

# 红外显微镜分析法在废弃物复合材料中的应用<sup>①</sup>

李如燕, 孙艳, 宋平

(1. 固体废弃物资源化国家工程研究中心, 云南 昆明 650093; 2. 上海交通大学 复合材料研究所, 上海 200030)

**摘要** 通过红外显微镜可以很容易的得到材料的有关信息. 本文探讨了用红外显微镜法分析聚合物, 验证界面处理剂的作用的方法. 同时, 通过面扫描获取特定区域的信息.

**关键词:** 红外显微镜; 扫描; 聚合物; 界面处理剂

中图分类号: TU 522. 09 文献标识码: A 文章编号: 1007- 855X( 2002) 01- 042- 04

## 1 红外显微镜分析法的原理

各种有机化合物和许多无机化合物在红外区域都产生特征的光谱, 因此红外光谱法已广泛用于物质的定性和定量分析, 特别是对聚合的定性分析. 用其他化学和物理方法有时是困难的, 甚至是不可能的, 而红外光谱法却简便易行.

红外线所具有的量子化能量可以激发分子的振动和转动能级. 分子的振动和转动能级是量子化, 因此在红外线的电磁波作用下所吸收的能量是不连续的, 只有当红外线能量恰好等于激发某一化学键从基态跃迁到激发态的某种振动能级所需要的能量时, 这样的红外线才能被样品吸收. 其吸收波数可用下式表示:

$$\nu = (E_2 - E_1) / hc$$

这里  $\nu$  是波数, 它的单位是  $\text{cm}^{-1}$ .  $E_1$  和  $E_2$  分别是初能态和终能态的能量, 其单位为尔格.  $h$  是普朗克常数, 为  $6. 624 \times 10^{-34} \text{Js}$ ,  $c$  为  $3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ .

当连续改变照射到样品上的红外线的频率时, 某些频率的光线能量会被相应的化学键的振动所消耗, 从而减弱了透射光的能量. 如果将百分透过率对波长的关系记录下来, 就会得到一条指示吸收带强度和位置的曲线, 这就是红外光谱图.

红外光谱图的横坐标一般用波长  $\lambda$  (单位  $\mu\text{m}$ ) 或波数  $\nu$  (单位  $\text{cm}^{-1}$ ) 来表示, 其换算关系为:

$$\text{波数}(\text{cm}^{-1}) = 10^4 / \text{波长}(\mu\text{m})$$

红外光谱和波数  $\nu$  不同于光的振动频率  $\nu$ , 两者的关系  $\nu = C/\lambda$ ,  $C$  为光速. 红外光谱图的纵坐标, 常用百分透过率 ( $T\%$ ) 表示.

即:  $T\% = I/I_0 \times 100\%$

式中  $I_0$  是红外线的入射强度,  $I$  是透过样品后的红外线强度. 亦有用吸光度  $A$  作纵坐标的.

$$A = \lg 100/T$$

在分子中, 某一特定基团的某一方式的振动, 其频率总是出现在某一较窄的频率范围内, 而受分子其余部分的影响较小. 不同分子中一个特定基团的有关振动频率基本是相同的. 这种以相当大的强度出现在某一基团的特征吸收区域内并且能够用它鉴定该基团的吸收带称为特征吸收带, 其频率称为特征频率.

FT- IR 显微技术可以分析鉴定所有物质表面的有机和无机化合物, 不论被测物质大小均可保持原材料的形状, 在大气条件下进行分析研究. 被测物质的分辨率可达到  $5 \mu\text{m}$ .

红外显微镜是刚发展起来的新技术, 它是在原有红外光谱仪的基础上, 将红外光路引出到外接的红外显微镜上. 这样, 无须制样, 可直接得到所测物的可见光图象, 可以选择所需点进行特定点的红外光谱图分

① 收稿日期: 2001- 04- 19;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目;

第一作者简介: 李如燕, 1969 年生, 硕士; 主要研究方向: 复合材料.

析. 并可通过对样品的面扫描得到特定基团在试样表面的分布情况.

