



拉曼光谱学用于聚合物的鉴定和表征

简介

拉曼光谱学可对未知样品进行分子鉴定，这方面的优势得到了广泛的认可，因此，该技术已被常规应用于制药、医疗诊断、法医分析、食品和农业等领域。最近，在塑料和各种聚合物的表征方面，拉曼光谱学也得到了广泛认可，不仅可用于定性鉴定，还可用于像定量分析这种要求更高的应用。以前，需要通过湿化学技术、色谱分离或对样品有破坏性的灼烧试验，才能将这些材料溶解并分析。如今，拉曼光谱学分析法

已成为优选的方法，因为它无需对材料预处理，并可避免萃取化学法中常见的失误，并且能直接检测聚合物中的添加剂。

随着塑料行业的监管日益复杂，制造商需要了解其聚合物基质的确切成分，这不仅是为了确保合规，也是为了更好地了解材料的性能指标，以达到顾客的规格要求。拉曼光谱为聚合物和添加剂的分析提供了一种简单、无损和快速测试的工具。通过将高分辨率拉曼

光谱仪与智能的化学计量学软件相结合，用户现在可以使用多元回归算法 (MRA) 或主成分分析法 (PCA) 来处理数据，将所有可用的光谱信息与相关化学特性联系起来。通过使用这种方法，可以基于不同的性能指标对矩阵模型中独特并且细微的差异进行快速分析，而传统的单变量技术则无法实现这一点。

在介绍拉曼光谱技术在聚合物表征方面的一些典型应用之前，我们先来简单介绍一下拉曼光谱技术的基本原理。

拉曼光谱学

与红外 (IR) 吸收技术类似，拉曼光谱学也能测量分子的振动、旋转和其它低频模式。红外光谱是将多种红外波长的光聚焦到样品上，然后测量哪些光被吸收，而拉曼光谱则是通过引导单一波长的光并收集由此产生的 "散射" 光来获得的。散射光的频率取决于分子中化学键的强度、被结合原子的质量和其它因素，如分子间的相互作用。分子的振动模式和旋转频率模式是分子种类或分子结构排列的高度表征。

典型的实验室拉曼分析仪由五个主要部分组成：用于激发样品的强单色光源（如激光）、采集/聚焦装置、分光仪、探测器和后处理软件。拉曼光谱技术依靠样品中的分子散射入射激光，然后使用拉曼光谱仪收集和分析散射光，并生成光谱。拉曼光谱通常具有高分辨率和丰富的特征，能够明确识别分子化合物。然而，自发拉曼散射（也称为非弹性散射光）通常非常微弱。除非光谱仪设计正确，否则很难将这种弱光与其它更强的弹性散射（瑞利散射）光区分开。图 1 显示了拉曼分析仪的基本原理，以及丙酮、乙醇、二甲亚砆、乙酸乙酯和甲苯这五种相似分子（从上到

下）的拉曼光谱。即使是未经专业训练的肉眼也能清晰地分辨这些拉曼光谱。

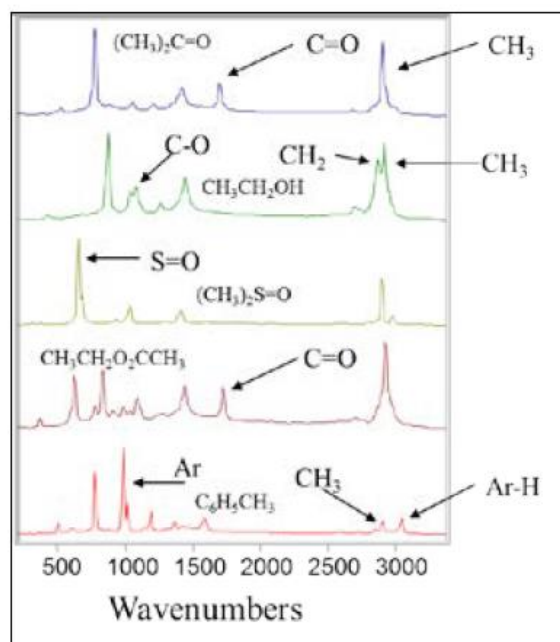
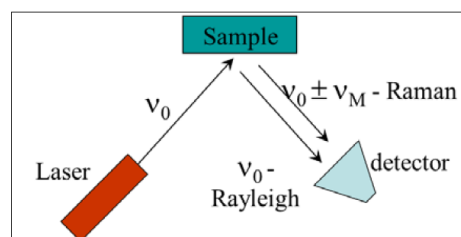


