

溶液中尼龙 11 的 NMR 弛豫研究*

高红昌 李从刚 毛诗珍** 袁汉珍 杜有如

(中国科学院武汉物理与数学研究所 波谱与原子分子物理国家重点实验室 武汉 430071)

摘 要 用 2D NMR(HMQC)技术归属了溶液中尼龙 11 分子的主要 ^1H 和 ^{13}C -NMR 共振信号,并通过变温和变浓度 ^1H -NMR 弛豫时间的测定,得到了尼龙 11 溶液中氢键结构变化的动力学信息.结果表明,溶液中尼龙 11 分子的弛豫行为与一般高聚物不同,随着温度升高,尼龙链间相互作用逐渐减弱,尼龙分子与溶剂小分子间相互作用逐渐增强,尼龙链间氢键逐渐离解,而离解出来的自由 NH 和 CO 基团又与溶剂小分子间生成氢键.尼龙 11 链卷曲堆积成无规线团状,一部分溶剂被包裹在内部并和 α -CO 质子成为一个整体而一起运动.变浓度实验弛豫过程呈现双指数特性,快弛豫部分随体系浓度增加而增多,表明聚合物溶液中凝聚缠结含量的增大,这种凝聚缠结是由溶液中氢键引起分子链物理交联成网而形成的.随着浓度增加,溶液逐渐变成局部粘度较大的类似软固体.

关键词 尼龙 11, 氢键, NMR, 弛豫, 缠结

尼龙 11 是一种重要的商业聚酰胺材料,因其优良的冲击韧性、耐磨性、无音性等性能,已大量作为结构材料广泛应用于工、农业生产的各部门中.自从尼龙的 X-射线衍射发现后^[1],类似工作相继展开^[2,3],晶体的结构和链折叠已有深入阐述,然而非晶态时链的结构至今还不甚清楚.高分辨 NMR 是一种强有力的分析工具,可以用于聚合物分子的结构^[4,5],取向^[4-6],和动力学^[4,5,7]等的研究.这一技术也广泛应用于尼龙 11 的研究中^[8-13],主要是交叉极化结合魔角旋转的固体 NMR 技术^[8-10],通过检测 ^{13}C 或 ^{15}N -NMR 谱化学位移、峰宽和峰强的变化来得到不同晶相的精细结构信息.相对而言,液体 NMR 则较少引起尼龙研究者的重视^[11,12],所以溶液中尼龙 11 链的结构和形态还不很清楚.氢键是聚酰胺结构的重要组成部分,直接决定着聚酰胺的结构、物理化学性质和性能.氢键有尼龙大分子链间氢键和大分子与溶剂小分子间氢键之分,且随体系环境而发生变化^[13-15],这一变化会引起溶液中尼龙分子弛豫行为发生变化,因而作为研究聚合物分子运动有效手段的 NMR 弛豫亦可用来研究聚合物溶液中分子的结构及构象变化.这一方法在我们以前的工作中也有所应用^[16,17].本文综合应用 1D 和 2D NMR 技术对溶液中尼龙 11 分子的主要共振信号作出归属,并在此基础上通过变温和变浓度弛豫

时间的测定,揭示了尼龙 11 溶液中由氢键引起的链凝聚缠结及其变化的信息,从而得到了尼龙溶液较为完整的分子水平信息.

1 实验部分

实验中所用尼龙 11 的纯度等级是分析纯,购买于 Aldrich 公司,溶剂氘代三氟乙酸(CF_3COOD , TFA-D)由北京化工厂生产,氘含量 99.5%.尼龙 11 溶液是直接将尼龙 11 加入到溶剂 TFA 中,配制在标准 NMR 样品管中,加入 TMS 作内标.变浓度实验所用样品的重量百分比浓度分别是 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 和 30%,恒温 298.0 K;变温实验样品浓度是 10%,温度变化范围是 287 ~ 335 K.1D 和 2D NMR 实验均是在 Bruker ARX-500 高分辨 NMR 谱仪上完成, ^1H 共振频率是 500.13 MHz, ^{13}C 共振频率是 125.76 MHz. ^1H T_1 (自旋-晶格弛豫时间)和 T_2 (自旋-自旋弛豫时间)分别用反转恢复法和 CPMG 脉冲序列来完成,脉冲延迟 4.0 s,累加 32 次.2D 异核多量子相关谱(HMQC)实验^[18]采用标准脉冲序列,即 $\pi/2(^1\text{H})-d_1-\pi/2(^{13}\text{C})-t_1/2-\pi(^1\text{H})-t_1/2-\pi/2-d_1-\text{Acq}$,其中 $d_1 = 1/2J_{\text{CH}}$, (J_{CH} 为碳氢单键耦合常数),TPPI 模式采样,32 次累加,采样数据点阵 $t_2 \times t_1 = 1024 \times 256$;零填充后 FT 变换数据点阵 $F_2 \times F_1 = 1024 \times 512$.

