

ATR-FTIR 光谱技术在聚合物膜研究中的应用^{*}

江 艳 沈 怡 武培怡^{**}

(复旦大学高分子科学系 聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433)

摘 要 红外光谱是聚合物研究中常用的一种表征手段,而衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)更是由于在研究聚合物薄膜方面具有显著的优势而被广泛使用。逐层组装(layer-by-layer assembly)技术是一种常用的组装聚合物超薄膜的方法,ATR-FTIR 光谱技术的引入可以在获取膜组装过程中相应信息的同时有效地避免表征过程中对样品的损害。另一方面,ATR-FTIR 方法与二维相关光谱技术(two-dimensional correlation spectroscopy, 2D correlation spectroscopy)相结合也是研究小分子(主要是水分子)在聚合物薄膜中的渗透行为的有效手段。本文对 ATR-FTIR 的基本原理和显著特点作了介绍,并以实例阐述该方法在逐层组装技术和水分子在薄膜内渗透行为研究两方面的应用。

关键词 衰减全反射红外光谱技术 逐层自组装技术 扩散行为 二维相关光谱技术

中图分类号: O657.3; O631.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2007)01-0173-13

Application of ATR-FTIR Spectroscopy in Polymer Film Study

Jiang Yan Shen Yi Wu Peiyi^{**}

(The Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science,
Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Attenuated total reflectance (ATR)-FTIR is widely used due to its distinct advantage in studies of polymer films. Layer-by-layer assembly technique is a popular method to prepare ultrathin functional films. ATR-FTIR spectroscopy is introduced here to investigate the structural information of the multilayers without any damage to the samples. Besides, the diffusion process of small molecules, especially water molecules, in the polymer films may be studied carefully by means of ATR-FTIR spectroscopy accompanied by two-dimensional (2D) correlation spectroscopy as a useful tool. In this review, the principle and advantage of ATR-FTIR are briefly introduced and the applications of this effective method in the field of both layer-by-layer assembly technique and diffusion behavior of water molecules in polymer films are discussed.

Key words attenuated total reflectance (ATR)-FTIR spectroscopy; layer-by-layer (LbL) self-assembly; diffusion behavior; two-dimensional (2D) correlation spectroscopy

1 ATR-FTIR 光谱技术

衰减全反射(ATR)方法是 Kretschman^[1]和 Otto^[2]提出的一种简单而灵敏的光学方法,在高分子材料表面的研究中是使用较早且应用较为广泛的方法。

衰减反射红外光谱测试中,光通过高折光率介质到达低折光率介质界面时会发生微弱的全反射。当到达界面的入射光角度大于某一标准角度(全反射临界角)时,光束将进入低折光率的介质中,进入的深度依赖于折光率和入射光的角度和波长,全反射光

收稿:2006年5月,收修改稿:2006年7月

*国家杰出青年基金项目(No. 20425415)、国家自然科学基金项目(No. 20490220, 20573022)、国家基础研究专项(No. 2005CB623800)、上海市科委后明星跟踪项目(No. 04QM1402)和教育部博士点基金项目(No. 20050246010)资助

* **通讯联系人 e-mail: peiyiwu@fudan.edu.cn

强就会衰减。这种衰减与入射光角度、波长和入射表面物理性质有关,因此对研究聚合物在金属表面吸附、小分子和聚合物的相互作用等表面物理作用均有很好的效果^[3]。

ATR 作为红外光谱法的重要实验方法之一,从一开始便显示出其独特的优势和广阔的应用前景。由于它并不需要透过样品的信号,而是通过样品表面的反射信号获得样品表层有机成分的结构信息(如图 1 所示),不但简化了样品的制作过程,而且极大地扩大了红外光谱法的应用范围,使许多采用传统透射方法无法制样,或者样品制备过程十分复杂、难度大、效果不理想的实验成为可能。ATR-FTIR 的红外光束在样品上透射深度较浅,通常为 0.5—2 μm,并且可以通过改变内反射晶体的材料和光线的入射角来改变透射深度,以研究不同深度表面的结构情况^[4]。

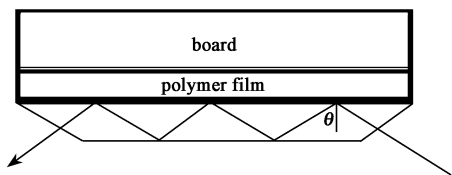


图 1 ATR-FTIR 的原理示意图

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

光线透射到样品内的深度可用透射深度 d_p 来表示,它定义为光的电场强度下降到表面值的 e^{-1} 时光所穿透的距离。光的透射深度是波长的函数^[5],即

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

式中 α 是光线的入射角, λ_1 是光在内反射晶体内的波长, n_1 和 n_2 分别是内反射晶体和样品的折射率。根据选用内反射晶体的材料和不同的入射角,透射深度可在几百纳米到几微米之间变化。

ATR 法可以用来直接对样品进行可靠分析,特别适合于那些比较珍贵的、量较少的样品。结合差谱技术使用 ATR 法,可以不用对混合样品进行预先分离而进行非破坏性分析,节省时间及药品的使用,并且分析过程快速简单^[6]。

2 ATR-FTIR 光谱技术在逐层自组装中的应用

自从 Decher 首先提出了逐层自组装 (layer-by-

layer self-assembly, LbL self-assembly) 技术以来, LbL 方法作为一种组装超薄膜的有效方法,无论在理论上还是实验领域都已经吸引了广泛的关注^[7-9]。这种方法的优势在于对生成膜的结构和厚度可以进行简单、多功能和系统的控制^[10]。除了带电荷的聚合物,还有许多材料也可以应用 LbL 组装法,如染料、纳米粒子、粘土粒子、蛋白质和 DNA 等^[7]。LbL 多层膜有着非常广泛的应用领域,如生物传感器、光电二极管、光储设备和隔离膜等^[10]。

由于 LbL 多层膜的层厚较薄,为了不影响膜的结构,所采用的表征手段必须对样品不产生损害,而 ATR-FTIR 方法正好与这一要求相契合,可作为研究膜内结构和变化的一个有利手段。

Marechal 等^[11,12]指出 ATR 方法不受饱和效应的干扰,对于薄膜厚度在 0.5—2.0 μm 范围内依赖于可控参数。在紧贴 ATR 晶片聚合物界面,实时跟踪搜集扩散过程的红外谱图。有些膜的厚度薄且透明,难溶解于一般的溶剂中,不便于用常规的化学分离方法进行分离和用常规的 FTIR 测定,而 ATR-FTIR 对膜材料能提供距界面微米量级或更薄膜层的光谱信息,是研究膜材料表面光谱的很好方法^[13]。

2.1 ATR-FTIR 光谱研究 LbL 法组装基因传感器的过程^[14]

近年来,类似于表面等离子共振 (SPR) 生物传感器的研究进行得比较多^[15]。SPR 是一种由光在导电金属膜表面全反射所产生的光电现象,在某一特定的入射角(共振角),表面的反射光强度达到最小值。共振角强烈地依赖于介质的折光系数与金属表面的接近程度,而正是这种依赖性给高分子间相互作用的研究提供了一个灵敏的手段^[14]。

利用纳米级树枝状高分子 (dendrimer) 在金的表面组装膜可以达到固定蛋白质和 DNA 的目的,而形成的生物传感器就可用于 SPR 的研究。这里使用的 dendrimer 是聚乙二胺树枝状高分子 (PAMAM),其末端带氨基,采用 LbL 组装方法,用十一硫醇氨基 (AUT) 的自组装单层膜 (SAM) 连接。

实验中 ATR-FTIR 被用来证实传感器表面 dendrimer/生物高分子的存在,采用锗晶片和 ATR 附件以及液氮冷却的 CCD 检测器表征。每个样品扫 1 064 次,分辨率为 2cm^{-1} ,以不参与 LbL 的金基材作为背景。组装传感器的整个过程如图 2 所示。

