

〈红外应用〉

涤纶晶体结构三级红外光谱研究

武玉洁¹, 常明², 杨若冰², 胡梦璇², 董妍², 于宏伟²

(1. 河北一品制药股份有限公司, 河北 石家庄 052165; 2. 石家庄学院 化工学院, 河北 石家庄 050035)

摘要: 采用红外 (IR) 光谱研究涤纶的晶体结构 ($\nu_{\text{crystal-涤纶}}$)。研究发现: 涤纶主要存在着 $\nu_{\text{crystal-1-涤纶}}$ (1335 cm^{-1})、 $\nu_{\text{crystal-2-涤纶}}$ (969 cm^{-1}) 和 $\nu_{\text{crystal-3-涤纶}}$ (847 cm^{-1}) 等 3 大晶体特征吸收谱带。采用变温红外 (TD-IR) 光谱开展了涤纶的晶体结构热稳定性研究。实验发现: 在 353~393K 的温度范围内, 随着测定温度的升高, 涤纶 $\nu_{\text{crystal-涤纶}}$ 对应的吸收强度及频率有明显的改变。这主要是因为玻璃化温度后, 会进一步破坏涤纶晶体的结构。采用二维红外 (2D-IR) 光谱, 以涤纶 ν_{crystal} 为研究对象, 进一步开展了涤纶玻璃化转变研究机理。在加热过程中, 涤纶大分子链表现出不同的运动状态。玻璃化温度前 (313~343 K), 涤纶分子发生分子运动的冻结, 玻璃化温度后 (353~393 K) 涤纶即将进入高弹态。本研究拓展了三级 IR 光谱 (包括: IR 光谱, TD-IR 光谱和 2D-IR 光谱) 在涤纶结构, 热稳定性及玻璃化转变的应用研究范围。

关键词: 涤纶; 红外光谱; 晶体; 热稳定性; 玻璃化转变

中图分类号: O434.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2020)06-0589-09

Three-step Infrared Spectrum of Dacron Crystal Structure

WU Yujie¹, CHANG Ming², YANG Ruobing², HU Mengxuan², DONG Yan², YU Hongwei²

(1. Hebei Yipin Pharmaceutical Co., LTD., Shijiazhuang 052165, China;

2. School of Chemical Engineering, Shijiazhuang University, Shijiazhuang 050035, China)

Abstract: The dacron crystal structures ($\nu_{\text{crystal-dacron}}$) were studied by infrared (IR) spectrum, for instance, $\nu_{\text{crystal-1-dacron}}$ (1335 cm^{-1}), $\nu_{\text{crystal-2-dacron}}$ (969 cm^{-1}), and $\nu_{\text{crystal-3-dacron}}$ (847 cm^{-1}). In addition, the dacron thermostability was studied by temperature-dependent infrared (TD-IR) spectrum. We obtained that the corresponding absorption intensity and frequency of dacron $\nu_{\text{crystal-dacron}}$ were changed (353-393 K) because its crystal structure was destroyed by the temperature. We further studied the glass transition of dacron $\nu_{\text{crystal-dacron}}$ was by two-dimensional infrared (2D-IR) spectrum. During heating, the dacron macromolecular chain showed different motion states. The dacron molecules froze in molecular motion before the glass transition temperature (313-343 K); however, these molecules nearly entered a high elastic state after the glass transition temperature (353-393 K). This study demonstrated the key roles of three-step infrared spectrum (including IR spectrum, TD-IR spectrum, and 2D-IR spectrum) in the analysis of structure, thermostability, and glass transition of the important polymer material (dacron).

Key words: dacron, infrared spectrum, crystal, thermostability, glass transition

0 引言

涤纶 (dacron) 具有高度结晶性, 在纺织科学^[1-2]、

电器工程^[3-4]、建筑科学^[5-6]等领域中有着广泛的应用。涤纶的优良性能与其特殊理化结构有关^[7-10]。IR 光谱可应用于高分子结构研究中^[11-13], 但由于传统 IR 光

收稿日期: 2019-08-02; 修订日期: 2019-11-12.

作者简介: 武玉洁 (1975-), 女, 汉族, 山西人, 高级工程师, 主要从事药物包材红外光谱检测相关研究工作。

通信作者: 于宏伟 (1979-), 男, 汉族, 黑龙江人, 工学博士, 副教授, 现主要从事高分子材料红外光谱研究工作。E-mail: yhw0411@163.com。

基金项目: 河北省麻醉药技术创新中心自研项目 (2019), 石家庄市麻醉药技术创新中心自研项目 (2019), 石家庄市藁城区科学技术研究与发展计划课题 (G201804)。

谱的谱图分辨能力不高,并不能提供更多有价值的光谱信息。而2D-IR光谱^[14-16]谱图分辨能力要优于传统的IR光谱,并能提供更丰富的光谱信息。本文通过三级红外光谱技术,以涤纶晶体吸收谱带($\nu_{\text{crystal-涤纶}}$)为研究对象,分别开展了涤纶晶体结构的热稳定性及玻璃化转变的研究,为涤纶的改性研究提供了有意义的科学借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料

涤纶(可口可乐瓶,采购于石家庄高新区北国超市长江店,中粮河北可口可乐饮料有限公司2014-09-11生产,批号1743HB01)。

1.2 仪器与设备

Spectrum 100型红外光谱仪(美国PE公司);Golden Gate型ATR-FTIR变温附件(英国Specac公司);WEST 6100⁺型ATR-FTIR变温控件(英国Specac公司)。

1.3 方法

1.3.1 红外光谱仪操作条件

每次实验,以空气为背景,涤纶样品进行8次扫描累加;测定频率范围 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$,测温范围 $313\sim 393\text{ K}$,变温步长 10 K 。

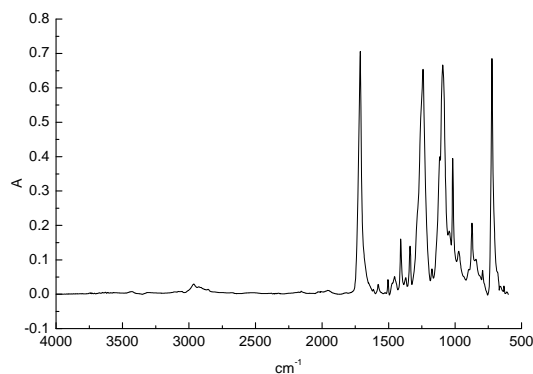
1.3.2 数据获得及处理

涤纶样品IR光谱及TD-IR光谱数据获得采用Spectrum v.6.3.5操作软件(其中二阶IR光谱的平滑点为13);涤纶样品2D-IR光谱数据获得采用TD Version 4.2操作软件。

