

镜面反射红外光谱在聚合物分析中的应用

付金栋, 韦亚兵^{*}, 施书哲

(南京工业大学现代分析中心, 南京 210009)

摘要: 简要介绍了镜面反射红外光谱的基本原理以及它在聚合物结构分析中的应用。镜面反射红外光谱在聚合物的表面结构表征中发挥了重要的作用, 可以弥补常规透射红外光谱的不足, 是一种很有实用价值的红外分析方法。

关键词: 红外光谱; 镜面反射; 聚合物; 表面分析

引言

红外光谱在聚合物研究中占有十分重要的地位, 它是聚合物化学及物理结构表征的一种基本手段。但是对于某些特定类型的聚合物, 传统的透射光谱在制样和测量上存在困难, 如硫化橡胶、炭黑填充聚合物、聚合物涂层及表面改性聚合物等。同时, 透射光谱法在制样过程中会破坏聚合物的取向、结晶等物理性质, 限制了红外光谱在聚合物物理结构表征中的应用。为解决透射光谱的这种局限性, 一系列红外反射光谱技术在聚合物结构表征中得到应用, 如衰减全反射(ATR)、漫反射(DRS)、镜面反射(SR)、反射吸收(RAS)及光声光谱(PAS)等^[1-3]。特别是傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和计算机技术的应用, 克服了反射光谱能量低、谱图变形的缺陷, 使得上述反射光谱技术迅速得到广泛应用。镜面反射红外光谱就是其中一种重要的附件技术, 它通过收集表面光洁样品前表面处的红外反射光来获得物质的结构信息。镜面反射技术在聚合物的分子取向、分子构象、炭黑填充聚合物、表面改性聚合物及聚合物涂层等的结构表征中有着重要作用。

1 基本原理

考虑聚合物膜附着在反射基体上的情况, 如图 1 所示^[3]。反射光(R_m)由三部分组成: 前表面反射(R_s)、后表面反射(R_b)和漫长射(R_d)。由下式表示:

$$R_m = R_s + R_d + R_b \quad (1)$$

漫反射是由于聚合物中的颜填料、结晶、空洞及其它非均相物质引起的折光指数的不连续造成的。后表面反射光是二次透射光, 即所谓的反射吸收光谱。镜面反射光谱只需要检测前表面的红外反射光。若三种反射光同时存在, 得到的谱图会因相互干扰而变形。因此, 测定镜面反射光谱时应选择合适的样品使前表面反射光占优势。理想的镜面反射光谱样品应该是光学平整、厚度无限大及均相。这在实际上是不可能满足的, 但应尽量增强前表面反射光而减少其它两种反射光。

作者简介: 付金栋(1976—), 男, 1998年毕业于青岛化工学院橡胶工程专业, 2000年9月进入南京化工大学材料学院攻读硕士学位。主要研究方向为红外光谱在聚合物分析中的应用;

^{*}联系人。

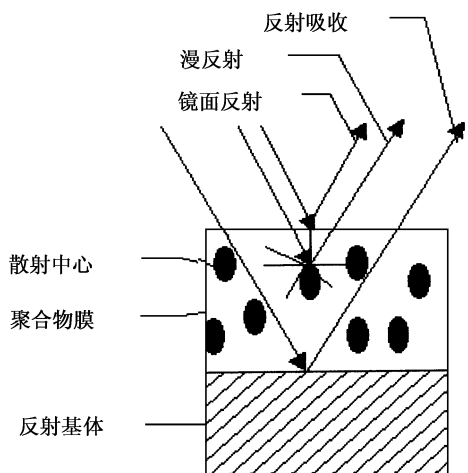


图1 反射光谱中几种不同的反射光组分

相位角 ϕ 有关:

测得的反射率 R , 由下式给出:

$$R = |r|^2 \quad (6)$$

由式(2)、(3)、(5)和(7), 可以得到 n 和 k 在波数 σ 处的方程式:

$$n = \frac{1-R}{1-2R^{1/2}\cos\phi + R} \quad (7)$$

$$k = \frac{2R^{1/2}\sin\phi}{1-2R^{1/2}\cos\phi + R} \quad (8)$$

由上可知, 一旦在全部频率范围内确定相位角 ϕ 的值, 就可以计算出各频率处 n 和 k 的值。通过应用 Kramers-Kronig 关系, 即可由测得的反射率 R 确定 ϕ 值。

$$\phi = \frac{P}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln(R)}{\sigma - \sigma'} d\sigma' \quad (9)$$