一般说来, C—H 伸缩振动的位置可以用于判断正烷链硫醇单层膜的结晶规整度。比如说,典型的固体密堆积的烷链的 C—H 吸收峰是在 2 850 和

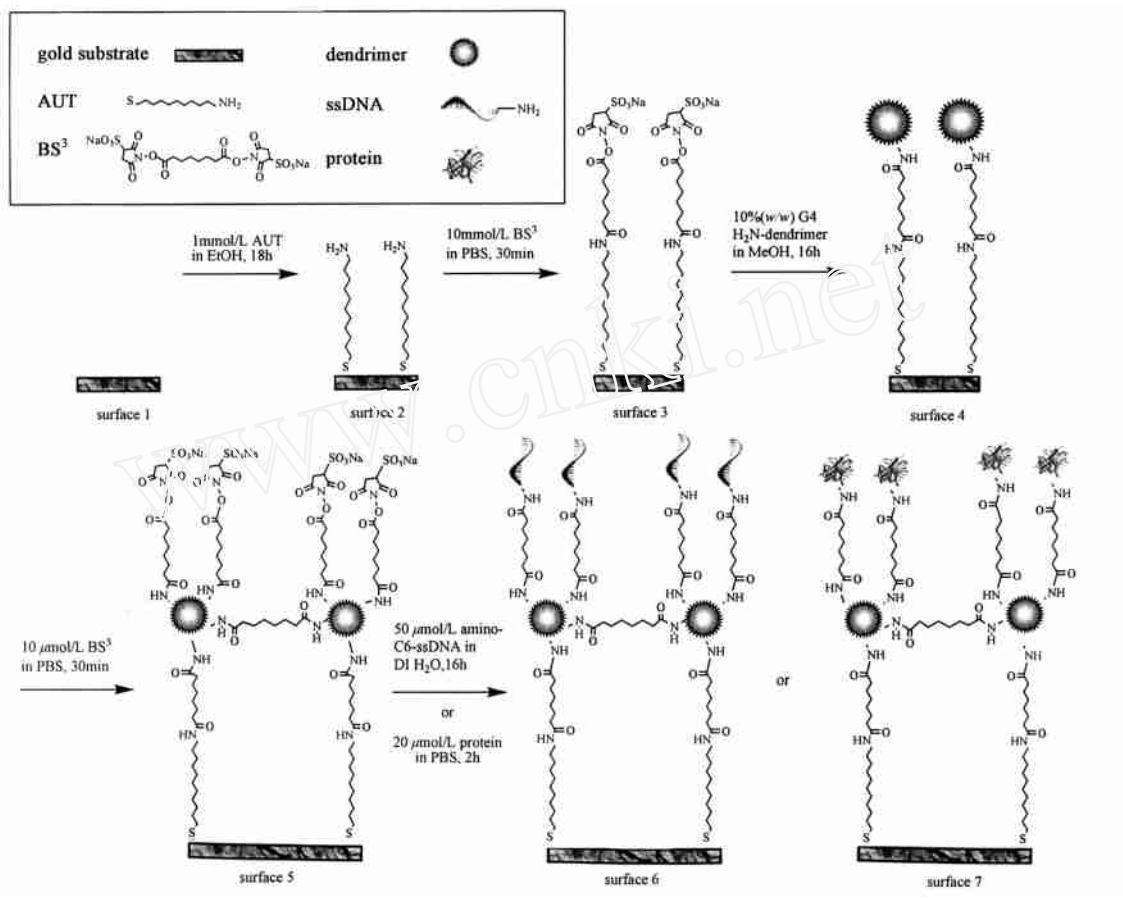


图 2 传感器的组装过程^[14]

Fig. 2 Schematic representation of the general procedure for immobilizing proteins or DNA on gold surfaces using a monolayer of amino-terminated PAMAM dendrimer molecules as an intermediate coupling layer (molecules are not drawn to scale)^[14]

2 920cm⁻¹处,分别对应于对称伸缩振动和反对称伸缩振动,以液态存在的烷链的相关吸收峰分别位移到了2 856和2 927cm⁻¹处^[16]。而在 AUT 单层膜中,吸收峰则位移到了2 849和2 918 cm⁻¹处,说明了在金基材上 AUT 分子是以固体形式排列的。在低频区,氨基的伸缩振动和弯曲振动的信息是比较重要的。图 3 中的1 649 cm⁻¹是 N—H 的弯曲振动。随着组装过程的进行,这一特征峰的强度逐渐变强。SO₃⁻ 的对称伸缩振动^[17]出现在1 040cm⁻¹处,说明了表面上 BS³ (二琥珀酰亚胺基辛二酸盐) 交联网的存在,是由一端连在 AUTSAM 上的线形 BS³ 分子提供了与 dendrimer 相连的 —NHS 基团的设想也由 ATR-FTIR 得到了证实。另外,随着 PAMAM dendrimer 的引入,氨基大大增加,使得1 670和1 541cm⁻¹处的酰胺 I类 (C=O 反对称伸缩振动)和酰胺 II类 (C—N 伸缩振动和 N—H 弯曲振动) 吸收峰增强,也给 dendrimer 分子在表面的沉积提供了证据。

如果是最外层使用 DNA 样品,那么磷酸盐的对

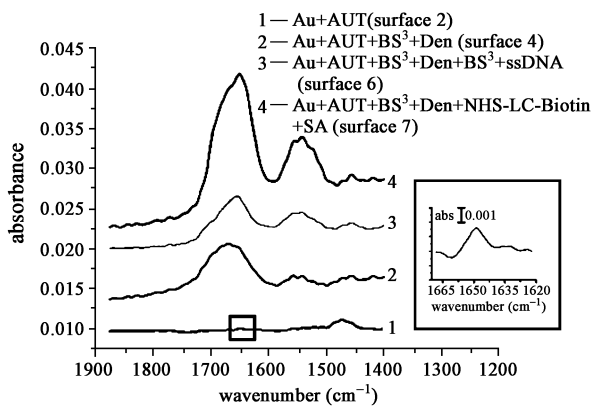


图 3 经过多层表面修饰的金基材在低频区的 ATR-FTIR 吸收带^[14]

Fig. 3 ATR-FTIR scans of the gold substrate in the low frequency regions after various surface modification steps^[14]

称和反对称特征吸收峰分别出现在 1 090 和 1 234cm⁻¹处,证明了 DNA 的存在。然而由于 dendrimer 层的酰胺 I类吸收峰太强,以至于将 DNA 碱基对在1 650—1 680cm⁻¹的双键伸缩振动覆盖了。

在本文中,ATR-FTIR 主要用于提供将蛋白质和 DNA 用 LbL 方法固定到用 dendrimer 修饰的金基材表面的过程的证据。

2.2 二向色性的 ATR-FTIR 研究 α 螺旋多肽的诱导取向过程^[18]

二向色性的 ATR-FTIR 可用于观察 LbL 过程中各向异性的聚电解质多层膜构象的变化。本文就是一个典型的例子,所采用的体系是 α 螺旋的多肽,如聚(L-溴酸赖氨酸)(PLL)和聚(L-谷氨酸)(PLG)。聚阳离子 PLL 在 pH = 11^[19]或 NaClO₄^[20]存在的条件下会由无规线团的构象转化为 α 螺旋的构象;而聚阴离子 PLG 在 pH = 3 的条件下也具有 α 螺旋的构象。这两种刚性链的构象变化可以通过二向色性的 ATR-FTIR 光谱加以表征^[19]。

α PLG 和聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC)组成一对离子对, α PLL 则和聚乙烯基硫酸盐(PVS)组成一对离子对。基材选用硅晶片,并在晶片上划上平行的宽度为 50—70nm、深度为 5—8nm 的槽以帮助多肽的 α 螺旋取向^[19]。整个 LbL 的过程采用偏振光来研究其红外光谱。

首先在这里要介绍几个概念。平行的偏振光用 p-表示,垂直的偏振光用 s-表示。酰胺 I 类和酰胺 II 类的峰面积都是用 A_p 和 A_s 表示的,通过这两个值可以求得规整度 S 以及 α 螺旋轴与酰胺偶极矩之间的夹角 γ 。其中 S 是衡量多层膜中的多肽与硅晶片的纳米槽单轴取向程度的重要参数, $S = 0$ 意味着取向度为零,而 $S = 1$ 意味着高取向。

图 4 中所示的就是二向色性 ATR-FTIR 光谱的原理。 s -偏振光产生的是 E_y 方向上的电场,而 p -偏振光产生的是 E_x 和 E_z 方向电场的矢量和, M 为跃迁偶极矩。

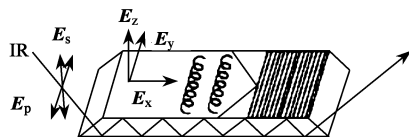


图 4 二向色性 ATR-FTIR 光谱原理^[18]

