

岛津红外在氟碳树脂含量测定中的应用

FTIR-028

摘要：建筑用热熔型氟碳涂层中 PVDF 含量必须不低于 70%，HG/T3793-2005《热熔型氟树脂涂料》的附录里提供了 PVDF 树脂含量的检测方法：利用 PVDF 树脂、丙烯酸树脂和颜料的溶解性不同，选用合适的溶剂体可将它们彼此分离。但在实际操作过程中发现有的样品分离效果不好。本方法从影响分离效果的几个影响因素入手，不断优化，最终改良了 PVDF 树脂含量的测定方法。

关键词：红外光谱 PVDF HG/T3793-2005

PVDF 树脂主要是指偏氟乙烯均聚物或者偏氟乙烯与其他少量含氟乙烯基单体的共聚物，PVDF 树脂兼具氟树脂和通用树脂的特性，除具有良好的耐化学腐蚀性、耐高温性、抗氧化性、耐候性、耐射线辐射性能外，还具有压电性、介电性、热电性等特殊性能，是目前含氟塑料中产量名列第二位的大产品，全球年产能超过 4.3 万吨。PVDF 应用主要集中在石油化工、电子电气和氟碳涂料三大领域。其良好的化学稳定性、电绝缘性能，使制作的设备能满足 TOCS 以及阻燃要求，被广泛应用于半导体工业上高纯化学品的贮存和输送，近年来采用 PVDF 树脂制作的多孔膜、凝胶、隔膜等，在锂二次电池中应用，目前该用途成为 PVDF 需求增长最快的市场之一。PVDF 是氟碳涂料最主要原料之一，以其为原料制备的氟碳涂料已经发展到第六代，由于 PVDF 树脂具有超强的耐候性，可在户外长期使用，无需保养，该类涂料被广泛应用于发电站、机场、高速公路、高层建筑等。另外 PVDF 树脂还可以与其他树脂共混改性，如 PVDF 与 ABS 树脂共混得到复合材料，已广泛应用于建筑、汽车装饰、家电外壳等。PVDF 树脂仅溶于 N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等溶剂。聚丙烯酸酯除溶于能溶解聚偏氟乙烯的溶剂外，并溶于其他普通有机溶剂。通过不同的溶剂进行离心分离，干燥称质量的方式进行测定。

HG/T3793-2005 规定的方法并不能解决分离不完全

的问题。本研究对此展开了优化，并确实解决了该问题。

■ 仪器测量条件

所用试剂均为分析纯。

- 1.1 混合溶剂：甲苯和二甲苯 (1 : 1)
- 1.2 二甲基甲酰胺 (DMF)
- 1.3 丙酮
- 1.4 离心管：50 mL(也可根据实际离心分离效果确定离心管容量)。
- 1.5 离心机：2000r/min-13000r/min,
- 1.6 分析天平：感量 1 mg.
- 1.7 傅里叶变换红外光谱仪：IRAffinity-1, Shimadzu.
- 1.8 仪器条件

测定方式：采用 ATR 附件

测定模式：%Transmittance

测试范围：650~4000 cm^{-1}

扫描次数：20

分辨率：8 cm^{-1}

动镜速度：2.8

操作步骤

2.1 清漆的离心分离

2.1.1 在 50 ml 离心管(1.4) 中加入约 5 g 样品, 再加入混合溶剂(1.1)到接近管口处(留有一定空间,防止溢出), 将样品和混合溶剂混合均匀后(主要是震荡和搅拌), 在离心机(1.5) 中(3500r/min) 离心分离 10 min, 用烧杯收集上层清液后再继续按上述要求加入混合溶剂进行离心分离, 共重复 3 次。

注: 离心转速、离心时间和离心次数等可根据实际离心分离效果进行调整。

2.1.2 将清液部分(丙烯酸酯类树脂和溶剂)和沉降部分(PVDF 树脂和少量溶剂)在(160 ± 2)°C 条件下烘至恒重(约需 40 min), 分别准确称出烘干后的上层清液质量(m 清 1)和沉降物质量(m 清 2)。

2.2 色漆、金属闪光漆和珠光漆(以下简称色漆)的离心分离。

2.2.1 同 2.1.1。

2.2.2 将 2.2.1 中收集的上层清液部分(丙烯酸酯类树脂和溶剂)在(160 ± 2)°C 条件下烘至恒重(约需 60min), 冷却, 准确称出质量(m 色 1)。

