

固体核磁共振在高分子材料分析中的研究进展

杨 伟, 渠荣遴^{*}

(天津大学分析测试中心, 天津 300072)

摘要: 简述固体核磁共振(NMR)技术的特点及其在高分子材料分析中的研究进展, 着重介绍其在结构表征与反应进程监视、材料机械性能测定、动力学过程及多组分高分子材料研究中的主要方法。

关键词: 固体核磁共振; 高分子材料; 交叉极化; 魔角旋转

1 概述

自 1945 年底美籍科学家 Bloch 和 Purcell 首次观测到宏观物质核磁共振(NMR)信号以来, 已过了 60 年。在这 60 年内, 由于其在结构分析方面的特殊优势, NMR 理论和谱仪技术得到了迅速的发展和推广。到目前为止, NMR 技术已经在物理、化学、材料、生物和医学等多个学科得到了广泛的应用。NMR 波谱学研究的对象是原子核自旋。自旋核之间的偶极-偶极相互作用和标量耦合相互作用能够分别提供原子核间距或化学键二面角等分子几何信息, 从而使从分子和原子水平上研究宏观物质成为可能。傅立叶变换核磁共振及二维核磁共振技术的出现, 为固体核磁共振和核磁共振成像奠定了基础, 是核磁发展史上的重大突破。而核磁共振成像的出现则使 NMR 谱学扩展到医学领域。

除常用的测定有机化合物的结构、构型外, NMR 方法还可从原子、分子水平上揭示材料微观结构和功能间的关系。如催化剂表面活性中心及其与反应分子的相互作用机制; 新材料制备过程中, 各种元素的原子相互结合的机理; 高分子材料中化学结构、晶态与非晶态、链运动、链构象等结构信息; 纳米晶体或原子簇的聚集状态及导致其特殊的物理性质和产生量子化效应的原因; 生物大分子的二级、三级结构等等。

在物理、化学、材料和矿物等方面的研究中, 常常遇到无法溶解的固体样品。或者, 需要了解样品在固体状态下的结构信息, 如高分子链构象、晶体形状、形态特征等。这时就可以利用固体 NMR 方法直接进行测试。

2 固体 NMR 的特点

固体高分辨核磁共振(Solid-state High Resolution Nuclear Magnetic Resonance)技术是一种重要的结构分析手段。它研究的是各种核周围的不同局域环境, 即中短程相互作用, 非常适用于研究固体材料的微观结构, 能够提供非常丰富细致的结构信息, 既可对结晶度较高的固体物质的结构分析, 也可用于结晶度较低的固体物质及非晶质的结构分析。与 X 射线衍射、中子衍射、电子衍射等研究固体长程整体结构的方法互为补充。特别是研究非晶体时, 由于其不存在长程有序, NMR 方法就更为重要。现在固体 NMR 已广泛用于研究无机材料(如分子筛、催化剂、陶瓷、玻璃等)和有机材料(如高分子聚合物、膜蛋白等)的微观结构。

Separovic 等^[2]利用固体 NMR 对聚合物涂料的老化和耐候性能进行了研究, 弛豫参数 T_1 、 $T_{1\rho}$ 及交叉极化时间的变化可以显示出新旧材料在局部结构上的微弱变化。弹性体的硬化和热老化^[3]也可以用高

作者简介: 杨伟(1982—), 男, 河北人, 天津大学高分子材料专业硕士研究生, 研究方向为固体核磁共振在高分子材料分析中的应用。

* 通讯联系人: E-mail: qrl@eyou.com.

