

红外二向色性技术在聚合物/无机物纳米复合材料取向结构研究中的应用

袁翠萍^{1,2}, 杨继萍^{1*}, 陈光明^{2*}

(1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191;

2. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190)

摘要: 红外二向色性技术作为聚合物分子取向结构的一种重要研究方法, 近年来已被应用于聚合物/无机物纳米复合与杂化材料的研究。本文结合作者的研究工作, 对近年来聚合物/无机物纳米复合材料取向结构的研究进展进行了综述。首先介绍了纳米复合材料的基本概念和红外二向色性技术的基本原理, 然后结合实例简要介绍红外二向色性技术在聚合物取向研究中的应用, 最后重点综述了采用该技术研究聚合物/无机物纳米复合材料中聚合物分子链取向行为的文献报道。

关键词: 红外二向色性; 取向; 聚合物; 纳米复合材料

引言

纳米复合材料是指分散相尺寸至少在一维方向上处于 1~100 nm 的一类复合材料^[1]。聚合物/无机物纳米复合材料是以聚合物为基体(连续相)、无机物分散相在三维尺寸上至少有一维小于 100 nm 的复合材料。上世纪 80 年代末以来, 聚合物/粘土纳米复合材料蓬勃发展, 迅速成为材料科学领域的重要研究热点之一。近些年来, 随着纳米粒子和纳米科学研究的不断深入, 一大批具有不同结构、形貌和性能(包括功能性质)的无机纳米粒子(包括碳纳米管(CNT)、层状双氢氧化物(LDH)、聚倍半硅氧烷(POSS)和石墨烯等)应运而生, 为新型高性能多功能聚合物纳米复合材料的发展注入了新的活力, 也带来了新的机遇。

聚合物分子链是由众多小分子单元(可达 $10^3 \sim 10^5$ 数量级)通过共价键连接而成的, 其结构远比小分子复杂得多。在化学或物理作用下, 聚合物会发生结构上的一些变化。例如, 在力场作用下, 聚合物分子链会沿着外力的作用方向择优取向, 从而使材料的多种性能呈现出各向异性, 同时材料沿取向方向的力学性能往往显著增大。在聚合物结构的研究中, 红外光谱法是非常重要的研究方法之一, 而红外二向色性技术是从分子尺度上定量研究聚合物分子链取向的有效手段之一^[2~4]。该技术简便有效, 而且对测试样品没有任何伤害, 已被广泛地应用在高分子薄膜和纤维拉伸等过程的取向研究中。另外, 用红外二向色性技术研究聚合物的取向时, 可以分别选择对应于聚合物内不同结构部分(如晶区或非晶区、主链或侧基、硬段或软段)的红外吸收谱带进行测量, 以获得丰富的取向信息。因此, 聚合物分子取向度的测量常常作为聚合物结构与性能研究的一个重要课题。

鉴于在聚合物/无机物纳米复合与杂化材料尤其是聚合物/粘土纳米复合材料领域已有大量综述文献^[5~9], 而目前关于红外二向色性技术研究聚合物/无机物纳米复合材料方面尚未见系统的综述报道。在此背景下, 作者结合自己的研究工作, 对这一方面进行简要综述。

1 红外二向色性技术的基本原理^[10]

红外二向色性法是利用红外偏振光对样品进行红外光谱测量的方法。一个分子是否具有红外活性,

收稿: 2011-01-10; 修回: 2011-03-13;

基金项目: 国家自然科学基金(50873103)和香港王宽诚教育基金会资助;

作者简介: 袁翠萍(1985—), 女, 硕士研究生, 研究方向为聚合物基复合材料;

* 通讯联系人: E-mail: chengm@iccas.ac.cn; jyang@buaa.edu.cn.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

