

# 拉曼峰强对比法测定 PMMA/丙酮 涂层液中丙酮含量

张楠楠<sup>1</sup>, 郑振荣<sup>1,2\*</sup>, 韩晨晨<sup>1</sup>, 赵晓明<sup>1,2</sup>

(1.天津工业大学纺织学院,天津 300387;

2.天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室,天津 300387)

**摘要:** 聚合物涂层膜中溶剂浓度的控制是成膜质量的一项重要指标。激光共焦扫描成像拉曼光谱仪在测量液体样品时具有高分辨率、不直接接触样品、操作便捷、快速等优点,适用于测试聚合物涂层液在干燥固化过程中溶剂的浓度。但是在测试过程中拉曼散射光的强度易受待测样品中溶剂背景噪音、折光率、检测器的稳定性以及散射池的结构等影响,为削弱或抵消这些影响,采用拉曼峰强对比法可以在一定程度上抵消非线性关系。笔者以聚甲基丙烯酸酯(PMMA)-丙酮涂层液为例,利用拉曼测试涂层膜中丙酮的含量。结果表明,拉曼对比法能有效地测定 PMMA/丙酮涂层液中丙酮的含量,当丙酮质量分数从 52% 增加到 100% 时,丙酮质量分数( $W_a$ )与两者的相对峰强比值( $A_1$ )呈线性关系,得到线性回归方程为  $A_1 = -11.37192 + 0.22971 \cdot W_a$ ,线性相关系数达到 96% 以上,具有良好的拟合度。

**关键词:** 激光拉曼光谱;丙酮含量;PMMA/丙酮涂层液;对比法;线性回归方程;最小二乘法

中图分类号: TQ021.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)01-0206-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.049

## Determination of acetone content in PMMA/acetone coating solution by Raman peak contrast method

ZHANG Nan-nan<sup>1</sup>, ZHENG Zhen-rong<sup>1,2\*</sup>, HAN Chen-chen<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-ming<sup>1,2</sup>

(1.School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2.Key Laboratory of Advanced Textile Composites of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** The control of solvent concentration in polymer coating membranes is an important index of film forming quality. The confocal scanning imaging laser Raman spectrometer has the advantages of high resolution, no direct contact with samples, convenient operation and fast speed in the measurement of liquid samples, and is suitable for testing the solvent concentration in polymer coating solution during drying and curing processes. But during the detection, the intensity of Raman scattering light can be easily affected by the background noise and refractive index of solvent in the sample to be measured, the stability of detector and the structure of scattering pool. In order to weaken or offset these influences, the Raman peak strength contrast method is employed to offset the nonlinear relation to a certain extent. In this paper, the content of acetone in polymethyl methacrylate (PMMA)-acetone coating solution is detected by Raman spectroscopy. The results show that Raman contrast method can effectively determine the content of acetone in PMMA/acetone coating solution. When the mass fraction of acetone increases from 52% to 100%, the mass fraction of acetone ( $W_a$ ) will have a linear relationship with the relative peak-to-peak strength ratio ( $A_1$ ). The linear regression equation is obtained as follows:  $A_1 = -11.37192 + 0.22971 \cdot W_a$ , the linear correlation coefficient outstrips 96%, representing a good fitness.

**Key words:** laser Raman spectra; acetone content; PMMA/acetone coating solution; contrast method; linear regression equation; method of least squares

聚合物涂层就是通过合适的方法将聚合物溶液涂覆于基体材料表面,使基体材料表面、聚合物溶液、界面的极性 etc 互相适应,从而制成均匀致密的膜<sup>[1-3]</sup>。聚合物涂层能改善基体材料界面层的结构

和综合性能,从而拓宽基体材料的应用范围。其中,相转化方法是商业制造聚合物涂层最常用的方法。首先,需要将聚合物材料溶解在有机溶剂中以获得具有特定涂覆性能和理想黏度的聚合物溶液,将聚

收稿日期: 2017-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51206122); 天津科委自然科学基金项目(13JCQNJC03000)

作者简介: 张楠楠(1991-),女,硕士研究生,主要从事涂层传热传质方面的研究,1414603412@qq.com; 郑振荣(1981-),女,博士,副教授,主要从事功能防护材料的开发,通讯联系人,tianjinzhengzr@163.com。

