

聚合物复合膜的红外显微成像分析

柳洪超 尤瑜生 吴立军

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 采用傅里叶变换红外显微成像光谱仪对聚合物复合膜进行了定性分析。结果表明,该复合膜为7层对称结构,分别由(乙烯/丙烯)共聚物、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氨酯等组成。该技术可以实现聚合物多层复合膜的快速定性分析,这对聚合物多层复合膜行业的质量控制和多层复合膜的研发具有重要的现实意义。

关键词 傅里叶变换红外光谱 红外显微 聚合物 复合膜 红外成像

聚合物多层复合膜广泛应用于各种工业领域^[1-3]。在食品包装行业,聚合物多层复合膜不仅可以用来保存食品,保持食品的香气和风味,而且可以延长保存期限。对多层复合膜行业来说,薄膜的质量和成分控制非常重要,必须快速分析其成分。聚合物多层复合膜的上下表面可以用衰减全反射光谱(ATR)技术表征,但如何鉴别表征中间层材料一直是个难题。多层复合膜各层均为透明聚合物,层与层之间没有明显的界面,依靠传统的技术难以获得满意的结论。

红外显微成像技术是近十几年来发展起来的一种新技术,其综合了红外光谱的准确定性和显微成像的微观可视化,通过采集点的红外光谱图,可以准确地判断物质成分。红外显微成像技术在微观区域的物质的定性分析领域已经得到了广泛应用^[4-10]。

笔者采用傅里叶红外显微成像仪分析了聚合物多层复合膜。实验结果表明,傅里叶红外显微成像技术可以实现薄膜的快速定性分析,对于聚合物多层复合膜的质量控制和新产品的研发具有重要的现实意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚合物多层复合膜:市售。

1.2 仪器、设备

傅里叶变换红外显微成像光谱仪:Spotlight 300型,美国Perkin Elmer公司;

切片机:RM 2155型,最小切片厚度1.0 μm ,德国Leica公司。

1.3 测试与表征

(1) 扫描样品的可见图像

使用样品台控制器的摇杆,将试样移到透射可见光路下。上下旋转控制器的摇杆,直到可见图像清晰为止。点击自动聚焦按钮,仪器自动调整光路,

使样品处在可见图像最清晰的位置,此处应该也是红外图像能量最大位置。

(2) 扫描样品的红外图像总吸收图

选择可见图像上需扫描的位置。设置红外分辨率为4 cm^{-1} ,单点扫描次数32次,以6.25 μm 分辨率扫描样品的透射红外光谱图像。

2 结果与讨论

2.1 红外分析区域的选择

聚合物的红外吸收比较强,为了得到效果较好的红外谱图,必须选择一定厚度的薄膜,一般为20~50 μm 。此外,为得到聚合物复合膜中间层材料的信息,需采用显微透射采样技术,即采用切片机在薄膜横断面位置切成30 μm 厚的薄片,然后将其放在显微镜样品平台上,移动平台选择合适的位置可得到一张能够反映样品全貌的可见图,如图1所示。

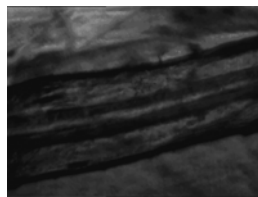


图1 样品横断面的可见图

2.2 多层膜的红外图像表征

不同的物质具有不同的分子结构,因此就会吸收不同的红外辐射能量而产生相应的红外吸收光谱,据此可以选择特定的波数,做出单波长图像。笔者选择1743 cm^{-1} 处的羰基吸收振动峰作为成像的基准峰,以此为基准的红外谱图如图2所示。在图2中,1处颜色表示吸收峰强度最大,2处颜色表示吸收峰强度最小,颜色的深浅表明了样品的化学成分分布的不均匀性。根据颜色的不同可以知道该聚合物复合膜总共有7层,为对称结构。

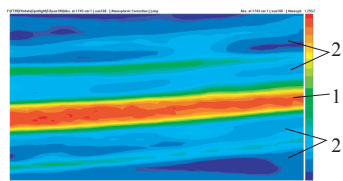
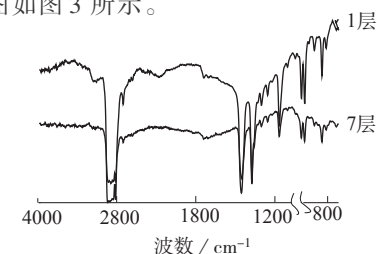


