

文章编号: 1672-8785(2011)09-0043-04

红外光谱在高分子材料研究中的应用

翁秀兰^{1,2} 王宇龙¹ 陈永新¹ 李士引¹

(1. 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007;

2. 福建省高分子材料重点实验室, 福建 福州 350007)

摘 要: 简单介绍了红外光谱法的研究进展、制样方法及其在高分子材料领域的应用情况。该方法具有快速、方便等优点, 因而在高分子材料研究中发挥着重要作用。展望了红外技术在高分子材料领域中的应用前景。

关键词: 红外光谱; 高分子材料; 应用

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2011.09.009

Application of Infrared Spectrometry in Polymer Materials

WENG Xiu-lan^{1,2}, WANG Yu-long¹, CHEN Yong-xin¹, LI Shi-yin¹

(1. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

2. Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Progress, sample preparation and application of infrared spectrometry in the field of polymer materials are presented in brief. Because of the advantages of quick and convenient detection, the infrared spectrometry plays an important role in the study of polymer materials. The application prospect of the infrared spectrometry in the field of polymer materials is given.

Key words: infrared spectrometry; polymer materials; application

0 引言

1900 年至 1910 年期间, W. W. Coblentz 通过用红外光测量有机物液体的吸收光谱建立起了红外光谱法。此后, 该方法作为一种新的分析方法得到了迅速发展。红外区按波长可分为近红外(波长为 0.78 ~ 2.5 μm)、中红外(波长为 2.5 ~ 25 μm)和远红外(波长为 25 ~ 1000 μm) 3 个区域^[1]。其中, 关于中红外区的研究最为广泛。在此区域内形成的光谱属于振动光谱。除了光学异构体之外, 每一种化合物都有自己的红外吸收谱。因此, 将红外吸收带的位置和强度转化

成化合物的特性信息, 是光谱定性和定量分析的基础。红外光谱有化合物“指纹”之称, 是有机化合物鉴定和结构分析的重要工具。鉴于其专属性强、各种基团吸收带信息多的特点, 可以将红外光谱用于固体、液体和气体的定性/定量分析^[2]。高分子材料是我国化工产品中的一个重要组成部分, 而且在其它领域中的应用也越来越广泛。因此, 了解高分子材料的组成结构以进一步改进其性能, 已经成为一些化工研究人员的专门课题。在高分子材料研究中, 最常用的分析方法是红外光谱法。该方法操作简单, 易于掌握, 并且能够比较直观地反映出化合物的结

收稿日期: 2011-04-28

作者简介: 翁秀兰 (1980-), 女, 福建福清人, 博士研究生, 助理研究员, 主要从事热重-红外联用仪及环境修复研究。E-mail: wxl91415@163.com

构变化。本文简单介绍红外光谱及其发展前景和红外光谱在分子材料研究中的应用情况。

1 红外光谱技术

红外光谱分析是一种用于鉴定高分子材料成分的重要方法。它先将红外光照射在待检材料上,然后通过检测材料吸收(或透过)光的强度来判断有机物的分子结构。各种物质具有不同的分子结构,并会因吸收能量的不同而产生相应的红外吸收光谱。因此,用仪器测量试样的红外吸收光谱,然后根据各种物质的红外特征吸收峰的位置、数目、相对强度和形状(峰宽)等参数,就可推断出试样中存在哪些基团,从而确定其分子结构,这就是红外光谱的定性和结构分析的依据。对于不同浓度的同一物质,它们在同一吸收峰位置上具有不同的吸收峰强度。在一定条件下,物质浓度与特征吸收峰的强度成正比关系,这就是红外光谱的定量分析依据。

