

# 激光共焦拉曼光谱法测定丙酮/PMMA 涂层液中溶剂浓度分布

张楠楠<sup>1</sup>, 郑振荣<sup>1,2</sup>, 韩晨晨<sup>1</sup>

<sup>1</sup>天津工业大学纺织学院, 天津 300387;

<sup>2</sup>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** 采用激光共焦拉曼光谱法,检测了丙酮/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)涂层液固化过程中溶剂的浓度分布。分别测定了丙酮、PMMA 以及不同质量浓度的丙酮/PMMA 涂层液的拉曼光谱,利用最小二乘法建立了 PMMA、丙酮的峰强比与二者质量浓度比的关系。试验结果表明,校准曲线的线性相关系数达 99.9% 以上,通过实时测定得到的光谱可以获得 PMMA 与丙酮的峰强度比,进而可以获得该时刻溶剂的浓度。

**关键词** 薄膜; 拉曼光谱; 丙酮浓度; 校准曲线; 聚合物涂层液; 扩散

**中图分类号** TQ021.4      **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP54.123101

## Solvent Concentration Distribution in Acetone/PMMA Coating Solution Measured by Laser Confocal Raman Spectroscopy Method

Zhang Nannan<sup>1</sup>, Zheng Zhenrong<sup>1,2</sup>, Han Chenchen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

<sup>2</sup>Key Laboratory of Advanced Textile Composite Materials of Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

**Abstract** The solvent concentration distribution in the curing process of the acetone/polymethyl methacrylate (PMMA) coating solution is measured by the laser confocal Raman spectroscopy method. The Raman spectra of acetone, PMMA, and acetone/PMMA coating solutions with different mass concentrations are respectively measured, and the relationship between the peak intensity ratio and the mass concentration ratio of PMMA to acetone is established with the least squares method. The experimental results show that the linear correlation coefficient of the calibration curve is above 99.9%. The peak intensity ratio of PMMA to acetone can be obtained from the spectra by real-time measurement and subsequently the solvent concentration at this moment is obtained.

**Key words** thin films; Raman spectroscopy; acetone concentration; calibration curve; polymer coating solution; diffusion

**OCIS codes** 310.6870; 170.5660; 290.1990

## 1 引言

涂层技术即先将聚合物溶解在溶剂中以制备涂层溶液<sup>[1]</sup>,再将该溶液涂覆于基材上以制成均匀致密的膜<sup>[2-4]</sup>,该技术在纺织品、摄影胶片、磁性介质等领域有着广泛的应用。在聚合物溶液固化成膜的过程中伴随着热量和质量的转移,其中传质是聚合物溶液固化过程中重要的质量传递现象,是控制成膜质量与速率的关键因素。在聚合物溶液固化过程中,溶剂的扩散和由扩散引起的对流使溶剂从聚合物膜的内部向聚合物的

**收稿日期:** 2017-06-14; **收到修改稿日期:** 2017-07-18

**基金项目:** 国家自然科学基金(51206122)、天津市自然科学基金(13JCNJC03000)

**作者简介:** 张楠楠(1991—),女,硕士研究生,主要从事涂层材料传质传热方面的研究。E-mail: 1414603412@qq.com

**导师简介:** 郑振荣(1982—),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事热防护纺织品开发方面的研究。

E-mail: tianjinzhengzr@163.com(通信联系人)

外表面和空气的界面处扩散,导致聚合物膜的内部与外表面的溶剂浓度不断降低<sup>[5]</sup>。涂层液的性能不仅取决于种类及配比,而且与涂层液固化成膜的过程相关。在涂层液固化成膜的过程中,溶剂最终的残留浓度是评估成膜质量的重要指标。Bhargava 等<sup>[6]</sup>研究发现,涂膜处距离基体越近,溶剂的浓度就越高,且不同固化时间下涂膜内溶剂浓度的分布不同,溶剂最终的残留浓度对涂膜表面质量、附着力、硬度、结构等有重要影响。Arya 等<sup>[7]</sup>提出,在涂膜固化期间,溶剂浓度的分布对相分离有重要影响。因此,在涂层液固化过程中,溶剂浓度分布及溶剂最终的残留浓度信息对溶剂扩散的研究和成膜质量的控制非常关键。

