

固体核磁共振弛豫在分子研究中的应用

王艳祥 沈德言

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 本文综述了近年来固体核磁共振弛豫方法在分子研究中的应用, 共分5个部分加以介绍:

(1) 自旋-晶格弛豫过程; (2) 在旋转坐标系中的 ^{13}C 自旋-晶格弛豫过程; (3) 交叉极化速率和旋转坐标系中的 ^1H 自旋-晶格弛豫过程; (4) 自旋-自旋弛豫过程; (5) 动态结构导致的线形变化。本文主要讨论磁性核的各种弛豫过程以及它们与分子结构和分子运动的关系。

关键词 高分子, 固体核磁, 弛豫过程, 分子运动

在70年代初, 获得了溶液的高分辨碳谱, 这在核磁共振发展史上是一个飞跃。但对于固体样品, 由于各种相互作用和各向异性, 只能获得宽线的NMR谱。到80年代初, 采用在魔角条件下高速旋转的方法, 有效地消除了这些相互作用和各向异性, 从而获得了固体样品的高分辨谱。近年来, 固体核磁共振技术在分子科学中得到了迅速的发展。并且展现了其广阔的应用前景。现在已有很多专著和综合性的报道出现^[1~5]。核磁共振的弛豫方法是研究分子结构和分子运动的有效手段。样品放于静磁场 H_0 中时, 系统的核自旋从无序向有序过渡, 表现沿静磁场方向上的宏观磁化强度。核自旋系统受到某种外界作用(如射频场的作用时), 磁化强度就会偏离平衡位置, 外界停止作用后, 自旋系统从不平衡状态逐渐恢复到平衡状态, 这个过程称为弛豫过程。每个核都同时处于静磁场 H_0 和临近自旋核产生的局部磁场中, 和局部磁场相互作用的程度依赖于核间的距离, 分子运动调制这种磁相互作用, 使得自旋系统与环境之间交换能量, 并且导致弛豫过程的发生, 因此, 通过弛豫行为的研究可以获得有关自旋核的作用环境的信息, 通常可以测得的弛豫参数有以下几种。

(1) ^{13}C , ^1H 的自旋-晶格弛豫时间($^{\text{C}}T_1$, $^{\text{H}}T_1$);

(2) 质子和碳的在旋转坐标系中的自旋-

晶格弛豫时间($^{\text{H}}T_{1\rho}$, $^{\text{C}}T_{1\rho}$);

(3) C—H的交叉极化速率(T_{CH});

(4) 自旋-自旋弛豫时间(T_2)

(5) 核 Overhauser 增强(NOE);

(6) 在偶极状态下质子的弛豫过程。

下面将就弛豫参数的本质、实验方法以及它们在分子研究中的应用加以介绍。

1 自旋-晶格弛豫过程

磁化强度的纵向分量的弛豫过程主要是通过自旋核与环境交换能量来完成的, 称为自旋-晶格弛豫过程。在弛豫过程中, 随着高能态的核的数目的减少, 全部核的总势能将以指数形式降低。测量 T_1 的方法很多^[6~11], 因为 ^{13}C 的丰度低, 因此预先要用交叉极化法使其强度增强。

自旋-晶格弛豫过程依赖于分子运动, 这种依赖关系是由于自旋核与周围由于运动而产生的波动局部磁场发生偶合。由于质子之间相互作用很强, 在自旋-晶格弛豫过程中, 自旋扩散



王艳祥 天津武清县人, 1990年毕业于成都科技大学皮革工程系。同年被推荐为吉林大学化学系硕士研究生, 从事复合乳液的研究。1993年在中国科学院化学研究所攻读博士学位, 在沈德言先生的指导下从事高分子凝聚态的基本物理问题的研究工作。

的作用很大,使 $^1\text{H}T_1$ 的分析比较困难。但是 ^{13}C 的丰度很低,自旋扩散很慢,因此认为自旋扩散和自旋-自旋相互作用对 ^{13}C 的弛豫没有贡献。自旋-晶格弛豫时间可以直接和自旋晶格过程(即分子运动)相关联^[12]

