

聚合物相变的研究工具——拉曼光谱

前言

半结晶态聚合物（例如聚乙烯）是商业生产的塑料中最大的组分。工业上通过在相变过程中加热和冷却的方式将这些聚合物塑造成最终产品。当物质变成不同状态时，就会发生相变，例如，从固态到液态的过程。

聚合物可分为非晶和结晶两类。结晶聚合物是高度有序的，具有一定的强度和刚度，无定形聚合物中的分子是无规则排列的，因此具有柔韧性和弹性。本文研究了聚合物可以经历的两个转变，即熔融转变和玻璃化转变。熔融转变是指从固体转变为液体，并且仅在结晶聚合物中可见。玻璃化转变发生在无定形聚合物中，并且是渐进的和可逆的。无定形样品会从硬的“玻璃态”变为橡胶态或粘性态。一般的聚合物通常是两者的混合物，被称为半结晶物，它们可同时具有玻璃化转变和熔融转变。

拉曼光谱法可用于确定玻璃化转变温度，熔融转变温度和结晶度的估算^[1]。通过峰强度变化能识别样品分子结构的变化，因此可确定诸如玻璃化转变的转变温度。在文中，我们使用 RMS1000 显微拉曼光谱仪和控温冷热台研究了聚乙烯和尼龙-6 相变情况。

材料&方法

聚乙烯和尼龙-6 粉末购自 Sigma Aldrich，并装入石英比色皿中。通过搭配 785 nm 激光器和 Linkam THMS600 冷热台的 RMS1000 显微拉曼光谱仪对这两种粉末进行分析。该冷热台可在-195°C 至 600°C 温度范围内进行测试。

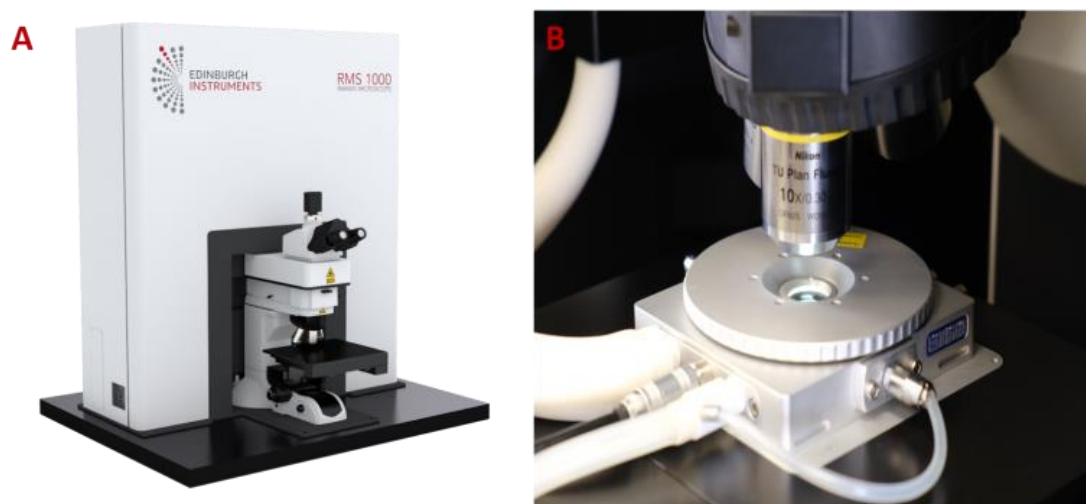


图 1. A) RMS1000 显微拉曼光谱仪 B)温度载物台

结果&讨论

聚乙烯

图 2 显示了在四个不同温度下聚乙烯的拉曼光谱图。图中显示在 30°C 的结

晶相中，聚乙烯具有特征性的拉曼窄带。随着加热的进行，样品会进入无定形状态，并且聚合物的分子构象会变得更加混乱，这意味着拉曼谱带会变得更宽^[2]。从这些拉曼光谱中可以清楚地看出，当温度到达 144℃时，聚乙烯样品已经经历了熔融转变，处于非晶态了。