* 2003-01-28 收稿,2003-04-22 修稿;中国科学院创新重大基金资助项目(基金号 KJ CX2-SW-03);** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 尼龙 11 的 NMR 谱归属

用于谱归属的 NMR 实验温度恒定为 298.0 K, 1D ¹H 和 ¹³C-NMR 和 2D HMQC 实验样品浓度分别是 10% 和 20%。羰基碳(CO)的归属可以直接得到是因为羰基的 sp² 杂化使其比其它碳的化学位移位于更低场, δ_{CO} = 181.1。α-NH 碳, 由于相连的 NH 基深居电负性, 诱导作用使 δ 值低场位移。对于尼龙 11 链上其余 C 原子的归属, 可以参考尼龙 12 的 ¹³C-NMR 谱中各峰标记^[19]及化学位移模拟计算作出相应归属。图 1 是尼龙 11 的 2D HMQC 谱, 交叉峰来自于质子连接于碳的一键相关, 即 ¹J(C, H), 据此结合 ¹³C-NMR 的谱峰标记, 可以清楚地归属出尼龙 11 的 ¹H-NMR 共振信号, 与酰胺基较远的亚甲基质子化学位移等价, 谱峰重叠严重而无法详细归属。以上结果列于表 1 并标记在图 1(HMQC)中。

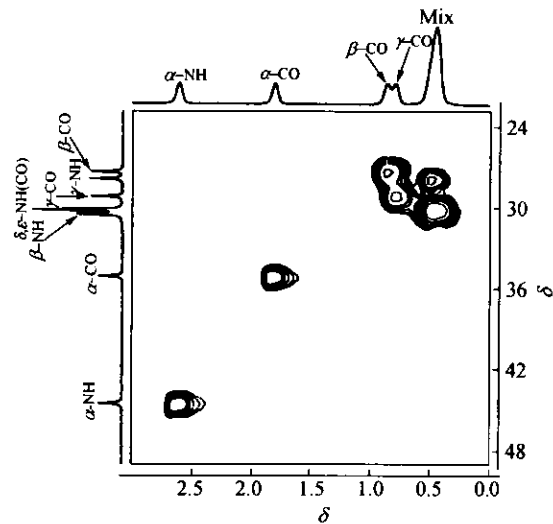


Fig. 1 HMQC spectrum of nylon 11 in TFA solution

2.2 自旋-晶格弛豫时间(T₁)随温度的变化

尽管高分子溶液中同一分子可以有不同的构象且构象间又处于快速平衡状态, 使得弛豫数据不能确切地反映分子运动, 但弛豫数据可以提供分子间相互作用信息以揭示聚合物骨架的动力学特点^[20-22]。图 2 是用反转恢复法通过单指数拟合弛豫过程得到的溶液中尼龙 11 各碳核在 293 ~ 323 K 下的自旋-晶格弛豫时间(T_{1c})。由图可见, 随着温度升高, 溶剂和尼龙 11 分子的 T_{1c} 增大, 也就是说 T_{1c} 随分子运动加快而增大。各碳核的 T_{1c}

