

高聚物的转变与松弛

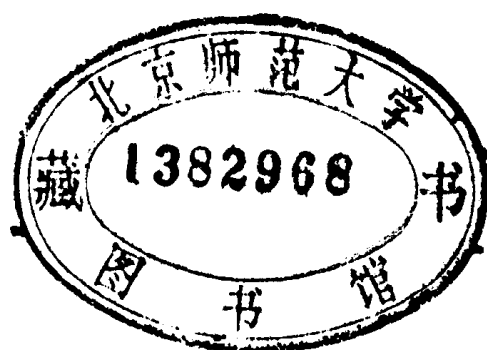
钱保功 许观藩 余赋生 等著

科学出版社

高聚物的转变与松弛

钱保功 许观藩 余赋生 等著

191/13/29



科学出版社

1986

内 容 简 介

本书是高分子科学的一本专著,分上下两篇。上篇是综述,共七章,先从转变与松弛的研究简史讲起,继而介绍高分子链结构和超分子结构,再论及与转变和松弛密切相关的性能,如粘弹性能、介电性能与磁共振等。然后对非晶和结晶高聚物中转变与松弛的一般现象和分子运动机理进行了论述,还把高聚物体系的固态反应作为一种转变加以简述。下篇是各论,共八章,先介绍几种重要的实验方法,有热学和热膨胀方法、动态力学方法、介电测量、磁共振等方法,继而对典型的高聚物,特别是我国发展的三大合成高分子材料(如塑料、橡胶、纤维)主要品种的转变与松弛分别进行了介绍。

本书对于在高分子科学与技术领域中从事科学研究、专业教育和工业生产的科技人员,有关高等院校的研究生和专业学生,可作为读物或参考书。

高聚物的转变与松弛

钱保功 许观藩 余赋生 等著

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986年12月第一版 开本:787×1092 1/16

1986年12月第一次印刷 印张:35 1/2

精 1—1,400 插页:精 2

印数:平 1—1,300 字数:825,000

统一书号:13031·3318

本社书号:5012·13—4

布脊精装 9.25 元
定 价: 平 装 8.25 元

目 录

前言	1
----	---

上篇 综 述

第一章 绪 论

一、简史	3
二、松弛谱的结构因素	6
(一) 高分子链结构	7
(二) 超分子结构	8
(三) 自由体积含量	9
(四) 化学转化	9
三、转变与松弛峰的命名	9
参考文献	10

第二章 高聚物的结构

一、高聚物的化学及立体化学结构	12
(一) 结构上的异构体	12
(二) 头-尾异构体	15
(三) 几何异构体	16
(四) 立体异构体	17
二、高分子链的统计构象和分子间力	18
(一) 高分子链的统计构象	18
(二) 分子间力	22
三、高聚物的非晶态结构	23
(一) 单相无规线团模型	23
(二) 局部有序模型	26
(三) 非晶高聚物的相分离体系	31
四、结晶性高聚物的聚集态结构	36
(一) 结晶性高聚物结构研究的历史概述	36
(二) 高聚物的晶体结构	37
(三) 折叠链结晶	43
(四) 特殊条件下形成的结晶形态	51

(五) 高聚物的取向和高聚物结晶的形变	56
参考文献	59

第三章 高聚物的粘弹性能

一、弹性和粘性	62
(一) 弹性形变: 应力-应变关系	62
(二) 粘性流动: 切力-切速关系	64
二、线性粘弹性能	64
(一) 唯象学处理	65
(二) 粘弹模型	71
(三) 松弛时间的分布	74
(四) 复数模量的频率函数	77
三、依赖于温度的粘弹状态	80
(一) 四种粘弹-温度状态	80
(二) 时间-温度的对应关系: WLF 方程	83
四、分子运动理论	85
(一) 单个高分子链的珠簧模型	85
(二) 本体高聚物	87
(三) 链缠结: 瞬变网络理论	89
五、高聚物的粘弹性能示例	92
参考文献	100

第四章 介电松弛和核磁共振

一、高聚物的介电松弛	101
(一) 电介质的极化、介电系数和介电损耗	101
(二) 高聚物的介电松弛行为	108
二、核磁共振在高聚物松弛研究中的应用	117
(一) 核磁共振现象的基本原理	118
(二) 磁化强度矢量 $\mathbf{M}$ 和旋转坐标系的概念	120
(三) 核磁共振仪的简单介绍	122
(四) 核磁共振方法中几个重要的参数	123
(五) 核磁共振方法在高聚物研究中的应用	130
参考文献	134