图 1. 拉曼光谱仪的光学框图（上图）和五种相似分子的拉曼光谱（下图）：丙酮、乙醇、二甲亚砆、乙酸乙酯和甲苯。

拉曼光谱仪的理想特性

拉曼光谱仪的设计非常重要，尤其是当需要在背景噪声非常大的情况下检测微弱信号时。因此，光学元件须具有较高质量，以确保较高的性能。这一点非常重要，特别是当拉曼光谱技术用于分析可能含有少量添加剂的各种聚合物材料时。因为此类样品可能非常相似，很难将它们区分开来。因此，如要应用于这类工作，精心设计的拉曼光谱仪应具备以下特点：

- 所产生的拉曼峰的质量会直接受到传输光源的锐利度和稳定性的影响，因此应使用高质量的激光器，激光器需能产生干净的、在所需波长为窄带宽的激光。
- 激光装置应配备高质量的滤光片，以滤除任何边带光，以确保即使在峰值功率增大的情况下，也能向样品提供窄带宽的激发光源。
- 为了便于在不同的液体和固体样品之间转换，系统应配备一个光纤采样探头，以提供较高的瑞利散射抑制率。
- 光谱仪应专门设计来应对各种各样的拉曼应用，因此它应配置为覆盖较宽的光谱范围，以实现既可以进行比较一般的常规分析，也可为研究级应用提供很高的光谱分辨率。
- 检测器应采用电荷耦合器件 (CCD) 检测器技术和热电制冷 (TEC) 技术，以减少暗电流噪声，从而增加动态范围和提高检测能力。
- 软件应具备进行多元统计分析的能力，以便对数据进行分析，从而确定光谱信息与相关化学特性之间的关系。

现在让我们来看看聚合物工业遇到的一些典型问题，以及如何使用拉曼光谱来解决这些问题。着重介绍的两个案例通过研究使用拉曼光谱系统和化学计量学软件来对相关聚合物进行识别和测量。表 1 列出了本研究中所使仪器的主要规格。

表 1. 本研究所用拉曼光谱仪系统的配置规格

项目	规格
激光波长	785 nm
激光功率	~300 mW
激光线宽	<0.2 nm
光谱范围	175 – 3,200 cm^{-1}
光谱仪分辨率	4.5 cm^{-1} @ 912 nm
像素尺寸和数量	14 x 200 μm 2048 个像素
探测器 TEC 温度	10°C

塑料中阻燃剂的测量

溴化阻燃剂 (BFR) 是塑料工业中使用较多的一类添加剂。然而，它们大多毒性很强，尽管目前仍在少量使用，但在世界许多地方已逐渐被淘汰。测量这些化合物的传统方法是色谱分离和质谱分析。然而，这种方法非常耗时，需要经过漫长的化学预处理的样品制备过程。此外，为了进行分析，还须损毁样品。因此，高分辨率拉曼光谱成为在遇到这种分析时优先考虑的技术，因为它非破坏性的，无需样品制备，只需几分钟就能对材料进行鉴定。

这些功能对塑料工业非常有吸引力，尤其是对负责将所有单个添加剂混合到材料中的母粒机和辅料机，可为所需应用创造出准确的性能和色泽。因此，为了确保产品性能、尽可能地减少浪费和延误，进行快速和经济有效的测量是至关重要的。

