

红外光谱及二维相关光谱在讲解聚合物“玻璃化转变”概念的应用

付中禹,刘伯军,张会轩*,周 超,吴广峰

(长春工业大学化学工程学院高分子材料与工程系,长春 130012)

摘要:玻璃化转变是聚合物的一种普遍现象,也是高分子物理教学过程中的一个重点内容。对玻璃化转变的本质进行深入透彻地讲解,有利于学生加深对高分子结构、高分子材料的性能和高分子链运动的统计学三个紧密相连部分的融会理解。针对目前教学过程中主要基于差示扫描量热法进行非晶态聚合物玻璃化转变温度概念讲解的不足,本论文交流了在教学过程中采用红外光谱(FTIR)及二维相关光谱讲解玻璃化转变温度时的运用以及教学效果分析。从实际的教学效果看,应用 FTIR 确定聚合物的玻璃化转变温度既可以培养学生的探索精神,又能使学生了解新的研究方法并拓宽科学视野。

关键词:聚合物;玻璃化转变;FTIR;二维相关光谱

引言

玻璃化转变是聚合物的一种普遍现象,因为即使是结晶聚合物也会有非晶区的存在^[1]。根据非晶态聚合物力学性质随温度变化的特征,可以把非晶态聚合物按温度区域划分为三种力学状态:玻璃态、高弹态和黏流态,如图 1 所示。

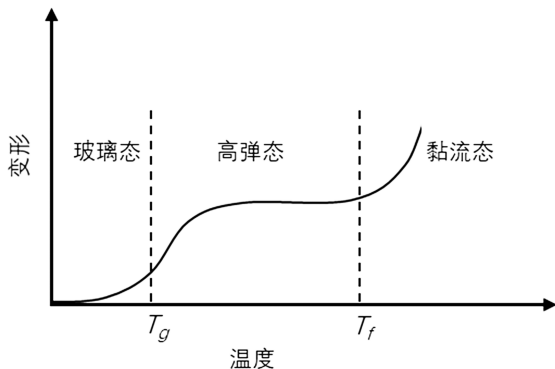


图 1 非晶态聚合物的温度变形曲线

Figure 1 Temperature deformation curve of amorphous polymer

玻璃态与高弹态之间的转变称之为玻璃化转变,对应的转变温度称为玻璃化转变温度,简称玻璃化温度,通常用 T_g 表示^[2]。而高弹态与黏流态之间的转变温度称为黏流温度,通常用 T_f 表示^[2]。玻璃化转变温度是非晶态聚合物作为塑料与橡胶使用的重要指标,当温度升高至玻璃化转变温度时,材料便失去塑料的性能,变成高弹态的橡胶;而作为橡胶使用的材料,当温度低于玻璃化转变温度时,便会失去橡胶的高弹性,变为脆而硬的塑料。此外,在玻璃化转变发生时,材料的比热容、热膨胀系数、自由体积、黏度以及折光指数等重要参数都会发生一个突变^[2]。因此,玻璃化转变是聚合物的一个非常重要的性质,也是高分子物理学课程中的重要概念之一。对玻璃化转变的本质进行深入透彻的讲解,有利于学生加深

对高分子结构、高分子材料的性能和高分子链运动的统计学三个紧密相连部分的融会理解。

差示扫描量热法(DSC)是教学过程中最常采用的讲解玻璃化转变的方法之一^[3]。在 DSC 测量得到的热流曲线中,会出现一个台阶式的上升,由此可以确定玻璃化转变温度 T_g ,如图 2 所示。