第五章 非晶高聚物的转变和松弛

一、 $T = T_g$, 玻璃化转变与松弛	137
-------------------------------	-----

(一) T_g 主转变与松弛现象	137
(二) T_g 的定义和判据	138
(三) 玻璃化转变与松弛的理论	141
(四) 玻璃-橡胶松弛过程与分子结构参数	146
(五) T_g 对分子量的依赖性	147
(六) 均聚物 T_g 对化学结构的依赖性	150
(七) 共聚物的 T_g	167
(八) 其它结构、物理因素	170
二、玻璃态 ($T < T_g$) 中的次转变和松弛	173
(一) 次转变的分子来源	175
(二) β -转变与松弛对频率的依赖关系	177
(三) T_β/T_g 关系	178
(四) $T < T_g$ 松弛和玻璃韧性的关系	180
(五) $T \ll T_g$ 转变与松弛	181
三、$T > T_g$ 的 T_{11} 转变与松弛	183
(一) T_{11} 转变与松弛	186
(二) T_{11}' 转变与松弛	188
参考文献	188

第六章 半晶高聚物中的转变和松弛

一、结晶高聚物的熔融、T_m 转变	192
(一) 结晶高聚物的熔融	193
(二) 熔点 T_m 对化学结构的依赖关系	194
(三) 熔点降低	196
(四) 基团对 T_m 的贡献	199
二、结晶相中的 $T_{ac} (< T_m)$ 转变与松弛	207
(一) 柔性线型链结晶的 T_{ac} 松弛	207
(二) 刚性 α -螺旋链结晶的 T_{ac} 松弛	209
(三) T_{ac} 和 T_m 的关系	210
三、结晶对 T_g 的影响	212
(一) T_g 与 T_m 的关系	212
(二) 双重玻璃化温度: $T_g(L)$ 和 $T_g(U)$	212
(三) 结晶度对 T_g 的影响	214
(四) 半晶共聚物的 T_g	216
四、$T > T_m$ 时的 T_u 转变	217
参考文献	223

第七章 高聚物的固态反应

一、高聚物的结晶	225
(一) 高分子结晶形成的方式与过程	227
(二) 晶核的形成	228
(三) 结晶的生长	231
(四) 结晶总速率	233
二、高聚物的固态化学反应	238
(一) 化学反应松弛	238
(二) 化学动态松弛谱	239
参考文献	245

下篇 各 论

第八章 热学方法和热膨胀方法

一、热学方法	247
(一) 差示热分析法 (DTA)	247
(二) 补偿式差动量热法 (DSC)	252
(三) DTA 和 DSC 在测定高聚物转变中的应用	254
二、热膨胀方法	262
(一) 体膨胀法	262
(二) 线膨胀法	264
参考文献	267

第九章 动态力学方法

一、动态力学测量的基本原理	269
二、几种常用的测试方法和仪器	271
(一) 自由振动法	271
(二) 强迫共振法	275
(三) 非共振式强迫振动法	277
三、阻尼因子表达方式之间的关系	280
(一) 耗能因子	280
(二) 对数减量	280
(三) 半宽度与半指数宽度	280
(四) 比阻尼容量与回弹性	281
(五) 比体积热	281

(六) 复合粘度与复数柔量	281
(七) E''/E' 与 G''/G' 之间的关系	281
四、用动态力学测试研究高聚物转变举例	282
(一) 玻璃化转变	282
(二) 次级转变	287
参考文献	288

第十章 介电测量、热激放电、热释光

一、介电测量	290
(一) 介电测量方法	290
(二) 介电测量方法在高聚物介电松弛上的应用	297
二、热激放电电流的测量	299
(一) 基本原理	300
(二) 实验方法	302
(三) 几个实例	304
三、热释光的测量	307
(一) 测定高聚物热释光的仪器	308
(二) 高聚物热释光的发光机理与多重转变的内在联系	308
(三) 热释光发光活化能的测定	309
(四) 高聚物热释光与链段运动特性的联系	312
参考文献	317

