

基于光热诱导红外和热重-质谱联用的聚合物成分结构剖析

张爱敏*, 孙国勋*

(材料液固结构演变与加工教育部重点实验室, 山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘要:材料的结构和成分是决定材料物理化学性质的关键因素,然而高分子材料成分以碳、氢、氧为主,通过成分分析很难确定材料的结构组成。红外光谱技术与热分析技术是分析高分子材料结构信息的重要表征手段。然而传统红外光谱技术对样品要求较高,很难在不破坏样品的情况下直接进行测试。本文采用一种新型光热诱导红外光谱技术在不破坏样品的前提下直接表征样品表面的红外光谱信息,同时采用热重-气质联用技术和能谱成分分析等多种手段剖析了一种高分子材料的结构和成分,为高分子材料链段信息剖析提供了一种全新的思路和方法。

关键词:光热诱导红外; 热重-质谱联用; 高分子材料; 成分

引言

材料是人类生存和发展的基石,高分子材料是指以高分子化合物为基体构成的一类材料的总称,包括塑料、纤维、橡胶、涂料和功能高分子材料等。随着科学研究的深入,高分子材料已成为支撑国民经济的重要基础材料,被广泛应用于航空、航天、通讯、交通运输、生物医学等各行各业。高分子材料一般具有较高的分子量,成分以 C、H、O 为主,高分子链段结构以不同的方式连接会产生不同结构、性能的高分子材料。目前市场上生产高分子材料的厂家不计其数,材料的质量良莠不齐。科研工作开展过程中,经常需要对原材料进行结构成分剖析,以明确原材料的物理化学属性。

红外技术和热重质谱联用技术是材料分析表征中的重要技术。热重-质谱联用(TG/MS)是现代热分析的一个发展趋势^[1],被广泛应用于煤燃烧^[2]、物质裂解^[3~5]、物质鉴定^[6]等研究领域。红外光谱法是高分子材料的重要表征方法^[7~9],可以准确高效地获得高分子材料所包含的官能团和结晶态等化学结构信息,被誉为“分子的指纹”^[10]。作者在科研过程中遇到一种未知粉末材料,采用了光热诱导红外光谱技术、热重-气质联用技术和能谱分析等多种现代分析测试方法对材料的结构与成分进行了深入剖析。

1 实验部分

1.1 原材料

一种白色聚合物粉末,从某一化工厂家购买,粒径大小约为 500 μm ,为了保证科研实验的准确性,首先需要对样品成分结构进行剖析确定。

1.2 样品表征

亚微米红外光谱仪,型号为 Mirage,Photo thermal 公司,测试条件 IR power 为 20%。

热重-气质联用系统,型号为 TGA8000,Perkin Elmer 公司,测试条件:氮气气氛保护,氮气流量为 35mL/min,测试温度为室温到 800 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

扫描电镜,型号为 JSM-6610LV,日本电子,加速电压 15kV,工作距离 10mm。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.01.009

收稿:2020-01-09;修回:2021-09-02;

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51905307),中国博士后科学基金面上项目(2019M662352),华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室开放基金(P2020-012);

* 通讯联系人:张爱敏,E-mail:zhangam@sdu.edu.cn;孙国勋,E-mail:sunguoxun0228@163.com.



图 1 原材料粉末宏观形貌

Figure 1 Macroscopic morphology of powder

离子溅射仪,型号为 E-1010,日本电子。
能谱仪,型号为 X-max,牛津仪器。

2 结果与讨论

2.1 光热诱导红外(PTIR)表征

传统透射法红外光谱(FTIR)须使用压片对样品进行测量,本文中的样品不易磨碎压片。反射式红外光谱要求被测面十分光滑,本文中的样品如果使用热压法压片,易破坏样品的原始结构信息,也不合适。因此,本文采用了一种基于光热诱导效应的亚微米级红外光谱分析技术,直接对颗粒样品进行红外表征。具体分析原理为:当红外光打在样品表面时,样品吸收红外光产生微观区域内的热膨胀,当采用一束可调谐的脉冲激光打在样品表面时,样品则会因为吸收红外光而产生一定频率的振荡。此时,采用一束绿色激光作为探测器聚焦在样品表面,探测样品表面微观区域内的热膨胀情况,并将其转换为红外吸收信号。光热诱导红外光谱技术原理示意图如图 2 所示。该方法可以在不破坏样品的情况下直接对样品表面的红外吸收情况进行检测,空间分辨率可以达到 500nm。

