完整的光谱，但用它来跟踪聚合物形变或化学反应中瞬间变体发生在毫秒至纳秒之间的过程仍有困难。因为光谱分辨率  $\Delta\nu$  与扫描过程中动镜的最大移动距离  $x$  之间的关系为：

$$x = \frac{1}{2} \times \frac{1}{\Delta\nu} \quad (3-90)$$

由上式可知，如要求光谱的时间分辨率为  $1\mu\text{s}$ ，光谱分辨率  $\Delta\nu$  为  $1\text{cm}^{-1}$ ，则动镜移动速度不能低于  $5 \times 10^3 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。即使只要求光谱的时间分辨率为  $100\mu\text{s}$ ，分辨率为  $8\text{cm}^{-1}$ ，那么动镜也需以大于  $625 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  的速度移动。但目前商品 FTIR 仪的动镜速度仅为几厘米/秒，欲保证动镜在扫描过程中保持平衡的前提下把速度提高到如此程度，目前也很困难。时间分辨傅里叶变换红外光谱 (Time-Resolved FTIR Spectroscopy, 简称 FTIR-TRS 或 TRS)，又称频闪光谱，将 FTIR 仪器的快速多重扫描和计算机快速采集、处理数据功能相结合，可以跟踪发生在毫秒到纳秒时间间隔内的变化<sup>[178]</sup>。

样品的瞬变时间是极短的，若想在此瞬变时间内获取多张干涉图所需的全部数据点，采用通常的办法是难以做到的。因此，在时间分辨光谱中，往往在样品变化的  $T$  瞬间内仅能取得有限个数据点，然后，让样品多次重复瞬间  $T$  内的变化。每重复一次，即可取得一组数据点处的数据，如此多次即可完成  $T$  瞬变每一过程干涉图所需的全部数据点处的数据。

在时间分辨光谱中，为获取瞬间时间  $T$  内多张干涉图的数据点，可采用时控采样法。利用时间脉冲控制时间，达到逐步获取全部数据的目的。图 3-118 为由样品的瞬变时间  $T$ 、光谱频率  $\omega$  (或波数,  $\text{cm}^{-1}$ )、光谱强度  $I$  3 个参数构成的 3 维空间时间分辨干涉图  $F(T, X)$  和 3 维空间时间分辨光谱图<sup>[179]</sup>。

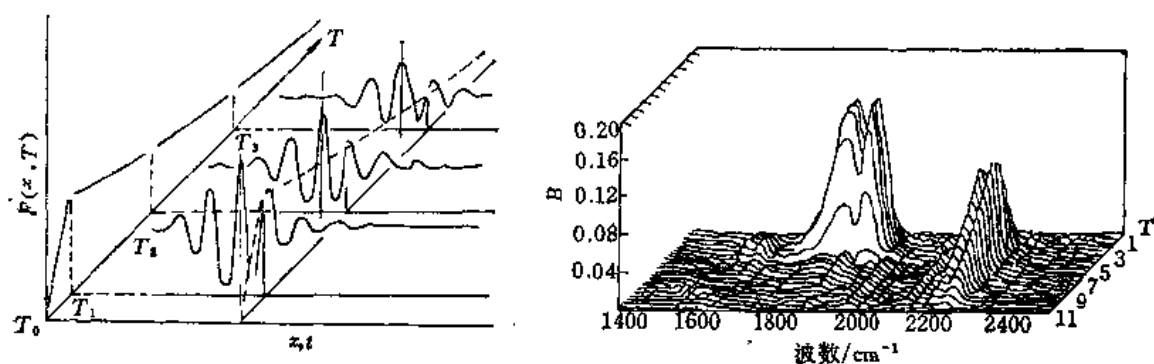


图 3-118 时序  $T$  的时间分辨干涉图(左图)和时间分辨光谱图(右图)

时间分辨光谱技术应用于等规聚丙烯疲劳试验研究<sup>[180]</sup>。振荡频率为  $10\text{Hz}$ ，伸长范围为  $1\% \sim 5\%$ 。光谱中未发现频率位移，但某些谱带强度呈现可逆变化，在周期性应力作用下，出现近晶形结构。

乙烯-甲基丙烯酸共聚物离子化后，进行伸长范围  $2\%$ 、外力周期为  $50\ 000\mu\text{s}$  的疲劳试



验。测得时间分辨光谱中  $2673\text{cm}^{-1}$  谱带的二向色性随形变而变化，检测时间间隔为  $200\mu\text{s}$ <sup>[181]</sup>。

采用 FTIR 快速扫描技术进行电化学在位研究，可不受限于可逆体系<sup>[182]</sup>进行时间分辨光谱测定。

### 3. 电场对聚合物结构的影响

聚偏二氟乙烯 (PVF<sub>2</sub>) 具有良好的压电性和热电性。其微观结构至少有  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  和  $\delta$  四种结晶相，其中  $\beta$  变体压电常数最高， $\delta$  变体也具有电的活性，而  $\alpha$  变体则无电活性。由于 PVF<sub>2</sub> 的红外光谱可以反映微区的链的构象、堆积及相对取向等结构，因此被认为是研究外加电压对结构影响的有力工具。S. L. Hsu 把金、钼合金沉积在  $12\mu\text{m}$  厚的 PVF<sub>2</sub> 薄膜两面，其厚度控制在既能让入射红外光透过，又能有效地导电作为电极用。在施加外加电压的同时进行光谱检测，观察到了某些谱带吸收强度与外加电压的关系，如图 3-119 所示：

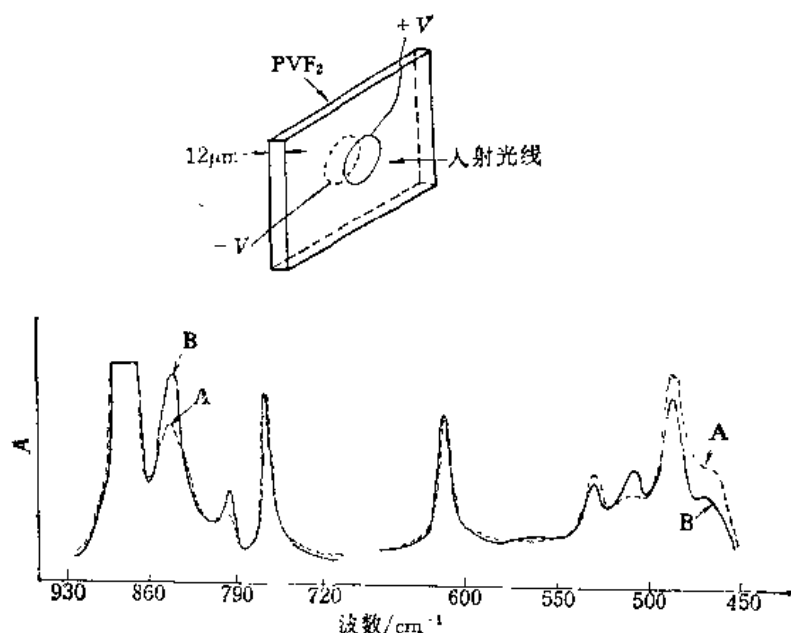


图 3-119 上图测定电压-结构关系的样品，  
下图：(A)  $E=2.1\text{mV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，(B)  $E=0$  的红外光谱

PVF<sub>2</sub> 各种变体的光谱谱带已经了解得较为清楚。如 CF<sub>2</sub> 弯曲振动 ( $510\text{cm}^{-1}$ )、CH<sub>2</sub> 摇摆振动的  $845\text{cm}^{-1}$  谱带，对应于  $\beta$  变体；而  $530\text{cm}^{-1}$  处 CF<sub>2</sub> 弯曲振动、 $615\text{cm}^{-1}$  及  $765\text{cm}^{-1}$  的 CF<sub>2</sub> 弯曲及骨架振动、 $795\text{cm}^{-1}$  处的 CH<sub>2</sub> 摇摆振动则对应于  $\alpha$  变体。在外电场作用下，这些谱带的频率、强度及偏振度的变化是由具有压电效应的微观结构的改变所引起的。由图 3-119 可知，施加电场后， $\beta$  变体在  $510\text{cm}^{-1}$  及  $845\text{cm}^{-1}$  谱带的强度相对变弱了。在  $\beta$  变体中，这两个振动的跃迁矩垂直于键的方向，它们的红外吸收强度对键的取向十分敏感。在样品中，CF<sub>2</sub> 的偶极矩主要在 PVF<sub>2</sub> 薄膜平面上取向，这样， $\beta$  变体的振动跃迁矩就垂直于 PVF<sub>2</sub> 薄膜平面。在外电压下， $\beta$  变体的这两个谱带的相对强度下降了，标志着  $\beta$  变体重新取向了。外

加电压达 $2.1\text{mV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时， $\beta$ 变体的重新取向达最大值。当电压降为零时，红外吸收恢复到接近原始值状态。S. L. Hsu还用光谱分析观察到，当电压低于 $1.2\text{mV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时， $\alpha\rightarrow\beta$ 及 $\alpha\rightarrow\gamma$ 的两种相变均有可能发生，相变速度与温度的关系如图3-120。S. L. Hsu还用 FTIR 时间分辨光谱研究了外加电压作用下PVF<sub>2</sub>结晶变化的动力学过程<sup>[183]</sup>。

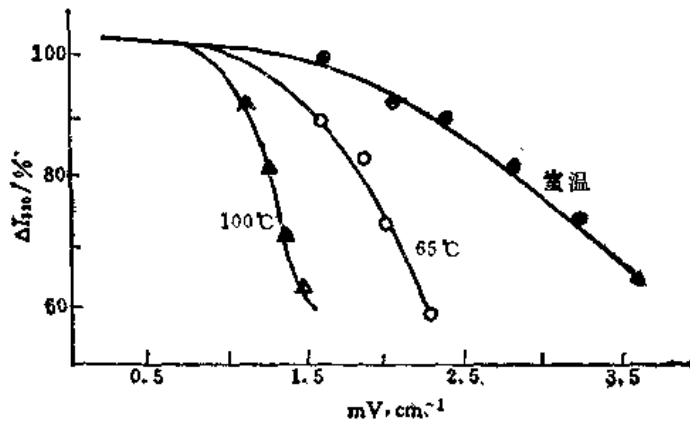


图 3-120  $\alpha$ 相的 $530\text{cm}^{-1}$ 谱带强度 $\Delta I_{530}$ 与电场、温度关系  
● 室温；○ 65°C；▲ 100°C

#### 4. 应力引起的光谱变化

聚合物纤维或薄膜在外力拉伸下，发生伸长形变，分子链沿作用力方向取向。此时对红外光谱的影响主要包括二向色性的变化、相变及骨架变化三个方面。本节介绍骨架变化对光谱的影响。

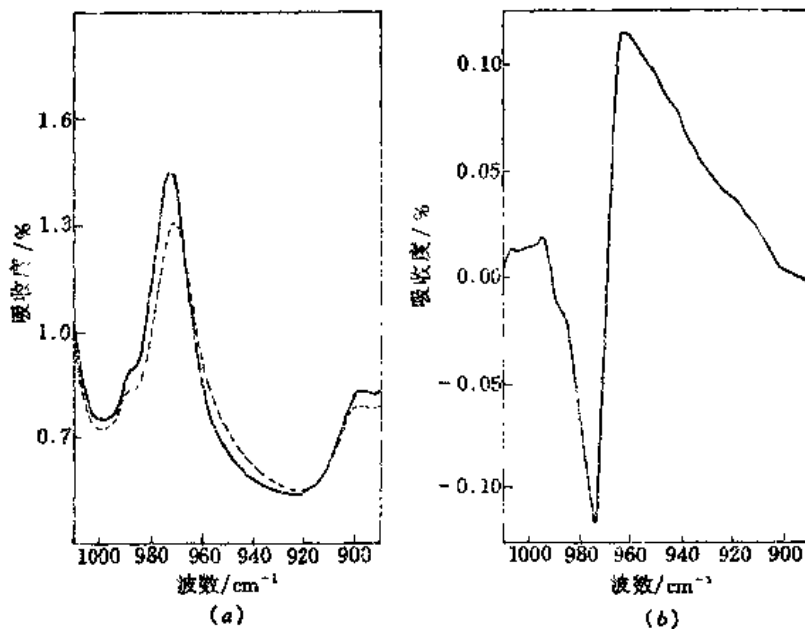


图 3-121 (a) PET在 $230\text{MN}/\text{m}^2$ 力拉伸作用下 $\nu(\text{O}-\text{CH}_2)$  振动谱带(虚线)及无作用力时谱带(实线)  
(b) 拉伸PET与未拉伸PET的差减谱

一般来讲, 在外力作用下骨架变化使红外谱带的对称性减弱, 即原来对称的谱带变得不对称了。同时, 吸收频率向高波长区域有不太大的位移, 位移的程度与外力的大小有关。图 3-121 为 PET 在外力作用下骨架振动谱带变化。图中  $973\text{cm}^{-1}$  谱带归属于  $\text{O}-\text{CH}_2$  骨架伸缩振动。由 (b) 可见, 谱带的最大吸收度向高波长 (低波数) 区发生了位移, 而短波长方向的负峰则是由于谱带形状不对称化而引起的。形状的变化可能是由于外力在聚合物样品中分布不均匀所引起的。

### 参 考 文 献

- [1] 沈德音, 《红外光谱法在分子研究中的应用》, 科学出版社, 北京, 1982
- [2] P. R. Griffiths, *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, New York, John Wiley and Sons, 1975
- [3] W. W. Hart, P. C. Painter, J. L. Koenig and M. M. Coleman, *Appl. Spectrosc.*, 31, 220, 1977
- [4] 薛奇, 博士论文: The Reinforcement Mechanism of Polyester Fiber Reinforced Rubber, Case Western Reserve University, Cleveland, U. S. A., 1983
- [5] 薛奇, H. Ishida and J. L. Koenig, *Rubber Chemistry and Technology*, 64(2), 162, 1991
- [6] 岛内武彦著, 金日光译, 《红外线吸收光谱解析法》, 科学出版社, 59, 1960
- [7] 刘淮滨, 李小平, 史乃玲, 《傅里叶变换红外光谱的应用研究》, 吉林大学出版社, p 136, 1989
- [8] J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 29, 293, 1975
- [9] J. L. Koenig, M. K. Antoon, *Appl. Spectrosc.*, 32, 344, 1978
- [10] J. L. Koenig, M. K. Antoon, *Appl. Opt.*, 17, 1374, 1978
- [11] D. L. Tabb and J. L. Koenig, *Macromolecules*, 8, 929, 1975
- [12] S. C. Lin, B. J. Bulkin and E. M. Pearce, *J. Polym. Sci., (Polym. Chem. Ed.)*, 17, 3132, 1979
- [13] M. M. Coleman and P. C. Painter, *J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem.*, C16, 2, 197, 1978
- [14] M. M. Coleman and J. Zarian, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 15, 745, 1977
- [15] 杨小震, 朱善农, 李晋, 化学通报, 9, 63, 1987
- [16] 朱善农, 《高分子材料的剖析》, 科学出版社, 1988, p 351
- [17] J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1992
- [18] G. Horlick, *Anal. Chem.*, 1973, 45, 319
- [19] D. E. Honigs, G. M. Hieftje, T. Hirschfeld, *Appl. Spectrosc.*, 1984, 38, 317
- [20] C. K. Mann, J. R. Goleniewski, C. A. Sismanidis, *Appl. Spectrosc.*, 1982, 36, 223
- [21] P. C. Gillette, J. B. Lando, J. L. Koenig, *Anal. Chem.*, 1983, 55, 630
- [22] D. N. Ho, G. D. Christian, E. R. Davidson, *Anal. Chem.*, 1978, 50, 1108
- [23] D. N. Ho, G. D. Christian, E. R. Davidson, *Anal. Chem.*, 1980, 52, 1071
- [24] D. N. Ho, G. D. Christian, E. R. Davidson, *Anal. Chem.*, 1981, 53, 92
- [25] M. Gianelli, D. H. Bums, J. B. Callis, G. D. Christian, *Anal. Chem.*, 1983, 55, 1858
- [26] D. H. Bums, J. B. Callis, G. D. Christian, *Anal. Chem.*, 1986, 58, 2805
- [27] M. K. Antoon, J. H. Koenig and J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 31, 518, 1977

- [28] 李培基, 吴国跃, 王英, 杨小震, 分析化学, 13, 664, 1985
- [29] 杨小震, 朱善农, 化学通报, 7, 49, 1987
- [30] J. L. Koenig, L. D'Esposito and M. K. Antoon, *J. Appl. Spectrosc.*, 31, 292, 1977
- [31] S. B. Lin, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 2277
- [32] E. R. Malinowski, D. G. Howery, *Factor Analysis in Chemistry*, Wiley, New York, 1980
- [33] S. B. Lin, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 2277
- [34] E. R. Malinowski, *Anal. Chem.*, 1978, 49, 612
- [35] J. L. Koenig, M. J. M. Tovar, *Appl. Spectrosc.*, 1981, 35, 543
- [36] G. R. Rao, G. Zerbi, *Appl. Spectrosc.*, 1984, 38, 795
- [37] W. H. Lawton, E. A. Sylvestre, *Technometrics*, 1971, 13, 617
- [38] J. H. Chen, L. P. Hwang, *Anal. Chem. Acta*, 1981, 133, 271
- [39] E. R. Malinowski, *Anal. Chem. Acta*, 1981, 134, 129
- [40] P. C. Gillette, J. B. Lando, J. L. Koenig, *Anal. Chem.*, 1983, 55, 630
- [41] H. B. Friedrich, J. P. Yu, *Appl. Spectrosc.*, 1987, 41, 227
- [42] R. S. Stein, *J. Polym. Sci.*, 1958, 31, 327
- [43] I. Diačik, I. Mitterpach, O. Ďurčová, *Chem. Zvesti.*, 1975, 29, 68
- [44] M. Jambrich, I. Diačik, I. Mitterpach, *Faserforsch. Textiltech.*, 1972, 1, 28
- [45] Y. Uemura, R. S. Stein, *J. Polym. Sci., A*, 1972, 10, 1691
- [46] 小林靖二, 高分子(日), 1966, 15, 877
- [47] L. E. Wolfram, J. L. Koenig, J. G. Grasselli, *Appl. Spectrosc.*, 1970, 24, 263
- [48] O. Ďurčová, I. Diačik, I. Mitterpach, *Chem. Zvesti.*, 1975, 29, 75
- [49] A. Cunningham, I. M. Ward, H. A. Willis, V. Zichy, *Polymer*, 1974, 15, 749
- [50] G. W. Urbanczyk, *Faserforsch. Textiltech.*, 1976, 27, 183
- [51] L. E. Wolfram, J. L. Koenig, J. G. Grasselli, *Appl. Spectrosc.*, 1970, 24, 263
- [52] H. W. Siesler, *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 2451
- [53] D. Lefebvre, B. Jasse, L. Monnerie, *Polymer*, 1981, 22, 1616
- [54] K. Holland-Moritz, K. Van Werden, *Makromol. Chem.*, 1981, 182, 651
- [55] R. W. Seymour, A. E. Allegrezza, Jr., S. L. Cooper, *Macromolecules*, 1973, 6(6), 896
- [56] C. H. Bamford, W. E. Hanby, A. E. Elliott, *Synthetic Polypeptides*, Academic Press, New York, 1956, p 147
- [57] A. E. Elliott, *Proc. Roy. Soc.*, A226, 1954, 408
- [58] L. J. Fina, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1986, 24, 2509
- [59] L. J. Fina, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1986, 24, 2525
- [60] 何曼君, 陈维孝, 董西伙, 《高分子物理》, 复旦大学出版社, 1991
- [61] I. Noda, A. E. Dowrey, C. Marcott, *Appl. Spectrosc.*, 1988, 42, 203
- [62] I. Noda, *Appl. Spectrosc.*, 1990, 44, 550
- [63] 薛奇, 高分子材料科学与工程, 1988, 2, 1
- [64] J. L. Koenig, *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 171
- [65] H. Ishida, J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, 64, 555
- [66] J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta*, 1961, 17, 698
- [67] N. J. Harrick, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1963, 101, 928
- [68] D. J. Carlsson, D. M. Wiles, *Macro molecules*, 1971, 4, 179

- [69] F. M. Mirabella, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1983, 22, 1283
- [70] B. Crawford, Jr., T. G. Goplen and D. Swanson, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 4, Heydon & Son Ltd., New York, 1980
- [71] V. I. Vettegren and A. E. Tshmel, *European Polymer Journal*, 1976, 12, 853
- [72] F. Kimura, J. Umemura, T. Takenaka, *Langmuir*, 1986, 2, 96
- [73] 梁映秋, 姜玉涛, 田永驰, *物理化学学报*, 1991, 7(1), 72
- [74] R. M. Gendreau, S. Winters, R. I. Leininger, D. Fink and R. J. Jakobsen, *Appl. Spectrosc.*, 1981, 35(4), 353
- [75] J. P. Hobbs and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, 1983, 16(2), 193
- [76] P. Kubelka, F. Munk, *J. Opt. Soc. Am.*, 1948, 38, 448
- [77] K. Krishnam, S. L. Hill and R. H. Brown, *Am. Lab.*, 1980, 12, 104
- [78] J. D. Miller and H. Ishida, *Polymer Composites*, 1984, 5, 1
- [79] G. Xue (薛奇), H. Ishida, J. L. Koenig and D. D. Wheeler, *Die Ange wandre Makromoleculare Chemie*, 1986, 142, 17
- [80] P. F. Michael and P. R. Griffiths, *Analytical Chemistry*, 1978, 50(13), 1906
- [81] J. L. Koenig, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Polymer*, Springer-Verlag, Berlin, 1983
- [82] S. R. Culler, M. T. Mckenzie, L. J. Fina, H. Ishida and J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 1984, 38(6), 791
- [83] E. G. Chatzi, H. Ishida and J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 1986, 40(6), 847
- [84] R. T. Graf, J. L. Koenig and H. Ishida, *Analytical Chemistry*, 1984, 56, 773
- [85] R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, 1966, 44, 310
- [86] S. R. Culler, H. Ishida *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1983, 13, 363
- [87] S. Yoshida, H. Ishida, *J. Chem. Phys.*, 1983, 78, 6960
- [88] H. G. Tompkins, *Appl. Spectrosc.*, 1976, 30, 377
- [89] F. J. Boerio, S. L. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, 73, 176
- [90] S. Yoshida, H. Ishida, *J. Adhesion*, 1984, 16, 217
- [91] R. G. Greenler, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1975, 12, 1410
- [92] D. M. Smith, *Appl. Spectrosc.*, 1987, 41, 853
- [93] G. Xue, Q. Dai and S. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 2393
- [94] G. Xue(薛奇), S. Jiang, X. Huang and G. Shi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 1487
- [95] G. Xue(薛奇), J. Ding, P. Wu and G. Ji, *J. Electroand. Chem.*, 1989, 270, 163
- [96] G. Xue(薛奇) and J. Ding, *Appl. Surf. Sci.*, 1990, 40, 327
- [97] G. Xue(薛奇), J. Ding, P. Lu, and J. Dong, *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 7380
- [98] G. Xue(薛奇), G. Shi, J. Ding, W. Chang and R. Chen, *J. Adhesion Sci, Technol.*, 1990, 4(9), 723
- [99] M. M. Cordes and J. L. Walter, *Spectrochim. Acta*, Part A, 1968, 24, 1421
- [100] 薛奇, 张正, 董坚, 戴庆平, 邱玉珠, *化学学报*, 1991, 49, 53
- [101] G. Xue(薛奇), J. Dong and Q. Shen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87(7), 1021
- [102] G. Xue(薛奇), X. Huang, J. Ding, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87(8), 1229
- [103] G. Xue(薛奇), J. Dong and Q. Shen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 407
- [104] L. A. Nafie, D. W. Vidrine, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press

- Inc., New York, Vol. 3, 1982
- [105] A. E. Dowrey, *Appl. Spectrosc.*, 1982, 36, 416
- [106] W. G. Golden, *J. Phys. Chem.*, 1984, 88, 1275
- [107] J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 1986, 40, 498
- [108] H. Ishide, *Appl. Spectrosc.*, 1987, 41, 1288
- [109] A. Z. Otto, *Phys.*, 1968, 216, 398
- [110] Y. Ishido, H. Ishida, *Anal. Chem.*, 1986, 58, 2448
- [111] H. Ishida, *Thin Solid Films*, 1987, 154, 271
- [112] G. Xue(薛奇), S. Liu, Y. Jin and S. Jiang, *Appl. Spectrosc.*, 1987, 41(7), 1172
- [113] 薛奇, 丁志峰, 金忆, 游效曾, *高分子学报*, 1988, (5), 382
- [114] 孙彪, 薛奇, 董坚, 嵇根定, *化学学报*, 1989, 47, 685
- [115] G. Xue(薛奇), S. Jiang, Q. Dai, *Polymer Bulletin*, 1986, 15, 363
- [116] G. Xue(薛奇), *J. Phys. Chem. Solids*, 1986, 47, 609
- [117] 江善根, 刘石英, 朱卫, 沈亚谦, 薛奇, 《FTIR应用研究》, 吉林大学出版社, 1989, p53
- [118] G. Xue(薛奇) et al., *Applied Spectros.*, 1987, 41(2), 264
- [119] G. Xue(薛奇) et al., *Applied Spectros.*, 1987, 41(7), 1172
- [120] 薛奇, *化学通报*, 1989, 12, 33
- [121] A. G. Bell, *Am. J. Sci.*, 1880, 20, 305
- [122] G. Busse and B. Bullemer, *Infrared Phys.*, 1978, 18, 631
- [123] M. G. Rockley, *Chem. Phys. Lett.*, 1979, 68, 455
- [124] W. Vidrine, *IR Spectral Lines*, 1979, 1(5), 2
- [125] M. W. Urban and J. L. Koenig, *Vibrational Spectra and Structure*, Elsevier Sci., New York, 1990
- [126] 李来明, 兰淑琴, 刘瑞琴, 席时权, *化学通报*, 1985, 10, 19
- [127] D. W. Vidrine, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Vol. 3, Academic Press Inc., 1982
- [128] K. Y. Wong, *J. Appl. Phys.*, 1978, 49, 3033
- [129] M. W. Urban and J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 1981, 39(6), 1051
- [130] C. Q. Yang and W. G. Fateley, *Appl. Spectrosc.*, 1987, 41(5), 889
- [131] C. Q. Yang, R. R. Bresee, W. G. Fateley, *Appl. Spectrosc.*, 1990, 44(6), 1035
- [132] K. Krishnan, S. Hill, J. P. Hobbs and C. S. P. Sung, *Appl. Spectrosc.*, 1982, 36(3), 257
- [133] K. Krishnan, *Appl. Spectrosc.*, 1981, 35, 549
- [134] M. W. Urban, J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 1985, 39(6), 1051
- [135] M. W. Urban, J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 1986, 40(4), 513
- [136] E. G. Chatzi, M. W. Urban, J. L. Koenig, *Macromolecules Chem. — Macromol. Symp.*, 1986, 599
- [137] W. McDonald, H. Goettler, M. W. Urban, *Appl. Spectrosc.*, 1989, 43, 1387
- [138] M. W. Urban and J. L. Koenig, *Vibrational Spectra and Structure*, J. R. Durig(Ed.), Vol. 18, Chap 3, Elsevier, Sci. Publ., New York, 1990
- [139] W. McDonald and M. W. Urban, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 4(9), 1990, 751
- [140] R. T. Graf, J. L. Koenig, H. Ishida, *Appl. Spectrosc.*, 1985, 39, 405

- [141] J. L. Koenig, M. K. Antoon, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 1977, 15, 1379
- [142] A. Rubcic, G. Zerbi, *Macromolecules*, 1974, 7, 754
- [143] J. M. O'Reilly, R. A. Mosher, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 1979, 17, 731
- [144] J. M. O'Reilly, R. A. Mosher, *Macromolecules*, 1981, 14, 602
- [145] P. Sundararajan, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 5025
- [146] J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 373
- [147] P. C. Painter, B. A. Brozoski, M. M. Cdeman, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 1982, 20, 1069
- [148] S. Dirlikov, J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 1979, 33, 555
- [149] S. Dirlikov, J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 1979, 33, 551
- [150] P. G. Kosky, R. S. McDonald, E. A. Guggenheim, *Polym. Eng. Sci.*, 1985, 25, 389
- [151] M. K. Antoon, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 1981, 19, 549.
- [152] M. K. Antoon, B. E. Zehner, J. L. Koenig, *Polym. Compos.*, 1981, 2, 81
- [153] G. Xue(薛奇), J. L. Koenig, H. Ishida, D. D. Wheeler, *Rubber Chem, Technology*, 1991, 64(2), 162
- [154] G. Xue(薛奇), J. L. Koenig, H. Ishida, D. D. Wheeler, *Rubber Chem. Technology*, 1991, 64(2), 172
- [155] R. L. Pecsok, P. C. Painter, J. R. Shelton, J. L. Koenig, *Rubber chem. Technol.*, 1976, 49, 1010
- [156] D. O. Hummel, F. Scholl, *Infrared Analysis of Polymer, Resins and Additives, An Atlas*, Verlag Chemie, Weinheim, 1978, Chapter 1
- [157] T. N. Bowmer, A. E. Tonelli, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1986, 24B, 1681
- [158] J. M. O'Reilly, R. A. Mosher, *Macromolecules*, 1981, 14, 602
- [159] D. A. C. Compton, W. F. Maddams, *Appl. Spectrosc.*, 1986, 40, 239
- [160] H. Tadokoro, *Structure of Crystalline Polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1979, p 9-10
- [161] R. G. Snyder, M. W. Poore, *Macromolecules*, 1973, 6, 708
- [162] M. D. Zoppo, G. Zerbi, *Polymer*, 1990, 31, 658
- [163] S. B. Lin, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1984, 71, 121
- [164] S. B. Lin, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1983, 21, 2365
- [165] P. C. Painter, M. Watzelk, J. L. Koenig, *Polymer*, 1977, 18, 1169
- [166] P. C. Painter, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 1885
- [167] M. A. Bachmann, W. L. Gordon, *J. Appl. Phys.*, 1979, 50(10), 6106
- [168] M. A. Bachmann, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 5896
- [169] J. L. Koenig, *Chemical Microstructure of Polymer Chains*, Wiley, New York, 1982, p63
- [170] J. L. Koenig, M. J. M. Tovar, *Appl. Spectrosc.*, 35, 543, 1981
- [171] M. M. Coleman, P. C. Painter, *Appl. Spectrosc.*, 20, 255, 1984
- [172] W. H. Jo, C. A. Cruz, D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Part B, Polymer Physics*, 27, 1057, 1989
- [173] D. L. Allara, *Appl. Spectrosc.*, 33, 358, 1979
- [174] J. M. O'Reilly, R. A. Mosher, *Macromolecules*, 14, 602, 1981
- [175] T. Provder, C. M. Neag, G. Carlson, C. Kuo, R. M. Holsworth, *Cure Reaction Kinetics*

Characterization of Some Model Organic Coating Systems by FTIR and Thermal Mechanical Analysis, in *Analytical Calorimetry*, Johnson, J. F., Gill, P. S. Eds., Plenum, New York, 1984, p377

- [176] G. Xue(薛奇), *Die Ange. Makromol. Chem.*, (142), 61, 1986
- [177] K. Holland-Moritz, H. W. Siesler, *Polym. Bull.*, 4, 165, 1981
- [178] 董庆平, *光谱学与光谱分析*, 8(1), 8, 1986
- [179] 胡鑫尧, *傅里叶变换红外光谱的应用研究*, 28, 1989
- [180] W. G. Fateley, J. L. Koerig, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 20, 445, 1982
- [181] D. J. Burcell, J. E. Lasch, E. Dobrovolny, N. Page, J. Domian, R. J. Farris, S. L. Hsu, *Appl. Spectrosc.*, 38, 343, 1984
- [182] S. I. Yaniger, D. W. Vidrine, *Appl. Spectrosc.*, 40, 174, 1986
- [183] F. J. Lu. and S. L. Hsu, *Polymer*, 25, 1247, 1984
- [184] S. L. Hsu, F. J. Lu, *Macromolecules*, 18(2), 2583, 1985



## 第四章 激光拉曼散射光谱法

拉曼光谱是一种散射光谱。在30年代，拉曼散射光谱曾是研究分子结构的主要手段。后来随着实验内容的不断深入，拉曼光谱的弱点（主要是拉曼效应太弱）越来越突出，特别是40年代以后，由于红外光谱的迅速发展，拉曼光谱的地位更是一落千丈。

自1960年激光问世并将这种新型光源引入拉曼光谱后，拉曼光谱出现了崭新的局面。目前激光拉曼光谱已广泛应用于有机、无机、高分子、生物、环保等各个领域，成为重要的分析工具。它不仅与红外光谱相配合，可以更完整地研究分子的振动和转动能级，更好地解决有机结构的分析问题。而且由于它的一些特点，如水和玻璃的散射光谱极弱，因而在水溶液、气体、同位素、单晶等方面的应用具有突出的特长。近几年来又发展了傅里叶变换拉曼光谱仪、表面增强拉曼散射、超拉曼、共振拉曼、时间分辨拉曼等新技术，激光拉曼光谱在分子结构研究中的作用正在与日俱增。

### 4.1 拉曼散射光谱的基本概念

如第二章所述，拉曼光谱为一散射光谱。一束频率为 $\nu_0$ 的入射光，照射到气体、液体或透明晶体样品上，绝大部分可以透过，大约有0.1%的入射光光子与分子发生碰撞后向各个方向散射。如果这一碰撞不发生能量交换，即称为弹性碰撞，那么散射光的频率与入射光的频率完全相同。但是实际上却有全部散射光的0.1%发生了与分子之间的能量交换，即非弹性碰撞，散射的频率 $\nu$ 不再等于入射的频率 $\nu_0$ ，则称为拉曼散射。在适当的条件下，可使 $\nu$ 与 $\nu_0$ 之差的绝对值总是落在红外区。虽然拉曼光谱和红外光谱都能反映出分子振动能级的变化，但是它们的原理却截然不同。

#### 4.1.1 拉曼光谱与分子极化率的关系

如果把分子放在外电场中，分子中的电子向电场的正极方向移动，而原子核却相反，向电场的负极方向移动，因此分子内部产生一个诱导偶极矩（ $\mu_i$ ）。诱导偶极矩与外电场的强度（ $E$ ）成正比，比例常数 $\alpha$ 称为分子极化率，如式（2-11）所示。所有的分子，即使它们没有永久偶极矩，也都有不为零的极化率。

前面已经讲过，分子某一简正振动能否显示红外活性，取决于振动时有无偶极矩的变化，而拉曼活性则与该分子的诱导偶极矩变化有关。从式（2-11）可以看出，当外电场固定时，诱导偶极矩的改变，依赖于分子振动时极化率的变化。因此拉曼散射强度则与极化率（ $\alpha$ ）成正比例关系。

分子特定简正振动所引起的极化率变化的大小，可以定性地用振动所通过的平衡位置两边电子云形状差异的程度来估计。差异程度愈大，表明电子云相对于骨架移动愈大，极化率 $\alpha$ 就愈大，此时应表现出强的拉曼散射。例如二硫化碳分子有 $3 \times 3 - 5 = 4$ 个简正振动，如图

4-1所示。 $\nu_1$ 是对称伸缩振动频率，该振动没有偶极矩的变化，因此为红外非活性。但是通过振动平衡位置前后电子云形状差异甚大，所以极化率变化较大，因此对称伸缩振动显示拉曼活性。 $\nu_2$ 是不对称伸缩振动， $\nu_3$ 是弯曲振动，它们都有偶极矩的变化，所示 $\nu_2$ ， $\nu_3$ 都显示红外活性。但是它们的平衡位置两边电子云的形状却相同，所以为拉曼非活性。 $\nu_4$ 为面外弯曲振动，与 $\nu_3$ 是简并的。

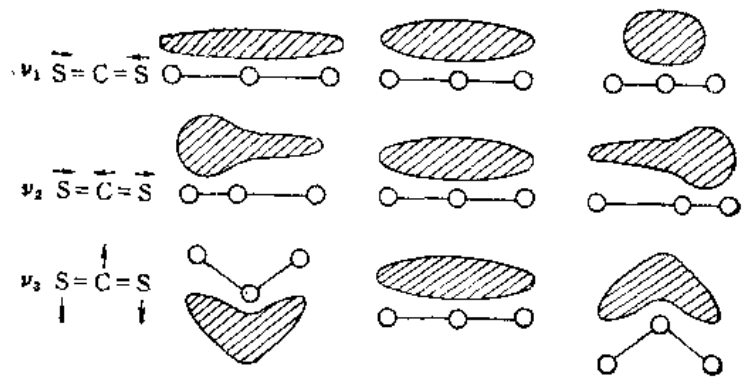


图 4-1 二硫化碳的振动及其极化度的变化  
 $\nu_1$ 对称伸缩振动； $\nu_2$ 反对称伸缩振动； $\nu_3$ 面内弯曲振动；（ $\nu_4$ 面外弯曲振动与 $\nu_3$ 是简并的）

#### 4.1.2 去偏振度

大多数的光谱只有两个基本参数，即频率和强度。但是拉曼光谱还有一个参数，即去偏振度(depolarization ratio)。激光是偏振光。一般有机化合物都是各向异性的。当激光与样品分子碰撞时，可散射出各种不同方向的偏振光，如图4-2所示。

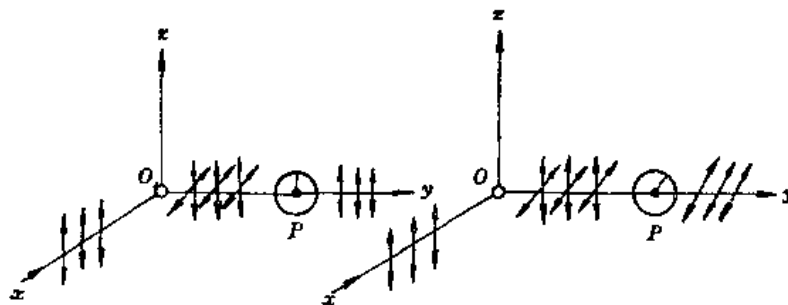


图 4-2 分子对激光的散射与去偏振度的测量  
 P—偏振器；O—不对称分子

当入射激光沿  $x$  轴方向与分子  $O$  相遇时，使分子激发，散射出不同方向的偏振光。若在  $y$  轴方向上放置一个偏振器  $P$ ，当偏振器与激光方向平时，则  $zy$  平面上的散射光就可以透过。若偏振器垂直于激光方向时，则  $xy$  平面上的散射光就能透过。

设  $I_{\perp}$  为偏振器在垂直方面时的散射光的强度， $I_{\parallel}$  为偏振器在平行方向时散射光的强度，两者之比定义为去偏振度。

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad (4-1)$$

去偏振度与分子的极化率有关。若分子是各向同性的，则分子在  $x$ ， $y$ ， $z$  三个空间取向的极化率都相等。若令  $\bar{\alpha}$  为极化率中的各向同性部分， $\bar{\beta}$  为极化率中的各向异性部分，则：

$$\rho = \frac{3\bar{\beta}^2}{45\bar{\alpha}^2 + 4\bar{\beta}^2} \quad (4-2)$$

对球形对称振动来说， $\bar{\beta} = 0$ ，因此去偏振度  $\rho = 0$ ，即  $\rho$  值越小，分子的对称性越高。若分子是各向异性的，则  $\bar{\alpha} = 0$ ， $\rho = 0.75$ ，即分子是不对称的。由此可见，测定拉曼线的去偏振度，可以确定分子的对称性。图4-3为  $\text{CCl}_4$  的偏振拉曼光谱。在  $459\text{cm}^{-1}$  处的拉曼谱带，去偏振度  $\rho$  为  $0.007$ ，该谱带对应的是  $\text{CCl}_4$  的完全对称的伸缩振动。而在  $314$ ， $218\text{cm}^{-1}$  的谱带去偏振度  $\rho$  为  $0.75$ ，对应于非对称性的伸缩振动。

#### 4.1.3 红外与拉曼光谱的区别

拉曼效应产生于入射光子与分子振动能级的能量交换。在许多情况下，拉曼频率位移的程度正好相当于红外吸收频率。因此，红外测量能够得到的信息同样也出现在拉曼光谱中。但是某些振动模式仅仅呈现红外活性，而另一些振动模式也只有在拉曼光谱中才能有谱带。这些光谱的差别，对于测量分子的结构有极大的帮助。这也是人们对拉曼光谱感兴趣的主要原因之一。一般来说，分子的对称性愈高，红外与拉曼光谱的区别就愈大，非极性官能团的拉曼散射谱带较为强烈，极性官能团的红外谱带较为强烈。例如，许多情况下  $\text{C}=\text{C}$  伸缩振动的拉曼谱带比相应的红外谱带较为强烈，而  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动的红外谱带比相应的拉曼谱带更为显著。对于链状聚合物来说，碳链上的取代基用红外光谱较易检测出来，而碳链的振动用拉曼光谱表征更为方便。

红外与拉曼光谱在研究聚合物时的区别可以用聚乙烯为例加以说明。图4-4为线型聚乙烯的红外及拉曼光谱<sup>(2)</sup>。

聚乙烯分子具有对称中心，红外与拉曼光谱应当呈现完全不同的振动模式，事实上确实如此。在红外光谱中， $\text{CH}_2$  振动为最显著的谱带。而拉曼光谱中， $\text{C}-\text{C}$  振动有明显的吸收。图4-5为聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的红外及拉曼光谱。拉曼光谱中呈现了明显的芳

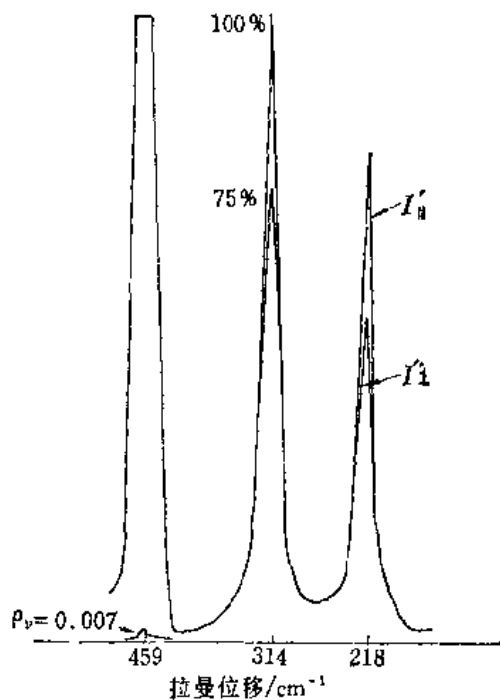


图 4-3  $\text{CCl}_4$  的拉曼偏振光谱  
(100%  $\text{CCl}_4$  狭缝宽度  $10\text{cm}^{-1}$ )

环的C—C伸缩振动模式，而红外谱中最强谱带为C=O及C—O振动模式<sup>(2)</sup>。拉曼图中出现了荧光背景，对聚合物样品的检测较为不利，其消除方式将在以后讨论。图4-6为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的红外及拉曼光谱<sup>(2)</sup>。在PMMA拉曼光谱的低频率区，出现了较为丰富的谱带信号，而其IR光谱的同一区域中的谱带信息却很弱。此外，与PET光谱类似，PMMA红外光谱的C=O及C—O振动模式有强烈的吸收，而C—C振动模式在拉曼谱中较为显著。

与红外光谱相比，拉曼散射光谱具有下述优点：

1. 拉曼光谱是一个散射过程，因而任何尺寸、形状、透明度的样品，只要能被激光照射到，就可直接用来测量。由于激光束的直径较小，且可进一步聚焦，因而极微量样品都可测量<sup>(3)</sup>。

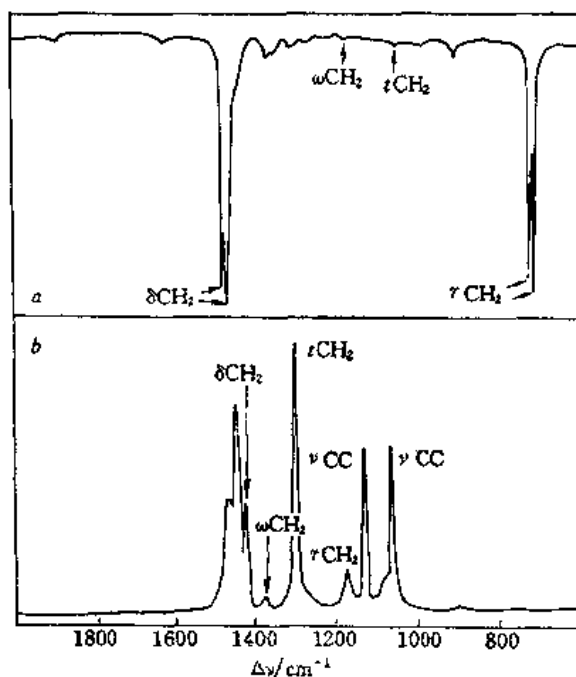


图 4-4 线型聚乙烯的红外 (a) 及拉曼 (b) 光谱

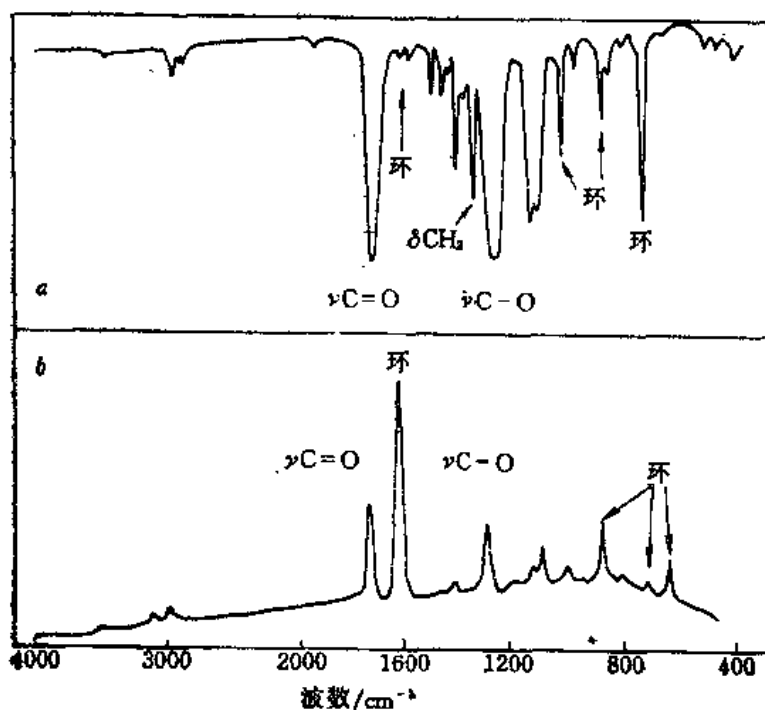


图 4-5 PET的红外 (a) 及拉曼光谱 (b)

水

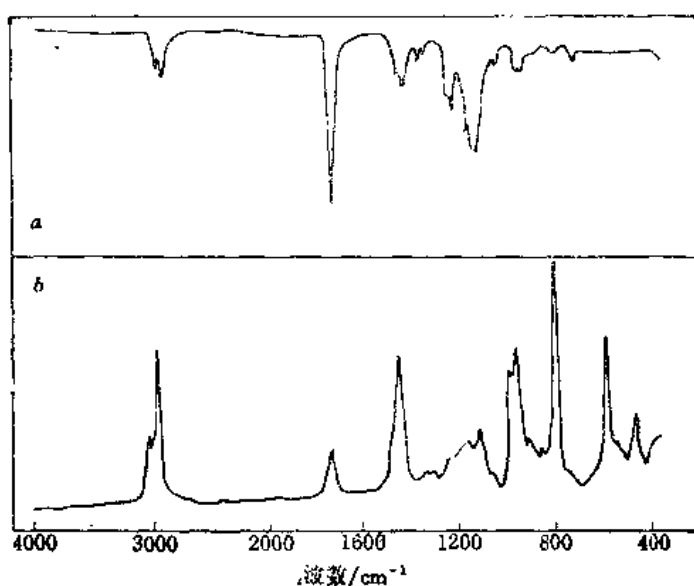


图 4-6 PMMA的红外 (a) 及拉曼光谱 (b)

2. 由于拉曼效应可用光导纤维传递, 因而可进行远距离测量<sup>[4]</sup>, 但是红外光用光导纤维传递时, 能量损失较大, 因而红外测量的距离要比拉曼小得多。

3. 水是极性很强的分子, 因而其红外吸收非常强烈。但水的拉曼散射却极微弱, 因而水溶液样品可直接进行测量, 这对生物大分子的研究非常有利。用拉曼研究水溶性聚合物及表面活性剂, 也取得不少有意义的结果。此外, 玻璃的拉曼散射也较弱, 因而玻璃可作为理想的光学窗口材料, 例如液体或粉末固体样品可放于玻璃毛细管中测量。

4. 同一拉曼光谱装置, 可同时测量低频区及中红外区的散射光, 而远红外光谱的测量, 需更换光束分裂器及检测器。

5. 对于聚合物及其它分子, 拉曼散射的选择定则的限制较小, 因而可得到更为丰富的谱带。S—S, C—C, C=C, N=N等红外较弱的官能团, 在拉曼光谱中信号较为强烈。

拉曼光谱研究高分子样品的最大缺点是荧光散射, 但采用傅里叶变换拉曼光谱仪, 可以克服这一缺点。

#### 4.1.4 实验方法

激光拉曼光谱仪的基本组成有激光光源, 样品室, 单色器, 检测记录系统和计算机五大部分。单色器和检测记录系统不在此作详细介绍。

##### 1. 激光光源

激光是原子或分子受激辐射产生的。激光和普通光源相比, 具有以下几个突出的优点:

(a) 具有极好的单色性。激光是一种单色光。例如氦氖激光器发出的6328Å的红色光, 频率宽度只有 $9 \times 10^{-2}$ Hz。

(b) 具有极好的方向性。激光几乎是一束平行光。例如红宝石激光器发射的光束, 其发散角只有3'多。

(c) 激光是非常强的光源。由于激光的方向性好，所以能量能集中在一个很窄的范围内，即激光在单位面积上的强度远远高于普通光源。

由于激光的这些特点，它是拉曼散射的理想光源。被激发的拉曼谱线比较简单，易于解析。且激光是偏振光，测量偏振度较为容易。

拉曼光谱中最常用的是He-Ne气体激光器。受激辐射发生于Ne原子的两个能态之间，He原子的作用是使Ne原子处于最低激发态的粒子数与基态粒子数发生反转，这是粒子发生受激辐射，发出激光的基本条件。He-Ne激光器是激光拉曼光谱仪中较好的光源，比较稳定，其输出激光波长为 $6328 \text{ \AA}$ ，功率在 $100 \text{ mW}$ 以下。

$\text{Ar}^+$ 激光器是拉曼光谱仪中另一个常用的光源。这种激光器可在 $4880, 4965, 5145 \text{ \AA}$ 输出三条很强的激光，功率可达 $3 \text{ W}$ 。 $\text{Ar-Kr}$ 激光器给出 $5682$ 及 $6471 \text{ \AA}$ 两条激光。面染料激光器发出的激光波长则可在一定范围内进行调节。

## 2. 样品的放置方法

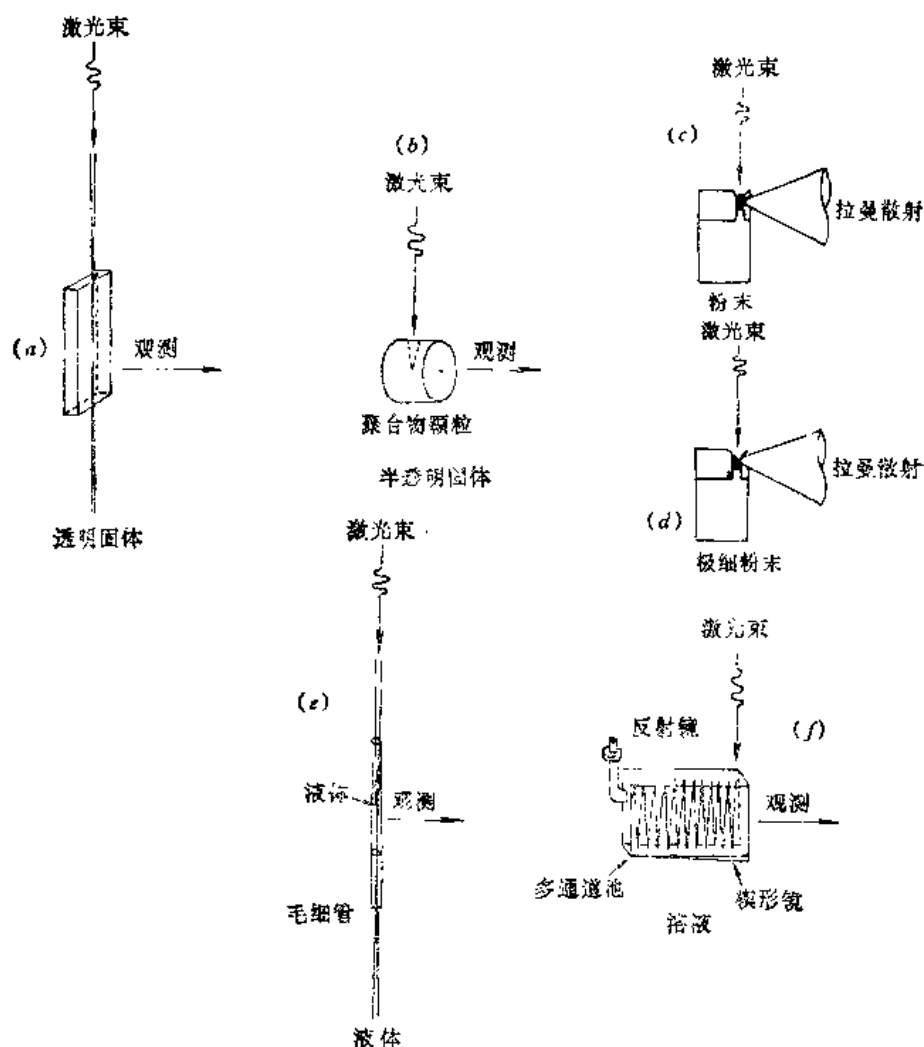


图 4-7 各种形态样品在拉曼光谱仪中放置方法

(a) 透明固体；(b) 半透明固体；(c) 粉末；(d) 极细粉末；(e) 液体；(f) 溶液

为了提高散射强度，样品放置方式非常重要。气体样品可采用内腔方式，即把样品放在激光器的共振腔内。液体和固体样品是放在激光器的外面，如图4-7所示。

在一般情况下，气体样品采用多路反射气槽。液体样品可用毛细管、多重反射槽。粉末样品可装在玻璃管内，也可压片测量。

### 3. 计算机技术在拉曼光谱中的应用<sup>(4)</sup>

计算机控制的拉曼光谱仪可使光谱工作者能更有效地运用这种仪器，并获得更多的，以及用普通直观方法难以得到的信息，还能自动纠正人为的误差。计算机的应用主要是仪器的自动化和数据处理两个方面。

(a) 信号平均 (Signal Average)：对于一些拉曼散射特别弱的样品，所得到的拉曼光谱的信号和噪声几乎相等，无法可靠地识别出拉曼谱带。解决这个问题一个方法是信号平均。这种方法是用多次扫描，把每次得到的光谱累加。累加的信号随扫描的次数 ( $N$ ) 而增加  $N$  倍。噪音是随机的，它的增加倍数是扫描次数 ( $N$ ) 的平方根。通过信号平均得到的信号/噪音比是

$$\frac{\text{信号增长}}{\text{噪音增长}} = \frac{N}{\sqrt{N}} = \sqrt{N} \quad (4-3)$$

可见总的信噪比是扫描次数的平方根。图4-8是苯的 $1178\text{cm}^{-1}$ 谱带使用这种方法所显示的效果。

(b) 示差光谱法：测定一个样品中所含有微量成分或杂质往往是十分重要的。用计算机可以消除其它组分或杂质谱的干扰。图4-9是 $\text{CHCl}_3$ 和 $\text{CCl}_4$ 按1:10体积比相混的拉曼光谱及示差光谱。A是混合体系的谱图，B是 $\text{CCl}_4$ 谱图的负值，C是示差谱，D是整形后的 $\text{CHCl}_3$ 谱图。

(c) 去偏振度的测量：对某一样品，用计算机分别采集 $I_{\perp}$ 和 $I_{\parallel}$ 两幅光谱 (见4.1.2

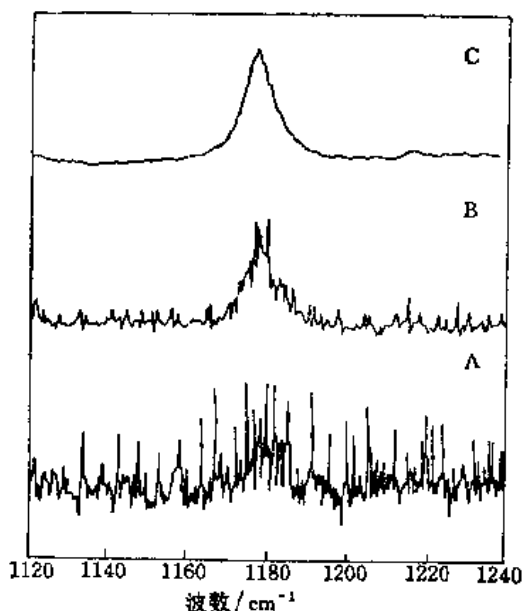


图 4-8 苯 (在 $\text{CCl}_4$ 中) 的 $1178\text{cm}^{-1}$ 谱带  
A. 单次扫描; B. 50次扫描平均; C. 900次扫描平均

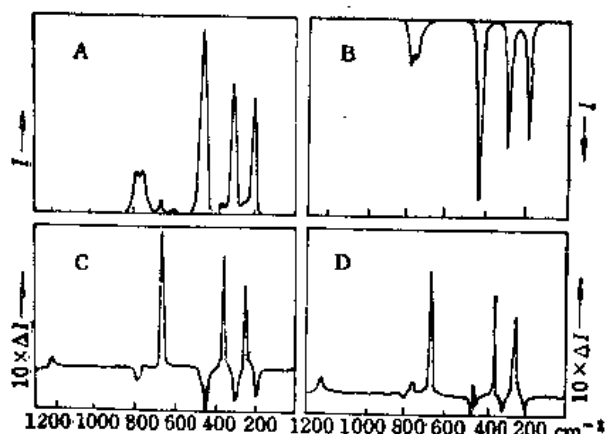


图 4-9  $\text{CHCl}_3$  (在 $\text{CCl}_4$ 中) 的示差光谱图

节)，然后求这两幅谱图的比值。显然，用手工计算是很费时的，用计算机只需几秒钟就能完成全部计算。图4-10为 $\text{CH}_3\text{NO}$ 的去偏振度的谱图 $(I_{\parallel}/I_{\perp}) \times 100$ 。

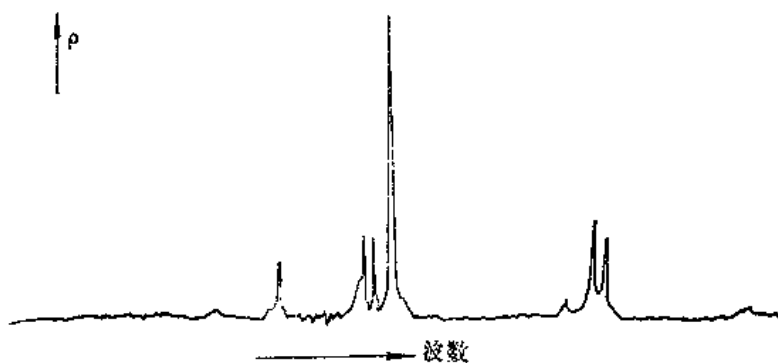


图 4-10  $\text{CH}_3\text{NO}$  的去偏振度  
 $50 \sim 1815 \text{cm}^{-1} (I_{\parallel}/I_{\perp}) \times 100$

(d) 数字滤波(Digital Filtering)：数字滤波技术是把作为时间的线性函数采集的数据谱通过快速傅里叶变换，把其中有选择的一些频带滤掉而消除仪器或实验的人为误差。在实践中常常兼用数字滤波和示差光谱两种技术。这种方法又称为褶合示差光谱法(Convolution Difference Spectroscopy)。图4-11 (a) 是吸附在水泡沸石上的拉曼光谱。在这张谱图里包含有常遇到的荧光，图4-11 (b) 是由图4-11 (a) 通过数字滤波而得到的结果。从原始谱 (a) 减去滤波后的谱 (b)，可以得到扣除荧光背景的真实谱图 (c)。

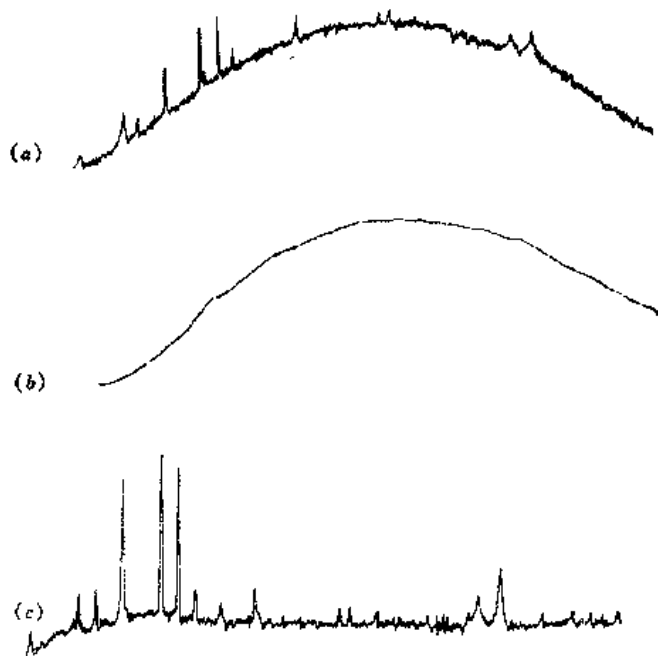


图 4-11 (a) 甲苯在水泡沸石上的拉曼光谱 ( $200 \sim 3800 \text{cm}^{-1}$ )  
 (b) 图 (a) 经数字滤波后的谱图  
 (c) 甲苯的原始谱图减去背景后的真实谱图



(e) 平滑 (Smooth): 用信号平均方法可以提高信号/噪音比, 但费时太多。用最小二乘法可以进行光谱平滑, 达到提高信噪比的目的。图4-12显示了平滑的效果。

(f) 曲线分解 (Curve Resolution): 由于谱线的重叠而使光谱分析发生困难。应用曲线分解技术, 可分解重叠的谱带。图4-13表示 $\text{AgNO}_3$ 的三个重叠谱带的分解。

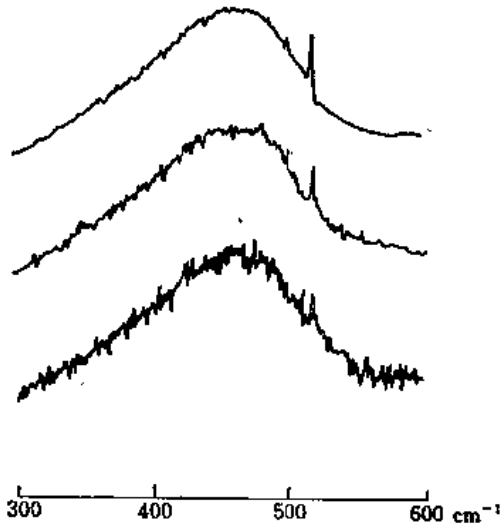


图 4-12 熔融 $\text{Na}_2\text{S}_2$ 拉曼谱带的平滑处理  
下: 原始图谱; 中: 九点平滑; 上: 二十五点平滑

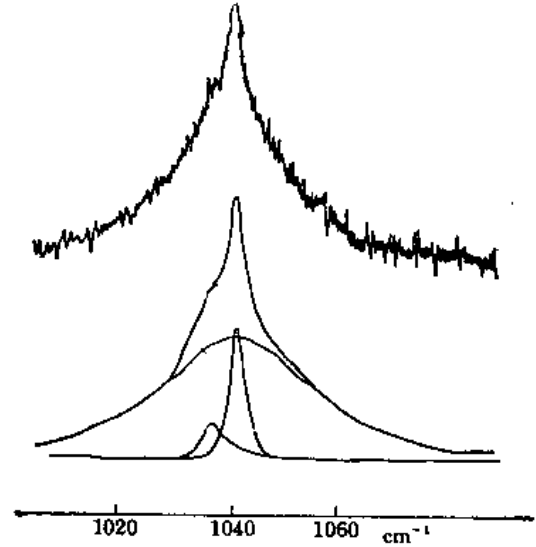


图 4-13  $\text{AgNO}_3$ 拉曼谱带的分解

#### 4.1.5 共振拉曼效应

当激发光频率和分子内某一结构或基团的电子能级吸收频率相同时, 则对应这一结构或基团振动能级跃迁的拉曼散射强度可提高 $10^3 \sim 10^6$ 倍, 这就是共振拉曼效应 (Resonance Raman Effect)<sup>[6]</sup>。当激发光频率远离其电子能级的吸收频率时, 即正常散射的情况, 这种散射谱带的强度可能是很弱的。随着激发光频率逐渐接近于电子最大吸收, 共振拉曼谱带的强度逐渐增强。当激发光频率和电子吸收最大的频率一致时, 有最大的散射强度。若采用可调脉冲UV激光光源, 可激发染料激光器在 $2170 \sim 4500 \text{ \AA}$ 范围内发射激光, 因而可较容易地获得共振拉曼效应。普通拉曼及傅里叶变换拉曼光谱需要较强的激光光源, 而共振拉曼光谱只需几毫瓦功率的光源即可。在测量共振拉曼光谱时, 受共振激发的振动模式一般地讲是全对称的, 而且仅与被激发的电子发色官能团有关, 因而共振拉曼光谱被大大地加以简化。此外, 当分子受激跃迁至较高的电子能态时, 还能湮没荧光现象, 因而共振拉曼光谱还可避免普通拉曼散射常遇到的荧光现象的干扰<sup>[7]</sup>。

由于共振拉曼散射技术有很高的灵敏度, 因而对于研究在很稀的溶液中的生物生色基团提供了一个很灵敏的方法。有时检测程度可达20ppb。本节着重介绍在聚合物研究中的应用的两个例子。

##### 1. 聚乙烯醇和碘的复合物

Inagaki等<sup>[18]</sup>研究聚乙烯醇和碘复合物的共振拉曼光谱。他们选择两种不同聚合度的聚乙烯醇样品, (I)的相对分子质量为500, 而(II)的相对分子质量为2000。在复合物

中，由 $I_3^-$ 离子形成的线型碘分子链被螺旋的聚乙烯醇分子链包围。其可见光谱表明：样品（I）在670nm处有吸收最大，是对碘和聚乙烯醇的复合结构；而样品（II）却有两条吸收谱带和复合结构有关，分别出现在670和490nm。

分别使用氩-氟激光（波长为632.8nm）和氩离子激光（波长为488.0nm）作为激发光源，测量上述复合物在很稀的水溶液中的拉曼光谱，如图4-14所示。从图中可看到，当使用氩-氟激光光源时，样品（I）和（II）的光谱相似。在 $155\text{cm}^{-1}$ 的拉曼谱带很强，其归属为 $I_3^-$ 离子的不对称伸缩振动，跃迁矩平行于碘分子链。在 $106\text{cm}^{-1}$ 的谱带较弱，是和 $I_3^-$ 离子的对称伸缩振动有关，跃迁矩垂直于碘分子链。但使用氩离子激光光源时，样品（I）的光谱变化不大；而样品（II）的光谱发生明显的变化： $155\text{cm}^{-1}$ 的谱带消失，而 $106\text{cm}^{-1}$ 的谱带变得很强（位移到 $108\text{cm}^{-1}$ ），并出现它的一系列倍频谱带，可观察到6次倍频。

这个现象可以用共振拉曼效应来解释。由于670nm谱带的跃迁矩是平行于碘分子链的，即和 $I_3^-$ 离子的不对称伸缩振动跃迁矩的方向相同；而490nm谱带的跃迁矩是垂直于碘分子链的，即和 $I_3^-$ 离子的对称伸缩振动跃迁矩的方向相同。因此当用632.8nm光源时，由于和670nm吸收发生共振效应，而引起相应的 $155\text{cm}^{-1}$ 拉曼谱带增强。而使用488.8nm光源时，则与490nm的吸收发生共振。由于样品（I）在490nm有吸收最大，可发生共振，使对应的 $I_3^-$ 离子对称伸缩振动谱带增强。而对于样品（II），由于在490nm处没有吸收最大，该处的吸收是680nm谱带的延续，所以其共振现象类似于632.8nm光照射的情况。

## 2. 热处理的聚氯乙烯

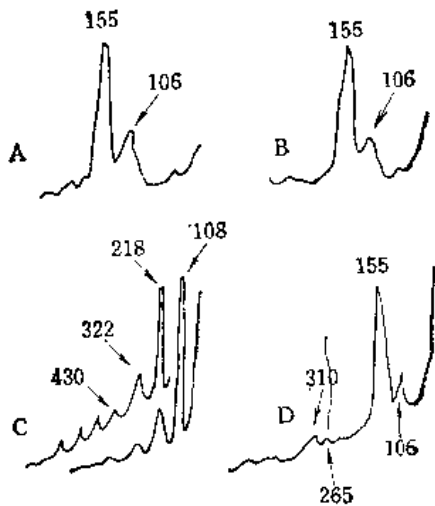


图 4-14 聚乙烯醇-碘复合物在稀的水溶液中的拉曼光谱

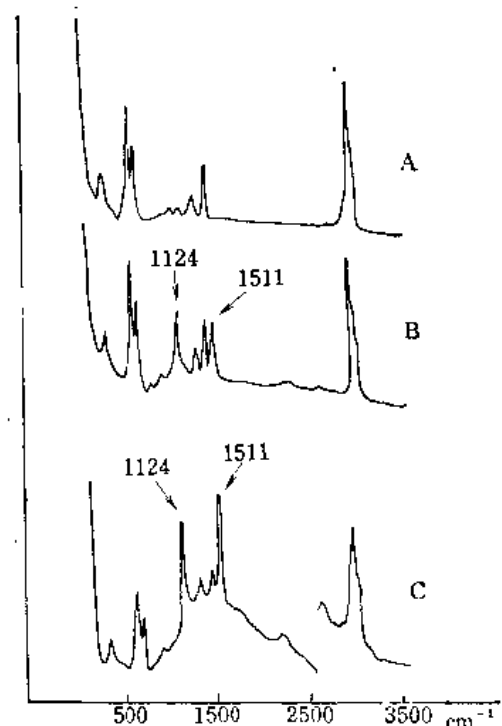


图 4-15 聚氯乙烯共振拉曼光谱  
(A) 在70°C处理1min; (B) 在130°C处理130min;  
(C) 在180°C处理180min

Liebman等<sup>[119]</sup>观察聚氯乙烯在热处理过程中拉曼光谱的变化,其结果如图4-15所示。在比较高的温度下处理,聚氯乙烯的光谱变弱,但在1511和1124 $\text{cm}^{-1}$ 处出现很强的拉曼谱带。这个现象可以用共振拉曼效应来解释:在普通情况下,激光光源多是可见光(这个实验中所使用的是氩离子激光的514.5nm线),而聚氯乙烯也是无色透明的,因此不会吸收光。但聚氯乙烯经热处理后,因氧化而微带些黄色,可以考虑在514.5nm附近也具有吸收,这时就发生了共振现象,使与生色基团有关的拉曼谱带强度异常增大。已知在 $\beta$ -胡萝卜素中具有长的共轭双键体系,其共振拉曼谱带位于1527和1158 $\text{cm}^{-1}$ 处<sup>[120,121]</sup>。这和热处理聚氯乙烯的共振拉曼谱带位置很相近,因此可以认为聚氯乙烯在热处理过程中脱氯化氢而生成微量的共轭双键结构。这微量的共轭双键结构用其它方法很难察觉,而利用共振拉曼效应则可得到很有用的情报。

## 4.2 拉曼光谱在分子结构研究中的应用

### 4.2.1 振动光谱的选择定则与分子构象

由于拉曼与红外光谱具有互补性,因而两者结合使用能够得到更丰富的信息。这种互补的特点,是由它们的选择定则决定的。凡具有对称中心的分子,它们的红外吸收光谱与拉曼散射光谱没有频率相同的谱带,这就是所谓的“互相排斥定则”。例如聚乙烯具有对称中心,所以它的红外光谱与拉曼光谱没有一条谱带的频率是一样的。

上述原理可以帮助推测聚合物的构象。例如聚硫化乙烯(PES)的分子链的重复单元为 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{S})_n$ ,与C—C, C—S, S—C, C—C及S—C有关的构象分别为反式,右旁式,右旁式,反式,左旁式和左旁式。倘若PES的这一结构模式是正确的,那它就具有对称中心,从理论上可以预测PES的红外及拉曼光谱中没有频率相同的谱带。例如PES采取像聚氧化乙烯(PEO)那样的螺旋结构,那就不存在对称中心,它们的红外及拉曼光谱中就有频率相同的谱带。实验测量结果发现,PEO的红外及拉曼光谱有20条频率相同的谱带。而PES的两种光谱中仅有两条谱带的频率比较接近。因而,可以推论PES具有与PEO不同的构象;在PEO中,C—C键是旁式构象,C—O为反式构象;而在PES中,C—C键是反式构象,C—S为旁式构象<sup>[9]</sup>。

分子结构模型的对称因素决定了选择定则。比较理论结果与实际测量的光谱,可以判别所提出的结构模型是否准确。这种方法在研究小分子的结构及大分子的构象方面起着很重要的作用。

### 4.2.2 高分子的红外二向色性及拉曼去偏振度

图4-16为拉伸250%的聚酰胺-6薄膜的红外偏振光谱。图4-17为拉伸400%的聚酰胺-6薄膜的偏振拉曼散射光谱。在聚酰胺-6的红外光谱中,某些谱带显示了明显的二向色性特性。它们是NH伸缩振动(3300 $\text{cm}^{-1}$ )、 $\text{CH}_2$ 伸缩振动(3000~2800 $\text{cm}^{-1}$ )、酰胺I(1640 $\text{cm}^{-1}$ )及酰胺II(1550 $\text{cm}^{-1}$ )和酰胺III(1260 $\text{cm}^{-1}$ 和1201 $\text{cm}^{-1}$ )吸收谱带。其中NH伸缩振动、 $\text{CH}_2$ 伸缩振动及酰胺I谱带的二色比清楚地反映了这些振动的跃迁矩在样品被拉伸后向垂直于拉

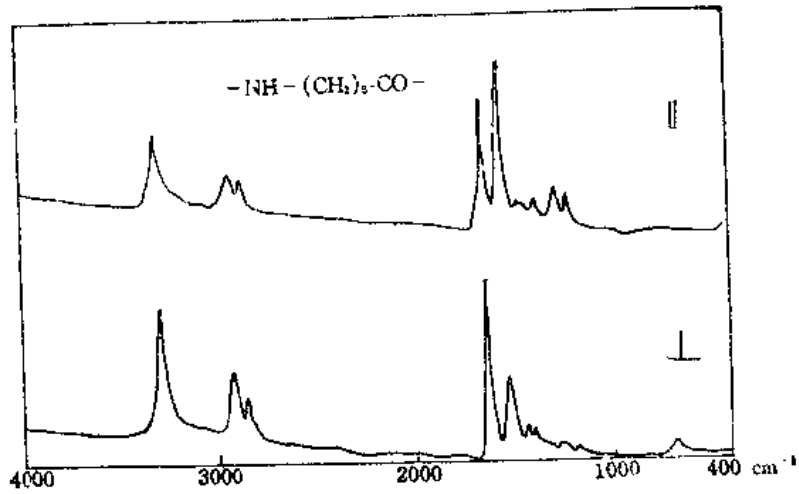


图 4-16 聚酰胺-6薄膜被拉伸250%后的红外偏振光谱

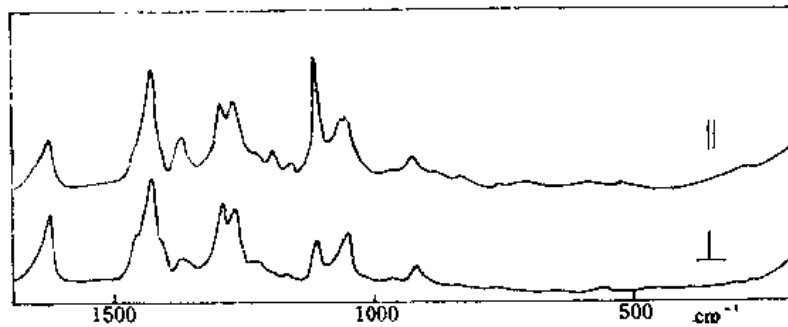
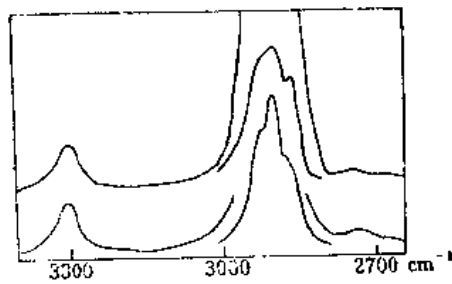


图 4-17 聚酰胺-6薄膜拉伸400%后的激光拉曼散射光谱

|| 表示偏振激光电场矢量与拉伸方向平行；⊥ 表示偏振激光电场矢量与拉伸方向垂直

伸方向取向。酰胺 II 及 III 谱带的二向色性显示了 C—N 伸缩振动向拉伸方向取向。聚酰胺-6 的拉曼光谱 (图 4-17) 的去偏振度研究结果与红外二向色性完全一致。拉曼光谱中  $1081\text{cm}^{-1}$  谱带 (C—N 伸缩振动) 及  $1126\text{cm}^{-1}$  谱带 (C—C 伸缩振动) 的偏振度显示了聚合物骨架经拉伸后的取向<sup>[6]</sup>。

图4-18及图4-19为拉伸后的聚氧化乙烯的偏振红外及拉曼光谱。可以对光谱的二向色性及谱带的归属作进一步深入研究。结晶状态的聚氧化乙烯形成7:2的螺旋结构，其对称性属于 $D_2$ 点群。其对称要素、简正振动及选择定律如表4-1所示。

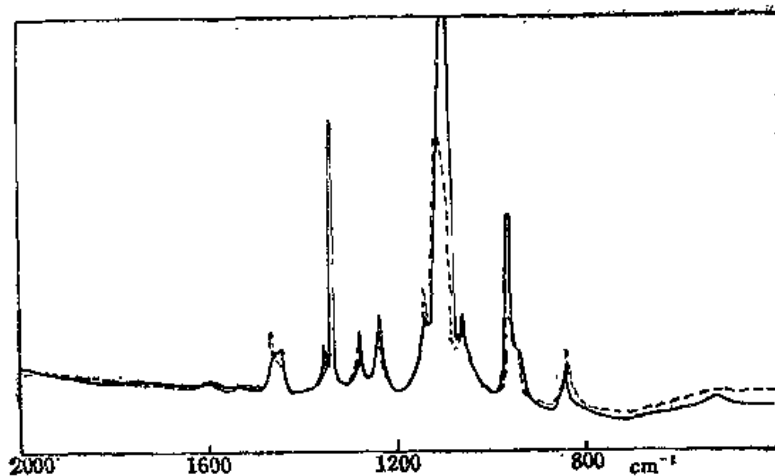


图 4-18 聚氧化乙烯在320K拉伸400%后的红外光谱  
实线为入射光偏振方向与拉伸方向平行，虚线表示入射光偏振方向与拉伸方向相垂直

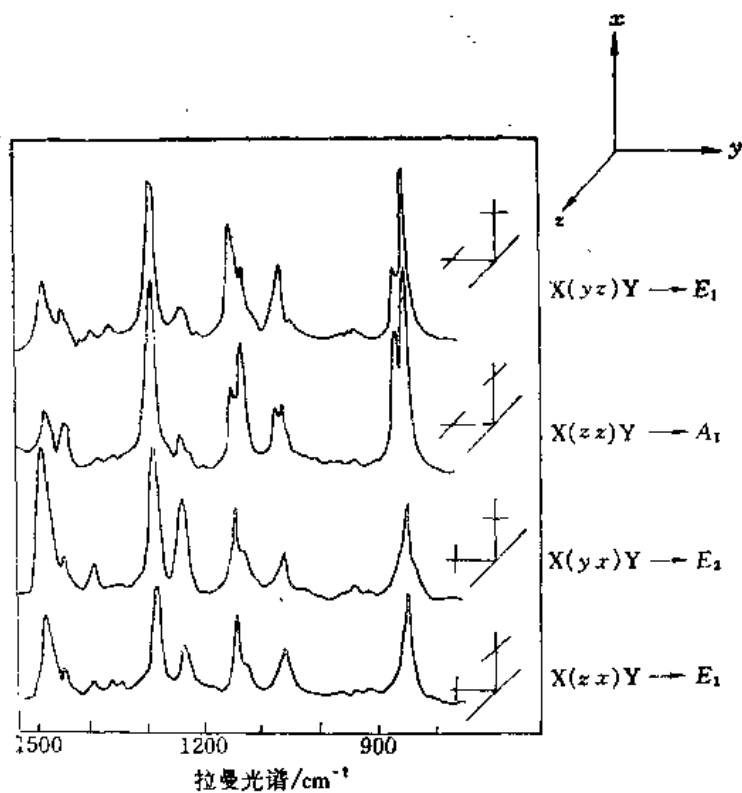


图 4-19 聚氧化乙烯拉伸1400%后的不同几何形状去偏振拉曼光谱

表 4-1  $D_7$ 点群的特征标表

项 目	简正振 动数目	选 择 定 则	
		红 外	拉 曼
$A_1$	10	$f$	$a(xx, xx+yy)$
$A_2$	9	$a(z, R_z)$	$f$
$E_1$	20	$a(x, y, R_x, R_y)$	$a(xz, yz)$
$E_2$	21	$f$	$a(xy, xx-yy)$

注:  $f$  表示禁阻,  $a$  表示允许。

表 4-2 计算及观察到的聚氧化乙烯的谱带归属

项 目	计算波数 $\text{cm}^{-1}$	观察波数/ $\text{cm}^{-1}$		归 属
		拉 曼	红 外	
$A_1$	2940	2905		$\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动
	2833	2833		$\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动
	1479	1489		$\text{CH}_2$ 弯曲振动
	1423	1448		$\text{CH}_2$ 面外摇摆振动
	1252	1240		$\text{CH}_2$ 扭转振动
	1137	1129		C—C 伸缩振动
	1073	1077		COC伸缩和 $\text{CH}_2$ 面内摇摆
	866	863		$\text{CH}_2$ 面内摇摆及伸缩振动
$A_2$	2943		2885	$\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动
	2883		2855	$\text{CH}_2$ 对称伸缩振动
	1470		1462	$\text{CH}_2$ 弯曲振动
	1344		1342	$\text{CH}_2$ 面外摇摆振动
	1264		1240	$\text{CH}_2$ 扭转振动
	1087		1095	C—O 伸缩振动
	964		965	$\text{CH}_2$ 面内摇摆振动
	533		530	COC变形及 $\text{CH}_2$ 面内摇摆
$E_1$	2943	2942	2940	$\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动
	2883	2887	2886	$\text{CH}_2$ 对称伸缩振动
	2873	2874	2875	$\text{CH}_2$ 对称伸缩振动
	1476	1473	1474	$\text{CH}_2$ 弯曲振动
	1353	1365	1362	$\text{CH}_2$ 面外弯曲振动
	1286	1283	1276	$\text{CH}_2$ 扭转振动
	1234	1234	1232	$\text{CH}_2$ 扭转振动
	1142	1145	1148	COC伸缩及 $\text{CH}_2$ 面内摇摆
	1112	1115	1115	COC对称伸缩
	1060	1067	1060	COC伸缩及 $\text{CH}_2$ 面内摇摆
	941	945	947	$\text{CH}_2$ 面内摇摆及COC伸缩
847	847	846	$\text{CH}_2$ 面内摇摆及COC伸缩	
$E_2$	524	532	531	COC变形振动
		1489		$\text{CH}_2$ 弯曲振动
		1400		$\text{CH}_2$ 面外摇摆振动
		590		COC变形振动

