

激光拉曼光谱在分子中的应用

王 晋 赵永年 林德厚

(吉林大学化学系, 长春)

提要 论述了激光拉曼光谱对高分子结构、结晶形态和表征, 反应动力学过程和取向的研究, 还介绍了纵向声学模、共振、高温高压、光波导和付里叶拉曼光谱在分子研究中的最新进展。

关键词 激光拉曼光谱、纵向声学模、光波导、付里叶变换

自1928年印度物理学家 Raman 等在实验上发现拉曼效应以来, 拉曼光谱经历了发现兴起-低潮-激光问世再兴起几个阶段, 已有整整60年的历史。早期拉曼光谱以汞灯做激发光源, 由于它对单色光是很弱的光源而带来了拉曼散射光很弱(激发光的 10^{-6}), 对样品有光学性能好, 对光无吸收等较苛刻条件且需样品量大, 不能做定向偏振测量。激光问世后, 由于激光的单色性好, 亮度高和方向性好等优点, 使拉曼光谱再次崛起。目前可与红外光谱并驾齐驱, 并有其独到之处, 已成为激光光谱学的重要分支。拉曼光谱来自光(电)场诱导偶极矩受物质内部运动影响而产生的变化^[1], 它不同于来自固有偶极矩变化而产生的红外光谱, 但二者同为研究物质内部的振动和转动。由于对称性不同而造成的固有偶极矩和诱导偶极矩变化上的不同, 使得全部振动信息必须由红外和拉曼光谱来共同获得, 然而由于拉曼光谱有对非极性分子敏感, 对水振动不敏感以及可做无损检测等特点, 使它具有独到之处, 正广泛用于物理、化学、生物、地质矿产和环境科学等许多领域。

早在1932年^[2]就测得了聚苯乙烯(PS)的拉曼光谱, 但拉曼光谱真正应用到高分子领域中还是在60年代激光问世以后, 这时拉

曼光谱仪的棱镜分光系统也被光栅分光的双联或三联单色仪取代, 照像方法被先进的光电检测计代替, 微机的应用不仅提高了仪器的检测精度, 也使得数据的采集、处理更能满足研究的要求, 高分子多是由力常数大致相同的结构单元组成的, 碳碳骨架是非极性的, 非常适合于拉曼光谱测量。高分子中原子基团的振动与分子的其余部分振动的耦合以及与电子耦合都很小, 因此, 可以用从小分子、结构单元或简单高分子获得的理论和经验数据对高分子进行光谱解析。由于结构重复单元对拉曼光谱有较严格的选择定则; 振动耦合出现的强拉曼带往往掩盖邻近的弱振动带, 因此, 高分子的拉曼光谱比较清晰, 易于剖析。我们可以从高分子的拉曼光谱研究中获得高分子结构、构象、序态和取向等大量信息。

激光拉曼光谱的样品光路系统简单灵活, 可以用 0° 、 90° 、 180° 等方式在不同的偏振入射和接收情况下对高分子固态的粉末、纤维、棒、块、膜, 熔态和溶液态进行测量。有相当数量的高分子中含有生色集团, 在常规拉曼光谱测试中含有很强的荧光干扰以致无法得到其谱图。通过选择激发波长, 采用样品旋转技术^[3], 应用浸润-淬灭技术^[4]可以部分消除荧光的干扰。采用共振拉曼光谱

技术也会在有荧光的情况下获得很好的拉曼讯号,近年来国际上将 FT-IR 改造,进行 FT-Raman 光谱研究,是对在可见光区能产生强烈荧光干扰的高分子拉曼光谱研究的有效方法。此外,高温高压拉曼光谱技术、光波导拉曼光谱技术、拉曼探针技术也被用于高分子领域的研究。现在拉曼光谱可以原位地观察高分子的结构变化和加工过程,正逐渐成为研究高分子结构与性能关系的重要方法。