值均处于弛豫时间随相关时间变化的特性曲线的 T_{1c} 极小值的左边, 由此可见, 在高聚物溶液中决定分子弛豫机制的是链段运动而非整个高分子链的运动。尼龙 11 链中有较多的亚甲基基团, 内旋转自由性使链具有柔性, 链段所含单体数目较长使得这种链段运动不同于一般高聚物; T_{1c} 随温度升高而增大也反映了聚合物分子链间的相互作用受溶剂化程度影响而逐渐减弱。图 3 是尼龙 11 质子自旋-晶格弛豫时间(T_{1H})对温度的依赖性, 也提供了分子间相互作用的信息, 且和碳核的弛豫特征(图 2)吻合较好。

Table 1 ¹³C and ¹H-NMR assignment of the main chain of nylon 11 in TFA solution

NC(=O)CCCCCCCCCCCC(=O)O

o

β

γ

δ

ε

ε

δ

γ

β

α

0

C

H

—

—

—

Numbering	δ _C			δ _H
	Simulation	Ref. [19]	This work	HMQC
α-NH	43.1	40.0	44.3	2.62
β-NH	31.7	28.8	30.3	0.46
γ-NH	27.4	26.9	27.9	0.80
δ-NH	30.0	28.6	30.2	0.46
ε-NH	30.3	28.6	30.2	0.46
NH	—	—	—	8.06
α-CO	34.3	36.8	35.1	1.81
β-CO	26.0	25.7	27.2	0.89
γ-CO	29.7	28.8	29.1	0.81
δ-CO	30.0	28.6	30.2	0.46
ε-CO	30.3	28.6	30.2	0.46
CO	174.7	176.3	181.1	—
TFA (solvent)	—	—	163.2	11.52

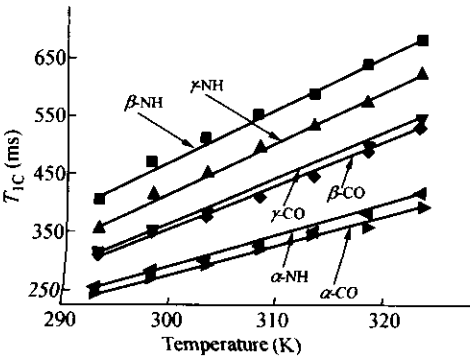


Fig. 2 The temperature dependence of nylon 11 T_{1c} in the solution

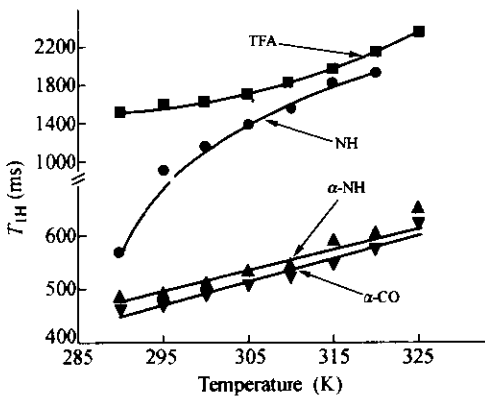


Fig. 3 The temperature dependence of nylon 11 T_{1H} in the solution

2.3 质子自旋-自旋弛豫时间 (T_{2H}) 随温度的变化

由于自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 只对高频运动敏感,反映的是频域为兆赫兹的运动特征,而对溶液中质子密度及构象变化等低频运动不敏感.而自旋-自旋弛豫时间的测定可以提供溶液分子水平信息^[16,17].图 4 是溶液中尼龙 11 质子的自旋-自旋弛豫时间 (T_{2H}) 值随温度的变化曲线,我们只讨论酰胺基附近质子的弛豫行为,其余质子由于谱峰重叠严重, T_{2H} 值不能精确测得,该图给出了溶液中尼龙 11 分子结构变化的信息.

