

辐射交联顺 1,4-聚丁二烯的 NMR 研究*

赵 新

(新疆石油学院化学工程系 乌鲁木齐 830000)

杜有如 叶朝辉

(中国科学院武汉物理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 ^{13}C -NMR方法,测定了辐射交联顺 1,4-聚丁二烯在室温下的自旋-晶格弛豫时间(T_1),核 Overhauser 因子(NOE),和 ^{13}C -NMR线宽.以及凝胶本体 ^1H -NMR的 T_1 和 T_2 弛豫时间,结果表明,辐射交联顺 1,4-聚丁二烯体系中,随着凝胶含量的增加各碳核质子的 T_1 值变化很小,而 $-\text{CH}_2-$ 核的 NOE 因子明显降低和 ^{13}C -NMR线宽增宽.以及 ^1H -NMR的 T_1 和 T_2 表现的双指数弛豫特性反映了交联体系中大分子链段长程运动受阻以及饱和交联叔碳核 $-\text{CH}=\text{}$ 对链段运动的影响.

关键词 辐射交联, 顺 1,4-聚丁二烯, T_1 , NOE, ^{13}C -NMR线宽, 双指数弛豫

顺 1,4-聚丁二烯的大分子主链上含有大量的乙烯基叔碳($-\text{CH}=\text{}$)不饱和度很高,而其玻璃化转变温度又很低(-104°C),因此常温下的大分子链十分柔顺.在高能射线辐照下,顺 1,4-聚丁二烯很容易通过分子间双键的链式反应或分子内环化反应生成辐射交联型聚合物. Rowland^[1]等曾研究了化学交联的顺 1,4-聚丁二烯交联密度和温度对 ^1H 自旋晶格弛豫参数的影响.我们则用 ^{13}C 自旋-晶格弛豫时间(T_1),核的 Overhauser 效应(NOE)和 ^{13}C -NMR线宽,以及通过对辐射交联体系凝胶部分 ^1H 的 T_1 和 T_2 弛豫时间的双指数拟合,研究了辐射交联顺 1,4-聚丁二烯本体中的 NMR 主要弛豫机理以及交联结构与链段运动的关系.

1 实验部分

1.1 样品和凝胶含量的测定

顺 1,4-聚丁二烯样品为独山子石化厂产品.在氮气中经 ^{60}Co 源 γ 射线不同剂量辐照后,交联产物用甲苯作溶剂,室温下反复换溶剂浸提 2 个月,后干燥至恒重,计算出凝胶含量.各样品的辐照条件和凝胶含量列于表 1.

1.2 仪器和方法

1.2.1 ^{13}C -NMR 测试分别在 Varian XL-200 谱仪和 Bruker MSL-400 谱仪上进行.

Table 1 The content of gel percentage for various dose

Dose (KGy)	Dose rate (KGy/h)	Gel content (%)
0	—	—
5	5.07	19
10	5.07	26
50	5.07	74
100	5.07	77
100	15.10	81

* 1998-01-09 收稿, 1998-10-28 修稿;波谱与原子分子物理国家重点实验室资助项目

1.2.2 实验方法 ^{13}C -NMR 的 T_1 值采用 $(180^\circ-\tau-90^\circ)$ 脉冲序列反转恢复法测定, 脉冲周期 $> 5T_1$, 测试误差 $< 10\%$; NOE 值测定采用完全去偶和门控去偶方法得出; NMR 线宽由 ^{13}C -NMR 谱线线宽量出。

2 结果和讨论

2.1 T_1 值和辐射交联体系的主要弛豫机理

Anderson^[2]曾用单相关时间模型描述聚合物主链的键段运动并由此判定聚合物体系中的主要弛豫机理和键段重新取向运动的各向同性。

Schaefer^[3]则通过顺 1,4-聚丁二烯主链重复链节的亚甲基碳 ($-\text{CH}_2-$) 和乙烯基叔碳 ($-\text{CH}=\text{}$) 的 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 值来判断单相关时间模型。结果发现顺式序列的 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 值低于理论值 0.9。我们用上述理论处理了辐射前后的顺 1,4-聚丁二烯的 $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 值, 结果如表 2 所示。

Table 2 The T_1 and $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ values for various dose in *cis*-1,4-polybutadiene

Dose (KGy)	T_1 (s)		$T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$
	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}=\text{}$	
0	0.33	0.47	0.71
5	0.32	0.45	0.70
10	0.36	0.47	0.65
50	0.33	0.45	0.68
100	0.25	0.36	0.72

由表 2 可见, $T_{1\text{CH}}/2T_{1\text{CH}_2}$ 值均在 0.7 左右, 与 Schaefer 的结论相符合。即辐射交联顺 1,4-聚丁二烯的弛豫机理, 按单相关模型也是 C—H 偶极相互作用占主要方面, 也适用于单相关时间模型。因大分子主链上没有侧基, 因而还可忽略自旋-旋转弛豫机理。从辐射交联前后体系中各碳的 T_1 值来看, T_1 值的变化并不显著, 这是由于 T_1 值主要反映着大分子链的高频和短程