## 2 红外显微镜在聚合物基废弃物复合材料中的应用

红外基频区域通常指  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  的区域. 一般在  $4000 \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$  区域的谱带有比较明确的基团和频率对应关系, 它们主要是含氢基团(N-H, O-H, C-H)或重键( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ 等)的伸缩振动谱带. 这个区域称为特征频率. 而在低于  $1300 \text{ cm}^{-1}$  的频率区域中, 谱带的数目很多, 如同人的指纹一样, 因此这个区域称为指纹区. 在这个区域内, 一些同系物或结构相近的化合物的谱带往往有一定的差别.

### 2.1 鉴别材料的基团

由于废旧高分子材料的特点, 在制作聚合物基废弃物复合材料的过程中, 对基体材料的鉴别、分类是十分重要的. 表 1 是几种基团的吸收带.

表 1 几种基团的吸收带

结 构	振动方式	吸收带 位置/ $\text{cm}^{-1}$	注 释
-CH <sub>2</sub> -	C-H 伸缩	2925 2850	可靠, 强吸收
-CH <sub>3</sub>	C-H 伸缩	2960 2874	甲基含量很高 时, 才能观察到
-CH <sub>2</sub> -	C-H 弯曲	1465	可靠, 当与氯氧 相连时向波长 方向位移

下面以砂粒增强聚乙烯基废弃物复合材料为例, 说明红外显微镜在废弃物复合材料基团鉴别中的作用.

聚乙烯是一种线性结晶聚合物, 但也存在链转移而产生的支化链, 侧链为短碳链和烷基和不饱和基团.

在聚乙烯的红外光谱图中,  $2925$ ,  $2857$ ,  $1470$ ,  $1380$  和  $720 \text{ cm}^{-1}$  吸收带来源于 -CH<sub>2</sub>- 的振动. 在结晶聚乙烯的光谱中,  $720 \text{ cm}^{-1}$  吸收带分裂成两个尖锐的吸收带. 若结晶型转变为无定型,  $720 \text{ cm}^{-1}$  双吸收带变为单一的弱宽吸收带.

二氧化硅的红外光谱, 有一个宽强的不对称吸收, 其最大值偏向低频一方的  $1100 \text{ cm}^{-1}$  附近, 这是由 Si-O 伸缩振动引起的. 二氧化硅与硅酸盐的光谱有明显的区别, 后者的 Si-O 伸缩振动最大吸收在  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