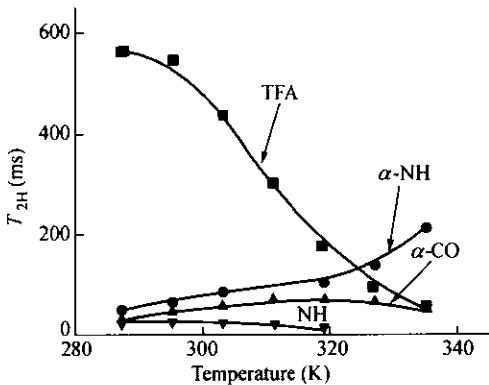
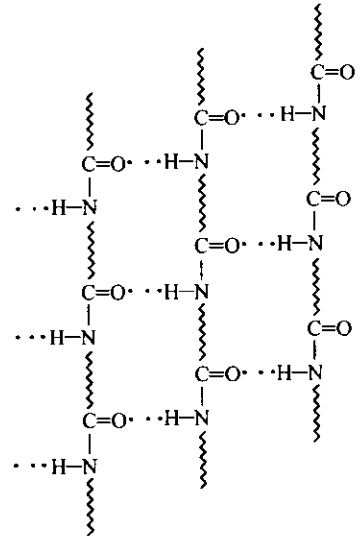


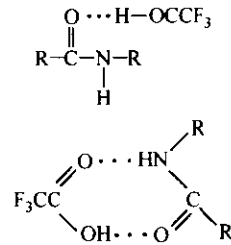
Fig. 4 The temperature dependence of nylon 11 T_{2H} in the solution

前面已经提及,氢键是尼龙分子结构的重要组成部分,形成在酰胺基之间,可形成氢键网(图 5a);当尼龙 11 分子被 TFA 溶解时,部分酰胺基间氢键被离解,而离解出来的自由 NH 和 CO 基团又与溶剂小分子生成氢键,如图 5(b).

由图 4 知,在实验研究的温度范围内,尼龙 11 质子的自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 都很短,这说



(a)



(b)

Fig. 5 Schematic diagram of hydrogen bonding in nylon 11 solution (a) Hydrogen bonding among nylon 11 chains; (b) Hydrogen bonding between nylon 11 chain and solvent molecules

明链段运动处于低频区域.核间偶极-偶极相互作用强弱是影响核自旋-自旋弛豫时间大小的主要因素,它与质子间距的三次方成反比^[23],同时与链运动快慢有关,质子间距小,链运动慢,核间偶极-偶极相互作用强,反映出来的 T_2 值就短;反之则长.由图 4 可知,溶剂质子 T_{2H} 值随温度升高快速下降,表明此时更多的尼龙分子间氢键被 TFA 所取代,故对 NH 来说处于氢键状态的数量没有发生明显变化,所以 NH 的 T_{2H} 在升温过程中一直保持很短.但是尼龙链间的凝聚缠结由于高聚物间的氢键解离而减少,尼龙分子与溶剂相互作用随着尼龙分子链间氢键的离解而增强,其碳氢链运动变得自由些. α 位质子的弛豫时间在增大,一方面是因为随着温度升高,分子热运动加快,另一方面氢键的离解使高聚物分子间距变大,因而运动更加自由.温度高于 319 K 时观察不到 NH 质子信号,可能是因为氢键的破坏,离解出来的自由 NH 基团和氘代溶剂间发生快速质子交换

使信号消失; α -NH 质子的 T_{2H} 值快速增大,而 α -CO 质子的 T_{2H} 值则有所下降,这可能是因为溶剂分子与 CO 基团间形成氢键而阻碍了 α 位质子的运动,而 NH 由于与氘代溶剂间发生快速质子交换,与溶剂分子间生成氢键的比例很小而使 α -NH 质子运动相对自由, T_{2H} 值增大. T_{2H} 值的变化暗示着溶液构象的变化,即随着温度升高,氢键的离解使尼龙链更具柔性,溶解度也随之增大,尼龙分子卷曲成无规排列的线团状, α -CO 质子和部分溶剂位于此结构的内部,失去自由,一起运动. ^1H -NMR 谱的化学位移、峰宽和峰强随温度的变化(图 6)在一定程度上证实了质子弛豫结果.

