

# 二维红外光谱研究聚碳酸酯薄膜中水的扩散

金盈 苏朝晖\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

**摘要** 利用二维衰减全反射红外光谱方法,研究了水在聚碳酸酯(PC)薄膜中的扩散过程,发现水的羟基弯曲振动谱带中可以分辨出分别位于 $1672$ 、 $1646$ 和 $1621\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰,而羟基伸缩振动谱带中可以分辨出分别位于 $3560$ 、 $3425$ 和 $3255\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰,由此可知水分子在聚碳酸酯薄膜中存在3种状态,分别为与羰基形成强、中强氢键作用的水分子和进入PC微孔中的弱氢键作用的水分子。经过二维相关分析得到水分子进入PC薄膜的顺序为首先形成中等强度的氢键,然后形成弱和强2种强度的氢键。

**关键词** 水扩散,聚碳酸酯,红外光谱,二维相关分析

中图分类号:O631.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)01-0016-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00226

双酚A型聚碳酸酯(bisphenol-A polycarbonate, PC),是性能优异的工程塑料,具有很高的光学透明性和抗冲击强度、优良的热稳定性、耐蠕变性和耐寒性以及良好的电绝缘性和阻燃性,在建筑透明板材、电子电器、光盘媒介、汽车工业、航空航天和国防军工等领域得到了广泛应用。聚碳酸酯在存储和使用中会吸收环境中的水分,在较高的加工温度下会引起聚碳酸酯的水解,导致分子量降低<sup>[1-3]</sup>,改变分子量分布及玻璃化转变温度( $T_g$ )<sup>[1,4]</sup>,使成型制品表面产生条纹;水的存在还可改变其内部应力,使材料脆化<sup>[1-2,4]</sup>和破裂<sup>[3]</sup>。因此,研究水如何对PC产生影响,水分子在聚碳酸酯薄膜中的扩散及其状态,对材料的生产及应用具有指导意义。

目前已有许多文献报道了水在聚合物中的扩散过程,但在不同聚合物中水扩散的情况各不相同<sup>[5-6]</sup>。对于聚碳酸酯主要研究了水在PC中的扩散动力学<sup>[7-9]</sup>,得到水的扩散系数,但是对于这个过程中所发生的微观变化却研究甚少,即需要了解水分子对高分子结构的影响机理,并从分子水平上研究其复杂的动态扩散过程<sup>[10-11]</sup>。衰减全反射红外光谱方法(ATR-FTIR)可以准确、方便和快捷地研究小分子在薄膜中扩散的动态过程<sup>[12-13]</sup>,而二维红外相关分析(2D IR)技术不仅能提高光谱分辨率,还能提供动态过程中基团之间变化的先后顺序信息<sup>[14-15]</sup>,是在分子水平研究水扩散过程的有效手段<sup>[16-18]</sup>。本文采用2D ATR-FTIR方法研究双酚A型聚碳酸酯薄膜中水的扩散及其与聚碳酸酯分子间的相互作用,在微观层面分析了水分子的扩散过程。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

聚碳酸酯(PC,日本帝人公司)。超纯水由Millipore Simplicity Unit制备,电导率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。Vertex-70型傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司),配备水平衰减全反射附件(ZnSe晶体, $45^\circ$ )。二维相关分析使用2D Pocha软件(日本Kwansei Gakuin大学Daisuke Adachi编写)。

### 1.2 实验方法

将聚碳酸酯溶解于三氯甲烷,配制成 $10\text{ g/L}$ 的溶液。将聚碳酸酯溶液滴在干净的玻璃片上,在室温下干燥 $24\text{ h}$ 除去溶剂,然后浸泡在水中,从玻璃片上剥离下来的薄膜厚度约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。进行水扩散实

验前,在真空烘箱中 45 °C 下保持 24 h。

ATR-FTIR 实验,将聚碳酸酯薄膜平铺于 ZnSe 晶体上,再将数张滤纸置于薄膜之上,用压杆压紧(如图 1 所示)。以空气为背景,将 50  $\mu\text{L}$  水注入到滤纸上,同时采集动态光谱数据。实验在室温下进行,采谱区间为 4000 ~ 650  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 16 次,采谱间隔 15 s。用 OPUS 5.0 软件包进行谱图数据处理,分峰拟合采用 Levenberg-Maquardt least-squares 方法,均方根误差约为 0.001。

