

拉伸状态下弹性聚醚酯聚集态结构和分子运动的 固体高分辨核磁共振研究*

林伟信 张莉莉 张惠平 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 用固体高分辨核磁共振碳谱方法对不同拉伸比的聚醚酯嵌段共聚物的聚集态结构和分子运动进行了研究,发现共聚物中的聚四氢呋喃(PTMO)链段在拉伸比为2.0时开始就出现结晶,且结晶度和晶片厚度都随着拉伸比增加而明显增加,而样品中未结晶部分的高频分子运动随拉伸比的变化则不明显,拉伸导致的PTMO结晶主要发生在“纯”的PTMO非晶区.通过 ^1H 自旋扩散实验,估算出在拉伸比为4.0倍时,PTMO非晶区与结晶区的界面层厚度为1.1 nm,PTMO非晶区与硬段的结晶区的界面厚度约为3.1 nm.

关键词 聚醚酯, 原位拉伸, 固体高分辨核磁共振, 聚集态结构, 分子运动

一种聚醚酯类嵌段共聚物(4GT-PTMO)是由对苯二甲酸与1,4-丁二醇连接得到的4GT和对苯二甲酸及聚四氢呋喃(PTMO)无规共聚而成,作为一种具有重要工业价值的热塑性弹性体,聚醚酯类共聚物的微观相结构以及结构与性能的关系受到广泛的关注和研究^[1-17].

在以往的工作中,人们一般认为聚醚酯由结晶和非晶两相组成,结晶相由“硬段”4GT构成,非晶相则由PTMO和非晶的4GT均匀混合而成.最近, Schmidt等^[12]通过采用固体高分辨碳谱中的弛豫时间测量,发现非晶区同样存在相分离,即存在PTMO聚集相和4GT/PTMO混合相; Gabriëls^[13]等通过固体核磁共振碳谱、红外、DSC和TEM等多种方法进一步证明,非晶区由运动能力较弱的4GT/PTMO混合相以及运动能力较强的PTMO聚集相组成,其相分离的程度取决于“软段”长度和组成,拉伸情况下非晶区会出现结晶且相分离加剧.沈德言等^[14,15]曾通过红外的研究认为拉伸过程中“软段”的结晶主要是由于拉伸造成了聚醚酯共聚物中的“软段”结晶熔点下降所致. Litvinov^[16]等通过 ^1H 两维双量子NMR实验证实PTMO/4GT混合相的相尺度在0.5 nm以下.

对4GT-PTMO在拉伸状态下聚集态结构进行研究,对于揭示其聚集态结构与宏观弹性性能的关系有着重要的意义. Schmidt等^[12]通过对拉伸状态下样品的核磁共振观察发现随着拉伸比的增加“软段”出现结晶且“硬段”和“软段”表现出取向,

“软段”结晶度和拉伸比近似呈线性关系. 本文在前人对4GT-PTMO聚集态结构研究的基础上,通过固体高分辨核磁共振碳谱技术进一步深入研究了4GT-PTMO在拉伸状态下的聚集态结构变化.

1 实验部分

1.1 样品

实验中所用的样品为东华大学李光教授合成的4GT-PTMO₂₀₀₀^[17],是4GT和PTMO的无规共聚物,其中PTMO的分子量为2000 g/mol,经溶液氢谱测定,4GT和PTMO链段摩尔组成比分别为79.9%和20.1%. 原始样品经水浸泡48 h以去除表面残余溶剂,在真空干燥箱中室温(20℃,以下同)条件下晾干. 在室温条件下,固定丝状样品一端,另一端加拉力缓慢拉伸到一定的长度,在保持拉伸比不变的情况下,将样品绕到本实验室开发的专用原位拉伸装置上,直至样品填满凹槽并加纯聚四氟乙烯胶带固定. 由于该装置是由 Al_2O_3 圆柱通过去除对称两侧及上下表面部分制作而成凹槽,因此仍能保证该装置和魔角转子之间的较大接触面,且又能满足装样要求,保证了样品在转子中固定后不至于滑脱. 实验时拉伸装置的轴心和转子的轴心是重合的,样品的拉伸方向和魔角方向一致. 拉伸比为拉伸后与拉伸前的长度之比,得到拉伸比分别为1.0、2.1、3.0和4.0等4个原位拉伸的样品,样品制备后即放入4 mm核磁转

