

衰减全反射傅里叶红外光谱在聚丙烯的表面改性的应用

陈汉佳^{1,2}, 祝亚非³, 张艺², 许家瑞^{2*}

1. 汕头大学理学院, 广东 汕头 515063
2. 中山大学化学与化学工程学院, 聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275
3. 中山大学测试中心, 广东 广州 510275

摘要 应用衰减全反射傅里叶变换红外光谱法(ATR-FTIR)对聚丙烯共混薄膜的表面组成进行了测试。通过比尔定律的验证,确认1103和1733 cm^{-1} 可以分别用于含聚乙二醇和含羰基结构单元的改性剂共混体系的定量计算。利用ATR校正程序,以相应的特征峰峰面积比作为定量测定的基准,可以减少测试误差。通过工作曲线法,定量地分析了聚丙烯共混物薄膜表层中改性剂的含量。此外,利用变角全反射,通过改变入射光线的角度,可以测定不同深度的改性剂含量,剖析改性剂在PP共混薄膜的表层分布。

关键词 ATR-FTIR; 共混物表面组成; 定量分析; 聚丙烯

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)08-1799-04

引言

聚合物的表面特性直接影响聚合物的粘结、印刷等方面的性能及其实际应用。对聚合物的表面组成进行定量分析,是研究其性能的重要依据^[1]。衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)技术是测试聚合物表面层结构信息而不受试样本体干扰的最有效的方法之一。由于红外辐射的能量较低,一般只引起分子振动、转动能级的变化,对试样本身无破坏作用,属于无损分析。此外,ATR-FTIR和透射红外光谱一样,能给出材料的化学构造、立体结构、分子取向、氢键等大量信息^[2-6]。随着红外光谱仪制造技术及计算机技术的发展,利用Band-Ratioing技术,可较好解决ATR-FTIR光谱测定重复性较差的问题^[7],使ATR-FTIR应用于定量分析的范围不断扩大。ATR-FTIR作为一种精确度和灵敏度较高的表面分析手段,已广泛应用于聚合物表面处理如光氧化、化学氧化和等离子体处理等的分析,是目前表面性能测试的重要手段之一。本文着重研究并讨论了ATR-FTIR技术在大分子表面改性剂/聚丙烯(PP)共混薄膜表层组成定量检测中的应用,为研究表面改性剂对PP的表面改性提供必要的理论基础。

1 实验部分

1.1 主要试剂

聚丙烯:工业品,H030SG,MI=3.5,印度Reliance公司;聚乙二醇:分子量为400,600,1000,2000和6000,AR,广州化学试剂厂;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚甲基丙烯酸丁酯(PBMA)、聚丙烯蜡接枝聚乙二醇(PP-g-PEG)^[8]、聚丙烯蜡接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PP-g-PMMA)、聚丙烯蜡接枝聚甲基丙烯酸丁酯(PP-g-PBMA)^[9]、聚丁二烯接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PB-g-PMMA)、氢化聚丁二烯接枝聚甲基丙烯酸甲酯(HPB-g-PMMA)^[10]、聚丁二烯接枝聚甲基丙烯酸丁酯(PB-g-PBMA)均为自制;二甲苯:AR,广州化学试剂厂。

1.2 溶液共混和薄膜样品的制备

以二甲苯为溶剂,采用溶液共混的方法制备改性剂与聚丙烯共混物。将共混物预先放入钢制模具中,加热到190℃,然后在平板油压机上热压成膜,压力控制在6MPa,再保压5min,80℃开模即得实验所需的薄膜试样,薄膜厚度约为80~120 μm 。

1.3 ATR-FTIR 光谱分析

仪器为美国Nicolet 210型,试样经真空烘干溴化钾压片法制备;ATR光谱用水平ATR附件测试,反射晶体为Zn-

收稿日期:2006-05-10,修订日期:2006-08-20

基金项目:国家自然科学基金项目(50273048)和教育部博士点专项科研项目(20010558002)资助

作者简介:陈汉佳,1967年生,汕头大学理学院副教授 e-mail: hjchen@stu. edu. cn

* 通讯联系人 e-mail: xjr@mail. sysu. edu. cn

Se 晶体, 薄膜用夹具固定在晶体表面, 扫描 64 次。

2 结果与讨论

2.1 大分子改性剂/PP 共混体系的特征峰选择

采用添加表面改性剂对聚丙烯进行共混改性是一种经济而简便的办法^[11]。然而, 有关聚丙烯(PP)大分子表面改性剂改性效果的研究报道尚不多见^[12]。本工作以聚丙烯蜡和聚丁二烯为亲基体主链、以聚乙二醇、聚甲基丙烯酸酯为功能侧链, 合成了六种大分子表面改性剂, 研究改性剂在 PP 表面的富集情况。作为对比, 也对功能侧链 PMMA, PBMA 和 PEG 在 PP 表面的分布进行了研究。因此, 首先必须确立上述九种改性剂在 PP 表层含量的 ATR-FTIR 表征方法。