$^{\text{C}}T_1$ 的磁化强度的测量对研究聚合物微观结构和运动有着重要的意义^[13,14]。聚合物的化学变化能够影响 ^{13}C 的自旋-晶格弛豫过程。因此, $^{\text{C}}T_1$ 可以用于研究碳原子的化学环境的变化。对于单一的分子运动, $^{\text{C}}T_1$ 的磁化强度的延迟应是单指数的,但是聚合物的自旋-晶格弛豫常常偏离单指数,这种现象被认为源于下面3种原因:(1)来自晶相和非晶相各自的贡献的加合;(2)在多相聚合物中的自旋扩散;(3)在一定环境下的交叉弛豫。在聚偏氟乙烯中的H和F的自旋晶格弛豫就受到交叉弛豫的影响而表现非指数延迟^[15,16]。而无规聚苯乙烯的自旋-晶格弛豫的非指数延迟被认为是由于聚合物中存在多种不同的微观结构^[17](图1所

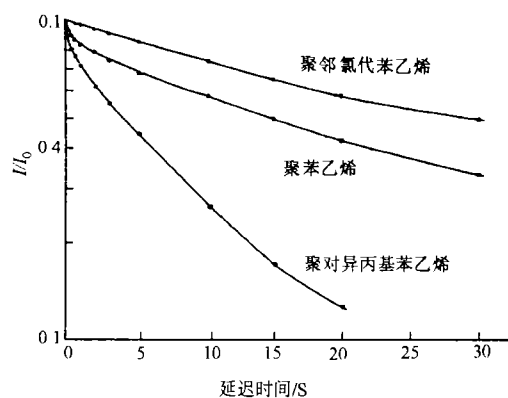


图1 聚苯乙烯样品的质子化的芳香碳的 $^{\text{C}}T_1$ 弛豫

示),对其进行双指数拟合后得到一个长的 $^{\text{C}}T_{1\text{L}}$ 和一个短的 $^{\text{C}}T_{1\text{S}}$ 。短成分对应的是10MHz的苯环的 180° 的反转运动,它和动力学谱中的 γ 松弛源于同一种苯环运动。玻璃态无规聚苯乙烯的短成分约占7%~10%,和立构规整度及热历史无关。

结晶聚合物的晶相和非晶相的 $^{\text{C}}T_1$ 的弛豫

行为差别很大。在分子量、高结晶度的PE样品中^[18],非晶相的 $^{\text{C}}T_1$ 大约在 $175 \pm 5\text{ms}$,而晶相的 $^{\text{C}}T_1$ 高达约1000s。非晶相的 $^{\text{C}}T_1$ 源于分子链轴的跃迁转动或回转螺旋跃迁运动。它不受分子量、支化链数目及形态的影响^[19~21],随着温度的升高,非晶相的 $^{\text{C}}T_1$ 增大,相关时间变小。而晶相的 $^{\text{C}}T_1$ 的弛豫受支化度、热历史的影响很大。当每1000个碳原子引入12.6个支化点时,晶相的 $^{\text{C}}T_1$ 便降到45s。

2 在旋转坐标系中的 ^{13}C 的自旋-晶格弛豫

在旋转坐标系中的 ^{13}C 的自旋-晶格弛豫时间($^{\text{C}}T_{1\rho}$)的测量是在正常的交叉极化以后,将质子的射频场关闭, ^{13}C 的磁化强度被 ^{13}C 的共振射频场锁定在旋转坐标系中,自旋锁定的 ^{13}C 的磁化强度通过偶极耦合而延迟,这一过程类似于在静磁场中的 T_1 过程,源于在旋转坐标系中的自旋晶格相互作用。