其中 P 表示柯西积分的主值。

目前绝大多数商品化仪器上都带有相应的软件包, 上述计算可在计算机上自动完成。

2 镜面反射红外光谱在聚合物结构分析中的应用

2.1 用于研究聚合物分子的取向度

在拉伸、挤出、注射等加工成型过程中形成的聚合物结构单元的取向对材料的宏观物理性质有着显著的影响, 因此对聚合物材料取向度的检测具有重要的实用价值。液晶高分子的取向研究更是目前研究的热点问题。镜面反射红外光谱不需要对样品进行特殊处理, 因而不会破坏聚合物表面分子的物理状态, 已被成功用于聚合物分子取向的研究^[5~9]。

通常使用偏振红外光谱法来研究聚合物材料的分子取向^[10]。只有引起分子或化学键偶极矩

在镜面反射光谱的测量中会出现类似于导数光谱的特征, 给图谱解析工作带来困难。通过数学方法可以从镜面反射光谱得到吸收光谱^[3~4], 即所谓的 K-K (Kramers-Kronig) 变换。

为简化运算, 仅讨论红外光垂直入射的情况。垂直入射时反射光的 Fresnel 方程可以简化为:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2)$$

式中 R 为反射率; n 是材料的折光指数。对于存在吸收的聚合物来说, 折光指数为复数, n^* :

$$n^* = n - ik \quad (3)$$

n 和 k 分别对应物质的折光指数和吸收指数。吸收指数 k 与吸收系数 α 的关系为:

$$\alpha = 2\pi k\sigma \quad (4)$$

σ 是用波数表示的频率。反射系数 r^* 与反射振幅 r 和

$$r^* = |r| e^{-i\phi} \quad (5)$$

变化的振动过程,才能发生能级跃迁,吸收红外光。当一束红外光通过偏振器后,就成为电矢量只有一个方向的红外偏振光。当这束偏振光通过聚合物表面时,如样品中某个基团简正振动的偶极矩变化方向与偏振光电场平行,则对应的该振动模式谱带有最大吸收强度。反之,当偏振光电矢量方向与该振动模式的跃迁矩方向垂直时,这个振动不产生吸收。这种现象称为谱带的红外二向色性。由与某个参考方向平行的偏振光和与之垂直的偏振光得到的谱带吸光度 $A_{//}$ 和 $A_{\perp}$ 之比可以得到该谱带的二向色性比 R , 即 $R = A_{//} / A_{\perp}$ 。红外光谱通常用取向函数 f 来表征高分子链的取向程度,它与红外二向色性比 R 的关系为:

