

# 无需样品制备、用于高分子复合材料的全新微型 ATR FTIR 化学成像方法

## 应用简报 材料测试与研究

### 作者

Mustafa Kansiz 博士  
Agilent Technologies,  
10 Mead Rd, Yarnton,  
Oxfordshire, OX5 1QU, UK

### 摘要

聚合物尤其是高分子复合材料的微型 ATR 化学成像通常需要施加相当大的压力以确保 ATR 晶体和样品之间的良好接触。为了确保此类薄样品能够承受压力而不发生弯曲变形，通常需要详细制定样品制备过程以对截面材料提供支撑：将样品包埋到树脂内，切割树脂以及抛光接触表面。此类过程极为繁琐，不仅需要将树脂过夜固化，还增加了交叉污染的风险。本文中我们展示了一种新型的超低压力微型 ATR FTIR 化学成像方法，不需要任何支撑结构。通过与 ATR 晶体直接接触，该方法可让样品“按原状”进行测量。这项独特的功能是通过采用安捷伦的“实时 ATR 成像”技术实现的，该技术不仅增强了化学对比功能，而且能够确定样品与 ATR 晶体之间发生接触的精确时刻，还可提供接触质量的可视化测量。分析人员无需样品制备即可在 50 微米厚的高分子复合材料中清晰观察到薄至数微米的粘合层。

### 前言

#### 什么是高分子复合材料，以及它们的用途是什么？

高分子复合材料是由两个或多个层黏附在一起而形成的膜结构。构成这些复合材料的聚合物材料具有不同的厚度，从数微米到数十微米。这将影响多种性质，比如化学、机械和阻隔（比如无法渗透氧气和/或水分）性质。



**Agilent Technologies**

为了构建这些材料，通常需要将粘合（胶黏）层用于相邻但化学不兼容的两层之间。通常来说，极性不同的材料之间存在这类不兼容性，比如尼龙和聚乙烯。

粘合剂通常呈现中等极性或含有对极性和非极性层都具有亲和性的官能团，所以能够起到出色的粘合作用。复合材料中的这类粘合层可以是非常薄的，比如介于 2 到 10 微米之间。

从仅含两层到十层以上（不包括粘合层），高分子复合材料具有多种不同的复杂性与厚度。高分子复合材料具有从小于 50 微米到大于 200 微米的总截面厚度，广泛用做诸如食品和制药等工业领域的多种包装材料。

### 高分子复合材料的分析挑战/要求有哪些？

随着不断增加的制造精密度，复合材料的结构变得更加复杂也更薄，而在优异的产品质量控制、故障排除或竞争产品的逆向工程方面的分析挑战也越来越复杂。

可用于分析此类复合材料的分析工具多种多样，包括一系列光学显微镜技术、热分析技术（例如差示扫描量热法）以及各种光谱技术。

特别是傅立叶变换红外 (FTIR) 显微镜技术，该项技术已证实是分析高分子复合材料最有效的方法。因为 FTIR 光谱的核心应用即是聚合物的鉴定和表征，并且它还具有从较小区域内获取此类信息的出色能力。

当用于高分子复合材料分析时，FTIR 显微镜通常在透射模式下工作，并且要求取样总厚度在一定限制范围内。对于聚合物材料来说，取样总厚度通常为 10-20 微米。制备厚度为 10-20 微米的聚合物和高分子复合材料的薄层切片存在着诸多困难。一般来说，需要使用专门的（通常也很昂贵）特殊切割设备，比如切片机。即便如此，切割后的样品由于弯曲或不易用静电棒操作，通常还是较难处理。为了减少这些影响，切割之前可将样品包埋到树脂，并将样品和树脂载体一同进行切片（图 1）。然而，这样就向样品中添加了另外一种材料，并生成复杂的红外光谱。切割后，如果样品是平整的，那么可以将它夹在红外透明窗片之间，并在透射模式下进行测量。但是由于样品前后表面之间的内反射，分析人员通常可观察到“边缘效应”。这导致了此类测量中出现正弦波状的基线。

