

用 FT-IR 红外光谱法快速测定聚乙烯 共聚物中的甲基含量

杨 素 杨苏平 周正亚 尚小杰

(扬子石化股份有限公司研究院, 江苏南京, 210048)

摘 要 概述了聚乙烯共聚物中不同共聚单体对聚乙烯红外光谱的影响, 建立了用红外光谱法快速测定聚乙烯共聚物中甲基含量的分析方法。该分析方法已在聚乙烯共聚物单体含量监控方面得到了较好的应用。

关键词 聚乙烯 红外光谱 甲基含量 测定

Determination of Methyl (Comonomer) Content in Polyethylene by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FT-IR)

YANG Su YANG Suping ZHOU Zhengya SHANG Xiaojie

(Research Institute of Yangzi Petrochemical Stock Limited Company)

Abstract: The effect of different comonomer on the infrared spectrum of polyethylene in polyethylene copolymer is studied. An analysis method for fast determining the methyl (comonomer) content in polyethylene copolymer by infrared spectrophotometry is established. The analysis method has been effectively used in monitoring the methyl content in polyethylene.

Key words: polyethylene, infrared spectrophotometry, methyl content, determine

近年来, 在高性能、差别化聚乙烯树脂的开发上, 世界各大公司越来越多地采用乙烯与其它共聚单体聚合的技术路线, 以获得性能优异的聚乙烯共聚物。聚乙烯树脂的化学性能、结晶性能、流变性能和加工性能越来越多样化, 这就需要对它们的化学结构进行分析研究。

通过对聚乙烯共聚物中甲基含量进行测定, 可以获得聚乙烯共聚物中单体的含量、支化度等信息, 从而为聚乙烯共聚物分子结构的设计和调整提供依据, 以得到所需性能的聚合物。在对聚乙烯共聚物中的甲基含量进行分析

时, 目前最有效的方法就是使用核磁共振波谱仪。但此仪器的测试时间太长, 不利于对聚烯烃材料进行大批量的测定。红外光谱法速度快, 重现性好, 反映分子结构的信息多, 因此在高聚物研究中的应用日益增多。本文以 NMR 法所测样品的数据为标样, 将其与红外光谱中的甲基特征吸收数据关联起来, 绘制了定量校正曲线, 简化了测定方法并提高了测定的准确度。

1 试验部分

1.1 材料与试剂

收稿日期: 2005-04-06

作者简介: 杨素 (1966 —), 女, 江苏兴化人, 工程师, 现从事红外光谱分析研究工作。

所有样品都由扬子石化研究院自制。

1.2 仪器与设备

(1) 德国布鲁克公司的 IFS 66/S 型红外光谱分析仪, 光源能量 > 26000 , 分辨率为 4.0cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

(2) 美国 PE 公司的 SPECAC 压模机, 压力为 $0\text{t} \sim 15\text{t}$, 温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 德国布鲁克公司的 AVANCE AV400 型数字化傅里叶变换超导核磁共振谱仪, 磁场强度为 400MHz 。

1.3 试验方法

(1) 本方法用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 测定聚乙烯共聚物中甲基吸收峰的吸光度比值, 然后对该值和由 NMR 室测定的聚乙烯甲基含量值进行回归分析, 从而制定出工作曲线及回归方程。

(2) 将用 NMR 室测定的聚乙烯甲基值设定为真实值, 并以此作为红外光谱法定量分析的校定标准。

(3) 选定标准样品 (见表 1 ~ 表 3)。

1.4 测试条件及样品生产制作方法

1.4.1 测试条件

测试环境温度: $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测试环境湿度: $R \leq 65\%$ 。

1.4.2 生产聚乙烯共聚物的方法

(1) 用熔融掺混法: 这种方法使用得最早, 但其成本高, 且很难混合均匀。

(2) 用串联反应釜法: 将两个反应器串联的方法是目前唯一已经工业化的方法, 也是本文所得样品的生产方法。前面的反应釜用于进行氢调, 得到低相对分子质量的 PE; 后面的反应釜用于进行微氢调, 得到高相对分子质量的 PE。

(3) 使用双金属催化剂或混合催化剂的单反应器法: 此法开发难度大, 催化剂费用较高, 目前正处于开发之中。

1.4.3 测试样品制作

(1) 将样品粒料 (或粉料) 置于衬铝箔 (便于薄膜片的剥离) 的 SPECAC 压模机的金属模具中, 由 Beer 定律选择模具框为 “C” 框。

(2) 压模机温度控制在 $175\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。将金属模具放在 SPECAC 压模机上加热熔融。待温度升到 $175\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 加压至 4t (表压) 后, 立即卸压至 “0”, 并取出金属模具置于有冷却水的冷却盒中, 将其冷却至室温。