表4-1中,  $x, y, z$  为分子的坐标。其中  $z$  与拉伸方向一致。由表可见, 当偏振方向与  $z$  轴平行时,  $A_2$  模式呈现较强的红外吸收。当电场矢量与  $z$  轴相垂直时,  $E_1$  模式呈现较强的谱带。在图4-19中,  $X(zz)Y$  和  $X(zx)Y$  等表示了入射光与散射光相对的几何位置。例如  $X(yz)Y$  的含义为: 入射光方向是  $X$ , 在  $Y$  轴观察散射光, 括号中的  $y$  代表入射光的偏振方向,  $z$  代表置于散射光观察方向上的偏振器的调节方向。因而式 (4-1) 的去偏振度可以写作为:

$$\rho = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{I(X(zx)Y)}{I(X(zz)Y)} \quad (4-4)$$

比较聚氧化乙烯的红外光谱及拉曼光谱, 可以看出  $E_1$  模式的红外吸收及拉曼散射光谱都具有活性。而  $A_1, A_2$  和  $E_2$  模式的红外或拉曼光谱只有一种谱是具有活性的。通过简正坐标分析, 可以计算出谱带归属, 列于表4-2之中<sup>[8-10]</sup>。

### 4.2.3 聚合物形变的拉曼光谱研究

纤维状聚合物在拉伸形变过程中, 链段与链段之间的相对位置发生了移动, 从而使拉曼线发生变化。用纤维增强热塑性或热固性树脂能得到高强度的复合材料。树脂与纤维之间的应力转移效果, 是决定复合材料机械性能的关键因素。将聚丁二炔单晶纤维埋于环氧树脂之中, 固化后生成性能优良的结构材料。对环氧树脂施加应力进行拉伸, 使其产生形变。此时外加应力通过界面传递给聚丁二炔单晶纤维, 使纤维产生拉伸形变。丁二炔单晶纤维的形变可以用共振拉曼光谱加以观察<sup>[11-13]</sup>。图4-20为丁二炔单体分子及聚合物链的排列示意图。

图4-21为聚丁二炔纤维的共振拉曼光谱。入射激光波长为638nm。

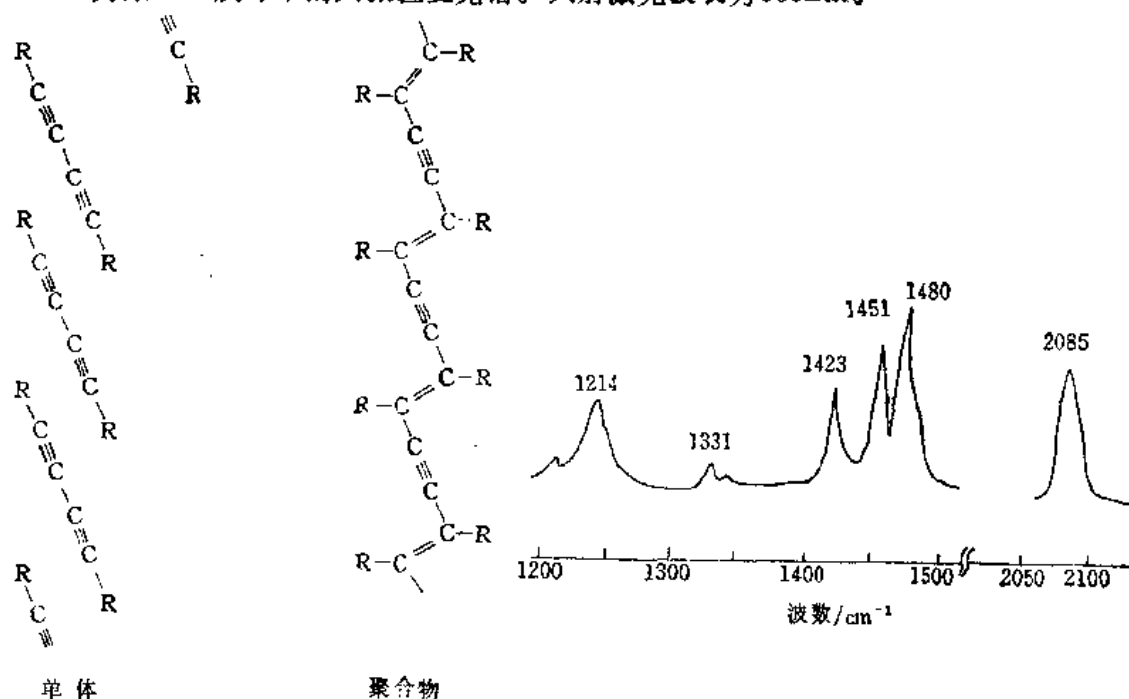


图 4-20 丁二炔衍生物单体及聚合物链的结构示意图  
R 代表取代基官能团

图 4-21 聚丁二炔单晶纤维的共振拉曼光谱

当聚丁二炔单晶纤维发生伸长形变时， $2085\text{cm}^{-1}$ 谱带向低频区移动<sup>[12]</sup>。其移动范围为：纤维每伸长1%，向低频区移动约 $20\text{cm}^{-1}$ 。由于拉曼线测量精度通常可达 $2\text{cm}^{-1}$ ，因而拉曼测量纤维形变程度的精确度可达 $\pm 0.1\%$ 。环氧树脂对激光是透明的，因此可以用激光拉曼对复合材料中的聚丁二炔纤维的形变进行测量。图4-22即为拉曼光谱测得的复合材料在外力拉伸下聚丁二炔单晶纤维形变的分布。

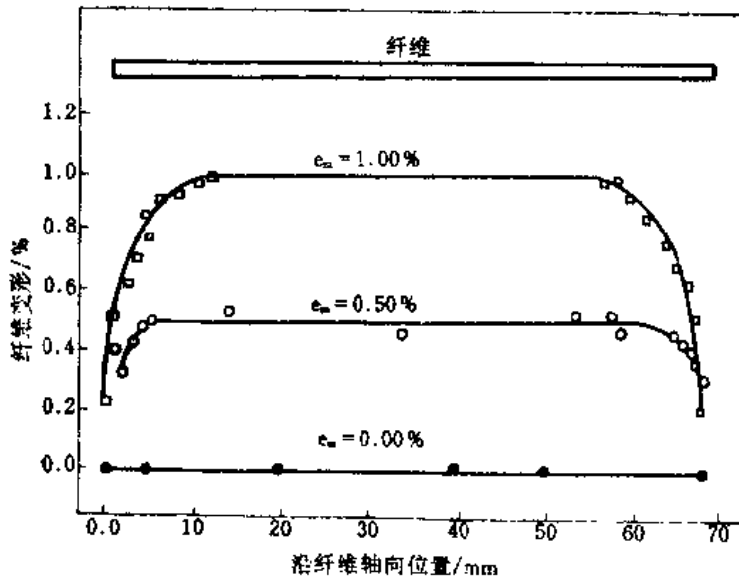
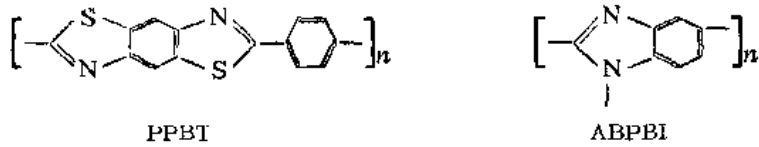


图 4-22 复合材料中聚丁二炔单晶纤维形变分布  
复合材料伸长形变为0.00%，0.50%，1.00%

图4-22中复合材料由环氧树脂与聚丁二炔单晶纤维（直径 $25\mu\text{m}$ ，长度为 $70\text{mm}$ ）组成。当材料整体形变分别0.00%，0.50%和1.00%时，由拉曼光谱测得的纤维形变及其分布清楚地显示在图中。形变在纤维两端较小，逐渐向中间部分增大，然后达到恒定值。在中间部分的形变与材料整体的形变相等。由纤维端点到达形变恒定值处的距离，正巧为临界长度的一半。通常临界长度是由“抽出”试验测出的<sup>[14]</sup>。但是拉曼光谱法测定纤维临界长度的优点在于，不需要破坏纤维。

上述复合材料是由相对较粗（直径为 $\sim 10\mu\text{m}$ 以上）的高模量纤维及低模量树脂本体组成的。通常称为“宏观复合材料”。这类材料往往受纤维排列方式的限制。例如纤维可整齐单向排列，也可交叉织布排列。这些排列方式是较为复杂的过程，尤其是复合材料外形较为复杂时更难有效地排布纤维。最近，发展了一种所谓的“分子复合材料”，它是由纳米级直径的棒状分子增强树脂基体构成的<sup>[15]</sup>。“分子复合材料”可以制成各种形状的一维、二维或三维增强体系，并从分子水平上进行增强。在必要时，还可以通过共聚、接枝等方法实现纤维与基体之间的界面化学键。在这类材料中，较为成功的例子是聚对亚苯基苯并二噻唑（PPBT）棒状聚合物分散在半柔顺性的聚2,5(6)-苯并咪唑（ABPBI）基体中，它们的分子式为：





这是由美国空军试验室 (USAF Wright Aeronautical Laboratory) 开发成功的<sup>[16-18]</sup>。纯PPBT杨氏模量为270GPa。质量含量为30%的PPBT及70%的ABPBI树脂制成薄膜, 杨氏模量可达88GPa<sup>[19]</sup>, 将10mm宽的膜横向拉宽至11mm, 用激光拉曼测定其中的PPBT的形变状态, 如图4-23。图4-23中的拉曼线呈现了明显的荧光效应, 但PPBT的特征谱带依然十

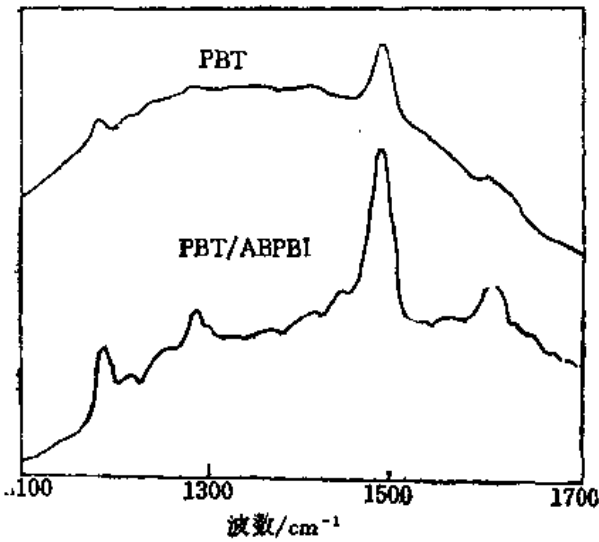


图 4-23 PPBT纤维及PPBT/ABPBI分子复合薄膜的拉曼光谱图

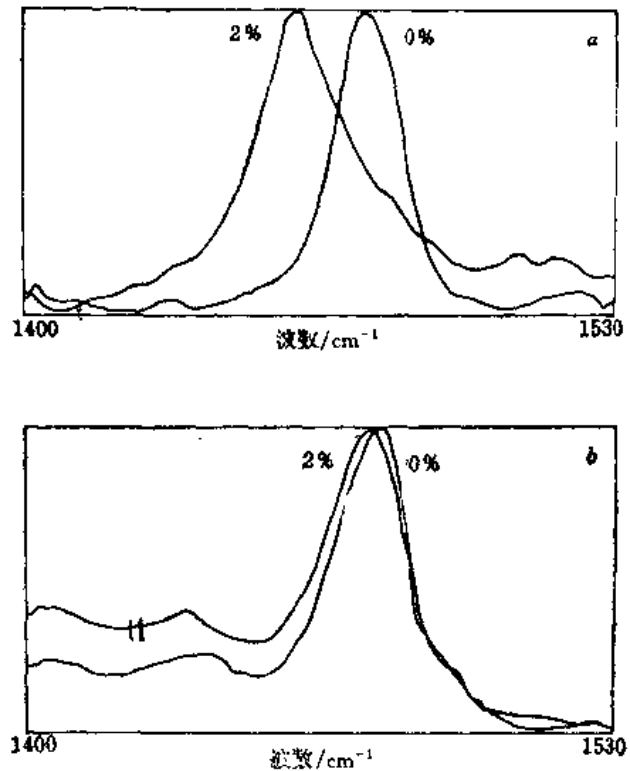


图 4-24 (a)PPBT纤维及(b)PPBT/ABPBI分子复合材料形变前后的1480cm<sup>-1</sup>谱带变化

分清晰, 如1175, 1480和1600cm<sup>-1</sup>拉曼线等。其中以1480cm<sup>-1</sup>谱带最为强烈, 这是由于PPBT分子中共轭结构引起的共振散射效应<sup>[19]</sup>、1550cm<sup>-1</sup>谱带及1440cm<sup>-1</sup>肩峰则是ABPBI分子的拉曼线。图4-24则为PPBT纤维及PPBT/ABPBI分子复合材料发生2%形变前后的谱带变化。1480cm<sup>-1</sup>拉曼线是PPBT分子中杂环的伸缩振动引起的<sup>[20]</sup>。棒状PPBT受拉伸时分子发生畸变, 导致这一拉曼线向低波数区移动, 且变得更宽<sup>[21]</sup>。

近年来, 芳香族聚酰胺纤维 (如Kevlar) 作为新一代高性能纤维已颇受工业界重视。它们的结构与形变之间的关系也可用拉曼光谱研究<sup>[22]</sup>。

#### 4.2.4 生物大分子的拉曼光谱研究

生物大分子中, 蛋白质、核酸、磷脂等是重要的生命基础物质, 研究它们的结构、构象

等化学问题以阐明生命的奥秘是当今极为重要的研究课题。应用激光拉曼光谱除能获得有关组分的信息外，更主要的是它能反映与正常生理条件（如水溶液、温度、酸碱度等）相似的情况下的生物大分子的结构变化信息，同时还能比较在各相中的结构差异，这是用其它仪器难以得到的成果。现分别扼要介绍如下。

### 1. 多肽和蛋白质

多肽和蛋白质的分子链是同种或异种 $\alpha$ -氨基酸头尾相连的肽链。这种酰胺键的振动状态有九种，如表4-3所示。其中酰胺A，B常被C—H伸缩振动和水分子振动所遮盖。酰胺II，IV，V，VI，VII的拉曼线很弱，故它们都无应用价值。而酰胺I的拉曼线强而宽，且为单线，对各种蛋白分子差别不大，故参考价值不大。酰胺III很少受其它振动模式的干扰，且具有强拉曼效应，是分析鉴定结构的可靠模型。

表 4-3 酰胺键的拉曼频率和归属

键	通常频率范围/cm <sup>-1</sup>	归 属
酰胺 A	~3300	N—H伸缩
酰胺 B	~3100	N—H伸缩（费米共振）
酰胺 I	1597~1680	C=O伸缩，N—H变形，C—N伸缩
酰胺 II	1480~1575	C—N伸缩，N—H变形
酰胺 III	1229~1301	C—N伸缩，N—H变形
酰胺 IV	625~767	O=C—N变形
酰胺 V	640~800	N—H变形
酰胺 VI	537~606	C=O变形
酰胺 VII	200	C—N扭曲

图4-25是溶菌酶（Lyozyme）和由它组成的氨基酸的拉曼光谱。图中Tyr, Phe, His, Trp分别表示酪氨酸、苯丙氨酸、组氨酸等氨基酸。

多肽、蛋白质结构的拉曼信息是较丰富的。主链酰胺I、III特征振动能精确地描述它们的二级结构。许多的拉曼线归属于含芳香环的氨基酸残基和S—S，C—S键振动的特征频率，它们的状态与蛋白质的几何构型和性能关系很为密切。多肽和蛋白质的二级结构是指主链构型为 $\alpha$ -螺旋、 $\beta$ -褶皱的不规则状或它们的混合态。利用酰胺基伸缩振动频率与二级结构关系通则<sup>[4]</sup>，可以进行定量计算。Lippert等对九种蛋白质的二级结构分析测定得到的结果与旋光、圆二色散和X光衍射等方法的测定结果，是较接近的。

### 2. 核酸分子

核糖核酸（RNA）是磷酸与核糖相互连结并在核糖的1'位接上腺嘌呤（A）、尿嘧啶（U）、鸟嘌呤（G）或胞嘧啶（C）等核酸碱基。去氧核酸（DNA）在核糖的2'位上是CH<sub>2</sub>基，碱基由5-甲基尿嘧啶，即胸腺嘧啶（T）代替。在多聚的核酸链中，碱基相互排列组成了一级结构。二级结构通常指碱基相对于主链的方向位置以及碱基是由氢键配对或一个堆积在另一个上面。图4-26及4-27和表4-4及4-5分别为核蛋白体RNA和小牛胸腺纤维DNA的拉曼光谱和谱带归属。

图和表中所列数据清楚地反映了核酸组成碱基和主链的振动特征，主要可归纳为：

(a) 双键振动区（1500~1800cm<sup>-1</sup>）：尿嘧啶（U）在1690cm<sup>-1</sup>附近有强拉曼线，对

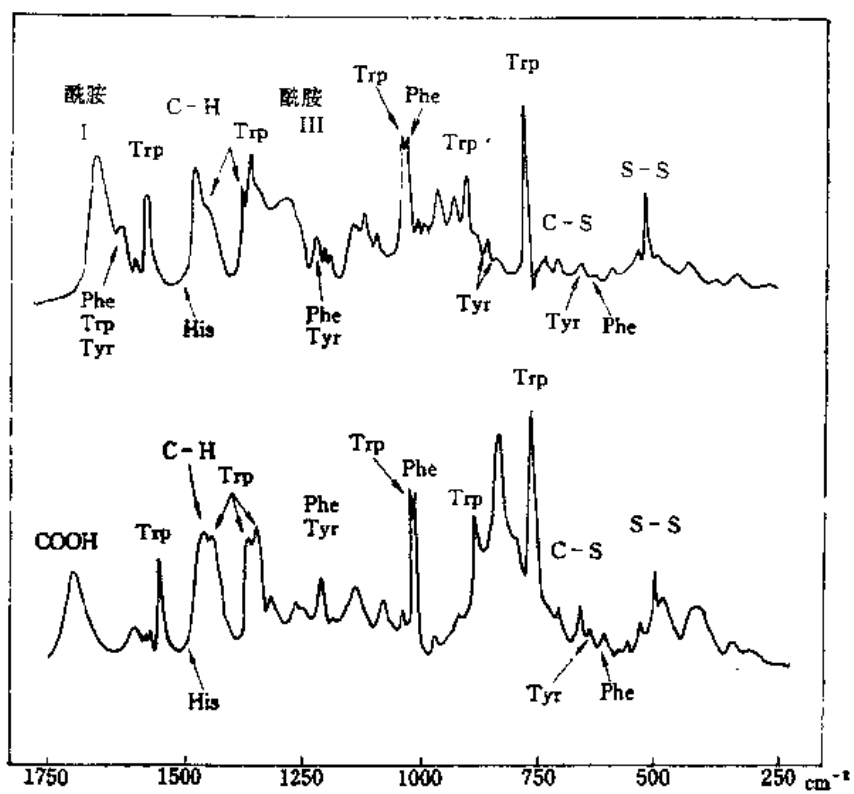


图 4-25 上图：溶菌酶的拉曼光谱；  
 下图：组成氨基酸的重叠谱

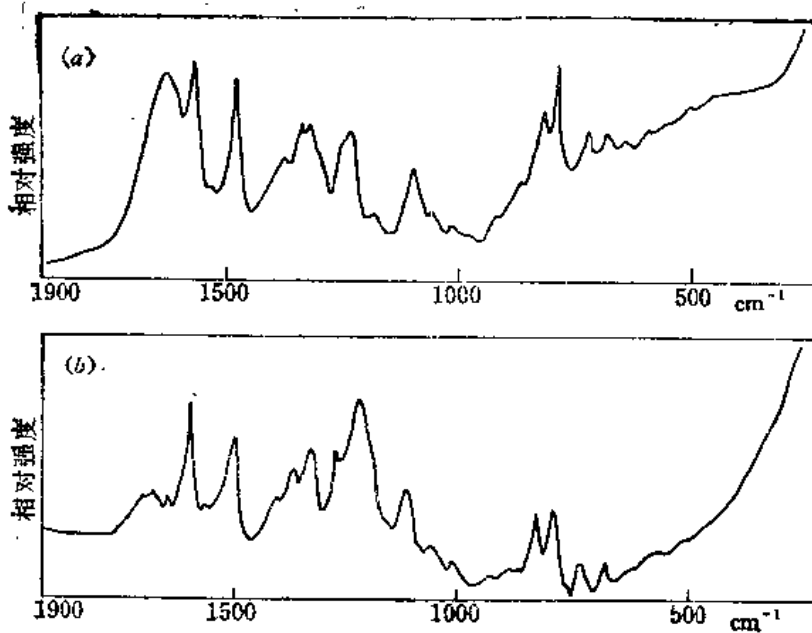


图 4-26 核蛋白体RNA在(a)H<sub>2</sub>O和(b)D<sub>2</sub>O中的拉曼光谱

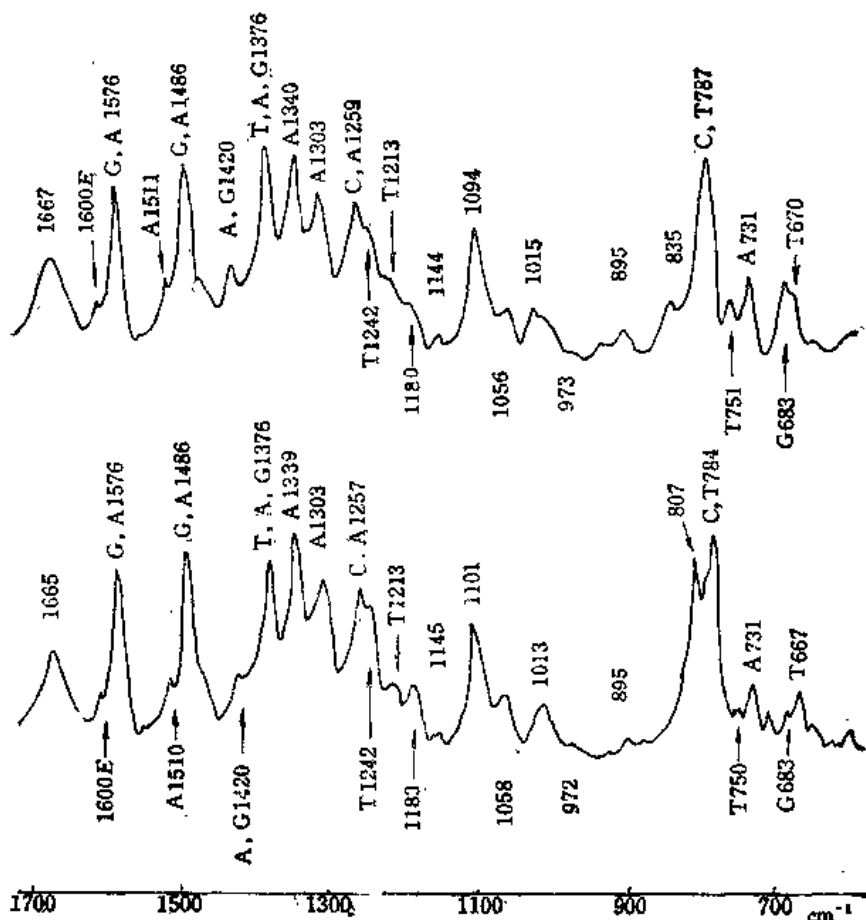


图 4-27 小牛胸腺纤维 (DNA) 的拉曼光谱  
 上图相对湿度98%，下图相对湿度75%

应于  $C=O$  伸缩振动。胞嘧啶 (C) 由于分子间结合使谱线变宽呈不规则状，在  $1525\sim 1550\text{ cm}^{-1}$  范围有强拉曼线。嘌呤碱在  $1605\text{ cm}^{-1}$  以下不显示拉曼频率。

(b) 环伸缩振动区 (包括环上双键和  $C-N$  键) ( $1400\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ )：嘧啶碱的振动频率在  $1215\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  范围出现，尿嘧啶的强拉曼线在  $1230\text{ cm}^{-1}$  附近。而胞嘧啶 (C) 碱残基振动向较高频率位移。嘌呤碱残基的环振动一般在  $1300\text{ cm}^{-1}$  以上。

(c) 环的呼吸振动区 ( $600\sim 800\text{ cm}^{-1}$ )：环的呼吸振动有强拉曼效应，嘧啶碱残基振动在  $780\text{ cm}^{-1}$  附近，是强拉曼线。腺嘌呤的拉曼线在  $720\text{ cm}^{-1}$  附近，而鸟嘌呤的拉曼频率更低，谱线在  $680\sim 620\text{ cm}^{-1}$ ，宽而弱。

(d) 核酸的主链振动：核糖磷酸酯在拉曼光谱中有二种振动模式，谱线  $814\text{ cm}^{-1}$  是  $O-P-O$  的对称伸缩振动。谱线  $1100\text{ cm}^{-1}$  是  $-PO_2^-$  基的对称伸缩振动，它们的状态决定着核酸的构型。

核酸的二级结构包括有序和无序构型。核酸的主链状态发生变化可由  $-O-P-O-$  基拉曼线强度的变化来测定。根据实验证实  $-PO_2^-$  的对称伸缩振动 ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) 不依赖于主链构型，将它作内标，求得  $814\text{ cm}^{-1}$  和  $1100\text{ cm}^{-1}$  谱线的强度比，能定量地说明有序 (分子呈螺旋

表 4-4 核蛋白体RNA在溶液中的拉曼频率( $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{H}_2\text{O}$ 溶液	$\text{D}_2\text{O}$ 溶液	残 基	振 动 归 属
500	498	G	环外环变形, $\text{C}=\text{O}$ 变形
670	688	G	环伸缩
725	718	A	环伸缩
786	780	U·C	环伸缩
814	814	$\text{—O—P—O—}$	$\text{—O—P—O—}$ 对称伸缩
867	860	A·U·G·C	环伸缩
918	915	糖、磷酸酯基	$\text{—C—O—}$ 伸缩
1049	1045	糖、磷酸酯基	$\text{—C—O—}$ 伸缩
1100	1100	磷酸酯基	$\text{—PO—}$ 对称伸缩
1185	1185		
1243			
1255	1257		
1300			
	1310		
1320	1318	A·G	环伸缩
1340	1345	A	环伸缩
1380			
1422			
14			
1484	1489	(A)·G	环伸缩
1510	1503	C	环伸缩
1527	1526	(A)·C	环伸缩
1575	1578	A·G	环伸缩
1620	1622	}	成对和不成对碱基双键伸缩
	1658		
1672	1688	U	主要的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩

旋状)和无序构型的程度,当强度比在 $1.64 \pm 0.04$ 时为100%的有序型,当比值等于0时则为完全无序型。如大肠菌甲酰甲硫氨酸转移核糖核酸在中性常温水溶液中的比值为1.37,它的二级结构中就含有84%的有序型,16%属无序型。

二级结构的内容还包括碱基成对还是堆积型。碱基的构型状态取决于环振动和氢键的变化。例如PolyA·PolyU在 $32^\circ\text{C}$ 时呈双股状,其碱基的成对拉曼线在 $1668\text{cm}^{-1}$ 。当加温至 $85^\circ\text{C}$ ,它离解为单股时,就出现了不成对的拉曼线 $1661\text{cm}^{-1}$ ,这两条线的强度比能反映主链中A·U的成对程度。

#### 4.2.5 液晶分子

当液晶物质由固体熔融时,产生了具有光学性的各相异性中间相,它的分子作规则的排列,进一步加热就变成通常的液体。根据中间相的精确性质,即分子排列的形式和有序性的不同,液晶有三种不同的结构类型——近晶型、向列型和胆甾型。作为液晶晶原的刚性结构部分大致又可分三种不同的类型,即“簇型”、“碟型”、“碗型”。

用激光拉曼光谱可以测定液晶分子的组成和结构,更重要的是用它可获得液晶分子中间

表 4-5 小牛胸腺纤维DNA溶液的拉曼频率 (cm<sup>-1</sup>)

H <sub>2</sub> O溶液	D <sub>2</sub> O溶液	归 属 和 残 基
	500,567	去氧核糖—磷酸酯
672	662	T
683	685	G
730	725	A
752	743	T
	774	C·T
787		—O—P—O—对称伸缩, C·T重叠
	792	—O—P—O—对称伸缩, C·T重叠
836	838	去氧核糖—磷酸酯
	871	去氧核糖—磷酸酯
895	897	去氧核糖—磷酸酯
917	921	去氧核糖—磷酸酯
975	977	去氧核糖—磷酸酯
1017	1015	C—O 伸缩
1094	1095	—PO <sub>2</sub> 对称伸缩
1144		去氧核糖—磷酸酯
1180		碱基环外C—N 伸缩
1214		T
1226		A
1259		C·A
1304	1307	
1320		G
1340	1351	A
1378	1382	T·A·G
1423	1424	A·G
1448	1449	去氧核糖
1462	1465	去氧核糖
1491	1486	G·A
1514	1524	A
1530	1580	G·A
	1672	C=O 伸缩

相类型和相转变与外界温度、压力等的定性定量关系,为深入研究分子结构与性能关系提供有益的信息。液晶分子的规则排列表现了晶格振动和分子内部振动的组合,因此在相转变时,拉曼光谱中明显的变化在低频范围(150cm<sup>-1</sup>以下)。较高的频率区只是强度的衰减。如图4-28所示,对氧化偶氮苯甲醚在不同温度时,它由固体(30℃)加热到145℃时变成各相同性的液体,150cm<sup>-1</sup>以下的谱线就逐渐消失。

#### 4.2.6 拉曼光谱测定表面分子的结构

拉曼光谱能测定表面分子的结构。例如,乙醛在硅胶表面上的吸附有两种可能的状态,平面吸附和三聚态吸附,如图4-29。拉曼光谱中出现三聚乙醛的特征谱带(~1500cm<sup>-1</sup>),而不出现乙醛和吸附剂的谱带,从而推断乙醛是以三聚态吸附在硅胶的表面。

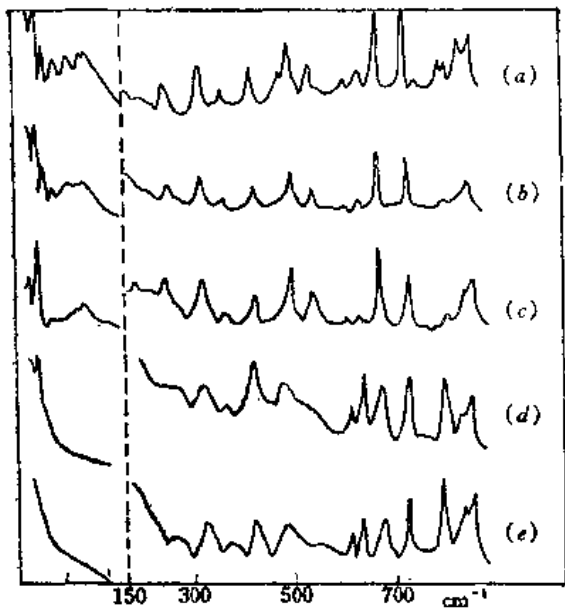


图 4-28 对氧化偶氮苯甲醚各相的拉曼光谱  
(a) 固体 I 30°C; (b) 固体 I 103°C; (c) 单变的固体 II 103°C; (d) 向列的 126°C; (e) 各相同性液体 145°C

用共振拉曼光谱可以研究油/水界面单分子膜的共振拉曼光谱及分子取向分布, 即采用“消逝场全反射法”, 如图 4-30 所示<sup>(233)</sup>。

#### 4.2.7 普通拉曼光谱研究高分子样品的局限性

如前所述, 用激光拉曼光谱研究高分子样品, 可以得到丰富的信息。但是高分子样品多数具有较强烈的荧光性, 或者高分子样品中的微量杂质有荧光性, 使得高分子拉曼光谱的信息受到干扰, 甚至完全被遮盖住了。近年来发展起来的傅里叶变换拉曼光谱仪和时间分辨门控检测技术及表面增强拉曼技术可以有限地克服或湮没荧光现象, 从而检测出高分子样品的拉曼光谱。

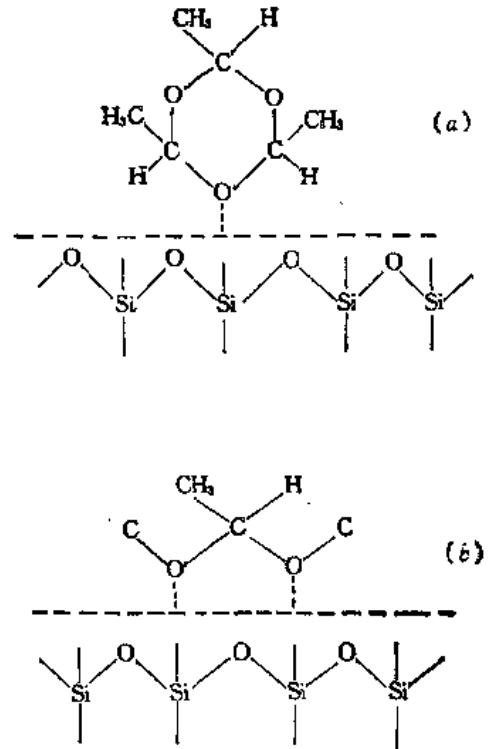


图 4-29 乙醛在硅胶表面上的吸附  
(a) 三聚态吸附; (b) 平面吸附

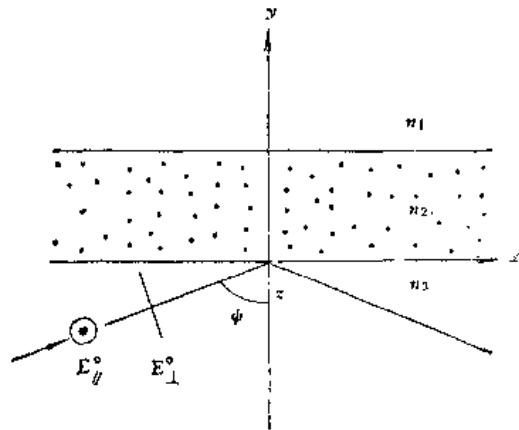


图 4-30 消逝场全反射法测量单分子膜拉曼光谱的光路配置

### 4.3 傅里叶变换拉曼光谱

拉曼光谱在引入激光光源及光电探测技术之后得到了迅速的发展。然而, 人们仍常常为

样品本身或样品中杂质的荧光干扰而困惑。为此，光谱学家发展了一些能克服荧光干扰的技术，如利用荧光发射时间滞后于拉曼散射光原理的时间分辨光谱；改变激发波长以避免吸收带（如采用长波红光激发）；紫外激发共振拉曼光谱；表面增强拉曼散射光谱；以及多种非线性光学方法等。另外还有如提纯样品以去除荧光物质、添加荧光猝灭剂或施以长时间光照使之退化等。这些方法在某种程度上取得了成功，但并未根本上解决问题。

近年来，继在红外、核磁共振技术领域成功地采用傅里叶变换及计算机技术之后，80年代末期发展了傅里叶变换拉曼（FT-Raman）技术，90年代初已进入商品市场。这一技术能有效地消除荧光干扰。由于高聚物样品或其中杂质的干扰，普通激光拉曼只能检测其中一小部分样品。而引入FT-Raman技术后，已能成功地检测80%以上的合成和天然高聚物，生物大分子及其它样品<sup>[24,25]</sup>。

#### 4.3.1 FT-Raman实验装置

图4-31是FT-Raman实验装置示意图。

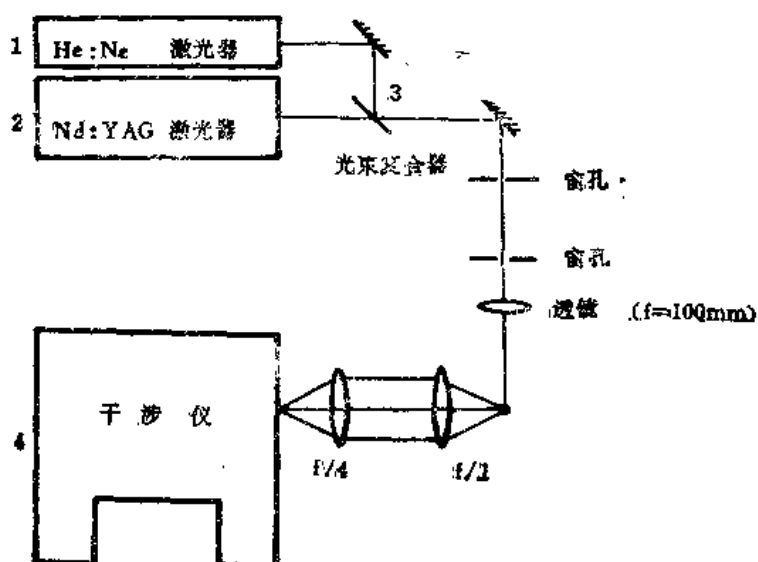


图 4-31 FT-Raman实验装置示意图

1. He:Ne激光器；2. Nd:YAG激光器；3. 光束复合器；4. 干涉仪

FT-Raman光谱的基本结构与普通可见光激光拉曼相似，所不同处是 $1.064\mu\text{m}$ 波长的Nd:YAG激光器代替了可见激光器作光源，以及由于干涉仪FT系统代替分光扫描系统对散射光进行探测。为了调整仪器时的安全方便，另加一具He:Ne激光器使其输出光束通过光束复合器与 $1.064\mu\text{m}$ 激光共线，这样，调校仪器光路时就只要以He:Ne激光为准。降低干涉仪内瑞利散射光相对水平的任务由介质膜滤光片来实现，可放在样品光路和干涉仪之间，也可放在干涉仪与探测器之间。探测器采用高灵敏度的镉镓砷探头，并在液氮冷却下工作，从而大大降低了探测器的噪声。

#### 4.3.2 FT-Raman技术的特点

与可见光Raman光谱仪相比，FT-Raman技术有一些新的特点：



1. FT-Raman技术能避免荧光干扰,从而大大拓宽了Raman光谱的应用范围。FT-Raman采用 $1.064\mu\text{m}$ 近红外区激光激发以抑制电子吸收,这样既阻止了样品的光分解又抑制了荧光的产生。同其它在拉曼光谱中减少荧光问题的方法相比,近红外激发的傅里叶变换拉曼谱的魅力在于它的抑制荧光的能力,它的现场检测特性及它的对多种复杂样品的适用性<sup>[25,26]</sup>。图4-32为花青染料的拉曼光谱,分别由可见光区至近红外区激光激发。

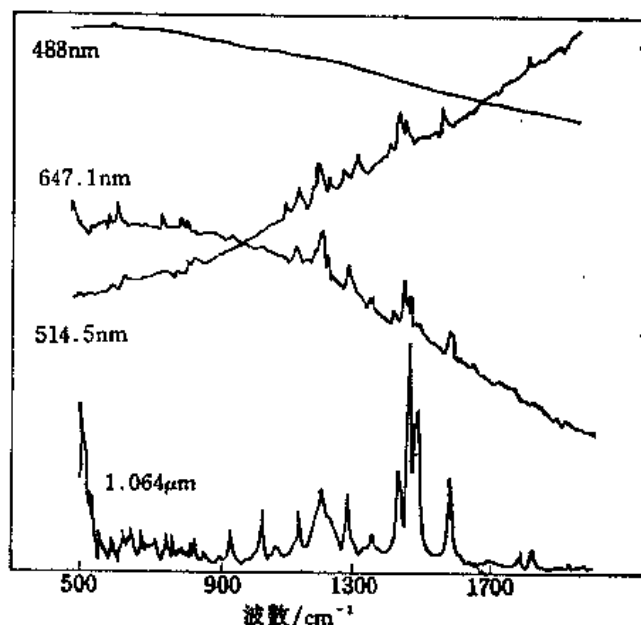


图4-32 花青染料的激光拉曼光谱,分别由可见光区及近红外区激光激发

由图4-32可见,以 $1.064\mu\text{m}$ 激光为光源的拉曼光谱可克服荧光干扰,呈现清晰的谱带。

图4-33为聚氨酯弹性体的拉曼及红外光谱。该聚合物在可见光激发下产生了强烈的荧光背景,掩盖了聚氨酯所有的特征拉曼峰。但是同一样品的FT-Raman光谱(图4-33c)中没有强烈的荧光背景。FT-Raman与FT-IR光谱互补,可以对聚氨酯结构进行深入地剖析。

2. FT-Raman技术可大大提高光谱仪的测量精度。在分光扫描系统中,光谱测量精度主要由机械扫描精度决定,很难在长程扫描中保持 $0.5\text{cm}^{-1}$ 以上的精度,两次扫描之间重复精度也差。在FT-Raman系统中,由于是干涉计量,以稳频He-Ne激光波长为标准,对拉曼位移的测量精度可达 $10^{-3}\text{cm}^{-1}$ ,并且重复性好。

3. FT-Raman光谱仪能消除瑞利谱线。瑞利谱线的存在所引起的噪音会影响整个拉曼谱图,使相对较弱的拉曼谱线变得模糊。FT-Raman光谱仪所具有的滤光系统能够消除瑞利谱线。

4. FT-Raman光谱仪操作方便,样品的散射信号只需聚集于一直径为 $8\text{mm}$ 的孔。而普通拉曼光谱仪中样品的散射信号必需聚焦于一约 $100\mu\text{m}$ 宽的狭缝,以致操作时较为困难。

5. FT-Raman光谱仪的测量速度快,应用FT-Raman光谱仪的多通道系统能在较短的时间内得到高精度的拉曼光谱图<sup>[27]</sup>。

6. 与FT-IR一样,FT-Raman可以方便地进行光谱数据处理。图4-34为合成纤维的FT-Raman光谱,它们的差减谱给出了表面着色剂的拉曼特征谱线<sup>[28]</sup>。

FT-Raman光谱仪也存在一些不足之处。尽管在系统中采取了一系列措施提高信噪比,但因使用近红外激光而导致信号强度下降,从而使仪器的灵敏度大大降低。另外,在用滤光片来消除瑞利散射光时,近瑞利线的弱拉曼信号也会被滤去。目前这种装置可以达到的低频

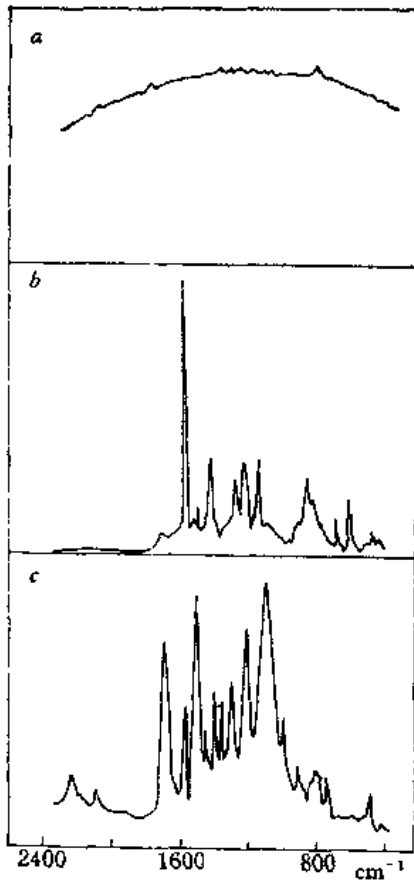


图 4-33 (a) 聚氨酯弹性体的普通Raman光谱;  
(b) FT-IR 光谱; (c) FT-Raman 光谱

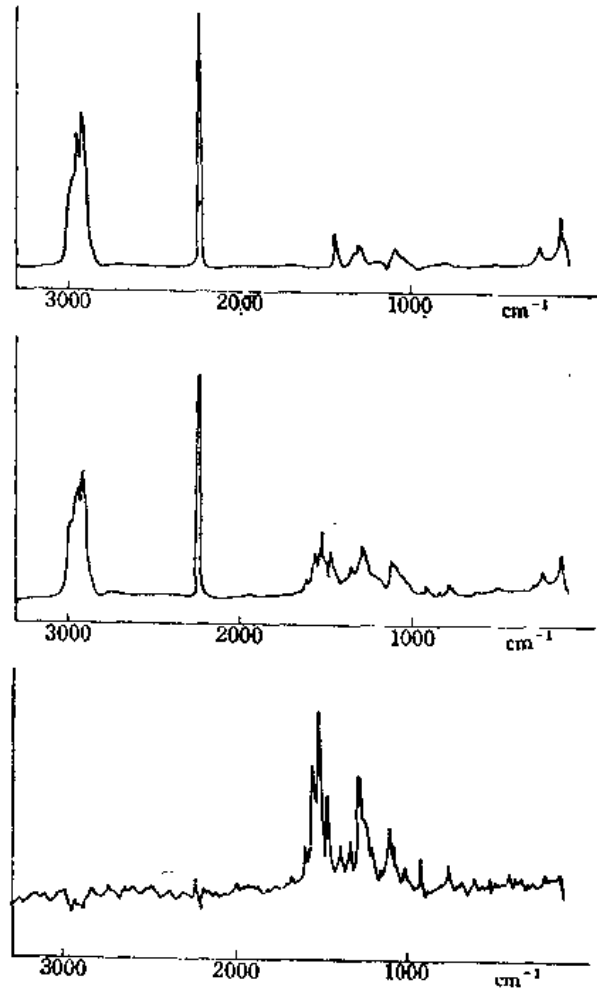


图 4-34 (上) 合成纤维的FT-Raman光谱;  
(中) 着色后的FT-Raman光谱;  
(下) 差减谱 (中 - 上)

位移探测限约为 $150\text{cm}^{-1}$ ，个别的可达 $100\text{cm}^{-1}$ 。这对于FT-Raman技术的应用范围是一个严重限制，因为拉曼光谱仪的特点之一就是具有检测低频振动的能力，普通激光拉曼可以测到 $10\text{cm}^{-1}$ 的谱线。

#### 4.3.3 脉冲激光近红外FT-Raman技术

据估计，采用FT-Raman光谱仪后，大部分(90%)样品都能得到满意的结果。剩余的10%样品中，有些可能荧光背景太强，有些可能吸收了激发光以热的形式辐射出来。采用Q开关脉冲近红外线激光器代替连续波测量，可以显著地提高拉曼谱线的信噪比，同时有可能用差减法消除光谱中的热背景<sup>[29]</sup>。图4-35为聚酯PET薄片的Raman光谱。图4-35A是一次扫描所得的连续波近红外FT-Raman谱(即普通近红外FT-Raman谱);图4-35B为脉冲近红外激光一次扫描所得的FT-Raman谱。

由图4-35可见，在相同的实验条件下，脉冲激发光产生的 FT-Raman 光谱比连续波激发光产生的光谱有更明显的特征谱线以及更好的信噪比。

#### 4.3.4 FT-Raman微量探测技术

FT-Raman与微量探测技术相结合，可以广泛地分析微量样品及聚合物表面微观结构。图4-36为一由5种薄膜组成的复合膜的示意图。用普通 IR 透射光谱法很难找到恰当的位置收集组分薄膜的拉曼散射，采用FT-Raman微量探头，可以逐点依次收集 Raman光谱，如图4-37所示。经FT-Raman微量探测技术分析，该复合膜的5种聚合物分别是聚乙烯、聚异丁烯、尼龙、聚偏氯乙烯和涤纶PET<sup>[28]</sup>。

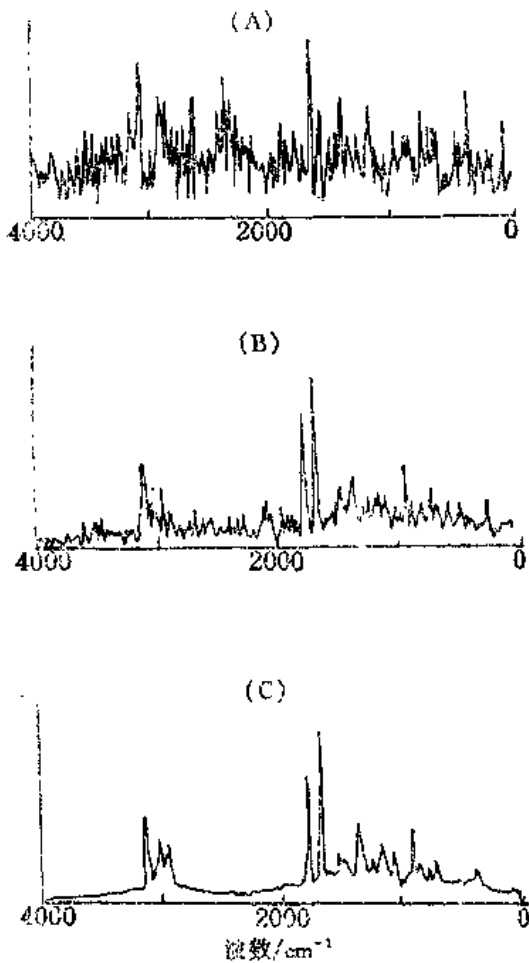


图 4-35 PET样品的FT-Raman光谱  
(A) 连续波激光FT-Raman一次扫描;  
(B) 脉冲激光FT-Raman一次扫描;  
(C) 脉冲激光FT-Raman64次扫描

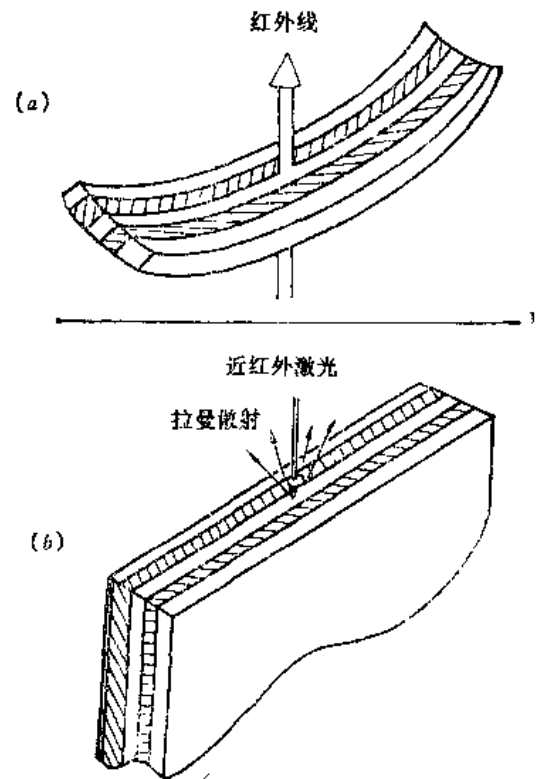


图 4-36 (a) 用IR透射光谱分析  
多层聚合物膜示意图  
(b) 用FT-Raman微量探测技术依  
次逐点收集Raman光谱的示意图

#### 4.3.5 FT-Raman技术在生物材料中的应用

生物物质组成高度复杂，通常在可见及紫外区对激光照射产生强荧光。反射红外光谱法

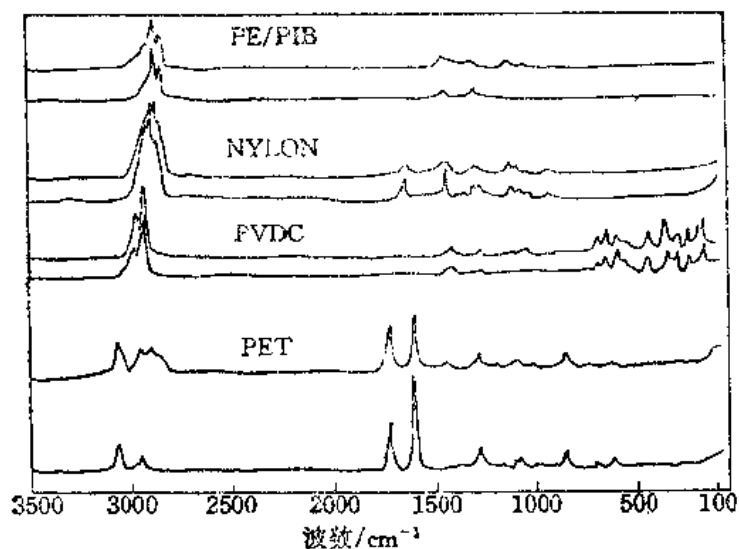


图 4-37 用FT-Raman微量探测技术依次逐点收集到的5层聚合物薄膜复合材料的谱图

被广泛地用来研究“Intact”生物物质，但它的光谱分辨率很差且受到生物组织中水的吸收干扰。拉曼光谱受水的影响很小，但在用它对眼睛晶状体及植物的研究时，都遇到严重的荧光干扰，相比而言，用近红外激发可以成功地得到这些生物物质的无荧光干扰的傅里叶变换拉曼光谱<sup>[26]</sup>。以小鸡腿骨及植物木质组织的普通拉曼光谱及FT-Raman光谱为例，说明FT-Raman在克服荧光干扰获得清晰的拉曼谱线所起的重要作用。

骨头的坚性、硬性及韧性特征都源于它的独一无二的骨基质组成。原则上，激光拉曼光谱作为一种非破坏性技术，既可提供“Intact”骨头的无机及有机组成又可以探测到骨头在成矿过程或病变过程中的结构变化。但先前用拉曼对动物骨头的研究受到了荧光问题的干扰，如图4-38 b所示，从典型的小鸡腿骨得到的光谱呈现强烈的荧光背景，以致于即使在红外区(647.1nm)用激光激发也得不到有用的拉曼光谱。而在近红外区(1.064μm)激发可得到令人满意的无荧光辐射的拉曼光谱，如图4-38 a所示。从图上可知，骨头中的无机组分

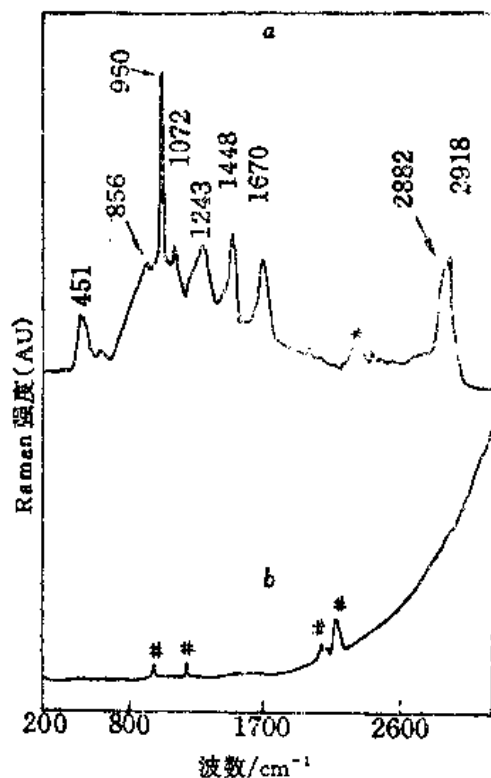


图 4-38 (a) 小鸡腿骨的FT-Raman光谱；  
(b) 普通拉曼光谱

在 $451\text{cm}^{-1}$ (O—P—O)对称弯曲， $960\text{cm}^{-1}$ (P—O对称伸展)和 $1072\text{cm}^{-1}$ (P—O非对称伸展)处有拉曼活性振动。有机组分(大多为骨胶原纤维)在 $2918$ 和 $2882\text{cm}^{-1}$ (CH伸缩)，

1670 $\text{cm}^{-1}$ (酰胺I), 1448 $\text{cm}^{-1}$ ( $\text{CH}_2$ 变形), 1260和1243 $\text{cm}^{-1}$ (酰胺II), 1210和873 $\text{cm}^{-1}$ (羟基脯氨酸形式)及856 $\text{cm}^{-1}$ (脯氨酸方式)处产生拉曼线。羟基脯氨酸和脯氨酸振动形式的存在说明了骨胶原中富含这两种氨基酸残基。普遍认为图39(a)中1006 $\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼线是由有机磷化合物的P—O对称伸缩引起的而非苯基丙氨酸形式,其依据是该谱线在骨头中无机化合物含量少的区域强度反而大,且苯基丙氨酸在骨胶原中通常很少。先前在对小鸡胫骨的微拉曼研究中,样品的加热效应使得必须用低功率激光激发,很难得理想的光谱。在近红外傅里叶变换拉曼光谱中,用散焦的近红外激光束不仅可以除去荧光干扰,亦可缩短样品加热时间,避免样品的热分解和光分解。

眼球晶状体中蛋白质含量较之身体其它器官都高——大约占质量的33%,如此高的蛋白质含量对把光聚焦在视网膜上起很重要的作用。晶状体中蛋白质的物理化学排布对其透明性影响很大,由意外事件造成的晶状体不透明都可能导致视力模糊甚至全部失明。老年性白内障是人眼睛里最常见的疾病之一。作为一种非破坏性技术的拉曼光谱已被广泛地用来在分子水平上研究晶状体的病变结构变化。但对普遍拉曼光谱来讲,老年人眼睛中色素沉积的晶状体的荧光性质是一个严重的干扰问题。用FT-Raman光谱却可免受其害。

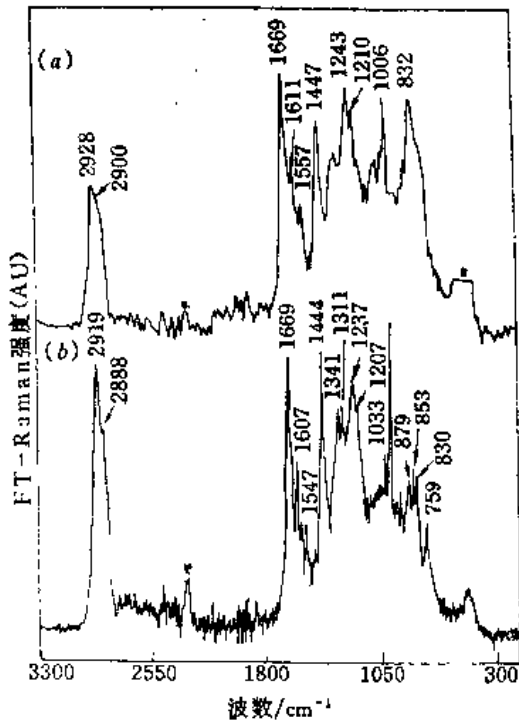


图 4-39 正常状态下晶状体及冻干状态下晶状体的FT-Raman光谱

- (a) 82岁老人的新鲜完好的晶状体;
- (b) 82岁老人的冻干的晶状体

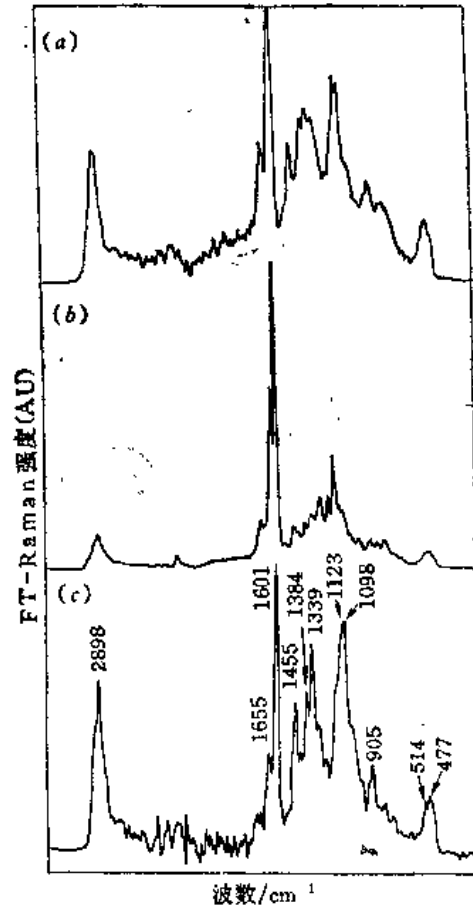


图 4-40 不同木质组织的FT-Raman光谱  
(a) 南方松树; (b) 竹子; (c) 枸杞

图4-39所示的拉曼光谱是从一位82岁老人的“intact”晶体状及冻干晶状体的核区得到的。图4-39(a)所示的详细光谱特征对研究白内障的形成有重大意义。其中1669 $\text{cm}^{-1}$ 处的

谱线为酰胺 I;  $1237\text{cm}^{-1}$  为酰胺 II;  $830, 853$  及  $1207\text{cm}^{-1}$  处为酪氨酸振动模式;  $759, 879$  及  $1547\text{cm}^{-1}$  处为色氨酸振动模式。图中两张图谱的差异是由在“intact”及冻干两种状态下晶状体蛋白质的微环境及结构不同所引起的。

植物由两种主要细胞构成: 一组负责新陈代谢, 另一组为非新陈代谢型, 负责输送液体或起支撑作用。细胞壁的存在是植物细胞区别于动物细胞的特征之一。细胞壁的主要组成是植物纤维物质和木质素。传统的研究植物细胞壁的方法需对其进行离析, 这样就破坏了它的形态。FT-Raman技术可用来研究细胞壁。

图4-40是三种不同木质组织的光谱图, 它们分别是南方松树、竹子和枸杞。在图4-40(c)枸杞的近红外FT-Raman光谱图上标出了主要峰的拉曼位移; 其中  $2898\text{cm}^{-1}$  和  $1098\text{cm}^{-1}$  的拉曼谱线是由植物纤维物质的单独振动产生;  $1655$  和  $1608\text{cm}^{-1}$  处的谱线是由木质素单独贡献的。同时在  $1455, 1384, 1339$  及  $905\text{cm}^{-1}$  处还可检测到植物纤维物质和木质素的重叠模式。从这三种不同物质的光谱上可以看出: 竹子的化学组成明显异于松树和枸杞。FT-Raman光谱技术既是一种可获得丰富信息又是一种实施方便的分析植物组织化学组成的先进技术。

## 4.4 表面增强拉曼散射

高分子材料表、界面的结构变化或化学反应常常影响材料的性能。聚合物的表面结构及复合物的界面结构研究, 对于工程材料、粘合及涂料工业都有重要的意义。近来出现的“表面增强拉曼散射”(Surface Enhanced Raman Scattering, 简称为SERS) 技术可以使与金属直接相连的分子层的散射信号增强  $10^5 \sim 10^6$  倍。这一惊人的发现使激光拉曼成为研究表面化学、表面催化等领域的重要检测手段。本节简要地概述SERS在聚合物领域中的应用, 介绍作者对SERS制样技术的改进, 使之成为表征金属表面聚合反应、复合材料界面微观结构的有力手段

### 4.4.1 研究聚合物的SERS制样方法

70年代中期Fleischmann等首先观察到吸附在粗糙的银电极表面的单分子层吡啶的拉曼光谱<sup>[30]</sup>。后来Van Duye等人通过试验和计算发现, 吸附在银电极表面的吡啶分子对拉曼散射信号的贡献是溶液中分子的  $10^6$  倍<sup>[31]</sup>。起初这一惊人的发现一时难以令人相信, 以致“电化学分析”杂志编辑部要求他们重新实验, 进一步考证。论文修改了30多次才得以发表。这种不寻常的表面增强拉曼散射迅速引起光谱学家、电化学家及表面化学工作者的极大兴趣, 从此以后, SERS逐渐发展成为一个非常活跃的研究领域。经过近10年的勤奋工作, 多方面实验, 反复论证, 并配合若干理论工作, 十几个模型的计算, 人们得到若干共同的认识, 这就是: (1) 许多分子能产生SERS, 但只有在少数金属表面上出现SERS效应, 如Ag, Au, Cu, Li, Na, K等。后来, 又获得了Fe, Co等过渡金属表面的SERS谱图<sup>[32]</sup>。(2) 能实现SERS的金属表面要有一定亚微观或微观的粗糙度。(3) 含氮、含硫或具有共轭芳环的有机物吸附在金属表面后较易产生SERS效应。(4) SERS效应有一定的长程性( $50 \sim 100 \text{ \AA}$ ), 但与金属表面直接相连的被吸附的官能团的增强效应最为强烈。

SERS虽然有极高的灵敏度, 并可提供丰富的有关分子结构的信息, 但迄今为止, 大多数SERS试验条件比较苛刻。多数SERS图是在电化学池中, 或在银胶表面, 或在超真空系统

蒸发的金属镀膜表面获得的。Boerio等人将聚合物涂在真空蒸发后沉积在  $\text{CaF}_2$  表面的银的岛膜上，观察到某些聚合物SERS光谱<sup>[33~35]</sup>。又有人把银蒸发后直接沉积在聚合物表面，也能观察到SERS现象。例如图4-41是表面沉积有一定厚度的银岛膜的石墨纤维的SERS图。

真空蒸发、沉积的金属岛膜 ( $\text{Ag}/\text{CaF}_2$ ) 虽能产生SERS效应，但其稳定性较差。在室温下放置12 h 以上或受热之后，其增强因子明显下降。这一缺点给实际应用带来很大的局限性。为了使SERS能为大多数研究工作者掌握，薛奇 (G. Xue) 等人试验了用硝酸蚀刻法制备具有SERS活性的金属表面，再将聚合物稀溶液涂在上面，并使溶剂缓慢挥发，便可直接在空气或其它介质中收集SERS光谱，增强因子可达 $10^5 \sim 10^6$ 倍。用该方法收集的酞菁酸钴分子在银表面的SERS光谱，检测灵敏度达 $10^{-2}$ 分子层<sup>[36,37]</sup>，而4,4'-联二吡啶的检测灵敏度达 $10^{-1}$ 个单分子层<sup>[38]</sup>。硝酸蚀刻法制备的金属表面还具有良好的稳定性，在较长时间的放置或加热后，仍具有SERS活性。图4-42对比了硝酸蚀刻的铜表面及 $\text{Ag}/\text{CaF}_2$ 表面SERS效应在加热之后的变化。由图4-42(A)可见，在长时期加热后，硝酸蚀刻的铜仍然呈现很高的增强因子，得到的SERS谱清晰地呈现了样品分子聚苯并咪唑的特征拉曼谱线。而涂在 $\text{Ag}/\text{CaF}_2$ 表面的聚苯并咪唑样品经加热后，拉曼光谱信号很微弱，噪音也明显增大。

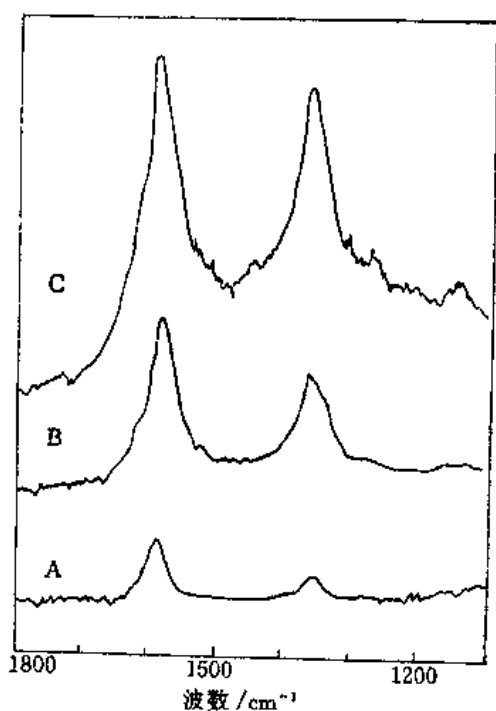


图 4-41 (A) 石墨纤维的普通拉曼光谱；  
(B) 纤维表面真空沉积51 Å厚的银岛膜的SERS谱；  
(C) 表面真空沉积106 Å厚的银岛膜的SERS谱

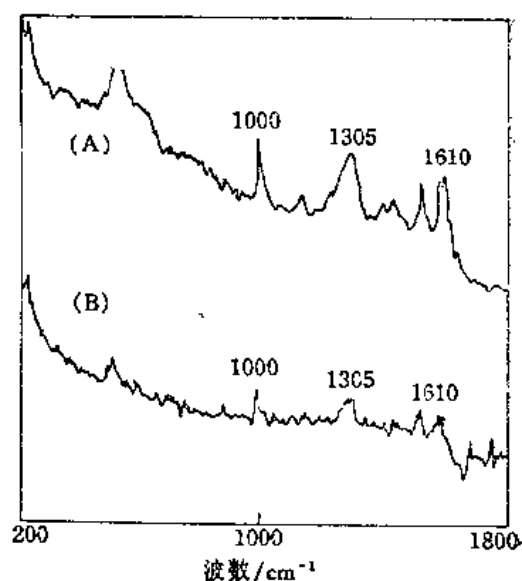


图 4-42 聚苯并咪唑在不同的基底上  
加热130℃、8h后的SERS谱  
(A) 在硝酸蚀刻后的铜表面；  
(B) 在真空蒸发、沉积的 $\text{Ag}/\text{CaF}_2$ 表面

硝酸蚀刻法制备的金属表面具有极大的灵敏度和稳定性，提示我们借助于这个表面光谱技术可研究金属表面吸附质的吸附态，可以用来进行原位研究表面化学过程及复合材料界面微观结构<sup>[39~50]</sup>。

#### 4.4.2 用SERS研究高分子在金属表面的取向

当用SERS研究高分子在金属表面吸附态时，得到了高分子侧链或主链某些官能团的排列方式。试验采取了二种制样方式：(1)将聚合物稀溶液铺展在用硝酸蚀刻后的金属表面，缓慢挥发溶剂，得到的样品测定SERS谱，如图4-43(A)；(2)将硝酸蚀刻后的金属浸泡在聚合物热溶液约5min，取出后再缓慢挥发溶剂，测得的SERS谱如图4-43(B)。试验中所用的样品为聚苯并咪唑——DMF溶液，浓度为0.04%。由图4-43可以看出，虽然所用的金属(Ag)及样品都一样，但不同的制样方法得到的SERS图几乎完全不同。图4-43(A)呈现一较强的峰位于 $510\text{cm}^{-1}$ ，而在图4-43(B)中这一位置几乎没有明显的谱线。图4-43(B)在 $1000$ 及 $1610\text{cm}^{-1}$ 有强烈的拉曼谱线，但图4-43(A)中这两条谱线却非常弱。在芳香族拉曼光谱中， $1000\text{cm}^{-1}$ 及 $1610\text{cm}^{-1}$ 谱带归属于芳环的面内振动，该振动模式的矢量与苯环或杂环平面相平行。 $510\text{cm}^{-1}$ 谱带归属于芳环的面外形变振动，该振动模式的矢量与环平面相垂直。根据振动光谱的选择定则：当某振动模式的矢量与表面垂直时，该种振动的谱带有明显的增强效果；而某振动与平面平行时，则相对应的振动光谱谱带(红外、拉曼)明显地变弱。在图4-43(A)中，面外振动谱带较强，而面内振动很弱，表示芳环与表面相平行，即“平躺”在表面。图4-43(B)的面外振动很弱，但呈现强烈的面内振动谱带，表示芳环与表面相垂直，即“站立”在表面。

用类似的制样方法，研究聚乙烯基吡啶和聚组氨酸在银片表面的SERS光谱，会得到与聚苯并咪唑类似的取向态信息<sup>[40,41]</sup>。更有趣的现象是：对“平躺”状态的聚合物-金属样品加热时，会转化成在金属表面的“站立”状态。而对处于“站立”状态的样品加热时，不能转化成“平躺”状态。说明上述含氮杂环的聚合物，在通过氮原子上未共电子对与金属表面配位时，比杂环上大 $\pi$ 键与金属表面配位更加稳定<sup>[46]</sup>。

#### 4.4.3 用SERS研究界面化学

作为涂料或保护膜，高聚物在金属表面的厚度往往大于 $1\mu\text{m}$ 。在实验室中作研究目的的金属表面“薄层”聚合物膜，至少厚于几十个纳米。但是真正处于“界面相”，也即直接与金属接触的界面区域，大约只有几个埃至三十埃的厚度。要透过几十个纳米的聚合物膜，观察界面区域的信息，是非常困难的，因为不管是红外光谱还是电子显微镜还不能排除厚度为几百个埃的本体的干扰而观察到界面相的结构或形貌。SERS具有对第一层分子最强烈的增强效应(可达 $10^6$ 倍)，离金属表面越远，增强效应逐次降低。所以即使金属表面的高分子涂层有几百个纳米厚，得到的SERS光谱仍然只反映了与金属表面直接接触或离金属表面最近

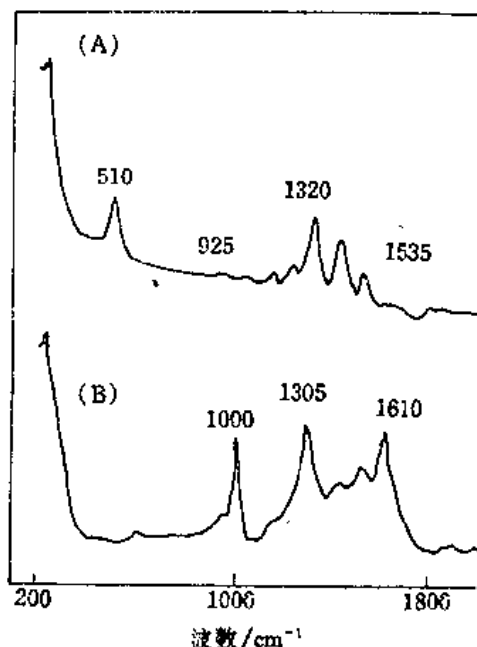


图 4-43 聚苯并咪唑在银表面的SERS光谱  
(A) 稀溶液铺展法制样；(B) 银片浸泡法制样



的一至数纳米的结构。SERS的这一独特优点，可以用来研究复合材料界面相的结构。薛奇等人用SERS技术发现了聚丙烯腈与金属银直接相连的界面区的低温环化及石墨化的催化反应。

图4-44为涂在光滑银片表面的红外反射吸收光谱(A)和普通拉曼光谱(B)，以及涂在硝酸刻蚀后的粗糙的银表面的SERS谱(C)。由图可见，红外-反射吸收光谱与PAN的普通透射谱没有明显的区别，但普通拉曼谱并未给出明显的拉曼线，这是由于样品太薄的缘故。SERS具有强烈的增强效应，图4-44(C)呈现了清晰的拉曼谱带，但奇怪的是图(C)与PAN的拉曼光谱完全不同，拉曼线1600, 1080, 1000 $\text{cm}^{-1}$ 是典型的芳环的振动。因此可以推测，PAN在银表面已经被催化环化了。而红外光谱显示了聚合膜本体仍然是PAN，因而可以推测，只有与银直接相连的界面相是环化了的产物。

图4-45为涂在银表面的、厚度约为300nm的光谱。样品在测试光谱之前，曾在80 $^{\circ}\text{C}$ 分别加热24和6h。

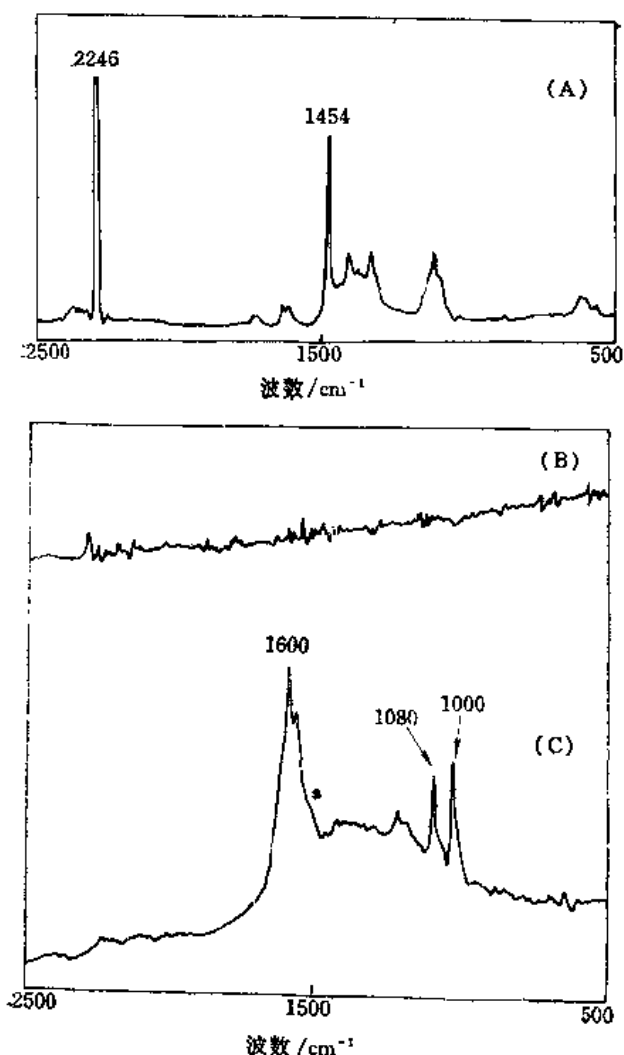


图 4-44 聚丙烯腈在金属银表面的光谱  
(厚度为300 $\text{\AA}$ )

(A) 红外-反射吸收光谱; (B) 光滑银表面的普通拉曼光谱; (C) 粗糙银表面的SERS谱

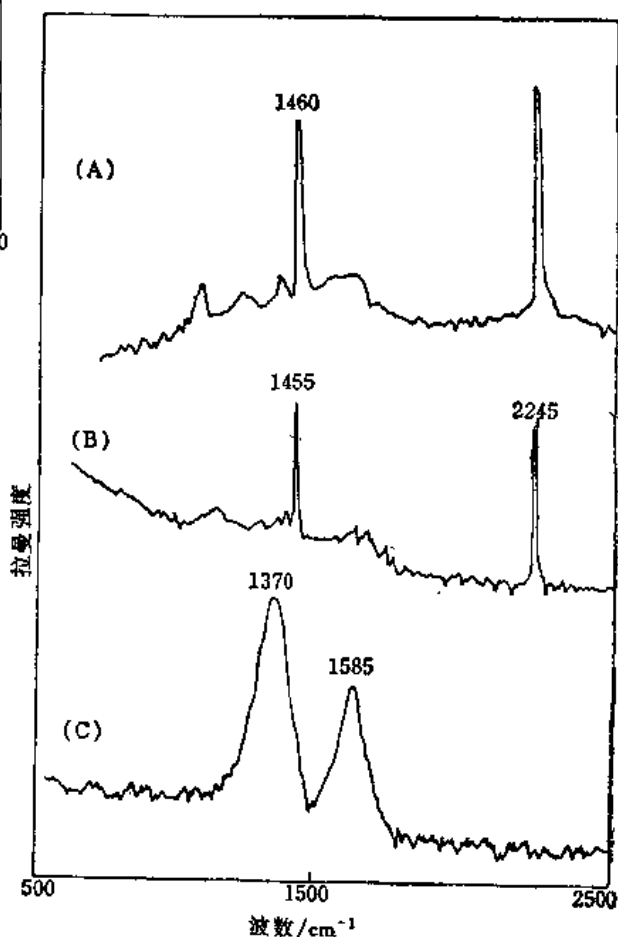


图 4-45 (A) PAN在粗糙银表面加热80 $^{\circ}\text{C}$ 、24 h后的漫反射红外光谱; (B) PAN在光滑银表面加热80 $^{\circ}\text{C}$ 、24 h后普通拉曼光谱; (C) PAN在粗糙银表面加热80 $^{\circ}\text{C}$ 、6h后的SERS谱  
上述样品厚度均为300nm

图4-45(A)和(C)分别为粗糙银表面的漫反射红外及SERS谱, 图4-45(B)为光滑银表面的普通拉曼谱。图4-45(A)和(B)基本上是PAN的本体光谱, 而图4-45(C)则完全是石墨光谱[如图4-41(C)], 表示PAN在粗糙银表面的界面区域中已完全转化为石墨, 而本体区域依然是PAN。这一现象是非常奇特的, 因为工业上用PAN纤维制造碳纤维至少要在1000°C加热24 h, 而SERS观察到在粗糙的银表面只须在80°C加热6 h即可实行PAN向石墨的转化。图4-46为PAN向石墨低温转化的示意图。当PAN从稀溶液中沉积到金属表面时, C≡N侧基与金属配位, 薛奇等人用SERS跟踪了这一过程, 观察到在吸附初期C—N拉曼线由2245cm<sup>-1</sup>向2160cm<sup>-1</sup>移动<sup>[49]</sup>, 表示C≡N是通过π键与银表面配位的。图4-45中的SERS谱呈现了典型的芳杂环的拉曼线, 表示PAN在界面区域已经环化, 由于银的催化效

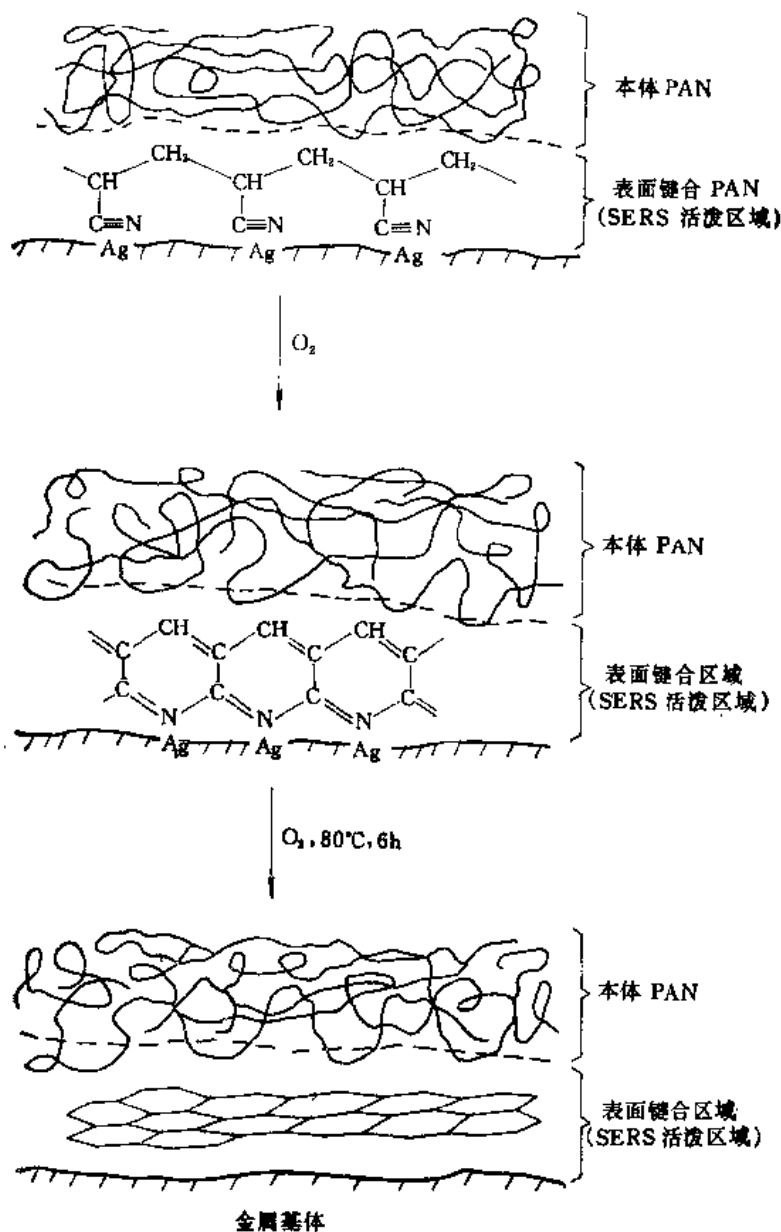


图 4-46 PAN在界面相的环化、石墨化示意图

应，通常须在200~300℃才能实现的 PAN 环化，只须在室温下即能完成。稍加热后，又实现了石墨化的过程，如图4-45的SERS谱及图4-46的示意图所示。

由于红外-反射吸收光谱及漫反射光谱都只能观察到PAN的结构，而 SERS 谱却能测定到金属表面的芳环及石墨结构，因而可以推测银对PAN的催化环化及炭化反应只涉及到界面相区域，薄膜的本体部分仍为PAN。通过这一例子可以看到SERS在研究复合材料界面微观结构方面，具有很高的灵敏度，可以有效地避开本体信息的干扰。