Mohammad 等<sup>[8]</sup>利用傅里叶变换衰减全反射红外光谱法,分析了溶剂特征吸收峰强度与浓度的关系,并建立了相应的定量分析方法。刘明仁等<sup>[9]</sup>利用气相色谱法,测定了溶剂型涂料中苯、甲苯、二甲苯的含量。然而,这些方法均不能测定固化期间与基体不同距离处的涂膜内的溶剂分布。目前,激光共焦拉曼光谱在液体样品的检测和性能分析中应用广泛<sup>[10-12]</sup>,与其他检测技术相比,该技术所需涂层液样品少,可进行微量检测,无需对涂层液样品进行预处理;且可对同一样品进行多次重复检测,不直接接触涂层液样品,不会破坏液体样品,可以通过调节三维自动平台测定聚合物膜内任意位置的浓度分布。因此,激光拉曼光谱技术非常适用于聚合物涂层液中溶剂浓度的检测,为聚合物涂层液中溶剂浓度的快速、无损检测提供了一种新途径。

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶于丙酮,可以形成良好的薄膜。PMMA 属于热塑性光学塑料,在可见光范围内透过率高,因此丙酮/PMMA 膜可作为电介质层用于空芯光纤中,以高效地传输太阳能<sup>[13]</sup>;PMMA 具有优良的力学性能,故丙酮/PMMA 涂层溶液还可用于改善纺织材料与树脂的界面性能<sup>[14-15]</sup>;另外,PMMA 属于绿色无毒环保材料,在医学、飞机玻璃、商品广告橱窗、卫生洁具等领域应用广泛。

本文测定了不同质量分数的丙酮/PMMA 涂层液的拉曼光谱,利用最小二乘法建立了光谱强度比率与二者质量比率的关系。通过校准曲线,将涂层液中 PMMA 与丙酮光谱强度的比率校准为 PMMA 与丙酮质量的比率,进而获得了聚合物涂层液固化期间丙酮与 PMMA 的质量浓度分布。

## 2 激光共焦拉曼光谱仪工作原理

激光共焦拉曼光谱仪的工作原理如图 1 所示,它由检测器、入射狭缝、共焦针孔以及样品台等构成。当入射激光作用于样品台上的待测样品时,样品中的分子或晶格产生振动而损失或获得部分能量,入射光发生散射。位于焦点处的散射信号恰好会聚于共焦针孔处并全部通过;位于焦点之外的信号会聚在共聚焦针孔以外,只有极少部分可以通过共焦针孔。信号由入射狭缝进入光谱仪,检测器记录散射信号的光谱。通过典型的拉曼特征峰及其峰强来比对识别及定量分析材料。

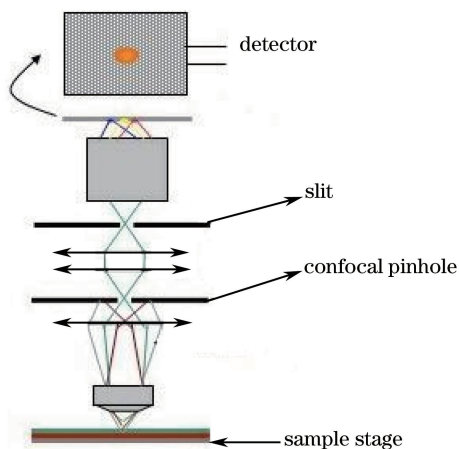


图 1 激光共焦拉曼光谱仪的工作原理

Fig. 1 Working principle of laser confocal Raman spectrometer

激光共焦拉曼光谱技术与一般拉曼光谱技术相比,在光路中引进了共焦技术,即将待分析的样品置于样品台处,激光通过显微镜透镜形成一个轮廓鲜明的衍射受限光斑,共焦显微透镜收集散射光。利用激光共焦拉曼光谱仪不但可以观测涂膜样品中同一厚度内不同点位置的拉曼散射信号,还能观测不同厚度处的拉曼