(3) 取出金属模具中的薄膜片样品, 用卡尺测量膜片厚度。膜片厚度应控制在 $52\mu\text{m} \sim 53\mu\text{m}$, 平行片厚度差 $< 0.2\mu\text{m}$, 否则需重新压制。所制样品膜片合格后, 待测。

1.5 测试步骤

(1) 检查测试环境的温、湿度是否符合要求, 要在规定的恒温、恒湿条件下操作。

(2) FT-IR 红外光谱仪开机 30min 后, 检查仪器的能量、分辨率、信噪比是否达到仪器的给定指标, 进行 0%、100% 透过率及背景噪音扫描。正常后, 进入下一步操作。

(3) 制作聚乙烯样品时, 要严格控制加热温度和加压时间以保证甲基含量测定的准确性。

(4) 设定 FT-IR 红外光谱仪波数范围为 $4500\text{cm}^{-1} \sim 350\text{cm}^{-1}$, 进行背景扫描。正常后, 进行样品测试。

(5) 将压制好的、合乎要求的待测样品插入 FT-IR 红外光谱仪样品测试支架上, 测定透射红外光谱图, 并存入计算机, 以待处理。

2 结果与讨论

2.1 聚乙烯共聚物的红外光谱分析

乙烯与不同共聚单体 (丙烯、丁烯、己烯) 的共聚物的 FT-IR 红外光谱谱图如图 1 所示。乙丙共聚物 (A) 可根据 C-C 单键的 1150cm^{-1} (1170cm^{-1} 峰的肩带) 中强吸收峰来识别, 乙丁共聚物 (B) 可根据弱峰乙烯基 908cm^{-1} 和亚甲基 772cm^{-1} 来识别, 乙己共聚物 (C) 可根据弱峰甲基 895cm^{-1} 和亚甲基 785cm^{-1} 来识别^[1,2,4]。注: A 为乙丙共聚物; B 为乙丁共聚物; C 为乙己共聚物。

2.2 聚乙烯共聚物中特征吸收峰的确定

图 1 为聚乙烯共聚物的红外光谱谱图。图谱中除了 PE 的 $-\text{CH}_2-$ 特征吸收峰 2018cm^{-1} 外, 也出现了甲基的特征吸收峰 1378cm^{-1} ^[3,4]。这些

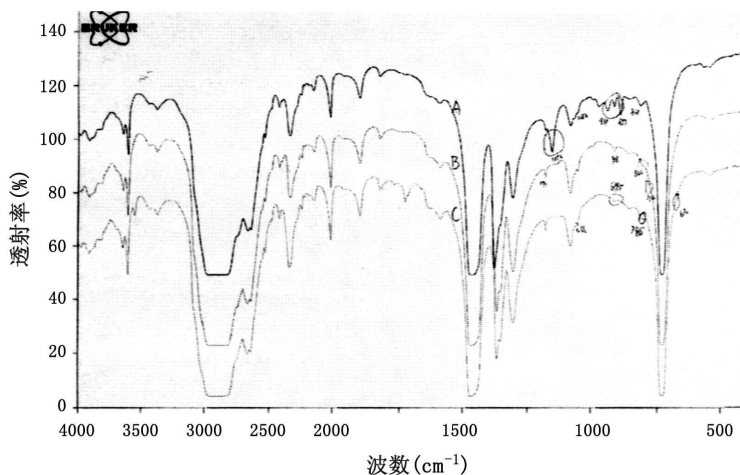


图 1 聚乙烯分别与丙烯、丁烯、己烯共聚的红外光谱谱图

聚烯烃结构的吸收特征列于表 4。

表 1 乙烯与丙烯共聚物的甲基含量

标样名称	1#	2#	3#	4#	5#	6#
甲基含量	4.5	2.16	6.35	1.35	3.5	5.25

表 2 乙烯与丁烯共聚物的甲基含量

标样名称	7#	8#	9#	10#	11#
甲基含量	0.37	0.09	0.21	0.29	0.25

表 3 乙烯与己烯共聚物的甲基含量

标样名称	12#	13#	14#	15#	16#	17#
甲基含量	0.3	0.1	0.53	0.42	0.21	0.67

2.3 影响聚乙烯共聚物中特征吸收峰的因素

2018cm^{-1} 吸收特征是由聚乙烯分子链中 $-\text{CH}_2-$ 的碳氢伸缩振动得来的, 用它作为聚乙烯厚度的量度是可行的。从图 2 中可以看出, 对于三种不同类型的 PE 样品, 2018cm^{-1} 吸收峰面积的吸光度与样品厚度均呈良好的线性关系。尤其当厚度 $< 60\mu\text{m}$, 即 $< 0.06\text{mm}$ 时, 三条直线重合良好, 偏差小于 1%。若厚度增加, 偏差就会变大, 这可能是受密度影响的缘故, 但 0.06mm 左右的样品厚度却是经常使用的厚度。

