

微粒聚四氟乙烯-苯乙烯辐射接枝物的红外光谱定量测定法

朱新芳 李卜森

(中国科学院上海原子核研究所)

摘要 本文叙述粉末状材料辐射接枝工艺中测定接枝单体含量的红外光谱方法。在粉末聚四氟乙烯-苯乙烯接枝体系中使用同种材料制备具有不同接枝率的薄膜作为标准物质,选择 1493 cm^{-1} 和 2362 cm^{-1} 谱带作为组分的分析谱带,利用最小二乘法计算了二谱带的吸光度比对接枝率(g)的回归方程。此方法对难以称量求得接枝率的微粒接枝共聚物的定量测定具有准确、方便的优点。

关键词 聚四氟乙烯; 苯乙烯; 辐射接枝共聚物; 红外光谱定量方法; 红外光谱法。

前言

利用 ^{60}Co 射线辐照使聚四氟乙烯与某些特定的单体进行接枝共聚,是获得若干新型功能材料的有效途径之一。我们利用此方法制得的某些接枝共聚物,作为气相色谱固定相已显示出它的优良性能^[1]。这种接枝物中的单体含量即接枝率 g ,是影响色谱分离效率的重要因素之一,必须控制在一定范围内才能获得满意的效果,因而 g 值的准确测量在该工作中颇为重要。

本工作制定了微粒聚四氟乙烯-苯乙烯(PTFE-st)辐射接枝物中 St 含量的测定方法。在通常情况下,如果接枝基体是薄膜材料,只要知道基体在接枝前后重量的变化就可方便地求出接枝率 g 。但以微粒作基体的辐射接枝物,利用称量法求 g 值,就不易满足工艺上的特殊要求。为此,采用红外光谱法进行定量测定。

由于 PTFE-st 接枝共聚物中支链长度和接枝点密度随辐照工艺条件不同而不同,并且这种接枝物与它的基体一样,具有较高的熔融温度,不溶于一般溶剂等性能,难以运用红外光谱定量分析中经常采用的某些校准方法^[2],如化学分析法;核磁共振法等。尽管 PTFE-st 接枝物与它们的均聚体混和物的光谱极为相似,然而,由于混和的不均匀性以及其它因素的影响,不能保证测量的准确性。

我们的方法是采用具有已知接枝率的接枝共聚薄膜作为红外定量的绝对标准。图 1 是 PTFE 基膜和接枝后共聚物的红外光谱。位于 2362 cm^{-1} 处谱带是表征 PTFE 组分的 C—F 键伸缩振动的倍频带,位于 1493 cm^{-1} 处谱带是表征接枝物单体的苯环骨架振动的吸收带。由实验找到:二谱带吸光度比之间存在着如式(1)所示的线性关系:

$$A_{1493}/A_{2362} = Kg + b \quad (1)$$

因而作为组分的分析谱带。利用图 2 所示的基线法,测量具有不同 g 值的一组标准样品的 A_{1493}/A_{2362} 。采用最小二乘法计算 A_{1493}/A_{2362} 对 g 的回归方程。

待分析的微粒 PTFE-st 样品,一经测得 A'_{1493}/A'_{2362} 吸光度比,就可代入回归方程求出相应的 g 值。

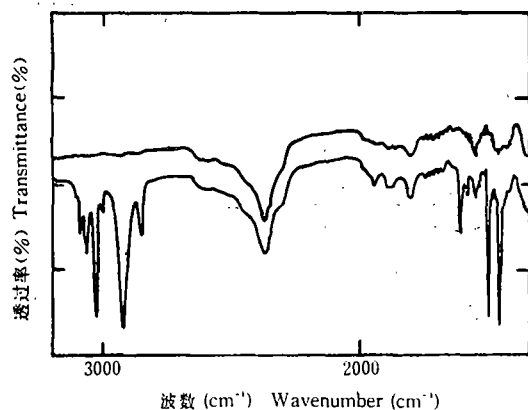


图 1 PTFE(上)和 PTFE-St(下)接枝共聚物的红外光谱图

Fig. 1 infraed spectrum of PTFE(above and PTFE-St graft copolymer (below)

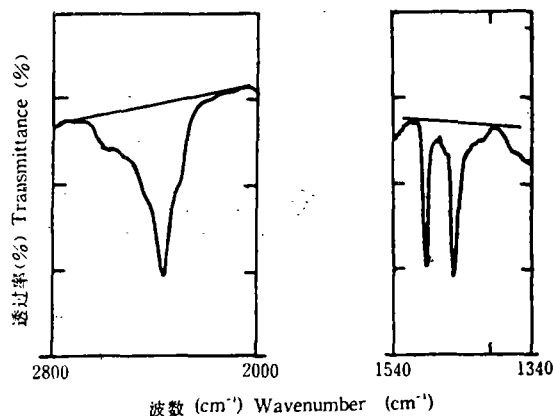


图 2 定量谱带的基线画法

Fig. 2 The plot of base line of aquantitative band.

