

聚丙烯C—H弯曲振动二维红外光谱研究

韩卫荣, 王欣, 王志刚, 朱巍, 周殿元, 于宏伟
(石家庄学院, 石家庄 050035)

摘要:目的 通过二维红外光谱技术研究温度对聚丙烯化学结构的影响。方法 在1500~1350 cm⁻¹的频率范围内,分别测定聚丙烯C—H弯曲振动模式(δ_{C-H})的一维红外光谱、二阶导数红外光谱和四阶导数红外光谱来确定聚丙烯分子结构,后采用二维红外光谱研究温度对聚丙烯 δ_{C-H} 红外吸收强度的影响。结果 聚丙烯 δ_{C-H} 主要包括甲基不对称碳氢弯曲振动模式(δ_{asCH_3})、甲基对称碳氢弯曲振动模式(δ_{sCH_3})和亚甲基碳氢弯曲振动模式(δ_{CH_2}),随着测定温度的升高,聚丙烯分子中 δ_{C-H} 红外吸收强度变化快慢顺序为 $\delta_{CH_2-2}(1464\text{ cm}^{-1}) > \delta_{CH_2-1}(1475\text{ cm}^{-1}) > \delta_{asCH_3}(1455\text{ cm}^{-1}) > \delta_{sCH_3}(1375\text{ cm}^{-1})$ 。结论 二维红外光谱在有机高分子包装材料热变性分析具有重大作用。

关键词: 一维红外光谱; 二阶导数红外光谱; 四阶导数红外光谱; 二维红外光谱; 聚丙烯

中图分类号: TB484.3; O434.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)21-0007-04

Two-dimensional Infrared Spectroscopy Study of Polypropylene C—H Bending Vibration

HAN Wei-rong, WANG Xin, WANG Zhi-gang, ZHU Wei, ZHOU Dian-yuan, YU Hong-wei
(Shijiazhuang College, Shijiazhuang 050035, China)

ABSTRACT: The effect of temperature on the chemical structure of polypropylene was studied using two-dimensional infrared spectroscopy. In the frequency range of 1500~1350 cm⁻¹, the molecular structure of polypropylene was studied by one-dimensional infrared spectroscopy, second derivative infrared spectroscopy and fourth derivative infrared spectroscopy of C—H bending vibration (δ_{C-H}). Two-dimensional infrared spectroscopy was then used to study the effect of temperature on the δ_{C-H} infrared absorbance intensity of polypropylene. The polypropylene δ_{C-H} mainly included methyl asymmetrical bending vibration mode (δ_{asCH_3}), methyl symmetrical bending vibration mode (δ_{sCH_3}) and methylene bending vibration mode (δ_{CH_2}). With increase of the measurement temperature, the sequence of intensity changes in the δ_{C-H} infrared absorbance intensity of polypropylene was $\delta_{CH_2-2}(1464\text{ cm}^{-1}) > \delta_{CH_2-1}(1475\text{ cm}^{-1}) > \delta_{asCH_3}(1455\text{ cm}^{-1}) > \delta_{sCH_3}(1375\text{ cm}^{-1})$. The study demonstrated the key roles of two-dimensional infrared spectroscopy in the analysis of thermal denaturation of the polymer packaging materials.

KEY WORDS: one-dimensional infrared spectroscopy; second derivative infrared spectroscopy; fourth derivative infrared spectroscopy; two-dimensional infrared spectroscopy; polypropylene

聚丙烯(PP)具有较高的耐冲击性,机械性质强韧,抗多种有机溶剂和酸碱腐蚀^[1-3],广泛应用于食品包装工业的各个领域^[4-11]。聚丙烯特殊的理化性能与其结构有关。差示扫描量热法和广角X射线衍射法

是研究聚丙烯分子结构的常见方法^[9-13],但是红外光谱的研究方法却少见相关文献报道。这主要是因为常规的红外光谱(一维红外光谱)分辨率不高,谱峰重叠现象严重,二阶导数红外光谱和四阶导数红外光谱

收稿日期: 2015-02-24

基金项目: 石家庄学院校级科研平台(XJPT008)