甲基对称变角振动频率在 1378cm^{-1} 处。在通常的有机化合物中, 它很少受到其他振动频率的干扰, 因此是确定甲基基团是否存在的最重要的振动频率。

2.4 红外光谱定量分析方法在甲基含量测定中的应用^[1]

表 4 聚烯烃结构的红外光谱吸收特征

吸收光谱带 (cm^{-1})	波长 (μm)	结构	ASTM 试验方式
1378	7.25	甲基团 (聚乙烯)	D2238
1380	7.24	甲基团 (共轭效应)	
935	10.7	甲基伸缩振动	
908	11.1	终端的乙烯基	D6245
965	10.36	1,2- 亚乙烯基 次亚乙烯基	D6248
888	11.26	亚乙烯基	D3124
772	12.95	亚甲基	
895	11.17	甲基	
785	12.74	亚甲基	

红外光谱定量分析是以 Lambert-Beer 定律为基础的, 该定律可用下式表示。

$$A = \log I_0/I = abc$$

式中, A 为待测物质的吸光度, I_0 为入射光强度, I 为透射光强度, a 为待测物质的吸光系数, $\text{kg/mol}\cdot\text{mm}$, 它与红外吸收的波长和物质的性质有关, 当波长与待测物质一定时, a 为常数, b 为光程长 (cm), c 为待测物质的浓度, mol/kg PE 。

当 a 、 b 都不变时, 吸光度与待测物质的浓度成正比, 即 $A = ac$ 。通过测定待测物质的特征吸光度, 即可求得待测物质的浓度。

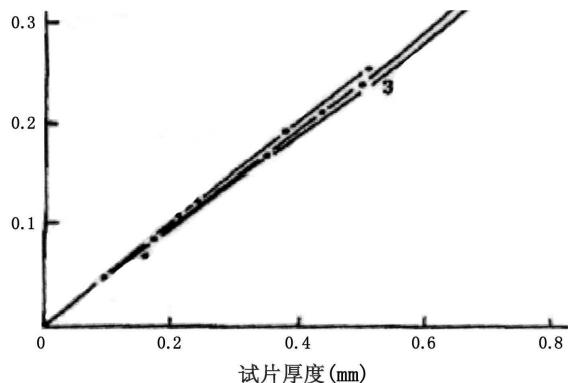


图 2 不同类型 PE 厚度与 2018cm^{-1} 吸收峰面积的关系
1—HDPE, 2—LDPE, 3—LLDPE

2.5 定量工作曲线的建立

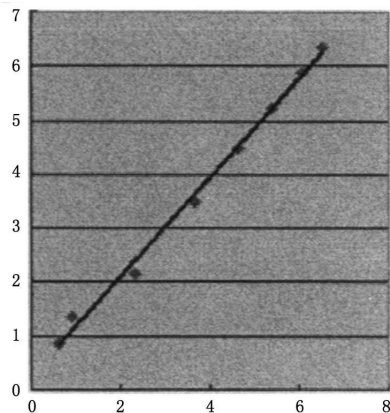
绘制定量校正曲线的关键在于制备含量准确的样品。制备不同浓度的样品分别采用聚合方法。

制取的样品要在热压机上压制成片, 注意压片时的温度, 这一点已在测试条件中提及。我们采用核磁测定的样品甲基含量 (见 1.3.3), 再与同一样品的红外光谱的 A_{1378}/A_{2018} 进行关联, 结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, A_{1378}/A_{2018} 与甲基呈线性关系, 试验点比较集中。用最小二乘法回归直线方程为

