

〈红外应用〉

聚乙烯亚甲基面内摇摆振动二维红外光谱研究

常明¹, 武玉洁², 张海燕², 程瑶², 张凡¹, 马胜杰¹, 于宏伟¹

(1. 石家庄学院 化工学院, 河北 石家庄 050035; 2. 河北一品制药有限公司, 河北 石家庄 050035)

摘要: 在 293~393 K 范围内, 分别测定聚乙烯的一维红外光谱、二阶导数红外光谱、四阶导数红外光谱和去卷积红外光谱来确定聚乙烯分子结构。进一步采用二维红外光谱研究了聚乙烯亚甲基面内摇摆振动模式 (ρ_{CH_2})。研究发现, 聚乙烯分子中同时存在晶区和非晶区。随着测定温度的升高, 聚乙烯分子中 ρ_{CH_2} 红外吸收强度变化快慢顺序为: $720 \text{ cm}^{-1} (\rho_{(\text{CH}_2) \text{ crystalline}}) > 731 \text{ cm}^{-1} (\rho_{(\text{CH}_2) \text{ crystalline}}) > 725 \text{ cm}^{-1} (\rho_{(\text{CH}_2) \text{ amorphous}})$ 。此项研究显示出二维红外光谱在高分子材料热变性分析中的重大作用。

关键词: 聚乙烯; 一维红外光谱; 二阶导数红外光谱; 四阶导数红外光谱; 去卷积红外光谱; 二维红外光谱

中图分类号: O434.3, O433

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2015)02-0161-05

Two-dimensional Infrared Spectroscopy Study of Polyethylene CH₂ Rocking Vibration

CHANG Ming¹, WU Yu-jie², ZHANG Hai-yan², CHENG Yao², ZHANG Fan¹, MA Sheng-jie¹, YU Hong-wei¹

(1. School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China;

2. Hebei yipin pharmaceutical Co., LTD, Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: In the temperature range from 293 K to 393 K, the polyethylene molecular structure has been studied by one-dimensional infrared spectroscopy, second derivative infrared spectroscopy, fourth derivative infrared spectroscopy and deconvolution infrared spectroscopy. The polyethylene CH₂ rocking vibration (ρ_{CH_2}) was researched by two-dimensional infrared spectroscopy. The ordered crystalline region and disordered amorphous region were also found. Two-dimensional infrared spectroscopy of polyethylene were studied to determine the sequence of intensity changes. It has been found that the sequence of intensity changes was $720 \text{ cm}^{-1} (\rho_{(\text{CH}_2) \text{ crystalline}}) > 731 \text{ cm}^{-1} (\rho_{(\text{CH}_2) \text{ crystalline}}) > 725 \text{ cm}^{-1} (\rho_{(\text{CH}_2) \text{ amorphous}})$. The study demonstrated the key roles of two-dimensional infrared spectroscopy in the analysis of thermal denaturation of the polymer materials.

Key words: polyethylene; one-dimensional infrared spectroscopy; second derivative infrared spectroscopy; fourth derivative infrared spectroscopy; deconvolution infrared spectroscopy; two-dimensional infrared spectroscopy;

0 引言

聚乙烯具有优良的理化性能而广泛用于制造各种薄膜、中空制品、管材、纤维和各类杂品等领域^[1-4]。聚乙烯的理化性能与其特殊结构有关。研究聚乙烯结构的方法^[5-7]主要有 X 射线衍射法、热重分析法、透射电镜法、固体 NMR 法, 红外光谱法

等。其中红外光谱是研究聚乙烯结构的主要方法之一。但是常规的红外光谱(一维红外光谱)中的谱峰重叠现象严重, 而二阶导数红外光谱, 四阶导数红外光谱和去卷积红外光谱通常是基于一定的数学模型和假设^[8-12]。二维红外光谱则是完全客观地、清晰地显示了未重叠谱峰的位置, 因此可大大增加原谱图的分辨率, 具有重要的理论研究价值。本文

收稿日期: 2014-10-16; 修订日期: 2014-11-18.

