显微红外光谱技术在高分子体系研究中的应用

魏晓晓1,张 梅1,2*,刘伟丽1,2

(1. 北京市理化分析测试中心,有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室,北京 100089;2. 北京市科学技术研究院分析测试技术重点实验室,北京 100089)

摘 要:显微红外光谱技术兼具测试速度快、样品无损、可视化、微区化、精细化、灵敏化、图谱合一化等优 点,是传统的红外光谱技术所无法比拟的,目前在高分子材料、侦探、法医、化学化工、医学、电子等领域已 得到广泛的应用。本文介绍了红外光谱的原理,红外光谱技术及显微红外光谱技术的发展,概述了显微红外光 谱技术在高分子多层膜成分鉴定、高分子老化机制、高分子相容性、高分子纤维、高分子结晶性及高分子溶 解性等领域研究中的应用。

关键词:显微红外光谱技术;高分子;应用

Application of infrared microscopy technology in polymer systems

WEI Xiao-Xiao¹, ZHANG Mei^{1,2*}, LIU Wei-Li^{1,2}

(1. Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing Key Laboratory of Organic Materials Testing Technology & Quality Evaluation, Beijing 100089, China; 2. Beijing Academy of Science and Technology Key Laboratory of Analysis and Testing Technology, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: Compare with traditional infrared spectrum, infrared microscopy technology has the advantages of high-speed, nondestructive detection, visualization, micro domain, high precision and high sensitivity, map-spectrum integration, *etc.* It has been widely applied in polymer system, criminal justice, medicolegal expertise, chemical engineering, biomedicine, electronics, *etc.* The principle and progress of infrared microscopy technology were summarized and illustrative examples were presented that demonstrated the capabilities of infrared microscopy technology in the researches of polymer systems, including multilayer film, polymer aging, polymer compatibility, polymer fiber, polymer crystallization and polymer solubility in this article.

KEY WORDS: infrared microscopy technology; polymer systems; application

1 引 言

红外光谱是由分子振动或转动引起的, 红外光谱中 的吸收峰, 分别对应于分子中某个或某些基团的振动或转 动, 因此红外光谱可以提供分子组成和结构信息。显微红 外光谱技术是将显微镜技术与红外光谱技术联用, 使测试 可视化、微区化、精细化和灵敏化^[1]。目前在高分子材料、 侦探、法医、化学化工、医学、电子等领域已得到广泛的 应用, 特别是在物证鉴定与识别、材料结构分析等领域已 成首选的分析工具之一,其作用不可替代^[2-9]。高分子材料 的优异性能改变了人类的生活,由于质轻、美观、易加工 等特点,高分子材料在很多领域正逐步取代传统金属和无 机材料,尤其在食品包装领域高分子材料的使用比重逐年 上升。结构决定性能,高分子材料的结构是其所有性能的 基础,高分子是由成千上万的重复单元组成,相对分子质 量可以高达几百万甚至更高,结构比一般小分子复杂的多, 包括重复单元的链接、排列,分子链的螺旋、折叠等分子 链结构和晶态、非晶态、液晶态等凝聚态结构,高分子的

^{*}通讯作者:张梅,副研究员,主要研究方向为分析化学。E-mail: zhmei@scbg.ac.cn

^{*}Corresponding author: ZHANG Mei, Associate Researcher, Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China. E-mail: zhmei@scbg.ac.cn

多尺度、多相态为其结构研究增加了复杂性和挑战性^[10]。 显微红外光谱的微区分析和原位扫描功能不仅可以识别 高分子材料微区的化学组成,高分子在温度场或应力场 下的结构演化,结晶性高分子的结晶熔融过程,共混高 分子体系的相态分布等都可以转化为可视的图像加以区 分,近年来显微红外技术在高分子体系研究中的应用也 越来越广泛^[11-20]。