实 验

1. 样品制备

作标准用的 PTFE-st 接枝膜, 采用液相共辐照接枝反应制得^[3]。将已称重的呈长方形 (30 mm × 60 mm) PTFE 薄膜 (市售商品约 0.02~0.04 mm 厚), 分别置于玻璃辐照管中, 加入含有 50% 苯乙烯的苯溶液, 抽空, 充分除去溶液中的空气、充氮。重复三次最后充氮到 $560 \times 133.322 \text{ Pa}$ 。然后, 在室温下用 ^{60}Co γ -射线以不同的辐射剂量 ($0.8 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5 \text{ rad}$) 进行共辐照接枝反应。辐照结束后, 取出接枝膜, 用苯抽提 16 小时或浸泡于苯中, 置于 60℃ 水浴中过夜, 换溶剂反复洗涤, 除去表面均聚物, 置入真空烘箱经 60℃ 恒温干燥 4 小时以上, 并按下式求出接枝率 g :

$$g = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 W_0 是接枝前薄膜重, W 是接枝后薄膜重。这样就制得了一组具有不同接枝率的薄膜标样。最后, 把这些接枝膜样品直接分割成直径 13 mm 的小片。

微粒状未知样品经研磨后在直径 13 mm 的模具中加压制成厚度为 0.04~0.08 mm 的薄片。

2. 红外光谱的测绘

采用 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计, 以正常狭缝程序, 慢扫描速度, 在 2800~2000 cm^{-1} 和 1540~1340 cm^{-1} 范围分别绘制标准和待测样品的红外光谱。

结 果 和 讨 论

由接枝率 g 不同的一组标准接枝薄膜样品测得的吸光度比列于表 1。表中每一点 g 值所对应的吸光度值, 为在该 g 值下全部样品的结果平均值, 置信度为 95%。用最小二乘法处理表 1 数据得回归方程:

$$A_{1493}/A_{2382} = 0.319g - 0.0355 \quad (3)$$

表 1 标准 PTFE-St 接枝共聚物样品组分吸光度比

Table 1 The absorbance ratio of composition of PTFE-St graft copolymer as standard sample.

编号	接枝率(%)	基膜厚度(mm)	A_{1493}
No.	Graft(%)	Sample thick(mm)	A_{2362}
1	4.5	0.04	1.47
2	5.1	0.04	1.64
3	5.4	0.04	1.69
4	8.0	0.02	2.54
5	8.7	0.02	2.80
6	9.7	0.02	3.27
7	10.6	0.02	3.53
8	11.9	0.04	3.82
9	12.2	0.04	3.96
10	14.3	0.04	4.42
11	15.5	0.04	4.90
12	17.8	0.04	5.76

12 个数据点, 相关系数 $r = 0.998$, 标准残差 $s = 0.091$ 。式(3)也可变为:

$$g = 3.13 A_{1493}/A_{2362} - 0.111 \quad (4)$$

同样样品的吸光度值测量重覆性见表 2, 对接枝率 g 为 5.1% 标样, 经六次重覆测量, 其结果的平均值为 1.60, 变异系数为 $\pm 1.5\%$ 。

我们用蒸气相共辐照法^[4]制得已知 g 值的微

表 2 PTFE-t 吸光度测量重覆性
Table 2 The reproducibility of measuring PTFE-St absorbance

A_{1493}	A_{2362}	A_{1493}
		A_{2362}
0.122	0.211	1.60
0.133	0.215	1.62
0.134	0.210	1.56
0.132	0.213	1.61
0.133	0.215	1.61
0.135	0.214	1.56

表 3 红外光谱法测定接枝共聚物中 St 含量的准确性

Table 3 The accuracy of measuring St content in graft copolymer by Infrared spectroscopy

样 品 Sample	$\frac{A_{1493}}{A_{2362}}$	St (%)		相 对 误 差 (%) relative error (%)
		称 量 法 weight method	回 归 方 程 regression equation	
1	0.72	2.6	2.4	4.0
2	1.64	5.1	5.2	0.97
3	2.33	7.2	7.3	0.69
4	2.70	8.2	8.4	1.2

粒 PTFE-st 接枝物对方法的可靠性进行了验证。表 3 分别列出了利用称量法和回归方程求出的各个样品的 g 值, 基本上获得了一致的结果。

上述方法可方便地进行微粒 PTFE-st 接枝共聚物的接枝率测定, 判断粉末接枝工艺过程中接枝物的均匀程度。由于采用了和被测样品相近的工艺条件制备标准样品, 因而提高了测量准确性。参照此类方法也可建立以难溶氟塑料为基体的其它辐射接枝共聚物组分的定量测定方法。

结 论

通过实验测得 g 值与吸光度比之间具有很好的线性关系, 重覆性和准确度也较高。因此, 利用已知接枝率的薄膜作标准, 测定微粒接枝共聚物中单体含量的红外光谱定量方法是可行的。

参 考 文 献

- [1] 李卜森、朱新芳、第四次全国色谱学术报告文集, p. 246, 中国化学会、中国仪器仪表学会、中国科学院化学部编, (1986)。
- [2] 沈德言, 红外光谱法在分子研究中的应用, p. 113 科学出版社, (1982)。
- [3] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, p. 676. New York (1962)。
- [4] Bunkyo-kn, Tokyo, J, polymer sci., A-1 4 197~214 (1966)。

(1986年5月22日收到)

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF GRAFT COPOLYMER PTFE-ST IN MICRO-PARTICLE STATE BY INFRARED SPECTROSCOPY

Zhu Xinfang Li Busen

(Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, P. O. Box 8204, Shanghai, China)

ABSTRACT A quantitative IR method for determining the composition of PTFE-ST graft copolymer having chromatographic separation function in micro-particle state has been described. The method was quantified by using the graft copolymer film as an external standard. The absorbances of bands at 1493 cm^{-1} and 2362 cm^{-1} of standard samples were measured and the regression equation of A_{1493}/A_{2362} vs graft (%) was set up. This method has shown its own advantages for accurate and convenient determination of monomer content in the PTFE-ST radiation graft copolymer.

KEY WORDS Polytetrafluoroethylene; Styrene; Graft copolymer; Quantitative method by infrared spectroscopy; Infrared spectroscopy.