* 2004-03-14 收稿, 2004-05-25 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20174010)和上海市科委重大基础研究项目(04DZ14002)资助课题;

** 通讯联系人

子中进行固体高分辨核磁共振实验。

1.2 核磁共振实验

所有的实验都在 Bruker DSX-300 核磁共振谱仪上进行,¹³C 和¹H 的共振频率分别为 47.47 MHz 和 300.13 MHz,实验温度为室温,¹³C 和¹H 的 90° 脉冲宽度分别为 4.3 μs 和 4.5 μs,弛豫延迟时间为 5 s,转子转速为 5~6 kHz,实验的累加次数视样品的信号强度而定.谱图分峰拟合采用的是 Bruker 公司的 Winfit 软件。

2 结果与讨论

图 1 为未拉伸的 4GT-PTMO₂₀₀₀ 样品的¹³C 交叉极化/魔角旋转/高功率去偶(CP/MAS)谱及其详细归属^[9-13,16].谱峰(δ = 65.2)和(δ = 70.7)分别对应于“硬段”和“软段”PTMO 中的—OCH₂—信号,谱峰(δ = 26.9)对应于“硬段”和“软段”中不邻氧的 CH₂ 信号.图 2 为不同拉伸比样品的¹³C CP/MAS 谱.如虚线所示,随着拉伸比的增加,在—OCH₂—信号的低场位置,出现了一个新的信号(δ = 72.2),在不邻氧的 CH₂ 的低场位置则出现了一个肩膀,这两个新的信号的相对强度都随拉伸比的增加而逐渐增加.这两个新增加信号的化学位移与 Lillya^[11] 和 Schmidt^[12] 等所报道的 PTMO“软段”结晶峰的化学位移是一致的,因此,这两个新增信号分别对应于结晶的 PTMO 中邻氧和不邻氧的 CH₂ 信号.由于 δ = 72.2 的信号与 δ = 70.7 的信号交叠较少,故本文后面的讨论将主要围绕对这两个峰的分析展开.因为 δ = 72.2 和 δ = 70.7 两峰分别对应于“软段”PTMO 中—OCH₂—的结晶和非晶信号,所以通过对谱图的分峰拟合可得 PTMO 半定量的结晶度数据,图 3 为不同拉伸比样品中 PTMO 半定量的结晶度随拉伸比的变化.显然在拉伸比为 2.0 附近,“软段”即开始出现结晶,且结晶的相对含量随拉伸比迅速增加。

为了阐明“软段”结晶结构,分析拉伸对“软段”分子运动的影响,采用 Torchia 脉冲序列^[18]对样品的¹³C T₁ 进行了测定.图 4 是拉伸比为 4.0 样品—OCH₂—信号的弛豫堆积图.从图中可以看出,“软段”非晶峰在 1.0 s 左右时基本消失,而结晶峰在 20 s 后仍然有较强的信号.对“软段”结晶和非晶信号分峰拟合得结晶和非晶的¹³C T₁,结果如表 1 所示.显然,随拉伸比的增加,“软段”结晶¹³C T₁ 总体有增加的趋势,且在拉伸比为 3.0

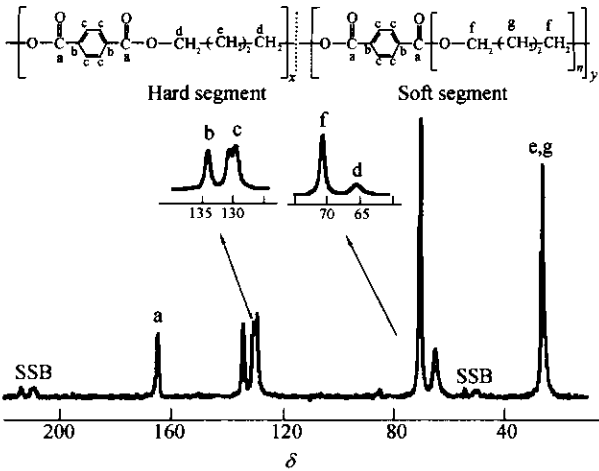


Fig. 1 ¹³C CP/MAS spectrum of the unstretched 4GT-PTMO₂₀₀₀ sample and its assignments, where SSB denotes the signal of spinning side band

