

研究简报 ·

尼龙 6 升温过程的二维红外相关分析研究

顾伟星 武培怡* 杨玉良*

(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 通过二维红外相关分析来研究尼龙 6 在 25 ~ 200 °C 范围内酰胺氢键和碳氢链段的结构变化. 结果证明, 尼龙 6 中酰胺氢键的吸收峰和主链上亚甲基的伸缩振动对于温度变化所导致的结构变化是十分敏感的, 因此可以通过对二维红外相关谱图的分析, 确定尼龙 6 在升温过程中酰胺氢键的解离和碳氢链段结构变化的先后顺序.

关键词 尼龙 6, 酰胺氢键, 二维红外相关分析, 变温傅立叶红外光谱

Two-dimensional (2D) Correlation Analysis of Variable-temperature Fourier-transform Infrared Spectra of Polyamide 6

GU, Wei-Xing WU, Pei-Yi* YANG, Yu-Liang

(Department of Macromolecular Science and Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers,
Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Two-dimensional (2D) correlation analysis was applied to FTIR variable-temperature spectra of polyamide 6 to investigate the structure response of the hydrogen bonds and the hydrocarbon chains during the heating process (25 ~ 200 °C). It is shown that the NH-related absorption bands and the antisymmetric stretching vibrations of the methylene groups are very sensitive to the temperature-induced structural changes of the polyamide 6 sample. Thus, the sequence of the loosening of amide hydrogen bonds and the conformational changes of the methylene groups can be inferred by the two-dimensional correlation analysis of FTIR variable-temperature spectra.

Key words polyamide 6, amide hydrogen-bonding, two-dimensional correlation analysis, variable-temperature FTIR

二维红外光谱 (2D IR spectroscopy) 的概念是由 Noda 在 1986 年首先提出的^[1~4], 二维红外谱图是将两个独立的波数轴的红外谱经过数学相关分析而得到的. 广义的二维光谱相关分析和傅立叶红外光谱相结合在研究材料分子的官能团运动变化和分子内、分子之间相互作用等方面有很大的优势. 将红外吸收光谱在二维上展开, 可以提高谱图的分辨率, 从而能鉴别一些在一维图谱上难以发现的吸收峰 (主要是一些肩峰和重叠峰), 因此二维相关分析可以更准确地研究外界微扰对于光谱的影响. 同时二维相关分析还可以表征光谱强度变化的相对速率, 从而确定这些光谱强度变化的先后顺序. 最初用来进行二维光谱相关分析的外部扰动都是与时间有关的, 而现在已扩展到更加广义的扰动, 扰动可以是光、电、磁、热、化学或机械等多种方式^[5~7]. 这使得二维光谱相

关分析得到了更广泛的使用.

温度的改变会对物质的各方面性能产生一定的影响. 虽然目前二维相关分析对分子聚集态还不能进行定量分析, 但它给了我们研究分子热解离的复杂机理的可能. 通过对物质在热扰动下的二维红外相关分析, 可以了解升温过程中分子内不同基团的相互影响^[8~10].

在尼龙中, 由于相邻高分子链中酰胺基团之间的氢键对于尼龙聚集态有很大的影响, 因此这方面大多数红外光谱研究工作的研究对象都集中在尼龙中的酰胺基团^[11~15]. 如 Coleman 小组用分峰方法系统研究了温度对一系列不同种类的尼龙中氢键状况的影响^[11,12]. 但实际上温度的改变不仅会改变尼龙酰胺基团之间的氢键, 同时对尼龙中的碳氢链段也有很大的影响. 大量红外光谱实验表明, 尼龙主链上亚甲基的

* E-mail: peiyiwu@fudan.edu.cn

Received March 17, 2004; revised and accepted June 21, 2004.

国家自然科学基金 (Nos. 20274010, 50103003, 20221402) 资助项目.

伸缩振动[(CH_2)]峰会随着温度的改变而发生变化.

本文主要通过热扰动下尼龙6的二维红外相关分析,来研究尼龙6中酰胺氢键的解离和碳氢链段的结构变化及其两者之间的相互关系.