作者简介: 韩卫荣(1968—),女,河北石家庄人,博士,石家庄学院副教授,主要研究方向为二维红外光谱技术在高分子材料中的应用。

通讯作者: 于宏伟(1979—),男,博士,石家庄学院副教授,主要研究方向为红外光谱。

的分辨率尽管有所提高,但通常是基于一定的数学模型和假设。二维红外光谱是完全客观、清晰地显示未重叠谱峰的位置,因此可大大地增加原谱图的分辨率,具有重要的理论研究价值。文中通过变温透射红外光谱技术,在293~393 K的温度范围内,以市场上常见的聚丙烯包装袋为研究对象,分别测定其一维红外光谱、二阶导数红外光谱、四阶导数红外光谱和二维红外光谱,并进一步考查温度对聚丙烯食品包装袋分子结构的影响。

1 实验

1.1 材料

材料为聚丙烯食品包装袋,由石家庄市长安区北国超市翟营店提供。

1.2 仪器与设备

仪器与设备: Spectrum 100 红外光谱仪, Spectrum v 6.3.5 操作软件, 美国 Perkin Elmer 公司; SYD TC-01 变温控件, 控温精度为 ± 0.1 K, 英国 Eurotherm 公司。

1.3 方法

单层聚丙烯食品包装袋固定在红外光谱仪的变温附件上,以空气为背景,每次实验对信号进行16次扫描累加,分辨率为 4 cm^{-1} , 红外光谱的测定范围为 $3500\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 测温范围为 $293\sim 393\text{ K}$, 变温步长为 10 K 。一维红外光谱数据获得采用美国 Perkin Elmer 公司 Spectrum v 6.3.5 操作软件。二阶导数红外光谱数据和四阶导数红外光谱数据获得采用美国 Perkin Elmer 公司 Spectrum v 6.3.5 操作软件,平滑点数为13。二维红外光谱数据获得采用清华大学编写的软件 TD Versin 4.2 (Interval=1, Contour Number=40), 图形处理采用 Origin 8.0。

2 结果与分析

在 $3500\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内,分别测定聚丙烯的一维红外光谱(图1a),二阶导数红外光谱(图1b)和四阶导数红外光谱(图1c),发现聚丙烯主要存在3组较强的红外吸收谱带,其中 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内主要是聚丙烯 C—H 伸缩振动模式的红外吸收谱带 ($\nu_{\text{C-H}}$), $1500\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内主要是聚丙烯 C—H 弯曲振动模式的红外吸收谱带 ($\delta_{\text{C-H}}$), $1200\sim 950\text{ cm}^{-1}$

频率范围内主要是聚丙烯的晶体振动红外吸收谱带 ($\delta_{\text{crystalline}}$)。文中主要开展聚丙烯 $\delta_{\text{C-H}}$ 的红外光谱及二维红外光谱的研究。

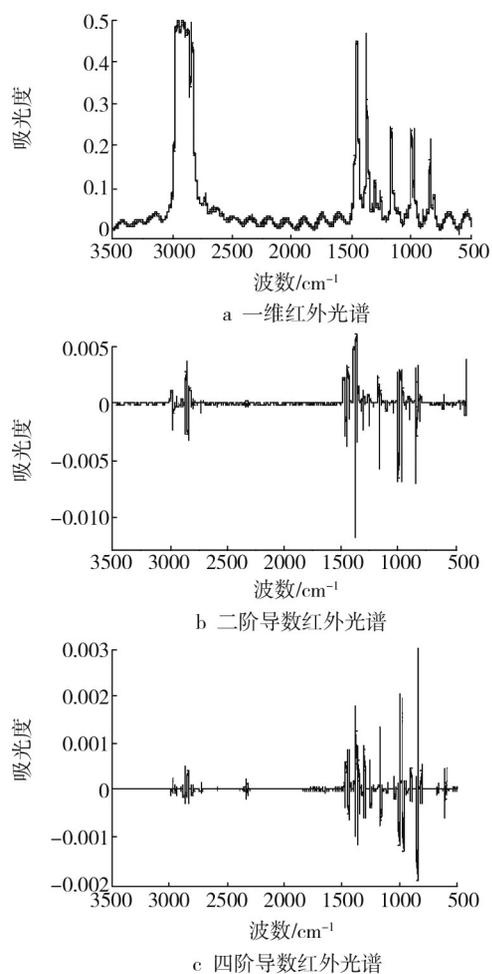


图1 $3500\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内聚丙烯的红外光谱
Fig.1 Infrared spectra of polypropylene ($3500\sim 400\text{ cm}^{-1}$)

