

磁性诱导精制薄荷脑其晶体的性质分析

袁传勋, 金日生, 许凯云, 崔艳芳

(合肥工业大学农产品生物化工教育部工程研究中心, 安徽合肥 230009)

摘要: 本文旨在探索出一种新的薄荷脑精致技术。选用纯度 93.50%薄荷脑作为研究对象, 借助外磁场协同结晶, 研究了结晶温度、溶液浓度、溶剂种类、磁场方向、磁场强度、磁化时间等因素对结晶的影响, 获得了较佳的电磁诱导结晶分离薄荷醇的工艺条件, 产品的纯度经 GC-MS 分析达到 99.10%, 磁场强化作用显著, 大大缩短结晶时间, 一定程度上提高了晶体纯度。采用旋光法、热差分析法、红外光谱法和质谱法对磁性诱导所得晶体进行结构表征, 旋光法分析结果表明磁性诱导后的晶体的旋光度提高(幅度分别为 1.29%、2.93%、0.74%); 热差分析结果表明磁性诱导后的晶体熔程变短(幅度分别为 23.77%、32.32%、30.88%), 熔融焓变大(幅度分别为 0.89%、1.65%、2.84%); 红外光谱和质谱分析结果表明磁性诱导所得晶体的结构组成没有变化。磁性诱导技术强化了薄荷脑结晶过程, 有利于获得高品质的薄荷脑晶体。

关键字: 薄荷脑; 磁性诱导; 晶体表征

文章编号: 1673-9078(2013)9-2090-2094

Refinement of Menthol Induced by Electromagnetic Field and Properties of its Crystal

YUAN Chuan-xun, JIN Ri-sheng, XU Kai-yun, CUI Yan-fang

(Engineering Research Centre of Bio-Process, Ministry of Education, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: This article aims to explore a new refined method for menthol extract (93.5%) with the aid of the external magnetic field. The influence of factors such as crystallization temperature, solution concentration, solvent type and intensity of magnetization on crystallization was also investigated. The crystallization conditions for L-menthol was optimized with the help of electromagnetic inducement, and the purity could reach 99.1% (GC-MS). Magnetic field greatly shortened the crystallization time and improved purity of crystals. Optical analyzer, differential thermal scanners, infrared spectrometer and gas chromatography-mass spectrometer were used to characterize the crystal of high purity. Optical analyzer analysis showed that the optical activity of the crystal was increased by 1.29%, 2.93% and 0.74% after magnetization treatment under different conditions. Differential thermal analysis showed that magnetic induction significantly shorten crystal melting process by 23.77%, 32.32% and 30.88% and improved the melting enthalpy by 0.89%, 1.65% and 2.84%. Infrared spectrometer and gas chromatography-mass spectrometer analysis showed that crystal structure remained unchanged. Magnetic induction could enhance crystallization progress of menthol and make it easier to obtain crystal of high quality.

Key words: menthol; electromagnetic inducement; crystal morphology

薄荷醇, 又名薄荷脑, 学名 2-异丙基-5-甲基环己醇, 分子式 $C_{10}H_{20}O$, 有 8 种异构体, 各自具有不同的性质。在所有的 8 种异构体中, L-薄荷醇具有独特怡人的香味和新鲜诱发带刺激性的甜味, 目前已经广泛的应用于食品、化妆品、医药、烟草和香精香料等领域。目前 L-薄荷醇生产工艺主要有天然产物提取分离和化学合成两种途径^[1-2]。天然分离方法所得产品毒性低, 其中 L-薄荷醇含量高, 异构体少, 香气纯正,

收稿日期: 2013-05-08

基金项目: 安徽合芜蚌自主创新重大专项(2011AKKG1121)

