

乙烯-丙烯酸共聚物非晶区结构和分子运动的 固体核磁共振研究*

赵辉鹏 林伟信 杨光 陈群**

(华东师范大学分析测试中心 教育部光谱学与波谱学重点实验室 上海 200062)

摘 要 利用固体高分辨 ^{13}C CP/MAS 和变温固体质子宽线技术对乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)非晶区的结构和分子运动进行了研究,结果发现,非晶区中羧基之间可以形成氢键,其数量随着共聚物中丙烯酸共聚单体含量的增加而增加,使得共聚物中非晶区分子运动能力随非晶区相对含量的增加而减弱,这是一种与一般的乙烯共聚物相反的变化趋势.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),表明非晶区中乙烯链段的运动同样受到氢键的束缚.随着温度的升高,羧基之间的氢键发生解离,非晶区的柔性增强.

关键词 乙烯-丙烯酸共聚物,非晶区,氢键,分子运动,核磁共振

乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)是乙烯和丙烯酸的共聚物,由于含有极性并可形成氢键的丙烯酸(AA)单元和非极性的乙烯链部分,因而具有与其它乙烯共聚物不同的特性和用途.例如,利用其结构特点,EAA可以被用做聚乙烯与其它材料复合的增容剂^[1,2],也可被用做复合包装或复合铝带的粘层^[3]等.徐端夫等^[4]曾利用红外光谱对EAA中AA部分的氢键相互作用对乙烯链结晶行为的影响做了研究.近年来人们越来越关注对高分子非晶结构的研究^[5,6],非晶区的局部有序结构以及刚性非晶等问题成为了高分子物理中新的研究热点.EAA非晶区分子运动受到由乙烯链形成的结晶区和形成于羧基之间的氢键相互作用共同影响,这两种因素尽管都对非晶区的分子运动起着制约作用,但其影响却是此消彼长,可以预期EAA中AA含量对非晶区分子运动能力的影响应该不同于其它乙烯共聚物.从分子水平上探讨AA含量对非晶区柔性的影响,将有助于深化对EAA体系结构与性能关系的认识.与X射线衍射等手段相比,固体核磁共振技术由于所反映的主要是局部的结构信息^[7],因而特别适合于非晶结构和分子运动的研究,事实上固体核磁共振技术已经开始在非晶高分子的研究中发挥重要作用^[8,9].

作为研究乙烯共聚物链结构与聚集态结构关

系系列工作的一部分^[10-14],本文拟通过固体高分辨碳谱和变温固体质子宽线谱技术对EAA体系中非晶区的结构和分子运动与AA含量的关系进行研究,以期对乙烯共聚物聚集态结构与链结构的关系有更全面的认识.

1 实验部分

1.1 样品及处理

实验样品为不同组成比的EAA共聚物和乙烯丙烯酸甲酯(EMA)共聚物,所有样品均购于Aldrich公司,EAA样品中AA的重量百分含量分别为10%(EAA10)、15%(EAA15)、20%(EAA20).依据Aldrich公司提供的产品参数和文献^[15]报道,它们的熔点分别为372、360、358 K.实验前分别经过等温结晶(ISO)和熔融淬火(MQ)处理.等温结晶处理方式是将样品在高于其熔点20℃左右的温度下熔融,再放入低于其熔点20℃烘箱中等温结晶120 h;而熔融淬火处理则将样品在高于其熔点20℃左右的温度下熔融,然后迅速投入液氮中淬火并粉碎.EMA样品中丙烯酸甲酯(MA)的重量百分含量分别为6.5%(EMA6.5)、9%(EMA9)、29%(EMA29),实验前经熔融淬火处理.

* 2002-10-09 收稿,2002-11-12 修稿;教育部优秀青年教师教学与科研奖励基金、上海市优秀学科带头人计划和“上海市重点学科计划”资助项目; ** 通讯联系人

1.2 NMR 实验

所用核磁共振谱仪为 Bruker 公司的 DSX-300, 固体高分辨碳谱实验均在室温下进行. ^1H 和 ^{13}C 的共振频率分别为 300.13 MHz 和 75.47 MHz, ^1H 与 ^{13}C 90° 脉冲宽度分别为 3.9 μs 和 4.1 μs , ^{13}C 交叉极化与魔角旋转 (CP/MAS) 实验和质子自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 测量时的交叉极化时间为 1 ms, ^{13}C 自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 测量时的交叉极化时间为 2 ms, 4 mm 转子的魔角旋转速度为 5 kHz, 弛豫延迟时间为 5 s. ^1H 宽线实验的变温范围为室温到 345 K, ^1H 90° 脉冲宽度为 2.5 μs , 弛豫延迟时间为 5 s. 谱图拟合采用 Bruker 公司的 Winfit 软件.