主要取决于该振动模式是否引起偶极矩的变化。只有那些能够引起分子或化学键偶极矩变化的振动过程,才能吸收红外光,从而发生能级跃迁。而且,吸收光的强度与偶极矩变化的大小有关。振动引起偶极矩变化越大,吸收系数就越大,吸收光也相应越强。但是,必须说明的是,红外光谱中吸收光的强弱不仅与偶极矩的变化大小有关,还与偶极矩变化的方向(即振动的方向)有关。如果振动跃迁矩的矢量方向与入射光的电矢量方向相平行,吸收就最强,该谱带称之为平行谱带;反之,如果两者相垂直,就不会产生吸收,该谱带称为垂直谱带。

通常情况下,由红外光源发出的光是自然光,其电矢量沿垂直于传播方向的平面上平均分布,在各个方向上都有振动,所以对于样品中任何方向的红外活性振动都会产生吸收谱带。当入射光为偏振光时,平行谱带在平行偏振光的红外光谱图中吸收增强,垂直谱带则强度下降;垂直谱带在垂直偏振光红外光谱图中谱带增强,平行谱带则强度下降。对于偏振光来说,某简正振动谱带的吸收强度正比于 $(\mathbf{M} \cdot \mathbf{E})^2$,其中 $\mathbf{M}$ 为该简正振动的跃迁矩, $\mathbf{E}$ 为入射光的电矢量。偏振红外光谱中,红外吸收谱带的强度随偏振光方向的改变而发生明显起落的现象,称为谱带的红外二向色性。

由于偏振红外光谱只有在测定具有一定取向程度、或测定有序排列的分子时才具有不同于一般光谱的偏振红外光谱特征,即谱带具有二向色性。通过谱带的二向色性比数值的大小与变化即可得到分子的结构或取向的信息。

对于单轴拉伸的线性聚合物样品,其分子链沿拉伸方向取向,而沿着垂直于拉伸方向的截面上则是无规排列的,这种取向类型称为单轴取向。如果用入射偏振光的电矢量分别平行和垂直于拉伸方向进行测量,所测得的红外光谱分别称为平行和垂直光谱,对应某一振动模式谱带的红外吸收强度分别用 $A_{//}$ 和 $A_{\perp}$ 表示,二者的比值称为该谱带的二向色性比(R),可以由公式(1)表示如下:

$$R = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} \quad (1)$$

从理论上来说, R 的数值范围可以从零(在平行方向上没有吸收)到无穷大(在垂直方向上没有吸收)之间变化。通常情况下,实际测量得到的二向色性值比在 0.1 到 10 范围内。 R 值主要由两个参数决定,即分子链沿拉伸方向上的取向程度以及振动跃迁矩方向和分子链轴之间的夹角 α 。其中样品是不可能完全取向的,而且 α 角也不可能是绝对的 0° 或 90° 。

用红外二向色性技术测量单轴取向聚合物的取向度有多种取向模型,其中最简单的一种是假设所有聚合物分子链都是沿拉伸方向排列,此时谱带的振动跃迁矩则是与分子链轴成固定的角度 α 呈锥形分布的(如图 1 所示)。根据这一模型,可计算得到谱带的二向色性比 R_0 为

$$R_0 = 2 \cot^2 \alpha \quad (2)$$

由上式可知,随着 α 从 0° 变化到 90° , R_0 从 ∞ 变化到 0。当 $\alpha = 54^\circ 44'$ 时, $R_0 = 1$, 即谱带没有显示出二向色性。

实际上,分子链的取向不可能是完全的,因此可以用取向函数(f)来表示分子链的取向程度。假设在聚合物中有 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。 f 的数值可以由式(3)计算得到。

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

式中 R 是对所测谱带测量的二向色性比。 R_0 由公式(2)定义。

在进行红外二向色性测量时,可选用谱带的二向色性比 f 来表征聚合物的取向程度。由式(3)可知,对应某一振动模式谱带, R_0 为常数,故 $(R-1)/(R+2)$ 直接正比于取向函数,故其使用也很普遍,称其为二向色性函数。需要注意的是,当选用不同振动模式的谱带测量聚合物不同结构部分(如晶区、非晶区和整体)的取向时,不同振动模式的跃迁矩方向和分子链轴间的夹角 α 是不同的。因此,在不了解 α 角具体数值的情况下,只能用来表征自身结构取向的变化,而不能对不同结构部分的取向进行相互比较。