作者简介: 常明 (1975-), 男, 辽宁省辽阳市人, 硕士, 讲师。

通讯作者: 于宏伟 (1979-), 男, 黑龙江省哈尔滨市人, 博士, 副教授, 现主要从事红外光谱的教学与科研工作。E-mail: yhw0411@163.com。

基金项目: 河北省科技厅科学技术研究与发展计划, 编号: 10215687; 石家庄学院校级科研平台资助项目, 编号: XJPT008。

在 293~393 K 温度范围内, 通过测定不同温度下, 聚乙烯亚甲基面内摇摆振动模式 (ρ_{CH_2}) 的一维红外光谱、二阶导数红外光谱、四阶导数红外光谱和去卷积红外光谱, 并进一步采用二维红外光谱研究了温度对于聚乙烯分子结构的影响, 该研究方法未见相关文献报道。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

低密度聚乙烯薄膜(广东省江门市鑫峰发展有限公司生产)。

1.2 仪器与设备

Spectrum 100 红外光谱仪(美国 PE 公司); SYD TC-01 变温控件(英国 Eurotherm 公司)。

1.3 方法

1.3.1 样品制备方法

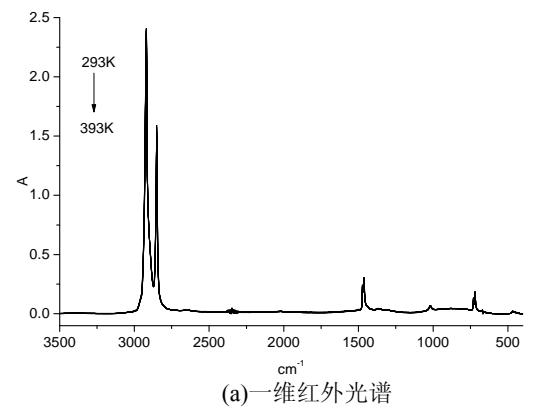
采用薄膜透射红外光谱法, 单层聚乙烯薄膜固定在变温附件上。

1.3.2 红外光谱仪操作条件

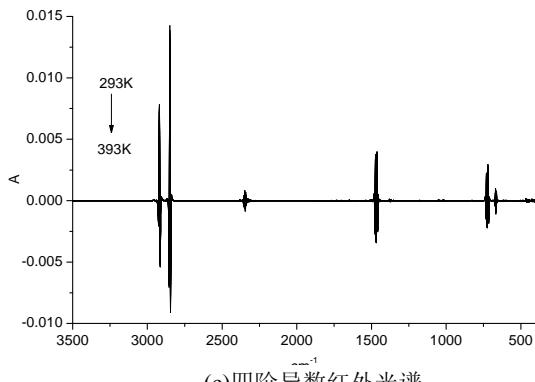
以空气为背景, 每次实验对于信号进行 16 次扫描累加, 频率测定范围 $4000\sim400 \text{ cm}^{-1}$; 测温范围 293~393 K, 变温步长 10 K。

1.3.3 数据获得及处理

一维红外光谱数据获得采用 PE 公司 Spectrum



(a)一维红外光谱



(c)四阶导数红外光谱

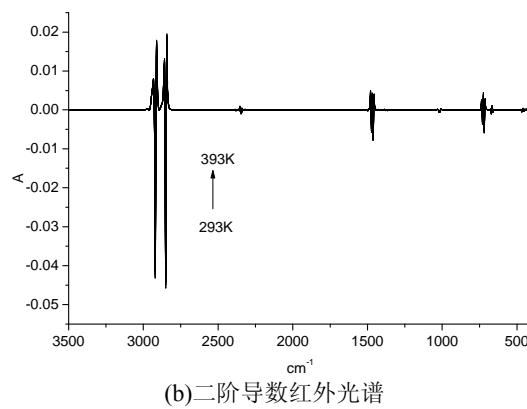
图 1 聚乙烯的红外光谱 ($3500\sim400 \text{ cm}^{-1}$)

Ver.6.3.5 操作软件; 二阶导数红外光谱数据获得采用 PE 公司 Spectrum Ver.6.3.5 操作软件, 平滑点数为 13; 四阶导数红外光谱数据获得采用 PE 公司 Spectrum Ver.6.3.5 操作软件, 平滑点数为 13; 去卷积红外光谱数据获得采用 PE 公司 Spectrum Ver.6.3.5 操作软件 ($\text{Gamma}=2.0$, $\text{Length}=10$); 二维红外光谱数据获得采用清华大学编写的软件 TD Ver.4.2 ($\text{Interval}=2$, $\text{Contour Number}=30$); 图形处理采用 Origin 8.0。

