

# 近代傅里叶变换

---

## 红外光谱技术及应用

---

下卷 吴肇光 主编

科学技术文献出版社

740.3  
W83  
2

80483

# 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用

## 下 卷

主 编	吴瑾光			
副主编	许振华	李琼瑶	王宗明	席时权
	沈学础	林 林	阮 竹	
编 委	(按姓氏笔画为序)			
	王美容	方家雄	邓振华	卢涌泉
	江天籁	江罗兰	严衍禄	沈德言
	李光平	李宣文	周炎如	周维金
	周筠梅	施 鼎	张叔良	梁映秋
	郭立鹤	董庆年	韩延德	谢 明

科学技术文献出版社

# 目 录

第一章 傅里叶变换红外光谱在分子研究中的应用	(1)
第一节 高聚物结晶的研究	(1)
一、高聚物红外谱带的分类	(2)
二、高聚物晶区和非晶区光谱的获得	(3)
三、结晶度的测量	(4)
四、结晶过程的研究	(7)
五、高聚物的多晶型和晶型转变	(8)
第二节 高聚物的物理老化	(10)
一、低于 $T_g$ 温度热处理对高聚物结构的影响	(10)
二、升温过程中高聚物结构的变化	(11)
第三节 高分子共混物的研究	(14)
一、高分子共混相容性的研究	(14)
二、氢键的增容作用	(16)
三、高分子共混物相分离的研究	(18)
四、共混对高聚物结构的影响	(19)
第四节 高聚物取向的研究	(20)
一、偏振红外光谱法的基本原理	(21)
二、取向度的测量	(22)
三、取向态高聚物的热弛豫研究	(25)
四、三维取向的测量	(29)
第五节 动态红外光谱研究	(33)
一、拉伸机的结构	(33)
二、高聚物变形机理的研究	(33)
三、应力诱导高分子链构象结构变化	(35)
四、应变诱导高聚物结晶和晶型转变	(37)
第六节 液晶高分子研究	(39)
一、热致性液晶高分子的相态转变	(39)
二、热致性液晶高分子的结构和取向	(41)
三、溶致性液晶高分子的溶解机理	(44)
第七节 高聚物的表面和界面研究	(45)
一、透射方法	(45)
二、衰减全反射法	(46)
三、漫反射光谱法	(49)
四、光声光谱法	(50)
五、反射吸收光谱法	(53)
参考文献	(56)

<b>第二章 煤结构研究中的傅里叶变换红外光谱</b>	(63)
第一节 绪言	(63)
第二节 红外光谱研究煤的方法	(66)
一、溴化钾压片法	(66)
二、漫反射光谱法	(67)
三、光声光谱技术	(68)
四、显微红外光谱法	(69)
五、色谱-傅里叶变换红外光谱联用技术	(71)
第三节 光谱分析程序用于煤炭研究	(75)
一、吸光度减程序的应用	(75)
二、最小二乘方拟合程序分析煤灰成分	(76)
三、光谱求导软件的应用	(78)
四、分峰程序	(80)
第四节 官能团的定量分析	(80)
一、煤中羟基的定量分析	(80)
二、煤中芳香族和脂肪族 CH 含量的测定	(81)
结束语	(85)
参考文献	(86)
<b>第三章 傅里叶变换红外光谱在石油工业中的应用</b>	(89)
第一节 FTIR 光谱在石油勘探中的应用	(89)
一、概述	(89)
二、研究对象及方法	(89)
三、应用	(91)
四、展望	(103)
第二节 FTIR 光谱在石油分析中的应用	(103)
一、燃料油的分析	(103)
二、润滑油的分析	(105)
三、润滑油添加剂的分析	(107)
四、润滑脂的分析	(111)
第三节 红外光谱与多相催化剂研究	(112)
一、催化剂表面酸性的研究方法	(112)
二、沸石分子筛骨架 Si/Al 比的 IR 测定	(117)
三、沸石分子筛骨架中铝空位的测定方法	(118)
四、沸石中非骨架铝的测定	(119)
五、沸石催化剂表面积炭的红外光谱研究	(121)
六、沸石催化剂中离子定位、移动和价态的红外光谱研究	(122)
参考文献	(126)
<b>第四章 红外光谱的地学应用</b>	(129)
第一节 前言	(129)
第二节 用红外光谱方法鉴定矿物	(130)