通过测量聚合物样品中不同结构谱带(如晶区和非晶区、主链与侧基、硬段与软段等)的二向色性比值和取向函数,可以研究这些特定结构的不同取向情况,从而了解聚合物各部分结构变化的全貌,以提供

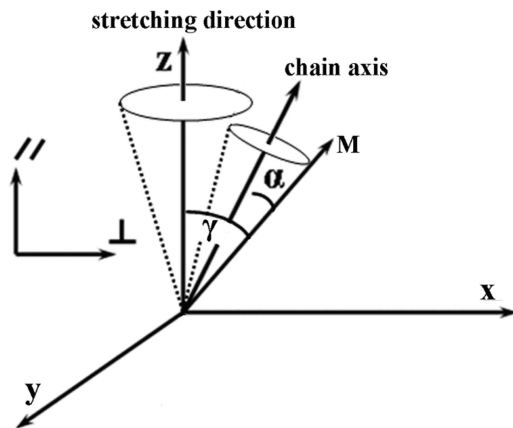


图 1 在部分取向的聚合物中分子链与跃迁矩的分布模型

M: 跃迁矩方向

Figure 1 A schematic illustration of the positions of the local chain axis and the transition moment vector with respect to stretching direction

聚合物取向结构及与宏观性能相关的必要数据。

2 红外二向色性技术在聚合物取向研究中的应用

红外二向色性技术在聚合物的研究中具有非常广泛的应用,通过测量样品在平行与垂直红外偏振光方向的吸收强度来研究聚合物纤维或薄膜的取向性质,被广泛应用于聚合物薄膜和纤维的取向程度与变形机理等。作为研究聚合物分子取向的重要方法之一,与其它研究方法相比,红外二向色性技术的主要特点在于可以通过采用不同结构的特征吸收谱带同时对不同结构的取向进行研究,如结晶区的取向、非晶区的取向、分子链的取向和侧链的取向等,从而研究在拉伸、热处理及不同加工条件下的聚合物结构。聚合物的取向通常以谱带的二向色性比与/或取向函数来表征。由聚合物拉伸的不同阶段测定聚合物分子中各部分的取向行为,可以了解聚合物在形变时分子构象与结构的变化^[11]、不同拉伸比与取向函数^[12,13]或红外二向色性比^[14]的关系、以及研究分子内、分子间相互作用在聚合物形变时的变化等^[15]。

以往的研究结果表明,低密度聚乙烯(LDPE)在拉伸时非晶区的左右式构象谱带 1303cm^{-1} 受拉伸比的影响不大,但反式构象谱带 1368cm^{-1} 和 1078cm^{-1} 随拉伸比增加而变化的幅度较大,而且结晶谱带 730cm^{-1} 的取向函数变化比 720cm^{-1} 处的非晶谱带要大。在研究加工方法对聚合物取向的影响时,有文献认为,熔融注塑成型的聚丙烯(PP)表面与整体的取向行为是一致的^[16]。进一步的研究结果表明,不同拉伸速率、拉伸比和热处理温度会明显影响 PP 的各平行谱带的应力诱导位移系数,因此可以通过提高应力、改变拉伸比和拉伸速率等,使红外吸收谱带的位移系数增大,而热处理会使位移系数减小^[17]。

不同拉伸比的聚醚醚酮(PEEK)的垂直与平行红外光谱中^[18]的许多谱带具有 1cm^{-1} 以上的位移,这表明这些谱带可能含有两种不同性质的成分。可以用分峰处理的方法把其中的结晶峰分开,以便详细地研究不同拉伸比时晶区与非晶区的转变以及晶区与非晶区的取向程度变化。另外,鉴于晶区与非晶区的谱带面积比与样品的结晶度呈线性关系,因此,用该方法研究结晶度也是可行而且方便的方法。

