

聚偏氟乙烯共辐射接枝 N-乙基吡咯烷酮的红外光谱分析

陈鹏 侯铮迟 陆晓峰

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 对聚偏氟乙烯(PVDF)、PVP、各种比例的PVDF/PVP共混物,以及通过共辐射接枝得到的多种接枝率的PVDF-g-PVP接枝共聚物进行了红外光谱测定。与称重法得到的结果相比较,发现利用红外光谱可以较好地得到样品中PVP含量的定量结果。研究发现,在共辐照条件下,吸收剂量低于26 kGy的辐照对PVDF的红外光谱基本无影响。与PVP含量相等的共混物相比,接枝共聚物中PVP特有的C=O吸收峰的强度明显较低,说明不能简单地通过共混方法,通过红外光谱与PVP含量的定量关系,推断PVDF-g-PVP接枝共聚物中的接枝率。

关键词 共辐射接枝,聚偏氟乙烯,N-乙基吡咯烷酮,红外光谱,定量分析

中图分类号 O631.6

聚偏氟乙烯(PVDF)是一种综合性质优良的高分子材料,具有良好的化学稳定性和耐热性等^[1,2],被广泛用作膜材料^[3,4]。在环保、水处理、石油化工、食品加工等领域有广泛的应用^[5]。但PVDF是疏水材料,在一定程度上限制了其特殊应用。

PVDF疏水是由于其结构中缺少亲水性基团,这可以通过在PVDF化学结构中引入亲水性基团来解决^[6,7]。本工作采用⁶⁰Co产生的 γ 射线作为引发手段,以亲水性单体N-乙基吡咯烷酮(NVP)为接枝单体,用共辐射方法对PVDF粉体进行接枝改性。在粉体接枝研究中,建立快捷准确的接枝率测定方法非常重要。

接枝率测定最常用的方法是称重法。该方法虽然比较准确,但对粉体接枝而言,由于粉体材料在抽提清洗去除均聚物过程中的损失较难控制,因此利用称重法来确定接枝率,不仅存在较大误差,而且操作过程相当繁琐。另外,该方法只适合于实验室测量,对于工业大规模生产则很难适用。为了解决上述难题,本工作尝试用红外光谱对接枝率进行定量分析。

本工作拟对PVDF、PVP、各种比例的PVDF-g-PVP共混物和通过共辐射接枝得到的多种接枝率的PVDF-g-PVP接枝共聚物进行红外光谱分析。与称重法相结合,利用红外光谱对样品中PVP含量进行定量分析。在分析比较基础上,确定快捷

简便的测定接枝率方法。

1 实验材料和方法

1.1 试剂

PVDF粉体(TA-6020型,苏威集团);乙烯基吡咯烷酮单体(NVP,分析纯,百灵威公司);KBr(分析纯,国药公司);CuSO₄·5H₂O(分析纯,上海振兴试剂厂)。

1.2 样品制备方法

将10 g经纯化干燥后的PVDF粉末加入辐照管中,加入阻聚剂CuSO₄·5H₂O和不同质量的NVP单体,配成50 mL水溶液,放置一段时间后通N₂,并将辐照管密封后在30℃下辐照,将辐照后样品进行抽提,除去均聚物,得到各种不同接枝率的样品。样品在80℃下真空干燥至恒重,按下式计算接枝率(r_{DG} , %):

$$r_{DG} = (W - W_0) / W_0 \times 100\%$$

式中, r_{DG} 为接枝率, W_0 和 W 分别为PVDF粉体接枝前后的重量。

1.3 FTIR 测试

将干燥后的待测样品在红外灯下与干燥后的KBr粉体混合研磨并压片。使用NICOLET

国家自然科学基金(20776147)、上海科委项目(08231200300)资助

第一作者:陈鹏,男,1984年10月出生,2008年毕业于吉林大学环境科学系,现为上海应用物理研究所无机化学专业硕士研究生

通讯作者:侯铮迟, Email: houzhengchi@sinap.ac.cn

收稿日期:初稿 2010-01-13, 修回 2011-02-16

AVATAR 370 型傅立叶红外光谱仪在透射模式下测定其透射光谱。扫描范围为 $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

2 结果和讨论

2.1 红外测试结果分析

对 PVDF 原始样品, 纯 PVP, PVDF 和 PVP 共混物, PVDF-g-PVP 接枝共聚物进行了红外光谱测定, 选取 PVDF 原始样品和所选用的最大吸收剂量 26 kGy 下的 PVDF 辐照空白进行红外谱图对比, 以确定辐照对红外测试的影响, 其对比谱图如图 1 所示。