Fig. 4 Principle and experimental system of ATR-FTIR dichroism measurements on oriented polymer films in the substrate plane^[18]

$$E_s = E_y \quad (1)$$

$$E_p = (E_x^2 + E_z^2)^{1/2} \quad (2)$$

$$A = |E|^2 |M|^2 \cos^2(E, M) \\ = (E_x M_x + E_y M_y + E_z M_z)^2 \quad (3)$$

ATR-IR 中的二向色性比

$$R_y^{\text{ATR}} = A_p/A_s \quad (4)$$

就是 p -偏振光和 s -偏振光强度之比。将 R_y^{ATR} 转换成 transmission-IR 中的二向色性比 R^T 。规整度 S 和夹角 γ 可以通过以下公式求得:

$$R^T = R_y^{\text{ATR}} \cdot \frac{E_y^2}{(E_x^2 + E_z^2)} \quad (5)$$

$$S = \frac{(1 - R^T)}{(2 R^T + 1)} \cdot \frac{2}{(3 \cos^2 \theta - 1)} \quad (6)$$

$$\gamma = \arccos \left[\sqrt{\frac{2}{3} S + \frac{1}{3}} \right] \quad (7)$$

实验过程中将硅晶片放在 ATR-IR 的样品池内,用注射器加入沉积液成膜,之后用注射器将其抽走,用 N₂ 流将硅晶片表面吹干,进行表征^[21]。两个样品池中的另一个装水,作为参比。实验时,光束同时打在样品和参比上(两者各打到一半),称为 SBSR (single-beam sample reference) 法^[22]。该实验中诱导多肽发生 α 螺旋构象转变的因素是 pH 值。在 pH = 11 时,PLL 会采用 α 螺旋构象;在 pH = 3 时,PLG 会采用 α 螺旋构象。所以在两个体系(PLG/PDADMAC 和 PLL/PVS)的成膜过程中,溶液的 pH 值要分别稳定在 3 和 11。

下面就两个体系分别进行说明。

对于 pH = 3 的 α PLG/PDADMAC 体系,由于硅晶片表面带的是负电荷,PDADMAC 是聚阳离子,所以 PDADMAC 是单数层, α PLG 是双数层。从第一层到第六层的沉积过程都用 ATR-FTIR 光谱进行了跟踪表征。图 5 就是由此得到的谱图。

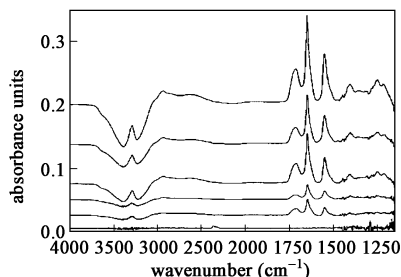


图 5 多层 PDADMAC/PLG 膜在 $c = 0.01 \text{ mol/L}$, pH = 3 时的 ATR-FTIR 谱图^[18]

Fig. 5 ATR-FTIR spectra on the consecutive adsorption of PDADMAC and PLG (from bottom to top) at $c = 0.01 \text{ mol/L}$, pH = 3^[18]

由图 5 可知,随着膜层数的增加,吸收光谱的强度也随之增加,而且可以看出单数层 PDADMAC 对光谱的贡献较小。 α PLG 的酰胺 I 类和酰胺 II 类的

特征吸收峰分别位于1 650和1 550 cm^{-1} [23]。

图 6 是由 p-和 s-方向的偏振光得到的 ATR-FTIR 谱图,a 和 b 分别是两种不同的基材条件,前者的基材上无纳米槽而后者有。根据公式(5) —(7),可以得到表 1。该表列出了这两种不同的基材条件下得到的规整度 S 和夹角 γ 。由表 1 可知,有纳米槽的基材上 α PLL 的规整度 S 要明显大于没有纳米槽的,并且其在纳米槽方向上有很好的单轴取向性。

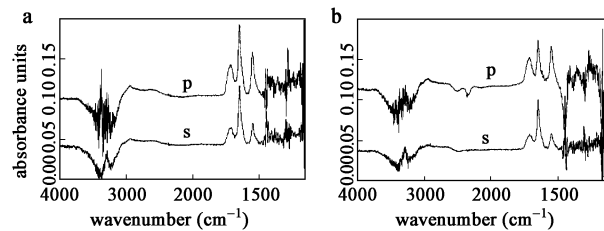


图 6 pH = 3 时在(a) 无纳米槽和(b) 有纳米槽的基材上的 PDADMAC/PLG 复合膜由 p-和 s-方向的偏振光得到的 ATR-FTIR 谱图[18]

Fig. 6 p- and s-polarized ATR-FTIR spectra of PDADMAC/PLG films on the (a) untexturized and (b) texturized Si-IRE in contact with water (wet) at pH = 3[18]

表 1 pH = 3 时 PDADMAC/PLG 复合膜在无纳米槽和有纳米槽的基材上得到的二向色性比 R_y^{ATR} 和规整度 S 值[18]

Table 1 Experimental dichroic ratios R_y^{ATR} and calculated order parameters S of PDADMAC/PLG films on the untexturized and texturized Si-IRE in contact with water(wet) at pH = 3[18]

	untexturized/wet		texturized/wet	
	amide I	amide II	amide I	amide II
$R_y^{\text{ATR}} (\pm 0.05)$	1.15	2.13	0.84	2.48
$S (\pm 0.10)$	0.24	0.27	0.51	0.38
$\gamma (\pm 5^\circ)$	44°	45°	35°	40°

对于 pH = 11 的 α PLL/PVS 体系,也同样可以用二向色性的 ATR-FTIR 光谱来表征 α PLL 的规整度

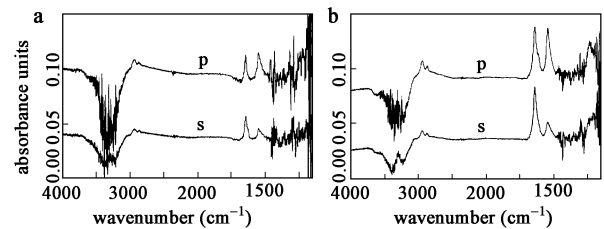


图 7 pH = 11 时在(a) 无纳米槽和(b) 有纳米槽的基材上的 PLL/PVS 复合膜由 p-和 s-方向的偏振光得到的 ATR-FTIR 谱图[18]

Fig. 7 p- and s-polarized ATR-FTIR spectra of PLL/PVS films on the (a) untexturized and (b) texturized Si-IRE in contact with water (wet) at pH = 11[18]

S 。图 7 就是对 5 层膜的 PLL/PVS 体系用 p-和 s-方向的偏振红外光扫描的结果。3 400 cm^{-1} 处的 ν (OH)和1 640 cm^{-1} 处的 δ (OH) 吸收峰无法去除,这可能会影响到酰胺 I类的强度。即便如此,我们还是可以看到 p-方向上偏振光的光谱要比 s-方向上的强度大。根据 a 和 b 得到的相关数据如表 2 所示。从表 2 中得到的结论和 PLL/PDADMAC 体系的一样:在有纳米槽的基材上 α PLL 的规整度 S 要明显大于没有纳米槽的,并且其在纳米槽方向上有很好的单轴取向性。

表 2 当 pH = 11 时 PLL/PVS 复合膜在无纳米槽和有纳米槽的基材上得到的二向色性比 R_y^{ATR} 和规整度 S 值[18]

Table 2 Experimental dichroic ratios R_y^{ATR} and calculated order parameters S of PLL/PVS films on the untexturized and texturized Si-IRE in contact with water(wet) at pH = 11[18]

	untexturized/wet		texturized/wet	
	amide I	amide II	amide I	amide II
$R_y^{\text{ATR}} (\pm 0.05)$	1.12	2.20	0.94	3.11
$S (\pm 0.10)$	0.26	0.29	0.41	0.54
$\gamma (\pm 5^\circ)$	45°	43°	39°	34°

除了在 pH = 11 的情况下,PLL 会采用 α 螺旋的构象外,它在 1mol/L NaClO_4 溶液里也能保持 α 螺旋的构象。在此条件下,PLL 的分子量是对取向影响最大的一个因素,其分子量从20 000增加至200 000和300 000, S 就从 0.00 增加至 0.75 和 0.82。这是因为分子量为20 000的 PLL 链长度在 15nm 左右,而纳米槽的宽度是在 50 —70nm,所以不容易发生取向。相反地,分子量为200 000的 PLL 链长度在 150nm 左右,比纳米槽要长得多,所以很容易发生取向;而与 α 螺旋的 PLL 相结合的聚阴离子种类对取向的影响就很小,同样地,样品的干燥程度产生的影响也不大。

根据上述得到的一系列结果,总结出了一个双锥模型,如图 8、9 所示。图 8 中表示出了高取向和

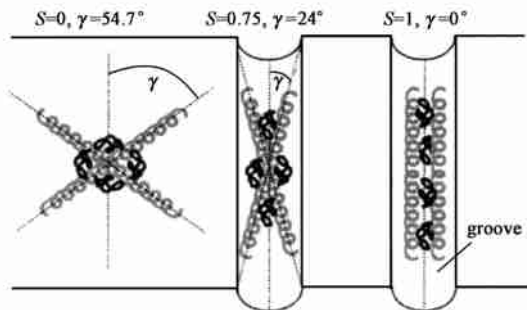


图 8 双锥模型示意图[18]

