

高分子材料的 中红外光谱鉴别

引言

当今，合成高分子材料广泛应用于各行各业，例如食品、汽车和包装材料等。最终塑料产品的质量决定于其制造过程中所使用的高分子或高分子混合物材料的质量，因此为确保所使用原材料的品质，在制造过程的每一步都对原材料进行识别验证和质量测试是十分必要的。

红外光谱（IR）非常适用于高分子原材料和终产品的定性分析、高分子混合物的成分定量分析以及中间产品分析。红外光谱是一种可靠、快速、成本低廉的分析方法。本应用报告描述了典型高分子样品红外光谱测试和解析的几种方式，并将其应用于一些工业用高分子材料的识别。结构紧凑、坚实耐用的Spectrum Two™ FT-IR光谱仪支持多种适用于高分子材料分析的透射和反射采样附件，配置的高分子资源包（Polymer Resource Pack）更可以提供全面的样品信息和使用建议，从而协助您以最简便的方式获得高品质的光谱并提取全面有效的信息。

中红外光谱

红外光谱产生于物质对激发其分子振动的光的吸收。光谱中吸收峰的位置表明了分子中某些特定官能团的存在与否，而光谱整体则构成了可以用于鉴别样品的“指纹”。两张光谱之间的差异说明对应的两个样品由不同的成分组成。

图1所示为几种常见高分子——聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)和聚四氟乙烯(PTFE)——的红外光谱，使用PerkinElmer Spectrum Two FT-IR光谱仪和UATR采样附件（如图2所示）测得。这些光谱间的显著差异使得通过视觉观察即可马上鉴别不同的材料。进一步的光谱解析可以提供丰富的结构信息：例如，观察 2950 cm^{-1} 附近的C-H伸缩振动区域，PE和PP的差异源自其中甲基和亚甲基比例的不同。PS在 3000 cm^{-1} 以上区域有吸收峰，表明芳香基团的存在。PTFE中完全不含C-H基团，因而此处弱峰的出现是由于杂质或表面污染的存在。

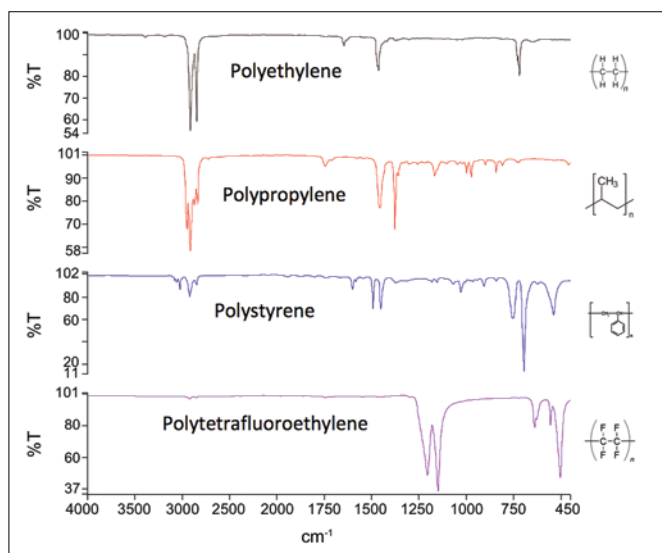


图1 常见高分子的中红外光谱。



图2 Spectrum Two FT-IR光谱仪和UATR采样附件。

采样方法

选择适当的采样方法和样品预处理措施对于获得优质的测试结果是非常关键的。方法是否合适决定于要分析的样品的类型、形态和数量。高分子样品可能具有不同的形态，如表1所示。透射测试要求光程较短，可以将样品压成薄膜，或者通过溶剂浇铸获得可溶性样品的薄膜。另外，就是目前高分子光谱测试中最流行的采样方法-衰减全反射(ATR)。该测试方法中，样品被按压在金刚石、硒化锌或者锗晶体上，测量其对于红外光的吸收。该技术很少或完全不需要样品预处理，即可得到可靠的高质量光谱曲线。

