

专·论·与·综·述

高聚物的动态红外光谱研究

沈 德 言

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘要 动态红外光谱法是研究高聚物在外加力场作用下变形或松弛现象的极为有用的手段。本文介绍了动态红外光谱法的实验技术以及若干近期的研究成果。

关键词 红外光谱、动态、高聚物、取向、结晶、构象、应力、应变

在研究高聚物的变形、应力松弛、蠕变以及断裂机理时, 一个很重要的问题是如何观察在这些过程中每一瞬间的高聚物结构变化以及高聚物所承受的应力和应变的关系。红外光谱是表征高聚物结构的有效手段。但是过去使用静态法测量, 只能观测到这些过程终止后高聚物平衡态的结构信息, 为了研究在这些过程中, 处于非平衡态的高聚物结构, 则必须使用动态红外光谱法测量^[1,2]。

这种动态的光谱测量即是把一台特制的小型拉伸装置放在红外光谱仪的样品室内, 而装放样品的位置正好让红外光线通过。这样就可以在对样品施加应力时或拉伸过程中连续测量它的红外光谱, 以观察其结构变化或取向行为。但如使用老式的色散型仪器, 记录速度很慢。即便是提高扫描速度和缩小记录的光谱范围, 记录一张谱图也得一分钟左右, 很难跟踪瞬间的结构变化, 谱图的质量也不够好。如Wool等^[3]在进行聚丙烯膜的应力松弛实验时, 当完成第一次记录后, 应力衰减已超过50%。高应力的键有充分时间发生断裂或通过内部运动把应力释放掉, 得不到最重要的信息。随着付里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪器的发展, 由于其具有高的信噪比、大的能量输出和快速扫描能力等优点以及计算机数据处理能力, 仅需

一秒钟或更短的时间就可以得到一张质量较好的、全区域的红外光谱。特别是近些年来时间分辨光谱技术的发展, 进行一次扫描最短仅需几十毫微秒。现在, 动态付里叶变换红外光谱测量已在高分子研究得到广泛的应用^[4,5]。

1. 拉伸机构

为动态红外光谱测量用的小型拉伸机的设计和结构已有很多文献报道^[3,6,7]。这种特殊设计的拉伸机一般都配有测量应力、应变的装置, 因此可以在样品拉伸过程中, 同时测量其红外光谱和应力-应变曲线。为了测量样品的取向, 还装配有可旋转的红外偏振器, 在测量光谱时, 通过仪器指令控制使偏振光电矢量交替平行和垂直于拉伸方向。

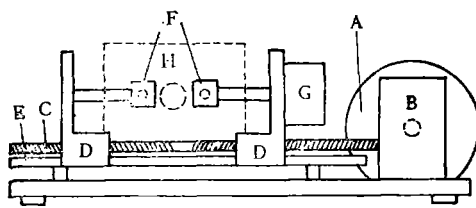


图1 动态红外光谱测量用小型拉伸机结构示意图

图1为我们实验室研制的小型动态红外光谱测量用拉伸机的示意图。图中A为力矩电机, 外接直流电源, 通过改变电压的方向

和大小(5~30 V)可以控制电机旋转的方向和速度; B为50:1的变速齿轮箱; C为反向螺杆, 与变速齿轮箱联结; D为滑座, 固定在滑槽E上, 在反向螺杆C旋转时, 两个滑座相对靠近或远离。两个固定样品的夹具F分别固定在两个滑座上, 这种机构可以确保样品膜在拉伸时, 其被光谱仪测量的中心位置保持不变。其中一个夹具和半导体应力传感器G相联, 当样品承受应力时, 应力传感器会输出毫伏级电压, 通过外接X-Y记录仪记录应力的变化。H为电炉, 中心有孔, 可让红外光穿过。通过外加电源和温度控制器可控制样品拉伸温度。

除了这种螺杆式拉伸机外, 还有一种活塞汽缸型的, 这种拉伸机的特点是反应灵敏, 如可通过外加振荡电源使拉伸机的夹具以一定频率往复振动。

2. 高聚物的取向

使用偏振红外光谱测量谱带的二向色性, 进而可以研究高聚物的取向^[1,2]。通过选择特征的结构谱带, 可以分别测量高聚物中不同结构部分的取向情况。如可以选择晶带和非晶带, 分别测量半结晶高聚物中晶区和非晶区的取向。