一、矿物红外光谱的特点	(130)
二、用红外光谱方法鉴定纯矿物	(131)
三、混合物的红外光谱分析	(135)
第三节 系列矿物中类质同象置换的红外光谱学研究	(137)
一、尖晶石族	(137)
二、碳酸盐类矿物	(138)
三、橄榄石族	(138)
四、石榴石族	(139)
五、白云母-多硅白云母系列	(139)
六、顽辉石-斜方铁辉石系列	(140)
七、黑云母-金云母系列	(140)
八、方柱石系列	(140)
第四节 矿物中水组分的红外光谱学研究	(140)
一、绿松石中的水组分	(141)
二、羟磷灰石中的 OH	(141)
三、矿物中的微量水组分	(141)
第五节 矿物中杂质的红外光谱学研究	(142)
第六节 矿物晶体结构中的短程有序-无序的红外光谱学研究	(143)
一、钾长石的 Al/Si 有序-无序	(143)
二、斜长石系列矿物中 Al/Si 有序-无序	(144)
三、堇青石结构中 Al/Si 有序-无序	(144)
第七节 矿物结构中阳离子占位的红外光谱学研究	(144)
一、角闪石族矿物中阳离子分布	(144)
二、滑石八面体片中的 Mg、Ni 分布	(145)
三、金云母-黑云母八面体片中的 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 分布	(145)
四、用红外光谱确定阳离子配位数	(145)
第八节 矿物结晶度的红外光谱学研究	(146)
一、高压冲击作用的红外光谱学研究	(146)
二、锆石的辐射非晶化	(146)
三、磷灰石的结晶度	(147)
四、高岭石的结晶度	(147)
五、三水铝石	(147)
第九节 矿物同分异构现象及相转变的红外光谱学研究	(147)
一、石英-鳞石英-方石英-柯石英-斯石英的多形转变	(147)
二、方解石-文石-球方解石的多形转变	(148)
三、泻利盐-水绿矾相转变的红外光谱学研究	(148)
第十节 混层矿物的红外光谱学研究	(148)
一、滑石/皂石混层矿物	(149)
二、蒙脱石/蛭石/水云母混层矿物	(149)
第十一节 矿物中外来分子的红外光谱学研究	(149)

一、绿柱石中的捕获 H <sub>2</sub> O、CO <sub>2</sub> 分子	(149)
二、粘土矿物阳离子交换量的测定	(150)
第十二节 矿物包体的红外光谱学研究	(150)
一、石英中的 H <sub>2</sub> O、CO <sub>2</sub> 包体	(150)
二、金刚石中的固态 CO <sub>2</sub> 包体	(151)
第十三节 地质年龄分析	(151)
一、海绿石形成年代	(151)
二、锆石形成年龄	(151)
第十四节 成岩成矿作用的红外光谱学研究	(151)
一、成岩作用的红外光谱学研究	(151)
二、成矿作用的红外光谱研究	(152)
第十五节 宝玉石的红外光谱研究	(153)
参考文献	(154)
<b>第五章 傅里叶变换红外光谱在农业、食品和生物学研究中的应用</b>	(156)
第一节 傅里叶变换红外光谱在农业中的应用	(156)
一、傅里叶变换近红外漫反射光谱在谷物品质分析方面的应用	(157)
二、近红外光谱分析法在饲料品质分析方面的应用	(162)
三、傅里叶变换红外光谱在农业微生物与食品检验中的应用	(163)
第二节 傅里叶变换红外光谱在食品分析中的应用	(164)
一、近红外光谱在食品品质分析方面的应用	(164)
二、傅里叶变换红外衰减全反射光谱在食品分析中的应用	(168)
三、气相色谱与傅里叶变换红外光谱联机技术在食品分析中的应用	(169)
第三节 傅里叶变换红外光谱在分子生物学、生物医学中的应用	(170)
一、在生物大分子研究方面的应用	(172)
二、在生物医学方面的应用	(177)
三、几种研究生物系统的傅里叶变换红外光谱技术	(180)
参考文献	(186)
<b>第六章 傅里叶变换红外光谱在生物化学中的应用</b>	(192)
第一节 蛋白质的红外光谱	(193)
一、发展概述	(193)
二、二阶导数谱	(194)
三、傅里叶去卷积	(195)
四、曲线拟合与二级结构的定量计算	(197)
五、蛋白质的二级结构测定	(199)
六、蛋白质构象变化的分析	(201)
第二节 膜蛋白的研究	(212)
一、膜蛋白	(212)
二、光受体蛋白	(213)
三、转运蛋白	(214)
第三节 脂的红外光谱	(214)