2 结果与讨论

2.1 涤纶的IR光谱研究

在 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 的频率范围内,首先开展了涤



(a) 一维 IR 光谱; (a) One-dimensional IR spectrum;

图1 涤纶的IR光谱(313 K)

纶的IR光谱研究(图1),涤纶主要包括3大晶体特征吸收谱带($\nu_{\text{crystal-涤纶}}$),包括:“涤纶第一晶体特征吸收谱带”(1335 cm^{-1} , $\nu_{\text{crystal-1-涤纶}}$)、“涤纶第二晶体特征吸收谱带”(969 cm^{-1} , $\nu_{\text{crystal-2-涤纶}}$)和“涤纶第三晶体特征吸收谱带”(847 cm^{-1} , $\nu_{\text{crystal-3-涤纶}}$),涤纶其他官能团的光谱信息在我们课题组之前的研究论文里已有详细报道^[17-18],本文不再详述。

2.2 涤纶晶体特征吸收谱带的TD-IR (temperature-dependent infrared) 光谱研究

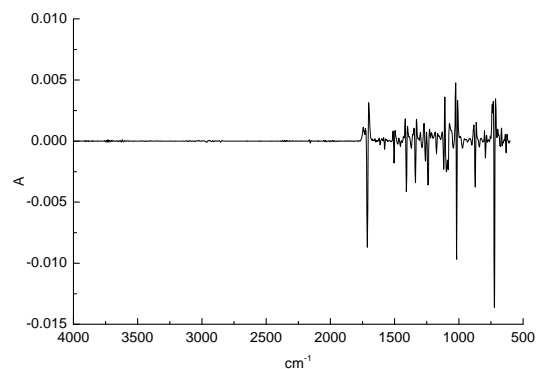
涤纶是高度结晶的高聚物,因此以涤纶的玻璃化温度($T_{\text{g-涤纶}}$)为考查因素,分别开展了 $T_{\text{g-涤纶}}$ 以下($313\sim 343\text{ K}$)及 $T_{\text{g-涤纶}}$ 以上($353\sim 393\text{ K}$)的涤纶晶体特征吸收谱带($\nu_{\text{crystal-涤纶}}$)的TD-IR光谱研究,并进一步考查了温度变化对于涤纶晶体结构热稳定性的影响。

2.2.1 涤纶晶体特征吸收谱带(313~343 K)的TD-IR 光谱研究

在 $313\sim 343\text{ K}$ 的温度范围内,首先开展了涤纶第一晶体特征吸收谱带($\nu_{\text{crystal-1-below-}T_{\text{g-涤纶}}}$)的TD-IR光谱的研究(图2)。实验发现:随着测定温度的升高,涤纶 $\nu_{\text{crystal-1-below-}T_{\text{g-涤纶}}}$ 对应的吸收频率发生红移,而相应的吸收强度降低。

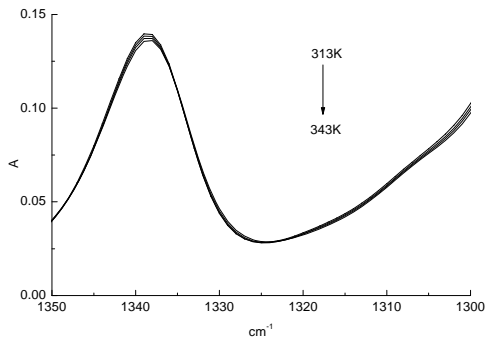
在 $313\sim 343\text{ K}$ 的温度范围内,进一步开展了涤纶第二晶体特征吸收谱带($\nu_{\text{crystal-2-below-}T_{\text{g-涤纶}}}$)的TD-IR光谱的研究(图3)。实验发现:随着测定温度的升高,涤纶 $\nu_{\text{crystal-2-below-}T_{\text{g-涤纶}}}$ 的吸收强度降低,但对应的吸收频率发生红移。

在 $313\sim 343\text{ K}$ 的温度范围内,进一步开展了涤纶第三晶体特征吸收谱带($\nu_{\text{crystal-3-below-}T_{\text{g-涤纶}}}$)的TD-IR光谱的研究(图4)。随着测定温度的升高,涤纶 $\nu_{\text{crystal-3-below-}T_{\text{g-涤纶}}}$ 的吸收强度降低,但对应的吸收频率发生蓝移。



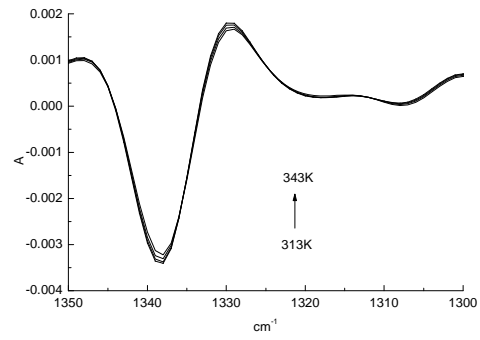
(b) 二阶导数 IR 光谱; (b) Second derivative IR spectrum

Fig.1 IR spectrum of dacron(313 K)



(a) 一维 TD-IR 光谱

(a) One-dimensional TD-IR spectrum

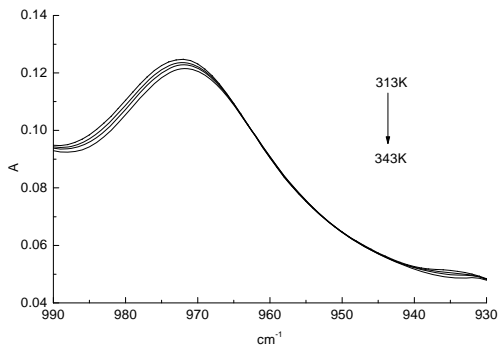


(b) 二阶导数 TD-IR 光谱

(b) Second derivative TD-IR spectrum

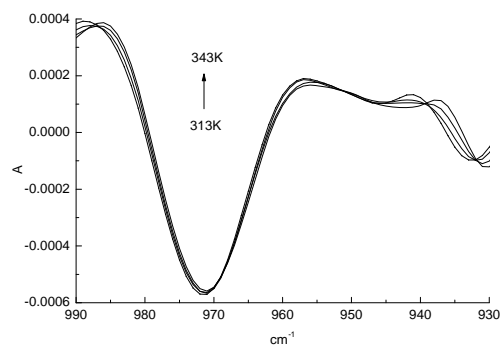
图2 涤纶的 TD-IR 光谱 (1350~1300 cm⁻¹)

