

红外光谱法测定聚醚硅油中含氢硅油的含量

王文波, 申书昌, 安红

齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006

摘要 以烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)和含氢硅油为原料,以辛酸亚锡为催化剂,甲苯作溶剂,采用溶液聚合的方法合成了一种新型聚醚硅油。用红外光谱法对合成样品中残留的含氢硅油进行定量分析,利用含氢硅油中 Si—H 键在 $2\,167\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,选择司班-60 作为内标物,以朗伯-比尔定律为理论依据,推导出样品和内标物的吸光度比(Y)与质量比(X)的线性关系式为 $Y = kX$ (k 为常数),从而建立了直接红外光谱法测定聚醚硅油中含氢硅油含量的方法。实验测定内标工作曲线为 $Y = 2.072\,1X + 0.296\,3$, 相关系数 $r^2 = 0.998\,9$, 通过对方法重现性和回收率的测定,得到了较为满意的结果。该法是确定合成聚醚硅油产品的反应程度和控制产品质量的一种必要手段,同时为调整聚醚硅油的性能提供了依据;从而确定了最佳合成工艺路线及工艺条件。将合成的聚合物经处理后进行了应用实验,该聚合物对醇系和苯系化合物的萃取效果很好,具有广泛的应用前景。

主题词 红外光谱法; 聚醚硅油; 含氢硅油

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)04-0643-03

引言

利用红外光谱法研究反应过程是一种行之有效的方[1]。含氢硅油含量的大小是聚醚硅油产品的一个重要指标,测量的传统方法主要有化学法、容量法[2]、间接红外光谱法[3]、分光光度法[4]、核磁共振法[5]和极谱法[6]等。用化学法测定其含量是基于 Si—H 与 Br_2 在酸性条件下反应测定的,但是由于测定体系的影响,常干扰 Si—H 的测定。而红外光谱法无此干扰[7]。本文利用含氢硅油中 Si—H 伸缩振动在 $2\,167\text{ cm}^{-1}$ 的吸收做定量分析峰,以红外光谱法测定聚醚硅油中残留含氢硅油的含量,建立了直接红外光谱法测定聚醚硅油中含氢硅油含量的方法,该方法具有简便、量小、准确、快速的特点,具有一定的实际应用价值。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Spectrum one 型傅里叶变换红外光谱仪, WS70-1 型红外线快速干燥箱,有机制备仪一套;氯化钠、乙酸乙酯、石油醚、液体石蜡、司班 60、甲醇、乙醇、苯、甲苯、二甲苯均为分析纯,烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、含氢硅油为工业级。

1.2 聚醚硅油的合成

1.2.1 烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)的提纯

由于 OP-10 的生产过程中都使用环氧乙烷,且环氧乙烷容易生成聚乙二醇而影响产品纯度,因此在使用前要除去聚乙二醇。

用天平称取 100 g 样品,用 100 mL 乙酸乙酯溶解。在 35℃ 温度水浴中,用 40 mL 饱和氯化钠溶液反复萃取 3 次。每次萃取要充分摇动,待完全分层后,放出水层。将乙酸乙酯层放入 250 mL 烧杯中,在 70℃ 水浴中将乙酸乙酯蒸干。将蒸干物质放入红外干燥箱中,在 50℃ 下烘烤约 3~5 h。

1.2.2 OP 型聚醚硅油的合成

实验以 OP-10 和含氢硅油为原料,辛酸亚锡为催化剂,甲苯作溶剂,主要步骤是:将全部溶剂、OP-10、含氢硅油和催化剂辛酸亚锡加入聚合釜内,在回流条件下和一定温度下,反应一定时间后,得到聚醚硅油产品。

1.3 聚醚硅油中含氢硅油含量的测定

1.3.1 回归方程的确定

分别按质量比约为 1:9, 3:7, 4:6, 1:1, 6:4, 2:1 的比例准确称取含氢硅油及内标物(司班-60, Spir-60)(准至 $\pm 0.000\,2\text{ g}$)于玛瑙研钵中,充分研磨均匀。对混合样品进行扫描,记录红外吸收光谱图。用基线法分别测量 Si—H 键峰高及内标物特征吸收峰高,算出含氢硅油与内标物峰高

收稿日期: 2004-12-16, 修订日期: 2005-04-21

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(B01-03)资助项目

作者简介: 王文波, 1963 年生, 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院高级实验师

比,再算出含氢硅油与内标物质量比,作吸光度比-质量比的内标工作曲线。

1.3.2 聚醚硅油中含氢硅油含量的测定

将实验合成的聚醚硅油取少量,处理后按同样的方法绘制其红外吸收谱图。

2 结果与讨论

2.1 聚醚硅油中含氢硅油含量的计算

2.1.1 理论依据

红外光谱法进行定量分析的基本依据是朗伯-比尔定律,其关系

$$A = \varepsilon bc \quad (1)$$

式中 A 为吸收值, ε 为摩尔吸光系数, b 为样品槽厚度, c 为样品摩尔浓度。对于样品中某一官能团: $A_1 = \varepsilon_1 b_1 c_1$, 同理, 对另一官能团: $A_2 = \varepsilon_2 b_2 c_2$, 因此