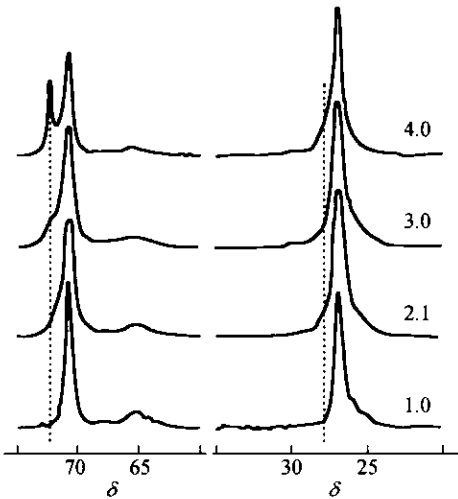


Fig. 2 ¹³C CP/MAS spectra of 4GT-PTMO₂₀₀₀ with different draw ratios

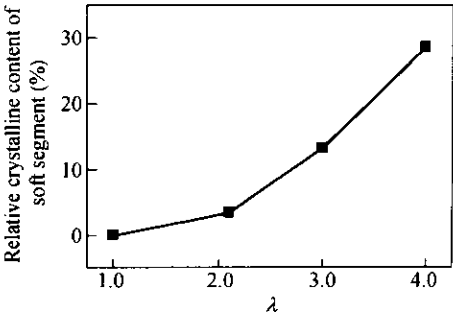


Fig. 3 The relative content of the crystalline part of PTMO with different draw ratios

和 4.0 的情况下,表现为双指数弛豫,即结晶区存在两个¹³C T₁,其中较长 T₁ 的数值随拉伸比增加

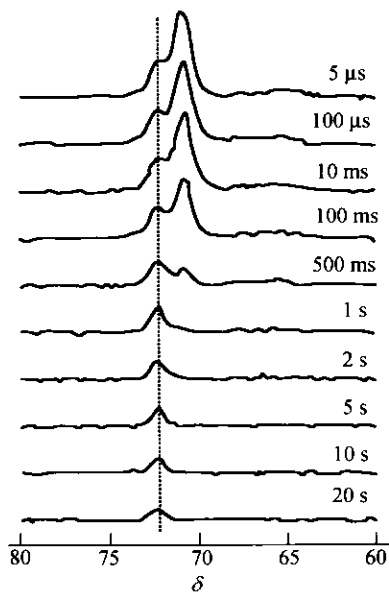


Fig. 4 Stacked plot of ^{13}C -NMR spectra for 4GT-PTMO₂₀₀₀ with the draw ratio of 4.0 measured by Torchia's pulse sequence

而快速增加. 这样的弛豫行为与乙烯共聚物^[19]相类似, 参考乙烯共聚物的结果可知, 两种弛豫速度分别对应于结晶本体以及界面, T_1 数值随拉伸比增加而增加的现象表明 PTMO 的晶片厚度随拉伸比增加而明显增加. 从表 1 还可发现, 拉伸后的“软段”非晶区 ^{13}C T_1 只有较小的变化, 说明拉伸虽造成了“软段”结晶, 但对于其它非晶部分的高频分子运动没有明显影响.

Table 1 ^{13}C T_1 s of PTMO segment for 4GT-PTMO₂₀₀₀ sample with different draw ratios

λ	T_1 (s)		
	Crystalline		Amorphous
1.0	—	—	0.25
2.1	4.3	—	0.27
3.0	28.5	0.84	0.27
4.0	114.6	0.69	0.27

质子自旋-自旋弛豫时间 T_2 是另一种反映分子运动状况的重要核磁共振参数. 本文利用在交叉极化前加一个可变时间窗, 然后通过观察交叉极化后的一OCH₂—的 ^{13}C 信号来间接检测 ^1H T_2 ^[20], 以研究体系中的分子运动情况. 表 2 是不同拉伸比下 PTMO 结晶和非晶区的 ^1H T_2 以及在两相之中—OCH₂—质子的相对含量. 显然随拉伸比增加, PTMO 结晶的 ^1H T_2 有一定下降, 说明拉伸比的增加使得结晶区结构趋于完善. PTMO 非