1 实验部分

1.1 样品处理

实验用的尼龙6为商用产品(BASF),未经纯化.在50条件下真空箱将样品烘干过夜.将样品溶于六氟异丙醇,浓度为1%(质量分数),在KBr盐片上均匀涂膜.

1.2 红外光谱

红外光谱数据由Nicolet公司的Nexus Smart ARK FT-IR光谱仪收集,光谱分辨率为 4 cm^{-1} ,探测范围 $650\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,每隔5记录从25到245的升温红外光谱数据,温度控制的准确性为 ± 0.1 .

1.3 二维相关红外谱图

只对25到200的温度范围进行二维相关红外分析,这样分析范围低于尼龙6的熔点,可以避免由于样品熔化过程中厚度变化所导致的吸收强度的变化.数据处理采用自编的Matlab软件^[14].计算中使用温度平均谱图作为参考谱图.在所有二维图中,带阴影的峰为负峰,其余为正峰.

2 结果与讨论

2.1 一维红外光谱分析

图1是尼龙6在25到225温度范围内的变温FTIR光谱图($2500\sim 3600\text{ cm}^{-1}$).对图1的主要谱峰的指认列于表1.其中 $(\text{NH})_b$ 的强度远大于 $(\text{NH})_f$,说明了在尼龙6中绝大部分的NH基团都形成了氢键,见Scheme 1.

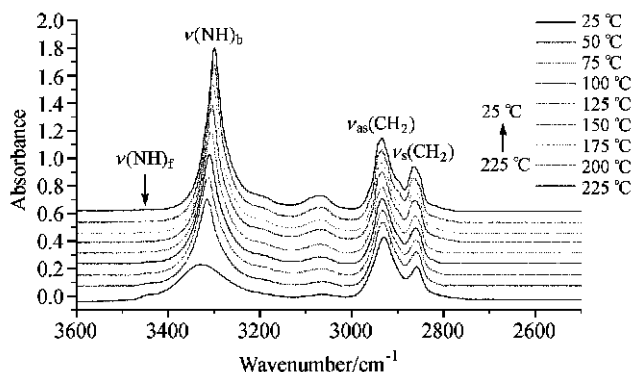


图1 尼龙6的红外变温谱图(温度区间25~225)

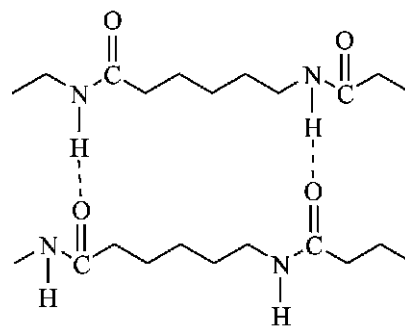
Figure 1 IR absorption spectrum of polyamide 6 obtained from 25 to 225

图2~4分别是 $(\text{NH})_b$ 峰面积, $(\text{NH})_b$ 与 (CH_2) 峰面积比值和 $(\text{NH})_b$ 峰位置随温度变化的趋势图(温度范围为25~245)

表1 图中尼龙6红外谱峰的指认

Table 1 Observed IR frequencies (in cm^{-1}) and assignment of PA6

Wavenumber/ cm^{-1}	Assignment	Symbol
2945	Antisymmetric stretching of the methylene	$_{as}(\text{CH}_2)$
2870	Symmetric stretching of the methylene	$_{s}(\text{CH}_2)$
3300	Stretching of the NH (Hydrogen bond)	$(\text{NH})_b$
3450	Stretching of the NH (free)	$(\text{NH})_f$



Scheme 1

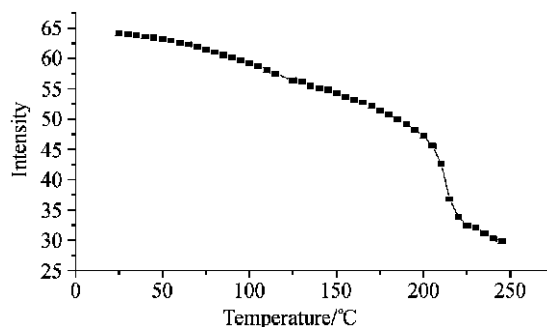


图2 尼龙6 3300 cm^{-1} 峰 $[(\text{NH})_b]$ 面积(温度区间25~245)