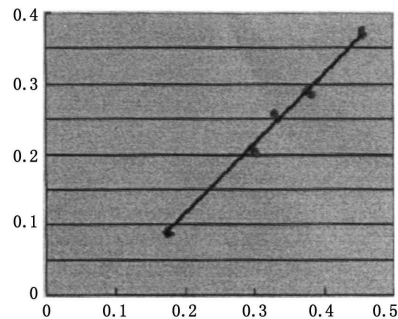
$$Y = K * A_{1378}/A_{2018} + R$$

式中, Y 是按 100 个乙烯链段设计的甲基的摩尔数, $K_1 = 1.8391$, $R_1 = -0.307$; $K_2 = 1.2036$, $R_2 = -0.102$; $K_3 = 1.0653$, $R_3 = -0.064$ (K_1 为乙烯与丙烯的共聚物; K_2 为乙烯与丁烯的共聚物; K_3 为乙烯与己烯的共聚物。)



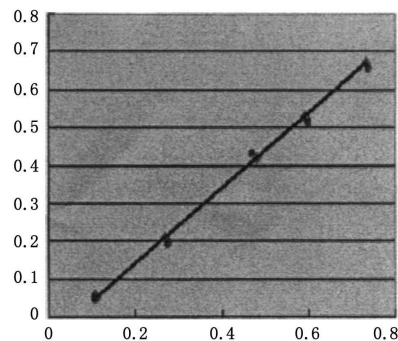
$A_{1378}/A_{2018}(A)$

(A) 聚乙烯与丙烯的共聚物



$A_{1378}/A_{2018}(B)$

(B) 聚乙烯与丁烯的共聚物



$A_{1378}/A_{2018}(C)$

(C) 聚乙烯与己烯的共聚物

图 3 聚乙烯聚合物红外测定甲基含量校正曲线

相关系数 $r_1 = 0.9943$, $r_2 = 0.9926$, $r_3 =$

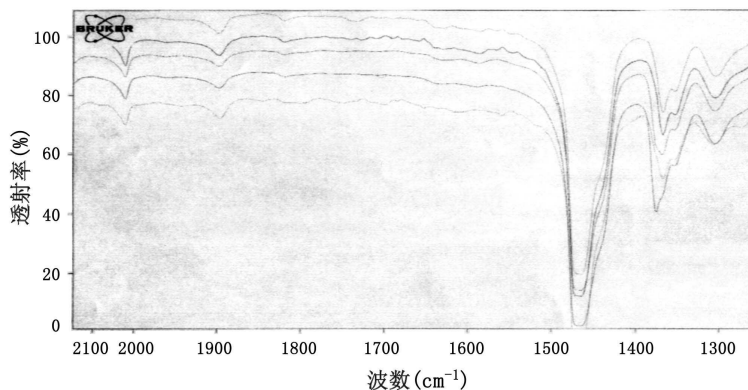


图 4 不同甲基含量的红外光谱图

0.9903, 都接近 1, 可见所建立的定量校正曲线比较准确。

图 4 示出了不同甲基含量的红外吸收光谱。由图 4 可看出, 各样品的 1378cm^{-1} 吸收峰变化不明显, 即样品的厚度变化不大, 但随着甲基含量的升高, 1378cm^{-1} 吸收峰会增强。

表 5 聚乙烯中含少量丙烯的共聚物

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#
真实值	4.5	2.16	6.35	1.35	3.5
测定值	4.45	2.0	6.3	1.0	3.46
绝对误差 (mol %)	0.05	0.16	0.05	0.15	0.04

表 6 聚乙烯中含少量丁烯的共聚物

样品编号	7#	8#	9#	10#	11#
真实值	0.37	0.09	0.21	0.29	0.25
测定值	0.3	0.10	0.20	0.3	0.3
绝对误差 (mol %)	0.07	0.01	0.01	0.01	0.05

表 7 聚乙烯中含少量己烯的共聚物

样品编号	12#	13#	14#	16#
真实值	0.3	0.10	0.53	0.21
测定值	0.28	0.12	0.54	0.17
绝对误差 (mol %)	0.02	0.02	0.01	0.04