红外二向色性技术也可用来研究聚合物的取向松弛, Lee 等^[19]研究了聚苯乙烯(PS)分子量对其共混的氘代 PS 取向松弛的影响,分别测定了单轴取向 PS 的 2196 和 2860cm^{-1} 谱带在不同时间的取向函数,并由作图法得到松弛时间(T_c)。他们发现,当氘代 PS 的分子量比基体 PS 大时, T_c 与基体 PS 的分子量的三次方成正比关系;反之, T_c 与基体 PS 的分子量基本无关。

Cheng 等^[17]用红外二向色性技术研究了不同浓度的间规聚苯乙烯(*s*PS)高温溶液电纺丝的取向。研究表明,纺丝得到的 *s*PS 纤维初始部分的分子链是自由取向的,而以后得到的其余纤维部分的分子链沿着纤维轴方向具有明显择优取向。

3 红外二向色性在聚合物/无机物纳米复合材料研究中的应用

在过去的二十余年里,随着纳米科学和纳米技术的迅猛发展,红外二向色性技术已广泛应用于聚合物/无机物纳米复合材料薄膜和纤维的取向结构研究中^[20~23,28,29]。其中,作者的实验室一直在从事关于聚合物/无机物纳米复合材料或杂化材料的研究工作^[20~27],也在红外二向色性技术研究聚合物纳米复合材料薄膜和纤维的取向方面开展了一些工作^[20~23]。

我们^[20]发展了一种衰减全反射(ATR)红外二向色性技术,用于研究聚酰胺 6/粘土纳米复合材料纤维的晶区和非晶区中的取向结构,该技术克服了纤维样品在透射红外二向色性测试中样品制备困难的问题。在研究中,将纳米复合材料的纤维以单层紧密缠绕于塑料片上,然后按图 2 所示进行测量。考虑到在进行 ATR 红外光谱测量时,平行偏振光和垂直偏振光在纤维中的透射深度不同,经公式推导和理论假设,采用式(4)进行 R 的测量计算。采用 973 和 2855 cm^{-1} 波数处的吸收谱带分别研究了纯聚酰胺 6 和聚酰胺 6/粘土纳米复合材料纤维的晶区和整体部分的取向。结果表明,纯聚酰胺 6 及其纳米复合材料中晶区和整体部分均有明显取向,而且纳米复合材料中聚酰胺 6 的晶区取向程度大于纯聚酰胺 6;同时,在实验测试范围内,纺速对取向的影响不大。