2 结果与讨论

2.1 CP/MAS 谱的分析

图 1 是等温结晶处理的 3 个 EAA 样品的 ^{13}C CP/MAS 谱, 依据 EAA 溶液碳谱^[16,17] 及其它乙烯共聚物 ^{13}C CP/MAS 谱^[11,12,18] 的谱峰归属对谱图进行了指认, 从图中可以观察到乙烯链部分的结晶峰 (Crystalline, δ 32.65)、非晶峰 (Amorphous, δ 30.33) 以及 AA 部分的甲基、亚甲基及羧基的峰. 由图可见, 随着共聚物中 AA 含量的增加, 乙烯链部分非晶峰强度明显提高, 表明非晶区含量逐渐增加, 熔融淬火的样品也有相同的变化趋势. 利用 Winfit 软件对谱图中乙烯链信号进行分峰拟合, 可得出结晶峰和非晶峰的相对百分含量, 结果如表 1 所示. 由表中数据可见, 在乙烯链信号中, 结晶部分含量随着 AA 含量的增加明显下降, 而非晶部分含量则明显上升, 表明随着共聚物中 AA 含量的增加, 乙烯链的结晶能力有所下降. 需要说明的是, 表 1 中结晶含量的数值代表的是乙烯链中结晶乙烯链的含量, 不直接对应于样品的结晶度.

Table 1 Computer-fitting results for ^{13}C CP/MAS spectra of ethylene segments of EAA copolymer samples

Samples	AA Content (Wt%)	Relative percentage of the crystalline and amorphous ethylene segments (%)			
		Isothermally crystallized (ISO)		Melt-quenched (MQ)	
		Crystalline	Amorphous	Crystalline	Amorphous
EAA10	10	77.7	22.3	62.7	37.3
EAA15	15	53.0	47.0	46.7	53.3
EAA20	20	44.6	55.4	36.3	63.7

据文献报道^[19], 在 310 K 时聚丙烯酸的 ^{13}C

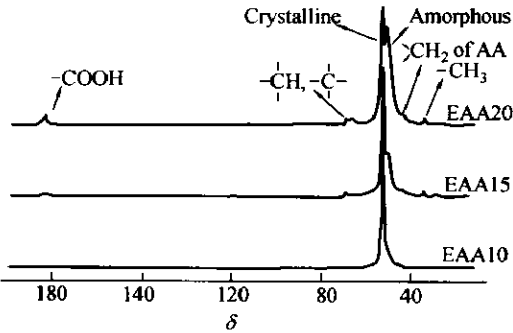


Fig. 1 ^{13}C CP/MAS spectra of isothermally crystallized EAA with different AA contents

CP/MAS 谱中的羧基信号包括两个交叠的峰, 其中位于低场和高场的分别是形成氢键和不形成氢键的羧基峰. 对 EAA20 的 ^{13}C CP/MAS 谱中的羧基峰进行拟合 (图 2), 也发现了类似的情况. 这说明 EAA 体系中 AA 的羧基之间也存在氢键相互作用, 使 EAA 中 AA 部分的羧基峰可分为低场 (I, $\delta = 184.2$) 和高场 (II, $\delta = 183.2$) 两个部分. 其中低场的部分对应于形成分子间或链段间氢键的羧基信号, 而高场的部分则对应于不形成氢键的羧基信号. 由于 AA 单元不能进入由乙烯链所形成的结晶区, 所以上述的氢键相互作用只存在于非晶区. 由表 1 数据还可发现, 等温结晶和熔融淬火的样品, 当 AA 含量相同时, 结晶乙烯链的含量相差不大, 这与一般的乙烯共聚物的行为是不同的^[10-12], 对这一现象的可能解释是: EAA 熔体中乙烯链的排列具有一定的有序性, 使得熔融淬火这种处理方式也可以导致较高的结晶度.