2.6 技术标准

(1) 绝对误差

本方法的技术标准用绝对误差可表示为

$$\text{绝对误差}(\pm) = \text{测定值} - \text{真实值}, \text{绝对误差}: < 1\%$$

注: 测定值表示红外光谱法测定聚乙烯的甲基含量值, 真实值表示用 NMR 法测定的甲基含量值, 正、负号表示分析结果偏高 (+) 或偏低 (-)。

(2) 相对误差

用相对误差可表示为

$$\text{相对误差} = (\text{测定值} - \text{真实值}) / \text{真实值}$$

2.7 结果分析

表 5 至表 7 列出了同一类样品的 FT-IR 测试结果及误差分析。

表 8 至表 10 列出了用同一样品分别制取的平行样片的测试结果。

表 8 聚乙烯中含少量丙烯的共聚物

样品编号	真实值	测定值	绝对误差 (mol %)
1#	4.5	4.44	0.06
1#	4.5	4.47	0.03
1#	4.5	4.5	0

表 9 聚乙烯中含少量丁烯的共聚物

样品编号	真实值	测定值	绝对误差 (mol %)
7#	0.37	0.40	0.03
7#	0.37	0.33	0.04
7#	0.37	0.36	0.01

表 10 聚乙烯中含少量己烯的共聚物

样品编号	真实值	测定值	绝对误差 (mol %)
12#	0.3	0.09	0.01
12#	0.3	0.08	0
12#	0.3	0.10	0.02

表 11 列出了同一样品、同一片、同一位

置的测试结果。

表 11

样品编号	4#-1	4#-2	4#-3	4#-4	4#-5
真实值	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16
测定值	2.1	2.0	2.2	2.3	2.1
绝对误差 (mol %)	0.06	0.16	0.04	0.14	0.06

2.8 误差产生的原因

(1) 由于高聚物聚集态结构的复杂性, 同一高聚物材料内有晶区和非晶区、取向和非取向部分的排列问题。如果在高聚物内再添加其它聚合物, 排列问题就会变得更加复杂。因此, 高聚物结构的不均匀性是绝对的, 是造成测试误差的主要原因。在用 FT-IR 光谱法测聚乙烯共聚物中的甲基含量时, 用作相对标准 (真实值) 的 NMR 值, 由于所用方法和仪器本身的误差, 也会造成红外光谱法测甲基含量的相对误差。

(2) FT-IR 红外光谱仪系统的误差

从表 7 可以看出, 所谓同一样品、同一样片和同一位置, 只是人工从样品架上取出样品, 待背景扫描后再将其放入, 使样品避免任何移动。这样五次产生的误差, 可以视作仪器系统的误差 (其它条件尽量保持不变)。

(3) 制取样品是关键的操作, 须将熔化温度控制在 $175\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在恒温下制样, 样品熔融后, 当压力达到 4000kg 时, 马上卸压, 目的是尽

量减少样品内分子的取向对甲基排列的影响。因此操作人员的熟练程度决定了样品的好与坏。

(4) 由于样品结构的复杂性和不均匀性是绝对的, 因此在样品的不同区域, 样品的结构肯定是不一样的。为了避免或尽量减少测试误差, 必须圈定 FT-IR 红外光谱仪扫描的区域。这种操作掌握得愈准确, 误差就愈小。

3 结论

(1) 使用本方法时, 所测乙烯共聚物最好是已知共聚单体; 若共聚单体未知, 可根据 2.1 的方法进行鉴别。

(2) 本方法仅适用于测定乙烯与丙烯、丁烯、己烯聚合的聚乙烯共聚物中的甲基含量。

(3) 用 FT-IR 红外光谱法测定聚乙烯中的甲基含量, 是一种简单、快速、准确的测定方法, 适宜于大批量的快速测定。

参考文献

- [1] 吴瑾光 主编. 《近代傅里叶变换红外光谱技术及应用》, 北京科学技术文献出版社, 1994.
- [2] 薛奇 编. 《高分子结构研究中的光谱方法》, 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [3] 陈允魁 编. 《红外吸收光谱法及其应用》, 上海: 上海交通大学出版社, 1993.
- [4] 美国标准: ASTM D2238-92; ASTM D3124-98, ASTM D5576-00; ASTM D6248-98; ASTM D6645-01

简 讯

生长在 InP 上的 InAs 量子点 红外光电探测器

诸如量子阱红外光电探测器之类的子带间探测器在红外遥感中已得到广泛使用。经预测, 量子点红外光电探测器的性能比量子阱红外光电探测器更好。美国西北大学的研究人员利用低压金属有机化学汽相沉积技

术在 InP 衬底上生长成了一种 InAs 量子点红外光电探测器。该器件结构由多个带有 GaAs/AlInAs/InP 势垒的 InAs 量子点叠层组成。其峰值波长和截止波长分别为 $6.4\mu\text{m}$ 和 $6.6\mu\text{m}$ 。在 77K 温度下, 当偏压为 -1.1V 时, 该器件的探测率达到了 $1.0 \times 10^{10}\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ 。

在 2004 年 11 月召开的 SPIE “红外空间遥感 XII” 专题会议上, 该大学的研究人员详细介绍了该器件的最新结果。

□ 高国龙