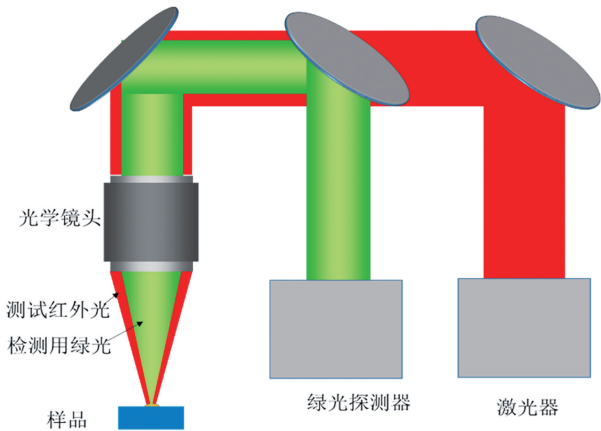
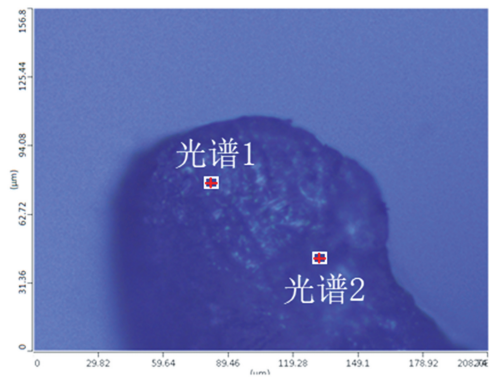


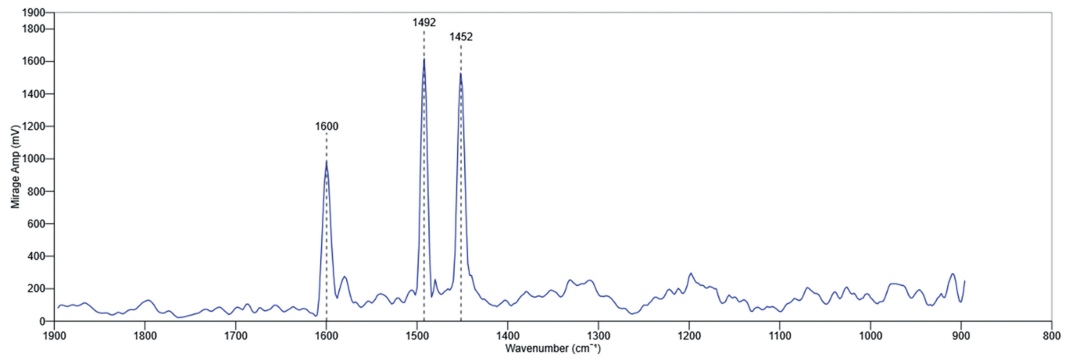
图 2 光热诱导红外光谱技术原理示意图

Figure 2 Schematic diagram of photo thermal induced infrared spectroscopy

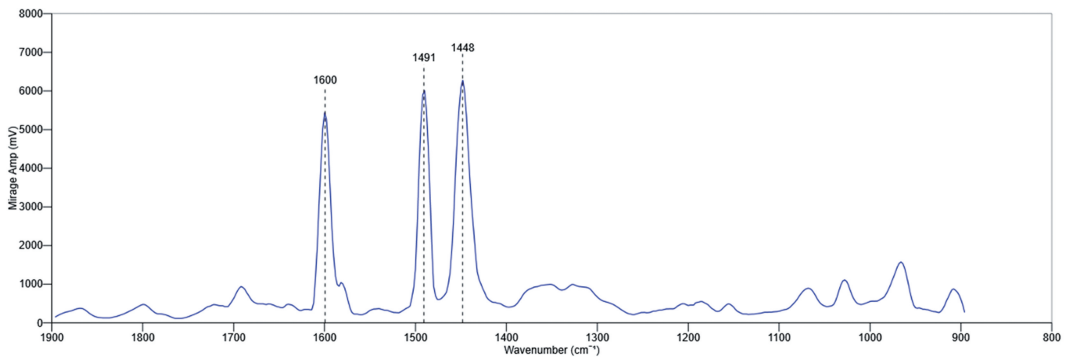
测试结果如图 3 所示,选取一个待测颗粒,在颗粒上随机选取 5 个点做红外光谱测试,代表结果如图 3(b)、(c)所示,红外吸收峰在 1600cm^{-1} 、 1492cm^{-1} 、 1450cm^{-1} ,其中 1600cm^{-1} 、 1492cm^{-1} 、 1450cm^{-1} 三个位置均为苯环的弯曲振动,谱峰分布符合聚苯乙烯红外光谱特征,根据样品的红外吸收峰初步判断样品表面成分高度疑似聚苯乙烯(PS)。对于样品的结构成分信息需进一步开展深入研究。



