

离聚体的结构表征

III. EXAFS 法测定含氟的铜离聚体的精细结构

王洪祚 杨延武 钱保功 姚松年

(武汉大学化学系, 武汉430072)

摘 要

本文报道了用先进的 EXAFS 及 ESR 等方法研究了羧酸型含氟的铜(II)离聚体离子微区的内部精细结构。结果表明, 铜离聚体的离子微区主要由羧酸根桥键的双核配位结构单元及平面四方形的配位结构单元等聚集而成。在双核配位结构单元中第一层为 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ 配位, 配位数为 4, 配位键键长为 $1.96 \text{ \AA}$, 第二配位层为 $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ 配位, $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ 间距为 $2.64 \text{ \AA}$ 。平面四方形的配位结构单元 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ 的配位数为 4, 配位键键长为 $1.96 \text{ \AA}$ 。共聚物中羧基含量对离聚体的基本配位结构单元和离子微区的精细结构影响较小, 但对微区大小有影响。

关键词 离聚体、扩展 X-射线精细结构吸收谱、结构表征

扩展 X-射线精细结构吸收谱 (Extended X-ray Absorption Fine-Structure) 是近年来发展起来的一种用于非晶态材料短程序结构表征的新方法。它是多原子气体或凝聚态物质的 X-射线吸收系数在吸收限高能侧 $30-1000\text{eV}$ 范围内随 X-射线能量增加而起伏振荡的现象。通过 EXAFS 方法可以得到原子的最近邻结构信息, 近年来, 有关远红外光纤材料, 非晶态离子导体及非晶态金属玻璃等方面的 EXAFS 分析已有不少报道^[1-3], 而利用 EXAFS 研究高分子化合物的微观结构则报道极少^[4-7], 十分明显, 这一方法用于确定离聚体中离子微区内部的精细结构将有极大优越性。我们在原有对离聚体表征工作的基础上^[6-7], 进一步用 EXAFS 方法研究了丙烯酸 1.1.5-三氢全氟戊酯-丙烯酸共聚物 (FA-AA) 的铜(II)离聚体的微观结构, 并结合电子自旋共振谱 (ESR) 的研究结果, 探讨了铜离聚体的聚集态结构模型。

实 验 部 分

1. 样品、仪器及测试条件

(1) 样品 不同羧基含量的 FA-AA 共聚物采用溶液聚合法合成^[8]。配制成 5% 的共聚物丙酮溶液后, 用醋酸铜在 60°C , 反应 48 小时进行完全中和, 所得离聚体的丙酮溶

液在聚四氟乙烯模具中浇铸挥发成膜 (0.5mm) 在 60℃/5mmHg, 真空干燥至恒重。样品的基本特性如表 1 所示。

表 1 离聚体样品的特性

样品	共聚物投料量 (AAmol%)	羧基含量 (mol%)	中和度 (%)
FA-20-Cu	3	2.12	100
FA-15-Cu	12	7.02	100
FA-22-Cu	15	9.58	100

(2) 仪器 日本 Rikaku 公司 D/max-rA 型旋转阳极 X-射线衍射仪。

(3) 测试条件 EXAFS 测量用透射法。采用 LiF(200) 面为分光晶体, Ag 靶连续辐射, 测法为步阶扫描, 定时计数。测量管压管流分别为 20kV, 150mA, 发散及防发散狭缝皆为 1°, 接收狭缝为 0.15nm, 对应于 CuK 吸收限, 2θ 角测量范围为 40.3—37.5 步阶 Δ2θ = 0.01°。

2. 数据处理^[9]

当 X-射线被物质吸收时, 根据吸收定律:

$$\mu_T X = \ln(I_0/I)$$

其中: μ_T -物质的总体吸收系数, X-样品厚度, I_0 -入射 X-射线强度, I -透射 X-射线强度。

实验测定的原始数据, 不论采用什么方式都只是有关的强度随角度的变化关系。因此先根据 $E = \frac{1239.85}{2d \sin \theta}$ (d -分光晶体晶面间距) 公式将数据转换为 $\mu_T X \sim E$ 的关系。