分辨固体 NMR 来研究, 可对交联、裂解、氧化等反应做相应的分析。还有人研究了天然橡胶的硫化和热老化, 对硫化及降解过程中的异构体进行了表征^[4]。Masahito 等^[5] 研究了乙烯-乙烯醇共聚树脂 (EVOH) 的 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱, 通过 T_1 、 T_2 的测定, 可以描述局部区域链段的运动及其结构信息。Peter 等^[6] 利用快速魔角旋转质子 NMR 谱研究了多孔聚合物复合材料的表面及界面的结构和动力学性能, 其中 ^1H - ^{29}Si 的二维异核相关谱和宽线分离谱被用来研究微孔中的聚合物及水的表面结构。利用高分辨固体 ^{13}C 和 ^{29}Si 的 CP/MAS 谱^[7] 可以研究接枝到硅石表面的聚碳酸酯的接枝机理、形态和界面活动性 (interfacial mobility)。旋转坐标系下氢的自旋-晶格弛豫时间 $T_{1\rho\text{H}}$ 可以辅助证明 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键的形成。类似的还有 Roberto 等^[8] 对橡胶-硅土复合材料的研究。VanderHart 等^[9] 对尼龙-6/粘土纳米复合材料的粒子分散效果, 以及其中的有机改性剂的稳定性进行了研究。Almut 等^[10] 利用 ^1H 和 ^{13}C 的 MAS NMR 谱来解析树枝状聚合物的超分子结构。快速魔角旋转下的 $^1\text{H}-^1\text{H}$, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 偶极偶合方法可以得到局部分子结构及链段运动的细节信息。Robert 全面介绍了固体 NMR 在淀粉纤维结构表征方面的应用, 包括分子构象和序列结构的表征, 并总结了固体 NMR 方法在淀粉研究领域的贡献^[11]。Florence 等总结了溶胶-凝胶衍生 (Derived) 材料的固体 NMR 表征方法^[12], 具体描述了溶胶-凝胶网络中 $\text{M}_i-\text{O}-\text{M}_j$ 的键接方式以及掺杂网络中的空间相互作用的表征。周平等^[13] 利用其提出的称之为广义二维异性谱的方法揭示了丝素蛋白构象随 pH 的变化规律。该方法将在两种动力学时间尺度下的拉曼光谱和核磁共振波谱以广义二维的方式建立了相互间构象组分的对应关系, 避免了过去用非线性拟合的方法对解析复杂宽谱可能引入的人为因素。Dargaville 等^[14] 测定了 γ 射线辐射处理的含氟聚合物, 证明在 303K 温度照射时主要是链断裂, 更高温度时会形成长短支链和双键。此外, 固体 NMR 方法也常用来测定含磷、硅聚合物中磷、硅的存在形式, 例如在含磷无卤阻燃聚合物中的应用^[15]。

固体分子中分子之间位置相对固定, 各向异性作用效果显著, NMR 谱线比液体宽得多。例如水的质子线宽为 0.1 Hz, 而冰中的质子线宽则达 10^5 Hz。液体分子的快速无规则运动使试样的化学位移各向异性平均为零, 所以液体 NMR 谱的分辨率一般很高, 而固体 NMR 谱的分辨率则不佳。化学位移的各向异性, 偶极-偶极相互作用及较短的横向弛豫时间, 是导致固体 NMR 谱的谱线变宽和分辨率降低的主要因素。目前通常用魔角旋转 (Magic Angle Spinning, MAS) 和偶极去偶 (Dipolar Decoupling, DD) 以及多脉冲去偶 (Multi-pulse Decoupling) 等技术来消除上述影响因素, 获得固体高分辨谱图, 并且利用交叉极化方法来提高稀核的信号强度。

(1) 魔角旋转 理论上已经证明, 当样品以与磁场成 54.74° 的夹角旋转时, 化学位移各向异性平均值为零, 可大大提高固体 NMR 谱图的分辨率, 测得的峰宽度最小, 称之为魔角旋转技术。

(2) 偶极去偶 测定 ^{13}C -NMR 的同时, 附加一个射频场, 用高能辐射使所有质子达到饱和, 可消去 ^1H - ^{13}C 之间的异核偶合作用, 以减小谱线的宽度。

(3) 多脉冲去偶 上述描写的偶极去偶试验仅限于除去异核的偶极相互作用, 在质子谱中同核偶极相互作用是造成加宽的主要原因。多脉冲方法是利用强射频脉冲序列使核在自旋空间作快速翻转运动, 自旋矢量得到平均, 从而获得谱线窄化的方法。此方法能够对四极相互作用、同核偶极-偶极相互作用、自旋偶合作用有效抑制, 但不能消除化学位移各向异性对谱线的增宽。

(4) 交叉极化 固体中 ^{13}C 和 ^{15}N 等稀核的自然丰度较低, 磁旋比小, 使得其 NMR 的信号很弱。采用交叉极化的方法, 用两种特殊的脉冲序列分别作用于稀核和丰核两种不同的自旋体系上, 把 ^1H 核的较大