作者简介: 袁传勋(1964-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 天然产物开发

产品品质很高, 因此商业价值远远高于化学合成产品。随着社会的进步和人们生活水平的提高, 安全性好、纯度高、生物活性高的天然产物越来越受到人们的喜爱。市售的薄荷脑纯度在 95%左右, 高纯的 L-薄荷醇其香气更加醇厚怡人, 保留时间更长, 市场价值巨大。但是 L-薄荷醇与其他组分结构相近, 性质相似, 进一步精制纯化存在很大困难, 有必要创新方法, 开发出一种新技术对薄荷醇粗品进行进一步精制, 以望制得高纯的 L-薄荷醇产品。目前天然产物精制纯化技术主要有: 薄层层析法, 柱色谱法, 逆流色谱法, 高效液相色谱, 双水相分离法, 高效毛细管电泳法等; 亦有传

统的沉淀和共沉淀法,大孔树脂吸附法,结晶及重结晶法等经典方法。但是工业普遍利用的纯化精制方法还是柱色谱层析法和结晶法。若能依托传统的精制纯化方法并得以衍化发展,将取得事半功倍的效果^[3-10]。电磁诱导结晶纯化技术是一项低耗能、高效率、无污染的新型分离手段,具有广阔的发展前景,将为天然产物精制纯化方案的制定提供新的思路。有关电磁诱导结晶机理的探究,也在一定程度上丰富了现有的结晶理论体系。

1 材料和方法

1.1 实验材料

薄荷脑原料(纯度 93.50%),自制;薄荷脑对照品(纯度>99.50%),中国食品药品鉴定研究院;醋酸、乙醇、乙腈均为分析纯;甲醇为色谱纯;水为蒸馏水。

1.2 实验仪器

气相色谱-质谱联用仪 Clarus 600 型,美国 PerkinElmer 公司;分析天平 AG135 型,梅特勒托利多公司;0~2 T 可调式 DCT 电磁铁,岳阳鸿升电磁铁科技有限公司;数显恒温水浴锅 HH 型,金坛市金城国胜实验仪器厂;差示扫描量热仪 Q200 型,美国 TA 公司;傅里叶红外光谱仪 NICOLET 5700 型,美国 NICOLET 公司;X-射线衍射仪 D/MAX2500V 型,日本电子公司;自动旋光仪 WZZ-2SS 型,上海精科。

1.3 实验方法

1.3.1 晶体纯度及回收率检测

1.3.1.1 GC-MS 分析条件^[11]

色谱条件: Elite-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温:初始温度 60 °C,以 2 °C/min 速度升到 120 °C;进样口温度 250 °C;载气为氦气,流速 1 mL/min,分流比 1:100;进样量 0.5 μL。

质谱条件:离子源 EI,电子轰击能量为 70 eV,传输线温度 220 °C,离子源温度 200 °C,1-辛醇特征离子峰 56,薄荷醇特征离子峰 81,SIR 时间 10.5~17.5 min。

1.3.1.2 溶液的配制

内标溶液制备:取适量 1-辛醇,精密称定,加色谱级甲醇稀释至每 1 mL 含 99.85 mg 1-辛醇,作为内标溶液储备液。

对照品溶液制备:取适量薄荷醇标准品,精密称定,加色谱级甲醇稀释至每 1 mL 含 104.00 mg 薄荷醇,作为对照品储备液。

分别吸取 0.5、1.0、1.5、2、2.5 mL 对照品储备液至 10 mL 容量瓶中,分别加入 1 mL 内标溶液,色谱级甲醇定容至刻度。自动进样,GC-MS 分析,记录色谱峰面积。分别以对照品浓度(mg/mL)为横坐标,相应对照品的峰面积与内标物峰面积比值为纵坐标,绘制标准曲线。

样品溶液制备:取约 0.10 g 薄荷醇晶体,精密称定,置于 10 mL 容量瓶,加入 1 mL 内标溶液,色谱级甲醇定容,待检测。

1.3.1.3 纯度和回收率计算方法

对所得晶体称重,根据以下公式计算:

$$\text{纯度 } P(\%) = \frac{A_1}{A_2} \times 100$$

注: A₁ 为 GC-MS 检测得 L-薄荷醇质量(g), A₂ 为对应原料质量(g)。将样品经 GC-MS 检测得到的薄荷醇峰面积与内标物峰面积比值带入标准曲线方程换算可得 A₁。

$$\text{回收率 } R(\%) = \frac{M_1 \times P_1}{M_2 \times P_2} \times 100$$

注: M₁ 为晶体质量(g); M₂ 为原料质量(g); P₁ 为晶体纯度(%); P₂ 为原料纯度(%).