(a)测试颗粒
(a) Particle



(b)光谱 1
(b) Spectrum 1



(c)光谱 2
(c) Spectrum 2

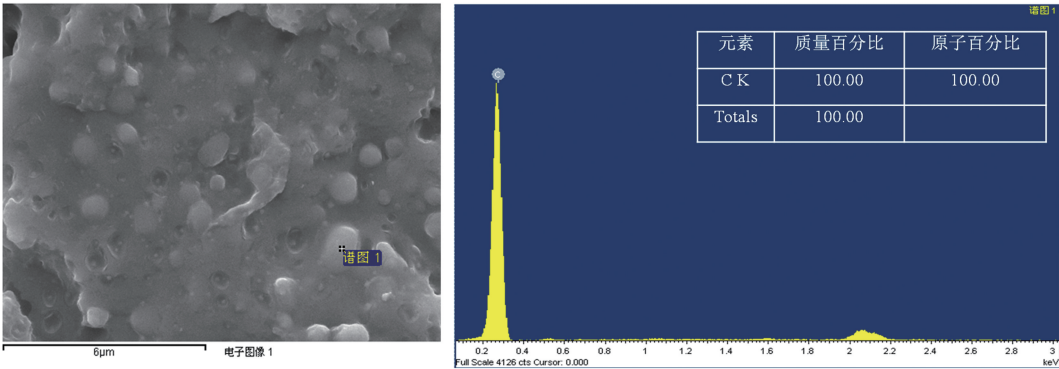
图 3 样品表面红外光谱图

Figure 3 Infrared spectrum of sample surface

2.2 能谱分析

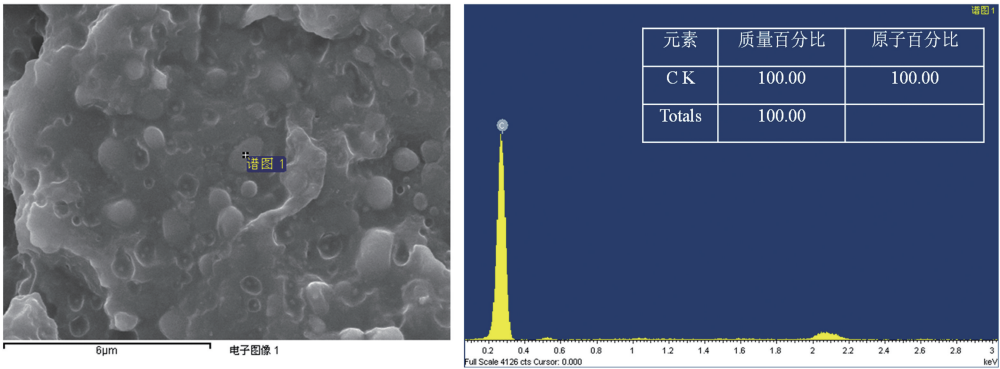
为了进一步确定颗粒样品表面的成分,采用 X 射线能谱仪(EDS)来表征样品的表面成分。样品采用离子溅射仪溅射一层 Pt,随后于 JSM-6610LV 扫描电镜下观察,并采用能谱仪分析样品表面成分,随机选取 5 个位置进行能谱分析,代表性结果如图 4 所示。去除掉能谱分析中的 Pt 元素,发现样品表面全部为 C,能谱检测无法检测到 H 元素,同时发现样品中并没有 F、N、S 等其它元素的出现,结合样品表面红