Fig.2 TD-IR spectrum of dacron (1350-1300 cm⁻¹)



(a) 一维 TD-IR 光谱

(a) One-dimensional TD-IR spectrum

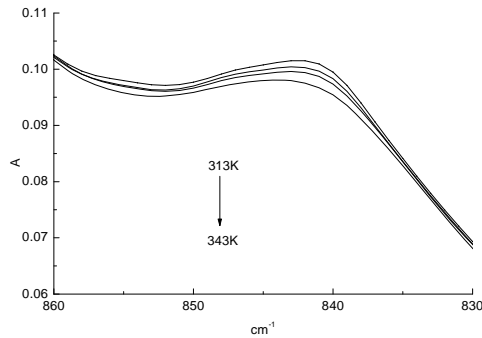


(b) 二阶导数 TD-IR 光谱

(b) Second derivative TD-IR spectrum

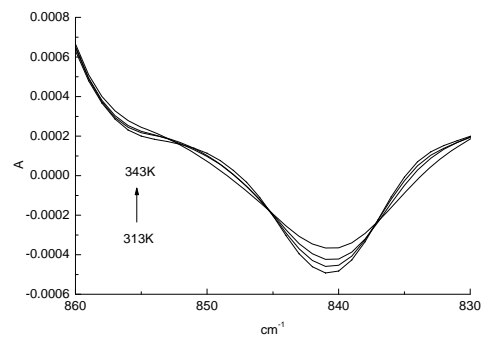
图3 涤纶的 TD-IR 光谱 (990~930 cm⁻¹)

Fig.3 TD-IR spectrum of dacron(990-930 cm⁻¹)



(a) 一维 TD-IR 光谱

(a) One-dimensional TD-IR spectrum



(b) 二阶导数 TD-IR 光谱

(b) Second derivative TD-IR spectrum

图4 涤纶的 TD-IR 光谱 (860~830 cm⁻¹)

Fig.4 TD-IR spectrum of dacron(860-830 cm⁻¹)

2.2.2 涤纶晶体特征吸收谱带 (353~393K) 的 TD-IR 光谱研究

在 353~393K 的温度范围内, 首先开展了涤纶第一晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{crystal-1-above-}T_g\text{-涤纶}}$) 的 TD-IR 光谱的研究 (图 5)。随着测定温度的升高, 涤纶 $\nu_{\text{crystal-1-above-}T_g\text{-涤纶}}$ 对应频率发生蓝移, 但相应的吸收强度增加。

在 353~393K 的温度范围内, 进一步开展了涤纶第二晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{crystal-2-above-}T_g\text{-涤纶}}$) 的一维

TD-IR 光谱的研究 (图 6(a))。随着测定温度的升高, 涤纶 $\nu_{\text{crystal-2-above-}T_g\text{-涤纶}}$ 的吸收强度降低, 但对应的频率发生明显红移。进一步研究了涤纶第二晶体特征吸收谱带二阶导数 TD-IR 光谱 (图 6(b)), 随着测定温度的升高, 涤纶 $\nu_{\text{crystal-2-above-}T_g\text{-涤纶}}$ 对应的吸收频率发生红移, 而相应的强度进一步增加。

在 353~393K 的温度范围内, 进一步开展了涤纶第三晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{crystal-3-above-}T_g\text{-涤纶}}$) 的一维 TD-IR 光谱的研究 (图 7(a))。随着测定温度的升高,

涤纶 $\nu_{\text{crystal-3-above-}T_g\text{-涤纶}}$ 的吸收强度降低, 但对应的吸收频率发生明显蓝移。进一步研究了涤纶第三晶体特征吸收谱带的二阶导数 TD-IR 光谱 (图 7(b)), 随着测定温度的升高, 涤纶 $\nu_{\text{crystal-3-above-}T_g\text{-涤纶}}$ 对应的吸收频率发生蓝移, 而相应的吸收强度略有增加。

研究发现: 在玻璃化转变过程中涤纶晶体 ($\nu_{\text{crystal-3-above-}T_g\text{-涤纶}}$) 对应的吸收强度及频率均有明显的改变 (表 1)。这主要是因为当测定温度超过 $T_g\text{-涤纶}$ 时, 部分涤纶晶体结构被破坏, 从而会导致涤纶 $\nu_{\text{crystal-3-above-}T_g\text{-涤纶}}$ 对应的吸收强度及频率均产生明显

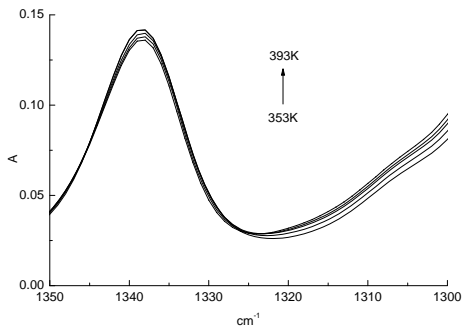
差异。

2.3 涤纶晶体特征吸收谱带的 2D-IR 光谱研究

分别开展了 $T_g\text{-涤纶}$ 以下及 $T_g\text{-涤纶}$ 以上的涤纶晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{crystal-涤纶}}$) 的 2D-IR 光谱研究, 并进一步开展了不同温度下, 涤纶晶体结构玻璃化转变的研究。

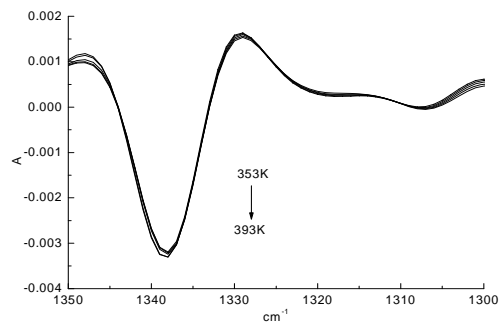
2.3.1 涤纶晶体特征吸收谱带 (313~343 K) 的 2D-IR 光谱研究