1. 化学结构和立构性判断

高分子中的 C=C、C—C、S—S、C—S、N—N 等骨架对拉曼光谱非常敏感,常用来研究高分子的化学组份和结构。如 C=C 链的拉曼散射很强且因周围的结构不同,谱带位置有别,可用来研究异构烃,区分伯仲叔及其环状化合物,分析顺反异构和共轭链。聚丁二烯^[5]的顺式 1,4-,反式 1,4-对应的 C=C 谱带位置分别为 1650cm⁻¹、1664cm⁻¹ 而 1,2-则对应着 1639cm⁻¹。同样也研究了聚异戊二烯。这样就可测定它们的结构,也可将它们区分开来。C—S、S—S 的强拉曼散射也用于表征多硫、环硫和硫酚类高分子的结构^[5,6]。某些端基团和支化基团具有较强的拉曼散射,如甲基和乙基的摇摆振动谱带分别在 927cm⁻¹ 和 773cm⁻¹,可用来研究聚乙烯的支化情况^[7]。等规、间规和无规结构具有不同的对称性,因此,其拉曼、红外光谱活性不同,拉曼光谱的退偏比、红外光谱的园二色性也不一样,由此可推断立规结构情况,以 [RO]、[IRO] 和 [RIR] 表示拉曼、红外活性和两者双活性,以 $\alpha P\pi$ 和 σ 表示拉曼带退偏、偏振、红外谱带的平行和垂直,则有 8 种可能的谱带: [dO]、[pO]、[O π]、[O σ]、[d π]、[d σ]、[p π]、[p σ],由此可以判断分子的立构结构。例如:聚氯乙烯是平面型间规结构,其对称性是 C_{2v},它出现的谱带为 [dO]、[d π]、[d σ] 和 [p σ],而等规螺旋结构 C_n 对称性的

聚丁烯出现的谱带为 [dO]、[d σ] 和 [p π]。同样由谱带的情况可判断聚氟乙烯、聚乙烯基氧、聚丙烯、聚甲基丙烯酸类酯和聚丙烯腈等的立构结构^[5]。

2. 组分定量分析

由于拉曼散射强度与高分子的浓度成线性关系,给高分子组分含量分析带来方便。测量共聚物的组成含量时,分别在各自的拉曼光谱中选择一条中等强度以上与两侧谱带无重叠的谱带,测量一系列已知组成含量高分子的两条谱带的强度比,含量与强度比的关系是线性的,未知组分含量的谱带强度比测得后,从这个线性关系中便得到了组分含量。如乙烯与偏二氯乙烯共聚物组分含量与拉曼谱带强度比 2906cm⁻¹/2926cm⁻¹ 有线性关系,由此可确定共聚物中乙烯和偏二氯乙烯的含量。采用关联比率法^[4]可用拉曼光谱测定聚乙烯中晶相、无定形相和中间相的相对含量^[8]。高密度聚乙烯的乙烯支化基团在 1642cm⁻¹ 处有特征峰,由其强度值可测数均分子量 $\bar{M}_n$ ^[9]。拉曼光谱定量分析正广泛用于高分子构型、构象、构象规整性、序列分布、取向度和结晶度等的测量中,利用绝对强度还可推导出其它结构信息如极化率、强度与结构参数的计算等等。

3. 晶相与无定形相的表征

用拉曼光谱表征高分子的结晶度开始于聚乙烯,半晶聚乙烯有斜方晶系结晶、熔融无定形态和各向异性无序态三种形态。前二种形态的特征拉曼谱带分别是 CH₂ 弯曲振动 A_g 的 1416cm⁻¹ 和扭曲振动 B_{1g} 的 1303cm⁻¹ (或 1080cm⁻¹),利用扭曲振动谱带做为内标时,这两种形态的含量可用 1416cm⁻¹ 和 1303cm⁻¹ 强度来计算,发现两者的和并不为 1,推断其余部分是各向异性的无序态即界面区^[8],Glotin^[9]等在此基础上建立了更精确测量这三相含量的方法。对 $\bar{M}_n > 1.0 \times 10^5$ 的线性和支化聚乙烯,界面区有很重要的意义。聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的