运动, 对交联链段的长程运动并不敏感所致^[4]。另外, 在室温条件下辐射交联前后主链上 $-\text{CH}=\text{}$ 的 T_1 值均大于 $-\text{CH}_2-$, 这是由于 $\text{CH}=\text{}$ 双键以相邻的 C—C 单键为轴进行“曲柄运动”, 从而降低了 C—C 单键的内旋转位垒, 即所谓的大分子“束背效应”。因而前者运动特性更好一些。

2.2 NOE 因子与凝胶含量的关系

图 1 是辐射交联前后顺 1,4-聚丁二烯的 NOE 因子和凝胶含量的关系。

由图 1 可见, 随着辐射剂量的增加, 体系的凝胶含量升高即交联度增大, 顺 1,4-聚丁

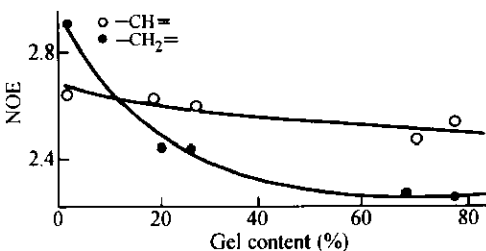


Fig. 1 The relationship between NOE and the gel contents in radiated crosslinking *cis*-1,4-polybutadiene

二烯主链上 $-\text{CH}_2-$ 较 $-\text{CH}=\text{}$ 碳的 NOE 值变化更为明显。在有机体系中, ^{13}C 的 NOE 因子主要取决于弛豫机理和分子运动二部份的贡献^[5]。在辐射交联体系弛豫机理未变的情况下, 辐射交联反应中产生的交联键越多链段运动受阻越严重, 主链的柔顺性也越低。因而 NOE 因子在辐射交联体系中的变化, 主要是受交联结构对大分子链段运动的阻滞影响, 另外, 由于辐射交联反应产生的部份饱和

叔碳 ($-\text{CH}=\text{}$) 其化学位移为 $\delta = 27.4$ 而 $-\text{CH}_2-$ 的化学位移是 $\delta = 26.5$, 二者化学位移比较接近, 在顺 1,4-聚丁二烯的自体测试条件下, NMR 谱线宽还难以使二者分辨. 因此 $-\text{CH}_2-$ 的 NOE 值还应包含着部份饱和交联叔碳 $-\text{CH}=\text{}$ 核运动的贡献. 上述因素也可能是影响 $-\text{CH}_2-$ 的 NOE 因子降低的又一个原因. 至于 $-\text{CH}=\text{}$ 核的 NOE 因子变化不大, 则是由于顺 1,4-聚丁二烯在辐射交联前后, 其大分子主链上都含有相当数量的 $-\text{CH}=\text{}$ 核, 而 NOE 效应显然正是它们存在的证明.

2.3 NMR 线宽随交联度的变化

在有机聚合物体系中, NMR 线宽和自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 都可以用来表征低频和甚低频的分子运动, 反映出大分子链段的长程运动^[6]. 由辐射产生的交联结构, 无疑也会 对大分子链段运动有所反映. 图 3 就表明了辐射交联前后的顺 1,4-聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 线宽与交联度的关系.

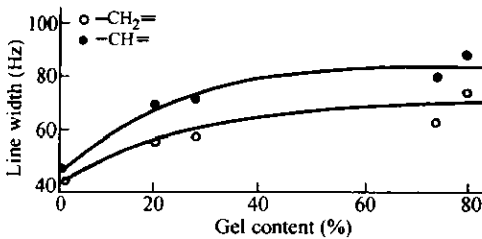


Fig. 2 The relationship between ^{13}C -NMR line widths and the gel content

由图 2 可见, 随着交联体系交联度的增大, ^{13}C -NMR 线宽明显地增宽了, 而且 $-\text{CH}_2-$ 与 $-\text{CH}=\text{}$ 碳核的增宽相比, 前者的变化更显著一些, 这与二碳核的 NOE 因子的变化是一致的, 也就是说, $-\text{CH}_2-$ 碳核的增宽, 也不能排除辐射交联结构中饱和叔碳 $-\text{CH}=\text{}$ 的贡献. 尽管二者由于弹性体自体谱, 分辨率差了许多, 尚不能分辨出来. 前已述及在室温条件下, $-\text{CH}=\text{}$ 的 T_1 值均大于 $-\text{CH}_2-$, 表明其运动性也小于 $-\text{CH}_2-$. 按其线宽应该宽于 $-\text{CH}=\text{}$ 基团, 但由于辐射交联结构的形成以及 $-\text{CH}=\text{}$ 基团随着凝胶含量的增加, 运动性能下降, 因而使 $-\text{CH}_2-$ 基团的线宽反而大于 $-\text{CH}=\text{}$ 基团. 因此 $-\text{CH}_2-$ 的基团线宽的增加, 反映了辐射交联体系中大分子链段长程运动受阻和重新取向速度的降低, 其结果使 ^{13}C - ^1H 自旋体系的偶极相互作用和化学位移各向异性的平均值增大了, 从而导致 ^{13}C -NMR 谱线的谱宽.