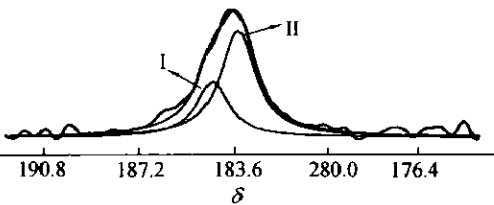


Fig. 2 The decomposed ^{13}C CP/MAS spectrum of the carboxyl group of isothermally crystallized EAA20 copolymer sample

2.2 变温质子宽线实验结果

质子宽线核磁共振是研究聚合物分子运动的有效手段, 其中一个很重要的方法就是研究线型、线宽的变化及其对温度的依赖性^[20-22], 利用线型、线宽的变化不仅可得出体系中分子运动的信息, 而且还可以间接地获得体系相结构的信息. 一

般来说,线宽较宽的组分对应于体系中较刚性的、运动能力较弱的部分;而线宽较窄的组分则对应于体系中较柔性的、运动能力较强的部分。

室温下组成比不同的 3 个熔融淬火 EAA 样品的质子宽线谱如图 3 所示,这些谱线都是由线宽较宽和线宽较窄两种组分构成的,利用 Winfit 软件对这些谱图进行分峰拟合,发现用线宽不同的两个洛伦兹线型进行拟合可以获得理想的拟合效果(图 4),通过拟合还可获得线宽不同的两个组分的相对百分含量,结果如表 2 所示。从表中可见,EAA20 谱图中宽线部分所占的比例比其它两个样品大,而根据 CP/MAS 谱的拟合结果,EAA20 样品乙烯链中非晶的相对含量比其它两个样品高,由此可以推断,室温下质子宽线谱中的宽线部分包含了结晶区和刚性的非晶区两部分的贡献,质子宽线谱中的窄线部分则是非晶区中柔性部分的贡献。EAA 中之所以存在刚性非晶区,我们认为 AA 之间的氢键相互作用对非晶区分子运动的约束所导致的。

由表 2 数据可见,无论样品处理方式如何,随着 AA 含量增加,不仅宽线部分含量逐渐增加,而且谱图中宽线和窄线部分的线宽都呈增加趋势。这两种变化趋势与一般乙烯共聚物的行为正好相反。对于共聚单体之间不存在特殊相互作用的乙烯共聚物体系而言,随着共聚单体含量增加,结晶度降低,非晶区柔性和含量都会增加^[14]。为了进

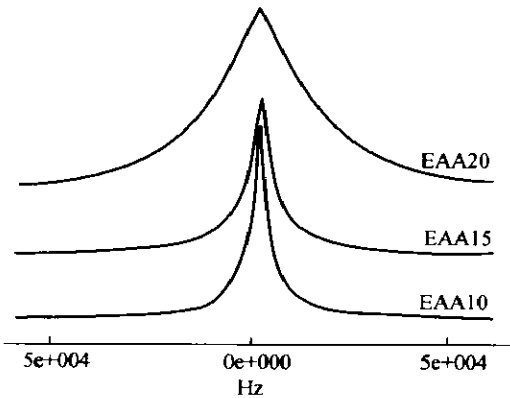


Fig. 3 Solid-state wide-line ¹H-NMR spectra of melt-quenched EAA copolymers with different AA content at room temperature

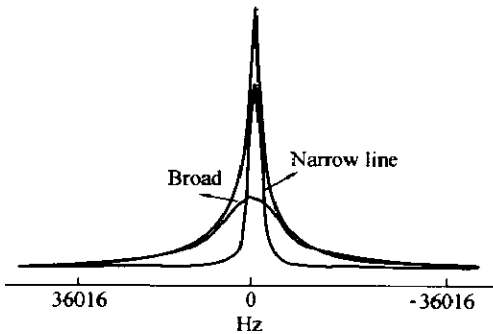


Fig. 4 The decomposed solid-state wide-line ¹H-NMR spectrum of melt-quenched EAA10 copolymer sample

Table 2 The computer-fitting results of solid-state wide-line ¹H-NMR spectra of EAA copolymer samples at room temperature

Samples	Isothermally crystallized (ISO)				Melt-quenched (MQ)			
	Component content (%)		Line widths(KHz)		Component content (%)		Line widths(kHz)	
	Broad line	Narrow line	Broad line	Narrow line	Broad line	Narrow line	Broad line	Narrow line
EAA10	70.5	29.5	26.3	2.8	69.0	31.0	13.9	2.2
EAA15	72.0	28.0	20.4	4.3	70.4	29.6	18.6	4.7
EAA20	91.7	8.3	33.9	8.8	90.2	9.8	36.8	8.7