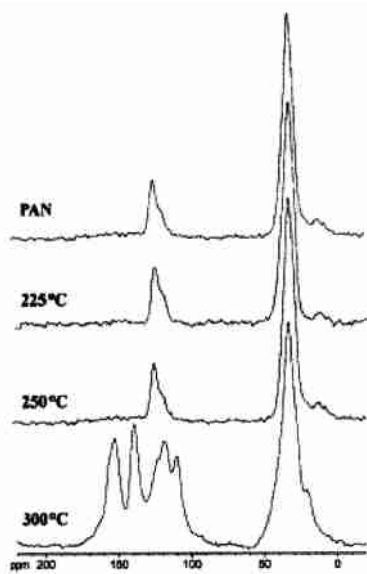


图 1 氮气保护下不同温度处理 10min 的 PAN 的 ^{13}C 固体 NMR 谱及未处理的 PAN 原谱
Figure 1 ^{13}C NMR spectra of PAN treated under N_2 in different temperature for 10 minutes and the data for untreated PAN.

自旋状态的极化转移给较弱的 ^{13}C 核,可以提高稀核的信号强度。

综合采用上述技术可以得到令人满意的高分辨 NMR 谱图。另外可以利用变温试验在较高的温度下测试,以提高聚合物链段的运动性从而提高谱图的分辨率。但是变温试验对探头寿命有影响,需要高性能仪器及专门的变温附件,因而在一定程度上限制了其使用。采用对高聚物质子氘代的方法可以稀释自旋核间的强偶极-偶极相互作用,可获得高分辨 ^2H 谱,但一般由于制样成本高因而只有在特别需要时才使用。几十年来, NMR 技术已经发展成为研究液态及固态分子的极为重要的手段。由于篇幅限制,本文只对固体 NMR 技术及其在高分子材料分析中的应用做一简单概括。

3 在 高 分 子 材 料 分 析 中 的 应 用

固体 NMR 一出现人们就开始用它来研究高分子化合物。利用固体 NMR 谱图和各种弛豫参数,人们可以表征材料的分子结构进而监视反应的进度。固体 NMR 谱可以显示出聚丙烯腈在热降解过程中的结构变化^[1]。未处理的 PAN 样本及其不同条件下的热解产物会产生明显不同的共振信号。对于原始 PAN 样本,共振中心在 35ppm 处的峰应该代表烷基碳(见图 1)即聚合物链上的亚甲基和甲基,共振中心在 125ppm 的峰代表不饱和官能团 $\text{C}\equiv\text{N}$ 。300 $^{\circ}\text{C}$ 处理的样品, 110ppm 的峰代表 $\text{C}\equiv\text{N}$, 115 和 135ppm 处的峰代表主链上的不饱和碳, 150ppm 处的峰代表共轭 $\text{C}=\text{N}$ 。 ^1H NMR 谱的半高宽 $\Delta H_{1/2}$ 代表聚合物体系的流动性。较小的 $\Delta H_{1/2}$ 意味着较高的流动性。由此可以用于研究聚合物链段降解时因断链与交联而引起的活动性的变化。

在材料的机械及物理性能的研究方面, NMR 波谱也是一种重要的分析手段。对冷拉高密度聚乙烯的研究^[6]表明其中间体组分主要是全反式构象,比结晶组分的无序性更大。有人利用固体 NMR 对小麦蛋白/聚乙烯醇共混物的机械性能和相结构进行了研究^[7]。通过对不同旋转纺丝速度下的尼龙-6 纤维的固体 NMR 参数的测定,可以得出局部分子运动与机械性能之间的相互关系^[8]。Ronald 等^[9]研究了氘代聚二乙基硅氧烷的单轴拉伸试样的氘核 NMR 谱,并利用其分析了局部取向部分的分子结构,进而得出取向对分子结构的影响。Maria 等^[20]测定了环氧树脂的 ^{13}C 固体 NMR 谱及其弛豫参数,分析了硬化剂的含量对材料机械性能的影响。分散到推进剂里的粘合剂的机械性能不方便直接测定,交叉极化时间常数 T_{CH} 对聚合物的低频长程协作运动很敏感,而这些运动与材料机械性能有密切关系。实验结果证明交叉极化时间常数 T_{CH} 与聚合物试样的模量及断裂伸长率有很好的相关性^[21]。