晶区 ^1H T_2 表现为明显的双指数弛豫, 即存在 ^1H T_2 相对较长的柔性组分和相对较短的刚性组分, 分别对应于未结晶的 PTMO 部分和相对刚性的 4GT/PTMO 混合部分. 从表中还可发现, 非晶区中刚性组分相对含量随拉伸比增加而单调增加. 对这一现象可能的解释是, 随着拉伸比的增加, 本来柔性的 PTMO 部分逐步转化为结晶, 因而含量逐渐少, 而与 4GT 混合在一起的 PTMO 的含量不变, 从而使得非晶的 PTMO 中刚性组份相对含量逐渐增加. 这一现象表明, 拉伸导致的结晶应该主要发生在柔性的 PTMO 部分. 意外的是, 随着拉伸比的增加, 非晶的 PTMO 两个 ^1H T_2 总体上都呈现了增加的趋势, 表明随着拉伸比的增加, 非晶的 PTMO 的分子运动能力反而有所增加, 这可能是由于拉伸引起分子链解缠所致.

Table 2 ^1H T_2 s of PTMO segment for 4GT-PTMO₂₀₀₀ sample with different draw ratios

λ	Crystalline region	T_2 (μs)		
		Amorphous	Region	Content of shorter T_2 component in Amorphous region (%)
1.0	—	21.3	218.2	25.5
2.1	16.2	22.6	281.0	35.7
3.0	15.9	22.8	204.1	40.0
4.0	12.8	33.1	360.6	47.5

为更直观的验证以上结构, 采用了拉伸比为 4.0 样品进行自旋扩散实验^[21]. 所用脉冲序列基于 Goldman-Shen 序列^[22] 及交叉极化技术, 其工作原理是在质子通道上加上 1 个 90° 脉冲, 将磁化矢量扳到 XY 平面, 等待 60 μs 的时间, 使质子的磁化矢量发生弥散. 由于 ^1H T_2 很短, 结晶区 (包括“硬段”的结晶和拉伸导致的 PTMO 的结晶) 磁化矢量将在这段时间内完全弛豫, 而非晶区磁化矢量因 ^1H T_2 较长而被部分保留, 因此在 60 μs 之后体系中仅留下非晶区的部分磁化矢量; 第二个 90° 脉冲后, 残余磁化矢量被扳回 Z 方向, 而后体系开始发生 ^1H 间的自旋扩散, 在扩散一定时间后, 磁化矢量被再次扳到 XY 平面中, 经交叉极化, 磁化矢量的分布状况被传递到 ^{13}C , 通过分辨率较高的碳谱即可监控不同扩散时间条件下体系中磁化矢量的分布状况. 如图 5 虚线所示, 随着自旋扩散时间的增加, PTMO 结晶区信号从零开始逐渐增加, 通过拟合后可得不同组分的信号强度随扩散时间的变化.

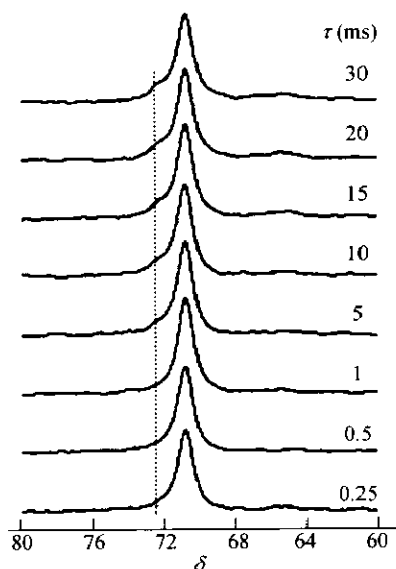


Fig. 5 Stacked plot of ^{13}C -NMR spectra for 4GT-PTMO₂₀₀₀ with the draw ratio of 4.0 measured by a Goldman-Shen's and CP combined pulse sequence, where the dashed line denotes the crystalline signal of PTMO segment