第四节	碳水化合物和核酸的红外光谱	(217)
第五节	生物材料及其它	(218)
参考文献		(219)
<b>第七章</b>	<b>傅里叶变换红外光谱在生物医学及药学中的应用</b>	(224)
第一节	体液样品(血、尿及胆汁等)中药物、麻醉剂及其代谢产物的分析	(224)
一、	综述	(224)
二、	生物体液中滥用药物的鉴定	(225)
三、	血、尿样品中氨基甲酸酯类农药的分析	(225)
第二节	人生长因子二级结构的研究	(226)
第三节	动脉粥样硬化的微量 FTIR 光谱学研究	(228)
一、	实验方法	(228)
二、	结果分析	(229)
第四节	细菌的分类及鉴别	(231)
第五节	FTIR 在肿瘤诊断上的应用	(232)
一、	肿瘤的红外光谱分析方法	(232)
二、	肿瘤的红外光谱特点	(233)
三、	肿瘤组织红外光谱分析的意义	(236)
第六节	临床医学辅助诊断	(237)
第七节	FTIR 在药学中的应用	(239)
一、	综述	(239)
二、	在中药研究中的应用	(240)
三、	在药剂学中的应用	(240)
四、	在药物晶形分析中的应用	(241)
五、	药品红外光谱集	(242)
第八节	GC/FTIR 和 TLC/FTIR 在药学中的应用	(246)
一、	GC/FTIR 在药学中的应用	(246)
二、	TLC/FTIR 原位鉴定方法	(248)
第九节	FTIR-PAS 在生物医药研究中的应用	(249)
一、	综述	(249)
二、	光声的基本原理和光声样品池的结构	(249)
三、	傅里叶变换红外光声光谱的应用	(251)
参考文献		(253)
<b>第八章</b>	<b>红外光谱法在无机和配位化学基础研究中的应用</b>	(256)
第一节	无机化合物的红外光谱	(256)
一、	无机化合物的红外光谱	(257)
二、	含氢键的重要小分子化合物	(270)
三、	其它无机化合物	(272)
第二节	金属配位化合物的红外光谱	(273)
一、	含氧配位化合物	(273)
二、	含氮配体的配位化合物	(280)

三、含氮、氧配体的配位化合物	(292)
四、含硫、磷配体的配位化合物	(296)
五、含有金属-金属键的配位化合物	(302)
六、NO、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 和NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 的配位化合物	(303)
第三节 有机金属化合物的红外光谱	(304)
一、烷基、烯基和炔基化合物的红外光谱	(305)
二、金属羰基化合物的红外光谱	(307)
三、π配位化合物的红外光谱	(310)
第四节 红外光谱研究新型材料	(313)
一、陶瓷超导材料的红外光谱	(313)
二、C <sub>60</sub> 和C <sub>70</sub> 的研究	(315)
第五节 溶液的红外光谱	(317)
一、水溶液和非水溶液	(317)
二、胶团和微乳状液体系	(323)
参考文献	(327)
<b>第九章 傅里叶变换红外光谱在半导体材料中的应用</b>	<b>(337)</b>
第一节 引言	(337)
第二节 试样制备	(337)
一、样品研磨	(338)
二、样品抛光	(338)
第三节 硅材料	(338)
一、硅中氧含量的测定和研究	(339)
二、硅中碳含量的测定和研究	(341)
三、硅中氮含量的测定和研究	(342)
四、高阻硅中基硼基磷含量及补偿度的测定	(342)
五、直拉硅中子辐照缺陷的研究	(344)
六、多晶硅的远红外吸收光谱	(344)
七、激光化学气相淀积α-Si:H的红外吸收谱	(345)
八、Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 膜中H含量的测定	(345)
九、PSG膜中P含量测定	(346)
第四节 二元化合物材料	(346)
一、半绝缘砷化镓中碳含量的测定和研究	(347)
二、半绝缘砷化镓中EL2能级的测定和研究	(349)
三、磷化铟中杂质的测定和研究	(350)
第五节 固溶体半导体材料	(351)
一、P型半磁半导体Mn <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te的远红外反射光谱	(351)
二、Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Te材料的红外光谱	(351)
三、窄禁带半导体Pb <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Te的远红外反射光谱	(352)
四、半磁半导体Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Te和Cd <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Se光学声子模	(352)
第六节 其它应用	(353)