漫反射方法(DRIFT)也一直被广泛用于高分子测试，特别是对于尺寸太大无法进行ATR测试的样品和需要摩擦取样的样品。

表1 高分子的FT-IR光谱建议采样技术

样品形态	适用技术
薄膜 (<25 μm)	透射
细粉末 (< 2 μm)	透射 (KBr), ATR, DRIFT
大块	DRIFT (摩擦取样)
不规则形状, 片状	ATR, DRIFT (摩擦取样)
可溶于挥发性溶剂	透射 (铸膜)
平坦反射表面	镜面反射, ATR, DRIFT (摩擦取样)
单纤维	ATR或红外显微镜

PerkinElmer高分子资源包 (Polymer Resource Pack) 提供了获得优质样品光谱的操作步骤说明，包括了针对多种类型样品的ATR和透射方法。软件包内的高分子ATR谱库可以用于样品鉴别。

下面以聚苯乙烯为例，说明了几种采样技术的应用。

ATR

样品直接放置于光谱仪附件UATR顶板上。测试过程在30秒内完成，所得光谱如图3所示。

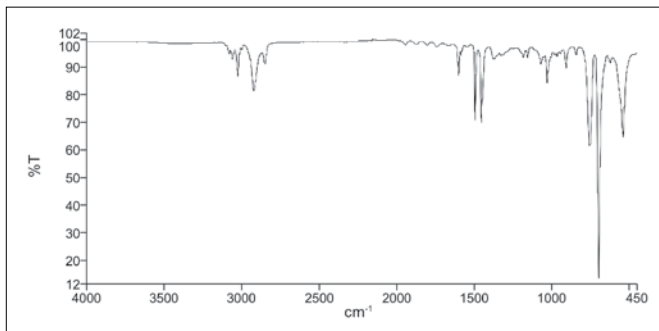


图3塑料样品的ATR光谱。

ATR附件短光程的特点使其易于获得优质的光谱，但需要注意的是，也正因为如此，ATR是一种表面分析技术。如果样品表面不能代表其整体——例如，增塑剂的迁移，则需要测试前对样品进行预处理。另外，如果样品很硬且不平，可能无法直接与晶体充分接触。一般可以采用下述前处理措施：

1. 如果样品较软，用锋利的刀片或解剖刀切割样品，以获得具有新的表面的平坦片状样本，然后将其按压在ATR晶体上。
2. 对于较硬或者颗粒物等球形而难以切割的样品，用干净的平头钳子将样品压平。
3. 其他情况下，样品可以直接进行测试。

ATR光谱与透射光谱有一定的差异，最明显的区别在于有效光程随波长的变化导致的高波数区域吸收峰相对强度弱于透射光谱。这可能会影响到谱库检索，因此，推荐使用ATR谱库，或者在检索之前进行ATR校正（如Spectrum软件所具有的功能）。

铸膜

聚苯乙烯可以溶于二甲苯，因此可以根据下述步骤制备样品薄膜：

1. 将2 g样品溶于10 mL二甲苯。
2. 在加热到40°C的平板上放一张纸巾，然后将可以透过红外光的晶体（如KBr）窗片放在纸巾上。
3. 在晶体窗片上加上2~3滴样品溶液。
4. 使溶剂挥发，得到样品薄膜。