从纯 PVDF 的谱图可知: 在 3022 cm^{-1} 和 2884 cm^{-1} 处分别为 C-H 键的对称和非对称伸缩振动吸收峰^[8], 1636 cm^{-1} 处微弱的吸收峰为 C=C 伸缩振动峰, 1570 cm^{-1} 、 1410 cm^{-1} 和 879 cm^{-1} 处均为 CH_2 的变形振动吸收峰, 841 cm^{-1} 处是 CH_2 的变形振动吸收峰

和 CF_2 非对称伸缩振动峰^[8,9], 其中 1410 cm^{-1} 处是与 CF_2 相连的 CH_2 的变形振动吸收峰, 1182 cm^{-1} 处附近为 CF_2 伸缩振动峰, 在 1072 cm^{-1} 处出现的峰是 C-F 键的特征吸收^[9], 500 cm^{-1} 附近的峰为 CF_2 的弯曲和摇摆振动吸收峰^[8]。两图对比可以发现只有 1636 cm^{-1} 处的 C=C 伸缩振动吸收变弱, 这可能是由于 PVDF 辐照后被活化, 使得 PVDF 高分子端基的 C=C 被打开, 形成可自由移动的自由基造成双键吸收峰减弱。从整体上看, PVDF 的谱图并无明显变化, 说明在所选实验条件下辐照并没有改变 PVDF 的骨架结构, 对红外测试基本没有影响。

选取 PVDF, PVP 和 PVP 含量相当于接枝率为 23% 的 PVDF/PVP 共混物和接枝率为 23% 的接枝共聚物进行红外测试 (见图 2)。从纯 PVP 谱图知: 2954 cm^{-1} 处为 C-H 伸缩振动峰; 1665 cm^{-1} 处为 PVP 的特征峰, 即 C=O 伸缩振动吸收峰; 1426 cm^{-1} 和 1287 cm^{-1} 处分别为 C-H 弯曲振动吸收峰和 C-N 伸缩振动吸收峰^[10-12]。

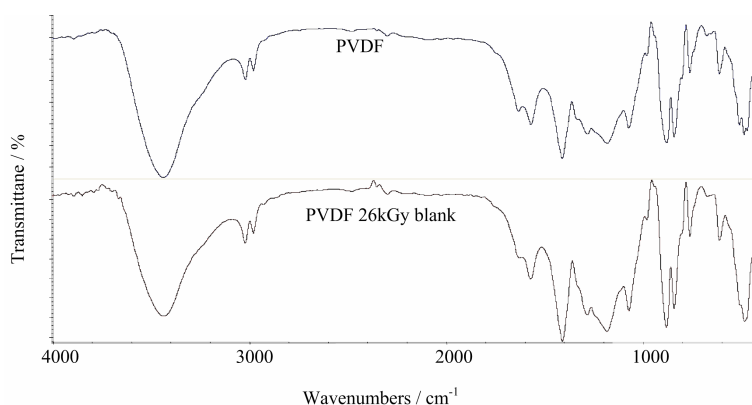


Fig.1 The FTIR spectra of the pure PVDF and PVDF irradiated with 26 kGy

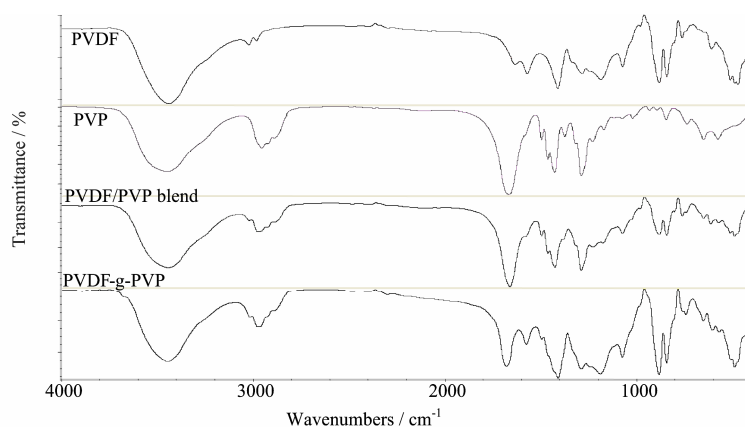


Fig.2 The FTIR spectra of the PVDF, PVP, PVDF/PVP blend, and PVDF-g-PVP graft copolymer