一、重掺杂半导体载流子浓度测定·····	(353)
二、同型半导体外延层厚度的测量·····	(354)
三、应用K-K关系测量极性晶体的光学常数·····	(355)
四、半导体材料禁带宽度的温度关系·····	(357)
参考文献·····	(359)
<b>第十章 傅里叶变换红外光谱在法庭科学中的应用·····</b>	<b>(360)</b>
第一节 红外光谱与司法鉴定·····	(360)
第二节 法庭科学中红外光谱常用测试技术·····	(361)
一、红外光谱微量制样技术·····	(361)
二、显微红外技术·····	(362)
三、漫反射技术·····	(362)
四、红外谱库的建立·····	(362)
第三节 油漆物证的检验·····	(364)
一、油漆的组成和分类·····	(364)
二、油漆物证的提取、净化和分离·····	(368)
三、油漆物证的红外光谱特征·····	(369)
第四节 塑料和树脂物证的检验·····	(378)
一、塑料及其制品的组成和分类·····	(378)
二、树脂的化学结构和红外光谱特征·····	(379)
三、塑料和树脂的红外光谱系统鉴定表·····	(410)
第五节 橡胶物证的检验·····	(411)
一、橡胶的分类和组成·····	(411)
二、橡胶物证的分离方法·····	(417)
三、橡胶物证的红外光谱制样方法·····	(417)
四、橡胶裂解物的红外光谱特征·····	(420)
五、橡胶薄膜的红外光谱特征·····	(424)
六、并用橡胶红外光谱特征·····	(428)
七、橡胶的红外光谱系统鉴定·····	(429)
八、橡胶的红外光谱定量测定·····	(432)
第六节 纤维物证的检验·····	(433)
一、纤维的分类·····	(433)
二、纤维的组成和红外光谱特征·····	(435)
三、混纺纤维的红外光谱定量测定·····	(436)
第七节 粘合剂物证的检验·····	(439)
一、原品粘合剂红外光谱检验·····	(440)
二、粘合剂热解物的红外光谱检验·····	(442)
三、粘合剂萃取物红外光谱检验·····	(442)
四、粘合剂碳化物红外光谱检验·····	(443)
第八节 油脂和矿物油物证的检验·····	(443)
一、油脂的组成和提取方法·····	(443)

二、油脂的红外光谱	(444)
三、矿物油的分类和净化	(445)
四、矿物油的红外光谱	(446)
第九节 染料和颜料物证的检验	(446)
一、检验特点和要求	(446)
二、样品制备和检材纯化的方法	(447)
三、红外光谱在检验染料和颜料中的应用	(448)
第十节 有机化工品物证的检验	(454)
一、分离提取方法	(454)
二、红外光谱检验	(455)
第十一节 无机化工品物证的检验	(459)
一、无机酸的红外光谱检验	(459)
二、无机碱的红外光谱检验	(459)
三、无机盐的红外光谱检验	(460)
四、氧化物的红外光谱检验	(461)
五、建筑材料红外光谱检验	(461)
第十二节 日用化妆品物证的检验	(462)
一、头发用化妆品的红外光谱检验	(462)
二、皮肤化妆品的红外光谱检验	(463)
三、口腔清洁剂的红外光谱检验	(464)
第十三节 洗涤用品物证的检验	(465)
一、肥皂的红外光谱检验	(465)
二、衣物洗涤剂红外光谱检验	(466)
三、个人卫生清洁剂红外光谱检验	(467)
四、家庭用清洁剂红外光谱检验	(468)
第十四节 毒物物证的检验	(469)
一、挥发性毒物的红外光谱检验	(469)
二、安眠药的红外光谱检验	(471)
三、生物碱的红外光谱检验	(473)
四、农药的红外光谱检验	(474)
五、化学毒剂红外光谱检验	(476)
六、金属毒品的红外光谱检验	(476)
第十五节 药物物证的检验	(476)
一、检验步骤	(477)
二、样品制备	(477)
三、谱图解析和检索	(477)
四、案例	(478)
第十六节 矿物物证的检验	(479)
一、金属矿物的红外光谱检验	(479)
二、非金属矿物的红外光谱检验	(480)