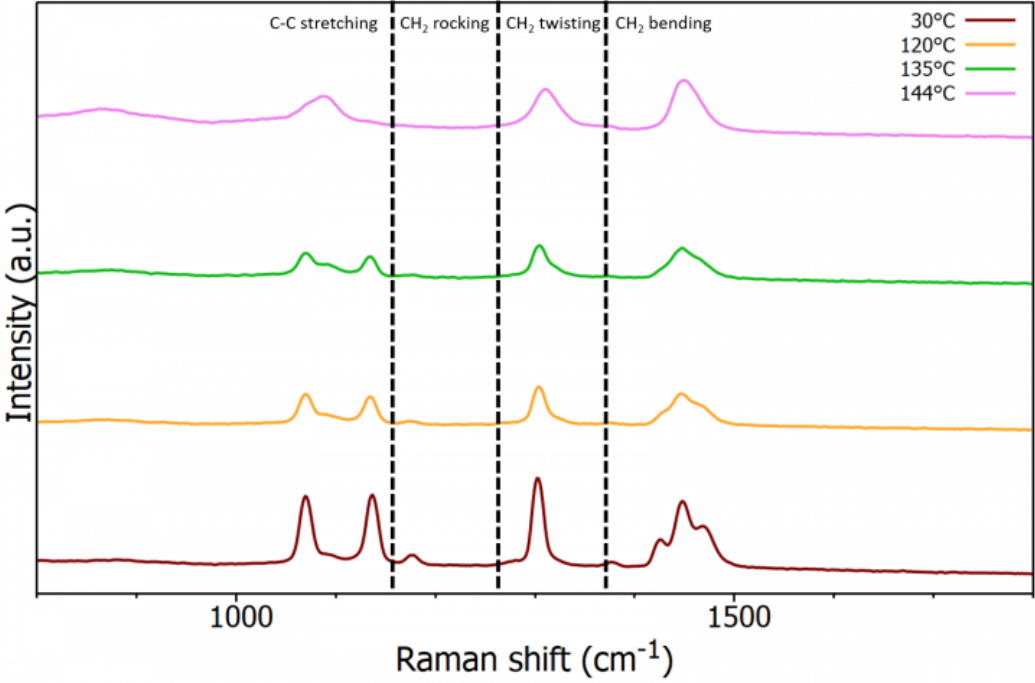


图 2. 随着升高温度时聚乙烯的拉曼光谱图

尼龙-6

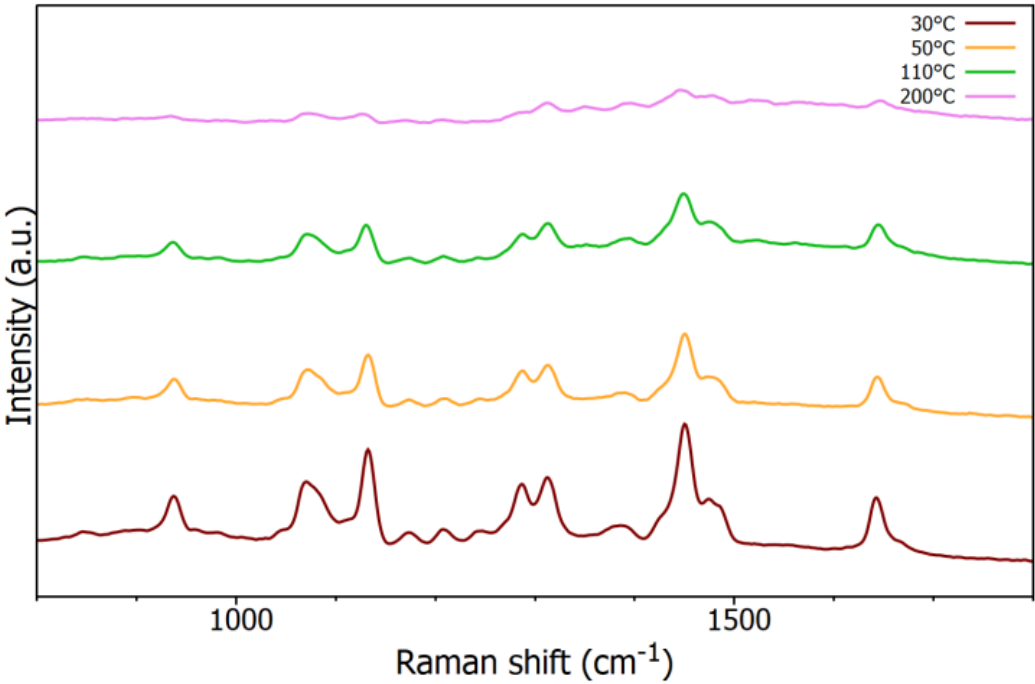


图 3.升温过程中尼龙-6 的拉曼光谱图

尼龙 6 加热后可获得在玻璃化转变和熔融态的光谱。从图 3 的光谱可以看出,随着温度升高,熔点处的拉曼特征峰强度降低。在加热过程中峰值强度的变化可用于确定相变温度。图 4 显示了尼龙-6 在 1450cm^{-1} 处的拉曼谱带强度相对于温度的升高的变化,并且玻璃态的转变可以通过观测谱峰的强度急剧下降然后在 50°C 下又急剧增加而被测试到。

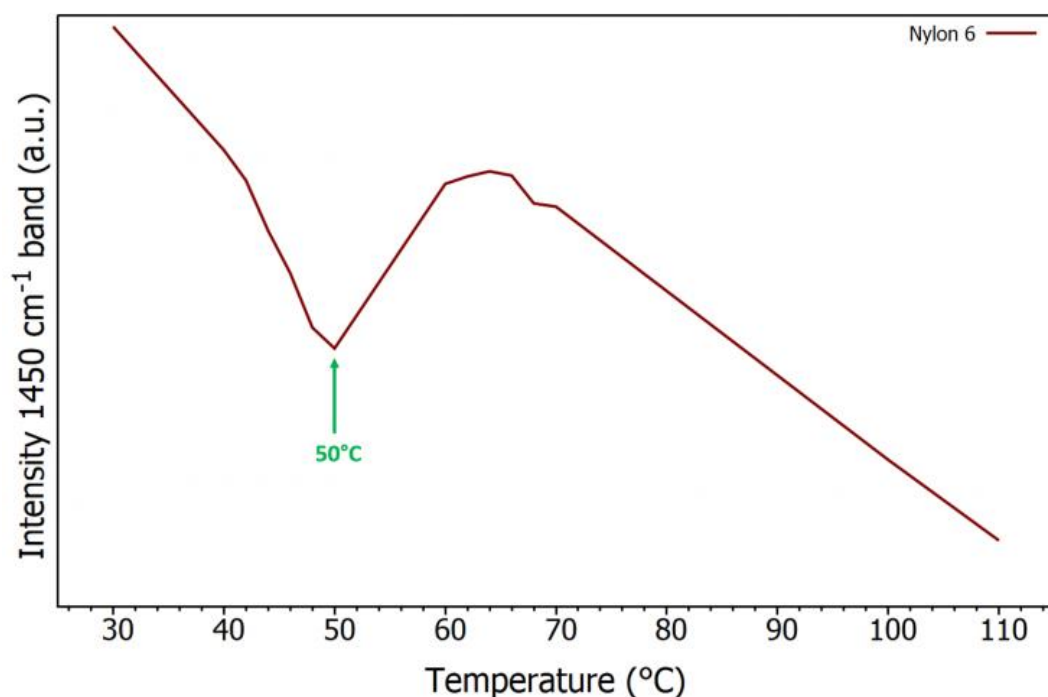


图 4. 尼龙-6 在升高温度时 1450cm^{-1} 处特征峰的强度变化, 箭头表示玻璃化转变温度

结论

拉曼光谱法是研究聚合物中相变并确定此类转变开始温度的一种很好的方法。这些相变信息对于确保在工业中的高效生产至关重要。本文通过使用 RMS1000 显微拉曼光谱仪搭配控温载物台揭示了在熔融和玻璃化转变过程中, 聚合物从结晶态转变为非晶态时的光谱变化。

参考文献

- [1] Jin, Y. et al. Raman Identification of Multiple Melting Peaks of Polyethylene. *Macromolecules* (2017) doi:10.1021/acs.macromol.7b01055.
- [2] Rull, F., Prieto, A. C., Casado, J. M., Sobron, F. & Edwards, H. G. M. Estimation of crystallinity in polyethylene by Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* (1993) doi:10.1002/jrs.1250240813.