C=O拉伸振动带 1730cm^{-1} 与取向无关, 并且其半高宽与密度成线性关系, 这个谱带随着无定形成分的增加而增宽^[10]。有时低频拉曼光谱带也与结晶形态有关, PET的 73cm^{-1} 和 129cm^{-1} 可以表征晶相, 而 34cm^{-1} 是无定形相的特征谱带^[11]。立规聚丙烯的 α 相和 β 相在拉曼光谱中的C—H拉伸谱带有差别, 其原因在于 β 相堆积缺陷的存在^[12]。PET的某些拉曼谱带的强度、半高宽还与一些宏观物理量如熔化热、双折射率等有线性关系^[13]。

4. 动力学过程的研究

伴随着高分子反应的动力学过程如聚合、裂解、水解和结晶等, 相应的拉曼光谱中某些特征谱带会有强度的改变, 谱带突然产生或消失等现象出现, 利用谱带的这些变化可以跟踪相应的动力学过程, 研究其机理。聚酰胺的海水溶液在 120°C 时酰胺基团的 370cm^{-1} 谱带逐渐减弱, 90分钟后消失; 标志 NH^+ 的 920cm^{-1} 谱带出现并逐渐增强, 由此二谱带强度随时间的变化可研究聚酰胺水解的动力学过程^[14]。乙烯基特征拉曼谱带为 1640cm^{-1} , 乙烯类聚合反应过程中单体残留浓度与此谱带积分强度成正比, 由此谱带积分强度随聚合时间的变化可跟踪乙烯类的聚合反应。如对 80°C 、AIBN引发的甲基丙烯酸甲酯聚合反应, 45分钟后, 1640cm^{-1} 谱带积分强度急剧下降, 说明聚合速率明显增大, 这是由Trommsdorff效应引起的^[15]。同一作者在研究苯乙烯聚合反应动力学时, 发现一个新的中间相。Bowley等人^[16]用同样的方法研究了 80°C 和 120°C 下 AIBN引发苯乙烯的聚合反应动力学。高分子的某些特征谱带在结晶过程中的变化可用来研究结晶动力学过程。聚醚醚酮的结晶度与 $I_{2830\text{cm}^{-1}}/I_{2810\text{cm}^{-1}}$ 、 $I_{1600\text{cm}^{-1}}/I_{1610\text{cm}^{-1}}$ 和 1730cm^{-1} 谱带的频移都有线性关系^[17]。聚3,3-二甲基环氧丙烷的拉曼光谱中 816cm^{-1} 带属于无定形区, 836cm^{-1} 带属于晶区, $I_{836\text{cm}^{-1}}$ 随结晶温度

的提高而增强, 这可用两相模型来解释^[18]。

聚3,3-二甲基环氧丙烷的单斜Ⅱ型, 正交Ⅲ型结晶带的特征谱带分别是 804cm^{-1} 和 822cm^{-1} 谱带, 当温度大于 16°C 时, 仅有 804cm^{-1} 谱带存在, 而当温度小于 0°C 时, 仅有 822cm^{-1} 谱带存在, 两者共存于 $0\sim 16^\circ\text{C}$ 区间^[19]。随着温度变化, 结晶形态改变在拉曼光谱中有明显的反映, 为结晶动力学研究提供了有效的方法。有人^[20]用快速扫描拉曼光谱研究了 PET 的结晶过程, 在官能团的水平上考察了动力学, 发现结晶分四步进行。