在 313~343 K 的温度范围内, 开展了涤纶第一晶



(a) 一维 TD-IR 光谱

(a) One-dimensional TD-IR spectrum

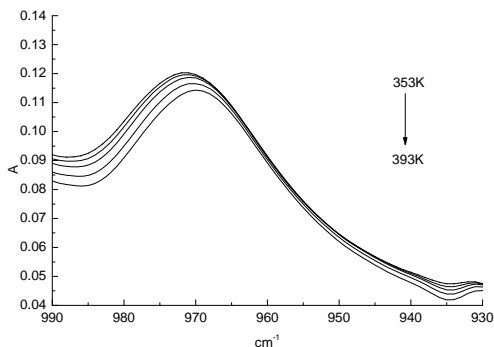


(b) 二阶导数 TD-IR 光谱

(b) Second derivative TD-IR spectrum

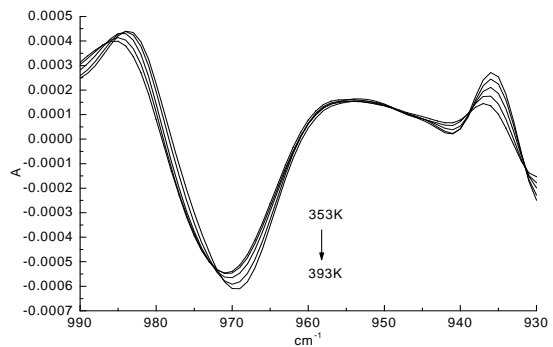
图 5 涤纶的 TD-IR 光谱 (1350~1300 cm^{-1})

Fig.5 TD-IR spectrum of dacron (1350~1300 cm^{-1})



(a) 一维 TD-IR 光谱

(a) One-dimensional TD-IR spectrum

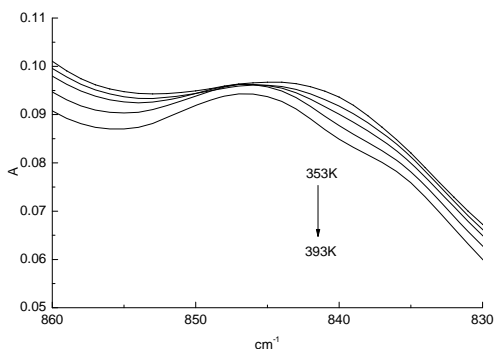


(b) 二阶导数 TD-IR 光谱

(b) Second derivative TD-IR spectrum

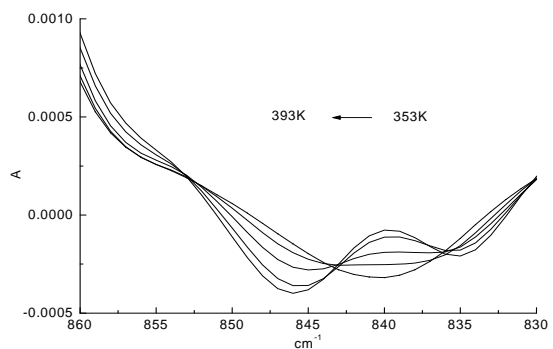
图 6 涤纶的 TD-IR 光谱 (990~930 cm^{-1})

Fig.6 TD-IR spectrum of dacron(990~930 cm^{-1})



(a) 一维 TD-IR 光谱

(a) One-dimensional TD-IR spectrum



(b) 二阶导数 TD-IR 光谱

(b) Second derivative TD-IR spectrum

图 7 涤纶的 TD-IR 光谱 (860~830 cm^{-1})

Fig.7 TD-IR spectrum of dacron(860~830 cm^{-1})

体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{crystal-1-below-}T_g\text{-涤纶}}$) 的同步 2D-IR 光谱的研究 (图 8(a))。首先在 (1330 cm^{-1} , 1330 cm^{-1}) 和 (1340 cm^{-1} , 1340 cm^{-1}) 频率处发现了两个相对强度较大的交叉峰, 则进一步证明该频率处 (1330 cm^{-1} 和 1340 cm^{-1}) 对应的官能团对于温度变化比较敏感, 此外在 (1330 cm^{-1} , 1340 cm^{-1}) 频率处发现了一个相对强度较大的交叉峰, 则说明, 该频率处 (1330 cm^{-1} 和 1340 cm^{-1}) 对应的官能团之间存在着较强的分子内相互作用。进一步开展了涤纶第一晶体特征吸收谱带的异步 2D-IR 光谱的研究 (图 8(b)), 在 (1330 cm^{-1} , 1340 cm^{-1}) 和 (1340 cm^{-1} , 1345 cm^{-1}) 频率处发现了两个相对强度较大的交叉峰。涤纶第一晶体特征吸收谱带的 2D-IR 光谱数据证明, 其吸收频率包括: 1345 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-1-A-below-}T_g\text{-涤纶}}$)、 1340 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-1-B-below-}T_g\text{-涤纶}}$) 和 1330 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-1-C-below-}T_g\text{-涤纶}}$)。根据 NODA 规则^[15-16], 热扰动下, 涤纶第一晶体特征吸收谱带对应吸收峰变化快慢顺序为: 1330 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-1-C-below-}T_g\text{-涤纶}}$) $>$ 1340 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-1-B-below-}T_g\text{-涤纶}}$) $>$ 1345 cm^{-1}

($\nu_{\text{crystal-1-A-below-}T_g\text{-涤纶}}$)。

在 $313\sim 343\text{ K}$ 的温度范围内, 开展了涤纶第二晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{crystal-2-below-}T_g\text{-涤纶}}$) 的同步 2D-IR 光谱的研究 (图 9(a))。实验发现, 在 969 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-2}}$) 频率附近, 并没有发现明显的自动峰。进一步开展了涤纶第二晶体特征吸收谱带的异步 2D-IR 光谱的研究 (图 9(b)), 在 (968 cm^{-1} , 980 cm^{-1}) 频率处发现了一个相对强度较小的交叉峰。涤纶 $\nu_{\text{crystal-2-below-}T_g\text{-涤纶}}$ 的 2D-IR 光谱数据证明, 其吸收频率包括: 980 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-2-A-below-}T_g\text{-涤纶}}$) 和 968 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-2-B-below-}T_g\text{-涤纶}}$)。根据 NODA 规则^[15-16], 热扰动下, 涤纶第二晶体特征吸收谱带对应吸收峰变化快慢顺序为: 968 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-2-B-below-}T_g\text{-涤纶}}$) $>$ 980 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-2-A-below-}T_g\text{-涤纶}}$)。

在 $313\sim 343\text{ K}$ 的温度范围内, 开展了涤纶第三晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{crystal-3-below-}T_g\text{-涤纶}}$) 的同步 2D-IR 光谱的研究 (图 10(a))。首先在 (850 cm^{-1} , 850 cm^{-1}) 频率处发现了一个相对强度不大的交叉峰。进一步开