第十一章 磁共振方法

一、核磁共振方法	319
(一) T_1 的测定	319
(二) T_2 和 δH 的测定	322
(三) $T_{1\rho}$ 的测定	324
(四) ΔH_2^2 的测定	325
(五) 关于多重松弛时间的测定	325
二、自旋探查分子的顺磁共振谱	327
(一) 基本原理	327
(二) 实验方法	330
(三) 应用举例	330
(四) 存在问题	333
参考文献	334

第十二章 碳氢高聚物:聚乙烯、聚丙烯

一、聚乙烯 (PE)	336
(一) 线型聚乙烯	337
(二) 支化聚乙烯	352
二、聚丙烯 (PP)	356
(一) 结晶熔融温度 T_m	357
(二) α (或 α_c) 松弛	362
(三) β 松弛玻璃化转变 T_g	365
(四) γ 松弛和 δ 松弛	368
三、乙烯-丙烯共聚物	370
(一) 乙丙嵌段共聚物的转变和松弛	371
(二) 乙丙无规共聚物的 T_g 转变	373
(三) 乙丙无规共聚物的其它松弛	379
参考文献	379

第十三章 取代的聚烯烃

一、聚苯乙烯	383
(一) 聚苯乙烯的松弛研究简史	384
(二) 聚苯乙烯的 α 松弛	387
(三) $T < T_g$ 时的 β 松弛	390
(四) $T < T_g$ 时的 γ 松弛	391
(五) $T \ll T_g$ 时的 δ 和 ε 松弛	393
(六) $T > T_g$ 时的 T_{11} 松弛	393
(七) 增塑的聚苯乙烯	398
(八) 卤素取代的聚苯乙烯	398
(九) 苯乙烯的共聚物、嵌段物	399
二、聚丁二烯	401
(一) 顺 1, 4-聚丁二烯的结晶转变	402
(二) 反 1, 4-聚丁二烯的结晶转变	406
(三) 1, 2-聚丁二烯的转变	406
(四) 聚丁二烯的玻璃化转变	407
三、聚异戊二烯	408
(一) 天然橡胶(顺 1, 4-聚异戊二烯)	409
(二) 杜仲胶(反 1, 4-聚异戊二烯)	413
(三) 合成聚异戊二烯	414
(四) 聚异戊二烯的玻璃化温度	416

参考文献	416
------	-----

第十四章 取代碳链高聚物

一、聚乙烯醇及其衍生物	419
(一) 聚醋酸乙烯酯	419
(二) 聚乙烯醇	425
(三) 聚乙烯醇缩醛	433
二、聚甲基丙烯酸酯类	441
(一) 聚甲基丙烯酸甲酯的 α 松弛	442
(二) β 松弛	445
(三) γ 松弛和 δ 松弛	447
(四) H_2O 峰	450
(五) α' 松弛	450
(六) 不同规整度的 PMMA	451
(七) 某些聚甲基丙烯酸烷基酯类的松弛行为	453
(八) 含有环己基的高聚物的松弛行为	455
三、聚丙烯腈	457
(一) $T = T_g$ 时的玻璃化转变	458
(二) 玻璃态中 $T < T_g$ 时的转变—— β 松弛	465
(三) 液态中 $T_{11} > T_g$ 时的转变	466
(四) 熔融转变—— T_m 转变	466
(五) 化学转变	467
四、含卤素的碳链高聚物	475
(一) 聚氯乙烯	475
(二) 聚偏氯乙烯	480
(三) 聚氟乙烯	482
(四) 聚偏氟乙烯	483
(五) 聚四氟乙烯	484
1. α 转变	486
2. β 转变	487
3. γ 转变	487
(六) 聚全氟乙丙烯	487
(七) 四氟乙烯-乙烯共聚物	489
(八) 聚三氟氯乙烯	491
(九) 三氟氯乙烯-乙烯共聚物	492
参考文献	493