Fig. 8 Double cone model of more or less aligned α helices in surface grooves of the Si-IRE[18]

低取向的情况。图 9 表示的是刚性的 α 螺旋多肽与相反电荷的聚电解质无规线团相连接的示意图。多肽采取 α 螺旋结构是由 pH 值或低分子量的对离子如 ClO_4^- 离子诱导的^[24];而聚电解质的无规构象是由溶液中的离子(如 1mol/L 的 ClO_4^- 、pH = 11 的溶液中 10^{-3} mol/L 的 NaOH、pH = 3 的溶液中 10^{-3} mol/L 的 HCl)引发的。



图 9 α 螺旋多肽与相反电荷的聚电解质无规线团相连接的示意图^[18]

Fig. 9 Model proposition of the polyelectrolyte multilayer phase consisting of stiff α helical polypeptides and their coiled oppositely charged polyelectrolyte partner^[18]

2.3 ATR-FTIR 光谱研究 pH 变化下人体血清蛋白的构象变化^[25]

本节通过 LbL 的方法将人体血清蛋白质(HSA)组装到多层膜的表面,并且观察 pH 变化下蛋白质的自由电荷数量以及次级结构对组装过程的影响。其中蛋白的构象变化是通过 ATR-FTIR 光谱来表征的。

文献中所采用的体系可以表示为 PEF (PSS-PAH)₂-(PGA-PLL)₃ 和 PEF (PSS-PAH)₂-PGA-PLL)₂-PGA。其中 PEI 是聚乙烯亚胺,PAH 是聚丙烯胺氯,PSS 是聚苯乙烯磺酸盐,PGA 是聚谷氨酸,PLL 是聚赖氨酸。

ATR-FTIR 光谱是以 ZnSe 晶体为基材测得的。实验中蛋白质溶液用蠕动泵在 ZnSe 晶体的表面进样,直到蛋白质的沉积量达到饱和,然后用纯的缓冲液洗去过量的和只形成较弱相互关系的蛋白质。整个实验过程测定了 3 个在重氢条件下不同 pD 值的蛋白质沉积体系,分别为 pD = 3.0、7.0 和 10.0。

此重氢体系中蛋白质的酰胺 I 类吸收用酰胺 I' 类表示,主要位于 1 700—1 600 cm^{-1} 的范围内。这个区域包括了一些归属于蛋白质不同次级结构峰的交叠,但是若用二次导数^[26]的方法来确定其峰位置又会对背景噪音的要求比较高。所以要采用重氢体系来提高信噪比,并且将相同位置的谱图多做几次,取其吸收峰的平均值。

图 10 所示的是 pD = 10.0 时 HSA 的红外光谱。

根据拟合的结果,在酰胺 I 类区域,一共有 4 个吸收峰。1 629 cm^{-1} 是分子间的 β 片结构,1 634—1 641 cm^{-1} 间的吸收峰是分子内的 β 片结构,1 651—1 653 cm^{-1} 是蛋白质的 α 螺旋结构,1 672—1 673 cm^{-1} 是翻转的结构^[27]。图 11 说明了 HSA 在 pD = 3.0、7.0 和 10.0 下 3 个主要的特征结构的变化。

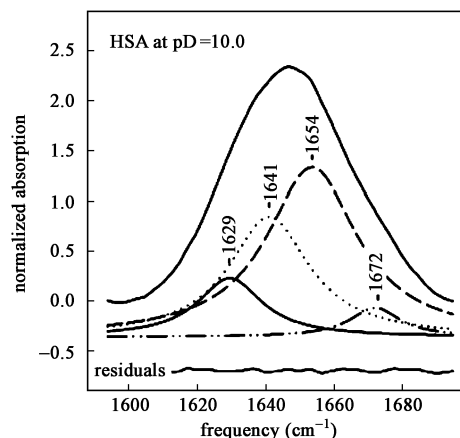


图 10 pD = 10.0 时吸附到 PGA/PLL 复合膜上的 HSA 的酰胺 I 类谱带及其各组分分解成高斯谱带的示意图^[25]

Fig. 10 Amide I' band of HSA adsorbed onto PGA/PLL multilayers measured at pD = 10.0 by ATR-FTIR spectroscopy and its decomposition into Gaussian shaped component bands^[25]

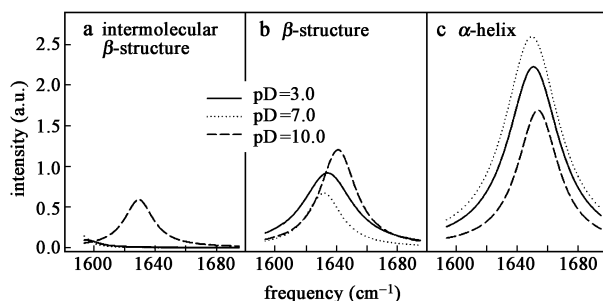


图 11 在 pD 分别为 3.0、7.0 和 10.0 时得到的 ATR-FTIR 谱中各组分的酰胺 I 类谱带^[25]

Fig. 11 Component bands obtained from the fits of amide I' bands of the ATR-FTIR spectra of HSA at pD = 3.0, 7.0 and 10.0^[25]

对于分子间的 β 片结构,其在 pD = 10.0 时的含量较高。中性条件下, α 螺旋结构的含量最高,并且随着 pD 值向两个极端的变化,该结构的含量减少,向碱性的减少量要比向酸性的大。相反地,随着 pD 值向两个极端的变化,分子内的 β 片结构的含量逐渐增加,并且向碱性的增加量要比向酸性的大。分子间的 β 片结构可能是由于 HSA 和 ZnSe 晶体间

或 HSA 与聚电解质间的相互作用引起的,也可能是蛋白质聚集引起的。这些实验结果表明了蛋白质的结构在 $pD = 10.0$ 的条件下会发生重排。

根据以上的结论,可以通过控制溶液的酸碱度来达到调控蛋白质结构的目的,进而控制蛋白质 HSA 在聚电解质膜上的沉积量。比如:高的 pH 条件下,HSA 的 α -螺旋结构的含量减少,这可以提供更多的电荷与 PGA 结合,帮助 HSA 的沉积。而对于 PLL,虽然高的 pH 值下 α -螺旋结构的含量减少,但 PLL 的电离程度也变小,而且其影响要超过蛋白质结构变化所产生的影响,所以 HSA 的沉积量减少。低的 pH 条件下,分子间的 β 片结构含量增加而 α -螺旋结构的含量减少,所以在 PGA 为末端的膜上,即使 PGA 和 HSA 都是带着负电荷,HSA 的沉积量也还是增加的。对于 PLL 为末端的膜,在 pH 值为 7.4–5.0 的范围内,蛋白质的结构变化是有利于 HSA 的沉积的;但更低的 pH 值下,PLL 开始带正电荷,这就影响了 HSA 的沉积量。

本节中的 ATR-FTIR 光谱揭示了 pH 值对血清蛋白质结构变化产生的影响。

3 ATR-FTIR 光谱技术在研究小分子于聚合物膜中扩散行为领域的应用

ATR-FTIR 光谱作为一种对小分子与高分子之间相互关系非常敏感的特征方法,常被用于研究水分子在聚合物内的渗透行为^[12,28–30]。小分子,尤其是水分子,在聚合物薄膜内的扩散行为可以通过光散射、NMR、FTIR 和 Raman 光谱等多种方法进行表征。由于红外光谱可以通过分析吸收峰在频率、强度上的变化来研究水分子与聚合物的相互关系,近年来得到了广泛的应用。但用常规的透射方法研究水分子在聚合物材料中的扩散过程时,会因为相应研究区间内水分子的吸收峰太强而受到影响。衰减全反射法(ATR-FTIR)恰恰可以有效地解决这个难题。

另一方面,二维相关分析的引入进一步解决了一维红外谱图中某些吸收峰分辨率不高的问题。二维相关光谱的概念是最先由 Noda 提出的^[31],其后他又将其拓展到更为广泛的应用领域,命名为广义二维相关光谱^[32]。对一维的光谱数据进行二维相关计算之后可以有效地分辨交叠峰,提高光谱的分辨率,判断光谱中峰出现的先后顺序,并且对峰的归属也有帮助^[32–34]。这两种光谱技术的结合使表征结果的质量得以提高。

3.1 ATR-FTIR 光谱研究水分子在环氧树脂中的渗透过程^[35]

本节主要研究了水在环氧树脂的薄膜内渗透的机理以及水分子和环氧树脂分子之间的相互关系。环氧树脂因带有羟基而具有亲水性,所以在水分子的渗透过程中,两者会产生相互作用(主要是氢键),这一过程就是本节研究的重点。