$$f = \frac{(R_0 + 2)(R - 1)}{(R_0 - 1)(R + 2)} \quad (10)$$

其中 R_0 为分子链完全取向的谱带的红外二向色性比。

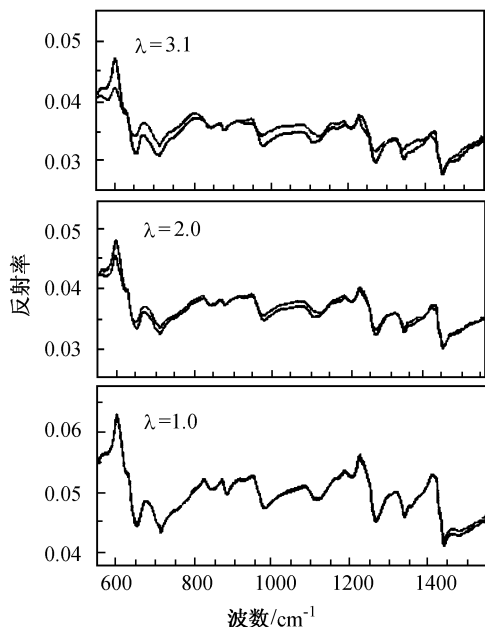


图2 工业 PVC 样品在不同 λ 下的镜面反射偏振红外光谱, 两条谱线分别代表两个不同偏振光方向

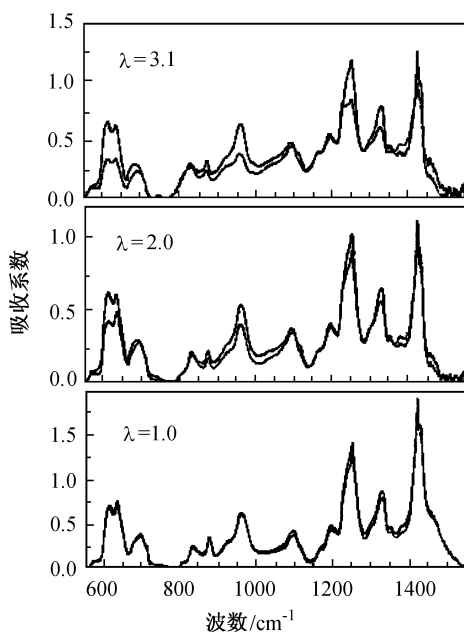


图3 由测得的反射光谱经 K-K 变换后得到的吸收系数光谱

Voyatzis 等^[5]用镜面反射 TFIR 研究了工业 PVC 制品的分子取向,以建立一种在线检测聚合物分子取向的方法,优化生产工艺参数。试样为单轴拉伸下不同拉伸比 λ 的 PVC 试片,分别测得偏振光方向与拉伸方向相互平行和二者垂直的反射光谱。图 2 和图 3 分别是单轴拉伸的 PVC 试样的偏振镜面反射光谱和经过 K-K 变换后得到的吸收系数光谱。当拉伸比 λ 为 1.0 时,两条谱带几乎没有差别。随着 λ 增大,两条谱带出现明显差异,表明 PVC 的取向度逐渐增大。在谱图的 $580 \sim 720$ 、 $900 \sim 1000$ 、 $1220 \sim 1285$ 和 $1300 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ 等区域对入射光的偏振方向最为敏感,它们分别归属于 C—C1 伸缩振动、 CH_2 面内摇摆、 CH_2 弯曲振动和 CH_2 面外摇摆。选取 $580 \sim 720 \text{ cm}^{-1}$ 区域的 C—C1 伸缩振动区域,并对其解卷积分峰,在 613 和 639 cm^{-1} 位置处得到的两个峰较好地反映了拉伸比与二向色性比和取向函数之间的关系。红外光在 C—C1 伸缩振动区域的穿透深度大约是 $20 \mu\text{m}$,而表面效应只在几个分子厚度的部分存在,因此可以认为由红外数据得到的取向函数代

表了基体的取向。

Guévremont 等^[6]用镜面反射红外光谱研究了低拉伸比下 PET 的取向和构象。在 PET 中的乙二醇部分存在两种转动异构体, 旁式和反式构象。这两种不同的构象可以分别在红外谱图中找到各自的归属, 并可进而进行定量分析。通过分析取向和构象单元的含量表明, 只有反式构象可以高度取向, 旁式构象即使在高拉伸比下也很少取向, 在取向过程中会发生构象之间的转变。因此, 不同构象异构体的含量和取向度之间具有相关性。结果表明, 聚合物的总取向度可由反式构象含量和反式构象的取向度确定, 其结果与机械模量有很好的相关性。

随着液晶高分子的发展应用, 它的分子取向成为备受关注的热点问题。在各种加工过程中液晶高分子的分子链会沿着熔体流动的方向取向。Kaito 等^[7]用反射红外光谱法研究了热致性聚酯酰胺液晶高分子的表面取向。图 4 是挤出成型液晶聚酯酰胺的镜面反射红外光谱, 实线代表偏振方向与挤出方向平行的反射光谱, 虚线则是二者垂直的光谱。图 5 为通过 K-K 变换后得到的吸收指数光谱。可以看到, 其中若干个吸收峰具有很大的二向色性, 表明试样表面的高分子链是高度取向的。用公式(10)可以得到样品表面分子链的取向度。

另外, Kaito 等^[8]还研究了聚酯液晶试样的取向分布。分别用偏振镜面反射红外光谱、偏振 ATR 光谱、偏振 FTIR 微区光谱、扫描电镜等测定了样品不同部位的取向度。结果表明, 液晶聚合物表面的取向函数大于样品内部的取向函数, 并提出了液晶高分子样品的结构模型。