散射信号,在不破坏涂膜样品的情况下,可以全方位地得到涂膜内部的拉曼散射信号。

### 3 试验材料与方法

#### 3.1 试验材料与仪器

试验采用的材料为 PMMA(密度为  $1.1766 \text{ g/cm}^3$ )和丙酮(密度为  $0.788 \text{ g/cm}^3$ )。采用的仪器包括石英比色皿、激光共焦扫描成像拉曼光谱仪(XploRAPLUS, Horiba 公司, 法国)、电子天平(CP224C, 奥豪斯公司, 美国)和集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S, 予华仪器有限责任公司, 中国)。

#### 3.2 试验方法

首先利用硅片校准激光共焦扫描成像拉曼光谱仪,校准完成后,将丙酮样品及不同浓度的丙酮/PMMA 涂层液样品盛于石英比色皿中并密封。依次将密封好的石英比色皿及 PMMA 样品置于样品台处,调节激光使其聚焦于样品处,之后记录并分析光谱。测试条件如下:扫谱范围  $100\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ;物镜放大倍率 10(液体样品选择低倍物镜);激光波长  $785 \text{ nm}$ ,功率  $20 \text{ mW}$ ,试验时采用的激光功率为总功率的  $10\%$ ;光栅的刻线密度  $600 \text{ line}\cdot\text{mm}^{-1}$ 。

### 4 试验结果与分析

#### 4.1 丙酮与 PMMA 的拉曼光谱分析

丙酮和 PMMA 的拉曼光谱分别如图 2、3 所示。通过 Gauss View 软件建立的丙酮分子和 PMMA 单体分子结构分别如图 4、5 所示,其中数字 1~15 起标记作用。在图 2 中,丙酮在  $530.2 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰是由  $1\text{C}-2\text{O}$  官能团面内摇摆振动模式产生的; $1\text{C}-3\text{C}$  与  $1\text{C}-7\text{C}$  对称伸缩的振动模式对应着  $784.8 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰; $3\text{C}-\text{H}(4\text{H}, 5\text{H}, 6\text{H})$  与  $7\text{C}-\text{H}(8\text{H}, 9\text{H}, 10\text{H})$  面内摇摆振动及  $1\text{C}-3\text{C}$  与  $1\text{C}-7\text{C}$  对称伸缩振动模式对应  $1433.9 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰; $1710.4 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰由  $1\text{C}-2\text{O}$  对称伸缩的振动模式产生<sup>[16]</sup>。在图 3 中,PMMA 在  $596.9 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰是由  $8\text{C}-1\text{C}-3\text{O}$  键伸缩振动产生的; $1\text{C}-3\text{O}-4\text{C}$  键的伸缩振动对应着  $811.9 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰; $3\text{O}-4\text{C}(5\text{H}, 6\text{H}, 7\text{H})$  面内摇摆振动模式对应着  $985.8 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰; $-9\text{C}-10\text{H}, 11\text{H})$  一变形振动及  $3\text{O}-4\text{C}(5\text{H}, 6\text{H}, 7\text{H})$  对称变形弯曲振动对应着  $1452.2 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰<sup>[17]</sup>。

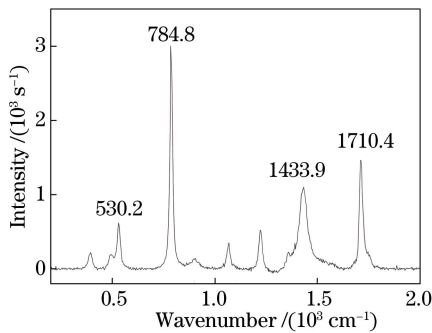


图 2 丙酮的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectrum of acetone

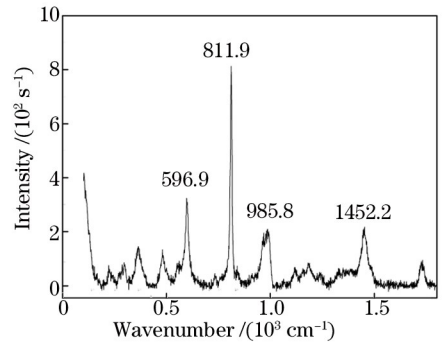


图 3 PMMA 的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectrum of PMMA

从图 4 可以看出,丙酮分子由碳、氢和氧原子组成,它们构成了多种化学官能团,且基团有多种振动模式,不同的振动模式分别对应不同的拉曼谱峰。从图 5 可以看出,PMMA 分子由多个甲基、碳原子及氧原子组成,具有多种分子振动模式。