在红外光谱中,水的特征吸收峰主要有两个,分别为羟基的伸缩振动区域和面内弯曲区域,位于 $3\,900\text{--}2\,800\text{cm}^{-1}$ 和 $1\,640\text{cm}^{-1}$ 左右的两个区间内。由于前者的吸收峰强度比较理想,所以是本节的主要研究区域。但是水分子的羟基在聚合物网络中所形成的不同形式的氢键的交叠峰表现为一个较宽的吸收谱带,增加了谱图分析的难度。因此,这里引入二维相关光谱来提高一维谱图的分辨率。

水分子在环氧树脂中的渗透过程通过 ATR-FTIR 技术进行表征。这一技术是在位测量的,因此可以对体系进行实时监控,排除外界环境的影响,得到高质量的数据,而且操作过程简单、快捷,是研究水分子扩散过程中常用的一种表征手段。

实验中环氧树脂的干膜被平整地覆在 ATR 晶体(硒化锌晶体)上,然后在膜的上表面覆盖一层滤纸,用模具压紧。在把去离子水注入滤纸的同时,开始数据采集,直到吸附达到平衡为止。整个实验在恒定室温($24\text{ }^{\circ}\text{C}$)下进行,扫描 8 次采一张谱,分辨率为 4cm^{-1} 。

本节的研究重点是羟基的伸缩振动区域,图 12 所示的就是 $3\,900\text{--}2\,800\text{cm}^{-1}$ 范围内不同时间下的 ATR-FTIR 谱图。图中整个 $\nu(\text{OH})$ 谱带(在 $3\,450\text{cm}^{-1}$ 左右)随着时间的增长而强度增大。

观察图 12 中纯水分子和环氧树脂中水分子的峰位置,可以发现后者要比前者发生 50cm^{-1} 左右的蓝移,说明环氧树脂中的水分子之间的氢键相互作用被削弱了。

选取图 12 中的光谱进行二维相关分析就得到了图 13。这是水在环氧树脂内渗透时的红外光谱在 $2\,800\text{--}3\,700\text{cm}^{-1}$ 范围内得到的二维异步谱。从图 13 中可以看到,该区域出现了 3 个交叉峰分别为 $(3\,610, 3\,460)$, $(3\,610, 3\,240)$, $(3\,460, 3\,240)$ 。这三者在一维红外谱当中是交叠的,这就充分说明了二维光谱在提高分辨率上的优势。 $3\,240$ 和 $3\,460\text{cm}^{-1}$ 分别归属于水分子之间形成了较强和较弱氢键的羟基,而 $3\,610\text{cm}^{-1}$ 则归属于少量与环氧树脂形成氢键的水分子的羟基。

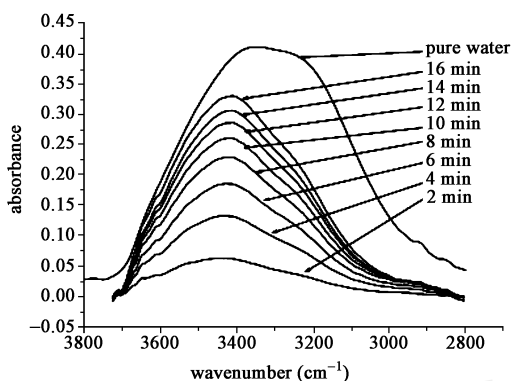


图 12 纯水和环氧树脂中吸附的水的 ATR-FTIR 光谱^[35]

Fig. 12 Time-dependent ATR-FTIR spectra of pure water and sorbed water in EP^[35]

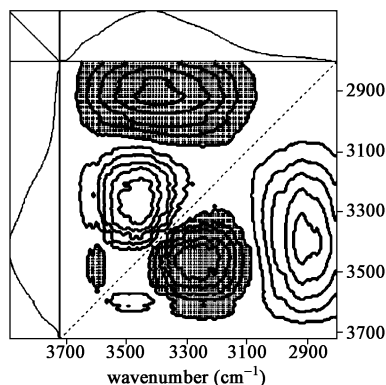


图 13 2 800—3 700 cm^{-1} 范围内的二维相关红外异谱^[35]

Fig. 13 Asynchronous 2D correlation IR spectra of EP in the spectral range 2 800—3 700 cm^{-1} ^[35]

根据 Noda 的理论^[32],从图 13 的 3 个交叉峰中可以获取这 3 个吸收峰变化的先后顺序为:3 460 → 3 610 → 8 240。也就是说,在水分子渗透到环氧树脂内的过程中,是形成较弱氢键的水分子首先渗透,其次产生了水与环氧树脂亲水基团之间的氢键,最后又是形成较强氢键的水分子起了主要作用。这是因为在水分子接触环氧树脂的初期,正如前面提到的,由于两者之间有相互作用,导致水分子与水分子之间的氢键被削弱,中等强度的氢键占了绝大多数;而水分子自身氢键被削弱之后使得部分水分子与环氧树脂形成了氢键,所以3 610 cm^{-1} 处的吸收峰所占的比例增加,并且这个增加的现象发生在水分子渗透入环氧树脂的本体,氢键被削弱之后,这就解释了3 610 cm^{-1} 处谱带的变化在3 460 cm^{-1} 处谱带之后发生的原因。

随着渗透过程的继续进行,聚合物网络内的水

分子浓度增加,生成水-水间氢键与水-环氧树脂间氢键的平衡又向着有利于前者的方向移动,水-水间的氢键逐渐变强,所以3 610 cm^{-1} 处的吸收强度变化就相对变得不怎么明显了。渗透的后期,环氧树脂的聚合物网络结构大大限制了水分子的运动,迫使邻近的水分子形成团簇,也就是水分子间形成了较强的氢键,因此3 240 cm^{-1} 处的变化开始显露出来了。

本节详细地研究了水分子在环氧树脂中的渗透行为,并且根据 ATR-FTIR 在特定区域内的数据和环氧树脂带有亲水基团的性质,结合二维相关分析,给出了一个较为合理的水分子渗透过程的机理。

3.2 ATR-FTIR 光谱研究水分子在聚丙烯膜中的渗透过程^[36]

与上一个例子相似,本节也主要是研究水分子在聚合物膜中的渗透过程,不同的是本文中的聚合物——间规聚丙烯 (syndiotactic polypropylene, *s*-PP) 是一类疏水的聚合物,这一特性在水的渗透过程中起了相当大的影响。

在上一个例子中提到过,水分子的红外光谱主要分布在3 900—2 800 cm^{-1} 和1 640 cm^{-1} 左右的两个区间内。大多数的研究者都把研究重心放在了前者,因为在这个区间内吸收峰的强度较大,而且峰的交叠情况较少。但是这个研究区间也有一个缺陷,就是由于水的对称和反对称两种伸缩振动模式的耦合会增加后面的二维相关分析的难度^[37]。相反地,后面一个研究区间,即水的内面弯曲振动模式,虽然峰的强度不大,也经常会有峰的交叠。但是该区间内的一个吸收峰总是严格地对应于一个水分子状态^[38],这一点对本节的研究工作很重要。同时,*s*-PP 在水的这一弯曲振动区间内没有吸收峰,这也是本节选择这一区间作为研究重点的原因。

表征水在 *s*-PP 膜内的渗透情况的方法是 ATR-FTIR。前面也提到过,ATR-FTIR 的方法是在位测量的,可以得到精确、重复性好的数据;而且不受外界条件或作用的干扰^[11,12],所以常被用于跟踪水的动态渗透过程。

与上一个例子相似,*s*-PP 干膜被平整地覆在 ATR 晶体(硒化锌晶体)上,然后在膜的上表面覆盖一层滤纸。在去离子水注入滤纸的同时,开始数据采集,直到吸附达到平衡为止。整个实验在恒定室温(26 °C)下进行,扫描 16 次采一张谱,分辨率为 4 cm^{-1} 。

图 14 就是 1 750—1 540 cm^{-1} 区间内的 ATR-

FTIR 谱图。从图中可以看到发生了峰的交叠,为了将这几个交叠的峰区分开来,可以运用二维相关光谱对其进行分析。取图 14 中相等时间间隔的谱图进行二维相关计算,得到图 15 中所示的二维异步谱。