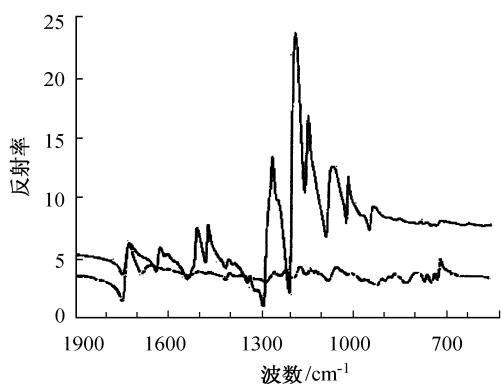


图 4 聚酯酰胺试片的镜面反射光谱, 实线与虚线分别代表偏振方向与挤出方向平行和垂直的谱图

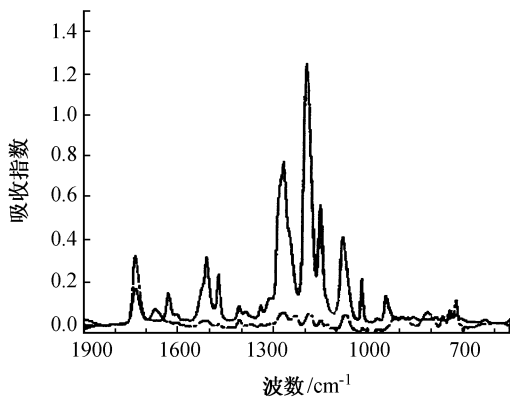


图 5 由反射光谱经 K-K 变换后得到的吸收指数光谱

Bensaad 等^[9]研究了热致液晶高分子注模试片的表面取向。用镜面反射红外光谱测定试片的二向色性, 从而给出了在模具不同位置处分子取向的分布情况, 并比较了熔融温度和填料填充的影响。

2.2 用于研究炭黑填充聚合物

炭黑填充聚合物由于其透光性差, 很难用透射光谱进行测定。虽然炭黑填充聚合物是非均相的, 但是绝大部分穿过样品的光被炭黑吸收, 因此漫反射和后表面反射光接近于零, 检测到的反射光主要是前表面处的镜面反射光, 这使得炭黑填充聚合物适合用镜面反射红外光谱技术进行表征。

Claybourn 等^[3]用镜面反射红外光谱对炭黑填充黑色涂料、聚合物薄膜、粒状物和碳纤维复合材料进行了表征。

一般涂料膜由于厚度过大和颜填料的影响, 不适合使用透射法测量。用镜面反射法测量厚度

为 50 μm 、炭黑含量为 3% 的涂层,未发现漫反射和后表面反射光的干扰。此方法可用于黑色涂料的树脂鉴别、缺陷表征和组分的确定。

聚合物粒料需要经过相应的样品制备才能用于红外检测,但有时为保持聚合物的物理化学性能不受破坏,需要在不对样品进行任何处理的情况下现场测量。用镜面反射红外显微镜对炭黑填充尼龙、EVA、PET 粒料进行表征,得到了满意结果。

在炭黑填充 PE 和 PET 薄膜的测量中发现了由于后表面反射导致的干涉条纹,将薄膜放在一层真空润滑油上可以解决这一问题。但是碳纤维填充的聚合物由于表面漫反射的干扰,不易得到理想的谱图。

总之,只要聚合物样品具有光滑的表面、较高的炭黑用量(大于几个百分数)和厚度(大于 100 μ),均可用镜面反射光进行测量。

2.3 测定热处理聚合物的表面结构变化

聚合物在热处理过程中会发生分子构象及结晶结构的变化。由于反射法的制样过程简单,不会改变样品的物理性质,因而是一种有效的测定方法。

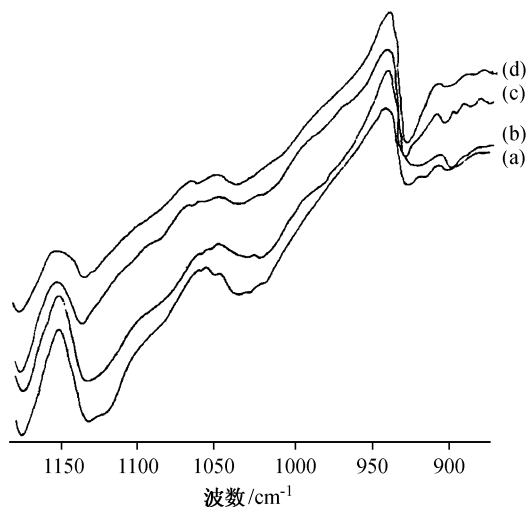


图 6 尼龙 66 在 875~1180 cm^{-1} 处的镜面反射红外光谱

(a) 未处理样品; (b) 120 $^{\circ}\text{C}$; (c) 180 $^{\circ}\text{C}$; (d) 230 $^{\circ}\text{C}$ 下退火