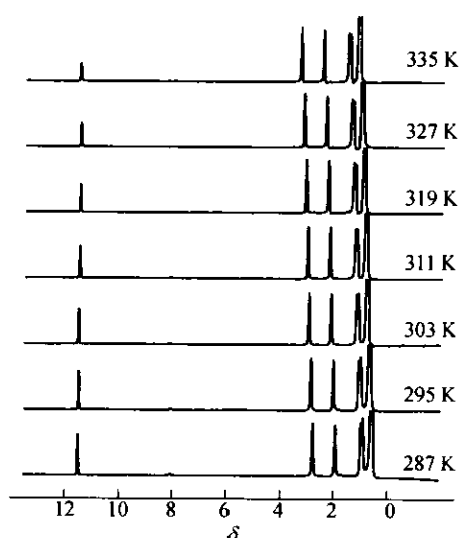


Fig. 6 The temperature dependence of the nylon 11 ^1H -NMR spectrum changes in the solution

2.4 质子自旋-自旋弛豫时间 (T_{2H}) 双指数特性随浓度的变化

由 ^1H -NMR 测得的尼龙 11 分子中 α -NH 和混合峰质子自旋-自旋弛豫过程的单指数拟合误差较大(拟合误差 $> 10\%$),这表明溶液中并非只有一种组分.用双指数函数拟合:

$$\frac{M(\tau)}{M(0)} = P_f \exp\left(-\frac{\tau}{T_{2f}}\right) + P_s \exp\left(-\frac{\tau}{T_{2s}}\right) \quad (1)$$

$$P_f + P_s = 1 \quad (2)$$

式中 $M(0)$ 和 $M(\tau)$ 分别为相关时间 $t=0$ 和 τ 时聚合物分子链中各个质子的横向磁化矢量, T_{2f} 和 T_{2s} 分别为快慢弛豫部分的自旋-自旋弛豫时间, P_f 和 P_s 为相应部分的含量.随着温度的升高,双指数函数拟合自旋-自旋弛豫过程所得快、慢弛豫部分的自旋-自旋弛豫时间和各组分所占的比例

如表 2 所示(误差 $< 10\%$),表 2 还列出了溶剂和其它一些尼龙质子的自旋-自旋弛豫时间.溶剂质子和 NH 质子的自旋-自旋弛豫过程由于存在二者间的快速质子交换而表现为明显的单指数, α -CO 质子的弛豫过程不表现为双指数,可能是由于其弛豫时间特别短的缘故,也就是说与其相连的 CO 基团几乎全部形成氢键而阻碍了 α 碳的运动.由以前的工作^[17]已知两个不同速度的自旋-自旋弛豫可反映处于两种不同的状态的核自旋,快弛豫来自于密度大、链运动受阻部分的质子的贡献(链间凝聚缠结的质子);慢弛豫则来自于密度小的质子的贡献(链间自由运动部分的质子).即快弛豫含量(P_f)来自于高分子链间凝聚缠结质子部分的贡献,慢弛豫含量(P_s)则是那些能自由运动的质子部分,这样就可以分析溶液中凝聚缠结的程度及其变化.我们知道在尼龙 11 溶液中这种凝聚缠结主要是由溶液中尼龙 11 分子链间氢键引起的.从表 2 可以看出,溶液浓度较稀时尼龙链间快弛豫组分含量不到 30%,说明在浓度较稀时,这种高分子溶液中有超过 70% 的高分子链处在极窄条件范围,具有粘度小、分子运动快的特性;随着浓度升高, P_f 值迅速增大,浓度达到 30% 时快弛豫组分含量约占 80%.这说明当浓度增加时,单位体积内尼龙 11 的分子数增加,形成高分子链间氢键的缠结点数目增加,因而凝聚缠结组分增加,大约有 80% 的高分子链受凝聚缠结的束缚,具有类似软固体的特性,运动受阻;混合峰质子弛豫过程的双指数特性与此分析一致.这一结果和由动力学光散射测得的聚丙烯酰胺溶液除了有缠结相互作用形成的网状还有一个窄分布的快弛豫组份^[24]的结论类似.