1.1 红外光谱技术研究的发展状况

红外光谱法是鉴别物质和分析物质结构的有效手段,已广泛应用于各种物质的定性鉴定和定量分析,并在研究分子间和分子内部的相互作用方面发挥了重要作用。到目前为止,红外光谱仪大约经历了3代的发展历程^[3-4]。其中,第1代是棱镜式色散型红外光谱仪,其分辨率较低,对温度和湿度敏感,并且要求恒温、恒湿。20世纪60年代出现了第2代光栅型色散式红外光谱仪。由于采用先进的光栅刻制和复制技术,其分辨率得到大大提高。这样既拓宽了测量波段,又降低了环境要求。20世纪70年代出现了第3代干涉型红外光谱仪。其中最具代表性的就是傅里叶变换红外光谱仪,它具有测量精度高、测量速度快、光通量高、噪音低、分辨率高、波数准确度高和光谱范围宽等优点^[5]。

傅里叶变换红外光谱仪是由光学测量系统、计算机数据处理系统、计算机接口和电子线路系统等几个主要部分组成的。其中,光学测量系统用于测量和收集数据,计算机用于处理数据和控制仪器运行。图1为傅里叶变换光谱仪的结构框

图。其中,干涉仪由定镜MI、动镜MZ和分束器BS等几部分组成。当光源发出一束光后,分束器将其分成两束:一束透射到定镜上,随后反射回分束器,接着反射至样品池后到达检测器;另一束经分束器反射到动镜上,随后反射回分束器,接着透过分束器与定镜上的反射光一起形成干涉光透过样品池,进入检测器。用检测器检测带有样品信息的干涉光,得到干涉图。同时,将干涉图送往计算机进行傅里叶变换,得到光谱图^[6]。

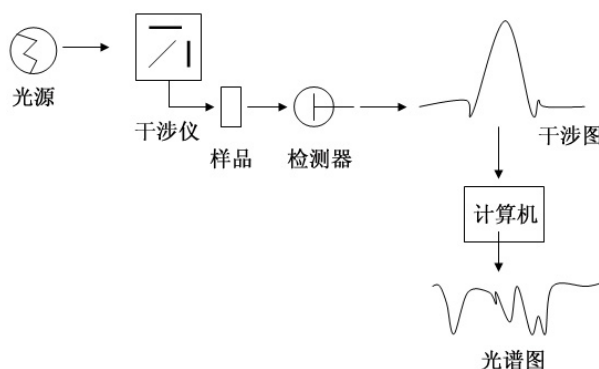


图1 傅里叶变换光谱仪的结构框图

但是,通常的红外透射光谱,即使是傅里叶变换红外透射光谱,也存在一些不足之处,于是漫反射傅里叶变换红外光谱技术便应运而生了。该技术具有很多优点:(1)无需制样,无需改变样品的形状,不会污染样品;(2)不要求样品具有足够大的透明度或表面光洁度;(3)无需破坏样品,不会对样品的外观和性能造成任何损坏;(4)可直接将样品放在样品支架上进行测定;(5)可以同时测定多种组分。以上这些特点使其很适合对样品进行无损检测,如对珠宝、钻石和纸币等的真伪进行鉴定,并且不会对样品产生任何不良作用^[7]。20世纪80年代初,人们开始将显微镜技术应用到傅里叶变换红外光谱仪上,使微区成分的分析 and 测量变得简单而又快捷,其检测灵敏度达到纳克级(ng),测量显微区的直径达数十微米^[8]。20世纪90年代初,人们开始将衰减全反射(ATR)技术应用到红外显微镜上,从而诞生了全反射傅里叶变换红外(ATR-FTIR)光谱仪。近年来,随着计算机技术和多媒体图示功能的运用,通过实现非均匀样品和不平整样品

表面的微区无损测量, 可以获得官能团和化合物在微区空间分布的红外光谱图像^[9]。

1.2 高分子材料制样方法

1.2.1 薄膜法

有些厚度适中的透明薄膜可以直接用于红外光谱测定, 而厚度稍厚的只需轻轻拉伸使之变薄后就可以使用了。热塑性高分子材料在一定温度下可以经热压制成薄膜使用。对于不能热压的高分子材料, 可以将其溶解在适当的溶剂中制成溶液, 然后将溶液浇在平滑的物体表面上, 待溶剂完全挥发后揭下薄膜使用。这种方法非常有用, 但应注意溶剂可能会残留在薄膜中而带来假象。因而选择适当的溶剂和实现彻底干燥是很重要的。或者是在 KBr 片上成膜, 然后直接用于红外光谱测定^[10]。