#### 4.4.4 用SERS研究聚合物膜对金属表面的防蚀性能

氮杂环化合物在铜及其合金的防腐蚀方面有着广泛的用途。这是因为在共吸附氧的作用下，咪唑类化合物在铜或银等表面形成了致密的抗腐蚀膜<sup>[51]</sup>。鉴于对于靠近基底单分子层的高灵敏性，SERS可用来观察覆盖在聚合物膜下面的氧化物的生成，因而SERS可作为一种现场判断表面膜耐蚀性能的手段。图4-47为苯并三氮唑及聚苯并咪唑在铜表面加热情况下的现场 SERS谱。虽然这两种化合物在常温下具有优良的防蚀性能，但在高温下，可以清楚地观察到在480~630 $\text{cm}^{-1}$ 之间出现的氧化铜及氧化亚铜的拉曼谱线<sup>[52]</sup>。

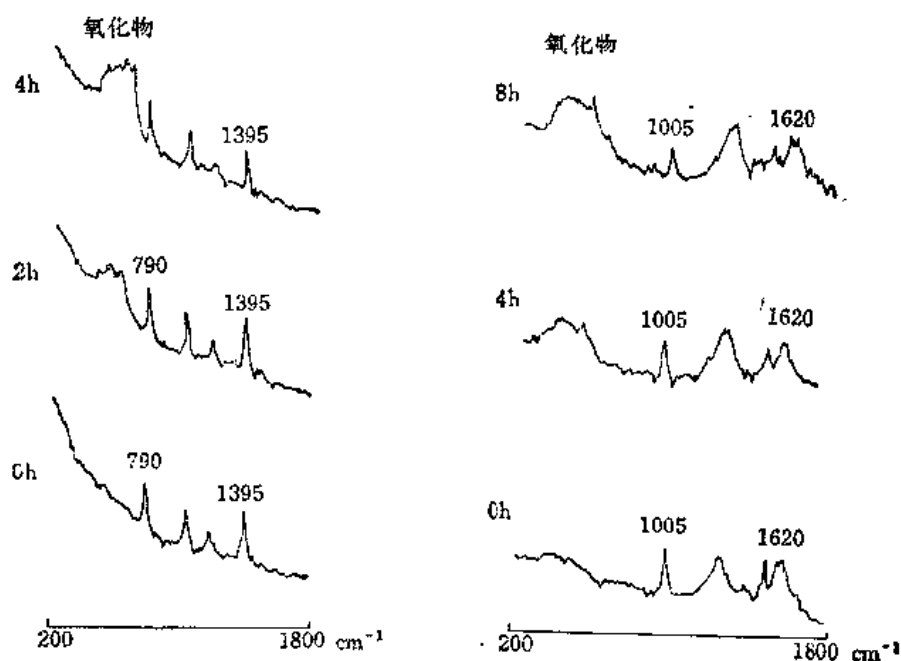


图 4-47 铜在200℃下氧化的现场SERS谱

左图：用苯并三氮唑预先处理过的铜片；

右图：用聚苯并咪唑预先处理过的铜片

注：加热时间（h）标注在各谱左方。

SERS谱中出现的氧化物的拉曼谱线，表示在覆盖膜下金属的高温氧化。但是用SERS研究发现，当用苯并三氮唑及聚苯并咪唑混合溶液处理铜片之后，金属表面呈现优良的耐高温氧化性能。

图4-48中的原位SERS 光谱表明，铜片经苯并三氮唑和聚苯并咪唑混合溶液处理后，比

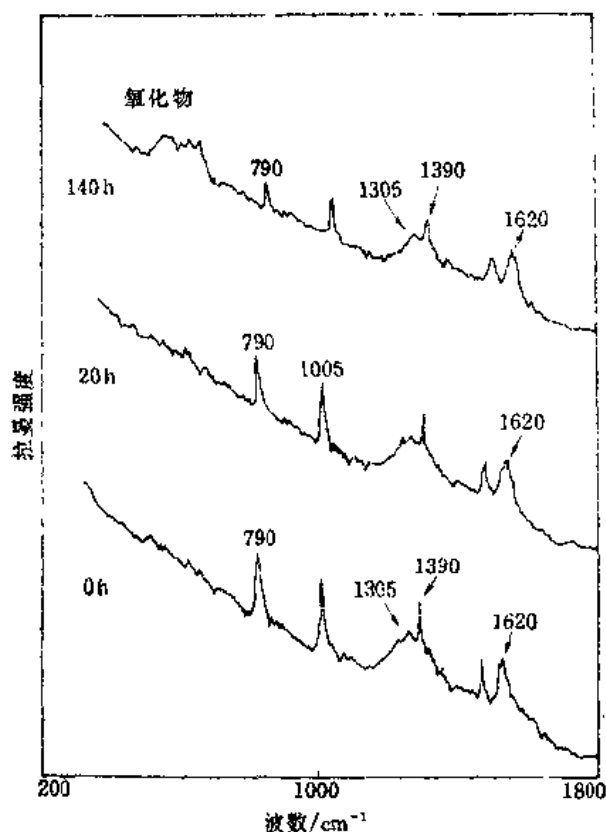


图 4-48 用苯并三氮唑与聚苯并咪唑混合液预处理过的铜片在200℃原位SERS光谱  
注：加热时间（h）标注在光谱左方。

用单一化合物处理，具有优良得多的耐高温腐蚀性。经循环伏安法研究发现，上述混合溶液处理过的铜片表面生成了一非常致密的保护层。这些研究结果都表明硝酸刻蚀的SERS活性基底特别适用于高温下许多表面化学问题的原位表征，而这些正是其它SERS活性基底所不能胜任的<sup>[5]</sup>。

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] J. L. Koenig, Spectroscopy of Polymer, American Chemical Society, Washington D. C., 1992
- [ 2 ] H. A. Willis, In Proceedings of the 5th European Symposium on Polymer Spectroscopy, D. O. Hummel Ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1979
- [ 3 ] P. R. Carey, Biological Applications of Raman and Resonance Raman Spectroscopies, Academic, New York, 1982
- [ 4 ] 朱自莹, 方一行, 有机化学, 4, 329, 1981
- [ 5 ] J. L. Koenig, A. C. Angood, *J. Polym. Sci.*, A8, 1787, 1970
- [ 6 ] H. W. Siesler, K. Holland-Moritz, Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, Marcel Dekker, inc., New York and Basel, 1980
- [ 7 ] J. M. Dudik, C. R. Johnson, S. A. Asher, *J. Phys. Chem.*, 89, 5805, 1985
- [ 8 ] J. L. Koenig and A. C. Angood, *J. Polym. Sci.*, A2, 8, 1787, 1970

- [ 9 ] J. Maxfield and I. W. Shepherd, *Polymer*, 16,505,1975
- [10] K. Van Werden, Thesis, University of Cologne, Cologne, 1976
- [11] C. Galiotis, R. J. Young, P. H. J. Yeung, D. N. Batchelder, *J. Material Sci.*, 19, 3640, 1984
- [12] I. M. Robinson and R. J. Young, *J. Material Sci.*, 22,3642,1987
- [13] I. M. Robinson, C. Galiotis, D. N. Batchelder, R. J. Young, *J. Material Sci.*, 26, 2293, 1991
- [14] D. Hull, An Introduction to Composite Materials Cambridge University Press, Cambridge, 1981
- [15] M. Takayanagi, High Modulus Polymer and Composites (Ed. C. L. Choy), The Chinese University Press, Hong Kong, 1985, p 141
- [16] W. F. Hwang, D. R. Wiff, C. L. Benner and T. E. Helminiak, *J. Macromolecular Sci. Phys.*, B22,231,1983
- [17] S. J. Krause, T. Haddock, G. E. Price, P. G. Lenhart, J. F. O'Brien, T. E. Helminiak and W. W. Adams, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. B24*, 1981, 1986
- [18] S. J. Krause, T. B. Haddock, G. E. Price and W. W. Adams, *Polymer*, 29,195,1988
- [19] D. N. Batchelder and D. Bloor, Advances in Infrared and Raman Spectroscopy (Eds. R. J. Clark and R. E. Hester), Wiley-Heyden, London, 1984, Vol. 2
- [20] I. M. Robinson, M. Zakikhani, R. J. Day, R. J. Young and C. Galiotis, *J. Material. Sci. Lett.*, 6, 1212, 1987
- [21] R. J. Young, R. J. Day and P. P. Ang, *Polymer Communications*, 31, 47, 1990
- [22] R. J. Young, D. Lu, R. J. Day, W. F. Knoff, H. A. Davis, *J. Mater. Sci.*, 27, 5431, 1992
- [23] 田永驰, 王靖远, 张猛宝, 梁映秋, 中国科学, B辑, 11, 1139, 1991
- [24] D. B. Chase, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7485, 1986
- [25] D. E. Jennings and A. Weber, *Appl. Opt.*, 25, 284, 1986
- [26] N. Shuming, L. Katrina, J. James, F. R. John and N. -T. Yu, *Spectroscopy*, 5(7), 24, 1990
- [27] 顾仁敖, 齐专虹, 光谱学与光谱分析, 13(3), 15, 1993
- [28] 光谱由Bruker Instruments LTD提供, 1993
- [29] D. J. Cutler, H. M. Mould, B. Bennett and A. J. Turner, *J. Raman Spectrosc.*, 23, 367, 1991
- [30] M. Fleischmann, J. Hendra, *Chem. Phys. Lett.*, 26, 163, 1974
- [31] D. L. Jean Maire and R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, 84, 1, 1977
- [32] M. Fleischmann and Z. Q. Tian, *J. Electro. Chem.*, 217, 397, 1987
- [33] F. J. Boerio, W. H. Tsai and G. Montaudo, *J. Polym. Sci., Part B; Polym. Phys.*, 27, 1017, 1989
- [34] F. J. Boerio, *Thin Solid Films*, 181, 423, 1989
- [35] R. S. Ven Kata Chalam, F. J. Boerio, P. G. Roth and W. H. Tsai, *J. Polym. Sci., Part B; Polym. Phys.*, 26, 2447, 1988
- [36] 薛奇, 丁建夫, 张明生, 科学通报, 3, 194, 1991
- [37] G. Xue(薛奇), J. Dong and M. Zhang, *Applied Spectroscopy*, 45(5), 756, 1991
- [38] 薛奇, 董坚, 张峻峰, 丁建夫, 马敏, 物理化学学报, 7(6), 708, 1991

- [39] 薛奇, 张峻峰, 董坚, 科学通报, 5, 424, 1992
- [40] G. Xue(薛奇) and J. Zhang, *Macromolecules*, 24(14), 4195, 1991
- [41] G. Xue(薛奇) and J. Dong, *Polymer*, 33(3), 643, 1992
- [42] G. Xue(薛奇), Q. Seng and J. Dong, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87(7), 1021, 1991
- [43] G. Xue(薛奇), J. Dong and Q. Seng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 8, 407, 1991
- [44] G. Xue(薛奇), X. Huang, J. Ding, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87(8), 1229, 1991
- [45] G. Xue(薛奇), Q. Dai and S. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 110(8), 2393, 1988
- [46] G. Xue(薛奇), Q. Dai and J. Ding, *Chinese Journal of Polymer Science*, 7(3), 239, 1989
- [47] G. Xue(薛奇), X. Huang, J. Dong, J. Zhang, *J. Electroanal. Chem.*, 310, 139, 1991
- [48] G. Xue(薛奇), Q. Dai, G. Shi and P. Wu, *J. Adhesion Science and Technology*, 4(8), 723, 1990
- [49] 薛奇, 陆云等, 中国专利申请号, 91-1-08159.3
- [50] G. Xue(薛奇), J. Dong and D. Wu, *J. Polym. Sci Part B, Polym. Phys.*, 30, 1097, 1992
- [51] G. Xue(薛奇), J. Ding, P. Lu and J. Dong, *J. Phys. Chem.*, 95, 7381, 1991
- [52] G. Xue, *Proy. Polym. Sci.*, 17, 319, 1994
- [53] G. Xue, Y. Lu and J. Zhang, *Macromolecules*, 27, 809, 1994

## 第五章 核磁共振波谱法

### 引 言

核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, 缩写为NMR) 波谱实际上也是一种吸收光谱。紫外-可见光吸收光谱来源于分子电子能级间的跃迁, 红外吸收光谱来源于分子振动-转动能级间的跃迁, 而核磁共振波谱是来源于原子核能级间的跃迁。测定NMR谱的根据是某些原子核在磁场中产生能量分裂, 形成能级。用一定频率的电磁波对样品进行照射, 就可使特定结构环境中的原子核实现共振跃迁, 在照射扫描中记录发生共振时的信号位置和强度, 就得到NMR谱, 谱上的共振信号位置反映样品分子的局部结构(例如官能团, 分子构象等); 信号强度则往往与有关原子核在样品中存在的量有关。在目前通常选用的磁场强度下(1.4~14T), 测量NMR所需的照射电磁波, 落在射频区(60~600MHz)。

核磁共振谱可按照测定的对象分类, 测定氢核的称为氢谱, 常用 $^1\text{H}$  NMR表示; 测定碳-13核的称为碳谱, 常用 $^{13}\text{C}$  NMR表示。原则上, 凡是自旋量子数 ( $I$ ) 不等于零的原子核, 都可以测得NMR信号。在分子结构研究中, 有实用价值的有 $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{15}\text{N}$  及  $^{31}\text{P}$ 等NMR信号, 其中以氢谱和碳谱应用最为广泛。

核磁共振也可按样品的状态分类, 测定溶解于溶剂中的溶质的分子结构称为溶液NMR; 测定固体状态样品的称为固体NMR。在分子结构研究中, 固体NMR发挥了特殊的作用。

核磁共振现象是1946年由Bloch及Purcell等人发现的, 这一发现引起了科学界很大的兴趣。Bloch及Purcell同时获1952年诺贝尔物理奖。40多年来, NMR谱在技术和应用方面都有了迅速的发展。高强磁场超导核磁共振仪的发展, 大大提高了仪器的灵敏度。超导核磁共振在生物学领域的研究和应用正在发挥着广泛的作用, 从生物大分子到细胞、组织器官, 甚至人的大脑都得到应用。

脉冲傅里叶变换NMR仪(Pulse FT-NMR)的问世, 极大地推动了NMR技术, 特别是使 $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$ 等核磁共振及固体NMR得以广泛应用。发明者R. R. Ernst曾获1991年诺贝尔化学奖。

在过去10年中, NMR谱在研究溶液及固体状态的材料结构中取得了巨大的进展。尤其是高分辨率固体NMR技术, 常常综合利用魔角旋转, 交叉极化及偶极去偶等措施, 再加上适当的脉冲程序已经可以方便地用来研究固体高分子的化学组成、形态、构型、构象及动力学。NMR成像技术可以直接观察材料内部的缺陷, 指导高分子加工过程。因此, 固体高分辨率NMR已发展成研究高分子结构与性质的有力工具<sup>(1,2,3)</sup>。

## 5.1 高分子溶液的核磁共振谱

### 5.1.1 核磁共振的基本概念

某些原子核和电子一样，也有自旋现象，因而具有一定的自旋角动量。因为原子核是带电粒子，犹如电流流过线圈产生磁场一样，原子核自旋运动也会产生磁场，因而具有磁偶极矩，简称磁矩。

原子核的自旋角动量与原子核的自旋量子数  $I$  有关。 $I$  的数值取决于原子核的质量数和原子序数。 $I$  数值分三类： $I=0$ ， $\frac{1}{2}$ ， $>\frac{1}{2}$ 。 $I=0$  的原子核没有自旋现象。自旋为

$\frac{1}{2}$  的原子核，其核电荷呈球形对称分布，它们具有各向同性的性质，在适当的条件下产生 NMR 信号。属这类性质的原子核有  $^1\text{H}$ ， $^{13}\text{C}$ ， $^{19}\text{F}$ ， $^{15}\text{N}$ ， $^{29}\text{Si}$ ， $^{31}\text{P}$  等。 $I > \frac{1}{2}$  的原子核，

核电荷呈椭球形，这类原子核具有各向异性，核电荷的性质用电四极矩来描述。它们能对邻近磁核的共振信号产生影响，在分析谱图时必须加以考虑。

#### 1. 核磁共振现象

一个自旋的原子核放在静止的外磁场 ( $H_0$ ) 中，核磁矩受到  $H_0$  的作用力，围绕  $H_0$  产生类似于陀螺一样的进动，如图 5-1 所示。

设  $H_0$  的方向与  $z$  轴方向重合，核磁矩  $\mu$  与  $H_0$  的夹角为  $\theta$ ，则  $\mu$  与  $H_0$  相互作用的能量为：

$$E = -|\mu| \cdot |H_0| \cdot \cos\theta = -\mu_z \cdot H_0 \quad (5-1)$$

能量  $E$  也可表示为：

$$E = -\gamma m \hbar H_0 \quad (5-2)$$

式中比例常数  $\gamma$  称为磁旋比，它是核磁的重要发生跃迁，跃迁所遵从的选律为  $\Delta m = \pm 1$ 。这就是说，原子核只能在相邻磁能级间发生跃迁。根据式 (5-2) 可得出相邻两磁能级间的能差  $\Delta E$  为：

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0 \quad (5-3)$$

在外磁场  $H_0$  中，原子核的磁矩  $\mu$  绕  $H_0$  进动的频率  $\omega_L$  为：

$$\omega_L = \gamma \cdot H_0 = 2\pi\nu_L \quad (5-4)$$

上式称为拉莫 (Larmor) 方程，式中  $\omega_L$  (rad/s) 或  $\nu_L$  (Hz) 称为拉莫频率。

对一个周期运动体系施加一周期变化的外力，若要使运动体系有效地从外界吸收能量，必须是运动体系的频率与外力的变化频率相同，这就是所谓“共振条件”。核磁共振也是这

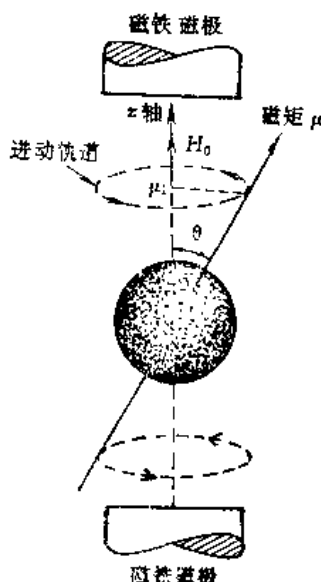


图 5-1 自旋的原子核在外磁场中的进动



样，若用频率为 $\omega$ 的射频去照射在 $H_0$ 中进动的磁核，只有 $\omega$ 等于磁核的拉莫频率( $\omega_0$ )时，原子核才能有效地吸收射频辐射的能量( $\Delta E = \gamma \hbar H_0$ )，从低能态跃迁到高能态，实现核磁共振。物理常数之一，特定的原子核的 $\gamma$ 是恒定值。 $m$ 称为磁量子数，对于自旋量子数为 $I$ 的原子核， $m$ 有 $(2I + 1)$ 个值。 $\hbar$ 为普朗克常数除以 $2\pi$ 。由式(5-2)可知，原子核在外磁场中有 $(2I + 1)$ 个能级。这表明在静止磁场中原子核的能量是量子化的。例如 $I = 1/2$ 的磁核，当 $m = +1/2$ 时， $\mu_z$ 与 $H_0$ 取向相同， $E$ 值为负，原子核处于低能态 $E_1$ ；当 $m = -1/2$ 时， $\mu_z$ 取向与 $H_0$ 相反， $E$ 值为正，原子核处于高能态 $E_2$ ，如图5-2所示。

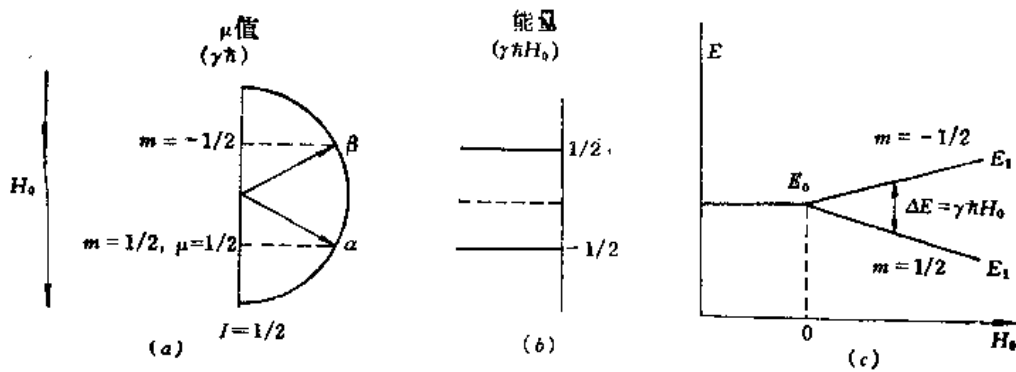


图 5-2 在外磁场中的磁核 ( $I \neq 0$ ) 能量 ( $E$ ) 与磁矩 ( $\mu$ )、外磁场 ( $H_0$ ) 的关系  
 (a) 不同能态时磁矩 ( $\mu$ ) 在外磁场 ( $H_0$ ) 中的取向;  
 (b) 在  $H_0$  中磁核的能级;  
 (c) 磁核能量 ( $E$ ) 与磁场强度的关系

原子核吸收或放出能量时，就能在磁能级之间。

在实验中，照射样品的射频场是由  $x$  轴上的振荡线圈提供的 (见图5-3)。线圈发射出来的射频线偏振磁场  $2H_1 \cos \omega t$ ，在  $xy$  平面上分解成两个强度相等、方向相反的旋转磁场 (见图5-4)。这两个旋转磁场仅在  $x$  轴上的合成分量作周期变化，而在  $y$  轴上的合成分量始终等于零。当旋转磁场  $H_1$  的频率和方向与磁核的拉莫频率和进动方向相同时，磁核从  $H_1$  吸收能量产生跃迁，在  $y$  轴上的接收线圈就感应出NMR信号。

## 2. 弛豫过程

把  $^1\text{H}$ ， $^{13}\text{C}$  等自旋量子数  $I = 1/2$  的原子核放在外磁场  $H_0$  中，原子核的磁能级分裂成为  $(2I + 1)$  个。磁核优先分布在低能级上，但是高、低能级间能量差很小，磁核在热运动中仍有机会从低能级向高能级跃迁，整个体系处在高、低能级的动态平衡之中。平衡状态各能级的粒子集居数遵从玻耳兹曼 (Boltzman) 规律，即

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (5-5)$$

式中， $N_1$ 、 $N_2$ ——磁核分别在低、高能级上分布总数；

$\Delta E$ ——高、低两能级间的能量差；

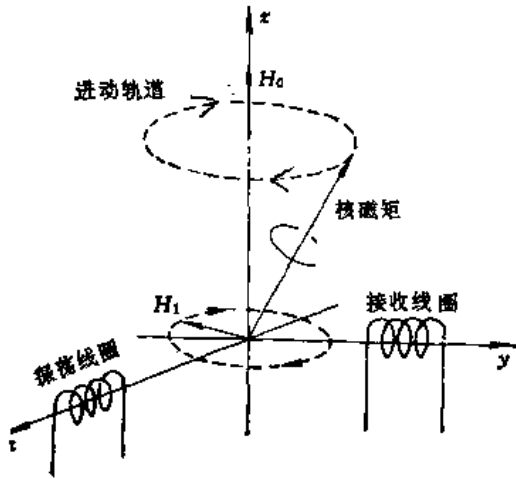


图 5-3 由振荡线圈所产生的旋转磁场

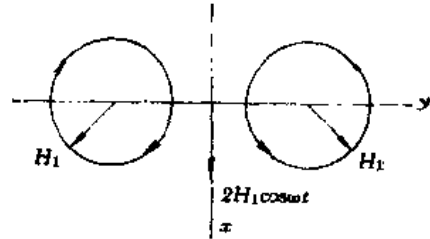


图 5-4 线偏振波分解两个旋转分量

$k$  ——玻耳兹曼常数，  
 $T$  ——绝对温度。

由于核磁能级间的能量相差很小，所以 $\Delta E \ll kT$ ，式(5-5)可以改写为：

$$\frac{N_2}{N_1} = 1 - \frac{\gamma \hbar H_0}{kT} \quad (5-6)$$

当 $T = 300\text{K}$ ， $H_0 = 10000\text{G}$ 时， $^1\text{H}$ 处于两种能态的数目比为：

$$\frac{\Delta E}{kT} = 6.80 \times 10^{-6}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{1000000}{1000007}$$

即在室温下，处于低能态的核的数目 $N_1$ 比处于高能态的核数目 $N_2$ 只多百万分之七。

当选用射频场去照射样品时，在单位时间内从低能级向高能级跃迁的粒子数，将多于从高能级向低能级跃迁的粒子数，玻耳兹曼分布失去平衡，核体系呈激发态，实验中就有净的能量吸收，表现为可测得的NMR信号。低能态粒子数越多，信号越强烈。若仅仅只有上述跃迁过程，随着时间的推移，低能级上所过量的粒子数越来越少，最后高、低能级上分布的粒子数相等，核体系就没有净的能量吸收，NMR信号也随之消失。但实际上只要合理地选用照射强度 $H_1$ ，就可以连续地观察到NMR信号，说明存在着磁核从受激态高能级失去能量跳回低能级的过程，即“弛豫”过程。在普通核磁共振中，弛豫过程分为两类，一类是自旋-晶格弛豫，一类是自旋-自旋弛豫。

在自旋-晶格弛豫过程中，一些核的能量转移到周围粒子中去，由高能态回到低能态。这一过程也称为“纵向弛豫”。通过纵向弛豫达到热平衡需要一定的时间，通常用半衰期 $T_1$ 表示。 $T_1$ 是处于高能态核寿命的一个量度。 $T_1$ 越小，表示弛豫效率越高。 $T_1$ 的数值与核的种类、样品所处的状态和温度有关。固体的振动和转动频率比较小，难以有效地产生纵向弛豫，所以 $T_1$ 值很大，有时可达几小时。气体及液体的 $T_1$ 值则很小，一般在 $10^{-2} \sim 100\text{s}$ 之间。

自旋-自旋弛豫过程就是一个核的能量被转移至另一个核，而各种取向的核总数并未改

变的过程，也称为“横向弛豫”。当同一类的两个相邻的核，具有相同的进动频率而处于不同的自旋状态时，每一个核的磁场就能相互作用而引起能态的互相变换，处于高能态的核回到低能态，而同时处于低能态的核被激发到高能态。显然，横向弛豫与体系保持共振吸收条件无关。横向弛豫过程用半衰期 $T_2$ 表示，它给出关于共振频率分布及磁核所处的局部磁场的信息。固体和粘稠液体的 $T_2$ 一般很小，气体及液体样品的 $T_2$ 为1 s左右。

弛豫时间虽有 $T_1$ 和 $T_2$ 之分，但对每一个核来说，它在较高能级所停留的时间只取决于 $T_1$ 和 $T_2$ 中最小者。例如固体样品的 $T_1$ 虽然很长，但它的 $T_2$ 特别短， $T_2$ 使每一磁核高速往返于高低能级之间。

弛豫时间对谱线宽度影响很大。谱线的宽度与弛豫时间 $T_2$ 成反比。固体样品 $T_2$ 很小，所以谱线很宽。有电四极矩的磁核或受电四极矩影响的磁核，因为有很高的弛豫效率而吸收峰很宽，实际上常检测不到NMR信号。所以研究自旋量子数大于1/2的原子核的NMR信号难度较大。

与高分子有关的一些常见元素原子核的特性列于表5-1中。

表 5-1 常见磁核的NMR性质

同位素	自然丰度 %	在10kG磁场中 的共振频率/(MHz)	在固定磁场 中相对灵敏度	自旋量 子数 $I$
$^1\text{H}$	99.98	42.577	1.000	1/2
$^2\text{H}(D)$	0.016	6.536	0.00364	1
$^{13}\text{C}$	1.108	10.705	0.0159	1/2
$^{14}\text{N}$	99.61	3.076	0.00101	1
$^{15}\text{N}$	0.365	4.315	0.00104	1/2
$^{17}\text{O}$	0.037	6.772	0.0291	5/2
$^{19}\text{F}$	100.0	40.055	0.834	1/2
$^{29}\text{Si}$	4.70	8.460	0.0785	1/2
$^{31}\text{P}$	100.0	17.235	0.0664	1/2
$^{35}\text{Cl}$	75.4	4.172	0.00471	3/2
$^{37}\text{Cl}$	24.6	5.472	0.00272	3/2

在表5-1中，只有 $I = 1/2$ 的一些核的共振信号有实际用途。其中最常见的是 $^1\text{H}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{15}\text{N}$ 等核。但是在一般条件下，只有 $^1\text{H}$ 及 $^{19}\text{F}$ 的NMR信号容易得到，因为它们的自然丰度和灵敏度都很高。 $I = 1/2$ 的其它磁核，由于自然丰度或灵敏度低，在应用上受到限制。例如 $^{13}\text{C}$ 的自然丰度为1.1%，相对灵敏度仅是质子的1.6%，总的灵敏度只有质子的 $1.7 \times 10^{-4}$ 。脉冲傅里叶变换技术应用于NMR后，才比较方便地获得有价值的碳谱。由于高分子材料多数由C—C链构成主链，因而 $^{13}\text{C}$ 谱的NMR研究有着特殊的重要意义。

### 3. 化学位移

对孤立磁核来说，共振频率只取决于外磁场的强度，当磁场强度一定时，其共振频率是一定的。但是在分子体系中，由于各种磁核所处的化学环境不同，而产生不同的共振频率。这种共振频率的位移现象称为化学位移。化学位移来源于核外电子云的磁屏蔽效应。

化学位移是很小的数值，且与磁场强度有关。为了统一标定化学位移的数值，文献中定义无量纲的 $\delta$ 值为化学位移的值：

$$\delta/\text{ppm} = \frac{\nu_{\text{样}} - \nu_{\text{标}}}{\nu_{\text{标}}} \times 10^6 \quad (5-7)$$

式中 $\nu_{\text{样}}$ 为被测磁核的共振频率， $\nu_{\text{标}}$ 为标准物磁核频率。 $\delta$ 值单位为ppm( $1\text{ppm} = 1 \times 10^{-6}$ )，与磁场强度无关。样品中特定磁核在不同磁场强度的仪器上测得的 $\delta$ 值相同。

文献中有时用 $\tau$ 值表示化学位移， $\tau$ 与 $\delta$ 的换算关系为

$$\tau/\text{ppm} = 10.00 - \delta \quad (5-8)$$

在 $^1\text{H}$ 及 $^{13}\text{C}$  NMR谱中，最常用的标准物为四甲基硅烷(TMS)。以TMS的化学位移为零点。标准物一般混在待测样品的溶液中，即所谓“内标法”。内标法的优点是可以抵消由溶剂等测试环境引起的误差。

TMS易溶于有机溶剂，所以是一种理想的内标试剂，但它不溶于水。在测水溶性样品 $^1\text{H}$ 谱时，以叔丁醇等化合物作内标。叔丁醇相对于TMS的 $\delta_{\text{H}}$ 为1.231ppm。通过简单换算，可求得水溶性样品以TMS为标准时的 $\delta$ 值。 $^{13}\text{C}$ 谱研究中常用的水溶性内标物是二噁烷( $\delta_{\text{C}} = 67.4\text{ppm}$ )或叔丁醇( $\delta_{\text{C}} = 31.9\text{ppm}$ )。

#### 4. 自旋偶合

从化学位移的讨论可以推论：样品中有几种化学环境不同的磁核，NMR谱上就应该有几个吸收峰。但在采用高分辨核磁共振仪进行测定时，有些核的共振吸收峰会出现分裂。例如，用低分辨的NMR仪测定1,1,2-三氯乙烷，得出的谱中有两条谱线， $-\text{CH}_2-$ 质子在 $\delta = 3.95\text{ppm}$ ， $-\text{CH}-$ 质子在 $\delta = 5.77\text{ppm}$ 处。采用高分辨NMR仪测定得到的谱线是两组多重峰，即以 $\delta = 3.95\text{ppm}$ 为中心的二重峰和以 $\delta = 5.77\text{ppm}$ 为中心的重峰。多重峰的谱线间距为6Hz，如图5-5所示。

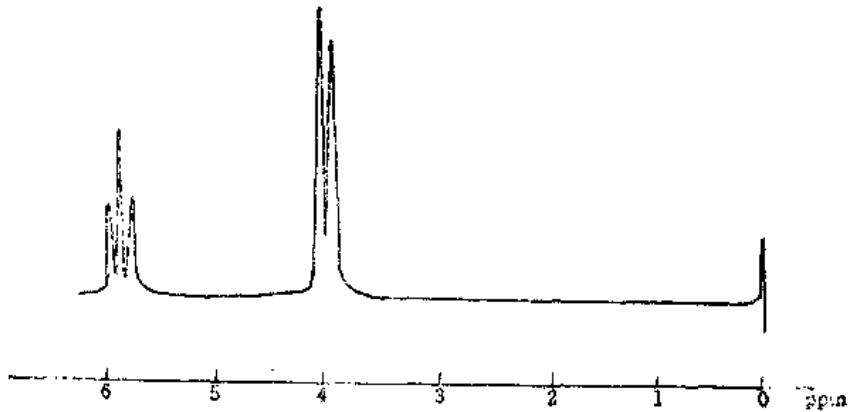


图 5-5 1,1,2-三氯乙烷的 $^1\text{H}$  NMR谱

多重峰的出现是由于分子中相邻氢核自旋互相偶合造成的。

质子能自旋，相当于一个小磁铁，产生局部磁场。在外磁场中，氢核有两种取向，与外磁场同向的起增强外场的作用，与外磁场反向的起减弱外场的作用。质子在�外磁场中两种取向的比例近于1。在1,1,2-三氯乙烷分子中， $-\text{CH}_2-$ 的两个质子的自旋组合方式可以有四种，如表5-2所示。

表 5-2 1,1,2-三氯乙烷中—CH<sub>2</sub>—质子的自旋组合

取向组合		氢核局部磁场	—CH—上质子实受磁场
H 取向	H' 取向		
↑	↑	2H	H <sub>0</sub> + 2H
↑	↓	0	H <sub>0</sub>
↓	↑	0	H <sub>0</sub>
↓	↓	-2H	H <sub>0</sub> - 2H

注: 外磁场H<sub>0</sub>的方向为↑; H及H'分别代表—CH<sub>2</sub>—上的两个质子磁场。

—CH<sub>2</sub>—的自旋组合结果产生三种不同的局部磁场: H<sub>0</sub> + 2H, H<sub>0</sub>, H<sub>0</sub> - 2H, 使—CH—上的质子实受三种磁场作用, 因而NMR谱中呈三重峰。这三个峰是对称分布的, 各峰的面积比是1:2:1。

同样—CH—质子也出现有两种取向, 产生H<sub>0</sub> + H及H<sub>0</sub> - H两种不同的磁场, 使—CH<sub>2</sub>—的质子峰产生分裂, 呈现面积比为1:1的二重峰, 如图5-5所示。

在同一分子中, 这种核自旋与核自旋间相互作用的现象叫“自旋-自旋偶合”。由自旋-自旋偶合产生谱线分裂的现象叫“自旋-自旋裂分”。

由自旋偶合产生的分裂的谱线间距叫偶合常数, 用J表示, 单位为 Hz。偶合常数是核自旋裂分强度的量度。它只是化合物分子结构的属性, 即只随磁核的环境不同而有不同的数值。偶合常数与分子结构关系的理论尚不完善。同化学位移一样, 它们之间的经验关系和经验数据, 在化合物结构的鉴定研究中是非常有用的。

偶合作用是通过成键的电子对间接传递的, 不是通过空间磁场传递的, 因此偶合的传递程度是有限的。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。在共轭体系化合物中, 偶合作用可沿共轭链传递到第四个键以上。



偶合常数一般分三类。即同碳偶合, C, 用<sup>2</sup>J或J<sub>gem</sub>表示; 邻碳偶合, H—C—C—H, 用<sup>3</sup>J或J<sub>vic</sub>表示, 和远程偶合常数。<sup>1</sup>H谱及<sup>13</sup>C谱中的偶合现象, 将在以后的章节中详细讨论。

### 5. 核磁共振的信号强度

NMR谱上信号峰的强度正比于峰下面的面积, 也是提供结构信息的重要参数。NMR谱上可以用积分线高度反映出信号强度。各信号峰强度之比, 应等于相应的质子数之比。图5-6是用质子峰积分线高度计算聚乙烯相对分子质量的实例。未知相对分子质量的聚乙烯结构式为CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub>。图5-6中, 化学位移 1.2ppm 的峰为—CH<sub>2</sub>—上质子峰, 化学位移 0.9 ppm 的峰为端基—CH<sub>3</sub>上的质子峰。图中两种质子峰积分线高度比为8:1。由于每一根分子链含有两个—CH<sub>3</sub>端基, 即每一根链含有 6 个甲基质子, 因此每根分子链含有 48 个亚甲基质子。因此该分子式可写作为CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>24</sub>CH<sub>3</sub>。

## 6. 溶液NMR实验技术简介

目前高分辨NMR仪的类型很多，这里仅以连续波谱仪上所常用的扫场法 (field sweep) 为例，来说明仪器的主要部件和测定的一般原理，关于脉冲傅里叶变换波谱仪，将留在碳谱这一节中介绍。

图 5-7 是连续波核磁共振仪的示意图。仪器主要由以下部件组成：1. 磁铁，2. 射频振荡器，3. 样品管，4. 信号接收和记录系统。

实验时样品管放在磁极中心，磁铁应该对样品提供强而均匀的磁场。但实际上磁铁的磁场不可能很均匀，因此需使样品管以一定速度旋转，以克服磁场不均匀所引起的信号峰加宽。射频振荡器不断地提供能量给振荡线圈，向样品发送固定频率的电磁波，该频率与外磁场之间的关系为  $\nu = \gamma H_0 / 2\pi$ ，如表 5-3 所示。

绕在磁铁凸缘上的扫场线圈，由扫描发生器提供变化的直流电流，使样品除接受磁铁所提供的强磁场之外，再加一个可变的附加磁场。这个小的附加磁场由弱到强地连续变化，称为扫场 (即场扫描)。在扫描过程中，样品中不同化学环境的磁核，相继满足共振条件，在接收线圈中就会感应出共振信号，并将它送入射频接收器，经放大后输入记录器，自动记录下 NMR 谱。另一种扫频方法，采用固定磁场，用变化的射频扫描，也可得到完全一样的 NMR 谱。

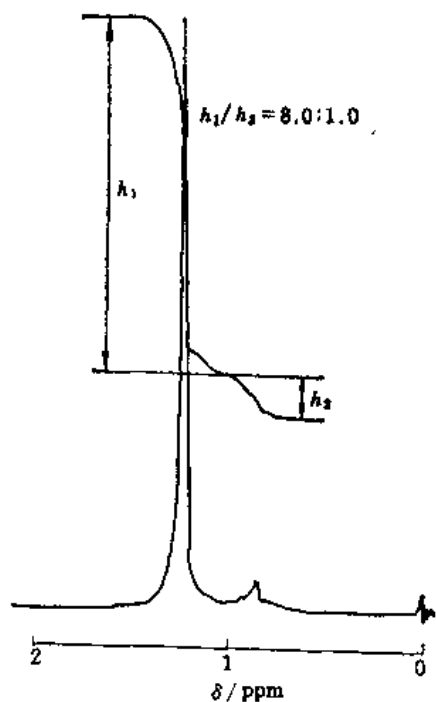


图 5-6  $^1\text{H}$  NMR 积分线高度测定低分子聚乙烯相对分子质量

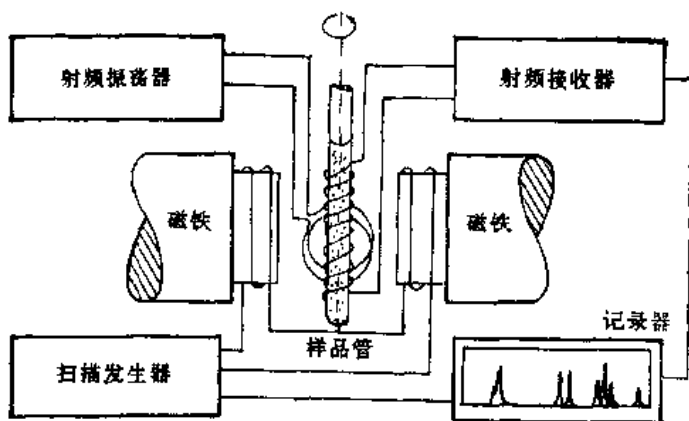


图 5-7 核磁共振仪示意图

测定时将样品配成溶液。做  $^1\text{H}$  谱时，常用外径为 6mm 的薄壁玻璃管。做  $^{13}\text{C}$  谱时，因  $^{13}\text{C}$  的灵敏度低，样品管外径可加大到 18mm。

表 5-3 NMR仪上外磁场与质子共振频率的关系

频率/MHz	60	80	100	200	300	500
磁场强度/T	1.409	1.879	2.349	4.697	8.455	11.75

在配制样品时溶剂的选择很重要。要求采用不产生干扰信号、溶解性能好、稳定的氘代溶剂。这些溶剂中残留未氘代的含<sup>1</sup>H物质，在NMR谱中出现溶剂小峰。由于溶剂的相对量很大，若使用含质子的溶剂（如氯仿、丙酮），除了产生极强的质子峰之外，还可观察到两组对称的小峰。一组称为旋转边峰，当样品管转速加快时，旋转边峰的间距加宽，强度减小，所以容易识别。离主峰较远的两个对称小峰，称为同位素边峰，是由氯仿分子中<sup>13</sup>C与氢之间偶合引起的质子信号分裂。这对小峰的间距，就是两个偶合磁核的偶合常数 $J_{CH}$ ，它与样品管的转速无关。同位素边峰也称<sup>13</sup>C卫星峰。如图5-8。

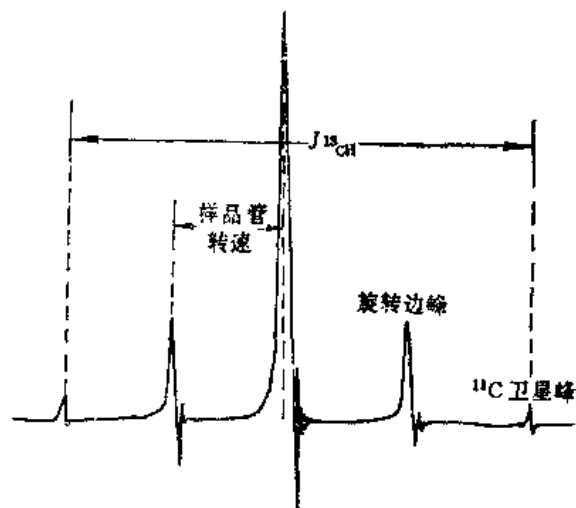


图 5-8 纯氯仿的质子信号、旋转边峰及同位素边峰

### 5.1.2 质子核磁共振谱

在核磁共振中，氢谱的研究最早，积累的资料也最丰富，多年来在有机化学的结构测定、样品鉴定及动力学研究方面，是最有效的工具之一。氢谱也是研究高分子键化学结构的有效检测手段。

#### 1. 质子的化学位移与分子结构的关系

样品分子中质子的化学位移，是利用NMR谱推断分子结构的重要参数，影响质子化学位移的结构因素主要有下述几个方面。

(a) 取代基的诱导效应和共轭效应：取代基的电负性，直接影响与它相连的碳原子上质子的化学位移，并且通过诱导方式传递给邻近碳上的质子。这主要是电负性较高的基团或原子，使质子周围的电子云密度降低（去屏蔽），导致该质子的共振信号向低场移动（ $\delta_H$ 值增大）。取代基的电负性愈大，质子的 $\delta$ 值愈大。

(b) 碳原子的杂化状态：在碳-氢键的成键轨道中，如果s成分越高，则键电子云越靠近碳原子核，质子的 $\delta$ 值增大。烯碳（ $sp^2$ 杂化）和炔碳（ $sp$ 杂化）上的质子化学位移 $\delta$ 值都大于饱和碳（ $sp^3$ 杂化）上质子的化学位移。

(c) 邻近基团磁各向异性效应——远程屏蔽：芳环 $\pi$ 电子云在外磁场 $H_0$ 的作用下，产生垂直于 $H_0$ 的环形电子流。环流电子所产生的感应磁场与 $H_0$ 的方向相反，因此在苯环附近出现屏蔽区和去屏蔽区。苯的质子处于去屏蔽区，信号位置出现在低场（ $\delta_H=7.27$ ）。如果分子中有质子处于苯环的屏蔽区，则其共振信号向高场移动，即 $\delta_H$ 值变小<sup>[4]</sup>。

(d) 氢键和溶剂效应：除了以上讨论的影响质子位移的主要因素之外，由于NMR实

验样品配成溶液或采用纯液体，因此溶质和溶剂分子之间的相互作用（溶剂效应）和氢键的生成，对化学位移的影响有时也很明显。

关于氢键的理论目前仍在发展之中。一般认为在 $^1\text{H}$  NMR中，活泼质子的化学位移对氢键是非常敏感的，如乙醇在 $\text{CCl}_4$ 中，当浓度分别为10%，5%和0.5%时，羟基—OH的化学位移分别为4.4，3.7和1.1ppm，但乙醇分子中 $\text{CH}_2$ ， $\text{CH}_3$ 峰的化学位移却随着浓度的变化而变化很小。浓度减小，羟基形成的氢键也减弱，羟基峰向高场方向移动。但分子内氢键对活泼氢化学位移的影响，几乎与溶液的浓度无关。这一现象类似于氢键在红外光谱中的行为，如图2-13所示。

近几年来，关于氢键在高聚物中作用的研究取得了较大发展，如氢键促进高分子共混物相容作用已被大量实验所证实。在共混物中引入质子给予体和质子接受体，则能显著地改善高分子共混物的相容性<sup>[63]</sup>。另外，氢键在改善材料的聚集态结构及性能方面的作用，也是很显著的。例如，在聚氨酯弹性体中，如果硬段与软段之间可形成氢键，材料的扩张强度将有明显的提高<sup>[64]</sup>。

研究氢键的有效方法是NMR和IR。许多学者用红外光谱对聚氨酯及聚酰胺中的氢键作了详细的、广泛的研究<sup>[7, 65]</sup>。红外光谱中氢键的特征是 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 伸缩振动谱带变宽，频率降低，峰面积增大，无法区别同时存在的多种氢键。在NMR谱中，核磁共振参数如化学位移，线宽，偶合常数及弛豫时间取决于局部的磁环境，而化学位移则由化学结构及分子链的构型所决定。因此在聚氨酯溶液的 $^1\text{H}$  NMR谱中，出现的多个NH峰，其不同的化学位移可作为NH形成的氢键的种类的判据<sup>[66]</sup>。

除氢键作用外，采用不同的溶剂，化学位移也会发生变化，强极性溶剂的作用更加明显。溶剂也有磁各向异性效应，或范德华引力效应。此外，温度、pH值、同位素效应等因素也会影响化学位移的改变。

样品分子中质子的化学位移，是利用 $^1\text{H}$  NMR谱推断分子结构的重要参数。一些典型基团的化学位移 $\delta$ 值列于表5-4中。

## 2. 质子偶合常数与分子结构的关系

质子与邻近磁核偶合，在氢谱上出现分裂信号裂分的数目和偶合常数，可以提供非常有用的结构信息。在很多情况下判断分子中某些结构单元是否存在，就是通过分裂模型来辨认的，例如在一些简单的图谱中，信号裂分为三重峰，说明质子与亚甲基相邻；四重峰分裂表明它与甲基相连等等。

在脂肪族化合物中，相隔两个键（ $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ ）的质子间偶合，称为“同碳偶合”，偶合常数用符号“ $^2J_{\text{HH}}$ ”表示。相隔三个键（ $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ 或者 $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ）质子间的偶合称为“邻碳偶合”，偶合常数用 $^3J_{\text{HH}}$ 表示。在芳环体系中，质子相隔三个键的“邻位偶合”，相隔四个键的“间位偶合”，甚至相隔五个键的“对位偶合”都能观察得到。

偶合常数与分子的许多物理因素有关，其中最重要的是碳原子的杂化状态，传递偶合的两个碳氢键所在平面的夹角，以及取代基的电负性等。

在有机化合物的氢谱中，除了质子间的偶合之外，质子与 $^{13}\text{C}$ ， $^{19}\text{F}$ 及 $^{31}\text{P}$ 等磁核的偶合也常常出现，其偶合机理与质子-质子偶合相似，所不同的是它们（ $^{19}\text{F}$ ， $^{13}\text{C}$ ， $^{31}\text{P}$ ）与质子间的偶合常数比 $J_{\text{HH}}$ 大得多。



表 5-4 一些典型基团的质子化学位移 $\delta$ 值

结构	$\delta$ /PPM	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
$\text{CH}_3-\text{C}-$																1.0	
$\text{CH}_2-\text{C}-$																2.0	
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-$																1.5	
$\text{R}-\text{NH}$																3.0	
$\text{CH}_3-\text{N}-$																3.0	
$\text{CH}_3-\text{O}-$																3.5	
ROH																3.5	
$\text{CH}_2=\text{C}-$																5.0	
ArOH (非缔合)																6.5	
ArH																7.0	
-CHO																9.5	
-COOH																11.0	
ArOH (缔合)																11.5	

偶合系统的命名在图谱解析时是很重要的。现在普遍采用的命名法是用英文字母代表系统中各个磁核。26个英文字母分成三组：A, B, C...为一组；M, N, O...为另一组；X, Y, Z为第三组。磁等价磁核用同一字母代表，磁核数目注在字母的右下角。如 $\text{CH}_4$ ，可命名为 $A_4$ 系统 ( $M_4$ 或 $X_4$ 也可以)。如果偶合磁核间的化学位移相差很小 ( $\Delta\nu/J < 6$ )，则这些化学位移不同的磁核用同一组中的不同字母代表。如 $\text{CH}_2=\text{CH}$ ，可用ABC系统来命名。如果偶合磁核间的化学位移相差较大 ( $\Delta\nu/J > 6$ )，则用不同组的字母来命名。如 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 属于 $A_2X_2$ 系统； $^{13}\text{CH}_2\text{F}_2$ 属于 $AM_2X_2$ 系统； $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 属于 $A_3M_2X$ 系统。

自旋-自旋裂分现象对结构分析是非常有用的，它可以鉴定分子中的基团及其排列次序。大多数化合物的NMR谱都比较复杂，需要进行计算才能解析，但对于一级光谱，可以通过自旋-自旋裂分直接进行解析。所谓一级光谱，即相互偶合的质子的化学位移差 $\Delta\nu$ 至少是偶合常数 $J$ 的6倍，即 $\Delta\nu/J \geq 6$ 。例如乙醇的甲基质子和亚甲基质子的化学位移差为146Hz(用60 MHz仪器测量)，其偶合常数 $J$ 为7Hz，即属此类。对复杂的光谱可用一些辅助实验手段进行简化，常用的方法有：

(a) 双照射去偶技术：所谓双照射去偶技术，就是在NMR“扫频法”实验中除了使用一个连续变化的射频场扫描样品之外，还同时使用第二个较强的固定射频场照射样品。若要观察分子内特定质子与哪些磁核偶合，就调整固定射频场的频率，使之等于特定质子的共振频率。由于固定射频场比较强，特定质子受其照射后迅速跃迁达到饱和，将不再与其它磁核偶合，得到的是消除该种质子与其它磁核偶合的去偶谱。对照去偶前后的谱图，就能找出与该质子有偶合关系的全部质子。在双照射技术中，去偶磁核与测定磁核相同时，称为同核去偶，质子-质子去偶就属于这一类；去偶磁核与测定磁核不同时，称为异核去偶。

(b) 位移试剂：位移试剂主要用于分开重叠的谱线，常用的位移试剂为钼的配合物或镧的配合物。它们具有磁各向异性，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，因而使本来重叠的谱线分开。

(c) 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，谱线难以分析时，采用不同磁场强度的仪器测定，会有助于谱图解析，特别是高磁场测定，更能使谱图简单化。由于偶合常数不随磁场变化，而化学位移 ( $\nu$ ) 却随着磁场强度提高而变大，因而有可能确定各峰的归属。

(d) 重氢交换：分子中与杂原子连接的活泼氢，当样品溶液中加入几滴重水 ( $D_2O$ ) 振荡数次之后，就能与重氢发生交换。交换后的氢谱不再出现活泼氢的信号，不过在  $\delta=4.5 \sim 5.0$  ppm 范围内，却可看到 HOD 中质子所产生的单峰。倘若活泼氢与相邻的质子偶合，交换后的图谱中上述偶合裂分现象将消失，使图谱得以简化。

(e) 核 Overhauser 效应：在双照射实验中，如果用干扰固定射频场对分子中的 A 核进行照射，则分子内距离 A 核很近的 B 核的共振信号峰面积将增加。这种现象称为磁核的 Overhauser 效应，常用 NOE (Nuclear Overhauser Effect) 符号表示<sup>[10]</sup>。若两磁核的空间距离为  $r$ ，则 NOE 与  $r^{-3}$  成线性关系。对于质子来说，只有  $r < 3.5 \text{ \AA}$  时才能明显地观察到 NOE，观察磁核的信号峰面积最大可以增加到原来的 1.5 倍，因此 NOE 可以提供分子内磁核间的几何关系，在分子构型及构象分析中非常有用<sup>[11]</sup>。

NOE 还可以用来认指 NMR 图谱中有关基团的共振信号。图 5-9 是某化合物 (a) 的  $^1H$  谱，利用 NOE 可以认指图谱中两个 N-CH<sub>3</sub> 的归属。当双照射实验中干扰用的固定射频场的频率是低场氮甲基 (A) 信号频率时，处于最低场的烯碳质子 ( $H_c$ ) 信号强度增加了 15%；若固

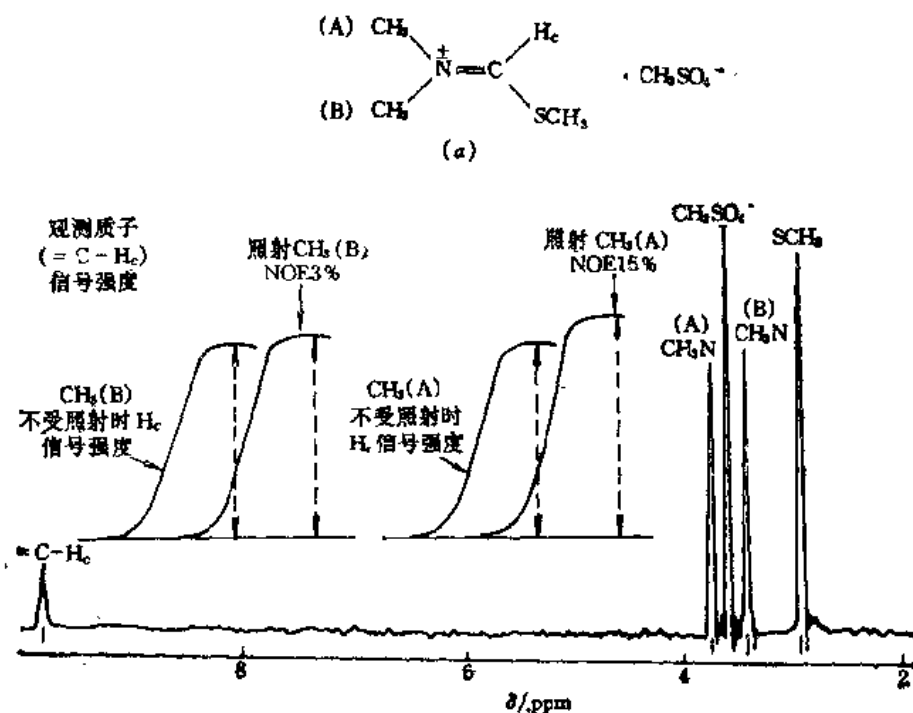


图 5-9 化合物 (a) 的  $^1H$  谱及 NOE

定射频场频率等于高场氮甲基(B)信号频率时,  $H_c$ 信号强度仅增加3%, 从而很容易得出结论: 甲基(A)是与烯碳质子处于顺位, 甲基(B)和 $H_c$ 处于反位关系, 相距较远, 信号强度几乎不变。

(f) INDOR 实验: INDOR (Internuclear Double Resonance) 实验属于广义的核 Overhauser 效应。

INDOR 实验使用的干扰场强度较低, 相应地辐照的频谱宽度很窄, 小于谱线的半高宽。它只使有关能级上的粒子集居数发生一些不大的变化。作此实验时,  $\nu_1$  一直对准某一待监测的共振频率, 扫描  $\nu_2$ , 同时观察所监测的谱线强度的变化。若信号较原来增强, 则出一正峰; 若信号较原来减弱, 则出一负峰; 若信号强度不变化, 则无峰。所记录的始终是某一待监测的信号强度随  $\nu_2$  扫描的变化。

INDOR 实验可找出相互偶合的核 (它们形成一个自旋体系, 有共同能级, 有 INDOR 信号), 这些都可以通过和自旋去偶的对比而得到理解。INDOR 还可以测定偶合常数的相对符号<sup>[11]</sup>。

(g) 自旋微扰: 自旋微扰 (Spin tickling) 是双共振实验之一。当干扰场强度较 INDOR 实验稍有增加时辐照宽度约为谱线半高宽, 不仅需要考虑到干扰场引起的各能级上粒子数分布的变化, 还要考虑到能级的分裂。与 INDOR 类似: 与干扰的谱线无共同能级的谱线不发生变化, 与干扰的谱线有共同能级的谱线才有变化——谱线发生分裂并有谱线强度的变化。被观察的谱线与被干扰的谱线构成接力跃迁时, 谱线分裂不明显, 但强度增加; 若二者构成歧路跃迁, 谱线分裂明显, 但强度下降。

自旋微扰的作用和 INDOR 类似, 可以用来确定偶合常数的相对符号, 发现隐藏的信号等。但自旋微扰比 INDOR 实验有较好的灵敏度, 易于显示出实验结果<sup>[11]</sup>。

### 5.1.3 碳-13核磁共振谱

自然界存在着二种碳的同位素,  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$ 。 $^{12}\text{C}(I=0)$  没有核磁共振现象,  $^{13}\text{C}(I=1/2)$  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  $^{13}\text{C}$  在自然界的丰度仅 1.1%, 磁旋比只有  $^1\text{H}$  的 1/4, 在 NMR 谱中,  $^{13}\text{C}$  的信号强度还不到  $^1\text{H}$  的 1/5700<sup>[12]</sup>, 所以长时间以来, 无法用测定氢谱的方法满意地测定和利用碳谱。到 60 年代后期, 自从用傅里叶变换技术测定  $^{13}\text{C}$  的核磁共振信号以来, 碳谱的研究和应用才迅速发展起来。脉冲傅里叶变换 (Pulse Fourier Transform) 技术以它本身所独具的优点, 扩大了 NMR 的应用范围。如今碳谱已成为有机高分子化合物结构分析中最常用的工具之一。尤其在检测无氢官能团, 如羰基、氰基、季碳等方面, 以及在研究高分子链结构、形态、构象与构型等方面, 碳谱更具有氢谱所无法比拟的优点。

#### 1. 碳谱的测定技术和它的特点

在有机高聚物分子中, 同位素  $^{13}\text{C}$  存在的量虽然很少, 但它们的分布是均匀的; 换句话说, 在无数个有机分子中, 或在很长的高分子碳链中,  $^{13}\text{C}$  出现在碳链任何位置上的几率是相等的。因此化合物的碳谱可以完整地反映分子内部各种碳核的信息。

$^{13}\text{C}$  核磁共振的原理与  $^1\text{H}$  基本相同, 但在碳谱的测量和应用方面又有一定的特点。

由于  $^{13}\text{C}$  共振信号弱, 用一般的连续扫场法 (CW) 测定, 得不到所需要的信号。但若利用信

号累加计算机把许多次CW扫描信号累加起来，就可得到所需要的碳谱。因为信噪比 (S/N) 与信号累加次数  $n$  的平方根成正比：

$$S/N = \sqrt{n} \quad (5-9)$$

但是这一方法在实用上受到很大的限制。因为一次 CW 扫描通常需要 500 s，在碳谱测定中，有时要多达上万次扫描信息的累加，耗费很长的时间，才能得到较理想的碳谱，这在实际工作中是难以接受的。碳谱测定问题的真正解决，靠的是现在采用的傅里叶变换 (FT) 技术。

FT-NMR技术的特点是把CW法中对样品进行的单频连续扫场 (或固定磁场连续扫频)，改成对样品进行宽频带 (包含被测谱范围以内全部的频率) 强脉冲照射。图5-10说明采用脉冲技术的一次测定的全过程。其中 (a) 是照射脉冲的信号强度-时间曲线。信号强度是时间的函数，用  $F(t)$  代表。选定的宽频带射频从  $t_1$  开始，对样品骤然进行照射，持续时间  $t_p$  后，又在时间  $t_2$  骤然停止。因为  $t_p$  大约只有 0.1ms，所以这种照射称为“脉冲照射”。图 5-10 (b) 是受照射后，被激发磁核纷纷向环境发射信号时的信号强度 [ $F'(t)$ ]-时间曲线。(a) 和 (b) 采用同一个时间坐标，所以图5-10同时反映两种信号变化在时间上的对应关系。 $t_1$  以前，样品磁核在磁场中处于热平衡条件下，没有信号输出； $t_1$  到  $t_2$ ，样品接受照射，所有被测磁核受激发，体系能量升高，同时发射信号，在  $t_2$  时达到最大值。 $t_2$  以后，照射停止，处于激发态的体系一边弛豫一边发射信号，经过一定时间后恢复到  $t_1$  前的热平衡状态。

脉冲在  $t_2$  停止后，磁核继续发射的信号，称为自由衰减信号 (Free Induction Decay, 简称FID)。它是时间的函数 [图5-10中的  $F'(t)$ ]，同时也是被测样品中各磁核的化学位移、偶合常数和弛豫时间等参数的函数，由仪器加以记录，如图5-10。以上就是一次脉冲照射测量的基本过程。

样品受脉冲照射后绘出的FID信号虽然包含着磁核在 NMR 中各种参数的特征，但不能直接反映这些特征。例如图 5-11 (a) 是环己烯在脉冲照射后得到的  $^{13}\text{C}$  的 FID信号-时间曲线。它经过傅里叶变换后，转变成图5-11 (b) 的  $^{13}\text{C}$  信号-频率曲线。

每个脉冲时间  $t_p$  仅 0.1ms，FID的时间也只有 1s 左右。所以在 CW 一次扫描时间 (~500s)，FT 可完成 500 个测定周期。FT 技术累加次数愈多，灵敏度愈高。FT 脉冲技术测定的 NMR 的灵敏度比 CW 法高好几十倍。

由于  $^{13}\text{C}$  的核外有  $\rho$  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。换句话说，结构上的微小变化就能引起化学位移的明显差别，所以分辨率很高。常规碳谱的扫描宽度为 200 ppm，而常规氢谱的扫描宽度只有 10 ppm。

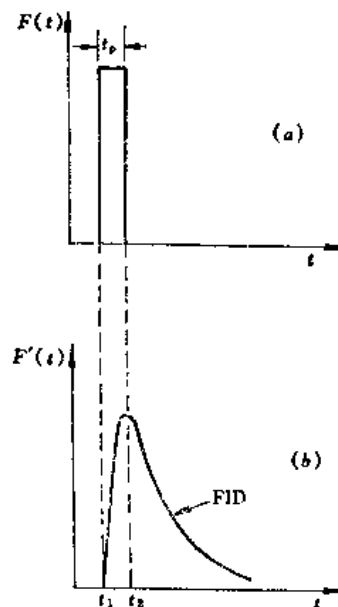


图 5-10 脉冲技术的测定过程

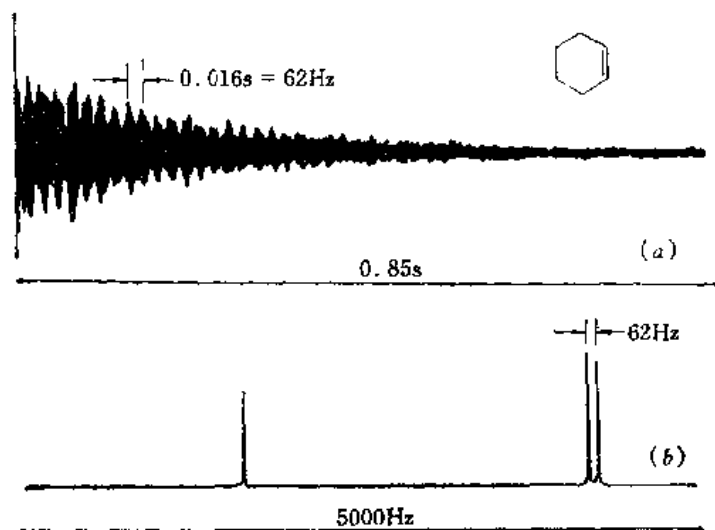


图 5-11 环己烯中 $^{13}\text{C}$ 的FID信号 (a) 和常规碳谱 (b)

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 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ 之间有标量耦合，并且耦合常数又比较大，使得谱图上的每个碳信号都发生严重分裂。这不仅降低了灵敏度，而且容易出现信号重叠，难于分辨，限制了碳谱的实用价值。为了克服这一缺点，在碳谱中采用质子噪音去偶技术，或称为标量去偶 (Scalar Decoupling) 等照射技术可以达到这一目的。

类似于氢谱中的自旋-自旋耦合， $^{13}\text{C}$ 谱中应该有 $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ 耦合现象。但是由于 $^{13}\text{C}$ 的自然丰度很低，高分子链中大部分 $^{13}\text{C}$ 核被 $^{12}\text{C}$ 所包围，每个C-C出现 $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ 对的概率还不到 $10^{-4}$ 。因而 $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ 标量耦合的信号在 $^{13}\text{C}$ -NMR谱中是很微弱的。只有同位素 $^{13}\text{C}$ 合成的高分子的NMR谱中可以观察到 $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ 耦合现象。

在碳谱中还可能出现 $^{13}\text{C}$ 与其它原子的耦合，如 $J_{\text{C-F}}$ 等。图5-12说明了双照射技术将 $^3\text{C}$ - $^1\text{H}$ 及 $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ 的耦合分别去偶的NMR谱。

由于碳谱都采用FT-NMR技术，用这种方法测定时， $^{13}\text{C}$ 的灵敏度与各碳的弛豫时间有关。在不同的结构环境中，由于 $^{13}\text{C}$ 的弛豫时间差别很大，加之质子去偶引起的NOE对不同的碳的增强效果也不一样，使碳谱上的信号强度不能正确地反映有关碳核在分子中的数目。所以常规碳谱都不能定量。

## 2. 碳-13的化学位移

影响 $^1\text{H}$ 化学位移的各种结构因素，基本上也影响 $^{13}\text{C}$ 的化学位移。但因为 $^{13}\text{C}$ 核外有 $p$ 电子， $p$ 电子云的非球状对称性质，使 $^{13}\text{C}$ 的化学位移主要是受顺磁屏蔽的影响。顺磁屏蔽的强弱取决于碳的最低电子激发态与电子基态的能量差，差值愈小，顺磁屏蔽项愈大， $^{13}\text{C}$ 的化学位移值也愈大。例如乙烷、乙炔、苯和丙酮的紫外吸收 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) 分别是135, 180, 254和275nm，它们的 $^{13}\text{C}$ 化学位移依次为8, 75, 128和205ppm。此外，就取代基的影响而言，任何取代基对 $^{13}\text{C}$ 化学位移的影响并不只限于与之直接相连的碳原子，而要延伸好几个碳原子。顺磁屏蔽的存在，使得理论上解释化学位移更趋复杂。但从应用的角度来看，各种类型

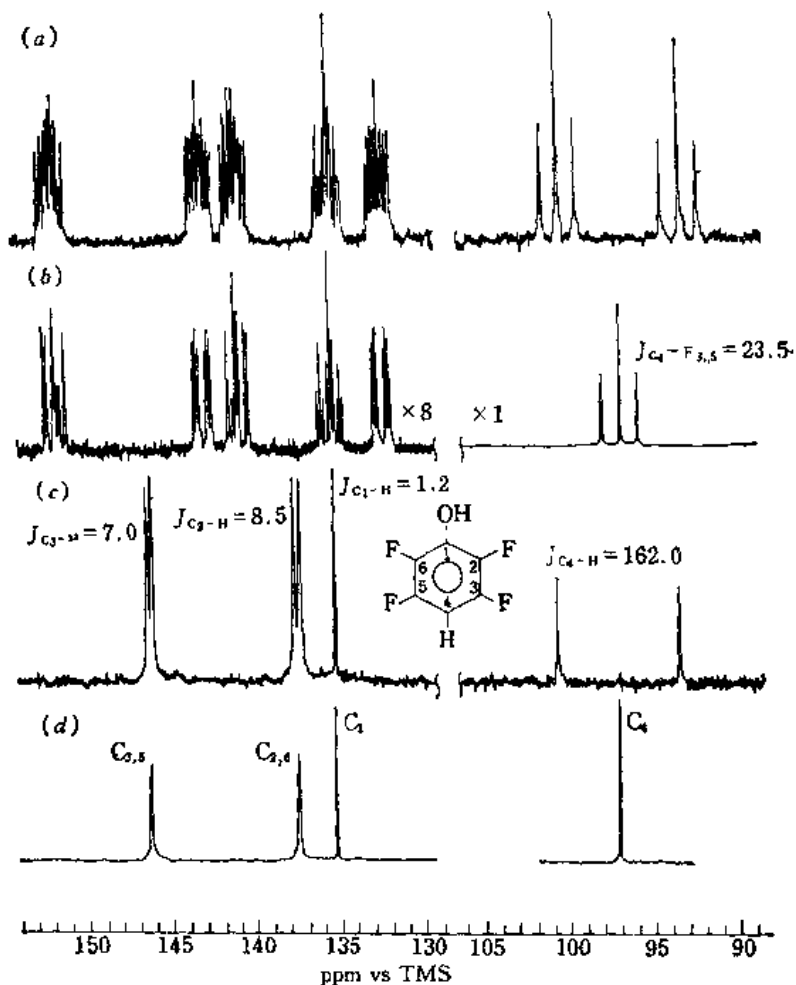
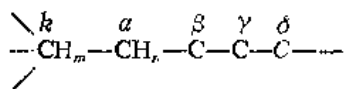


图 5-12 2,3,5,6-四氟苯酚的<sup>13</sup>C-NMR谱  
(a)完全偶合; (b)<sup>1</sup>H去偶; (c)<sup>19</sup>F去偶; (d)<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F同时去偶

的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C的化学位移值,从高场到低场的次序基本上是平行的(卤代烃除外)。图 5-13 为各类含碳官能团中,<sup>13</sup>C信号可能出现的范围。

### 3. 碳-13化学位移计算的经验公式

在实验数据的基础上,Grant和Paul提出了直链及支链聚烯烃中<sup>13</sup>C化学位移的经验公式:



$$\delta_{Ck} = (-2.3) + 9.1n_a + 9.4n_b - 2.5n_\gamma + 0.3n_\delta + \sum_i A_i n_i \quad (5-10)$$

式(5-10)中,  $k$ ——待计算碳;

$(-2.3)$ ——甲烷的<sup>13</sup>C化学位移值;

$n_a, n_b, n_\gamma, n_\delta$ ——分别是处在  $a, \beta, \gamma, \delta$  位上的碳数;

$A_i$  ——  $k$  碳及  $\alpha$  碳取代程度校正值 (表 5-5);

$n_i$  —— 同类  $\alpha$  碳的数目。

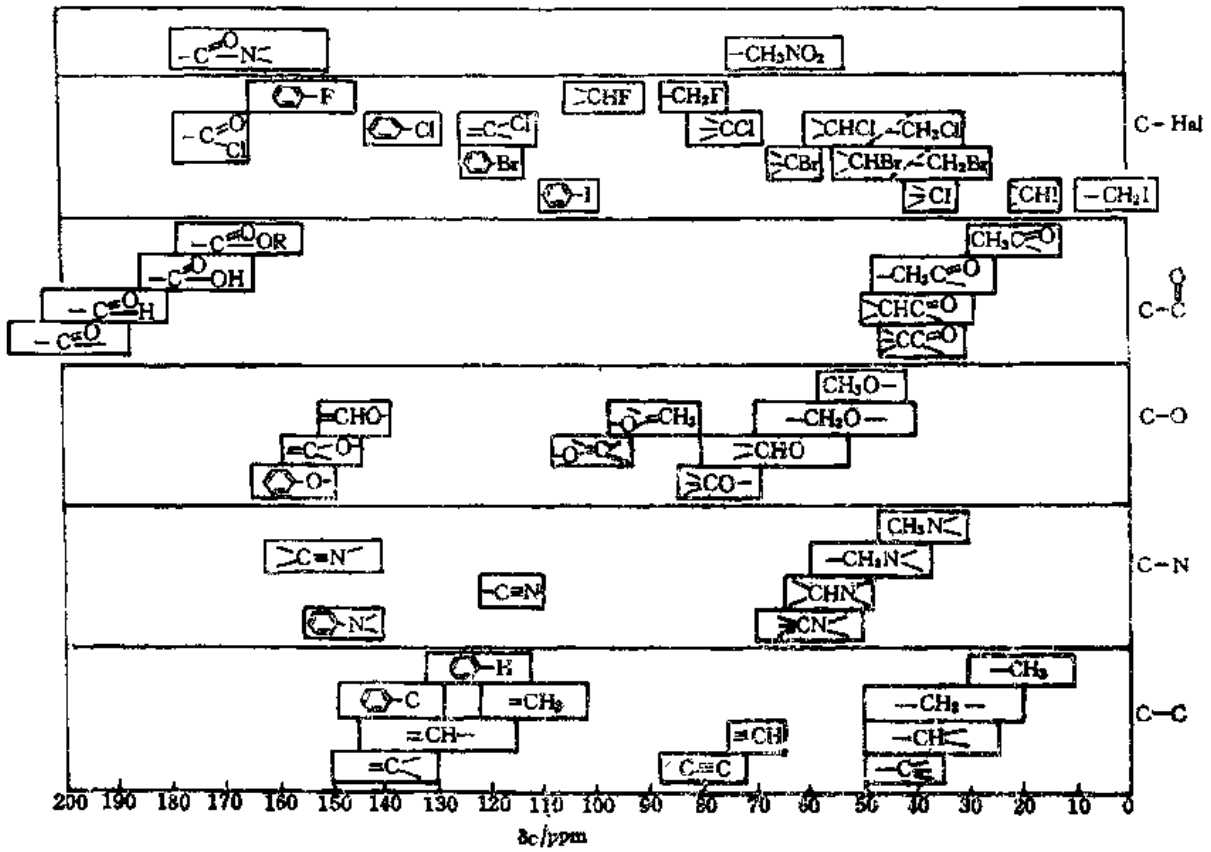


图 5-13  $^{13}\text{C}$  化学位移

表 5-5  $k$  碳及  $\alpha$  碳取代程度的校正值  $A_i (\Delta\delta)$

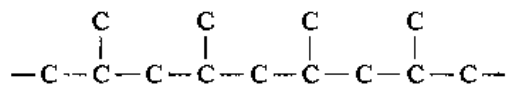
$k$ 碳类型	$\alpha$ 碳 ( $\text{CH}_n$ ) 的类型			
	伯, ( $1^\circ$ ) ( $\text{CH}_3$ )	仲, ( $2^\circ$ ) ( $\text{CH}_2\text{R}$ )	叔, ( $3^\circ$ ) ( $\text{CHR}_2$ )	季, ( $4^\circ$ ) ( $\text{CR}_3$ )
伯, $1^\circ$ ( $\text{CH}_3$ )	0	0	-1.1	-3.4
仲, $2^\circ$ ( $\text{CH}_2\text{R}$ )	0	0	-2.5	-7.2
叔, $3^\circ$ ( $\text{CHR}_2$ )	0	-3.7	-9.5	—
季, $4^\circ$ ( $\text{CR}_3$ )	-1.6	-8.4	—	—

以  $^1\text{CH}_3-\overset{2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_3}$  为例, 可以计算出各碳的化学位移。

C-1: 基数	-2.3	C-2: 基数	-2.3
1 $\alpha$ C	9.1	4 $\alpha$ C	36.4
3 $\beta$ C	28.2	1 $\beta$ C	9.4
1 $\gamma$ C	-2.5	3 $\times$ 4 $^{\circ}$ (1 $^{\circ}$ )	-4.5
1 $^{\circ}$ (4 $^{\circ}$ )	-3.4	4 $^{\circ}$ (2 $^{\circ}$ )	-8.4
计算值	29.1	计算值	30.6
实测值	28.9	实测值	30.4

C-3及C-4的计算值分别是36.9及8.7ppm，而它们的实测值分别为36.7及8.7ppm。由此可见，经验公式(5-10)计算的 $^{13}\text{C}$ 化学位移与实测数据是相当吻合的。如果已知化合物结构，并测得其 $^{13}\text{C}$ -NMR谱，可以通过经验公式的计算，找出每个信号峰的归属。

聚丙烯是结晶度较高的等规聚合物。主链通过“头-尾”加成聚合而成，但是当“头-头”或“尾-尾”加成出现时，其规整度下降。用 $^{13}\text{C}$ -NMR可以测得各种结构的 $^{13}\text{C}$ 的化学位移。通过经验公式的计算，便可得出各个共振峰的归属。聚丙烯“头-尾”加成物(H-T)：



聚丙烯“头-头”及“尾-尾”加成物[(H-H)及(T-T)]：

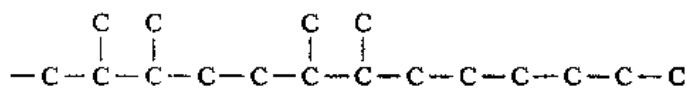


表 5-6 观察到的化学位移及归属

碳	H-T	H-H	T-T
CH	28.5	37.0	—
CH <sub>2</sub>	46.0	—	31.3
CH <sub>3</sub>	20.5	15.0	—

此外，分子中各种类型的取代基的影响，主链含双键或三键的烃，以及苯环或羰基 $^{13}\text{C}$ 的化学位移都可以由经验式加以计算<sup>[4]</sup>。

#### 4. 碳-13与质子的偶合

碳谱中最重要的是 $^{13}\text{C}$ 与 $^1\text{H}$ 之间的偶合，这种偶合根据所通过的键数，分成 $^1J_{\text{CH}}$ ， $^2J_{\text{CH}}$ 和 $^3J_{\text{CH}}$ 。通过一个键的 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ 偶合常数最大，通常为120~320Hz。分裂的 $^{13}\text{C}$ 的信号峰有足够的强度，在碳谱中都可以直接观察到。但是在氢谱中，由于 $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ 的偶合所引起的质子信号分裂，只是在强峰的两侧，对称地出现很弱的卫星峰。

#### 5. 碳-13与杂原子的偶合

当碳与某些杂原子连接时，由于碳与杂原子的偶合不受 $^1\text{H}$ 去偶的影响，所以在碳谱上可以看到这种偶合。其中比较重要的是与 $^{19}\text{F}$ ， $^{31}\text{P}$ ，D等磁核的偶合<sup>[4]</sup>。碳与多种原子的偶合使谱线变得十分复杂，通过双照射去偶技术，可使谱线简单化。如图5-12所示，十分复杂



的2,3,5,6-四氟苯酚的偶合的 $^{13}\text{C}$ 谱,经去偶后,可逐步变得相对地较简单的谱图。

### 6. 碳-13的弛豫时间和分子结构

关于磁核激发后的弛豫过程,在5.1.1中已作了初步介绍。一般说来, $^1\text{H}$ 弛豫时间较短(约1s左右),而且彼此间的差别很小,所以很少讨论质子弛豫时间问题。但 $^{13}\text{C}$ 不同,在各种结构中,它们的弛豫时间差别很大,短的只有几毫秒,长的可以到几百秒。用FT技术测定碳谱时, $^{13}\text{C}$ 弛豫时间的长短,影响到信号的强弱。 $^{13}\text{C}$ 的弛豫时间同化学位移、偶合常数一样,与它所在的结构环境有关,是一种可利用的参数。例如,NMR的各种弛豫参数可用来鉴别多相体系的结构。在半结晶态聚乙烯相组分研究中,发现无定形区域 $T_1$ 仅为0.17s,而结晶区 $T_1$ 可达995s。介于结晶区与无定形区的过渡相, $T_1$ 为25s。高分子相结构研究中常用的弛豫参数有自旋-晶格弛豫( $T_{1\rho}$ ),自旋-自旋弛豫( $T_2$ ),及旋转坐标中的自旋-晶格弛豫( $T_{1\rho}$ )。

自旋-晶格弛豫也称纵向弛豫。它有几种机制:偶极-偶极弛豫及自旋-旋转弛豫。作用较大的是偶极-偶极弛豫和NOE。在纵向弛豫中,通过核磁矩间的相互作用而引起的弛豫,称为偶极-偶极弛豫(Dipole-Dipole Relaxation,简称D-D弛豫)。在有机高分子中,大多数 $^{13}\text{C}$ 核主要通过偶极-偶极弛豫机制弛豫的。

磁核与磁核直接连接时,由于核间距小,彼此可通过核磁矩相互发生作用。在外磁场 $H_0$ 中,这种作用的大小因化合键与外磁场磁力线交角的不同而不同。 $^{13}\text{C}$ 与 $^1\text{H}$ 直接连接时,由于分子无规则的热运动,使 $^{13}\text{C}$ 和 $^1\text{H}$ 的连线与 $H_0$ 的交角不断改变,因而 $^{13}\text{C}$ 受到 $^1\text{H}$ 的作用是一个取决于无规则热运动的波动场。在这种波动场中,必定存在一种谐波组分,它的频率接近 $^{13}\text{C}$ 核的Larmor频率,从而构成了磁核与波动场之间共振响应的条件。使激发磁核可以通过波动场把能量传递给环境,转变成分子的热运动。

偶极-偶极弛豫的效率可用弛豫时间( $T_1^{\text{DD}}$ )的倒数表示,即:

$$\frac{1}{T_1^{\text{DD}}} = N_{\text{H}} \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 r_{\text{CH}}^{-3} \tau_{\text{c}} \quad (5-11)$$

式(5-11)中, $N_{\text{H}}$ —— $^{13}\text{C}$ 核连接的氢数目;

$\gamma_{\text{C}}$ —— $^{13}\text{C}$ 的磁旋比;

$\gamma_{\text{H}}$ —— $^1\text{H}$ 的磁旋比;

$\hbar$ ——普朗克常数除以 $2\pi$ ;

$r$ ——C—H键的键长;

$\tau_{\text{c}}$ ——与分子运动速度有关的相关时间。

由于 $^{13}\text{C}$ 和 $^1\text{H}$ 的偶极-偶极弛豫,使得在质子噪音去偶碳谱中普遍出现NOE。在 $^{13}\text{C}$ 及 $^1\text{H}$ 这样一对具有偶极弛豫的磁核中,如果受双照射去偶实验, $^1\text{H}$ 受共振照射所扰动,会破坏 $^{13}\text{C}$ 玻耳兹曼分布,使低能态粒子数增加,高能态粒子数减少,结果就使 $^{13}\text{C}$ 信号显著增强。在碳谱中,这种增强值可达原来信号的三倍。因此在质子噪音去偶碳谱中,NOE可用来推断有机分子中碳的类型。例如,在1,2,4-三氯苯的质子噪音去偶碳谱中,C-1,C-2,C-4的信号特别弱,C-3,C-5,C-6的信号特别强,这是因为C-1,C-2,C-4上的氢被氯原子取代,偶极弛豫小,NOE弱,而C-3,C-5,C-6直接与氢相连,在质子噪音去偶照射中,NOE特别强的缘故,如图5-14所示。