$$A_1/A_2 = (\varepsilon_1 b_1 c_1)/(\varepsilon_2 b_2 c_2) \quad (2)$$

而在同一次样品测试中

$$b_1 = b_2 \quad (3)$$

又因为 $c_1 = m_1/M_1 v_1$, $c_2 = m_2/M_2 v_2$, 且 $v_1 = v_2$, 所以有

$$c_1/c_2 = m_1 M_2 / m_2 M_1 \quad (4)$$

且 ε_1 , ε_2 , M_1 , M_2 为某一常数, 将(3), (4)式代入(2)式, 得

$$A_1/A_2 = k(m_1/m_2) \quad (5)$$

因此, 两种物质的吸收值比与其相应的质量比成比例, 故可用内标准曲线法测定含氢硅油的含量。

2.1.2 回归方程的确定

聚醚硅油加内标物的红外吸收谱图如图 1 所示。

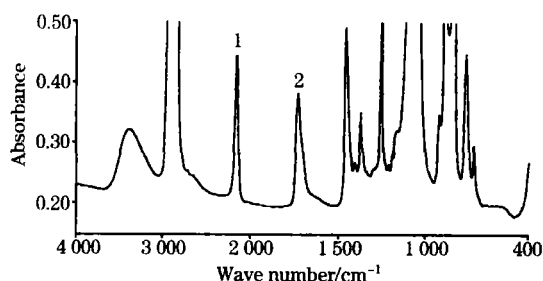


Fig 1 Infrared absorption spectra of polymer

1: Characteristic absorption peak of hydrogenous silicon oil;

2: Characteristic absorption peak of span-60

混合标准溶液数据见表 1, 根据(5)式, 两峰的吸收值比与其质量比成一定比例, 因此, 计算求得: 相关系数 $r^2 = 0.9989$, 回归方程为

$$y = 0.2963 + 2.0721x \quad (6)$$

Table 1 Data of mix standard solution

含氢硅油-内标质量比(x)	0.115	0.431	0.666	0.986	1.433	1.876
含氢硅油-内标吸收值比(y)	0.492	1.176	1.755	2.356	3.229	4.180

2.1.3 聚醚硅油中含氢硅油含量的计算

计算出聚醚硅油红外吸收谱图中两种物质的吸收值比, 通过回归方程求得相应的质量比, 进而可计算出含氢硅油的含量。

2.2 方法精密度

取聚醚硅油样品, 进行相应处理后在相同条件下进行红外吸收值测定($n=5$), 算出每次的吸收值比, 由(6)式可计算出含氢硅油的含量, 结果见表 2。

Table 2 Precisions of the method

样品	含氢硅油含量/ %	平均值/ %	标准偏差/ S	RSD/ %
1	1.33			
2	1.38			
3	1.33	1.33	0.035	2.631
4	1.28			
5	1.33			

表中的相对标准偏差为 2.631%, 说明测量的精密度比较好。

2.3 回收率的测定

对 3 组聚醚硅油样品进行加标回收试验, 结果表明: 待测物的加标回收率为 95.90%~103.37%, 测定结果见表 3。

Table 3 Average recovery

样品	原有量/ ($1 \times 10^{-3}g$)	标准加入量/ g	检出量/ g	回收率/ %
1	6.7830	0.0451	0.0458	100.05
2	6.5037	0.0183	0.0182	95.90
3	5.4397	0.0462	0.0483	103.37

3 结 论

通过精密度和回收率的测定, 证明了用红外光谱法测定聚醚硅油中含氢硅油的含量是一种快速、准确的测试方法, 同时为调整聚醚硅油的性能提供了依据。

参 考 文 献

- [1] QIU Jiang, PAN Hong-chun, HAN Chong-jia, et al(邱江,潘红春,韩崇家,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 831.
- [2] Claus Harzдор. Z. Anal. (Ger.), 1971, 246(3): 192.
- [3] Olson P B, et al. Anal. Chem., 1971, 44(1): 182.
- [4] Chojnnowsk Julian, Mazurek Mielzylslaw. Analyst, 1976, 101: 286.
- [5] HU Geng-yuan, SUN Jia-zeng, LIN Ze-chen(胡耿源,孙家增,林泽琛). Fine Chemicals(精细化工), 1991, 8(4): 45.
- [6] Elzbjeta Wojtynska. Polmery(Warsaw), 1979, 24(6): 197.
- [7] WANG Zheng-xi, SUN Dao-tong, CAO Li-qun(王正熙,孙道桐,曹立群). Silicone Material and Application(有机硅材料及应用), 1994, (5): 12.

Determination of Polyether Silicon Oil by IR

WANG Wen-bo, SHEN Shu-chang, AN Hong

School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China

Abstract In the present paper, with polyoxyethylene(10) octylphenol ether and hydrogenous silicon oil used as raw materials, and stannous octoate used as catalyst, polyoxyethylene(10) octylphenol ether-hydrogenous silicon oil polymer was synthesized in toluene solvent. Residual hydrogenous silicon oil in the polymer was determined by IR. There is a characteristic peak at 2167 cm^{-1} for Si—H bond in hydrogenous silicon oil. Using spm-60 as internal standard, depending Lambert-Beer law and some calculation process, the linear relation between the absorbance ratio (y) and the mass ratio (x) of sample was obtained. The linear regression equation is $y = 2.072x + 0.2963$ with a correlation coefficient (r^2) of 0.9989. The experimental results of the precisions and recoveries are satisfactory. An IR method to determine the content of hydrogenous silicon oil in polyether was established. The method is very necessary for confirming the reaction extent and controlling product quality and adjusting polyether silicon oil characters. The best process parameter was chosen in experiments. The polyether has good characteristics for extracting alcohols and benzene homologues with bright future of application.

Keywords Infrared spectroscopy; Polyether silicon oil; Hydrogenous silicon oil

(Received Dec. 16, 2004; accepted Apr. 21, 2005)