

红外和喇曼 光谱技术

陈英方 编著



纺织工业出版社

红外和喇曼光谱技术

陈英方 编著

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了红外和喇曼光谱的基本原理、仪器和实验技术,及其在高分子科学研究中对定性、定量分析微观结构、取向、改性、热解和动态研究中的应用,最后一章介绍了近红外和远红外光谱。书中内容侧重于纺织学科,兼顾其它学科。

本书可供科研、院校和工业部门中从事高分子科研、教学和生产的人员阅读,也可供从事红外光谱工作的科技人员参考。

红外和喇曼光谱技术

陈英方 编著

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

纺织工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1096毫米 1/32 印张: 8 24/32 字数: 194 千字

1988年11月 第一版第一次印刷

印数: 1— 3,000 定价: 2.75元

ISBN 7-5064-0099-5/TS·0098

前 言

红外吸收谱带与分子结构有密切关系,因此红外光谱法已成为高分子科学,尤其是微观层次研究中必不可少的分析工具。它既可探测高分子的内部结构,考察微观结构与宏观性质的关系,又可为高分子工程设计提供科学依据。因此为高分子科研人员提供一本介绍红外光谱应用的书,对促进高分子的深入研究有着重要意义。

本书包括红外和喇曼光谱的基本原理和应用两大部分,突出纺织学科,兼顾其它学科。在具体安排上有下列特点:原理中理论与实验技术相比,侧重实验技术;原理与应用相比,侧重应用;各种应用相比,侧重于高分子纺织材料的结构研究;由于纺织品的服用性能与纤维高分子的表面形态结构有密切关系,而激光喇曼光谱对这方面的研究有独特的功能,所以在全书中占有相当大的比重。

由于篇幅所限,本书在内容上不能面面俱到,只能结合工作中的体会选择介绍,并注意吸收一些新发展的内容,还附有必要的参考文献,以供读者进一步研究时查询。

本书内容既涉及到红外光谱学本身,又涉及到高分子科学,限于作者的水平和经验,定有许多错误与不足之处,竭诚希望读者不吝指教。

本书承汤毓骏副教授审阅,并提出很多宝贵意见,在此特致深切的谢意。

编 者

1986年10月

于中国纺织大学

目 录

第一章 绪论.....	(1)
第二章 红外光谱的基本原理.....	(5)
第一节 分子的能级和跃迁.....	(5)
第二节 双原子分子的振动.....	(8)
一、谐振子.....	(8)
二、非谐振子.....	(12)
第三节 多原子分子的振动.....	(16)
一、简正振动.....	(16)
二、振动的简并.....	(17)
三、非谐性.....	(20)
第四节 转动的影响.....	(22)
第三章 红外光谱仪.....	(26)
第一节 红外分光光度计.....	(26)
一、概述.....	(26)
二、红外光源.....	(29)
三、单色器.....	(30)
四、滤光器.....	(33)
五、检测器.....	(34)
六、带有微型计算机的红外分光光度计.....	(37)
第二节 傅里叶变换红外光谱仪.....	(38)
一、基本原理.....	(39)
二、特点.....	(42)
三、仪器.....	(45)

参考文献	(48)
第四章 红外光谱的实验技术	(49)
第一节 透射光谱	(49)
一、薄膜	(49)
二、压片	(52)
三、纤维	(56)
第二节 内反射光谱	(63)
一、全反射与穿透深度	(63)
二、内反射元件	(65)
三、特点和应用	(66)
第三节 偏振光谱	(67)
一、红外二向色性	(67)
二、红外偏振器	(68)
第四节 氘化光谱	(71)
一、频移	(71)
二、氘化方法	(72)
第五节 高温和低温光谱	(75)
参考文献	(79)
第五章 激光喇曼光谱	(81)
第一节 基本原理	(81)
一、喇曼散射	(81)
二、分子的极化	(83)
三、偏振	(85)
四、光谱“互斥原理”	(86)
第二节 激光喇曼光谱仪	(87)
一、激光器	(87)
二、样品光路	(88)

三、单色器	(88)
四、检测器	(90)
第三节 实验技术	(90)
一、荧光及其消除	(90)
二、液态样品	(91)
三、固态样品	(92)
参考文献	(94)
第六章 基团振动和特征谱带	(95)
第一节 振动的分类	(95)
一、伸缩振动	(95)
二、弯曲振动	(96)
第二节 基团振动频率	(98)
一、4000 ~ 1300 cm^{-1} 区	(98)
二、1300 ~ 850 cm^{-1} 区	(99)
第三节 各类化合物的红外特征谱带	(101)
一、碳氢化合物	(102)
二、含氧有机化合物	(105)
三、含氮有机化合物	(110)
四、含硼、硅、硫、磷元素的有机化合物	(113)
五、有机卤化物	(115)
第四节 某些纤维高分子物的特征谱带	(115)
一、棉和亚麻纤维	(115)
二、羊毛和蚕丝	(116)
三、涤纶 (PET)	(117)
四、尼龙 6 (α 型)	(118)
五、聚丙烯腈	(119)
六、聚丙烯	(120)