第十七节 爆炸物证的检验	(482)
一、爆炸物证的搜集与炸药的提取净化	(482)
二、炸药的红外光谱检验	(482)
第十八节 生物物证的检验	(486)
一、蛋白质的红外光谱检验	(486)
二、氨基酸的红外光谱检验	(488)
三、糖类的红外光谱检验	(489)
四、天然树脂的红外光谱检验	(489)
参考文献	(490)
<b>第十一章 傅里叶变换红外光谱在环境科学中的应用</b>	(492)
第一节 FTIR 在研究气态污染物中的应用	(492)
一、环境大气中痕量气体的观测	(493)
二、工厂车间空气中有害气体的测定	(497)
三、大气光化学反应的研究	(499)
第二节 用 FTIR 研究大气气溶胶	(506)
一、气溶胶中有机物的测定	(507)
二、气溶胶中的无机组成	(511)
第三节 有害固体废物的分析	(515)
第四节 废水有机物组成测定	(517)
第五节 土壤腐殖质的红外光谱研究	(519)
一、腐殖酸的组成测定	(519)
二、腐殖酸与金属离子的络合	(520)
三、土壤的腐殖化过程	(520)
四、提取土壤腐殖酸的方法研究	(521)
参考文献	(522)
<b>第十二章 傅里叶变换红外光谱在气象科学中的应用</b>	(524)
第一节 序言	(524)
第二节 测量原理	(525)
第三节 实验室模拟研究	(527)
一、谱线参数的测定	(527)
二、大气透射率的测定	(529)
三、可行性检验	(532)
四、校验理论	(533)
第四节 野外测量	(536)
一、太阳光谱的观测	(536)
二、水平光路或倾斜光路的大气透射率测定	(540)
第五节 飞机与气球测量	(542)
一、低层大气微量气体成分分布的测定	(542)
二、数据库的修正与补充	(547)
第六节 卫星与航天飞机测量	(548)

一、高层大气微量气体成分分布的测定	(548)
二、大气温度与湿度廓线及表面温度的测定	(551)
第七节 结 论	(554)
参考文献	(555)
<b>第十三章 傅里叶变换红外光谱在染织工业中的应用</b>	(558)
第一节 傅里叶变换红外光谱在染料工业中的应用	(558)
一、合成染料中一些常见官能团的特征吸收	(559)
二、几类染料的红外特征光谱	(575)
三、差谱技术	(582)
四、合成反应的监测	(583)
五、晶型分析	(583)
第二节 红外光谱法在纺织工业中的应用	(584)
一、纺织材料分析	(585)
二、纺织化学品分析	(598)
三、织物上整理剂的分析	(603)
四、反应过程、反应机理研究	(606)
参考文献	(611)
<b>第十四章 傅里叶变换红外光谱在日用化工中的应用</b>	(613)
第一节 日用化学品的种类	(614)
一、表面活性剂和助剂	(614)
二、洗涤用品	(615)
三、化妆用品	(615)
四、香精香料	(615)
第二节 FTIR 光谱在日用化学品中的定性分析	(616)
一、亲水、亲油基团特征振动频率	(616)
二、乳化剂 ATR 差示光谱	(618)
三、固体日用化学品的漫反射 FTIR 光谱	(619)
第三节 FTIR 和 FT-Raman 光谱在日用化学品中的联合定性分析	(620)
一、红外与拉曼光谱鉴定日用化学品的比较	(620)
二、FTIR 和 FT-Raman 联合分析表面活性剂	(622)
第四节 GC/FTIR 联用分离鉴定香精油挥发组分	(625)
一、香精油挥发组分的鉴定	(626)
二、韭叶芸香草精油中挥发组分的鉴定	(628)
三、大花素馨浸膏中挥发组分的鉴定	(630)
第五节 日用化学品的 FTIR 质量监控	(632)
一、“离线”质量监控	(633)
二、“在线”质量监控	(636)
第六节 FTIR “原位”研究日用化学品的机理	(640)
一、护肤化妆品对皮肤影响的机理	(640)
二、表面活性剂对油-水两相界面的作用机理	(644)

结论	(647)
参考文献	(648)
<b>第十五章 傅里叶变换红外光谱在原子能科学技术中的应用</b>	(649)
第一节 红外光谱中的同位素效应	(649)
一、双原子分子振动能、零点振动能和同位素取代基频	(649)
二、多原子分子振动能、零点振动能和同位素取代基频	(651)
三、红外光谱中的同位素效应	(652)
第二节 红外光谱在核工业中的应用	(653)
一、铀的提取和精制	(653)
二、核燃料的生产和堆后处理	(654)
三、重水反应堆运行中重水例行分析	(654)
四、辐照材料分析	(655)
五、事故下的核材料分析	(655)
第三节 红外光谱在原子能科学研究中的应用	(655)
一、在核化学化工研究中的应用	(655)
二、在铀和其它同位素分离研究中的应用	(675)
三、在核药物和核医学研究中的应用	(680)
参考文献	(681)
<b>第十六章 傅里叶变换红外光谱在产品质量监控中的应用</b>	(685)
第一节 引言	(685)
第二节 FTIR 光纤技术用于“在线”质量监控	(686)
一、光纤传输的原理	(686)
二、FTIR 光谱中的光纤	(687)
三、FTIR 与光纤联用接口附件	(688)
四、近红外光纤的效果	(689)
五、应用	(690)
六、中红外光纤技术	(691)
第三节 FTIR 在半导体产品质量监控中的应用	(692)
一、FTIR 在硅材料上的质量控制应用	(692)
二、FTIR 在碲镉汞晶体上的质量控制应用	(692)
三、FTIR 在红外与激光材料中的新应用	(696)
参考文献	(699)
<b>第十七章 专用傅里叶变换红外光谱仪在工业生产中的应用</b>	(700)
第一节 前言	(700)
第二节 油质分析仪及其应用	(700)
一、内燃机油进行质量监测的意义	(700)
二、红外光谱在内燃机油质量监测方面的应用	(701)
三、8210 型油质分析仪介绍	(704)
四、8210 型油质分析仪的特点	(708)
五、8210 型油质分析仪的应用	(709)