1.2.2 KBr 压片法

KBr 压片法是一种常用的方法, 它适用于固体粉末样品。如果高分子样品不是粉末状, 那么就将研细后的高聚物样品和 KBr 粉末混研。待两者混合均匀后, 将其装入模具内放在油压机上加压, 使之成为透明的晶片。但多数高聚物难于直接被研成很细的粉末, 因此难以制作 KBr 晶片^[10]。

1.2.3 切片法

切片法用于不能采用溶解、熔融或加压等手段改变物理状态时的高聚物样品的制备。此时关键是要掌握切削技巧和选择正确的切削条件。其他方法(如溶液法、悬浮法)在聚合物鉴定中很少使用^[10]。

2 红外光谱在高分子材料研究中的应用

2.1 红外光谱基本技术在高分子材料研究中的应用

2.1.1 高分子材料的分析与鉴别

红外吸收光谱法操作简单, 具有分析时间短、不破坏试样等优点, 是用于鉴定高分子材料的一种很理想的方法。它具有鲜明的特征性。由于每一种官能团和化合物都具有特异的吸收光

谱, 其特征吸收谱带的数目、频率、形状和强度均会因化合物及其聚集状态而异。因此, 根据化合物的吸收光谱便可找出该化合物, 这就像辨认人的指纹一样。通过红外光谱不仅可区分不同类型的高分子材料, 而且还可区分某些结构相近的高分子材料。例如, 尼龙 6、尼龙 7 和尼龙都是聚酰胺类高聚物, 它们具有相同的官能团, 其区别是链的长度不同。因此它们在 $1400 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 指纹区的谱图是不一样的, 而且可据此来区别这三种高聚物^[11]。

2.1.2 高分子材料反应研究

用红外光谱法特别是傅里叶变换红外光谱法, 可通过直接对高分子材料反应进行原位测定来研究高分子反应动力学, 包括聚合反应动力学、固化、降解和老化过程的反应机理等。

要利用红外光谱进行反应研究, 必须解决以下 3 个问题: 首先, 样品池既要保证能按一定条件反应, 又要能进行红外检测; 其次, 选择一个既受其他峰的干扰小又能表征反应进行程度的特征峰; 最后, 要能定量地测定反应物(或生成物)的浓度随反应时间(或温度、压力)的变化。根据比尔定律, 只要测定所选特征峰的吸光度(峰高或峰面积法均可), 就能将其换算成相应的浓度。例如, 当环氧树脂 E51 与 DICY 发生反应时, 首先是 DICY 中伯胺上的氢原子与环氧基发生开环反应, 然后是胺基与羟基发生反应生成酰胺, 并进一步与环氧基进行开环反应^[12]。

2.1.3 高聚物的相转变研究

当高分子材料结晶时, 在红外光谱中往往会产生聚合物在非晶态时所没有的新吸收带。这些吸收带是“结晶性的”。目前对于高聚物的红外光谱中产生结晶性吸收带的原因, 人们一般认为这和高聚物晶胞中分子内原子之间或分子之间的相互作用有关。此外, 还有一种“非结晶性”的吸收带, 其强度会随晶粒熔融而增加。对于非结晶性吸收带的来源, 可以用相应于非晶区的内旋转异构体在晶粒熔融时含量增多来解释。

2.1.4 高分子材料的共混相容性研究

聚合物的共混改性研究是高分子材料科学与工程领域中的一个重要分支。采用物理或化

学的方法将不同种类的聚合物共混,不仅可以明显改善原聚合物的性能,而且还可以形成具有优异性能的聚合物体系。聚合物共混物的相容性可以借助红外光谱方法来表征。可以近似地作以下假设,如果高分子共混物的两个组分完全不相容,则可以认为这两个组分是分相的,所测共混物光谱应是两个纯组分光谱的简单组合。但如果共混物的两个组分是相容的,则可以认为该共混体系是均相的。由于不同分子链之间的相互作用,和纯组分相比,共混物光谱中许多对结构和周围环境变化敏感的谱带会发生频率位移或强度变化。