在二维红外相关分析中,选取相同时间间隔的数张光谱的数据,在目标波数区间进行二维相关计算。计算得到的二维同步和异步相关光谱图中的横纵坐标均为波数,并均对应有一维谱图,图中无阴影的相关峰代表正相关峰,而阴影的相关峰代表负的相关峰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 一维红外光谱分析

图 2 为聚碳酸酯膜的 ATR 红外光谱图。其中 2970  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—CH<sub>3</sub> 的 C—H 伸缩振动,1771  $\text{cm}^{-1}$  为 C=O 伸缩振动,3070、1600、1503、887 和 767  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环吸收峰,1364  $\text{cm}^{-1}$  处为 CH<sub>3</sub> 对称弯曲振动,1222  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—O 伸缩振动<sup>[19]</sup>。

在 ATR-FTIR 实验中,全反射光线穿透样品层的深度  $d_p$  为:

$$d_p = \frac{\lambda_1}{2\pi[\sin^2\theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}}$$

式中, $\lambda_1$  为光线在全反射晶体中的波长( $\text{cm}^{-1}$ ), $\theta$  为入射角( $^\circ$ ), $n_1$  与  $n_2$  分别为全反射晶体与高分子薄膜的折射率。本实验中,由此式计算得到在 1600  $\text{cm}^{-1}$  处红外光穿透进薄膜的深度约为 1.2  $\mu\text{m}$ ,小于聚碳酸酯薄膜的厚度,因此衰减全反

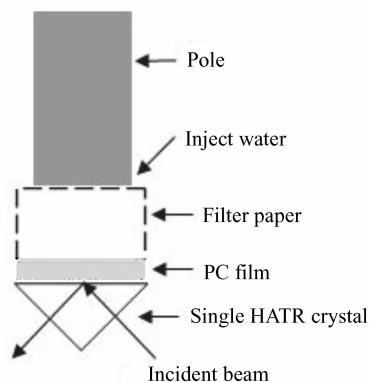


图 1 ATR-FTIR 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the ATR-FTIR experimental arrangement

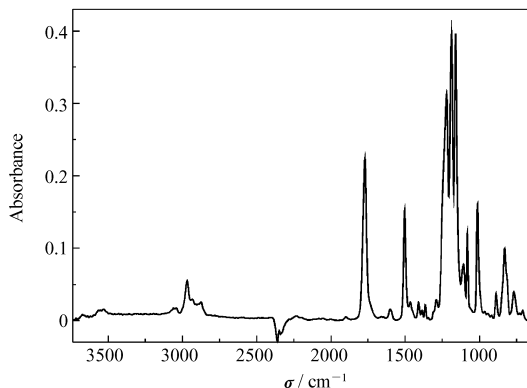


图 2 PC 薄膜的衰减全反射红外光谱

Fig. 2 ATR-FTIR spectrum of PC film

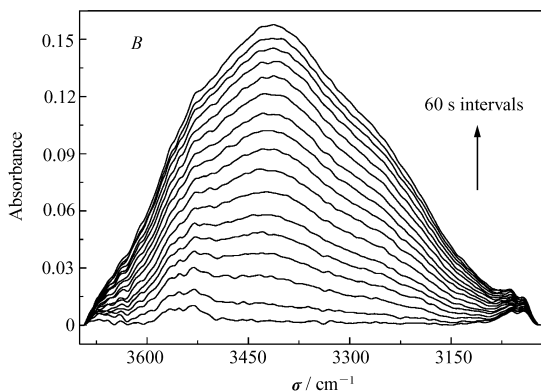
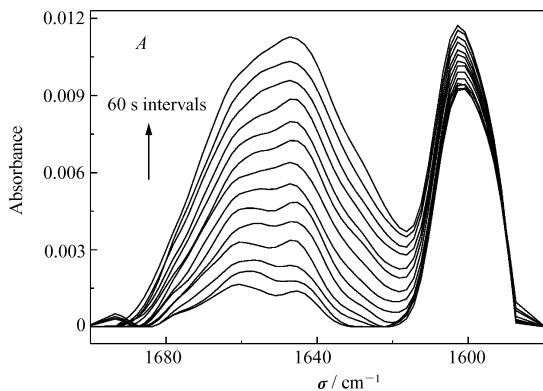


图 3 水扩散过程中 PC 薄膜在 1700 ~ 1580  $\text{cm}^{-1}$  (A) 和 3700 ~ 3000  $\text{cm}^{-1}$  (B) 区间的衰减全反射红外光谱

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of PC film during the water diffusion process in the ranges of 1700 ~ 1580  $\text{cm}^{-1}$  (A) and 3700 ~ 3000  $\text{cm}^{-1}$  (B)