因为在旋转坐标系中,自旋状态之间的能量差在千赫兹范围,因此在这个频率范围内的局部波动场将诱导旋转坐标系中的自旋晶格弛豫。 $^{\text{C}}T_{1\rho}$ 能够反应20~60kHz频率范围内的分子运动,它所反应的是偶极耦合的C-H矢量在旋转坐标系中以拉摩频率的无规取向运动^[24,17]。因为 ^{13}C 的丰度低,相距较远,因此不受自旋扩散的影响,但是静态的 ^1H - ^1H 自旋-自旋相互作用过程能够影响磁化强度在旋转坐标系中的自旋-晶格弛豫,使 $^{\text{C}}T_{1\rho}$ 缩短,这一过程和分子运动无关,因此 ^1H - ^1H 的静态偶极相互作用给用 $^{\text{C}}T_{1\rho}$ 讨论分子运动带来了困难^[22]。通常在结晶聚合物中, ^1H - ^1H 距离较短, $^{\text{C}}T_{1\rho}$ 的弛豫过程主要由强的 ^1H - ^1H 偶极作用决定。而在非晶聚合物中,因为分子运动和比较大的质子间的距离,静态 ^1H - ^1H 偶极作用较小, $^{\text{C}}T_{1\rho}$ 主要反应分子运动的信息^[23]。在 $^{\text{C}}T_{1\rho}$ 的弛豫过程中,两者对 $^{\text{C}}T_{1\rho}$ 弛豫的相对贡献可以由实验来确定^[22]。

在玻璃态高聚物中, $^C T_{1\rho}$ 的延迟常是非指数形式的。这种行为归因于玻璃态下的动态不均匀性,这种动态不均匀性可以通过退火而得到改善。淬火的(聚对苯二甲酸乙二醇酯)PET的亚甲基的 ^{13}C 的 $37\text{kHz}^C T_{1\rho}$ 的平均值为 35ms ,经过退火后变为 6.0ms ^[25]。

在结晶的(聚甲醛)POM中,单共振线存在两个不同的 $^C T_{1\rho}$ ^[26]。分别对应于晶相和非晶相,非晶相的 $^C T_{1\rho}$ 为 17.5ms ,晶相的 $^C T_{1\rho}$ 为 $0.5\sim 3\text{ms}$ 。在结晶相中,分子运动的幅度和快慢均比在非晶相中小,因此晶相应有一个更长的 $^C T_{1\rho}$ 。这一矛盾可以解释为在结晶相中,质子间的自旋-自旋相互作用是主要的,因为 $^C T_{1\rho}$ 对旋转频率敏感。在非晶相中分子运动是主要的,有幅度大的、接近各向同性的重取向运动,相关时间为 $1.3 \times 10^{-8}\text{s}$ 。

可以用 $^C T_{1\rho}$ 研究增塑剂和温度对聚合物的影响^[27]。双酚A型聚碳酸酯(BPAPC)的 $^C T_{1\rho}$ 在 -9°C 和 20°C 间对温度不敏感。当双酚A型的聚碳酸酯和丁二酸二丁酯共混时,聚合物的固体NMR谱的5个共振线在 50kHz 的 $^C T_{1\rho}$ 均随温度升高而增大,这一结果表明有BPAPC和丁二酸二丁酯之间没有特殊的相互作用,丁二酸二丁酯的作用是使整个重复单元在 50kHz 运动的谱密度增加。

3 交叉极化速率和旋转坐标系中的质子的自旋-晶格弛豫

在交叉极化实验中,当两种核的自旋都被锁定在各自的射频场中,并且它们的强度符合Hartmann-Hahn条件时,交叉极化发生,磁化强度通过静态偶极相互作用从丰核质子向稀核 ^{13}C 转移,在自旋锁定状态下磁化强度转移的时间常数称为 T_{CH} 时间常数,它是一个自旋-自旋相互作用过程。交叉极化的结果是使最初的 ^{13}C 的磁化强度增加,一定时间后, ^{13}C 的磁化强度达到最大值,此后由于在旋转坐标系中的自旋锁定状态的质子的磁化强度的自旋-晶