不同浓度的尼龙 11 溶液在高场下测得的部分质子 T_{2H} 呈现双指数弛豫特征,而其 T_{1c} 和 T_{1H} 却表现为单组份弛豫特征.主要原因是在高频区域,因 $\tau_c < \omega_0$, 链段运动快,从理论上推导 T_1 过程和 T_2 过程相同,但低频区域则不同.由前面分析已知,此体系链段运动在低频区域, T_2 对低频运动比较敏感,所反映的微区尺寸范围小;而 T_1 所反映的微区尺寸较大,并且 T_1 的测量受到体系由于凝聚缠结存在而引起运动不同的两相间的自旋扩散作用,使 T_1 反映有关微区的运动信息没有 T_2 全面, T_2 却几乎不受自旋扩散的影响.不同浓度的 ^1H -NMR 化学位移变化如表 3 所示,

随着浓度增加,溶剂质子向低场偏移,而尼龙 11 酰胺基附近质子则几乎同等程度向高场移动,位移对浓度的依赖性(5% ~ 30%)约是 0.8,而在 20% ~ 25% 间就变化了 0.4;浓度大于 25% 时,化学位移几乎不随浓度改变。

综上所述,通过尼龙 11 溶液弛豫行为及

Table 2 The temperature dependence of spin-spin relaxation times of the protons in trifluoroacetic acid solution of nylon 11 (the temperature keep steady at 298.0 K)

c (%)	TFA	NH	H _{α-CO}	H _{α-NH}			H _{mix}		
	T _{2H} (ms) ^a	T _{2H} (ms) ^a	T _{2H} (ms) ^a	T _{2s} (ms) ^b	T _{2f} (ms)	P _f (%)	T _{2s} (ms) ^b	T _{2f} (ms)	P _f (%)
5	724.8	26.35	66.35	102	8.53	29	119.7	27.3	16
10	523.4	22.42	49.42	89.8	21.5	23	104.1	41.9	37.8
15	397.6	17.58	27.58	67.6	21.5	49	67.4	21.6	45
20	244.7	14.15	14.17	55.0	15.4	67	57.7	15.7	64
25	101.4	10.75	10.75	28.7	6.81	74	37.6	9.06	77
30	66.14	8.79	8.78	21.6	5.60	78	26	6.7	75

^a The spin-spin relaxation times fitted with a single exponential function

^b The spin-spin relaxation times fitted with a biexponential function

Table 3 The dependence of ¹H-NMR chemical shift changes on concentration (the temperature keep steady at 298 K)

Concentrations (W/W)	δ _{TFA}	δ _{NH}	δ _{α-NH}	δ _{α-CO}
5%	11.28	8.48	3.05	2.23
10%	11.37	8.40	3.00	2.14
15%	11.44	8.26	2.82	2.01
20%	11.52	8.06	2.62	1.79
25%	11.55	7.61	2.20	1.39
30%	11.62	7.63	2.23	1.43

¹H-NMR 谱的分析,研究了尼龙 11 溶液中氢键结构变化的动力学特征,结果发现溶液中尼龙 11 分子的弛豫特征不同于一般高聚物,随着温度升高,尼龙 11 分子链间相互作用逐渐减弱,链间氢键逐

渐离解,而离解出来的自由酰胺基团又与溶剂小分子生成氢键.尼龙 11 链卷曲堆积成无规线团状,部分溶剂被包裹在内部受毛细管力控制而和处于线团结构内的 α-CO 质子成为整体而一起运动.变浓度实验的双指数弛豫特性表明尼龙 11 溶液体系具有局部粘度比较大、类似软固体的性质,随着浓度增加,这种局部粘度较大、类似软固体的含量快速增加,当浓度为 30% 时,其含量接近 80%,这说明凝聚缠结含量随浓度增加而增多.这种凝聚缠结是由尼龙 11 分子链间氢键引起的,氢键物理交联成网而使溶液粘度增大,分子运动受限.

REFERENCES

1 Sandeman I, Keller A. J Polym Sci, 1956, 19: 401 ~ 435

2 Slichter W P. J Polym Sci, 1959, 36: 259 ~ 266

3 Huang Rui(黄锐), Huang Hai(黄海), Liu Yunwei(吕云伟), Xu Chuanlu(许传路), Chen Chi(陈驰), Cai Bihua(蔡碧华), Fan Wuyi(范五一). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (2): 200 ~ 204

4 Weeding T L, Veeman W S, Angad Gaur H, Huysmans W G B. Macromolecules, 1988, 21: 2028 ~ 2032

5 Weeding T L, Veeman W S, Jenneskens L W, Angad Gaur H, Schuurs H E C, Huysmans W G B. Macromolecules, 1989, 22: 706 ~ 714