#### 4.2 利用拉曼校准曲线计算涂层液中丙酮的浓度

##### 4.2.1 将涂层液中 PMMA 与丙酮特征峰值的比率转化为其浓度的比率

一般来说,测试过程中拉曼散射光的强度与样品中丙酮分子的浓度成正比<sup>[18]</sup>,但是散射光的强度会受到样品的折光率、荧光、颜色等的影响,同样也会受到入射光的稳定性,以及光谱仪的灵敏度、背景杂散光的透过率等的影响,因此,考虑将涂层溶液中 PMMA 与丙酮的拉曼散射光谱强度进行对比。

选定丙酮在  $784.8 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰作为检测丙酮浓度的特征峰,选用 PMMA 在  $811.9 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰作

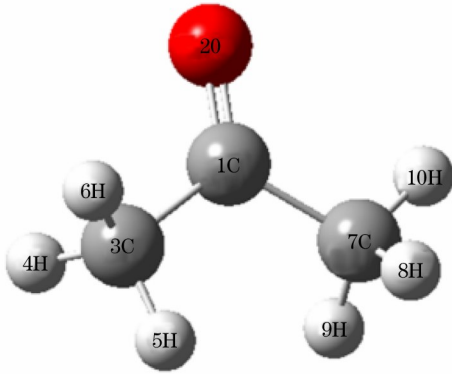


图4 丙酮分子结构

Fig. 4 Molecular structure of acetone

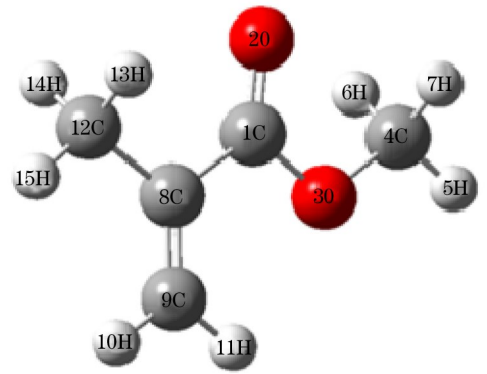


图5 PMMA 单体分子结构

Fig. 5 Molecular structure of PMMA monomer

为参照峰,令 PMMA 与丙酮的相对峰强度比作为校准二者浓度比率的响应值。选定这两个峰的主要原因是:1) 这两个谱峰的强度分别是丙酮与 PMMA 振动拉曼光谱中强度最大的;2) 随着丙酮浓度的变化,它们的强度变化最为明显。涂层液中丙酮、PMMA 的拉曼散射光谱峰值比与二者的浓度比之间的关系见表 1,其中  $I_{\text{acetone}}$  为丙酮在  $784.8 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰强度,  $I_{\text{PMMA}}$  为 PMMA 在  $811.9 \text{ cm}^{-1}$  处的谱峰强度,  $g_{\text{acetone}}$  为丙酮的质量,  $g_{\text{PMMA}}$  为 PMMA 的质量。由表 1 可知,随着  $g_{\text{PMMA}}$  与  $g_{\text{acetone}}$  比值的增大,  $I_{\text{PMMA}}$  与  $I_{\text{acetone}}$  的比值逐渐增大,可以看出,浓度比与强度比之间呈较好的线性关系。

表 1 涂层液中丙酮与 PMMA 的拉曼散射光谱强度比与二者的质量比

Table 1 Intensity ratio and mass ratio of PMMA to acetone in Raman scattering spectra of coating solution

Sample No.	$g_{\text{PMMA}}/g_{\text{acetone}}$	$I_{\text{PMMA}}/s^{-1}$	$I_{\text{acetone}}/s^{-1}$	$I_{\text{PMMA}}/I_{\text{acetone}}$
1	0.111	239.805	2472.220	0.097
2	0.176	232.917	1974.620	0.118
3	0.250	226.849	1397.770	0.162
4	0.333	193.490	987.193	0.196
5	0.429	113.059	459.844	0.246
6	0.667	153.777	452.285	0.340
7	1.000	219.896	448.767	0.490