依据 FTIR 和 ATR 的定量分析原理, 进行 ATR-FTIR 定量分析时, 特征峰的选择应遵循一定原则^[7], 根据峰选择原则, 将实验中所涉及到的不同改性剂体系分为两大类进行特征峰选择, 一类是含羰基(C=O)的改性剂, 包括 PMMA, PBMA, PPw-g-PMMA, PPw-g-PBMA, PB-g-PMMA, HPB-g-PMMA, PB-g-PBMA 系列; 另一类是不含 C=O 的改性剂, 包括 PEG, PPw-g-PEG 以及 PPw-g-PEG 为增容剂、PEG 为改性剂的系列, 其中含羰基的改性剂共混体系 ATR 图示意如图 1 所示。

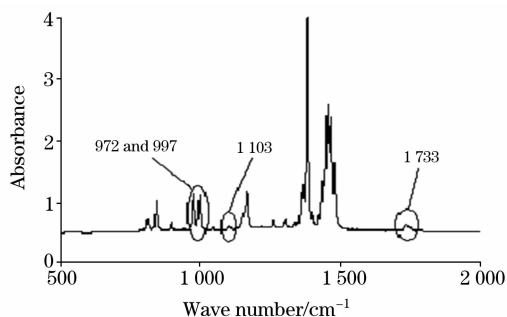


Fig. 1 ATR spectroscopy of blends of PP and modifiers with carbon-oxygen groups

由于 PP 的吸收峰比较复杂, 首先利用朗伯-比尔定律对各种改性剂体系所选取的特征峰进行可行性验证, 目的在于避免由于峰选择的失误引起系统误差。由于 PEG 和 PP 在 1103 cm⁻¹处均存在吸收峰, 对于含 PEG 的改性体系, 代表此类改性剂在 1103 cm⁻¹处的吸收强度必须从共混体系总的 1103 cm⁻¹峰面积扣除 PP 在 1103 cm⁻¹处的峰面积, 才能真正代表改性剂的吸收强度。因此, 首先作纯 PP 的 ATR-FTIR 和 FTIR 实验, 其 972 和 1103 cm⁻¹的吸收峰面积比存在下列关系

$$A_{1103}^{\text{PP}} = 0.069898 \times A_{972}^{\text{PP}} \quad (1)$$

依据朗伯-比尔定律, 对于 PEG/PP 共混体系, 其 R' 定义为

$$R' = \frac{A_{1103} - A_{972} \times 0.069898}{A_{972} \times 0.069898} \quad (2)$$

对于 PPw-g-PEG 改性剂体系, 以纯改性剂 PPw-g-PEG 作 ATR-FTIR 和 FTIR 实验, 测得其平均 $A_{\text{PP-g-PEG}1103} = 7.8439 \times A_{\text{PP-g-PEG}972}$, 则其 R' 为

$$R' = \frac{7.8439 \times (0.069898 \times A_{972} - A_{1103})}{A_{1103} - 7.8439 \times A_{972}} \quad (3)$$

以 PPw-g-PEG 为增容剂, PEG 作为改性剂的 PP 改性体系, 由于 PPw-g-PEG 含量较低, 且相比于 PEG 链段对应的 1103 cm⁻¹吸收峰, 增容剂 PP 链段的 1103 cm⁻¹吸收峰对整体贡献较少, 可以直接使用 PEG/PP 体系的计算公式进行计算, 不会产生大的误差; 对于 PPw-g-PMMA 和 PPw-g-PBMA 体系, 由于改性剂的 PPw 链段所包含的 1103 cm⁻¹的峰面积与 1733 cm⁻¹的峰面积相比很小, 其对 PP 的 1103 cm⁻¹吸收峰面积的影响误差在 0.1% 以内, 可以忽略不计。其峰面积比与 PMMA, PBMA, PB-g-PMMA, PB-g-PBMA 和 HPB-g-PMMA 体系一样, 采用下式计算峰面积比