射方法结果可信。

水分子中羟基的弯曲( $1700 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ )与伸缩( $3700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ )振动区间的动态光谱如图 3 所示。从图 3 可以看到,吸收峰强度随着水逐渐扩散进入薄膜而逐渐增强。将水扩散始末的 2 张红外谱图分别在  $1700 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  和  $3700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  区间进行差谱分峰拟合,如图 4 所示。除了位于  $1600$  和  $3070 \text{ cm}^{-1}$  的 PC 中的苯环特征峰<sup>[19]</sup>,羟基的弯曲振动谱带中可以分辨出分别位于  $1672$ 、 $1646$  和  $1621 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰,而羟基伸缩振动谱带中可以分辨出分别位于  $3560$ 、 $3425$  和  $3255 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰,由此可知水分子在薄膜中存在 3 种状态。

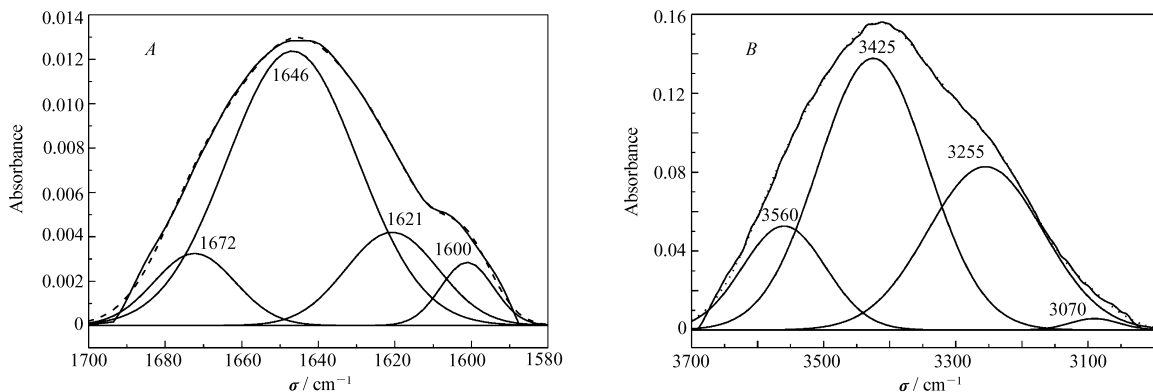


图 4 PC 薄膜中水扩散前后差谱在  $1700 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  (A) 和  $3700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  (B) 区间的分峰拟合结果

Fig. 4 Peak fittings of the difference of IR spectra of PC films before and after water diffusion in the ranges of  $1700 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  (A) and  $3700 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  (B)

## 2.2 水分子在聚碳酸酯薄膜中的扩散过程

经过二维红外相关分析,得到的二维同步和异步相关光谱图分别如图 5 和图 6 所示。在二维同步相关光谱图(图 5A 和图 6A)中,自相关峰的出现表明在水扩散过程中各吸收峰的强度有显著变化;其它同步交叉峰都为正值,说明各个吸收峰的强度在水吸附过程中同时增大。但是同步相关光谱图对于分析水扩散的过程不能提供其它信息。

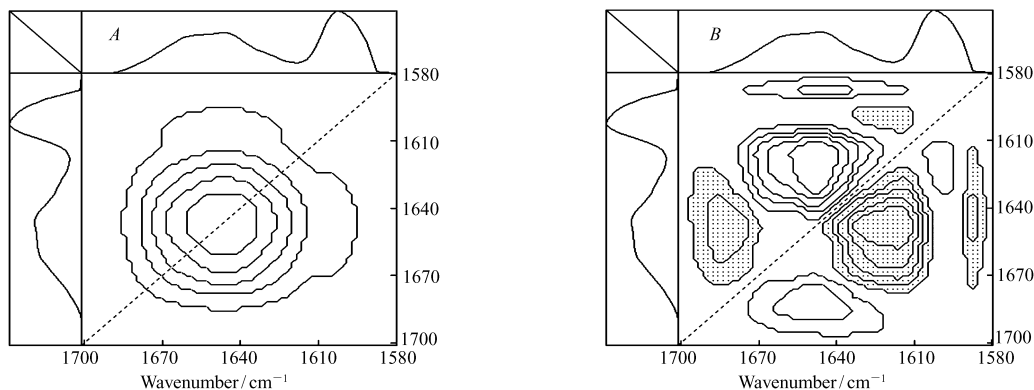


图 5 水扩散过程中 PC 薄膜在  $1700 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  区间的二维同步(A)和异步(B)相关光谱图