有关聚乙烯的动态红外光谱测量曾有许多文献报道^[6-11]。已知聚乙烯光谱中的731和720 cm^{-1} 谱带其跃迁短的方向分别平行于晶胞的 a 轴和 b 轴。图2为聚乙烯膜在拉伸过程中测量的应力-应变曲线以及731和720 cm^{-1} 谱带的二向色性比 $R=A_{\parallel}/A_{\perp}$ 的变化^[11]。这种吹塑的聚乙烯薄膜样品在拉伸前已具有一定取向。其中晶胞的 c 轴(长轴)倾向于垂直薄膜平面取向。 a 轴倾向于平行挤出方向(和拉伸方向相同), 在很小应变时, a 轴和 b 轴的原有取向均稍微增加。当成颈开始后($\varepsilon \approx 1$), b 轴的取向首先减小, 然后又增加。 a 轴取向则向相反方向变化。在进一步拉伸时, a 轴和 b 轴均转变为沿垂直拉伸方向取向, 而 c 轴则沿拉伸方向

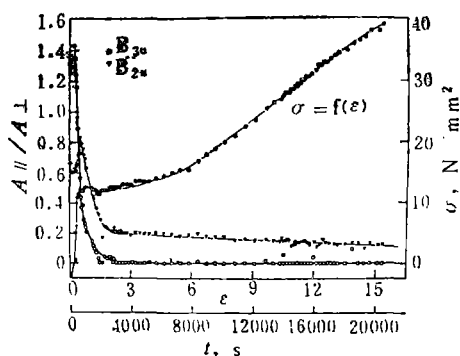


图2 聚乙烯的 CH_2 面内摇摆振动谱带的二向色性比随应变的变化

取向。

在聚酯-聚醚嵌段共聚物拉伸变形的动态红外光谱研究中, Lilaonitkul等^[12]分别选择1716 cm^{-1} 的羰基伸缩振动谱带表征聚酯硬链段的取向和选择2940 cm^{-1} 的C—H伸缩振动谱带表征聚醚软链段的取向。结果表明, 在应变小于20%时, 硬链段分子链倾向于垂直拉伸方向取向。这种倾向随共聚物中硬链段含量增加而更加明显, 这是由于片晶首先取向的结果。软链段的取向也受组分变化的影响。在200%应变时, 共聚物中硬链段含量高的(63%), 其软链段的取向程度越低。

3. 应力诱导高分子链构象结构变化

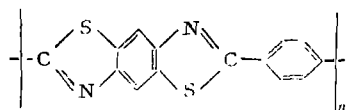
当高聚物在承受应力变形时, 其分子链中某些结构的键长或键角可能发生变形, 也会引起分子链的构象或分子间相互作用力的变化, 结果会使一些与这些结构变化因素有关的红外谱带发生频率位移或强度变化。

红外谱带在外加应力下变形的最典型情况是谱带向低频位移, 并在谱带低频一侧出现“尾部”^[13]。频率的位移和施加的应力成正比, 尾部的出现可认为是由分子链承受应力不均匀而产生一些过应力键造成的。Wool曾对在应力下谱带位移的机理进行了探讨和总结^[13,14]。

Sikka等^[15]在应力诱导聚对苯二甲酸乙

二酯 (PET) 结构变化的研究中指出, 片晶间的微纤结构分子链首先承受应力, 其后把应力传递结晶区。应力使分子链有伸直的倾向, 使乙二醇链段从左右式构象转变为反式构象, 同时引起分子间相互作用力的变化。Sikka 等也研究了无规聚苯乙烯在外加应力下的光谱变化。结果表明, 在应力下所有发生频率位移的谱带均与苯环的振动模式有关, 说明外加应力会使苯环之间的相互作用改变, 引起苯环中电子云分布的变化。

我们研究了聚对苯撑二苯并噻唑 (PBT) 在应力负荷下的结构变化^[17]。PBT 分子结构为:



已知 PBT 红外光谱中的 488、605 和 860 cm^{-1} 谱带为主杂环振动产生的谱带, 其跃迁矩方向垂直于主杂环平面。而 1113、1410 和 3076 cm^{-1} 谱带是由苯环振动产生的, 其跃迁矩方向垂直于分子轴, 但在苯环平面内。根据 PBT 取向薄膜的三维取向测量, 得知上述谱带均沿薄膜厚度方向偏振。说明主杂环平面基本上是平行于薄膜平面, 而苯环则倾向于垂直薄膜平面。也就是说主杂环和苯环之间有一定角度。这结论与 PBT 构象能计算的结果相符。根据构象能计算, 两者之间的平面