1.3.2 浓度和温度对结晶的影响

分别配制 0.025、0.075、0.125、0.175、0.225 g/mL 的薄荷醇乙腈溶液,置于 30、20、10、4、0 °C 温度下,观察结晶情况。

1.3.3 磁场强度对结晶的影响

配置 0.125 g/mL 薄荷醇乙腈溶液,分别装置于 6 个结晶器中,密封结晶器。5 份样品分别置于 0.1、0.3、0.5、0.7、0.9 T 磁场中进行磁性诱导 2 h。

1.3.4 溶剂对结晶过程的影响

表 1 样品质量与薄荷醇晶体标记

Table 1 Mass of samples and signs of the menthol crystals

溶剂	醋酸-水(5:4)	乙醇-水(5:2)	乙腈
薄荷粗脑质量/g	5.20	2.23	3.00
所得晶体标记	A1,A2	B1,B2	C1,C2

注:下标 1 表示无磁场作用下结晶,下标 2 表示有磁场作用下结晶。

选择醋酸-水(5:4)、乙醇-水(5:2)、乙腈 3 种溶剂,配制相应的薄荷醇溶液,进行磁性诱导结晶。以下试验结果均为 3 次试验均值。

对应不同的溶剂体系,各取薄荷醇样品两份(样品质量见表 1)于 50 mL 烧杯中,用 20 mL 溶剂 30 °C 加热溶解,一份置于 0.5 T 电磁场中心处,温度控制在 0~5 °C 范围;另一份空白对照。记录结晶时间,并将所获得的晶体进行纯度检测。

1.3.5 晶体旋光分析

利用 WZZ-2SS 自动旋光仪对标准品, 溶剂结晶体进行旋光度测定。称取适当晶体, 用 75%乙醇溶解, 静止 15 min 后, 将溶液移入 200 mm 试管中, 在旋光仪中测定旋光度, 每个样品重复三次, 取平均值后代入公式计算旋光度, 公式如下:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{C * L}$$

注: α : 旋光仪测定的读数; T: 测定时的温度; D: 光源钠光的波长(589 nm); L: 测定管的长度(dm); C: 溶液的浓度(g/mL)。

1.3.6 晶体差热分析^[12]

利用 Q200DSC 仪对晶体进行表征, 小心称得 mg 级样品, 精确称定, 记录质量, 小心将晶体移入坩埚中, 压片, 将空白坩埚和装有晶体的坩埚置于 Q200DSC 仪中, 设定检测程序, 进行测定, 所得结果利用 TA Universal Analysis 软件进行分析。

1.3.7 晶体红外分析

称取 100~200 mg KBr, 置于玛瑙研钵中研磨至粒度小于 2 μm , 小心将粉末转移至压片容器中, 在 27 MPa 下作用 2~5 min, 得空白压片, 在红外光谱仪器下测定 Background; 称取 1~2 mg 标准品, 100~200 mg KBr, 其他如上, 测得 Sample1; 称取 1~2 mg 0.5 T 下的结晶体, 100~200 mg KBr, 其他如上, 测得 Sample2。

1.3.8 晶体质谱分析

分别取适量标准品和磁性诱导产生后产生的晶体溶解于甲醇中, 依照上文所述 GC-MS 条件设定仪器参数, 进样, 记录实验结果。

1.4 数据统计

所得数据均采用 EXCEL 软件对其进行统计分析, 计算标准差。

2 结果与分析

2.1 浓度和温度对结晶的影响及分析

表 2 可以看出, 晶体的形成与溶液的浓度和外界温度有着密切的关系: 当溶液的浓度太小时, 溶液中

无法形成足够的晶核, 晶体无法生长; 当浓度太大时, 过高的浓度使得溶液成核时瞬间产生大量的基元, 晶体没有足够的生长空间, 瞬时充满了整个结晶器, 造成表 2 中凝结的现象。表 2 还可以看出, 温度对结晶过程来讲也是一个非常重要的因素: 对于一定浓度的溶液, 有一个适宜的结晶范围, 温度过高则无法形成晶核, 温度过低则会出现凝结现象。因此只有当溶液浓度和温度都适宜, 才能产生高品质的晶体。

