

利用红外光谱研究聚合物玻璃化转变时的构象变化

梁晓凡, 黄定海*

(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要: 聚合物玻璃化转变的本质一直是困扰材料科学工作者的一个难题, 也吸引了众多学者利用各种测试手段对其进行研究。由于对聚合物的结构较为敏感, 傅里叶变换红外光谱(FTIR)被广泛应用于研究聚合物在玻璃化转变期间的构象变化。对此有相当数量的研究报道, 本文对这些研究工作进行了介绍。目前用 FTIR 对玻璃化转变的研究工作大多集中于转变过程中构象的变化, 在今后的工作中, 如何充分利用 FTIR 方法的优点, 对聚合物玻璃化转变展开更为丰富的研究, 应当成为研究工作者们努力的方向之一。

关键词: 玻璃化转变; 傅里叶变换红外光谱; 构象

引言

玻璃化转变是一种普遍存在于固态物质中的现象, 一直吸引着众多研究工作者的兴趣^[1]。众所周知的是, 对于聚合物来说, 玻璃化转变前后其诸多性质, 如拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率等, 会发生突然转变。这种性能上的变化在实际中有很广泛的应用, 所以对玻璃化转变机理的研究就显得尤为重要。众多的研究者已经用各种手段对聚合物的玻璃化转变做了相当多的研究工作, 如示差扫描量热法(DSC)^[2~4]、核磁共振^[2,3,5]、红外二向色性^[6,7]、椭圆偏光法^[8,9]、布里渊光散射^[10~13]、正电子湮灭谱^[14]等等。尽管如此, 关于玻璃化转变的本质和机理, 仍然存在很多争议。虽然目前主流观点认为, 由于受升温速度、仪器参数等影响甚大, 玻璃化转变并不是一个真正的相转变, 但总的来说, 对于这个问题, 尚没有一个令人信服的定论。

在诸多研究玻璃化转变的方法中, DSC 是最常采用的。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 。但用 DSC 这种传统的以量热为基础的方法测量 T_g , 其结果仅为样品的热力学宏观统计信息, 并不能反映聚合物在转变期间更为细致的结构变化。由于对聚合物结构的敏感性, 红外光谱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。红外光谱在研究聚合物的构象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^[15]。本文对近几十年来用红外光谱法研究聚合物玻璃化转变过程中构象变化的工作进行了简要介绍。

1 聚苯乙烯(PS)的玻璃化转变研究

随着傅里叶变换红外光谱的出现, 红外光谱技术在精度、灵敏度方面都得到了很大的提高, 这也使得利用红外光谱对聚合物玻璃化转变进行更为细致的研究成为可能。而用傅里叶变换红外光谱法对聚合物玻璃化转变期间构象变化的研究, 比较早的工作是由 Magonov、Shen 和 Qian^[16] 等报道的。他们对无规聚苯乙烯(aPS)做不同热处理, 分别得到粘流态下淬火样品 QM 和高弹态下淬火样品 QR。而将加热到 140~150℃ 的样品缓慢冷却到室温, 得到缓慢冷却样品 SC。之后将上述各样品加热至 T_g 以上, 并且在此过程中, 每间隔 3℃ 采集一次光谱。然后用差减谱法对 500~600 cm^{-1} 处与分子构象相关的谱带进行重点研究。在这个

收稿: 2010-12-10; 修回: 2011-01-10;

基金项目: 教育部博士点基金(编号: 20100032110025);

作者简介: 梁晓凡(1983-), 男, 博士研究生, 主要从事聚合物热力学转变相关研究;

*通讯联系人: E-mail: dhuang@tju.edu.cn.

波段范围内, 540cm^{-1} 处的峰归属于反式构象链段中苯环的面外变形振动, 而 557cm^{-1} 的峰归属于顺式构象链段中的同样振动^[17, 18]。首先他们将 QM 样品在 98°C 和 147°C 下的红外光谱分别减去在 60°C 时的红外光谱, 发现差减谱在 532cm^{-1} 处出现一个正峰, 而在 566cm^{-1} 处出现一个负峰, 如图 1 所示。