5. 高分子取向的研究

高分子分子链很长, 分子的形状有明显的不对称性, 其各种性质也呈现各向异性。分子链的各向异性必然带来对光散射的各向异性。拉曼光谱来源于感应偶极矩的变化, 因此, 即使是非取向的高分子, 其拉曼散射也具有偏振特性, 因此用拉曼光谱研究高分子不仅有理论上的意义, 而且有实际应用的重要价值。高分子取向研究可分为拉曼光谱退偏比的测定和分布函数的测定。拉曼光谱的偏振特性通常用退偏比 ρ 来描述

$$\rho = I_{\perp}/I_{\parallel}$$

$I_{\perp}$ 和 $I_{\parallel}$ 分别为检偏器与入射光电矢量垂直和平行时测得的拉曼谱带强度。 ρ 小于 $3/4$ 时, 谱带称为偏振的; $\rho = 3/4$ 时, 谱带称为退偏振的。前者对应全对称振动, 后者对应于非全对称振动, 因此, 测量分子的拉曼带的退偏比可以研究分子特征基团的振动模式, 确定谱带振动类型的归属, 从而得到分子构型或构象等方面的重要信息。结晶聚氧化乙烯—O— $(\text{CH}_2)_2$ —形成 7:2 螺旋, 忽略分子间耦合其因子群为 $D_{4v}/7$ 与点群 D_7 属同类晶型。用偏振测量可得 8 条全偏振谱带 (属 A_g 类) 和 16 条谱带 (属 E_1 和 E_2 类), 由于 E_i 类同属红外和拉曼活性, 测量红外光谱可将 E_1 和 E_2 类拉曼光谱分开, 从而将谱带的振动类型加以归属。对于一系列单轴拉伸的 PET 薄膜进行热处理过程中, 用偏振测量观察到脂

防链段的旁式-反式构象转化。测量不同密度的单向拉伸膜和热定型非取向薄膜的光谱,根据 975cm^{-1} 谱带测得的取向样品中反式含量增加,一定来自无定形区^[21],用偏振拉曼光谱也研究了对苯二甲基硅氧烷和聚苯乙烯的退偏比随拉伸和温度的变化^[22,23]。

用拉曼光谱测量不同极化率张量对应的谱带强度来确定取向分布函数是研究高分子取向的一个较新方法。分布函数 $\langle \cos^2\theta \rangle$ 、 $\langle \cos^4\theta \rangle$ 可表示为:

$$P_2(\cos\theta) = (3\cos^2\theta - 1)/2$$

$$P_4(\cos\theta) = (3 - 30\cos^2\theta + 35\cos^4\theta)/8$$

θ 为不同极化率张量轴和入射电矢量间的夹角。它们与极化率张量分量相对应,因此,与各极化率张量对应的谱带强度呈线性关系。用不同的偏振几何参量,测量对应的强度便可确定取向分布函数,用以研究高分子的取向。用苯环的 1616cm^{-1} 谱带研究单轴取向PET时发现:当拉伸比大于3时,呈橡胶模型;当拉伸比大于4.5时,呈假仿射聚集模型^[24]。对无规聚甲基丙烯酸甲酯^[25]、聚氯乙烯^[17]和PET^[26]有更详细的取向分布函数研究。

6. 纵向声学模的应用

在分子的规则链中,有一种手风琴式的运动,通常用纵向声学模(LAM)来描述,其振动频率 ν 与规则链长度的关系可由简单弹性棒模型导出:

$$\nu = \frac{M}{2L} (E/\rho)^{1/2}$$

$$M = 1, 3, 5 \dots$$

式中 E 为晶格有效弹性模量, ρ 为振动棒密度。 M 为振动级数, L 为规则链的长度。通常LAM的频率较低,它在结晶高分子的研究中有独到之处。Peticolas首先观察到聚乙烯单晶的LAM,当退火温度升高引起晶片厚度增加时,LAM频率下降^[27]。在 60°C 拉伸过的聚乙烯的LAM频率降低,对应着