2 显微红外光谱技术

2.1 红外光谱技术

当物质分子中某基团的振动或转动频率恰好等于 通过该物质的红外光频率时,分子能够吸收红外能量产 生振(转)动能级的跃迁,此波长处的红外光就被物质吸 收,使对应于这些波长处的透射光强度减弱,记录下物 质对红外辐射的吸收情况与波数或波长的曲线,就得到 物质的红外光谱图。1905年, Cobeltz^[21]发表了 128 种化 合物的红外光谱图,从而使人们认识到不同官能团对红 外辐射的不同吸收,该工作标志了红外光谱分析技术的 诞生。第一代棱镜色散型红外光谱仪出现在二十世纪四 五十年代, 六十年代第二代光栅色散型红外光谱仪出 现。傅里叶变换红外光谱仪属于第三代红外光谱仪,其 设计原理是光的相干性,通过对干涉后的红外光进行傅 里叶变换得到红外光谱图。傅里叶变换红外光谱仪的核 心是迈克尔逊干涉仪, 红外光谱仪的分辨率和主要性能 指标由它决定。傅里叶变换红外光谱仪具有灵敏度高、 分辨率高、信噪比高、测量速度快等优点、已成为最为 常见的红外光谱仪^[22]。

2.2 显微红外光谱技术

显微红外光谱技术将显微镜技术与红外光谱技术相 结合、整合显微镜技术和红外光谱技术的优势、使光束 高精度地聚集在样品的微小面积上,达到测量微小尺寸 样品红外光谱的目的。显微红外光谱技术的发展经历了3 个阶段:最早期显微红外光谱技术只能对样品微区单点 进行扫描,不能对特定区域进行面扫描;第二阶段发展 于 20 世纪 80 年代, 采用 Mapping 作图方式, 它的显微镜 载物台可以自动逐点移动、得到样品各点的红外光谱、 对各点的红外光谱分析可以获得该被测样品空间各点的 结构组成等信息、并可以进一步进行化学成像分析、但 该方法数据采集需要很长周期。焦平面阵列检测技术的出 现将显微红外光谱技术推入第三发展阶段, 它不用通过 样品载物台的移动来进行红外光谱的采集就可以实现对 微区样品进行快速红外图像分析。相较于普通红外,显微 红外光谱技术的灵敏度、分辨率、测量精度和应用范围都 有了显著提高、目前已在高分子材料、生物、医药化学等 领域得到广泛应用^[23,24]。

3 显微红外光谱技术在高分子体系研究中的应用

3.1 显微红外光谱技术在高分子多层膜成分鉴定中的应用

高分子多层复合膜广泛应用于各种工业领域。显微红 外光谱技术可以通过显微镜选择需要分析的区域,然后对 微区进行红外光谱测量,得到该微区内样品的结构组成等 信息,从而对各层膜之间的结构差异进行区分,通过精确计 算还可以得到多层膜不同层的厚度,因此显微红外光谱技 术是研究高分子多层膜的理想方法。

金樱华等^[25]用显微红外光谱法对多层复合膜的成分 进行了鉴定, 以 5 µm 为步进对薄膜截面进行线扫描, 得到 了薄膜的二维红外光谱图,通过二维谱图分析得出结论: 该复合膜共有3层,0~65μm层为聚乙烯,65~80μm层为聚 酰胺, 80~90 μm 层为聚酯。柳洪超等^[26]用显微红外技术分 析了高分子多层复合膜。选择 1743 cm⁻¹ 处的羰基吸收振动 峰作为成像的基准峰、做出薄膜的单波长图像、图像颜色 深浅表明了样品的化学成分分布不均匀、根据颜色的不同 可以知道该高分子复合膜总共有 7 层, 为对称结构。通过 对不同层样品进行单点扫描、得出这 7 层主成分分别为乙 烯/丙烯共聚物、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氨酯、 聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物。纪南等 [27] 用显微红外技术对多层共挤输液袋进行分析获得了其 层数、组成及厚度信息。通过红外显微镜观察复合薄膜切 片的图像,看到薄膜由5层结构组成,各层厚度依次为20、 30、100、20 和 30 µm, 第1 层为酯类聚合物, 第2 层为酯 类与乙烯的共聚物、第3层为聚乙烯、第4层为聚乙烯、 聚苯乙烯和聚丙烯的共混物、第 5 层为聚苯乙烯与聚丙 烯的共混物。伍胜利等^[28]介绍了显微红外光谱技术在多 层共挤膜检测中的应用, 讨论了实验条件对检测结果的 影响,结果表明,样品切片厚度为 5 µm 且横截面平整, 同时选择合适的光圈尺寸、扫描次数及分辨率时,采集的 红外图谱质量较高。Guilment 等^[29]通过显微红外技术分 析了一个 240 µm 厚度的高分子膜的结构和成分, 通过以 1 µm 为步进对高分子膜不同位置扫描的三维图像可以分 辨出高分子膜由4层构成、第1层为聚乙烯醇、第2层为 聚乙烯, 第4 层为聚对苯二甲酸乙二酯, 第3 层厚度仅有 2~3 µm, 成分为聚酯。