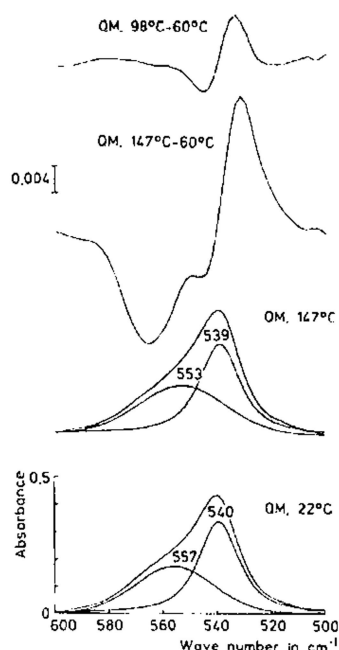


图 1 聚苯乙烯(PS)QM 样品在 22°C 和 147°C 时的红外光谱及 $147^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 和 $98^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 两个差减光谱

Figure 1 IR spectra of polystyrene(PS) sample QM at 22°C and 147°C and temperature difference spectra, $147^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ and $98^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ for PS sample QM

他们将其归结于原始光谱中 540cm^{-1} 和 557cm^{-1} 两处峰的波数随温度变化产生的移动。观察发现在 T_g 以下, 随着温度升高, 只有 540cm^{-1} 处的峰向低波数移动, 557cm^{-1} 处峰波数不变; 而在 T_g 以上时, 上述两处峰都会向低频移动。这种红外峰的频率移动, 一般是由于温度, 压强, 应力等条件改变而产生的。将 QM 和 SC 两个样品各个温度下的光谱分别减去各自 60°C 时的光谱, 得到一系列温度下的差减谱。将两样品差减谱中 532cm^{-1} 处正峰和 566cm^{-1} 处负峰的强度分别对温度做图, 用这种方法来半定量地量度这种峰的频率移动, 如图 2 所示。

结果显示, 对于 QM 样品, T_g 以下时, 只有 540cm^{-1} 的峰会随温度升高向低频移动, 557cm^{-1} 处峰基本不变, T_g 以上时, 两处峰都会向低频移动; 而 SC 样品两处峰位在实验温度范围内均会随温度升高向低频移动。此外, 根据差减峰强-温度曲线的斜率在 T_g 处出现折点的现象, 得出了在 T_g 以上峰位红移的速率变大的结论。根据差减谱峰强的研究结果, 对于 540cm^{-1} 和 557cm^{-1} 两个峰来说, 二者随温度升高而红移的速率在 T_g 前后均显著不同, Magonov 等认为这是由于反式构象的链段对温度变化的响应较小。

2 聚苯硫醚(PPS)的玻璃化转变研究

D' Ilario 等^[19] 用傅里叶变换红外光谱对半晶聚合物聚苯硫醚(PPS)的玻璃化转变做了研究, 并于 1997 年报道了他们的结果。他们将 PPS 加热到 T_g 以上并用液氮淬火, 得到非晶样品, 然后从室温开始加热, 边升温边采集红外光谱。将某一个峰的强度与 1072cm^{-1} 处的峰的强度的比值定义为此峰的相对吸光度, 并根据扫描的结果, 做出 1470cm^{-1} 、 1383cm^{-1} 、 1091cm^{-1} 和 1009cm^{-1} 四个峰的相对吸光度-温度曲线, 如图 3 所示。

在图中发现四条曲线均在 75°C 左右出现了一个向上的转折, 而 75°C 正是 PPS 的玻璃化转变温度。他们同时也研究了各个峰位置和形状的变化, 但限于仪器的分辨率, 并没有得到有意义的结果。对于相对吸光度-温度曲线在玻璃化转变处的转折, D' Ilario 等认为应该这是由于玻璃化转变前后密度及折射率的

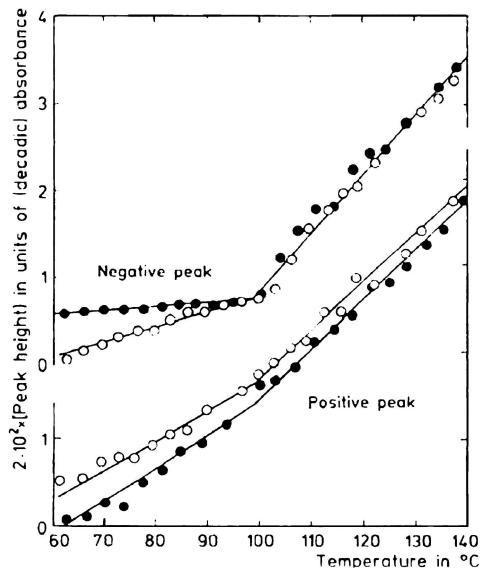


图 2 聚苯乙烯(PS)样品的差减谱($T=60^{\circ}\text{C}$)中正峰强度(532cm^{-1})和负峰强度(566cm^{-1})随温度变化的曲线;
 (●)为 QM 样品, (○)为 SC 样品