将 PVP, 接枝后的 PVDF-g-PVP, 以及 PVDF 和 PVP 共混物的红外谱图进行对比可以看出, PVDF 和 PVP 共混后 C=O 吸收峰发生红移, 向低频移动到 1657 cm^{-1} 处, 并且相同 PVP 含量下共混的 C=O 吸收峰峰强度明显比接枝的大, 这是由于 PVDF 和 PVP 共混后有氢键相互作用, 氢键的形成使质子给予基团和接受基团的振动频率都发生变化, 伸缩振动向低频位移, 谱带变宽, 强度增大。而 PVDF 和 PVP 接枝后, C=O 吸收峰发生蓝移, 向高频移动到 1678 cm^{-1} 处, 这是由于接枝后 PVDF 的电负性基团与 PVP 相连, PVDF 的电负性产生吸电子的诱导效应, 引起成键电子密度向键的几何中心接近, 增加了 C=O 键中间电子密度, 因此增加了键力常数, 导致羰基伸缩振动吸收移向高频。

将 PVDF 和接枝共聚物的红外谱图进行对比可以看出, 在 1072 cm^{-1} 、 879 cm^{-1} 和 841 cm^{-1} 处出现的吸收峰都是 PVDF 的特征吸收, 改性后这些吸收峰无明显变化。

2.2 重量接枝率和红外测试定量关系

2.2.1 红外光谱的定量原理

光谱定量分析的基础是郎伯一比耳定律, 物质的吸光度 A 按下式计算:

$$A = kcl$$

式中, k 为吸光系数; l 为试样厚度, cm; c 为物质浓度, g / (100 mL)。

PVDF-g-PVP 为二元体系, 选取 PVDF 与 PVP 的互不重叠的特征峰, 保持每次压片的厚度相同, 则 PVP 和 PVDF 两特征峰的吸光度之比和他们的重量之比成比例, 进而可以进行定量分析。

2.2.2 红外光谱定量分析

通过前面红外分析比较已经定性得知, 在 PVP 含量相同条件下, PVDF/PVP 共混物中的 C=O 峰强明显比接枝共聚物高。下面通过红外定量分析对这一结论做进一步验证, 并且探索红外定量的可靠性。

将 PVP 和 PVDF 按照不同质量比例混合 (以 PVP/PVDF 的值表示共混物中两组分的质量比), 测量其红外光谱的变化规律。由于同一位置的特征峰半峰宽变化很小, 故采用峰高比代替吸光度对应的峰面积比。选取 PVP 的特征峰高 (C=O 峰) 与 PVDF 在 1072 cm^{-1} 、 879 cm^{-1} 和 841 cm^{-1} 处峰高相比较, 测得峰高比值作为纵坐标, 对应的 PVP/PVDF(%) 作为横坐标, 利用最小二乘法进行线性拟合, 得到图 3 的结果。