片晶增厚,而这个结果在小角X光散射中没有反映^[28]。本体结晶和冷拉伸的聚乙烯也有同样的现象^[29]。LAM也应用到其它一些高分子的研究^[30~35],主要集中在测量LAM峰和半定量地解释片晶厚度。由于高分子在玻璃化温度(T_g)以下不能结晶,所以LAM的出现为估计 T_g 的上限点提供了一个方法。在 130°C 对已在 127°C 退火处理过的聚乙烯单晶再退火时,虽然折叠长度未增加,但LAM峰强度下降并加宽,同时表征晶区的 1418 和 1441cm^{-1} 谱带强度也下降,这说明当退火温度增加时,尽管晶区的晶核厚度未变,但其中有序链段数目减少了^[36]。Snyne^[37]发现熔态聚乙烯在 200cm^{-1} 处存在所谓的无序纵向声学模(D-LAM),可用于研究长程无序,测量构象液态成分。D-LAM谱带强度随结晶度下降而增加,半晶和液态聚乙烯的D-LAM的谱带形状和位置基本一致,说明半晶聚乙烯有链的构象结构基本上是液态聚乙烯的区域。对聚丙烯的熔态是否存在某种程度的螺旋结构,由D-LAM研究得到了证实^[38]。

7. 共振拉曼光谱(RRS)

相当数量的高分子含有生色基团或杂质,由此产生很强的荧光发射干扰以至使拉曼散射被淹没。但选择适当的激发线,使其落入高分子生色基团的电子能级吸收区内,可使拉曼散射强度增强 $10^5 \sim 10^6$ 数量级,从而得到增强的拉曼散射讯号,这一光谱技术称为共振拉曼技术。为防止强烈吸收造成样品过热引起的裂解、热透镜效应或光化学反应,一般采用样品旋转技术。目前共振拉曼光谱主要用于降解的乙烯类和导电高分子以及生物大分子^[39,40]。在聚氯乙烯热处理过程中,当失去 0.0005% HCl后,其RRS则完全不同,在 $1100\text{cm}^{-1}(\nu_1)$ 和 1500cm^{-1} 处出现两个强烈的谱带,这是由于脱HCl后形成的共轭双键基团中的C—C和C=C两个拉伸的共轭效应导致的。由此可揭示在脱HCl

过程中,添加剂如增塑剂、填充物、染料、抗氧剂和热稳定剂的作用^[41]。还可以用来研究高分子立规性的影响^[42]。在降解过程中,当激发波长移向长波时 ν_1 、 ν_2 移向低频,由此可研究降解机理^[43]。对降解过程中发生交联的情况也可用共振拉曼来研究^[44]。其它一些乙烯类高分子如聚乙烯醇^[45]等也进行了深入的研究。导电高分子一般含有大共轭双键基团,有很强的共振拉曼效应,因此,共振拉曼光谱广泛用于研究其分子结构^[46-50],双键形成机制以及导电率与双键长度分布的关联^[51]。聚乙炔的全顺式异构体加热可变成全反式异构体,并有很强的共振效应,可用共振拉曼光谱监测异构化过程^[52-56]。对于掺杂的聚乙炔也用此方法研究其异构化过程^[54-56]。其它一些共轭体系如聚二炔^[57]、聚吡咯^[58]等等也有共振拉曼光谱研究的报道。

8. 高压(高温)拉曼光谱

物质在压强作用下,内部的分子、原子间距离,排列和结构及其相互作用都会发生变化。在其拉曼谱图上有相应的变化,如谱带的位移、劈裂、产生或消失。因此,高压拉曼光谱是研究压致效应,结构相变和相变机理的有力工具。目前高压拉曼光谱实验的加压装置主要采用金刚石对顶砧压机,其结构、工作原理以及高压拉曼的实验方法详见[59,60]。聚乙烯在室温3.2GPa时 1080cm^{-1} 附近谱带发生Darvydov劈裂,弯曲振动区($1400\sim 1470\text{cm}^{-1}$)和C—H拉伸振动区($2840\sim 2950\text{cm}^{-1}$)产生费米共振作用^[61]。对超高分子量聚乙烯,我们也观察到类似现象^[62]。聚乙烯施压0.5GPa,并加温到233℃时,其骨架振动 1067cm^{-1} 和 1035cm^{-1} 两条谱带开始变弱,标志正交相向六角相转变。在两相共存区的高限点238℃时, 1085cm^{-1} 处出现新峰,在240℃纯六角相时, 1067cm^{-1} 和 1135cm^{-1} 变成 1000cm^{-1} 和 1085cm^{-1} 两个谱带,并随着温度升高谱带明显变宽。 CH_2