3.2 显微红外光谱技术在高分子相容性研究中的应用

共混改性是获得新品种高分子复合材料的重要途径, 高分子复合材料的性能优劣在很大程度上取决于各组分之 间的相容性,相容性好,各组分性能才能取长补短,材料 的整体性能获得提高。显微红外技术在样品微区化学分布 的研究中具有独特的优点,因此在高分子相容性研究方面 有很好的应用前景。

周鑫等^[30]运用显微红外技术研究了相容剂聚丙烯接

枝马来酸酐(PP-g-MAH)对聚丙烯(PP)和尼龙6(PA6)的相容 性的影响。通过成像图中 1640 cm⁻¹ 处酰胺 I 带的 C=O 伸 缩振动吸收峰的空间分布研究 PP 和 PA6 的相容性。结果 表明, PP-g-MAH 的加入可以明显改善 PP/PA6 的相容性。 刘一杨^[31]通过显微红外技术研究了聚苯乙烯(PS)与聚乙烯 基苄氯(PVBCI)混合物薄膜和微球的相分离情况,获得了 不同相分离条件下的红外图像,为探索共混双半球型高分 子微球的制备条件以及显微红外光谱技术用于高分子相分 离检测提供了依据。刘洋等^[32]由原位混合和共混两种方法 制得碳化聚醚醚酮(SPEEK)和苯并咪唑(PBI)共混膜,用显 微红外技术分析共混膜中两种高分子的混合状态、分析结 果表明用原位混合方法制得的胺形成了盐结构,而用共混 方法并未得到此结构。并通过改变一系列光阑尺寸大小进 行分析,得到 SPEEK 和 PBI 在共混膜中的分布状况。 Kazarian 等^[33]使用显微红外技术研究了由 80%的尼龙 66、 18%的聚四氟乙烯和 2%的硅油共混而成的一种用于滑动 轴承材料的相容性、结果发现、聚四氟乙烯随机均匀分布 在尼龙 66 中, 硅油只存在于尼龙 66 和聚四氟乙烯的间隙

3.3 显微红外光谱技术在高分子老化机制研究中的 应用

研究高分子材料的老化机制、过程、快慢等对于延长 材料使用寿命、保证材料安全、提高材料利用率等都有非 常重要的意义。通过显微红外光谱技术,将红外光聚焦到 微区,可以采集样品内部不同位置的红外光谱,从而实现 对高分子材料不同位置及不同深度的老化情况进行研究。

杨睿等^[34]结合显微红外光谱技术和扫描电子显微镜 技术对分别填充了绢英粉、云母、硅藻土、高岭土和碳酸 钙的高密度聚乙烯(HDPE)的光氧老化随 HDPE 深度的分 布情况进行了研究。结果表明, 无机填料会影响 HDPE 光 氧老化的深度分布、其中有些填料能促进 HDPE 的光氧老 化, 其程度由高到低依次为高岭土、硅藻土、云母、娟英 粉, 而碳酸钙对 HDPE 的光氧老化起到稳定作用。杨军^[35] 利用衰减全反射显微红外光谱法研究了炭黑补强的丁腈橡 胶(NBR)和三元乙丙橡胶(EPDM)的热氧老化行为,并绘制 了 EPDM 和 NBR 橡胶的氧化分布图, NBR 的氧化分布图 呈现抛物线的形状, 而 EPDM 的氧化分布图的边缘更为陡 峭。这是因为 EPDM 热稳定性较高, 尤其存在抗氧剂的情 况下几乎不发生氧化,只有当抗氧剂几乎消耗完全后,样 品表面才开始发生氧化,于是产生了边缘陡峭的 U 形氧化 分布图。相比 EPDM, NBR 氧化速率较高, 即使加入抗氧 剂,其在低温下也存在一定程度的氧化降解,氧化反应过 程是由扩散控制的,因此形成抛物线形状的氧化分布图。