表 2 不同条件下结晶观察

Table 2 Crystallization observation under different conditions

温度 /°C	浓度/(g/mL)				
	0.025	0.075	0.125	0.175	0.225
30	无结晶	无结晶	无结晶	无结晶	无结晶
20	无结晶	无结晶	无结晶	无结晶	无结晶
10	无结晶	无结晶	无结晶	无结晶	无结晶
4	无结晶	无结晶	析晶	凝结	凝结
0	无结晶	无结晶	大量析晶	凝结	凝结

2.2 磁场强度对结晶的影响及分析

表 3 磁场强度对结晶的影响

Table 3 Effects of magnetic field strength on the crystallization

场强/T	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
析晶时间/h	4	3	2	2	2
晶体量/g	0.95±0.01	1.11±0.01	1.34±0.03	1.35±0.03	1.36±0.03

由表 3 可知, 场强大小对薄荷醇结晶有显著影响, 磁场作用之后, 薄荷醇析晶时间明显缩短, 析晶量明显增多; 当场强达到 0.5 T 后, 析晶时间也不再有明显缩短, 同时析出晶体的量不再明显增多。考虑到 0.5 T 后再次增大磁场强度对结晶过程没有明显促进作用, 同时场强越大, 磁场设备发热越大, 消耗的能源也越多, 因此选取 0.5 T 的场强进行进一步试验。

2.3 溶剂对结晶过程的影响及分析

根据 1.3.1.1 和 1.3.1.2 所述采用内标法测定, 得线性回归方程为: $Y=0.1437X-0.1724(R=0.9998, n=5)$, 结果表明薄荷醇在 5 mg/mL~25 mg/mL 范围内线性关系良好。测定纯度和回收率结果见表 4。

表 4 不同条件下薄荷醇晶核形成时间

Table 4 Crystal nucleation time of menthol in different solvents

样品	醋酸-水		乙醇-水		乙腈	
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂
晶核形成时间/h	10	4	22	8	4	2
纯度/%	96.41±0.39	98.53±0.35	95.54±0.32	97.81±0.28	98.24±0.19	99.10±0.13

注: 下标 1 表示无磁场作用下结晶, 下标 2 表示有磁场作用下结晶。

由表 4 可以看出: 1、三种溶剂体系中, 薄荷醇在

0.5T 场强诱导下晶核形成时间明显减少; 2、三种溶

剂体系中,薄荷醇在 0.5T 场强诱导下纯度均有所提高;3、磁场对不同溶剂体系中薄荷醇结晶过程的作用效果存在差异。

结晶过程分为晶核形成和晶体生长两个过程,晶核形成对结晶过程起着决定性作用。根据成核速率公式 $I = K \exp(-\Delta G_b / kT) \times \exp(-\Delta G_c / kT)$ 知:对于某一给定溶液体系,较低的晶核形成功有利于晶核形成,利于结晶过程进行。在其他条件不变的情况下,引入外场可以降低成核本身需要的能垒,即可以降低晶核形成功。磁场施加外加能量,降低了晶核形成功,促进了晶核形成,缩短了成核时间。