拉伸区在240℃时,出现一个新峰 2950cm^{-1} ^[63,64]。利用LAM可测高压结晶聚乙烯的晶片厚度,其最可几链长为540nm,与伸直链形态的聚乙烯链长一致,说明高压下结晶的聚乙烯具有直链形态^[65]。通过测量室温下3.5GPa内聚四氟乙烯的拉曼光谱,发现0.7GPa附近,相Ⅱ特征峰 581cm^{-1} 消失,相Ⅲ特征峰 620cm^{-1} 出现,并讨论了压致转变机理^[66]。聚四氟乙烯在0.3GPa, 67.9℃时 581cm^{-1} 谱带消失,出现 606cm^{-1} 谱带,说明Ⅱ相转变为Ⅰ相;当温度升至123.3℃时 606cm^{-1} 谱带移至 603cm^{-1} ,说明Ⅰ相转变为Ⅰ'相;在0.5GPa79℃时 582cm^{-1} 谱带消失,出现 617cm^{-1} 谱带,表明Ⅱ相转变为Ⅲ相;当温度为142℃时,此新峰移至 603cm^{-1} ,表明Ⅲ相转变为Ⅰ'相^[63]。Nicol等^[67]测量了低压20℃Ⅱ相 580cm^{-1} 移向0.7GPa20℃Ⅲ相 620cm^{-1} 的速度,并用Avrami方程描述了相变动力学。近年来有不少高分子压致效应的拉曼光谱研究^[68-70]。我们在室温下2GPa内研究了聚异戊二烯的拉曼光谱,发现在0.7GPa时,谱带 1038cm^{-1} 、 1664cm^{-1} 和 2913cm^{-1} 明显位移; 1038cm^{-1} 和 996cm^{-1} 两谱带强度比明显改变,这是由于聚异戊二烯发生了玻璃化转变^[71]。

9. 光波导拉曼光谱(WRS)

光波导拉曼光谱利用集成光学的技术,将高分子在玻璃基体上制成超薄(小于 $1\mu\text{m}$)薄膜,由一端或者利用棱镜以一定角度将聚焦了的激光束引入薄膜,由于薄膜的折射率大于玻璃和空气,因此,激光可在薄膜中以波导形式传播,光束在薄膜中多次反射曲线传播,增加了拉曼散射体积,使在垂直波导方向接收的拉曼讯号大大增强,得到高质量的拉曼光谱。这是测量高分子薄膜拉曼光谱的有效方法。Levy^[72,73]首先用此方法获得了薄膜的拉曼光谱。Rabolt等^[74]测得了厚 $1\mu\text{m}$ 聚苯乙烯的拉曼光谱,与本体样的拉曼谱完全一致。但谱的信噪比大大提高了。他

们^[75]还成功地得到了800 Å聚苯乙烯薄膜的拉曼光谱。

10. 付里叶拉曼光谱 (FT-Raman)

这是最近国际上发展起来的拉曼光谱新技术。用氦离子激光器的6471 Å 尤其是以YAG激光器的1.064 μm作为激发光源,以迈克尔逊干涉仪做为分光系统,用锗或硫化铅做接收元件,实际上是以激发光源将付里叶红外光谱仪改做拉曼光谱仪。其特点是分辨率高,但更主要的是避开许多分子在可见光区的强烈吸收造成的荧光干扰,这对高分子特别有意义。由于共振拉曼光谱的共振特点,对于常规拉曼光谱而言有一定的畸变,因而有一定的局限性。FT-Raman 将拉曼光谱的工作范围从可见区移至近红外区,能有效地消除荧光的影响,从而可以使在可见光无法得到拉曼光谱的一些高分子,生物大分子获得常规拉曼光谱。Zimba等^[76], Dupont^[77]和Hirschfeld^[78]等都报道过这方面的工作。