角约为 60° 。

图 3 表示 PBT 薄膜在承受应力前后若干红外谱带的强度变化行为。图中实线为承受压力前测量的, 虚线为对样品施加压力 (0.18 GPa) 后测量的。表征主杂环结构的 488 和 605 cm^{-1} 谱带强度没有变化, 而与苯环振动有关的 1113 和 1410 cm^{-1} 谱带强度减弱。由于在正常透射红外光谱测量时, 跃迁矩沿薄膜厚度方向的分子振动对红外吸收没有贡献, 故可以认为, 这两条谱带的跃迁矩进一步转向厚度方向。即说明在外加应力下, 苯环和主杂环之间的平面角增大。

此外, 还发现在 PBT 薄膜承受应力时, 其若干红外谱带向低频位移。其中 1250 cm^{-1} 谱带位移最大, 可达 3 cm^{-1} , 同时在谱带的低频一侧出现尾部。图 4 为在样品膜承受应力后, 应力松弛过程中测量的光谱。图中实线为对样品施加应力后立即测量的光谱 ($t < 0.35$ 秒), 虚线为 140 秒以后测量的结果。两者比较, 变化最明显的是后者低频尾部的减弱, 而谱带的峰值位置和施加应力时的几乎相同, 基本上没有恢复。以上结果说明在快速应力松弛阶段, 过应力键的断裂和应力转移对应力松弛起主要作用。

Theodorou 等^[18]用动态 FTIR 研究无规

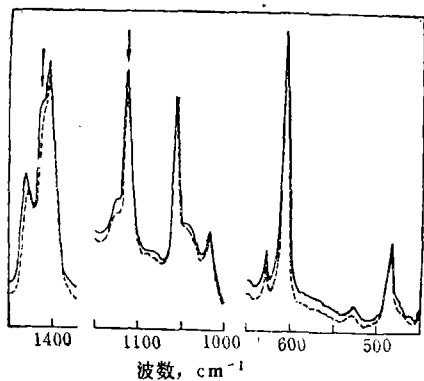


图 3 PBT 薄膜在承受应力前后的光谱变化
——承受应力前; 承受应力后

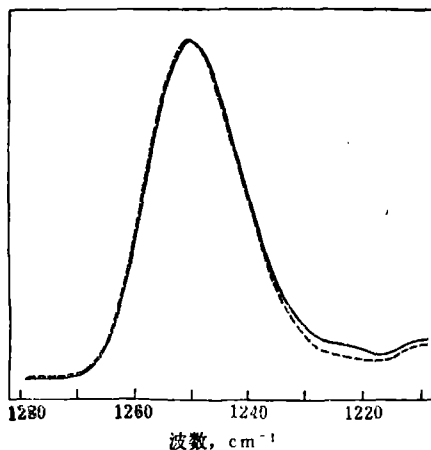


图 4 聚对苯撑二苯并噻唑薄膜在应力松弛过程中测量的红外光谱

聚苯乙烯薄膜在拉伸过程中的构象变化。发现在应力屈服点附近,反式构象结构减小。但通过屈服点以后,反式构象含量又恢复到原来状态。

我们在非晶态聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜拉伸过程的动态FTIR测量中也发现类似的结果^[19]。在PET的红外光谱中,已知 1340cm^{-1} 谱带为反式构象谱带, 898cm^{-1} 为左右式构象谱带, 795cm^{-1} 谱带的强度不随样品结构状态变化,可做为内标谱带。故我们选取吸光度比 A_{1340}/A_{795} 和 A_{898}/A_{795} 表征PET膜在拉伸过程中的构象结构变化。图5为PET膜在 67°C 以 $100\%/分$ 的速率拉伸时的动态FTIR测量结果。可以看到在PET膜拉伸过程中,总的趋势是反式构象结构增加,左右式构象结构减少。但在应力屈服点附近,趋势正好相反,反式构象结构减少,左右式构象结构增加。当承受应力时,PET分子链被拉伸,故有一部分分子链段会从左右式构象转变为反式构象。在到达屈服点时,分子链间的缠结点被破坏,而引起分子链松弛,有一部分分子链段则又从伸

直的反式构象反回到弯曲的左右式构象。因此,上述结果对解释高聚物应力屈服的本质颇有意义。

4. 应变诱导高聚物结晶和晶型转变

当高聚物被拉伸形变时,其分子链会沿着拉伸方向取向排列,从而促使高聚物结晶。使用动态红外光谱测量,可以监测高聚物应变诱导结晶全过程,考察拉伸温度、速率以及拉伸方式对高聚物结晶的影响。