动态核磁共振(dynamic NMR)一般用于研究物质内部分子、原子运动对核磁共振信号的影响,例如化学交换、弛豫、构象等。高分子动态 NMR 方法被用来研究高分子体系的时间相关性。可通过测定分子弛豫数据考察分子运动的速度,研究分子运动与大分子结构的内在关系。在很多情况下,通过测定峰强度可获得化学反应速率,峰形的变化可揭示高分子弛豫机理和交换过程^[22]。可以通过分析 NMR 谱的线形、弛豫时间等参数来揭示分子结构和分子运动的信息,比如对聚乙烯动力学性能的测定^[23]。Brus 等^[24]研究了固体 ^1H 和 ^{29}Si NMR 谱,并且结合量子化学从头计算来揭示复杂的动力学过程。Mercier 等^[25]对官能化的交联 polyHIPE (high internal-phase emulsion) 的结构和链运动进行了分析,并对其改性后的结晶度进行了测定,显示出固体 NMR 方法的优越性。测定单轴拉伸聚碳酸酯的弛豫时间,可以分析拉伸取向对聚合物链段结构和局部分子运动的影响^[26]。Atsushi 等^[27]利用变温实验对无定型聚合物的 ^{13}C NMR 谱线宽度与温度的相关性进行了研究,进而估计材料中自由体积的大小。还有人研究了压力对无规聚丙烯分子链运动的影响,其平均相关时间符合 Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH) 关系^[28]。聚 ϵ -己内酯/粘土纳米复合材料的研究^[29]表明,旋转坐标系下碳的纵向弛豫时间 $T_{1\rho\text{C}}$ 对 kHz 范围的分子运动很敏感,是研究分子链运动的一种重要手段。谭玉英等利用 D_2O 的 ^2H -NMR 线形和弛豫等参数,分析了 PEO-PPO-PEO/ D_2O 对二甲苯体系的层状和六角液晶相的动力学行为^[30]。

由于不同的组分有各自独立的 NMR 参数,多组分多相高分子材料也可以用固体 NMR 来研究。为了得到结构稳定、性能优异的多组分高分子复合材料,研究聚合物之间的相容性是非常必要的。两个相容的聚合物,其共混物应该有共同的弛豫时间(T_1 , T_2 和 $T_{1\rho}$),若二者不相容,则他们的共混物发生相分离。