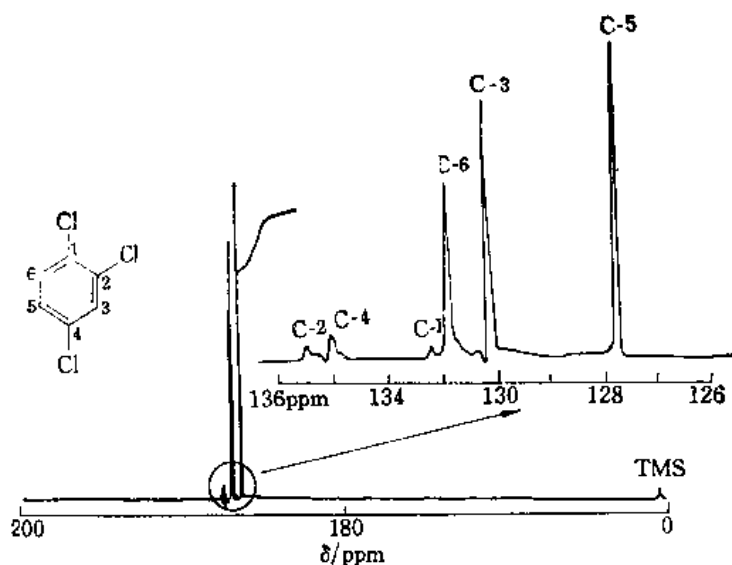


图 5-14 1,2,4-三氯苯的质子噪音去偶谱(25MHz)

在有机高分子化合物中,各种不与氢相接的碳,如  $\text{>C=O}$ , 由于没有偶极弛豫,不出现NOE,弛豫时间较长,因而 $^{13}\text{C}$ -NMR谱上信号很弱。

横向弛豫在碳谱中的重要性,比纵向弛豫差。在分子样品中样品横向弛豫效率特别高, $^{13}\text{C}$ 共振峰谱带严重变宽,造成测定的难度加大,所以它仍是 $^{13}\text{C}$ 谱测定中的一项不可忽视的因素。

### 7. 分子运动速度和弛豫时间

分子运动过程中,改变了核与核之间的相对位置及取向。分子运动时也就改变了磁场的相互作用,并且形成弛豫<sup>(1)</sup>。

大多数溶液 $^{13}\text{C}$ -NMR测量是借助于质子去偶来完成的。在此条件下, $^{13}\text{C}$ 自旋-晶格弛豫时间 $T_1$ 主要取决于相对 $^{13}\text{C}$ 拉莫进动的分子运动速度。液体中的分子综合运动不可能简单地分解为转动、振动或平动等分量形式。为了推导一个与自旋-晶格弛豫有关的实用关系式,把分子两种重新取向之间所需要的平均时间取作分子运动的度量。这个时间指单元周期,即除以 $2\pi$ 并被称为分子相关时间 $\tau_c$  (Correlation Time)。若分子在旋转或振动,那么每秒钟转动或振动一次(1Hz)就等于 $2\pi$  (rad/s)。 $\tau_c$ 这时间相当于分子旋转经过1弧度所需要的平均时间。

只有“频率”位于 $^{13}\text{C}$ 拉莫进动范围内的那些分子运动才能引起快速的 $^{13}\text{C}$ 偶极弛豫。已知在 $H_0 \approx 2.1\text{T}$ 场强下, $^{13}\text{C}$ 以 $\nu_0 \approx 2.26 \times 10^8 \text{Hz}$ 或 $\omega_0 = 2\pi\nu_0 = 1.42 \times 10^8 \text{rad/s}$ 的频率进动。由于分子运动有如下式的相关时间:

$$\tau_c = 1 / (1.42 \times 10^8) \approx 7 \times 10^{-9} \text{s/rad}$$

所以只有上述相关时间的分子运动,才能引起有效的偶极弛豫。弛豫时间 $T_1$ 及 $T_2$ 与相关时间的关系可用图5-15加以描述。

图5-15反映的规律如下:

(1)  $^{13}\text{C}$ 在不同的磁场强度中有不同的 $T_1$ 曲线。

(2) 每根 $T_1$ 曲线有极小值。它相当于分子的平均振动或转动频率与拉莫频率相等时，弛豫效率最高的情况。 $T_1$ 极小值所对应的 $\tau_c$ 值，随磁场强度的变化而不同。磁场强度愈大 $T_1$ 极小值对应的 $\tau_c$ 值愈小。因为这时磁核的拉莫频率提高了。

(3) 无规则运动的平均振动或转动频率大于拉莫频率的各种分子，如相对分子质量不大，热运动速度比较快的有机分子，都符合极小值左边那段曲线的变化规律。也就是说随着分子量的增加（热运动的平均速度减小）或分子内基团的运动速度的降低（ $\tau_c$ 值增加）， $T_1$ 和 $T_2$ 值一起减小，并接近相等。此时 $^{13}\text{C}$ 核的偶极-偶极弛豫时间 $T_1^{\text{DD}}$ 与连接的质子数（ $N$ ）和相关时间 $\tau_c$ 成反比。这些是讨论分子结构和弛豫时间相互关系中的重要依据。

(4) 无规则运动的平均转动频率小于拉莫频率的分子，如高聚物和生物大分子或粘滞样品中的有机分子，应符合极小值右边曲线的变化规律。 $T_1$ 将随分子运动速度的减低（ $\tau_c$ 值增加）而增加，而 $T_2$ 则随 $\tau_c$ 值的增加而继续减小。 $T_2$ 的减小造成信号峰的严重加宽。

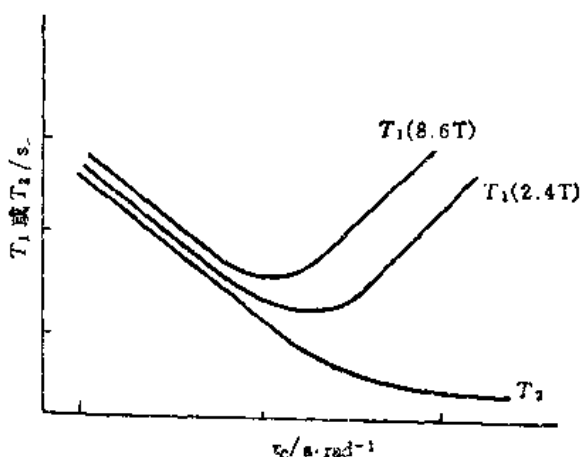


图 5-15 弛豫时 $T_1$ 和 $T_2$ 与相关时间 $\tau_c$ 的关系

#### 5.1.4 溶液NMR潜在高分子结构研究中的应用

溶液NMR谱研究高分子结构已有较长的历史，也积累了相当丰富的经验与知识。将高分子样品溶解在合适的溶剂中，测定其NMR谱，可以得到样品的化学位移，共振峰的积分强度，偶合现象及偶合常数，弛豫时间 $T_1$ 及 $T_2$ ，以及旋转坐标系中的弛豫时间 $T_1\rho$ 等重要信息。分析这些波谱信息，便可推断出有关的化学组分，相对分子质量，支化度，几何异构体和分子链序列结构等知识。溶液NMR谱在分子结构研究中发挥了重要作用。

高分子样品的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱通常在专用NMR试样管中测定。溶液的浓度一般配成10%~20%（质量/体积）。在测试过程中可以对试管适当地加热。溶剂通常用氘代有机化合物，也可以用混合溶剂。例如在测试聚乙烯NMR谱时，采用了1,2,4-三氯苯及氘代二噁烷的混合溶剂，测试时将样品管升至110℃。

如前所述在配制样品时溶剂的选择很重要。要求采用不产生干扰信号、溶解性能好、稳定的氘代溶剂。常用的研究高分子的NMR溶剂如表5-7所示。

溶液法测定NMR谱的浓度，通常为10%~20%（质量/体积）。近年来发现，高分子浓溶液的NMR谱可以提供分子间或链段间相互作用的信息。这里所谓“浓溶液”是指浓度为30%（质量/体积）以上的高分子溶液。

Bovey等人利用二维NOE谱讨论了聚苯乙烯-聚乙烯甲基醚在氘代甲苯浓溶液中的相互作用<sup>[12]</sup>，发现聚苯乙烯中苯环质子与聚乙烯基甲氧基中的甲氧基之间有磁化矢量的交换，这结果与固体NMR的信息是一致的，在固体2DNOE谱中，用甲苯作溶剂进行均相或膜，甲氧基与苯环质子也有磁化矢量的交换<sup>[13]</sup>。于是Bovey得出如下结论：可用二维NMR来研究

表 5-7 常用的NMR溶剂

溶剂英文名称	分子式	$\delta_H^*/\text{ppm}$	$\delta_C/\text{ppm}$
Carbon tetrachloride	$\text{CCl}_4$	—	96.0
Carbon disulphide	$\text{CS}_2$	—	192.8
Chloroform- $d_1$	$\text{CDCl}_3$	7.28	77
Acetone- $d_6$	$\text{CD}_3\text{C}(=\text{O})\text{CD}_3$	2.07	29.8
Dimethyl sulfoxide- $d_6$	$\text{CD}_3\text{SOCD}_3$	2.50	39.5
Methanol- $d_4$	$\text{CD}_3\text{OD}$	3.34(4.11)	49.0
Pyridine- $d_5$	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	7.2—8.6	123.5
Benzene- $d_6$	$\text{C}_6\text{D}_6$	7.24	128.0
Toluene- $d_8$	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	2.3;7.1	21.3;125—137
Acetic acid- $d_4$	$\text{CD}_3\text{CO}_2\text{D}$	2.66(12)	20.0; 178.4
Trifluoroacetic acid	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	(12)	115.0; 163.0
Deuterium oxide	$\text{D}_2\text{O}$	(4.61)	—

\* 表示残留质子的化学位移。括号中数值表示与浓度及氢键有重要关系。

高分子在浓溶液中的相互作用，而且其分辨率要比固体NMR要高得多，可以准确地研究高分子中的相互作用。王源身与陆兴等人用浓聚氨酯溶液来研究氢键的作用，发现溶剂不破坏在固体时的相互作用，在浓溶液中也存在相分离，其中硬段还排列得非常整齐。

溶液NMR谱可以提供丰富的关于高聚物的结构与组分的信息，举例如下：

### 1. 高聚物相对分子质量的测定

如图5-6所示，比较NMR谱中主链与端基 $^1\text{H}$ 共振峰强度，便可算出高分子的平均相对分子质量。

### 2. 高聚物混合物的化学组分

NMR谱可用来计算样品中各组分含量。以聚乙烯与硬脂酸混合物为例，其NMR谱如图5-16。

图5-16 (a) 为120mg原样的NMR谱。与羧酸相连的亚甲基质子化学位移为2.2ppm，

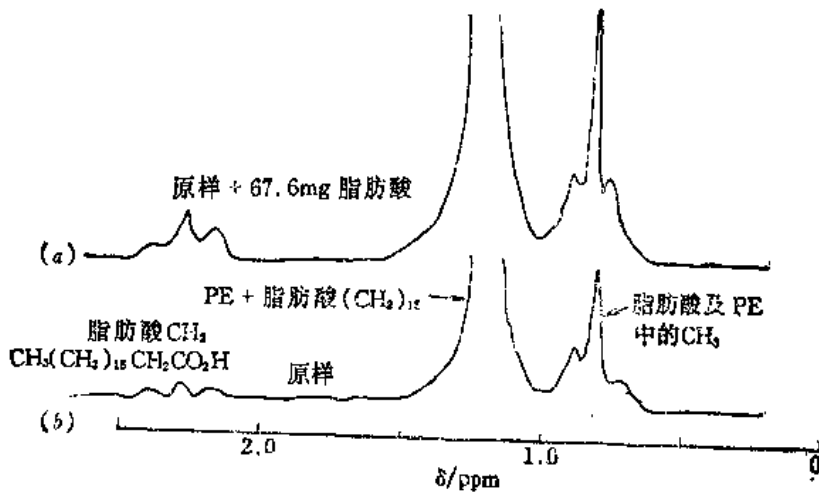


图 5-16 聚乙烯/硬脂酸混合物的 $^1\text{H}$ -NMR谱

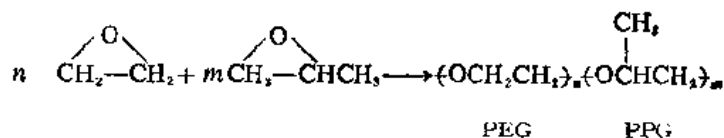
其积分强度远小于主链中的亚甲基质子。因此，若采用积分强度相比的直接计算法，误差较大。在样品中加入一系列已知量的纯脂肪酸，用化学位移2.2ppm的共振峰强度对加入的脂肪酸量作图，通过外推法算出原样中含脂肪酸36%。

### 3. 共聚物端基分布的测定

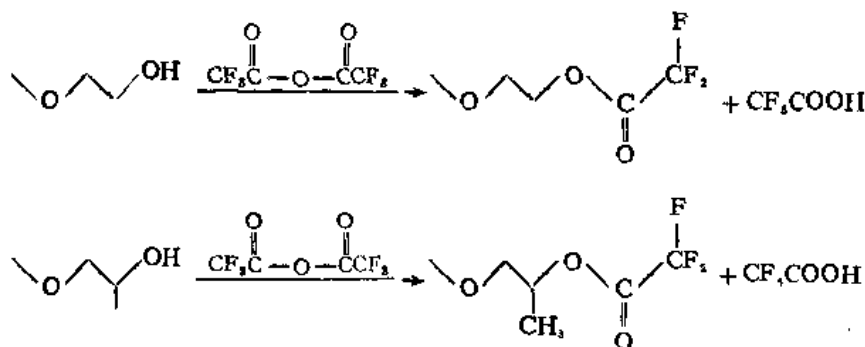
氧化乙烯与氧化丙烯可以分别聚合成聚醚聚醇PEG及PPG。其端基可能是伯醇，也可能是仲醇：



它们可以生成嵌段共聚物：



在共聚物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。所以，<sup>1</sup>H-NMR无法用来分析端基的浓度。伯醇与仲醇很容易与三氟乙酸反应，生成三氟乙酸酯：



聚醚聚醇的两种三氟乙酸乙酯（伯酯及仲酯）可以用<sup>19</sup>F-NMR谱加以区别，如图5-17。由图5-17可知，与伯醇及仲醇反应后的三氟甲基的<sup>19</sup>F共振峰被分裂成间隔为0.5ppm的两部分。根据它们的积分强度比，可以算出原来共聚物中伯醇端基占整个端基的比例为

$$\text{伯醇}\% = \frac{[I_1]}{[I_1] + [I_2]} \quad (5-12)$$

式中 $[I_1]$ 及 $[I_2]$ 分别为与伯醇及仲醇反应的三氟乙酸酯中<sup>19</sup>F的积分强度。图5-16中（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%。在上述样品测试中发现，共聚分子量可以在很宽的范围内得到准确的端基分布计算值。

仔细观察图5-17发现，与伯醇反应的三氟甲基<sup>19</sup>F为单峰，而与仲醇反应的三氟甲基的<sup>19</sup>F共振峰分裂成两个小峰，这是因为与仲醇反应后的三氟乙酸酯有空间异构现象：

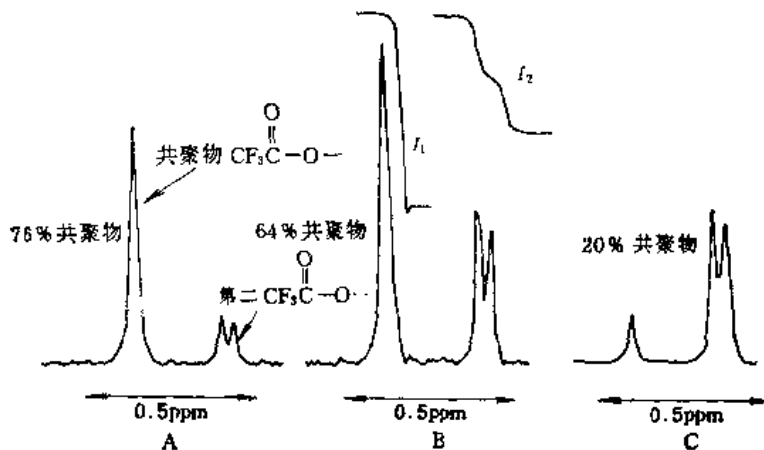
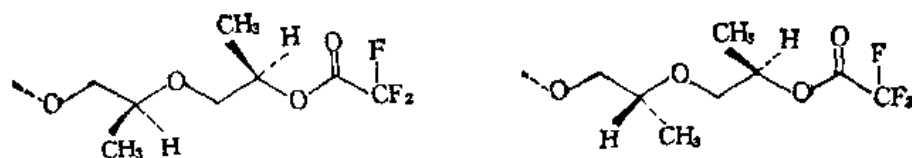


图 5-17  $^{19}\text{F}$ -NMR 研究共聚物端基含量



空间异构引起的 $^{19}\text{F}$ 原子核的屏蔽效应，使其共振峰分裂成两个小峰。而此空间异构的位置离F原子相隔8个键之远，由此可见 $^{19}\text{F}$ -NMR对区域环境是非常敏感的。

#### 4. 乙烯基聚合物支化度分析

不管出现长链支化或短链支化，都会引起聚合物形态及性质的变化。例如聚乙烯，高分子链上存在的短链支化明显地降低了熔点和结晶度。用红外光谱法可以测得高压聚乙烯中存在许多短支链。通过NMR分析，则可进一步得出支链的类型及出现的次数，如图5-18所示。图中 $\delta = 30\text{ppm}$ 的主峰对应于聚乙烯分子中的亚甲基。支链上受屏蔽效应较大的是C-1及C-2，而其余的支链 $^{13}\text{C}$ 屏蔽效应则不明显。 $\beta$ 碳比 $\alpha$ 碳受屏蔽的影响要大些。分析有关峰的相对强度，便可得出各种支链的分布，如表5-8所示。图中没有发现甲基或丙基支链，从而推出短支链是聚合过程中的“回咬”现象引起的，而长支链则是由于分子内链转移所引起的<sup>[14]</sup>。

表 5-8 低密度聚乙烯支链分布

支链类型	每1000个主链碳中支链数
$-\text{CH}_3$ (Me)	0.0
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Et)	1.0
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Pr)	0.0
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Bu)	9.6
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Am)	3.6
$-\text{hexyl}$ 及长支链 (L)	5.8
总数	19.6

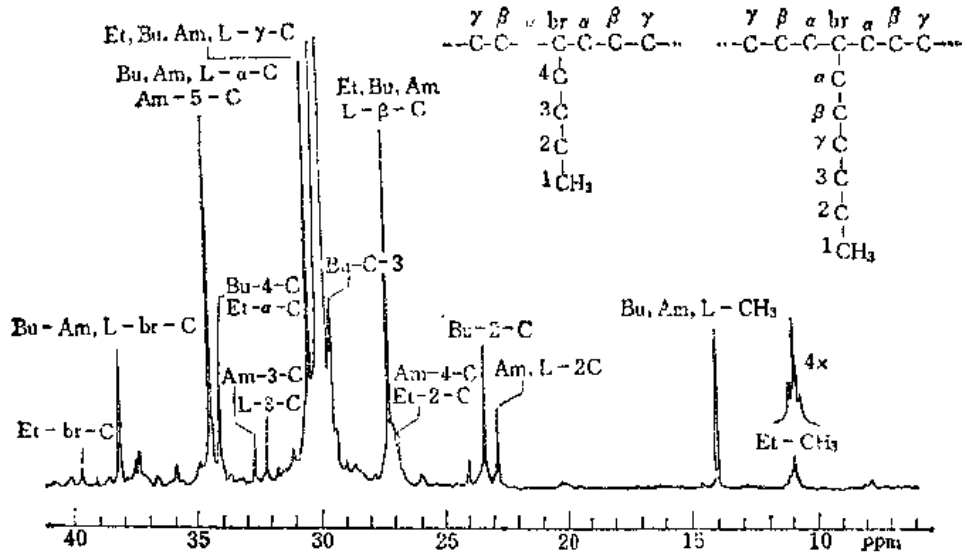


图 5-18  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱研究高压聚乙烯支链结构  
测试浓度5%，在1,2,4-三氯苯溶液中，110°C

### 5. 二烯烃聚合物的几何异构体

图5-19为聚异戊二烯（天然橡胶）的两种几何异构体的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱。由图可见，甲基碳及亚甲基C-1( $-\text{CH}_2-$ )的共振峰对几何异构是非常敏感的，而C-4( $-\text{CH}_2-$ )对双键取代基的异构体很不敏感。

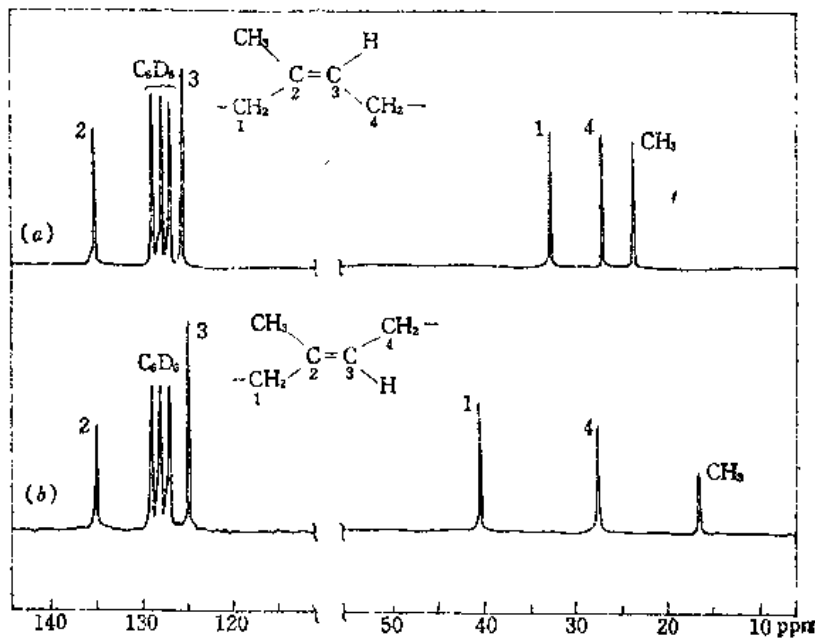
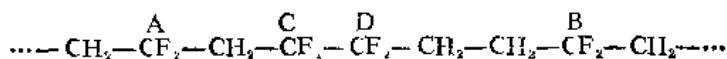


图 5-19 (a)顺式；(b)反式聚异戊二烯 $^{13}\text{C}$ -NMR  
(测试条件： $H_0$  50.3MHz，溶剂 $\text{C}_6\text{D}_6$ ，浓度10%，温度60°C)

### 6. 头-尾 (H-T) 及头-头 (H-H) 加成异构体

以聚1,2-二氯乙烯为例，在加成聚合中可由H-T及H-H加成而得：



其 $^{19}\text{F}$ -NMR谱如图5-20。

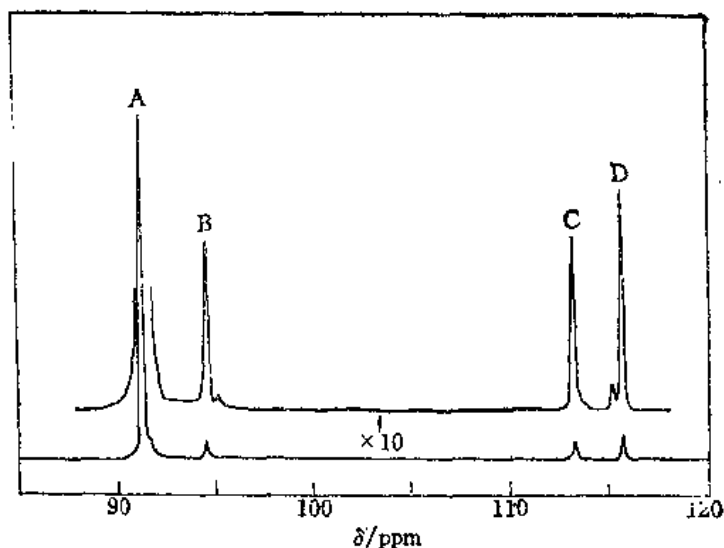


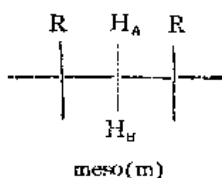
图 5-20 聚偏二氟乙烯188MHz  $^{19}\text{F}$ -NMR谱

$^{19}\text{F}$ -NMR数据可以算出，该聚合物中含3%~6%的H-H加成单元。

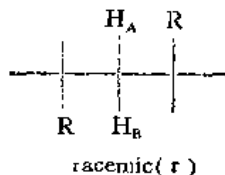
### 7. 聚烯烃立构规整度及序列结构的研究

取代烯烃在聚合时，由于所用引发剂类型及其它条件的不同，可以生成不同的立构规整度。图5-21为聚甲基丙烯酸甲酯的 $^1\text{H}$ -NMR谱。

等规立构的排列以m(meso)表示，其相邻的两个链节排列次序如下：



间规立构的排列以r(racemic)表示，其相邻两个链节的排列序列如下：



在间规结构中，亚甲基上的质子 $\text{H}_A$ 与 $\text{H}_B$ 所处化学环境完全一样，在 $^1\text{H}$ -NMR谱成为单一的共振峰。在等规立构体中， $\text{H}_A$ 与 $\text{H}_B$ 所处环境不一样，在NMR谱出现分裂的峰。

图5-21左边的分子式表示在三元序列中的不同的排列方式，右边的NMR谱中表示了各种序列结构中 $^1\text{H}$ 的化学位移<sup>[15,16]</sup>。化学位移在1.1~1.4ppm之间的峰对应于 $\alpha$ 甲基。间规立构的三元序列的亚甲基为一位于~2ppm的单峰[图5-21(a)]，而等规立构体的亚甲基分



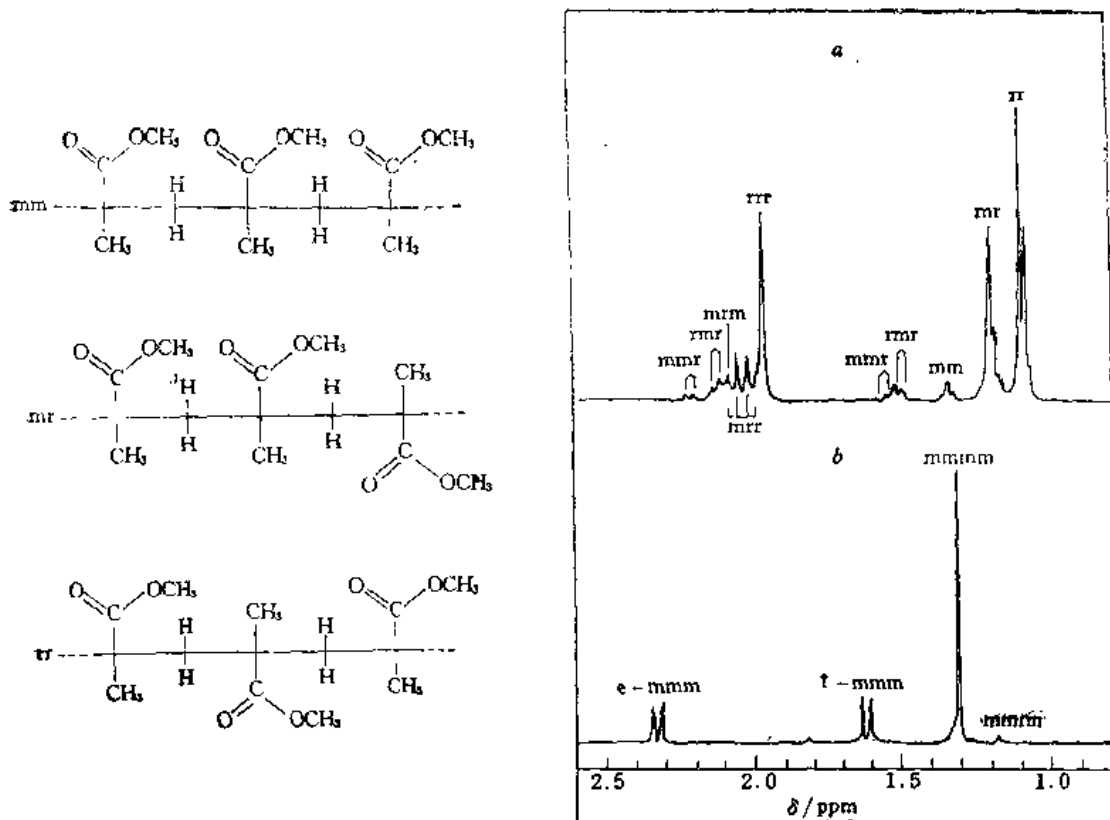


图 5-21 左图，三种立构异构体的排列方式  
右图，聚甲基丙烯酸甲酯的<sup>1</sup>H-NMR谱  
(a) 间规立构，(b) 等规立构

裂成位于1.6ppm附近及位于2.3ppm附近的四重峰[图5-21(b)]<sup>[16]</sup>。

## 5.2 核磁共振的脉冲序列设计

由于高分子的组分和结构比较复杂，它们相应的共振现象相当繁多，因此高分子NMR谱往往呈现信号微弱，峰形很宽，而且常常互相交叠的谱带，一般难以识别。用NMR研究高分子结构需要解决两个主要问题。首先是提高分辨率，使重叠的峰游离出来。这一问题可通过提高磁场强度来解决，但不是所有的情况下都是成功的，本节所讨论的多重脉冲操作可以有效地提高分辨率。第二个问题是高分子样品的NMR谱中出现的大量共振信号的识别。一般情况下谱图的识别技术包括化学位移的观察值与计算值的比较，实验谱图和模型化合物谱图的比较，积分强度的计算，以及同位素置换化学标识。“光谱编辑”是指设计脉冲操作序列，改变测试条件，从而得到不同的共振响应，在此基础上可以识别复杂分子中处于各种不同结构环境下的磁核。光谱编辑是研究高分子NMR谱的重要手段。

### 5.2.1 脉冲序列的设计

所谓“脉冲序列”(Pulse Sequence)就是指在采集自由核感应衰减信号(FID)之前，

磁核经受的不同的射频脉冲及延迟时间的组合。它是为了达到某种特殊的目标，例如提高分辨率或提高灵敏度等等，由操作人员设计的特定的操作序列，以控制核的自旋，给出所需要的信号。本节先讨论有关脉冲序列的基本概念，包括脉冲角、旋转坐标系等。然后介绍测量高分子NMR谱中常用的脉冲序列，如弛豫时间的测定，双照去偶技术，自旋-回波技术等。

可以用空间直角坐标系来描述NMR现象中的状态及其变化。图5-22中，坐标系的 $z$ 轴与外磁场 $H_0$ 的方向一致，细箭头表示各位移等价磁核的磁矩，具有自旋量子数为 $1/2$ 的磁核沿 $z$ 轴只能有两种取向：磁矩 $z$ 分量为正的基态及磁矩分量为负的激发态。所有磁核，不论处在基态还是激发态，都绕 $z$ 轴以Larmor频率进动。在热平衡条件下，这些进动磁核的磁矩的合矢量 $\mu_0$ 在空间 $x-y$ 方向上没有分量。我们称进动磁核任何瞬间在 $x-y$ 平面上磁矩分量的位置为“相位”；称不同磁核间磁矩分量的夹角为“相位差”；称磁群在空间均匀地围着 $z$ 轴进动为“相位的混乱分布”。

为了使匀强磁场中磁核发生激发跃迁，输出信号，必须在垂直于 $H_0$ 的方向上（图5-23）的 $x$ 轴上施加一个线偏振的交变磁场 $H_x = 2H_1 \cos \omega t$ ，其中 $\omega$ 等于磁核的Larmor角频， $\omega t$ 为交变场 $H_x$ 在时刻 $t$ 的相位。

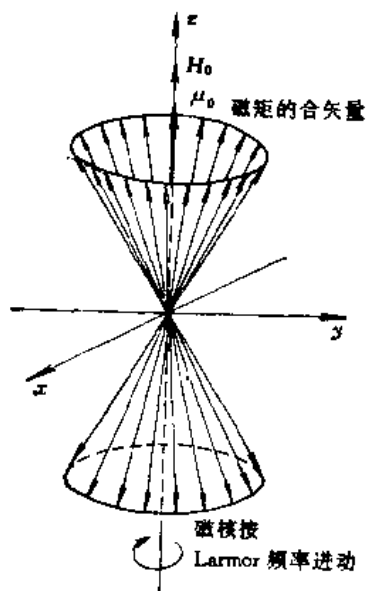


图 5-22 在匀强磁场 $H_0$ 中 $I=1/2$ 磁核的热平衡状态

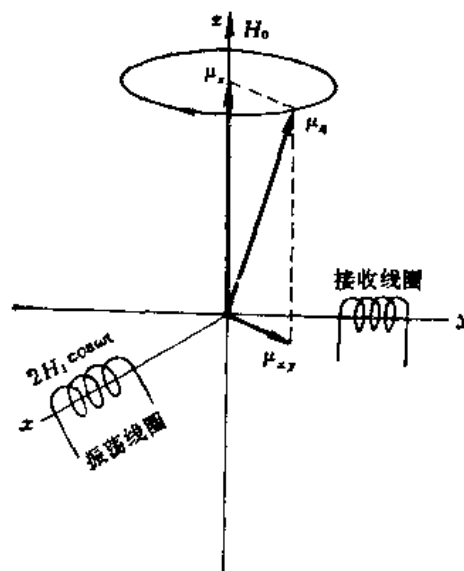


图 5-23 在共振交变场 $2H_1 \cos \omega t$ 照射下， $\mu_0$ 偏离 $z$ 轴，并绕 $z$ 轴旋转

$H_x$ 与核体系共振将产生两种效果。原来绕 $z$ 轴进动，但相位混乱分布的磁核群，被迫向照射交变场 $H_x$ 所具有的相位归并，结果使磁矩合矢量 $\mu_0$ 离开 $z$ 轴，随着磁核以Larmor角频绕 $z$ 轴进动，在 $z$ 轴产生纵向分量 $\mu_z$ ，并在 $x-y$ 平面上产生横向分量 $\mu_{xy}$ 。唯因有了 $\mu_{xy}$ ，才使接收线圈获得信号。 $H_x$ 与体系的共振还破坏了高、低能态粒子间跃迁的动态平衡。体系从交变磁场中吸收能量，高能态粒子数增加，低能态粒子数减少。高、低能态粒子数比值的变化伴同上述相位归并，使磁矩合矢量 $\mu_0$ 向 $x-y$ 平面倾倒，其结果就是使 $\mu_{xy}$ 逐渐增加， $\mu_z$ 逐渐减少。

显然，接收信号的强弱，与 $\mu_0$ 在 $x-y$ 平面上的分量 $\mu_{xy}$ 有关，也就是说，与核体系受激

照射的进程有关。在脉冲FT技术中,受激体系的进程是由脉冲作用的时间和方式决定的,即由脉冲序列来决定的。

为了简便地描述FT-NMR技术中多种形式的脉冲操作,通常都采用从旋转直角中引出的脉冲角(Pulse Angle)的概念。这里所谓的旋转直角坐标系(Rotating Frame)指的是这样一种参考体系:它的一根坐标与外磁场 $H_0$ 的方向一致,相当于上述静止直角坐标系中的 $z$ 轴,现称为 $z'$ 轴;它的另外两根坐标轴则以被测磁核的Larmor角频的速度绕 $z'$ 轴旋转,分别称为 $x'$ 轴和 $y'$ 轴。该体系不受干扰时,绕外磁场 $H_0$ 进动的磁核磁矩在 $x'y'z'$ 坐标系中是相对静止的。它们的磁矩合矢量 $\mu_0$ 与 $z'$ 轴重合,在 $x'-y'$ 平面上没有分量,如图5-24所示。

测量时,设在与外磁场垂直方向上的共振照射交变磁场 $H_1$ ( $H_1 = 2H_1 \cos \omega t$ )可分解成两个旋转磁场。它们的场强和角速度都相等,但旋转方向相反。其中,与磁核进动方向一致并同步的,是共振的有效组分;与磁核进动方向相反的,是无效组分,因为它的角频率是Larmor角频的两倍,不能引起共振。假设其中的有效旋转磁场 $H_1$ 落在同步旋转坐标系 $x'y'z'$ 中的 $x'$ 轴上,则 $H_1$ 在坐标系中就是一个与 $x'$ 轴重合的静止磁场,如图5-25所示。

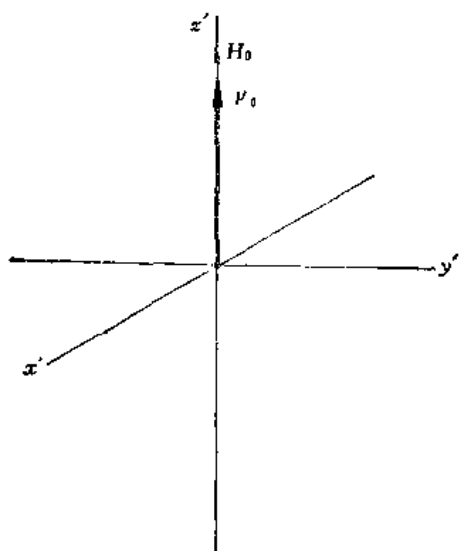


图 5-24 用旋转直角坐标 $x', y', z'$ 表示热平衡条件下 $\mu_0$ 所处的状态

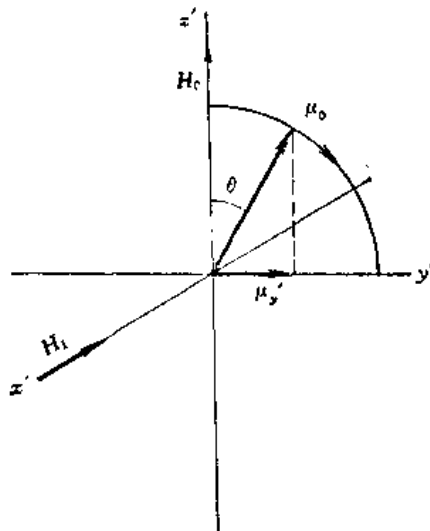


图 5-25 用旋转直角坐标系 $x', y', z'$ 简化NMR作用的进程为照射场交变场振幅 $H_1$ 迫使 $\mu_0$ 向 $y'$ 轴倾倒的进程( $\theta$ 角的变化)

这样处理的结果,就可以使测量中照射场与磁核间复杂的NMR过程简化为 $x'y'z'$ 坐标系中,一个静止磁场 $H_1$ 对一个磁矩 $\mu_0$ 的相互作用。在 $H_1$ 的作用下, $\mu_0$ 从最初与 $z'$ 轴重合的位置向 $y'$ 轴倾倒,这倾倒的角速度 $\omega'$ 为:

$$\omega' = \gamma \cdot H_1 \quad (5-13)$$

在脉冲FT-NMR中,如果脉冲作用的时间为 $t_p$ ,则在脉冲停止的瞬间, $\mu_0$ 的角位移

$$\theta = \omega' \cdot t_p = \gamma \cdot H_1 \cdot t_p \quad (5-14)$$

在一定脉冲照射下获得的倾角 $\theta$ ,即“脉冲角”,完成 $90^\circ$ 倾倒时,称为 $90^\circ$ 脉冲;完成 $180^\circ$ 脉冲角的称为 $180^\circ$ 脉冲,依此类推。由于一般仪器只能取得 $\mu_0$ 在 $y'$ 轴上的分量的信号,

所以操作中常采用 $90^\circ$ 脉冲,以获得最大的NMR信号。特殊情况下,采用 $90^\circ$ 与 $180^\circ$ 脉冲的组合序列。 $180^\circ$ 脉冲也称为反转脉冲。

照射交变场振幅 $H_1$ 越大,脉冲需要把磁化矢量扭转某一角度的时间就越短。一个高功率的短脉冲可以同时影响样品中所有的磁核,这种脉冲叫做“硬脉冲”或“非选择脉冲”。如果只希望样品中对应于某一共振的磁核被激发,那就采用弱而长的脉冲。这种脉冲叫做“软脉冲”或“选择脉冲”。

磁化矢量的每一组分包含了Larmor频率、在旋转磁场中的取向及该组分的寿命三个特征。Larmor频率决定了化学位移及信号在谱图中的位置;取向决定了相位;组分的寿命决定了有效横向弛豫时间,  $T_2^*$ :

$$\omega_{1/2} = 1/\pi T_2^* \quad (5-15)$$

$\omega_{1/2}$ 为NMR信号峰的半高宽度。

所谓自旋操作就是设计一特定的脉冲序列,以达到增强某一相互作用,或消除某一作用的目的。这些特殊的序列设计有一共同特点,就是在脉冲之间加入演化时间 $\tau_e$ (Evolution Time),在这一时间间隔内自旋体系可进行有选择的相互作用,包括 $J$ 耦合等。演化时间选择为 $\tau_e = 1/J$ ,可加强这些作用,从而优化谱图中的信息含量。

### 5.2.2 测量弛豫时间的脉冲序列——反转恢复法

反转恢复法(Inversion Recovery)可用来测定 $^{13}\text{C}$ 纵向弛豫时间 $T_1$ ,图5-26是这种测定方法的示意图。

$a$ 是样品中某一种磁核在热平衡条件下的磁化强度矢量,其 $\mu_0$ 与 $z'$ 轴重合。当样品经受 $180^\circ$ 脉冲照射后,体系的状态由 $a$ 变成 $b$ , $\mu_0$ 反转为 $-\mu_0$ 。脉冲停止后,体系进入弛豫过程,随着时间的推移( $t_1 \rightarrow t_0 \rightarrow t_2$ ),磁化矢量的纵向分量 $\mu_z'$ 沿 $b, c, d, e \dots$ 过程连续地向初始的热平衡状态恢复。这一恢复过程的数学表达式为:

$$\mu_z' = \mu_0 [1 - 2\exp(-t/T_1)] \quad (5-16)$$

- 式中  $t$  —— 脉冲停止后经历的时间;  
 $\mu_z'$  —— 弛豫 $t$ 后,磁化强度矢量纵向分量的瞬时值;  
 $\mu_0$  —— 平衡状态的磁矩合矢量;

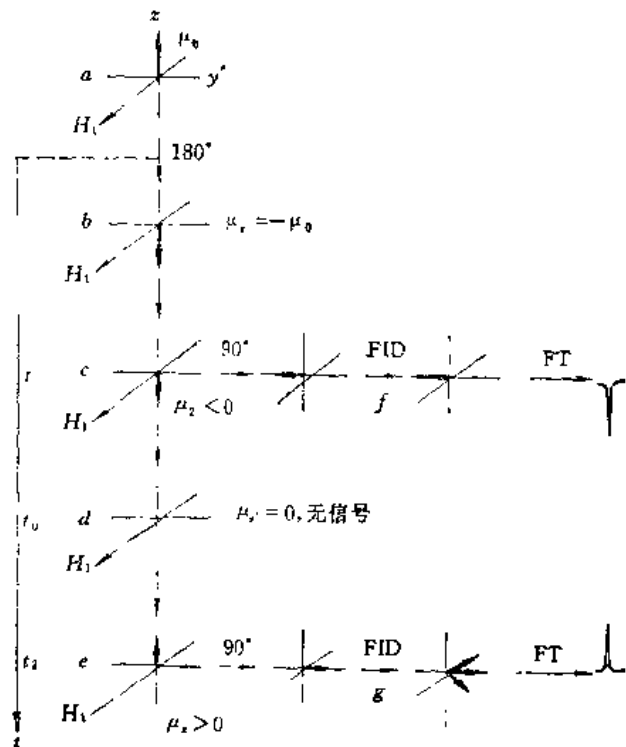


图 5-26 反转恢复法测定 $T_1$ 的示意图

$T_1$ ——磁核的纵向弛豫时间。

由于合矢量从  $-\mu_0$  开始向  $+\mu_0$  恢复，所以其中必存在  $\mu'_z = 0$  的状态：

$$\mu'_z = 0 = \mu_0 [1 - 2\exp(-t_0/T_1)] \quad (5-17)$$

或

$$T_1 = t_0 / 2.303 \lg 2 = t_0 / 0.693 \quad (5-18)$$

其中  $t_0$  为脉冲停止后，到  $\mu'_z = 0$  时，这段过程所经历的时间。只须获得  $t_0$ ，便可求出  $T_1$ 。

但是在NMR实验中，设在与  $H_0$  垂直方向上的接收线圈，无法测得  $\mu'_z$  的数值，需要在  $180^\circ$  脉冲之后，适时地给一个  $90^\circ$  脉冲，使此时的  $\mu'_z$  大小不变地倒向  $y'$  轴，从而使仪器取得  $\mu'_z$  的信号。

反转恢复法测定  $T_1$  实验的脉冲序列为： $180^\circ$  脉冲—间隙时间 ( $t$ )— $90^\circ$  脉冲—接收信号。从图5-26可以看到，当  $t < t_0$  时， $\mu'_z < 0$ ，经  $90^\circ$  脉冲作用后， $\mu'_z$  转到  $-y'$  轴上，观察FID信号，经傅里叶变化后获得负的NMR信号（即倒峰）；当  $t > t_0$  时， $\mu'_z > 0$ ，经  $90^\circ$  脉冲作用后，观察FID信号，经傅里叶变换后获得正的NMR信号。当  $t = t_0$  时， $\mu'_z = 0$ ，经  $90^\circ$  脉冲后，观察不到信号。因此，只要适当地选择一系列从小到大的间隙时间  $t$ ，就可以找到  $\mu'_z = 0$  的时间  $t_0$ ，然后用式 (5-18) 计算出  $T_1$ 。

在样品中，处于不同环境的  $^{13}\text{C}$ ，可能有不同的  $T_1$  值，所以在选定一种时间间隙  $t$  测定时，它们的弛豫进程各不相同。我们可以利用图5-26所示的系列图，找出不同环境  $^{13}\text{C}$  的  $t_0$ ，计算出各自的  $T_1$  值。

图5-27是二苯醚的  $T_1$  系列图。图中依次排列出不同的间隙时间  $t$  测得的谱图。当  $t$  值很小时，所有的信号都是倒峰。由于分子中各个  $^{13}\text{C}$  磁核的  $T_1$  值不相同，随着  $t$  值的增大，各信号峰由负变零，再由零返正的进程也不同。从  $T_1$  的系列图谱中，可以获得各  $^{13}\text{C}$  的  $t_0$ ，从而计算出  $T_1$  值。如C-2和C-6的  $t_0$  为3.2s，它们的  $T_1 = 3.2 / 0.693 = 4.6\text{s}$ 。同样，测得C-3，C-5的  $T_1$  值也为4.6s，C-1和C-4的  $T_1$  值分别为4.05s和2.9s。

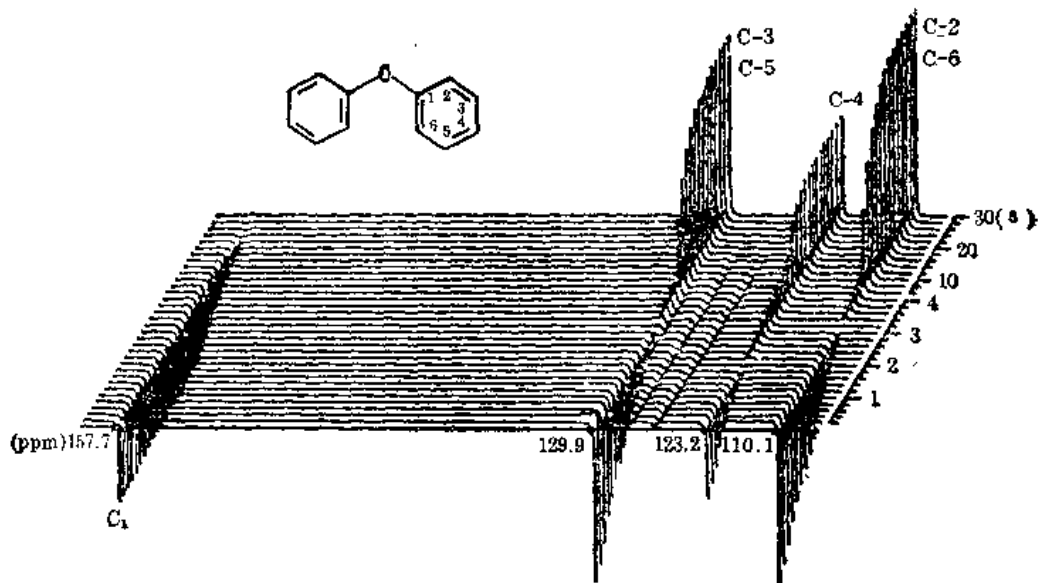


图 5-27 二苯醚的  $T_1$  系列图

### 5.2.3 自旋-回波脉冲

多重脉冲引起的回波效应，是Hahn首先发现的。脉冲序列为：

$$(90^\circ_x - \tau_e - 90^\circ_x - 2\tau_e - \text{Acq})$$

这里Acq意思是采样 (Acquisition)，即收集信号。在第一个 $\pi/2$ 脉冲结束后，隔 $\tau_e$ 时间再给一个 $\pi/2$ 脉冲， $2\tau_e$ 时间后会再出现一个FID信号，这一FID信号被称为自旋-回波 (Spin Echo)<sup>[17]</sup>。自旋-回波序列在NMR研究中的贡献在于它可以消除由于Larmor频率的不同引起的照射在样品上的磁场的非均匀性，使分散开的磁化矢量和化学位移重新聚焦。

Carr-Purcell设计的脉冲序列比Hahn的序列更直观一些，同样可以产生回波：

$$(90^\circ_x - \tau_e - 180^\circ_x - 2\tau_e - \text{Acq})$$

可以用矢量图来更直观地表达这一序列的效果，如图5-28所示。

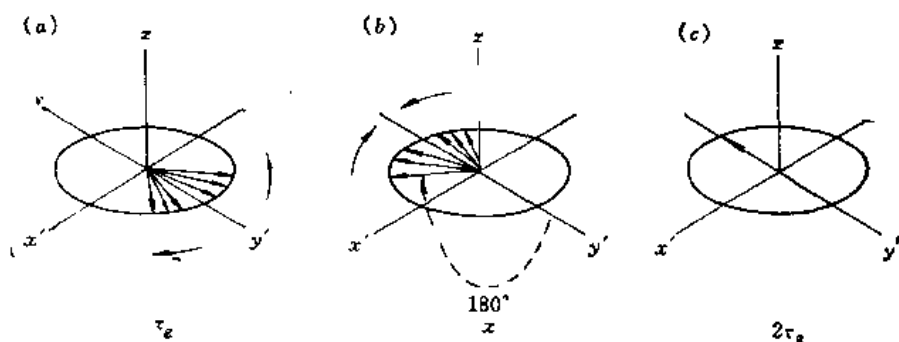


图 5-28 Carr-Purcell脉冲序列的矢量图

第一个 $90^\circ$ 脉冲，引起磁化矢量的相干，纵向或 $z$ 磁化矢量转变为横向矢量。脉冲关闭后，不同的Larmor频率的矢量出现相分散 (Dephasing)， $\tau_e$ 时间后矢量图如5-28(a)所示。此时再给一个 $180^\circ$ 脉冲，矢量的方向完全反转。磁化矢量的旋转运动在反向进行，重新产生相干涉，在 $2\tau_e$ 后产生回波，此时所有的磁化矢量回到同一相位。这一自旋-回波产生了两个FID。采用了 $180^\circ$ 脉冲后，自旋-回波的振幅与磁场的非均匀性及化学位移没有关系，回波呈现指数衰减，这是由于自旋-自旋弛豫过程引起的。

自旋-回波最重要的特征之一是使同核偶合效果与化学位移分离，这一现象是某些一维编辑脉冲程序及某些二维实验的基础。

通过对 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 异核偶合进行回波调制，可以研究并表达碳原子上连接的质子的多重性 (即区分甲基碳、亚甲基碳、次甲基碳及第四碳)。即在对 $^{13}\text{C}$ 进行 $180^\circ$ 脉冲照射后，对质子进行去偶照射：

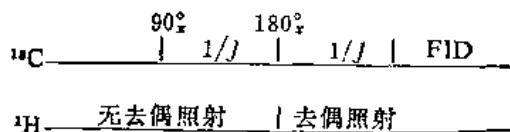


图5-29为采用脉冲序列的过程中各个阶段 $^{13}\text{C}$ -NMR频率矢量的变化，每种类型的碳在图中分别加以说明。在对 $^{13}\text{C}$ 进行 $90^\circ$ 脉冲照射后，谱中所有频率处于同一相位，紧跟着的演化过程中各种类型碳的矢量发生了不同的变化。对第四碳来说，由于不跟质子相连，在演化过程中没有受到 $^1\text{H}$ 去偶作用的影响。在旋转坐标中，这一矢量表达的信号是相对静止的，如图5-29(a)所示。

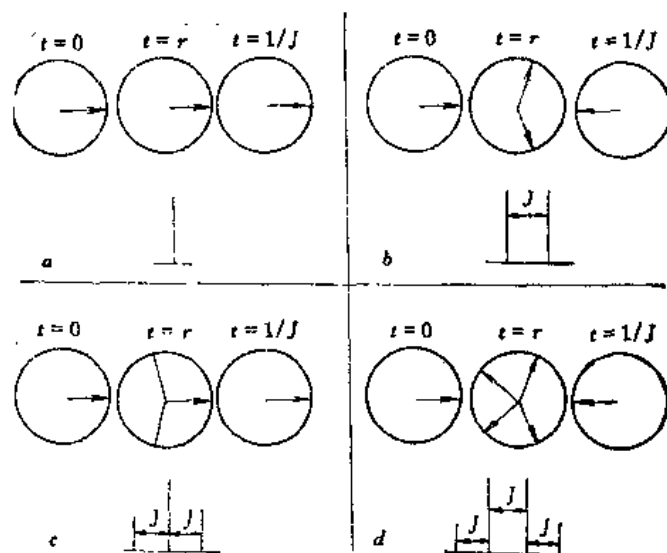


图 5-29 Carr-Purcell回波序列自旋演化过程中 $^{13}\text{C}$ 在 $t=0$ 至 $t=1/J$ 时间段内的矢量相干

(a) 第四碳；(b) 次甲基碳；(c) 亚甲基碳；(d) 甲基碳

在次甲基 $^{13}\text{C}$ 的非去偶谱中可以观察到分裂的双峰。其中一条线频率比中心线高 $J/2$  Hz，另一条线频率比中心线低 $J/2$  Hz。这样，一个矢量比旋转坐标转速快，另一个比它慢。因为两个频率离中心线等距离，相应的矢量的位置在任何时刻都以 $y$ 轴为对称，经 $1/J$ 时间演化后，两个矢量各自旋转了半圈，并指向相反方向。对 $^{13}\text{C}$ 进行 $180^\circ$ 脉冲照射后，引起了一自旋-回波。当 $\text{C-H}$ 偶合继续存在时，两个矢量继续独立旋转，然后在与第四碳矢量相同位置上重新结合。但是对 $^1\text{H}$ 实行去偶照射时， $\text{C-H}$ 异核偶合不再存在， $\text{C-H}$ 的两个频率矢量不再出现相分离，而以一个频率出现。但是在旋转坐标中，这些频率矢量虽不分离，却与第四碳处于相反的相位。最终，在记录的 $^{13}\text{C}$ 图谱中，次甲基碳与第四碳处于相反的相位。这种信号的差别，在以后的序列演化过程中，一直保持下去。 $\text{CH}_2$ 及 $\text{CH}_3$ 官能团有类似的现象。

上面描述的实验方法叫做门控去偶自旋-回波傅里叶变换，简称为SEFT<sup>(18)</sup>。在这一序列中通过对横向磁化矢量的相干，来区分甲基碳、亚甲基碳、次甲基碳及第四碳的信号。采用适当的延迟时间，可以得到相位差为 $180^\circ$ 的单峰。这一结果有助于对碳进行标识。当延迟时间等于 $1/J_{\text{CH}}$ 时，第四碳及亚甲基碳信号为正，其余为负。图5-30为用SEFT脉冲技术获得的低密度聚乙烯的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱图，延迟时间为 $8\text{ms}$ <sup>(19)</sup>。

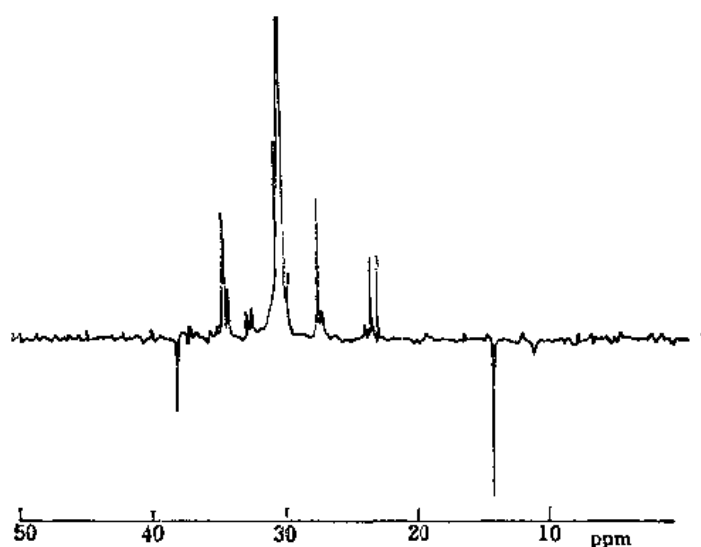


图 5-30 采用SEFT脉冲序列获得的低密度聚乙烯 $^{13}\text{C}$ -NMR谱图  
 $H_0 = 62.5\text{MHz}$

图中正峰相应于第四碳和亚甲基碳，负峰相应于次甲基碳和甲基碳。在44.47ppm处的弱小正峰相应于第四碳的结构，表示低密度聚乙烯中存在微量的四取代支链点<sup>[19]</sup>。

#### 5.2.4 双照射去偶脉冲序列

$^{13}\text{C}$ 与 $^1\text{H}$ 的主要偶合作用是 $^1J_{\text{CH}}$ 。决定它的最重要因素是C—H键的s电子成分。由于 $^1J_{\text{CH}}$ 很大，造成 $^{13}\text{C}$ 谱线相互重叠，因此记录碳谱时必须对 $^1\text{H}$ 去偶。

除了s电子成分以外，取代基的电负性对 $^1J$ 也有影响。随取代基电负性的增加， $^1J$ 相应也增加。以取代甲烷为例， $\text{CH}_4$ 的 $^1J$ 为125Hz，取代甲烷可增大41Hz。

$^2J_{\text{CH}}$ 的变化范围为-5到60Hz。 $^3J_{\text{CH}}$ 在十几Hz之内。有趣的是在芳香环中， $|^2J| > |^3J|$ 。除少数特殊情况， $^4J$ 一般小于1Hz。

在NMR谱研究中，碳谱与氢谱的重要差别是前者普遍采用双照射技术，常规碳谱就是质子噪音去偶的碳谱。此外，在碳谱测定中还有其它一些有实用价值的双照射技术，可用来满足结构测定中的各种特殊需要，如上面提及的SEFT脉冲序列，可用来测定碳原子的种类。下面就几种重要的双照射技术作扼要的介绍。

##### 1. 质子噪音去偶

质子噪音去偶 (Proton Noise Decoupling) 也称宽带去偶 (Broadband Decoupling)，它是在测定 $^{13}\text{C}$ 的同时，另外对样品再加一照射射频，该射频的中心频率在质子共振区的中心，并用噪音加以调制，使之成为频率宽度有1000Hz的宽带射频。在它的照射下，质子迅速跃迁并达到饱和，不再与 $^{13}\text{C}$ 偶合。NMR谱图中每个信号峰代表一种化学环境不同的碳。用这种方法得到的碳谱，容易取得各个碳的化学位移值。当它与偶合谱或偏共振去偶谱对照时，可确定信号碳的类型。



## 2. 偏共振去偏

质子噪音去偶技术可以得到充分简化的碳谱，但同时也把所有与偶合有关的结构信息全部消除了，在有些实验中并不希望如此。为了避免在不去偶碳谱中出现过分复杂的信号，可采用偏共振去偶 (Off-resonance Decoupling) 技术。

偏共振去偶与质子噪音去偶的方法相似，也是在样品测定的同时，另加一照射射频。不过这个照射射频的中心频率在比TMS质子共振频率高500~1000Hz的位置上，并不在样品质子共振区的中心。在这种条件下测得的图谱，只留下偶合最强烈的信息，裂距也被削减到30~50 Hz。所以在这种谱上伯、仲、叔、季碳分别呈四、三、二重峰和单峰。若同时与该化合物的质子噪音去偶碳谱对照，就容易鉴别样品中各信号碳的类型。例如从对乙氧基苯甲醛的两种碳谱 (图5-31) 中，提供的信号碳的类型及其归属的信息列于表5-9中。

## 3. 选择标量-自旋去偏

双照射质子去偶技术及选择标量-自旋去偏 (Selective Scalar-Spin Decoupling) 技术用于表征丁基橡胶的结构，分别得到  $^1\text{H}$  及  $^{13}\text{C}$ -NMR谱，如图5-32及图5-33所示。

丁基橡胶是异丁烯与异戊二烯共聚物，可以生成包括多种多样化学结构的异构体及几何异构体。丁基橡胶溶解在  $\text{CDCl}_3$  溶液中，测定氢谱 (250Hz) 和碳谱 (62.8Hz)。NMR 谱研究表明，在丁基橡胶中，反式构型占90%，顺式构型占10%。

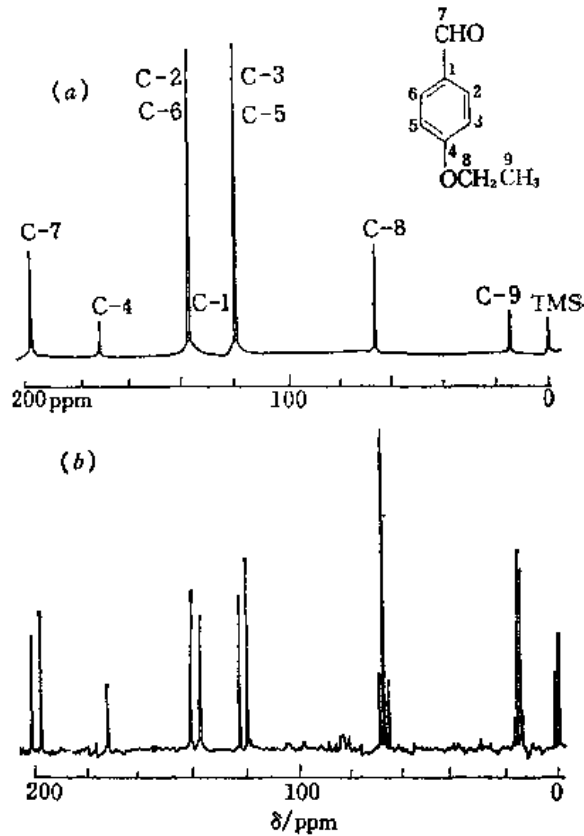


图 5-31 对乙氧基苯甲醛的质子噪音去偶谱 (a) 和偏共振去偶谱 (b) (25.2MHz)

表 5-9 偏共振去偏与质子噪音去偶碳谱对照表

碳的编号	9	8	3,5	1	2,6	4	7
化学位移/ppm (图5-31a)	15	67.5	120	136.3	137.5	171.3	198.6
裂分数 (图5-31b)	4	3	2	1	2	1	2
信号碳类型	$-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c}   \\ \text{CH} \\   \end{array}$	$-\text{CH}$	$-\text{C}-$	$-\text{CH}$	$-\text{C}-$	$-\text{CH}$

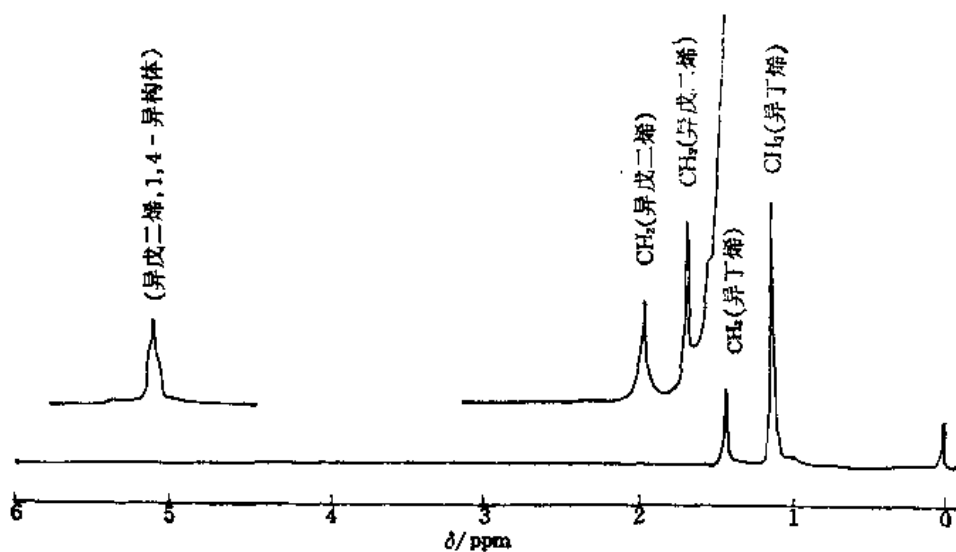


图 5-32 丁基橡胶的<sup>1</sup>H-NMR谱

所谓“选择标量-自旋去偶”，即用选择过的频率照射某一特定质子，以消除该质子与碳的偶合，但不影响体系中其余磁核的自旋。图 5-33 为丁基橡胶选择去偶后的<sup>13</sup>C-NMR谱<sup>[20]</sup>。通过对异戊二烯聚合单元亚甲基质子位于 1.94 ppm 共振的选择射频照射，使原来位于 23.37 及 57.8 ppm 两组三重峰变为两个单峰（如图 5-33 b）。这一现象说明这两组信号可归属于异戊二烯聚合单元的亚甲基碳。根据它们化学位移的差别，可标识为 C-4 及 C-1。同样，对 1.65 ppm 共振的质子的选择去偶照射，可使位于 19.21 ppm 甲基碳的四重峰变成两重峰。这一剩余偶合的偶合常数为 7.45 Hz，跟聚异戊二烯均聚物的偶合常数  $J = 7.44$  Hz 相吻合<sup>[20]</sup>。

#### 4. 门控去偶和反门控去偶

在碳谱测定中，选择适当的脉冲操作程序，就可以获得门控去偶（Gated Decoupling）去反门控去偶（Inverse Gated Decoupling）碳谱。

门控去偶碳谱的操作序列如图 5-34。

图中横坐标为时间坐标，在这里质子噪音去偶照射不再是连续的，而是像碳信号的测定那样受开关控制。这两种控制在时间上有固定的对应关系。“ $t_d$ ”为去偶照射进行的时间。它的范围应保证<sup>13</sup>C建立起最大 NOE 所需要的粒子数平衡。与“ $t_d$ ”衔接的是测定脉冲“ $t_p$ ”，它的

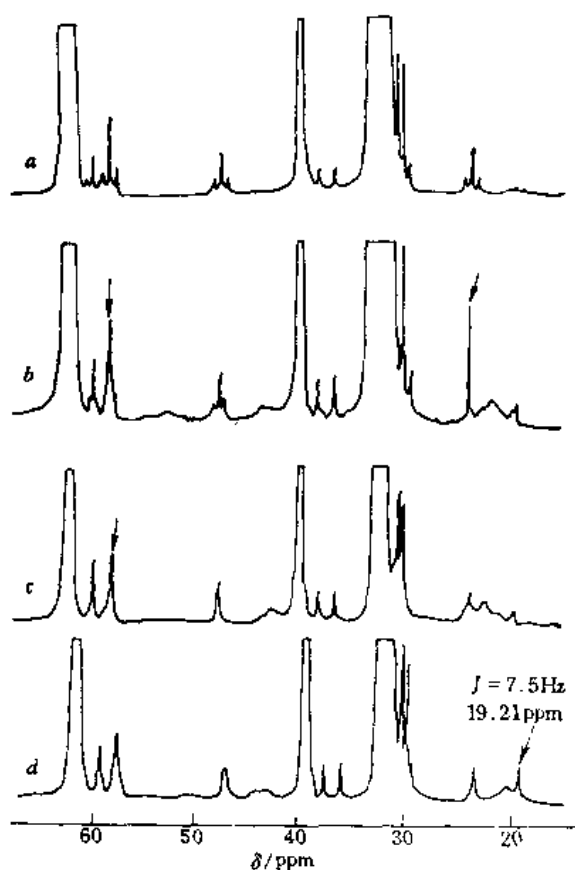


图 5-33 丁基橡胶<sup>13</sup>C-NMR谱  
(a) 偏共振去偶谱；(b)，(c)，(d) 分别为对质子 1.94，1.41，1.65 ppm 共振照射进行选择去偶谱

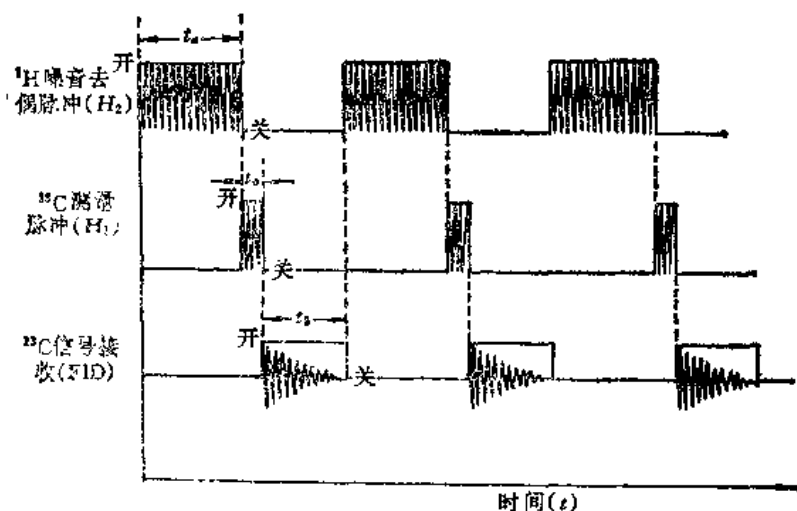


图 5-34 门控去偶操作序列

长度取决于激发 $^{13}\text{C}$ 所需要的倾角 $\theta$ (见式5-14)。与“ $t_1$ ”相衔接的是信号接收时间“ $t_2$ ”。“ $t_1$ ”、“ $t_2$ ”和“ $t_3$ ”为一次测定周期。去偶照射在“ $t_2$ ”和“ $t_3$ ”中是停止的，所以接收的信号是不去偶的。但因为“ $t_2$ ”和“ $t_3$ ”两过程的时间不太长，“ $t_1$ ”过程在 $^{13}\text{C}$ 核中所建立的 NOE 粒子数的新的平衡关系，在“ $t_2$ ”和“ $t_3$ ”中仍能维持。所以在“ $t_3$ ”过程接收的是没有去偶却保留 NOE 增强的 $^{13}\text{C}$ 信息。在计算机控制下，累积几千次头尾衔接的测定周期，就能得到既保留质子偶合，又保留 NOE 的碳谱。与一般的偶合谱相比较，这种方法测定的 NMR 谱的灵敏度要高得多。还有一种既消除偶合，又没有 NOE 的碳谱脉冲序列：反门控去偶碳谱。这种碳谱可用于定量测定。其脉冲序列如图 5-35。

这套操作序列与门控去偶操作不同，它的方法是在观测 FID 信号的同时，加上去偶脉

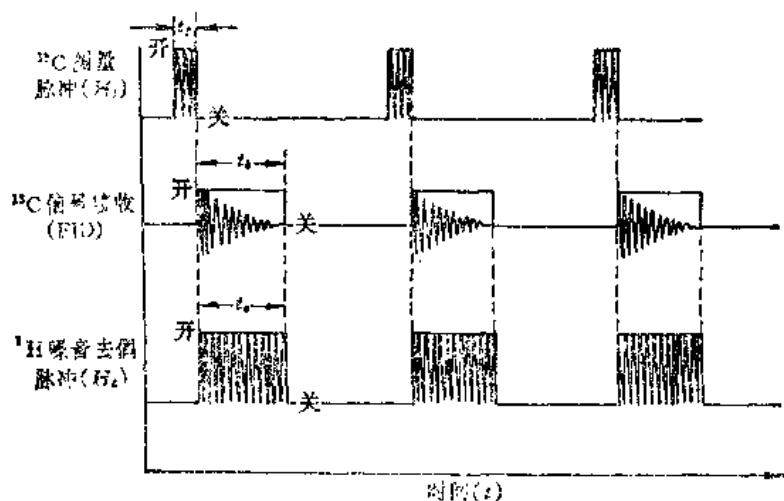


图 5-35 反门控去偶操作序列

冲。在整个 $^{13}\text{C}$ 信号接收时间“ $t_a$ ”内，样品始终受到质子噪音去偶照射，所以输出的信号是完全去偶的。但因为去偶脉冲前 $^{13}\text{C}$ 未经扰动，信号接收时间又不长，去偶照射在此期间还来不及建立 $^{13}\text{C}$ -NOE所需的粒子数平衡，所以测定过程中没有NOE。如果两次测定的时间足够长（一般为 $5T_1$ ），可使NOE完全消失。由许多次累加得到的将是完全去偶、并且没有NOE的 $^{13}\text{C}$ 谱。这种类型的碳谱能适用于定量分析。将它与一般的质子噪音去偶谱对比，还可以求得 $^{13}\text{C}$ 的NOE。图5-36为用三种方法测得的氯仿的碳谱。在图5-36(a)中，因为 $^{13}\text{C}$ 信号分裂，灵敏度下降、在复杂分子中，更有信号重叠的困难。图5-36(c)的灵敏度虽高，但不能用作定量分析。采用反门控去偶技术得图5-36(b)，它既有去偶谱灵敏度高和分辨率好的长处，又能真实地反映 $^{13}\text{C}$ 信号强度与数量间关系的优点。若与实验中的其它操作配合，就可以得到能定量的碳谱。如果与图5-36(c)的信号相比，还可得到氯仿 $^{13}\text{C}$ 的NOE。

碳谱研究中还有一些双照射序列在研究高分子结构中有一定的作用，如 $^{13}\text{C}$ 共振的选择激发的方法有DANTE序列及SELDOM系列<sup>[21~23]</sup>。

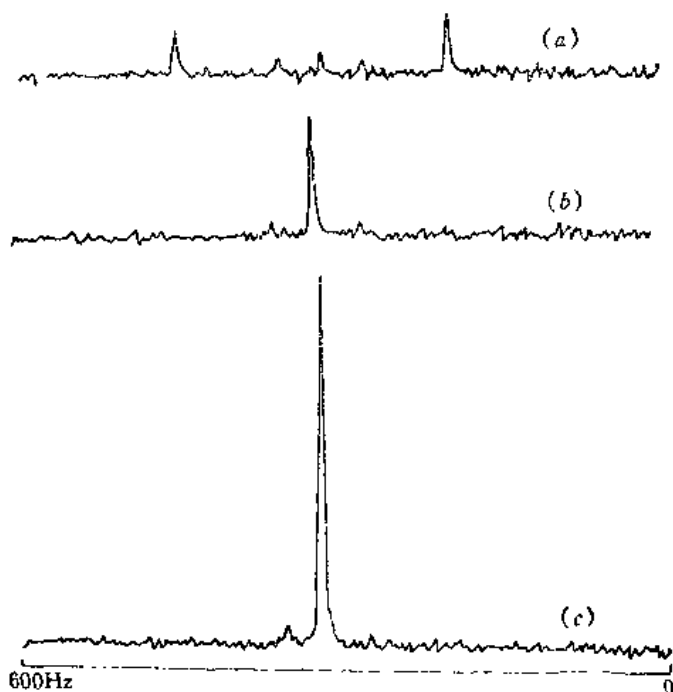


图 5-36 氯仿的三种碳谱：(a) 偶合谱；(b) 反门控去偶谱；(c) 质子噪音去偶谱

### 5.2.5 用极化转移脉冲序列增强信号

共振信号的增强，通常可通过极化-转移的方法来实现。这种方法通常用互相偶合的质子作极化源，磁核作为极化的接收体。极化转移通常通过一个键的标量偶合，即J偶合来进行。

#### 1. 选择频率极化转移

以 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 自旋体系为例，说明选择频率极化转移过程 (Selective-Frequency Polarization Transfer)。在 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 较弱的偶合体系中存在四个能级：两个 $^1\text{H}$ 能级及两个 $^{13}\text{C}$ 能级。低频线H<sub>1</sub>是质子谱中来自质子与 $^{13}\text{C}$ 以 $\alpha$ -自旋状态（低能状态）相键合的分子。高频质子线

$H_a$ 是由于与 $^{13}C$ 以 $\beta$ -自旋状态(高能状态)的分子引起的。 $^{13}C$ 谱中有类似的情况。在热平衡状态,极化度是由各种状态的集居数的差别决定的。由于磁旋比 $\gamma_H$ 大约为 $\gamma_C$ 的四倍,碳与质子的集居数的差别大约为1:4。磁核间的偶合,意味着一个核的状态取决于与之偶合的另一个核的状态。当 $90^\circ$   $^1H$ 脉冲照射样品时,质子磁化矢量绕 $90^\circ$ 轴旋转。对 $H_a$ 共振线,质子磁化矢量在旋转坐标中较慢地进动。对 $H_b$ 共振线,质子则以较快的速度进动。这些偶合状态可用一个射频照射来混合。用 $180^\circ$ 频率-选择脉冲来照射 $H_a$ 质子。这种软脉冲或选择脉冲只是转化一下 $\alpha$ 和 $\beta$ 状态的集居数。 $H_a$ 质子线的倒转,引起了集居数的转化,同样也引起了相应能级的碳的跃迁强度的变化。在测定的 $^{13}C$ 谱中, $C_a$ 和 $C_b$ 的相对信号强度不是1:1,而是(-3):( +5)。集居数的转化使 $^{13}C$ 的信号增强了四倍。

在实验上,集居数的转化可以用选择的 $180^\circ$ 脉冲以任何选择的 $^1H$ 线的频率照射来实现,在 $^{13}C$ 脉冲以其一个边峰频率照射后,立即对 $^1H$ 进行去偶照射。SPT实验的局限在于,每次只能增强一条线。

## 2. 全面极化

可以设计一脉冲系列,产生全面的极化增强,以代替SPT实验中的选择增强。这个非选择性的极化转移的基本INEPT (Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer) 的脉冲序列表达如下<sup>[24]</sup>:

$$\begin{array}{c}
 ^1H \quad \underline{90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - 90^\circ} \quad \tau = 1/4 J_{CH} \\
 ^{13}C \quad \underline{\quad \quad \quad 180^\circ \quad 90^\circ} \quad \text{FID采样}
 \end{array}$$

先对 $^1H$ 进行 $90^\circ$ 脉冲照射,经演化 $\tau$ 时间后,出现质子的横向磁化,这一磁化在 $180^\circ$ 脉冲照射下重新聚焦为自旋回波。在延迟时间 $2\tau$ 中点后施行的 $^{13}C$ 脉冲,使回波被标量偶合 $J_{CH}$ 调制。由于 $\tau = 1/4 J_{CH}$ ,在 $2\tau$ 时刻两个质子磁化矢量相位完全相反,从而实现集居数的转换。第二个 $90^\circ$ 脉冲使一磁化矢量绕 $+z$ 和 $-z$ 轴旋转。由于 $J_{CH}$ 时间较短,上述脉冲系列能增强分子中所有质子化的 $^{13}C$ 。通过对 $^{13}C$ 进行 $90^\circ$ 脉冲操作,便形成了 $^{13}C$ 多重峰的增强效应。得到的 $^{13}C$ 的双重峰强度相等,但方向相反。反向峰可通过在 $^{13}C$   $90^\circ$ 脉冲后,增加一延迟时间予以消除。

上述序列的周期取决于质子的 $T_1$ 值,因而在单元时间里可得到比NOE更好的效果。INEPT方法的灵敏度增益为 $(C_T/H_T)^{1/2} \cdot (\gamma_H/\gamma_C)$ 。

### 5.2.6 碳的多重性及连续性的测定

INEPT序列稍加改进后,便可用来测定碳键合的多重性。如果在同时进行的去偶及信号采集之前加一延迟时间 $\Delta$ ,可以使信号为零或为负值,取决于与碳相连的质子数。若 $\Delta = 1/2 J_{CH}$ ,在碳谱中仅能看到次甲基的信号。如果 $\Delta = 3/4 J_{CH}$ , $CH_3$ 及 $CH$ 的信号为正, $CH_2$ 的共振则反转了。

例如,INEPT脉冲序列曾被用来研究低密度聚乙烯和乙-丙共聚物,试验磁场为125.77 MHz,次甲基及亚甲基区域碳谱如图5-37<sup>[25]</sup>。

图中INEPT试验延迟时间为 $3/4 J_{CH}$ ,甲基及次甲基碳信号为正,亚甲基碳信号为负。观察到了15种不同的次甲基碳,说明了分子链中存在着15种不同的支链点。这一技术还成功

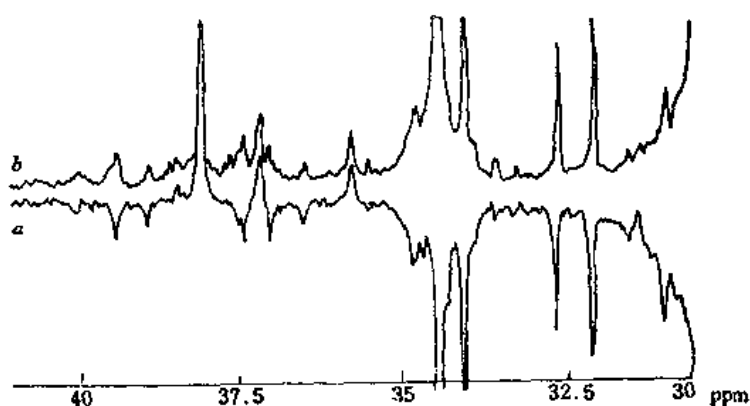


图 5-37 (a) 低密度PE  $^{13}\text{C}$  INEPT谱; (b) 质子去偶谱

地研究了乙烯-己烯-(1)共聚物及聚丙烯<sup>[26,27]</sup>。

INEPT脉冲试验的局限性是谱图过于复杂。

INEPT的谱图过于复杂,为了克服这一缺点,人们又发展了一套称为DEPT(Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)的脉冲序列<sup>[28]</sup>,如图5-38所示<sup>[29]</sup>。

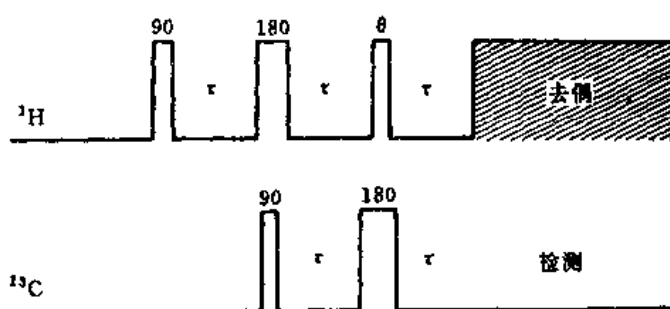


图 5-38 DEPT的脉冲序列

第三次 $^1\text{H}$ 脉冲分别在 $\theta=45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ 下进行,延迟时间为 $1/2 J_{\text{CH}}$

在试验中选择不同的质子旋转角 $\theta_1=45^\circ, \theta_2=90^\circ, \theta_3=135^\circ$ 。 $\text{CH}, \text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3$ 的子光谱可以从光谱的组合中获得<sup>[30]</sup>。

$$\text{CH} = \theta_2 - c(\theta_1 + a\theta_3) \quad (5-19)$$

$$\text{CH}_2 = \theta_1 - a\theta_3 \quad (5-20)$$

$$\text{CH}_3 = \theta_1 + a\theta_2 - b\theta_3 \quad (5-21)$$

式中 $\theta_1, \theta_2$ 及 $\theta_3$ 分别为质子第三次脉冲时在不同角度下测定的分光谱; $a, b$ 和 $c$ 的理论值分别为1.0, 0.707和0,实际使用时按试验条件稍有变化<sup>[26,29]</sup>。

DEPT脉冲序列被用来测定苯乙烯(S)及马来酸酐(MAn)共聚物的各种碳的子光谱,如图5-39。共聚物样品中含S约52%。

图5-39的反门控去偶NMR谱(子谱d)中有三个宽峰,在CH子谱(c)中,29ppm为溶剂杂质峰,44及52ppm峰为亚、次甲基碳的信号。在 $\text{CH}_2$ 子谱中,化学位移35ppm峰是亚甲基