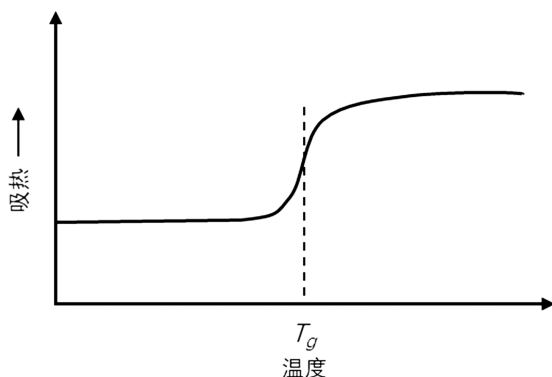


图 2 典型非晶聚合物玻璃化转变时的 DSC 曲线

Figure 2 DSC curves of typical amorphous polymers during glass transition

但 DSC 是以量热为基础进行 T_g 的测量,其结果仅为样品的热力学宏观统计信息,并不能反映聚合物分子链在转变期间更为细致的,诸如构象的转变以及分子间相互作用等结构变化信息。在实际教学过程中发现,学生对玻璃化转变只是停留在“冻结”状态变为“解冻”状态这一层面。而从本质上讲,玻璃化转变是高分子链运动方式的转变,但是关于高分子链运动方式改变的信息却不能从 DSC 曲线中得到,而且 DSC 曲线在玻璃化转变时并不是发生转折,而是弯折,从而使对于玻璃化转变的本质理解过于笼统,甚至出现困惑。由于对聚合物结构的敏感性,傅里叶变换红外光谱(FTIR)近年来成为研究聚合物玻璃化转变以及与玻璃化转变密切相关的物理老化现象的有利工具^[4~6]。红外光谱、二维相关光谱以及扰动相关移动二维光谱(PCMW2D)在研究聚合物的构象转变发生时所对应的临界条件和分子相互作用方面具有很大的优越性,因此不仅能用来确定聚合物的 T_g ,还可以从构象和分子间相互作用的角度来解释玻璃化转变现象^[7, 8]。下面以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为例,谈论一下变温 FTIR 以及二维相关光谱在讲解玻璃化转变时的应用。

1 FTIR 在讲解玻璃化转变温度的具体应用

首先交代一下构建二维相关光谱的基本流程,方便学生建立 FTIR 以及二维相关光谱的直观认识,具体流程如图 3 所示。

首先,通过薄膜法制备了适当厚度的 PMMA 薄膜;然后,采用变温附件进行红外测试,典型结果如图 4 所示。

此时,为了使学生更好地理解 FTIR 在确定 T_g 的具体过程,需要和学生共同分析一下 PMMA 变温 FTIR 谱带的主要归属。其中 $3100\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 主要是 C—H 伸缩振动产生的吸收峰; 1730cm^{-1} 主要是 C=O 伸缩振动产生的吸收峰; $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 主要是 C—O 伸缩振动产生的吸收峰并且对分子链构象变化非常敏感^[8],是确定玻璃化转变温度需要重点分析的谱带。为了更加清晰地辨别由于温度变化而导致的光谱强度变化,对 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内的光谱采用一阶导数处理,结果如图 5 所示。然后对一阶导数的光谱进行二维相关分析,结果如图 6 所示。这里需要和学生讲解一下 PCMW2D 的读谱规则:同步谱图中的相关峰($A\text{ cm}^{-1}, b^\circ\text{C}$)表示波数为 $A\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰在 $b^\circ\text{C}$ 发生了速率最快的转变,即玻璃化转变温度;异步谱中一般成对存在相关峰($A\text{ cm}^{-1}, a^\circ\text{C}$)和($A\text{ cm}^{-1}, c^\circ\text{C}$),表示 $A\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰在 $a^\circ\text{C}$ 开始变化,而在 $c^\circ\text{C}$ 变化停止。因此,结合 PDMW2D 同步谱和异步谱中的相关符号,可以得到玻璃化转