七、聚氯乙烯	(121)
第七章 定量分析	(122)
第一节 定量分析基础	(122)
一、吸收定律	(122)
二、实际偏差	(123)
三、分析谱带的选择	(124)
第二节 吸光度的测量	(124)
一、基线法	(124)
二、积分强度法	(126)
第三节 定量分析方法	(127)
一、直接计算法	(127)
二、池入-池出法	(127)
三、工作曲线法	(128)
四、联立方程法	(129)
五、吸光度比法	(131)
六、内标法	(131)
第四节 红外定量分析实例	(132)
一、棉-毛混纺物的组分分析	(132)
二、涤-棉混纺物的组分分析	(134)
三、毛-涤混纺织物的组分分析	(135)
四、棉籽油含量分析	(137)
五、尼龙6-中環状低聚物的测定	(139)
第五节 喇曼光谱法	(140)
参考文献	(142)
第八章 结构研究	(143)
第一节 结晶度的测定	(143)
一、尼龙66结晶度的测定	(145)

二、纤维素结晶度的测定.....	(145)
三、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)结晶度的测定.....	(147)
第二节 晶型和链结构的研究.....	(150)
一、尼龙的晶型.....	(150)
二、全同聚丁烯-1的晶型.....	(150)
三、双烯类高聚物的链结构.....	(151)
四、国产蚕丝结晶和无定形结构研究.....	(152)
五、折叠链.....	(155)
第三节 立构规整性的研究.....	(157)
第四节 热转变温度的测定.....	(158)
一、内反射光谱法测尼龙的转变温度.....	(159)
二、全同立构聚丙烯转变温度的测定.....	(159)
参考文献.....	(163)
第九章 取向研究.....	(166)
第一节 高聚物的单轴取向.....	(166)
一、单轴取向.....	(166)
二、内反射法测量尼龙66的单轴取向.....	(168)
三、差示法测聚氨基甲酸酯的单轴取向.....	(169)
第二节 高聚物薄膜的单轴拉伸.....	(172)
一、方法.....	(172)
二、结论.....	(174)
第三节 其它应用.....	(176)
一、聚丙烯腈(PAN)的侧序的测定.....	(176)
二、聚对苯二甲酸乙二醇酯热处理时的结构形态变化的测定.....	(177)
三、丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物拉伸时取向的	

测定.....	(179)
参考文献.....	(181)
第十章 改性、氧化和降解研究	(182)
第一节 化学改性	(182)
一、纤维素的酯化.....	(182)
二、纤维素的醚化.....	(184)
三、粘胶纤维-苯乙烯乳液的接枝共聚.....	(185)
第二节 树脂整理	(186)
第三节 光降解	(189)
一、聚对苯二甲酸乙二酯的光降解.....	(189)
二、聚间苯二甲酰间苯二胺(PPIPA)的光降解.....	(191)
三、聚丙烯纤维光降解的激光喇曼光谱研究.....	(194)
第四节 热降解与氧化	(195)
一、聚丙烯腈(PAN)的氧化.....	(195)
二、橡胶的臭氧化.....	(197)
三、聚丙烯的热氧化.....	(199)
第五节 热解和燃烧	(201)
一、棉织品热解焦化物的分析.....	(201)
二、棉织品的阻燃分析.....	(202)
三、其它应用.....	(206)
参考文献.....	(207)
第十一章 动态研究	(208)
第一节 应力作用下谱带的变化	(208)
一、谱带的变化.....	(208)
二、频移机理.....	(210)
三、频移因子 α	(210)

第二节 高聚物的应力分布和松弛·····	(212)
一、取向聚丙烯主链应力分布的测定·····	(212)
二、应力松弛·····	(215)
第三节 取向变化·····	(217)
一、聚丙烯的单轴拉伸·····	(217)
二、聚氨基甲酸酯的单轴取向·····	(221)
第四节 构象转变·····	(224)
一、应变的影响·····	(225)
二、时间的影响·····	(226)
参考文献·····	(228)
第十二章 远红外和近红外光谱简介·····	(229)
第一节 远红外光谱·····	(229)
一、远红外区的分子振动·····	(229)
二、仪器和实验方法·····	(235)
三、应用举例·····	(235)
第二节 近红外光谱·····	(241)
一、振动的非谐性和泛频·····	(241)
二、实验技术·····	(241)
三、应用举例·····	(243)
参考文献·····	(257)
附录·····	(259)