如上所述,拉伸后 PTMO-4GT 样品的聚集态结构非常复杂,至少存在 4 种不同的区域,即硬段的结晶区、PTMO 的结晶区、PTMO 的非晶区以及 PTMO 与 4GT 混杂的非晶区.通过自旋扩散实验观察质子磁化矢量在不同区域中的扩散过程,可以对这些区域的尺寸和分布进行半定量或者是定性分析.图 6 中所示分别为拉伸比为 4.0 的样品中“硬段”羰基与 PTMO 结晶信号强度随扩散时间的平方根的变化曲线.显然随着扩散时间的增加,PTMO 结晶信号的变化在 A 点($\tau_A = 1.2$ ms)附近存在一个转折,之前信号几乎没有变化,此后信号开始快速增加,该转折点 A 对应于质子磁化矢量扩散通过 PTMO 结晶与非晶界面的时间^[21],在 1.2 ms 之后,磁化矢量扩散进入 PTMO 结晶相本体,结晶信号开始快速增加.如图 6 所示,在自旋扩散时间为零或很短的情况下,羰基的信号已经有相当的强度,造成这一现象的原因如下.由表 2 可知,当拉伸比为 4.0 时,PTMO 与 4GT 混杂区的 ^1H T_2 为 33.1 μs ,60 μs 的弥散时间不足以使这部分质子的磁化矢量完全消失,所以在自旋扩散时间为零或很短的情况,羰基的信号主要对应于非晶的 PTMO 与 4GT 混杂区的羰基.随着扩散时间的增加,羰基信号的变化同样存在一个转折点 A'($\tau_{A'} = 9.2$ ms),在此之前,信号缓慢增加,此后羰基信号开始快速增加.该转折时间 A'对应

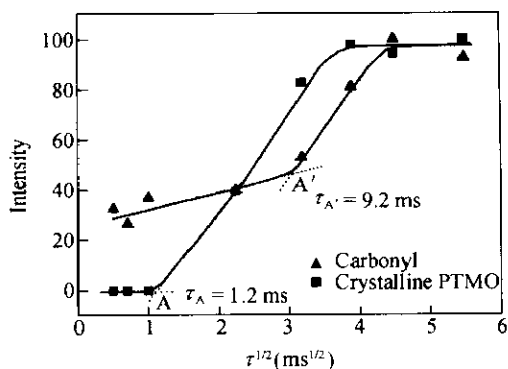


Fig. 6 The intensity of the crystalline PTMO and the carbonyl group signals against the square root of spin diffusion time

于磁化矢量扩散通过 PTMO 非晶区与 4GT 结晶区的界面所需要的时间.按照界面层厚度的计算公式^[23]:

$$L_c^2 = \frac{4}{3} D\tau$$

L_c 为结晶厚度, D 为自旋扩散系数,一般聚合物结晶的 D 值约为 0.8 nm^2/ms ^[23,24], τ 为自旋扩散时间,由该公式可估测出 PTMO 非晶区与结晶区以及 PTMO 非晶区与 4GT 结晶区界面层的厚度分别约为 1.1 和 3.1 nm.拉伸对于 PTMO 链段的影响可能有两种,一种是有些 PTMO 因拉伸而结晶,有些则不受影响;另一种则是所有的 PTMO 链段都受到拉伸的影响,每条链段都因为拉伸而发生部分结晶,从观察到的现象来看,显然后者更符合实验结果.因为否则体系中就可能存在若干不与 PTMO 结晶区相邻的 PTMO 非晶区,从这样的 PTMO 非晶区扩散到 PTMO 结晶区将需要更多的时间.由于所研究的体系为多组分体系,无法直接从扩散曲线直接估算出 PTMO 结晶区与 4GT 结晶区的晶片厚度.

综上所述,(1)拉伸会导致 PTMO 的结晶,结晶度和晶片厚度都随着拉伸比增加而增加,拉伸导致的结晶主要发生在“纯”的 PTMO 非晶区;(2)拉伸对于体系中未结晶部分的高频分子运动没有明显的影响;(3)拉伸比为 4.0 的样品中,PTMO 非晶区与其结晶区以及 PTMO 非晶区与 4GT 结晶区的界面层厚度分别为 1.1 和 3.1 nm,拉伸对于 PTMO 链段的影响应该是均匀的.

致谢 感谢东华大学李光老师提供聚酯酯样品.