格弛豫, ^{13}C 的信号开始衰减,其速率和 $^H T_{1\rho}$ 成反比。因此在交叉极化的整个过程中,两种相反的过程在同时起作用。因为 T_{CH} 过程比质子的旋转坐标系中的自旋晶格过程快得多,所以在 ^1H 和 ^{13}C 的较短的接触时间里, T_{CH} 过程起主导作用, ^{13}C 的磁化强度按指数形式增加。接触时间较长时,因质子在旋转坐标系中的自旋-晶格弛豫, ^{13}C 的磁化强度呈指数下降,其变化如图2所示。

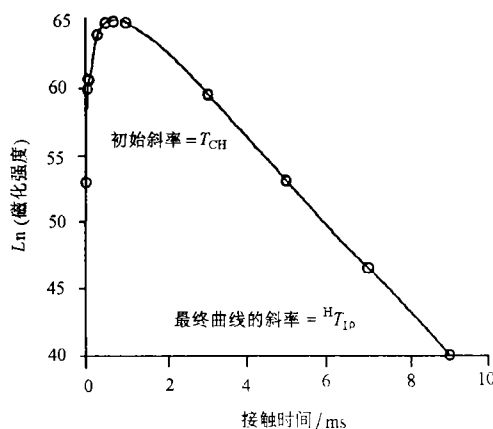


图2 交叉极化实验中碳的磁化强度随接触时间的变化示意图

交叉极化对玻璃态高聚物比流动态高聚物更有效^[28]。在结晶高聚物中,晶区和非晶区的交叉极化增强不同。在聚乙烯(PE)中,结晶区的交叉极化(CP)增强为 3.5 ± 0.2 ,无定形区的CP增强为 $2.4 \sim 3.0$ ^[29],在无定形区增强因子小是因为比较快的分子运动使 $^H T_{1\rho}$ 变小, T_{CH} 增长。

交叉极化实验可以用来对共振谱线进行归属^[30]。随着 ^1H - ^{13}C 接触时间的变化,NMR谱有很大的不同。当接触时间较短时,观察到的信号对应的碳有最大的 ^1H - ^{13}C 偶极相互作用,这种强的偶极相互作用表明这种碳的运动阻碍较大,因此表现的谱线较宽;当接触时间变长时,出现尖锐的共振峰,这些信号对应的碳运动较快。通过这一方法可以分别鉴别玻璃态高聚

物中的流动成分和僵硬成分。对苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,当交叉极化时间为 10ms 时,只有归属于苯乙烯的碳的共振线出现,当接触时间为 1.5s 时,可以同时观察到苯乙烯和丁二烯的共振信号^[31]。因为交叉极化对聚合物中的硬成分较为敏感,因此,可以用来研究过氧化物交联的聚丁二烯的网络和非网络结构^[32]。

在交叉极化实验中,只有和质子偶极偶合的碳才能产生¹³C 的共振信号,如氘代碳的共振信号的产生说明在氘代碳的几个埃的范围内有质子,因此,交叉极化实验可以探测氘代聚合物和质子化的聚合物的合金中的各组分的空间分布情况^[33 34]。增塑剂在聚合物中混合的程度也可用类似的氘代方法来研究^[35],在交叉极化以后加一个脉冲序列使碳的磁化强度和质子偶极相互作用而失相,然后再加一个质子去偶脉冲并观测碳的自由感应衰减信号(FID),因为质子化碳的偶极相互作用比非质子化碳强,质子化碳的信号被抑制,只能观测到非质子化碳的信号,用这种方法可以测量交联网络中季碳交联点的含量^[36]。

^HT_{1ρ}过程是在旋转坐标系中质子的 T₁ 过程,因为自旋扩散的存在,所测得的^HT_{1ρ}是偶合质子的平均值。^HT_{1ρ}是交叉极化实验中¹³C 的磁化强度开始衰减以后的曲线在长时间处的斜率,不同种类的碳都有它们各自的最强偶合质子,因此在高分辨的 NMR 技术中可以分辨出不同种碳所对应的质子的^HT_{1ρ}^[25]。