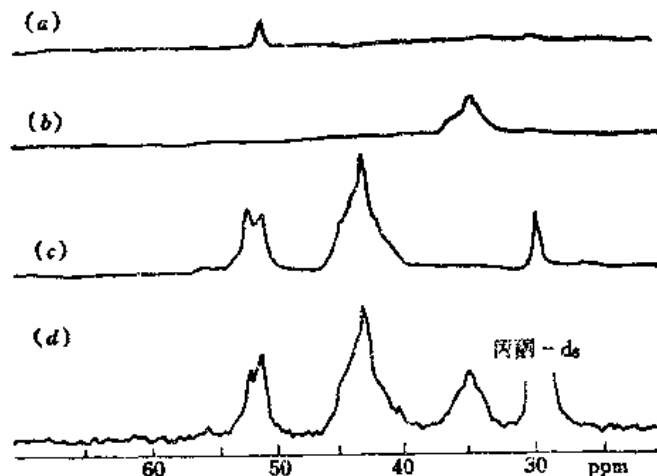


图 5-39 S-MAn共聚物脂肪链部分的<sup>13</sup>C-NMR谱  
DEPT脉冲序列测定的CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH的子光谱分别表示为(a), (b), (c);  
(d)为反门控去偶去NOE的普通NMR谱。测定磁场为75.46MHz

碳的信号(子谱b)。CH<sub>3</sub>子谱(a)则为共聚物组成序列的特征峰<sup>[31]</sup>。

DEPT是研究碳的质子多重性的简便而有效的脉冲序列。它在研究高分子溶液或固体状态的结构方面有很大的价值<sup>[30, 32]</sup>。

由于<sup>13</sup>C的自然丰度很低,所以在高分子碳链中出现<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C连续结构的概率很小,因而NMR谱中<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C偶合的信号强度只有<sup>13</sup>C单核信号的1/200。但是采用被称为INADEQUATE的脉冲序列,可以使<sup>13</sup>C单峰信号变得很弱,从而呈现<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C自旋偶合的信号<sup>[33]</sup>。

### 5.2.7 碳谱解析示例

某增塑剂的分子式为C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>,测得的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C-NMR谱如图5-40所示。另外,从其偏共振去偶谱获得信号分裂数为表5-10。试推断其结构。

表 5-10 未知样品偏共振去偶碳谱信息表

δ <sub>c</sub> /ppm	11.0	14.1	23.1	23.9	29.1	30.6
裂分数	4	4	?	?	?	?
δ <sub>c</sub> /ppm	39.0	68.1	128.9	130.9	132.8	167.6
裂分数	2	3	?	?	?	1

注: ? 表示裂分数不易分辨。

根据未知物组成可算出其不饱和数为6。从<sup>1</sup>H及<sup>13</sup>C-NMR谱及偏共振去偶谱得到如下信息: 1. 分子中有24个碳,但谱上只有12个信号峰,表示分子是对称的。2. δ<sub>c</sub>=167ppm的单峰强度较低,可能是共轭酯或共轭羧基中的羰基碳。3. 在δ<sub>c</sub>=128~133ppm间有3个信号,考虑到分子的不饱和数,推测它们是苯环碳的信号。4. 在δ<sub>c</sub>=68.1ppm处的信号呈三重分裂,分子信号呈二重分裂,推测是—CH<。6. 在δ<sub>c</sub>=20~30ppm之间的4个信号,虽不能分辨裂分的数目,但可推断它们是连接氢原子的烷基碳。7. δ<sub>c</sub>=11.0和14.1ppm都

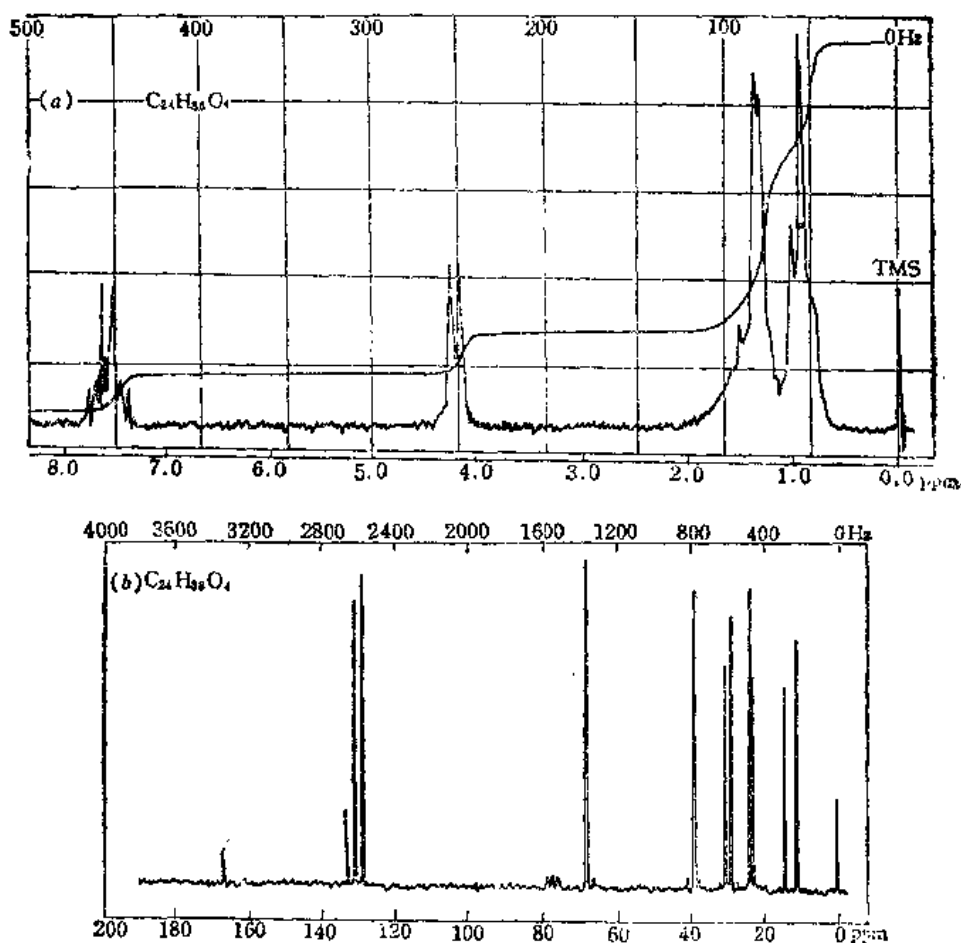
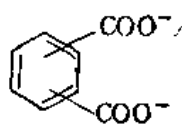


图 5-40 (a) 化合物 $C_{24}H_{38}O_4$ 的氢谱 (60MHz)  
(b) 化合物 $C_{24}H_{38}O_4$ 的常规碳谱 (25.2MHz)

呈四重分裂，代表着两个甲基碳。8.  $\delta_H=7.55\text{ppm}$ 为4个H，多重峰，根据芳烃的峰形可推测为邻二取代苯的衍生物。9.  $\delta_H=4.08\text{ppm}$ 为4个H，二重峰，表明分子中有两个等同的 $-\text{OCH}_2\text{CH}$ ，这与碳谱相一致。10.  $\delta_H=1.3\text{ppm}$ 为18个H，多重峰，可能为环境相近的饱和烷基氢。11.  $\delta_H=0.91\text{ppm}$ 为12个H，三重峰，可能是4个 $\text{CH}_2\text{CH}_3$ 结构单元中的 $\text{CH}_3$ 信号。12. 在低场区无质子信号，说明在碳谱中碳基的信号不是出自羧基而是出自酯基，且该酯基与苯环直接相连，呈共轭状态。13. 该化合物的氢谱，信号峰并不多，但各信号都成双地代表相应的基团。推知未知物是苯的对称二取代化合物。综上所述，分子中具有下列结构单元：



(A)



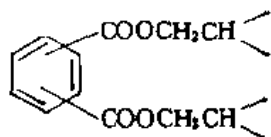
(B)



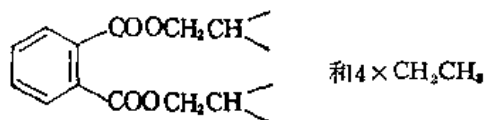
(C)



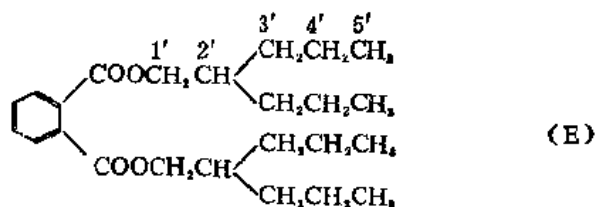
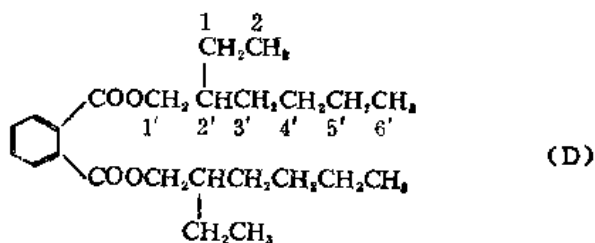
考虑到分子中只有 4 个氧，所以(A)和(B)应合并得到：



在碳谱的芳碳区仅有 3 个峰，推知未知物是对称的邻二取代苯。至此可以确定的结构单元是：



从分子式中减去这两部分，尚余  $\text{C}_4\text{H}_8$ 。由于 6 个不饱和数已全部用在上述结构中，因此尚余的  $\text{C}_4\text{H}_8$  只能是插在上述结构单元中间的甲基。分子既然是对称的，因而可以排列出下面的两种结构式：



(E) 中应有 9 个碳的信号峰，而且 4 个甲基是完全等同的，这两点与观察到的碳谱不一致，应该排除。其次，比较酯基信号碳的化学位移，(D) 的计算值与实测值更为接近。计算值与实测值列于表 5-11。

因此，该  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{O}_4$  的分子结构应如(D)所示。该化合物常用作聚氯乙烯树脂的增塑剂。

表 5-11 酯基信号碳化学位移值

化合物 (D)		化合物 (E)		$^{13}\text{C}$ 实测值 ( $\delta_c/\text{ppm}$ )
碳编号	计算值	碳编号	计算值	
2'	11.5			10.9
4'	30.0			28.9
5'	23.4	4'	20.9	22.9
6'	14.0	5'	14.3	13.9

## 5.3 二维核磁共振波谱学

在过去的10年中，NMR技术的发展非常迅速，它的应用范围已扩展到自然科学的所有领域。NMR技术在探索高聚物及生物大分子的化学结构及分子构象方面可以提供极其丰富的信息。尤其在研究蛋白质及核酸方面，NMR谱的信息量是如此之巨大，甚至目前最高场强的磁场也不能够分辨和鉴定生物分子的常规一维谱的所有谱线特征。为了在一个频率面上而不是一根频率轴上容纳及表达丰富的信息，扩展NMR谱，使之大于一维已是十分重要的了，这就需要二维(2D)谱学<sup>[10]</sup>。

实际上，某些NMR谱提供的信息本质上是二维的。例如，磁核的自旋-自旋偶合，在普通的一维谱中会导致不同的化学位移共振线的多重分裂。有时可以较详细地分析多重线的结构和比较裂分来鉴定彼此有偶合的自旋，但是有时又很难区别表观上分裂成双重线的二条线是否会两个独立的化学位移。自旋-自旋偶合使邻近的核自旋关联。相关信息是一种二维信息，最好用一个相关矩阵来表示：行与列可以鉴定为个别的核，而非对角线矩阵元表示二特定磁核间的偶合，这样的一张相关图确实可以作为2D相关谱直接测量到。图中对角线代表常规的一维谱，面交叉峰则表示不同化学位移位置上的核自旋间的偶合的强度（参阅图5-54, 59, 63, 67）。

需要用二维谱表示的第三个现象是化学交换。NMR谱上的化学位移的变化可用来表示分子组分在不同的化学环境间的交换，用2D谱可以直观地表示化学交换过程，测定交换途径和速率常数。

1974年，R. R. Ernst用分段步进采样，然后进行两次傅里叶变换，得到了第一张二维NMR谱，从而开创了多维谱研究的新纪元。事实证明，2D NMR技术对生命科学、药理学、高分子材料科学的研究和发展具有深远的意义。本节将介绍二维谱的概况及其在分子、生物大分子结构研究中的应用。

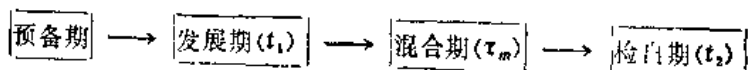
### 5.3.1 二维NMR谱概述

在NMR测量中，自由感应衰减FID信号通过傅里叶变换，从时畴谱 (Time Domain Spectrum) 转换成频畴谱 (Frequency Domain Spectrum)——谱线强度与频率的关系，这是一维谱，因为变量只有一个——频率。

当变化一些实验条件，如浓度、温度、pH值等，人们可以得到一系列谱线，虽然所变化的参数可以说是“第二个变量”，但这些谱线簇仍是一维谱，因为第二维的变量的作用一目了然，毋需通过计算表明。与此类似，反转恢复法测定 $T_1$ 的谱线簇亦属一维谱（见图5-27）。

二维谱是有两个时间变量，经过两次傅里叶变换得到的两个独立的频率变量的谱图。一般把第二个时间变量 $t_2$ 表示采样时间，第一个时间变量 $t_1$ 则是与 $t_2$ 无关的独立变量。前面所讨论的自旋-回波中的时间 $\tau$ 就是一个例子， $\tau$ 的长短是可变的，它与 $t_2$ 无任何关系，是一个独立变量。

二维谱有多种方式，但其时间轴可归纳为下面的方块图：



预备期：预备期在时间轴上通常是一个较长的时期，它使实验前体系能恢复到平衡状态。

发展期( $t_1$ )：在 $t_1$ 开始时由一个脉冲或几个脉冲使体系激发，使之处于非平衡状态。发展期的时间 $t_1$ 是变化的。

混合期( $\tau_m$ )：在这个时期建立信号检出的条件。混合期有可能不存在，它不是必不可少的。

检出期( $t_2$ )：在检出期内以通常方式检出FID信号。

与 $t_2$ 轴相对应的 $\omega_2$ (或 $\nu_2$ )轴，是通常的频率轴，与 $t_1$ 轴对应的 $\omega_1$ 是什么，则决定于在发展期是何种过程。

二维谱的形成可以用图5-41说明。

图5-41(a)从左到右为 $t_2$ 增大的方向，曲线簇从下到上为 $t_1$ 增大的方向。初始函数为 $S(t_1, t_2)$ 。对 $t_2$ 进行傅里叶变换，暂将 $t_1$ 作为非变量，结果如图5-41(b)所示。

如果在图5-41(b)的左端作一截面，从右端( $t_1$ )的方向来看是一正弦曲线，进行对 $t_1$ 的傅里叶变换，最后得到 $S(\omega_1, \omega_2)$ ，如图5-41(c)所示。

可以用数学式来表达上述过程：

$$\begin{aligned}
 & \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-i\omega_1 t_1} \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 e^{-i\omega_2 t_2} S(t_1, t_2) \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{-i\omega_1 t_1} S(t_1, \omega_2) \\
 &= S(\omega_1, \omega_2)
 \end{aligned} \tag{5-22}$$

或简写作：

$$S(t_1, t_2) \Rightarrow \text{FT}^2 \Rightarrow S(\omega_1, \omega_2) \tag{5-23}$$

图5-41(c)显示了一个二维谱的典型例子。反转恢复测定 $T_1$ 的方法中也有两个时间变量，但从函数关系式来看与二维谱有区别：

$$S(t_1, t_2) = e^{-t_1/T_1} \cos \omega_2 t_2 \tag{5-24}$$

$t_1$ 与 $S$ 之间并无周期性变化的函数关系，因此所得结果不是二维谱。

二维核磁共振谱有两种主要展示形式。一是堆积图(Stacked Trace Plot)，一是等高线图谱(Contour Plot)。堆积图由很多条“一维”谱线紧密排列而成类似于图5-27中展示的反转恢复法测 $T_1$ 的线簇。堆积图直观，有立体感，但难以找出吸收峰的频率，大峰后面可能

隐藏较小的峰。等高线图类似于等高线地图，最中心的圆圈表示峰的位置，圆圈的数目表示峰的强度。最外圈表示信号的某一强度  $C$ ，其内的第二、三、四圈分别表示强度为  $2C$ 、 $4C$ 、 $8C$  等。这种图示法的优点是易于找出峰的频率，作图快；缺点是低强度的峰可能漏画。等高线图较常采用，位移相关谱则全部采用等高线图。

二维NMR谱可分为三大类。1)  $J$  分辨谱 ( $J$  Resolved Spectroscopy)，2) 化学位移相关谱 (Chemical Shift Correlation Spectroscopy)，3) 多量子谱 (Multiple Quantum Spectroscopy)。

$J$  分辨谱亦称  $J$  谱，或称  $\delta$ - $J$  谱。它的一个频率轴  $F_1$  包含偶合信息，另一个轴  $F_2$  包含化学位移的信息。它把化学位移和自旋偶合的作用分辨开来。 $J$  谱包括同核  $J$  谱及异核  $J$  谱。

化学位移相关谱也称为  $\delta$ - $\delta$  谱。它的两个频率轴都包含化学位移的信息。有三种位移相关谱：异核偶合、同核偶合、交叉弛豫和化学交换。二维交换谱反映了由于化学位移，构象和分子运动，以及NOE所引起的磁化矢量交换的信息。

通常所测定的NMR谱线为单量子跃迁 ( $\Delta m = \pm 1$ )。发生多量子跃迁时， $\Delta m$  为大于 1 的整数。用二维谱方法可以检出多量子跃迁。它所引入的 2D INADEQUATE 方法可用于研究碳原子的连接顺序。

由于 2D 谱的灵敏度比普通的去偶碳谱要低，对于高分子样品，由于峰形较宽且互相叠合，给做 2D 谱带来一定的困难。但随着仪器及软件的发展，2DNMR 谱已可提供关于高聚物样品的结构、构象、组成和序列结构的信息。各类 2D NMR 谱在 高分子研究 中能给出的信息列于表 5-12 中。

表 5-12 各种 2D 实验信息表

实验名称	频率轴		信息内容
	$F_1$	$F_2$	
异核 $J$ 谱	$J_{CH}$	$\delta_C$	异核偶合常数
同核 $J$ 谱	$J_{HH}$	$\delta_H$	同核 $J$ 和 $\delta$
异核位移相关谱	$\delta_H$	$\delta_C$	$\delta_H$ 与 $\delta_C$ 的相关性
COSEY	$\delta_H$	$\delta_C$	标量偶合相关性
NOESY	$\delta_H, J_{HH}$	$\delta_H, J_{HH}$	关联交叉弛豫的核
INADEQUATE	$\delta_A + \delta_X$	$\delta_X$	碳原子连接顺序

注：COSEY, NOESY, INADEQUATE 的含义请分别阅读本章 5.3.2 的第 4, 5, 6 节。

### 5.3.2 二维NMR谱在 高分子结构研究 中的应用

#### 1. 同核 $J$ 分辨谱

同核  $J$  谱的脉冲序列及对时间坐标的说明如图 5-42 所示。从图可以看到，这与自旋-回波的脉冲序列相似，其机理也是同核偶合体系自旋-回波的  $J$  调制。现以同核 AX 体系为例。在  $x'y'$  平面上的横向磁化矢量可以用复数来表示，采用复数来讨论横向磁化矢量在  $x'y'$  平面上的运动。

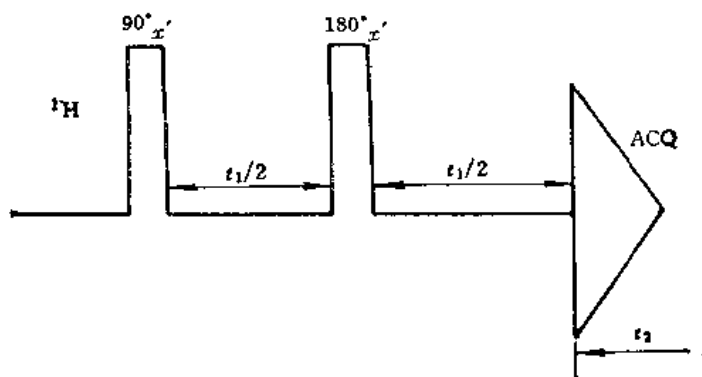


图 5-42 同核 J 谱脉冲序列

首先讨论 A 核的宏观磁化矢量。经  $90^\circ$  脉冲之后，A 核的两个横向磁化矢量： $\mu_{xy}(A_1)$  与  $\mu_{xy}(A_2)$  在  $x'y'$  平面上逐渐分散开，它们所对应的信号强度分别为  $I_{A1}$  与  $I_{A2}$ 。设  $\mu_{xy}(A_1)$  在  $x'y'$  平面上转动的角速度于  $180^\circ$  脉冲之前为  $2\pi(\nu_A + J/2)$ ，在  $180^\circ$  脉冲之后为  $2\pi(\nu_A - J/2)$ ； $\mu_{xy}(A_2)$  在  $x'y'$  平面上转动的角度则是在  $180^\circ$  脉冲之前为  $2\pi(\nu_A - J/2)$ ， $180^\circ$  脉冲之后变作为  $2\pi(\nu_A + J/2)$ 。

设横向磁化矢量与  $y'$  轴构成的夹角为  $\phi$ ，其对应的核磁信号则正比于  $e^{i\phi}$ 。在第二个  $t_1/2$  的终点有：

$$\phi_{A1} = \pi - \pi J t_1 \quad (5-25)$$

$$\phi_{A2} = \pi + \pi J t_1 \quad (5-26)$$

须注意，在采样时间  $t_2$  开始之后，横向磁化矢量在  $x'y'$  平面上转动的角速度不再改变，所以有：

$$\phi_{A1} = (\pi - \pi J t_1) + 2\pi(\nu_A - J/2)t_2 \quad (5-27)$$

$$\phi_{A2} = (\pi + \pi J t_1) + 2\pi(\nu_A + J/2)t_2 \quad (5-28)$$

亦即

$$I_{A1} \propto e^{i(\pi - \pi J t_1)} \cdot e^{i(2\pi\nu_A - \pi J)t_2} \quad (5-29)$$

$$I_{A2} \propto e^{i(\pi + \pi J t_1)} \cdot e^{i(2\pi\nu_A + \pi J)t_2} \quad (5-30)$$

对 X 核的处理与 A 核相同，可以得到：

$$I_{X1} \propto e^{i(\pi - \pi J t_1)} \cdot e^{i(2\pi\nu_X - \pi J)t_2} \quad (5-31)$$

$$I_{X2} \propto e^{i(\pi + \pi J t_1)} \cdot e^{i(2\pi\nu_X + \pi J)t_2} \quad (5-32)$$

以上四式经两次傅里叶变换之后，得图 5-43。通过计算机处理，可将图 5-43 中对应两点的连线扭转一个角度，使之垂直于底边，这样就得到了图 5-44。从图可见  $\delta$ 、 $J$  两者的作用已分开： $\omega_2$  方向显示的是化学位移，该图在  $\omega_2$  方向的投影犹如全去偶谱图； $\omega_1$  方向显示的是偶合常数数值及峰的裂分情况。

同核  $AX_2$ ， $AX_3$  体系可仿照上述方式进行讨论，最后所得的结果都是类似的： $\omega_2$  方向反映化学位移，在  $\omega_2$  方向的投影为全去偶图，化学位移等价的一种核显示一个峰， $\omega_1$  方向反映了峰的裂分情况，偶合常数数值及峰组的峰数（三重峰、四重峰）一目了然。

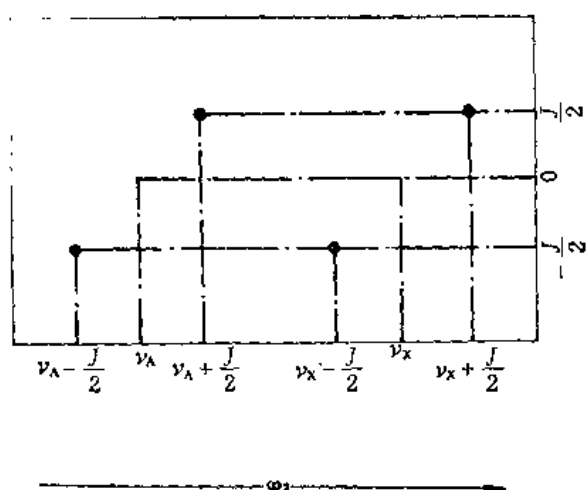


图 5-43 同核AX体系J谱

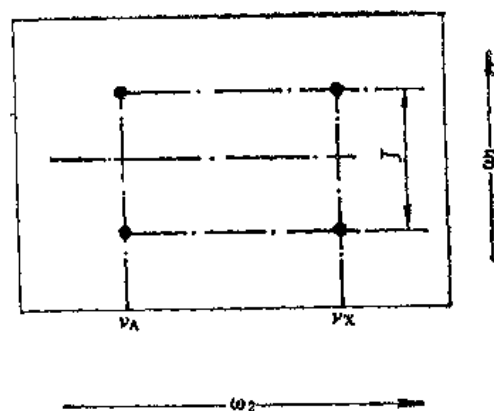


图 5-44 经转动后同核AX体系J谱

在通常的一维谱中，往往由于 $\delta$ 值相差不大，谱带互相重叠。静磁场不均匀性引起峰的加宽，加重了峰的重叠现象，使得每种核的裂分峰形常常不能清楚地显示，偶合常数也不易读出。在二维谱中，只要化学位移 $\delta$ 略有差别，峰组的重叠即可避免。

对图5-42的脉冲序列再补充两点：

(1)  $180^\circ$ 脉冲可改为 $180^\circ$ 脉冲。

(2)  $t_1$ 是一个变量。在实际操作中，在第一个 $180^\circ$ 脉冲之后，每隔 $2\tau$ 就重复一个 $180^\circ$ 脉冲，并在每个 $180^\circ$ 脉冲后的 $\tau$ 时刻，即回波形成时进行采样。

2D同核J谱的例子如图5-45及图5-46<sup>[34]</sup>。

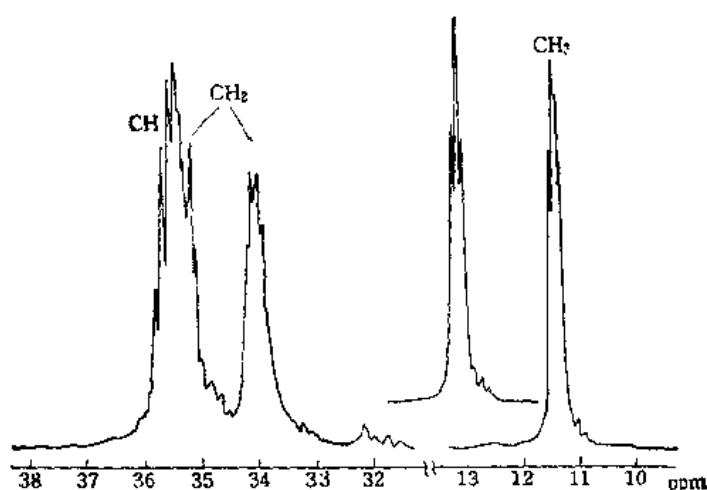


图 5-45 无规聚氧化丙烯( $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}$ )<sub>n</sub>的<sup>1</sup>H-NMR谱



(500MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C)

图中插入的模拟 $-\text{CH}_2$ 的<sup>1</sup>H-NMR谱是根据图5-46的2D谱数据计算出来的。

在图5-45及图5-46中，可以看出同一聚合单元内质子间的偶合情况，因为氧原子将聚合单元彼此隔开了。图中谱带的重叠现象，是由于空间异构排列顺序引起的。在500MHz 2D $J$ 分辨谱中，可以清楚地看到5个主要的二重峰。它们分别对应于不同的空间序列结构。有趣的事是，尽管这些空间异构体有不同的化学位移，但是它们的偶合常数都是6.5Hz。根据这些数据，甲基区域的NMR谱可以模拟出来，如图5-46中插入谱所示。比较模拟谱及一维谱，可以看出它们是非常一致的。同核2D $J$ 谱还可用来研究共聚物序列及帮助环氧树脂的标识<sup>[34]</sup>。

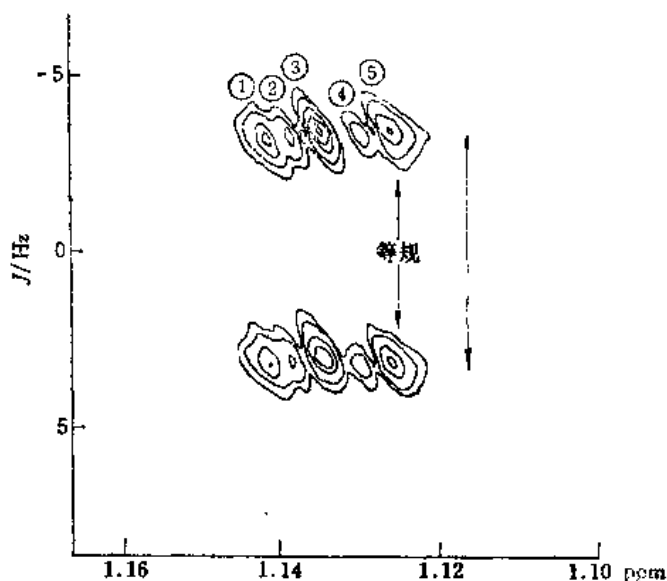


图 5-46 无规聚氧化丙烯甲基官能团的2D $J$ 分辨谱  
图中阿拉伯数字号码对应于5个主要的二重峰

## 2. 异核 $J$ 谱

异核 $J$ 谱的脉冲序列是一种门控去偶程序，如图5-47。为使异核偶合体系进行 $J$ 调制，必须对共振频率相差很大的A核（即碳核）及X核（即氢核）同时施加 $180^\circ$ 脉冲。

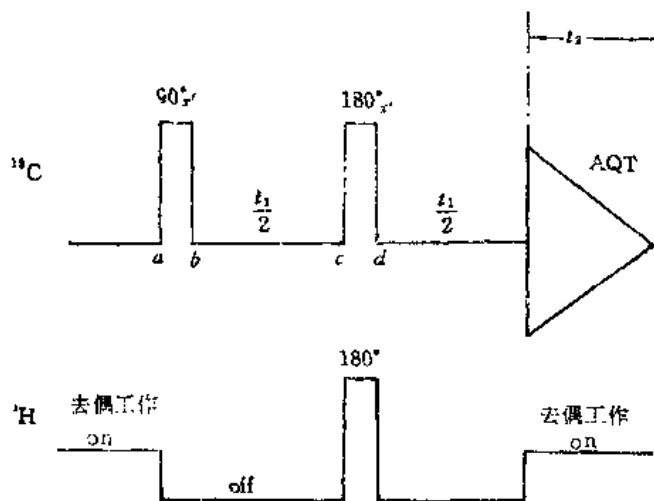


图 5-47 异核 $J$ 谱的脉冲序列

以AX体系为例，这是一种异核体系，二维 $J$ 谱中只能出现一种核的信号。现讨论其中的A核。在第一个 $t_1/2$ 的终点有：

$$\phi_{A1} = 2\pi(\nu_A + J/2) \cdot t_1/2 \quad (5-33)$$

$$\phi_{A2} = 2\pi(\nu_A - J/2) \cdot t_1/2 \quad (5-34)$$

在第二个  $t_1/2$  终了时有:

$$\begin{aligned}\phi_{A1} &= \pi - 2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right)t_1/2 + 2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right)t_1/2 \\ &= \pi - \pi J t_1\end{aligned}\quad (5-35)$$

$$\begin{aligned}\phi_{A2} &= \pi - 2\pi\left(\nu_A - \frac{J}{2}\right)t_1/2 + 2\pi\left(\nu_A + \frac{J}{2}\right)t_1/2 \\ &= \pi + \pi J t_1\end{aligned}\quad (5-36)$$

在第二个  $t_1/2$  终点时, 与同核  $J$  谱不同, 现在是对 X 核去偶并同时开始对 A 核采样, A 核两个横向磁化矢量在  $x'y'$  平面上的位置相对不变 (因  $J$  引起的附加转动被去除), 二者在  $x'y'$  平面上转动的角速度相同, 都是  $2\pi\nu_A$ , 所以有:

$$\phi_{A1} = (\pi - \pi J t_1) + 2\pi\nu_A t_2 \quad (5-37)$$

$$\phi_{A2} = (\pi + \pi J t_1) + 2\pi\nu_A t_2 \quad (5-38)$$

对上面二式进行两次傅里叶变换的结果得到图5-48。它与经计算机处理后的同核  $J$  谱相同, 其作用也与同核  $J$  谱类似。

异核  $J$  谱例如图5-49所示。

图5-49的  $F_2$  (即  $\omega_2$ ) 方向显示了该化合物19个碳原子的  $\delta$  值, 在  $F_2$  方向的投影如同全去偶碳谱。在  $F_1$  ( $\omega_1$ ) 的方向反映了各个碳原子谱线被相连的氢原子产生的偶合裂分。从该图可见, 甲基显示四重峰, 亚甲基显示三重峰, 次甲基显示双重峰, 季碳显示单峰。由此可见, 1张异核  $J$  谱的作用等于1套INEPT或1套DEPT实验的数据。

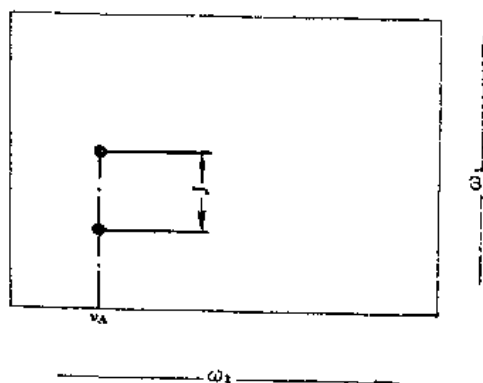


图 5-48 异核AX体系  $J$  谱

图5-50为炭黑填充的硫化了的天然橡胶的异核2D  $J$  分辨谱。图中标注的数码相应于结构式中的各种碳核。在  $F_1$  轴上, C-2的  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  的偶合为150Hz; C-3, C-4, C-5的  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  偶合为127Hz<sup>[35]</sup>。

### 3. 异核位移相关谱

位移相关谱与  $J$  谱有两点差别:

(1)  $J$  谱的  $F_2$ ,  $F_1$  轴分别表示  $\delta$ ,  $J$ ; 位移相关谱的  $F_2$ ,  $F_1$  轴都表示  $\delta$ 。

(2)  $J$  谱的脉冲序列的时间轴上, 除预备期之外, 只有发展期  $t_1$  及检出期  $t_2$ ; 位移相关谱的脉冲序列的时间轴上在发展期和检出期之间可能有混合期  $t_m$ 。

一维氢谱的研究已积累了大量数据, 但由于氢谱的化学位移的变化范围较小, 易产生谱线的重叠及复杂的二级谱; 碳谱研究时间较短, 但位移变化的范围大。如果能把两种信息沟通, 对推测结构将起很大的作用。选择性去偶就能起这种作用, 但为取得完整的数据, 需对每一种氢的共振频率进行照射。异核位移相关谱则全面地反映了  $^{13}\text{C}$  及  $^1\text{H}$  的相关性, 一张这样的2D谱图等于一整套选择性去偶谱图。

异核位移相关谱的脉冲序列如图5-51所示。

以CH体系为例。其  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  位移相关谱产生的原理如图5-52所示。该图上部表示氢的磁



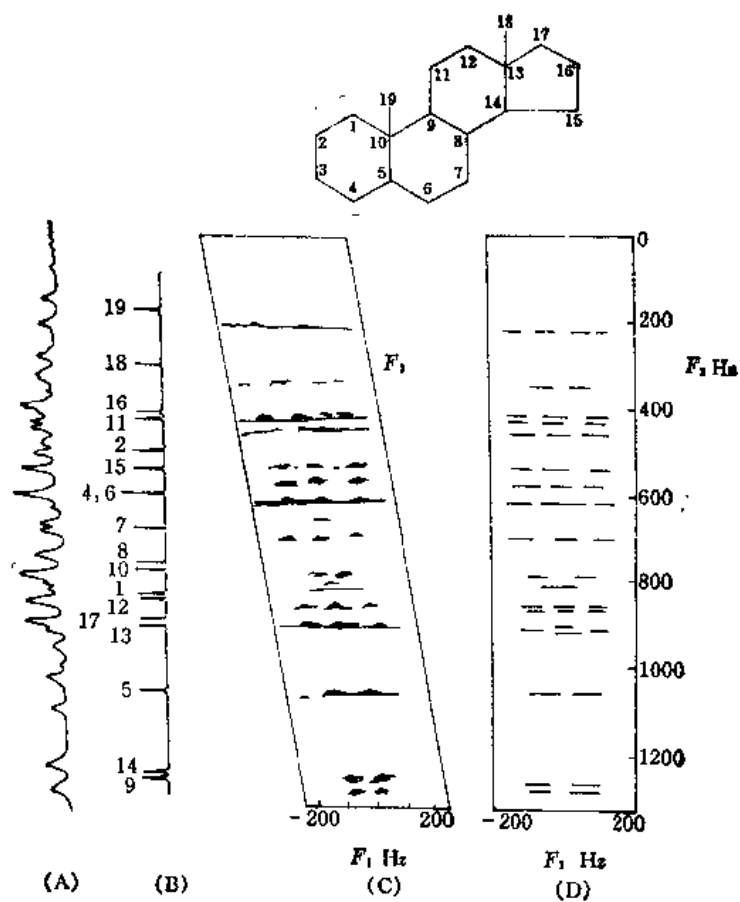


图 5-49 5 $\alpha$ -雄甾烷的异核 $J$ 谱

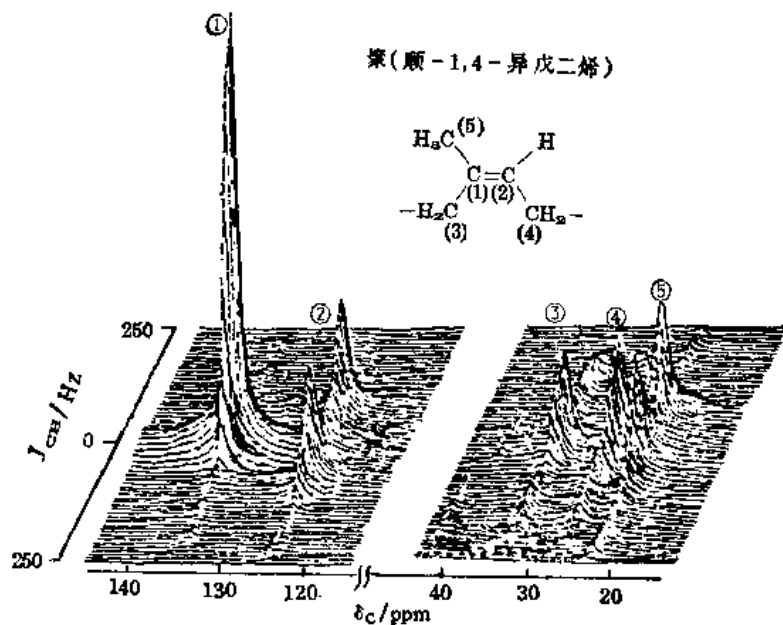


图 5-50 硫化后的含炭黑填充的天然橡胶的2D $J$ 分辨谱  
峰的编号相应于分子式中各种碳核的编号

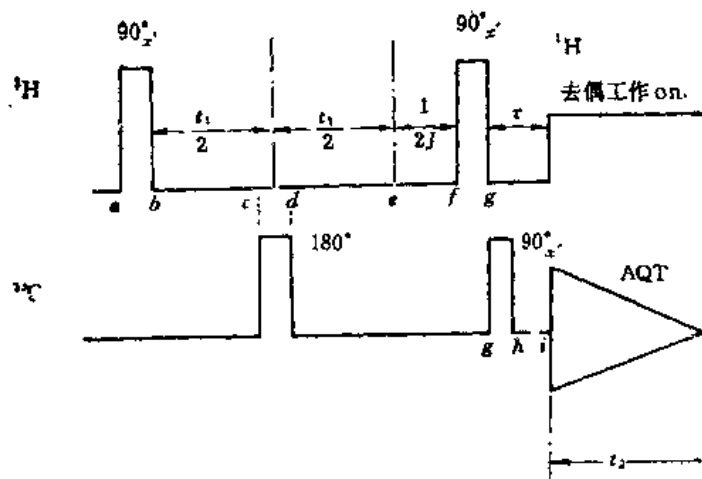


图 5-51 异核位移相关谱脉冲序列

化矢量的运动，下部表示<sup>13</sup>C磁化矢量的运动。

首先分析氢的磁化矢量运动。图5-52中 (a), (b), (c) 等相应于图5-52中选定的时刻。在90°脉冲之前，处于平衡状态的宏观磁化矢量 $\mu_0$ 沿z轴方向，如(a)所示。经过90°脉冲的作用， $\mu_0$ 绕x轴转动，从z轴方向转到了y'轴方向，成为横向磁化矢量 $\mu_{xy}$ ，如(b)所示。由于样品内部磁场的非均匀性，开始出现横向磁化矢量在转动时散开的现象，如图5-52中(c)及(d)所示。到图5-52中e点时，两个横磁化矢量重聚焦，但其相位是被化

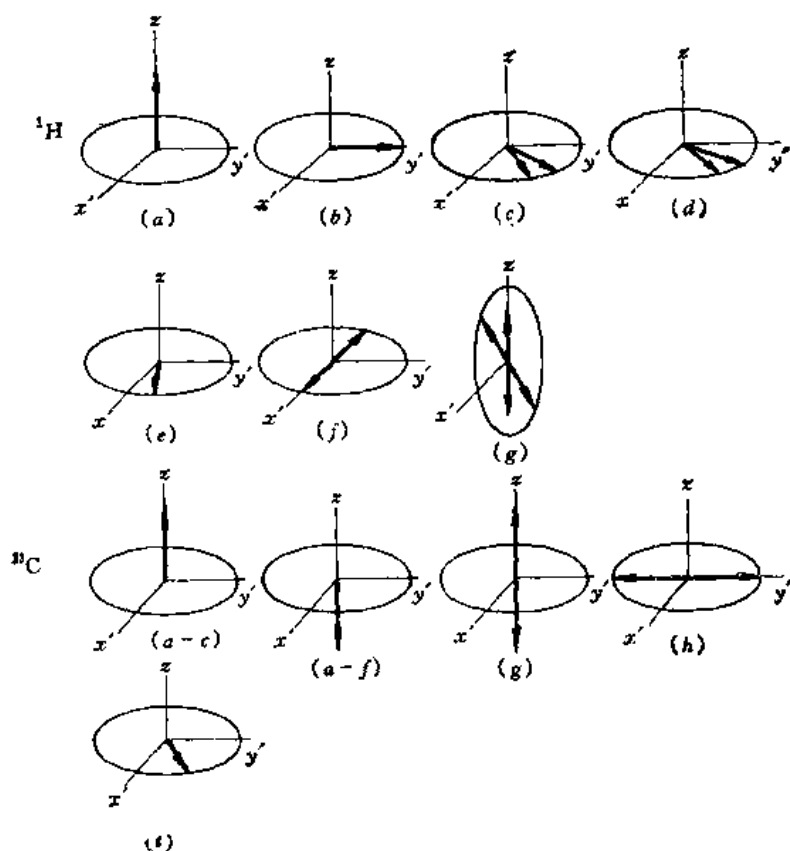


图 5-52 <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H位移相关谱原理 (CH体系)

学位 移  $\delta$  所调制的。它相对  $y'$  转动的角度为  $2\pi\nu_{\text{H}}t_1$ 。再经  $1/2J$  时间，到达  $f$  点时，化学位移所对应的、虚设的横向磁化矢量对  $y'$  轴转动的角度为  $2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J$ ，两个横向磁化矢量分别比它提前  $\pi/2$  和落后  $\pi/2$ ，即它们与  $y'$  轴构成的角度分别为  $2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J + \pi/2$  及  $2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J - \pi/2$ ，两者构成  $180^\circ$ 。经  $90^\circ$  脉冲的作用，它们从  $x'y'$  平面旋转到  $x'z$  平面，原来二矢量与  $y'$  轴之间的夹角则变成它们与  $z$  轴的夹角，在  $z$  及  $-z$  方向产生两个分矢量，二者方向相反，如图 5-52(g) 所示。如以前讨论那样，这时有  $^1\text{H}$  对  $^{13}\text{C}$  的极化转移。此时  $^1\text{H}$  的两个磁化矢量在  $z$  轴上的投影为

$$\cos(2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J + \pi/2)$$

括号中的后两项是常数，在傅里叶变换后除去，但由括号中的第一项可知， $^{13}\text{C}$  的信号强度将被  $^1\text{H}$  的化学位移所调制。

下面讨论碳的磁化矢量运动。在  $180^\circ$  脉冲之后，到达  $d$  点，碳的两个磁化矢量转到  $-z$  轴方向。经  $^1\text{H}$  的  $90^\circ$  脉冲后到达  $g$  点，对  $^{13}\text{C}$  进行了极化转移， $^{13}\text{C}$  的两个磁化矢量分别沿  $\pm z$  轴方向，其强度增强到

$$\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{C}} \cos(2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J - \pi/2)$$

经  $90^\circ$  脉冲后，到达  $h$  点， $^{13}\text{C}$  的两个磁化矢量转到  $\pm y'$  轴方向。经  $\tau$  时间间隔，两个横向磁化矢量重新聚焦，如图 5-52(i) 所示。

从图 5-52 可知，当  $\tau = 2/4J$  时， $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  体系  $^{13}\text{C}$  的两个横向磁化矢量重新聚焦。若考虑  $\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3$ ，可取  $\tau = 1/4J$ 。

从  $i$  点开始，对  $^1\text{H}$  去偶并开始对  $^{13}\text{C}$  采样。在采样的  $t_2$  时间内， $^{13}\text{C}$  横向磁化矢量的运动仅由  $^{13}\text{C}$  的化学位移  $\nu_{\text{C}}$  所决定，经傅里叶变换，在  $\omega_2$  方向反映碳核的化学位移。从碳谱线强度来看，它被  $\cos(2\pi\nu_{\text{H}}t_1 + 2\pi\nu_{\text{H}} \cdot 1/2J + \pi/2)$  所调制，这里的  $\nu_{\text{H}}$  是与该碳原子相耦合的氢原子的化学位移。经过对  $t_1$  的傅里叶变换，就得到  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  位移相关谱中的一个峰，从它的  $\omega_2$  坐标轴可读出  $\nu_{\text{C}}$ ，从它的  $\omega_1$  坐标轴可读出  $\nu_{\text{H}}$ 。这样，就把相互耦合的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  相互关联上了。

异核 2D 技术在研究高分子链的立体规整度方面，可发挥很大的优势。根据  $^1\text{H}$  谱与  $^{13}\text{C}$  化学位移的相关性，可以对  $^1\text{H}$  谱进行构象-序列分析。图 5-53 及 5-54 分别为聚氯乙烯 (PVC) 的一维谱及 2D 异核相关 NMR 谱<sup>[36,37]</sup>。

由图 5-53(a) 可见， $^1\text{H}$  谱虽然在 500MHz 磁场中测得，但其亚甲基区域的谱带互相叠

合，难以联系各个峰所对应的 PVC 分子链中的序列结构。但是在  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  的 2D 相关谱中，由于亚甲基每一个  $^1\text{H}$  都与  $^{13}\text{C}$  的化学位移相关了，而  $^{13}\text{C}$  所对应的序列结构又比较清楚，所以各个  $^1\text{H}$  化学位移所对应的序列结构也可一一加以分辨，如图 5-54 所示。这是一个用 2D 异核化

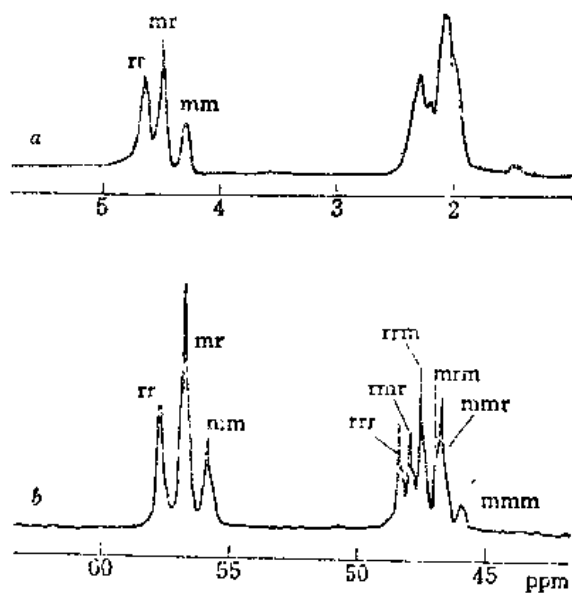


图 5-53 PVC 的 NMR 谱 (65°C)

(a) 500MHz  $^1\text{H}$  谱; (b) 125MHz  $^{13}\text{C}$  谱  
(图中 m 表示等规立构排列, mm 表示三元组立构序列;  
r 表示间规立构, rrr 表示四元组立构序列。)

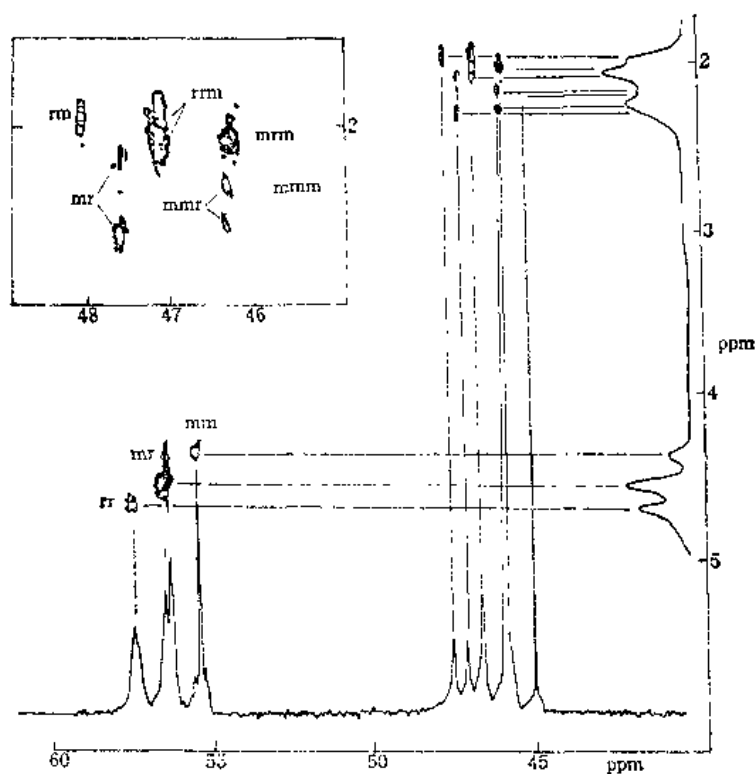


图 5-54 PVC 2D 异核位移相关谱

左上角插入的为亚甲基区域的放大图。通过与<sup>13</sup>C的相关性可以判别出<sup>1</sup>H峰对应的立体规整度的序列结构。

学位移相关谱研究高分子键立体规整度的例子。

<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C异核位移相关谱也可用来研究聚丙烯的立构序列。图5-55为等规聚丙烯(PP)的异核位移相关图<sup>[38]</sup>。图中左边部分采用堆积图的形式,而右边部分采用等高线图的表示形式。横坐标为<sup>1</sup>H的化学位移,纵坐标为<sup>13</sup>C的化学位移。等规PP的<sup>13</sup>C及<sup>1</sup>H谱的相关标识列于表5-13。

表 5-13 等规PP的NMR谱的标识

官能团	<sup>13</sup> C位移 ppm	<sup>1</sup> H位移 ppm	<sup>1</sup> H偶合常数 Hz
CH <sub>3</sub>	21.8	0.87	$J_A(\text{CH}_3-\text{CH})=6.56$
CH	28.7	1.60	$s: J_B(\text{CH}-\text{CH}_2)=6.9$ $a: J_B(\text{CH}-\text{CH})=6.1$
CH <sub>2</sub>	46.6	0.89(syn)	$J_B(\text{CH}_2, \text{gem})=13.6$

图5-56为无规立构PP的2D位移相关图。无规PP的<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C异核位移相关谱的甲基、次甲基部分的等高线图如图5-57所示<sup>[38]</sup>。由图5-57可见,即使2D谱也难以分辨清楚<sup>1</sup>H的所有共振峰。但是五个链节序列中甲基官能团的<sup>13</sup>C及<sup>1</sup>H谱有完全相同的位移次序,因此无规PP的相关性及标识可以写成表5-14。

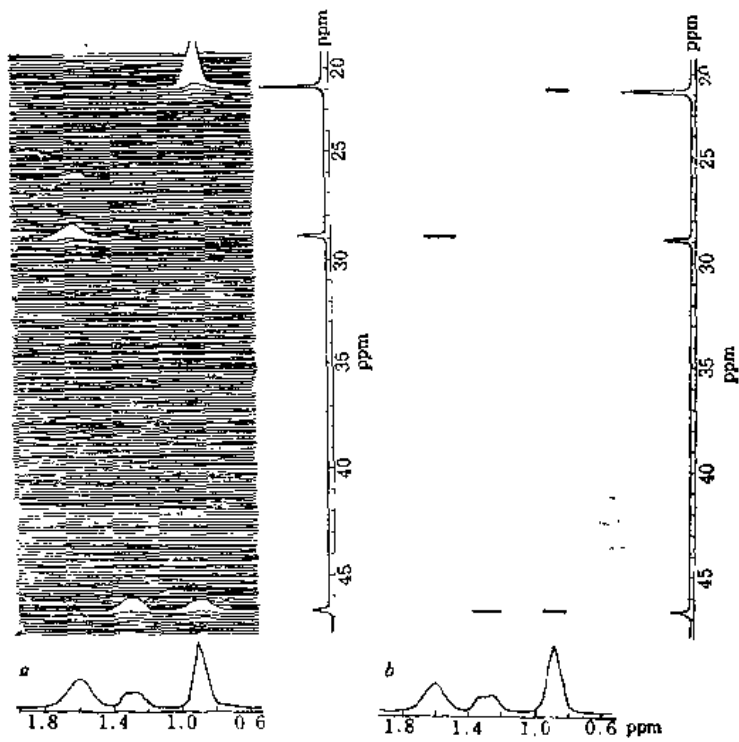


图 5-55 等规PP的2D异核化学位移相关谱  
(a) 堆积图; (b) 等高线图

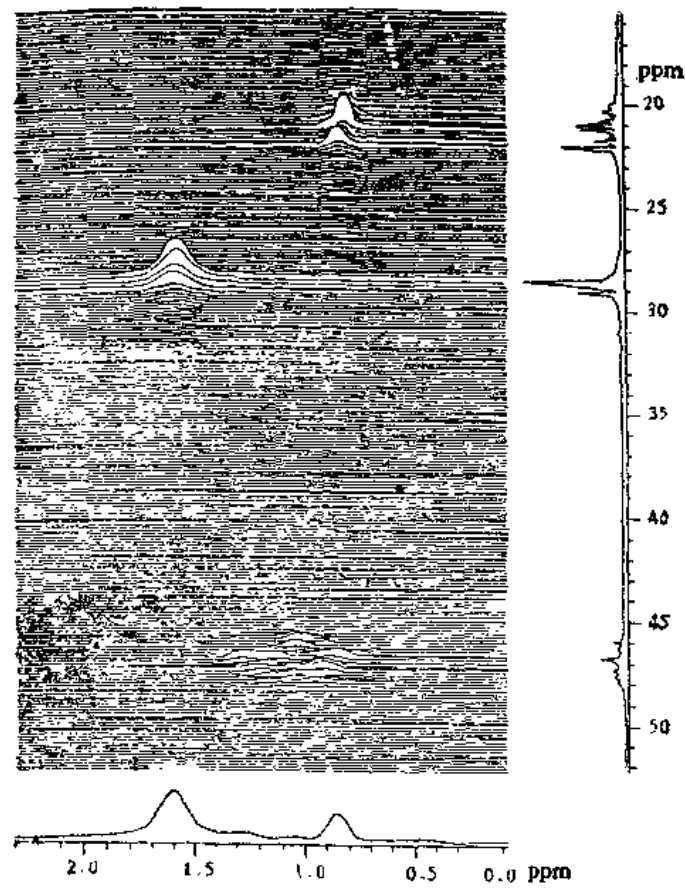


图 5-56 无规立构PP的2D位移相关NMR谱

表 5-14 无规PP的甲基NMR峰的标识

五元组立构序列	$^{13}\text{C}$ 位移	$^1\text{H}$ 位移
	ppm	ppm
mmmm	21.8	0.871
mmmr	21.6	0.867
rmmr	21.4	0.859
mmrr	21.0	0.856
mmmm	20.8	0.852
rmrr	20.8	0.852
mmmr	20.6	0.846
rrrr	20.3	0.845
rrrm	20.2	0.837
mrrm	19.9	0.837

注: mrrm等的含义, 请参考5.1.4节。

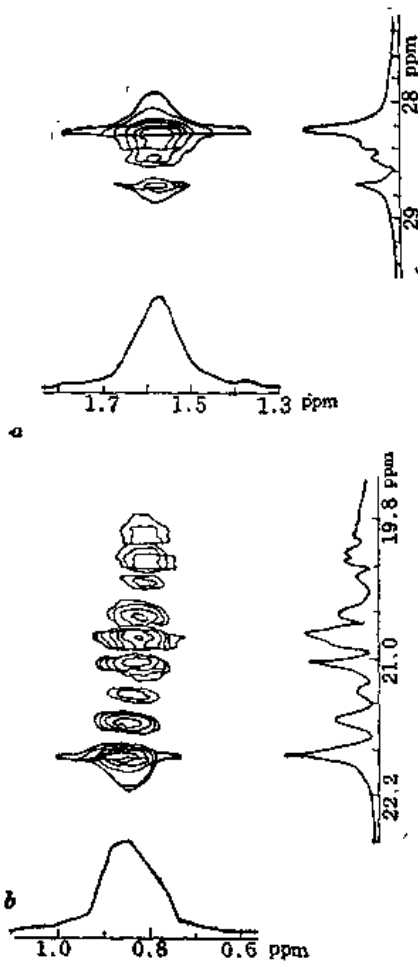


图 5-57 无规PP的2D异核位移相关谱等高线图  
(a) 为次甲基部分; (b) 为甲基部分

无规PP的亚甲基的等高线谱非常复杂, 尽管如此,  $^{13}\text{C}$ 的六元组立构序列及 $^1\text{H}$ 的四元组立构序列的相关性还是有了报道<sup>[38]</sup>。这种2D技术还被用来研究乙烯-丙烯共聚物的序列结构。

为了提高2D-NMR谱的灵敏度, 可以采用 $^{13}\text{C}$ 富集体系。 $^{13}\text{C}$ 富集体系不但比自然丰度的 $^{13}\text{C}$ 体系信号强烈, 而且共振峰要窄一些。用 $^{13}\text{C}=\text{O}$ 富集的单体制备聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 再测定其 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 的2D位移相关谱, 从而可对各种共振峰进行标识。

图5-58是含10%富集 $^{13}\text{C}$ 的PMMA的NMR谱。图5-58(a)为普通的 $^1\text{H}$ -NMR谱, 图5-58(b)为2D-NMR谱的横截面部分。这些横截面平行于 $^1\text{H}$ 轴, 通过 $^{13}\text{C}=\text{O}$ 的五元组序列的最强烈的 $^{13}\text{C}$ 信号。由于存在远程偶合效应,  $^{13}\text{C}=\text{O}$ 的五元组序列与亚甲基的四元组序列存在相关性。mrr及mrm四元组序列形成两个 $^1\text{H}$ 信号, 因为存在着两类亚甲基氢, 而rrr及mrm四元组仅产生一个 $^1\text{H}$ 信号, 因为此种序列中所有的氢是等同的。质子的空间异构序列标注在图5-58中<sup>[39]</sup>。

#### 4. 同核位移相关谱

同核位移相关谱之一称为COSY(Correlated Spectroscopy), 其脉冲序列为:

$$90^\circ_x - t_1 - 90^\circ_x, \text{ACQ}(t_2)$$

COSY显示了质子共振的相关关系。图5-59为蔗糖的COSY。

图5-59中 $F_1$ 及 $F_2$ 两轴代表化合物的一维氢谱，正方形之内为位移相关谱。任何两个相互偶合的核，从它们相应的 $\delta$ 值作垂线和水平线，构成一个矩形的截面群，如图中的 $f_3$ ， $f_3-4$ ， $f_4$ 及 $f_4-3$ 构成的矩形及 $f_4$ ， $f_4-5$ ， $f_5$ 及 $f_5-4$ 构成的矩形等。因此，一张同核位移相关谱显示了所有的同核偶合关系，其作用相当于一整套自旋去偶谱图。

另一种同核位移相关谱是“SECSY” (Spin Echo Correlated Spectroscopy)，其脉冲序列为：

$$90^\circ_x - t_1/2 - 90^\circ_x - t_1/2, ACQ(t_2)$$

SECSY与COSY有区别。以AX体系为例，二者的差别如图5-60所示。

乙烯类聚合物是一大类质子高度偶合的样品，质子间的相互作用可用来研究近邻的或稍远一些的质子间的相关性。其间的复杂程度可以用聚乙烯醇(PVA)为例来加以说明<sup>[40]</sup>。一个 $^1\text{HCOH}$ 质子可以通过三个键与四个不同的 $\text{CH}_2$ 质子进行标量偶合， $\text{HCOH}$ 共振包含16种不同的频率。通过次甲基-亚甲基三个键的偶合，COSY实验可以求出邻近的及稍远的质子之间的相关性。这一相关性的示意图如图5-61。在一个乙烯类均聚物中，一个 $m$ 二元组序列表示相邻的二个单元是等规相接的，位于中间部位的 $\text{CH}_2$ 上的质子处于不同的磁环境中，分别用 $H_a$ 及 $H_b$ 表示。而 $r$ 二元组序列表示相邻的二个单元是间规相接的，其中间部位 $\text{CH}_2$ 的质子处于相同的磁环境中，以 $H_c$ 表示之。用COSY实验可以得到二元序列及三元序列质子谱的交叉峰，如图5-61(b)的图案所示。如果再增加单体连接数目，仍然可以通过COSY实验得到较低的连接序列与较高一个连接序列之间的相关性。

PVA的 $\text{HCOH}$ 及 $\text{CH}_2$ 质子的COSY如图5-62所示<sup>[40]</sup>。

从图5-62所示的COSY中，可以看到12个不同的多重交叉峰，通过组成关系图可以对每个质子峰进行标识，如表5-15。

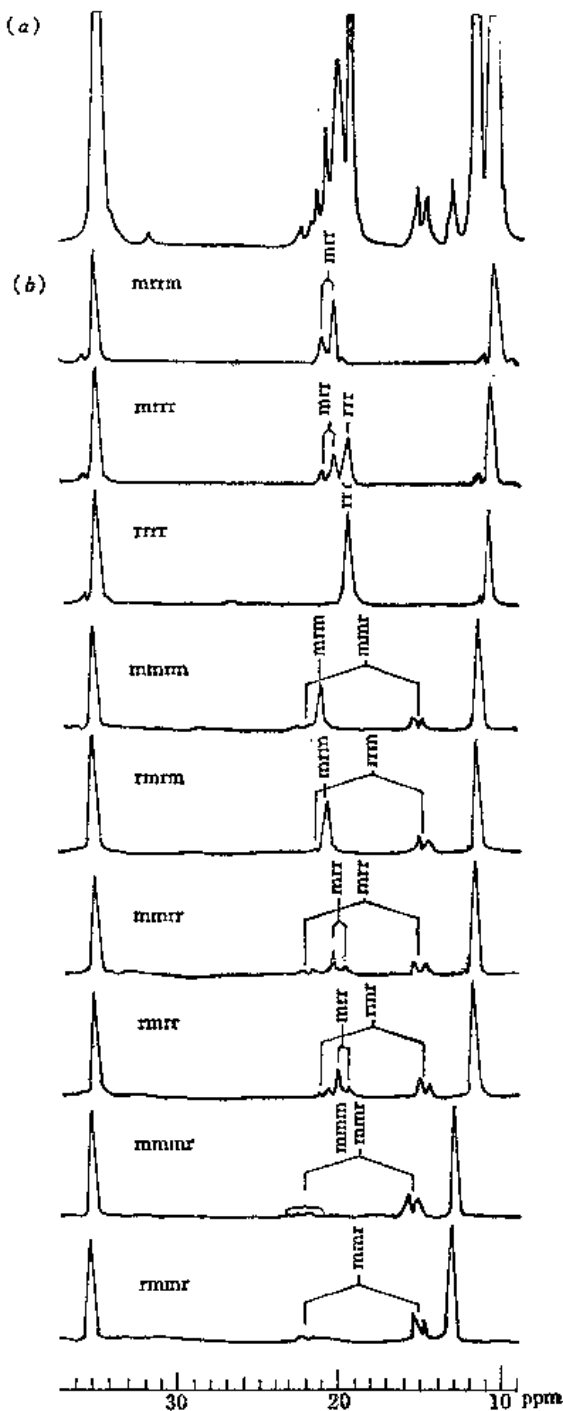


图 5-58 (a)  $^{13}\text{C}$ 富集PMMA的 $^1\text{H}$ -NMR谱，  
(b) 2D谱的横截面图

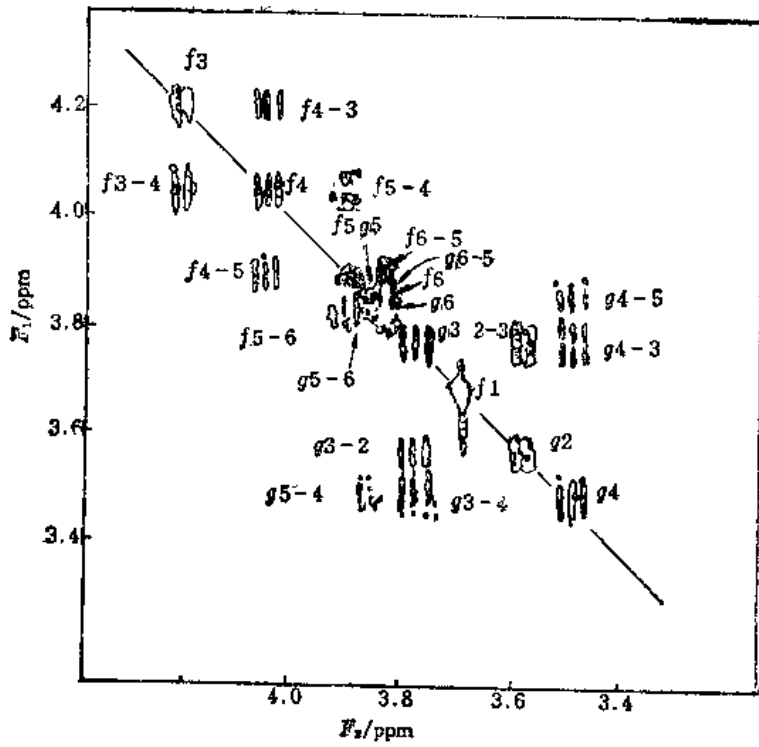


图 5-59 蔗糖的COSY

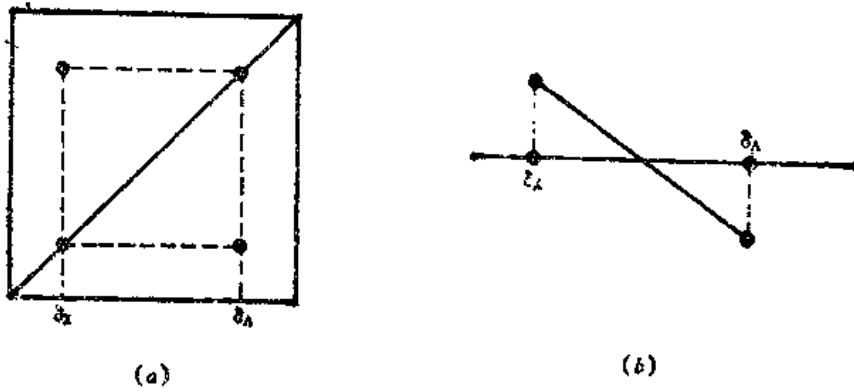


图 5-60 (a) AX体系的COSY; (b)SECSY图

乙烯、丙烯酸甲酯、一氧化碳三元共聚物的共聚序列可以通过COSY测得，如图 5-63所



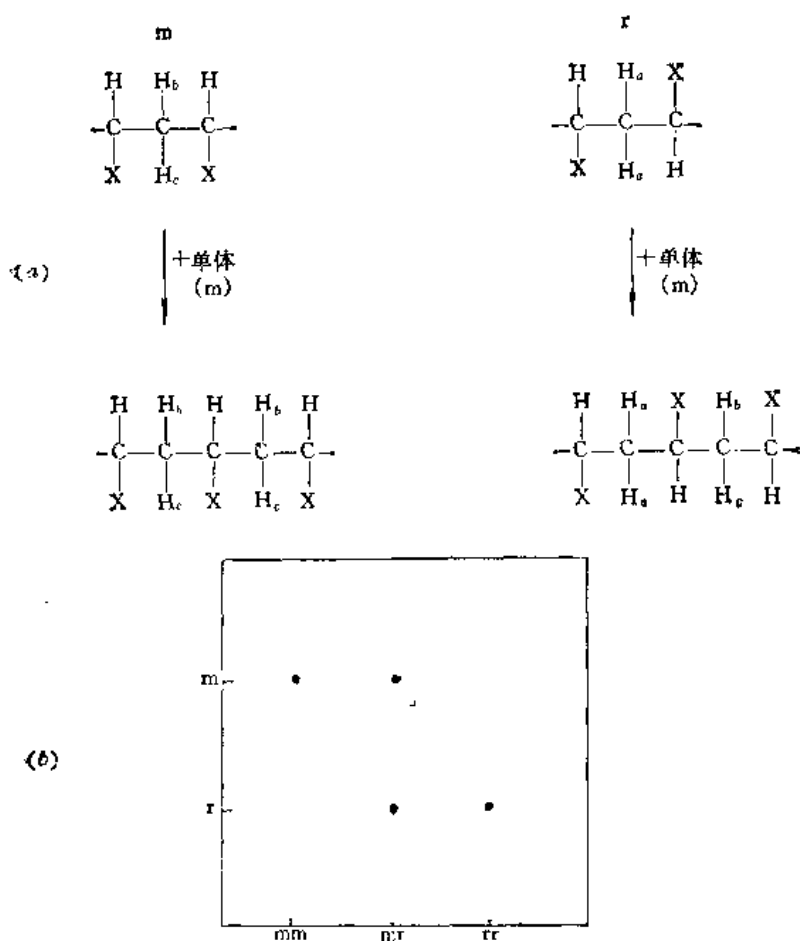


图 5-61 (a) 某乙烯类聚合物由二元组变为三元组序列;  
(b) COSY实验可得到的二元组及三元组序列质子同核相关图案

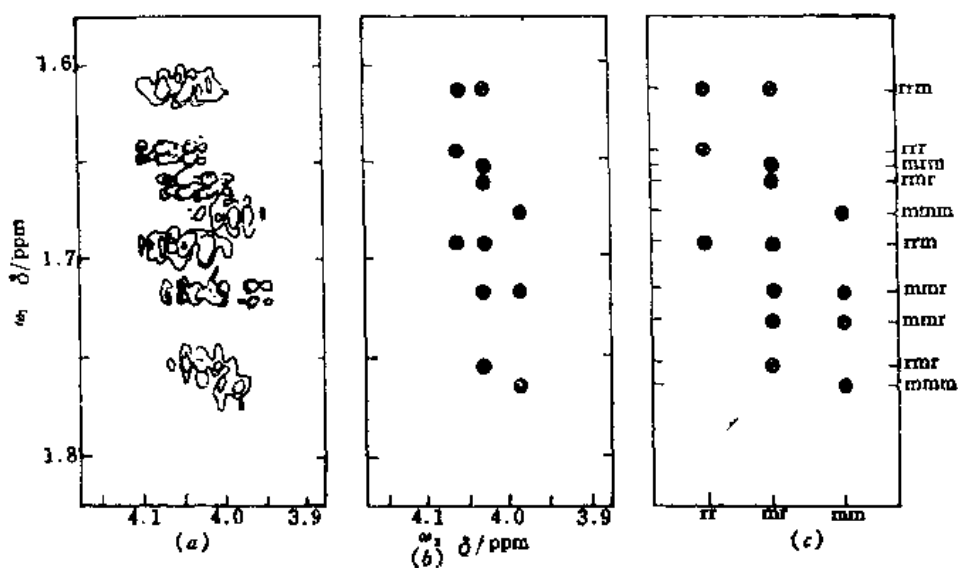


图 5-62 (a) PVA的COSY的HCOH—CH<sub>2</sub>交叉峰的等高线谱; (b)  $\omega_1$ 及 $\omega_2$ 轴多重峰 $\delta$ 值的数据图案; (c) 三元组序列与四元组序列的组成关系图

表 5-15 PVA的COSY中共振频率的标识

组 分	构 型	位移/ppm
HCOH	rr	4.062
	nir	4.037
	mm	3.985
CH <sub>2</sub>	mnm	1.769, 1.675
	mnr	1.719
	rnr	1.754, 1.670
	rrr	1.647
	mrr	1.696, 1.610
	rrm	1.663

示。根据化学位移值以及分析COSY得到的信息，可以对每一个共振峰进行标识。在氢谱中最低场的峰（标记为1）的化学位移为3.7ppm，其在COSY图案中没有显示任何偶合现象，因此峰1应归属于丙烯酸甲酯（MA）中的—OCH<sub>3</sub>质子的共振<sup>[41]</sup>。

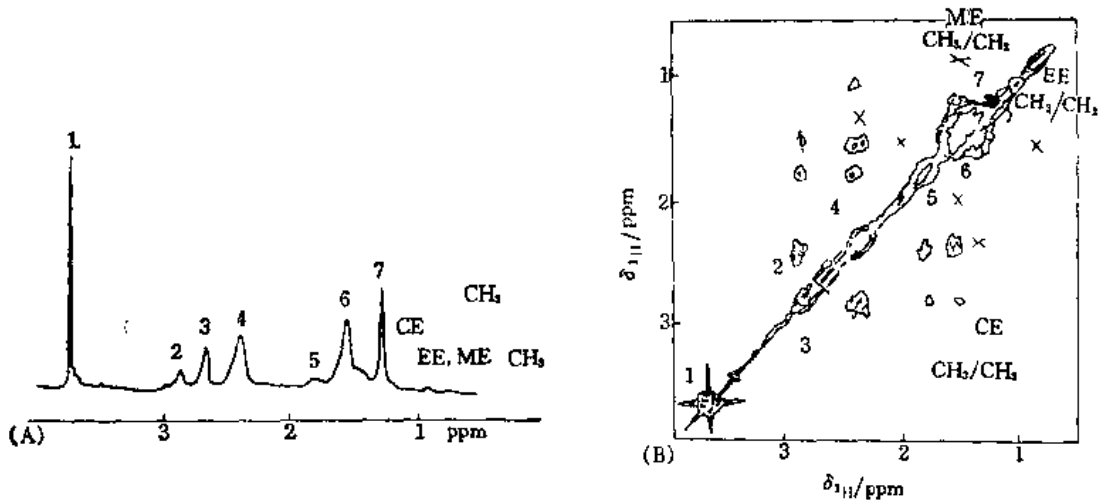


图 5-63 (A)E-MA-CO三元共聚物溶液的300MHz<sup>1</sup>H-NMR谱（5%四氧乙烷-d<sub>2</sub>溶液），  
(B)E-MA-CO三元共聚物等高线2D NMR COSY谱（图中×表示可见的弱等高线）。

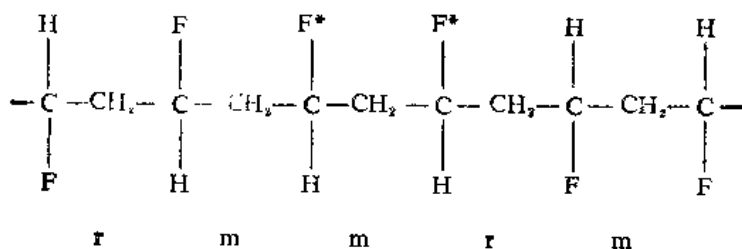
根据各共振线的化学位移及其在COSY中的图案，将质子谱各峰的位移归属如表5-16<sup>[41]</sup>。

可以用同样的方法来研究<sup>19</sup>F-NMR谱。在普通PVF<sub>4</sub>的普通NMR谱中，由于共振线很宽（大约有14Hz），无法观察到<sup>19</sup>F-<sup>19</sup>F的标量偶合。模型化合物谱图表示，<sup>1</sup>J<sub>F</sub>为7Hz。尽管J<sub>F</sub>太小，无法在<sup>19</sup>F-NMR谱图中呈现分裂现象，但是在COSY中出现了清晰的、离开了对角线的峰。这些峰是由五元组序列rmmr及mrmr中间部位的一对氟原子的偶合引起的<sup>[42]</sup>。

表 5-16 E-MA-CO三元共聚物<sup>1</sup>H峰的归属

共振线编号	化学位移 ppm	序列结构	说 明
1	3.66	所有序列	MA中的甲基
2	2.84	CME, CMM	中部亚甲基
2, 4	2.83, 2.43	CME, CMM	CO邻近 $\alpha$ 质子, 不等价
3	2.65	CEC	4个亚甲基质子
4	2.34	EMM, MMM	中部次甲基
4	2.31	EMH	中部次甲基
4	2.41	NEC	CO邻近等价亚甲基
4	2.37	EEC	CO邻近等价亚甲基
5	1.79	MM	二元序列 $\gamma$ -亚甲基
6	1.54	CEE, CEM	等价 $\beta$ -亚甲基
6	1.62, 1.38	EM	不等价亚甲基
7	1.28	EEF, NEC	中间部分亚甲基
7	1.26	MEH, MEM	中间部分亚甲基
	1.05	CE	终端甲基
	0.96	EF	终端甲基
	0.27	ME	终端甲基

注: E表示乙烯; M表示丙烯酸甲酯; C表示CO。



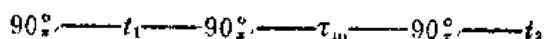
上述分子式中F\*之间的4个键, 它们的偶合在COSY中形成交叉峰, 表示rmmr及mrrm五元组序列之间的联系。

有时把同核位移相关谱叫做H-H COSY, 把异核位移相关谱叫做C-H COSY。周子南等用两种COSY研究了聚甲基丙烯酸乙酯的链结构<sup>[43]</sup>。

### 5. 二维NOE谱及化学交换谱

二维NOE谱简称为NOESY(Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)。

NOESY和化学交换谱的脉冲序列相同, 由三个非选择性90°脉冲组成。其中一例为AX体系:



第一个90°脉冲使各磁化矢量从z轴转到y'轴, 产生相应的横向磁化矢量。在发展期 $t_1$ , 各横向磁化矢量以一定的圆频率在旋转坐标系 $x'y'$ 平面上转动, 起到自旋标记或频率标记的作用。第二个90°脉冲使横向磁化矢量从 $x'y'$ 平面转到 $x'z$ 平面, 在z轴方向产生纵向分量。如有遗留的横向磁化矢量应通过改变第二、第三个脉冲的相位加以除去, 或通过在第二个

90°脉冲后加一磁场梯度脉冲除去。在第二个90°脉冲结束时，对某核A有式：

$$M_A^z(t_1) = -M_{0A} \cos[(\omega_A - \omega)t_1] \quad (5-39)$$

式中  $M_A^z(t_1)$  为在  $t_1$  结束时A核纵向磁化矢量的大小。因脉冲作用时间为微秒数量级， $t_1$  结束时也就可看作第二个90°脉冲结束的时刻。式中  $M_{0A}$  为平衡状态时A核的宏观磁化矢量； $\omega_A$  及  $\omega$  分别为A核的共振圆频率及旋转坐标系的旋转圆频率。

第二个90°脉冲后为混合期  $\tau_m$ 。设X核靠近A核，二者之间可以发生交叉弛豫。产生NOE效应。交叉弛豫的条件是两个磁核的空间距离要近，但并不要求它们之间一定有偶合作用。在  $\tau_m$  终点，X核的纵向磁化矢量  $M_{zx}$  与  $M_{zA}(t_1)$  有关，可用  $cM_{zA}(t_1)$  表示。c为一常数，它取决于交叉弛豫的速度。

第三个90°脉冲使  $M_{zx}$  转到  $x'y'$  平面，产生横向磁化矢量，该矢量在  $x'y'$  平面上以  $\omega_x - \omega$  的圆频率转动，产生可检测信号。第三个90°脉冲开始检测期  $t_2$ ，进行采样。X核与交叉弛豫有关的时畴谱信号为：

$$S_X(t_1, t_2) = cM_{0A} \cos[(\omega_A - \omega)t_1] e^{i(\omega_x - \omega)t_2} \quad (5-40)$$

所检测出的X核的信号为与它有交叉弛豫的A核的共振频率所调制，因此，这样的二维谱把有交叉弛豫作用的核关联起来了。

2D NOE相关谱 (NOESY) 可以用来研究高分子链与链之间的分子作用。如果两个质子靠得较近，2D谱中的交叉峰能够反映出质子间的偶极-偶极的相互作用，即使没有任何化学键把它们连接在一起。由于NOE反比于两个核间距的6次方，核间距大于5Å，就不会有NOE相关的交叉峰出现<sup>[43]</sup>。

NOESY成功地被用来研究甲基丙烯酸甲酯-4-乙烯基吡啶共聚物中的甲氧基质子与苯乙烯-磺酸苯乙烯共聚物中芳烃质子间的空间偶极作用<sup>[45]</sup>。被用来测量苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯交替共聚物的相邻链段的质子间的距离<sup>[46]</sup>。

## 6. 二维INADEQUATE研究碳原子的连接顺序

在5.2.6节中，曾提及用INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment) 实验研究<sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C的连接顺序，可以得到 $J_{CC}$ 的信息。但是一维的INADEQUATE在许多情况下谱线相互交叉、重叠，不易分辨清楚。同时，还要求较好地抑制无偶合的<sup>13</sup>C核的信号。二维INADEQUATE则可克服上述困难。它所用的脉冲序列可为：

$$90^\circ \text{---} \tau \text{---} 180^\circ \text{---} \tau \text{---} 90^\circ \text{---} t_1 \text{---} 90^\circ (\Phi), \text{ACQ}(\Psi)$$

其中90°(Φ)为一个“读出”脉冲 (Read Pulse)，ACQ(Ψ)表示取样时接收器遵从特定的参考相位(Ψ)。Φ与Ψ是按一定次序逐次变化而相互关联的。上一脉冲序列中，当 $t_1$ 值逐渐增加时，相应取样，经两次FT变换产生二维INADEQUATE谱。它属于二维多量子谱的一种。5α-雄甾烷的二维INADEQUATE谱如图5-64所示。

该图 $F_1$ 轴代表双量子频率， $F_2$ 方向上是一维INADEQUATE谱。双量子频率正比于相互偶合的一对碳原子的化学位移的平均值。所有偶合的、相邻的一对核的谱线，处于同一水平线上，且左右对称地位于二维谱准对角线的两侧。因此，从二维INADEQUATE谱上，很容易找出两两相邻的碳原子。