2.1 聚丙烯 $\delta_{\text{C-H}}$ 的红外光谱研究

在 $1500\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 的频率范围内,首先开展聚丙烯一维红外光谱的研究。 1462 cm^{-1} 频率附近有一较强红外吸收宽峰(图2a),由于其一维红外光谱的分辨率不高,不能提供有效的信息。 1375 cm^{-1} 频率附近的红外吸收峰归属于甲基对称弯曲振动模式 (δ_{asCH_3}),研究聚丙烯的二阶导数红外光谱(图2b),其分辨率比一维红外光谱有一定的提高。研究聚丙烯的四阶导数红外光谱(图2c)发现,原 1462 cm^{-1} 频率处的红外吸收峰在 $1475, 1464, 1455\text{ cm}^{-1}$ 频率附近裂分为3个吸收峰,其中 1475 cm^{-1} 和 1464 cm^{-1} 频率处的红外吸收峰归属于聚丙烯亚甲基弯曲振动模式 (δ_{CH_2-1}) 和 (δ_{CH_2-2}), 1455 cm^{-1} 频率附近红外吸收峰则归属于聚丙烯甲基不对称弯曲振动模式 (δ_{asCH_3})。实验发现,随着测定温度的升高,聚丙烯 $\delta_{\text{C-H}}$ 红外吸收频率,峰型和强度几

乎没有变化,这说明在293~393 K测定温度范围内,聚丙烯食品包装袋的主要结构是稳定的。

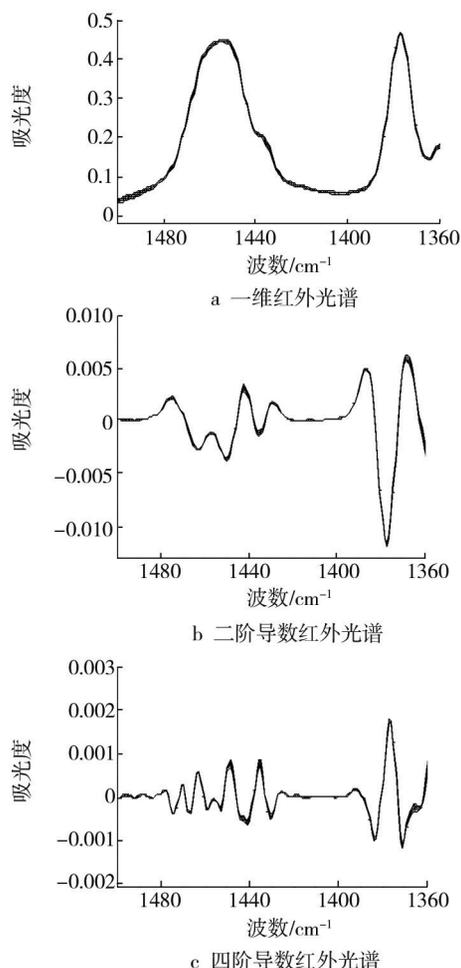


图2 1500~1350 cm⁻¹频率范围内聚丙烯红外光谱
Fig.2 Infrared spectra of polypropylene(1500~1350 cm⁻¹)

2.2 聚丙烯 δ_{C-H} 的二维红外光谱研究

二维红外光谱反映动态特征,可显著提高传统一维红外谱图的分辨率。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^[14-17]。同步二维红外光谱包括对角线峰和交叉峰,对角线峰通常的频率为一维红外谱峰位置相符(图3),对角线峰总是正峰,代表吸收峰对一定物理微扰(如热、光、电、磁或力等物理因素)的敏感程度。首先开展聚丙烯 δ_{C-H} 的同步二维红外光谱自动峰的研究,在1475,1464,1455,1375 cm⁻¹频率附近分别发现4个对角线峰(图3),进一步证明聚丙烯四阶导数红外光谱的正确性。其中1464 cm⁻¹频率处的对角线峰强度最大,说明 δ_{CH₂-2} 对于外界环境温度变化最为敏感。同步二维红外光谱的重要信息主要来自对角线外的峰,称为交叉峰,任一交叉峰对应着2个波数的红外峰,它表明相应于这2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。聚丙烯同步二维红外光谱 $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ 在(1475 cm⁻¹, 1464 cm⁻¹), (1475 cm⁻¹, 1455 cm⁻¹), (1475 cm⁻¹, 1375 cm⁻¹), (1464 cm⁻¹, 1455 cm⁻¹), (1464 cm⁻¹, 1375 cm⁻¹), (1455 cm⁻¹, 1375 cm⁻¹)附近分别发现6个交叉峰,说明聚丙烯分子内的甲基和亚甲基官能团之间存在较强的相互作用。