在结晶聚合物中,不同的相区有不同的^HT_{1ρ}。聚乙烯的无序相的^HT_{1ρ}为 8ms,结晶相的^HT_{1ρ}为 170ms,样品经取向以后,相应的值分别变为 12ms 和 65ms^[37]。聚合物系统中 1nm 核间距的自旋扩散对^HT_{1ρ}影响很大,所以可用^HT_{1ρ}检测聚合物合金的不均匀性^[38]。对于单相的聚合物合金,自旋扩散的速率依赖于聚合物链的空间混合情况,若分子链非常均匀地紧密混合,则只观测到一个^HT_{1ρ},若混合得不均匀,则可检测到几个不同的^HT_{1ρ}。

丁二烯-氘代苯乙烯的嵌段共聚物在无偶极去偶和魔角旋转的情况下,完全可以观测到氘代链上的碳的高分辨交叉极化信号,而对于完全质子化的链,没有质子去偶时就不会有信号产生,可用这种方法对氘代 PS 和非氘代 PS 的混合程度进行研究。分别测量混合物的完全去偶谱和非去偶谱,以差谱中的¹³C 的交叉极化强度的对数对接触时间作图,以确定^HT_{1ρ},当氘代的 PS 含量增加时,^HT_{1ρ}也增加,这表明在弛豫过程中起作用的是分子之间的运动,这也表明了聚合物合金的无规或近无规的混合模型^[39]。

聚偏氟乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PVF₂/PMMA)的溶液浇铸合金的相容性和相分离行为可用^HT_{1ρ}来研究^[40]。^HT_{1ρ}技术可以检测在分子合金的非晶相中是否存在约 2nm 的相区。^HT_{1ρ}增加,表明非晶相中不同链的轻微的分,即使仍是单一的无定形相。

近年来有人提出用 T_{CH}/^HT_{1ρ}和玻璃态聚合物的宏观性质(冲击强度)相关联^[41~44]。短的 T_{CH}表明该基团适于和冲击的静态成分作用,而短的^HT_{1ρ}表明链能够把冲击能以热的形式分散在聚合物中。对于一系列有相近的 T_{CH}的同系物,^HT_{1ρ}与冲击强度有关。这个比值反应的是聚合物系统中能够分散冲击能的基团数和对冲击能无反应的基团数的比。

4 自旋-自旋弛豫过程

自旋-自旋弛豫过程涉及到磁化强度的横向分量通过失相而衰减消失的情况。这个自旋-自旋弛豫过程的发生源于临近的自旋核产生的局部偶极磁场,偶极磁场的强度依赖于邻近自旋核的方向和位置。局部偶极场的方向和位置的变化使得磁化强度的横向分量失相位而延迟,磁场的均匀性会导致所测得的 T₂ 比样品固有的 T₂ 小,这种由于磁场的均匀性所引起的失相可以用自旋回波方法而消除^[45]。

T₂ 和 NMR 信号的共振线宽的倒数有关,

在时间区域内的弛豫经过付里叶变换后得到频率谱;在时间区域内的弛豫越快,共振线越窄。在没有分子运动的情况下, T_2 反比于共振线的宽度 $\Delta\nu$

$$1/T_2 = \Delta\nu = (M_2)^{1/2}$$

式中, M_2 是吸收谱的二极矩,它提供了静态偶极相互作用强度的一个量度。分子运动使偶极相互作用依赖于时间并导致共振线由于运动而变窄,运动越快,线宽越窄。聚苯乙烯/聚乙烯基甲基醚(PS/PVME)的各组份的共振线宽和 $^C T_{1\rho}$ 随温度和共混物组成的变化关系表明^[46],这两种聚合物的局部链运动的频率和温度依赖性是不同的,根据这种依赖关系可以研究分子间的相互作用对两组份的局部运动的影响。

自旋-自旋弛豫过程的分析比较复杂,影响因素很多^[47,48]。玻璃态高聚物的自旋-自旋弛豫时间为 10^{-5} s。橡胶态的较高,在 10^{-3} s的范围。在 T_g 以下, T_2 和温度无关,其对分子运动不敏感;在 T_g 以上, T_2 对分子运动的依赖性很大。分子量增大,相应链的运动降低,导致 T_2 降低。长程运动强烈地影响 T_2 ;结晶阻碍信号变窄。