第一章 绪 论

红外光谱学是研究红外光与物质分子间相互作用的学科，因此可以从中获得很多物质微观世界的信息。在工程技术中，它为探索材料的内部结构，了解结构与性能的关系，材料的改性及设计提供了科学依据，是目前应用最广泛的光谱分析方法之一。

电磁理论表明，光是一种电磁波，光速、频率与波长之间有如下关系：

$$c = \lambda f \quad (1-1)$$

式中 c 为光速，真空中为 $3 \times 10^{10} \text{cm/s}$ ； λ 为波长(cm)； f 为频率(Hz)。

在红外及喇曼光谱中，常用波数表示谱带的位置，记作 ν 。它表示每厘米中含有光波的数目，定义为

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (1-2)$$

因此波数与频率的关系为

$$\nu = \frac{f}{c} \quad (1-3)$$

其中 c 为光速。有时将 f 、 ν 统称频率，但两者的单位不同。

整个电磁波谱包含波长从 $10^{-12} \sim 10^6 \text{cm}$ ，习惯上分成很多波段，但界限并不分明(图1-1)。红外光的波长约在

0.78~1000 μm 之间，一般分三个区域：

近红外区：0.75~2.5 μm (13334~4000 cm^{-1})

中红外区：2.5~25 μm (4000~400 cm^{-1})

远红外区：25~1000 μm (400~10 cm^{-1})

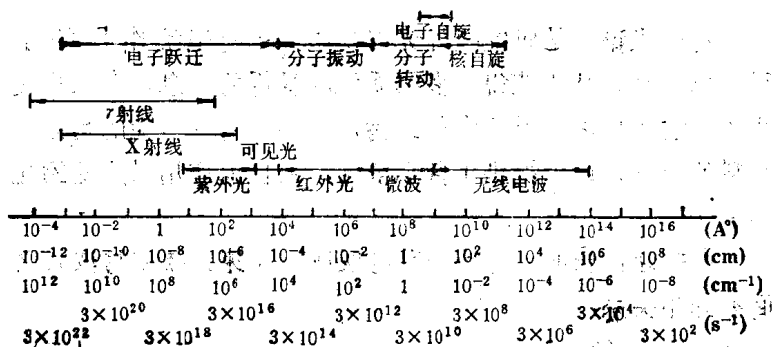


图1-1 电磁波谱

红外光谱涉及分子的振动问题。当振动引起偶极矩变化时，这个变化的偶极矩就可能与入射的红外光相互作用。分子吸收了电磁波的能量，从低振动能级跃迁至高振动能级，在光谱中形成一条红外吸收谱带。可见红外吸收光谱与物质内部的分子结构及其运动密切相关，从谱带的位置、强度、形状及其变化，可以推断分子的结构及变异。

喇曼光谱也涉及分子振动问题，它是一种散射光谱。当频率为 ν_0 的激发光照射到样品表面时，有一小部分光被散射，其中大部分散射光的频率仍为 ν_0 （瑞利散射），也有极小部分散射光的频率变为 $\nu_0 \pm \Delta\nu$ （喇曼散射），这种现象称为喇曼效应。量子力学证明，只有当分子的振动伴有极化率变化时，才能与激发光相互作用，产生喇曼散射。 $\Delta\nu$ 与分子

的振动能级变化有关,其值也在红外区。因此在喇曼光谱中,测量相对于激发光位移为 $\Delta\nu$ 的喇曼散射光谱带的位置、强度和形状,同样能获得分子内部结构和运动的信息。

早在1800年,赫谢尔(Herschel)研究了太阳光的色散,首次发现红外光和热效应,但由于缺乏灵敏的仪器,所以红外光谱的应用发展比较缓慢。直到1892年,朱利叶斯(Julius)利用岩盐棱镜和测热辐射计(电阻温度计)测定了20多种有机化合物的红外光谱,发现凡含有甲基的物质均在 $3.45\mu\text{m}$ 处有吸收带。1905年科伯伦茨(Coblentz)发表了128种化合物的红外吸收光谱,揭示了红外吸收光谱与分子结构之间的联系,总结出红外光谱方法。1947年诞生了世界上第一台实用的双光束自动记录红外分光光度计(色散元件为棱镜)。50年代被引入纺织科学研究中,并获得广泛应用。60年代,傅里叶变换红外光谱仪的出现,进一步扩展了红外光谱的应用。