应该有各自的弛豫时间^[22]。例如由聚丙烯酸和聚乙烯吡咯烷酮共混物的 NMR 谱图可以看出两组分之间存在强的氢键相互作用, $T_{1\rho}$ 的测定表明其相容程度已达到分子水平^[31]。Maria 等^[32] 利用自然丰度¹⁵N 的固体 NMR 谱研究了尼龙-6 及其共混物, 并对其共混性、相容性、链构象和结晶体的晶形进行了分析。VanderHart 等^[33] 利用 NMR 技术测定了循环热老化全同聚丙烯经退火处理后的结晶度。姚叶峰等^[34] 对聚氧乙烯(PEO)/纳米二氧化硅(Nano-SiO₂)复合物体系的相态结构、分子间相互作用和分子运动进行了研究。基于对 PEO 非晶区及 SiO₂ 颗粒表面羟基质子的自旋-自旋弛豫行为的分析, 提出了复合物的界面模型以及 SiO₂ 与 PEO 之间的界面相互作用机制。孔旭新等通过测量¹³C 的 CP/MAS 谱、¹H 弛豫时间 T_1 及 $T_{1\rho}$, 对一系列淀粉-丙烯酸钠接枝共聚物的相结构进行了研究。并对其结晶度和相容性水平进行了测定^[35]。林伟信等测定了不同拉伸比下的聚酯酯嵌段共聚物的¹³C NMR 谱, 对其聚集态结构和分子运动进行了研究。并通过¹H 自旋扩散实验, 估算出结晶与非晶区的界面层厚度^[36]。张磊等^[37] 以 C₆₀ 和聚氧化乙烯(PEO)的复合物为研究对象, 系统地研究了交叉极化时间对分子间交叉极化实验的影响。指出在使用分子间交叉极化方法研究复合体系相结构时, 必须考虑交叉极化时间的影响才能获得更可靠的结论。赵晓东等采用固体核磁共振对聚乳酸/明胶共混膜的弛豫时间进行测定, 以确定其分子运动状态^[38]。赵辉鹏等^[39] 利用固体高分辨¹³C CP/MAS 和变温固体质子宽线谱技术对乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)的非晶区的结构和分子运动进行了研究, 通过交叉极化方法间接测量了非晶区中乙烯链段的¹H 自旋-自旋弛豫时间 T_2 。Bonagamba 等^[40] 利用二维 NMR 谱研究了蒙脱土插层中的聚苯乙烯-氧化乙烯 poly(styrene-ethylene oxide)嵌段共聚物的结构。固体二维谱可以方便的在分子水平上研究多组分多相材料相间相互作用及相容性等问题。不同组分核之间产生的交叉峰, 可直观的说明组分间在分子水平的相容性。例如, 利用异核二维相关谱表征乙烯基聚合物与硅胶纳米粒子复合产物的相间相互作用^[41]。孙平川等^[42] 利用结晶和非晶¹³C 纵向弛豫时间 T_1 的明显不同, 与 VanderHart 的质子自旋锁定方法结合起来, 发展了一种 NMR 实验方法可以直接分离结晶高聚物中结晶和非晶区的信号, 这种方法由于不用差谱, 可以节省时间, 并获得很好的无畸变线形(见图 2)。最近其又对环氧树脂与某种三嵌段共聚物的共混性、微观结构及分子链运动进行了研究^[43]。并且利用质子自旋扩散方法定量确定了其相间界面层的厚度。通过质子的 2D 交换谱可以研究高聚物的相容性, 2D 质子宽线分离谱(WISE)结合质子自旋扩散的测量能够获得固态高聚物相区的非均匀性大小、区分不同的相区结构并同时获得分子链运动特性。

另外, 固体 NMR 技术在纳米材料研究领域是一种有效的纳米尺度检测手段, 可以获得有关纳米材料表面结构、分子运动、有机/无机界面相互作用等详尽的信息, 具有广阔的应用前景^[44]。

4 固体多维核磁共振及成像技术

液体多维 NMR 技术已经广泛的应用于研究生物大分子在溶液中的构象, 特别是在确定 DNA、蛋白质的三维结构等方面已获得了很大成功。但对于固体 NMR 来说, 由于多种因素导致谱线展宽, 使得其灵敏度和分辨率远不如液体核磁, 谱峰的严重重叠限制了其多维谱图的应用。近年来由于仪器性能的不不断提高, 各种新的实验方法如标量偶合、多量子(3Q-MAS/5Q-MAS)等不断涌现, 使人们逐渐开始了固体 NMR 在二维谱方面的研究和应用。例如对多孔聚合物复合材料的表面及界面的分析^[6], 多组分聚合物相容性、链构象^[13] 等的分析。Kono 等利用 2D CP-INADEQUATE 与 2D MAS-J-HMQC 谱对天然纤维素进行了一系列的研究^[45~47], 对其不同晶型的主链结构及构象进行了分析。CP-INADEQUATE 与液体中的 INADEQUATE 谱相对应, 而 MAS-J-HMQC 谱能通过直接检测天然丰度的稀核 X, 来确定直接键合的 H-X 对之间的相关性。在固体多维谱方面也已经有人开始将其应用于一些较小的生物分子, 并想方设法提高信号分辨率和灵敏度。但是, 固体核磁多维(三、四维)谱在固态高聚物方面的应用却很少, 在理论与技术方面还有待进一步发展。相信在不久的将来, 固体多维技术一定可以发挥其应有的作用。

核磁共振成像(MRI)是 NMR 的重要应用领域, 是核磁共振发展史上的又一次飞跃, 与液体、固体 NMR 技术相互补充和借鉴, 共同繁荣了 NMR 学科。自 1973 年 Lauterbur 首次发表关于核磁共振成像的文章以来, MRI 技术在医学领域获得了空前的发展, 其发展规模与速度均处于核磁共振领域的首位。MRI