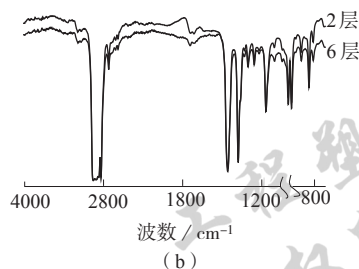
图2 单波长图像

2.3 复合膜的各层成分分析

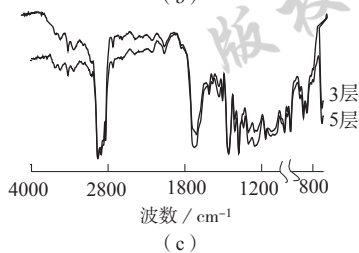
在仪器的操作软件上用鼠标点击具有图2上有代表性的位置进行单点扫描,得到的复合膜各层一维光谱图如图3所示。



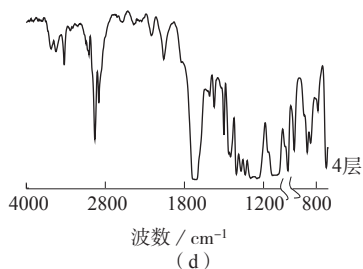
(a)



(b)



(c)



(d)

a—第1、7层的红外光谱图; b—第2、6层的红外光谱图;

c—第3、5层的红外光谱图; d—第4层的红外光谱图

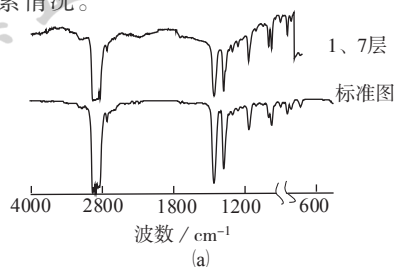
图3 各层的红外光谱图

利用红外光谱进行定性分析,需要对所得红外光谱进行解释。首先采用吸收带(最强吸收峰、特征吸收峰)对其进行初步定性,然后采用直接比较法实现最终定性。

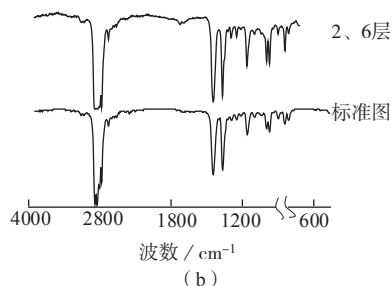
在图3a、b中,1470、1380 cm^{-1} 处为最强吸收

峰,其中1470 cm^{-1} 处为甲基和亚甲基的弯曲振动峰,1380 cm^{-1} 处为甲基的弯曲振动峰,由此可初步判定该物质为聚烯烃。由图3c可知,1725 cm^{-1} 处为C=O吸收振动峰,1533 cm^{-1} 处为N—H弯曲振动和C—H伸缩振动的组合吸收峰,1240 cm^{-1} 处是由于C—N—H振动产生的,这些吸收峰均为聚氨酯特征峰,初步判断该物质为聚氨酯。由图3d可知,1730 cm^{-1} 处为羰基伸缩振动吸收峰,1275 cm^{-1} 处为与羰基相连的C—O伸缩振动吸收峰,1600、1500 cm^{-1} 处为苯环上C=O的振动吸收峰,740 cm^{-1} 处的峰是由于苯环上的氢面外弯曲振动引起的,可初步判断该物质为含有苯环的酯类物质。

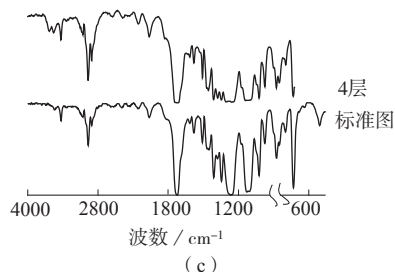
直接比较法是将未知谱图与标准谱图进行全谱图比较,若一致则可确认该物质。随着计算机检索技术的发展,直接比较法(红外谱图库检索)在红外谱图解释方面得到了广泛应用。考虑到样品的实际用途和物理状态的情况下,若谱图与检索谱图的匹配率很高,就可实现准确性,图4为本试验所得谱图的检索情况。



(a)



(b)



(c)

a—1、7层,匹配率96.3%; b—2、6层,匹配率97.5%;

c—4层,匹配率92.1%

图4 所得谱图的检索情况

由图4检索结果可知,第1、7层的红外谱图与

(乙烯/丙烯)共聚物的红外谱图一致,第2、6层的红外谱图与聚丙烯的红外谱图一致,第4层的红外谱图与聚对苯二甲酸乙二酯的红外谱图一致,由此可知,第1、7层材质为(乙烯/丙烯)共聚物,第2、6层材质为聚丙烯,第4层为聚对苯二甲酸乙二酯。而第3、5层没有得到匹配率很高的红外谱图,只能确定该物质为聚氨酯,若需进一步分析其为何种聚氨酯,则需先将其水解,然后用色谱、质谱等手段进行定性分析。

3 结论

采用傅里叶变换红外显微成像仪分析聚合物多层膜具有快速、准确度高等优点。经该仪器分析得知,此聚合物复合膜从中间到两边的成分为聚对苯二甲酸乙二酯、聚氨酯、聚丙烯和(丙烯/乙烯)共聚物。

参考文献

- [1] 陈玉胜,贺爱忠,王虹,等.HB-2五层共挤高阻隔包装复合膜研制与应用前景[J].包装工程,2005,25(3):14-15.