通过上述方法获得的样品薄膜放置于红外光路中，测试其红外光谱（如图4所示）。

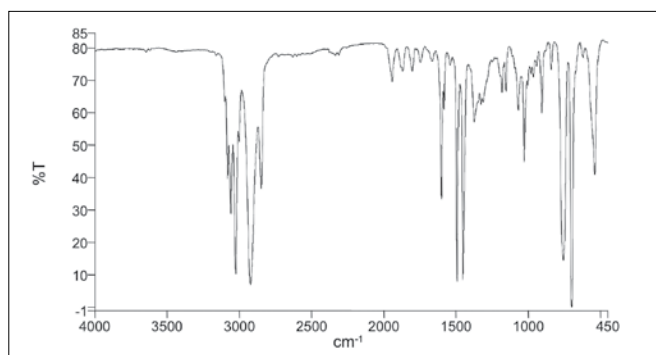


图4 制备成薄膜的塑料样品的透射光谱。

铸膜法比较简单，成本低廉，可以获得优质的光谱。然而，该方法只适用于可溶的高分子，而且耗时较长。

DRIFT（漫反射方法）

另外，上述聚苯乙烯样品使用DRIFT附件和摩擦棒进行测试。光谱背景采集的是干净的摩擦棒。用摩擦棒对样品进行打磨，样品会附着在摩擦棒上，将摩擦棒放置于DRIFT附件中测试。图5所示为测得的光谱。

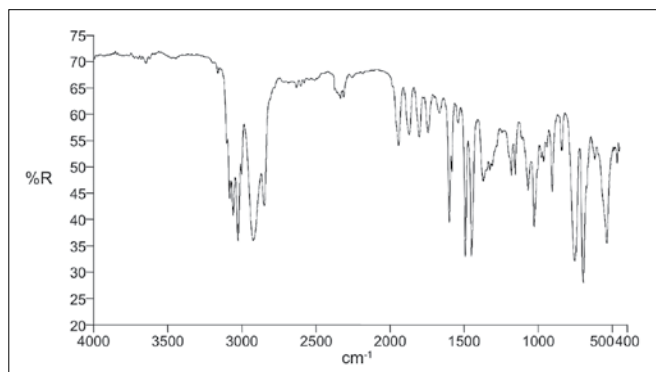


图5 塑料样品的DRIFT光谱。

使用摩擦棒的DRIFT方法为大样品测试提供了便捷的采样方法，但是样品的用量对最终光谱影响较大，相较ATR采样方法对技能水平的要求更高。

工业样品的鉴别

下述为一家汽车配件生产商提供的三个样品：一个车前灯塑料罩、两个黑色的内饰碎片（如图6所示）。实验的目的是使用红外分析识别这些材料的类型和成分。



图6 汽车塑料样品。左：车前灯罩；右：内饰碎片。

如前所述，使用UATR附件获得样品的光谱。车前灯罩上有涂层，在分析之前需将其移除。使用Spectrum 10的Search功能将样品光谱与包含在聚合物QA/QC FT-IR对照包（Polymers QA/QC FT-IR Reference Pack）内的PerkinElmer ATR高分子谱库进行了检索（如图7所示）。结果表明该样品是聚碳酸酯。

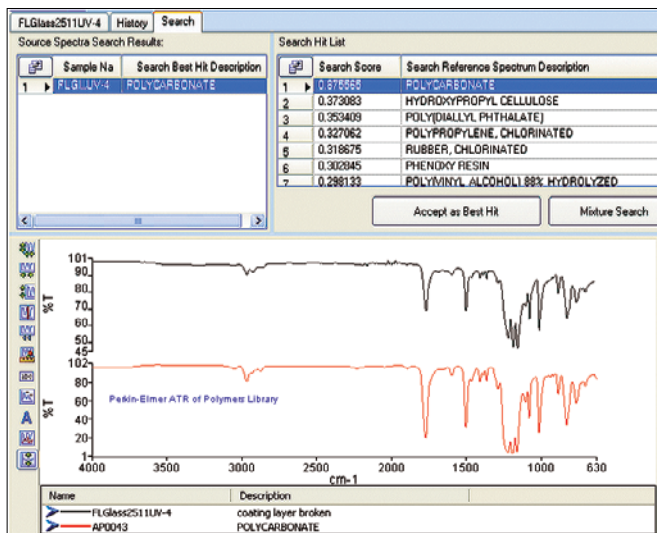


图7 车前灯罩的检索结果，表明其与聚碳酸酯参考光谱非常符合。

黑色装饰材料的光谱也是用UATR附件进行测试。通常来说，黑色材料需要比金刚石ATR更短的光程，用锗晶体更加适宜。然而，本实例中使用金刚石晶体即可获得满意的光谱（如图8所示）。