Figure 2 Heights of the positive peak(532cm^{-1}) and the negative peak(566cm^{-1}) in the temperature difference spectra, $T=60^{\circ}\text{C}$, plotted as a function of temperature T for polystyrene samples QM (●) and SC (○)

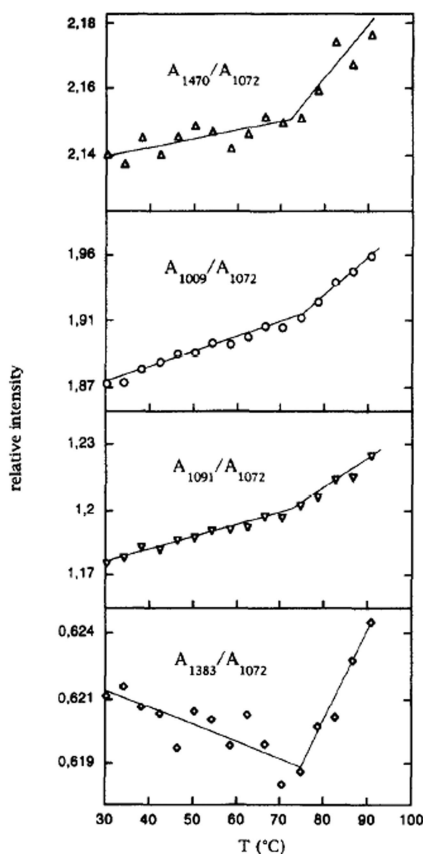


图 3 PPS 红外光谱中最突出的四个峰的相对强度随温度变化的曲线

Figure 3 Relative intensities of the most prominent PPS IR peaks vs sample temperature

突变造成的, 而与构象的变化——如苯环的翻转等无关。同年, D' Ilario 和 Caminiti 等^[20] 又发表了对 PPS 玻璃化转变研究的后续工作。类似之前地, 他们将 1091cm^{-1} 、 1072cm^{-1} 、 1009cm^{-1} 、 825cm^{-1} 四个峰的强度对温度作图, 得到绝对吸光度-温度曲线, 如图 4 所示。发现 1091cm^{-1} 、 1009cm^{-1} 、 825cm^{-1} 三个峰都在 T_g 处出现向上的转折, 只有 1072cm^{-1} 这个峰没有变化, 随温度升高直线下降。他们认为这种下降趋势是由密度随温度升高减小造成的。同时他们也仔细研究了在 T_g 处峰的频率和形状的变化, 并将这种变化归结于分子间作用力对基团振动的影响。

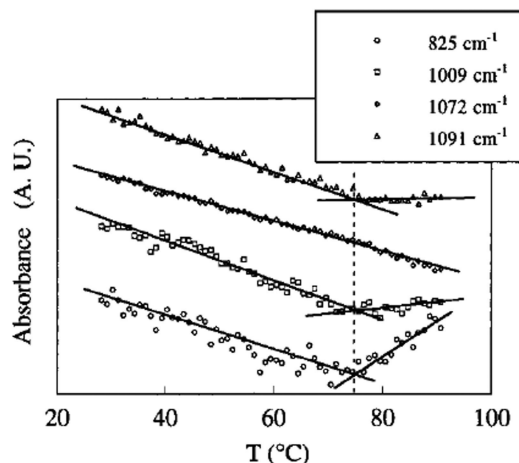


图 4 1091 、 1072 和 1009cm^{-1} 处的红外峰以及 825cm^{-1} 处的肩峰吸光度随温度变化的曲线 ($\varphi = 0.5\text{K/min}$)

Figure 4 Absorbance variation of the peaks at 1091 , 1072 and 1009 and the shoulder at 825cm^{-1} as a function of temperature ($\varphi = 0.5\text{K/min}$)