本身的优点使其可以取代多种传统的创伤性造影方法,减轻患者痛苦。磁共振功能成像等快速成像方法可对身体任何部位成像,脑功能成像可以使人们研究人的大脑活动与行为之间的关系,能无破坏、无损伤地提供人脑生理解剖图像,能快速揭示生理和生化变化及代谢过程,这已成为当今世界 NMR 的最重要的进展、热点和前沿。相对于在医学领域的应用,人们对聚合物 MRI 方面的关注就显得太少了。但是, MRI 在聚合物结构及加工过程监控方面还是有其特殊的优势。最近有文献报道了利用 MRI 研究材料内部微小形变与其结构的关系,并利用自相关函数谱 (the spectrum of the autocorrelation function) 估算了材料微观粒子之间的距离^[48]。由于 MRI 技术可以直观的看到材料内部截面的图像,显然核磁共振成像技术还可用来无破坏性的检测产品内部缺陷,观察材料的内部形貌,进而改进产品质量。例如,分析聚合物材料宏观缺陷的分布状态、表面形貌、交联密度及材料的不均匀性等^[49]。

5 小结

固体 NMR 不仅为聚合物分子结构的解析提供了丰富和可靠的信息,同时 NMR 的各个参数也可作为机械性能及动力学研究的重要手段。随着谱仪技术的发展,固体 NMR 将会在更广阔的领域发挥其重大作用。

参考文献:

- [1] Martin S C, Liggit J J, Snape C E. *Polym Degrad Stab*, 2001, 74: 407~412.
- [2] Separovic F, Chau H D, Burgar M I. *Polymer*, 2001, 42: 925~930.
- [3] Palmas P, Campion L L, Bourgeoisat C, et al. *Polymer*, 2001, 42: 7675~7683.
- [4] Mori M. *Rubber Chem Technol*, 2003, 76(5): 1259~1275.
- [5] Kanekiyo M, Kobayashi M, Ando I, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 7971~7976.
- [6] Mirau P A, Heffner S A, Schilling M. *Solid State Nucl Magn Reson*, 2000, 16: 47~53.
- [7] Xie X Q, Ranade S V, DiBenedetto A T. *Polymers*, 1999, 40: 6297~6306.
- [8] Simonutti R, Comotti A, Negroni F, et al. *Chem Mater*, 1999, 11: 822~828.
- [9] VanderHart D L, Asano A, Gilman J W. *Macromolecules*, 2001, 34: 3819~3822.
- [10] Rapp A, Schnell I, Sebastiani D, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 13284~13297.
- [11] Tycko R. *Prog Nucl Magn Reson Sp*, 2003, 42: 53~68.
- [12] Babonneau F, Bonhomme C, Gervais C, et al. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2004, 31: 9~17.
- [13] 胡炳文, 周平, Isao N. 广义二维异性谱在丝素蛋白构象表征中的应用, 见: 2005 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集, 北京: 中国化学会高分子学科委员会, 2005.
- [14] Dargaville T R, George G A, Hill D J T, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 5544~5549.
- [15] Saihi D, Vroman I, Giraud S, et al. *Reac Func Polym*, 2005, 64: 127~138.
- [16] Mowery D M, Schmidt-Rohr K. *Polym Mater Sci Eng*, 2001, 85: 35~36.
- [17] Zhang X Q, Burgar I, Lourakos E, et al. *Polymer*, 2004, 45: 3305~3312.
- [18] Kwak S Y, Kim J H, Lee J C. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2001, 39: 993~1000.
- [19] Hedden R C, Tachibana H, Duncan T M, et al. *Macromolecules*, 2001, 34: 5540~5546.
- [20] Tavares M I B, D'Almeida J R M, Monteiro S N. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 2358~2362.
- [21] Assink R A, Lang D P, Celina M. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 453~459.
- [22] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学, 北京: 科学出版社, 2001, 710~727.
- [23] Kuwahara K, Kaji H, Tsuji M, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 7093~7100.
- [24] Buis J, Dybal J. *Polymer*, 2000, 41: 5269~5282.