$$R' = \frac{A_{1733}}{A_{1103}} \quad (4)$$

实验中, 选取 PPw-g-PEG, PPw-g-PMMA, PPw-g-PBMA 三个系列为代表分别绘制验证曲线, 如图 2 所示。实验数据能够较好地符合线性关系, 即符合朗伯比尔定律。因此, 所选取的改性剂和 PP 的特征峰应可较好的反映改性剂浓度的变化, 用于表征改性剂的表层含量, 研究改性剂在 PP 共混体系的表面选择性富集。

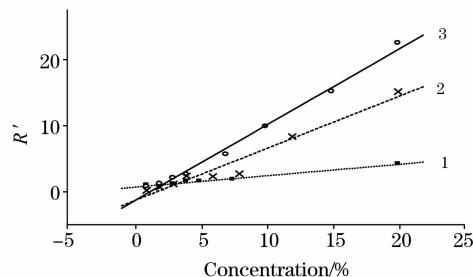


Fig. 2 Absorbance ratio vs the concentration of additives in blends of PP and PPw-g-PEG, PPw-g-PMMA, PPw-g-PBMA, respectively

- 1; PP-g-PEG, $y=0.6522+0.1732x$, $r=0.99279$;
- 2; PP-g-PMMA, $y=1.4807+1.1486x$, $r=0.99557$;
- 3; PP-g-PBMA, $y=1.4205+0.78953x$, $r=0.9785$

2.2 ATR-FTIR 的误差和数据处理

ATR-FTIR 的红外光在样品和晶体界面处发生全反射, 因此样品和晶体的接触程度对所得光谱影响很大。利用特征峰面积比 R' , 可以消除因样品和反射晶体之间的接触程度不同而引起的反射次数差异对特征峰的吸收强度的影响, 从而使实验数据具有更好的重复性和可比性^[13]。表 1 为 PPw-g-PEG/PP 改性体系样品夹具用不同扭矩时测得的峰面积及其误差分析。由表 1 可知, 扭矩对单峰面积影响很大, 若以单峰面积表征改性剂浓度, 扭矩的误差将引起测量结果较大的误差。但扭矩的变化对峰面积比的影响不大, 峰面积比的相对误差在 5% 以内, 符合红外光谱定量测定的要求。因此, 利用峰面积比及固定扭矩可以有效防止实验方法所带来的误差。根据上述讨论, 取一块薄膜试样反复做 7 次 ATR 测试, 并对峰面积和峰面积比 R' 作了比较, 以进一步验证其准确性, 结果表明, 在固定扭矩的情况下, 用某个单独峰计算峰面积作为计算的依据时, 误差高达 20.926%, 而以峰面积比

Table 1 Effect of press on sample on the results of ATR-FTIR

扭矩/(cm·N)	A_{1103}	相对误差/%	$A_{1103}+A_{1710}$	相对误差/%	$\frac{A_{1103}}{A_{1103}+A_{1710}}$	相对误差/%
2	0.092 50	-46.865 9	0.125 2	-44.835	0.738 6	-3.398 2
4	0.1 928	10.728 8	0.250 5	10.347 6	0.769 5	0.640 62
6	0.168 5	-3.228 0	0.215 2	-5.206 8	0.782 8	2.387 9
8	0.201 8	15.929 3	0.261 5	15.210 8	0.771 6	0.919 6
10	0.214 9	23.435 8	0.282 6	24.483 5	0.760 4	-0.550 0

作为计算的依据时,误差可减少到 5%以内,基本符合定量分析的要求。

2.3 标准曲线的制作

利用标准曲线可以从峰面积比获取样品的浓度,实现红外光谱的定量计算。按照以上所述峰面积比公式的判别方法,对每种改性剂共混体系都尝试了多种峰面积比的计算公式,最后得出以下较适合的公式。PEG/PP 和 PEG/PPw-g-PEG/PP 共混体系

$$R = \frac{A_{1103} - A_{972} \times 0.069\ 898}{A_{1103}} \quad (5)$$

PPw-g-PEG/PP 共混体系

$$R = 1.008\ 991 \times \frac{A_{1103} - 0.069\ 898 \times A_{972}}{A_{1103}} \quad (6)$$