3 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的玻璃化转变研究

对于另外一种典型的半晶聚合物——聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 也有学者利用红外光谱对其玻璃化转变进行研究。Atkinson 等^[21] 将 PET 薄膜加热到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 消除取向后, 用冰水淬火, 获得非晶 PET 样品并进行变温红外扫描。在扫描结果中, 他们选取了 1340cm^{-1} 和 1370cm^{-1} 两个峰进行研究, 其中 1340cm^{-1} 对应着 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 结构的反式构象, 而 1370cm^{-1} 对应着其顺式构象^[22]。将上述两峰的强度对温度作图, 发现对于 1340cm^{-1} 峰, 在 T_g 之前其强度基本不变, 而在 T_g 时突然出现向上的转折, 如图 5 所示。

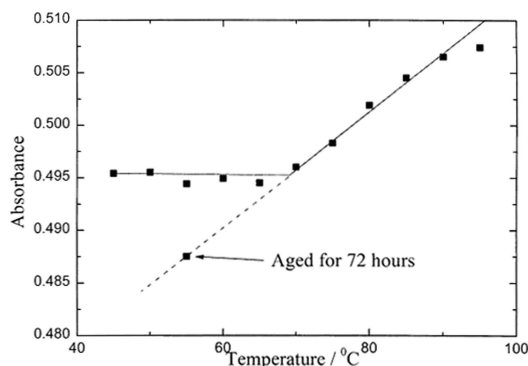


图 5 1340cm^{-1} 处红外峰吸光度随温度变化的曲线

Figure 5 Change in absorbance of the 1340cm^{-1} band with temperature

由于玻璃态是一种非平衡态, 所以将转折点以上的曲线向低温反向延长, 就可以得到一个反式构象在平衡态时吸收过程。为了验证这种想法, 他们将样品在 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 72h, 进行同样过程的变温红外扫描,

得到的 1340cm^{-1} 峰的吸光度-温度曲线与之前的反向外推结果吻合得很好(见图 5)。同时他们将 1340cm^{-1} 和 1370cm^{-1} 两峰的强度的比值(反式/顺式构象比)对温度作图, 同样在 T_g 处观察到一个突然向上的转折, 如图 6 所示。这说明玻璃化转变之后, 反式构象开始增加。通常来讲, 反式构象被认为是低能态, 本应随着温度上升而减少, 但在这里正好相反。Atkinson 等认为这是由于 PET 主链上存在苯环, 顺式构象更容易使分子链密排, 这就导致了反式构象反而成了高能态构象。随着温度上升, 反式构象增加也正是由于这个原因。此外, Atkinson 等还给出了一个顺/反构象比方程:

$$\frac{n_t}{n_g} \propto \exp \frac{-\Delta G}{RT} \quad (1)$$

式中 n_t 和 n_g 分别为反式和顺式构象数目, ΔG 为顺式和反式构象的自由能差。

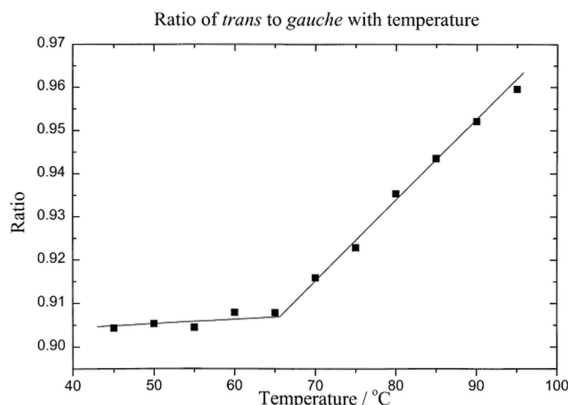


图 6 反式-顺式构象比随温度变化的曲线

Figure 6 Change in ratio of the *trans* to *gauche* conformations with temperature