2.2.3 在沉降部分(PVDF 树脂、颜填料和少量溶剂)(不进行烘干操作)中加入二甲基甲酰胺(1.2), 震荡或搅拌均匀之后, 按(11000r/min, 10 min)要求进行 3 次离心分离, 沉降部分最后再加入丙酮离心一次(这次可用一次性吸管吸取上清液)。

对于分离效果不好的色漆, 可以不搅拌, 直接混匀并超声 1 min, 在第二次和第三次萃取时一定要搅拌, 加入萃取剂后超声 1 min, 然后离心分离。

2.2.4 将 2.2.3 中收集的上层清液(PVDF 树脂和溶剂), 在(160 ± 2)°C 条件下烘至恒重后(约需 80 min), 准确称出质量(m 色 2)。

2.2.5 将 2.2.3 中经过 3 分离的沉降部分〔颜填料和少量溶剂), 在(160 ± 2)°C 条件下烘干(不需恒重, 红外鉴定用)。

2.3 离心分离情况的鉴定

将以上经离心分离和烘干的各组分按 GB/T 6040-2002 中要求用傅里叶变换红外光谱仪(1.7) 进行定性测试, 鉴定 PVDF 树脂、丙烯酸酯类树脂和颜填料各组分之间已分离完全(主要是通过测定的光谱图与标准谱图作比对), 否则试验应重新进行。

注: 对特定产品的出厂检验, 如进行了多次试验摸索后, 能找出并确定各组分能完全分离的试验参数(离心转速、离心时间和离心次数), 在此情况下可省去 2.3 步骤。但仲裁检验不可省。

结果计算

3.1 清漆中 PVDF 树脂含量按下式计算:

$$P_{清} = \frac{m_{清2}}{m_{清1} + m_{清2}}$$

式中:

P_清 -PVDF 树脂在所有树脂中的质量百分数,

m_{清1} - 上层清液(丙烯酸酯类树脂和溶剂)烘干后的质量, 单位为克(g),

m_{清2} - 沉降部分(PVDF 树脂和少量溶剂)烘干后的质量, 单位为克(g)。

3.2 色漆中 PVDF 树脂含量按下式计算:

$$P_{色} = \frac{m_{色2}}{m_{色1} + m_{色2}}$$

式中:

P_色 -PVDF 树脂在所有树脂中的质量百分数,

m_{色1} - 上层清液(2.2.1 中收集, 丙烯酸酯类树脂和溶剂)烘干后的质量单位为克(g),

m_{色2} - 上层清液(2.2.3 中收集, PVDF 树脂和溶剂)烘干后的质量, 单位为克(g)。

应用实例

选取 3 款色漆，分别称量 5 g 左右。按照以上步骤处理，最后用红外光谱仪去分别表征前后的树脂图。通过观察以下三个谱图在不同波数处的峰形，可以判断丙烯酸树脂与 PVDF 树脂、PVDF 树脂与颜填料分离完全，具体判断规则见下面的结果讨论。