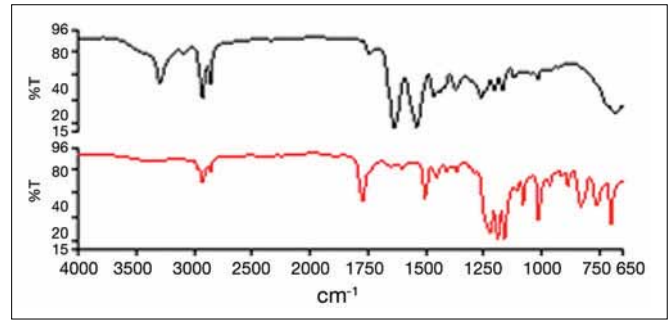


图8 汽车材料的中红外光谱。上：样品1；下：样品2。

使用Spectrum软件的Search功能和ATR高分子谱库，可以检索出样品1为尼龙，样品2为聚碳酸酯。

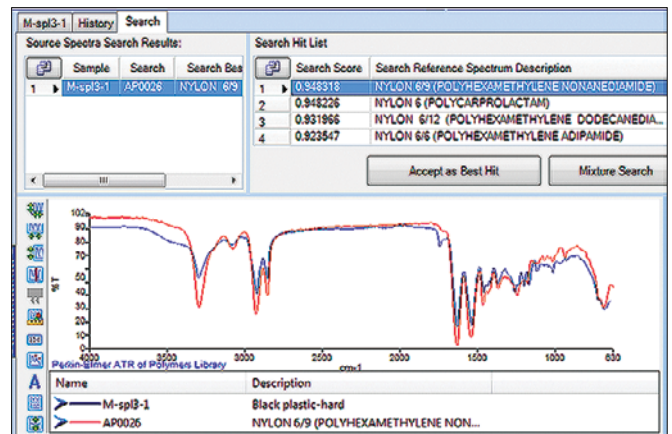


图9 样品1被识别为尼龙材料。

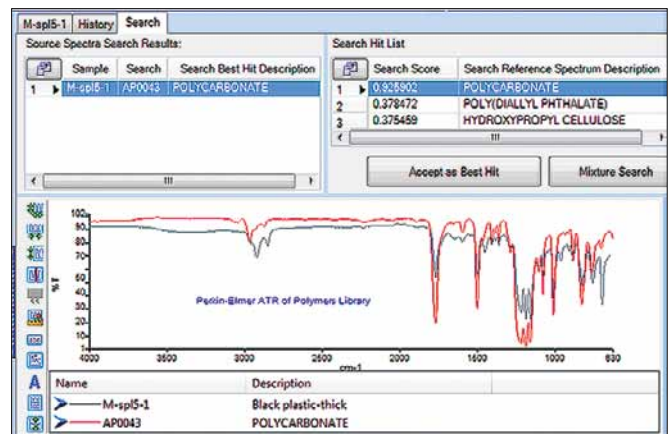


图10 样品2被识别为聚碳酸酯材料。

结论

FT-IR光谱是高分子分析强大的分析工具，一系列的采样方法适用于不同类型的样品和时间需求。配备UATR采样附件的Spectrum Two FT-IR光谱仪和高分子QA/QC FT-IR资源包（Polymers QA/QC FT-IR ResourcePack）是高分子样品实时分析和鉴别的理想系统。使用ATR采样技术，数秒钟内即可获得样品的优质光谱，通过在系统附带的谱库内进行检索可以迅速对材料进行鉴别。

订购信息

FT-IR高分子资源包	L1608013
PerkinElmer Spectrum Two 高分子QA/QC分析系统	L160000V
矩形半拆卸溴化钾窗片	L1271192
金属镀层摩擦棒	L1275105
金刚石摩擦棒	L1275102
碳化硅摩擦片	L1272348
金刚石摩擦片	L1272349

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司
地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号
邮编：201203
电话：800 820 5046 或 021-38769510
传真：021-50791316
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。