再用 Victoreen 公式 $\mu_b = CE^{-3} + DE^{-4}$ 拟合吸收限低能侧数据, 并延拓到高能侧, 扣除吸收背底。

欲获得 EXAFS 函数 $X(k)$, 必须求得自由原子态的吸收曲线 $\mu_0(k)-E$ 。而 $\mu_0(k)$ 所对应的是物质处于自由原子态的吸收系数, 目前尚无实验方法能直接测定, 也无理论计算方法可以求得。必须先将 $\mu X(k)-E$ 函数曲线作自变量变换, 变换成 k 的函数, 即 $\mu X(k)-k$ 。

$$k = \frac{2\pi}{h} [2m(E - E_0)]^{1/2}$$

其中: h -普朗克常数, m -电子质量, E -X-射线光电子能量, E_0 -电子能量阈值。

再将原子 k 吸收限的吸收用三次样条函数拟合, 得到自由原子态的吸收曲线 $\mu_0 X(k)$ 。

根据 EXAFS 函数的定义:

$$X(k) = \frac{\mu X(k) - \mu_0 X(k)}{\mu_0 X(k)}$$

进行归一化处理, 得到 EXAFS 函数。

对于 k 吸收限, Stern 等^[10]曾用单电子、单散射理论给出 EXAFS 函数:

$$X(k) = - \sum_j \frac{N_j}{k R_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2k\sigma_j^2} e^{2R_j/\lambda(k)} \sin [2kR_j + \phi_j(k)]$$

其中: N_j -第 j 层配位数, R_j -第 j 层配位原子与吸收原子间平均距离, σ_j -第 j 配位层的原子与吸收原子间的相对位移的方均根值, $\phi_j(k)$ -相移因子.

在一般情况下, EXAFS 数据经过两个步骤完成. 首先得到 k^3X-k 曲线, 再对 $k^3X(k)$ 加 Hanning 窗函数后进行傅立叶变换, 变换到 R 空间.

$$\Phi(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^3 X(k) e^{i2kR} dk$$

$\Phi(R)$ 称为径向结构函数 (RSF), 它表示以吸收原子为中心, 半径为 R 的球面上的原子分布情况, 如原子类别, 该球面上的原子数的统计平均值等. RSF 函数的每一个峰都对应于距中心原子相同距离的近邻配位层的原子分布.

在 R 空间将 $\Phi(R)$ 通过乘上 Hanning 窗函数而分离出来某一配位层的分布函数, 进行傅立叶变换得到某一配位层对 EXAFS 函数的贡献.

$$k^3 X_i(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \Phi(R) \omega(R) e^{-i2kR} dR$$

全部所得数据均在 IBM 微机上进行处理.

结果与讨论

离聚体是指高分子主链上带有少量的可离子化基团, 并被金属离子所中和的高分子材料, 一般认为其中离子基团的摩尔含量不超过 10%. 高分子主链上的离子基团通过相互聚集作用, 在材料内部形成离子微区, 微区的大小及分布对材料的性能有着重要作用. 而微区的特性又受着其内部精细结构所制约.

我们主要用标样对比法确定离子微区内部的精细结构. 选用 $\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为标样, 根据前述的数据处理方法, 得到标样的 CuK 吸收限的径向结构函数 RSF 如图 1 所

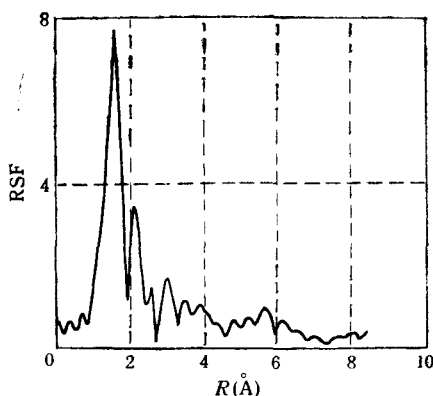


图 1 标样 $\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的径向结构函数 (RSF)