PMMA, PBMA, PB-g-PMMA, PB-g-PBMA, HPB-g-PMMA, PPw-g-PMMA 和 PPw-g-PBMA 体系

$$R = \frac{A_{1733}}{A_{1733} + A_{1103}} \quad (7)$$

在用峰面积比 R 的方法计算二元聚合物共混体系的表面组成时,一般采用线性方程、二次方程和指数方程三种不同的峰面积比与改性剂浓度的拟合方程^[14]。因此,数据处理中,采用上述三种不同的拟合方式进行拟合,得出最佳的拟合方程。选取 PPw-g-PEG/PP 共混体系作为研究对象,测定不同添加量的峰面积比 R ,依此对曲线进行拟合。拟合曲线及方程见图 3。

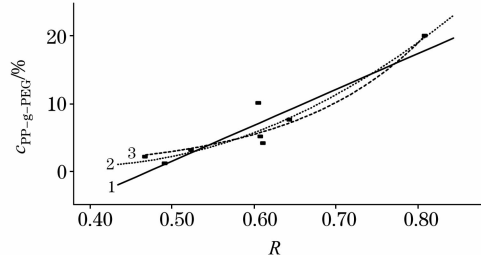


Fig. 3 Corrected curve of peak area ratio of IR and concentration of PPw-g-PEG/PP

1: $y = 24.956\ 0 + 53.322\ 6x$;

2: $y = 15.812\ 5 - 79.948\ 8 + 105.750\ 7x^2$;

3: $y = 2.066\ 5e^{6.250\ 4x}$

为了检验这 3 个拟合方程哪个更能真实反映浓度 c - R 的对应关系,取同一个薄膜样品测量 7 次 ATR-FTIR 谱,并计算其峰面积比,然后用上述 3 个拟合方程计算改性剂的浓度,对所得的浓度数据进行误差分析。当采用方程(8)进行

拟合计算时,误差最小。故采用以下方程

$$y = 15.812\ 5 - 79.948\ 8x + 105.750\ 7x^2 \quad (8)$$

作为 PPw-g-PEG/PP 大分子改性剂共混体系所得到的峰面积比的校正公式。其他 PP 改性剂体系采用上述方式同样可以进行处理,因篇幅关系,不再赘述。由此可见,通过合适特征峰的选择及误差处理,利用 ATR-FTIR 可以较好地定量表征改性剂与 PP 共混体系表层的改性剂浓度,从而对大分子表面改性剂的表面选择性进行研究。

2.4 ATR-FTIR 在深度剖析研究中的应用

依据 ATR-FTIR 测定原理,改变入射光角度或反射晶体折光率,则光线在样品的穿透深度不同。由于不同折射率的反射晶体品种较少,为了得到较为精细的浓度分布情况,在 ATR-FTIR 测定多组份聚合物薄膜的表层浓度分布中,多采用变角 ATR 的方法进行测量^[15, 16]。图 4 为通过变角 ATR-FTIR 实验测定的 PPw-g-PEG/PP 共混薄膜中改性剂 PPw-g-PEG 的浓度梯度。1% 添加量的 PPw-g-PEG/PP 共混物薄膜中改性剂 PPw-g-PEG 在表层的浓度随深度的增加明显下降,改性剂主要分布于薄膜表面层约 1.5 μm 的范围内,证明该改性剂确实具有较好的向表面择优迁移并富集的特性,随后改性剂随着深度的变化维持不变,接近于本体 PPw-g-PEG 的浓度。

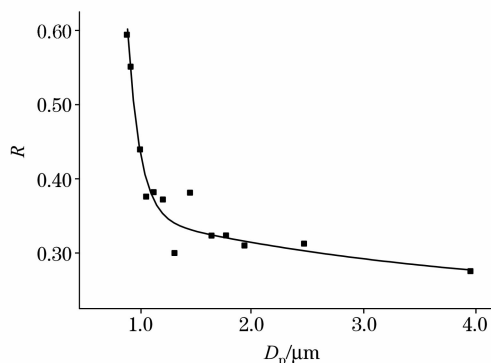


Fig. 4 Surface concentration gradient of PPw-g-PEG in blends of PPw-g-PEG/PP

3 结 论

本文以 1103 cm^{-1} 代表 PP 的特征峰,以相应的特征峰强度比作为定量测定的基准,通过 ATR-FTIR 校正曲线,可以较好地减少实验误差,准确地表征了 PP 共混薄膜表层各组分含量,获得了重复性和可比性较好的定量检测结果。