无论是一维或二维INADEQUATE谱都需要较大的样品量和较长的累加时间。

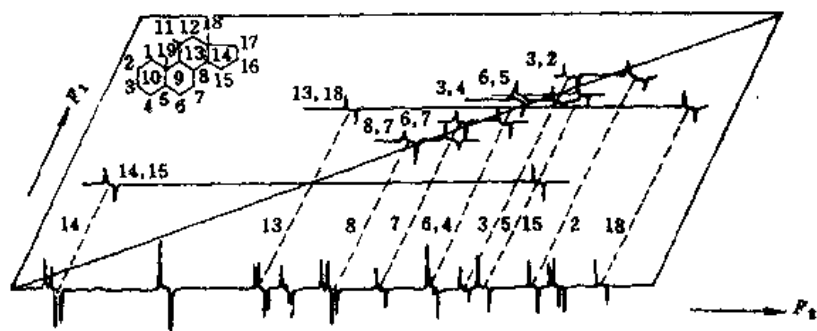


图 5-64 5 $\alpha$ -雄甾烷二维INADEQUATE谱

### 5.3.3 2D NMR谱测定蛋白质的三级结构

除用于有机化合物鉴定、高分子链结构研究之外，2D-NMR对研究溶液中蛋白质分子的构象起着重要作用。X射线晶体衍射可精确确定分子中各原子的坐标，从而确定各键长、键角。但其测定前提需制备单晶，且反映的是静态结构。但是许多生物样品是不能脱离溶液的，而NOESY的测定对象正是溶液，因此从这个角度来看，NOESY比X射线晶体衍射法先进。通过NOESY可确定空间位置相近的原子核，因而可推测肽链的空间结构。同时分析COSY和NOESY，使谱图分析更合理可靠。2DNMR是目前能测定溶液中蛋白质三级结构的唯一技术<sup>[41]</sup>。

几何信息的重要来源是质子*i*和*k*间的交叉弛豫速度 $R_{ik}$ ，它是由磁偶极-偶极作用诱导的，并决定于核间距离 $r_{ik}$ 和溶液中分子滚动过程的转动相关时间 $\tau_c$ ，后者调制了偶极-偶极相互作用，并按下式引起弛豫：

$$R_{ik} \propto \tau_c / r_{ik}^6 \quad (5-41)$$

如上节所述，交叉弛豫过程可以用2D交叉弛豫谱即NOSEY来理解。两化学位移位置间的交叉峰表示它们之间的交叉弛豫。峰强度正比于速率常数。较大的交叉峰之间的最大距离大约为5 Å。加上原子半径和已知键角等条件，就可以用复杂的计算机程序，如距离几何算法<sup>[42]</sup>或分子动态计算法<sup>[43]</sup>等来求得最可能的结构。

在众多的生物分子中，这一过程已用于球状蛋白碱性胰凝乳酶抑制剂(BPTI)，其58个氨基酸残基序列已知，各残基用单字符表示。图5-65是BPTI的NOESY。位于相邻氨基酸残基的NH和C $\alpha$ H质子间的交叉峰是很明显的。然而，还有在序列中较远的不同氨基酸间的质子，由于靠近而引起强的NOE交叉峰，这对建立蛋白质三级结构是很重要的<sup>[50]</sup>。

然而，在试图测定一生物分子三级结构之前，必须正确指认骨架质子位置。有两个信息来源可用于指认，如图5-66所示。

从图5-66可知，同一氨基酸残基中NH和C $\alpha$ H质子对，可根据COSY中得到的*J*偶合常数指认。因为两个化学位移间若有标量自旋-自旋偶合的话，在COSY中会产生交叉峰。众所周知，在一氨基酸残基中所有可测得的自旋-自旋偶合都局限于质子对之间。相邻氨基酸残基中的NH和C $\alpha$ H质子对，可以根据它们的NOESY中出现的交叉峰得到的偶极交叉弛豫来指认。两谱相结合，便可一步步地指认所有骨架质子的序列。

用这样的方法依次指认骨架上的质子，可通过图5-67所示的COSY-NOESY的三角形结

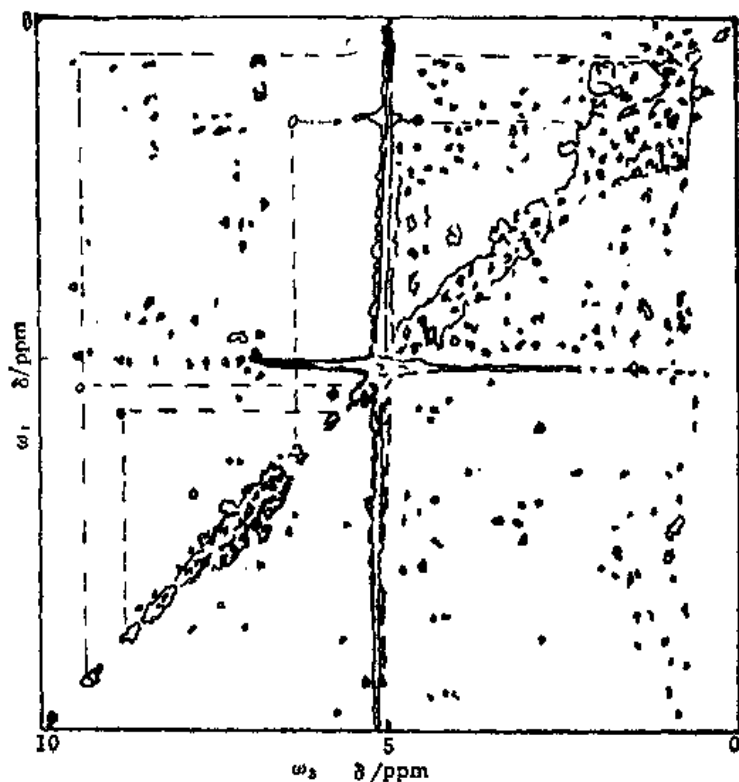


图 5-65 20mmol BPTI在 $^3\text{H}_2\text{O}$ 中18℃时的360MHz 2D交叉弛豫谱 (NOESY)

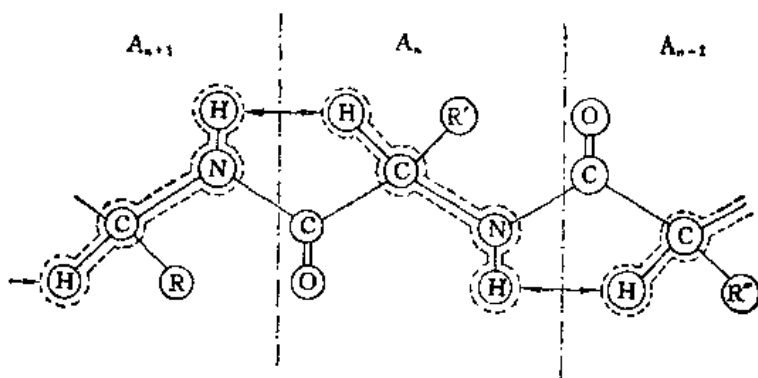


图 5-66 多肽键中的核自旋耦合网络，虚线表示NH和 $\text{C}_\alpha\text{H}$ 质子间邻位自旋-自旋耦合相互作用的途径

它是由电子云密度传递通过键进行的，这是在2D相关实验中揭示的，箭头表示空间磁偶极相互作用  $\propto 1/r^{3_{ij}}$ ，它导致核交叉弛豫，与距离的关系为  $1/r^6_{ij}$ ，产生NOESY中的交叉峰，这两种耦合机理提供了一种伸展于整个多肽键中的连续的相互作用网络。

合法来实现。由于各谱以对角线为对称，所以切一半就已含了所有的信息。于是，指认便可以顺序进行。例如，从 $\text{N}_{24}\text{C}_\alpha\text{H}-\text{NH}$ 的COSY交叉峰开始， $\text{N}_{24}\text{NH}$ 和 $\text{Y}_{23}\text{C}_\alpha\text{H}$ 间的交叉弛豫是NOESY交叉峰，它导致下一残基 $\text{Y}_{23}$ ，而从 $\text{Y}_{23}$ 中 $\text{NH}-\text{C}_\alpha\text{H}$ 的COSY交叉峰又确认了 $\text{Y}_{23}$ 的NH，

这一质子又表现出与 $F_{22}C_{\alpha}H$ 的交叉弛豫并导致下一交叉峰，依此类推，用目视法即可很容易地指认。

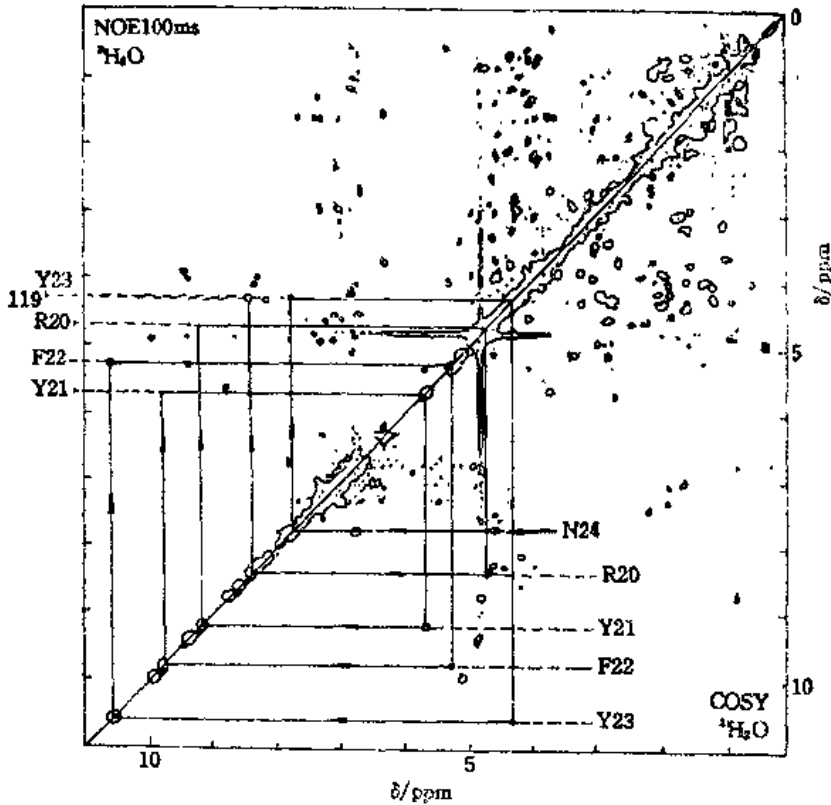


图 5-67 BPTI的COSY和NOESY的三角形结合，用于简化骨架质子的序列指认。下半部的 $J$ 连接性和上半部的NOE连接性用连线表示。它从 $N_{24}C_{\alpha}H-NH$   $J$ 交叉峰开始，终于 $R_{20}NH-19C_{\alpha}H$  NOE交叉峰。连接性的“蜗牛”途径可以明确指认骨架共振

图5-68是测定溶液中蛋白质结构的例子，这是公牛精液血浆中的脲酶抑制剂 IA (BUSI IA) 的 5 个骨架结构。这些结构就是用上述步骤测定得到的，它与NOESY中得到的距离关系相符合。用NMR谱测得的蛋白质液态结构，可以与X射线衍射法得到的晶体结构相比较<sup>[51]</sup>。

由上面的介绍可知，二维NMR谱在分子链结构的表征方面可发挥重要作用。但二维谱的缺点是需要较长的测量时间。为了能在二维图中获得通常只有在二维谱中才能获得的关于分子超慢运动的信息，最近发展了一种称为TOSS (Total Suppression of Spinning Sidebands) 的NMR技术，可以将相当于原先二维MAS (魔角旋转) 谱的分子运动信息投影到一维谱上。在信息量不减少的基础上，将实验时间大大加以缩短，更重要的是它节省了维数，可以用来进行其它感兴趣的相关研究<sup>[52,53]</sup>。

另一方面，在研究与高分子运动和分子取向有关现象时，又必须将实验扩展到三维NMR谱。可以预见，随着仪器及软件的进一步发展，二维，甚至三维或四维方法将在高分子体系研究中发挥更大的作用。

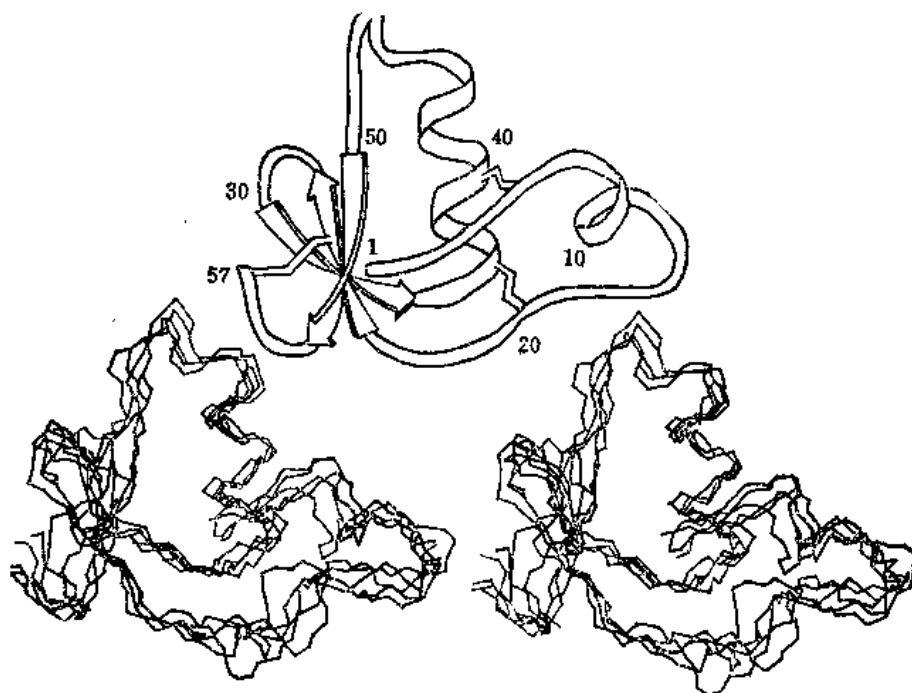


图 5-68 用NOESY得到的距离关系，计算机最优化得到的五个BUSI II A骨架结构的立体图  
 为了清楚，省去了最初的4个残基及二硫键。此外，还画出了骨架结构框图。

## 5.4 高分辨率固体核磁共振

高分辨率溶液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。多维高分辨谱技术的发展，甚至可获得复杂的分子如蛋白质在溶液中的空间立体构象，并为揭示生物大分子的结构和功能的关系起了重要作用。

液体NMR之所以可以获得如此高分辨的谱是因为其自旋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，因分子在液体中的快速各向同性分子运动而被平均掉的缘故。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。但是大多数高分子的使用状态是固体状态，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之一<sup>[54]</sup>。

有机高分子材料的主要组成原子为碳和氢，固体<sup>1</sup>H谱因存在着质子间强烈的同核偶极-偶极相互作用，只有很少情况下才能获得高分辨NMR谱，这使<sup>13</sup>C谱在固体材料的研究中占有十分重要的地位。通过对样品实施高速转动(Magic Angle Spinning, MAS)，并配以交叉极化(Cross Polarization, CP)和偶极去偶(Dipolar Decoupling, DD)技术，可以成功地获得固体高分辨谱，为研究高分子材料微观结构提供了有效的实验手段。

### 5.4.1 偶极去偶(DD)实验

有机固体<sup>13</sup>C-NMR谱线较宽的主要原因之一是质子所引起的异核偶极的相互作用。其原



理可由图5-69及5-70来理解。图5-69(a)为一对孤立的C-H偶极偶合示意图。偶极 $\mu_1$ 以拉莫频率绕外磁场 $H_0$ 进动，产生一个与 $H_0$ 方向相同的静场分量以及与之相垂直的旋转分量。 $\mu_1$ 的旋转分量作用在 $\mu_2$ 上，产生一个位于 $\mu_2$ 位置上的微磁场。局部磁场 $H_{loc}$ 的大小取决于自旋的相对位置及方向。如果这对孤立磁核被置于磁场中，每个磁核经受的有效磁场 $H_{eff}$ 为：

$$H_{eff} = H_0 + H_{loc} \\ = H_0 \pm (\mu/r_{ii}^3)(3\cos^2\theta_{ii} - 1) \quad (5-42)$$

式中  $\theta_{ii}$  为核间矢量与 $H_0$ 方向的夹角；

$r_{ii}$  为核间距离；

$\mu$  为磁矩。

对于一个较强的外磁场 $H_0$ ，只有与 $H_0$ 相平行或反平行的分量才引起净的静磁场的有意义的变化，产生的峰宽大体上与区域静磁场的大小相等，从而引起了峰线变宽。

对于不相同的自旋，旋转磁场为偏共振的，相互作用要小一些。 $^{13}\text{C}$ 核的自旋会受到 $^1\text{H}$ 自旋产生的在 $z$ 方向的磁场分量 $H_z^H$ 的影响。这一分量会加在 $H_0$ 上，或从 $H_0$ 中减去，最后出现一双重峰。在NMR谱中，该双重峰在拉莫频率的两侧，如图5-70：

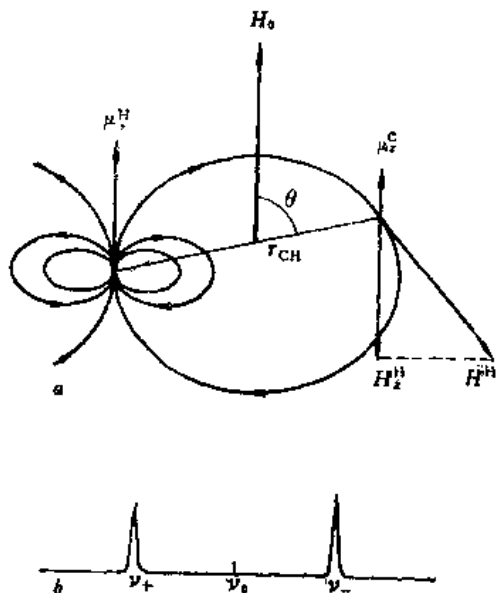


图 5-69 孤立的C-H键的质子-碳偶极偶合  
(a) 质子磁矩产生一个位于 $^{13}\text{C}$ 核的区域静磁场 $H^H$ ；  
(b) 孤立C-H键在单一的 $\theta$ 角取向下的 $^{13}\text{C}$ 谱

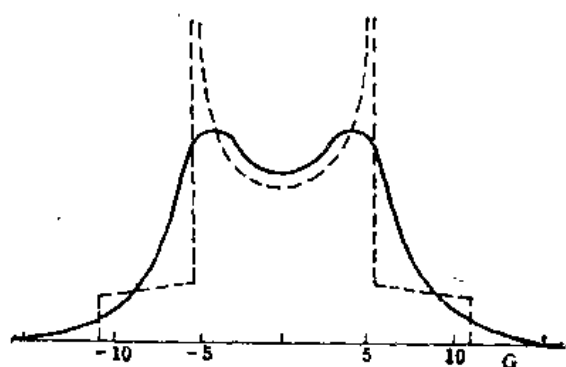


图 5-70 偶极相互作用的吸收曲线  
虚线表示一对孤立的磁核的吸收曲线，实线表示邻近磁核对该一孤立系统作用后的曲线。

经计算， $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 偶极裂分可达40kHz！但是在半结晶的高分子样品的谱中，观察不到双重峰，而是出现一个类似于高斯曲线的共振峰。由于所有的自旋都相互作用，所以看不出游离的偶极谱。偶极间相互作用受距离限制，一般在半径 $<20\text{\AA}$ 范围内有效，对多数高分子来说，在这一范围内的偶极作用数可达10~100个。

当对固体施加一强去偶场时，出现一快速的跃迁。其速率与质子共振峰宽的倒数相近。这一过程时间为 $T_2$ （自旋-自旋弛豫），在10~100 $\mu\text{s}$ 范围内。

标量偶合与偶极作用有明显的区别。二者都可通过去偶消去，但所用的射频源不同。标

量偶合由C-H 偶合的能级引起的，而偶极-偶极相互作用是由于偶极引起的区域磁场的变化造成的。标量偶合只须较低的能量就能去偶，但消除偶极-偶极相互作用须用高能去偶。偶极去偶使质子自旋的能态发生变化，自旋速率大于 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  偶极相互作用的速度，从而使 $^{13}\text{C}$ 核受到的异核偶极的作用降为零。为了使固体样品达到 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 偶极去偶的目的，必须用较强的、频带范围宽达40~50Hz的辐射，以激发所有的质子。而质子-质子的双照射去偶，只须用一固定的射频场照射样品。溶液NMR测定 $^{13}\text{C}$ 谱质子噪音去偶所用射频范围只有1000Hz，宽。

偶极去偶(DD)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。

不但 $^1\text{H}$ 对 $^{13}\text{C}$ (固体样品)共振峰有偶极加宽效应，而且 $^{19}\text{F}$ 能起同样的作用。这些加宽效应都可以通过偶极去偶加以消除。图5-71为 $(\text{CH}_3)_4\text{C}\cdot\text{SbF}_6$ 的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱中季碳阳离子核的共振峰，图中甲基碳的贡献已被减去。由图可见，在对 $^1\text{H}$ 及 $^{19}\text{F}$ 施加强辐射偶极去偶之后，峰形变窄，仅靠基线部分仍呈加宽现象，这是由于固体粉末样品的化学位移各向异性引起的。化学位移各向异性的作用，将在下面进行讨论。

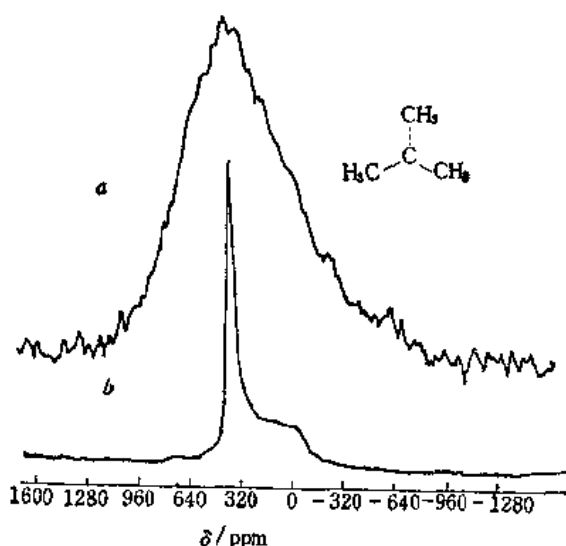


图 5-71  $(\text{CH}_3)_4\text{C}\cdot\text{SbF}_6$ 的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱  
(在 $-180^\circ\text{C}$ 下测定。图中仅显示第四碳的共振峰。)  
(a) 未采取偶极去偶(DD)技术;  
(b) 采用了偶极去偶(DD)技术

#### 5.4.2 化学位移的各向异性

在外磁场作用下，固体样品产生化学位移的各向异性(Cheical-Shift Anisotropy, (SA)，使固体NMR谱峰形加宽，分辨率下降。为了消除这些固体中的各向异性效应，人们采用了众多的复杂技术，其中之一就是魔角旋转(MAS)，通过使样品在自旋空间转动和实空间中的转动，将各向异性的相互作用加以平均掉。但是在另一方面，各向异性又反映了核外电子云的对称性，可以提供某一原子的化学键合的细节，还能给出关于分子取向和运动的信息。

##### 1. 化学位移各向异性基础及其表达方式

磁核自旋的共振频率取决于周围电子静磁场的屏蔽效应。当外磁场作用于样品分子时，由于电子的运动产生了次磁场，部分地对外磁场起屏蔽作用。这种在NMR谱中观察到的电子的屏蔽效应，具有各向异性(Anisotropic)的特征。

共振磁核的化学位移的各向异性行为的一个例子，就是取向PTFE纤维的 $^{19}\text{F}$ -NMR谱，观察到的化学位移值，依赖于纤维取向与外磁场的夹角<sup>[55]</sup>，如图5-72所示。

PTFE纤维的NMR谱仅呈现一个 $^{19}\text{F}$ 共振峰，即 $\text{CF}_2$ 的峰，这一共振与纤维跟外磁场的夹角有密切关系。这一实验表明，在多数化学键中，核外电子云不是球状对称的。也就是说，电子的屏蔽是各向异性的，而这种屏蔽效应的各向异性使得化学位移值依赖于化学键在磁场

中的取向。

化学位移的各向异性就是由于化学键在静磁场中取向不同引起的化学位移的差别。表5-17列举了NMR实验中常用的几种磁核的化学位移各向异性范围。

由表5-17中数据可见，溶液中分子由于快速运动，各向同性的化学位移范围较小。固体分子呈现的各向异性值的范围要大得多。例如，溶液 $^1\text{H}$ -NMR化学位移一般在 $0\sim 10\text{ppm}$ ，不超过 $20\text{ppm}$ ，但固体样品各向异性值竟达 $100\text{ppm}$ 。

CSA值不但取决于核外电子云的局部对称性，还受到邻近化学键通过van der Waals作用引起的电子云极化的影响。所以CSA不仅反映了分子内的环境，也反映了分子间的作用<sup>[56,57]</sup>。

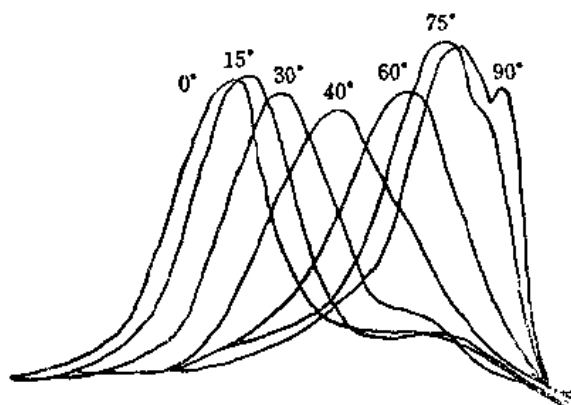


图 5-72 取向PTFE纤维的 $^{19}\text{F}$ -NMR谱图  
在 $-108^\circ\text{C}$ 测得；纤维与磁场之间各种不同  
夹角得到不同的化学位移

表 5-17 典型的化学位移各向异性值

磁核	化学位移各向异性范围/ppm	典型峰宽/ppm	各向同性化学位移范围/ppm
$^1\text{H}$	100	10	20
$^{13}\text{C}$	425	120	250
$^{19}\text{F}$	1150	150	100
$^{31}\text{P}$	500	250	200

化学位移各向异性的物理特征可用下面的一些公式描述：

$$H_{\text{loc}} = \sigma H_0 \quad (5-43)$$

式中  $H_{\text{loc}}$  为区域局部磁场； $H_0$  为外磁场； $\sigma$  为化学位移张量。

在一坐标系中，用  $x$ ， $y$ ， $z$  表示分子的空间位置，

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (5-44)$$

由于  $\sigma$  是无方向张量， $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ ， $\sigma_{xz} = \sigma_{zx}$ ， $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$ ，所以 CSA 张量仅含 6 个组分。如果用主轴系 (Principal axis system)  $x'$ ， $y'$ ， $z'$  来描绘分子在空间的位置， $\sigma$  就成为对角线性质的：

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{x'x'} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{y'y'} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{z'z'} \end{bmatrix} \quad (5-45)$$

式中  $\sigma_{x'x'}$ ， $\sigma_{y'y'}$  及  $\sigma_{z'z'}$  为张量的对角线元素或主元素。在这样一个分子参考体系中，化学位

移张量取决于主元素及三个主轴与外磁场夹角的 $\cos(\theta_{ij})$ 值。主元素可以按屏蔽程度排列次序： $\sigma_{11}$ 为最小屏蔽张量元素， $\sigma_{33}$ 为最强屏蔽张量元素。当磁场指向最小屏蔽方向时，磁核在最低场共振。根据分子对称性有下述关系：

$$\sigma_{xx} = \theta_1^2 \sigma_{11} + \theta_2^2 \sigma_{22} + \theta_3^2 \sigma_{33} \quad (5-46)$$

每个各向同性平均值 $\theta_i^2$ 为1/3，因此 $\sigma_{xx}$ 的平均值就是各向同性平均值：

$$\sigma_{xx} = \sigma_i = (1/3)(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (5-47)$$

## 2. 化学位移各向异性对峰形的影响

分子在粉末样品中是任意分布的。所观察到的光谱是所有可能取向，从 $\sigma_{xx}$ 到 $\sigma_{yy}$ 的分子的信息的总和。粉末样品图案的峰形为：

$$I(\sigma) = [k(\theta)/\pi \Delta_1] [\arcsin(\Delta_2/\Delta_1)]^{1/2} \quad (5-48)$$

$$\Delta_1 = [(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})(\sigma - \sigma_{xx})]^{1/2} \quad (5-49)$$

$$\Delta_2 = [(\sigma_{xx} - \sigma)(\sigma_{yy} - \sigma_{xx})]^{1/2} \quad (5-50)$$

式中 $k(\theta)$ 为椭圆积分，如果 $\sigma_{xx} < \sigma_{yy} < \sigma_{zz}$ ，上式成立。当 $\sigma_{11}$ 不等于 $\sigma_{22}$ 或 $\sigma_{33}$ ，可以得到粉末样品的宽的不对称的图案，如图5-73(a)所示。

这一峰的形状可以用峰宽及不对称性来表示。

峰宽度 $\Delta\delta$ 为：

$$\Delta\delta = \sigma_{33} - \sigma_i \quad (5-51)$$

而其不对称性可表达为：

$$\eta = (\sigma_{22} - \sigma_{11})/\Delta\delta \quad (5-52)$$

对于轴对称样品， $\sigma_{11} = \sigma_{yy}$ ， $\sigma_{22} = \sigma_{33} = \sigma_{\perp}$ ，

$$\sigma = \sigma_{\parallel} \cos^2 \phi + \sigma_{\perp} \sin^2 \phi \quad (5-53)$$

一个磁核若有轴对称CSA，其峰形如图5-73(b)所示。

在溶液中，由于分子快速热运动，呈现各向同性，而不像在固态时分子运动受束缚那样。因此溶液中共振峰形状是窄的对称峰，如图5-73(c)所示。

## 3. CSA的测定实验方法

可以用来测定CSA的NMR实验方法有：

(a) 单晶体系中化学位移屏蔽与角度关系；

(b) 液晶中取向分子的位移值；

(c) 粉末样品的峰的形状；

(d) 魔角旋转实验边峰强度的重整；

(e) 二维NMR试验。

单晶体积较大，在磁场中按需要的角度进行取向，CSA张量 $\sigma$ 的6个组分可以从位移与取向角的关系的数据中求得<sup>[56]</sup>。如果是粉末样品，而且分子中含有多种不同环境的碳核，NMR谱线会重叠在一起，采用偶极去偶及魔角旋转可以提高分辨率。当旋转速度小于CSA

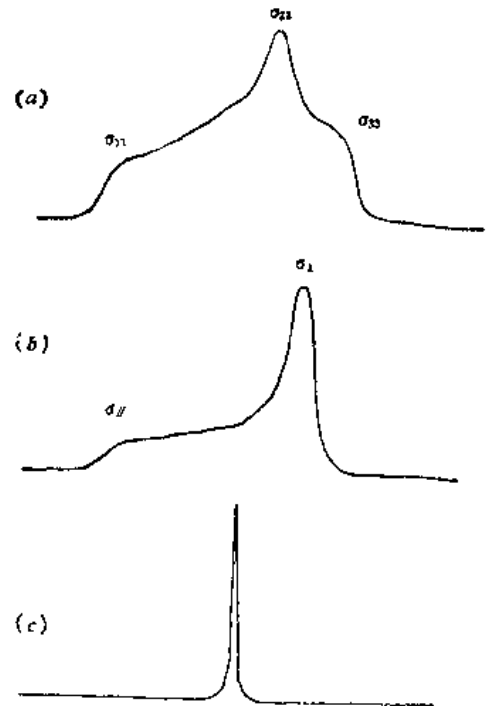


图 5-73 固体NMR谱带形状  
(a) 无轴对称；(b) 轴对称；(c) 溶液NMR谱

时, 旋转回波以自旋边峰的形式出现, 可以用作图法从旋转边峰的强度数据得出 CSA 张量  $\sigma$  的主元素。这一方法被用来测定聚对苯二甲酸丁酯 (PBT) 及对苯二甲醇二甲酯 (PMT) 的 CSA 值<sup>(58)</sup>。

用二维法测 CSA 时, 倘若 FID 取样时间为  $t_s = n(2\pi/\omega_r)$ ,  $\omega_r$  为旋转转子频率, FID 代表各向性谱。当在不同的时间  $t_1, \dots, t_n$  测定 FID 经傅里叶变换后, 便得到二维谱, 其一个轴表示各向异性位移, 而另一个轴表示各向同性位移<sup>(59)</sup>。

#### 4. 在各种环境下的碳核的 CSA

已经测定了各种不同的碳核的 CSA 图案, 通常把碳归纳为具有  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  杂化三大类<sup>(61)</sup>。图 5-74 及图 5-75 分别列举了各种  $sp^3$  及  $sp$  杂化轨道的碳的 CSA 图案。

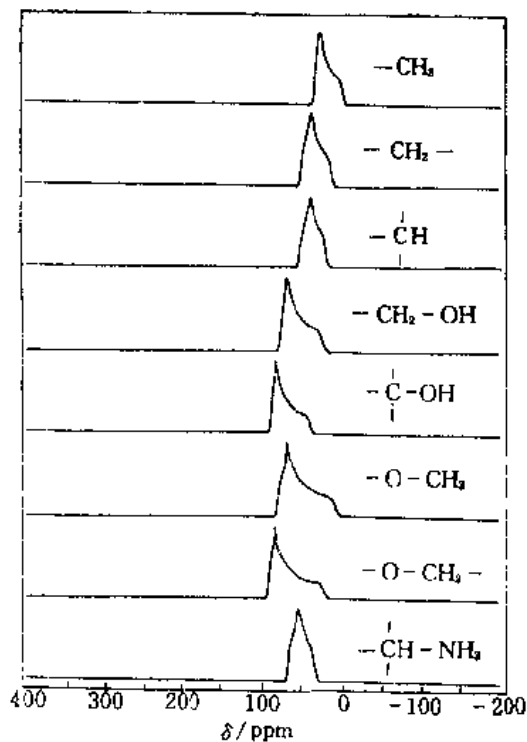


图 5-74 具有  $sp^3$  杂化轨道的碳的 CSA 图

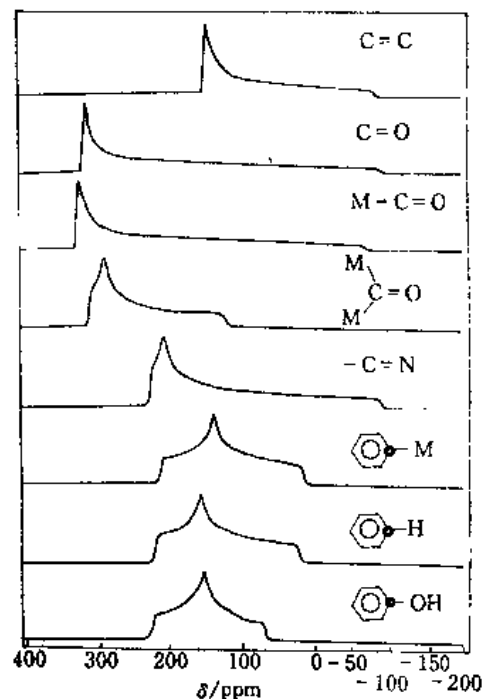


图 5-75 具有  $sp$  杂化轨道的碳的 CSA 图  
图中小圆圈表示被观察的碳的位置。

由图 5-74 及 5-75 可见, CSA 图案对磁核所处的环境是很敏感的。对于一类给定的核 CSA 峰可以是比较窄, 例如乙醇中的甲基碳; 也可以是很宽, 如苯或甲苯芳环上的碳。

对高分子学者来说, 最感兴趣的是亚甲基碳的 CSA。亚甲基碳化学位移张量的值如下<sup>(60)</sup>:

- $\sigma_{11}$ , 平分 H—H 键, 数值为  $50.5 \pm 15 \text{ ppm}$ ;
- $\sigma_{22}$ , 对分 H—C—H 角, 数值为  $37 \pm 10 \text{ ppm}$ ;
- $\sigma_{33}$ , 垂直于 H—C—H 平面, 数值为  $16 \pm 17 \text{ ppm}$ <sup>(60)</sup>。

图 5-76 为聚乙烯反式亚甲基键的 DD-NMR 谱, 化学屏蔽张量的三个元素对应的共振峰

数值分别为 $\sigma_{11}=49\text{ppm}$ ,  $\sigma_{22}=35\text{ppm}$ ,  $\sigma_{33}=12\text{ppm}$ 。根据这些数值可以算出, 倘若聚乙烯链沿 $H_0$ 方向取向时, 共振峰将在 $12.9\text{ppm}^{(61)}$ 。

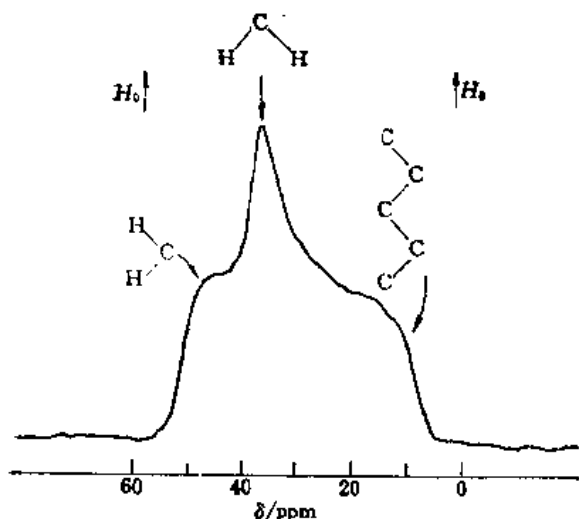


图 5-76 多晶聚乙烯DD-CP  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱

图中标注了全反式聚乙烯链的 3 个化学屏蔽张量及其归属。

### 5. 分子慢运动对 CSA 的影响

在溶液中, 分子快速运动导致化学位移各向异性平均化, 呈现各向同性的性质。在固体样品中, 分子运动的自由度及速度都比不上液体分子, 但可改变分子的对称性及几何形状, 从而改变 CSA 峰的形状。因此, NMR 谱带形状的变化可以确定高分子慢运动的几何特征。慢运动平均化的粉末图案包含了运动的速度、幅度和角度。绕分子轴的快速旋转部分地平均化了屏蔽张量。例如 $\text{CF}_3$ 官能团绕 $\text{C}-\text{C}$ 轴旋转, 使 CSA 从不对称图案变成单轴对称图案, 如图 5-77 所示。当该官能团绕 $\sigma_{33}$ 轴旋转时, 使 $\sigma_{11}$ 及 $\sigma_{22}$ 被平均化了, 因而谱带呈现仅两个化学位移的张量数值。

CSA 图案形状取决于运动的速度和种类, 有三类分子运动对 CSA 有重要贡献, 它们是样品的宏观旋转、分子重新取向和分子构象变化。

样品的宏观旋转方式有好多种, 其中有所谓的“魔角旋转”, 当样品绕外磁场高速旋转时, 可将各向异性平均化, 变成与取向无关的各向同性位移。将在 5.4.3 节详细地讨论这一技术。

通过对双酚 A 聚碳酸酯的分子运动的 NMR 谱带形状的实验研究, 可以观察到两类运动过程: (1) 绕碳环轴在一定角度范围内作有限度的旋转扩散及 (2) 在绕轴的两种能量状

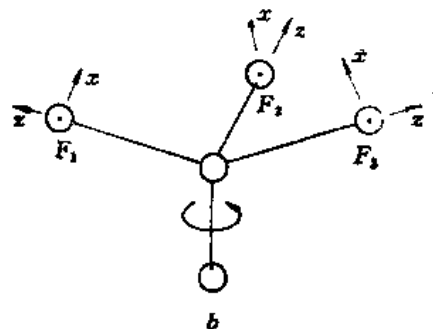
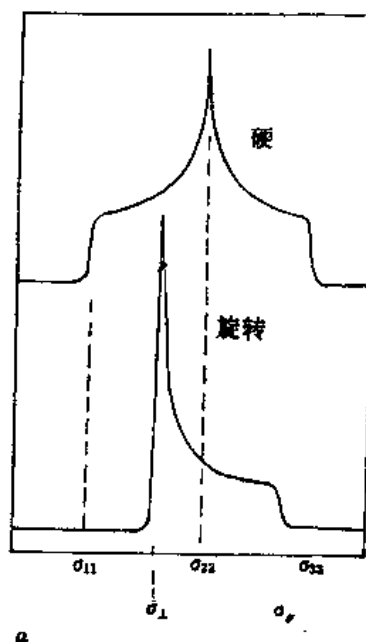


图 5-77 (a) 多晶态 $\text{CF}_3\text{COOAg}$ 的 $^{19}\text{F}$ 化学位移图; (b)  $\text{CF}_3$ 绕 $\text{C}-\text{C}$ 轴转动的图案

态间进行 $180^\circ$ 的跳跃。这些运动与该高分子样品的机械和介电性质有很好的对应关系<sup>[62,63]</sup>。

### 6. 化学位移张量在结构研究中的应用

由CSA峰形的变化是由核外电子云形态改变引起的，所以CSA可以用来作为结构表征手段。在实际应用时，根据假设或已知结构，从理论上算出共振峰形状，再与实际测定的谱比较，从而得到该类碳的结构信息或相对含量。

(a) CSA测定结晶度<sup>[55]</sup>：结晶高分子及无定形高分子的CSA峰形不同，因此可以用来测定高分子体系的结晶度。如采用多重脉冲技术测得的聚四氟乙烯（PTFE）的 $^{19}\text{F}$ -CSA谱形可用来分析其结晶度。PTFE的 $^{19}\text{F}$ 的光谱与结晶度的关系如图5-78所示。

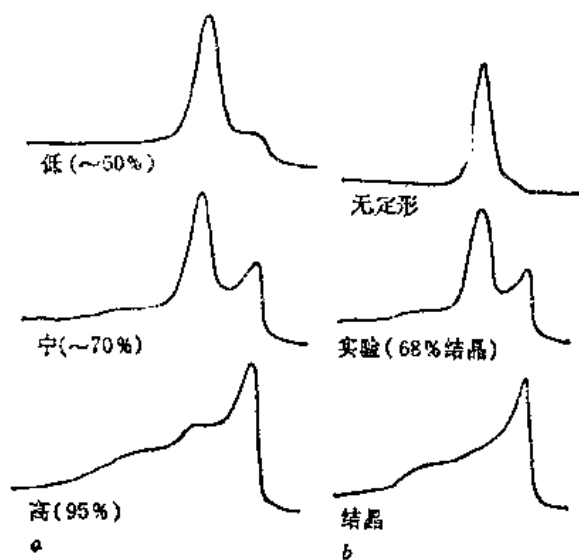


图 5-78 聚四氟乙烯 $^{19}\text{F}$ -CSA谱形  
左列(a)为三类不同结晶度的谱带形状；右列(b)为结晶度为68%的样品的谱带及无定形和结晶形谱带的分解图

(b) CSA测定高分子链取向：有许多方法可以用来测定固体高分子的取向度。CSA是其中很有用的一种。图5-79为单轴拉伸半结晶形的PTFE的 $^{19}\text{F}$ -NMR化学位移谱。 $\beta$ 为拉伸方向与外磁场夹角。可以清楚地看到不同取向角度下的谱带形状。

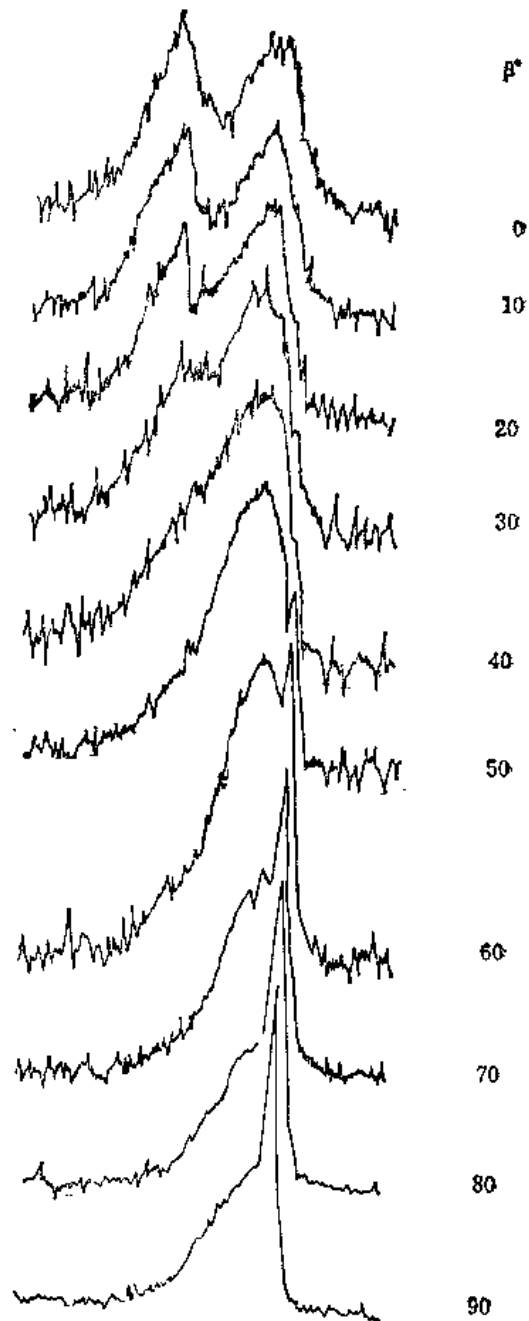


图 5-79 拉伸PTFE的 $^{19}\text{F}$ 化学位移谱

### 7. 静止样品2D NMR CSA研究超慢分子运动

静止样品CSA具有很高的角度分辨率，因此可以得到详尽的关于分子运动空间的跳跃角度。采用的2D<sup>13</sup>C交换谱的脉冲序列如图5-80。

在准备期 (Preparation Period) <sup>1</sup>H的磁化经CP使<sup>13</sup>C产生一个经向磁化。而在其后的演化期 $t_1$ 中，特定的<sup>13</sup>C核自旋以频率 $\omega_c$ 演化。将演化中的磁化矢量的 $x$ 或 $y$ 分量在不同的 $t_1$ 时刻经由一个 $\pi/2$ 脉冲回转到 $z$ 轴，从而起到了对该状态进行标记的作用。在混合期 (Mixing Period)  $t_m$ 中，若分子因运动而导致了方向的改变，则频率将发生交换。将交换后的磁化矢量用另一个 $\pi/2$ 脉冲转回到 $xy$ 平面中并进行检测 $t_2$ ，这时的共振频率记为 $\omega_s$ 。对应图5-79所示的脉冲序列，其时域NMR信号可表示为：

$$S(t_1, t_2, t_m) = \langle e^{i\omega_s t_2} \cdot e^{i\omega_c t_1} \rangle \quad (5-54)$$

角括号所表示的平均也可记为：

$$S(t_1, t_2, t_m) = \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 W(\Gamma_1, \Gamma_2, t_m) e^{i\omega(\Gamma_1) t_1} \cdot e^{i\omega(\Gamma_2) t_2} \quad (5-55)$$

这里 $\Gamma_1$ 和 $\Gamma_2$ 分别表示在演化期和检测期中，某化学位移张量的主轴坐标与外磁场 $H_0$ 的夹角。 $W$ 也可表示为：

$$W(\Gamma_1, \Gamma_2, t_m) = W(\Gamma_1) \cdot P(\Gamma_1 | \Gamma_2, t_m) \quad (5-56)$$

$W(\Gamma_1)$  表示找到一个分子其化学位移张量的取向为 $\Gamma_1$ 的概率密度，而  $P(\Gamma_1 | \Gamma_2, t_m)$  则表示在  $t = 0$  时张量的取向为 $\Gamma_1$ ，而在  $t = t_m$  时的取向为 $\Gamma_2$ 的条件概率密度。假定分子运动表示为一个Markov过程，条件概率满足下列方程：

$$\frac{dP(\Gamma_i | \Gamma_j, t)}{dt} = \sum_{k=1}^n P(\Gamma_i | \Gamma_k, t) \Pi(\Gamma_k, \Gamma_j) \quad (5-57)$$

这里 $\Pi$ 是 $n$ 维交换矩阵， $n$ 为分子可达到的等价位置数。式(5-55)，(5-56)和(5-57)给出了微观分子运动和NMR信号的联系，它同时适用于静止样品实验和MAS试验，是计算理论谱图的基本依据。

采用图5-80所示的脉冲序列，通过对不同的 $t_m$ 和温度条件测量二维交换谱，可获得关于分子运动的相关时间和运动活化能。以聚氧化亚甲基 (POM) 为例，图5-81(a)给出了静止POM粉末样品在  $T = 360\text{K}$ ， $t_m = 2\text{s}$  时典型的实验和理论谱图。通过对一系列谱图的分析可知，POM链的超慢分子运动发生在晶区。POM在晶体区的构象为 $9_3$ 螺旋，其对应分子运动方式为绕螺旋轴的 $\pm 200^\circ$ ， $\pm 400^\circ$ ，...的跳跃式运动，见图5-81(b)<sup>[54, 53]</sup>。

由图5-81(b)可见，位置1, 2, 3...在空间上并不重合，尽管在晶格中各位置研究对应相同的能态。进一步研究表明，对于具有宏观取向的样品，因其NMR谱具有更高的空间角度分辨率，该实验可跟踪这种跳跃运动的过程。对于POM样品，可清楚地观察到直至 $\pm 600^\circ$ 的跳跃，并且得到其每一步 ( $\pm 200^\circ$ ) 跳跃的活化能为  $E_A = 75 \pm 8\text{kJ/mol}^{[54]}$ 。

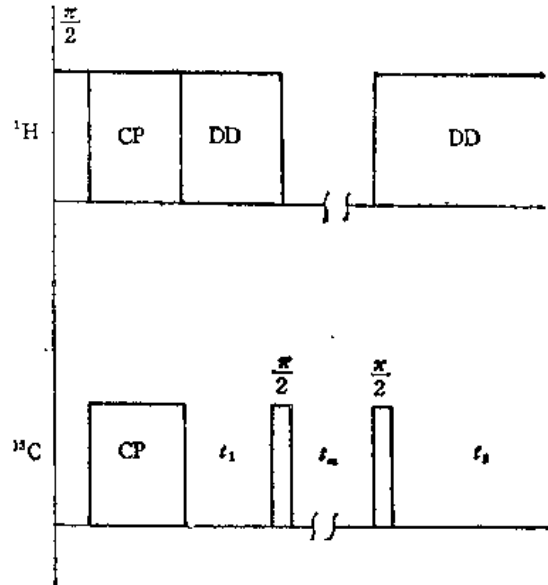


图 5-80 研究分子运动的NMR方法的基本序列



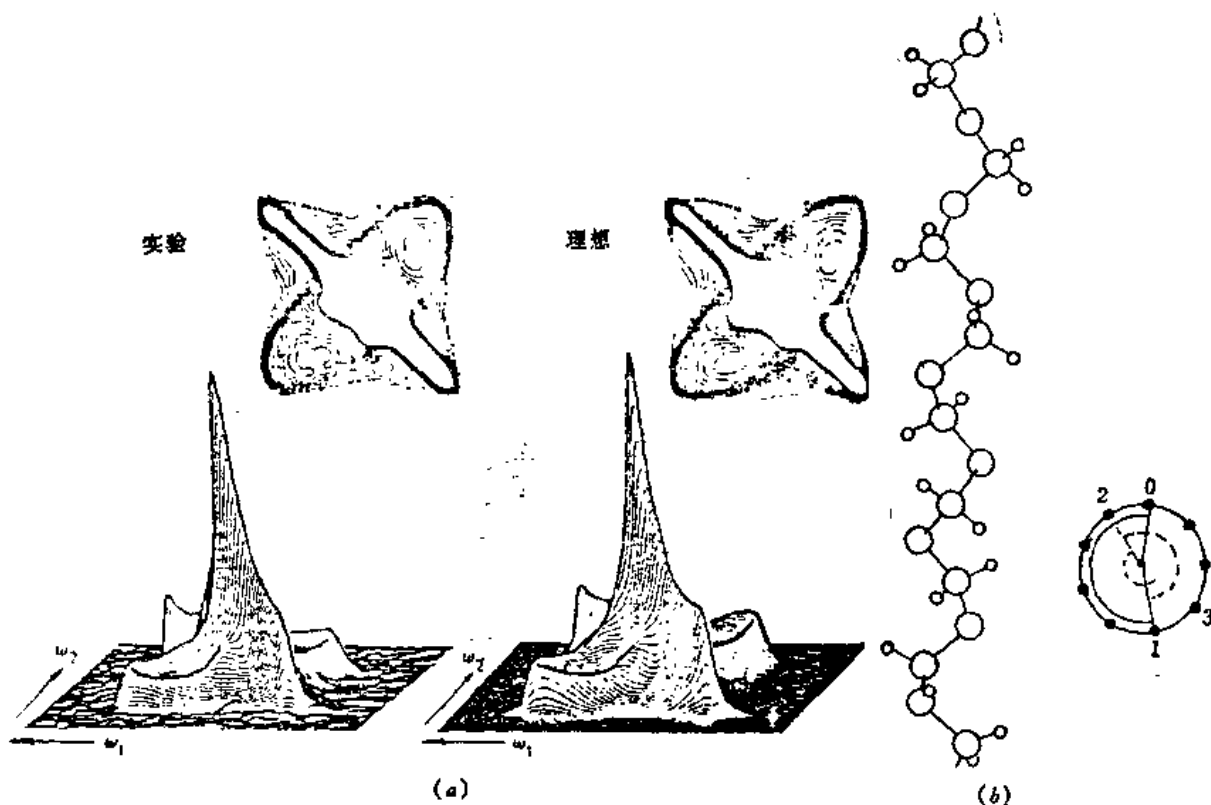


图 5-81 (a) POM 粉末样品的  $^{13}\text{C}$ -NMR 2D 交换谱,  $T = 360\text{K}$ ,  $t_{\text{ex}} = 2\text{s}$   
 (b) POM 在晶体中的链构象及跳跃运动的序贯位置

### 5.4.3 魔角旋转实验

起初人们设想, 由于固体样品中分子运动不够充分, 造成了在磁场中化学位移各向异性。倘若使核受外力进一步加速运动, 有可能解决 CSA 引起的谱线加宽问题。这一设想首先被魔角旋转实验所证实: 当固体样品以  $57.4^\circ$  (即魔角) 绕  $z$  轴快速旋转时, 每一个分子都连续经过一系列的相对于外磁场的重新取向, 其结果就是产生了类似于液体样品的化学位移的各向同性的平均化。

MAS 能够消除任何相应于  $(\cos^2\beta - 1)$  几何因素的磁化相互作用, 包括偶极相互作用、CSA 和四极作用。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  $20\text{kHz}$ , 目前倘无法使样品以如此高速作物理运动, 目前, 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  $^{13}\text{C}$  磁核, 由于  $^{13}\text{C}$  核间距离较远, MAS 可以消除  $^{13}\text{C}$  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。

CSA 与偶极作用有同样的角度依赖性, 但 CSA 作用的数值要低得多, 仅  $1\sim 3\text{kHz}$ , 因此 MAS 可以消除 CSA, 化学位移可以写成下式:

$$\sigma_{\text{r},\text{r}} = \langle \sigma \rangle + \sigma^a \quad (5-58)$$

式中 $\langle\sigma\rangle$ 为各向同性部分，其相等于 $(1/3)T_1(\sigma)$ ， $\sigma^a$ 为各向异性部分，对于一个轴向对称的张量，各向异性部分可以写成下式：

$$\sigma^a = (1/3)[\sigma_1 - \sigma_2(3\cos^2\phi - 1)] \quad (5-59)$$

当样品按魔角( $\phi = 57.4^\circ$ )旋转时

$$\langle\sigma^a\rangle = 0 \quad (5-60)$$

在这样条件下，CSA被消除了，仅留下各向同性部分。

另一个问题是倘若旋转速度小于CSA，旋转回波以边峰形式出现在谱带中。图5-82为不同旋转速度下测得的固体 $^{31}\text{P}$ 谱。当旋转速度增加时，边峰离中心峰更远，而且逐渐减弱。

MAS在消除窄CSA时是非常有效的。脂肪族碳的CSA值较小，中等速度旋转样品就足以得到高分辨谱。双键、三键或芳香族碳的CSA要大得多(见图5-74及图5-75)，所需旋转速度要更快一点。例如芳香族碳的CSA近150 ppm，当拉莫频率为15MHz时，这一CSA数值相当于2.25kHz，MAS旋转速度必须达到或超过这一速度才能有效地消除CSA。

此外，魔角的精确度也非常重要。倘若角度误差为 $0.1^\circ$ ，对于某200ppm的CSA样品产生的误差为1.02ppm。当误差为 $0.7^\circ$ 时，对多数有机固体样品NMR谱的分辨、谱宽等都会产生明显的影响<sup>[65,66]</sup>。

#### 5.4.4 交叉极化

由于 $^{13}\text{C}$ 同位素自然丰度很低，磁旋比小，再加上自旋-晶格弛豫时间长等因素，使 $^{13}\text{C}$ 的NMR检测比 $^1\text{H}$ 困难。采用交叉极化(Cross Polarization, CP)的方法，把 $^1\text{H}$ 的较大的自旋状态的极化转移给较弱的 $^{13}\text{C}$ 核，可以把信号强度提高四倍，如5.2.5节所述。

提高NMR谱信噪比的另一种方法是增加采样次数，累加后再予以平均化。但是每增加一次采样，就需要延迟脉冲，以重新极化体系，使体系极化时间为 $5 \times T_1$ 。由于碳的自旋-晶格弛豫时间 $T_1$ 在固体样品中很长，这样就限制了脉冲的总次数。通过极化转移，使延迟时间变成依赖于较短的质子弛豫时间，就可增加在相同的时间内的采样次数，从而提高信噪比。

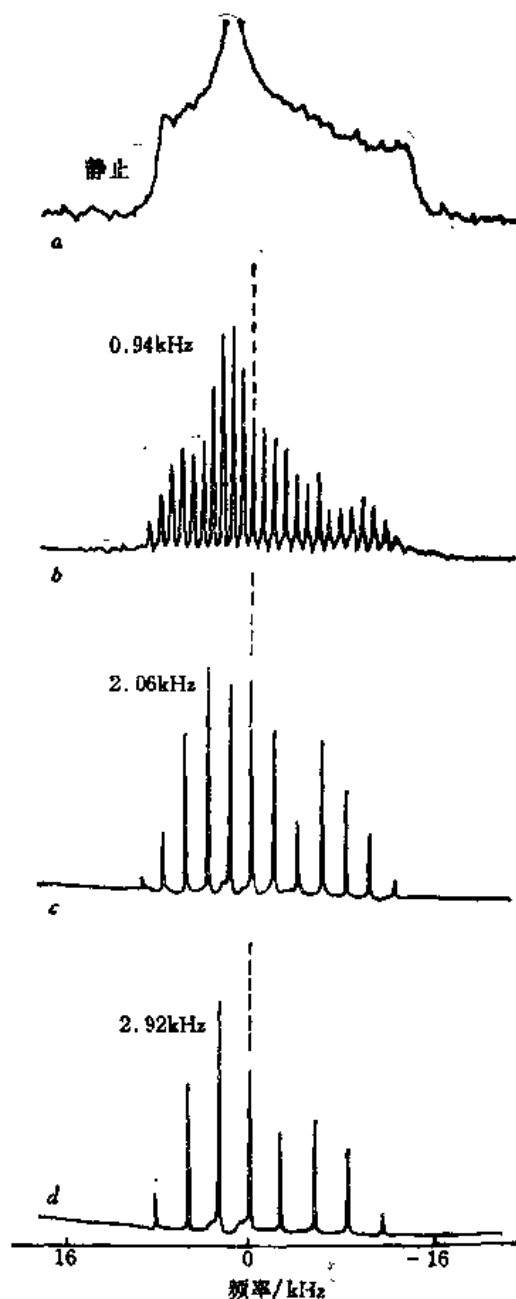


图 5-82 某含磷化合物 $^1\text{H}$ 去偶 $^{31}\text{P}$  MAS NMR谱 (a)为静止样品；(b~d)为在不同速度旋转下的样品

### 1. 交叉极化的实验技术

交叉极化是一种双共振实验。其间 $^1\text{H}$ 及 $^{13}\text{C}$ 自旋能级满足旋转坐标中的Hartman-Hahn条件。在这种情况下发生了两个偶合体系的能量转换，其结果是 $^{13}\text{C}$ 磁化在消耗了 $^1\text{H}$ 的磁化后得到了增长。CP实验的基本脉冲序列如图5-83所示。图左列为CP实验的时间序列，图右列为磁化矢量的极化程序。CP方法包括四个步骤：(1) $^1\text{H}$ 自旋体系的极化，(2)在旋转坐标系中质子的自旋-锁定，(3)建立质子与碳的接触，(4)测量碳核的磁化。

对 $^1\text{H}$ 的 $90^\circ$ 脉冲将 $^1\text{H}$ 纵向磁化矢量转向横向磁化。图5-83(a)中 $xy$ 平面位于旋转坐标系之中。第二步是紧接着的一个 $90^\circ$ 相位移质子脉冲，使有效磁场与质子磁化共线，以达到自

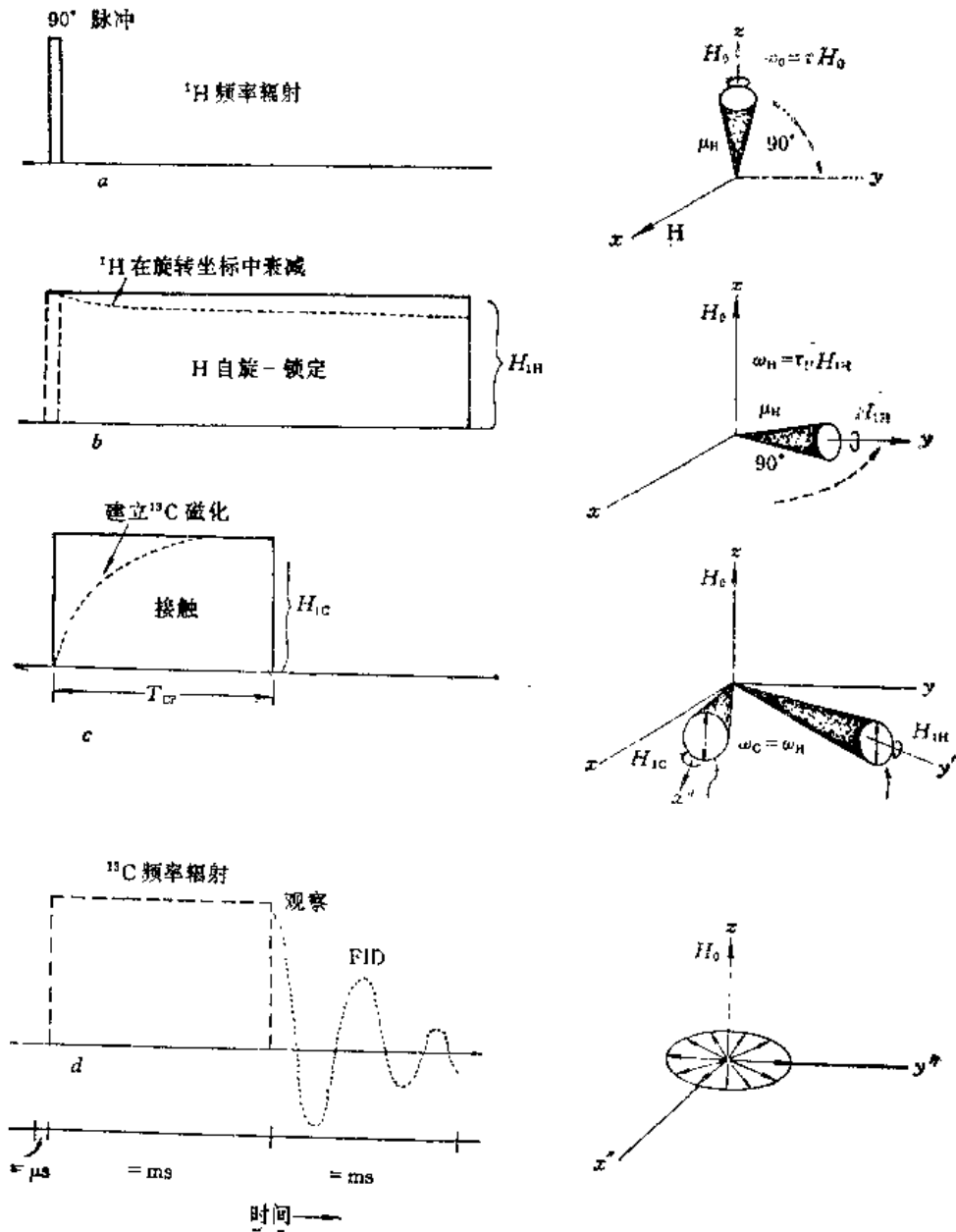


图 5-83 交叉极化的时间序列

旋-锁定的目的,如图5-83(b)。所谓自旋-锁定,就是磁化强度矢量离开旋转坐标轴的发散程度受到限制,被迫几乎与旋转坐标轴保持同相进动。质子磁化强度矢量在自旋-锁定状态时按旋转坐标系中自旋-晶格弛豫时间 ${}^1\text{H}T_{1\rho}$ 进行衰减,其速度低于普通的自旋-自旋弛豫( $T_2$ )过程,这样质子磁化损失在接触期(Contact Time)就变得很小。

在自旋-锁定的同时,也即CP实验的第三部分, ${}^{13}\text{C}$ 受到一脉冲照射。这一脉冲经过仔细调节,使跳跃的能量差正好与质子的相等。这一脉冲维持一段时间,这段时间被称为“接触期”,简称为 $t_{\text{CP}}$ 。这一接触期内允许丰富的质子自旋源与稀少的 ${}^{13}\text{C}$ 自旋体系之间进行能量交换。当满足Hartman-Hahn条件,即在旋转坐标系中

$$\omega_{\text{H}} = \omega_{\text{C}} \quad (5-61)$$

时,这种能量交换即可发生,也就是交叉极化,如图5-83(c)。

CP实验的第四部分是结束 ${}^{13}\text{C}$ 脉冲,在保持对 ${}^1\text{H}$ 去偶的同时,检FID,经傅里叶变换变成频率谱,如图5-83(d)所示。

在CP实验中,满足Hartmann-Hahn条件时, ${}^{13}\text{C}$ 自旋体系就会被 ${}^1\text{H}$ 自旋体系所极化。因而较长时间的 ${}^{\text{C}}T_1$ (1~1000s)被短时间的 ${}^{\text{H}}T_1$ 自旋-晶格弛豫所替代(1~100ms)。经计算,最好的循环延迟时间为 $1.25 \sim 5 {}^{\text{H}}T_1$ 。

信号衰减的速度依赖于旋转坐标体系中的弛豫时间 ${}^{\text{H}}T_{1\rho}$ ,随碳的类型而变化。如果 ${}^{\text{H}}T_{1\rho}$ 很短,衰减太快,交叉极化过程难以实现。通过在检测光谱之前改变接触时间,交叉极化转移速度常数 $T_{\text{CH}}$ 及 ${}^{\text{H}}T_{1\rho}$ 均可测定出来<sup>[1]</sup>。

上述实验中假设射频场 $H_{1\text{H}}$ 及 $H_{1\text{C}}$ 比它们相应的峰宽要大得多,且弛豫参数须满足下列关系: ${}^{\text{C}}T_1 > {}^{\text{H}}T_1 > {}^{\text{H}}T_{1\rho} > T_{\text{CH}}$ 。当这些条件不能满足时,交叉极化就不能实现<sup>[1]</sup>。

## 2. 交叉极化用作共振标识的工具

CP可以用作共振峰归属的工具。改变接触时间 $t_{\text{CP}}$ ,可以使光谱发生明显的变化。当 $t_{\text{CP}}$ 很短(0.01ms)时,只能观察到 ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ 偶极作用最大的谱峰。那些受限很强的偶极作用的碳往往运动也受阻,因而峰形也很宽。在较长的接触时间作用下出现的峰(0.25~1.0ms),往往比较窄,这是因为相应的碳的运动将它们的 ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ 偶极作用及化学位移各向异性平均化了。例如,羰基碳峰宽约30ppm,而较硬的晶格中的碳峰宽约150ppm。图5-84为聚氧化苯甲酰的MAS-CP  ${}^{13}\text{C}$ -NMR谱,在不同的接触时间条件测得。

由图5-84可见,当 $t_{\text{CP}}$ 很短时,只能看到苯环上碳 $\text{C}_{2,2'}$ 及 $\text{C}_{3,3'}$ 。这一实验反映了与质子相连的碳经受了较大的静偶极作用。对应于羰基碳的峰在较长时间的 $t_{\text{CP}}$ 实验条件下才出现,峰形也相对地尖锐一点,说明这种碳极化速度最慢。

## 3. 用CP分离迁移性不同物质的碳谱

CP可以用来把可移性成分的碳跟硬组分碳谱分开。文献中以苯乙烯-丁二烯共聚物为例,可以看出光谱与接触时间的关系<sup>[67]</sup>。

CP实验对硬组分的检测灵敏度更高一些,这一特征可以用来分离过氧化物交联的聚丁二烯的网络和非网络结构的碳谱<sup>[1]</sup>。

### 5.4.5 固体高分辨 ${}^{13}\text{C}$ -NMR谱的基本实验——MAS/DD/CP

MAS/DD/CP三项技术综合使用,便可得到固体高分子材料的高分辨的碳谱。图5-85以

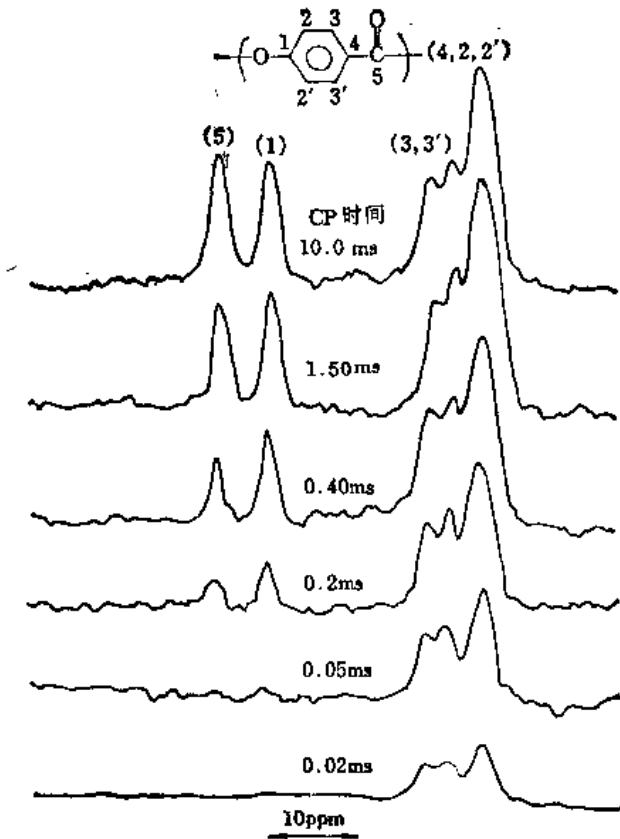


图 5-84 对氧苯甲酰聚合物在不同的接触时间下测得的MAS-CP  $^{13}\text{C}$ -NMR谱  
CP 时间即接触时间。

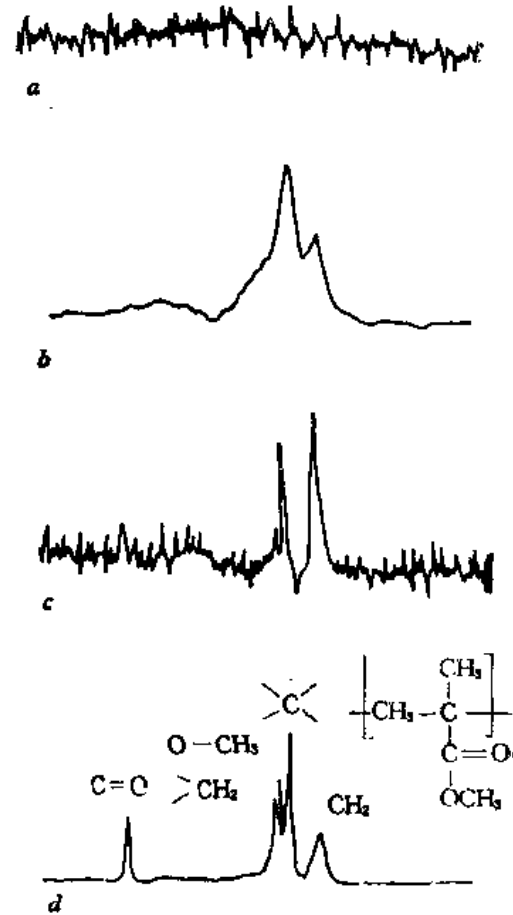


图 5-85 PMMA 固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱  
(a) 静止样品, 采用标量去偶; (b) 静止样品, 采用DD/CP技术; (c) MAS/DD技术; (d) MAS/DD/CP综合使用

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为样品, 说明各项技术单独使用的作用及综合使用的重要性。

图5-85中, 图(a)为样品静止情况下测得的谱图, 虽然采用了标量去偶, 但仍得不到任何信号。图(b)为静止样品, 但采用了 DD/CP 技术, 谱带很宽, 分辨率不高。图(c)中使样品旋转, 用MAS技术代替CP, 即采用了MAS/DD技术, 谱带变窄了, 但信噪比较差。图(d)中综合使用了MAS/DD/CP三项技术, 得到了信噪比高的、分辨率好的令人满意的谱带。PMMA样品的每一个碳的共振峰都清楚地出现在谱上。

上面用于检测PMMA的基本实验技术当然也适用于别的固体高分子样品。在先测定了有关参数后, 便可使用MAS/DD/CP综合技术测得高质量的碳谱。这种固体  $^{13}\text{C}$ -NMR的基本实验技术可作为日常的检测技术。

## 5.5 固体高分辨NMR谱在 高分子结构研究中的应用

固体高分辨率NMR技术已经在高分子结构研究中应用了十多年了。它特别适用于两种情况：(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，例如高分子构象、晶体形状、形态特征等。

辨认固体 NMR 谱要比溶液谱困难。在溶液 NMR 谱中，化学环境不相等的磁核呈现可分辨的共振峰。但是在固体状态，不仅要测定化学环境不同的磁核，还要辨认因固体状态引起的磁环境的不同引起的谱的变化。

理论上讲，固体NMR谱会比溶液NMR谱更复杂一些，会出现更多的共振线。但由于固体谱分辨率及灵敏度都较低，因而只能观察到有限数目的共振线。这样，固体谱会变得简单一些。图5-86为聚氯乙烯(PVC)的固体及溶液NMR谱。比较这两个谱，就可以看出固体NMR谱的共振峰较少，因而包含的信息量也较少。

在玻璃态或无定形态高分子中，链的构象范围有很大的选择。

理论上讲，这些构象序列有不同的化学位移，但是常常只能得到宽峰，因为NMR谱的分辨率不足以区分预想的共振线。因此，由于构象、构型、序列结构等因素，使玻璃态的高分子固体NMR谱成为不均匀的宽线谱带。

### 5.5.1 用固体NMR化学位移进行构象分析

采用固体NMR的MAS/DD/CP基本实验技术，可以测得分辨率较高的固体高聚物的<sup>13</sup>C谱。原则上讲，影响溶液NMR谱的化学位移的因素，也作用于固体样品。但是在固体样品中分子堆积的方式，成为影响其化学位移的新的因素。例如亚甲基碳的正交、三斜、单斜三

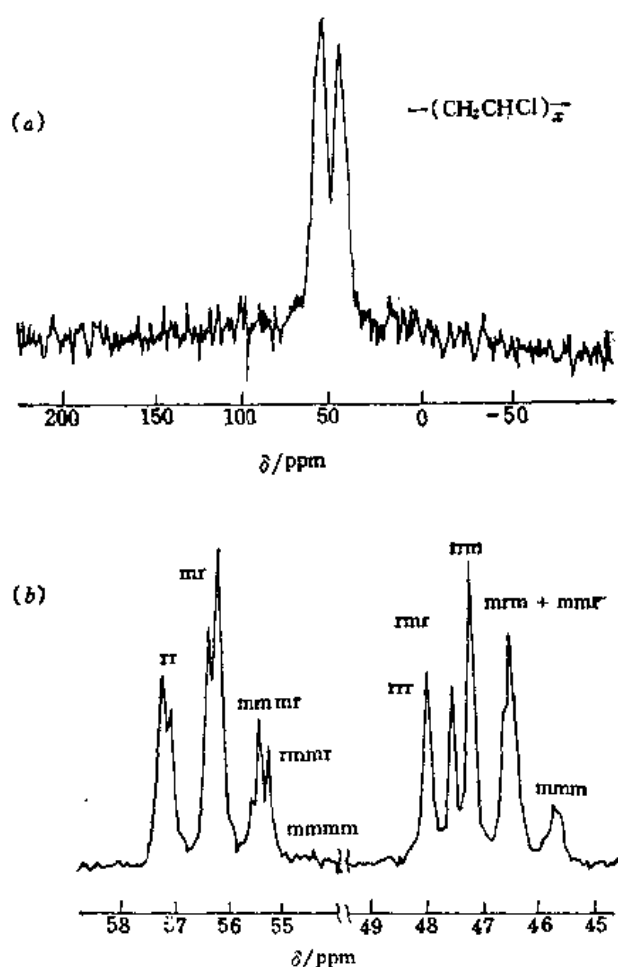


图 5-86 PVC的固体NMR谱 (a) 及溶液NMR谱 (b)

种不同的反式曲折结构的化学位移分别为33, 34, 35ppm。有人提出在计算 $^{13}\text{C}$ 谱化学位移时,应当考虑位阻的因素:

$$\Delta^{13}\text{C} = -1680 \cos \phi e^{-2\phi/71r} \quad (5-62)$$

式中 $\Delta^{13}\text{C}$ 为固体样品中因位阻引起的化学位移的调整值;  $\phi$ 为C—H键与质子间分离矢量的夹角;  $r$ 为质子间距离。在研究反式聚异戊二烯的 $\alpha$ 及 $\beta$ 两种形态的化学位移时,采用上述位阻公式计算的理论与实验值完全吻合<sup>[69]</sup>。

用固体 $^{13}\text{C}$ 谱化学位移可研究高分子构象及螺旋结构。

### 1. 高分子构象的化学位移

由于固体状态高分子链的运动受到空间位阻限制,对通常认为化学等价的碳,产生了新的磁环境,因而导致化学位移谱带出现新的分裂现象。例如聚苯醚环上质子相连的碳在固体NMR谱中出现分裂的二重峰,而溶液碳谱中仅一个峰。因为固体中C—O—C键不是直线型的,使苯环上与质子相连接的碳的磁环境不一样。但是在溶液中,由于分子旋转的作用,它们的磁环境完全一样。

有机高分子链通常有三种曲折构型:反式(trans, t),左右<sup>+</sup>式(gauche,  $g^+$ )和左右<sup>-</sup>式(gauche<sup>-</sup>,  $g^-$ ),旋转角 $\phi$ 分别为 $0^\circ$ ,  $+120^\circ$ 和 $-120^\circ$ 。对聚乙烯链,旋转位能为8.4kJ/mol。在左右式构象中,观察到 $\gamma$ 位置的碳处于相近位置,而在反式结构中相距较远,如图5-87所示。反式及左右式构象的差别引起化学位移5ppm的变化。

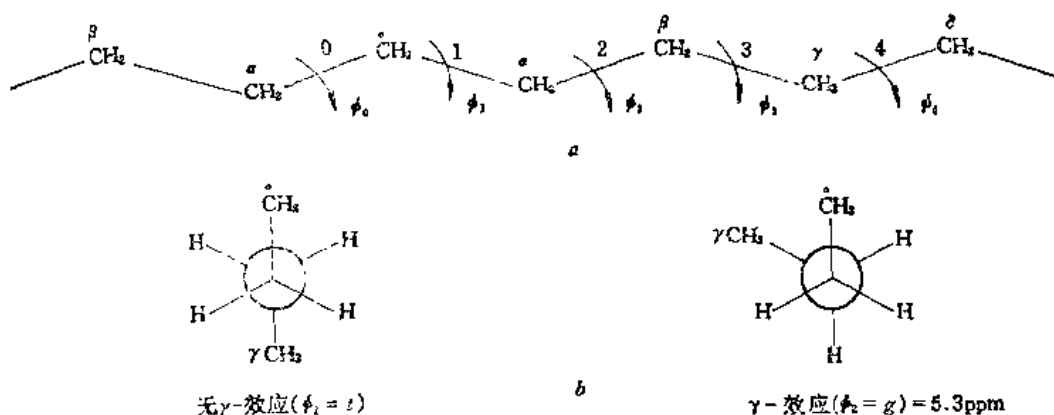


图 5-87 (a) 聚乙烯C—C主链的三种旋转状态: t,  $g^+$ 及 $g^-$  ( $\phi=0^\circ, +120^\circ, -120^\circ$ );  
(b) 在左右式中(右下图)  $\gamma$ 碳与 $\alpha$ 碳相隔较近,在反式中(左下图)  $\gamma$ 碳与 $\alpha$ 碳相隔较远

聚乙烯(PE)的固体 $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR谱有一尖锐的主峰,其侧面出现一弱肩峰,化学位移差2.36ppm。采用不同延迟时间的门控高功率去偶脉冲,在 $^{13}\text{C}$ -NMR谱上可得到两重峰,如图5-88所示。位于高场的峰归属于无定形区域,位于低场的峰归属于晶体区。其化学位移的差别是由构象等因素引起的<sup>[70]</sup>。图5-88中PE的化学位移出现两重峰,是由晶区的全反式构象及无定形区的反式和左右式构象引起的。

### 2. 螺旋结构的化学位移

各种高分子链螺旋结构的键角不同,引起了固体NMR谱化学位移的变化。测定的化学位移可以用于分析高分子的螺旋构象。下面介绍几种高分子螺旋结构的NMR研究。

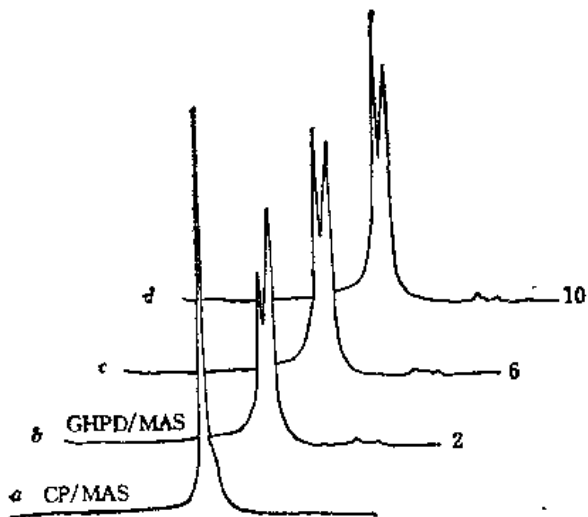


图 5-88 PE的固体 $^{13}\text{C}$ -NMR谱 (37.7MHz)  
 (a) CP/MAS谱; (b~d) 门控高功率去偶 (GHPD)/MAS谱, 循环时间分别为2s(b), 6s(c) 和10s(d)

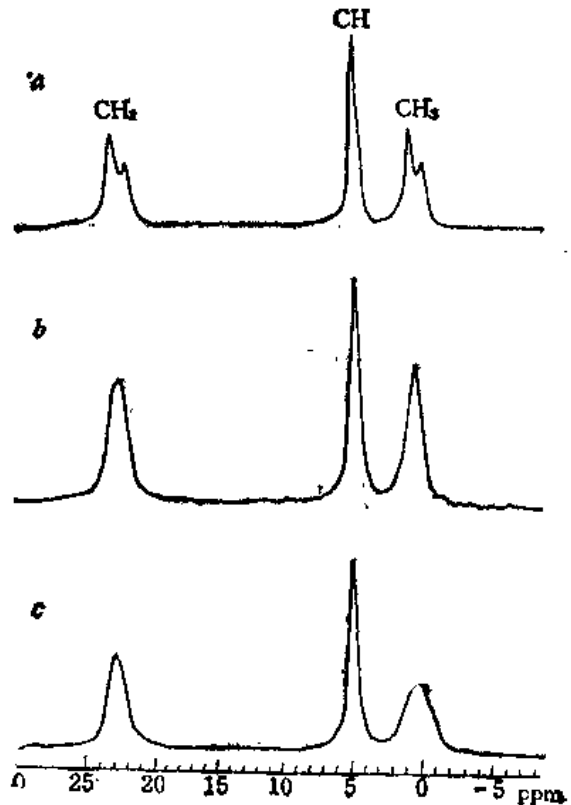


图 5-89 iPP的CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR谱  
 (a)  $\alpha$ 型; (b)  $\beta$ 型; (c) 近晶型

