

研究简报

聚乙烯薄膜中微量羰基的紫外分析法

——薄膜中苯腈的生成及其影响因素*

陈忠汉 宋玉春 韩步瀛 姜承德 张秀华 刘福菊

(中国科学院长春应用化学研究所)

将分析有机物中 2, 4-二硝基苯腈的紫外光谱法(简称 DNPH-UV 法)^[1,2]用于固体高分子材料的羰基检测,在 70 年代才有报道^[3-11]。Kato^[5,6]利用 DNPH-UV 法和红外光谱法(IR 法)跟踪聚乙烯薄膜在光氧化中羰基的生成数据,两者的检测灵敏度几乎相同,而 Johnson 等^[10]用前一方法曾检出聚乙烯薄膜中有极少量羰基存在,但缺少相应的 IR 数据,其灵敏度难以判断。此外,在应用 DNPH-UV 法时,所规定的反应条件也不同^[3-10],对影响反应的各种因素,特别是对检测灵敏度的影响,仍缺乏资料。因此本文以聚乙烯薄膜为对象,对样品的氧化程度、厚度及其反应条件和反应液的组分等进行了研究。

实 验 部 分

1. 聚乙烯薄膜 为农用通用低密度聚乙烯(F 208)吹塑薄膜。按标准方法测定熔融指数为 1.40 克/10 分钟。按密度梯度管法测得密度为 0.922 克/毫升。厚度控制在 0.10 ± 0.01 毫米内。

2. 羰基反应 苯腈衍生物(纯度不低于 99.0%)1 克、无水乙醇(分析纯)100 毫升、蒸馏水 5 毫升、浓盐酸 5 毫升混合、迴流 1 小时(用前配制),然后按薄膜量(每 1.0 × 4.0 厘米²约用 20 毫升)移入带磨口特制玻璃反应器内,装冷凝管并置于恒温水浴中。待到达指定温度后,将薄膜浸入,反应后取出,用乙醇反复洗涤,干燥备用。

3. 光谱测定 紫外光谱测定采用岛津双光束 UV-200 型记录式分光光度计;红外光谱测定采用 Unicam SP-1050 型分光光度计,所有吸光度均按基线法确定。

结 果 与 讨 论

1. 薄膜羰基反应产物的紫外光谱特征

图 1、2 分别为聚乙烯薄膜的红外和紫外吸收光谱,未经户外曝露薄膜在所指红外和紫外区域内均无吸收峰,但与苯腈衍生物反应后,则在紫外区有明显的吸收峰,其波长随反应剂而异——盐酸苯腈(PHHC)为 270 毫微米;2, 4-二硝基苯腈(DNPH)为 354 毫微米。经户外曝露并与苯腈衍生物反应后的薄膜,其在紫外区的特征吸收波长与未经曝露的相应薄膜一致。吸收峰强度也依反应剂不同而差别很大,但均远高于红外羰基区的吸收。

由于聚乙烯薄膜与 DNPH 反应后的紫外特征吸收波长(354 毫微米)与 DNPH 本身的吸收波长(350 毫微米)相近,因此必须弄清检测结果是否有游离反应剂的贡献。另

* 1979 年 7 月 16 日收到。

外, 从上述结果看, 采用 PHHC 反应剂似有优点 (吸收峰强度较高), 但尚未有人采用, 也需进一步考察它对检测结果的影响。

由于 DNPH 溶于热乙醇, 据此首先以不同浓度 DNPH 反应的薄膜对比了正常洗涤 (冷乙醇洗涤三次) 和热乙醇 (78℃) 萃取的效应, 其次又对比了三种不同氧化程度的聚乙烯薄膜分别用 DNPH 和 PHHC 处理后的溶剂萃取效应, 结果表明, 对于 DNPH 所得结果与溶剂浸泡时间无关, 而对 PHHC, 则溶剂浸泡时间影响显著。

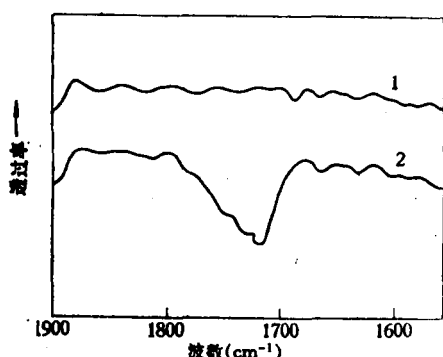


图 1 聚乙烯薄膜在红外羰基区的吸收光谱

1 原始膜; 2 户外曝露膜

2. 影响苯腈生成若干因素的考察

(1) 反应时间的效应 对于聚乙烯薄膜与 DNPH 的反应, 有些文献采用室温下反应 5—15 分钟^[3,5,89], 有些虽做了反应时间的影响^[6,10], 但未说明与样品氧化程度的关系, 我们在 72℃ 下的试验结果表明 (图 3), 不同氧化程度的聚乙烯薄膜, 反应后所测得的紫外吸光度均随反应时间增加而趋向一固定值 (称极限吸光度), 但达到这一极限值所需时间, 则起始羰基含量越低, 时间越短。