Figure 2 band area of 3300 cm^{-1} obtained from 25 to 245

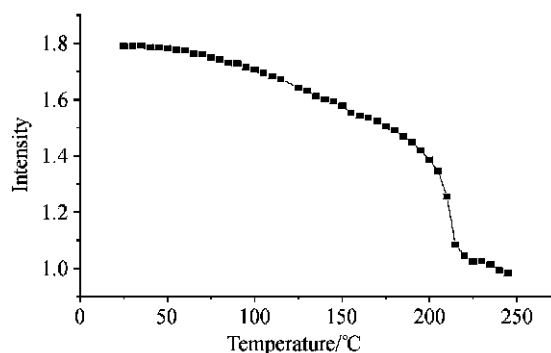


图3 尼龙6 3300 cm^{-1} 峰面积与 2900 cm^{-1} 峰面积的比值 $[(\text{NH})_b/(\text{CH}_2)]$ (温度区间25~245)

Figure 3 The ratio between band area of 3300 cm^{-1} and band area of 2900 cm^{-1} obtained from 25 to 245

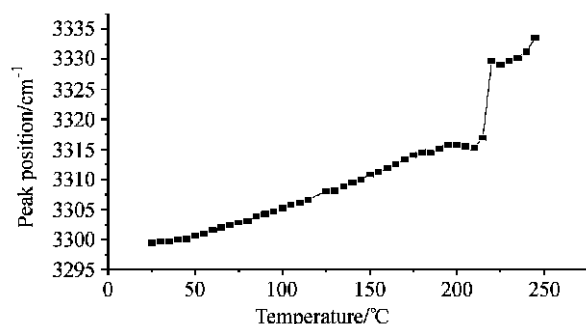


图4 尼龙6 3300 cm^{-1} 峰 [(NH)_b] 位置 (温度区间 25 ~ 245)

Figure 4 Peak position of 3300 cm^{-1} obtained from 25 to 245

由图 1 ~ 4 可得如下结果:

(1) 随着温度的上升, (NH)_b 峰的强度下降, 峰宽变大, 发生红移; (2) 随着温度的上升, (NH)_f 峰的强度有缓慢的上升.

同时, 由图 2 ~ 4 可得, 由于 (NH)_b 强度和峰位置的变化, 在 215 附近发生突跃, 因此判断尼龙 6 的熔点在 215 附近.

2.2 二维红外相关光谱分析 (NH)

图 5(A) 是尼龙 6 在 3150 ~ 3400 cm^{-1} 范围的同步二维相关谱图, 图中在 3300 cm^{-1} 有一个很强的自动峰 (auto peak), 表明在温度改变过程中 (NH)_b 峰的强度出现了较大程度的变化. 而在 3300 和 3335 cm^{-1} 有一个负交叉峰 (3300/3335 cm^{-1}), 这个负交叉峰的出现表明在温度改变的过程中 (NH)_b 峰的位置、形状和强度均发生了改变.

图 5(B) 是尼龙 6 在 3150 ~ 3400 cm^{-1} 范围的异步二维相关谱图, 图中, 位于 3300 cm^{-1} 的峰分裂为 3309 和 3298

cm^{-1} 的两个峰. 这说明在 NH 基团可能形成了两种不同形式的氢键. 同时根据 Noda 的二维相关光谱理论^[4], 可从图中得出, 在尼龙 6 的变温过程中, 3298 cm^{-1} 的峰比 3309 cm^{-1} 的峰变化要快 (即在较低的温度发生变化).