(a) 聚丙烯 (PP); 全同立构聚丙烯 (iPP) 的晶体结构分几类: 稳定的  $\alpha$  型和亚稳定的  $\beta$  型。  $\alpha$  型链是 $3_1$ 螺旋结构, 以tgtgtg形式堆集成单斜晶胞。左旋与右旋面对面排列。  $\beta$  晶型包括同样的左旋与右旋 $3_1$ 螺旋结构, 但以六方晶系形式堆集。PP还可以成为一种近晶体, 含有成六方晶系的 $3_1$ 螺旋构象, 但是在链之间存在无序结构。图5-89为iPP三种结构的CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR谱<sup>[71]</sup>。在  $\alpha$  晶型中, 甲基及亚甲基都分裂成间隔为1ppm的两重峰, 但次甲基仅包含一肩峰。在  $\alpha$  晶型的晶体结构图 (由X射线衍射而得) 中可以看出甲基及亚甲基等有两种不等的位置, 第一种位置在相邻的螺旋体之间距离为 $5.28\text{ \AA}$ , 第二种距离为 $6.14\text{ \AA}$ 。这就是为什么  $\alpha$  晶型共振峰分裂的原因<sup>[1]</sup>。

在  $\beta$  型iPP谱中每种碳都呈单峰, 其化学位移接近  $\alpha$  型中的第二种峰的位置。  $\beta$  型螺旋堆集间距为 $6.36\text{ \AA}$ , 也与  $\alpha$  型中的第二种位置的间距数值较接近。在淬火近晶型iPP谱中, 化学位移接近  $\beta$  晶型, 而近晶型的结构也接近  $\beta$  晶型。

图5-90比较了间规立构聚丙烯 (sPP) 与iPP的CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR谱, 二者呈现较大的区别。

sPP与iPP的NMR谱有很大差别, 因为这两种聚丙烯固体构象不同。sPP为 $2_1$ 螺旋的(gg)(tt)(gg)(tt)结构。这种结构包括有处于螺旋体外的及螺旋体内的两种亚甲基, 因而有不同的共振峰<sup>[72]</sup>。



(b) 聚(1-丁烯)：固态聚(1-丁烯)有三种不同的螺旋结构，如图5-91所示<sup>[73,74]</sup>。

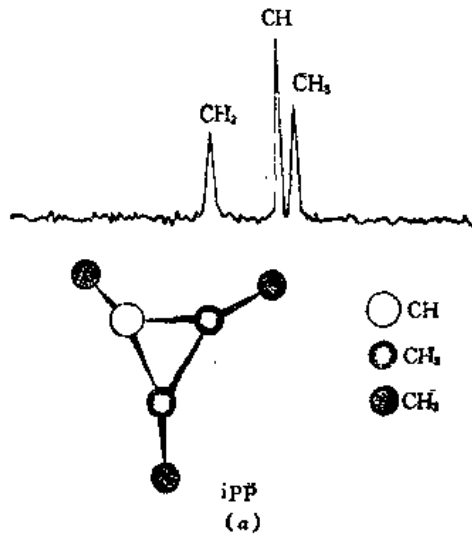


图 5-90 CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR谱  
(a) iPP; (b) sPP

三种聚(1-丁烯)的晶型及无定形样品的CP/MAS NMR谱如图5-92。

(c) 聚肽：聚肽有多种螺旋形态： $\alpha$ 右旋、 $\alpha$ 左旋、 $\omega$ 螺旋和 $\beta$ 片状。氨基酸残基重复单元的 $^{13}\text{C}$ 化学位移根据形态的不同有2~7 ppm的区别。

聚肽在固体状态时， $\beta$ 片的主链的共振峰向高场移动5.4~7.1 ppm(相对于 $\alpha$ 螺旋体)，如图5-93所示。

溶液NMR- $^{13}\text{C}$ 的化学位移值，介于 $\alpha$ 螺旋及 $\beta$ 片状之间，因为在溶液中，该肽链在两种

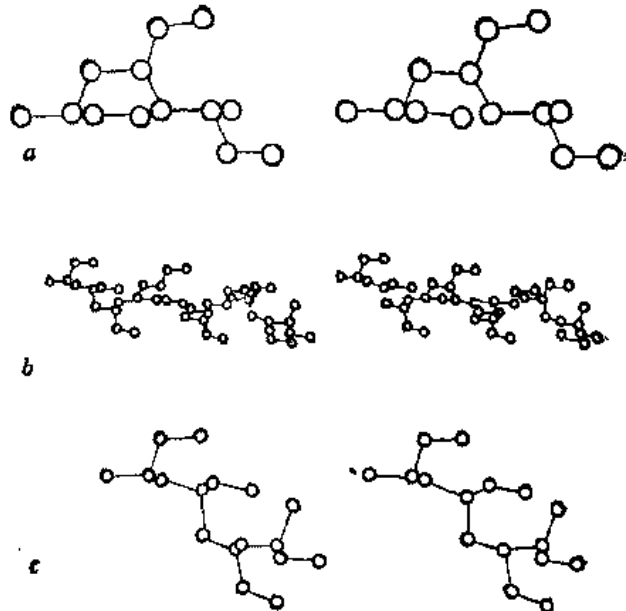
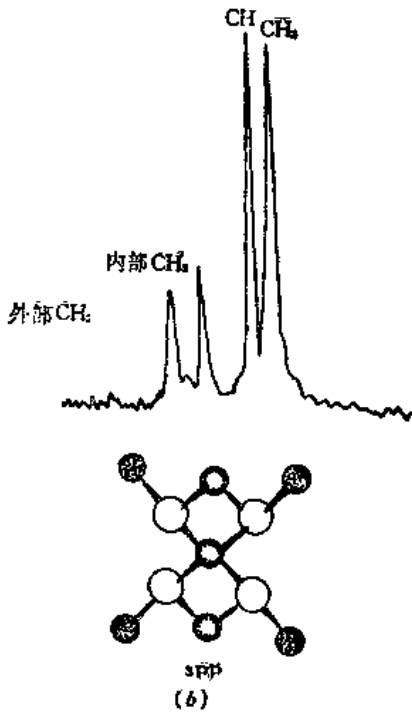


图 5-91 全同立构聚(1-丁烯)的三种结晶的空间排列  
(a) 形态I,  $3_1$ 螺旋; (b) 形态II,  $1_1$ 螺旋;  
(c) 形态III,  $4_1$ 螺旋

形态之间进行迅速的异构化交换<sup>[75]</sup>。

### 5.5.2 固体NMR谱研究交联体系

自从热固性的酚醛树脂及硫化橡胶问世后，人们对这些交联体系的化学结构、网络生成机理及动力学发生了极大的兴趣。尽管交联聚合物已经有大规模地生产及应用，但表征高分

于交联体系的物理方法却为数不多。由于交联体系不能溶解,通常的高分辨溶液 NMR谱已不适用。人们曾试图用溶胀的方法做交联聚合物的 NMR谱,虽能得到一些信息,但共振峰很宽,分辨率也不高。

上述交联体系溶解度引起的困难可用固体高分辨 NMR 技术予以克服,直接从交联样品的固态测得 NMR谱。当然其分辨率仍低于非交联聚合物的溶液谱,有些精细结构,如立构

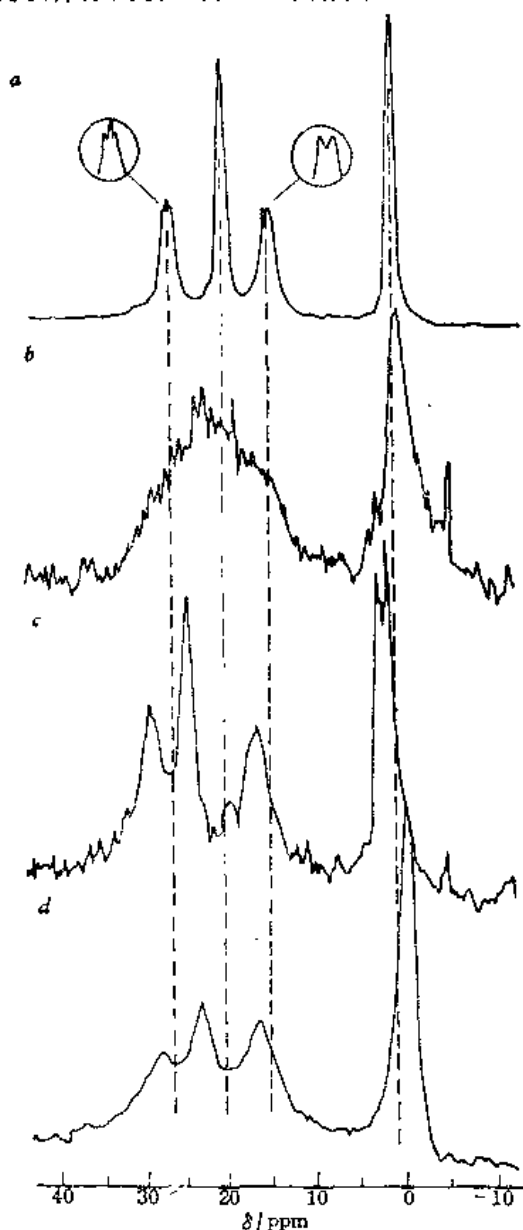


图 5-92 聚(1-丁烯)固体 $^{13}\text{C}$ -NMR谱  
 $H_0 = 50.3\text{MHz}$   
 (a) 形态 I,  $20^\circ\text{C}$ ; (b) 形态 II,  $-60^\circ\text{C}$ ;  
 (c) 形态 III,  $-10^\circ\text{C}$ ; (d) 无定形,  $48^\circ\text{C}$

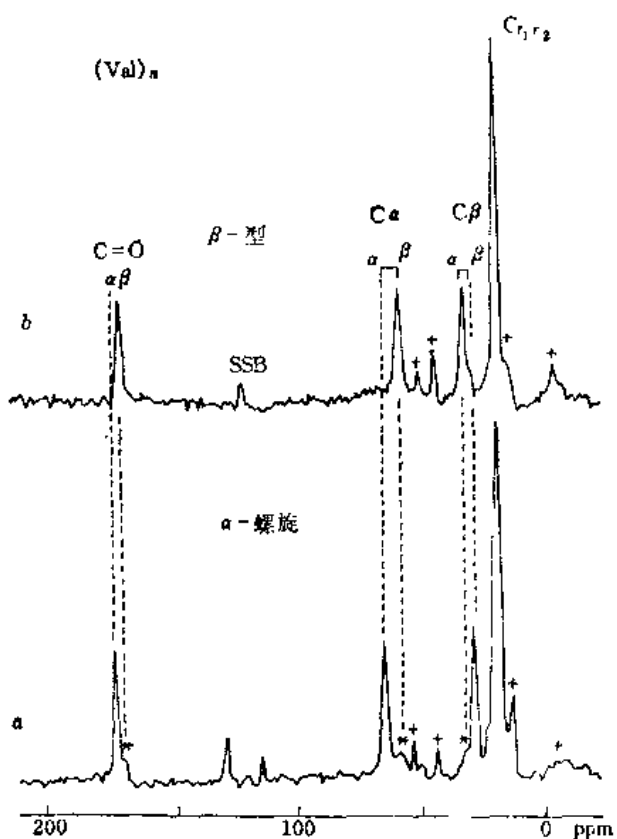


图 5-93 聚缬氨酸  $(\text{Val})_n$  的 CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR谱  
 (a)  $\alpha$ 形态; (b)  $\beta$ 形态  
 $\text{C}_\alpha$ 代表缬氨酸主链;  $\text{C}_\beta$ 为侧链;  $\text{C}_{\gamma_1, \gamma_2}$ 为侧链

规整度等,仍无法由固体谱测得。

某些样品的交联密度较低,例如橡胶中仅不到1%的碳参与交联。交联密度低使得表征遇到了新的困难。好在固体NMR技术有足够的灵敏度检测低交联结构。

交联环氧树脂是重要的高分子结构材料和粘合剂,很自然它就成为固体 NMR 谱的早期研究对象<sup>[63]</sup>。

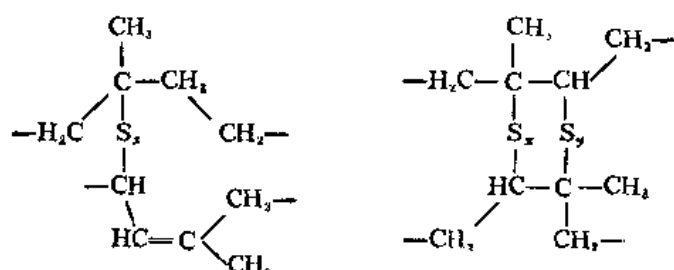
关于许多其它交联聚合物的NMR研究如乙炔作端基的聚酰亚胺<sup>[77]</sup>,对聚亚苯基<sup>[78]</sup>、

ABS树脂<sup>[79]</sup>、糠醇树脂<sup>[80]</sup>、酚醛树脂<sup>[81]</sup>、硫化橡胶<sup>[82]</sup>、丙烯酸树脂<sup>[83]</sup>、三聚氰胺-甲醛树脂<sup>[84]</sup>，以及等离子体聚合材料<sup>[85]</sup>，已经有大量的文献报道<sup>[86]</sup>，这里不准备介绍每个交联体系的研究过程，仅以弹性体等聚合物为例，详细地讨论固体 NMR 技术研究交联体系的一般方法。

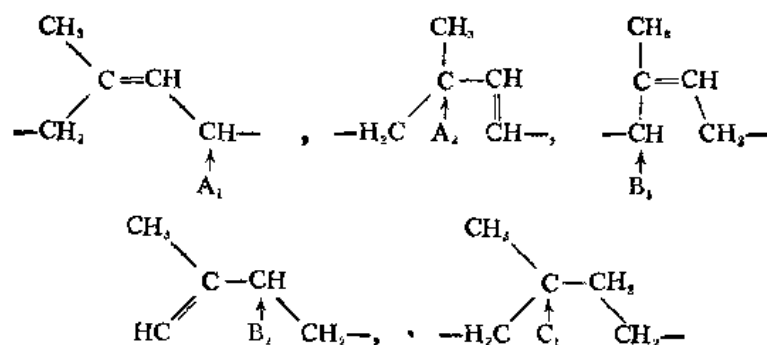
### 1. 弹性材料

弹性材料有重要的工业应用价值。它们又特别适用固体 NMR 来进行结构分析，因为在玻璃化转变温度之上可进行取向运动，且在高弹态时偶极偶合作用比玻璃态小。因此，只要采用较低的MAS转速及较低的偶极去偶功率，就可以得到高分辨的固体 NMR 谱，从而分析其网络结构。

硫化天然橡胶可以产生各种各样的交联网络，从而得到具有不同的物理及力学性质的弹性材料。在硫化过程中，产生大量的烷基及链烯基结构，其中两类这样的结构如下：



在这些结构中包括多硫化物、二硫化物、单硫化物、环硫化物，以及共轭二烯烃和三烯烃的交联物。烷基及链烯基官能团可标志如下：



用硫交联天然橡胶不是很充分、有效的，每个交联点要45~55个硫原子，而生成大量的环硫或多硫结构，因而需要加少量促进剂，生成以单硫或二硫化物为主的交联点。橡胶等弹性体硫化机理及生成的网络结构，用固体NMR进行研究，可以得到丰富的信息<sup>[86-92]</sup>。

交联聚异戊二烯（天然橡胶）的<sup>13</sup>C-NMR 谱包括分离得很清楚的烷烃及烯烃两个部分。图5-94为MAS/标量去偶（SD）技术研究含10%硫的天然橡胶在不同的硫化时间作用下交联产品所得的一组 NMR 谱。随着硫化时间的延长，谱带逐渐加宽，因为交联点增加后限制了链段的运动，引起了化学位移各向异性。同时，也出现了一些新的共振峰。同样的交联体系用固体CP/MAS/DD基本技术测得另一组NMR谱，如图5-95所示。这两组谱有很大的区别，因为两种不同的NMR实验技术观察了同样样品的不同的侧面。CP/MAS/DD 实验对较硬的链段，即交联区更敏感一些，而MAS/SD对易移动的部分即非交联区更灵敏。因为MAS/SD主要反映了非交联区或轻度交联区较为容易移动的链段信息，因而得到的谱带也相对地尖锐

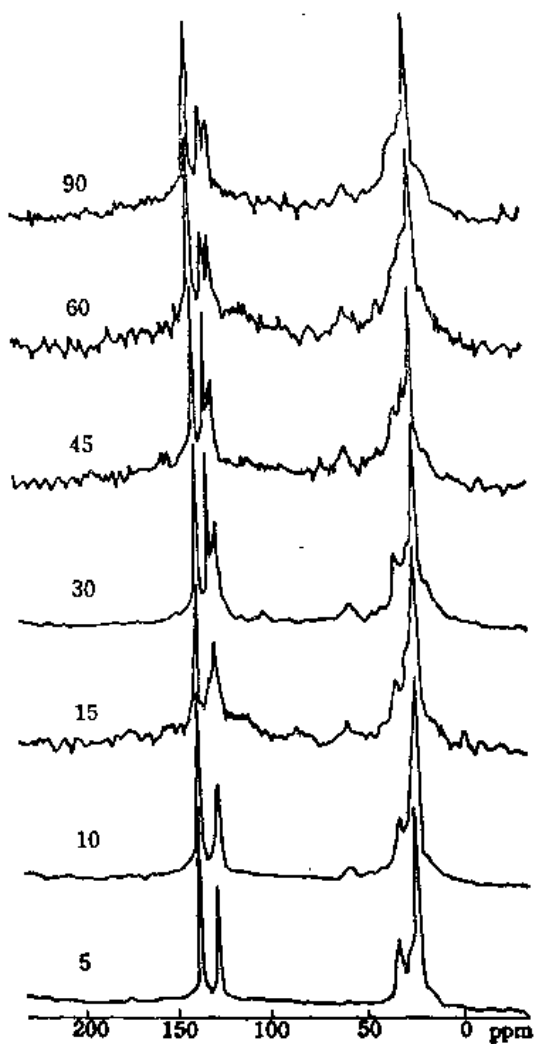


图 5-94 10% S 交联的天然橡胶的MAS/SD  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱

测定条件: 室温, 38MHz。不同的硫化时间 (min) 分别标明在图中。

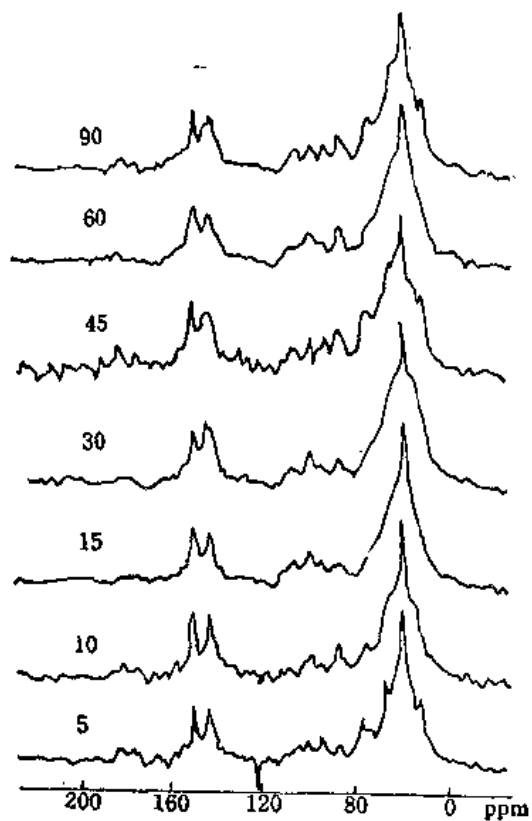


图 5-95 10% S 交联天然橡胶的CP/MAS/DD  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱

在室温及38MHz测定。不同的硫化时间 (min) 分别标明在各谱带上。

一些。

在硫化橡胶的MAS/SD  $^{13}\text{C}$ -NMR谱的50~90ppm之间仅在57.6ppm有一共振峰。但是在CP/MAS/DD  $^{13}\text{C}$ 谱中至少可在这一范围内发现四个峰: 82.7, 76.3, 67.8和57.9ppm。这些新的峰归属于硫化橡胶的化学交联结构。

但是, 由于共振峰仍相当宽, 许多结构的细节被隐藏了。为了进一步使峰变尖锐, 可以在一定范围内提高测试温度, 因为在较高的温度下分子链段的移动性可显著提高。图5-96显示了不同温度下测试的门控高功率去偶/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR谱, 样品同上。在80℃测试的谱比室温下测试的谱要尖锐得多<sup>[86]</sup>。

图5-97为反转恢复法(见5.2.2节)测定的交联橡胶  $^{13}\text{C}$ -NMR谱的高场部分。采用Curve fitting计算机程序可以把烷基部分至少分出18个不同的信号。这一方法在分离交联样品宽谱

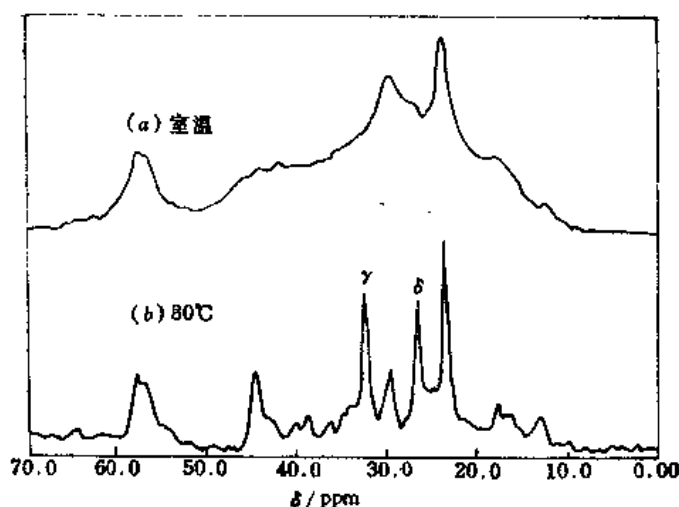


图 5-96 硫化60min后含10%硫的交联天然橡胶的GHPD/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR谱  
(a) 在室温, 38MHz条件下测试; (b) 在80°C, 38MHz条件下测试

带及邻近信号有干扰的样品谱带时, 特别有意义<sup>[83]</sup>。

为了使用 $^{13}\text{C}$ -NMR谱提供的信息, 必须将谱带归属的化学结构搞清楚, 硫化过程生成的结构的化学位移可用公式予以计算。表5-18为计算硫化橡胶化学位移时用的屏蔽常数:

表 5-18 烷链硫化化学位移加合常数表<sup>[85,87]</sup>(ppm)

烷烃硫官能团	C-1	C-2	C-3	C-4
HS—	+10.5	+11.5	-3.6	-0.2
CH <sub>2</sub> -S	+20.4	+6.2	-2.7	+0.3
R-S-S	+25.2	+6.6	-3.4	-0.1
R-S	+17.9	+7.1	-3.0	-0.1

表5-18中的屏蔽常数可用来计算反式-1,4-聚异戊二烯硫化后的化学位移值, 数据如表5-19所示(见286页)。

若用溶剂溶胀硫化橡胶, 也可达到提高分辨率的目的<sup>[86]</sup>。

提高分辨率的另一个有效方法是固体 $^{13}\text{C}$ -NMR弛豫测定的计算机模拟法。这一方法可以分离重叠的峰, 区别化学位移值相差很小但弛豫速度不同的信号。如图5-97。

由表5-19数据建议, 各种不同的交联结构可以用它们的化学位移值来区分。二硫化物与多硫化物的 $^{13}\text{C}$ 谱之间, 基本上没有区别。

为了进一步证实上述假设, 必须用模型化合物做模拟试验。对天然橡胶来说, 2-甲基-2-戊烯是最好的模型化合物, 可以得到的化合物以及它们的命名如图5-98。这些模型化合物的计算值及实验测试值列于表5-20(见287页)。

由表5-20可见, 两种方法得到的化学位移值的排列次序还是令人满意的。计算值的精确

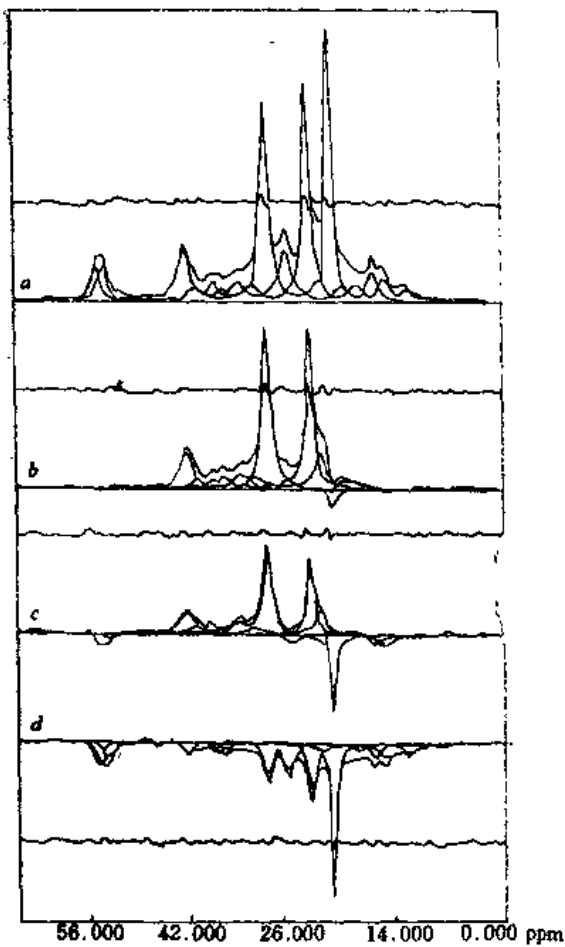


图 5-97 含硫10%，在150°C硫化120min的天然橡胶的<sup>13</sup>C-NMR谱

采用反转恢复脉冲序列： $180^\circ - \tau - 90^\circ - t_d$ 。 $\tau$ 分别为  
(a) 4s; (b) 0.2s; (c) 0.1s; (d) 0.03s

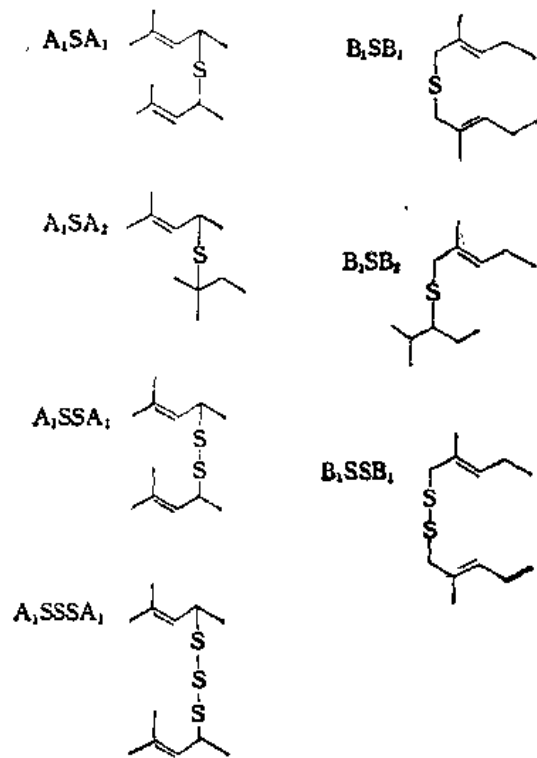


图 5-98 硫化天然橡胶的模型化合物  
——硫化2-甲基-2-戊烯

度，可以通过选择更好的屏蔽参数进一步加以改进。

<sup>13</sup>C-NMR谱带归属的另一种证明方法是采用特殊的波谱编辑方法，尤其是DEPT法（见5.2.5节），可以得到各种不同类型的碳的谱带。DEPT同样可测定硫化天然橡胶，尽管样品的自旋-自旋弛豫时间较短，如图5-99。

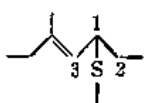
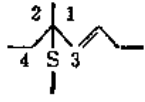
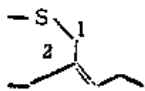
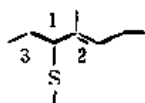
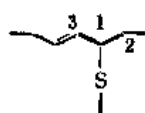
根据所测得的所有数据，可以得出硫化天然橡胶链段的结构如图5-100（见287页），而其共振归属如表5-21（见289页）。

## 2. 交联聚乙烯

在许多使用情况下，要求聚乙烯有轻微交联，例如做高压电缆的绝缘材料。 $\gamma$ 射线辐射处理的高密度聚乙烯的DD/CP/MAS<sup>13</sup>C谱如图5-101所示（见288页）。

图中，位于39.7ppm的新的共振峰归属于PE中交联的碳-碳结构。模型化合物谱图中第四碳共振峰在39.49ppm，而计算值位于39.5ppm，因而图5-100谱中39.49ppm可归属于第四碳。15.4ppm峰可归属于甲基端基官能团，位于30和27.8ppm的峰归属于辐射引起的支链。 $\gamma$ 射线辐射在晶区及无定形区的效果不一样，非晶区较易受辐射产生交联<sup>[93]</sup>。

表 5-19 单硫及多硫化物的化学位移的计算值(ppm)

可能结构	碳	单硫	二硫(多硫)
A 	1	26.7+17.9=44.6	+25.2=51.9
	2	32.5+7.1=39.6	+6.6=39.1
	3	125.3+7.1=132.4	+6.6=131.9
B 	1	33.1+17.9=51.0	+25.2=58.3
	2	20.1+7.1=27.2	+6.6=26.7
	3	130+7.1=137.1	+6.6=136.6
	4	37.5+7.1=44.6	+6.6=44.1
C 	1	23.6+17.9=41.5	+25.2=48.8
	2	134.8+7.1=141.9	+6.6=141.4
D 	1	32.5+17.9=50.4	+25.2=57.7
	2	134.8+7.1=141.9	+6.6=141.4
	3	26.7+7.1=33.8	+6.6=33.3
E 	1	37.5+17.9=55.4	+25.2=62.7
	2	27.6+7.1=34.7	+6.6=34.2
	3	134.8+7.1=141.9	+6.6=141.4

### 3. 环氧树脂

图5-102(见288页)为固体<sup>13</sup>C-NMR研究的环氧树脂体系,样品为双酚A型环氧树脂。图5-102(a)为用5%哌啶固化了的环氧树脂,(b)为无定形树脂,(c)为多晶型树脂,(d)溶液NMR谱。在图(a)中,环氧官能团的开环聚合,使环氧的二个共振峰(如图谱中f,g字母所标记)向低场移动。所有的各种形状的芳环碳共振峰都是一致的。由于晶体的环境比较单一,因而多晶型环氧树脂谱带较为尖锐。无定形样品区域结构有所分布,使谱带加宽。环氧树脂固化后,“冻结”了混乱分布和取向,因而分辨率进一步下降<sup>[94]</sup>。

#### 5.5.3 NMR用于表面分析

高分子复合材料,如纤维增强树脂,在工业上有广泛的应用。在这些复合材料体系中,硅烷偶联剂常被用来预处理玻璃纤维表面,以提高纤维与树脂的复合能力。偶联剂在界面的结构与形态对材料的力学性能有重要的影响。虽然NMR一般不作为表面结构表征手段,但是高分辨CP/MAS NMR仍可以用来直接观察

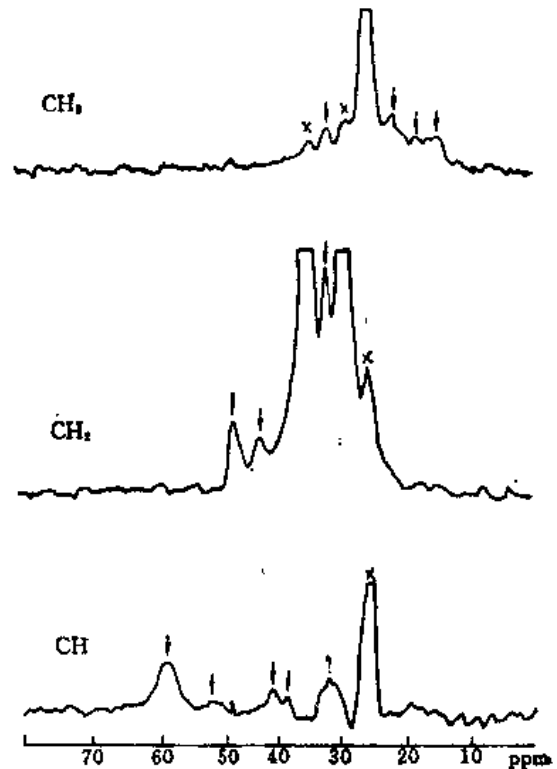


图 5-99 硫化橡胶用DEPT法测定CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH碳的分谱  
×表示其它谱的剩余谱带,箭头表示交联的碳的共振峰

表 5-20 天然橡胶模型化合物的化学位移计算位及测定值

模型化合物	C—S 键	观察到的化学位移	计算值
A <sub>1</sub> SA <sub>1</sub>	HC—S—	36.8	21.5 + 17.9 = 39.4
A <sub>1</sub> SA <sub>2</sub>	HC—S—	36.8	21.5 + 17.9 = 39.4
	H <sub>2</sub> C—C—S—	47.1	26.4 + 17.9 = 44.3
A <sub>1</sub> SSA <sub>1</sub>	HC—S—S—	43.6, 44.0	21.5 + 25.2 = 46.7
A <sub>1</sub> SSSA <sub>1</sub>	HC—S—S—S—	44.1	21.5 + 25.2 = 46.7
B <sub>1</sub> SB <sub>1</sub>	H <sub>2</sub> C—S—	40.0	25.7 + 17.9 = 43.6
B <sub>1</sub> SSB <sub>1</sub>	H <sub>2</sub> C—S—S—	48.9	25.7 + 25.2 = 50.9
B <sub>1</sub> SB <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C—S—	40.0, 40.4	25.7 + 17.9 = 43.6
	HC—S—	53.2, 54.7	40.3 + 17.9 = 58.2

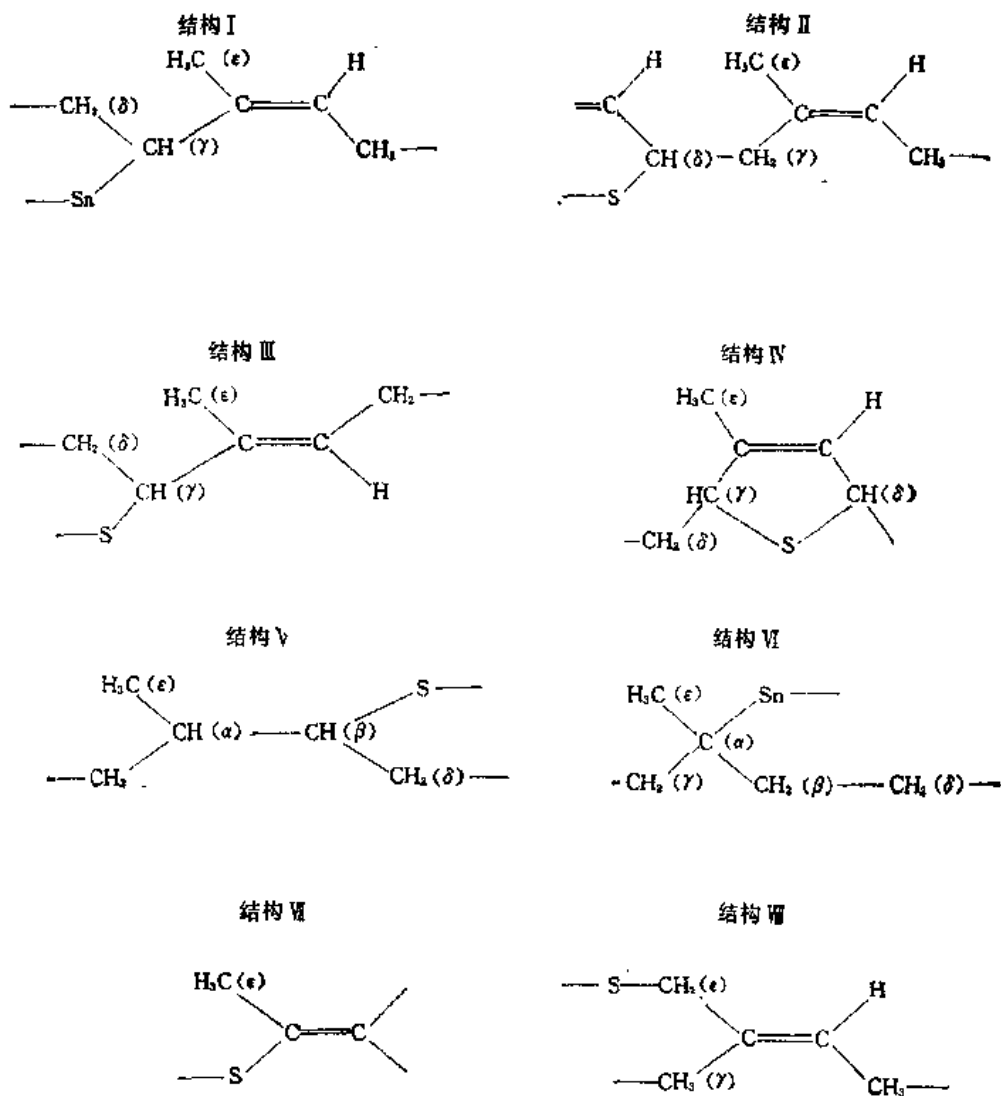


图 5-100 由硫化天然橡胶GHPD/MAS <sup>13</sup>C-NMR谱测定的交联结构



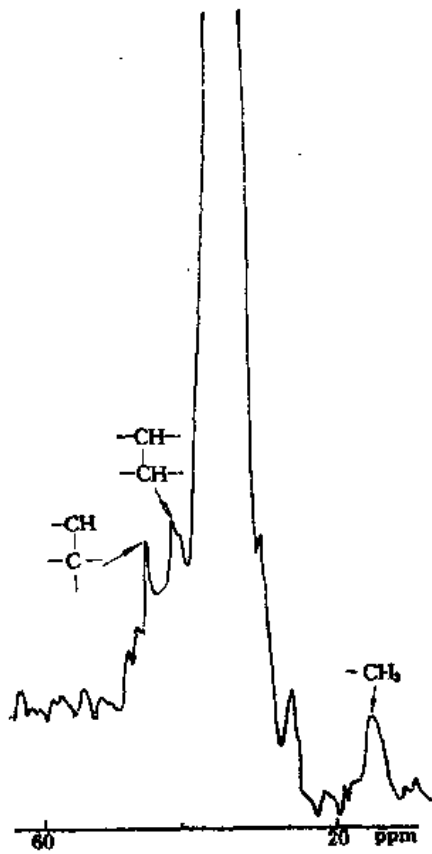


图 5-101  $\gamma$ 射线辐射过的高密度聚乙烯的DD/MAS/CP  $^{13}\text{C}$ -NMR谱

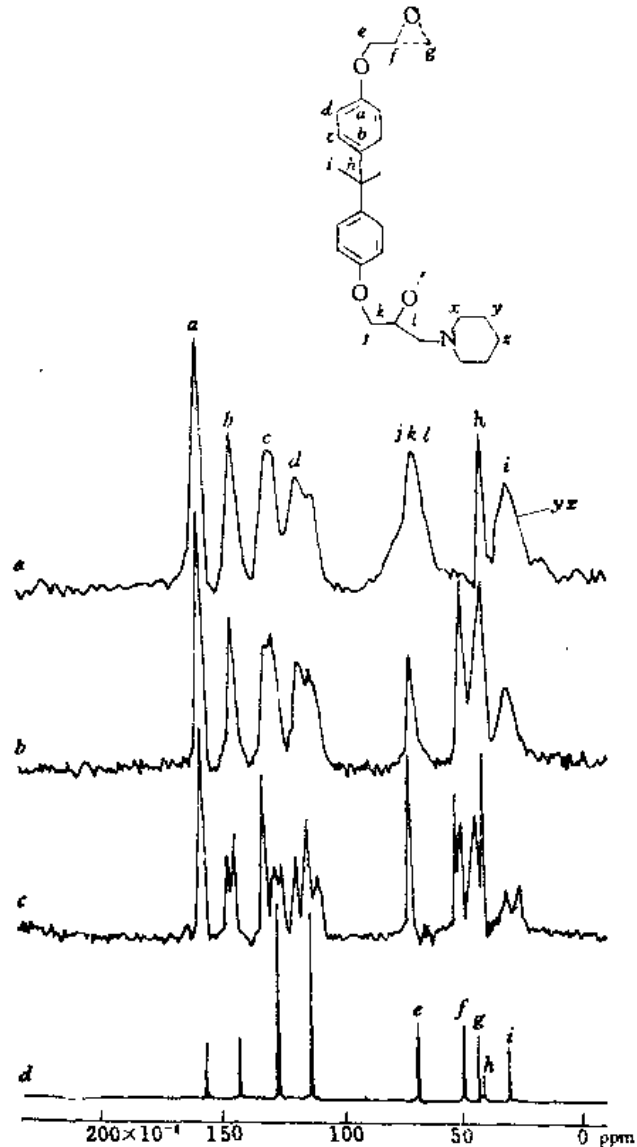


图 5-102 双酚A环氧树脂四种相态的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱  
(a) 已固化的树脂, 247K; (b) 无定形树脂, 230K;  
(c) 多晶型树脂, 230K; (d) 溶液NMR谱, 在 $\text{CCl}_4$ 中

吸附在玻璃表面的硅氧烷偶联剂的结构。图5-103为吸附在硅石 $\text{SiO}_2$ 表面的3-氨基丙基硅三乙氧烷 (KH-550或 $\gamma$ -APS) 的CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR谱。KH-550水解体吸附在硅石表面时, 丙基上的三个碳原子的共振峰向高场移动了 $0.4\sim 2.0\text{ppm}$ 。这些碳原子由于结合到硅石表面, 它们的运动受到位阻的限制, 导致丙基碳的化学位移的变化, 其中以 $\alpha$ 碳(图中的碳a)受影响最大。聚合后的偶联剂的水解体在 $166.0\text{ppm}$ 处有一明显的新峰, 相应羰基碳, 这可能是氨基吸收了空气中的二氧化碳生成的碳酸氢胺的原因<sup>[25]</sup>。当加热偶联剂水解体聚合物, 该峰明显地减弱, 逐步至消失, 如图5-103(a)所示(见290页)。

用CP/MAS  $^{13}\text{C}$ 谱研究界面结构仍有一些问题, 因为不能直接观察到硅氧部分的结合情况, 而 $^{29}\text{Si}$ -NMR可以解决这一问题, 玻璃微球填充的聚酰胺-6复合材料, 以KH-550为偶联

表 5-21 硫化天然橡胶的交联结构单元的化学位移的计算值及测定值

结构	C原子	$\delta/\text{ppm}$		
		计算值		观察值
		$A^a$	$B^b$	
I <sup>a</sup>	$-\text{S}_n-\text{CH}(\gamma)<$	57.7	57.5	56.8
	$-\text{CH}_2(\delta)-$	33.3	32.7	34.2
	$\text{CH}_3(\epsilon)-$	20.2	19.6	~20.0
II	$-\text{S}-\text{CH}(\delta)<$	44.6	44.7	44.6
	$-\text{CH}_2(\gamma)-$	39.6	38.5	40.1
	$\text{CH}_3(\epsilon)-$	23.5	23.5	~23.5
III	$-\text{S}-\text{CH}(\gamma)<$	57.9	58.0	57.9
	$-\text{CH}_2(\delta)-$	37.1	36.0	36.4
	$\text{CH}_3(\epsilon)-$	13.1	12.1	13.1
IV	$-\text{S}-\text{CH}(\delta)<$		55.2 <sup>d</sup>	56.8
	$-\text{S}-\text{CH}(\gamma)<$		51.4 <sup>d</sup>	50.2
	$\text{CH}_2(\delta)-$		~31.9 <sup>d</sup>	32.5
	$\text{CH}_3(\epsilon)-$		15.0 <sup>d</sup>	16.1
V	$-\text{S}-\text{CH}(\beta)$	55.9	55.8	56.8
	$-\text{CH}(\alpha)<$	40.2	39.1	38.8
	$-\text{CH}_2(\delta)-$	31.8	30.7	~30.5
	$\text{CH}_3(\epsilon)-$	16.8	15.8	16.1
VI	$-\text{S}_n-\text{C}(\alpha)<$	58.3	58.0	57.9
	$-\text{CH}_2(\beta)-$	44.5	43.9	44.6
	$-\text{CH}_2(\gamma)-$	44.5	43.9	44.6
	$\text{CH}_3(\epsilon)-$	25.5	25.5	—
	$-\text{CH}_2(\delta)-$	31.3	30.7	~31.0
VII	$\text{CH}_3(\epsilon)-$	30.7	29.6	~30.0
VIII	$-\text{S}-\text{CH}_2(\epsilon)-$	41.5	41.6	42.9
	$-\text{CH}_2(\gamma)-$	29.5	28.5	~30.0

注: a. 计算时取代效应假设为 $\alpha=17.9$ ,  $\beta=7.1$ ,  $\gamma=-3.0\text{ppm}$ ;  
 b. 计算时修正的取代效应为 $\alpha=18.0$ ,  $\beta=6.0$ ,  $\gamma=-4.0\text{ppm}$ ;  
 c. 多硫化物取代效应为 $\alpha=25.2$ ,  $\beta=6.6$ ,  $\gamma=-3.4\text{ppm}$ ;  
 d. 化学位移值从2,5-二羟基苯酚的<sup>13</sup>C谱估算出。

剂, 其界面结构可以用CP/MAS <sup>29</sup>Si-NMR来表征<sup>[95,96]</sup>。图5-104为纯玻璃微球及吸附 KH-550后的CP/MAS <sup>29</sup>Si-NMR谱。

用CP法测定<sup>29</sup>Si, 只有与质子邻近的硅核才能被观察到, 玻璃微球内部本体的硅不给出信号。纯玻璃球<sup>29</sup>Si谱如图5-104(a)。因玻璃表面存在羟基, 故表面硅可以检测出来。位于中间的-98.6ppm峰相应于Q<sup>3</sup>的结果。两侧的两个边峰-89.9ppm及-109.6ppm分别归属Q<sup>2</sup>及Q<sup>4</sup>结构。玻璃微球用KH-550处理之后, 新的峰出现在-67.7ppm, 归属于S<sub>3</sub>结构, 位于-59.5ppm的峰归属S<sub>2</sub>结构。在S<sub>3</sub>结构中,<sup>29</sup>Si与三个别的硅通过氧原子相连, 在S<sub>2</sub>结构中,<sup>29</sup>Si与二个硅通过氧原子相连, 另外再与羟基相连, 如图中所示。S<sub>3</sub>峰强度较大, 表示吸附

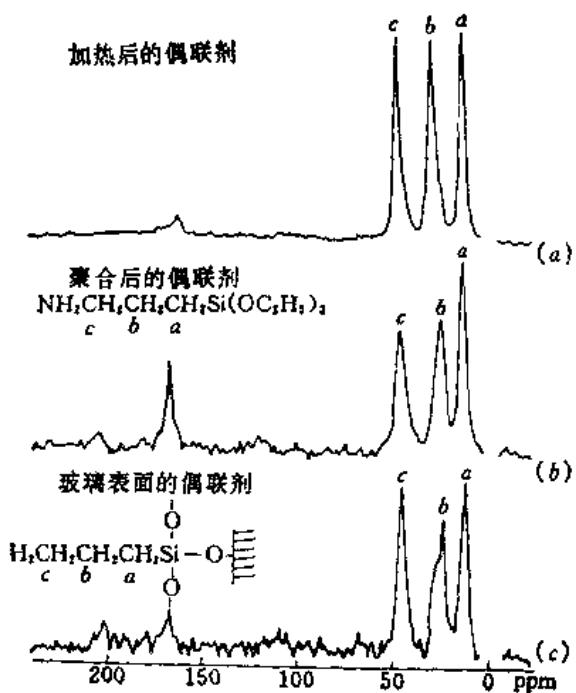


图 5-103 吸附在硅石表面的KH-550偶联剂及其本体的CP/MAS  $^{13}\text{C}$ -NMR谱

- (a) KH-550水解体聚合物加热之后;
- (b) KH-550水解体;
- (c) 吸附在硅石表面的KH-550水解体

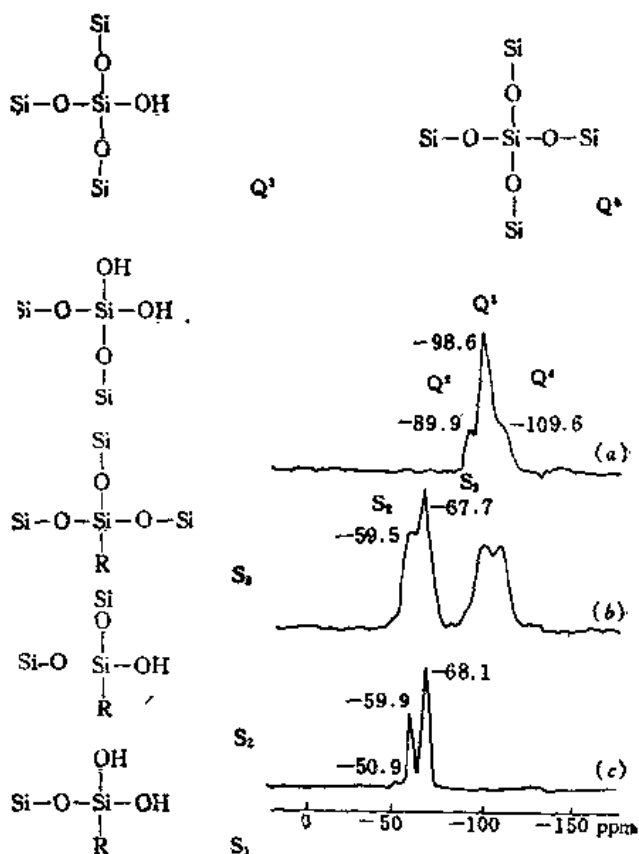


图 5-104 CP/MAS  $^{29}\text{Si}$ -NMR谱(59.6MHz)

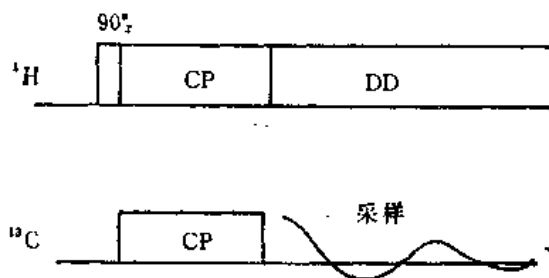
- (a) 纯玻璃球;
- (b) 玻璃球表面吸附了8.4%KH-550水解体;
- (c) KH-550水解体

在玻璃表面的偶联剂是高度交联的。

#### 5.5.4 多相聚合物体系的研究

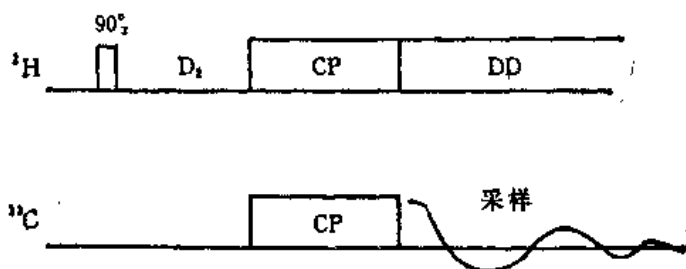
聚氨酯是一种典型的多相聚合物，它由硬链段与软链段组成。硬链段在室温时处于玻璃态，而软链段在室温时呈橡胶态。改变硬链段与软链段的相对含量，则可改变材料的物理性能。在聚氨酯中，NH基团能形成多种形式的氢键，使硬段之间排列得比较整齐，形成硬相微畴，分布在软相之中，称之为“微相分离”。由于软硬相在聚集态结构、玻璃化温度上的明显差别，在NMR实验时，可利用软、硬相弛豫时间的不同，来分别研究软、硬相的相互作用，互溶性等。固体宽线质子的自旋-自旋弛豫时间  $T_2$  是通过固体回波技术获得的，通过计算，聚酯聚氨酯硬相  $T_2$  为  $10\mu\text{s}$  左右，软相的  $T_2$  为  $100\mu\text{s}$  左右<sup>[6,22]</sup>。质子的自旋-晶格弛豫时间  $T_1$  用反转恢复法测量，大约为  $0.7\sim 0.9\text{s}$ 。

测定聚酯聚氨酯的固体NMR的CP/MAS/DD的脉冲序列为：



式中去偶场强为50kHz。

若将上述脉冲序列进行改造，即在交叉极化之前引入一延迟时间 $D_2$ ，使 $D_2$ 符合下列要求：对于硬相， $D_2$ 足够长，能使硬相的质子磁化矢量衰减至很小；而对于软相， $D_2$ 又足够短，经过 $D_2$ 后，软相的磁化矢量衰减得很少，从而达到波谱分离的目的。



对于聚酯聚氨酯，硬相的 $T_2$ 为 $10\mu\text{s}$ 左右，软相的 $T_2$ 为 $100\mu\text{s}$ 左右。设 $D_2$ 为 $30\mu\text{s}$ ，那么硬相的质子磁化矢量经 $30\mu\text{s}$ 后，仅为初始值的1%，而软相质子磁化矢量经 $30\mu\text{s}$ 后，仅为初始值的74%。这样经过 $30\mu\text{s}$ 的延迟时间后，再进行交叉极化，谱上应该仅出现软相峰，实验结果符合上述设想，如图5-105所示。

图5-105中，普通CP/MAS/DD及延迟CP/MAS/DD NMR谱的测量条件相同，但在CP之前，后者加了 $30\mu\text{s}$ 的延迟时间。比较两个NMR谱可以看出，图5-105(a)中40.8ppm的峰对应于硬相中的 $-\text{CH}_2-$ 官能团。30 $\mu\text{s}$ 延迟后，该峰消失了，因而图5-105(b)谱完全是软相的NMR谱。

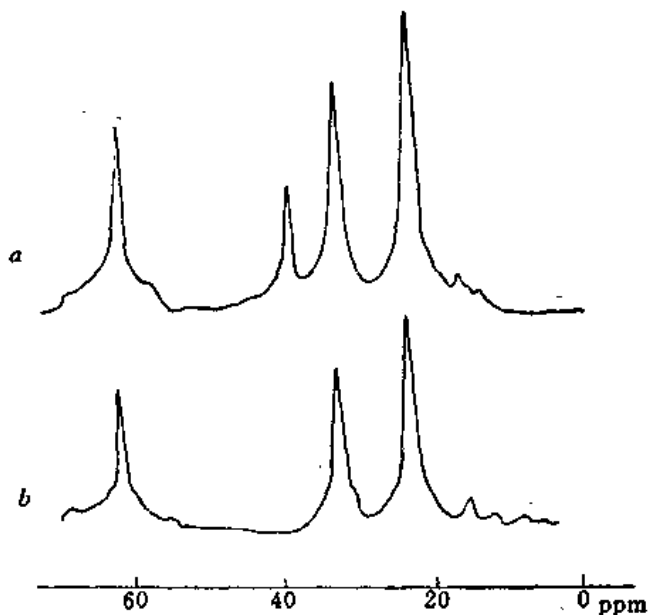


图 5-105 聚酯聚氨酯固体 $^{13}\text{C}$ -NMR谱  
(a) 普通CP/MAS/DD NMR谱；  
(b) 延迟CP/MAS/DD NMR谱，延迟时间为 $30\mu\text{s}$

### 5.5.5 高分子共混体系的二维NMR<sup>[47]</sup>

用液态NMR交叉弛豫有关现象可以研究固态物质的结构。埋在刚性固体中的静态质子

间的偶极相互作用导致“自旋扩散”，当自旋间偶极耦合强于它们的化学位移差时，自旋间能量守恒的来回换位过程(Flip-flop)是可能的，这使得可以在 $100 \text{ \AA}$  和多一些的距离间杂乱地转移自旋序。自旋扩散速率常数正比于 $1/r^6$ ，式中 $r$ 是邻近的自旋间的距离。必须注意，固体中的自旋扩散是基于一静态的哈密顿量，并描述非平衡自旋态的演化，而液态中的交叉弛豫则需要分子运动，并且不限于化学位移相同的自旋。

自旋扩散可以用来研究固体的非均匀性。类似液体中2D交换谱的实验可以观察到自旋扩散，固体自旋扩散谱中两自旋间的交叉峰表示空间的邻近。

自旋扩散的效用可研究高分子共混体系的相容性。图5-106是聚苯乙烯(PS)和聚乙烯甲基醚(PVME)的二元共混物的一维固态 $^1\text{H-NMR}$ 谱。混合物分别从甲苯溶液(共混体 $B_T$ )和氯仿(共混体 $B_C$ )溶液中加入石油醚再浇铸而得。谱图上仅有微小差别，并不能得出均匀性或不均匀性的结论。

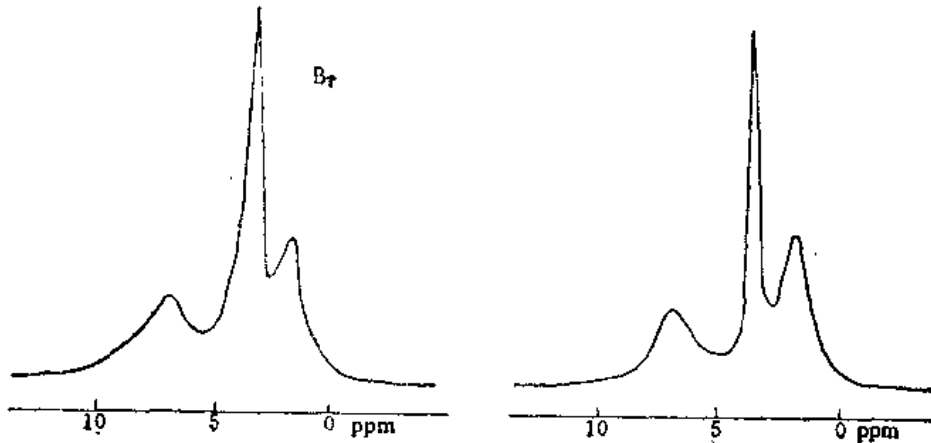


图 5-106 两种高聚物共混体的固态 $^1\text{H-NMR}$ 谱  
 $B_T$ : PS摩尔分数为0.44及PVME的摩尔分数为0.56的共混体从甲苯溶剂中浇铸;  
 $B_C$ : PS摩尔分数为0.53 及PVME的摩尔分数为0.47共混体从氯仿溶剂中浇铸。

为增加分辨率采用MREV-8多脉冲DD/MAS技术<sup>[97]</sup>。

图5-107是两种共混浇铸体 $B_C$ 及 $B_T$ 的2D自旋扩散谱。

图5-107中二张2D谱有很大的差别。 $B_C$ 共混体的2D谱在上述区间无交叉峰。因而不存在两种高分子在分子水平上的相互作用。 $B_T$ 共混物的2D谱则显示了不同高聚物峰间的强烈的交叉峰，因此，有一个两种高聚物在分子水平上混合，产生相互作用的均匀区域<sup>[97]</sup>。

不同区域的准确组分不能用2D自旋扩散谱单独测定，然而，结合选择性饱和实验<sup>[97]</sup>，证明可用一简单的三相模型描述共混体 $B_T$ 的组分。纯PS相占总量8%，混合相占79%，而纯PVME相占13%。混合相中含63%的PS。

## 5.6 聚合物材料的NMR成像

通常的NMR光谱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(NMR Imaging)是一种能记录被激发核在样品中的位置，使之成像的技术，从而给出核在空间的分布。

NMR成像技术关键步骤是对处于静磁场中的样品施加一线性梯度磁场。在这种环境下，被激原子核的空间记录可以完成，而核的频率则反映了它们在样品中的位置。

可以把NMR成像比喻作为钢琴家的演奏，通过对钢琴发出的声波的频率分析，能够确定发出该频率的钢琴的键的位置。

NMR成像技术在较小的控制区域内测定共振频率与射频信号相匹配的磁核，然后将这控制区系统地在整个样品中移动，最后得到成像。

NMR信号依赖于核的弛豫时间常数，而受到发出信号的核的结构环境的响应。NMR成像可用来测定NMR参数的空间分布，包括自旋密度、自旋-晶格、自旋-自旋弛豫时间，因而NMR成像可以提供多种的在位(in situ)测量的数据。

### 5.6.1 NMR成像基础

在普通NMR光谱中，样品放在均匀的磁场 $H_0$ 中，所有的化学环境相同的核都经受着同样场强的作用，按同样的拉莫频率 $\omega_0$ 进动。

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (5-62)$$

式中 $\gamma$ 为磁旋比。在这种情况下，观察到的水的质子NMR谱仅呈现一条尖锐的共振峰，其特征峰宽为0.1Hz。

与普通NMR光谱法不同，NMR成像故意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，以产生线性的变化的梯度磁场<sup>[115]</sup>。其变化梯度为每厘米几高斯(1G/cm = 10<sup>-2</sup>T/cm)。这一梯度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方式进行变换，NMR信号的频率可以指示出共振磁核的空间位置，如图5-108所示。

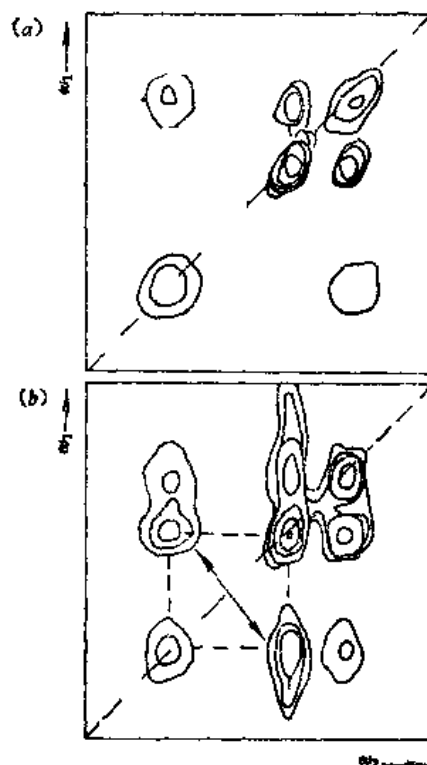
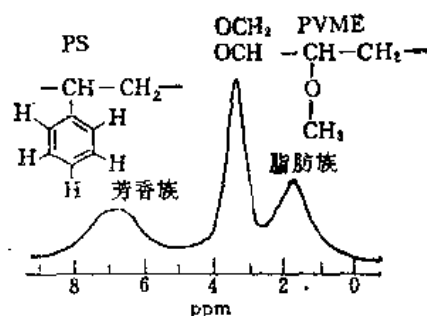


图 5-107 PS和PVME共混物的2D<sup>2</sup>H自旋扩散谱  
MAS频率2.8kHz, 328K, mixing time 100 ms

(a)  $B_0$ , 从氯仿溶液中浇铸;  
(b)  $B_T$ , 从甲苯溶液中浇铸

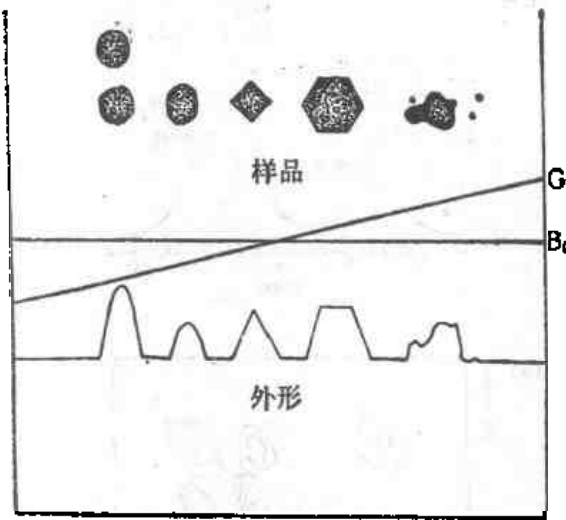


图 5-108 采用线性磁场梯度的一维的NMR成像实验  
(实验得到了样品的自旋密度分布)

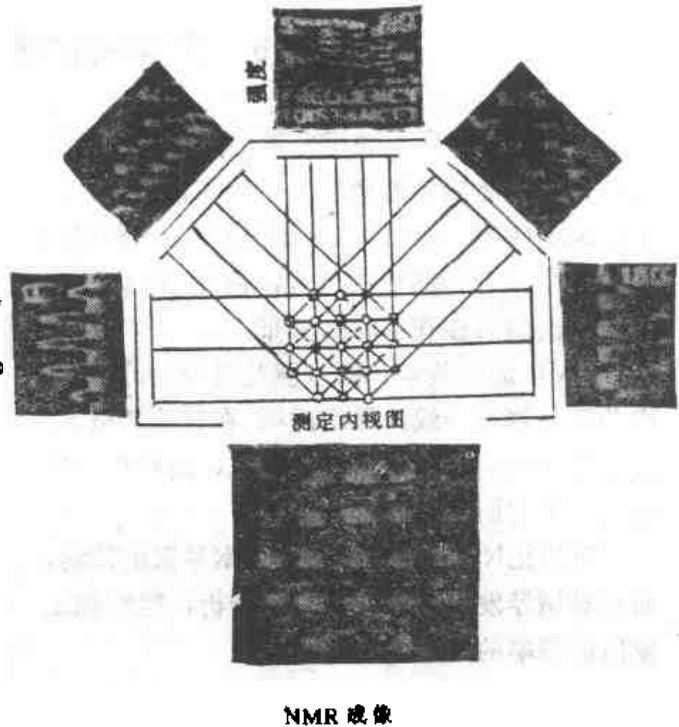


图 5-109 投影-重整NMR成像法

在一维方向上，样品位置与频率关系为

$$\Delta\omega_z = \omega_z - \omega_0 = \gamma G_z Z \quad (5-63)$$

式中磁场梯度  $G_z = \partial B_0 / \partial z$ 。特选的频率范围很窄的射频用来激发在  $z$  方向相应位置的那些磁核。从  $z$  轴线上收到的NMR信号的强度，表示了在这一轴线上共振核的数目，NMR谱代表了自旋密度对距离的图案。须要用九个组分才能描述磁场速度张量，但是在强  $H_0$  场中，只须考虑其中的三个组分，即  $G_a = \partial B_0 / \partial a$ ，这里  $a = x, y, z$ 。

三维NMR图象需要一个三维的梯度磁场。从FID转换出的频率谱给出沿特定方向的共振自旋数目。事实上，与磁场梯度相垂直的每一个平面具有不同的共振频率，在这一频率的信号强度正比于在相应平面上的核的数量。换言之，频率谱就是沿这一方向的自旋密度的投影<sup>(1)</sup>。

一个平面上的所有的信号可以同时得到，用所谓的投影-重整 (Projection-Reconstruction)，或2D傅里叶变换技术。将一个平面上的信号投影到一根轴上，可以得到2D成像信号。同时激发  $xy$  平面上所有的核，观察在线性磁场梯度存在下得到的信号。傅里叶变换可以分离沿着梯度的频率，给出一组图象点，这就是平面信号在轴上的投影。这一过程在不同的磁场梯度方向重复许多次。当积累了足够多的投影，这一切片的2D成像就可重整出来，如图5-109。

样品在线性的磁场速度中，磁自旋的共振频率具有空间性。得到的各个NMR谱代表垂直于相应的磁场速度方向核自旋密度的投影。图中分别从  $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$  和  $180^\circ$  方向上实验测定的投影。从一系列投影重整得到一张2D成像<sup>(1)</sup>。

### 5.6.2 NMR成像在分子材料中的应用

高聚物的NMR成像对照取决于磁核所处的环境的区别。这些环境包括许多类型的物理及化学的影响。如果能够确立成像及这些物理及化学的影响之间的联系，NMR成像技术应用于材料的研究的潜在能力将是难以估量的。NMR成像在高聚物研究中的应用例子有：

- \* 流体在材料中的吸收及扩散过程
- \* 内部缺陷及空穴的测定
- \* 不同材料的非均匀混合
- \* 研究材料间的分子作用
- \* 测定材料内部的梯度
- \* 测定结构变化的空间分布
- \* 从表面起的组成梯度
- \* 整个材料分子流动性能的变化
- \* 测定内部流动过程

下面将就NMR成像技术在测量高聚物系统内部缺陷方面的应用作一介绍。

因为NMR成像允许对一片高分子样品成像，就可以测定大于这一技术的分辨率（目前为 $>20\mu\text{m}$ ）的缺陷。图5-110(a)为吸收了水的聚氨酯泡沫塑料NMR成像。图中明亮部分代表吸收了水的孔穴，暗黑部分或者是固体泡沫或者是无材料存在（空气）。利用边界-测定规则，这些孔穴的大小分布可以画出如图5-110(b)。还可以画出一张孔穴的大小对孔穴的数目的统计图，这张图可以与化学发泡过程相联系，从而进一步理解发泡机理，来改进发泡过程<sup>[98]</sup>。

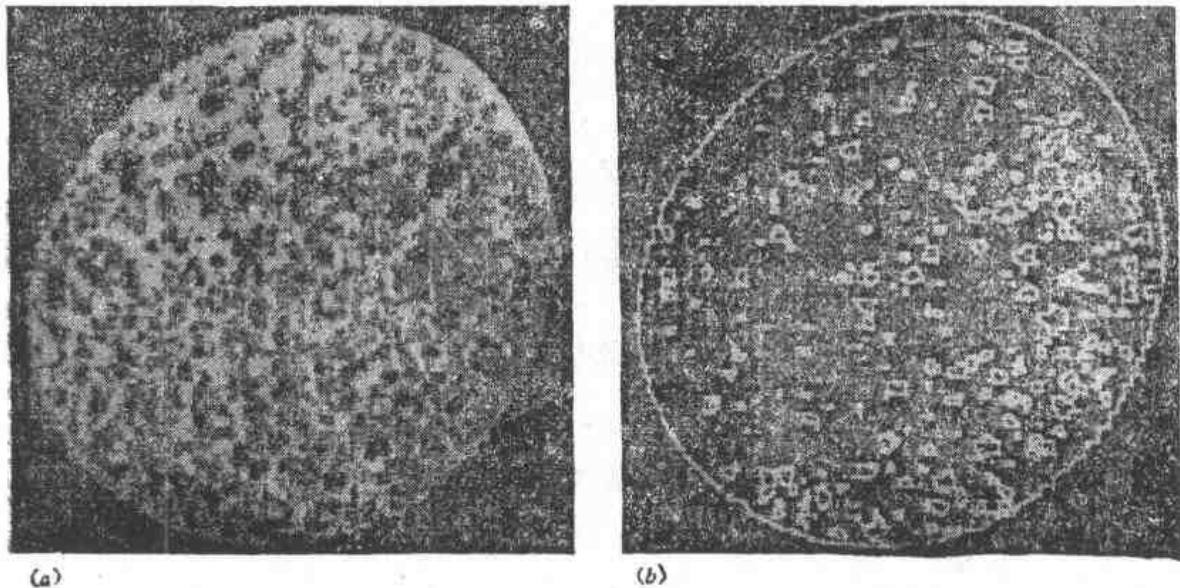


图 5-110 (a) 吸收了水的聚氨酯NMR成像  
(b) 运用边界-测定规则制得的成像



NMR成像可以测定制作成品内部材料的缺陷，可以发现亚表面层的缺陷，包括界面流动和微纹，还可以表征含有入的添加剂、老化产物和污染物的区域。

图5-111为挤塑成型的玻璃纤维增强尼龙棒相隔0.5cm的两张NMR成像<sup>[99]</sup>。尼龙棒在水中浸过，图中明亮部分即为水。

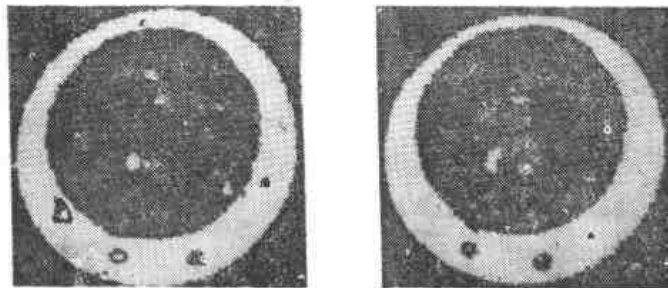


图 5-111 同一根尼龙棒相隔0.5cm的成像

图中孔穴的尺寸可以与尼龙棒直径相比较得出，其中某些孔洞直径几乎达1mm。比较两张图象，可以看出有些孔穴出现在同样的位置。说明这些孔是相连的，或者是一长圆形管状的孔洞，其长度超过了0.5cm。

上述 NMR 成像通过计算机模拟放大后，得到了有一管状孔洞的尼龙棒图象，如图5-112所示。

孔洞的形成，可能是在挤塑过程中混入了空气，或物料未经充分塑化而流动不畅等原因引起的。整个NMR成像测定花了15min。因此NMR成像技术有可能用来检测加工产物，提高制品质量，改进加工条件<sup>[117]</sup>。

高聚物的 NMR 成像技术反映

了磁核所处的物理及化学环境。如能确立成像与这些环境的联系，这一技术在材料研究方面的潜力是难以估量的。

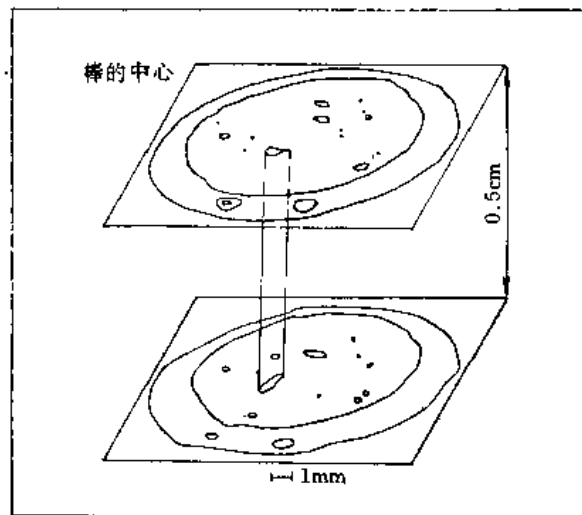


图 5-112 根据图5-111中的NMR成像，用计算机模拟放大的尼龙棒中的管状孔洞

#### 参 考 文 献

- [1] J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992
- [2] L. Mathias, Ed., *Solid State NMR of Polymers*, Plenum, New York, 1991
- [3] A. L. Cholli, *Spectroscopy*, 7(3), 24, 1992
- [4] 施耀曾, 孙祥祯, 蒋燕颢, 赵燕南, 朱惠祥, 《有机化合物光谱和化学鉴定》, 江苏科学技术出版社

版社, 1988

- [ 5 ] M. Jiang, X. Cao, W. Chen, *Macromol. Chem., Makromol. Symp.*, 38,161,1990
- [ 6 ] X. Lu, Y. Wang, X. Wu, *Polymer*, 33(5),957,1992
- [ 7 ] D. Garcia, H. W. Starkweather, Jr., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 23,537,1985
- [ 8 ] G. A. Senich, W. J. Macknight, *Macromolecules*, 13,106,1980
- [ 9 ] X. Lu, Y. Wang, *Polym. Commun.*, 32,429,1991
- [10] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford, 1987
- [11] 宁永成,《有机化合物结构鉴定与有机波谱学》,清华大学出版社,1989
- [12] P. A. Mirau, F. A. Bovey, *Macromolecules*, 23, 4549,1990
- [13] E. Pearce, T. K. Kwei, B. Min, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A21,1181,1984
- [14] J. L. Koenig, *Chemical Micro Structure of Polymer Chains*, John-Wiley & Sons, New York, 1980
- [15] F. C. Schilling, F. A. Bovey, M. D. Bruch and S. A. Kozłowski, *Macromolecules*, 18, 1418,1985
- [16] F. A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2nd ed. , Academic, San Diego, CA, 1988
- [17] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York, 1980
- [18] D. W. Brown, T. T. Nakashima, *J. Magn. Reson.*, 45,302,1981
- [19] D. C. Bugada, A. Rudln, *Eur. Polym. J.*, 23,809,1987
- [20] C. Y. Chu, R. Vukov, *Macromolecules*, 18,1423,1985
- [21] W. P. Roth Well, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, 74,2721,1981
- [22] W. W. Fleming, J. R. Lyerla, C. S. Yannoni, *Polymer Characterization, Spectroscopic, Chromatographic and Physical Instrumental Methods*, C. D. Craver, Ed., *Advances in Chemistry Series 203*, American Chemical Chemical Society, Washington, DC, 1983
- [23] A. N. Garroway, W. B. Moniz, H. A. Resing, *Faraday Discussion, Chem. Soc.*, 13, 63, 1979
- [24] G. A. Morris, F. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101,760,1979
- [25] K. Hikichi, T. Hiraoki, In *NMR and Macromolecules*, ACS Symposium Series 247, American Chemical Society, Washington, DC, 1984
- [26] G. A. Gray, *ibid*, 1984
- [27] T. Asakura, Y. Doi, *Macromolecules*, 20,616,1987
- [28] M. R. Bendall, D. T. Pegg, D. M. Doddrell, J. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 103,936,1981
- [29] M. D. Bruch, J. K. Bonesteel, *Macromolecules*, 19,1622,1986
- [30] D. M. Doddrell, D. T. Pegg, M. R. Bendall, *J. Magn. Reson.*, 48,323,1982
- [31] P. F. Barron, D. J. T. Hill, J. H. O' Donnell, P. W. O'Sullivan, *Macromolecules*,17,1967, 1984
- [32] R. A. Komoroski, J. P. Shockcor, E. C. Gregg, J. L. Savoca, *Rubber Chemistry and Technology*, 59,328,1985
- [33] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.*, 102,4849,1980
- [34] M. D. Bruch, F. A. Bovey, R. E. Cais, J. H. Noggie, *Macromolecules*, 18,1253,1985
- [35] A. P. M. Kentgens, W. S. Veeman, J. van Bree, *Macromolecules*, 20,1234,1987

- [36] M. W. Crowther, N. M. Szeverenyi, G. C. Levy, *Macromolecules*, 19, 1333, 1986
- [37] P. A. Mirau, F. A. Bovey, *Macromolecules*, 19, 210, 1986
- [38] H. N. Cheng, G. H. Lee, *Polym. Bull.*, 12, 463, 1984
- [39] G. Moad, E. Rizzardo, D. Solomon, S. R. Johns, R. L. Willing, *Macromolecules*, 19, 2496, 1986
- [40] G. P. Gippert, L. R. Brown, *Polym. Bull.*, 11, 585, 1984
- [41] M. D. Bruch, W. G. Payne, *Macromolecules*, 19, 2712, 1986
- [42] M. D. Bruch, F. A. Bovey, R. E. Cais, *Macromolecules*, 17, 2547, 1984
- [43] 周子南, 李延文, 高新凤, 景凤英, 戴莹琨, 吴盛言, *高分子学报*, 3(3), 321, 1992
- [44] F. C. Schilling, F. A. Bovey, M. D. Bruch, S. A. Kozolowski, *Macromolecules*, 18, 1418, 1985
- [45] A. Natansohn, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 20, 323, 1987
- [46] P. A. Mirau, F. A. Bovey, A. E. Tonelli, S. A. Heffner, *Macromolecules*, 20, 1701, 1987
- [47] R. R. Ernst, *波谱学杂志*, 5(1), 71, 1988
- [48] T. F. Havel, K. Wüthrich, *J. Mol. Biol.*, 182, 281, 1985
- [49] G. M. Clore, A. M. Gronenborn, A. T. Brünger, M. Karplus, *J. Mol. Biol.*, 186, 435, 1985
- [50] A. Kumar, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biophys. Res. Commun.*, 95, 1, 1980
- [51] M. P. Williamson, T. F. Havel, K. Wüthrich, *J. Mol. Biol.*, 182, 295, 1985
- [52] W. T. Dixon, *J. Chem. Soc.*, 77, 1800, 1982
- [53] 杨玉良, *功能高分子学报*, 5(2), 117, 1992
- [54] L. Mathias, Ed. *Solid State NMR of Polymers*, Plenum Publishers, New York, 1989
- [55] A. J. Vega, A. D. English *Macromolecules*, 13, 1635, 1980
- [56] M. Mehring, *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids*, Springer-Verlag, New York, 1983
- [57] T. M. Duncan, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 125, 1987
- [58] L. W. Jelinski, *Macromolecules*, 14, 1341, 1981
- [59] A. Bax, N. M. Szeverenyi, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.*, 51, 400, 1983
- [60] W. S. Veeman, *Philos. Trans. R. Soc. London, A.*, 299, 629, 1981
- [61] D. L. Vander Hart, *J. Chem. Phys.*, 64, 830, 1976
- [62] J. F. O'Gara, A. A. Jones, C. Hung, P. T. Inglefield, *Macromolecules*, 18, 1117, 1985
- [63] A. K. Roy, A. A. Jones, P. T. Inglefield, *Macromolecules*, 19, 1356, 1986
- [64] A. Hagemeyer, K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Adv. in Magn. Reson.*, 13, 85, 1989
- [65] B. C. Gerstein, *Anal. Chem.*, 55, 899A, 1983
- [66] W. L. Earl, D. L. Vander Hart, *J. Magn. Reson.*, 48, 35, 1982
- [67] R. K. Harris, *Analyst*, 110, 649, 1985
- [68] J. W. Jelinski, *Chem. Tech.*, 312, 1986
- [69] D. W. Patterson, J. L. Koenig, *Polymer*, 200, 268, 1987
- [70] A. L. Cholli, W. M. Ritchey, J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 41, 1418, 1987
- [71] M. A. Gomez, H. TanaKa, A. E. Tonelli, *Polymer*, 28, 2227, 1987
- [72] A. Bunn, M. E. A. Cudby, R. K. Harris, K. J. Packer, B. J. Say, *J. Chem. Soc., Chem.*

*Commun.*, 15,1981

- [73] L. Belfiore, F. C. Schilling, A. E. Tonelli, A. J. Lovinger, F. A. Bovey, *Macromolecules*, 17,2561,1984
- [74] D. R. Ferro, M. Ragazzi, *Macromolecules*, 17,485,1984
- [75] T. Taki, S. Yamashita, H. Saito, *Chem. Lett. Chem. Soc. Jpn.*,1803,1981
- [76] A. N. Garroway, W. B. Moniz, H. A. Resing, In *Carbon-13 NMR in Polymer Science*, M. P. Wallace Ed., ACS Symposium Series 103, ACS, Washington D. C., 1979,p67
- [77] D. W. Patterson, C. M. Shields, A. Cholli, J. L. Koenig, *Polym. Prepr.*, 25,358,1984
- [78] C. E. Brown, I. Khoury, L.M. D. Bezoari, P. Kovacic, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 20,1697,1982
- [79] L. W. Jelinski, J. J. Dumais, P. I. Watnick, S. V. Bass, L. Shepherd, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 20, 3285,1982
- [80] G. E. Maciel, I-S. Chuang, G. E. Myers, *Macromolecules*, 15,121,1982
- [81] R. L. Bryson, G. R. Hatfield, T. A. Early, A. R. Palmer, G. E. Maciel, *Macromolecules*, 16, 1669,1983
- [82] D. J. Patterson, J. L. Koenig, J. R. Shelton, *Rubber Chem. Technol.*, 56, 971,1983
- [83] J. F. Haw, G. E. Maciel, *Anal. Chem.*, 55,1262,1983
- [84] D. R. Bauer, R. A. Dickie, J. L. Koenig, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24, 121, 1984
- [85] S. Kaplan, A. Dilks, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 38,105,1984
- [86] A. M. Zaper, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, 60,278,1987
- [87] A. M. Zaper, J. L. Koenig, *Makromol. Chem.*, 189,1239,1988
- [88] M. Andreis, J. Liu, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 27,1389,1989
- [89] M. Andreis, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, 62,82,1989
- [90] R. S. Clough, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, 62,908,1989
- [91] M. Krejsa, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, 62,908,1991
- [92] S. Smith, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, (in the Press)
- [93] A. L. Cholli, W. M. Ritchey, J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 41,1418,1987
- [94] F. Horii, Q. Zhu, P. Kitamaru, H. Yamaoka, *Macromolecules*, 23,977,1990
- [95] T. L. Weeding, W. S. Veeman, L. W. Jenneskens, H. A. Gaur, H. E. C. Schuurs, W. G. B. Huysmans, *Macromolecules*, 22,706,1989
- [96] Ka-Pi Hoh, H. Ishida, J. L. Koenig, *Polym. Compos.*, 11,121,1990
- [97] P. Caravatti, P. Neuenschwander, R. R. Ernst, *Macromolecules*, 18,119,1985
- [98] B. C. Perry and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 23,3429,1989
- [99] Ka-Pi, Hoh, B. Perry, G. Rotter, H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Adhesion*, 27,245,1989