Zhou 等^[36]结合显微红外技术和主成分分析法研究了聚丙烯(PP)的光氧化过程,详细分析了不同氧化时间后的氧化 产物演变情况。结果表明,氧化时间不同产生的 PP 光氧化 产物也不同,0~8 h 阶段主要光氧化产物为羧酸类,其次为 酮类,并且羧酸类物质的量随着光氧化时间的增加逐渐减 少,而酮类物质的量逐渐增加,随着氧化时间增加到12 h, 主要的光氧化产物转变为酮类; PP 的光氧化从材料表面开 始,随着时间逐渐向材料内部扩展,因此光氧化的程度表 面最强,越往内部越弱,并且在样品内部不同深度的光氧 化强度也不是均匀的。显微红外光谱技术在聚异戊二烯橡 胶的热氧化研究中也有广泛应用,Li等^[37]研究了聚异戊二 烯在 140 ℃下的热氧老化行为,通过对显微红外图像分析, 可以发现聚异戊二烯的氧化过程要经历诱导期然后进入快 速氧化期之后转入慢速氧化期,最后进入扩散终止期。

3.4 显微红外光谱技术在高分子纤维研究中的应用

高分子纤维的表面结构、聚集态结构及复合纤维材料 的微区结构及其分布都可以使用显微红外光谱技术进行研 究,尤其纤维在应力场下的结构转变是空间分辨显微红外 特有的分析技术。

姚洪伟等^[38]用红外显微镜技术研究了单根高强高模 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维的超分子结构、重点关 注了1100~750 cm⁻¹范围的红外光谱,用谱带分离技术可以 计算出非晶区反式构象异构体含量,通过对 PET 纤维加工 过程中每一阶段的结构变化分析,得出 PET 纤维的超分子 结构形成机制。罗仪文等^[39]应用显微红外光谱技术对7大 类纺织用单根无色纤维进行了区分研究。经过金刚石池碾 压前处理后透射模式下测定棉、丝、羊毛、粘胶、聚丙烯 腈、聚酰胺和聚酯纤维显微红外光谱,光谱特征明显,可用 于对这7类纤维进行区分。还检测了不同产地的6种聚酯 纤维和 4 种聚丙烯腈纤维, 但并未发现红外光谱有明显差 异。丁倩等^[40]结合显微红外光谱技术和超薄切片技术对包 括皮芯型结构和并列型结构在内的 7 种复合纤维的各组分 进行了鉴定、填补了传统定性方法难以定性鉴别复合纤维 的空白。Mavrich 等^[41]应用傅里叶变换显微红外光谱技术 对表面改性 Kevlar 纤维增强环氧树脂的结构进行了研究。 对比了 Kevlar 纤维与经环氧树脂处理后的 Kevlar 纤维的显 微红外光谱的不同。

3.5 显微红外技术在高分子结晶研究中的应用

高分子材料或制品的性能不仅取决于高分子的链结 构,其在加工成型过程中形成的聚集态结构也对性能有很 大程度的影响,晶态和非晶态是高分子两种最重要的聚集 态。对于通用聚烯烃高分子而言,绝大多数都是可结晶性 的,将原位样品装置应用到显微红外光谱仪中可以在线研 究高分子的结晶过程。

陈炜等^[42]借助显微红外的微区分析技术,原位研究 了拉伸过程中等规聚丁烯(PB)从晶型II到晶型I的转变。 结果表明晶型转变分阶段进行:在屈服应变之下,晶型II 中的分子链倾向于倾斜和滑移,只有少量晶型I出现;超