第十五章 主链中含氧、氮的高聚物

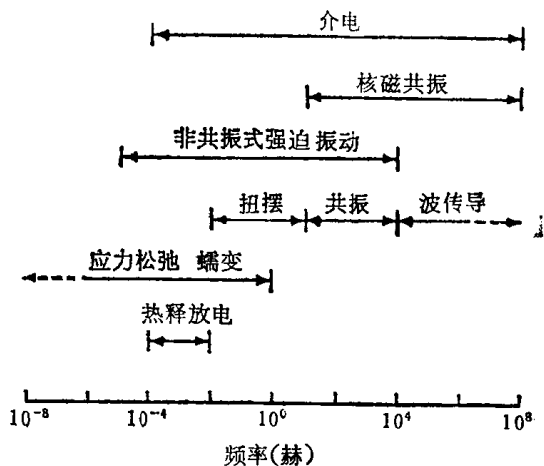
一、聚甲醛	499
(一) 非晶相中的转变与松弛	499
(二) 晶相中的转变与松弛	507
二、聚对苯二甲酸乙二醇酯	509
(一) α 松弛	511
(二) β 松弛	517
(三) δ 和 ε 松弛	523
(四) 在 T_g 与 T_m 之间的转变和松弛	524
三、聚碳酸酯	525
(一) 玻璃化转变	526
(二) 玻璃态中的 ($T < T_g$) 转变	531
(三) α 与 β 松弛之间的中间转变	536
(四) 结晶熔融转变	537
四、聚酰胺	538
(一) α 松弛	542
(二) β 松弛	543
(三) γ 松弛	544
(四) 拉伸的影响	544
五、聚酰亚胺	545
参考文献	554

前 言

在近代高分子科学中,与聚合相并行的中心问题是结构与性能方面的问题。在研究结构与性能之间的关系上,分子运动是桥梁,因为我们所使用的高分子材料,在一定条件下总处于一定的分子运动状态,改变条件就能改变分子运动状态,这也就是转变。例如,橡胶在低温时高分子链的内旋转运动被冻结,就处于玻璃态,没有弹性;只有当温度高过玻璃化温度后,才转变成橡胶态,高分子链节的长程运动使橡胶具有高弹性;当温度再升高转变成流动态时,高分子链重心能够发生位移,使材料具有塑性,从而才能加工成型。由于这些转变具有松弛特征,故也可称为松弛。

鉴于高聚物的结构是多层次的,至少有链结构和超分子结构(如结晶)两层;分子运动也是多种模式的,基本上有高分子链的内旋和位移两种;相应的转变则是多重的,除玻璃化转变外还有结晶的熔融以及其它一些次转变;性能更是多种多样的,如力学上的粘性(塑性)和弹性以及这两者结合在一起的粘弹性。研究其间的关系即多层结构-多模运动(多重转变)-多种性能之间的对应关系,对于改进和扩展现有高聚物材料的性质和用途,并进入高分子设计以创制指定性能的新型高聚物,具有现实的和深远的意义。

转变与运动既是结构与性能之间的桥梁,本书也是按照这种逻辑进行编写的。全书分上、下两篇,上篇是综述,先回顾了对高分子转变与松弛的研究工作的发展简史,随即介绍高聚物的高分子链结构与超分子结构,再谈到与转变密切相关的性能,如粘弹性能、介电性能和核磁共振性能,然后对非晶的与结晶的高聚物中的转变与松弛现象以及分子运动机理进行了综述,并把高聚物体系的固态反应也作为一种转变进行简单介绍。下篇是各论,先讲实验方法,介绍了测试转变与松弛的方法、原理与仪器,有热学和热膨胀方法,动态力学方法,介电测量、热释电和热释光方法,以及核磁共振和顺磁共振方法。这些方法的主要不同在于频率,如附图所示。再就是对典型高聚物——特别是我国正在大力发展的三大合成高分子材料(塑料、橡胶和纤维)主要品种的转变与松弛分别进行了介绍。其中包括聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚二烯烃等碳氢高聚物,聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈以及卤素取代的碳链高聚物,还有主链中含氧、氮的高聚物,如聚甲醛、聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺和聚酰亚胺等。



本书由中国科学院长春应用化学研究所六室集体编写。第一、三、五、六、七章由钱保功执笔;第二章由贾连达执笔;第四章由李树忠、许观藩执笔;第八章由陈东霖、张芬玉执笔;第九章由余赋生执笔;第十章由李树忠、许观藩、杨文襄执笔;第十一章由许观藩执笔;第十二章由刘景江执笔,第十三章由钱保功、余赋生执笔;第十四章由吴雅南、许观藩、傅

铁垣、陈东霖执笔;第十五章由张芬玉、许观藩、张延寿、彭新生执笔。本书插图由侯春荣同志描绘。由于作者们的水平与经验不同,各个章节所介绍的广度与深度难免不齐,缺点、错误在所难免,尚祈同行和读者提出宝贵意见和批评。对于帮助我们编写和出版这本书的单位和个人,特别是中国科学院化学研究所漆宗能同志协助审校本稿,特表谢忱,并致敬意。