外光谱图,确定了样品表面仅为 C 元素和 H 元素组成的聚合物。由于样品表面红外光谱检测和能谱元素检测仅可以检测到样品浅表层的信息,样品芯部的成分仍然存在不确定因素。据此推测样品有可能是聚苯依稀颗粒,但是不排除样品为核壳结构,表面为聚苯乙烯包覆层,芯部为另一成分。为了进一步验证这一推测,本文继续采用热重-质谱联用分析系统,进一步分析颗粒样品的深层结构。



(1)位置 1 能谱分析结果

(1) Energy dispersive spectrum at position 1



(2)位置 2 能谱分析结果

(2) Energy dispersive spectrum at position 2

图 4 能谱分析图

Figure 4 Energy dispersive spectrum

2.3 热重-质谱(TG-MS)联用分析

热重分析法是在程序控制温度下,测量物质质量与温度的一种热分析技术,具有样品微量化、测试灵敏快速和准确度高等特点^[11]。热重分析与质谱仪联用,可以对样品受热过程中逸出的组分进行检测,进而推测样品的组成成分^[12,13]。陈清瑞应用传统红外光谱和热重分析方法对空调管进行了深刻剖析^[14]。热重分析仪与质谱仪联用可以检测到含量非常低的物质,对于本文中的颗粒样品,可以通过热重曲线和质谱图综合分析样品整体结构成分。

实验在 Perkin Elmer 公司 TGA8000 热重分析上对样品进行加热,每组实验均进行 2 次以保证实验数据的可靠性。热重分析仪连接 Perkin Elmer 公司的 ClarusSQ8 型质谱仪,分析样品逸出气体的成分。根据热重分析获得样品质量与温度的关系曲线(TG, thermogravimetry)和微商热重曲线(DTG, derivative thermogravimetry),结果如图 5 所示,质谱分析结果如图 6 所示。根据图 5 所示热重曲线可以看出,样品自 400℃左右开始发生分解,473℃时分解速率达到最大,520℃左右时分解终止。样品总失重比例为 100%。联合质谱分析发现,裂解产物中仅发现了 C₈H₈,如图 6 所示。聚合物颗粒热分解温度区间单一,聚合物颗粒为一种物质的可能性极大,结合裂解产物仅发现 C₈H₈ 的事实,判断聚合物颗粒为单