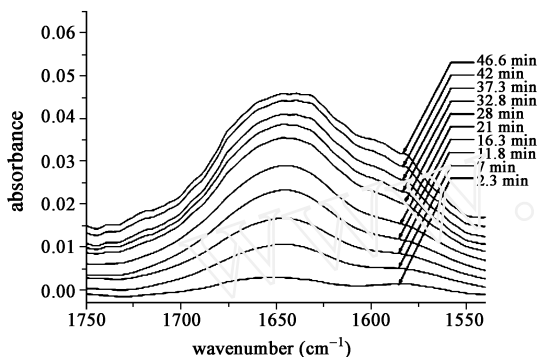


图 14 O—H 弯曲振动模式在 $1750 \rightarrow 1540 \text{ cm}^{-1}$ 区间内的 ATR-FTIR 谱^[36]

Fig. 14 ATR-FTIR spectra of O—H bending band in the range $1750 \rightarrow 1540 \text{ cm}^{-1}$ ^[36]

图 15 中主要有两个交叉峰: ($1676, 1645$) 和 ($1645, 1592$), 这说明了水的弯曲振动可以被仔细地区分为 3 个峰, 分别为: $1676, 1645$ 和 1592 cm^{-1} 。与 O—H 的伸缩振动区域不同, 在 O—H 弯曲振动的范围内, 随着分子间氢键强度的增大, 谱带会发生蓝移^[39–41], 即移向高波数区域。所以这 3 个吸收峰的归属为: 1676 cm^{-1} 代表相互间氢键作用非常强的“结合水”(类型 I), 1645 cm^{-1} 峰也代表“结合水”, 但是氢键作用相对较弱(类型 II), 而 1592 cm^{-1} 峰则指基本没有氢键相互作用的水分子。由于氢键作用非常弱, 基本和独立的水分子状态相同, 简称为

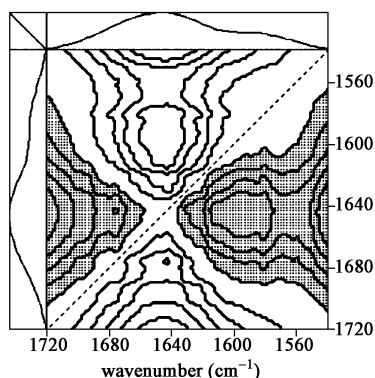


图 15 水的弯曲振动模式在 $1720 \rightarrow 1540 \text{ cm}^{-1}$ 区间内的二维异步相关谱^[36]

Fig. 15 Asynchronous 2D correlation spectra of water bending band in the range $1720 \rightarrow 1540 \text{ cm}^{-1}$ ^[36]

“自由水”(类型 III)。

根据 Noda 提出的理论^[32], 可以从图 15 中交叉峰的正负符号判断出上述水的 3 种不同形式的变化先后顺序为: $1645 \rightarrow 1676, 1645 \rightarrow 1592$ 。也就是说, 氢键作用较弱的水分子的渗透要快于氢键较强的水分子和“自由水”的渗透。在纯水中, 水分子几乎都是以形成氢键的形式存在的^[42, 43], 因此最先检测到的总是“结合水”, 而“结合水”的体积大小是由其中的氢键强弱决定的。氢键越强, 结合在一起的水分子就越多, 导致类型 I 的水分子簇的体积较大。同理, 类型 II 的水分子簇体积就相对较小。可以想象, 体积较大的水分子簇渗透高分子膜要比体积较小的困难, 所以类型 I 的“结合水”渗透速度要慢于类型 II 的“结合水”。“自由水”的出现是与 s-PP 的疏水性密切相关的。随着水分子渗透过程的进行, 聚合物中水分子数慢慢地增加, 而聚合物网络的空间是有限的, 所以水分子的活动会受到越来越多的限制。为了能够使渗透过程继续进行, 一些水分子会被隔开, 它们之间的相互作用被削弱, 所以在渗透过程的后期, 一些氢键被削弱或破坏, 部分原先是形成氢键的水分子变成了“自由水”的形式。所以“自由水”的产生和增加只能发生在水分子渗透到聚合物膜内以后发生。

本节结合了 ATR-FTIR 和二维相关光谱的优点, 分析了水在疏水性的 s-PP 中的渗透行为, 将原先比较宽的谱带细分成了 3 个吸收峰, 并确定了其归属, 并且根据二维相关光谱得到了三者的变化顺序, 推断了水分子在 s-PP 中渗透机理。

3.3 ATR-FTIR 光谱研究水在固化的环氧树脂中的扩散过程^[44]

本节主要介绍了和酚醛树脂或酚醛乙酸树脂一起固化的环氧树脂形成的薄膜被水分子渗透过程中的情况。水分子在环氧树脂中的状态前人已经做了很多的研究^[45–48]。一种主流的观点是认为树脂中的水分子主要以两种形式存在: 一是存在于环氧树脂网络的自由体积中; 另一种是与环氧树脂中的亲水基团形成强氢键。但目前尚没有一种理论或模型能合理地解释所有的现象。ATR-FTIR 光谱技术对水分子和聚合物之间的相互作用很敏感, 所以可以被用于研究水分子在聚合物中的扩散行为^[11, 12, 28]。本节就是利用了 ATR-FTIR 技术的这一优点, 仔细研究了水扩散过程中得到的红外光谱在 $2800 \rightarrow 3700 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1500 \rightarrow 1800 \text{ cm}^{-1}$ 范围内羟基的变化, 然后结合二维相关光谱揭示了这一过程的机理。

本节中的环氧树脂和酚醛树脂或酚醛乙酸树脂一起固化,分别记为 EP 和 EPA(结构式见图 16),将混合物溶于丙酮,在玻片上浇膜,室温下静止一天让溶剂挥发,在真空烘箱中升温固化,再降至室温,从玻片上剥下后,平整地覆在 ATR 晶体(硒化锌晶体)上,然后在膜的上表面覆盖一层滤纸。在去离子水注入滤纸的同时,开始数据采集,直到吸附达到平衡为止。整个实验在恒定室温(24 °C)下进行,扫描 8 次采一张谱,分辨率为 4cm^{-1} 。

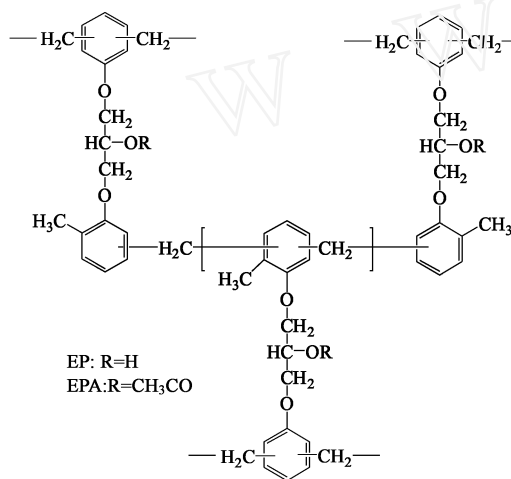


图 16 EP 和 EPA 的化学结构^[44]

Fig. 16 Chemical structures of EP and EPA^[44]

图 17 和图 18 分别是 EP 和 EPA 在 $2\,700\text{—}3\,900\text{cm}^{-1}$ 和 $1\,540\text{—}1\,800\text{cm}^{-1}$ 区间的 ATR-FTIR 谱图。根据对 EP 和 EPA 在这一系列红外谱图中 $2\,700\text{—}3\,900\text{cm}^{-1}$ 范围内羟基伸缩振动的吸收峰面积进行非线性拟合,可以计算出水的扩散系数 d ,如图 19 所示。

从图 19 中可以看到 EPA 的扩散系数要比 EP 的大很多,这是两方面的原因造成的:一是在水进入聚合物膜的过程中,聚合物分子会发生链段的调整,因此聚合物分子支链的柔顺性就会极大地影响扩散系数的大小,支链越柔顺,扩散系数就越大;另一方面,支链的极性也会影响到水分子的扩散系数,极性越强,扩散系数越小。EP 网络内的羟基极性要远远大于 EPA 中羧基,而 EP 支链的柔顺性又不比 EPA 大很多,因此水分子在 EPA 中的扩散系数要比在 EP 中大很多。

进一步将 EP 和 EPA 一系列的 ATR-FTIR 光谱进行二维相关分析,得到图 20 和图 21,从中可以发现, $3\,200\text{—}3\,600\text{cm}^{-1}$ 区域 —OH 的包峰可以细分为两个吸收峰:在 EP 中是 $3\,396$ 和 $3\,129\text{cm}^{-1}$;在 EPA