钱保功 许观藩 余赋生

上篇 综 述

第一章 绪 论

最近一、二十年来,随着高分子科学和高分子材料工业的蓬勃发展,在高聚物本体(高分子固体、高分子材料——包括塑料、橡胶、纤维、树脂等)的结构与性能方面的研究工作也有了颇大的进展,开始与分子运动联系起来,构成“多层结构-多模运动及多重转变-多种性能”的三维坐标,探求彼此间的对应关系,以求为特定用途的材料选择、为指定性能分子设计提供足够的科学根据。

高聚物中的转变与松弛,是指高聚物本体从某种模式的分子运动状态到另一种模式分子运动状态的改变,其时在热力学性质、粘弹性能和其他物理性质方面都发生急剧的改变,而这种改变有时还依赖于作用时间的快慢。按照热力学的观点,习惯上称为转变;而按照动力学观点则可称为松弛(或弛豫)。

一、简 史^[1]

在日常生活中,我们所看到的水的结冰和汽化或相反的过程,在热力学上属于相的转变。这种现象在分子材料方面也早就发现,天然橡胶冬天储存时变得非常僵硬,难于切开;而在液体空气中骤冷后,则变得特别脆硬,能像玻璃那样一敲即碎。后来通过科学实验,才认识到这两种现象分别是结晶和玻璃化。例如,早在十九世纪初,英国文献上就有过这样的记载^[2]:“天然橡胶在比它本身为热的温水中拉伸时,能保留它的弹性…;如在比它为冷的水中进行实验,则丧失其部分回缩力…;但若移到温水中,则立即能使它很快回缩。”这就是结晶现象。到本世纪三十年代,正值高分子线链型学说创建的时期,有人曾确认了天然橡胶的玻璃化转变^[3],在不结晶的条件下,对保持恒定伸长 350% 时的应力随温度的变化进行了测定,观察到在 213°K 时应力为最低。

在三、四十年代,膨胀计这一简单、精确、灵敏的工具,对研究转变起了很大作用,对能结晶的天然橡胶测得了其结晶温度(其逆过程为熔化, T_m 转变)和玻璃化温度(T_g , 图 1.1)^[4],对不能结晶的无规聚苯乙烯则仅有 T_g 转变(图 1.2)^[5]。

热力学上的状态转变,可分为一级、二级乃至 n 级^[6]。对自由能 F 而言,当选择温度 T 和压力 P 这两个强度因子作独立变数时,若 F 对 n 级次的导数在转变温度 T_{tr} 处出现不连续,且 $(n+1)$ 级次的导数变得无限时,则称为 n 级转变。例如,晶体的熔融和液体的沸腾等两相转变,体积 V 、热焓 H 以及熵 S 等在 T_{tr} 处出现不连续,而膨胀率 α 、比热 c_p 以及等温压缩率 κ 等在 T_{tr} 处出现无限,即属一级转变(图 1.3-a)。再如,单相内的有序-无序转变,铁磁性在居里点的消失,液氮在 2.2°K 时的转变等,由于 V, H, S 在 T_{tr} 处出现拐点,且二次导数 α, c_p 和 κ 在 T_{tr} 处出现不连续,故称为二级转变(图 1.3-b)。

高分子结晶的熔融,在 $V, H, S-T$ 曲线上于 $T_{tr} = T_m$ 处出现不连续,且两相处于平衡状态,故 T_m 转变属于一级转变。至于非晶高聚物的玻璃化过程(图 1.3-c),在 $V, H,$

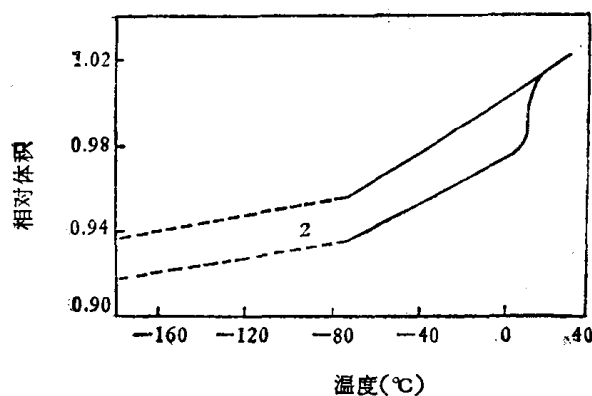


图 1.1 天然橡胶体积随温度的变化^[4].
1. 非晶; 2. 结晶.