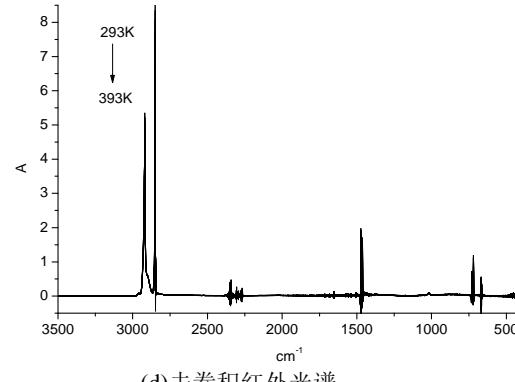
2 结果与分析

2.1 聚乙烯红外光谱研究

分别测量了聚乙烯的一维红外光谱(图 1(a))、二阶导数红外光谱(图 1(b))、四阶导数红外光谱(图 1(c)) 和去卷积红外光谱(图 1(d))。研究发现: 聚乙烯在 $3500\sim400 \text{ cm}^{-1}$ 的频率范围内主要有 3 组较强的红外吸收峰。其中 $3000\sim2800 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收峰归属于聚乙烯亚甲基的伸缩振动模式 (ν_{CH_2}); $1480\sim1450 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收峰归属于聚乙烯亚甲基变角振动模式 (δ_{CH_2}); 而 $750\sim700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收峰归属于聚乙烯亚甲基面内摇摆振动模式 (ρ_{CH_2})。本文主要开展聚乙烯亚甲基 ρ_{CH_2} 的红外光谱及二维红外光谱研究。



(b)二阶导数红外光谱

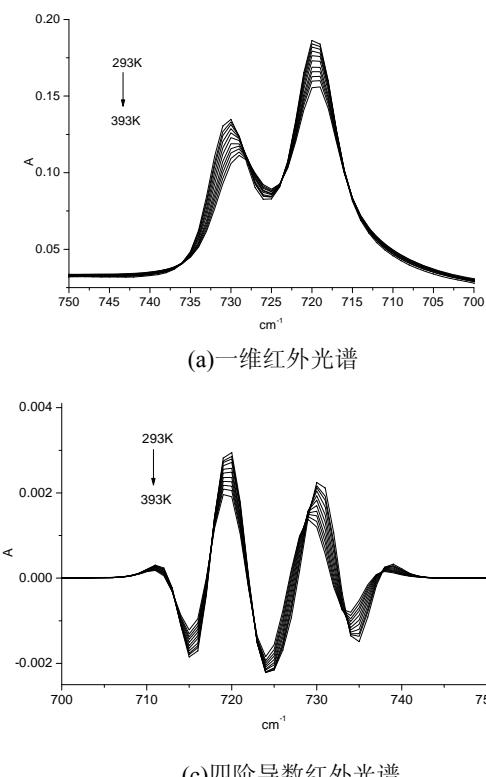


(d)去卷积红外光谱

Fig.1 Infrared spectra of polyethylene ($3500\sim400 \text{ cm}^{-1}$)

2.2 聚乙烯亚甲基 ρ_{CH_2} 红外光谱研究

720 cm^{-1} 和 731 cm^{-1} 处的裂分双峰主要归属于聚乙烯的亚甲基 ρ_{CH_2} 模式(图 2(a))。这主要是因为聚乙烯结晶度很高,一个晶胞中的两个大分子有时会产生偶合振动,而引起亚甲基面内摇摆振动谱带的分裂^[9]。相对应的二阶导数红外光谱(图 2(b))和四阶导数红外光谱(图 2(c))的分辨率要大大提高,720 cm^{-1} 和 731 cm^{-1} 处的裂分双峰可以得到很好的区分。但研究了聚乙烯的 $\rho_{(\text{CH}_2)}$ 的去卷积红外光谱(图 2(d)):在 725 cm^{-1} 位置分别发现强度很弱的吸收峰。这是因为聚乙烯分子中还存在非晶区。中科院化学所沈德言等人^[7]采用偏振极化透射红外光谱技术,在 725 cm^{-1} 位置附近发现了聚乙烯非晶区亚甲基的面内摇摆振动模式($\rho_{(\text{CH}_2)\text{amorphous}}$)。聚乙烯晶区和非晶区引起的 ρ_{CH_2} 红外吸收频率是有差异的。随着测定温度的增加,725 cm^{-1} 处的红外吸收峰强度略有增加,但 720 cm^{-1} 和 731 cm^{-1} 处的红外吸收峰强度略有下降。