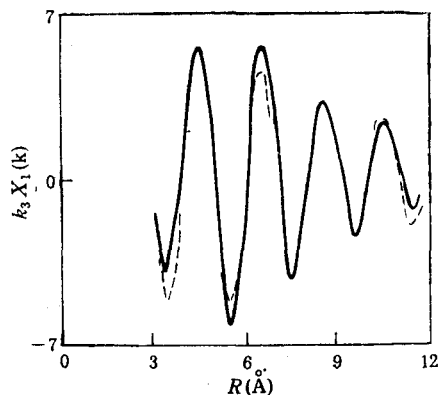


图 2 标样第一配位层的 $k^3X_1(k)$
——实验曲线 ----拟合曲线

示。从图可见分别在 $R_1 = 1.93 \text{ \AA}$ 及 $R_2 = 2.51 \text{ \AA}$ 处可观察到两个峰存在, 根据 RSF 的定义可知, 在距中心原子分别为 $R_1 = 1.93 \text{ \AA}$ 及 $R_2 = 2.51 \text{ \AA}$ 位置有配位原子的存在。根据标样 $\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构^[11], 可推测 RSF 曲线上第一峰是距中心 $\text{Cu}^{2+} 1.97 \text{ \AA}$ 处的氧原子的贡献, 第二峰则可能是相距 $2.64 \text{ \AA}$ 的 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ 相互作用的贡献。对标样 RSF 的第一峰及第二峰分别进行傅立叶反变换, 所得第一配位层的贡献 $k^3 X_1(k)$ 如图 2 所示。

从图可见拟合结果与实验结果较吻合。同样第二配位层的贡献 $k^3 X_2(k)$ 拟合结果与实验结果亦较吻合。

对羧基含量为 7.02mol%, 中和度为 100% 的丙烯酸-1, 1, 5 三氢全氟戊酯-丙烯酸共聚物的铜 (II) 离聚体 FA-15-Cu 进行 EXAFS 测试, 其径向结构函数 RSF 如图 3 所示, 其 RSF 曲线与标样的 RSF 曲线相似, 亦分别在 $R_1 = 1.92 \text{ \AA}$ 及 $R_2 = 2.51 \text{ \AA}$ 处各有一峰存在。此样品的 FT-IR 测试结果表明: 样品中存在着羧酸基团与 Cu^{2+} 形成的

$$\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{Cu}$$
 的振动吸收特征峰。对样品 RSF 第一峰进行傅立叶反变换, 其结果如图 4 所示。对照标样可见, 其拟合结构参数与标样完全吻合。因此可以认为在铜离聚体中金属离子的存在方式与标样 $\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 有着相似结果。即铜离聚体 RSF 第一峰为中心原子最近邻配位层的氧原子的贡献。

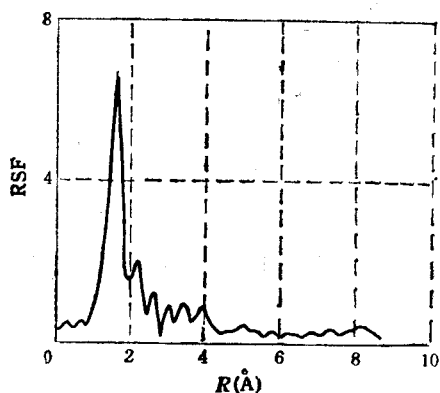


图 3 FA-15-Cu 离聚体的径向结构函数

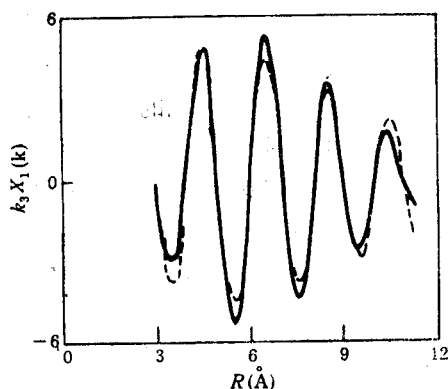


图 4 FA-15-Cu 离聚体第一配位层的 $k^3 X_1(k)$
——实验曲线, ...拟合曲线

本试样经电子自旋共振 (ESR) 测定, 其图谱如图 5 所示。结果表明铜离聚体样品中 Cu^{2+} 的存在形式除孤立的 Cu^{2+} 外, 还有 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ 的相互作用形式。虽然 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ 间不存在真正的化学键, 但 Cu^{2+} 的外层轨道的相互重叠, 则是 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ 离子对相互作用的本质。同时从铜离聚体 FA-15-Cu 上述 RSF 第二峰拟合结果可见, 它与标样 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ 间距相当吻合, 因此 FA-15-Cu 的 RSF 第二峰可以认为系 $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ 间相互作用的结果。其拟合曲线与实验曲线极为吻合。其拟合结构参数列于表 2。