6 Hatfield G R, Sardashti M, Maciel G E. Anal Chem, 1987, 59: 1695 ~ 1700

7 Bovey F A, Jelinski L W. J Phys Chem, 1985, 89: 571 ~ 583

8 Mathias L J, Powell D G. Macromolecules, 1990, 23: 963 ~ 967

9 Colletti R F, Jenó M, Mathias L J. Polymer Communications, 1991, 32(11): 332 ~ 335

10 Powell D G, Sikes A M, Mathias L J. Polymer, 1991, 32(14): 2523 ~ 2533

11 Sayo K, Deki S, Hamada K, Hayashi S. J Appl Polym Sci, 1999, 74(7): 1654 ~ 1661

12 Kricheldorf H R. Macromol Chem, 1978, 179: 2675 ~ 2685

13 Holmes B S, Moniz W B. Macromolecules, 1982, 15(1): 129 ~ 132

14 Ketels H, Velden G V D, Ven L V D, Aerdts A. Polymer Communications, 1989, 30: 80 ~ 83

15 Hatfield G H, Glans J H, Hammond W B. Macromolecules, 1990, 23: 1654 ~ 1658

- 16 Gao H C, Zhao S, Mao S Z, Yuan H Z, Yu J Y, Shen L F, Du Y R. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 249: 200 ~ 208
- 17 Mao S Z, Zhang X D, Dereppe J M, Du Y R. *Colloid Polymer Science*, 2000, 278: 264 ~ 269
- 18 Bax A, Griffey R H, Hawkins B L. *J Magn Reson*, 1983, 55: 301 ~ 315
- 19 Kricheldorf H R, Hull W E. *J Macromol Sci A*, 1977, 11(12): 2281 ~ 2292
- 20 Spyros A, Dais P. *Macromolecules*, 1994, 27: 6207 ~ 6215
- 21 Petit J M, Zhu X X. *Macromolecules*, 1996, 29: 2075 ~ 2081
- 22 Ravindranathan S, Sathyanarayana D N. *Macromolecules*, 1996, 29: 3525 ~ 3534
- 23 Cohen addad J P. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 1993, 25: 25 ~ 27
- 24 Fang I, Brown W. *Polymer*, 1990, 31: 1960 ~ 1967

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE RELAXATION STUDIES OF NYLON 11 SOLUTION

GAO Hongchang, LI Conggang, MAO Shizhen, YUAN Hanzhen, DU Youru

(State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan
Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

Abstract An unambiguous assignment of the main ^1H and ^{13}C -NMR resonances of nylon 11 in trifluoroacetic acid solutions has been carried out by using a combination of 1D and 2D NMR heteronuclear techniques (HMQC). The spin-spin relaxation time measurements at different temperatures and different concentrations provide information about the detailed structure and the relative arrangement of the nylon chains in solution. The results show that the temperature dependence of the relaxation behavior of nylon 11 solution is obviously different from that of ordinary polymer solutions. With increasing temperature, the solvation is strengthened, i. e. the interaction between nylon 11 chain segments and solvent molecules is gradually strengthened. This leads to the dissociation of the hydrogen bonding among the nylon 11 chain segments, and the interaction among main chain of nylon 11 is then weakened. As a result the phenomenon of cohesional entanglement of the main chains due to hydrogen bonding among them gradually disappeared. In these cases the solvent molecules come to bind the dissociated free CO and NH groups of nylon 11 molecules. The main chains are coiled and aggregated with a shape of random clew with a part of the solvent molecules included, making the motions restricted along with the α methylene protons of the CO groups staying in the interior of this random clew structure. The dependence of the relaxation process of nylon 11 solution on concentrations shows biexponential behavior, which suggests the existence of two states of the polymer. The fast relaxation component rapidly increases with increasing concentration, it corresponds to the increase of the cohesional entanglement of the main chain due to hydrogen bonding among the nylon 11 chains. This behaviour is related to the increase of the cohesional entanglement points in a unit volume. With the increase of the concentration, the nylon 11 solution gradually becomes soft-solid-like.

Key words Nylon 11, Hydrogen bonding, NMR, Relaxation, Entanglement