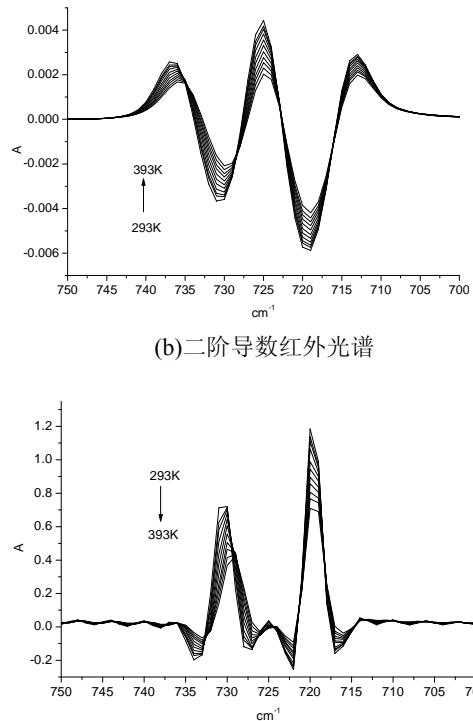


(a)一维红外光谱

2.3 聚乙烯亚甲基 ρ_{CH_2} 二维红外光谱研究

二维红外光谱反映的是动态的特征,可显著提高了传统一维红外光谱图的分辨率。二维红外光谱包括同步二维红外光谱和异步二维红外光谱^[10-12]。同步二维红外光谱的对角线峰通常的一维红外光谱峰位置相符(图 3),对角线峰总是正峰,代表吸收峰对一定物理微扰的敏感程度。同步二维红外光谱的重要信息来自对角线外的峰,称为交叉峰,任一交叉峰对应着两个波数的红外峰,它表明相应于这两个红外吸收峰官能团之间存在着分子内的相互作用或连接关系。

首先开展了聚乙烯 ρ_{CH_2} 的同步二维红外光谱研究(图 3),在 720 cm^{-1} 、725 cm^{-1} 、和 731 cm^{-1} 附近发现有 3 个对角线峰。根据相关文献报道^[7,13-17],720 cm^{-1} 和 731 cm^{-1} 处红外吸收峰归属于晶区中亚甲基的面内摇摆振动模式($\rho_{(\text{CH}_2)\text{crystalline}}$);而 725 cm^{-1} 处的红外吸收峰则归属于非晶区亚甲基的面内摇摆振动模式($\rho_{(\text{CH}_2)\text{amorphous}}$)。同步二维红外光谱证明了聚乙烯分子同时存在着晶区和非晶区,并进一步证明了聚乙烯去卷积红外光谱的正确。



(d)去卷积红外光谱

图 2 聚乙烯的红外光谱 (750~700 cm^{-1})

Fig.2 Infrared spectra of polyethylene (750~700 cm^{-1})

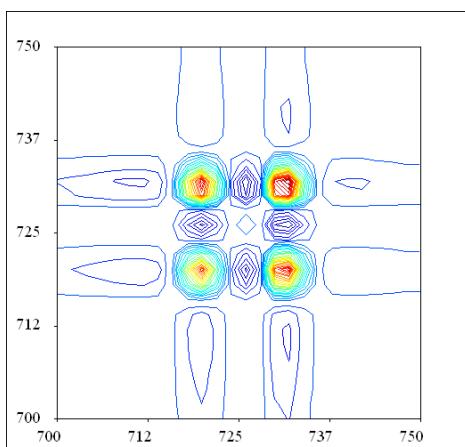
异步二维红外光谱仍呈正方形，但图中无对角线峰，仅有对角线以外的峰，即交叉峰（图4）。异步相关谱中的交叉峰表明与它相应的两个红外吸收的行为是独立的。因此这种交叉峰正好说明与这两个吸收所对应的官能团没有相互连接、相互作用的相关。进一步研究了聚乙烯的异步二维红外光谱，相关数据及光谱解释见表1。

表1中 $\Phi(v_1, v_2)$ 代表同步二维红外光谱，而 $\Psi(v_1, v_2)$ 代表异步二维红外光谱。根据Noda规则^[10-12]，当 $\Phi(v_1, v_2)$ 和 $\Psi(v_1, v_2)$ 同号时， v_1 处光谱峰强度的变化早于 v_2 处光谱峰强度变化；当 $\Phi(v_1, v_2)$ 和 $\Psi(v_1, v_2)$ 异号时， v_1 处光谱峰强度的变化晚于 v_2 处光谱峰强度变化；当 $\Phi(v_1, v_2)$ 为零时， v_1 和 v_2 处光谱峰强度变化