2.3 二维红外相关光谱分析 (NH/CH)

图 6(A) 是尼龙 6 在 3150 ~ 3400 cm^{-1} (NH 伸缩振动) vs. 3000 ~ 2800 cm^{-1} (CH₂ 伸缩振动) 之间的同步二维相关谱图. 同步二维谱图反应了在升温过程中, 不同基团相互变化的关系. 图中有 (3298, 2870 cm^{-1}) 和 (3298, 2945 cm^{-1}) 两个正交叉峰, 和 (3298, 2921 cm^{-1}) 一个负交叉峰. 因为 2945 cm^{-1} 对应于 $\text{as}(\text{CH}_2)$; 2870 cm^{-1} 对应于 $\text{s}(\text{CH}_2)$, 而 2921 cm^{-1} 对应于非晶区尼龙 6 的碳氢链的振动变化即无定形尼龙 6 碳氢链的链段变化. 因此, 由图解释为, (NH)_b, $\text{as}(\text{CH}_2)$, $\text{s}(\text{CH}_2)$ 三者的变化方向一致, 都随着温度的上升而减弱. 与此相反, 无定形尼龙 6 碳氢链的链段变化则随着温度的上升有缓慢的增强. 合理的解释是, 由于温度上升, 位于晶区的尼龙 6 的碳氢链段重整, 导致 $\text{s}(\text{CH}_2)$ 和 $\text{as}(\text{CH}_2)$ 的强度下降; 同时由于温度上升, 结晶的尼龙 6 逐步向无定形的变化, 导致在所有的尼龙 6 中无定形部分所占的比重上升, 因此导致无定形尼龙 6 碳氢链的链段变化随着温度的上升有缓慢的增强.

图 6(B) 是尼龙 6 在 3150 ~ 3400 cm^{-1} (NH 伸缩振动) vs. 3000 ~ 2800 cm^{-1} (CH₂ 伸缩振动) 之间的异步二维相关谱图. 图中有 (3309, 2870 cm^{-1}), (3309, 2945 cm^{-1}), (3298, 2921 cm^{-1}) 三个负交叉峰. 因为 2870, 2945 和 2921 cm^{-1} 对应的是碳氢链段的变化, 而 3309 和 3298 cm^{-1} 代表的是酰胺氢键. 因此, 根据二维红外光谱的基本理论^[4], 此图说明了碳氢链段的结构变化在酰胺氢键的解离之前发生, 即在较低的温度发生.

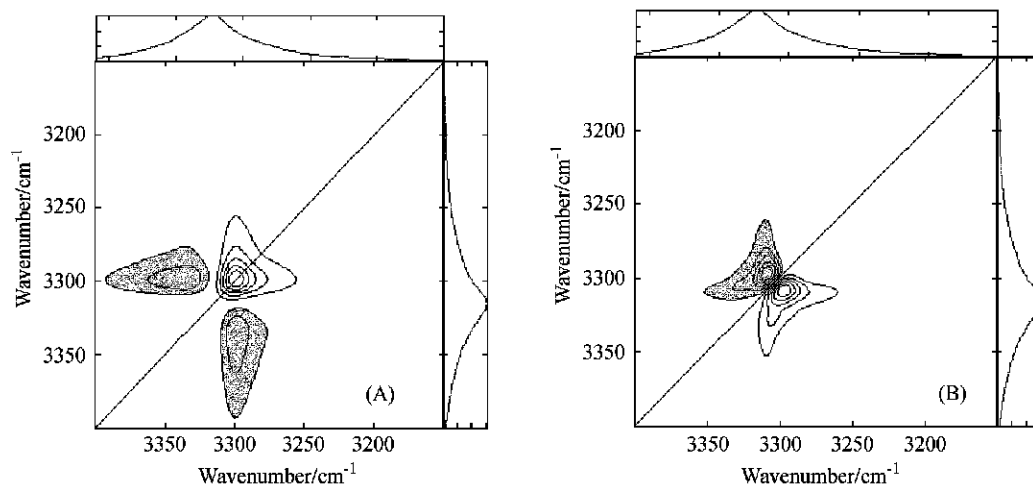


图5 尼龙6二维相关谱图 (3150 ~ 3400 cm^{-1} , 25 ~ 200)

(A) 同步; (B) 异步

Figure 5 2D FT-IR correlation spectra of polyamide 6 obtained from 25 to 200 in the spectral range of 3150 ~ 3400 cm^{-1}