Fig. 5 Synchronous(A) and asynchronous(B) 2D FTIR correlation spectra of PC film during water diffusion in the range of  $1700 \sim 1580 \text{ cm}^{-1}$

二维同步相关光谱表示不同波数处对应的不同基团强度的相似性变化,二维异步相关光谱则表示不同基团在外部扰动过程中的变化顺序或变化的不同步特征。二维异步相关光谱中的相关峰  $\psi(\nu_1, \nu_2)$  的出现,表示在水扩散过程中, $\nu_1$  和  $\nu_2$  所对应的不同基团强度变化的傅里叶频率相位不同(即有先后次序),根据二维相关光谱的读谱规则,经进一步分析可以得到它们变化的先后顺序。在水的 O—H 弯曲振动区间的二维异步相关光谱图(图 5B)中有 1 个正交叉峰  $\psi(1640, 1620)$  和 1 个负交叉峰  $\psi(1675,$

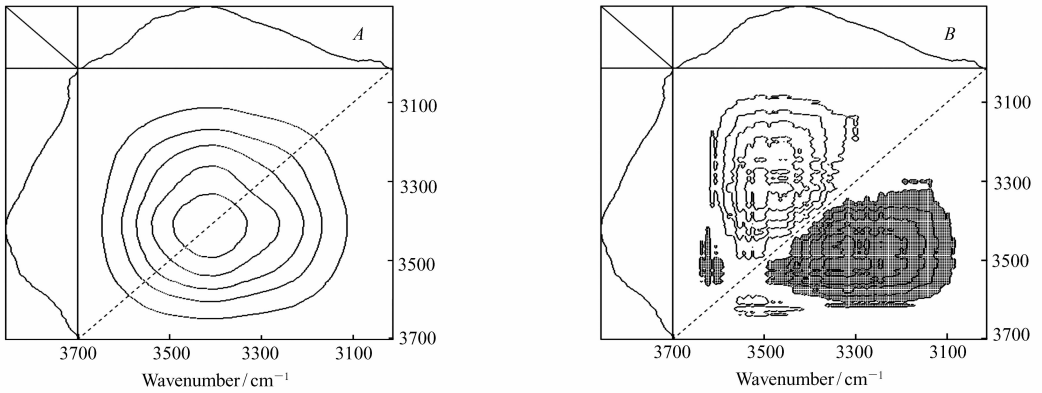


图 6 水扩散过程中 PC 薄膜在 3700 ~ 3000  $\text{cm}^{-1}$  区间的二维同步(A)和异步(B)相关光谱图

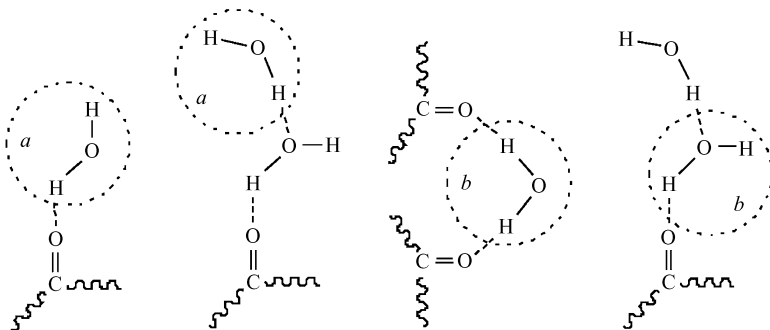
Fig. 6 Synchronous(A) and asynchronous(B) 2D FT-IR correlation spectra of PC film during water diffusion in the range of 3700 ~ 3000  $\text{cm}^{-1}$

1640), 分辨出了在一维光谱中被掩盖的 3 个吸收峰 1675、1640 和 1620  $\text{cm}^{-1}$ , 并与之前一维光谱分峰拟合结果基本一致, 证明了在聚碳酸酯薄膜中 3 种水分子的存在。因水的 O—H 弯曲振动吸收峰位随着其形成氢键强度的增加而向高波数方向移动<sup>[20]</sup>, 因此这 3 个吸收峰分别对应于与其它分子形成了强、中强和较弱的 3 种氢键相互作用的水分子。根据二维相关光谱的读谱规则, 正交叉峰  $\psi(1640, 1620)$  表示 1640  $\text{cm}^{-1}$  峰的变化先于 1620  $\text{cm}^{-1}$  发生,  $\psi(1675, 1640)$  表示 1640  $\text{cm}^{-1}$  峰的变化先于 1675  $\text{cm}^{-1}$  发生, 所以可以确定 3 种不同状态的水分子在发生吸附过程中的变化顺序为 1640 → 1620, 1675  $\text{cm}^{-1}$ 。