因本次方法着重与分离的效果，故没有选入质量的计算。

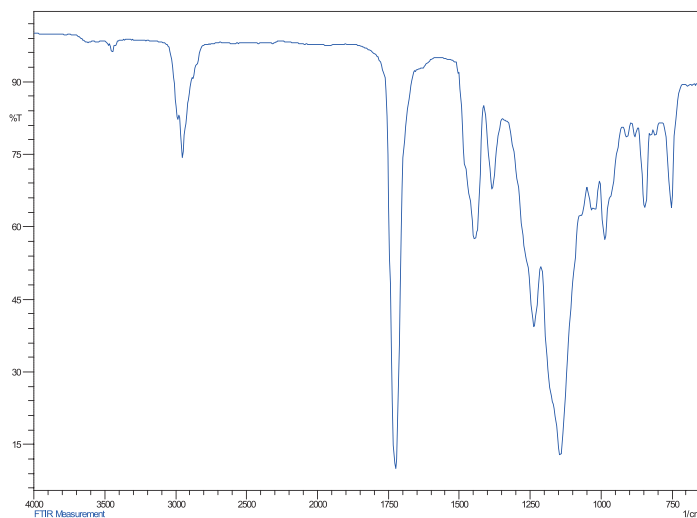


图1 丙烯酸树脂的红外谱图

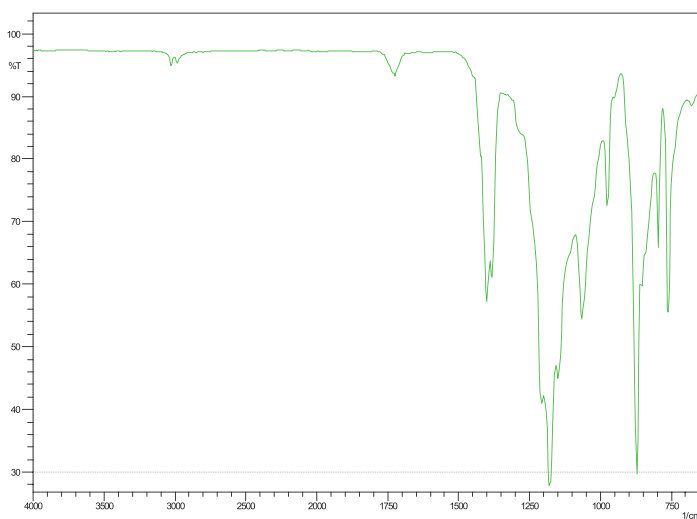


图2 PVDF 树脂的红外谱图

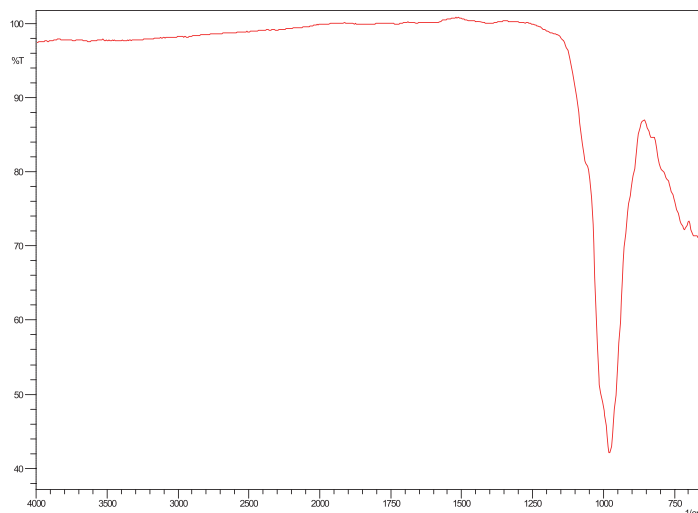


图3 颜填料的红外谱图

■ 结果讨论

如何判断丙烯酸树脂已经分离完全？

1 假如在 FTIR 测试时，发现 PVDF 中 1730cm^{-1} 处有很强的吸收峰，则可判断没有分离完全。

解决办法：增多萃取次数 & 增加萃取时间。

2 有机颜料的影响

如果有有机颜料在 1730 处有峰，观察其它位置，确定是不是因丙烯酸树脂的影响

3 不溶性热固型丙烯酸树脂的影响

此类型因素主要影响颜填料的测量，可能包裹在有机颜填料里面，在颜填料测试时可造成干扰，利用马弗炉可消除此类影响。

如何判断 PVDF 与颜填料分离完全？

1 FTIR 表征颜填料

颜填料无明显 PVDF 的特征峰，如 871cm^{-1} 、 1149cm^{-1} 、 1180cm^{-1} 等。此处影响因素主要有：有机颜填料、萃取次数跟时间、搅拌是否均匀（防止大颗粒包裹 PVDF）。

2 不同种类的色漆所需要的萃取次数跟萃取时间不同

金属漆所需次数跟时间最少，针对面漆还要加大萃取时间增多萃取次数（以少量多次为宜）。

通过岛津高分辨率的红外分光光谱仪的检测，可以很明确的判断丙烯酸树脂与 PVDF 树脂的分离以及 PVDF 树脂与颜填料的分离；岛津 ATR 附件的使用大大减少了传统制样技术 -- 压片法所需要的时间，操作简单，两方面的优势很好的解决了氟碳树脂含量测定的问题。