Jawheri 等^[11]研究了注射成型尼龙 66 在退火后表面结构的变化。图 6 是分别对应于未处理样品和分别在 120、180 和 230 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 1h 尼龙 66 的镜面反射红外光谱。通过比较在各个温度下退火样品的镜面反射红外光谱各吸收区域的变化,得到了各自对应的结构单元的结构重排的信息。结果表明,各种结构单元的变化在大致相同的温度范围内发生,在 180 $^{\circ}\text{C}$ 以上时有足够的热能使聚合物链上的各种结构单元以更加有序的方式进行重新堆砌。

2.4 表征表面改性聚合物

Brack 等^[12]用镜面反射近红外和远红外光谱对表面氧化和离子交换的聚乙烯进行了表征。使用铬酸氧化聚乙烯,使得聚合物表面薄层官能化,产生羧酸、酮、醛等官能团。然后使 PECO OH 上的 H 与阳离子进行离子交换。根据镜面反射红外光谱相应特征峰的变化,可以确

定反应过程中发生的变化及反应程度。

3 结论

镜面反射红外光谱具有制样及操作简单及非破坏性的特点,可对聚合物表面进行定性及定量分析。它的应用弥补了红外透射光谱的局限性,拓宽了红外光谱在聚合物中的应用范围,是一种具有实用价值的红外附件技术。随着仪器性能的不断提高和计算机技术的深入发展,镜面反射红外光谱技术必将在聚合物中得到更加广泛的应用。

(下转第 65 页)

Advance in Polyimide/Montmorillonite Nanocomposites

LI Gui-ying¹, ZHANG Qi-zhen¹, WANG Da-qing²

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. Analysis and Test Centre, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract: Polyimide/montmorillonite nanocomposites are prepared by intercalate polymerization. Thanks to the nanoscale dispersion of clay in polyimide matrix and the strong chemical interaction between them, the hybrids show unique physical and fine properties. The characteristics of nanoscale structure, mechanical properties, dielectric constant, coefficient of thermal expansion and gases permeability are discussed.

Key words: Polyimide; Montmorillonite; Nanocomposites; Clay

(上接第 58 页)

参考文献:

- [1] 林 颢. 实用傅立叶变换红外光谱学. 北京: 中国环境科学出版社, 1991: 484.
- [2] 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法. 北京: 高等教育出版社, 1995: 101.
- [3] Claybourn M., Colmbel P., Chalmers J. Appl Spectrosc., 1991, 45(2): 279.
- [4] Pacansky J., England C., Waltman R.J. J Polym Sci., Polym Phys., 1987, 25(4): 901.
- [5] Voytztis G. A., Andrikopoulos K. S., Papatheodorou G. N. Macromolecules, 2000, 33(15): 5613.
- [6] Guévenont J., Aji A., Cole K. C., Dumoulin M. M. Polymer, 1995, 36(17): 3385.
- [7] Kaito A., Nakayama K. Macromolecules, 1992, 25(19): 4882.
- [8] Kaito A., Kyotani M., Nakayama K. J Polym Sci., Polym. Phys., 1993, 31: 1099.
- [9] Bensaad S., Jasse B., Noel C. Polymer, 1999, 40: 7295.
- [10] 吴人洁. 现代分析技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 139-199.
- [11] Jawhari T., Quintanilla L., Pastor J. M. J Appl Polym Sci., 1994, 51: 463.
- [12] Brack H. P., Risen W. M. Jr. Polym Prepr., 1991, 32(3): 653.

Specular Reflection Infrared Spectroscopy in Applications of Polymer Analysis

FU Jin-dong, WEI Ya-bing, SHI Shu-zhe

(Modern Analytical Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The fundamental principles of specular reflection FTIR and its applications in the analysis of polymer structures are introduced in this paper. The specular reflection FTIR plays an important part in the characterization of polymer surface as a valuable analysis tool which can overcome the limitations of traditional transmission infrared spectroscopy.

Key words: FTIR; Specular reflection; Polymer; Surface analysis