对中和度为 100%, 羧基含量分别为 2.12mol% (FA-20-Cu) 及 9.58mol% (FA-22-Cu) 的铜离聚体, 其 RSF 分别如图 6 中 a、b 所示。可以看出它们与 FA-15-Cu 的

RSF 结果相同,在 $R_1 = 1.92 \text{ \AA}$ 及 $R_2 = 2.51 \text{ \AA}$ 处有两个峰存在. 对 RSF 第一峰进行

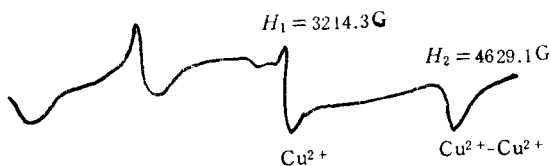


图5 FA-15-Cu 的 ESR 图谱

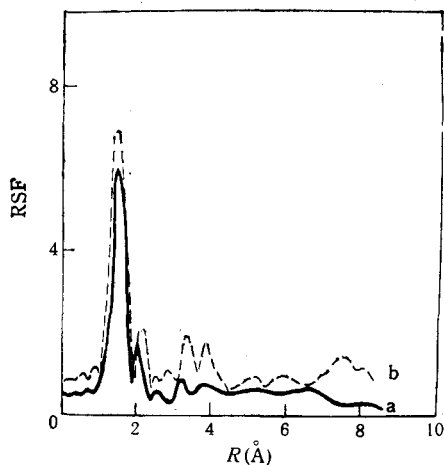


图6 FA-20-Cu 及 FA-22-Cu 的 RSF 图

表2 标样及离聚体样品的 EXAFS 结果

样品	配位层	配位原子	N'_i	$R'_i(\text{Å})$	σ_i^2	$\Delta E_0(\text{eV})$
标样	1	O	2.39	1.93	0.0048	-16.73
	2	Cu ²⁺	0.93	2.51	0.0100	4.53
FA-20-Cu	1	O	1.70	1.92	0.0014	-18.05
	2	Cu ²⁺	0.47	2.49	0.0014	4.43
FA-15-Cu	1	O	1.95	1.92	0.0025	-17.85
	2	Cu ²⁺	0.52	2.51	0.0100	2.51
FA-22-Cu	1	O	1.80	1.91	0.0014	-16.00
	2	Cu ²⁺	0.52	2.51	0.0150	2.39

的傅立叶反变换结果分别如图7及图8所示. 对 RSF 第二峰的拟合, 也得到了较为满意的结果,其拟合结构参数列于表2.

用标样对比法求算样品的近邻配位半径的方法,是在分别测出标样及样品的 RSF 曲线后,对 RSF 曲线上所对应的峰进行傅立叶变换得到其 EXAFS 曲线,用计算机拟合分别得到标样和所测样品的拟合配位半径 R'_T 及 R'_M . 根据相移的可转换性,所测样品的实际配位半径,则可由下式计算:

$$R_T = R'_T + (R_M - R'_M)$$

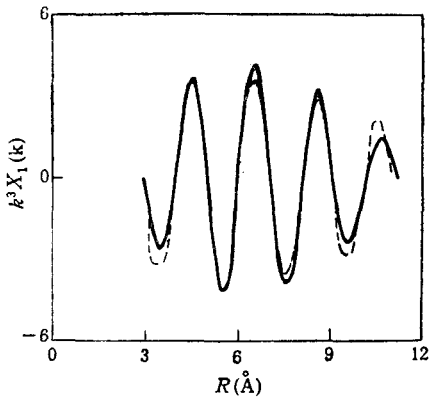


图 7 FA-20-Cu 的第一配位层的 $k^3 X_1(k)$
——实验曲线, ...拟合曲线

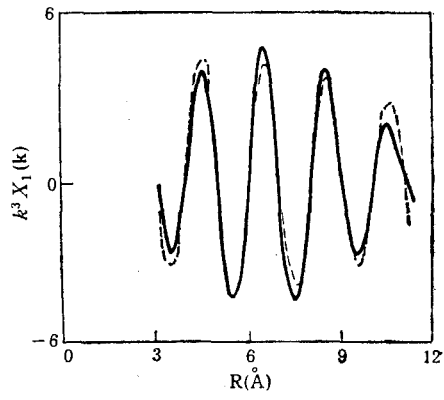


图 8 FA-22-Cu 的第一配位层的 $k^3 X_1(k)$
——实验曲线, ...拟合曲线

中心原子第 i 配位层的配位数,则可根据文献[12]的方法计算,其计算公式为:

$$N_i = \frac{N'_i}{N_{iM'}} \cdot N_{iM}$$

$N'_i, N'_{iM'}$ 分别为未知样及标样的拟合配位数。 N_i, N_{iM} 分别为未知样及标样的实际配位数。

所测样品及标样的拟合结构参数和实际结构参数列于表 3。

表 3 标样与试样的拟合结构参数和实际结构参数

试样	配位层	配位原子	拟合参数		实际参数	
			N'_i	$R'_i(\text{\AA})$	N_i	$R_i(\text{\AA})$
CuAc ₂ ·H ₂ O (标样)	1	O	2.39	1.93	5	1.97
	2	Cu ²⁺	0.93	2.51	1	2.64
FA-20-Cu	1	O	1.78	1.92	3.72	1.96
	2	Cu ²⁺	0.47	2.49	0.51	2.62
FA-15-Cu	1	O	1.95	1.92	4.08	1.96
	2	Cu ²⁺	0.52	2.51	0.60	2.64
FA-22-Cu	1	O	1.82	1.91	3.81	1.95
	2	Cu ²⁺	0.52	2.51	0.60	2.64

综合上述 ESR 及 EXAFS 的实验结果可以看出,铜离聚体中金属离子的近邻配位环境为:在中心 Cu²⁺ 周围有四个氧原子构成配位半径为 1.96 Å 配位数为 4 的局部配位结构。同时,在铜离聚体中还存在着 Cu²⁺—Cu²⁺ 的配位结构,其离子间距为 2.64 Å。虽然 EXAFS 能够较准确地提供配位半径,配位数及原子间的相移等结构参数,但它不能提供其空间结构信息。我们所测样品的 EXAFS 结果和标样的 EXAFS 实验结果非常一致。因而可以认为铜离聚体中中心 Cu²⁺ 的配位结构和标样的配位结构应非常相

似。根据实际测定的样品的配位参数,并参照标样 $\text{CuAc}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的空间配位结构状况,在离聚体中 Cu^{2+} 的配位结构单元则可能有如图 9(b) 所示空间结构形式,即以 $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ 离子对为中心,与四个羧酸根基团以桥键相连,构成双核配位结构。在这一结构单元中 $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ 离子间的距离为 $2.64 \text{ \AA}$, $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ 配位半径为 $1.96 \text{ \AA}$, 配位数为 4, 与 Cu 配位的四个氧原子处于同一平面上。鉴于 $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ 配位层的配位数偏低,因而表明除此之外还可能有其它形式的配位结构单元存在。根据所计算的实际配位参数,铜离聚体中可能还存在着如图 9(a) 所示的配位结构形式,即以 Cu^{2+} 为中心,与两个羧酸根基团形成配位数为 4, $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ 配位半径为 $1.96 \text{ \AA}$ 的平面正方形配位结构。因此我们可以认为在铜离聚体中正是这些共存的不同配位结构单元的相互聚集,构成了离聚体中的离子微区。