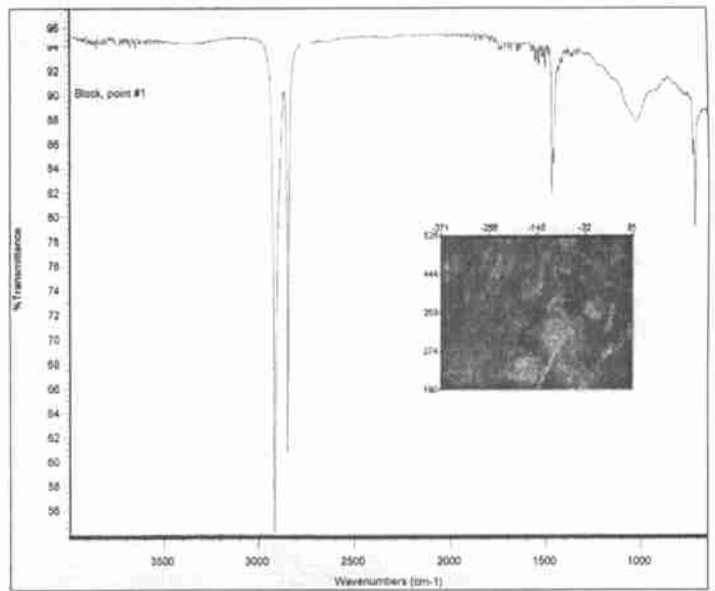


图 1 HDPE基体的红外光谱图

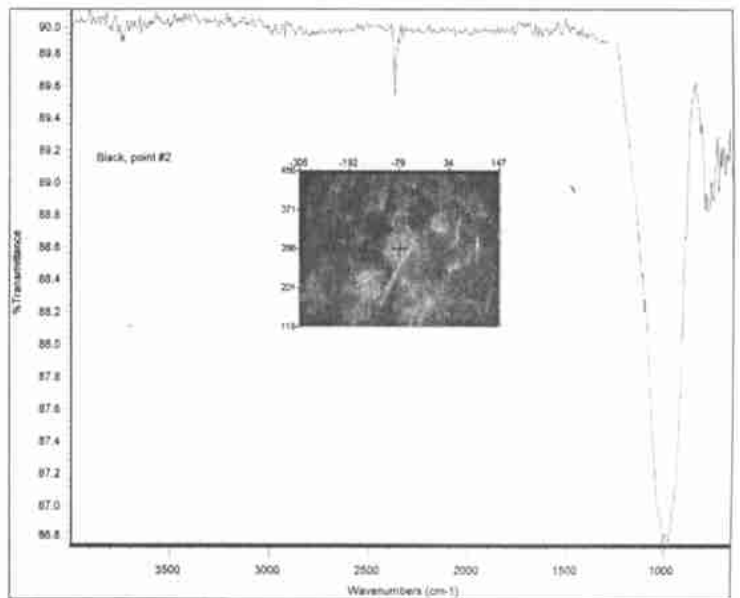


图 2 SiO<sub>2</sub>增强材料红外光谱

石英是结晶二氧化硅, 它的红外光谱比无定型更敏锐, 最强吸收在  $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$  附近. 玻璃纤维红外光谱类似于无定型二氧化硅, 但 Si-O 伸缩振动的强吸收向低频移至  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ .

图 1 至图 2 是废砂增强高密度聚乙烯废弃物复合材料的红外图谱, 图谱是用红外显微镜作出的, 图谱中小的图是试样的可见光二次图象, 其中十字表示图谱为该点的红外图谱. 对比图 1 图 2 可以看出, 从其二次图象上看图 1 所打的点为基体, 图 2 所打的点是砂粒. 从谱图上看, 图 1 是典型的 PE 谱图. 因是 HDPE, 其结晶度高, 所以在  $720\ \text{cm}^{-1}$  处出现双峰吸收带, 在  $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  处有一弱而钝的吸收, 说明也有 Si-O 键存在. 在图 2 中, 其谱图是典型的结晶  $\text{SiO}_2$  的图谱.

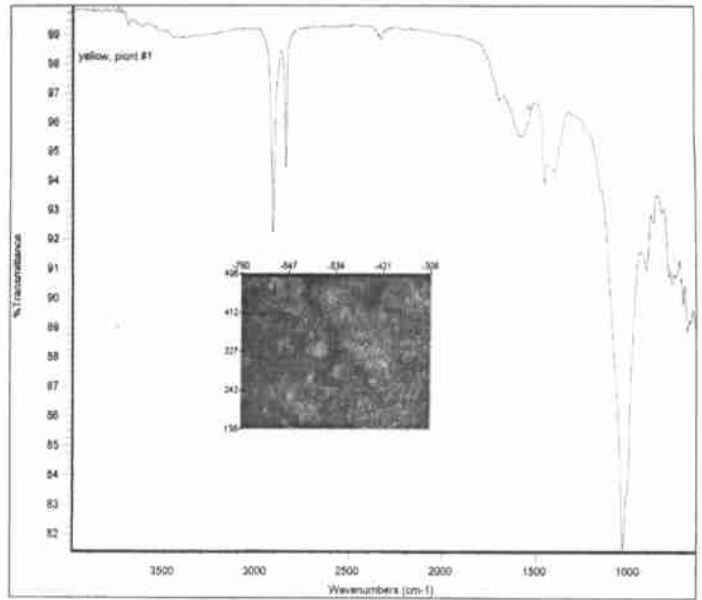


图 3 LDPE 基体红外光谱图

对比图 1 图 3, 所打的点都为基体, 但对比两个谱图可以看出, 在图 3 中最明显的差别是其  $720\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰不明显, 这是低密度聚乙烯结晶性差的原故, 并且图 3 在  $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$  处出现峰, 这是 LDPE 氧化形成 C=O 基团.

### 2.2 验证偶联剂的作用

在红外谱图中, 特定的官能团对应着特定的吸收频率, 某些基团如果由于化学反应而产生或消失, 在红外光谱中就可以看到其特征吸收峰的产生或消失.