喇曼效应是喇曼(Raman)在1928年首次发现的,30~40年代曾有很多应用于分子结构研究的报道,但是由于喇曼散射光的强度极弱,只有入射光强的 $10^{-6}\sim 10^{-7}$,给测量带来许多困难,因此限制了它的应用。直到60年代,激光器引入作为光源后,大大推动了它的发展,形成了激光喇曼光谱技术。

因为红外吸收光谱和激光喇曼光谱直接反映了分子内部结构和运动状态,特征性强,灵敏度高,对气、液、固态样品都适用,制样方法比较简单,样品用量少,测试时间短,尤其是傅里叶变换红外光谱仪,在不到1s时间内能扫描一张谱图,可以追踪快速变化过程,所以红外光谱法得到广泛应用。

目前,红外光谱已成为研究分子结构必不可少的工具,

也是目前在纺织科学研究中应用最广的光谱分析方法之一。随着我国纺织工业的蓬勃发展 and 国产新型谱仪的增加，红外光谱技术必将获得愈来愈广泛的应用。

第二章 红外光谱的基本原理

组成物质的分子存在着各种形式的运动，并相应具有不同的能量，它们是量子化的，称做能级。当分子的振动引起偶极矩变化时，这个变化的偶极矩就可能与入射的红外光相互作用，分子吸收入射光的能量，遵循一定的规律，从低能级跃迁至高能级，从而形成红外吸收谱带。

本章着重阐述双原子分子红外吸收光谱的基本原理，并讨论红外分析的基础、基团和特征频率等。

第一节 分子的能级和跃迁

物质中的分子处于不停的运动之中，形式上可分为平动、转动、振动和电子的运动。因为整个分子的平动不会引起偶极矩的变化，所以不能与外加电磁波相互作用，不产生红外吸收，可不予考虑。作为一级近似，略去相互作用，则分子的能量可写作

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (2-1)$$

式中 E_e 为电子的能量； E_v 为分子的振动能量； E_r 为分子的转动能量。

按照量子力学，每种能量都是量子化的，称做能级。每种分子都有自己特定的组成、结构，因而具有各自的特征能级图。图2-1是某个双原子分子的能级图，分子因运动状态不同，可以处于其中的某个能级。

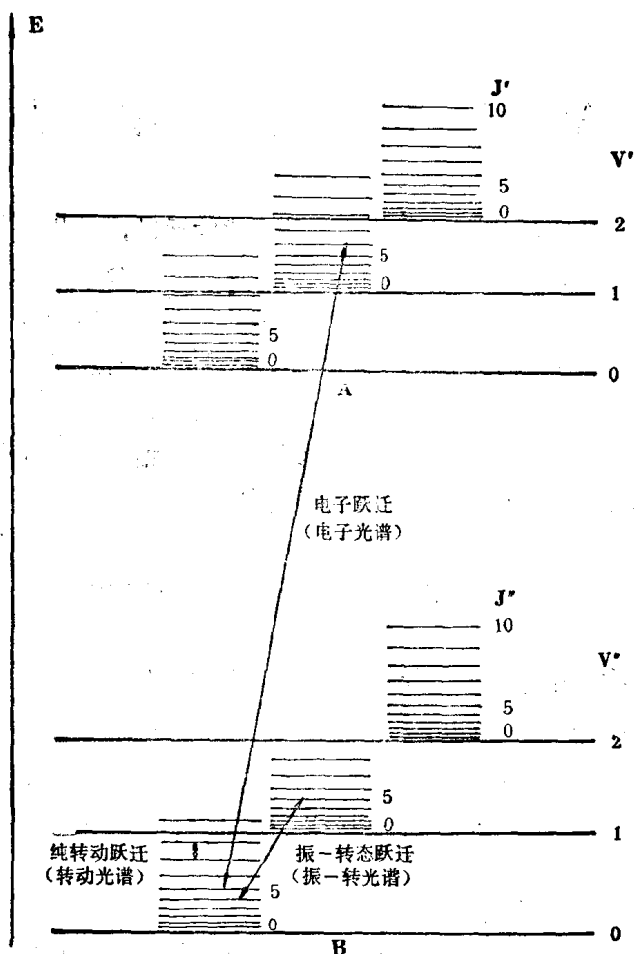


图2-1 双原子分子能级示意图

A、B—电子态 V—振动量子数 J—转动量子数

当光照射到物质上时，如果存在与分子间的相互作用，分子就可能吸收其能量，改变运动状态而跃迁至高能级。但是因为能级是量子化的，跃迁又要符合一定的规律，所以只