中。

过屈服应变后晶型转变开始加速, 晶型 I 成为样品中的主 要晶型。宋亮等^[43]采用显微红外光谱技术研究了聚对苯二 甲酸丙二酯(PTT)的冷却过程,分析了 PTT 分子中各基团 对结晶过程的贡献、通过计算表观焓变可以得出 PTT 中乙 二醇和苯环的各种振动模式的能量状态变化对 PTT 结晶过 程贡献的大小。Koening 等^[44]利用具有焦平面阵列检测器 的快速红外显微成像技术对聚乙二醇(PEG)系统的结晶性 进行了研究。研究表明、通过显微红外成像技术可以对纯 PEG、高分子量 PEG 与无定形态 PEG 的混合物及低分子 量 PEG 与无定形态 PEG 的混合物加以区分。Snively 等^[45] 借助带有偏振镜头的红外成像显微镜研究了两种注塑型聚 丙烯(PP)的取向度、结果表明样品中结晶度高的部分具有 更好的取向度。Kazarian 等^[46]采用显微红外研究了无规聚 苯乙烯(PS)在甲苯中的结晶行为,通过考察不同位置及不 同结晶时间 PS 的显微红外结果, 观察到 δ 晶型的 PS, 并进 一步对 PS 的结晶机制进行了探讨。

3.6 显微红外技术在其他高分子领域中的应用

Koening 等^[47]通过使用红外显微成像技术,研究了聚 甲基丙烯酸甲酯和聚甲基苯乙烯在不同溶剂中的溶解行为, 发现高分子溶解首先发生样品边缘的断裂而并不是在高分 子-溶剂界面均匀发生。

陈兴娟等^[48]利用显微红外技术研究了聚苯胺在聚苯 胺-丙烯酸树脂防腐蚀涂料中的分散性,其防腐蚀涂料分 别采用乳液共混法和乳液互穿高分子网络法制备,结果 表明,聚苯胺在互穿高分子网络法制备的涂料中分散性 更好。

Sorber 等^[49]采用显微红外技术对一种传感器水凝胶 的吸水性进行了研究,在衰减全反射(ATR)模式下对水凝 胶的吸水溶胀过程进行实时观测,发现水凝胶的分子组成 变化与其输出的电信号一致。

Oh 等^[50]利用显微红外技术研究了聚丁二烯/邻苯二 甲酸酯烯丙酯共混物的硫化行为,分别以 2950 cm⁻¹ 处 C-H 伸缩振动、1730 cm⁻¹ 处 C=O 伸缩振动及 1280 cm⁻¹ 处 C-O 变形振动成像,发现硫化 24 h 后样品中出现了很 多大的颗粒。

4 结论与展望

显微红外光谱技术有效整合了显微镜的微区观察功 能和红外光谱的检测功能,可以在观察被测样品外观形态 及微观结构的基础上同时对样品某一特定的微小区域进行 红外光谱测试,并且测试前样品无需进行特殊处理,即可 实现无损检测。近些年,显微红外光谱技术已取得长足发 展,在微区化原位研究各种材料的化学与结构变化等方面 应用广泛。高分子结构具有非平衡态、非均匀性、非线性 和多尺度、多组分、多分散、多元相互等特点,使得显微 红外光谱技术的时间和空间分辨在高分子体系的测试中体

现的更为重要。随着显微红外技术扫描速度的加快,图像、 光谱分辨率与信噪比的提高,显微红外光谱技术将在高分 子体系研究中具有更加广阔的应用前景。

参考文献

[1] 吴瑾光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文 献出版社, 1994.

Wu JG. Recent advances of infrared microspectroscopy and application [M]. Beijing: Scientific and technical documentation press, 1994.