表 1 涤纶晶体特征吸收谱带的 IR 光谱和 TD-IR 光谱数据

Table 1 Data IR and TD-IR spectrum of dacron crystal band

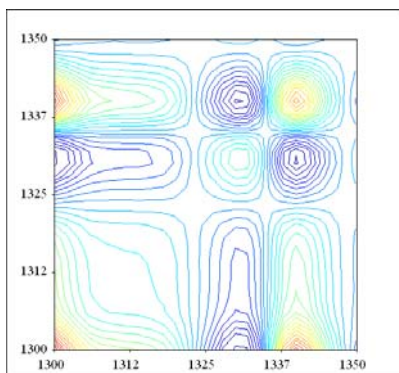
	One-dimensional IR spectrum/ cm^{-1} 313 K(343 K)	One-dimensional IR spectrum/ cm^{-1} 353 K(393 K)	Second derivative IR spectrum/ cm^{-1} 313 K(343 K)	Second derivative IR spectrum/ cm^{-1} 353 K(393 K)
Absorption frequency	1339(1338)↓	1338(1338)↑	1338(1338)↓	1338(1338)↑
Absorption frequency	972(972)↓	971(970)↓	971(971)↓	971(969)↑
Absorption frequency	842(844)↓	844(847)↓	841(841)↓	840(846)↑

注: ↑代表随着测定温度的升高, 涤纶对应的有机官能团红外吸收强度增加;

↓代表随着测定温度的升高, 涤纶对应的有机官能团红外吸收强度降低;

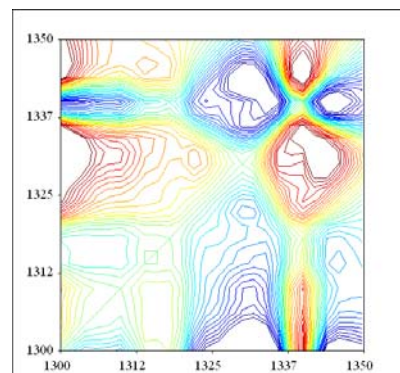
Note: ↑With the increase of temperature, the infrared absorption intensity of the corresponding organic functional group of polyester increases;

↓With the increase of temperature, the infrared absorption intensity of the corresponding organic functional group of polyester decreases;



(a) 同步 2D-IR 光谱 (a) Synchronous 2D-IR spectrum

图 8 涤纶 2D-IR 光谱 ($313\sim 343\text{ K}$)



(b) 异步 2D-IR 光谱 (b) Asynchronous 2D-IR spectrum

Fig.8 2D-IR spectrum of dacron ($313\sim 343\text{ K}$)

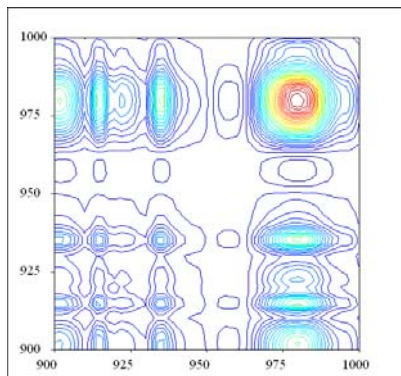
展了涤纶第三晶体特征吸收谱带的异步 2D-IR 光谱的研究 (图 10(b)), 在 $(840\text{ cm}^{-1}, 850\text{ cm}^{-1})$ 频率处发现了一个相对强度较小的交叉峰。涤纶第三晶体特征吸收谱带的 2D-IR 光谱数据证明, 其吸收频率包括: 850 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-3-A-below-}T_g\text{-涤纶}}$) 和 840 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-3-B-below-}T_g\text{-涤纶}}$)。根据 NODA 规则^[15-16], 热扰动下, 涤纶第三晶体特征吸收谱带对应吸收峰变化快慢顺序为: 840 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-3-B-below-}T_g\text{-涤纶}}$) $>$ 850 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-3-A-below-}T_g\text{-涤纶}}$)。

2.3.2 涤纶晶体特征吸收谱带(353~393 K)的 2D-IR 光谱研究

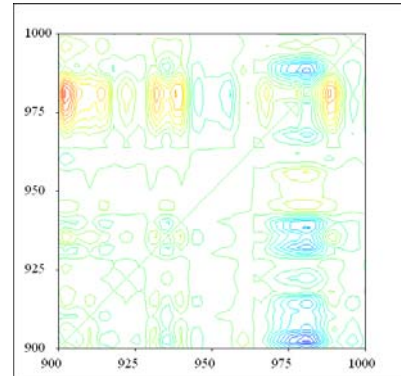
在 353~393 K 的温度范围内, 开展了涤纶第一晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{-crystal-1-above-}T_g\text{-涤纶}}$) 的同步 2D-IR 光谱的研究 (图 11(a))。首先在 $(1335\text{ cm}^{-1}, 1335\text{ cm}^{-1})$ 频率处发现了一个相对强度较大的交叉峰, 而在 $1350\text{ cm}^{-1}\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 频率范围内, 并没有发现明显的交叉峰。进一步开展了涤纶第一晶体特征吸收谱带的异步 2D-IR 光谱的研究 (图 11(b)), 在 $(1335\text{ cm}^{-1}, 1340\text{ cm}^{-1})$ 频率处发现了一个相对强度较大的交叉

峰。涤纶第一晶体特征吸收谱带的 2D-IR 数据证明, 其吸收频率包括: 1340 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-1-A-above-}T_g\text{-涤纶}}$) 和 1335 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-1-B-above-}T_g\text{-涤纶}}$)。根据 NODA 规则^[15-16], 热扰动下, 涤纶第一晶体特征吸收谱带对应吸收峰变化快慢顺序为: 1340 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-1-A-above-}T_g\text{-涤纶}}$) $>$ 1335 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-1-B-above-}T_g\text{-涤纶}}$)。