致谢 沈家骢教授对本文作了指导工作。

参 考 文 献

- [1] 郑顺旋编著,激光喇曼光谱学,上海科学技术出版社,上海,1985.
- [2] Signer, R. and Weiler, J., *Helv. Chim. Acta*, 1932, 5, 649.
- [3] Kiefer, w. and Bernstein, H. J., *Appl. Spectrosc.*, 1971, 10, 69; 609.
- [4] Howard, J. S. and Raunlal, B. C., *ibid*, 1973, 27(3), 217.
- [5] Koenig, J. L., *Appl. Spectr. Rev.*, 1971, 4(2), 232.
- [6] Angood, A. C. and Koenig, J. K., *J. Macromol. Sci-Phys.*, 1969, B3, 323.
- [7] Gerrard, D. L., et al., *Polym. Commun.*, 1984, 25, 182.
- [8] Strol, G. R. and Hagedom., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 1181.
- [9] Glotin, M. and Mandelkern, L., *Colloid. Polym. Sci.*, 1982, 260, 182.
- [10] Melvege, A. J., *ibid*, 1972, 10, 317.
- [11] Deblase, F. J., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1985, 23, 101.
- [12] Merajver, S. D., et al., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 2043.
- [13] Bulkin, B. T., et al., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1986, 54, 397.
- [14] Gerrard, D. L. and Maddams, W. F., *ibid*, 1986, 22(2&3), 251.
- [15] Gulari, E. et al., *Macromolecules*, 1984, 17, 1822.
- [16] Bowley, H. J., et al., *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 695.
- [17] Loudon, J. D., *Polym. Commun.*, 1986, 27(3), 824.
- [18] Dastor, J. M., et al., *J. Molec. Struc.*, 1986, 143, 187.
- [19] Merino, J. C., et al., *Eur. Polym. J.*, 1987, 21(5), 449.
- [20] Bulkin, B. T., et al., *Spectrochim. Acta*, 1980, 41a(1&2), 251.
- [21] Carey, P. R., *Molecular Biology Biochemical Application of Raman and Resonance Raman Spectroscopies*, Academic Press, New York, 1982.
- [22] Tu, A. T., *Raman Spectroscopy in Biology Principle and Application*, Wiley, New York, 1982.
- [23] Liebman, S. A., et al., *Macromolecules*, 1971, 4, 134.
- [24] Purvis, J. and Bower, D. I., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, 1461.
- [25] Purvis, J., et al., *Polymer*, 1973, 14, 798.
- [26] Robinson, M. E. R. et al., *ibid*, 1978, 16, 2115.
- [27] Peticolas, W. L. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1971, 18, 87.
- [28] Olf, H. G., et al., *ibid.*, 1974, 12, 359.
- [29] Peterlin, A. et al., *J. Polym. Sci.*, 1971, B9, 583.
- [30] Viras, K., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 471.
- [31] Chang, C., et al., *ibid*, 1984, 22, 2185.
- [32] Hendra, D. J. and Majid, H. A., *Polymer*, 1977, 18, 573.
- [33] Hendra, D. J. and Majid, H. A., *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 1646.
- [34] Peterlin, A., *J. Appl. Phys.*, 1979, 50, 838.
- [35] Purvis, J. and Bower, D. I., *ibid*, 1974, 15, 645.
- [36] Koenig, J. L. and Tabb, D. L., *J. Macromol. Sci-Phys.*, 1974, B9, 141.
- [37] Snyder, R. G., *J. Chem. Phys.*, 1982, 76, 392.
- [38] Fraster, G. V., et al., *Spectrochim Acta.*, 1973, 29A, 1525.
- [39] Brggin, I. S., et al., *J. Vinyl. Technol.*, 1982, 4, 150.
- [40] Gerrard, D. L. and Maddams, W. F., *Macromolecules*, 1977, 10, 1221.
- [41] Martiney, G., et al., *Makromol. Chem.*, 1979, 180, 2473.
- [42] Shirakawa, H., et al., *Polym. J.*, 1973, 4,