第三节 FTIR 气体分析仪及其应用 .....	(711)
一、专用仪器的结构及其特性 .....	(711)
二、软件及操作系统 .....	(712)
三、应用 .....	(714)
第四节 FTIR 排气分析仪及其应用 .....	(716)
一、装置的结构和特性 .....	(717)
二、软件及其操作系统 .....	(717)
三、实际应用 .....	(718)
第五节 FTIR 半导体晶片分析仪及其应用 .....	(719)
一、装置结构与特性 .....	(719)
二、软件及操作系统 .....	(720)
三、应用 .....	(720)
结束语 .....	(721)
参考文献 .....	(722)

# 第一章 傅里叶变换红外光谱 在分子研究中的应用

沈德言

中国科学院化学研究所 100080 北京

近数十年来, 高分子材料的研究和应用得到广泛的发展。目前, 世界合成高分子材料的年产量已超过 1 亿吨, 其体积大于年产金属材料的体积。高分子材料作为橡胶、塑料、纤维、涂料、粘合剂以及具有某些特殊性能的功能高分子材料, 已极为广泛地应用到人们生活中的各个领域。

高分子链是由许多小分子单元(可达  $10^3-10^5$  数量级)键接而成的, 其结构远较小分子复杂。例如, 在半结晶高聚物中, 晶区和非晶区共存, 并可能有多种构型和构象结构。在共聚物和高聚物共混体系中, 两种以上不同结构的化学组分共存, 并且相互影响。当高聚物经受不同的化学或物理方法处理后, 也会发生结构变化。所有这些都与高分子材料的性能有着直接的关系。因此, 高聚物结构和性能的表征已成为高分子科学中极为重要的部分。它在高分子的合成、产品设计以及最终产品的性能和需求这一发展循环中起着桥梁作用。从高聚物表征所得到的信息可以作为高分子设计、合成、产品的质量控制、加工和应用的向导。

在高聚物结构的研究中, 红外光谱法是极为重要的手段之一。但是随着高分子科学的广泛发展, 以前使用的色散型仪器, 由于灵敏度和精确度都较低, 测试条件也受到种种限制, 很难满足对高聚物结构深入研究的需要。随着傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪器的发展, 由于它的信噪比高, 能量输出大, 波数精度高, 测量频率范围宽, 并可通过计算机根据需要进行各种数据处理, 如差示光谱、谱带分离、微分、解卷积、因子分析以及多变量光谱分析等, 使高聚物的红外光谱研究得以深入广泛地发展。由于 FTIR 具有快速扫描能力, 促进了在位红外光谱测量技术的发展, 可以了解高聚物在变化过程中每一瞬间的结构信息。如研究高聚物的聚合过程和反应动力学、薄膜和纤维在拉伸变形和应力弛豫过程中的结构变化和取向行为, 以及高聚物结构随温度或外加电场、应力的变化等。

由于 FTIR 仪器的发展减少了实验技术的困难, 使得很多种红外光谱附件技术, 如光声光谱、漫反射光谱、反射吸收光谱、发射光谱和红外显微镜等都得以充分发展, 红外光谱和气相色谱联用技术已被广泛应用。在分子研究领域, 热失重 (TGA)<sup>[1,2]</sup>、示差扫描量热 (DSC)<sup>[3,4]</sup>、裂解色谱 (PGC)<sup>[5,6]</sup>、凝胶渗透色谱 (GPC)<sup>[7,8]</sup> 等与 FTIR 联用技术均有文献报道。所有这些都与 FTIR 有关的实验技术的发展, 为 FTIR 在分子领域的研究开拓了广阔的前景<sup>[9-20]</sup>。