- [2] Madejova J. FTIR techniques in clay mineral studies [J]. Vib Spectrosc, 2003, 31(1): 1–10.
- [3] Zandomeneghi G, Krebs MRH, Mccammon MG, et al. FTIR reveals structural differences between native β-sheet proteins and amyloid fibrils [J]. Protein Sci., 2008, 13(12): 3314–3321.
- [4] Trchova M, Sedenkova I, Stejskal J. In-situ polymerized polyaniline films
 6. FTIR spectroscopic study of aniline polymerization [J]. Synth Met, 2005, 154(1): 1–4.
- [5] Movasaghi Z. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues [J]. Appl Spectrosc Rev, 2008, 43(2): 134–179.
- [6] Borodko Y, Habas SE, Koebel M, et al. Probing the interaction of poly(vinylpyrrolidone) with platinum nanocrystals by UV-Raman and FTIR [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(46): 23052–23059.
- [7] Kimura F, Umemura J, Takenaka T. FTIR-ATR studies on Langmuir-blodgett films of stearic acid with 1-9 monolayers [J]. Langmuir, 1986, 2(1): 96–101.
- [8] Li S, Lyons-Hart J, Banyasz J. Real-time evolved gas analysis by FTIR method: an experimental study of cellulose pyrolysis [J]. Fuel, 2001, 80(12): 1809–1817.
- [9] Furutani Y, Kandori H. Hydrogen-bonding changes of internal water molecules upon the actions of microbial rhodopsins studies by FTIR spectroscopy [J]. Biochim Biophys Acta, 2014, 1837(5): 598–605.
- [10] 何曼君. 高分子物理 [M]. 上海, 复旦大学出版社, 2007.

He MJ. Polymer Physics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 2007.

- [11] Bhargava R, Wang SQ, Koenig JL. FTIR microspectroscopy of polymeric systems [J] Adv Polym Sci, 2003, 163: 137–191.
- [12] Ellis G, Marco C, Gomez M. Highly resolved transmission infrared microscopy in polymer science [J] Infrared Phys Techn, 2004, 45: 349–364.
- [13] Nagle DJ, George GA, Rintoul L, *et al.* Use of micro-ATR/FTIR imaging to study heterogeneous polymer oxidation by direct solvent casting onto the ATR IRE [J] Vib Spectrose, 2010, 53(1): 24–27.
- [14] Camacho NP, West P, Torzilli PA, et al. FTIR microscopic imaging of collagen and proteoglycan in bovine cartilage [J]. Biopolymers, 2001, 62(1): 1–8.
- [15] Kazarian SG, Chan KL, Maquet V, *et al.* Characterisation of bioactive and resorbable polylactide/bioglass composites by FTIR spectroscopic imaging
 [J]. Biomaterials, 2004, 25: 3931–3938.
- [16] Kawagoe M, Hashimoto S, Nomiya M. Effect of water absorption and desorption on the interfacial degradation in a model composite of an aramid fiber and unsaturated polyester evaluated by raman and FT Infra-red microspectroscopy [J]. J Raman Spectrosc, 1999, 30: 913–919.
- [17] Sunthornvarabhsa J, Thumanu K, Limpirat W, et al. Assessment of material blending distribution for electrospun nanofiber membrane by

Fourier transform infrared (FT-IR) microspectroscopy and image cluster analysis [J]. Infrared Phys Tech, 2014, 66: 141–145.

- [18] Davis BJ, Carney PS, Bhargava R. Theory of Infrared Microspectroscopy for intact fibers [J]. Anal Chem, 2011, 83: 525–532.
- [19] Stehfest K, Toepel J, Wilhelm C. The application of micro-FTIR spectroscopy to analyze nutrient stress-rrelated changes in biomass compositon of phytoplankton algae [J]. Plant Physiol Bioch, 2005, 43(7): 717–726.
- [20] Marshall CP, Javaux EJ, Knoll AH, et al. Combined micro-fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and micro-raman spectroscopy of proterozoic acritarchs: A new approach to palaeobiology [J]. Precambrian Res, 2005, 138(3): 208–224.
- [21] Coblentz WW. Investigations of infrared spectra [M]. Washington: Carnegie institution of Washington, 1905.
- [22] 翁师甫. 傅里叶变换红外光谱仪[M]. 北京, 化学工业出版社, 2005.
 Weng SF. Fourier transform infrared spectrometer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [23] 陈莲莲. 基于红外显微成像的小麦种子性状检测研究[D]. 西安: 西安 电子科技大学, 2012.

Chen LL. Detection of wheat seed characters based on infrared micro-image [D]. Xi'an: Xidian University, 2012.