另外, 在 O—H 伸缩振动区间的二维异步相关光谱图(图 6B)中也有 1 个正交叉峰  $\psi(3480, 3265)$  和 1 个负交叉峰  $\psi(3600, 3480)$ 。与水的弯曲振动区间不同, 在水的伸缩振动区间, 当水分子与其它基团形成氢键或氢键强度增强时, 其羟基的伸缩振动峰向低波数方向移动。因此 3600、3480 和 3265  $\text{cm}^{-1}$  3 个吸收峰分别对应于与其它分子形成了较弱、中强和强的 3 种氢键相互作用的水分子。同样根据二维相关光谱的读谱规则, 可以得到 3 种状态的水分子在发生吸附过程中的变化顺序为 3480 → 3265, 3600  $\text{cm}^{-1}$ , 与由弯曲振动谱带变化获得的结果一致。

所以, 从二维相关分析可以确定, 水在聚碳酸酯薄膜中的扩散过程为, 水首先形成中等强度的氢键, 随着水的进一步扩散, 又形成了弱、强 2 种氢键的结构。

根据聚碳酸酯的化学结构, 可以认为形成较强氢键的水分子可能是与聚碳酸酯中的亲水官能团形成强相互作用的水分子或水分子束; 中强氢键的水分子可能是与亲水官能团形成中等强度氢键的水分子; 弱氢键的水分子则对应为进入高分子微孔中的较自由的水分子。也有报道认为水分子可以与羰基形成中 ( $-\text{CO}-\text{HOH}$ ,  $-\text{CO}-\text{HOH}-\text{HOH}$ ) 和强 ( $-\text{CO}-\text{HOH}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{HOH}-\text{HOH}$ ) 2 种氢键<sup>[18, 21]</sup>, 因此在聚碳酸酯中可能有如 Scheme 1 所示的几种状态的水分子存在。



Scheme 1 Hydrogen bonding between water and polycarbonate with moderately strong(a), and strong(b) hydrogen bonds

水分子在聚碳酸酯薄膜中扩散的过程为:水分子进入聚碳酸酯薄膜,首先与羰基或已与羰基形成氢键的水分子形成了中等强度的氢键并最先被红外仪器检测到,然后随着水分子的继续扩散,相继出现与2个羰基形成强氢键的水分子,与羰基和水形成强氢键的水分子,以及水分子束和进入薄膜微孔中的弱氢键的水分子。

### 3 结 论

利用衰减全反射红外光谱结合二维相关分析的方法,从分子水平上详细地研究了聚碳酸酯与水的相互作用,发现聚碳酸酯薄膜中可以存在强、中、弱3种氢键形式的水分子,并明确了水的扩散过程中这些结构形成的顺序。这些结果对于聚碳酸酯在实际环境中的相关应用具有指导意义。