得到的拟合关系式和对应的相关系数分别为

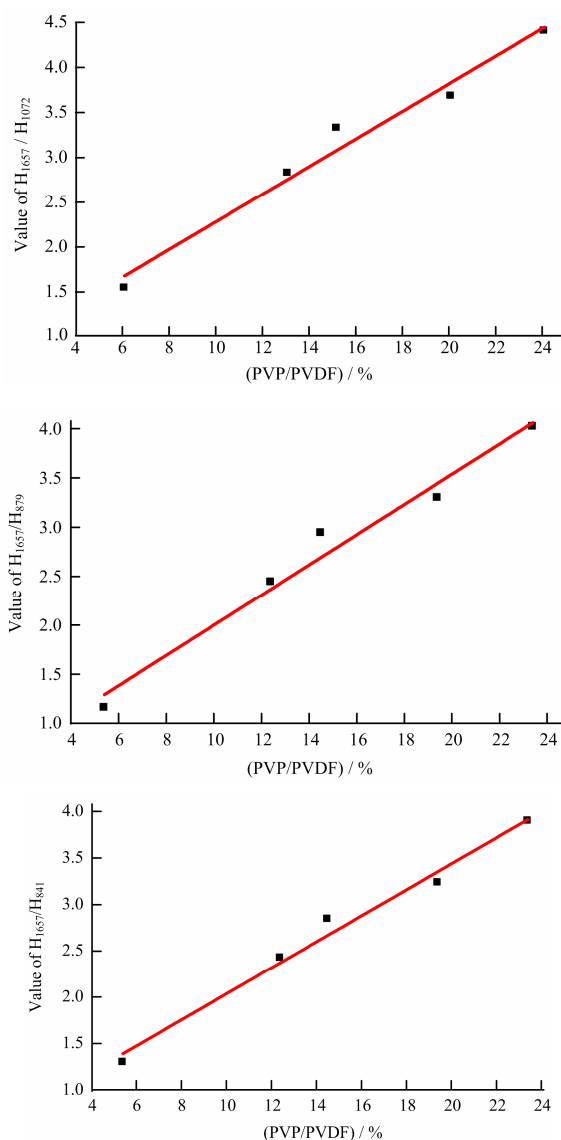


Fig.3 Quantitative analysis plot with FTIR of PVDF blend with PVP

$$1072\text{ cm}^{-1}\text{ 处 } y=0.159x+0.650, R^2=0.95975$$

$$879\text{ cm}^{-1}\text{ 处 } y=0.1536x+0.4639, R^2=0.96815$$

$$841\text{ cm}^{-1}\text{ 处 } y=0.140x+0.634, R^2=0.9797$$

可以看出, 在 3 处都有较好的相关性, 说明红外光谱和质量比有较好的相关性, 可以用来进行定量测量。

下面选取不同接枝率的接枝共聚物的红外谱图进行定量。PVP 接枝链的特征峰 (C=O 峰) 与 PVDF 在 1072 cm^{-1} 、 879 cm^{-1} 和 841 cm^{-1} 处参比峰的峰高比值作为纵坐标, 对应的重量接枝率作为横坐标, 利用最小二乘法进行线性拟合, 得到图 4 的结果。

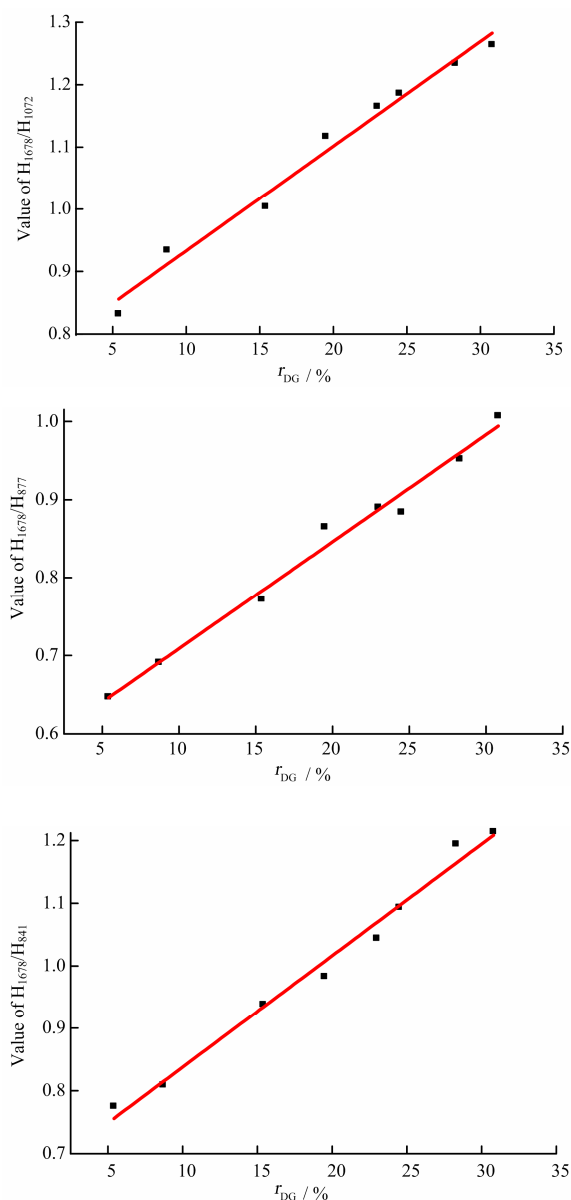


Fig.4 Quantitative analysis plot with FTIR of PVDF grafted with PVP

得到的拟合关系式和对应的相关系数分别为:

1072 cm^{-1} 处 $y=0.01x+0.76$, $R^2=0.98073$

879 cm^{-1} 处 $y=0.013x+0.571$, $R^2=0.9831$

841 cm^{-1} 处 $y=0.0178x+0.6597$, $R^2=0.98366$

可以看出红外光谱 3 处的重量接枝率和红外光谱强度有较好的相关性, 可以通过红外测试结果与重量接枝率的关系式来计算接枝率。将此结果与 PVDF 和 PVP 共混的关系式对应比较可以发现, 相同质量比下, 共混关系式的斜率较大, 在 1072 cm^{-1} 处接枝和共混的关系式斜率分别为 0.01 和 0.159; 879 cm^{-1} 处分别为 0.013 和 0.1536; 841 cm^{-1} 处分别为 0.0178 和 0.140。说明接枝物与共混物相比, C=O