[24] 盛大平. 红外谱学与显微成像在白血病与胃癌中的应用研究[D]. 合肥:
 中国科学技术大学, 2013.
 Sheng DP. Applications of FTIR spectroscopy and imaging in leukemia

and gastric cancer [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.

 [25] 金樱华, 顾中怡, 强音, 等. 傅里叶变换显微红外光谱法鉴定多层复合 薄膜成分[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(2): 219-221.
 Jin YH, Gu ZY, Qiang Y, *et al.* The identification of a multilayered film by

FTIR microspectroscopy [J]. PTCA-Part B: Chem Anal, 2016, 52(2): 219–221.

 [26] 柳洪超, 尤瑜生, 吴立军. 聚合物复合膜的红外显微成像分析[J]. 工程 塑料应用, 2010, 38(3): 59-61.
 Liu HC, You YS, Wu LJ. Qualitative analysis of polymer laminated film

using infrared micro-imaging spectrometer [J]. Eng Plast Appl, 2010, 38(3): 59–61.

 [27] 纪南,姜旭鞠,赵冰.利用FT-IR显微镜分析多层共挤输液袋[C].第十 六届全国光散射学术会议论文摘要集,厦门,2011.
 Ji N, Jiang XJ, Zhao B. Analysis of multilayer co-extrusion infusion bags using FTIR microspectroscopy [C]. 16th Symposium on Light Scattering,

Xiamen, 2011.
 [28] 伍胜利, 叶小灿, 吕贻胜. 红外显微技术在多层共挤膜检测中写应用

探讨[J]. 计量与测试技术, 2009, 36(10): 38-41. Wu SL, Ye XC, Lv YS. Discussion about detection of multi-layer co-extruded films by FTIR microscope system [J]. Metrol Meas Technol, 2009, 36(10): 38-41.

- [29] Guilment J, Markel S, Windig W. Infrared chemical micro-imaging assisted by interactive self-modeling multivariate analysis [J]. Appl Spectrosc, 1994, 48(3): 320–326.
- [30] 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.

Zhou X. Miscibility behavior of polymer composites using fourier transform infrared microscopic imaging [D]. Beijing: Beijing University

of Chemical Technology, 2008.

Laser Part Beams, 2015, 27(3): 1-6.

- [31] 刘一杨,苏琳,李洁,等. 红外显微化学图像技术在空心微球制备中的应用[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(3): 1-6.
 Liu YY, Su L, Li J, *et al.* Application of infrared microscopic chemical image technology to preparation of hollow microspheres [J]. High Power
- [32] 刘洋,谢晓峰,尚玉明,等. 聚苯并咪唑基质子交换膜的显微红外分析
 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(11): 39-40.
 Liu Y, Xie XF, Shang YM, *et al.* Analysis on proton exchange membrane by IR microscope [J]. Spectrosc Spect Anal, 2004, 24(11): 39-40.
- [33] Gupper A, Wilhelm P, Schmied M, et al. Combined application of imaging methods for the characterization of a polymer blend [J]. Appl Spectrose, 2002, 56: 1515–1523.
- [34] 杨瑞, 汪昆华, 于建, 等.显微红外光谱法研究聚乙烯复合材料光氧化 的深度分布 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 821-824.
 Yang R, Wang KH, Yu J, *et al.* Depth profiles of high density polyethylenes filled with different inorganic fillers during natural photo oxidation by infrared microscopy [J]. Spectrosc Spect Anal, 2006, 26(5): 821-824.
- [35] 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): 28-31.
 Yang J. A study of aging of rubber reinforcement by pyrolytic carbon black using ATR-FTIR [J]. Rubber Refer, 2007, 39(3): 28-31.
- [36] Zhou Y, Li B, Zhang P. Fourier transform infrared (FT-IR) imaging coupled with principal component analysis (PCA) for the study of photooxidation of polypropylene [J]. Appl Spectrosc, 2012, 66(5): 566–573.
- [37] Li GY, Koening JL. FT-IR imaging of the thermal oxidation of polyisoprene (PI) rubber at high temperature [J]. Appl Spectrosc, 2002, 56: 1390–1396.
- [38] 姚洪伟,王占华,刘妍. 高强高模 PET 纤维拉伸过程超分子结构形成 机理 [J]. 青岛大学学报, 1999, 14(4): 4-9.
 Yao HW, Wang ZH, Liu Y. Conformational changes and morphological development of high performance PET fibers during multi-stage stretching measured [J]. J Qingdao Univ, 1999, 14(4): 4-9.
- [39] 罗仪文,孙其然,徐彻,等.显微红外光谱仪与显微拉曼光谱仪对结用 无色单根纤维的检测[J]. 证据科学, 2010, 18(6): 739-747.
 Luo YW, Sun QR, Xu C, *et al.* Examination of single fiber by infrared microscopy spectroscopy and raman microscopy spectroscopy [J]. Evid Sci, 2010, 18(6): 739-747.
- [40] 丁倩. 基于显微光谱技术的复合显微成分定性分析方法研究 [D]. 上 海:东华大学, 2014.