(2) 反应温度的依赖性 从预备试验获知, 温度不仅影响苯腈的生成速度, 而且还影响到苯腈的最终生成量。为考核温度的影响, 采用同一氧化程度的薄膜在不同温度下反应, 以达到吸光度极限的时间为准, 结果 (图 4) 表明, 在 72℃ 以前, 苯腈生成量随温度提高近乎线性增大, 此后不再提高。

(3) 反应液组成的影响 图 5 说明, 反应液中盐酸含量对薄膜与 DNPH 反应并无影响, 但不加盐酸则初始速度下降, 极限吸光度变小。用氨水中和 ($\text{pH} = 7$) 时, 初始反应

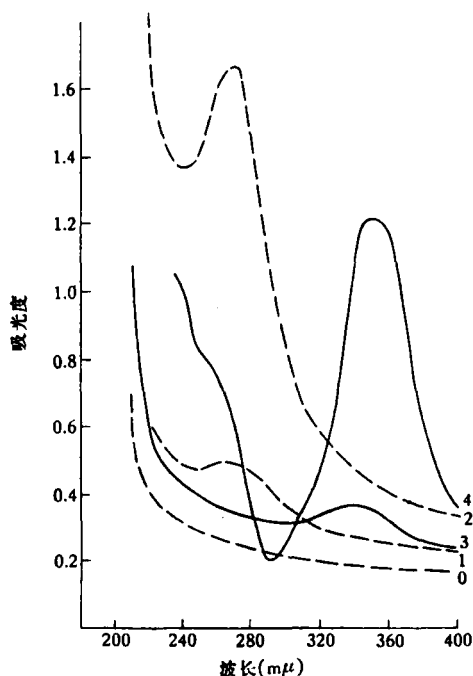


图 2 聚乙烯薄膜与苯腈衍生物反应后的紫外吸收光谱

1、2 盐酸苯腈反应后; 3、4 2,4-二硝基苯腈反应后; 0、1、3 原始膜; 2、4 户外曝露膜

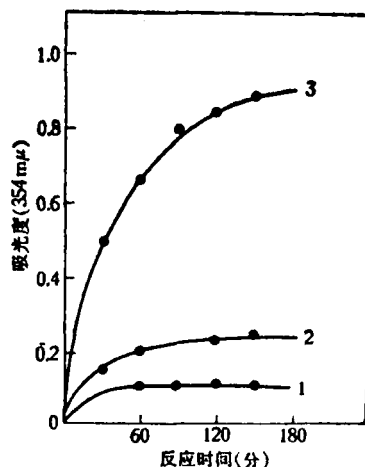


图 3 聚乙烯薄膜的吸光度与其羰基反应时间的关系 (反应温度 72℃)