(A) Synchronous; (B) Asynchronous

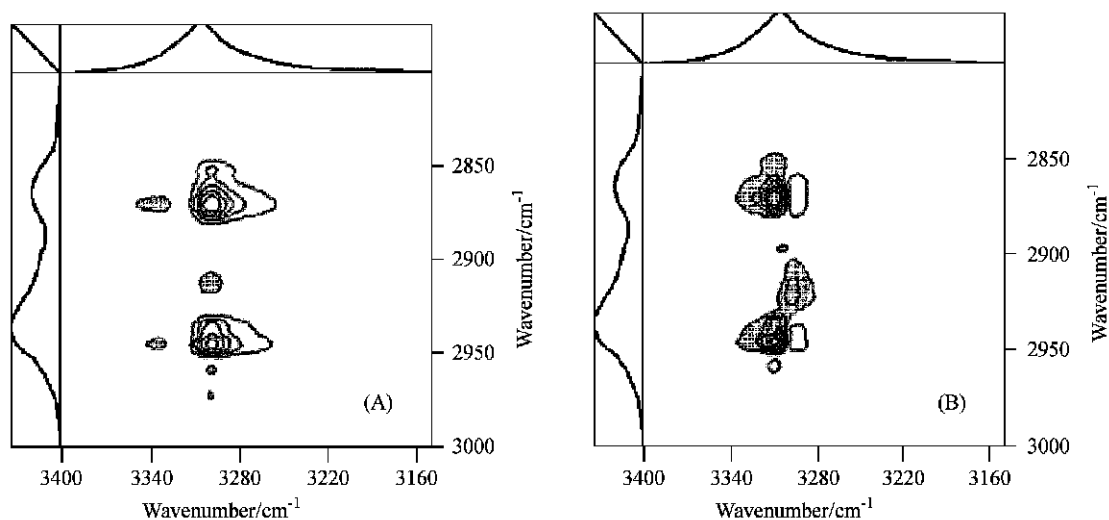


图6 尼龙6二维相关谱图 ($3150 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ vs. $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$, $25 \sim 200$)

(A) 同步; (B) 异步

Figure 6 2D FT-IR correlation spectra of polyamide 6 obtained from 25 to 200 in the spectral ranges of $3150 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ and $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$

(A) Synchronous; (B) Asynchronous

3 结论

因为 $(\text{NH})_b$ 强度和峰位置的变化,均在 215 附近发生突跃,因此判断尼龙6的熔点在 215 附近,这与已知的尼龙6的熔点相符.尼龙6中的酰胺氢键中实际上存在着两种不同的氢键,且两种氢键的变化速率不同,这一点从图5(B)上可以观察到.在整个升温过程中,尼龙6晶区部分的碳氢结构强度减弱,而无定形部分的碳氢结构强度增强;而尼龙6的结构变化的顺序为,先是碳氢链段的结构重整,然后是酰胺氢键的逐步解离.

References

- 1 Noda, I. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1986**, 31, 520.
- 2 Noda, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8116.
- 3 Noda, I. *Appl. Spectrosc.* **1990**, 44, 550.
- 4 Tian, G.; Wu, Q.; Sun, S. Q.; Noda, I.; Chen, G. Q. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, 23, 1627 (in Chinese).
- 5 (田格, 吴琼, 孙素琴, 野田勇夫, 陈国强, 高等学校化学学报, **2003**, 23, 1627.)
- 6 Hua, R.; Sun, S.-Q.; Zhou, Q. *Chin. J. Anal. Chem.* **2003**, 31, 541 (in Chinese).
- 7 Hua, R.; Sun, S.-Q.; Zhou, Q.; Xu, Y.-Q. *Chin. J. Anal. Chem.* **2003**, 31, 135 (in Chinese).
- 8 Noda, I.; Liu, Y.; Ozaki, Y.; Czarnecki, M. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3068.
- 9 Liu, Y.; Ozaki, Y.; Noda, I. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 326.
- 10 Ozaki, Y.; Liu, Y.; Noda, I. *Macromolecules* **1997**, 30, 2391.
- 11 Skrovanek, D. J.; Howe, S. E.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1985**, 18, 1676.
- 12 Skrovanek, D. J.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1986**, 19, 699.
- 15 Serpe, G.; Chaupart, N. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1996**, 34, 2351.

(A0403172 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)