一步说明 EAA 体系的特殊性,我们选择 EMA 样品进行了对比实验,EMA 与 EAA 的主要区别在于,MA 之间不存在氢键相互作用。图 5 即为熔融淬火的 EMA 系列样品室温下的质子宽线谱,显然随着 MA 含量增加,谱线整体线宽变窄,即体系的运动能力增强。这一结果,从一个方面说明造成 EAA 行为反常的原因在于 AA 之间的氢键相互作用。对 EAA 而言,随着 AA 含量增加,虽然体系的结晶区中乙烯链段含量降低,结晶区对非晶区分子运动能力的束缚下降,但是由于 AA 之间形成氢键的可能性增加,分子间或链段间氢键相互作

用对非晶区分子运动的影响增大,使得非晶区分子运动能力不仅没有增强,反而有所下降;同时,非晶区中分子运动受到更大束缚的部分,即刚性非晶区的含量也随之增加。

等温结晶 EAA20 质子宽线谱随温度的变化如图 6 所示。由图中可以发现两个现象:(1) 谱线中窄线部分相对含量随温度升高逐渐增加;(2) 窄线部分线宽逐渐变窄。而 EAA20 的熔点在 358 K 左右,实验温度低于 EAA20 的熔点。因此第一个现象产生的主要原因,不应该是结晶的熔融,而应该是刚性非晶区随温度升高逐渐转化为柔性

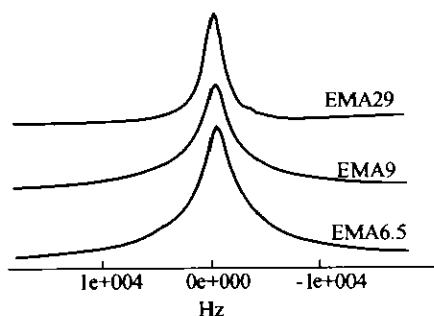


Fig. 5 Solid-state wide-line ^1H -NMR spectra of melt-quenched EMA copolymers with different MA content at room temperature

非晶区.由于刚性非晶区是与AA间氢键相对应的,所以对第一个现象的合理解释应该是羧基间的氢键随着温度升高,逐渐发生了解离.红外研究的结果^[4]表明在323 K附近该共聚物的氢键会发生解离,这与我们的分析显然是一致的.第二个现象产生的原因,我们认为有两点:(1) 温度升高所导致的分子运动能力的自然增强;(2) 氢键的逐步解离使得非晶区分子运动受到的束缚降低.图7是通过拟合获得的等温结晶样品窄线部分的线宽随温度的变化.显然AA含量越高,窄线部分信号的线宽随温度升高而降低的速率越大,表明非晶区的运动能力随温度升高而增强的越多.其原因在于共聚物中AA含量越高,随着氢键的解离,非晶区分子运动所受到的束缚作用降低的越快,从而使窄线部分的线宽随温度的变化也越快.

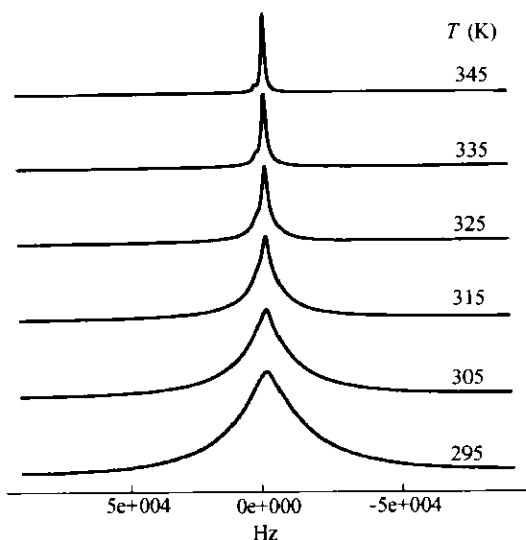


Fig. 6 Variable temperature solid-state wide-line ^1H -NMR spectra of isothermally crystallized EAA20 copolymer sample