## 第六章 高聚物荧光光谱法

荧光和磷光同属发光光谱法，它们与分子吸收分光光度法紧密相关。分子在吸收辐射能而被激发到较高电子能态后，它们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。两者间的区别是：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。

高聚物发光方法研究迄今只有十几年的历史，而其应用几乎已广泛深入到高分子科学的各个领域，尤其在高聚物构象、形态、动态及共混物相容方面的研究已取得显著成功<sup>[1]</sup>。

发光光谱具有很高的灵敏度。样品中含有  $1 \sim 100$  ppm 生色团即可产生足够强的检测信号。选取不同光谱特征的生色团作敏感元件 (Sensor)，采用多种不同的表征方法，使发光方法具有多功能性，并可获得分子水平的信息，因此逐渐引起了广泛的兴趣。

### 6.1 基本原理

大多数有机分子的电子态可以归纳为两大类：单态和三重态。处于单态时，分子内所有电子的自旋是配对的；处在三重态时，一组电子自旋是不成对的。图 6-1 为双原子分子的能级示意图。横坐标代表两个原子间的核间距离，纵坐标代表势能。对于一个更复杂的分子来说，必须用多维空间中的一个面来代表势能。通过一个面的适当横截面可以作为它的二维表示图。各曲线最低处的核间距离数值代表处于相应的电子态中振动原子的平衡排列组态。

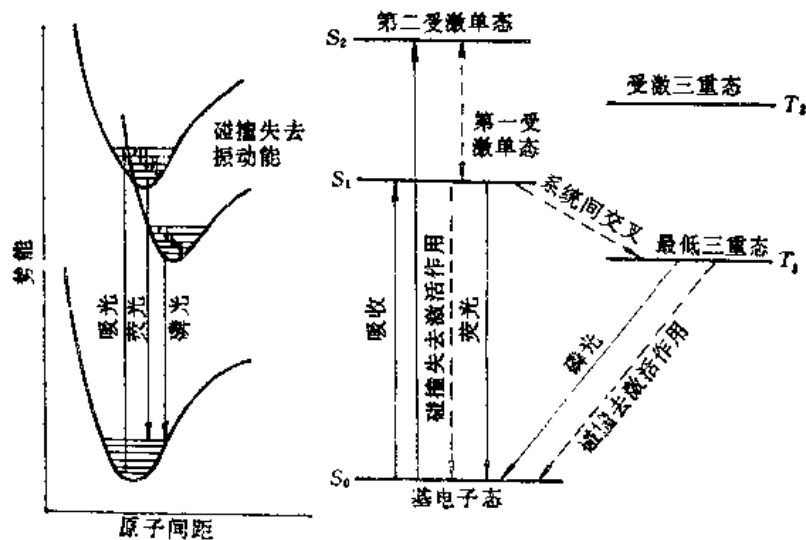


图 6-1 双原子分子的能级示意图

分子在吸收适当的辐射能时，它从基态内的一个振动能级上升到某一受激电子能级（通常是第一受激单态， $S_1$ ）中的某一振动能级。吸收步骤发生在 $10^{-15}$ s以内。在紧接吸收之后处于受激单态较高振动能级中的分子，通过碰撞而把过多的能量转移给其它分子，以及将过多的能量分配给受激分子内振动或旋转的其它可能模式，从而很快回到受激态的最低振动能级。

当受激分子恢复到基态时，产生自发辐射，即荧光现象。这一辐射过程（ $S_1 \rightarrow S_0$ ）的寿命很短，约 $10^{-8}$ s，所以在许多分子里它能有效地与其它转移激发能的过程相竞争。

如果单态的势能曲线和三重态的势能曲线交叉，某些单态受激分子可以通过系统间的交叉而转到最低三重态，再从这里回到基态的某一振动能级，便构成磷光发射。三重态持续寿命较长，因而磷光发射速率很慢，可达 $10^{-2} \sim 100$ s。

荧光和磷光的波长长于激发波长，除了X射线荧光外，大多荧光法的工作波长在200~800nm（ $1\text{nm} = 10 \text{ \AA}$ ）之间。荧光和磷光，每个都提供两种鉴定用光谱：激发光谱和发射光谱。荧光测量与磷光测量相比，可在范围更宽的条件下进行，因而荧光分光法用得比磷光更多些。

## 6.2 荧光测量

实际的荧光光谱仪具有一对单色器，一个为激发辐射选择窄波带，另一个为发射辐射选择通向检测器的窄波带。图6-2为这类仪器光学系统示意图。

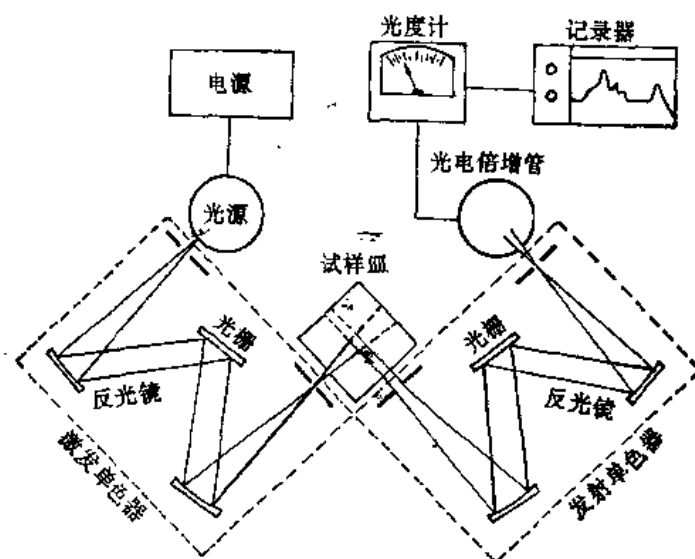


图 6-2 荧光分光光度计示意图

一台荧光分光光度计可从任一种荧光试样提供两类光谱：激发光谱和发射光谱。激发光谱（Excitation Spectrum）的表现形式是：激发波长对最大发光波长处测得的光强曲线图。实践中，将发射光谱仪调定为试样的发射波长，然后激发光谱仪在一定波长范围内进行扫描以取得激发光谱。再将激发光谱仪调节为试样的激发波长而让发射光谱仪扫描，所记录的是

试样的发射光谱 (Emission Spectrum)。图6-3所示为葱的甲醇溶液 (0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 测得的发射和激发光谱。用实线画的曲线A是从350~500nm的发射光谱；虚线画的曲线B是激发光谱，波长从220~390nm。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。

由图6-3可见，葱的发射光谱表现为激发光谱的镜影。

图6-4为含萘共聚物的吸收、荧光、磷光和激基缔合物的荧光光谱

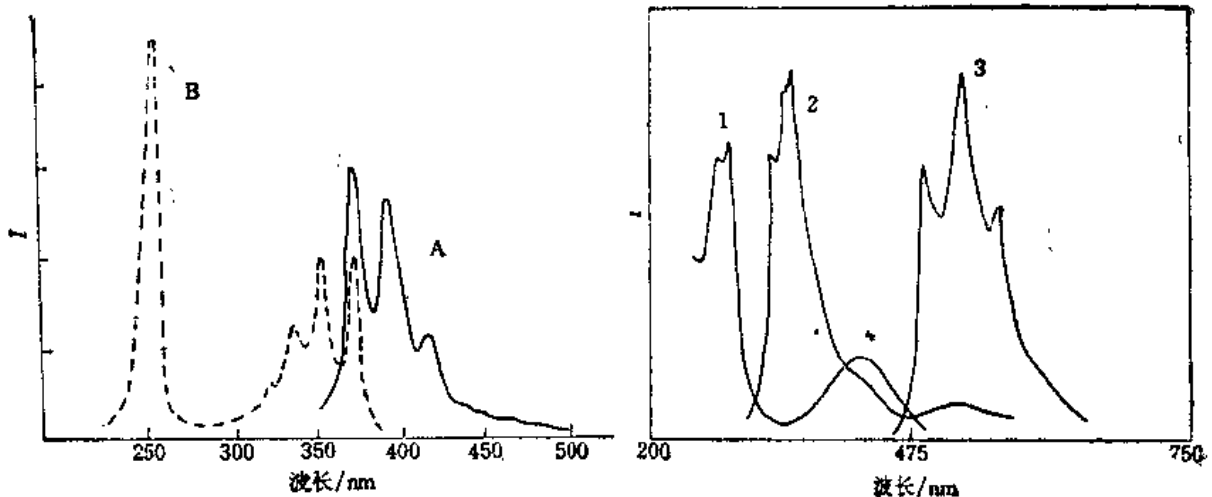


图 6-3 葱的发射光谱 (A, 实线表示) 及激发光谱 (B, 虚线表示)

图 6-4 含萘共聚物的吸收 (1)、荧光 (2)、磷光 (3) 和激基缔合物荧光 (4) 光谱

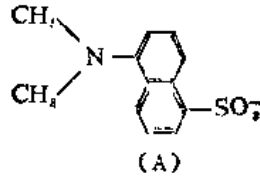
### 6.3 高聚物荧光光谱研究中的“探针”与“标记”

高聚物荧光方法是以高分子链所固有的、或向高分子体系引入的荧光“探针”(Probe) 或“标记”(Label)的发光官能团的光谱为依据来研究高分子本身的各种结构特征。所谓“探针”是将含生色团小分子用物理方法分散于高分子体系中；而“标记”则指生色团以化学键连接在高分子链上。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二种不同的生色团。有人把“探针”和“标记”总称为Sensor<sup>[2]</sup>。

“探针”和“标记”通过与环境或其它基团作用而改变其光谱特征，可分为单分子过程和双分子过程。

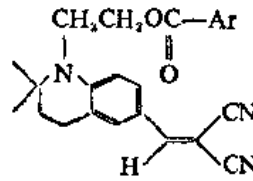
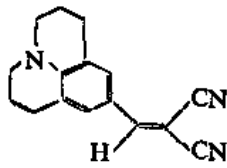
#### 6.3.1 激发态的单分子过程

(a) 激发态极化：多散生色团激发态与其基态电荷分布不同，因而易受溶剂极性的影响。如化合物(A)，当激发态与溶剂的作用较基态小时，荧光量子产率增加，发光光谱向短波区位移。因此，(A)可用于研究水溶液中的高聚物的链构象<sup>[3]</sup>。



(b) 溶液极性的芘-标尺(Py-scale): 一些对称芳环如芘, 第一单线态荧光的禁阻跃迁在极性环境中得以缓解。其荧光光谱中各发射带强度比例因溶剂不同而呈明显的变化, 此即所谓溶液极性的芘-标尺, 可用来研究溶液中的微观极性<sup>(4)</sup>。

(c) 分子转子: 结构如(B), (C)的某些化合物, 它们的激发态的变形转动可加速无辐射跃迁。当这些分子内旋转受阻时, 可导致荧光强度增加<sup>(5)</sup>。因此可用以探测高聚合物中自由体积的变化。

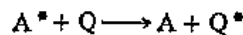


(d) 荧光示踪: 发色团也可作“示踪”标记。如“光漂白图案荧光再分配”方法测量高分子扩散系数, 荧光强度的增加直接“示踪”了标记高分子链的扩散<sup>(2)</sup>。

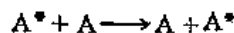
### 6.3.2 激发态的双分子过程

生色团激发态与其它基态基团作用而去活的现象, 泛称为猝灭 (Quenching)。其机理常有本质的不同。不同的给体/受体可提供不同的微观测距尺度。激发态的双分子猝灭过程有碰撞猝灭、能量转移、电子转移、形成激基复合物或激基缔合物、重原子效应、生成化学键等方式, 它们的有效作用距离从几埃到几十埃不等<sup>(2)</sup>。已开发应用于高聚合物链结构的双分子过程主要有下面几种。

(a) 能量转移: 给体能量通过无辐射方式转移, 并激发受体成激发态, 在长波区产生新的荧光:

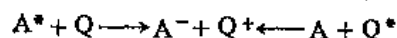


基于长程偶极作用的转移称为Föste转移<sup>(6)</sup>。转移速率常数与给体/受体距离的6次方成反比, 有效作用范围为10 Å到100 Å。它应用于非流动体系, 被称为“光谱标尺”<sup>(7)</sup>。如将两种高聚物分子链分别标记以给体/受体基团, 可研究界面分子链相互穿透的程度。基于电子交换机理的转移称Dexter转移<sup>(8)</sup>。在非流动体系中, 转移速率常数也与距离有关, 作用范围为4 Å到15 Å。在高分子链上相同发色团间也能产生能量转移:



这种能量迁移可用测量偏振荧光进行研究<sup>(9)</sup>。

(b) 电子转移: 电子转移反应在激发态比在基态容易进行:

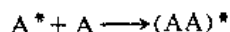


在非流动体系中, 电子转移常数随A/Q距离呈指数衰减, 作用范围为4 Å到25 Å。如果在苯



乙烯乳液聚合中加入苊和含吡啶基的稳定剂，可测得稳定剂的分布以及PS颗粒界面形态的信息<sup>[10]</sup>。

(c) 形成激基缔合物：生色团的激发态与其基态在足够近（4 Å左右），并且形成面对面的层叠构象时，可形成激基缔合物：



(AA)\*的荧光峰出现在A\*荧光峰右侧长波区（图6-4），其波峰宽，且无精细结构。咪唑基和芳香基等皆可形成激基缔合物。其荧光量子产率( $\phi_R$ )同单生色团荧光量子产率( $\phi_M$ )之比可用相应的荧光峰面积或峰值比近似地表示为

$$\frac{\phi_R}{\phi_M} = \frac{I_R}{I_M}$$

这种“自内标”特征，可用在定量研究上。

高分子链上生色团间形成激基缔合物，是单生色团激发态在相邻生色团间的激发传递而被生色团层叠对捕获的结果<sup>[11]</sup>。近邻生色团间形成激基缔合物只与链的结构有关，同一分子链上远程激基缔合物的形成与链构象及浓度有关<sup>[12]</sup>，不同链间激基缔合物的形成只与浓度有关。研究 $I_R/I_M$ 的变化可以提供有关生色团在分子链上分布、链内旋转以及高分子线团间相互作用、相互穿透的信息。

## 6.4 荧光光谱在高聚物研究中的应用实例

荧光光谱法应用在高分子研究中虽然只有十几年的历史，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，在高分子溶液、共混物等方面的研究已十分引人注目。

### 6.4.1 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<sup>[13]</sup>，聚苯乙烯在溶液中的激基缔合作用已被许多学者所研究<sup>[14,15]</sup>。近来，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形成随浓度的变化<sup>[11,16]</sup>，发现在 $I_R/I_M \sim \lg c$ 曲线上存在一个明显的转折： $c_1$ 。图6-5为聚苯乙烯在二氯乙烷溶液中的荧光激发谱和发射谱。图6-6为该荧光谱的 $I_R/I_M$ 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液浓度的依赖性， $I_R/I_M$ 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( $c_1$ )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空间密度增大，链内非相邻生色团间形成芳环层叠对的几率增加，因此 $I_R/I_M$ 随浓度的升高而增加。随着浓度的继续增大，邻近线团愈来愈多，线团间距离愈来愈小，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。

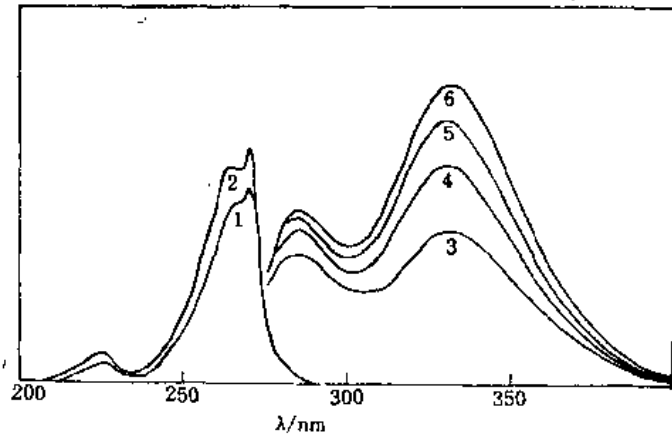


图 6-5 聚苯乙烯 (试样 F) -二氯乙烷溶液的荧光激发谱和发射谱  
 (激发谱: 发射波长 1. 330nm, 2. 285nm; 激发狭缝宽 2.5nm。发射谱: 生色团浓度  
 3.  $1.04 \times 10^{-3}$  mol/L, 4.  $2.45 \times 10^{-2}$  mol/L, 5. 0.367 mol/L, 6. 1.10 mol/L)

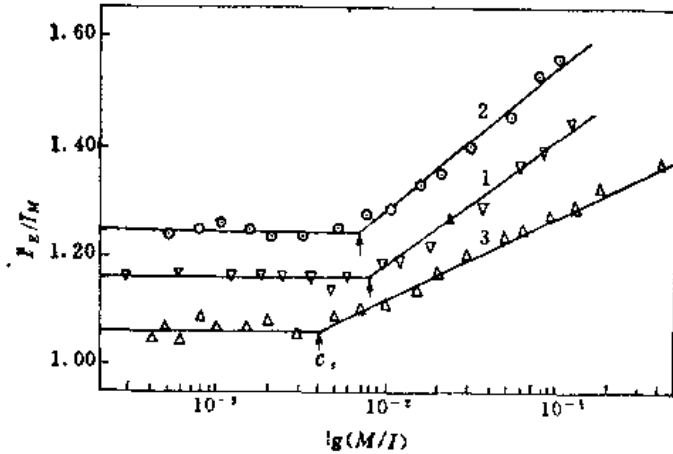


图 6-6 聚苯乙烯-二氯乙烷溶液荧光谱  $I_B/I_M$  对  $\lg C$  的关系  
 (试样的  $M_{w}$ : 1.  $9.54 \times 10^4$ , 2.  $2.52 \times 10^5$ , 3.  $6.09 \times 10^6$ ;  $I_B/I_M$  为  $I_{330}/I_{285}$ )

#### 6.4.2 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性能, 或综合两者的优点的新的材料体系。自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<sup>[17]</sup>。

用发光技术研究高分子共混体系的形态主要有三种方法: 激基缔合物, Förster能量转移和静态猝灭法。

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<sup>[18,19]</sup>。用0.2% 聚β-乙烯基萘与不同的聚烷基丙烯酸甲酯共混, 发现  $I_B/I_M$  随二组分溶度参数差增大而升高。当溶度参数差接近零时,  $I_B/I_M$  最小, 表明二组分以分子水平相容。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。在相同的聚苯乙烯浓度时,相分离体系的 $I_E/I_M$ 远高于相容体系。钱人元等发现<sup>[20]</sup>,对从甲苯中成膜的聚苯乙烯-聚乙烯基甲基醚体系,聚苯乙烯含量低于5%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R. R. Ernst用二维NMR研究共混物自旋扩散谱的结论是一致的<sup>[21]</sup>。

江明等人用荧光光谱法研究了含氢键体系的相容性<sup>[17]</sup>。所用的含荧光生色团的聚合物是乙烯基萘(VN, 90%)和少量甲基丙烯酸甲酯(MMA)的共聚物(PV-M),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PV-M在PS(OH)中的状态是独立成相的。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PV-M已和PS(OH)充分贯穿和均匀混合了。介于此两区域之间,明显地存在一个转变区。氢键作用的增强使PV-M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浓度下的相容行为的变化,是其它相容性技术如DSC或动态力学方法等所无法观察到的。

激基缔合物技术仅适用于研究含生色团的均聚物的共混体系。而Föster能量转移技术却具有更普遍的意义<sup>[22]</sup>。用一对给体-受体分别标记两高分子链,相分离时,给体-受体平均距离增大,导致Föster能量转移效率呈现转折性降低,此法可分辨与Föster常数相比拟的微相区(约2nm)。

荧光光谱等发光方法研究高分子体系的历史虽然不太长,但已发现它在聚电解质溶液性质研究<sup>[23]</sup>,高聚物的分子运动和松弛<sup>[22]</sup>,高分子取向<sup>[22]</sup>,高分子体系反应动力学<sup>[23]</sup>,高分子结构等方面有重要应用前景<sup>[24]</sup>,它具有一般常规方法所难达到的高灵敏度。虽然这一技术对样品纯度及实验操作的要求颇为严格,所需设备一般也较昂贵,但其在高聚物研究各个领域中的成功的应用将对高聚物科学的发展起推动作用。

## 参 考 文 献

- [1] 王国昌,陈柳生,化学通报,1,1,1989
- [2] M. A. Winnik(ed.), Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science, Conformation, Dynamics, Morphology, NATO ASI Series, series C: Mathematical and Physical Science 182, D. Reidel, 1986
- [3] H. L. Chen and H. Morawetz, *Eur. Polym. J.*, 19, 923, 1983
- [4] T. C. Chen and J. K. Thomas, *J. Polym. Sci.*, A-1, 17, 1103, 1979
- [5] R. O. Loutfy, *Macromolecules*, 16, 678, 1983
- [6] Th. Förster, *Ann. Physik*, 2, 55, 1948
- [7] L. Stryer, *Ann. Rev. Biochem.*, 47, 819, 1978
- [8] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 21, 836, 1953
- [9] S. Tazuke, H. Tomono, N. Kitamura, K. Sato and N. Hayashi, *Chem. Lett.*, 85, 1979
- [10] S. Atik and J. K. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105, 4515, 1983
- [11] 钱人元,曹铎,陈尚贤,白凤莲,中国科学, B辑, 12, 1080, 1983
- [12] H. Ushiki, K. Horie, A. Okamoto and I. Mita, *Polym. J.*, 13, 191, 1981

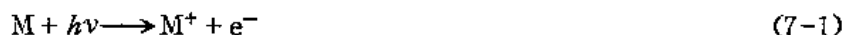
- [13] S. S. Yanayi, *Nature*, 200,242,1963
- [14] M. T. Vala, *J. Chem. Phys.* , 43,886,1965
- [15] J. Roots and B. Nyström, *Eur. Polym. J.* , 15,1127,1979
- [16] Qian Renyuan and Cao Ti, *Polym. Commun.* , 27,169,1986
- [17] 江明, 自然科学年鉴, 2•38,1988
- [18] S. Semarak, C. Frank, *Adv. Chem. Ser.* , 206,77,1984
- [19] R. Gelles and C. W. Frank, *Macromolecules*, 15,741,1982
- [20] Qian Renyuan and Gu Xiaohong, *Makromol. Chem.* , 141,1,1986
- [21] P. Cararatti, P. Neuenschwander, R. R. Ernst, *Macromolecules*, 18,119,1985
- [22] J. M. Torkelson, S. Lipsky, M. Tirrell and D. A. Tirrell, *Macromolecules*, 16,326,1983
- [23] F. W. Wang, R. E. Lowry and B. M. Fanconi, *Polymer*, 27,1529,1986
- [24] L. Chen, M. A. Winnik, E. T. B. Al-Takrity, A. D. Jenkins and D. R. M. Walton, *Makromol. Chem.* , 188,2621,1987

## 第七章 X射线光电子能谱

电子能谱的基本原理是用X射线、紫外光或电子束等照射样品，使样品中原子或分子的电子受激而发射出来，测量这些电子的能量分布，从中获得所需的信息。根据激发源和测量参数的不同，电子能谱法有多种分支。用X射线作为激发源的称为X射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 简称XPS)；用紫外光作为激发源的称为紫外光电子能谱 (UV-Photoelectron Spectroscopy, 简称UPS)；如果用电子束 (或X射线) 作为激发源，测量发射的俄歇电子的称为俄歇电子能谱 (Auger Electron Spectroscopy, 简称AES)。对于化学分析来说，以X射线光电子能谱法使用最为广泛，因此它亦称为化学分析用电子能谱法 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), 简称ESCA<sup>(1)</sup>。

### 7.1 基本原理

当具有一定能量 $h\nu$ 的光子照射样品时，电子就可以从原子中的某能级发射出来，这些电子称为光电子，其现象称为光电离或光致发射，有时又称为光电效应，表示为：



式中，M代表中性体系，M<sup>+</sup>表示单电离体系。光电过程服从Einstein关系式。对于自由分子和原子，则为：

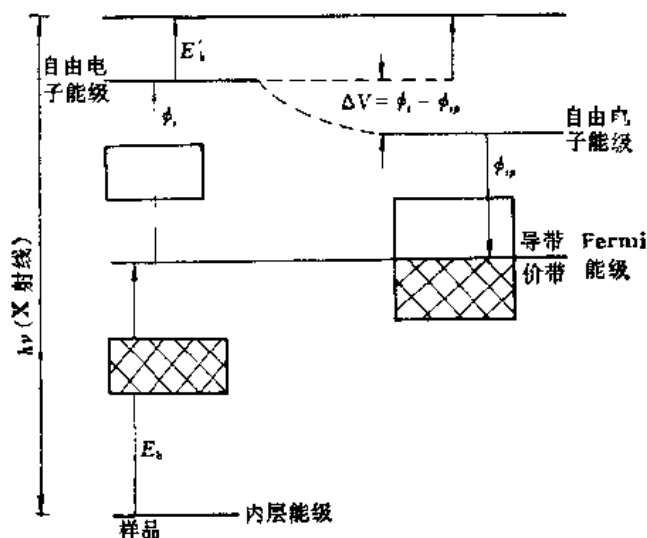


图 7-1 光电过程的能量关系示意图

$E_b$ : 内层电子结合能;  $\phi_s$ : 样品功函数;  $\phi_p$ : 谱仪功函数;  
 $E_k'$ : 从样品中射出的光电子动能;  $E_k$ : 谱仪测量的光电子动能

$$h\nu = E_b + \frac{1}{2}mv^2 \quad (7-2)$$

这里 $h\nu$ 为入射光子能量， $E_b$ 是电子的结合能， $\frac{1}{2}mv^2$ 为射出光电子的动能。

气体样品可近似地看作为自由原子或分子。而固体样品的真空能级与表面状态有关，易于改变，所以选Fermi能级作为参考能级。图7-1是光电过程中的能量关系的示意图。

$$E_b = h\nu - \phi_s - E'_k$$

因为  $E'_k = E_k + \phi_p - \phi_s$

所以  $E_b = h\nu - E_k - \phi_{sp} \quad (7-3)$

这是计算固体样品的原子内层电子结合能的基本公式。

## 7.2 实验技术

### 1. 实验装置

电子能谱仪的主要部件有激发源、电子能量分析器、探测器记录控制系统、真空系统等，如图7-2所示。由激发源发射出来的光子束照射在样品上，样品中的束缚电子受激发而电离，进而发射光电子。光电子在能量分析器中按其能量或动量被“色散”和聚焦，由探测器接收，探测器输出的脉冲信号经放大、甄别、整形，输入到记录控制系统，最后输入至 $x-y$ 记录仪的 $y$ 轴驱动器上。对光电子能量的扫描，可通过连续地或步进地控制分析器电压或电流的变化来实现。将此扫描电压同时输至 $x-y$ 记录仪的 $x$ 轴驱动器上，这样即可作出光电子能谱<sup>(2)</sup>。

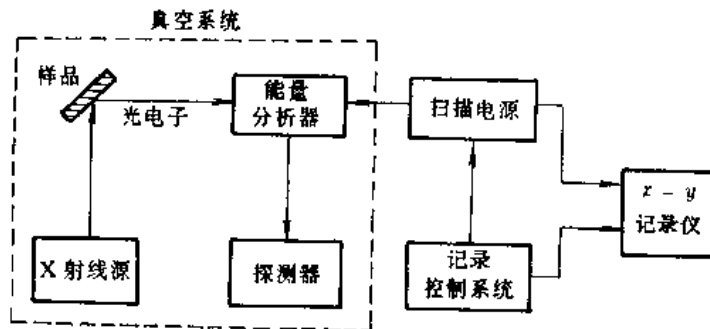


图 7-2 电子能谱仪简图

### 2. 样品处理

XPS原则上能分析气态、液态和固态样品。对气体样品，通常采用差分抽气法，把气体样品引入分析室进行测定。对一些易冷凝的蒸气样品，冷冻处理也是常用方法之一。液体样品除沿用专门的液束技术和金属丝沾液法直接予以探测外，也可通过升华为气体或冷冻为固体来研究。

对固体样品的研究一般较为方便。高分子薄膜可直接粘于双面胶纸上进行测试，为防止薄膜表面可能的污染，可用不影响样品性质的溶剂清洗，也可在谱仪处理室内加热处理。高

分子材料粉末样品既可直接粘在双面胶纸上也可压在金属网上测定。如果有合适的溶剂溶解样品后滴在金属片上，待溶剂挥发后再进行测定，这样既可以减小非导电材料的荷电效应，又易求得较均匀的待测样品表面，谱图一般也较清晰<sup>[3]</sup>。由于XPS需在高真空条件下测定，在制备高分子薄膜样品时要注意挥发性溶剂或其它挥发性残留物的存在。因其往往影响真空度，甚至使测定无法进行。XPS测定时真空度达 $10^{-5} \sim 10^{-7}$  Pa。

### 3. 谱图的能量校正

多数高分子样品是非导电材料。由于样品表面的荷电效应，使发射出的光电子动能减小，因而测得的结合能大于真实值达几个电子伏特。所以，要得到正确的结合能值就必须对谱图的能量坐标进行校正，或用电子中和枪消除或减小荷电效应。校正的基本方法是利用谱图中已知结合能的峰作为参考峰。这是仅介绍表征高分子材料表面结构时常采用的几种校正法。

与样品有良好电接触的参考物质，与样品有共同的Fermi能级，因而它的峰和样品的谱峰有相同的能量基准，故其主峰可作参考峰。方法大致有如下三类<sup>[4]</sup>：

(a) 样品表面的均匀的真空泵油自然污染 使用真空油污染的C(1s)峰作校正峰最为方便。如果污染的C(1s)峰与样品中的C(1s)峰难以辨认时，可让样品在谱仪真空中多放一段时间(如2小时)，强度增大的峰便是污染的C(1s)峰。它的结合能在285.0eV左右。

(b) 样品表面真空喷涂金 在样品表面真空喷涂少量的金或其它贵金属。由于金比较稳定，而且易于蒸发，能很好地沉积在样品表面上，因此Au(4f<sub>7/2</sub>)峰可作为校正主峰。但是金的喷涂量要合适，一般大约 $10 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，过多时会大大减弱样品本身的谱峰强度；金喷过少时，又会影响校正主峰本身的读数精度。在实验中，每次喷镀金层的厚度应保持一致，否则会引起误差。

(c) 用稳定的金属氧化物 将稳定的氧化物(如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，SiO<sub>2</sub>…)或聚四氟乙烯等与样品共同研细搅匀制样。相应的Al(2p)，Cr(2p<sub>3/2</sub>)，Si(2p)…F(1s)等可作为校正峰。这个方法比真空喷涂方便，也有良好的重现性。标样的粒度要细，并使样品粒子与其混合与接触尽可能均匀而紧密。

样品表面均匀带电，会引起上述所说的谱峰位移。样品表面带电不均匀所引起的单峰变成多重峰的现象可以用多次制样或改变制样方法及采用导电基片、导电胶等方法消除，制样时尽可能使其表面均匀。

### 4. 本底的扣除和重叠峰的解叠

在进行半定量分析或重叠峰解叠时，为了求得谱峰真实的面积和形状就必须扣除本底。扣除本底有两种情况：(1)本底曲线近似于直线(斜直线或水平线)时，要将谱峰的左、右两底边用直线相连，被围的面积就是扣除本底后的谱峰面积。(2)本底曲线形状复杂或不能断定为一条近似直线时，可以从谱峰中扣除本底值。

同一元素不同原子的光电子峰，由于化学环境和氧化态的差异，会引起化学位移。实际上，许多化学位移比较小，光电子峰难以明显分开而形成峰的重叠。把重叠峰分解成与化学环境相应的各个子峰的过程，称为重叠峰的解叠。光电子峰的解叠过程就是调节子峰的数目、位置、宽度及高度，直到它们的叠和与实验曲线拟合为止。分析实验曲线的拐点和样品分子的结构，可以大致确定出来子峰的数目、位置和相对强度。

另外，还可利用峰高关系进行解叠<sup>[4]</sup>。

## 7.3 信息内容

### 7.3.1 表面信息

虽然X光可入射至样品内部达100nm之深 ( $1\text{nm}=10^{-7}\text{cm}$ )，但光致电离的电子逸出深度却只有5~10nm，因而用XPS来研究高分子材料，可以得到样品表面层的信息，大致可分下述几个方面：

#### 1. 样品表面的元素成分

XPS的宽扫描谱图可以给出样品中除H和He之外的所有元素的内层电子的结合能，因此可以利用每个元素的特征结合能来鉴别材料中的化学成分。图7-3是含有不同助剂 的两种聚乙烯薄膜的宽扫描图。

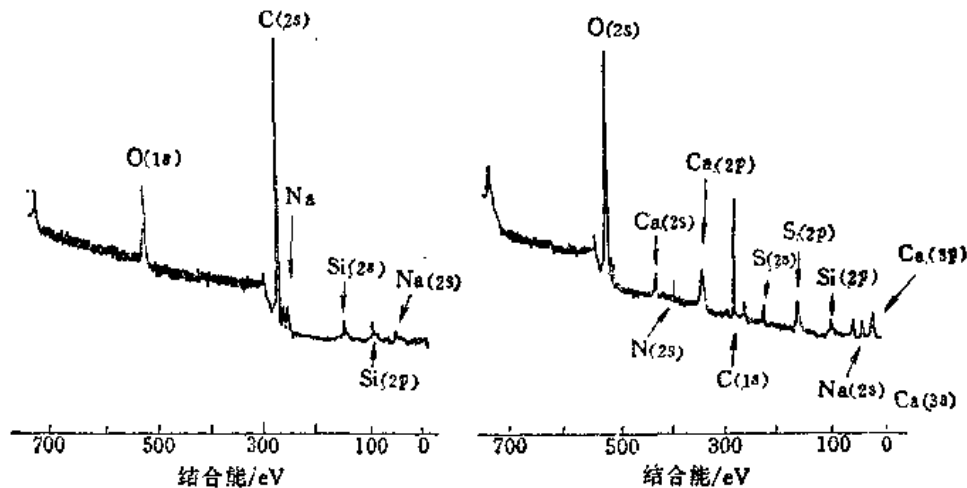


图 7-3 含有不同助剂的聚乙烯薄膜的宽扫描XPS谱图

图中出现峰的结合能值表明样品中所含的元素（除H之外）。

#### 2. 原子内壳能级电子峰的强度

一个均匀材料的每个光电子峰的强度与材料中该峰所代表的化学成分含量有关，这是XPS技术用于定量分析的基础。各种元素灵敏度因子与样品的性质及所用的仪器特性有关，因而可以根据光电子峰的强度求出某一未知材料中所含化学成分的相对含量，即给出组成元素的化学计量比。一般使用光电子峰的面积比使用光电子峰的高度作为强度的量度更为精确些。

#### 3. 化学位移

由于原子处于不同的化学环境而引起的结合能位移称为XPS化学位移。它受核内电荷和核外电荷分布的影响，因而化学位移可以帮助鉴别元素在 高分子材料中的化学状态，这是应



用XPS 技术得到的最重要的信息。图7-4是聚乙烯及各种含氟塑料的光电子能谱图，由化学位移可看出不同环境特性的C(1s) 结合能不同。图中结合能为285eV 的峰即机油污染造成的C(1s) 峰，用作能量的校正峰。

#### 4. 振激伴峰

振激 (Shake-up) 伴峰是双电子激发现象。 $\text{Cu}^{2+}(2p_{3/2})$  峰左面 (即高结合能侧) 8~10eV处有一宽峰，如图7-5。它来源于双电子激发，称为振激伴峰。 $\text{Cu}^{2+}$ 离子一个2p电子光致电离，同时一个3d电子激发到空的高能轨道 (4s, 4p, 4d) 或导带中，从而使2p光电子动能变小；另一种可能性是 $\text{Cu}^{2+}(2p)$ 光致电离的同时，O(2s)电子或其它配位原子的电子激发到未填满的 $\text{Cu}^{2+}(3d)$ 轨道中，如图7-6所示。由于 $\text{Cu}^+$ 和Cu的3d轨道电子已填满，比较稳定，所以未观察到它们的振激伴峰。

由于 $\text{Cu}^{2+}(2p)$ 谱有明显的振激伴峰，因此很容易把它与 $\text{Cu}^+$ 及Cu区别开，这一点在铜表面的化学反应研究中非常重要<sup>[5~8]</sup>。对于高分子材料，大量实验事实发现，不饱和体系的高分子样品光电子峰中往往呈现明显可见的振激伴峰。因而这一信息常用来作为不饱和体系鉴别的佐证。

#### 5. 多重分裂

谱线的多重分裂一般发生于在基态具有未成对电子的原子中。原子内层轨道由于光致电

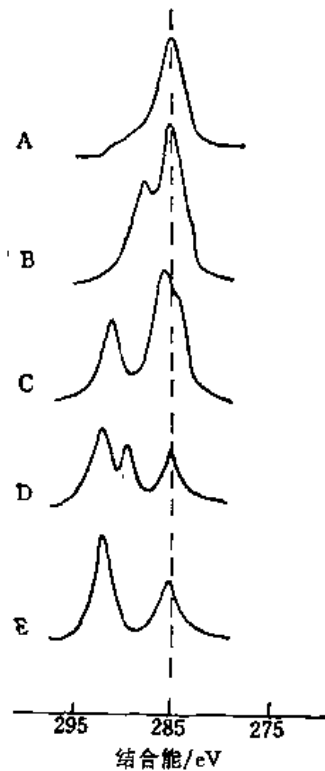


图 7-4 聚乙烯及各种聚氟乙烯的C(1s)光电子能谱图

- A.  $\{\text{CH}_2-\text{CH}_2\}_n$  B.  $\{\text{CFH}-\text{CH}_2\}_n$   
 C.  $\{\text{CF}_2-\text{CH}_2\}_n$  D.  $\{\text{CF}_2-\text{CFH}\}_n$   
 E.  $\{\text{CF}_2-\text{CF}_2\}_n$

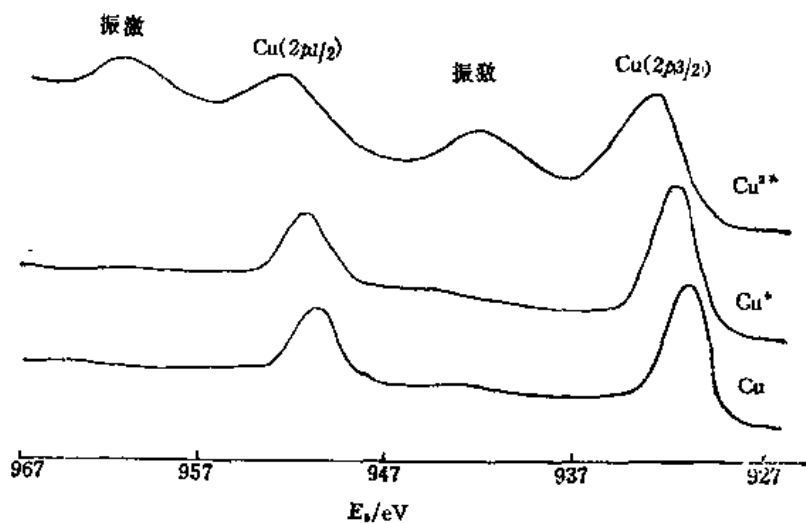


图 7-5  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 和Cu的2p XPS谱

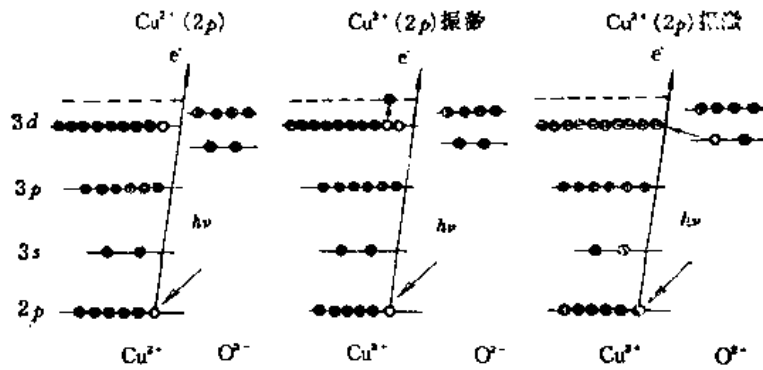


图 7-6  $\text{Cu}^{2+}(2p)$  峰及其振激伴峰产生的示意图

离形成的未成对电子与外层的未成对电子发生自旋-自旋偶合，产生了不同的终态，从而在光电子能谱图上出现明显的分裂峰，即称之为多重分裂。过渡金属、稀土和铜系元素的XPS能谱中往往出现多重分裂。

## 6. 俄歇电子峰

XPS谱图中也会出现俄歇电子峰，如图7-3所示。由于内层电子结合能的位移会引起俄歇电子能量的变化，所以俄歇电子峰也和光电子峰一样呈现出随原子的化学环境不同而引起的位移，而且数值比光电子峰的位移还要大得多。这对于鉴别化学状态很有用处。例如 $\text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}$ 很难借助于其光电子峰来区别，但它们的俄歇电子峰的化学位移较大，能清楚地区别 $\text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}$ 。为了同时利用俄歇电子峰和光电子峰的化学位移，Wagner<sup>[1]</sup>等引入了俄歇参数 $a$ ，定义为一个元素的俄歇电子峰和光电子峰的动能之差。它与样品的荷电效应无关，且可以精确测定，是研究原子的化学状态的一个很有用的参数。对于 $Z < 30$ 的元素，产生俄歇跃迁的几率较大，因此俄歇电子峰特别适合于轻元素的研究。

### 7.3.2 深度剖面信息

所谓深度剖面信息，即意味着材料表面下深度方向上组成的变化。下面三种方法虽然都能获得深度信息内容，但对不同类型的样品来说，各自都有其最佳方法，所以试验时需根据具体情况而定。

#### 1. 比较不同能级光电子峰的动能的相对强度

对样品的采集深度取决于所研究的原子内层轨道的能级，且有较高动能的光电子可以从材料表面下较深的位置逸出样品表面而被探测。所以通过不同能级光电子峰的动能相对强度比较即可研究样品表面与其深度剖面的信息。图7-7给出带有薄氧化层的金属锆的内层轨道电子能级谱图，清楚地示出氧化层是在金属的表面。

#### 2. 改变光电子发射角

XPS技术的表面灵敏度可通过减小电子逸出样品表面的发射角而提高，表达式为：

$$I_d = I_\infty [1 - \exp(-d/\lambda \sin\theta)] \quad (7-4)$$

式中， $I_d$ 和 $I_\infty$ 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

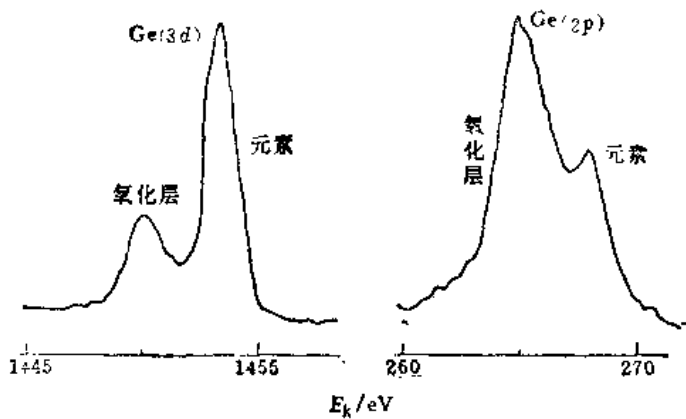


图 7-7 带有薄氧化层的金属锗的Ge原子内壳层光电子能谱图  
(注意: 较高动能(3d)电子有较大采样深度)

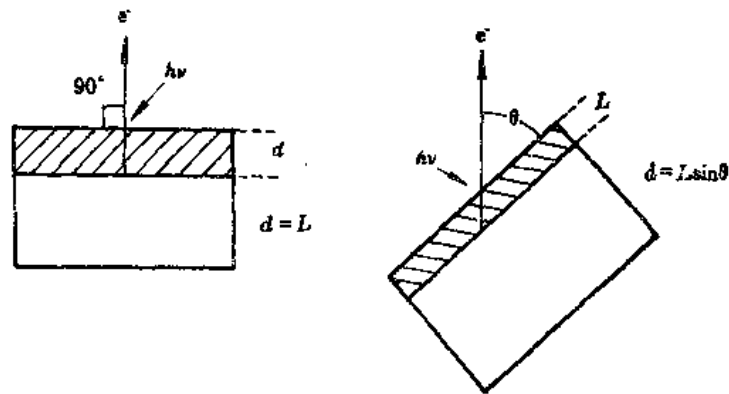


图 7-8 改变电子逸出样品表面的发射角获得深度剖面信息的示意图  
(L为采样深度)

$\theta$ , 可以得到不同表面深度的信息, 如图7-8所示。

### 3. 氟离子刻蚀

氟离子刻蚀是一种破坏样品的技术。样品表面受氟离子轰击而溅射出一层表层物质并裸露出深度方向上新的一层, 然后再做XPS分析, 从而获得深度方向上的信息。这种处理对高分子材料往往破坏组成材料的本性, 主要是刻蚀本身所导致样品发生诱导还原作用, 离子注入以及表面损伤等。

## 7.4 应用实例

XPS技术的信息主要来自 $100 \text{ \AA}$ 以内的近表面层, 其表面灵敏度远高于红外全反射法, 此外它不像电子束或离子束那样使样品遭不同程度的破坏, 对样品的形态也没有特殊的要求。这些优点使XPS技术特别适合于研究高分子材料的表面性质。目前它已成为表征高分子材料特性的重要工具之一, 且它的研究范围正在不断扩大。

### 7.4.1 从结合能和光电子峰的相对强度获取信息

#### 1. C(1s) 结合能

碳是高分子化合物中的基本组成元素。XPS技术对碳原子来说，其主要研究对象是内壳层的1s电子。碳1s电子的结合能随化学环境而变化的问题已被广泛研究，在各种有机基团中C(1s)结合能值位移如图7-9所示。根据结合能的大小可以确定碳原子存在于何种基团环境中

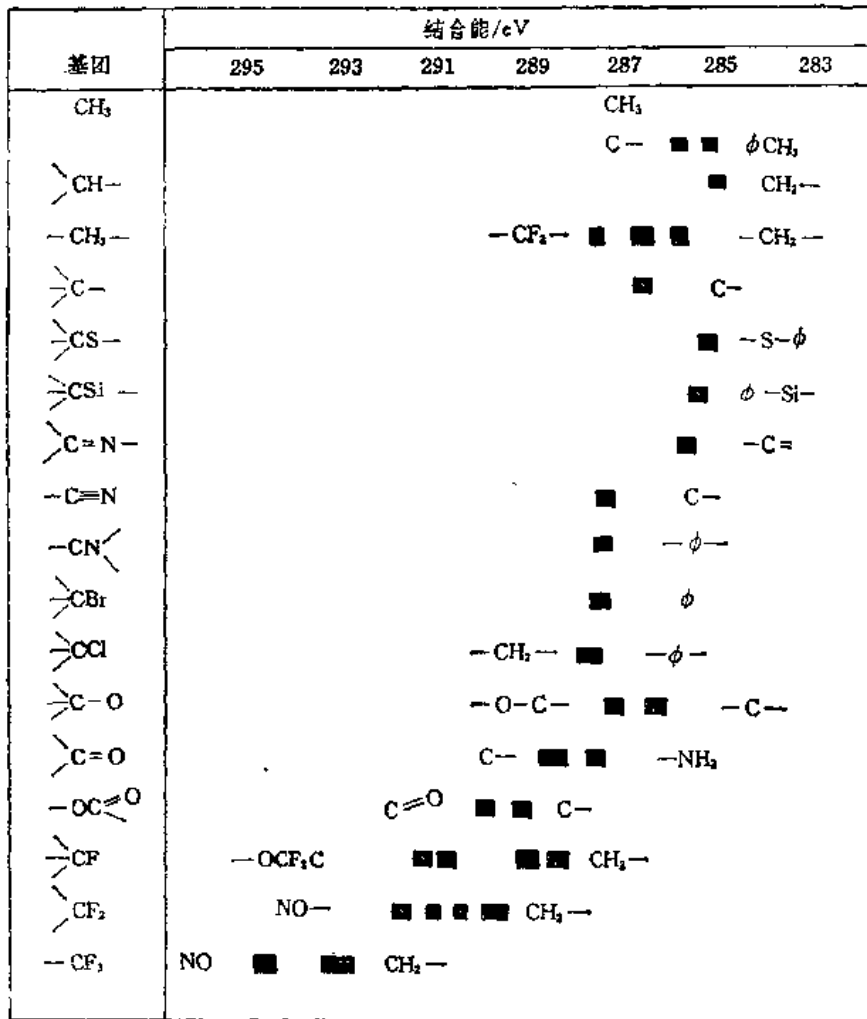


图 7-9 C(1s)的原子团的位移值

#### 2. N(1s) 结合能

氮原子在有机高分子、生物高分子等有机化合物中的结合状态十分复杂。图7-10为氮1s电子的结合能与基团之间的相关图。根据N(1s)电子结合能的位置有可能判断含氮化合物的结构特征。

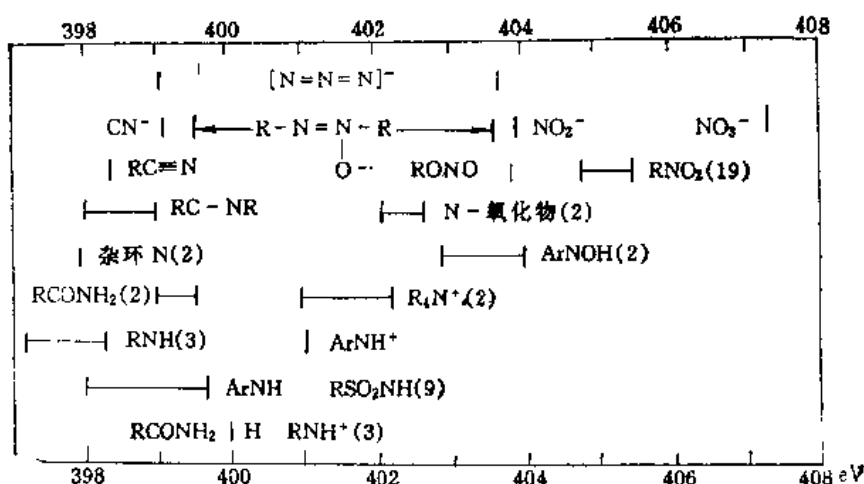


图 7-10 N(1s)电子结合能和官能团的关系

### 3. 金属及其氧化物的光电子峰的化学位移

大部分金属-金属氧化物之间的光电子峰和俄歇电子峰的化学位移可以从参考文献中查出来<sup>[1,11]</sup>。查阅时需注意所用的X射线激发源种类是否与实验一致。科技期刊上发表的论文多数出现Journal of Vacuum Science and Technology和Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena上。

### 4. 振激伴峰的应用

振激伴峰出现在光电子主峰的低动能一侧，且遵守单极子选择规则，其机理如图7-6所示。振激伴峰的精细结构反映了较高占有轨道和较低未占有轨道的特征，即使光电子峰完全相同的两个异构体，振激伴峰也会明显不同。因此对于C(1s)化学位移较小的碳氢体系，振激伴峰所提供的信息是特别有用的。已经证明，具有不饱和侧链或者具有不饱和骨架的高分子材料，由于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁往往会出现较强的振激伴峰。显然，由于振激伴峰能给出如此有价值的信息，故而扩大了XPS在分子化合物研究中的应用。

图7-11分别表示饱和的聚乙烯、聚二甲基硅氧烷以及含有不饱和侧基的聚苯乙烯、聚二苯基硅氧烷的C(1s)和Si(2p)光电子峰及其放大的振激伴峰结构。明显可见在不饱和体系中原子主峰的振激伴峰。这一信息已广泛地用于鉴别高分子材料中存在的饱和体系。金属离子，如Cu<sup>2+</sup>(2p)的振激伴峰可用于区别Cu<sup>2+</sup>和Cu<sup>+</sup>离子<sup>[4-6]</sup>。

### 5. 价带峰

对一些样品，当原子内壳层光电子能谱不能提供足够的信息来辨别时，可以研究它们的带有指纹性的价带谱。某材料的XPS价带谱是其能态密度的直接量度，而价态谱中具有最低结合能的峰又可认为是研究材料的第一电离势大小的量度。弱结合的价电子在XPS中的光电离截面相当低，因而要获得一个比较满意的信噪比的价带谱，需要较长的累加测量时间。图7-12为一组聚丙烯酸丁酯异构体的价带谱<sup>[3]</sup>。

当同分异构体间原子内壳层结合能差别不大时，它们的价带谱往往具有特定的指纹性，如图7-12所示。

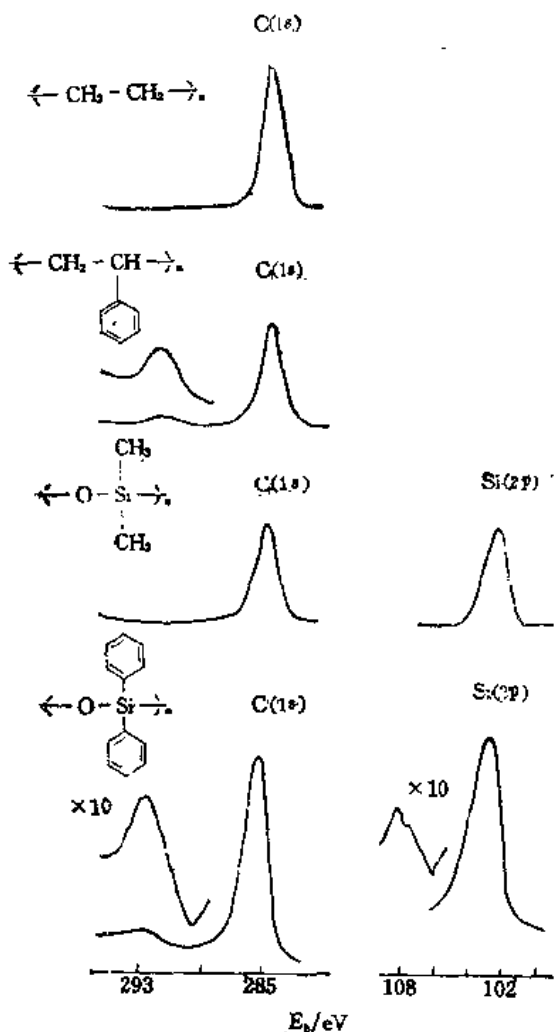


图 7-11 聚乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚苯乙烯及聚二苯基硅氧烷的C(1s)和Si(2p)光电子峰及其振激伴峰

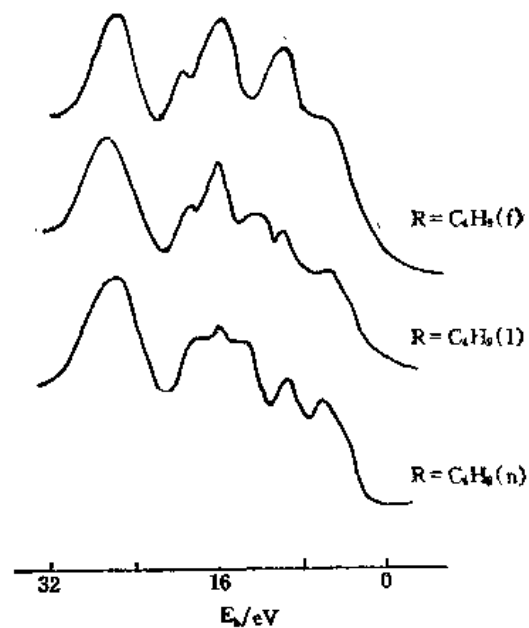


图 7-12 一组聚丙烯酸丁酯异构体的价带谱

### 6. XPS峰相对强度的计算

六氟丙烯 (HFP) 和偏氟乙烯 (VF<sub>2</sub>) 共聚得到一种称为Viton 的高分子材料。分析图 7-13中C(1s) 谱的变化, 可以求算出 HFP 或 VF<sub>2</sub>的百分含量<sup>[5]</sup>。通过测量图7-13中C(1s) 谱中  $\underline{CF}_3$ ,  $\underline{CF}_2$ ,  $\underline{CF}$ 及总C(1s) 谱的面积, 可用下述三种方法计算HFP的百分含量:

(i) 在HFP中, 面积  $\underline{CF}_3 = \underline{CF}_2 = \underline{CF}$

$$\text{所以 HFP}\% = [3 \times \underline{CF}_3 / \underline{C(1s)}] \times 100\%$$

(ii) 因  $\underline{CH}_2 = \frac{1}{2} \times \text{VF}_2$

$$\text{所以 HFP}\% = [1 - 2 \times \underline{CH}_2 / \underline{C(1s)}] \times 100\%$$

(iii) 设  $A = \underline{CF}_2 + \underline{CF} = \frac{1}{2} \times \text{VF}_2 + \frac{2}{3} \times \text{HFP}$

$$\text{且 } 100 = \text{VF}_2 + \text{HFP}$$

$$\text{则 HFP}\% = 6(A - 50) \times 100\%$$

由上述三种方法计算所得结果与预期值比较如表7-1。

从表7-1可见，通过XPS相对峰强度比求算的结果与预期值是相当接近的。

表 7-1 HFP百分含量计算值

数值 样品	计算方法	(i)	(ii)	(iii)
		Viton 40/60	39	40
Viton 30/70		33	32	30

注: Viton40/60表示HFP含40%; Viton30/70表示HFP含30%。

### 7.4.2 高分子材料的表面结构

#### 构

所谓材料的“表面”，是指最外层(~10个原子层，其厚度大约是几个至几十个埃。高分子材料的氧化、老化、降解作用往往是从表面开始的。XPS技术正是以探测材料的表面层为特征，加之样品预处理较为简单和不损伤样品等优点，使它在高分子材料表面结构及表面化学研究中起着越来越重要的作用。

#### 1. 表面老化

图7-14是在不同条件下老化的聚氟的能谱<sup>[12]</sup>。图7-14中显示的光电子能谱是老化前后聚氟的表面S(2p)和C(1s)谱峰。试验在美国加州进行，从二月老化至五月。最底下的谱是老化前的谱峰，代表着这种高分子链重复单元的结构。位

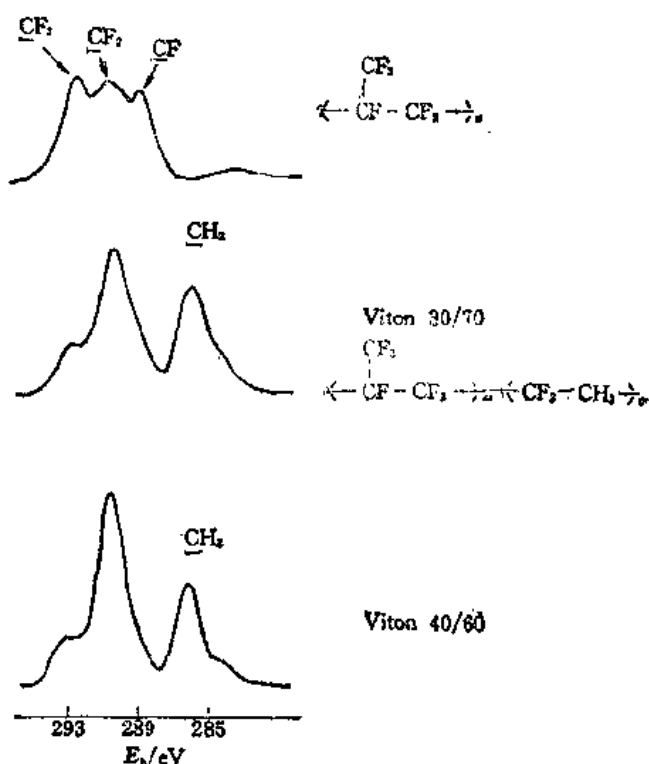


图 7-13 聚六氟乙烯及共聚物Viton的C(1s)光电子能谱图

注: Viton 30/70表示HFP百分含量为30%;

Viton 40/60表示HFP百分含量为40%

于285.0eV的峰归属于仅与氢或别的碳相连的碳原子的C(1s)峰。芳环上的碳显示了振激伴峰，在291.7eV。286.7eV的峰归属于仅与一个氧原子相连接的碳，286.0eV的峰归属于仅与一个硫原子相连接的碳。上述高分子薄膜在自然界老化三个月后，在不同的条件下发生了不同的变化。阳光被遮住、没有直接曝晒的样品的能谱没有明显的变化，说明聚氟的热稳定性还是比较好的。直接曝晒或面上盖有Pyrex玻璃片进行阳光照射的样品都发生了明显的变化：C(1s)出现了286.6eV的C—O新峰及287.9eV的新峰O—C=O。这些都是聚氟光氧化的产物。S(2p)谱出现了有趣的变化：直接曝晒的样品S(2p)强度减弱了，这是因为光氧化

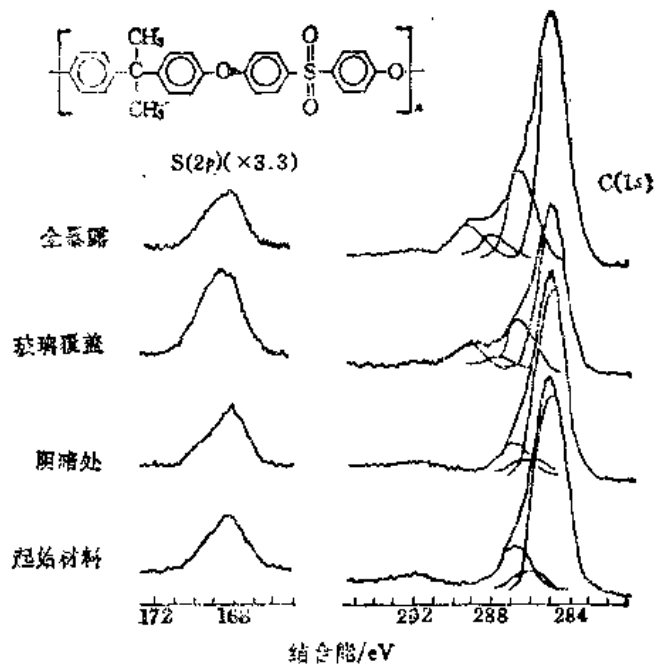


图 7-14 在不同条件下老化的聚苯表面的S(2p)及C(1s)图

后失去了一小部分SO<sub>2</sub>；用Pyrex玻璃片过滤阳光的样品的S(2p)强度反而明显地增强，且向高结合能区域移动，这是因为在滤过的光线照射下，氧化中间体过氧化硫存在寿命较长，与此同时本体内的SO<sub>2</sub>向表面扩散的缘故。由此可见，通过对材料表面结构的XPS剖析，可以得到关于自然老化过程的丰富信息。

## 2. 等离子聚合反应

五氟代苯除了可作为亲核反应原料之外，在分子领域看起来没有什么值得研究的。但是它却很容易发生等离子体聚合，如图7-15<sup>[13]</sup>。

图7-15为五氟代苯沉积在金表面的等离子体聚合反应产物的光电子能谱。实际上，无论比较F(1s)及C(1s)谱峰面积，还是单独比较C(1s)中各子峰的面积，都可发现C:F值没有改变，且与原料物的C:F值相近。C(1s)的精细结构显示了与CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>、CF及C相应的结合能。其中结合能最高的子峰，对应于与CF组分相连的π→π\*振激伴峰，说明聚合产物中存在不饱和结构。光电子能谱的变化显示了五氟代苯在等离子体聚合过程中分子进行了重组。

## 3. 共聚物表面元素富集及抗血凝材料的表面结构

用XPS分析共聚物，发现某些元素或成分在表面有富集的倾向，即材料的表面组成与材料的本体组成不一致。例如，聚苯乙烯-聚环氧乙烷嵌段共聚物表面聚苯乙烯含量明显地高于本体。而且，从不同溶液中浇铸出来的样品具有不同的表面结构。图7-16为含21.4%（摩尔）聚苯乙烯的嵌段共聚物的O(1s)及C(1s)电子能谱，样品分别从氯仿、乙苯、硝基甲烷溶液中铸膜制得<sup>[12]</sup>。



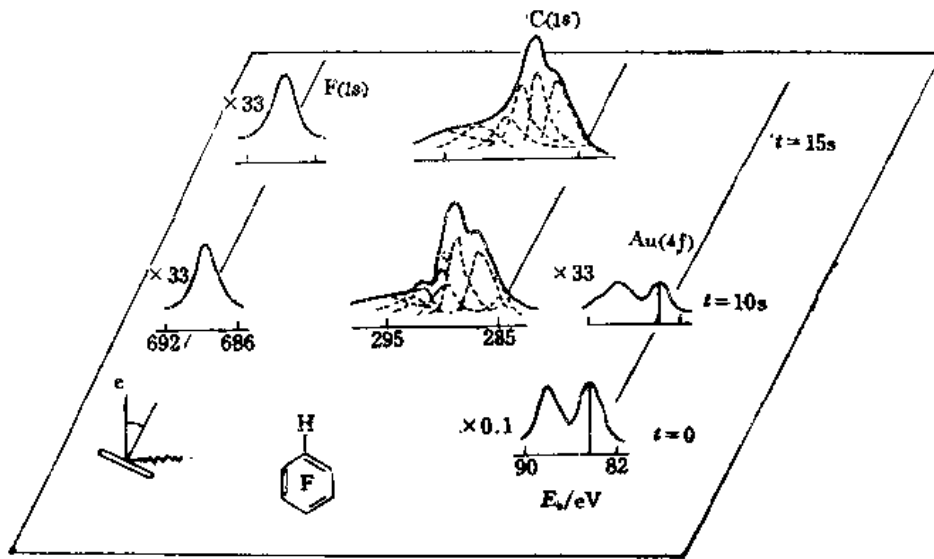


图 7-15 沉积在金表面的五氟代苯等离子体聚合物的光电子能谱图

图7-16中285.0eV峰归属于聚苯乙烯中的碳原子，而286.5eV处的C(1s)峰及533.0eV处的O(1s)峰则归属于聚氧化乙烯部分。两种成分的摩尔比可以直接由两种C(1s)峰的相对强度，或者由O(1s)/C(1s)之比计算出来。虽然本体中聚苯乙烯含量仅21.4%，但从三种溶液中浇铸出来的样品表面则分别含46%，67%和50%。聚苯乙烯在表面的富集，给这一嵌段共聚物带来了特殊的力学性能：它的表面显得较硬，而本体则较柔软。

抗血凝高分子材料是目前高分子科学及医学界感兴趣的新材料。材料中某一成分在表面的富集现象，可进一步提高或降低其生物相容性。作为医用高分子材料，除了要求它有一定的强度、稳定性、耐热性之外，还要求它具有良好的血液相容性。材料的表面结构及表面性能是形成血栓的主要原因。聚氨酯材料是一类较好的医用材料，已被广泛地用于医学临床，如人造心脏、人造血管、人工骨等，但是这些人造器官表面仍易形成血栓。为了解决这一难题，人们对聚氨酯材料的改性进行了探索。常用的方法是对软段用聚硅氧烷进行嵌段共聚，或用侧链上含氟的聚二元醇进行共聚。由于硅与氟元素有良好的抗血凝效果，且在材料表面

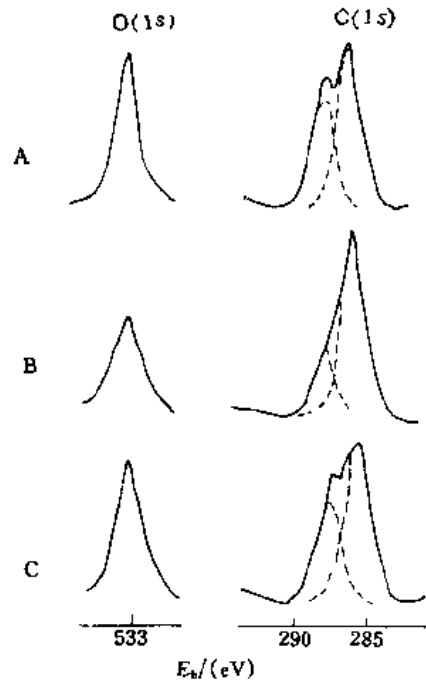


图 7-16 聚苯乙烯-氧化乙烯嵌段共聚物的光电子能谱图

A. 氯仿溶液铸膜样品，表面聚苯乙烯的摩尔分数为0.46；B. 乙苯溶液铸膜样品，表面聚苯乙烯的摩尔分数为.67；C. 硝基甲烷溶液铸膜样品，表面聚苯乙烯的摩尔分数为0.50

注：本体样品中聚苯乙烯的摩尔分数为0.21

有高度富集的特点，因而只需用少量的含硅或含氟成分与聚氨酯共聚，即可获得良好的生物相容的表面。表7-2中的数据是三种不同配方的聚氨酯-聚硅氧烷复合体系中主要元素在表面及在本体中含量的比较<sup>[14]</sup>。

表 7-2 XPS分析聚氨酯-聚硅氧烷嵌段共聚物各主要元素的含量

成分比例 MDI/BD/PTHO/ATPS	部 分	主要元素百分含量			
		C	O	Si	N
3/2/0.9/0.1	表 面	41.8	44.3	9.8	4.1
	本 体	77.6	18.2	1.2	3.0
3/2/0.7/0.3	表 面	40.5	44.3	11.8	3.4
	本 体	75.0	18.2	3.5	3.3
3/2/0.5/0.5	表 面	39.6	43.8	12.4	4.2
	本 体	72.6	18.2	5.7	3.5

注：本体含量由成分比例计算而得。MDI为异氰酸酯，BD为丁二醇扩链剂，PTHO为聚酯，ATPS为聚硅氧烷。

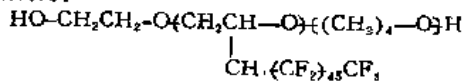
由表7-2可知，本体共聚物含硅1.2%，3.5%及5.7%时，材料表面50到100 Å 内的硅含量分别达9.8%，11.8%及12.4%。这样，在嵌段共聚物中只需接上少量聚硅氧烷成分，表面部分即可含有相当多的硅的含量。

将含氟支链的聚二元醇作软段扩链剂，制得聚氨酯共聚物，在制膜过程中一面与水接触，另一面与空气接触，用XPS测得氟含量如表7-3。

表 7-3 含氟聚氨酯本体与表面氟含量比较

聚 氨 酯	含 氟 原 子 百 分 数		
	本 体	与空气接触表面	与水接触表面
PEU-33-F-0	—	—	—
PEU-33-F-2	2	31	30
PEU-33-F-3	3	31	29
PEU-33-F-5	5	39	32
PEU-BD-33	25	37	32

注：PEU-33-F-0表示MDI含量为33%，氟含量0%；BD表示用丁二醇作扩链剂；聚二元醇的结构为：



由表7-3中数据可知：①表面含氟量明显高于本体，例如样品PEU-33-F-2中，本体仅含氟2%，但表面含氟达31%。②聚合物与水及空气接触生成的膜的表面含氟量相仿。③当用BD作硬段时，虽然本体中含氟量较高，但表面氟含量却没有明显的增加。通过XPS分析表面结构，对选用适当的嵌段比例具有重要的指导意义。

#### 4. 表面吸附物的分子取向

金属表面单分子吸附层官能团排列方向，除可用红外反射吸收光谱、表面增强拉曼散射

光谱测定外, 还可用XPS的变角技术测定被吸附分子中各种原子离表面的远近距离。表7-4及表7-5分别为用变角XPS技术测得的苯硫酚及对氯苯硫酚通过升华和气态吸附到银表面的元素百分含量及元素比例。由表7-4可知, 当电子逸出表面的发射角由90°变为15°时, 元素比C/S由10变为70。而表7-5数据也有类似的变化: 当电子逸出角由90°变为15°时, 元素比C/S由10变为60, Cl/S由2.5变为17。虽然S(2p)测量值由于非弹性散射偏低, 但上述变化趋势却是一致的。由变角XPS数据可知, 在单分子层吸附物中, S离金属最近, 苯环稍远一点, 氯原子在最外边<sup>[15]</sup>。

表 7-4 单分子层C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH吸附在Ag表面的变角XPS数据(元素百分含量及元素比)

元 素	电 子 逸 出 角		
	90°	45°	15°
Ag	51	40	28
C	45	57	71
S	4	3	1
C/S	10	20	70

表 7-5 单分子层ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH吸附在Ag表面的变角XPS数据(元素百分含量及元素比)

元 素	电 子 逸 出 角		
	90°	45°	15°
Ag	44	35	20
C	42	49	62
Cl	10	13	17
S	4	3	1
C/Cl	4.2	3.8	3.4
C/S	10	16	60

结合XPS及表面增强拉曼散射的数据, 可以得出苯硫酚及对氯苯硫酚在银表面化学吸附状态如图7-17<sup>[16]</sup>。

### 5. 表面配位化学反应

咪唑与金属离子形成的配合物不但因作氧化-还原催化剂受到人们的重视, 而且具有重要的生物化学意义。但是金属银与咪唑的直接反应还是最近才有报道的。采用XPS及表面增强拉曼散射、红外反射吸收光谱研究证实了在共吸附的氧作用下, 咪唑可与金属银起化学反应, 生成咪唑银盐, 以配位化学膜的形式覆盖在银表面<sup>[17]</sup>。图7-18为咪唑从溶液中吸附到银片表面的C(1s), N(1s)及Ag(3d)的XPS谱。

从图7-18可见, C(1s)呈现三重叠合峰, 其中284.8eV相应于作为基准物空压机油的结合能。285.9eV及287.8eV表明咪唑环上有两种不同的碳; 400.0eV相应于N(1s)结合能。固态咪唑的能谱呈现三种C(1s)及两种N(1s)的结合能, 这是由于咪唑分子中三个碳原子

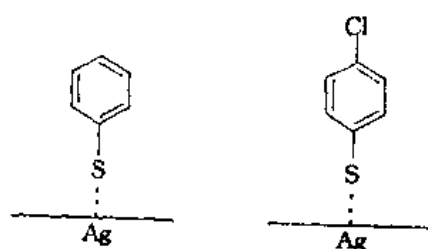


图 7-17 单分子层苯硫酚及对氯苯硫酚吸附在金属银表面的排列方向

的电子环境不同，两个氮原子的电子环境也有区别的缘故<sup>(11)</sup>。吸附在银片表面的咪唑发生了化学反应，形成咪唑阴离子，负电荷分布在共轭体系中，使两个氮原子无法区别，所以只呈现出两种C(1s)结合能和一种N(1s)结合能，图示如下(图7-19)。

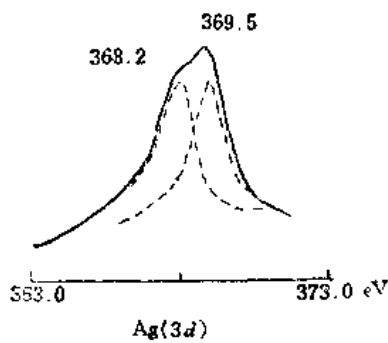
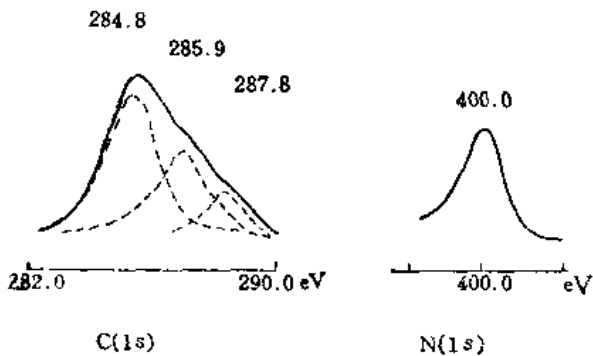
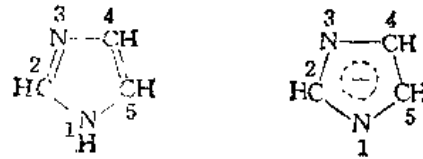


图 7-18 咪唑化学吸附在银片表面的C(1s), N(1s)和Ag(3d)能谱

由银表面上咪唑中所含几种原子的光电子峰的面积，计算出C<sub>(285.9)</sub>:C<sub>(287.8)</sub>:N的原子比



N(1s) 402.3eV(1)	N(1s) 400.0eV(1和3)
400.7eV(3)	
C(1s) 287.2eV(2)	C(1s) 285.9eV(4和5)
285.7eV(4)	287.8eV(2)
286.5eV(5)	

图 7-19 咪唑(左)及咪唑阴离子(右)的N(1s)及C(1s)结合能

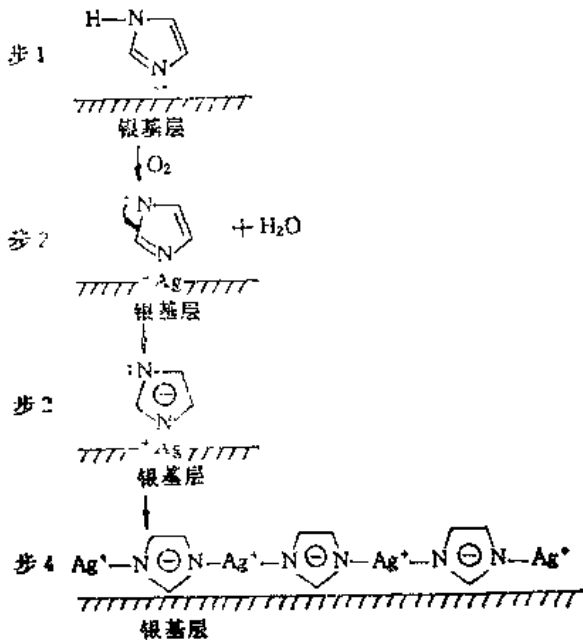


图 7-20 咪唑在银表面配位化学反应历程示意图

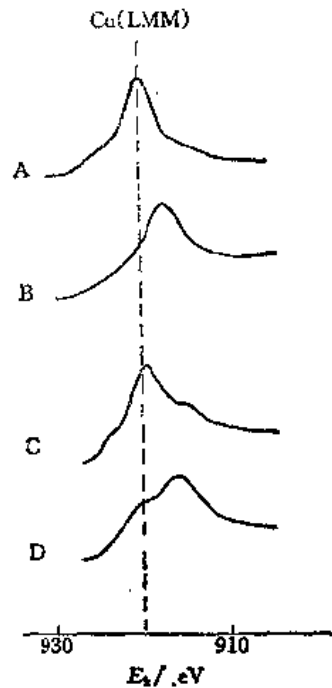


图 7-21 铜的俄歇电子能谱

A. 氦离子刻蚀后的铜表面; B. Cu<sub>2</sub>O模型化合物;  
C. 在氮气保护下巯基苯并咪唑及附在铜表面;  
D. 在空气存在下巯基苯并咪唑吸附在铜表面

近似等于2:1:2。此外，N(1s)结合能下降，是由于N原子外层电子云密度增加，提高了屏蔽效应阶段。峰强的变化及结合能的位移都证实了咪唑阴离子的存在。涂了咪唑的银片表面Ag(3d<sub>5/2</sub>)的结合能谱出了368.2eV及369.5eV二个谱带，前者归属于Ag(0)，后者相应于Ag(+1)<sup>[11]</sup>。Ag(0)及Ag(+1)的3d电子结合能被同时观察到了，说明银表面的咪唑银盐是极薄的一层。由于每个咪唑阴离子可与两个银离子配位，而每个银离子也能与两个氮原子结合，因而最终产物是配位聚合膜，覆盖在金属表面。反应历程如图7-20所示<sup>[12]</sup>。

在研究铜表面与咪唑类化合物配位聚合反应时，由于用XPS内层结合能无法区别一价铜离子与零价铜离子的结合能，而用X射线激发的俄歇谱线进行研究。图7-21为巯基苯并咪唑与铜表面起化学反应的俄歇谱线<sup>[9]</sup>。

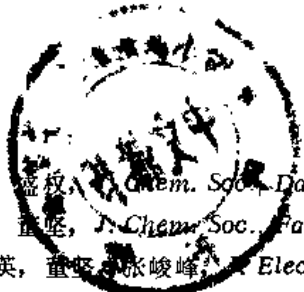
由图7-21可见，在氮气保护下巯基苯并咪唑吸附在铜片表面后，铜的价态与氫离子刻蚀后的表面相似，在接触空气后，发生化学反应，生成巯基苯并咪唑铜(+1)盐<sup>[9]</sup>。

## 7.5 结 语

由上述可见，由于XPS技术的表面灵敏性，所以对高分子材料的表面处理、反应及其涂膜等的分析很有效。目前XPS技术的应用还在不断扩大，它已成为高分子材料鉴定中不可缺少的测试手段之一，且在某些方面具有独特性。但光电子能谱主要提供关于分子中原子的近程结构信息，因而在研究高分子材料表面结构时，需要与分子光谱（如红外、拉曼光谱等）配合使用，才能得到关于表面结构和表面化学反应的更完整的信息<sup>[15~21]</sup>。

## 参 考 文 献

- [1] T. A. 卡尔森,《光电子和俄歇能谱学》,王殿勋、郁向荣译,科学出版社,1983
- [2] 何曼君,陈维孝,董西快编,《高分子物理》,复旦大学出版社,1991
- [3] 朱善农等著,《高分子材料的剖析》,科学出版社,1988
- [4] 张永福,江经猷,包伟国,有机化学,3,217,1983
- [5] 薛奇,张峻峰,石高全,武培怡,*J. Chem. Soc., Perkin Trans., II*, 33, 1989
- [6] H. Tompkins, D. Allara, G. Pasteur, *Surf. Interface Anal.*, 5, 101, 1983
- [7] 薛奇,江善根,黄学英,石高全,*J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1487, 1988
- [8] 薛奇,丁建夫,武培怡,嵇根定,*J. Electroanal. Chem.*, 270, 163, 1989
- [9] 薛奇,黄学英,丁建夫,*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87(8), 1229, 1991
- [10] 薛奇,丁建夫,陆萍,董坚,*J. Phys. Chem.*, 95, 7380, 1991
- [11] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photo Electron Spectroscopy*, Wiley, New York, 1983
- [12] A. Dilks, *Anal. Chem.*, 53(7), 805, 1981
- [13] D. T. Clark and M. Z. AbRahman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 19, 2129, 1981
- [14] 余学海, A. Z. Okkema, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1777, 1990
- [15] 薛奇,马敏,张峻峰,陆云, K. T. Carron, *J. Colloid and Interf. Sci.*, 150(1), 1, 1992
- [16] 薛奇,张峻峰,丁建夫,马敏,物理化学学报,7(6),708,1991
- [17] 薛奇,戴庆平,江善根, *J. Am. Chem. Soc.*, 110(8), 2393, 1988



[18] 薛奇, 董坚, 盛权, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 409, 1991  
[19] 薛奇, 盛权, 董坚, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87(7), 1021, 1991  
[20] 薛奇, 黄学英, 董坚, 张峻峰, *J. Electroanal. Chem.*, 310, 1991  
[21] 薛奇, 董坚, *Polymer*, 32(18), 3433, 1991