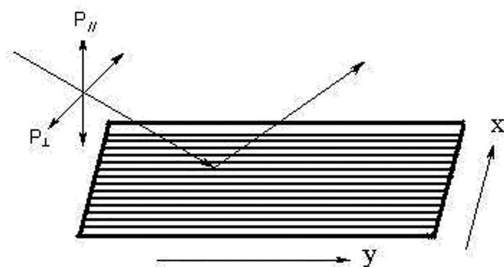


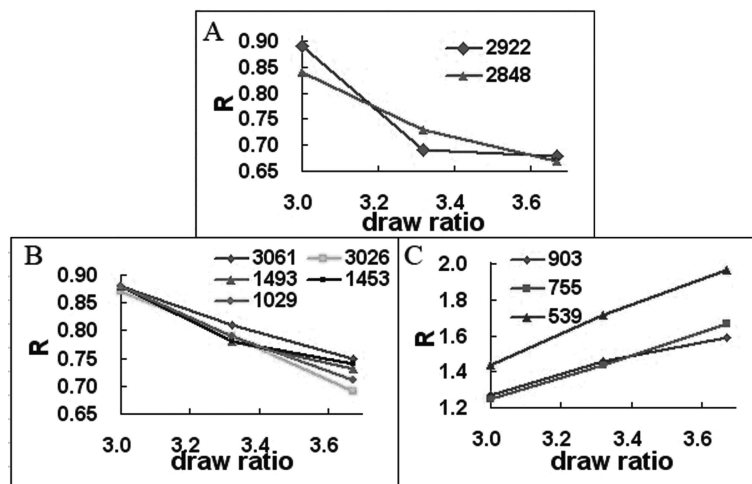
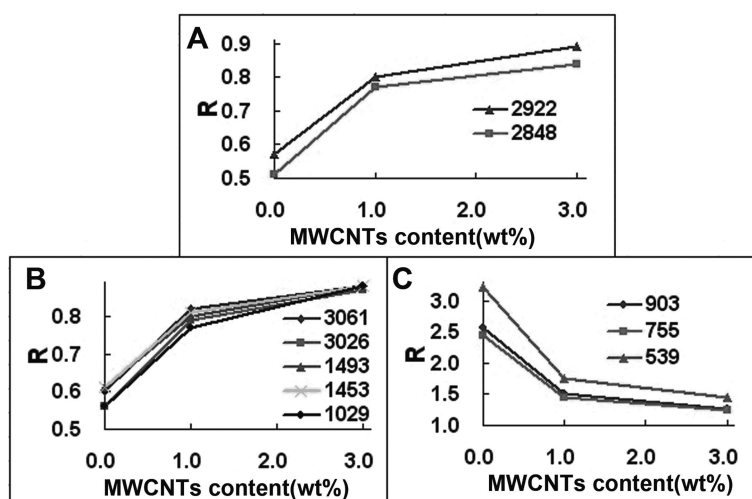
图 2 ATR 红外二向色性测量聚酰胺 6/粘土纳米复合材料纤维取向结构示意图^[20]

Figure 2 Schematic illustration of ATR FTIR infrared measurement of orientation in Polyamide 6/clay nanocomposite fiber^[20]

$$R = \frac{2A_{//}}{A_{\perp}} \quad (4)$$

同时,红外二向色性技术也是研究聚合物纳米复合材料薄膜在拉伸过程和拉伸-回缩-再拉伸过程中聚合物分子取向的有效方法。最近,我们^[21,22]采用透射红外二向色性法研究了 sPS/多壁碳纳米管(MWCNT)纳米复合材料的取向结构。采用 2922 和 2848 cm^{-1} 两个谱带研究了 sPS 的亚甲基即 sPS 的分子主链的取向,采用 3061、3026、1493、1453、1029、903、755 和 539 cm^{-1} 处的八条谱带研究 sPS 的苯环侧基的取向。图 3 的结果表明,在 sPS/MWCNT 纳米复合材料薄膜拉伸过程中,随拉伸比的增加,sPS 的主链和侧基的取向程度均明显增大,而且主链和侧基均沿平行于薄膜拉伸方向取向。图 4 则给出了在薄膜拉伸比为 3.0 时,MWCNTs 含量对 sPS/MWCNT 纳米复合材料薄膜的 sPS 分子取向的影响。结果表明,MWCNTs 的加入,明显阻碍了 sPS 的分子主链和苯环侧基的取向;而且,随 MWCNTs 含量的增加,MWCNTs 对 sPS 分子取向的阻碍作用增强。

Lahorija 等^[28]使用红外二向色性法研究了纯聚氨酯(PU)和 PU/ CaCO_3 复合材料薄膜在拉伸条件下硬段和软段的取向。3344 cm^{-1} 处的 NH 伸缩谱带和 1598 cm^{-1} 处苯环 C=C 的振动谱带的取向函数研究表明,硬段部分具有很好的取向,且取向程度随拉伸应变的增加而增大。1068 cm^{-1} 谱带的取向函数结果表明 PU/ CaCO_3 复合材料和 PU 薄膜中的软段取向程度也随拉伸应变的增加而增大。随后,他们^[29]又采用红外二向色性技术研究了 PU/ SiO_2 纳米复合材料薄膜在拉伸过程中硬段和软段的取向结构,得到了类似的结果。我们^[23]研究了 PU/粘土纳米复合材料薄膜在拉伸-回复-再拉伸过程中聚合物硬段和软段的取向行为。采用 1731 和 1704 cm^{-1} 处的两个吸收谱带研究了 PU 的硬段部分的取向,选用