合物涂层溶液作为薄膜浇铸在基体上,然后浸入凝固浴(湿法铸造)中或暴露于空气/蒸气(干式铸造)中<sup>[4-7]</sup>,最后聚合物溶液逐渐转化为固相聚合物膜。其中,聚合物溶液在凝固浴或者空气/蒸气中发生相分离时,这是一个动态变化的过程,由于溶剂在聚合物溶液中的扩散行为,在不同时刻、不同位置,聚合物涂层液整个断面结构在不同的区域内会以不同的分离机理进行相分离,这就导致溶剂与高聚物的含量不断发生变化<sup>[8-9]</sup>。通常溶剂在聚合物溶液中的残留量与聚合物膜的最终形态和孔径分布有着重要关联,且聚合物溶液中溶剂的质量分数对于相分离过程至关重要,因此,确定聚合物涂层液成膜过程中溶剂的含量是很关键的。丙酮作为最简单的饱和脂肪酮,是聚合物涂层中广泛使用的有机溶剂。对聚合物涂层溶液中丙酮的含量进行探讨。

近年来,激光检测技术得到了巨大的发展且在液体样品检测和性能分析中应用广泛<sup>[10-12]</sup>。与其他定量检测方法相比,拉曼不直接接触待测样品且检测速度快,准确度高。因此,激光拉曼光谱技术非常适用于聚合物涂层液中丙酮含量的检测,可以快速以及无损检测聚合物涂层液中丙酮的含量。

## 1 试验部分

### 1.1 涂层液制备

将一定质量的聚甲基丙烯酸甲酯溶解于挥发性高的丙酮中,分别制备丙酮质量分数为 60%、70%、75%、80%、85%、90% 的聚合物涂层液,并将各个质量分数制备的丙酮/聚甲基丙烯酸甲酯涂层液装入用乙醇洗干净的样品池中备用。其中,样品池选用不易产生拉曼散射的石英比色皿(规格:10 mm,上海美谱达仪器有限公司生产)。

### 1.2 测试方法

首先将不同质量分数的丙酮/聚甲基丙烯酸甲酯依次置于激光拉曼光谱仪载物台的物镜视野下,通过计算机的可视窗口调整焦距,使激光聚焦于溶液表面,记录下各个丙酮质量分数聚合物涂层液的拉曼光谱图。相关测试参数如下:HORIBA 集团(法国) XploRAPLUS 型激光拉曼光谱仪,10 倍物镜,10% 的激光强度,激光扫描时间为 15 s,积分 2 次,温度为 23℃,扫谱范围为 100~3 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

## 2 结果及讨论

### 2.1 激光波长的选择

为了确定 PMMA/丙酮涂层液光谱图的最佳激

光波长,对 60% 丙酮-40% 聚甲基丙烯酸甲酯在 532、638 nm 和 785 nm 激光波长下的拉曼谱图进行测试,结果如图 1 所示。

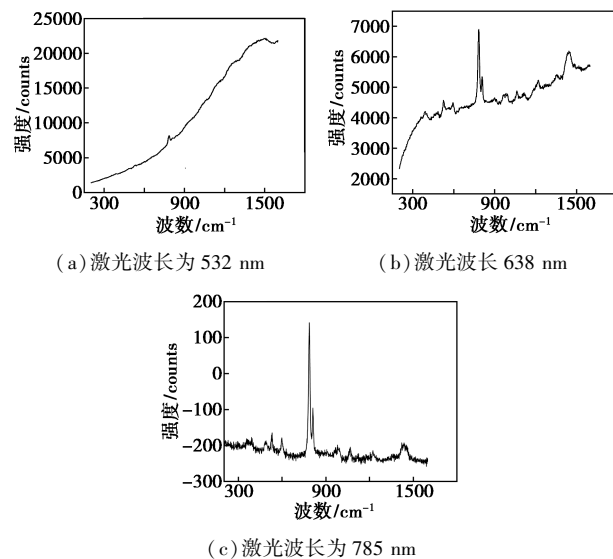


图 1 丙酮-聚甲基丙烯酸甲酯在不同激光波长下的拉曼谱图

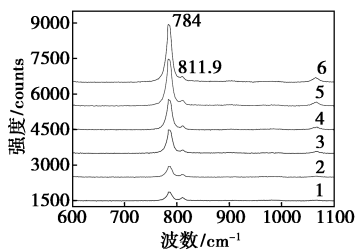
由图 1(a) 可以看出,各个峰的分选效果不佳,位置不明显,且背景峰很大。图 1(c) 与图 1(a)、图 1(b) 相比,峰更为平滑,背景峰较小,且各个峰分选效果很好。一般拉曼谱图都需要扣除背底<sup>[12-13]</sup>,使峰的起止位在同一水平线,图 1 中 3 个谱图相比,图 1(c) 的修正误差相对较小,因此选用激光波长为 785 nm 作为试验的激光波长。