4 聚 L-乳酸 (PLLA) 的玻璃化转变研究

近几年用红外光谱法研究聚合物玻璃化转变的工作中, 比较有代表性的是 Pan 等^[23]的工作。他们选取了聚 L-乳酸(PLLA)为研究对象, 对其进行变温红外测量。由于 PLLA 为半结晶聚合物, 所以样品在实验之前, 先加热到 200°C 并淬火以消除结晶的影响。通过观察不同温度下的样品光谱, 发现在玻璃化转变温度前后, $1850 \sim 1700\text{cm}^{-1}$ 和 $1300 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 两个波段的峰强变化最大, 说明这两个范围内的峰对玻璃化转变最为敏感, 所以 Pan 等分别选取了 $1759, 1456, 1267, 1213, 1183, 1131, 1092\text{cm}^{-1}$ 七个峰作为研究对象, 考察它们在玻璃化转变过程中的变化情况。以上诸峰的强度-温度曲线在 60°C 左右都出现了不同程度的转折, 如图 7 所示。这和用 DSC 测量得到的 T_g 几乎完全一样。Pan 等认为这正说明了这个转折温度正对应着 PLLA 的玻璃化转变温度 T_g , 而上述各峰的这种向上或向下的不同程度的转折, 证明了当 PLLA 加热至玻璃化转变区域时发生了由低能态的顺式-反式构象向高能态的顺式-顺式构象的转变。

5 聚氯乙烯(PVC)的玻璃化转变研究

国内也报道过类似的用变温红外研究聚合物玻璃化转变过程中构象变化的结果。中科院化研所的金顺子等^[24]对聚氯乙烯(PVC)薄膜做了不同的热处理, 并用傅里叶变换红外光谱研究了其在玻璃化转变区域内的行为。他们发现随着温度升高, 与规整链段结构有关的 $615, 638, 957, 1256$ 和 1337cm^{-1} 各谱带的强度有所减弱, 而与缺陷高能态结构有关的 $660, 722, 1420$ 和 1447cm^{-1} 各个谱带有所增强, 并认为这表明随着温度升高, 体系向高能态构象转变。同时这种转变在低于 T_g 时变化很小, 高于 T_g 时转变加快, 这说明了玻璃化转变过程中, 伴随着大量的构象转变。金顺子等将这种构象转变的突变归结于物理缠结点在 T_g 附近被破坏, 同时得到一个结论: 分子链间的物理缠结对聚合物的热焓松弛起着重要作用。

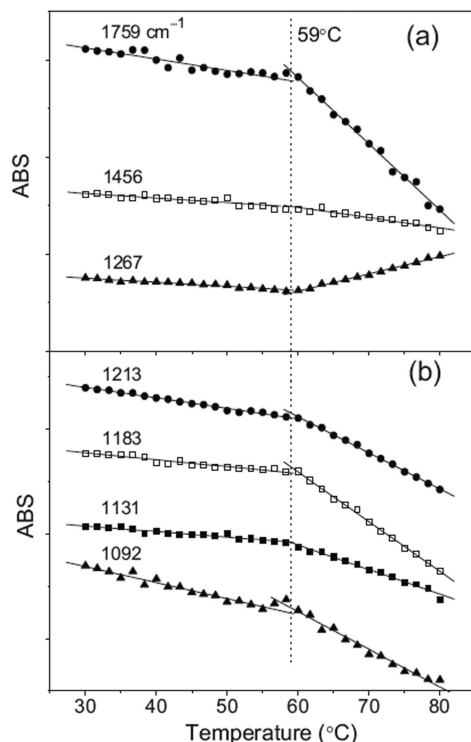


图 7 未老化的 PLLA 各红外峰强度随温度变化的曲线, 温度区间为 30 至 80 °C, 升温速率为 5 °C/min.

实线分别代表 T_g 前和 T_g 后峰强数据的最小二乘线性拟合

Figure 7 Intensity changes in the indicated bands as a function of temperature for unaged PLLA during heating from 30 to 80 °C at 5 °C/min. The full lines represent the linear least-square fit to the data collected at the temperatures below and above T_g

6 聚合物纳米薄膜的玻璃化转变研究

聚合物纳米超薄膜的玻璃化转变温度会随厚度减小而降低, 这一现象已经被研究并报道过很多次^[25~28], 也一直是众多研究工作者的兴趣所在。而傅里叶变换红外光谱由于其极高的灵敏度, 近年也成为研究超薄膜玻璃化转变的有力工具之一。其中以 Zhang 等^[29]的工作最具有代表性。他们用旋涂的方法制得不同厚度的纳米级 PET 超薄膜, 退火一定时间消除了旋涂过程中产生的取向, 对样品进行了变温红外扫描。正如在上文中提到的, 对于 PET 的红外光谱, 1340cm^{-1} 对应着 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 结构的反式构象, 而 1370cm^{-1} 对应着其顺式构象, 因此 Zhang 等选取的研究对象为这两个峰的强度比, 也即 PET 结构中反式/顺式构象之比。将不同厚度薄膜的两峰强度比对温度作图, 发现在一定温度处曲线会发生向上的转折, 且此转折点温度会随膜的厚度增加而升高, 如图 8 所示。