除了这些问题和样品制备步骤以外，透射 FTIR 显微镜是一项相对简单的小区域内光谱采集技术。但是它有一项致命的限制：空间分辨率相对较低，尤其相较于光学显微镜技术而言。透射模式 FTIR 显微镜典型的空间分辨率极限约为 10-15 微米。

与透射模式相比，使用微型衰减全反射 (ATR) 作为分析模式则免除了对样品厚度的要求，因此不再需要将样品切薄。但是由于 ATR 需要与样品紧密接触，所以仍然需要进行一些必要的样品制备过程。首先样品一定要平整且光滑，以确保整个 ATR 测量的观察视野内样品能与晶体全面接触。此外，对于超薄层的检测来说，最重要的是微型 ATR FTIR 显微镜可提供比透射模式高 4 倍的空间分辨率。

为了确保样品和 ATR 晶体之间完整且紧密的接触，必须施加相当大的压力。许多微型 ATR 成像系统依靠间接方法保证良好的接触，使用通常具有预设压力值的不精密压力传感器。

大多数微型 ATR 成像系统无法直接监控精确的接触时刻和接触质量，这也是采用更大压力保证良好接触的另一个原因。对于天然硬质材料来说，这类样品通常可以承受为确保 ATR 和样品表面之间的良好接触而施加的较大压力。然而，如果样品的截面厚度仅为 50-200 微米，即使很轻微的压力也将导致没有支撑的聚合物复合材料出现弯曲或变形，影响样品与晶体的良好接触。

因此，为了避免易损的薄样品在施加的 ATR 压力下发生弯曲或其它结构变形，必须为其提供一定程度的支撑。通常采用样品的树脂包埋，以及随后进行的切割和表面抛光处理来达到这一目的（图 1）。

树脂包埋过程繁琐且耗时（大于 12 小时），通常包括以下步骤：

1. 切下一小片样品并将其竖直放入固定夹具中
2. 将样品与夹具放入模具中，倒入树脂以完全覆盖样品
3. 等待树脂固化，通常需要过夜，然后从模具中移出树脂包埋的样品
4. 切除树脂的上表面，以便暴露样品截面
5. 逐步使用精细程度越来越高的抛光纸（从 30 微米到 1 微米）对切面进行抛光

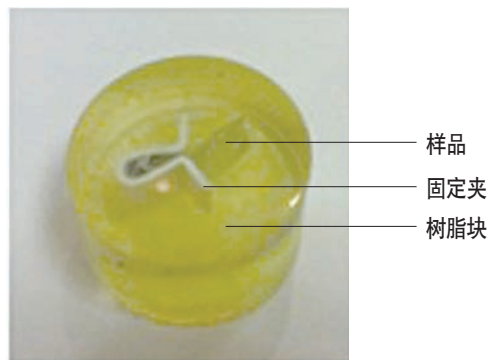


图 1. 聚合物膜的一个实例，该聚合物膜由夹子固定并包埋到树脂块中

切割与抛光也会带来风险，树脂和抛光材料可能会污染样品或使图像和光谱解析变得复杂。

一旦制备好，树脂包埋的样品将会与微型 ATR 接触，然后对样品施加压力。通常来说，所施加的压力即便设定在较低值，也足以在样品表面形成凹口，使样品随后不能用于其它分析。所以该技术具有潜在的破坏性。

### 一种全新的“零压力”微型 ATR 成像方法

安捷伦科技公司开发了一种全新的方法，无需进行树脂包埋或任何其它样品制备处理。该项技术使易损的薄样品能够“按原状”进行测量。在该新方法中，Agilent FTIR 成像系统中的红外检测器是焦平面阵列 (FPA\*) 检测器，因此可实现同步的二维数据采集。而最为重要的一点，也是该方法所独有的特点是它使用了具有增强型化学对比的“实时 ATR 成像”功能，可确保以最小的压力实现良好接触。从而可实现非凡的能力——非破坏性测量。

与线性阵列红外检测器不同，前者必须扫描整个区域以生成二维图像，而 FPA 在样品与 ATR 接触时，可立即对样品表面“实时”成像。这种实时成像可在任何数据采集之前，对样品的接触质量进行可视化评估。