Charlesby用脉冲NMR技术研究聚合物中质子的自旋-自旋弛豫行为^[49~51],结果表明在非交联的聚合物中存在动态网络结构,这种网络结构的形成是由于分子之间的键合,类似于永久交联,只是这种交联具有时间很短的动态性质,用溶胀等方法无法检测到。因为这种分子之间的相互作用的寿命比NMP的测量周期长,因此用 T_2 的方法便可以检测到这种动态缠结的存在,通过长 T_1 和短 T_2 的相对含量的测量,可以测定聚合物中动态网络的相对含量。

5 动态结构导致的线形变化

5.1 ^1H 和 ^{13}C 的线形分析

在溶液中,化学交换过程对NMR线形的影响早在1953年就被发现了^[52]。对于固体均

相高聚物,在静态情况下,自旋核的NMR吸收信号通常是一个单一的宽峰,这个宽的吸收信号是由于不同的核磁矩之间的大量相互作用,因为每个自旋核所处的磁环境都有些不同,因此,宽的共振信号实际上是由许多单独的共振信号叠加在一起的。线形分析常用到的两个参数是NMR谱线的二极矩 M_2 和线宽 $\Delta\nu$,在宽线NMR谱中, $\Delta\nu$ 对结构很敏感, $\Delta\nu$ 和 M_2 的变化反应了系统中运动过程的变化。

一般说来,质子的NMR线形对慢的高分子链的相对运动非常敏感,并且可以提供分子内部偶合的信息,如化学交联,链缠结等^[53,54]。

5.2 氘的线形分析

氘代高聚物的NMR谱非常适于研究固体高聚物中局部的分子运动^[55,56],氘的四极矩和电场梯度张量相互作用,消除了Zeeman能级的降低,导致了 ^2H 和NMR信号的四极分裂。

氘的NMR线形除了依赖于C-D键的方向变化范围以外,还和运动的快慢相关,分子运动导致氘的NMR线形发生变化。关于运动的信息可以直接从线形分析中得到,运动平均的NMR频率可以写为 $\omega = \omega_0 \pm \omega_Q$ (ω_0 为对应于塞曼能级的共振频率, ω_Q 为能级分裂导致的共振频率的移动),平均值反应了运动对电场梯度张量的平均,因此,通过固体氘代聚合物的NMR谱的研究可以获得聚合物局部运动的快慢以及角度范围的信息。

氘代聚乙烯的 ^2H NMR谱从室温到熔点的变化如图3所示^[57]。在晶区中的氘产生宽度为250kHz的Pake谱,其强度随温度的升高而减弱;中间部分的峰归因于无定形相中的氘,随温度的升高而变得很尖。通过 ^2H NMR谱,可以定量地分析3~5个键的柔性单元的局部运动,并且计算随温度的升高,在无定形区的柔性单元的含量。