一成分结构物质。结合以上所有分析结果,判断聚合物颗粒成分为聚苯乙烯。

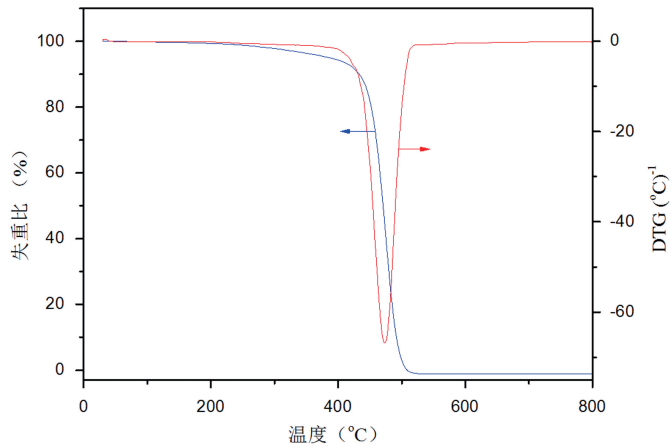


图 5 样品热失重(TG)和微商热重曲线(DTG)
Figure 5 TG and DTG curves of samples

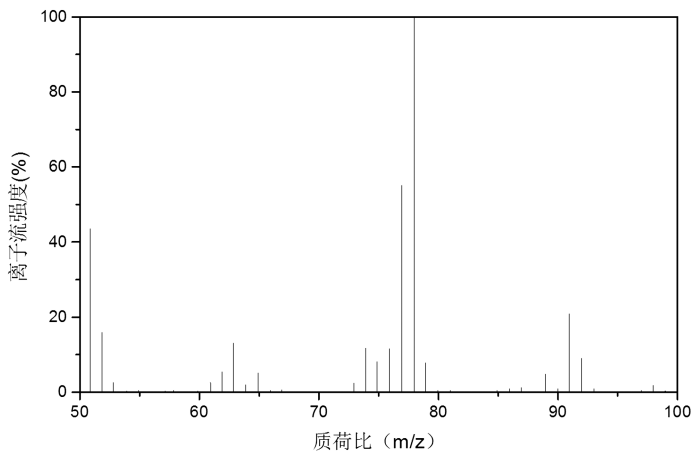


图 6 质谱图
Figure 6 Mass spectrum

3 结论

根据光热诱导红外谱图发现样品表面含有聚苯乙烯成分,结合能谱分析结果,确定样品表面含有 C、H 元素。为了进一步分析样品内部成分结构,本文又采用了热重-质谱联用系统,分析了样品的热裂解过程和裂解产物的成分。根据样品热重曲线和微商热重曲线,结合质谱曲线分析,确认样品中仅含有一种成分结构的物质。综合以上分析结果,确认样品为聚苯乙烯颗粒。

本文首次采用光热诱导红外技术在不破坏样品的前提下,直接对样品表面进行红外检测,得到样品表面红外光谱信息。结合热重-质谱联用系统可以进一步分析样品芯部成分结构。该系列分析测试方法可以清晰准确地确定聚合物材料成分结构,特别适合于核壳结构聚合物材料。该方法为聚合物原材料成分结构检测提供了新思路。

参考文献:

[1] 闫金定,赵江红,杨建丽,崔洪,刘振宇. 分析试验室,2002,21(5):20~22.

[2] 刘倩,钟文琪,苏伟,贲昊玺. 化工学报,2018,69(1):523~530.

[3] 陈晓婷,张庆合,李晓敏,李红梅. 分析与测试,2016,38(12):1175~1186.

[4] 王晶博,郭晟,冯宇,柳敏,张静,肖波. 工业安全与环保,2015,41(4):65~68.

[5] 孙诗兵,高庆,田英良,马保国. 建筑材料学报,2014,17(2):246~249.

[6] 陈晓婷,张庆合,李秀琴,李英杰. 分析化学,2015,43(6):843~848.

[7] 何其佳,张爱民. 高分子材料科学与工程,2003,19(4):220~223.

[8] 罗枝伟,李正全,柳亚玲,荀合,谢柱添,钟山,陈泳,潘文龙. 广东化工,2019,46(410):24~25.

[9] 谭帅霞,杨柳,周志诚,王进,周海波. 绝缘材料,2019,52(12):95~98.

[10] 白云,胡光辉,李琴梅,陈新启,高峡,刘伟丽. 仪器应用,2018,5:26~29.

[11] 闫金定,崔洪,杨建丽,刘振宇. 分析测试学报,2003,22(4):104~107.

[12] 朱文辉,杨柳,杨红燕,董学畅. 云南化工,2009,36(5):56~59.

[13] 朱峰,王明葵,田晓蕊. 中国纤检. 2012,5:56~58.

[14] 陈清瑞, 郭磊. 特种橡胶制品,2019,40(6):70~73.

Structure and Ingredient of Polymer Based on Photothermal
Induced IR and TG/MS

ZHANG Ai-min* , SUN Guo-xun*

(Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education),
School of Materials Science and Engineering , Shandong University , Jinan 250061, China)

Abstract:The structure and component are the most important factors which influence the mechanical and chemical properties of materials. However, polymer materials are mainly composed of carbon, hydrogen and oxygen, so it is difficult to determine the structural information of the materials only by component analysis. Infrared spectroscopy and thermal analysis are two important methods to analyze the structural of polymer materials. However, the traditional infrared spectrum technology has high requirements on samples, so it is difficult to test samples directly without destroying the samples. Photo thermal induced infrared spectroscopy is used to characterize the sample surface without destroying the sample in this paper. At the same time, the thermal gravimetric-mass spectrum (TG-MS) are also employed to analyze the structure of polymer materials which provides a new idea for the information analysis of polymer chain segments.

Key words:Photo thermal induced infrared spectroscopy; Thermal gravimetric-mass spectrum; Polymer material; Structure