## 第一节 高聚物结晶的研究

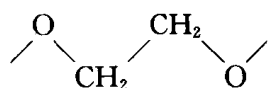
很多种高聚物都是可以结晶的, 但是在大多数结晶高聚物中都包含有晶区和非晶区两部分。在高聚物晶区中, 高分子链具有特定的构象形式, 彼此间规则地排列, 形成三维有序的结构。由于其分子链间存在着很强的相互作用, 不能自由运动, 所以结晶高聚物所表现出的物理性能和非晶

态高聚物有很大差异。结晶高聚物的结构特性在其红外光谱中会有明显的反映，故红外光谱是研究高聚物结晶结构的重要手段之一。

## 一、高聚物红外谱带的分类

在高聚物的红外光谱中，其各条谱带对高聚物结构变化的敏感程度是不同的。其中某些谱带对高聚物结构的变化是不敏感的，即其谱带强度和波数位置均不随高聚物结晶状态的变化而改变，在高聚物的结晶测量中，可作为内标谱带。但也有一些谱带对高聚物结晶状态的变化是敏感的。其中为晶区所特有的谱带称为晶带，这种谱带的强度随高聚物结晶度增加而增强，如聚乙烯光谱中的  $731\text{cm}^{-1}$  谱带<sup>[21]</sup>。另外也可能有些谱带和非晶态结构有关，其强度随高聚物结晶度增加而减弱，称为非晶带，如聚四氟乙烯光谱中的  $770\text{cm}^{-1}$  和  $631\text{cm}^{-1}$  谱带<sup>[22]</sup>。

应该注意，所谓的晶带并不一定是由真正的结晶结构引起的。其中很多谱带可能是和分子链本身的结构特征有关，由于这些结构的存在而使高聚物可能结晶。因此在使用这些谱带进行高聚物结晶度的测量时，必须首先了解这些谱带的真正归属，否则就可能得到不正确的结果。Zeibi 等<sup>[23]</sup> 首先把高聚物的晶带按其对应的结构特征分成几类，即 1. 构象谱带：这类谱带是和分子链重复单元中某些基团的一定构象结构有关。例如在聚对苯二甲酸乙二酯的光谱中，大多数晶带是由



链段的反式构象结构产生的，而非晶带是和相同链段的左右式构象结构有关<sup>[24]</sup>。在非晶态时，反式和左右式构象结构同时存在。但在结晶时，左右式的异构体则转变为反式。这时和左右式构象对应的在  $1445\text{cm}^{-1}$ ， $1370\text{cm}^{-1}$ ， $1110\text{cm}^{-1}$ ， $1045\text{cm}^{-1}$  和  $898\text{cm}^{-1}$  的谱带强度逐渐减弱，而和反式构象有关的  $1470\text{cm}^{-1}$ ， $1340\text{cm}^{-1}$  和  $972\text{cm}^{-1}$  的谱带则增强。反式-1,4-聚丁二烯在四氯化碳溶液中的红外光谱于  $1450\text{cm}^{-1}$  和  $1435\text{cm}^{-1}$  处出现一对双峰也是典型的反式-左右式构象谱带<sup>[25]</sup>。2. 立构规整性谱带：这类谱带是和分子链的一定构型有关，由于构型间的转换只能通过化学方法（断键）才能实现，因此对应高聚物所有相态的光谱这类谱带的数目都是相同的。在主链上含有双键的高聚物中，与其顺、反异构有关的谱带也应属于此类。如在 1,4-聚丁二烯光谱中的 C-H 面外弯曲振动的谱带，反式异构体出现在  $967\text{cm}^{-1}$ ，而顺式的出现在  $738\text{cm}^{-1}$ ，它们均属于立构规整性谱带。3. 构象规整性谱带：这类谱带的存在取决于分子链内相邻基团之间振动的耦合，和长的构象规整链段有关而不是个别的基团，例如在全同聚丙烯中的  $998\text{cm}^{-1}$  和  $1167\text{cm}^{-1}$  谱带<sup>[26]</sup>。因为它们和聚丙烯中长的 3/1 螺旋结构有关，故也称螺旋谱带。4. 结晶谱带：真正的结晶谱带来源于高聚物结晶中相邻分子链之间的相互作用。如果每个晶胞中有两条或多条分子链通过，由于相邻分子链同一振动模式的同相和反相的耦合，而引起对应谱带的分裂，分裂的数目与通过晶胞的分子链数目有关。如正交晶型的聚乙烯，其晶胞内有两条分子链通过，由于分子链间的相互作用，使其  $\text{CH}_2$  基团面内摇摆振动分裂为  $731\text{cm}^{-1}$  和  $720\text{cm}^{-1}$  两条谱带，故为真正的结晶谱带。还有一种结晶谱带是由于结晶的力场作用而引起晶胞内分子间的相对振动（平移或转动）产生的。这种谱带称为外部模式振动谱带，在远红外光谱区出现，如聚乙烯的  $73\text{cm}^{-1}$  谱带<sup>[27]</sup>。与此对应，和基团振动有关的谱带称为内部模式振动谱带。