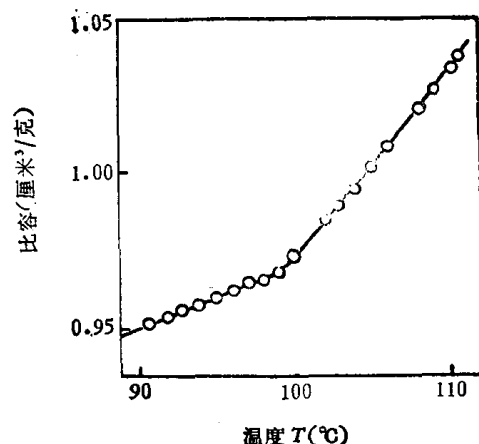


图 1.2 无规聚苯乙烯体积随温度的变化^[5].
 $M = 85000$; $T_g = 100^\circ\text{C}$.

$S-T$ 曲线上于 $T_{tr} = T_g$ 处出现拐点, 而在 $\alpha, c_p, \beta-T$ 曲线上出现不连续, 这和二级转变相似, 但两者又有所不同, 如在 $T < T_g$ 时的 α, c_p, β 值远小于 $T > T_g$ 时的值, 而二

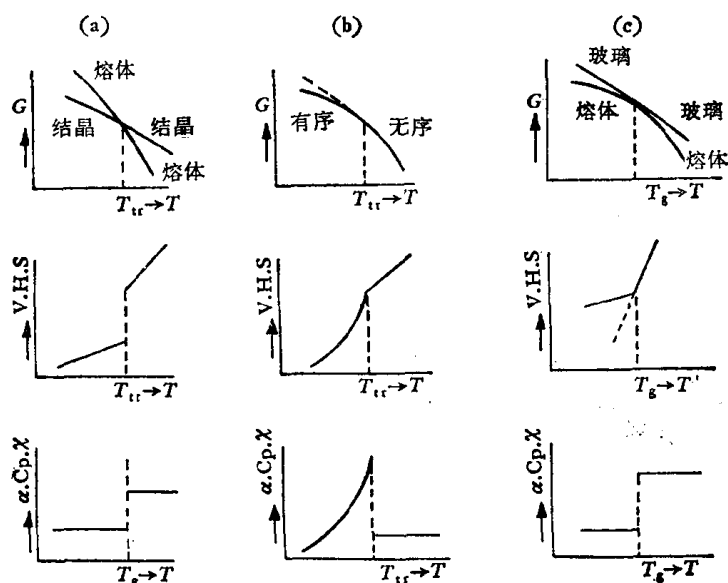


图 1.3 热力学转变的几种方式^[6].
(a) 一级转变; (b) 二级转变; (c) 玻璃化过程.

级转变则不是这样. 再有, T_g 值的测定还依赖于测定速率, 速率愈慢测得的 T_g 值愈低, 故在通常速率下测得的 T_g 并非真正的二级转变, 要在测试速率无限慢时才能测得到. 因此有人把玻璃化过程不视为热力学上的转变, 而视作受阻的动力学过程, 即具有松弛特征的过程.

无规的高分子链结构变成立构规整的结构后, 也具有结晶性能, 这使得兼具 T_g 和 T_m 两种转变的半晶高聚物品种增加到几十种. 同时, 发现冷却速率对这两种转变的影响极大. 对于许多能结晶的高聚物, 如天然橡胶及全同立构聚苯乙烯, 当冷却得足够快时, 可以完全避免结晶而可直接形成非晶玻璃. 在较低的冷却速率时, 则结晶程度和熔点都受到影响, 而大多数高聚物都具有最适结晶速率, 介于 T_g 与 T_m 两温度之间, 这可用晶核形成和结晶成长来解释. 此外, 冷却速率对玻璃化转变的影响则很简单, 观察到的 T_g 值

随冷却速率的增加而增高。这是速率过程的松弛特征,所测参数的数值仅与实验时标有关,当高分子构象重排的时标比所影响的物理性能的时标为长时,随着高分子链蠕动的减慢,本体就呈现玻璃样子。速率过程中的能垒是链段运动的链间阻碍和内旋转的势垒。