2.3 弛豫时间的测量

为了进一步研究共聚物中非晶区乙烯链段的

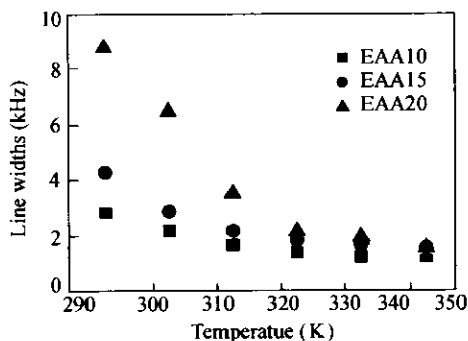


Fig. 7 The line widths of the narrow line of isothermally crystallized EAA versus temperature

分子运动能力,我们对EAA非晶区乙烯链段的 ^1H 自旋-自旋弛豫时间(T_2)进行了测量. ^1H T_2 反映的是较低频率范围内的分子运动状况,较长的 T_2 一般对应于运动能力较强的柔性区域,较短的 T_2 一般对应于运动能力较弱的刚性区域.质子 T_2 测定采用的脉冲序列^[8]如图8所示,经过不同的弛豫延迟时间后, ^1H 信号通过交叉极化传递到 ^{13}C 通道,从而获得经过 ^1H T_2 弛豫调制的 ^{13}C 信号,通过对谱图进行拟合,即可选择性地获得非晶区乙烯链段的 ^1H T_2 .EAA非晶区中乙烯链段所对应的 ^1H T_2 的测定结果如表3所示.用同样方法测量得到熔融淬火的线性低密度聚乙烯非晶区对应的 ^1H T_2 约为28 μs ,相对于该数值,由表3可见,EAA非晶区乙烯链段的 ^1H T_2 普遍比较短,表明EAA样品非晶区乙烯链段比较刚性,这说明羧基之间的氢键相互作用对非晶区中乙烯链段的运动能力也有明显的约束作用.总体上看,无论样品处理方式如何,EAA20非晶区乙烯链部分的 ^1H T_2 都明显短于其它两个样品,表明非晶区中乙烯链段部分的低频运动能力受到AA含量的直接影响.

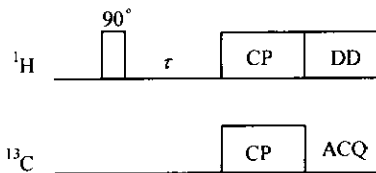


Fig. 8 Pulse sequence used for measuring ^1H T_2

除 ^1H T_2 之外,我们还对EAA的 ^{13}C 自旋-晶格弛豫时间(T_1)进行了测量, ^{13}C T_1 反映的主要是较高频率范围内(频率为几十到几百兆赫兹)分

子的运动情况^[7,23]。¹³C T_1 测量采用 Torchia^[24] 脉冲序列, 以此方法可以选择性的得到非晶区乙烯链段的¹³C T_1 测定的结果如表 3 所示。由表中数据可见, ¹³C T_1 的值随 AA 含量的变化没有明显的

Table 3 ¹³C T_1 and ¹H T_2 values of ethylene segment in the noncrystalline region of EAA copolymer

Samples	Isothermally crystallized (ISO)		Melt-quenched (MQ)	
	¹³ C T_1 (s)	¹ H T_2 (μ s)	¹³ C T_1 (s)	¹ H T_2 (μ s)
EAA10	0.31	20.23	0.26	19.10
EAA15	0.31	18.04	0.28	23.10
EAA20	0.28	14.48	0.30	13.25

变化, 这表明尽管在低频范围内, AA 之间的氢键相互作用对非晶区分子运动有明显的约束, 但在较高的频率范围内, AA 含量的高低对非晶区中乙烯链段的分子运动能力没有明显影响。

总之, 通过本文的研究发现, EAA 非晶区分子运动随共聚单体含量变化的规律异于一般的乙烯共聚物, 由于 AA 的羧基之间可以形成分子间或者是链段间氢键, 氢键对 EAA 非晶区分子运动有着明显的制约作用, 随着 AA 含量的增加, 非晶区中形成氢键的数量增加, 所以尽管样品中结晶部分乙烯链段含量下降, 样品的刚性程度不仅没有降低, 反而有所上升; 氢键相互作用对非晶区低频分子运动有明显的束缚作用, 但对于乙烯链的局部高频分子运动则无明显影响。上述结果表明, 决定 EAA 刚性的因素不仅仅是结晶部分乙烯链段含量, 还应该包括氢键相互作用; 这意味着单纯通过增加 AA 含量以期达到增强 EAA 柔性目的的方法并不是完全可行的。