- 460.
- [43] Lichfman, L. S., et al., *Chem. Ser.*, 1981, 17, 149.
- [44] Schugerl, F. B. and Kuymany, H., *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 953.
- [45] Gerrard, D. C., *Chem. Br.*, 1984, p. 715.
- [46] Lichfman, L. S., Phd. Thesis, Cornell University, 1987.
- [47] Kuymany, H., *Phys. Status. Solidi.*, 1980, B97, 521.
- [48] Townsend, P. D., et al., *J. Phys.*, 1985, C18, 283.
- [49] Kuymany, H., et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, 77, 197.
- [50] Lefrant, S., et al., *Recent. Dev. Commens. Matter. Phys.*, (Prep. Gen. conf), Lt, 1980.
- [51] Lefrant, S. and Aldim, M., *J. Phys(les Ulis, Fr)*, 1983, 44, 235.
- [52] Bernier, P., et al., *J. Eletron. Matter.*, 1983, 12, 289.
- [53] Lefrant, S. and Fandgues, E., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1982, 83, 1149.
- [54] Schuegerl, B. and Kuymany, H., *Phys. Statu. Solidi.*, 1982, B111, 607.
- [55] Devlin, J. P., *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 3064.
- [56] Rachdi, F., et al., *Polymer*, 1982, 23, 173.
- [57] Batchddor, D. N. and Bloor, D., *Adv. Infrared Raman Spectrosc.*, 1984, 11, 133.
- [58] Oddi, L., et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1983, 118, 179.
- [59] Mao, H. K. and Bell, P. M., *Carnegie Inst. Wash Year Book*, 1979, 79, 409.
- [60] 吉林大学原子与分子研究所编, 高压物理讲义, 1983.
- [61] Wu, C. K. and Nicol, M., *Chemical. Physics. Letters*, 1973, 18(1), 83.
- [62] 王晋等, 待发表。
- [63] Tanaka, T. and Takemura, T., *Polym. J.*, 1980, 12(6), 355, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1983, 6, 22.
- [64] Wunder, S. L., *Macromolecules*, 1981, 14, 1024.
- [65] Rabolt, J. F. and Wang, C. H., *Macromolecules*, 1983, 16, 981.
- [66] Wu, C. K. and Nicol, M., *Chemical Physics Letters*, 1973, 21(1), 153.
- [67] Nicol, M., et al., in *Proceeding. 5th international conference on Raman spectroscopy* Eds E. V. Schmid et al., (Freiburg FRG Hans Ferdinand Schuly) p. 504.
- [68] Merino, J. C., et al., *J. Molec. Struc.*, 1986, 143, 183.
- [69] Yacoby, Y. and Roth, S., *Solid State Communication*, 1985, 56(4), 319.
- [70] Hangvo, M., et al., *Solid State Commu.*, 1986, 60(9), 739.
- [71] 王晋等, 科学通报, 待发表。
- [72] Levy, Y., et al., *Opt. Commun.*, 1974, 11, 66.
- [73] Levy, Y. and Dvpeyrat, R., *J. Phys. Coll.*, 1977, C5(38), 253.
- [74] Rabolt, J. F., et al., *Appl. Spectrosc.*, 1979, 33, 549.
- [75] Rabolt, J. F., et al., *ibid*, 1980, 34, 517.
- [76] Zimba, C. G. et al., to be published.
- [77] Dupont, E. I. de Nemousse 6th International Conferences on Fourier Transform Spectroscopy.
- [78] Hirschfeld, T. and Chase, B., *Rapid Communication* 1986, 140(2).

Application of Laser Raman Spectroscopy in Polymer Science

Wang Jin, Zhao Yongnian and Lin Dehou

(Jilin University, Changchun)

Summary The application of laser Raman spectroscopy in structure, morphology and characterization of crystal, kinetics process of reaction and orientation of polymer, as well as the latest development of Longitudinal acoustic mode, resonance, high temperature-high pressure, optical waveguide and Fourier transform Raman spectroscopy in the field of polymer science were reviewed.

Key words Laser Raman spectroscopy, Longitudinal acoustic mode, Optical waveguide, Fourier transform