在这基础上,随着测试仪器的灵敏度和分辨率的提高,在低于 T_g 或 T_m 之下,继续发现了多次转变,一级的和二级的都有,从而构成了“多重转变和松弛”。能结晶的高聚物在低温时常发生次级转变,如反-1,4 聚丁二烯在 106°C 即低于 T_m 38°C 处有一种晶型转变^[7];结晶相中的二级转变将在以后提到。至于不能结晶的高聚物,在低于 T_g 的次转变,即使用膨胀计也能观察到,如聚甲基丙烯酸甲酯在比 T_g ($\sim 104^\circ\text{C}$) 为低时,在 $\sim 7^\circ\text{C}$ 和 $\sim 60^\circ\text{C}$ 时能观察到两个次转变,如图 1.4^[8]所示;其中还有冷却速率的影响,表示也具有松弛特征。

到了六、七十年代,随着耐高温高聚物材料(如聚酰亚胺, 500°C 时还很少分解)的发展,有的固态化学反应要在加工成型过程中进行,并能在多重转变中显现出来,但此时的分子运动已从物理转变转为化学转化了。

要研究这些转变和松弛的分子本质,还需要谱技术,如光谱、力谱、介电谱、核磁谱等,这些技术对高分子材料的动态性能可作为“探针”。其中,松弛方法特别有用,因为它能覆盖宽广的频率范围(20 个数量级),并能对不同的转变与松弛显示选择性的灵敏度。对高分子材料最适用的松弛技术主要有三种:

- (1) 力学和声学
- (2) 介电
- (3) 核磁共振(NMR)

从图 1.5 a, b, c 及 c' 中可看到几种频率下的松弛曲线^[9]。对某一给定高聚物的多重转变和松弛,把这三种方法的结果综合起来,就能使我们确认非晶态中或结晶高聚物内晶区和非晶区中的某种转变或松弛究竟属于哪种分子运动。从而就可以把宏观实验的松弛时间和各种分子运动的相关时间联系起来。例如,图 1.6 所示的是无规聚甲基丙烯酸甲酯的力学、介电、核磁综合转变与松弛谱^[10],显示 T_g 和在玻璃态中的两种次转变。这三种松弛过程似能在高温时汇合成一点,这表示在橡胶态时,所有这些分子运动都同时贡献给一个总的复杂松弛过程。

从创建高分子学说到现在已经历了半个世纪,转变与松弛现象及其分子本质的研究工作进行得相当广泛和深入。其中,Boyer 从四十年代到现在一直从事这方面的研究工作^[11],1966 年他概括成“多重转变与松弛”的概念,1973 年接受了金属学中的滞弹性(Anelasticity 概念),1975 年美国 Midland 大分子研究所为他举行了“转变和松弛的分子基础”的纪念报告会^[12]。此外,McCrumb 等三人(1967)首先写成了专著——“高分子固体的滞弹性和介电效应”^[13]。十年后,Hedvig 又写出了“高聚物的介电谱”^[14]。此外尚有许多

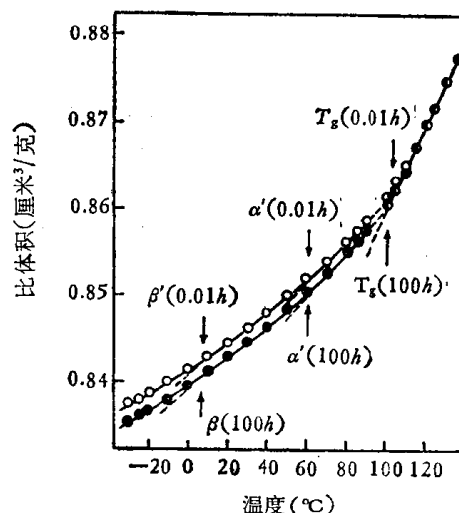


图 1.4 不结晶的无规聚甲基丙烯酸甲酯的体积-温度曲线^[8]。
三个转变温度: $T_g = 104^\circ\text{C}$, 60°C , 7°C 。