Siesler^[20]用动态FTIR研究硫化天然橡胶的应变诱导结晶过程。在天然橡胶的光谱中,已知归属为 $\text{C}-\text{CH}_3$ 面内变形振动的 1126cm^{-1} 谱带为结晶谱带,而对应 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动的 1662cm^{-1} 谱带对结晶不敏感,可作为测量样品厚度的内标。在拉伸过程中,这两条谱带的吸光度比 A_{1126}/A_{1662} 随应变增加而逐渐增大。当应变恢复时,则比值又逐渐减小,一直回到拉伸前的状态。通过测量这两条谱带的二向色性比 $R=A_{//}/A_{\perp}$ 表明,样品的晶区和非晶区取向均随应变增加而增密,但晶区的取向要高些。一个有趣的现象是,当样品施加一定应变并保持恒定长度的快速应力松弛阶段,样品的结晶度以及取向均有进一步增加。这现象可能有由于在较低的应变诱导结晶的样品中,这快速的应力松弛主要是来自非晶区的贡献。

聚酯-聚醚型多嵌段共聚物是一种热塑性弹性体。我们之前的工作表明^[21],当样品被拉伸3倍以上时,它的软链段的熔点会上升 10°C 以上,当其熔点高于样品所处的环境温度时,就会发生结晶,影响其回弹性。我们又进一步用动态FTIR测量这种共聚物在拉伸过程中结构的变化^[22]。图6是软链段含量为80%的聚酯-聚醚多嵌段共聚物在 13°C 拉伸过程中测量的红外光谱。其中 998cm^{-1} 谱带是软链段的结晶谱带。由图可知,随着样品应变增加, 998cm^{-1} 谱带逐渐增强,说明软链段逐渐结晶。

当结晶高聚物拉伸变形时,由于分子链

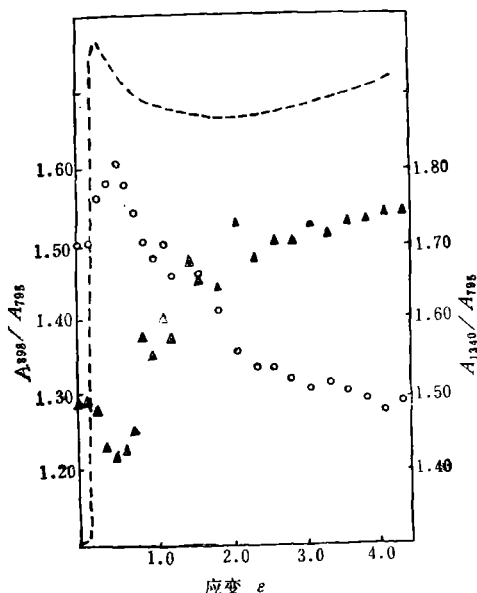


图5 PET膜的应力-应变曲线和构象谱带强度的变化

—▲— A_{1340}/A_{795} —●— A_{898}/A_{795}

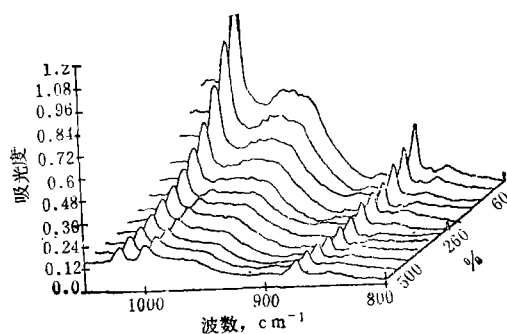


图6 聚酯-聚醚多嵌段共聚物薄膜在拉伸过程中测量的FTIR光谱

被拉伸,也会引起晶型转变。如已知聚偏氟乙烯(PVF₂)通过使用热、机械或电等不同的预处理,可以存在多种晶型。其中 α 型和 β 型是属于正交晶系,其分子链的构象分别为TGTG和TT。Siesler^[23]用动态FTIR技术观察了PVF₂膜在不同温度下拉伸过程中的晶型转变。在75℃温度拉伸过程中,表征 α 晶型TGTG构象的975cm⁻¹谱带逐渐减弱,当拉伸至400%时,该谱带完全消失,说明样品已完全转换为全反式构象的 β 晶型,但是在较高温度下拉伸,这种晶型转换是不完全的。如果在150℃拉伸,则只是使 α 晶型的分子产生取向,基本上没有晶型转换发生。

Holland-Moritz等^[24]在进行聚乙烯拉伸过程的动态红外光谱的研究时发现,随着应变增加,在716cm⁻¹处出现弱的肩带,而且逐渐增强。说明一部分正交晶型转变为单斜晶型。

参 考 文 献

[1] Siesler, H. W., Holland-Moritz, K., "Infrared and Raman Spectroscopy of Poly-

mer", Marcel Dekker Inc., New York, 1980.