REFERENCES

- 1 Seymour R W, Overton J R, Corley L S. *Macromolecules*, 1975, 8: 331 ~ 335
- 2 Schen M, Mehra U, Niinomi M, Koberstein J T, Cooper S L. *J Appl Phys*, 1974, 45: 4182 ~ 4189
- 3 Lilaonitkul A, West J C, Cooper S L. *J Macromol Sci Phys*, 1976, B12: 563 ~ 597
- 4 Matsuo M, Geshi K, Moriyama A, Sawatari C. *Macromolecules*, 1982, 15: 193 ~ 202
- 5 Vallance M A, Cooper S L. *Macromolecules*, 1984, 17: 1208 ~ 1219
- 6 Sawatari C, Iida M, Matsuo M. *Macromolecules*, 1984, 17: 1765 ~ 1773
- 7 Miller J A, McKenna J M, Pruckmayr G, Epperson J E, Cooper S L. *Macromolecules*, 1985, 18: 1727 ~ 1736
- 8 Stevenson J C, Cooper S L. *Macromolecules*, 1988, 21: 1309 ~ 1316
- 9 Jelinski L W, Schilling F C, Bovey F A. *Macromolecules*, 1981, 14: 581 ~ 586
- 10 Jelinski L W, Dumais J J, Engel A K. *Macromolecules*, 1983, 16: 403 ~ 409
- 11 Lillya C P, Baker R J, Hütte S, Winter H H, Lin Y G, Shi J F, Dickinson L C, Chien J C W. *Macromolecules*, 1992, 25: 2076 ~ 2080
- 12 Schmidt A, Veeman W S, Litvinov V M, Gabriëse W. *Macromolecules*, 1998, 31: 1652 ~ 1660
- 13 Gabriëse W, Soliman M, Dijkstra K. *Macromolecules*, 2001, 34: 1685 ~ 1693
- 14 Shen Deyan(沈德言), Xu Duanfu(徐端夫), Wen Zaiqing(闻再庆), Xu Genbao(徐根宝). *Polymer Communications (高分子通讯)*, 1981, (3): 200 ~ 205
- 15 Wen Zaiqing(闻再庆), Shen Deyan(沈德言), Zhao Hengqi(赵恒奇). *Chinese Journal of Polymer Science*, 1988, 6: 325 ~ 331
- 16 Litvinov V M, Bertmer M, Gasper L, Demco D E, Blmüth B. *Macromolecules*, 2003, 36: 7598 ~ 7606
- 17 Chen Ji(陈吉), Pan Hongxia(潘红霞), Li Guang(李光), Jiang Jianming(江建民). *China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业)*, 2002, 25: 20 ~ 23
- 18 Torchia D A. *J Magn Reson*, 1978, 30: 613 ~ 616
- 19 Lin W X, Zhang Q J, Yang G, Chen Q. *J Mol Struct*, 2003, 655: 37 ~ 45
- 20 Zhao Huipeng(赵辉鹏), Lin Weixin(林伟信), Yang Guang(杨光), Chen Qun(陈群). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 631 ~ 636
- 21 Schmidt-Rohr K, Spiess H W. *Multidimensional Solid-state NMR and Polymers*. London: Academic Press, 1994. 402 ~ 439
- 22 Goldman M, Shen L. *Phys Rev*, 1966, 144: 32 ~ 333
- 23 Havens J R, VanderHart D L. *Macromolecules*, 1985, 18: 1663 ~ 1676
- 24 Clause J, Schmidt-Rohr K, Spiess H W. *Acta Polymer*, 1993, 44: 1 ~ 17

INVESTIGATION ON THE MORPHOLOGY AND MOLECULAR MOTIONS OF THE *in situ* STRETCHED POLY(ETHER-ESTER) BY SOLID- STATE HIGH-RESOLUTION ^{13}C -NMR SPECTROSCOPY

LIN Weixin, ZHANG Lili, ZHANG Huiping, CHEN Qun

(Analytical Center and the Key Laboratory of Education Ministry for Optics and Magnetic Resonance,
East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract The morphology and molecular motion of *in situ* stretched poly(ether-ester) samples were studied by high-resolution solid-state ^{13}C -NMR techniques. Stretch-induced crystallization of the soft segment, *i.e.* poly-(tetramethylene oxide)(PTMO), was observed at a draw ratio of 2.0. The degree of crystallinity of PTMO and the lamellar thickness of the crystallites were found to increase with increasing of draw ratio. The molecular motion at high frequency of the amorphous PTMO was found to be almost independent on the draw ratio. It was demonstrated that the stretch-induced crystallization mainly happens in the "pure" PTMO region. ^1H spin diffusion experiment was carried out on the sample with the draw ratio of 4.0. The thickness of the interfacial region between the amorphous and crystalline PTMO of the sample was estimated to be 1.1 nm, while that between the amorphous PTMO and the crystalline hard domain to be 3.1 nm.

Key words Poly(ether-ester), *in situ* Stretching, High-resolution solid-state ^{13}C -NMR, Morphology, Molecular motion