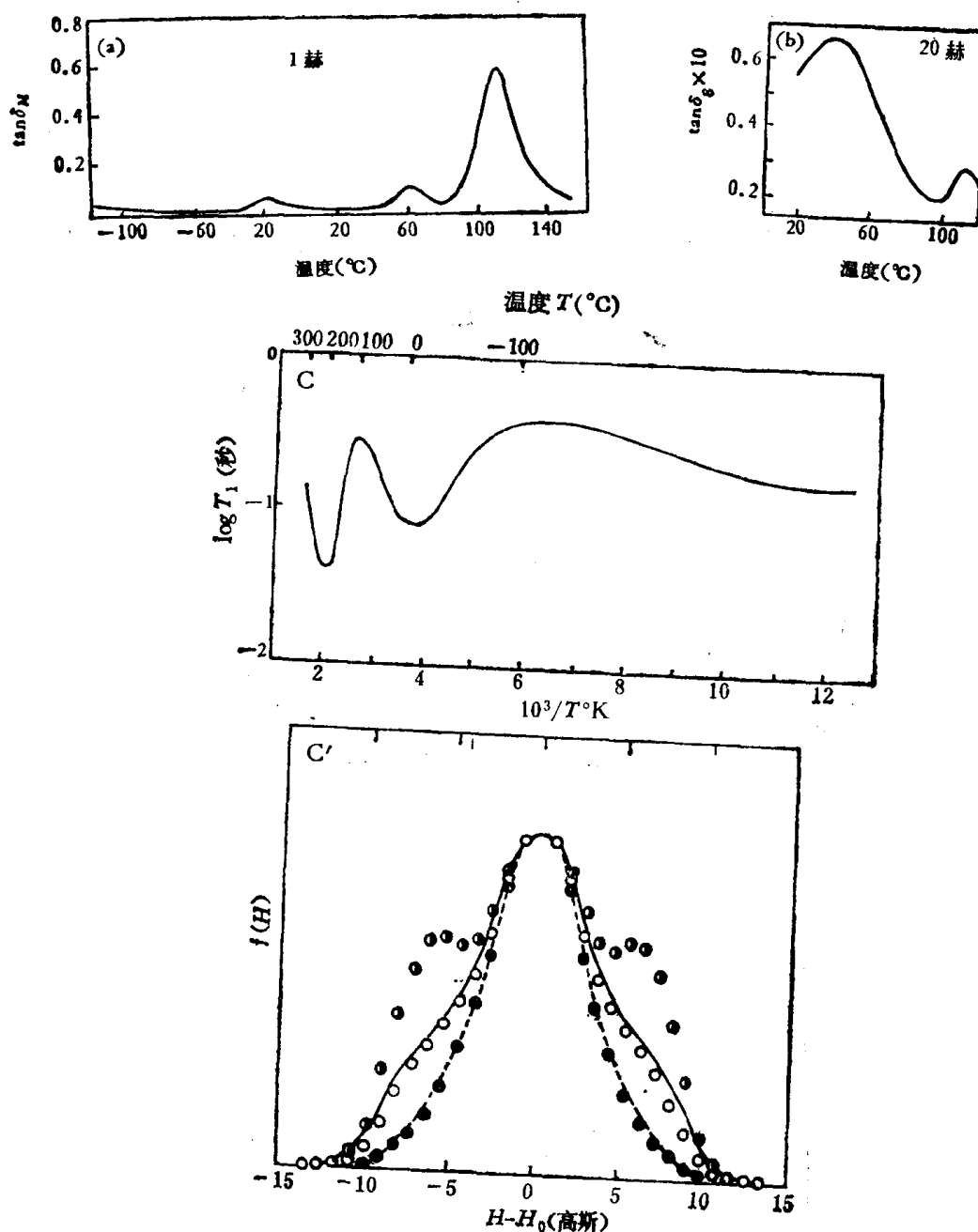


图 1.5 无规聚甲基丙烯酸甲酯的松弛曲线^[5]。
 (a) 粘弹内耗, $\tan \delta_M$ (1 赫); (b) 介电损耗, $\tan \delta_D$ (20 赫); (c) ^1H 自旋-晶格松弛时间 T_1 (30M 赫); (c') ^1H NMR 线宽 ($H-H_0$): $\bullet$ 300°K, $\circ$ 77°K, $\circ$ 刚性(计算值)。

有价值的总结,这里不再一一列举。在我国,过去也曾有人介绍过多重转变和松弛^[12]。有关高聚物中转变和松弛的数据,可查阅手册^[16]。

二、松弛谱的结构因素^[11-iv]

松弛谱既然是分子运动的一种表现方式,那末当然取决于结构。高聚物与其他材料在结构方面主要不同之点在下列三方面: 分子结构,如链结构,分子量等;超分子结构,比