带有化学计量学软件与拉曼光谱学联用，能够检测出

同类溴化阻燃剂(BFR)中添加剂之间的差异,即使是非常相似的化合物,如多溴联苯醚(PBDE)。图2显示了三种不同溴化阻燃剂:五溴二苯醚、八溴二苯醚和十溴二苯醚的光谱叠加。左侧的光谱显示了所有三种溴化化合物放在一起进行比较,其显示出每种化合物中有溴化芳香分子的特征拉曼位移;而右侧的三个光谱则将它们分别显示。

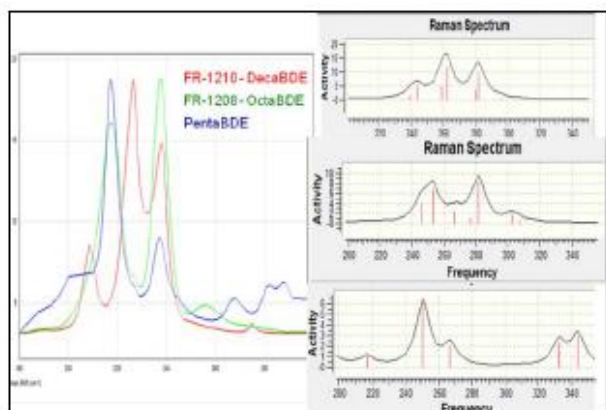


图 2: 三种溴化阻燃剂的拉曼光谱数据。上图右侧显示的是十溴二苯醚(上)、八溴二苯醚(中)和五溴二苯醚(下)。

对一系列丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 聚合物材料进行溴化二苯醚含量测试。结果光谱如图3所示。从图中可以看出,三种ABS化合物含有不同溴化二苯醚含量(0%、2%、10%溴),并且在拉曼光谱偏移方面存在细微但明显的差异,尤其是在 500 cm^{-1} 以下,溴化芳香分子的强度最高。图中还显示了两种商用ABS聚合物材料(S-8010和AO-112)的光谱用于比较。这些光谱可通过与光谱库中多溴联苯醚(PBDE)拉曼光谱进一步比较和确认,和/或根据需要,使用化学计量学软件对聚合物材料中的多溴联苯醚(PBDE)浓度进行量化。

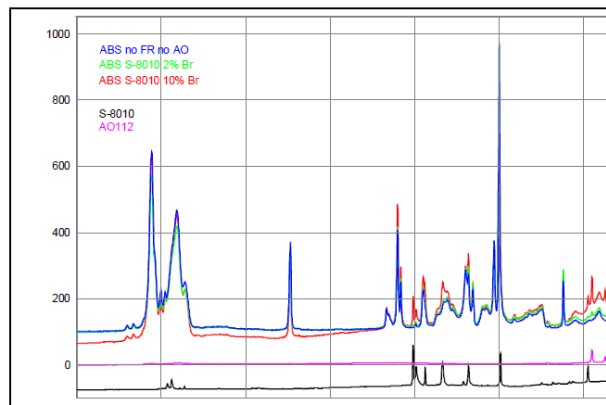


图 3: 一系列丙烯腈--丁二烯-苯乙烯 (ABS) 聚合物材料的拉曼光谱数据,所有材料含有不同量的溴化二苯醚(0%、2%、10%溴),以及两种商用ABS聚合物材料(黑色为S-8010,粉色为AO-112)。

用作药物辅料的聚合物的测量

聚环氧乙烷(PEO)是一组高分子量的聚合物,可用于制造水凝胶和亲水性化合物,如粘合剂、水溶性薄膜、增稠剂、吸收剂、家居用品等,也可用作药物辅料。PEO的公认特性及其在法规上的被认可,有助于将这种聚合物的应用扩展到各种给药系统,尤其是用于药物化合物的静脉注射。因此,随着这类聚合物在制药业中的应用越来越广泛,对其的控制要求也越来越严格,甚至超出了聚合物工业的正常要求。