在 353~393 K 的温度范围内, 开展了涤纶第二晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{-crystal-2-above-}T_g\text{-涤纶}}$) 的同步 2D-IR 光谱的研究 (图 12(a))。而在 969 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-2-涤纶}}$) 频率附近, 同样没有发现自动峰。进一步开展了涤纶第二晶体特征吸收谱带的异步 2D-IR 光谱的研究 (图 12(b)), 在 $(972\text{ cm}^{-1}, 984\text{ cm}^{-1})$ 频率处发现了一个相对强度较小的交叉峰。涤纶第二晶体特征吸收谱带的 2D-IR 数据证明, 其吸收频率包括: 984 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-2-A-above-}T_g\text{-涤纶}}$) 和 972 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-2-B-above-}T_g\text{-涤纶}}$)。根据 NODA 规则^[15-16], 热扰动下, 涤纶第二晶体特征吸收谱带对应吸收峰变化快慢顺序为: 972 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-2-B-above-}T_g\text{-涤纶}}$) $>$ 984 cm^{-1} ($\nu_{\text{-crystal-2-A-above-}T_g\text{-涤纶}}$)。



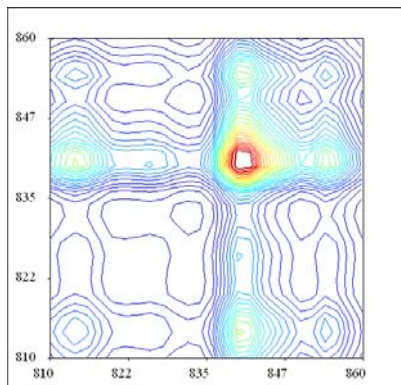
(a) 同步 2D-IR 光谱 (a) Synchronous 2D-IR spectrum



(b) 异步 2D-IR 光谱 (b) Asynchronous 2D-IR spectrum

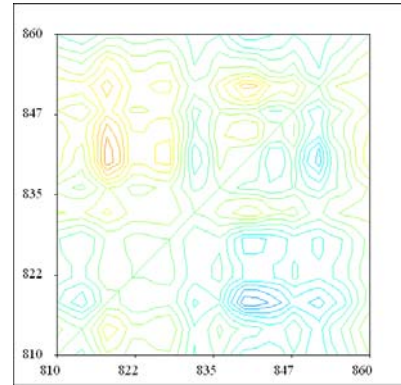
图9 涤纶 2D-IR 光谱 (313~343 K)

Fig.9 2D-IR spectrum of dacron(313-343 K)



(a) 同步 2D-IR 光谱

(a) Synchronous 2D-IR spectrum



(b) 异步 2D-IR 光谱

(b) Asynchronous 2D-IR spectrum

图10 涤纶 2D-IR 光谱 (313~343 K)

Fig.10 2D-IR spectrum of dacron(313-343 K)

在 353~393 K 的温度范围内,开展了涤纶第三晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{crystal-3-above-}T_g\text{-涤纶}}$) 的同步 2D-IR 光谱的研究 (图 13(a))。首先在 (847 cm^{-1} , 847 cm^{-1}) 频率处发现了一个相对强度不大的交叉峰。进一步开展了涤纶第三晶体特征吸收谱带的异步 2D-IR 光谱的研究 (图 13(b)), 在 (838 cm^{-1} , 847 cm^{-1}) 频率处发现了一个相对强度较大的交叉峰。涤纶第三晶体特征吸收谱带的 2D-IR 数据证明,其吸收频率包括: 847 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-3-A-above-}T_g\text{-涤纶}}$)、和 838 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-3-B-above-}T_g\text{-涤纶}}$)。根据 NODA 规则^[15-16],热扰动下,涤纶第三晶体特征吸收谱带对应吸收峰变化快慢顺序为: 847 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-3-A-above-}T_g\text{-涤纶}}$) > 838 cm^{-1} ($\nu_{\text{crystal-3-B-above-}T_g\text{-涤纶}}$)。

实验发现涤纶晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{crystal-涤纶}}$) 的

2D-IR 光谱能提供更多的光谱信息 (表 2)。研究发现:不同温度下,涤纶第一晶体特征吸收谱带 ($\nu_{\text{crystal-1-涤纶}}$) 对应的频率及吸收峰变化趋势均有较大的差异。第一晶体特征吸收谱带频率处对应的吸收峰是涤纶分子 CH_2 反式面外摇摆振动模式 ($\omega_{\text{CH}_2\text{-反式-涤纶}}$)。在加热过程中,涤纶的大分子链表现出不同的运动状态^[9-10],在 $T_{g\text{-涤纶}}$ 以下 ($313\sim 343\text{ K}$),分子热运动的能量不足以克服位垒,发生分子运动的冻结。在 $T_{g\text{-涤纶}}$ 以上 ($353\sim 393\text{ K}$) 内,反映的是涤纶分子链 (亚甲基链) 的松弛,在这一过程中,主要是涤纶 (亚甲基链) 整链分子取向结构的运动发生变化。随着分子热运动能量逐渐增加,足以克服内旋转的位垒时,链段运动被激发,涤纶即将进入高弹态。

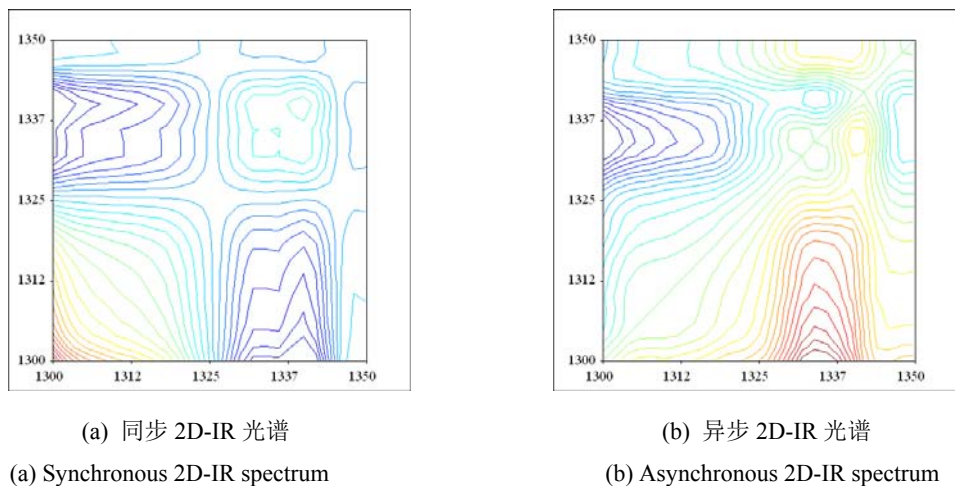


图 11 涤纶 2D-IR 光谱 (353~393 K)

Fig.11 2D-IR spectrum of dacron(353-393 K)