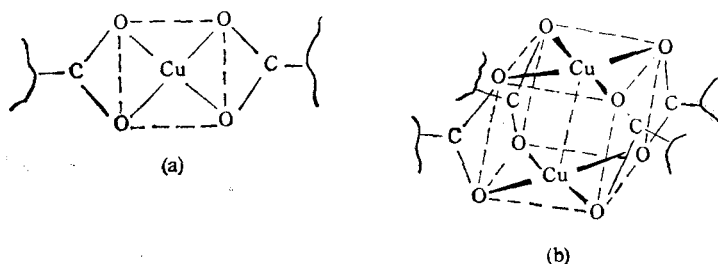


图 9 含氟铜(II)离聚体中的两种基本配位结构单元

离聚体中,由于大分子主链上可离子化基团的存在及金属离子的中和,其强极性的影响导致含离子基团链节与大分子基体间相容性降低,引起含离子基团部分的聚集作用,构成微观相分离结构。实际上其连续相即为大分子基体,而分散相则为前述不同的基本配位结构单元相互聚集形成的离子簇或离子微区。微区的尺寸大小主要由微区内基本配位结构单元的多少所决定。这些结构单元大部分存在于微区内,还有部分未聚集的则分散于大分子基体内。Pineri^[13] 对聚乙烯基吡啶的铁离聚体的 Mössbauer 研究结果曾表明,处于离子微区内聚集状态的铁原子,约占铁总含量的 40—60%,情况十分类似。

对不同羧基含量的铜离聚体的 EXAFS 研究结果表明:共聚物中羧基含量的多少对离聚体中金属离子的配位结构形式几乎影响不大,但影响离子微区尺寸大小。对同种金属离子而言,随羧基含量增大,相应离聚体的离子微区尺寸亦增大^[14-15]。而不同种金属离子及不同种可离子化基团的特性则对离聚体的配位结构单元构型有极大影响^[4,16]。

由于不同配位结构单元在分子间作用力影响下的相互聚集,因而在离子微区内它们的排列比大分子基体中未聚集的结构单元有较好的有序性。所有这些基本的配位结构单元的形成及其聚集作用正是离聚体离子交联的本质,离聚体实际上是以配位结构单元及离子微区为表观交联点的宏观大分子网络结构。

参 考 文 献

- [1] 向士兵、黄胜涛,物理学报,1988,37(1),49.
- [2] 崔万秋、周晶,物理学报,1988,37(3)430.

- [3] Soudreaux, D.S., *Trans. Magn.*, **1981**,17,2606.
- [4] Yarusso, D.J. and Cooper, S.L., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1984**,22,2073.
- [5] Pan, H.K.; Knapp, C.S. and Cooper, S.L., *Colloid Polym. Phys. Sci.*, **1984**, 262,734.
- [6] 王洪祚、杨延武,全国多相聚合物学术讨论会论文集,长春,**1988**.
- [7] 王洪祚、杨延武,功能高分子学报,**1989**,2(3),211.
- [8] 王洪祚、陶国良,腐蚀与防护,**1990**,(1),17.
- [9] 黄胜涛,非晶态材料的结构和结构分析,科学出版社,**1987**.
- [10] Stern, E.A., *Phys. Rev.*, **1974**,B10,3027.
- [11] Kato, M. and Jonassen, H.B., *Chem. Rev.*, **1964**,64,99.
- [12] 陆坤权,物理学进展,**1985**,5,125.
- [13] Pineri, M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1978**,16,569.
- [14] 王洪祚、杨延武,全国高分子学术论文报告会予印集,武汉,**1987**.
- [15] 王洪祚、杨延武,全国高分子学术论文报告会予印集,成都,**1989**.
- [16] Pan, H.K.; Yarusso, D.J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1983**,21,1389.

CHARACTERIZATION OF IONOMERS

III. Studies on Fine Structure of Ionic Domains in the Copper (II) Ionomers by EXAFS

WANG Hongzuo, YANG Yanwu, QIAN Baogong and YAO Songnian

(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

ABSTRACT

The fine structures of ionic domains in the fluorine-containing copper (II) ionomers were examined by the Extended X-ray Absorption Fine-Structure (EXAFS) and Electron Spin Resonance (ESR). The results indicate that there are two basic coordination structure units in the ionomers. The first is a square planar coordination structure of Cu^{2+} ion with oxygen atoms which come from two carboxylate groups. The coordination number of Cu^{2+} is four and the bond distance of $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ is about 1.96Å. The second is a binuclear coordination structure of $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ ionic pairs with eight oxygen atoms which come from four carboxylate groups. In this structure, the coordination number of 1st coordination shell is four and the bond distance of $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ is about 1.96Å. The 2nd shell is coordination of $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ and the bond distance of $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ is about 2.64Å.

Key words Ionomer, EXAFS, Structural characterization