参 考 文 献

- [1] QIAN Hao, ZHU Ya-fei, XU Jia-rui(钱浩, 祝亚非, 许家瑞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 708.
- [2] YANG Qun, WANG Yi-lin, YAO Jie, et al(杨群, 王怡林, 姚杰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2219.
- [3] JIANG Zhi, YUAN Kai-jun, LI Shu-fen, et al(江治, 袁开军, 李疏芬, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 624.
- [4] Bergberiter D E, Srinivas B. Macromolecules, 1992, 25: 636.
- [5] Lee K W, Kowalczyk S P, Shaw J M. Macromolecules, 1990, 23: 2097.
- [6] Francis M, Mirabella J R. Appl. Spectrosc. Rev., 1985, 21: 45.
- [7] Francis M, Mirabella J R. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edition, 1985, 23: 861.
- [8] CHEN Han-jia, ZHU Ya-fei, ZHANG Yi, et al(陈汉佳, 祝亚非, 张艺, 等). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (2): 203.
- [9] CHEN Han-jia, ZHU Ya-fei, ZHANG Yi, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 3413.
- [10] CHEN Han-jia, ZHU Ya-fei, ZHANG Yi, et al(陈汉佳, 祝亚非, 张艺, 等). China Plastics Industry(中国塑料工业), 2006, 34: 11.
- [11] CHEN Xu-dong, XU Jia-ru(陈旭东, 许家瑞). Journal of Functional Polymer(功能高分子学报), 1998, 11(4): 550.
- [12] Bergbreiter D E, Walchuk B, Holtzman B, et al. Macromolecules, 1998, 31: 3417.
- [13] Willford N Hansen. Spectrochimica Acta, 1965, 21: 815.
- [14] Fieldson G T, Barbari T A. AIChE. Journal, 1995, 41(4): 795.
- [15] Shick R A, Koenig J L, Ishida H. Appl. Spectrosc., 1993, 47(8): 1237.
- [16] Harrick N J. Internal Reflection Spectroscopy. New York: Harrick Scientific Corp., 1967.

Quantitative Analysis of Surface Composition of Polypropylene Blends Using Attenuated Total Reflectance FTIR Spectroscopy

CHEN Han-jia^{1,2}, ZHU Ya-fei³, ZHANG Yi², XU Jia-rui^{2*}

1. School of Science, Shantou University, Shantou 515063, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory for Polymeric Composite and Functionality Materials of Ministry of Education, Materials Science Institute, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China

3. Instrument and Testing Center, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract The surface composition and structure of solid organic polymers influence many of their properties and applications. Oligomers such as poly(ethylene glycol) (PEG), poly(methyl methacrylate) (PMMA) poly(butyl methacrylate) (PBMA) and their graft copolymers of polybutadiene and polypropylene were used as the macromolecular surface modifiers of polypropylene. The compositions on surface and in bulk of the polypropylene(PP) blends were determined quantitatively using attenuated total reflectance FTIR spectroscopic (ATR-FTIR) technique with a variable-angle multiple-reflection ATR accessory and FTIR measurements, respectively. By validating by Lambert-Beer law, 1 103 and 1 733 cm^{-1} can be used to represent modifiers characteristic absorbance band to determine quantitatively the surface composition of modifiers including poly(ethylene glycol) and carbonyl segment in PP blends, respectively. The determination error can be effectively eliminated by calibrating wavelength and using absorption peak area ratio as the calibrating basis for the quantitative analysis. To minimize the effect of contact between the polymer film and the internal reflection element on the results of absolute absorbance, the technique of “band ratioing” was developed, and it was testified that the error of the peak area ratios of interest can be reduced to 5% or below, which was suitable for ATR-FTIR used as a determining quantitative tool for surface composition. The working curves were then established and used to calculate the composition of the responding functional groups in the film surface of the PP blends. The depth distribution of modifiers on the surface of blend films also can be determined by changing the incident angle of interest on the basis of the equation of the depth of penetration of the excursion wave in ATR spectra. The results indicated that ATR-FTIR can be used to determine quantitatively the surface composition and distribution of modifiers with reproducible and reliable measurement results.

Keywords ATR-FTIR; Surface composition; Quantitative analysis; Polypropylene

* Corresponding author

(Received May 10, 2006; accepted Aug. 20, 2006)