他们认为这个温度对应的正是薄膜的 T_g , 而上述曲线的转折代表了经过玻璃化转变点时, 顺式构象向反式构象转变的过程。 T_g 随膜厚增加升高的现象, 也与其他研究者的结果相吻合^[25~28]。而对不同厚度薄膜分别进行 30min 和 10h 的退火后, 再进行变温红外的测量, 发现退火时间不足会使较薄的膜的玻璃化转变变得不明显。Zhang 等认为这说明了较薄的膜在旋涂过程中取向程度较大, 如果退火时间不足, 残余的取向构象会严重影响红外对玻璃化转变的测量。此外, 根据 Van't Hoff 方程:

$$\ln \frac{A_{1340}}{A_{1370}} = \ln K - \frac{\Delta E}{RT} \quad (2)$$

Zhang 等计算出了不同厚度的 PET 薄膜的顺/反构象能之差 ΔE , 发现 ΔE 也会随膜厚的增加而升高, 这与 T_g 和膜厚的关系一致。这个结果与前人得到的 PMMA 薄膜的相关结果^[30] 正好相反。

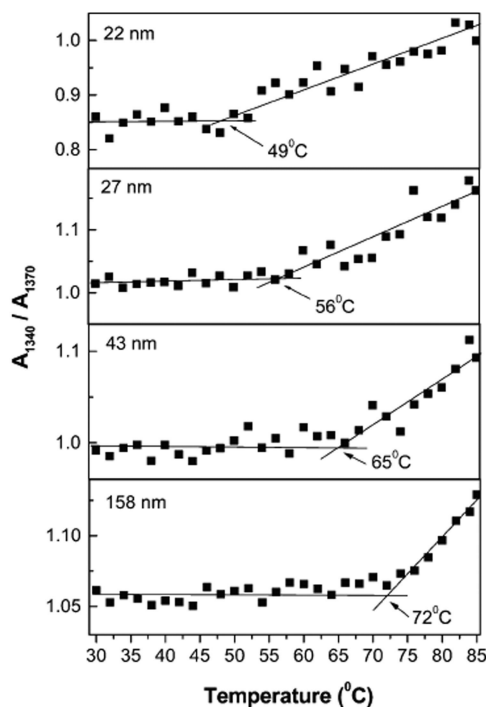


图 8 不同厚度的薄膜 A_{1340}/A_{1370} 值随温度变化的曲线

Figure 8 Changes of A_{1340}/A_{1370} as a function of temperature for different film thickness

7 结语

可以看出,大多数用红外光谱法研究聚合物玻璃化转变的工作都集中在转变过程中构象的变化上。通过考察构象敏感峰的强度,峰位随温度变化的信息,得到顺反两种构象的具体变化情况,从而揭示玻璃化转变过程中聚合物的结构发生了何种变化,更有助于深入了解聚合物玻璃化转变这种现象的本质。但是事实上玻璃化转变过程中,构象变化只是其结构变化的一方面,如何利用 FTIR,深入研究探索聚合物玻璃化转变其它方面的结构变化,应该会成为今后科研工作者的努力方向之一,例如 Imamura 等^[31]用变温红外研究糖类物质 T_g 和氢键关系的工作, Noda 等^[32]用红外二向色性对 PS 玻璃化转变的研究工作, Shin 等^[33]用二维红外光谱对 PMMA 薄膜玻璃化转变的研究等等。

参考文献:

- [1] Sokolov A P. Science, 1996, 273: 1675.
- [2] Caminiti R, D'Iorio L, Martinelli A, Piozzi A, Sadun C. Macromolecules, 1997, 30: 7970.
- [3] Pan P, Zhu B, Dong T, Yazawa K, Shimizu T, Tansho M, Inoue Y. J Chem Phys, 2008, 129: 184902.
- [4] Huang D, Yang Y, Zhuang G, Li B. Macromolecules, 2000, 33: 461.
- [5] Pschom U, Rössler E, Sillescu H. Macromolecules, 1991, 24: 398.
- [6] Noda I, Dowrey A E, Marcott C. Appl Spectrosc, 1988, 42: 203.
- [7] Noda I, Dowrey A E, Marcott C. Vib Spectrosc, 2009, 51: 22.
- [8] Keddie J L, Jones R A L, Cory R A. Europhys Lett, 1994, 27: 59.
- [9] Keddie J L, Jones R A L, Isr J Chem, 1995, 35: 21.
- [10] Forrest J A, Dalnoki-Veress K, Stevens J R, Dutcher J R. Phys Rev Lett, 1996, 77: 2002.
- [11] Forrest J A, Dalnoki-Veress K, Dutcher J R. Phys Rev E, 1997, 56: 5705.
- [12] Forrest J A, Mattsson J. Phys Rev E, 2000, 61: R53.
- [13] Mattsson J, Forrest J A, Börjesson L. Phys Rev E, 2000, 62: 5187.
- [14] de Maggio G B, Frieze W E, Gidley D W, Zhu M, Hristov H A, Yee A F. Phys Rev Lett, 1998, 58: R1223.

- [15] 沈德言. 红外光谱法在高分子研究中的应用, 科学出版社, 1982.
- [16] Magonov S N, Shen D, Qian R. Makromol Chem, 1989, 190: 2563.
- [17] Jasse B, Lety A, Monnerie L. J Mol Struct, 1973, 18: 413.
- [18] Jasse B, Monnerie L. J Mol Struct, 1975, 39: 165.
- [19] D' Ilario L, Lucarini M, Martinelli A, Piozzi A. Eur Polym J, 1997, 33: 1809.
- [20] Caminiti R, D' Ilario L, Martinelli A, Piozzi A, Sadun C. Macromolecules, 1997, 30: 7970.
- [21] Atkinson J R, Biddlestone F, Hay J N. Polymer, 2000, 41: 6965.
- [22] Bower D I, Maddams W F. The vibrational spectroscopy of polymers. Cambridge University Press, 1989.
- [23] Pan P, Zhu B, Dong T, Yazawa K, Shimizu T, Masataka T, Inoue Y. J Chem Phys, 2008, 129: 184902.
- [24] 金顺子, 沈德言. 高分子学报, 1991, 6: 667.
- [25] Forrest J A, Dalnoki-Veress K, Stevens J R, Dutcher J R. Phys Rev Lett, 1996, 77: 2002.
- [26] Sharp J A, Forrest J A. Phys Rev Lett, 2003, 91: 235701 ~ 1.
- [27] Baljon A R C, Van Weert M H M, DeGraaff R B, Khare R. Macromolecules, 2005, 38: 2391.
- [28] Efremov Y M, Olson E A, Zhang M, Zhang Z, Allen L H. Macromolecules, 2004, 37: 4607.
- [29] Zhang Y, Zhang J, Lu Y, Duan Y, Yan S, Shen D. Macromolecules, 2004, 37: 2532.
- [30] Grohens Y, Brigly M, Labbe C, Schultz J. Polymer, 1997, 38: 5913.
- [31] Imamura K, Sakaura K, Ohya K, Fukushima A, Imanaka H, Sakiyama T, Nakanishi K. J Phys Chem B, 2006, 110: 15094.
- [32] Noda I, Dowrey A E, Marcott C. Vib Spectrosc, 2009, 51: 27.
- [33] Shin H S, Jung Y M, Oh T Y, Chang T, Kim S B, Lee D H, Noda I. Langmuir, 2002, 18: 5953.

The Study on Conformational Changes of Polymers during Glass Transition by Infrared Spectrum Method

LIANG Xiao-fan, HUANG Ding-hai *

(School of Material Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The nature of the glass transition of polymer has been a perplexing problem to the material science researchers, and attracting much research using various kinds of methods. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy has been widely used to follow the polymer structure changes during glass transition by a lot of researchers for its sensitivity to polymer structures. There were quantities of reports on this, and these reports were introduced in this paper. Most of the research always focused on the conformation changes during glass transition. However, how to make full use of the FTIR spectrum to investigate the glass transition more deeply is supposed to be the new direction in the future research.

Key words: Glass transition; FTIR; Conformation