但是，仅有二维 FPA 无法提供足够的对比来确定样品与 ATR 相接触的时刻。为解决这些问题，安捷伦科技公司于近期开发了一项独有的“实时 ATR 成像”模式，可显著增强实时 FPA 图像的化学对比，当压力增加时，可通过肉眼观察到样品接触的精准时刻，并可监测样品与晶体的接触过程。

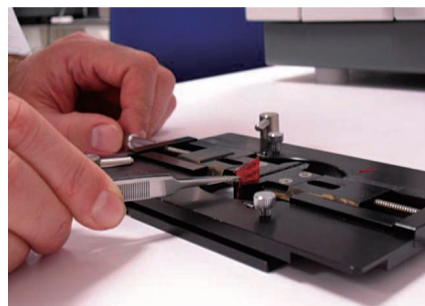
该模式为接触质量提供了直接与实时的监控（即，使整个视野内的样品与晶体完全接触），使施加的压力降至极低水平。而正是这极低的压力实现了易损薄样品在无需使用树脂作为样品载体的情况下，以截面一端朝上的方式安装到测试台上。

### 采用“实时 ATR 成像”进行样品测量

仅需花费数分钟，并且只需五个步骤（图 2）就能够制备高分子复合材料的样品（例如香肠包装纸），并使用“实时 ATR 成像”技术进行测量，无需花费数小时进行包埋、切割和抛光！