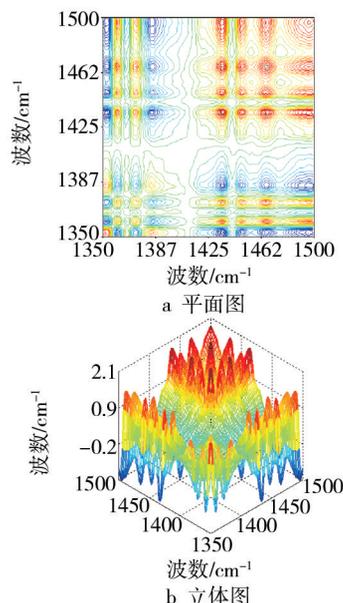


图3 聚丙烯同步二维红外光谱(1500~1350 cm⁻¹)
Fig.3 Synchronous two-dimensional infrared spectra of polypropylene(1500~1350 cm⁻¹)

异步二维红外光谱 $\psi(\nu_1, \nu_2)$ 仍呈正方形,图4中无对角线峰,仅有对角线以外的峰,即交叉峰(图

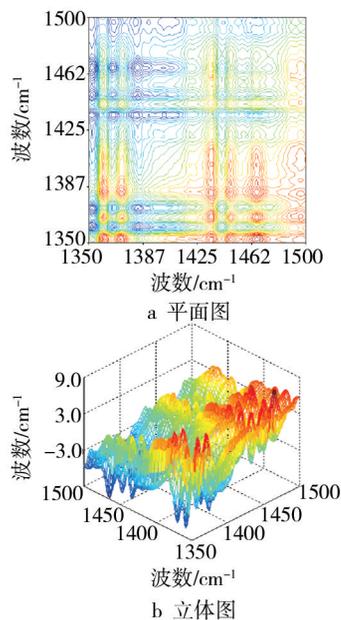


图4 聚丙烯异步二维红外光谱(1500~1350 cm⁻¹)
Fig.4 Asynchronous two-dimensional infrared spectra of polypropylene(1500~1350 cm⁻¹)

4)。异步二维红外光谱中的交叉峰表面与它相应的2个红外吸收的偶极跃迁矩的重定向行为是独立的。聚丙烯 δ_{C-H} 异步二维红外光谱,在(1475 cm^{-1} , 1464 cm^{-1}), (1475 cm^{-1} , 1455 cm^{-1}), (1475 cm^{-1} , 1375 cm^{-1}),

(1464 cm^{-1} , 1455 cm^{-1}), (1464 cm^{-1} , 1375 cm^{-1}), (1455 cm^{-1} , 1375 cm^{-1})附近发现6个聚丙烯异步二维红外光谱交叉峰,而相关数据及二维红外光谱解释见表1。

同步二维红外光谱的交叉峰有正负之分,它反映

表1 聚丙烯二维红外光谱解释(1500~1350 cm^{-1})

Tab.1 Interpretations of two-dimensional infrared spectra of polypropylene(1500~ 1350 cm^{-1})