REFERENCES

1 Shogren R L, Thompson A R, Feelker F C, Harry-O'kuru R F, Gordon S H, Gould J M. J Appl Polym Sci, 1992, 44: 1971 ~ 1978
2 Xu Shengqing(徐胜清), Tang Tao(唐涛), Huang Baotong(黄葆同), Yin Cuimei(殷翠梅). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1998, 56: 445 ~ 452
3 Hjertberg T, Lakso T E. J Appl Polym Sci, 1989, 37: 1287 ~ 1297
4 Lang N, Xu Y Z, Wu J G, Feng W, Weng S F, Xu D F. Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP), 2000, 16: 3627 ~ 3630
5 Cheng S Z D, Li C Y, Calhoun B H, Zhu L, Zhou W W. Thermochimica Acta, 2000, 355: 59 ~ 68
6 Alsleben M, Schick C. Thermochimica Acta, 1994, 238: 203 ~ 227
7 McBrierty V J. Polymer, 1974, 15: 503 ~ 520
8 Chen Y, Yang G, Chen Q. Polymer, 2002, 43: 2095 ~ 2099
9 Ma L, Bin Y, Sakai Y, Chen Q, Kurosu H, Matsuo M. Macromolecules, 2001, 34: 4802 ~ 4814
10 Zhang Q J, Lin W X, Chen Q, Yang G. Macromolecules, 2000, 33: 8904 ~ 8906
11 Lin W X, Zhang Q J, Yang G, Chen Q. J Mol Struct, 2002, 602 ~ 603: 185 ~ 190
12 Luo H J, Chen Q, Yang G, Xu D F. Polymer, 1998, 39: 943 ~ 947
13 Chen Q, Luo H J, Yang G, Xu D F. Polymer, 1997, 38: 1203 ~ 1205
14 Zhang Q J, Lin W X, Yang G, Chen Q. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2002, 40: 2199 ~ 2207
15 Nuño-Donlucas S, Puig J, Katime I. Macromol Chemi and Phys, 2001, 202: 3106 ~ 3111
16 Randall J C, Ruff C J, Kelchtermans M, Gregory H. Macromolecules, 1992, 25: 2624 ~ 2633
17 Randall J C, Ruff C J, Kelchtermans M. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 1991, 110(12): 543 ~ 552
18 Kitamaru R, Horii F, Murayama K. Macromolecules, 1986, 19: 636 ~ 643
19 Miyoshi T, Takegoshi K, Hikichi K. Polymer, 1997, 38: 2315 ~ 2320
20 Packer K J, Pope J M, Yeung R R. J Polymer Sci, Part B: Polym Phys, 1984, 22: 589 ~ 616
21 Kitamaru R, Horh F, Hyon S H. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1977, 15: 821 ~ 836
22 Yang G, Chen Q, Wang Y S, Yang C Z, Wu X W. Chinese J Polym Sci, 1994, 12(4): 302 ~ 308
23 Wang Yuanshen(王源身). Chinese Journal of Magnetic Resonance(波谱学杂志), 1995, 12: 439 ~ 444
24 Torchia D A. J Magn Reson, 1978, 30: 613 ~ 616

THE STRUCTURE AND MOBILITY OF THE NONCRYSTALLINE REGION OF
ETHYLENE-ACRYLIC ACID COPOLYMERS AS STUDIED BY ^{13}C
CP/MAS AND VT ^1H WIDELINE NMR SPECTROSCOPY

ZHAO Huipeng, LIN Weixin, YANG Guang, CHEN Qun

(*Department of Physics & the Key Laboratory of Education Ministry for Optics and
Magnetic Resonance Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062*)

Abstract A series of ethylene-acrylic acid copolymers either isothermally crystallized or melt-quenched were studied by ^{13}C CP/MAS and variable-temperature ^1H wide-line NMR spectroscopy, with the emphasis on the mobility of the noncrystalline region. It is found that with the increase of the comonomer (acrylic acid) content, the chain mobility of the noncrystalline region decreases, while the content of the noncrystalline ethylene segments increases. Such an extraordinary observation can be explained by the fact that the hydrogen bonds formed between the carboxyl groups in the noncrystalline region increases with increasing the acrylic acid content. An indirect measurement of ^1H spin-spin relaxation time by employing a modified ^{13}C CP/MAS pulse sequence suggests that the mobility of the noncrystalline ethylene segments is greatly restricted by the hydrogen bonding interactions.

Key words Ethylene-acrylic acid copolymers, Noncrystalline region, Hydrogen bonding, NMR