### 2.3 测定特定基团在复合材料中的分布

对于红外显微镜还可以选定某一特征吸收峰, 通过面扫描得出一定区域内该特征峰的强弱, 即某一特征基团在试样表面的分布. 如图 5 即为基团在砂粒增强废弃物复合材料的一个面上的分布, 可以看出, 由于作为基体的废弃物老化程度和受污染程度不同, 所以出现了不均匀性, 吸收峰有高低, 并高低变化是无序的. 相对应, 以 Si-O 吸收峰做面扫描, 可得出 Si-O 基团在复合材料中的分布情况如图 6 所示. 从图 6 也可看出, 砂粒在废弃物复合材料中的分布是不均匀的.

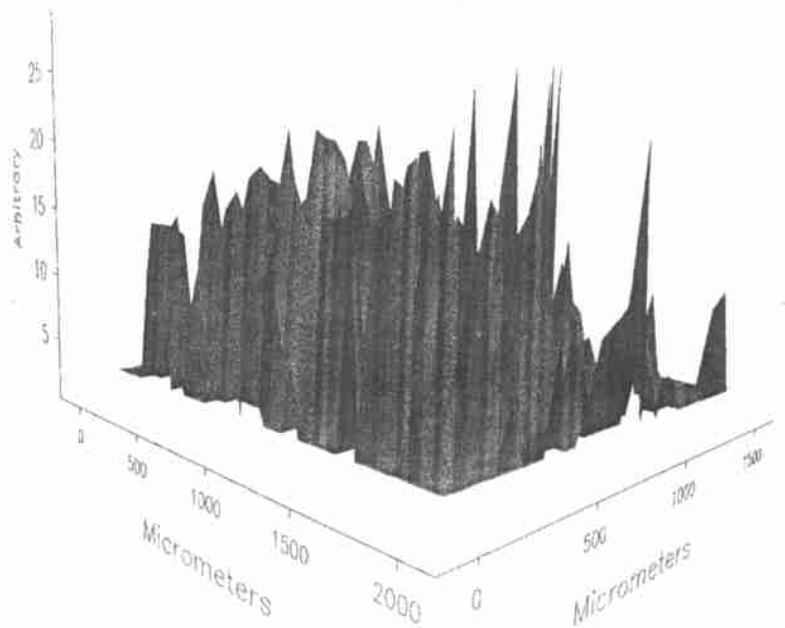


图 4 -CH₂- 基团面分布图

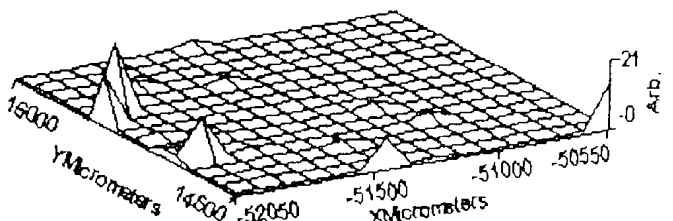


图 5 Si-O 基团面分布图

### 3 结论

- (1) 利用红外显微法可以对复合材料的微观结构和基团进行表征, 可以分辨不同的基体.
- (2) 对于废旧高分子材料通过红外显微法可以测得到氧化后羰基的存在.
- (3) 用红外显微法可以间接证明在复合材料中偶联剂的作用.

#### 参考文献:

- [1] 汪昆华等. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1989. 40~ 45.
- [2] 董庆年. 红外光谱法[M]. 北京: 石油工业出版社, 1986. 3~ 12.
- [3] 戴树桂. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 168~ 177.

## The Usage of the FT- IR Microscope System in the Composites Made of Waste

LI Ru- yan, SUN Yan, SONG Ping

(National Engineering Research Center of Solid Waste Resource Recovery, Kunming 650093, China; Shanghai communication University, 300030, China)

**Abstract** The information of the different materials can be gain easily by the FT - IR microscope. This paper studies the different data of different polymer and proves the usage of boundary layer treatment by FT - IR microscope. In the meantime, Scanning can collect data of a defined area.

**Key words:** FT- IR microscope; scan; polymer; boundary layer treatment

(上接第 33 页)

## Characteristics and Prospects of Flotation- Metallurgy Process for Copper Anode Slimes

YANG Yong, CHEN He- qun

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract** The characteristics of the flotation- metallurgy process for copper anode slimes are presented, the advantages and disadvantages of the process are analysed, and a comparison between the process and the traditional methods for copper anode slimes is made. In view of its disadvantages some proposals for improving the existing process are suggested.

**Key words:** anode slimes; flotation- metallurgy process; characteristics.