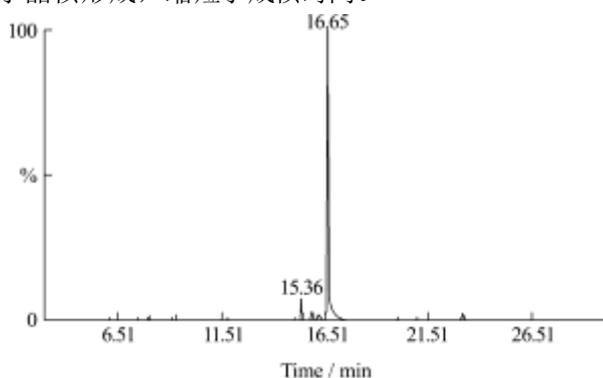


图1 薄荷醇浸膏气相色谱图

Fig.1 GC chromatogram of menthol extract

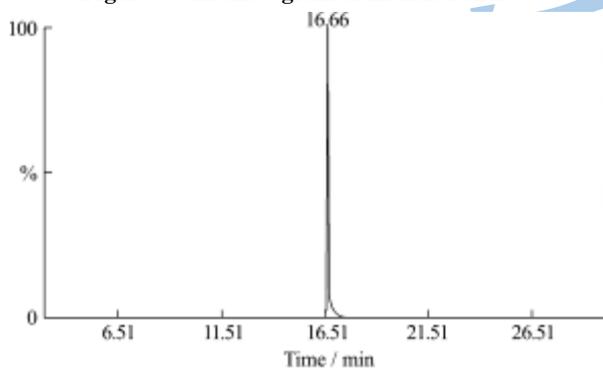


图2 薄荷醇晶体气相色谱图

Fig.2 GC chromatogram of menthol crystal

L-薄荷醇是抗磁性物质,抗磁性物质在磁场作用下会产生微小的附加磁矩,使得抗磁性物质分子运动的定向性和有序性增大。本实验中 L-薄荷醇在外加磁

场作用下产生了附加磁场,在磁场下做定向有序运动,聚集析出高纯度晶体。电磁诱导下, L-薄荷醇分子和其他杂质分子存在磁性差异, L-薄荷醇在“磁力”的作用下实现了与杂质的有效分离,可以使纯度 93.50%的薄荷醇粗品(见图1)结晶出 99.10%纯度的 L-薄荷醇(见图2)。

磁场对醋酸-水和乙醇-水体系中结晶作用效果要强于磁场对乙腈体系。醋酸-水和乙醇-水体系中薄荷醇与溶剂形成了氢键,磁场作用可以使氢键振动加剧,引起氢键断裂,溶质更容易摆脱溶剂束缚从溶液析出;乙腈体系中由于没有氢键的形成,所以磁场对乙腈体系作用效果相对于其他体系较弱。

2.4 旋光分析结果

表5 不同结晶工艺下晶体旋光度和光学纯度

Table 5 Specific rotation of crystals under different conditions

		溶液浓度/(10 ⁻² g/mL)	旋光度/°
醋酸-水	A ₁	1.84	-45.63±0.13
	A ₂		-46.22±0.19
乙醇-水	B ₁	2.00	-46.00±0.20
	B ₂		-47.3±0.15
乙腈	C ₁	1.69	-48.55±0.10
	C ₂		-48.91±0.13

注:下标 1 表示无磁场作用下结晶,下标 2 表示有磁场作用下结晶。

表5可以看出,磁性作用后晶体旋光度有所提高(提高幅度分别为 1.29%、2.93%、0.74%)。薄荷醇有八种异构体,它们的呈香性质各不相同,只有 L-薄荷醇具有薄荷香气和清凉作用,旋光性决定了薄荷醇的品质。旋光度与 L-薄荷醇含量呈正相关关系,磁性诱导后晶体旋光度提高,意味着薄荷醇 L-薄荷醇的含量提高,晶体品质大大改善。

2.5 DSC 分析结果

经 DSC 仪测定,利用 TA Universal Analysis 软件进行分析,结果如图见表 6。

表6 磁场对晶体熔程和熔融焓的影响

Table 6 Effect of magnetic field on the crystal melting point and melting enthalpy

溶剂	醋酸-水 (5:4)		乙醇-水 (5:2)		乙腈	
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂
熔程/°C	5.47±0.19	4.17±0.15	5.26±0.20	3.56±0.27	4.89±0.19	3.38±0.25
熔融焓/(J/g)	74.81±0.22	75.46±0.20	76.12±0.30	77.38±0.32	77.38±0.35	79.58±0.28