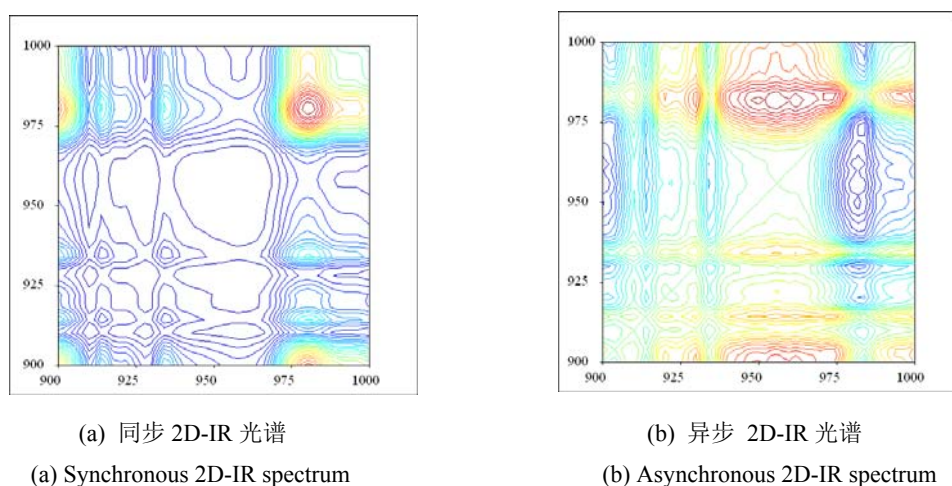
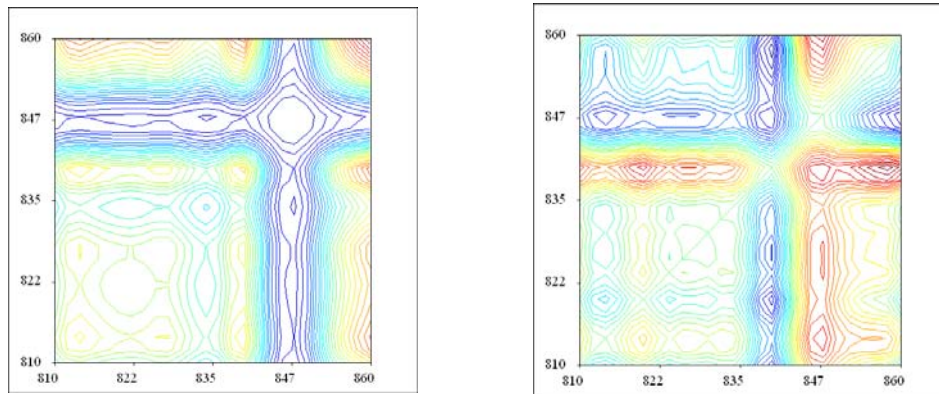


图 12 涤纶 2D-IR 光谱 (353~393 K)

Fig.12 2D-IR spectrum of dacron(353-393 K)



(a) 同步 2D-IR 光谱 (a) Synchronous 2D-IR spectrum (b) 异步 2D-IR 光谱 (b) Asynchronous 2D-IR spectrum

图 13 涤纶 2D-IR 光谱 (353~393 K)

Fig.13 2D-IR spectrum of dacron(353~393 K)

表 2 涤纶晶体特征吸收谱带的 2D-IR 光谱数据及解释

Table 2 Data and interpretation 2D-IR spectrum of dacron crystal band

	313-343K	353-393K
Synchronous 2D-IR spectrum automatic peaks	(1330 cm ⁻¹ ,1330 cm ⁻¹), (1340 cm ⁻¹ ,1340 cm ⁻¹), (850 cm ⁻¹ ,850 cm ⁻¹)	(1335 cm ⁻¹ ,1335 cm ⁻¹),(847 cm ⁻¹ ,847cm ⁻¹)
Synchronous 2D-IR spectrum cross peaks	(1330 cm ⁻¹ ,1340 cm ⁻¹)	-
Asynchronous 2D-IR spectrum cross peaks	(1330 cm ⁻¹ , 1340 cm ⁻¹), (1340 cm ⁻¹ ,1345 cm ⁻¹), (968 cm ⁻¹ , 980 cm ⁻¹),(840 cm ⁻¹ ,850 cm ⁻¹)	(1335 cm ⁻¹ ,1340 cm ⁻¹),(972 cm ⁻¹ ,984 cm ⁻¹),(838cm ⁻¹ ,847 cm ⁻¹)
Expressions	1330 cm ⁻¹ (ν _{crystal-1-C-below-Tg-dacron})>1340 cm ⁻¹ (ν _{crystal-1-B-below-Tg-dacron})> 1345cm ⁻¹ (ν _{crystal-1-A-below-Tg-dacron}); 968 cm ⁻¹ (ν _{crystal-2-B-below-Tg-dacron})>980 cm ⁻¹ (ν _{crystal-2-A-below-Tg-dacron}); 840 cm ⁻¹ (ν _{crystal-3-B-below-Tg-dacron})>850 cm ⁻¹ (ν _{crystal-3-A-below-Tg-dacron})	1340 cm ⁻¹ (ν _{crystal-1-A-above-Tg-dacron})>1335 cm ⁻¹ (ν _{crystal-1-B-above-Tg-dacron}) 972cm ⁻¹ (ν _{crystal-2-B-above-Tg-dacron})>984 cm ⁻¹ (ν _{crystal-2-A-above-Tg-dacron}) 847 cm ⁻¹ (ν _{crystal-3-A-above-Tg-dacron})>838cm ⁻¹ (ν _{crystal-3-B-above-Tg-dacron})

注：“-”表示在该频率附近，没有发现涤纶分子明显的吸收峰

Note: “-” In the this frequency, no obvious absorption peaks of polyester molecules were found

3 结论

涤纶主要存在着 ν_{crystal-1-涤纶} (1335cm⁻¹)、ν_{crystal-2-涤纶} (969cm⁻¹) 和 ν_{crystal-3-涤纶} (847cm⁻¹) 等 3 大晶体特征吸收谱带。实验发现：在 353~393K 的温度范围内，随着测定温度的升高，涤纶 ν_{crystal-涤纶} 对应的吸收强度及频率有明显的改变。在加热过程中 (313~393 K)，涤纶大分子链表现出不同的运动状态。玻璃化温度前 (313~343K) 涤纶分子发生分子运动的冻结，玻璃化温度后 (353~393K)，涤纶分子即将进入高弹态。结构，热稳定性及玻璃化转变是高分子材料应用研究的基础。三级 IR 光谱技术为高分子材料的应

用研究建立了一个新的方法学，具有重要的理论研究价值。

参考文献:

[1] 周洪梅. PTT/PET/羊毛混纺薄花呢的设计与生产[J]. 上海纺织科技, 2018, 46(11): 44-45.
ZHOU Hongmei. Design and production of PTT/PET/wool blended tweed[J]. *Shanghai Textile Science & Technology*, 2018, 46(11): 44-45.