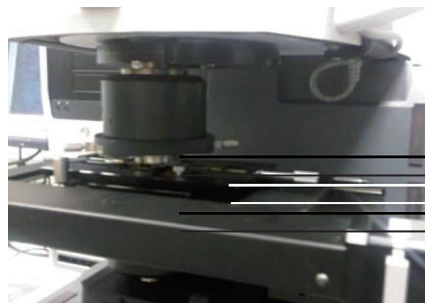
第一步：切下一小片样品



第二步：将样品放入微型台钳中

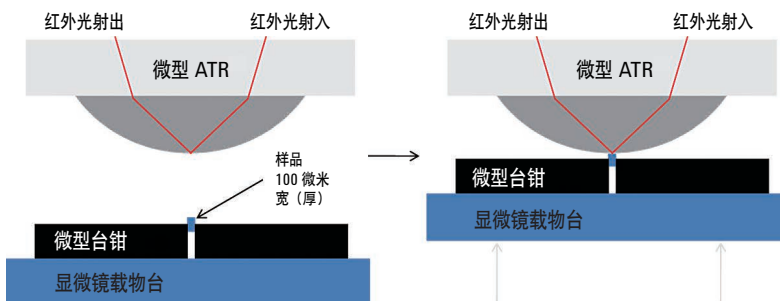


第三步：使用刀片制作样品截面



第四步：将微型台钳放到显微镜载物台上

— 微型 ATR  
— 微型台钳  
— 显微镜载物台



第五步：升高载物台使样品与晶体接触，然后采集数据

图 2. 使用具有增强型化学对比的“实时 ATR 成像”在数分钟内实现高分子复合材料样品的分析，从原始样品到数据采集只需简单五步。

注：微型 ATR 和样品均按比例绘制



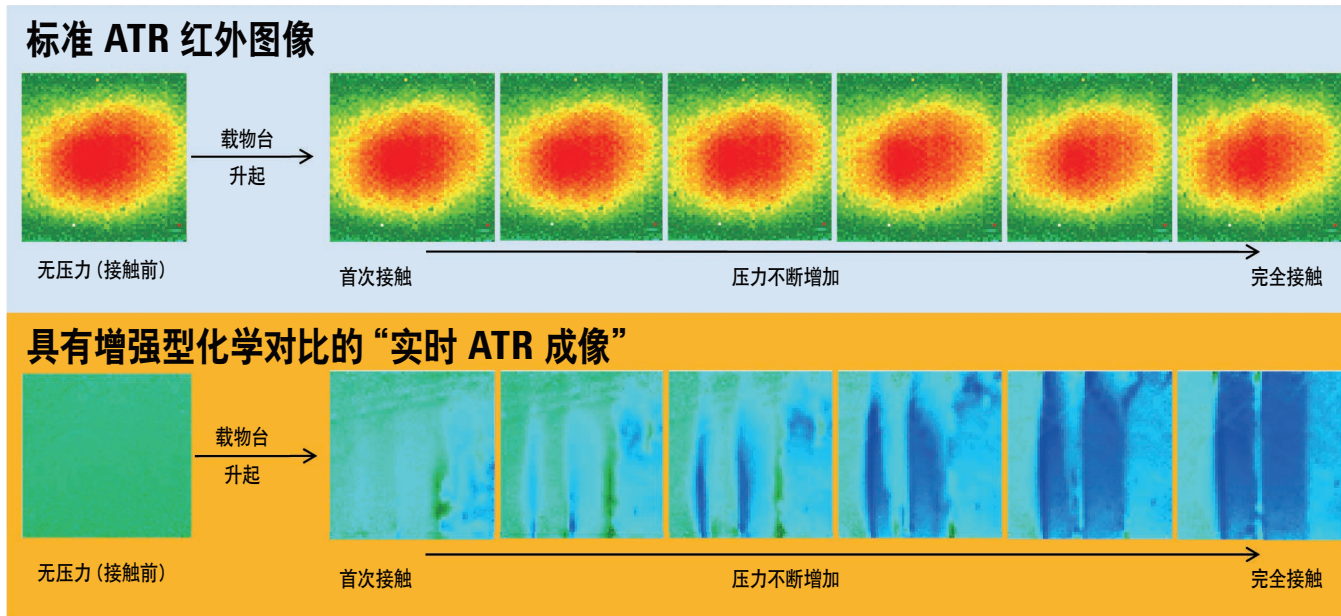


图 3. 标准 ATR 红外图像与安捷伦具有增强型化学对比的“实时 ATR 成像”的比较。图中清晰地显示出后者能够检测到 ATR 晶体与样品的首次接触，并且在进行任何数据采集前，随着压力的增加，后者可对接触质量进行实时监测

图 3 中并列比较了安捷伦独有的具备增强型化学对比的“实时 ATR 成像”图像与标准 ATR 红外图像。

从上方的一系列图像可以看出，所有的标准 ATR 红外图像的相似性使分析人员无法确定 ATR 晶体与样品表面发生接触的时刻，也无法在压力增加时对接触质量做出任何合理的估计。

然而，如下方一系列图像所示，安捷伦独有的带增强型化学对比的“实时 ATR 成像”使分析人员能够在样品升起并推至微型 ATR 锗晶体时，对样品接触进行实时监测。实时监测让样品表面和微型 ATR 之间形成了接近“零压力”的接触，这意味着能够直接测量无支撑的超薄高分子复合材料截面（甚至小于 50 微米的超薄样品），而无需进行树脂包埋！

## 结果

为进一步演示“实时 ATR 成像”功能，从香肠的塑料包装纸上取得了高分子复合材料样品（总厚度约为 55 微米）。

结果使用以下条件获取：

FTIR 光谱仪	Agilent Cary 670 FTIR
FTIR 显微镜	Agilent Cary 620 FTIR
焦平面阵列*	64 × 64 MCT
光谱分辨率	4 cm <sup>-1</sup>
扫描次数	64 (2 分钟)
空间分辨率	1.1 微米 (像素尺寸)
采集模式	微型 ATR (Ge)
样品类型：	香肠包装纸