图 3 sPS/MWCNT 纳米复合材料薄膜在拉伸后, 红外二向色比值与拉伸比的关系^[22]Figure 3 Draw ratio dependence of R for the sPS/MWCNT nanocomposite films^[22]图 4 拉伸比为 3.0 时, 纯 sPS 和 sPS/MWCNT 纳米复合材料薄膜的红外二向色性研究结果^[22]Figure 4 Effect of MWCNT content on R for the neat sPS and sPS/MWCNT nanocomposite films^[22]

2940 和 2856cm^{-1} 处的两个谱带研究了软段部分的取向程度, 结果见图 5。可以看出, 在 PU/粘土纳米复合材料薄膜拉伸-回缩-再拉伸过程中, PU 的硬段部分表现出取向程度增大-减小-再增大的趋势, 而其软段部分没有表现出明显的择优取向。另外, 我们结合拉伸样品的 X-射线衍射等研究结果, 提出了可能的机理模型: 在整个拉伸-回缩-再拉伸过程中, 粘土的层间距没有明显变化; 粘土层间的 PU 分子链的取向程度也没有明显改变; 在粘土纳米粒子和片层附近, PU 的硬段部分随拉伸-回缩-再拉伸过程呈现出取向程度增大-减小-再增大的趋势, 而软段部分没有明显择优取向。

4 结束语

红外二向色性技术作为研究聚合物分子取向结构的一种重要研究手段, 具有简便、有效和同时可得到聚合物多种不同结构信息等优点。目前, 红外二向色性技术已经成功应用于多个聚合物/无机物纳米复合与杂化材料薄膜或纤维等体系中, 而且为适应于这些体系的研究, 也已经对红外二向色性技术进行了一些调整和发展。相信随着研究的不断深入, 人们对于红外二向色性技术研究聚合物/无机物纳米复合材料的取向结构及其材料的结构-性能关系等方面将会有更大的发展, 进而推动聚合物表征技术的发展, 并加深对于聚合物物理等基本科学问题的理解。

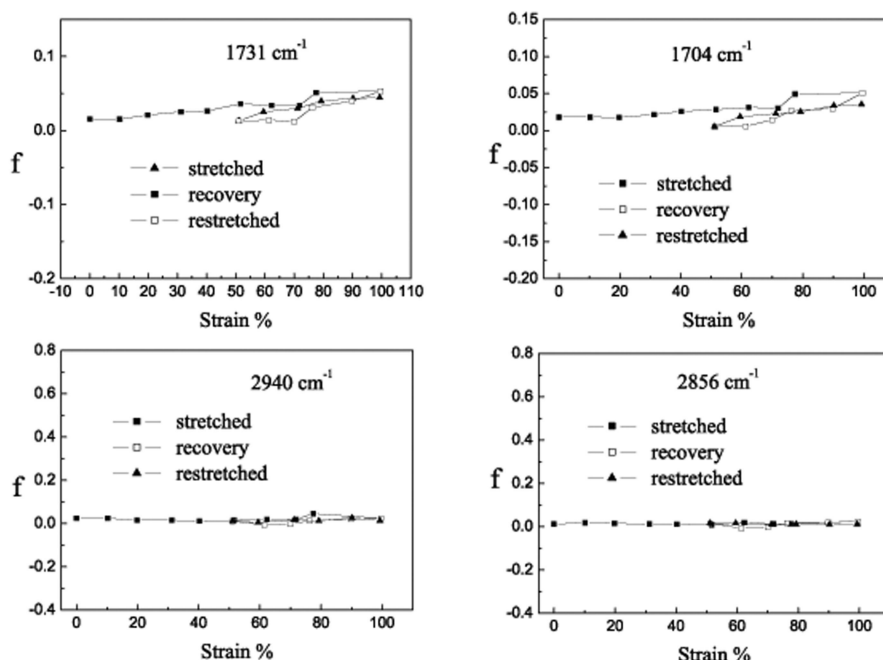


图5 在拉伸-回缩-再拉伸过程中,3%PU/粘土纳米复合材料薄膜的PU硬段和软段部分的取向函数变化^[23]