### 2.2 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 与丙酮特征峰的选择

在温度、湿度相同且激发光强度一定时,拉曼散射光的强度与涂层液样品中单位体积内丙酮的总粒子数成正比,也就是说拉曼散射光的强度与样品中丙酮的质量分数是正比例关系。因此,可以利用拉曼对聚合物涂层溶液中丙酮的质量分数进行定量分析。但是在测试时拉曼散射强度不但会受到待测液体样品的影响,也会受到激光稳定性、检测器的灵敏度、散射池的结构等诸多环境因素的影响<sup>[14]</sup>,造成测试结果之间的偏差,导致难以获得拉曼散射强度与涂层液中丙酮质量分数之间的线性关系。刘文涵等<sup>[15]</sup>采用内标法测定了用自来水配制的已知浓度的甲醇溶液,结果得出丙酮质量分数与强度有良好的线性关系;刘江美等<sup>[16]</sup>采用内标法测定了亚胺硫磷农残含量,同样得出亚胺硫磷浓度与强度有非常好的线性关系,因此采用内标法可以在一定程度上抵消非线性,但是添加内标物要求称量精确度高且

操作麻烦。因此,笔者拟采用对比法即丙酮与聚甲基丙烯酸甲酯特征峰处强度的比值对涂层液中丙酮质量分数进行定量分析。

不同丙酮质量分数的丙酮/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 涂层液的拉曼光谱如图 2 所示,由图 2 中可以看出,随着丙酮质量分数的变化,丙酮与聚甲基丙烯酸甲酯强度变化比较明显的拉曼特征峰分别为 784、811.9  $\text{cm}^{-1}$ ,因此,选定 784  $\text{cm}^{-1}$  与 811.9  $\text{cm}^{-1}$  作为丙酮与聚甲基丙烯酸甲酯的特征峰,他们的相对峰强比值作为测定丙酮质量分数的响应值。



1—60%; 2—70%; 3—75%; 4—80%; 5—85%; 6—90%

图 2 不同质量分数的丙酮/聚甲基丙烯酸甲酯涂层液的光谱图

### 2.3 标准工作曲线与线性范围

将丙酮 784  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰强度  $I_a$  与聚甲基丙烯酸甲酯 811.9  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰强度  $I_p$  的比值组成相对强度比  $A_1 = I_a / I_p$ 。测试得到的不同质量分数的丙酮/聚甲基丙烯酸甲酯涂层液拉曼光谱特征峰处的强度大小以及相对强度比值  $A_1$ , 如表 1 所示,其中特征峰处的强度数据通过软件 Labspec 6 直接读出。

表 1 丙酮与聚甲基丙烯酸甲酯特征峰处强度大小和比值  $A_1$

丙酮质量分数/%	$I_a(784 \text{ cm}^{-1})$	$I_p(811.9 \text{ cm}^{-1})$	$A_1(I_a/I_p)$
60	452.285	153.777	2.94
70	459.844	113.059	4.07
75	987.193	193.490	5.10
80	1397.770	226.849	6.16
85	1974.620	232.917	8.48
90	2472.220	239.805	10.31

由表 1 中可以看出,随着丙酮/聚甲基丙烯酸甲酯涂层液中丙酮质量分数的增加,丙酮在 784  $\text{cm}^{-1}$  处特征峰强度  $I_a$  与聚甲基丙烯酸甲酯在 811.9  $\text{cm}^{-1}$  特征峰处强度  $I_p$  的比值  $A_1$  逐渐增大。可利用最小二乘法对聚合物涂层液中丙酮的质量分数 ( $W_a$ ) 和相对强度比 ( $A_1$ ) 建立线性回归模型。设聚合物涂

层液中丙酮的质量分数 ( $W_a$ ) 与相对强度比 ( $A_1$ ) 之间的关系可以描述为:  $A_1 = \alpha + \beta W_a$ , 根据最小二乘原理,可以得到  $\alpha$  与  $\beta$  的计算式:

$$\begin{cases} \beta = \frac{\sum_{i=1}^n (W_{ai} - \bar{W}_a)(A_{1i} - \bar{A}_1)}{\sum_{i=1}^n (W_{ai} - \bar{W}_a)^2} \\ = (S_{A_1} / S_{W_a}) \gamma \\ \alpha = \bar{A}_1 - \beta \bar{W}_a \end{cases} \quad (1)$$