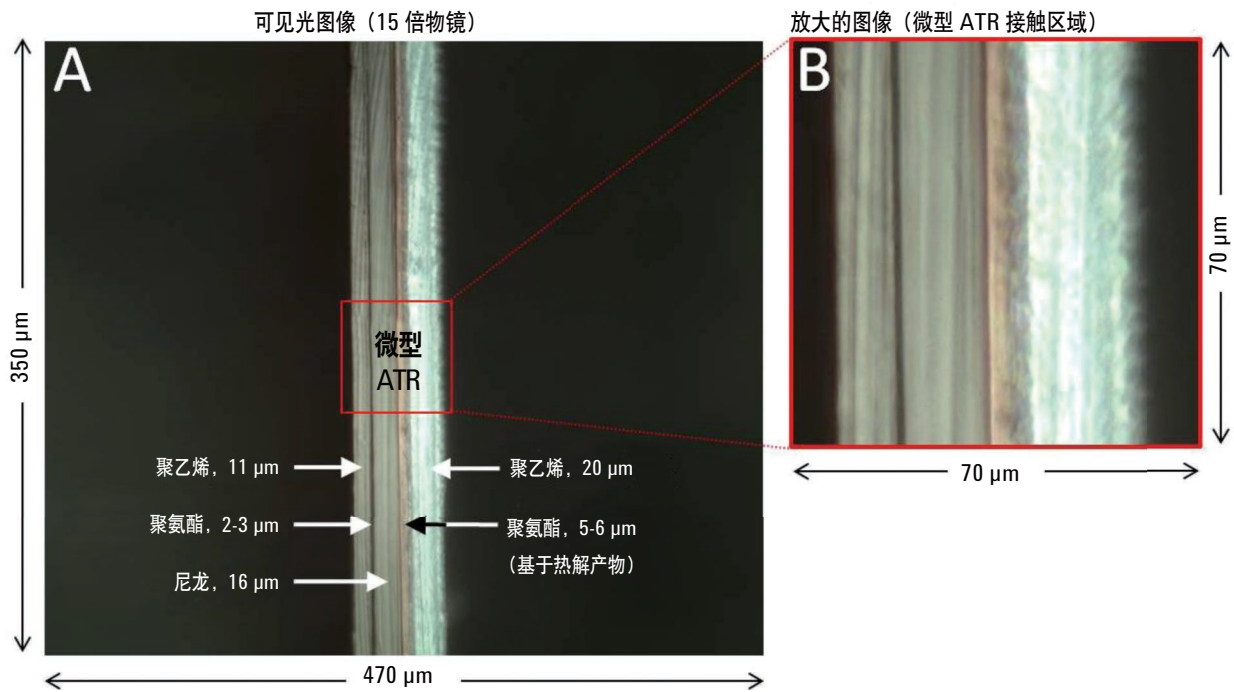


图 4. 光学图像：A — 显微镜下可观察到的整个视野，标注了样品中各层的化学成分和大致厚度；B — 对应的微型 ATR 接触区域的放大图像

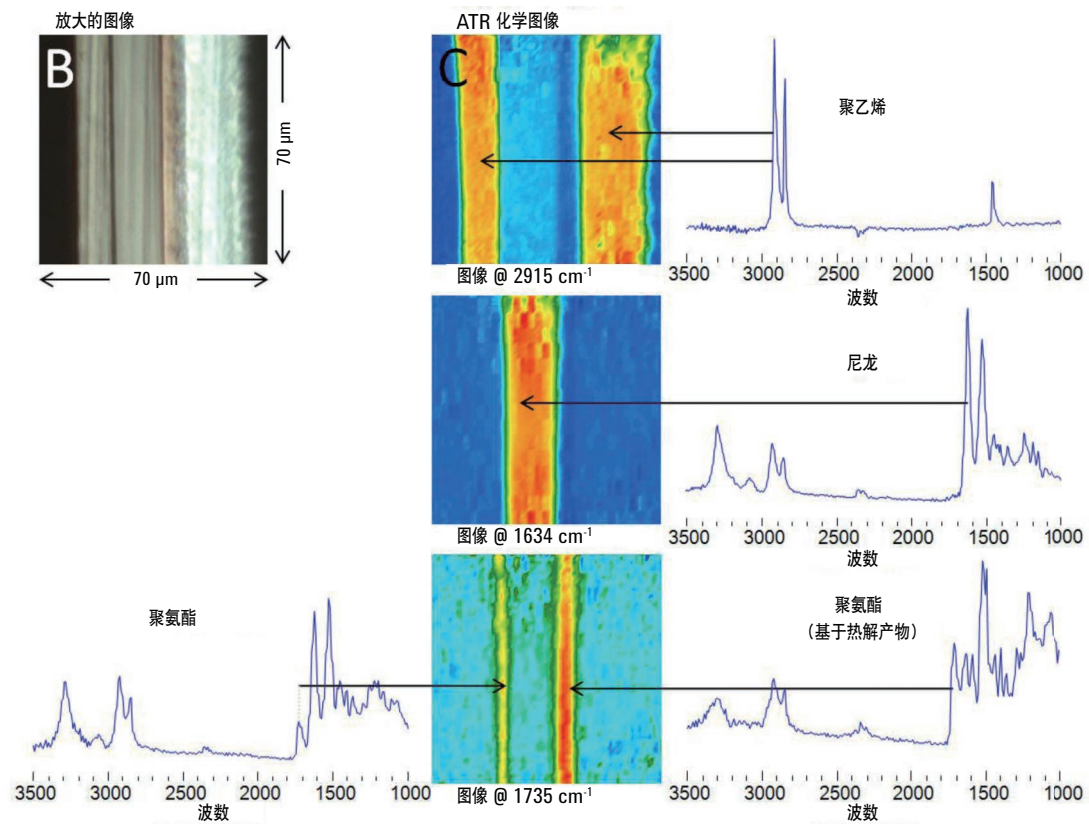


图 5. 鉴定各层：B — 按上述图 4 所示；C — 在不同波数下生成三张化学图像，通过相应的代表性光谱强调显示了主要层和胶黏层，如箭头所示。  
注：全部光谱以吸光度为单位，为方便查看，省略了坐标轴

使用标准双目显微镜或内部的可见光摄像头对样品进行肉眼检查，发现样品为含有三层主要层和两层粘合层的聚合物膜（图 4）。

图 5 中展示了结果。其中显示了如何明确鉴定三层主要层：16 微米厚的尼龙层夹在两层聚乙烯层（厚度分别为 11 微米和 20 微米）之间。

然而，如本文所示，具有 Agilent FPA 检测器的微型 ATR 化学成像系统能够测量薄至数微米的层。我们还清楚地鉴别出两层胶黏层，并轻松确定它们是由略微不同的聚氨酯粘合剂所组成。两层聚氨酯层中较薄的一层仅为 2-3 微米，而基于热解产物的层则更厚一些，为 5-6 微米。除了 Agilent Cary 620 FTIR 化学成像系统上的微型 ATR 化学成像技术以外，没有其它技术能够完成这些层的测量。

## 总结

使用 Agilent Cary 620 FTIR 化学成像系统分析高分子复合材料具有两个明显优势：

### 1. 无需树脂包埋即可分析超薄样品

通过使用安捷伦独有的“实时 ATR 成像”技术，50 微米或更薄的超薄膜能够按原状使用微型 ATR 化学成像进行测定。这就避免了任何传统和复杂的树脂包埋预处理要求。因此，数分钟内即可完成多个样品或同一样品上多个位置点的测量，而无需花费数小时等待树脂固化并花费时间进行切割和表面抛光。

### 2. 无与伦比的空间分辨率

通过与 FPA 检测器\*相结合，安捷伦独有的微型 ATR 设计可提供 1.1 微米的像素尺寸，实现对薄至 2 微米的超薄粘合层的出色鉴定。这种高水平的空间分辨率提供了无与伦比的细节信息和化学信息，帮助分析人员完成最复杂和最困难的样品测定。

\*该产品受美国国务院联邦法规汇编第 22 篇第 120 - 130 部分《国际武器贸易条例》(ITAR) 之约束。因此，从美国出口该产品要求美国政府颁发的出口许可证，同时其它的 ITAR 约束适用于该产品的运输、使用、服务和其它方面，以及使用该产品的 FTIR 仪器。

查找当地的安捷伦客户中心：

[www.agilent.com/chem/contactus-cn](http://www.agilent.com/chem/contactus-cn)

免费专线：

**800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)**

联系我们：

**LSCA-China\_800@agilent.com**

在线询价：

[www.agilent.com/chem/erfq-cn](http://www.agilent.com/chem/erfq-cn)

[www.agilent.com](http://www.agilent.com)

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2011

2011年4月，中国印刷

出版号 5990-7999CHCN



**Agilent Technologies**