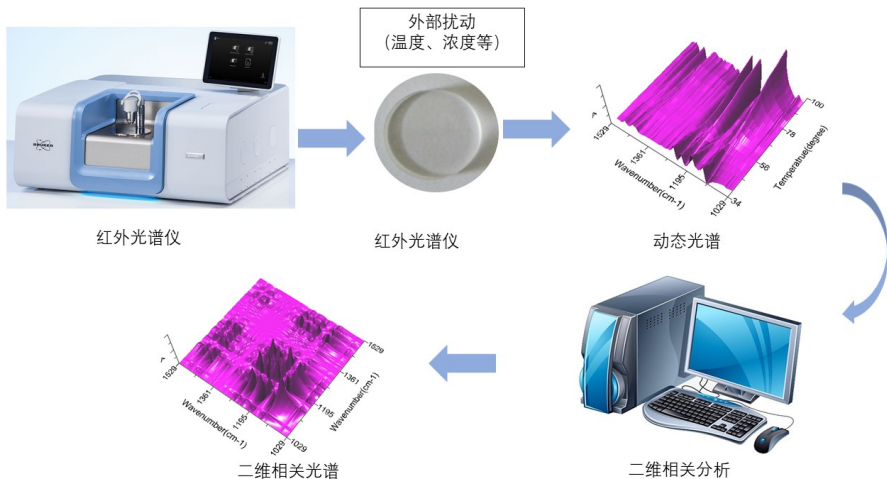


图 3 构建二维相关光谱的基本流程

Figure 3 The basic process of constructing two-dimensional correlation spectra

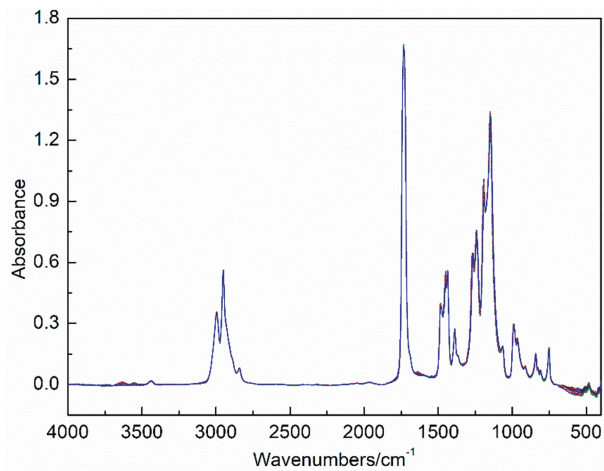


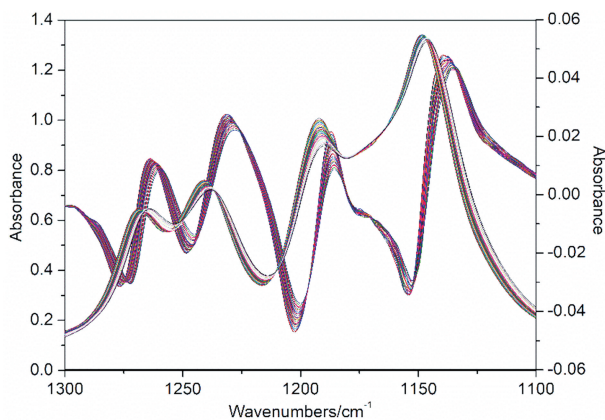
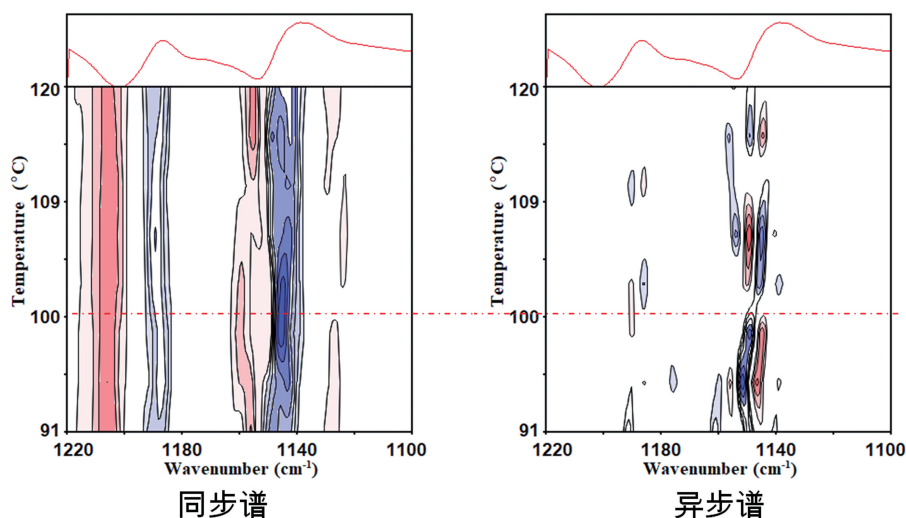
图 4 PMMA 薄膜的变温 FTIR 谱图