峰的峰强较前者明显低。因此, 对于 PVDF 共辐射接枝 NVP 进行定量分析不能简单地通过 PVDF 和 PVP 共混得到的标准曲线进行外推。C=O 峰强的减弱是由于 PVDF-g-PVP 接枝共聚物与 PVDF/PVP 共混物相比, 其中的 C=O 偶极矩发生了变化。偶极矩变化和化学键两端连接原子的电负性差别及氢键作用有关。接枝与共混相比, 由于 C=O 中 C 的一端连接了含电负性基团 CF_2 的 PVDF, 使得 C=O 键两端的电负性差别变小, 偶极矩变小, 进而 C=O 伸缩振动吸收峰的强度也相应变小; 而且由于共混 PVP 和 PVDF 的氢键作用, 使得共混物比接枝聚合物中的 C=O 峰强进一步增加。在这两种因素的共同作用下, 使得接枝比共混得到的红外标准曲线斜率小很多。而由于共混和纯 PVP 相比, 峰强无较大变化, 说明氢键对峰强增大的作用比较微弱, 主要是接枝引起的电负性变化造成了关系式斜率的较大差别。

3 结论

本文对 PVDF, 纯 PVP, PVDF/PVP 共混物, PVDF-g-PVP 接枝共聚物进行了红外光谱分析, 探索了用红外光谱对接枝率进行定量分析的可行性。发现 PVDF 接枝 PVP 后, 与 PVDF 和 PVP 的共混物相比, 特征峰蓝移至 1678 cm^{-1} 处并且峰强大大降低, 因此, 不能简单地用通过共混方法得到的红外光谱定量关系标准曲线, 对接枝共聚物的接枝率进行定量分析; 通过将接枝共聚物的重量接枝率与相应红外光谱中 PVDF 特征峰强度进行比较, 得到了分别以 1072 cm^{-1} 、879 cm^{-1} 和 841 cm^{-1} 处为内标峰的定量关系式, 发现相关性更好。由此认为可以用红外光谱对 PVDF 接枝 NVP 的接枝量进行定量分析, 该方法可为工业规模生产该类产品, 并测定产品接枝率提供有益借鉴。

参考文献

- 1 Dargaville T R, George G A, Hill D J T, *et al.* Prog Polym Sci, 2003, **28**(9): 1355-1376
- 2 Wang P, Tan K L, Kang E T, *et al.* J Mater Chem, 2001, **11**(3): 783-789
- 3 Ulbricht M. Polymer, 2006, **47**(7): 2217-2262
- 4 Yeow M L, Liu Y T, Li K. J Appl Polym Sci, 2004, **92**(3): 1782-1789
- 5 Chan R, Chen V. J Membrane Sci, 2004, **242**(1-2): 169-188
- 6 Liu F, Du C H, Zhu B K, *et al.* Polymer, 2007, **48**(10): 2910-2918

- 7 Park Y W, Inagaki N. *Polymer*, 2003, **44**(5): 1569-1575
- 8 Lanceros-Mendez S, Mano J F, Costa A M, *et al.* *J Macromol Sci Phys*, 2001, **B40** (3-4): 517-527
- 9 Ross G J, Watts J F, Hill M P, *et al.* *Polymer*, 2000, **41**(5): 1685-1696
- 10 Sui X M, Liu Y C, Shao C L, *et al.* *Chem Phys Lett*, 2006, **424**(4-6): 340-344
- 11 Baykal A, Bitrak N, Unal B, *et al.* *J Alloy Compd*, 2010, **502**(1): 199-205
- 12 Zhang Z Y, Shao C L, Gao F, *et al.* *J Colloid Interf Sci*, 2010, **347**(2): 215-220

FTIR characterization of PVDF powder grafted with N-vinylpyrrolidone (NVP) by simultaneous irradiation method

CHEN Peng HOU Zhengchi LU Xiaofeng

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

ABSTRACT PVDF, PVP, PVDF/PVP with different blend ratios and PVDF-g-PVP graft copolymer with different grafting degree were characterized by Fourier transform infrared (FTIR). As indicated by the corresponding relationship of gravimetric analysis, FTIR is feasible for the quantitative determination of PVP in the samples. It is found that when the absorbed dose was below 26 kGy, the irradiation had little influence on the spectra of PVDF. But compared to the blend with the same content of PVP, the intensity of the special carbonyl (C=O) stretching absorption of PVP in graft copolymer significantly decreases, which suggests that the grafting degree of graft copolymer can not be obtained by the quantitative relational expression from the blending method.

KEYWORDS Simultaneous irradiation grafting, Poly(vinylidene fluoride), N-vinylpyrrolidone, FTIR, Quantitative analysis

CLC O631.6