核磁共振的弛豫参数很多,它们结合在一起能够反应很多分子结构和分子运动的信息。因此,这种方法已经受到众多的高分子科学家的重视。

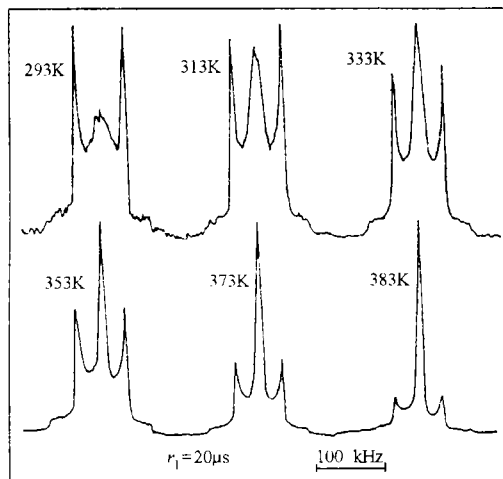


图3 在396K等温结晶的线性低聚
乙烯样品的²H NMR谱

6 参考文献

- Koenig J L. Spectroscopy of Polymers, ACS. Washington DC. 1991
- Cheng H N, Early T A. Macromol. Symp, 1994, 86:1
- Clayden N J. Nucl Magn Reson, 1993, 29:91
- Silvestri R L, Koenig J L. Anal Chim Acta, 1993, 283:997
- Segre A L, Capitani D. Trends Polym Sci. (Cambridge, U. K.) 1993, 1: 280
- Vold R L, Waugh J S, Klein M P, Phelps D E. J Chem Phys, 1968, 48:3831
- Freeman R, Hill H D W, J Chem Phys, 1968, 51:3140
- Markley J L, Horsley W J, Klein M P. J Chem Phys, 1971, 55:3604
- Freeman R, Hill H D W. J Chem Phys, 1971, 54:3367
- Freeman R, Hill H D W, Kaptein R. J Magn Reson, 1972, 7:82
- Torchia D A, J Magn Reson, 1978, 30:613
- Menger E M, Veeman W S, deBoer E. Macromolecules, 1982, 15:1406
- Vincent J M, Polymer, 1974, 15:503
- Chu P P J, Howard J J. Macromol Symp, 1994, 86:229
- McBrierty V J, Douglass D C. Macromolecules, 1977, 10:855
- McGarvey B R, Schlik S. Macromolecules, 1984, 17:2392
- Schaefer J, Sefcik M D, Stejskal E O, McKay R A. Macromolecules, 1984, 17:1118
- Earl W L, VanderHart D L. Macromolecules, 1979, 12, 762
- Komorosck R A, Maxfield J, Sakguchi F, Mandelkern L. Macromolecules, 1979, 10:550
- Dechter J J, Axelson D E, Dekmezian, A, Glotin M, Mandelkern L. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1982, 20:641
- Axelson D E. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1982, 20:1427
- Garroway A N, Vand Hart D L. J Chem Phys, 1979, 71: 2773
- Stejskal E O, Schaefer J, Steger T R. Faraday Discuss Chem Soc, 1979, 13:56
- Abraham A. The Principles of Magnetic Resonance; Oxford, New York, 1961, 571
- Schaefer J, Stejskal E O, Sefcik M D, McKay R A. Philos Trans R Soc London A, 1981, 299:593
- Menger E M, Veeman W S, deBoer E. Macromolecules, 1982, 15:1406
- Belfiore L A, Henrichs P M, Massa D J, Zumbulyadia N, Rotwell W P, Cooper S L. Macromolecules, 1983, 16:1744
- Sullivan M J, Maciel G E. Anal Chem, 1982, 54:1615
- VanderHart D L, Khoury F. Polymer, 1984, 25:1589
- Fyfe C, Lyster J R, Volkson W, Yannoni C S. Macromolecules, 1979, 12:757
- Harris R K. Analyst, 1985, 110:649
- Patterson D J, Koenig J L. "Peroxide Cross-linked Natural Rubber and Cis-Polybutadiene: Characterization by High Resolution Solid State Carbon-13 NMR", In Characterization of Highly Crosslinked Polymers, Labana S S, Dickie R A, Eds, ACS Symposium Series 243, American Chemical Society, Washington, DC. 1984
- Schaefer J, Sefcik M D, Stejskal E O, McKay R A. Macromolecules, 1981, 14:188
- McGrath K J, Roland C M, Weiss R G. Macromolecules, 1993, 26:6127
- Hewitt J M, Henrichs R M, Scozzafava M, Scaringe R P, Linder M, Sorriero L J. Macromolecules, 1984, 17:2566
- Elaine A M, Dennis R P, William M R, Koenig J L. Ind Eng Chem Res, 1988, 27:568
- Vanderhart D L, Khoury F. Polymer, 1984, 25:1589
- Stejskal E O, Schaefer J, Sefcik M D, McKay R A. Macromolecules, 1981, 14:275
- Schaefer J, Sefcik M D, Stejskal E O, McKay R A. Macromolecules, 1981, 14:188
- Grinstead R A, Koenig J L. J Polym Sci, Polym Phys Eds, 1990, 28:177
- Schaefer J, Stejskal E O, Bechdahl R. Macromolecules, 1977, 10:384
- Schaefer J, Sefcik M D, Stejskal E O, McKay R A, Dixon W