- [2] 沈德言编著,“红外光谱法在分子研究中的应用”,科学出版社,北京,1982.
- [3] Wool, R. P., Statton, W. O., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1974, 12, 1575.
- [4] Koenig, J. L., "Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Polymer", in "Advances in Polymer Science", 54, 87, Springer-Verlag Publ., 1984.
- [5] Siesler, H. W., *Pure and Appl. Chem.*, 1985, 57, 1603.
- [6] Siesler, H. W., *J. Mol. Struct.*, 1980, 59, 16.
- [7] Holland-Moritz, K., Stach, W., Holland-Moritz, I., *J. mol. Struct.*, 1980, 60, 1.
- [8] Onogi, S., Asada, T., *J. Polym. Sci.*, 1967, C16, 1445.
- [9] Onogi, S., Sato, T., Asada, T., Fukui, Y., *J. polym. Sci.*, A2, 1970, 8, 1211.
- [10] Holland-Moritz, K., Van Werden, K., *Makromol. Chem.*, 1981, 182, 651.
- [11] Holland-Moritz, K., Holland-Moritz, I., Van Werden, K., *Colloid and polym. Sci.*, 1981, 259, 156.
- [12] Lilanitikul, A., Cooper, S. L., *Rubber Chem. Technol.*, 1977, 50, 1.
- [13] Wool, R. P., *Polym. Eng. and Sci.*, 1980, 20, 805.
- [14] Wool, R. P., Bretzlaff, R. S., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1986, 24, 1039.
- [15] Sikka, S. S., Kaush, H. H., *Colloid and polym. Sci.*, 1979, 257, 1060.
- [16] Sikka, S. S., *Polym. Bull.*, 1980, 3, 123.
- [17] Shen, D. Y., Hsu, S. L., *Polymer*, 1982, 23, 969.
- [18] Theodorou, M., Jasse, B., Monnerie, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 445.
- [19] 龙福金, 闻再庆, 沈德言, 待发表.
- [20] Siesler, H. W., *Colloid and Polym. Sci.*, 1984, 262, 223.
- [21] 沈德言, 徐端夫, 闻再庆, 徐根宝, 高分子通讯, 1981(3), 200.
- [22] 闻再庆, 沈德言, 赵恒奇, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1988, 6, in Press.
- [23] Siesler, H. W., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 2413.
- [24] Holland-Moritz, K., Van Werden, K., *Makromol. Chem.*, 1981, 182, 651.

核磁共振法测定高聚物的结构

—核磁共振二维谱

王德华 许肖龙

(中国科学院武汉物理研究所 波谱与原子分子物理开放实验室)

提 要 介绍了核磁共振 (NMR) 波谱, 尤其是核磁共振二维谱 (2D NMR) 在最近几年内的进展。内容包括怎样用NMR测定高聚物的序列分布、共聚物结构、聚合物的混溶性、聚合物液晶的取向度、分子量、短链度和长链支化度、凝聚态高聚物的多相结构等。

关键词 二维-核磁共振、聚合物结构、高聚物序列分布、聚合物混溶性、聚合物液晶的取向度、短链和长链支化度、固体高聚物的多相结构

一、核磁共振二维谱

有些核 (例如 ^1H 和 ^{13}C) 有核磁矩 $\vec{\mu}$ 。由于热运动, $\vec{\mu}$ 的方向是无规的, 宏观磁化矢 $\vec{M}$ 为零。把试样放入强磁场内, $\vec{\mu}$ 受到磁力作用而取向。取向是量子化的, 宏观磁化矢 $\vec{M}$ 绕磁场 H 旋进。旋进频率正比于 H , 比例系数 γ 叫旋磁比, 是由原子核的结构决定的。旋进频率 ω_0 在无线电波范围。

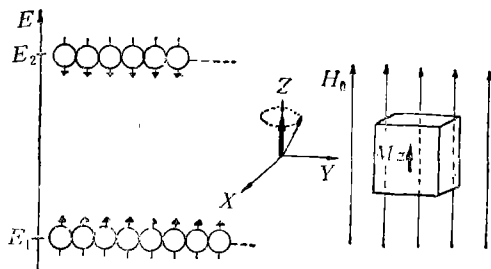


图 1 试样的宏观磁化矢

Dynamic Infrared Spectroscopy of Polymer

Shen Deyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary Dynamic infrared spectroscopy is an extremely valuable tool to study deformation and relaxation phenomena in-situ to the mechanical treatment of polymer. This review is intended to describe the experimental technique and recent application of some polymer systems.

Key words Infrared spectroscopy, Dynamic, Polymer, Orientation, Crystallization, Conformation, Stress, Strain