- [2] 李红艳.塑料包装薄膜的最新发展[J].中国塑料,2000,14(10):15-20.
- [3] 陈杰.多层共挤复合膜的生产和应用[J].合成树脂及塑料,1996,13(2):45-48.
- [4] 周鑫.聚合物复合材料相容性的傅立叶变换红外光谱显微成像研究[D].北京:北京化工大学,2008.
- [5] Benito J G. The nature of the structural gradient in epoxy curing at a glass fiber/epoxy matrix interface using FTIR imaging[J]. Journal of Colloid Interface Sci, 2003, 267(2): 326-332.
- [6] Kazarian S G, Chan K L A. Applications of ATR-FTIR spectroscopic imaging to biomedical samples[J]. Biochimica et Biophysica Acta, 2006, 1758(7): 858-867.
- [7] 黄涛宏,吴天明. FTIR显微镜/ATR物镜法检测圆珠笔的研究[J].光谱学与光谱分析,2007,27(11):2200-2202.
- [8] 雷华.全自动傅里叶变换红外显微镜及红外图象技术进展[J].光谱学与光谱分析,2000,20(5):687-688.
- [9] 杨军.衰减全反射红外显微光谱法研究炭黑补强橡胶的老化[J].橡胶参考资料,2007,39(3):28-30.
- [10] 李美超,胡佳琦,刘艳娜,等.红外光谱法研究苯胺和环氧丙烷的共聚机理及共聚物的表征[J].高等学校化学学报,2008,29(8):1544-1548.

QUALITATIVE ANALYSIS OF POLYMER LAMINATED FILM USING INFRARED MICRO-IMAGING SPECTROMETER

Liu Hongchao, You Yusheng, Wu Lijun

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Qualitative analysis of plastic laminated film was carried out by using fourier transform infrared micro-imaging spectrometer. The results showed that composition of laminated film was ethylene propylene copolymer, polypropylene, polyethylene terephthalate, polyurethane, and so on. The plastics laminated film was seven multi-layer of symmetrical structure. Fourier transform infrared micro-imaging technology could carry out rapid qualitative analysis of multi-layer plastic laminated film, which had important practical significance for quality control and research of multi-layer polymer composite film.

KEYWORDS fourier transform infrared spectrum, infrared microscopy, polymer, laminated film, infrared imaging

诚邀共聚 共塑未来

——和氏璧化工成功主办华南橡塑峰会

2010年1月16日,由和氏璧化工主办的华南橡塑峰会在东莞科学技术博物馆顺利举行。此次峰会以《诚邀共聚 共塑未来》为主题,邀请到了华南地区知名改性企业银禧工程塑料、金发科技、深圳普立万等80多家客户,共197位来宾出席。大会由和氏璧化工中南区销售总监黄海英女士致开幕欢迎词、产品总监沈梦川先生介绍助剂整体解决方案、市场部经理刘科英女士介绍KM知识管理系统;广东省塑料工业协会会长符岸先生、深圳市塑胶协会会长王文广先生、银禧科技傅铁博士就改性行业的发展趋势和技术创新趋势分别发表了精彩演讲。

此次橡塑峰会吸引到了华南地区众多专业媒体的热情参与——《PT现代塑料》、《塑料制造》、《华南橡胶》、《现代塑料工业》等多家新闻媒体均亮相本次会议,并将会对此次

会议盛况在后续做相应的宣传报道。

由和氏璧化工主办的华南橡塑峰会成功落幕,期间为业界同仁提供了一个良好的互动交流平台,为该公司专业进军改性行业塑造了一个良好的品牌大公司的形象。(任倩瑜)

江西理工大成功研制丙烯酸改性快干醇酸树脂

江西理工大学成功研制出一种成本低廉的丙烯酸改性快干醇酸树脂,并获得国家专利。

随着生活、生产节奏加快,许多工程要求油漆在保证性能的前提下,能够快速干燥成膜。目前常用的硝酸纤维素、氯乙烯、氯化橡胶、热塑性丙烯酸等树脂虽可以实现快干,但价格昂贵,使用范围存在局限。江西理工大学科研人员通过多次酯化法制备的丙烯酸改性快干醇酸树脂,既保留了醇酸树脂丰满度好、容易施工等特点,又继承了热塑性丙烯酸树脂快干的特点,增强了耐候、耐盐、耐水、耐盐雾性能,且成本较低,性价比优势明显。(中聚网)