ν_1/cm^{-1}	ν_2/cm^{-1}	$\Phi(\nu_1, \nu_2)$	$\Psi(\nu_1, \nu_2)$	聚丙烯二维红外光谱解释
1375	1455	+	-	热微扰作用下2个变量处,聚丙烯红外光谱峰的吸收强度变化正相关,其中聚丙烯1455 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化早于聚丙烯1375 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化。
1375	1464	+	-	热微扰作用下2个变量处,聚丙烯红外光谱峰的吸收强度变化正相关,其中聚丙烯1464 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化早于聚丙烯1375 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化。
1375	1475	+	-	热微扰作用下2个变量处,聚丙烯红外光谱峰的吸收强度变化正相关,其中聚丙烯1475 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化早于聚丙烯1375 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化。
1455	1464	+	-	热微扰作用下2个变量处,聚丙烯红外光谱峰的吸收强度变化正相关,其中聚丙烯1464 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化早于聚丙烯1455 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化。
1455	1475	+	-	热微扰作用下2个变量处,聚丙烯红外光谱峰的吸收强度变化正相关,其中聚丙烯1475 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化早于聚丙烯1455 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化。
1464	1475	+	+	热微扰作用下2个变量处,聚丙烯红外光谱峰的吸收强度变化正相关,其中聚丙烯1464 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化早于聚丙烯1475 cm^{-1} 频率处光谱峰吸收强度变化。

动态红外光谱响应的方向。当2个谱以相同方向变化(同时增加或减少),其交叉峰为正。若2个谱峰强度以相反方向变化,其交叉峰符号为负。异步二维红外光谱的峰也有正负之分。它反映了所对应的2个偶极跃迁矩重定向的相对快慢。根据 Noda 原则^[13-16],当 $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ 和 $\psi(\nu_1, \nu_2)$ 同号时, ν_1 频率处红外光谱峰吸收强度变化早于 ν_2 频率处红外光谱峰吸收强度变化;当 $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ 和 $\psi(\nu_1, \nu_2)$ 异号时, ν_1 频率处红外光谱峰的吸收强度变化晚于 ν_2 频率处红外光谱峰吸收强度变化。由表1可知,随着测定温度的升高,聚丙烯 δ_{C-H} 红外吸收强度的变化快慢顺序为 δ_{CH_2-2} (1464 cm^{-1}) > δ_{CH_2-1} (1475 cm^{-1}) > δ_{asCH_3} (1455 cm^{-1}) > δ_{sCH_3} (1375 cm^{-1})。

3 结语

在293~393 K温度范围内分别采用一维红外光谱、二阶导数红外光谱和四阶导数红外光谱测定聚丙烯分子结构,发现聚丙烯主要存在 ν_{C-H} , δ_{C-H} 和

$\delta_{crystalline}$ 等3种红外吸收模式。以聚丙烯 δ_{C-H} 红外吸收模式为研究对象,进一步开展了红外光谱和二维红外光谱的研究,发现聚丙烯 δ_{C-H} 主要存在 δ_{CH_2} , δ_{asCH_3} 和 δ_{sCH_3} 等3种红外吸收模式。随着测定温度的升高,聚丙烯 δ_{C-H} 红外光谱吸收强度变化快慢的顺序为 δ_{CH_2-2} (1464 cm^{-1}) > δ_{CH_2-1} (1475 cm^{-1}) > δ_{asCH_3} (1455 cm^{-1}) > δ_{sCH_3} (1375 cm^{-1})。

参考文献:

- [1] ROSA C D, AURIEMMA F. Structural-mechanical Phase Diagram of Isotactic Polypropylene[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(34):11024—11025.
- [2] ZHANG Z C, ZHANG R, HUANG Y F, et al. Efficient Utilization of Atactic Polypropylene in Its Isotactic Polypropylene Blends via "Structuring" Processing[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(24):10144—10154.
- [3] DALVIN S J, HILLMYER M A, BATES F S. Molecular Weight Dependence of Zero-shear Viscosity in Atactic Polypropylene Bottlebrush Polymers[J]. ACS Macro Lett, 2014, 3(5):423—427.