### 参 考 文 献

- [1] Yokouchi M, Kobayashi Y. Effect of Heat Pretreatment and Strain Rate on Tensile Properties of Polycarbonate Sheet[J]. *J Appl Polym Sci*, 1981, **26**(2):431-440.
- [2] Gardner R J, Martin J R. Humid Aging of Plastics: Effect of Molecular Weight on Mechanical Properties and Fracture Morphology of Polycarbonate[J]. *J Appl Polym Sci*, 1979, **24**(5):1269-1280.
- [3] Narkis M, Bell J P. An Unusual Visual Microcracking/healing Phenomenon in Polycarbonate at Room Temperature[J]. *J Appl Polym Sci*, 1982, **27**(8):2809-2814.
- [4] Ito E, Kobayashi Y. Changes in Physical Properties of Polycarbonate by Absorbed Water[J]. *J Appl Polym Sci*, 1978, **22**(4):1143-1149.
- [5] Tang B B, Wu P Y, Siesler H W. *In Situ* Study of Diffusion and Interaction of Water and Mono- or Divalent Anions in a Positively Charged Membrane Using Two-Dimensional Correlation FT-IR/Attenuated Total Reflection *In Situ* Study of Diffusion and Interaction of Water and Mono - or Divalent Anions in a Positively Charged Membrane Using Two-Dimensional Correlation FT-IR/Attenuated Total Reflection Spectroscopy[J]. *J Phys Chem B*, 2008, **112**(10):2880-2887.
- [6] Musto P, Ragosta G, Mascia L. Vibrational Spectroscopy Evidence for the Dual Nature of Water Sorbed into Epoxy Resins [J]. *Chem Mater*, 2000, **12**(5):1331-1341.
- [7] Robeson L M, Crisafull S T. Microcavity Formation in Engineering Polymers Exposed to Hot Water[J]. *J Appl Polym Sci*, 1983, **28**(9):2925-2936.
- [8] Ogawa T, Masuichi M. Diffusion of Organic Solvents into Polycarbonate Film[J]. *J Appl Polym Sci*, 1997, **63**(7):943-949.
- [9] Moon S I, Extrand C W. Water Vapor Permeation Resistance of Polycarbonate at Various Temperatures[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, **48**(19):8961-8965.
- [10] Finney J L. Overview Lecture. Hydration Processes in Biological and Macromolecular Systems[J]. *Faraday Discuss*, 1996, **103**(103):1-18.
- [11] Zhou J M, Lucas J P. Hydrothermal Effects of Epoxy Resin. Part I: the Nature of Water in Epoxy[J]. *Polymer*, 1999, **40**(20):5505-5512.
- [12] Marechal Y, Chamel A. Water in a Biomembrane by Infrared Spectrometry[J]. *J Phys Chem*, 1996, **100**(20):8551-8555.
- [13] Marechal Y. Configurations Adopted by H<sub>2</sub>O Molecules: Results from IR Spectroscopy[J]. *Faraday Discuss*, 1996, **103**(103):349-361.
- [14] Noda I. Generalized Two-Dimensional Correlation Method Applicable to Infrared, Raman, and Other Types of Spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 1993, **47**(9):1329-1336.
- [15] Noda I. Two-dimensional Infrared Spectroscopy[J]. *J Am Chem Soc*, 1989, **111**(21):8116-8118.
- [16] Peng Y, Wu P Y, Siesler H W. Two-Dimensional/ATR Infrared Correlation Spectroscopic Study on Water Diffusion in a Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Matrix[J]. *Biomacromolecules*, 2003, **4**(4):1041-1044.
- [17] Musto P, Ragosta G, Mensitieri G, et al. On the Molecular Mechanism of H<sub>2</sub>O Diffusion into Polyimides: A Vibrational Spectroscopy Investigation[J]. *Macromolecules*, 2007, **40**(26):9614-9627.
- [18] Wan L S, Huang X J, Xu Z K. Diffusion and Structure of Water in Polymers Containing *N*-Vinyl-2-pyrrolidone[J]. *J*

*Phys Chem B*,2007,**111**(5):922-928.

- [19] Mishra S P, Venkidusamy P. Structural and Thermal Behavior of PC/PBT Blends[J]. *J Appl Polym Sci*,1995,**58**(12):2229-2234.
- [20] Paul J B, Provencal R A, Chapo C, *et al.* Infrared Cavity Ringdown Spectroscopy of the Water Cluster Bending Vibrations [J]. *J Phys Chem A*,1999,**103**(16):2972-2974.
- [21] Cotugno S, Larobina D, Mensitieri G, *et al.* A Novel Spectroscopic Approach to Investigate Transport Processes in Polymers: the Case of Water-epoxy System[J]. *Polymer*,2001,**42**(15):6431-6438.

## Water Diffusion in Polycarbonate Film Studied by 2D FTIR Spectroscopy

JIN Ying, SU Zhaohui\*

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** The diffusion of water into polycarbonate film was investigated by attenuated-total-reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy. *Via* band deconvolution in the O—H bending region, three components were identified, which were located at 1669, 1648 and 1623  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, whereas in the O—H stretching region, three bands at 3562, 3423 and 3246  $\text{cm}^{-1}$ , respectively were isolated. These results indicate the presence of three states of water molecules in the polycarbonate matrix: strong, moderate, and weak hydrogen-bonded water. Two dimensional correlation analysis of the IR data further confirmed the presence of the three states, and revealed the sequence of the formation of the three types of hydrogen bonding. Based on these experimental results, we concluded that when water diffuses into polycarbonate matrix, it first forms moderate hydrogen bond with the carbonyl group (i. e. the water bound to the carbonyl), followed by the formation of strong hydrogen bonds due to a water molecule bridging a carbonyl and another carbonyl or water molecule, and weak hydrogen bond between water molecules in microvoids.

**Keywords** water diffusion, polycarbonate, FTIR, 2D correlation analysis