注:下标 1 表示无磁场作用下结晶,下标 2 表示有磁场作用下结晶。

由表6可知,磁性诱导后产生的晶体,其熔程变短(缩短幅度分别为 23.77%、32.32%、30.88%),熔

融焓变大(变大幅度分别为 0.89%、1.65%、2.84%)。熔程变短意味着晶体纯度提高,结晶度与晶体的熔融焓成正相关关系,熔融焓变大意味着结晶度变大。由此可见,磁场作用可提高晶体的纯度,这与上文 GC-MS 检测到结果吻合;同时磁场作用下的晶体结晶度有所提高,结晶度越高,晶体品质越好。

2.6 红外光谱分析

磁性诱导下乙腈中薄荷醇晶体和薄荷醇标准品对比图见图 3。

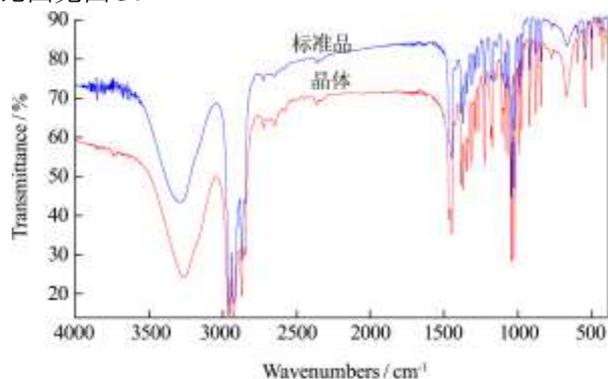


图 3 乙腈中薄荷醇晶体与标准品红外光谱对比图

Fig.3 IR spectra comparison chart of menthol crystal in methyl cyanide and menthol standard

红外光谱分析可用于研究分子的结构和化学键,也可以作为表征和鉴别化学物种的方法。乙腈中结晶红外图 3 在 3270 cm^{-1} 处有一个宽而钝的峰,可以认为存在-OH; $3200\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 间无峰,在 2960 、 2920 、 2860 cm^{-1} 有一组强峰, $2800\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 间无峰,可以认为结构中不存在不饱和碳,结合 1450 cm^{-1} 处存在骨架震动确定环己烷结构的存在; $1390\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ 间存在两个分叉的尖峰,可以断定有偕二甲基存在; $1250\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 间存在吸收峰,证明有 C-O 存在。红外分析结果显示磁性诱导后薄荷醇官能团没有变化,比对薄荷醇标准品色谱图,可以看出磁性诱导结晶工艺制得的晶体与标准品的红外光谱图在峰形,峰的位置和峰的强度上都没有变化,说明新的结晶工艺下薄荷醇的结构未发生改变。

2.7 质谱分析

质谱分析法主要是通过对样品离子的质荷比进行分析而实现对样品进行定性和定量的一种方法。磁性诱导下 L-薄荷醇晶体质谱图 4 显示该物质的分子离子峰 m/z 为 154,丰度较大碎片离子峰 m/z 为 55、67、71、81、95。比对 NIST 质谱数据库,匹配物质为 L-薄荷醇, CAS 号为 2216-51-5,匹配度为 99%。