#### 4.2.2 丙酮/PMMA 涂层液中溶剂浓度校准曲线的建立

将聚合物涂层溶液中  $g_{\text{PMMA}}$  与  $g_{\text{acetone}}$  的比值作为 Y 轴,  $I_{\text{PMMA}}$  与  $I_{\text{acetone}}$  的比值作为 X 轴,结合最小二乘法得到相应的校准曲线,如图 6 所示。曲线方程为

$$\frac{g_{\text{PMMA}}}{g_{\text{acetone}}} = 2.25407 \frac{I_{\text{PMMA}}}{I_{\text{acetone}}} - 0.10728. \quad (1)$$

可以看出,线性相关系数可达 99% 以上(0.99935), (1) 式具有较高的拟合度。

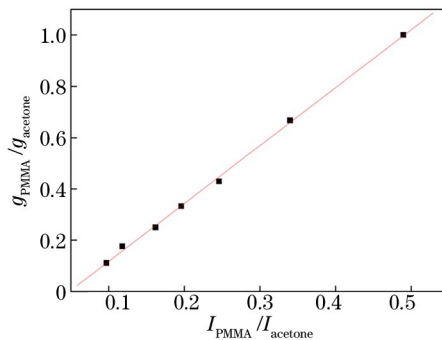


图6 PMMA/丙酮的峰强比与质量比的关系

Fig. 6 Peak intensity ratio versus mass ratio of PMMA/acetone

#### 4.2.3 由校准曲线计算丙酮浓度的分布

在涂层液固化过程中,通过实时测定得到的光谱图,可以直接计算得到  $I_{\text{PMMA}}$  与  $I_{\text{acetone}}$  的比值,进而通过校准曲线计算得到  $g_{\text{PMMA}}$  与  $g_{\text{acetone}}$  的比值。一般来说,在丙酮/PMMA 涂层液固化成膜过程中,丙酮质量逐渐减少而聚合物的质量始终保持不变,因此将聚合物的质量与校准曲线得到的值进行关联,可得到丙酮的质量。在计算固化过程中丙酮的浓度时,由于丙酮与 PMMA 混合时不会发生化学反应,混合前后体积没有发生明显变化,因此总体积由每个组分的密度比计算而得,即

$$C_{\text{acetone}} = \frac{g_{\text{acetone}}}{g_{\text{PMMA}}/\rho_{\text{PMMA}} + g_{\text{acetone}}/\rho_{\text{acetone}}}, \quad (2)$$

$$C_{\text{PMMA}} = \frac{g_{\text{PMMA}}}{g_{\text{PMMA}}/\rho_{\text{PMMA}} + g_{\text{acetone}}/\rho_{\text{acetone}}}, \quad (3)$$

式中  $C_{\text{acetone}}$  与  $C_{\text{PMMA}}$  分别为丙酮与 PMMA 的浓度,  $g_{\text{acetone}}$  与  $g_{\text{PMMA}}$  分别为丙酮与 PMMA 的质量,  $\rho_{\text{acetone}}$  与  $\rho_{\text{PMMA}}$  分别为丙酮与 PMMA 的密度。通过该计算方法可得到丙酮/PMMA 涂层液膜中丙酮与 PMMA 的浓度分布情况。

## 5 结 论

采用拉曼光谱技术,实时测定了丙酮/PMMA 涂层溶液固化成膜过程中丙酮和 PMMA 的浓度。使用拉曼特征峰的强度比表征丙酮(或 PMMA)的浓度时,校准曲线的线性相关系数可达 99.9% 以上,具有较高的置信度。该测试方法为聚合物涂层溶液固化成膜过程中溶剂浓度分布的深入研究提供了高精度、高灵敏度和便捷的测试手段。