1 原始膜; 2 热氧化膜; 3 户外曝露膜

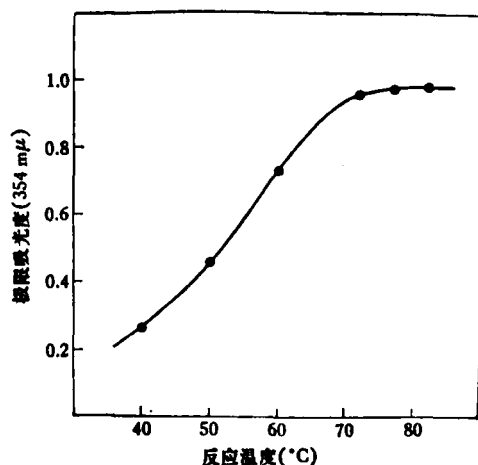


图4 经羧基反应聚乙烯薄膜的
极限吸光度与反应温度的关系

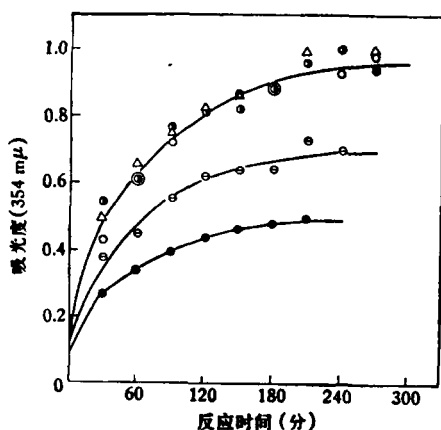


图5 反应液酸度对薄膜吸光度
及羧基反应时间的影响

○、○、△ 分别为 1、2、5 毫升 HCl;
○ 不加 HCl; ● 用氨水中和 pH=7

速度进一步降低,极限吸光度再次减小,至于反应液中加水量(2—5 毫升)和反应剂浓度的变化(0.5—1.0%)均对结果无影响或影响很小。

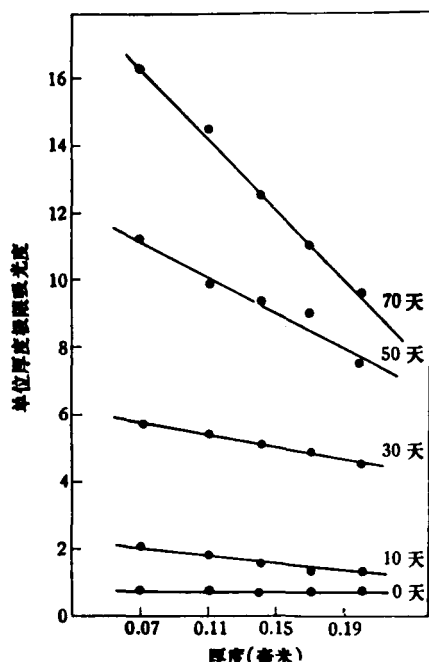


图6 不同氧化程度的薄膜经羧基反应后,
单位厚度极限吸光度与薄膜厚度的关系

(4) 薄膜厚度的作用 选取厚度为 0.07—0.20 毫米的试样进行户外曝露,定期取样并用 DNPH 处理,测定极限吸光度,以单位厚度吸光度对厚度作图,即图 6。从图可见,厚度极限对测定结果的影响随氧化程度加深而增大。鉴于薄膜厚度影响的因素很多,拟另文讨论,在此仅说明测定结果的正确评价,必须注意薄膜厚度的可比条件。

3. 关于精密度和检测灵敏度的估价

由上述结果可见,利用 DNPH 反应以评价薄膜中羧基含量,如果严格控制实验条件,则结果的重复性良好,精密度令人满意。如当薄膜控制在 0.10 ± 0.02 毫米范围内,不同来源或羧基反应程度不同的样品,每一样品经三次 DNPH 重复试验所得的紫外吸光度,差别均在仪器误差(吸光度 $\pm 0.01—0.02$)之内。

为了估计此法的灵敏度及检出羧基量的数量级,我们对经户外曝露后的样品,选取其在红外羧基区既出现有吸收,又经 DNPH 反应后在紫外的吸收虽很高,但仍在仪器记录范围之内,这样得到的红外和紫外的吸光度,根据朗伯-比尔定律以估计两者克分子消光系数之比,结果如表 1。由表可见,用 DNPH 反应检出的薄膜中羧基含量,比文献中广泛采用的红外光谱法灵敏度约高两个数量级,因而可以做为一种灵敏的微量羧基检测方法。

表 1 薄膜的红外及苯肼反应后紫外吸光度的比较

样 品	A_{1715} /毫米 (IR 法测得羰基吸光度)	A_{334} /毫米 (DNPH-UV 法测得的吸光度)	A_{334}/A_{1715}
PW-B	0.18	11.8	0.66×10^3
IW	0.16	15.5	0.97×10^3
PW	0.22	13.5	0.61×10^3
C ₁ W-R-2	0.19	12.7	0.67×10^3
C ₁ W-R-3	0.12	11.2	0.93×10^3
背-1	0.11	8.1	0.73×10^3
背-2	0.15	8.2	0.55×10^3
背-3	0.14	8.8	0.63×10^3
背-4	0.12	7.5	0.63×10^3
背-5	0.20	12.1	0.61×10^3
平 均			0.70×10^3

参 考 文 献

- [1] Jones, L., Holmes, J., Seligman, R. B., *Anal. Chem.*, **28**, 191(1956).
- [2] Bellsle, J., *Anal. Chim. Acta*, **43**, 515(1968).
- [3] Kato, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2115(1971).
- [4] Kato, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 105(1973).
- [5] 加藤浩一郎, 高分子化学, **30**(336), 177(1973).
- [6] Kato, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2449, 3087(1974).
- [7] Kato, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 951; 1593(1974).
- [8] Kato, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 245(1976).
- [9] Kato, K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2735(1977).
- [10] Johnson, M., Williams, M. E., *Eur. Polym. J.*, **12**, 843(1976).
- [11] Menzek, T. L., Mayo, F. R., *ACS. Polym. Prepr.*, **19**(1), 679(1978).

A UV SPECTROSCOPIC METHOD FOR DETECTING TRACES OF CARBONYL GROUP IN PE FILMS

— FORMATION OF PHENYLHYDRAZONE FORMED ON
THE FILMS AND THE EFFECT OF VARIOUS FACTORS

Chen Zhonghan, Song Yuchun, Han Buyeng,

Jiang Chengde, Zhang Xiuhua and Liu Fujun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

It has been found that the reaction between a PE film containing carbonyl groups and 2,4-dinitrophenylhydrazine can lead to the formation of corresponding hydrazone on the film. Change in the amount of hydrazone was monitored by UV spectrometry, and the effect of various factors on this reaction was studied. The present method can be used for detecting traces of carbonyl groups formed by oxidation during the processing of polymers with a sensitivity being 100 times higher than that with IR spectrometry.