(下转第27页)

- 造纸化学品, 1999(3):5—9.
- ZHANG Guang-hua, LIU Shu-chai. The Synthesis of Chitosan Coupling APAM and Application in Papermaking[J]. Paper Chemicals, 1999(3):5—9.
- [12] YAHYA H, SANAZ S. Improving Wet and Dry Strength Properties of Recycled Old Corrugated Carton (OCC) Pulp Using Various Polymers[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94:577—583.
- [13] 严维博, 王建. CMC-PVA 共混改性 PAE 树脂及其对纸张的增强作用[J]. 中国造纸学报, 2014, 29(2):14—17.
- YAN Wei-bo, WANG Jian. Study on the Modified PAE Resin as Paper Strengthening Agents[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2014, 29(2):14—17.
- [14] 刘温霞, 邱化玉. 造纸湿部化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- LIU Wen-xia, QIU Hua-yu. Wet End Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [15] 毕松林, 孙耀宗. 未加填和加填纸张的光散射系数[J]. 中国造纸学报, 1995(10):54—60.
- BI Song-lin, SUN Yao-zong. Light Scattering Coefficient of Filled and Unfilled Paper Sheets[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 1995(10):54—60.
- [16] PEDRAM F, THOMAS M. Improving the Strength of Old Corrugated Carton Pulp (OCC) Using a Dry Strength Additive[J]. Appita Journal, 2010, 63(5):364—368.

(上接第 10 页)

- [4] EWEN J A, ELDER M J, JONES R L, et al. Chiral Ansa Metallocenes with *cp* Ring-fused to Thiophenes and Pyrroles: Syntheses, Crystal Structures, and Isotactic Polypropylene Catalysts[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(20):4763—4773.
- [5] VOSS K, STARK R W, DIETZ C. Surface Versus Volume Properties on the Nanoscale: Elastomeric Polypropylene[J]. Macromolecules, 2014, 47(15):5236—5245.
- [6] LI B, LI L, ZHAO L, et al. In Situ FT-IR Spectroscopic Study on the Conformational Changes of Isotactic Polypropylene in the Presence of Supercritical CO₂[J]. Eur Polym J, 2008, 44:2619—2624.
- [7] LOTZ B. A New ϵ Crystal Modification Found in Stereodeficient Isotactic Polypropylene Samples[J]. Macromolecules, 2014, 47(21):7612—7624.
- [8] DOMENECH T, ZOUARI R, VERGNES B, et al. Formation of Fractal-like Structure in Organoclay-based Polypropylene Nanocomposites[J]. Macromolecules, 2014, 47(10):3417—3427.
- [9] CHEN J W, DAI J, YANG J H, et al. Amplified Toughening Effect of Annealing on Isotactic Polypropylene Realized by Introducing Microvoids[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(12):4679—4688.
- [10] HE Q L, YUAN T T, ZHANG X, et al. Electromagnetic Field Absorbing Polypropylene Nanocomposites with Tuned Permittivity and Permeability by Nanoiron and Carbon Nanotubes[J]. J Phys Chem C, 2014, 118(42):24784—24796.
- [11] 王晓梅, 黄红军, 万红敬, 等. 凹凸棒石/聚丙烯酸钠合成条件对其吸水吸湿性能的影响[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6):104—107.
- WANG Xiao-mei, HUANG Hong-jun, WAN Hong-jing, et al. Effects of the Synthesis Condition of Dusty Attapulgite Mineral/Sodium Polyacrylate Composite Material on Its Moisture-absorbing Properties[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6):104—107.
- [12] LU Y, WANG Y T, JIANG Z Y, et al. Molecular Weight Dependency of Surface Free Energy of Native and Stabilized Crystallites in Isotactic Polypropylene[J]. ACS Macro Lett, 2014, 3(11):1101—1105.
- [13] ROOZEMOND P C, MA Z, CUI K P, et al. Multimorphological Crystallization of Shish-kebab Structures in Isotactic Polypropylene: Quantitative Modeling of Parent-daughter Crystallization Kinetics[J]. Macromolecules, 2014, 47(15):5152—5162.
- [14] 韩卫荣, 刘树彬, 周中高, 等. 变温傅里叶红外光谱技术研究硬脂酸结构及相变机理[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(1):11—14.
- HAN Wei-rong, LIU Shu-bin, ZHOU Zhong-gao, et al. Study on Molecular Structure of Stearic acid and Mechanism of Its Phase Transform by Temperature-control FTIRS[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2014, 50(1):11—14.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 于宏伟, 邱海丽, 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.
- YU Hong-wei, QIU Hai-li, YAO Qing-guo, et al. Varying Temperature Effect on FT-IR Spectrum of Stearic Acid Methylene Out-of-plane Wagging Vibration[J]. Infrared Technology, 2013, 35(7):448—452.