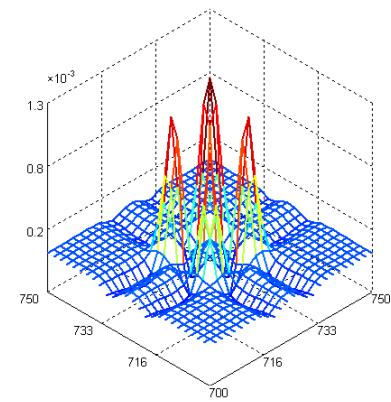
次序不能以 $\Psi(v_1, v_2)$ 的符号简单判断。由表1数据可知，随着测定温度的升高，聚乙烯中 ρ_{CH_2} 红外吸

收强度的变化快慢顺序为： $720 \text{ cm}^{-1} (\rho_{(\text{CH}_2)\text{crystalline}}) > 731 \text{ cm}^{-1} (\rho_{(\text{CH}_2)\text{crystalline}}) > 725 \text{ cm}^{-1} (\rho_{(\text{CH}_2)\text{amorphous}})$ 。

与传统的偏振极化透射红外光谱技术相比，二维红外光谱技术，则是动态研究聚乙烯晶体和非晶体的方法，不但可以准确测定聚乙烯的晶体和非晶体的吸收频率，更重要的可以给出随着温度的变化，聚乙烯 ρ_{CH_2} 红外吸收强度变化快慢的信息。



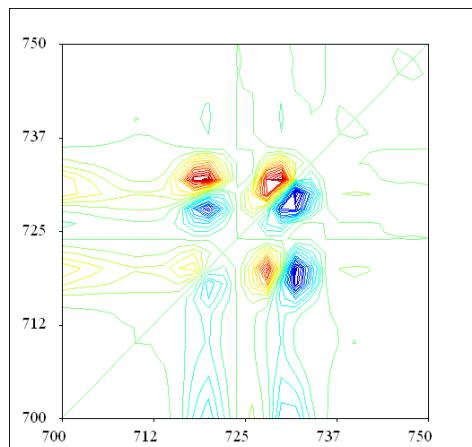
(a)同步二维红外光谱平面图



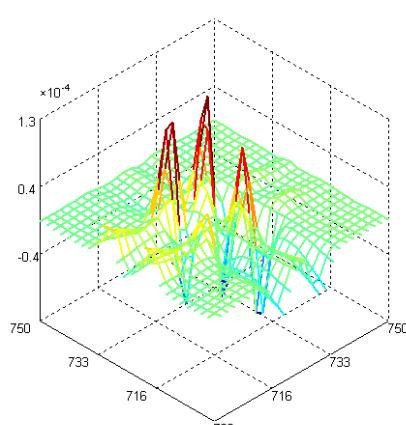
(b)同步二维红外光谱立体图

图3 聚乙烯同步二维红外光谱 ($750\sim700 \text{ cm}^{-1}$)

Fig.3 Synchronous two-dimensional infrared spectra of polyethylene ($750\sim700 \text{ cm}^{-1}$)



(a)异步二维红外光谱平面图



(b)异步二维红外光谱立体图

图4 聚乙烯异步二维红外光谱 ($750\sim700 \text{ cm}^{-1}$)

Fig.4 Asynchronous two-dimensional infrared spectra of polyethylene ($750\sim700 \text{ cm}^{-1}$)

表1 聚乙烯二维红外光谱解释

Table 1 Interpretations of two-dimensional infrared spectra of polyethylene

$\nu_1, \nu_2(\text{cm}^{-1})$	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	解 释
720 ↓, 725 ↑	<0	<0	热微扰作用下两个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化负相关, 720 cm^{-1} 处吸收峰强度变化早于 725 cm^{-1} 处吸收峰强度变化。
720 ↓, 731 ↓	>0	>0	热微扰作用下两个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化正相关, 720 cm^{-1} 处吸收峰强度变化早于 731 cm^{-1} 处吸收峰强度变化。
725 ↑, 731 ↓	<0	>0	热微扰作用下两个变量处, 光谱峰的红外吸收强度变化负相关, 731 cm^{-1} 处吸收峰强度变化早于 725 cm^{-1} 处吸收峰强度变化