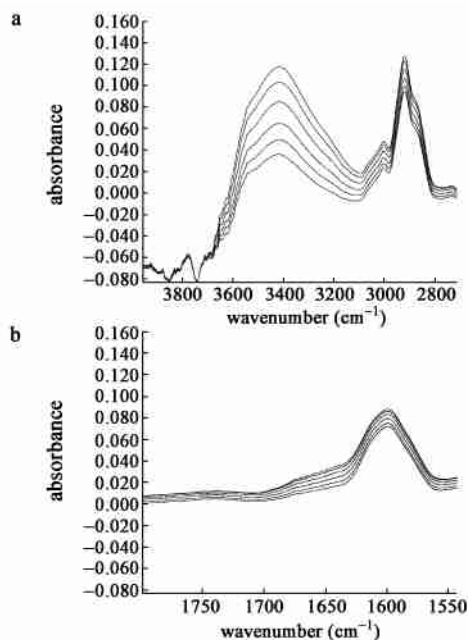


图 17 EP 吸收的水分子的 ATR-FTIR 光谱: (a) $2\,700\text{—}3\,900\text{cm}^{-1}$ 区域; (b) $1\,540\text{—}1\,800\text{cm}^{-1}$ 区域^[44]

Fig. 17 ATR-FTIR spectra of sorbed water in EP: (a) at $2\,700\text{—}3\,900\text{cm}^{-1}$; (b) at $1\,540\text{—}1\,800\text{cm}^{-1}$ ^[44]

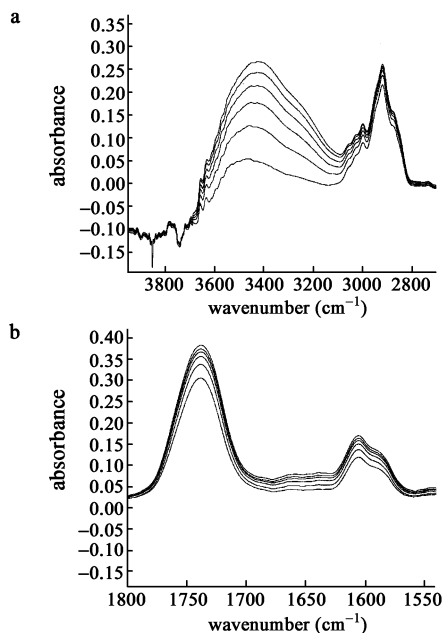


图 18 EPA 吸收的水分子的 ATR-FTIR 光谱: (a) $2\,700\text{—}3\,900\text{cm}^{-1}$ 区域; (b) $1\,540\text{—}1\,800\text{cm}^{-1}$ 区域^[44]

Fig. 18 ATR-FTIR spectra of sorbed water in EPA: (a) at $2\,700\text{—}3\,900\text{cm}^{-1}$; (b) at $1\,540\text{—}1\,800\text{cm}^{-1}$ ^[44]

中是 $3\,480$ 和 $3\,249\text{cm}^{-1}$ 。这两组吸收峰分别对应于水的两种状态:高波数的代表分散在环氧树脂网络自由体积内的水分子或是只与树脂内亲水基团形成

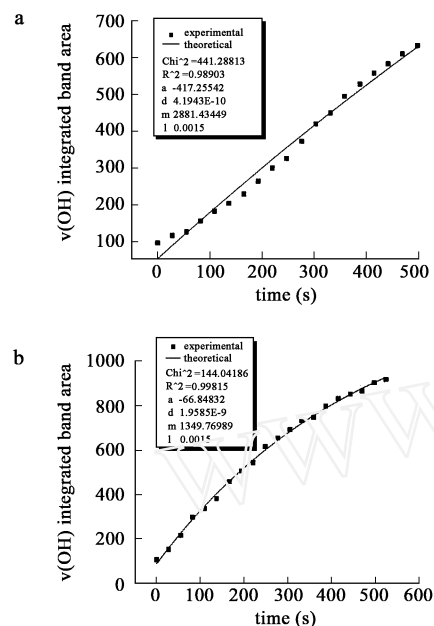


图 19 EP 和 EPA 吸收的水分子量的拟合曲线^[44]
Fig. 19 Fitting curves of sorbed water in EP and EPA : (a) EP ;
(b) EPA^[44]

较弱氢键的水分子;低波数则代表了与环氧树脂的亲水基团形成了较强氢键的水分子,因此吸收峰发

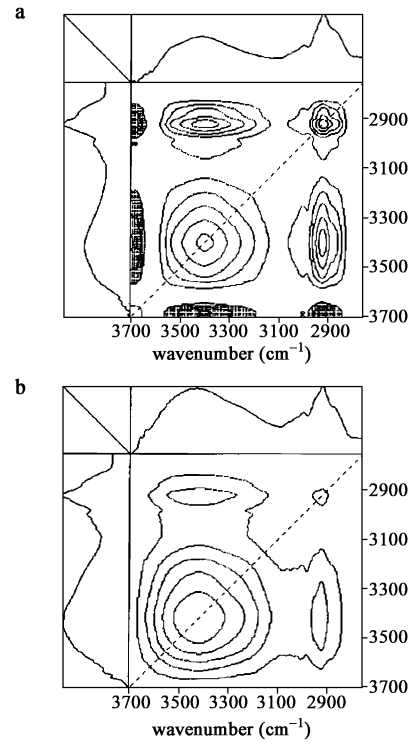


图 20 EP(a) 和 EPA(b) 在 2 800 — 3 700cm⁻¹ 区域内的二维同步谱图^[44]
Fig. 20 Synchronous 2D correlation spectra at 2 800 — 3 700cm⁻¹ : (a) EP ; (b) EPA^[44]

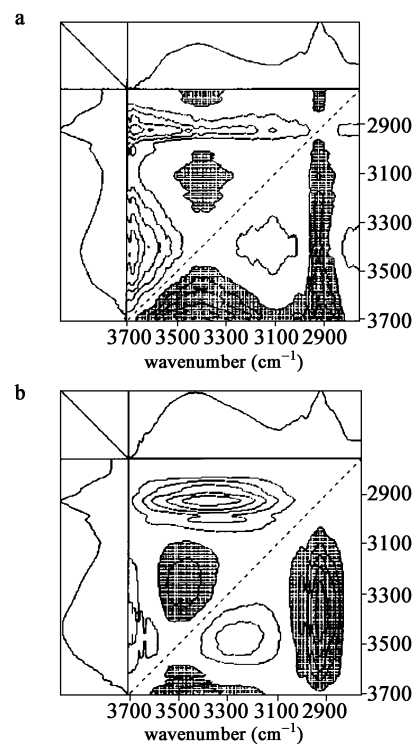


图 21 EP(a) 和 EPA(b) 在 2 800 — 3 700cm⁻¹ 区域内的二维异步谱图^[44]
Fig. 21 Asynchronous 2D correlation spectra at 2 800 — 3 700cm⁻¹ : (a) EP ; (b) EPA^[44]

生了红移。
再比较图 21 的 a 和 b,EPA 中水分子的吸收波数要比 EP 中的大一些,这就说明了 EP 网络中形成了比 EPA 中更强的氢键,而羟基形成的氢键要比羰基形成的氢键强很好地解释了这个问题。
同样,图 21 也给出了这两种水分子状态的变化顺序是波数小的比波数大的发生得早,也就是说,水分子进入环氧树脂的膜之后,首先与其中的亲水基团形成氢键,然后才扩散至自由体积中。

在 1 500 — 1 800cm⁻¹ 范围内,除了在 1 550 — 1 680cm⁻¹ 区域有羟基的弯曲振动外,还出现了 1 700 — 1 780cm⁻¹ 内的羰基的伸缩振动吸收谱带(如图 22、23 所示)。在水分子的扩散过程中,环氧树脂内会发生链段的调整,使得材料发生松弛,因此 1 750cm⁻¹ 附近的羰基吸收峰可以归因于水分子和羰基的相互作用。

图 22、23 的结果印证了之前的环氧树脂内水分子有两种状态的说法,羟基的弯曲振动谱带同样可以细分为两个吸收峰,不过与羟基振动模式区域的规律相反,高波数对应于形成较强氢键的水分子,而低波数对应于进入自由体积或形成较弱氢键的水分

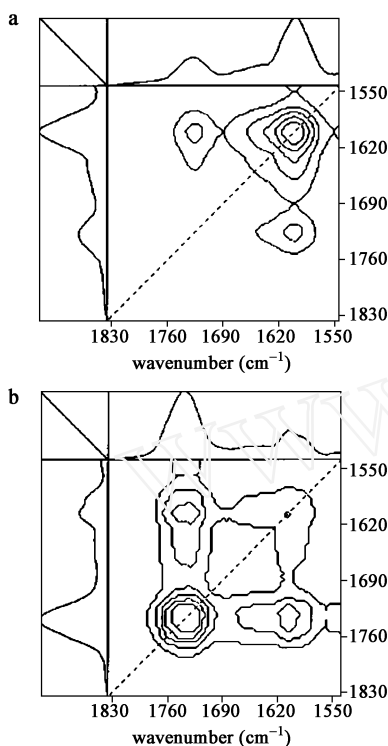


图 22 EP(a) 和 EPA(b) 在 $1\,500\text{--}1\,800\text{cm}^{-1}$ 区域内的二维同步谱图^[44]