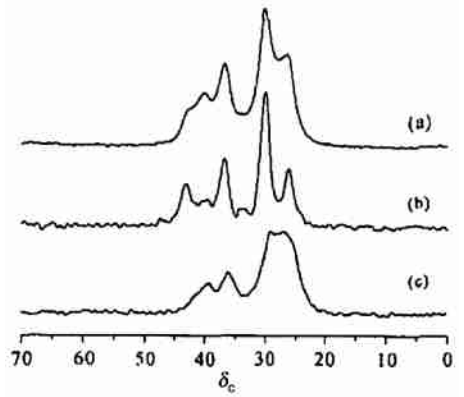


图 2 尼龙 6 的 CP-MAS NMR 谱
(a) 所有结晶和非晶相的全谱,
(b) 结晶区信号, (c) 非结晶区信号

Figure 2 ^{13}C CP-MAS NMR spectra of nylon-6 (a) total spectrum, (b) spectrum of crystalline region, (c) spectrum of amorphous region.

- [25] Mercier A, Kuroki S, Ando I, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39: 956~963.
- [26] Shelby M D, Hill A J, Bugar M I, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39: 32~46.
- [27] Asano A, Takegoshi K. J Chem Phys, 2001, 115: 8665~8669.
- [28] Hollander A G S, Prins K O. Int J Thermophys, 2001, 22: 357~375.
- [29] Calberg C, Jerome R, Grandjean J. Langmuir, 2004, 20: 2039~2041.
- [30] 谭玉英, 孙平川, 林海, 等. 波谱学杂志, 2005, 22(3): 253~259.
- [31] Lau C, Mi Y. Polymer, 2002, 43: 823~829.
- [32] Ines M, Tavares B, de Souza C M G. J Appl Polym Sci, 2003, 90: 3872~3875.
- [33] VanderHart D L, Snyder C R. Macromolecules, 2003, 36: 4813~4826.
- [34] 姚叶峰, 杨光, 陈群. 高等学校化学学报, 2004, 25: 531~534.
- [35] 孔旭新, 徐昆, 王丕新, 等. 高等学校化学学报, 2005, 26: 1739~1742.
- [36] 林伟信, 张莉莉, 张惠平, 等. 高分子学报, 2005, (3): 432~436.
- [37] 张磊, 杨光, 陈群. 波谱学杂志, 2005, 22(3): 245~251.
- [38] 赵晓东, 刘文广, 姚康德. 高分子材料科学与工程, 2004, 20: 184~187.
- [39] 赵辉鹏, 林伟信, 杨光, 等. 高分子学报, 2003, (5): 631~636.
- [40] Hou S S, Bonagamba T J, Beyer F L, et al. Macromolecules, 2003, 36: 2769~2776.
- [41] Agarwal G K, Titman J J, Percy M J, et al. J Phys Chem B, 2003, 107: 12497~12502.
- [42] 孙平川, 陈铁红, 伍国琳, 等. 波谱学杂志, 2004, 21: 141~147.
- [43] Sun P C, Dang Q Q, Li B H, et al. Macromolecules, 2005, 38: 5654~5667.
- [44] 陈铁红, 韩文慧, 孙平川, 等. 聚合物/无机纳米复合材料的固体 NMR 研究. 见: 2003 年纳米和表面科学与技术全国会议论文摘要集, 北京: 中国真空学会纳米与表面科学专业委员会, 2003.
- [45] Kono H, Erata T, Takai M. Macromolecules, 2003, 36: 5131~5138.
- [46] Kono H, Numata Y, Erata T, et al. Macromolecules, 2004, 37: 5310~5316.
- [47] Kono H, Numata Y. Polymer, 2004, 45: 4541~4547.
- [48] Eisenreich N, Geißler A, Geißler E, et al. Magn Reson Imag, 2005, 23: 375~378.
- [49] Demco D E, Blumich B. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2001, 5: 195~202.

Advances in the Analysis of Macromolecular Materials Using Solid-state NMR

YANG Wei, QU Rong-lin

(Analysis Center of Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: This review focus on the characteristics of Solid-state NMR and the advances in the analysis of macromolecular materials. The review emphasized its applications in structure characterization and reaction monitoring, studies of mechanical properties, dynamics and Multicomponent polymers.

Key words: Solid-state NMR; Macromolelular materials; Cross polarization; Magic angle spinning