2.2 热重-红外联用方法在高分子材料研究中的应用

热重-红外联用方法的原理是,将样品放在热重分析仪中进行测量,得到样品的热重曲线,然后对样品因加热而产生的分解产物或挥发产物(溶剂等)不做任何处理而直接进行红外光谱测定。根据样品的热重曲线和分解产物的红外光谱,可以对样品的热分解过程进行定量评价。与传统的热重分析方法相比,热重-红外联用方法的最大优点是,它结合了热重分析仪的定量分析功能与红外光谱的定性分析功能。因此,该方法可以应用于各种方面:物质的热稳定性研究及其分解产物的定量/定性分析;共混物的组成与含量测定;自由水和结合水的测定及结晶水的研究;体系溶剂含量测定;矿物组成的定量/定性测定;氧化反应及其动力学研究;分解反应及其动力学研究;高聚物化学热老化寿命估算和老化性能评价;高分子材料中无机填料和增塑剂含量的测定;材料的剖析和鉴定。

3 结论与展望

到目前为止,红外光谱法已有百年的发展历程。随着科学技术的发展,尤其是红外光谱技术在高分子材料领域的广泛应用,红外光谱技术展现出新的生机和活力。近年来,随着科学技术的发展和电子计算机的应用,相继出现了多种分析技术,如傅里叶变换红外(FT-IR)光谱法、时间分辨光谱法、步进扫描光谱法、基体分离光谱法、光声光谱法、光热光谱法以及多维光

谱法等。然而对于具有复杂组成和结构的高分子聚合物,仅仅用红外光谱得到的确切化学信息是有限的。任何分析手段都有其局限性,因此常常需要把2种或2种以上的技术结合起来以满足一定的检测需要,如将气相色谱(GC)、高效液相色谱(HPLC)、临界超流体色谱(SFC)、薄层色谱(TLC)、热重分析技术(TGA)、裂解色谱(PYGC)等与傅里叶变换色谱联用,这样便可大大拓宽红外光谱法的应用范围。通过特征峰的峰位、峰强和峰形变化来反映分子间相互作用变化,这种方法在物质结构组成的定性鉴定和定量检测上占据着重要地位。而各种配套附件和联用分析装置的研制以及谱图的数字化发展,也对高分子材料的开发与研制起到了重要的推动作用。

参考文献

- [1] 李莉娟,孙凤久. 红外光谱法在金属氧化物纳米材料研究中的应用[J]. **材料导报**, 2006, **20**(1): 92-94.
- [2] Janusz R. IR Spectroscopy in Catalysis [J]. *Catalysis Today*, 2001, **68**(4): 263-381.
- [3] 徐宝成,刘建学,易军鹏,等. 红外光谱技术在微生物研究中的应用进展[J]. **中国酿造**, 2007, **31**(3): 8-10.
- [4] 刘敏娜,王桂清,卢其斌. 红外光谱技术的进展及其应用[J]. **精细化工中间体**, 2001, **31**(6): 9-12.
- [5] 吴刚. **材料结构表征及应用** [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [6] 周鑫. 聚合物复合材料相容性的傅里叶变换红外光谱显微成像研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [7] 梁齐治. 红外光谱在真伪鉴别上的应用[J]. **北京联合大学学报**, 2000, **14**(2): 69-74.
- [8] 何晓东,汤河源,徐新. FT-IR 显微红外光谱图像系统及其应用[J]. **现代仪器使用与维修**, 1999, **26**(2): 32-34.
- [9] Ekgasit S, Ishida H. New Optical Depth-profiling Technique by Use of The Multiple-frequency Approach with Single ATR FT-IR Spectrum: Theoretical Development [J]. *Applied Spectroscopy*, 1997, **51**(10): 1488-1495.
- [10] 高俊刚,李源勋. **高分子材料** [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [11] 张美珍,柳百坚,谷晓昱. **聚合物研究方法** [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [12] 谷晓昱,张军营. 用 FT-IR 研究双氰胺固化环氧树脂的反应机理[J]. **高分子材料科学与工程**, 2006, **22**(5): 182-184.