式中:  $\alpha$ 、 $\beta$  分别为线性回归模型方程的回归截距和回归系数;  $n$  为测试得到的实验数据。

利用最小二乘法将实验数据拟合回归方程后,线性相关系数  $r$  用于评价拟合回归方程的拟合效果,且  $r$  的值越接近于 1,说明回归方程的拟合效果越佳。利用上述方法对聚合物涂层液中丙酮的质量分数 ( $W_a$ ) 与相对强度比 ( $A_1$ ) 进行线性回归拟合,如图 3 所示。由图 3 可以看出,聚合物涂层液中丙酮的质量分数 ( $W_a$ ) 与相对强度比 ( $A_1$ ) 具有良好的线性关系,计算得到线性回归方程为  $A_1 = -12.75343 + 0.24691 \cdot W_a$ , 且其线性相关系数可达 96% 以上 ( $R = 0.96157$ ),具有良好的拟合效果。

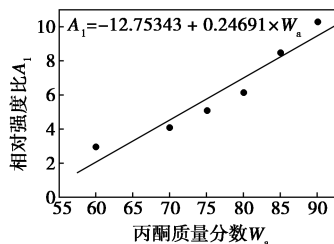


图 3 丙酮/聚甲基丙烯酸甲酯相对强度比  $A_1$  与丙酮质量分数  $W_a$  的关系曲线

由图 3 中线性回归方程可得,当横坐标 (丙酮质量分数  $W_a$ ) 为 51.6% 时,纵坐标 (丙酮/聚甲基丙烯酸甲酯相对强度比  $A_1$ ) 的值等于 0,即当丙酮质量分数小于 51.6% 时,线性回归方程就无法准确分辨丙酮的质量分数。可是在丙酮/聚甲基丙烯酸甲酯涂层液实际干燥过程中,丙酮质量分数逐渐减少而 PMMA 的质量分数逐渐增大,这就导致丙酮的质量分数在干燥过程完成之前都是在不断变化的。因此图 3 中得到的线性回归方程只适用于丙酮质量分数从 52% 增加到 100% 的线性工作范围。

### 3 结语

首次将拉曼光谱方法用于检测聚合物涂层液干燥过程中丙酮的质量分数,与其他检测技术相比,拉曼光谱法检测时间短且不会破坏样品,对聚合物涂层液干燥过程中丙酮的质量分数的实时检测具有重

要的意义。对比法可以在一定程度上抵消物质的拉曼强度与质量分数之间的非线性,因此采用拉曼对比法对聚合物涂层液中丙酮质量分数进行定量分析,并得到聚合物涂层液中丙酮质量分数( $W_a$ )与相对强度比( $A_1$ )的线性关系,线性回归方程为  $A_1 = -11.37192 + 0.22971 \cdot W_a$ ,线性相关系数达到 96% 以上,且适用于丙酮质量分数从 52% 增加到 100% 的工作范围,为聚合物涂层液干燥过程中丙酮质量分数的确定提供参考依据。

为了使丙酮的检测范围更宽泛,可以通过调节激光功率、增长积分时间等来提高丙酮质量分数的检测范围。拉曼峰强对比法能有效地对聚合物涂层液中丙酮质量分数做快速的定量分析,他为聚合物涂层液中易挥发性溶剂含量的快速、无损检测提供了一种新途径。

### 参考文献

- [1] Li H, Mei J, Ayzner A L, *et al.* A simple droplet pinning method for polymer film deposition for measuring charge transport in a thin film transistor[J]. *Organic Electronics*, 2012, 13: 2450-2460.
- [2] 张楠楠, 郑振荣, 韩晨晨, 等. 二相系涂层液溶剂扩散数值模拟进展[J]. *表面技术*, 2017, 46(7): 77-84.
- [3] Hagen T. On the membrane approximation in isothermal film casting [J]. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 2014, 65: 729-745.
- [4] Baker R W. *Membrane technology and applications* [M]. 2nd ed. England: John Wiley & Sons, Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, 2000.
- [5] Chang Q, Zhou J E, Wang Y, *et al.* Application of ceramic microfiltration membrane modified by nano-TiO<sub>2</sub>, coating in separation of a

stable oil-in-water emulsion [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 456(8): 128-133.