[2] 张晓利, 巫莹柱, 黄美林, 等. PET 和 PBT 混纺比定量分析的研究[J]. 上海纺织科技, 2016, 44(8): 46-48.
ZHANG Xiaoli, WU Yingzhu, HUANG Meilin. Quantitative analysis of blending ratio of PET and PBT blends[J]. *Shanghai Textile Science &*

- Technology, 2016, **44**(8): 46-48.
- [3] 唐荣芝, 罗春明, 周柯, 等. 导热 PET 绝缘背板对光伏组件发电效率的影响[J]. 绝缘材料, 2017, **50**(8): 91-96, 105.
TANG Rongyi, LUO Chunming, ZHOU Ke, et al. Effect of thermal conductive PET insulation backsheet on generating efficiency of photovoltaic module[J]. *Insulating Materials*, 2017, **50**(8): 91-96, 105.
- [4] 倪攀, 薛俊明, 曹丽冉, 等. PET 塑料衬底非晶/微晶硅叠层太阳能电池研究[J]. 光电子·激光, 2009, **20**(6): 738-741.
NI Jian, XUE Junming, CAO Liran, et al. Investigation on α -Si/c-Si tandem solar cells deposited on PET polymer substrates[J]. *Journal of Optoelectronics-Laser*, 2009, **20**(6): 738-741.
- [5] 张闯, 张大伟, 赵羽习, 等. PET 纤维布加固锈蚀钢筋混凝土柱抗震性能试验研究[J]. 建筑结构学报, 2015, **36**(S2): 209-215.
ZHANG Chuang, ZHANG Dawei, ZHAO Yuxi, et al. Experimental study on seismic behavior of corroded reinforced concrete column wrapped with PET sheet[J]. *Journal of Building Structures*, 2015, **36**(S2): 209-215.
- [6] 梁小雨, 张大伟, 金伟良, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维布约束中空夹层钢管混凝土柱轴压性能试验研究[J]. 建筑结构学报, 2015, **36**(S1): 269-274.
LIANG Xiaoyu, ZHANG Dawei, JIN Weiliang, et al. Experimental study on axial loading behavior of hollow concrete-filled double skin steel tubular wrapped with PET[J]. *Journal of Building Structures*, 2015, **36**(S1): 269-274.
- [7] 于中振, 欧玉春, 伊静, 等. PET/HDPE 共混物的形态结构及力学性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1996, **12**(2): 63-67.
YU Zhongzhen, OU Yuchun, YI Jing, et al. Studies on morphology and mechanical properties of PET/HDPE blends[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 1996, **12**(2): 63-67.
- [8] 韩甫田, 郭立平, 刘平安, 等. 半结晶聚酯(PET)的二相共存结构的表征[J]. 物理学报, 2001, **50**(6): 1132-1138.
HAN Futian, GUO Liping, LIU Pingan, et al. Characterization of the two-phase structure in semicrystalline poly(ethylene terephthalate)[J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, **50**(6): 1132-1138.
- [9] 曾春莲, 胡成龙, 曾尊祥, 等. 变温红外法研究聚对苯二甲酸乙二醇酯分子链的松弛运动及其构象转变[J]. 分析测试技术与仪器, 2013, **19**(1): 54-59.
ZENG Chunlian, HU Chenglong, ZENG Zunxiang, et al. Dynamic relaxation and conformation of PET molecular chain from amorphous state observed by FTIR[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2013, **19**(1): 54-59.
- [10] 江渊, 吴立衡. 红外光谱在聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维结构研究中的应用[J]. 高分子通报, 2001(2): 62-68.
JIANG Yuan, WU Liheng. Applications of infrared spectroscopy in the structural study of poly (ethylene terephthalate) fibers[J]. *Polymer Bulletin*, 2001(2): 62-68.
- [11] 周向东, 陈迎春, 蒲泽佳, 等. 锦纶用耐久性阻燃剂的合成与应用[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, **33**(1): 37-41.
ZHOU Xiangdong, CHEN Yingchun, PU Zejia, et al. Synthesis and application of durability flame retardant for polyamide[J]. *Journal of Chengdu Textile College*, 2016, **33**(1): 37-41.
- [12] 尉念伦, 赵茉含, 陈丽云, 等. 聚苯乙烯变温红外光谱研究[J]. 纺织科学与工程, 2019, **36**(1): 129-133.
YU Nianlun, ZHAO Mohan, CHEN Liyun, et al. Study on variable temperature FT-IR spectrum of polystyrene[J]. *Journal of Chengdu Textile College*, 2019, **36**(1): 129-133.
- [13] 赵茉含, 高佳丽, 王欣, 等. PEEK 变温红外光谱研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2019, **36**(2): 105-112.
ZHAO Mohan, GAO Jiali, WANG Xin, et al. Variable temperature infrared spectroscopy study of PEEK[J]. *Journal of Chengdu Textile College*, 2019, **36**(2): 105-112.
- [14] Noda I. Two-dimensional infrared (2D IR) spectroscopy: theory and applications[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1990, **44**(4): 550-551.
- [15] Maekwa H, Ge N. Comparative study of electrostatic modes for amide I and amide II modes: linear and two-dimensional infrared spectra[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**(3): 1434-1446.
- [16] WANG J P. Ab initio-bases all-mode two-dimensional infrared spectroscopy of sugar molecule[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**(31): 9193-9196.
- [17] 王欣, 陈月弯, 王淑茹, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯 C=O 伸缩振动模式 ATR 二维相关红外光谱研究[J]. 光散射学报, 2016, **28**(4): 352-359.
WANG Xin, CHEN Yuewan, WANG Shuru, et al. Fourier transform attenuated total reflection two-dimensional infrared spectroscopy study of polyethylene terephthalate C=O stretch vibration[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2016, **28**(4): 352-359.
- [18] 于宏伟, 解立斌, 时甜甜, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯变温傅里叶变换衰减全反射红外光谱研究[J]. 精细石油化工进展, 2015, **16**(5): 54-57.
YU Hongwei, XIE Libin, SHI Tiantian, et al. Research on polyethylene terephthalate with variable temperature attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2015, **16**(5): 54-57.