在本研究中,我们使用拉曼光谱学和化学计量软件来研究不同批次的PEO,这些PEO在给药性能方面有"好"有"坏"。如图4所示,人眼看到的拉曼光谱是相同的,图中显示了多个重叠的样品。然而,当对拉曼数据进行主成分分析(PCA)后,软件检测出了与高质量光谱的细微差别。图5显示了主成分分析的结果。可以看出,粘度较低的劣质样品(蓝色)很容易与粘度较高的合格样品(红色)区分开来。

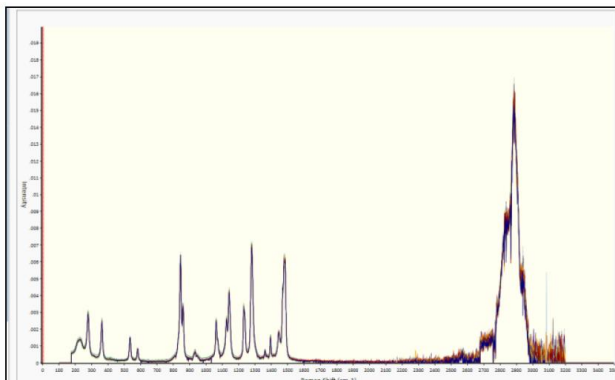


图 4. 四种相似 PEO 样品的拉曼光谱。

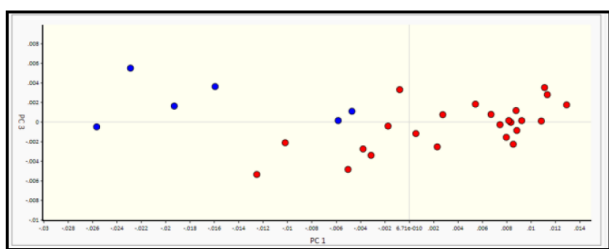


图 5. 在 PC 空间中,拉曼光谱信息的 PCA 分析结果显示,粘度较低的劣质样品(蓝色)很容易与粘度较高的合格样品(红色)区分开来。

在本研究中,还对因储存老化而出现劣化的样品进行了相关分析。图 6 的 PCA 图显示了在室温下老化的样品(蓝色)与在 40°C 下老化的样品(红色)。可以清楚地看到,每组样品在 PC 空间中都很容易被区分。这种快速无损的自动分析方法是拉曼光谱学和化学计量软件的特点,为通过原位测量来监测药物释放开辟出了更进一步的应用,例如跟踪 PEO 的水合作用,因为拉曼对水分子的信号相对不敏感。

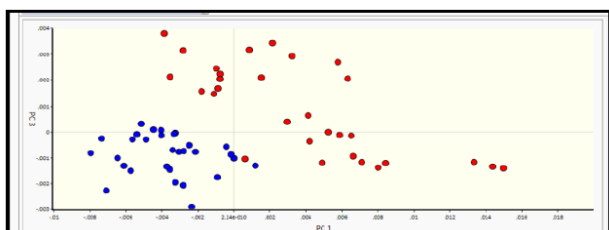


图 6, 在 PC 空间中,拉曼 PCA 分析结果显示,室温下老化的样品(蓝色)很容易与 40°C 下老化的样品(红色)区分开来。

结论

本研究清楚地表明,拉曼光谱与智能化学计量学软件相结合,为不同聚合物和添加剂的分析提供了一种简单、无损和快速的工具,非常适合塑料行业的需求。特别是,它证明了一个精心设计的解决方案,是如何以非常经济卓效的方式,来对某些塑料材料生产过程中使用溴化阻燃添加剂的情况进行识别和测量,以及对制药行业中用作给药化合物的辅料特性进行表征。

Analytes: Plasticizers
Monomers
Polymers
Matrix: Basic Chemicals
Monomers
Pharmaceuticals
Polymers
Method: Raman Spectroscopy
Industry: Chemical
Pharmaceuticals
Polymers & Plastics
R&D (Academia)