## 参 考 文 献

- [1] Dabral M, Francis L F, Scriven L E. Drying process paths of ternary polymer solution coating[J]. AICHE Journal, 2002, 48(1): 25-37.
- [2] Li H Y, Mei J G, 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(11): 2450-2460.
- [3] Burgehelea T I, Griß H J, Münstedt H. An *in situ* investigation of the draw resonance phenomenon in film casting of a polypropylene melt[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2012, 173/174: 87-96.
- [4] Hagen T. On the membrane approximation in isothermal film casting[J]. Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik, 2014, 65: 729-745.
- [5] Arya R K. Measurement of concentration profiles in thin film binary polymer-solvent coatings using confocal Raman spectroscopy: Free volume model validation[J]. Drying Technology, 2014, 32(8): 992-1002.
- [6] Bhargava C K, Arya R K. Design of binary polymeric coatings for minimizing the residual solvent, part I: Experimentation[J]. Drying Technology, 2015, 33(1): 92-102.
- [7] Arya R K, Bhargava C K. Simulation analysis of drying of ternary polymeric solution coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 155-167.
- [8] Mohammad K, Fateme A. Analyzing the diffusion process for polymer solution using FTIR-ATR technique: Special considerations[J]. Journal of Textiles and Polymers, 2013, 1(1): 1-8.
- [9] Liu Mingren, Yang Xueyu, Wang Li, *et al.* Determination of benzene series compounds in oil paints by internal standard method using GC/MS[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(11): 135-138.  
刘明仁, 杨学雨, 王力, 等. 气相色谱质谱-内标法检测油漆中苯系物[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(11): 135-138.
- [10] Zhang Ren. Standardized design of liquid sample testing process based on Raman spectra and its influencing factors[J]. Shanghai Measurement and Testing, 2016, 43(6): 9-12.  
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): 1055-1062.
- [12] Wang Qin, Zhao Chang, Yang Huinan, *et al.* Simultaneous measurement of film thickness and mass fraction by Raman



- spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(9): 093001.
- 王琴, 赵畅, 杨荟楠, 等. 激光拉曼光谱法同步测量液膜厚度与浓度[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(9): 093001.
- [13] Liu Minghui. UV transmission fiber performance analysis and preparation methods[D]. Shenyang: School of Science Shenyang University of Technology, 2013.
- 刘明辉. 紫外传输光纤性能分析及制备方法研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2013.
- [14] Lin Song, Wei Yan, Sun Wei, *et al.* Semi-interpenetrating interfacial formation of glass fiber reinforced dental resin bio-composites and its mechanical properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 26(6): 85-90.
- 林松, 卫彦, 孙蔚, 等. 玻璃纤维增强光固化树脂基齿科生物复合材料的半互穿网络结构界面的形成及力学性能[J]. *复合材料学报*, 2009, 26(6): 85-90.
- [15] Zhang Xuzhe, Chen Lijun, Huang Feng, *et al.* Comparative study on the effect of different strengthening agents on soil anti-weathering reinforcement in archaeological exploration party[J]. *Chemical Intermediate*, 2017(1): 91-93.
- 张绪柘, 陈丽俊, 黄凤, 等. 不同加固剂于考古探方土壤防风化效果的比较研究[J]. *化工中间体*, 2017(1): 91-93.
- [16] Wu Jianping, Wang Zhi, Chu Fenghong. Study of acetone sensing test based on Raman spectroscopy and microstructure optical fiber[J]. *Journal of Optoelectronics•Laser*, 2015(7): 1309-1313.
- 吴建平, 王志, 初凤红. 基于拉曼光谱的微结构光纤丙酮传感特性研究[J]. *光电子•激光*, 2015(7): 1309-1313.
- [17] Steiner G, Zimmerer C. Poly(methyl methacrylate) (PMMA)[M] // Arndt K F, Lechner M D. *Polymer solids and polymer melts—Definitions and physical properties I*. Heidelberg: Springer International Publishing, 2013.
- [18] Sun Lanjun, Zhang Yanchao, Ren Xiuyun, *et al.* Nonlinear regression methods of ethanol Raman spectra quantitative analysis[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(6): 1771-1774.
- 孙兰君, 张延超, 任秀云, 等. 拉曼光谱定量分析乙醇含量的非线性回归方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(6): 1771-1774.