注: ↑代表随着测定温度的升高, 聚乙烯 ρ_{CH_2} 红外吸收强度增加; ↓代表随着测定温度的升高, 聚乙烯 ρ_{CH_2} 红外吸收强度降低。

3 结论

在 293~393 K 温度范围内分别测定了聚乙烯一维红外光谱、二阶导数红外光谱、四阶导数红外光谱和去卷积红外光谱发现: 聚乙烯主要存在 ν_{CH_2} 、 δ_{CH_2} 和 ρ_{CH_2} 三种红外吸收模式。以聚乙烯 ρ_{CH_2} 为研究对象, 进一步开展相关二维红外光谱研究。研究发现: 聚乙烯分子同时存在着晶区和非晶区。随着测定温度的升高, 聚乙烯 ρ_{CH_2} 红外吸收强度变化快慢的顺序为: 720 cm^{-1} ($\rho_{(\text{CH}_2)\text{crystalline}}$) > 731 cm^{-1} ($\rho_{(\text{CH}_2)\text{crystalline}}$) > 725 cm^{-1} ($\rho_{(\text{CH}_2)\text{amorphous}}$)。本项研究拓展了二维红外光谱在高分子材料性能研究方面的范围, 具有重要的理论研究价值。

参考文献:

- [1] Vaidya T, Klimovica K, Lapointe A M, et al. Secondary alkene insertion and precision chain-walking: a new route to semicrystalline “polyethylene” from α -olefins by combining two rare catalytic events[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(20): 7213-7216.
- [2] Khurana R, Schaefer J L, Archer L A, et al. Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: a new approach for practical lithium-metal polymer batteries[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(20): 7395-7402.
- [3] Preari M, Spinde K, Lazic J, et al. Bioinspired insights into silicic acid stabilization mechanisms: the dominant role of polyethylene glycol-induced hydrogen bonding[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(11): 4236-4244.
- [4] Osichow A, Rabe C, Vogt K, et al. Ideal polyethylene nanocrystals[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**(31): 11645-11650.
- [5] 王建国, 刘宇, 黄葆同. 极低密度聚乙烯与其它聚乙烯的共混[J]. 高分子学报, 1998(4): 471-476.
- [6] 刘志建, 舒婕, 张莉莉, 等. 聚乙烯结晶区的交叉极化动力学研究[J]. 波谱学杂志, 2008, **25**(2): 159-164.
- [7] 晏超, 张建明, 沈德言, 等. 熔体拉伸聚乙烯超薄膜的结构表征[J]. 科学通报, 2006, **51**(15): 1751-1756.
- [8] 于宏伟, 郎海丽, 姚清国, 等. 硬脂酸亚甲基面外弯曲振动变温 FT-IR 光谱研究[J]. 红外技术, 2013, **35**(7): 448-452.
- [9] 冯计民. 红外光谱在微量物证分析中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 62-64.
- [10] Maekawa H, Ballano G, Tonioilo C, et al. Linear and two-dimensional infrared spectroscopic study of the amide I and amide II modes in fully extended peptide chains[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**(18): 5168-5182.
- [11] Maekawa H, Ge N H. Comparative study of electrostatic modes for amide I and amide II modes: linear and two-dimensional infrared spectra[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2010, **114**(3): 1434-1446.
- [12] Wang J P. Ab initio-bases all-mode two-dimensional infrared spectroscopy of sugar molecule[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2007, **111**(31): 9193-9196.
- [13] Hagemann H, Snyder R G, Peacock A J, et al. Quantitative infrared methods for the measurement of crystallinity and its temperature dependence: polyethylene[J]. *Macromolecule*, 1989, **22**(9): 3600-3606.
- [14] Agosti E, Zerbi G, Ward I M, et al. Structure of the skin and core of ultradrawn polyethylene films by vibrational spectroscopy[J]. *Polymer*, 1992, **33**(20): 4219-4229.
- [15] Zerbi G, Gallino G, Del Fanti N, et al. Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy[J]. *Polymer*, 1989, **30**(12): 2324-2327.
- [16] Singhal A, Fina L J. Dynamic two-dimensional infra-red spectroscopy of the crystal-amorphous interphase region in low-density polyethylene[J]. *Polymer*, 1996, **37**(12): 2335-2343.
- [17] 张晓龙, 刘英, 王健, 等. 不同非均匀性校正温度的红外测温技[J]. 中国光学, 2014, **7**(1): 150-155.