Ding Q. Investigation into the qualitative analysis of composite fiber through the detection of the microscopy spectrometry [D]. Shanghai: Donghua University, 2014.

- [41] Mavrich AM, Ishida H, Koening JL. Infrared mapping of surface-modified Kevlar fiber-reinforced epoxy systems [J]. Appl Spectrosc, 1995, 49(2): 149–155.
- [42] 陈炜,洪执华,孟令浦,等.显微红外原位研究聚丁烯单个球晶拉伸过 程中的相转变 [C]. 2012 年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论 文集(上册),武汉,2012.

Chen W, Hong ZH, Meng LF, et al. Stretch-induced accelerating crystal-crystal transition of poly (1-butene): studied by in-situ FT-IR

4369

spectroscopic imaging [C]. Symposium on Polymer Materials Science and Engineering, Wuhan, 2012.

- [43] 宋亮, 吴彤, 吴丝刚, 等. 显微红外热分析 PTT 的非等温结晶过程 [J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(2): 50-54.
 Song L, Wu T, Wu GS, *et al.* Thermal analysis of the non-isothermal crystallization process of PTT using FTIR microspectroscopy [J]. J Beijing Univ Chem Tech, 2005, 32(2): 50-54.
- [44] Snively CM, Koenig JL. Fast FTIR imaging: A new tool for the study of semicrystalline polymer morphology [J]. J Polym Sci Pol Phys, 1999, 37: 2353–2359.
- [45] Chernev B, Wilhelm P. Vibrational spectroscopy and spectral imaging techniques special applications in the polymer science [J]. Monatsh Chem, 2006, 137: 963–967.
- [46] Kazarian SG, Gupper A. Study of solvent diffusion and solvent-induced crystallization in syndiotactic polystyrene using FT-IR spectroscopy and imaging [J]. Macromolecules, 2005, 38: 2327–2332.
- [47] Miller-Chou BA, Koening JL. FT-IR imaging of polymer dissolution by solvent mixtures: Entangled polymer chains with solvents [J]. Macromolecules, 2002, 35: 440–444.
- [48] 陈兴娟, 罗丞, 顾姗姗, 等.显微红外技术研究聚苯胺涂层防腐蚀性能[J]. 涂料工业, 2011, 41(4): 14–17.

Chen XJ, Luo C, Gu SS, et al. Study on anticorrosion properties of polyaniline containing coating by microscope FTIR [J]. Paint Coat Ind,

2011, 41(4): 14–17.

- [49] Sorber J, Steiner G, Schulz V, et al. Hydrogel-based piezoresistive pH sensors: investigations using FT-IR attenuated total reflection spectroscopic imaging [J]. Anal Chem, 2008, 80: 2957–2962.
- [50] Oh SJ, Koening JL. Phase and curing behavior of polybutadiene/diallyl Phthalate blends monitored by FI-IR imaging using focal-plane array detection [J]. Anal Chem, 1998, 70: 1768–1772.

(责任编辑:杨翠娜)

作者简介



魏晓晓,博士,助理研究员,主要研究 方向为食品包装材料安全性评价。 E-mail: xxwei@iccas.ac.cn



张梅, 副研究员, 主要研究方向为分 析化学。 E-mail: zhmei@scbg.ac.cn