Figure 4 Temperature dependent FTIR spectrum of PMMA film

变的起始点、终止点等信息。图 6 中结果显示,PMMA 大分子链的构象在 100℃ 附近产生了明显的转变,表明 PMMA 的玻璃化转变温度在 100℃ 附近,这也与 DSC 的测试结果相符。同时从图 6 中还可以得到玻璃化转变的起始温度和终止温度分别在 95 和 105℃,说明玻璃化转变并不是一个确定的温度,而是一个温度范围,也表明处于不同环境中的同一类链段结构的活化能是不同的。这些信息可以加深学生对于玻璃化转变本质的理解。

2 运用 FTIR 讲解玻璃化转变温度的优势与教学效果分析

首先,绝大多数聚合物的 FTIR 光谱的谱带归属比较明确,学生很容易通过基团的运动联想到链段的运动,更加深入地理解玻璃化转变的本质及其影响因素,加深学生对于高分子结构、高分子材料的性能和高分子链运动的统计学三个紧密相连部分的融会理解;其次,通过 FTIR 分析可以发现分子主链以及不同基团的玻璃化转变温度是不完全相同的,这可以使 学生更加深入地理解 DSC 曲线的玻璃化转变是样品 的热力学统计信息这一说法,加深对不同测试方法优缺点的理解;最后,通常 FTIR 在本科教学阶段

图 5 1300~1100cm⁻¹ 范围内的 FTIR 及一阶导数谱图Figure 5 FTIR spectra in the range of 1300-1100cm⁻¹ and first derivative spectra图 6 1215~1100cm⁻¹ 范围内的二维相关谱图Figure 6 Two-dimensional correlation spectra in the range of 1215-1100cm⁻¹

的应用领域仅在研究聚合物的分子结构,通过应用 FTIR 确定聚合物的玻璃化转变温度可以激发学生的好奇心,培养学生的探索精神,使学生了解新的研究方法并拓宽科学视野。

3 结语

通过运用 FTIR 以及二维相关光谱确定非晶态 PMMA 的玻璃化转变温度,加深了学生对于玻璃转变的本质及其影响因素的理解,激发学生学习的能动性,提高授课效果和教学质量,培养了学生的探索精神,使学生了解新的研究方法并拓宽了科学视野。

参考文献:

- [1] Ngai K L. J Non-Crystalline Solids, 2007, 353: 709.
- [2] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理,上海: 复旦大学出版社,1990.
- [3] 曹开宇,高歌. 化学教育(中英文),2019,40: 31~34.
- [4] Magonov S N, Shen D, Qian R. Die Makromol Chem, 1989, 190: 2563.
- [5] Caminiti R, D' Ilario L, Martinelli A, Piozzi A, Sadun C. Macromolecules, 1997, 30: 7970.

- [6] Atkinson J R, Biddlestone F, Hay J N. *Polymer*, 2000, 41: 6965.
- [7] 沈德言. 红外光谱法在 高分子研究中的应用, 科学出版社, 1982.
- [8] Shin H S, Jung Y M, Oh T Y, Chang T, Kim S B, Lee D H, Noda I. *Langmuir*, 2002, 18: 5953.

Application of Infrared Spectroscopy and Two-dimensional Correlation Spectroscopy in Explaining the Concept of “Glass Transition” of Polymers

FU Zhong-yu, LIU Bai-jun, ZHANG Hui-xuan* , ZHOU Chao, WU Guang-feng
(*Department of Polymer Material and Engineering, School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China*)

Abstract:Glass transition, as a common phenomenon of polymer, is a key content in polymer physics teaching. A comprehensive explanation of the nature of glass transition is helpful for students to deepen their understanding of polymer structure, properties of polymer materials and statistics of polymer chain motion. Aiming at the deficiency of the concept of glass transition temperature of amorphous polymer mainly based on differential scanning calorimetry (DSC), this paper discussed the application of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and two-dimensional correlation spectroscopy to explain the glass transition temperature and the analysis of teaching effectiveness. From the actual teaching effectiveness, the application of FTIR to determine the glass transition temperature of polymer can not only cultivate students’ exploration spirit, but also make students understand new research methods and broaden their scientific vision.

Key words:Polymer; The glass transition; FTIR; Two-dimensional correlation spectroscopy