- [6] Keshavarz L, Khansary M A, Shirazian S. Phase diagram of ternary polymeric solutions containing nonsolvent/solvent/polymer: Theoretical calculation and experimental validation [J]. *Polymer*, 2015, 73: 1-8.
- [7] Khulbe K C, Feng C Y, Matsuura T. Synthetic polymeric membranes characterization by atomic force microscopy, *springer laboratory* [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2008, DOI: 10.1007/978-3-540-73994-4.
- [8] 于翔, 谢铮, 杨柳, 等. 溶剂对聚氧乙烯超薄膜片晶的影响 [J]. *塑料*, 2017, (1): 79-82.
- [9] 赵欣. 溶剂小分子在聚合物膜中的扩散行为研究 [D]. 北京: 清华大学, 2002.
- [10] 张人. 拉曼光谱液体样品检测过程的标准化设计与影响因素分析 [J]. *上海计量测试*, 2016, 43(6): 9-12.
- [11] Schuster J J, Siegler P, Guenther A, *et al.* Simultaneous analysis of the dispersed liquid and the bulk gas phase of water sprays using raman spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(6): 1055.
- [12] 顾朝亮, 陈伟根, 邹经鑫, 等. 应用激光拉曼光谱法检测变压器油中微量丙酮的方法研究 [C] // 中国电机工程学会高电压专业委员会 2015 年学术年会, 2015.
- [13] 闫静文, 李颖, 陈靓, 等. 基于最近邻比较和中值滤波的拉曼光谱 spike 自动检测及剔除方法研究 [J]. *大气与环境光学学报*, 2017, 12(2): 128-135.
- [14] 师振宇, 黄山, 方堃, 等. 拉曼光谱实验方法及谱分析方法的研究 [J]. *物理与工程*, 2007, 17(2): 60-64.
- [15] 刘文涵, 杨未, 吴小琼, 等. 激光拉曼光谱内标法直接测定甲醇浓度 [J]. *分析化学*, 2007, 35(10): 1503-1505.
- [16] 刘江美, 严丽萍, 刘文涵, 等. 表面增强拉曼光谱内标法测定亚胺硫磷农残含量 [J]. *分析测试学报*, 2016, 35(5): 605-608.
- [17] 高嘉敏, 张卓旻, 李攻科. 表面增强拉曼光谱定量分析技术研究进展 [J]. *分析测试学报*, 2016, 35(12): 1647-1653. ■

### 未来五年全球煤炭需求增长将受抑制

近期国际能源署 (IEA) 称, 受中国需求下降影响, 预计未来五年全球煤炭需求将受抑, 年增长率仅为 0.5%, 略高于当前水准。

据路透消息, IEA 在其年度煤炭市场报告中称, 2016 年全球煤炭消费同比下降 1.9% 至 53.57 亿 t, 因天然气价格下降、可再生能源大增以及能源效率的提升打压了煤炭需求。

IEA 预计, 到 2022 年全球煤炭需求年均增长率为 0.5%, 仅略高于当前水准, 这也就意味着全球煤炭消费几乎停滞了大约 10 年。

欧洲、加拿大、美国以及全球最大煤炭消费国中国的煤炭使用量将下降, 但东南亚、印度、巴基斯坦和孟加拉国的消费量将增长。到 2022 年, 印度的消费规模增幅最大, 按年增长 3.3% 计可达 6.05 亿 t。由于中国

政府治理污染的行动令工业和居民用煤下降, 因此, 在 2013 年达到消费顶峰后, 中国的煤炭年消费规模逐年下降 0.1%, 到 2022 年将降至 27.87 亿 t。2018 年美国的煤炭消费量将略微上升, 之后呈下降趋势, 到 2022 年将降至 4.69 亿 t。欧盟的煤炭消费量到 2022 年将降至 2.93 亿 t。

供给方面, 预计 2020 年全球煤炭供应总量将按年增长 0.8% 计而达到 55.34 亿 t, 主要是受非 OECD 国家的供应驱动。

IEA 称, 尽管 2016—2017 年底煤炭价格高企, 但煤炭项目开发进展一直缓慢。中国、印度、韩国和日本的需求不旺且前景不确定, 对投资造成了抑制。未来煤炭价格大体上仍将继续依赖于中国, 由此, 中国煤炭行业的结构性改革是全球煤价走势的关键。 (中化新网)