2.4 凝胶 ^1H -NMR 的 T_1 和 T_2 双指数弛豫特征

如上所述, 辐射交联体系中 $-\text{CH}_2-$ 基团的 NOE 因子和线宽的增宽均包含着 $-\text{CH}=\text{}$ 基团的贡献, 我们通过对凝胶自体 ^1H -NMR 的 T_1 和 T_2 的双指数拟合得到了进一步的证实, 结果如表 3 所示.

对凝胶 ^1H -NMR 的 T_1 和 T_2 拟合结果表明, 在辐射交联体系中出现了双组分弛豫, 即 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}=\text{}$ 基团的弛豫. 随着凝胶含量的增加, $-\text{CH}_2-$ 基团的含量逐渐减少而 $-\text{CH}=\text{}$ 基团的含量增加. $-\text{CH}_2-$ 基团的 T_1 略有变长而 $-\text{CH}=\text{}$ 基团增长较为明显. T_2 的变化则相反. 这正好反映了交联体系中 $-\text{CH}=\text{}$ 基团的存在及其对链段运动的影响. 同时由 $-\text{CH}=\text{}$ 基团的 T_2 弛豫时间在体系中的加权体积分量可以估算出 $-\text{CH}=\text{}$ 基团双键交联的百分含量, 当体系的凝胶含量小于 30% 时, 双键打开了约 35%, 凝胶含量接近 80% 时, 则提高到一倍多.

Table 3 The results of proton T_1 and T_2 biexponentiality fitting in $-\text{CH}_2$ group

Gel (%)	$T_1(\text{s})$				$T_2(\text{ms})$			
	$-\text{CH}_2-$	value (%)	$-\text{CH}=\text{}$	value (%)	$-\text{CH}_2-$	value (%)	$-\text{CH}=\text{}$	value (%)
0	0.32	100	—	—	7.0	100	—	—
19	0.32	94.8	0.05	5.2	5.0	72.9	0.5	27.1
26	0.39	92.6	0.08	7.4	5.0	75.3	0.02	24.7
74	0.34	88.7	0.12	11.3	6.0	57.8	0.01	42.0
77	0.36	77.7	0.21	22.3	5.0	59.5	0.01	40.5

综上所述, 辐射交联顺 1,4-聚丁二烯的 $T_{1\text{CH}}/2T_{\text{CH}_2}$ 值为 0.7 左右, 表明该体系的主要弛豫机理是 C—H 偶极相互作用为主, 辐射交联体系中 $-\text{CH}_2$ 的 NOE 因子和 ^{13}C -NMR 线宽随着交联度的增加而变化, 反映了大分子链段长程运动受阻以及饱和交联叔碳 $-\text{CH}=\text{}$ 核对链段运动的影响。

REFERENCES

- 1 Rowland T J, Labun L C. *Macromolecules*, 1978, 11(3):466~469
- 2 Anderson J E, Hailstone R K. *J Chem Phys*, 1972, 56:33718~33721
- 3 Schaefer J. *Macromolecules*, 1973, 6(6):882~884
- 4 Heatley F. *Prog NMR Spectrosc*, 1979, 13:47~49
- 5 Schaefer J, Natusch D F S. *Macromolecules*, 1972, 5:416~418
- 6 Havens J R, Koeing J C. *Appl Spectrosc*, 1983, 37:226~227

STUDIES ON RADIATION INDUCED CROSSLINKED *cis*-1,4-POLYBUTADIENE BY ^{13}C -NMR

ZHAO Xin

(*Department of Chemical Engineering, Xinjiang Petroleum Institute, Urmqi 830000*)

DU Youru, YE Chaohui

(*Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics, Wuhan 430071*)

Abstract ^{13}C -NMR spin-lattice relaxation times (T_1), line widths, nuclear Overhauser effects (NOE) at room temperature have been measured for radiation induced crosslinked *cis*-1,4-polybutadiene. As crosslinking increases T_1 is almost invariant, line width of $-\text{CH}_2-$ group increases markedly, NOE ratio of $-\text{CH}_2-$ group decreases significantly too. This implies that long-range chain segment motion is hindered and $-\text{CH}=\text{}$ is produced in crosslinking *cis*-1,4-polybutadiene.

Key words Radiation induced crosslink, *cis*-1,4-polybutadiene, Spin-lattice relaxation time, Linewidth, NOE