在实践中，真正的结晶谱带很少见。但是可以应用其它类型的晶带来测量高聚物的结晶度，因为在很多高聚物中这些谱带的强度和样品的结晶度有着线性关系。



## 二、高聚物晶区和非晶区光谱的获得

由于大多数结晶高聚物中都包含有晶区和非晶区两部分，因此也产生不同的红外谱带。但由于光谱仪光源的辐射面积远远大于单独晶区和非晶区的尺寸，因此测量的红外光谱是晶区和非晶区光谱的叠加，很难区分。但使用差示光谱技术可得到单独的高聚物晶区或非晶区的光谱<sup>[28]</sup>。其原理是：选择两个结晶程度相差较大的高聚物样品，分别测量其红外光谱。设高结晶度样品的光谱为  $A_1$ ，低结晶度样品的光谱为  $A_2$ 。由于光谱是由晶区和非晶区两部分的贡献，故可分别表示为：

$$A_1 = A_{c1} + A_{a1} \quad (1-1)$$

$$A_2 = A_{c2} + A_{a2} \quad (1-2)$$

式中  $A_{c1}$  和  $A_{a1}$  分别为  $A_1$  中晶区和非晶区部分的贡献， $A_{c2}$  和  $A_{a2}$  分别为  $A_2$  中晶区和非晶区的贡献。由光谱  $A_1$  减去光谱  $A_2$  可写成

$$A_s = A_1 - KA_2 = (A_{c1} - KA_{c2}) + (A_{a1} - KA_{a2}) \quad (1-3)$$

式中  $K$  为可校正的比例参数。如进行光谱相减的目的是为了扣除光谱中非晶部分的贡献，而得到晶区光谱，则需

$$A_{a1} - KA_{a2} = 0 \quad (1-4)$$

则

$$K = A_{a1}/A_{a2} \quad (1-5)$$

在实际相减过程中，通过逐步变换  $K$  值，使表征非晶区的特征谱带减至基线，以达到完全扣除非晶光谱的目的。反之，用光谱  $A_2$  按适当比例减去光谱  $A_1$ ，也可得到非晶区光谱。很多种结晶高聚物如聚乙烯<sup>[29]</sup>、聚丙烯<sup>[30]</sup>、聚氯乙烯<sup>[31,32]</sup>、聚对苯二甲酸乙二酯<sup>[33]</sup>、反式-1,4 聚丁二烯<sup>[34]</sup>和聚醚酮<sup>[35]</sup>等的晶区结构的 FTIR 研究均有文献报道。

已知聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的结晶结构与其乙二醇链段的旋转构象有关。在晶区中完全是反式构象，而在非晶区既有左右式构象也有反式构象。D'Esposito 等<sup>[33]</sup>使用差示光谱技术把结晶度不同的 PET 样品光谱相减，分别得到晶区和非晶区光谱。但是他们在相减时，并未把晶区和非晶区的反式构象加以区分，因此得到的仅是“反式构象光谱”，并非“晶区光谱”。

为了比较晶区和非晶区反式构象谱带的差异，沈德言等<sup>[36]</sup>使用两步相减的方法。设想 PET 的光谱  $S$  由如下几部分谱带组成，可表示为

$$S = G + T_a + T_c + C \quad (1-6)$$

式中  $G$  为左右式构象谱带， $T_a$  和  $T_c$  分别为晶区和非晶区反式构象谱带， $C$  为特殊的晶带。由于  $T_c$  和  $C$  均由晶区产生，其强度变化应是一致的，故可考虑作为一项。

光谱相减的第一步是为了扣除光谱中左右式构象谱带的贡献，得到“反式构象光谱” $S_r$ 。为此分别把在不同温度退火 PET 样品（具有不同结晶度）的光谱  $S_c$  减去熔融淬火样品（非晶态）的光