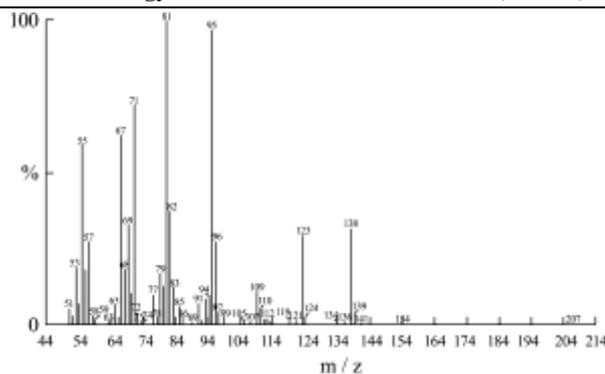


图 4 磁性诱导下 L-薄荷醇晶体质谱图

Fig.4 Mass chromatogram of L-menthol crystal after magnetic induction

3 结论

3.1 磁性诱导下晶体成核时间缩短,晶体纯度有所提高:磁化后醋酸-水中晶体成核时间从 10 h 缩短为 4 h,乙醇-水中从 22 h 缩短为 8 h,乙腈中从 4 h 缩短为 2 h;磁化后醋酸-水中晶体纯度从 96.41% 提高到 98.53%,乙醇-水中从 95.54% 提高到 97.81%,乙腈中从 98.24% 提高到 99.1%。

3.2 采用旋光法、热差分析法、红外光谱法和质谱法对磁性诱导所得晶体进行结构表征,结果表明:磁性诱导后晶体结构组成未发生变化;晶体熔程变短,熔融焓变大,旋光度提高。

参考文献

- [1] 吴族桑,罗军.年产 500 吨薄荷脑生产工艺[J].上海化工,2001,10(2):35-36
Wu Z S, Luo J. Menthol production process of 500 tons/a [J]. Shanghai Chemical Industry, 2001, 10 (2): 35- 36
- [2] Nur S Z, Johan S, Khalida M, et al. Methods and Apparatus For Production Of Natural L-Menthol: US, 2011/0313205A1 [P]. 12.22, 2011
- [3] 胡爱军,郑捷.磁场影响溶液结晶过程研究进展[J].江苏化工,2002,30(2):30-32
Hu A J, Zheng J. Research Progress on the Effect of Magnetic Field on Solution Crystallization [J]. Jiangsu Chemical Industry, 2002, 30 (2): 30-32
- [4] 谢慧明,张文成,王华峰,等.电磁诱导对葛根素结晶速率、晶体形貌和纯度影响研究[J].农业工程学报,2006,22(7):220-222
Xie H M, Zhang W C, Wang H F, et al. Effects of electromagnetic field on puerarin crystallization velocity, crystal appearance and purity [J]. Transactions of the Chinese

- Society of Agricultural Engineering, 2006, 22 (7): 220-222
- [5] Sun Y L, Liu Y, Wu S H, et al. Effect of Magnetic Field on the Extraction Process of Acetone- Water- Trichloroethane System [J]. Chemical Engineering, 2007, 15(6): 916-918
- [6] 罗文波,王弘,于淑娟,等. 磁场-溶剂协同对谷氨酸结晶过程的影响[J]. 华南理工大学学报, 2001, 29(2): 70- 72
Luo W B, Wang H, Yu S J, et al. The Effect of the Synergism of Magnetic Field & Solvents on the Crystallization of Glutamic Acid [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2001, 29 (2): 70-72
- [7] Gao Y Y, Xie C, Wang J K. Effects of low magnetic field on batch crystallization of glycine [J]. Materials Research Innovations, 2009, 13(2): 112-15
- [8] Barrett R A, Parsons S A. The influence of magnetic fields on calcium carbonate precipitation [J]. Water Research, 1998, 32(3): 609-612
- [9] Yanagiya S I, Sazaki G, Durbin S D, et al. Effect of a magnetic field on the growth rate of tetragonal lysozyme crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 208(1-4): 645-50
- [10] Higashitani K. Influence of magnetic field on the stability and granularity with light dispersion [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1992, 152 (1): 125-131
- [11] GB/T 12652-2002, 亚洲薄荷素油检测标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002
GB/T 12652-2002, Detection Standard of Asia Peppermint Oil [S]. Beijing: China Standard Press, 2002
- [12] 吴世甄, 杜莹华. 用 DSC 差式扫描热量法测定纤维结晶度的探讨[J]. 天津纺织工学院学报, 1995, 3: 31- 34
Wu S Z, Du Y H. Use of DSC to determine crystallinity of poly (ethylene terephthalate) fibers [J]. Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology, 1995, 3: 31-34