Figure 5 Orientation functions (f) of the hard and soft segments of 3% PU/clay nanocomposite film during stretched-recovery-restretched process^[23]

参考文献:

- [1] Calvert P. Nature, 1996, 383, 300~301.
- [2] Wisse E, Spiering A J H, Pfeifer F, et al. Macromolecules, 2009, 42, 524~530.
- [3] Duan Y, Zhang J, Chang H, et al. Macromolecules, 2010, 43, 5315~5322.
- [4] Seymore R W, Allegrezza A E Jr, Cooper S L. Macromolecules, 1973, 6, 896~902.
- [5] 陈光明, 李强, 漆宗能, 等. 高分子通报, 1999, 4, 1~10.
- [6] 刘军, 陈光明, 杨继萍. 高分子通报, 2008, 4, 1~11.
- [7] 付平俊, 陈光明, 杨继萍. 高分子通报, 2010, 3, 1~11.
- [8] 孙国星, 陈光明, 刘正平. 高分子通报, 2009, 2, 12~20.
- [9] Schaefer D W, Justice R S. Macromolecules, 2007, 40, 8501~8517.
- [10] 吴谨光主编. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [11] Samuels R J. Struct Polym Proper. New York: Wiley, 1974.
- [12] Read B E, Stein R S. Macromolecules, 1968, 1, 116~126.
- [13] Uemura Y, Stein R S, Macknight W J. Macromolecules, 1971, 4, 490~494.
- [14] Ito M, Pereira J R C, Peter R S. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1983, 21, 389~400.
- [15] Besbes S, Bokobra L, Monnerie I. Polymer, 1993, 34, 1179~1182.
- [16] Trott G F. J Appl Polym Sci, 1970, 14, 2421~2425.
- [17] Cheng Y W, Lu H A, Wang Y C, et al. Macromolecules, 2010, 43, 2371~2376.
- [18] Voice A M, Bower D I, Ward I M. Polymer, 1993, 34, 1164~1173.
- [19] Lee Y L, Bretzlaff R S, Wool R P. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1984, 22, 681~698.
- [20] Chen G, Shen D, Feng M, et al. Macromol Rapid Commun, 2004, 25, 1121~1124.
- [21] Yuan C, Zhang J, Chen G, et al. Chem Commun, 2011, 47, 899~901.
- [22] Yuan C, Wang J, Chen G, et al. Soft Matt, 2011, 7, 4039~4044.
- [23] Chen G, Ma Y, Zheng X, et al. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2007, 45, 654~660.
- [24] Sun G, Chen G, Liu Z, et al. Carbon, 2010, 48, 1434~1440.
- [25] Sun G, Chen G, Liu J, et al. Polymer, 2009, 50, 5787~5793.
- [26] Fu P, Xu K, Song H, et al. J Mater Chem, 2010, 20, 3869~3876.

- [27] Liu J, Chen G, Yang J. *Polymer*, 2008, 49, 3923~3927.
- [28] Bistrić L, Leskovic M, Baranović G, et al. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108, 791~803.
- [29] Bistrić L, Baranović G, Leskovic M, et al. *Europ Polym J*, 2010, 46, 1975~1987.

Progress in Orientation Studies of Polymer/Inorganic Nanocomposites by Infrared Dichroism

YUAN Cui-ping^{1,2}, YANG Ji-ping^{1*}, CHEN Guang-ming^{2*}

(1. *School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;*

2. *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)*

Abstract: Infrared dichroism, an important technique in the study of polymer molecular orientation structure, has been applied in the research of polymer/inorganic nanocomposites. The recent research progress of orientation of polymer/inorganic nanocomposites are reviewed here in combination with the authors' work. First, the definition of nanocomposite as well as the basic principle of infrared dichroism technique are introduced. Then, some examples of the application of infrared dichroism in the orientation studies of pure polymer are presented. Finally, the orientation studies of infrared dichroism in polymer/inorganic nanocomposites are mainly reviewed.

Key words: Infrared dichroism; Orientation; Polymer; Nanocomposites