- T, Cais R E. *Macromolecules*, 1984, 17: 1107
- 43 Marcinko J J, Parker A A, Ritchey W M. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 1777
- 44 Marcinko J J, Parker A A. *Macromol Symp*, 1994, 86: 251
- 45 Henrichs P M, Linder M. *J Magn Reson*, 1984, 58: 458
- 46 Le Menestrel C, Kenwright A M, Sergot P, Laupretre F, Monnerie L. *Macromolecules*, 1992, 25: 3020
- 47 Earl W L, VanderHart D L. *Macromolecules*, 1979, 12: 762
- 48 Caravatti P, Neuenschwander P, Ernst R R. *Macromolecules*, 1985, 18: 119
- 49 Charlesby A. *Radiat Phys Chem*, 1992, 39: 45
- 50 Charlesby A. *Eur Polym J*, 1985, 21: 55
- 51 Charlesby A. *Radiat Phys Chem*, 1982, 19: 155
- 52 Gutowsky H S, McCall D W, Slichter C P. *J Chem Phys*, 1953, 21: 279
- 53 Andreis M, Loenig J L. *Adv Polym Sci*, 1989, 89: 71
- 54 Fleming W W, Lyerla J R, Yannoni C S. In *NMR and Macromolecules Sequence, Dynamic and Domain Structure* Randall J C. Jr Ed, ACS Symposium Series 247 American Chemical Society, Washington, DC, 1984, 83
- 55 Spiess H W. *Colloid Polym Sci*, 1983, 261: 193
- 56 Spiess H W. *NMR-Basic Principles and Progress*; Springer-Verlag; New York, 1978, 15, 55-214
- 57 Spiess H W. *Colloid Polym Sci*, 1983, 261: 193

The Application of Relaxation of Solid State NMR in the Study of Polymer

Wang Yanxiang, Shen Deyan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Summary This paper reviews the application of relaxation of solid state NMR in the study of polymer. It discusses the relaxation process of magnetic nucleus and its relation with molecular structure and molecular motion in following five aspects: (1) the spin-lattice relaxation process, (2) The ^{13}C spin-lattice relaxation process in the rotating frame, (3) The rate of cross polarization and the ^1H spin-lattice relaxation process in the rotating frame, (4) The spin-spin relaxation process, (5) The relation of line shape and molecular motion.

Key words Polymer, Solid state NMR, Relaxation process, Molecular structure

第七届全国复合材料界面科学与工程学术研讨会 NCCI-7(国内)

第一轮 征文通知

中国复合材料学会“第七届全国复合材料界面科学与工程学术研讨会”由哈尔滨玻璃钢研究所与哈尔滨工业大学联合承办, 将于 1997 年 6 月在黑龙江省镜泊湖召开。

欢迎各界踊跃投稿。现将有关征文事宜通知如下。

1. 征文范围

● 表(界)面表征技术; ● 表(界)面处理技术; ● 界面粘合; 理论与应用; ● 表(界)面(相)理论研究; ● 表(界)面(相)工程化; 结构设计, 分子设计, 组织设计, 性能设计; ● 界面力学; ● 其他。

2. 征文要求

- 来稿要求内容新颖, 反映近期研究与应用成果。
- 凡在其他会议或国内外刊物上已发表的文章不再受理。
- 论文文责自负, 内容不得涉及保密问题, 字数一般不超过 8000 字, 附 200 字左右的英文摘要及 3~5 个关键词。
- 全文一份(打印或誊写), 应于 1996 年 12 月 1 日(以邮戳为准)之前寄至 NCCI-7 学术组。
- 来稿不退, 请作者自留底稿, 通过审稿后即发录用通知(第二轮)及论文打印格式要求。

3. NCCI-7 学术组联系地址

150001 哈尔滨工业大学 410 信箱 张志谦 黄玉东 收

Tel (0451) 3621000-4806

(NCCI-7 学术组)