Fig. 22 Synchronous 2D correlation spectra at $1\,500\text{--}1\,800\text{cm}^{-1}$: (a) EP; (b) EPA^[44]

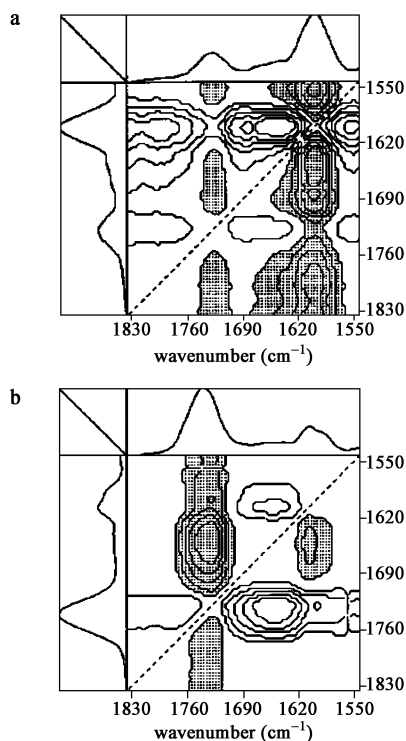


图 23 EP(a) 和 EPA(b) 在 $1\,500\text{--}1\,800\text{cm}^{-1}$ 区域内的二维异步谱图^[44]

Fig. 23 Asynchronous 2D correlation spectra at $1\,500\text{--}1\,800\text{cm}^{-1}$: (a) EP; (b) EPA^[44]

子。两者变化的先后顺序与之前的结论也是一致的。

本节运用 ATR-FTIR 光谱技术, 仔细研究了水分子在环氧树脂中的扩散过程, 得到了其在 EP 和 EPA 中的扩散系数。二维相关光谱的引入则是在提高光谱分辨率以及判断树脂内水分子状态方面做出了很大的贡献, 为机理的揭示奠定了基础。

4 结语

从以上的例子中可以看出用 ATR-FTIR 来表征以 LbL 方法制得的薄膜可以在得到结果的同时不损坏这种薄膜。运用 ATR-FTIR 技术可以监测到 LbL 多层膜在成膜过程中的结构变化, 这一方面可以作为成膜过程是否成功的判据, 另一方面可以用于观察形成的多层膜在其他的化学反应中的性质变化。因此 ATR-FTIR 是一种比较好的表征 LbL 多层膜的手段。而小分子在聚合物薄膜中扩散行为的研究是 ATR-FTIR 光谱技术的另一个重要的应用领域。对小分子和聚合物间相互作用敏感并且水的相应吸收峰强度适中是选择 ATR-FTIR 光谱来表征扩散行为的主要原因, 也是 ATR-FTIR 光谱的主要优势。二维相关光谱的引入不但解决了一维谱分辨率不高的问题, 而且给出了不同状态的水分子变化的先后顺序, 在揭示扩散过程机理方面给予了很大的帮助。

参 考 文 献

- [1] Kretschmann E. Zeitschrift fuer Physik, 1971, 241 (4): 313 — 324
- [2] Otto A, Falge H J, Sohler W. Physica Status Solidi B: Basic Research. 1974, 63 (1): 259 — 269
- [3] 李维真(Li W Z), 武培怡(Wu P Y), 李善君(Li S J), 杨玉良(Yang Y L). 化学学报 (Acta Chimica Sinica), 2004, 62 (17): 1641 — 1644
- [4] Murphy D, Depinho M N. J. Mem. Sci., 1995, 106 (3): 245 — 257
- [5] Harrick N J. Internal Reflection Spectroscopy. NY: Wiley, 1967. 30
- [6] 姜恒(Jiang H), 张晓彤(Zhang X T), 刘立军(Liu L J), 宫红(Gong H). 分析仪器 (Analytical Instrumentation), 2003, 2: 26 — 28
- [7] Decher G. Science, 1997, 277 (5330): 1232 — 1237
- [8] Decher G, Hong J D. Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia, 1991, 46: 321 — 327
- [9] Hammond P T. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 1999, 4 (6): 430 — 442
- [10] Bertrand P, Jonas A, Laschewsky A, Legras R. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21 (7): 319 — 348

- [11] Marechal Y. Faraday Discussions, 1996, 103: 349—361
- [12] Marechal Y, Chamel A. J. Phys. Chem., 1996, 100 (20): 8551—8555
- [13] 吴瑾光(Wu J G)主编. 傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷)(Technology and Application of Fourier Infrared Spectroscopy). 北京: 科学技术文献出版社(Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing House), 1994. 140
- [14] Mark S S, Sandhyarani N, Zhu C C, Campagnolo C, Batt C A. Langmuir, 2004, 20(16): 6808—6817
- [15] Homola J. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003, 377 (3): 528—539
- [16] Snyder R G, Strauss H L, Elliger C A. J. Phys. Chem., 1982, 86(26): 5145—5150
- [17] Colthup N B, Daly L H, Wiberley S E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. NY: Academic Press, 1975
- [18] Muller M, Kessler B, Lunkwitz K. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(32): 8189—8197
- [19] Muller M. Biomacromolecules, 2001, 2(1): 262—269
- [20] Greenfield N, Fasman G D. Biochemistry, 1969, 8(10): 4108—4116
- [21] Muller M, Rieser T, Lunkwitz K, et al. Macromolecular Rapid Communications, 1998, 19(7): 333—336
- [22] Fringeli U P. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. NY: Academic Press, 2000
- [23] Nevskaya N A, Chirgadze Y N. Biopolymer, 1976, 15 (4): 637—648
- [24] Ebert G, Kim Y H. Prog. Colloid Polym. Sci., 1983, 68: 113—121
- [25] Gergely C, Bahi S, Szalontai B, et al. Langmuir, 2004, 20(13): 5575—5582
- [26] Byler D M, Susi H. Biopolymers, 1986, 25(3): 469—487
- [27] Schwinte P, Voegel J C, Picart C, et al. J. Phys. Chem. B, 2001, 105(47): 11906—11916
- [28] Fieldson G T, Barbari T A. Polymer, 1993, 34(6): 1146—1153
- [29] Cötugno S, Larobina D, Mensitieri G, et al. Polymer, 2001, 42(15): 6431—6438
- [30] Kitano H, Ichikawa K, Fukuda M, et al. J. Colloid and Interface Sci., 2001, 242(1): 133—140
- [31] Noda I, Dowrey A E, Marcott C. Springer Proceedings in Physics, 1992, 68: 331—334
- [32] Noda I. Applied Spectroscopy, 1993, 47(9): 1329—1336
- [33] Noda I, Dowrey A E, Marcott C, et al. Applied Spectroscopy, 2000, 54(7): 236A—248A
- [34] Noda I. Applied Spectroscopy, 2000, 54(7): 994—999
- [35] Wu P Y, Siesler H W. Chemical Physics Letters, 2003, 374 (1/2): 74—78
- [36] Shen Y, Wu P Y. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(18): 4224—4226
- [37] Brooksby P A, Fawcett W R. J. Phys. Chem. A, 2000, 104 (35): 8307—8314
- [38] Paul S O, Ford T A. J. Crystallogr. Spectrosc. Res., 1986, 16 (6): 811—821
- [39] Paul J B, Provencal R A, Chapo C, et al. J. Phys. Chem. A, 1999, 103(16): 2972—2974
- [40] Mizuno K, Mabuchi K, Miyagawa T, et al. J. Phys. Chem. A, 1997, 101(7): 1366—1369
- [41] Kusanagi H, Yukawa S. Polymer, 1994, 35(26): 5637—5640
- [42] Pusch W, Burghoff H G. J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23(2): 473—484
- [43] Maeda Y, Kitano H. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1995, 51(14): 2433—2446
- [44] Liu M J, Wu P Y, Ding Y F, et al. Macromolecules, 2002, 35 (14): 5500—5507
- [45] Gupta V B, Drzal L T. J. Appl. Polym. Sci., 1985, 30(11): 4467—4493
- [46] Aronhime M T, Gillham J K. J. Appl. Polym. Sci., 1986, 32 (2): 3589—3626
- [47] Johncock P, Tudgey G F. Br. Polymer. J., 1986, 18 (5): 292—302
- [48] Bellenger V, Verdue J. J. Mater. Sci., 1989, 24(1): 63—68