

·研究简报·

测试温度对聚苯基缩水甘油醚的 ^{13}C -核磁共振谱的影响*

徐建军 侯可悦 李立璞 余云照**

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 北京 100080)

关键词 ^{13}C -NMR 谱, 聚苯基缩水甘油醚, 测试温度

^{13}C 核磁共振谱(^{13}C -NMR)的化学位移对碳核所处的化学环境十分敏感, 因此它是表征聚合物立构规整度的有效手段^[1-4]. 常规 ^{13}C -NMR 谱为质子噪声去偶谱, 因各种碳核弛豫速率不同, 谱线强度与碳原子数不成正比. 为了使谱线强度与碳原子数成正比, 以达到定量分析的目的, 加大脉冲间隔是一种有效的方法^[5].

苯基缩水甘油醚(PGE)在 $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物的催化下可以得到不同立构规整度的聚合物(PPGE)^[2]. PPGE 的溶解性与立构规整度有关, 全同立构的 PPGE 在室温下不溶于任何已知的溶剂, 在加热下可溶于四氯乙烷、环己酮、邻二氯苯、二甲基甲酰胺和 PGE^[1,6]; 间同立构的 PPGE 则在室温下即可溶于氯仿、苯、甲苯等常用溶剂^[7]. 因此在表征 PPGE 的立构规整性时, ^{13}C -NMR 实验采用了不同的溶剂和不同的测试温度. 对于全同 PPGE 用氘代四氯乙烷($\text{TCE}-d_2$)作溶剂在 350 K 下测定^[1,2]; 对于间同 PPGE 用氘代氯仿(CDCl_3)作溶剂在 300 K 下测定^[2,7].

我们在进行 PPGE 的 ^{13}C -NMR 谱表征时发现, 不同立构规整度样品的侧链 $-\text{CH}_2$ 基团的 ^{13}C -NMR 化学位移有明显的差别^[2]. 已经知道, 聚合物的构型、溶剂和测试温度均会影响基团的 ^{13}C -NMR 化学位移^[5]. 那么, 哪种因素对 PPGE 的 ^{13}C -NMR 化学位移影响更显著, 改变测试温度是否影响聚合物立构规整度的测定, 这些都是需要研究的.

因为全同 PPGE 的溶解性较差, 在高温下才能完全溶解, 因此不适合于一系列温度下的测试. 间同 PPGE 的溶解性较好, 改变测试温度对 ^{13}C -NMR 谱的分辨率无明显影响, 因此是较合适的研究对象. 在本文中, 我们以一种间同立构的 PPGE

样品 *s*-PPGE 为例, 讨论测试温度对 PPGE 的 ^{13}C -NMR 化学位移和立构规整度测定的影响.

1 *s*-PPGE 样品的制备^[2,7]

在一个装配有机械搅拌和回流装置的三口瓶中, 加入约占单体质量 1% 的具有间规聚合活性的 $\text{Bu}_2\text{SnO}-\text{Bu}_3\text{PO}_4$ 缩合物催化剂 $\text{Sn}-\text{P}_{800}$ (缩合物的数均分子量为 8000), 通过搅拌使催化剂溶解于甲苯中, 然后加入 PGE. 以硅油浴加热到 100℃ 进行聚合反应 1 h 后, 加足够量的甲醇以终止反应. 蒸馏除去溶剂. 以萃取法将产物分成丙酮可溶和不溶部分. 丙酮可溶部分浓缩后, 在室温下放置析出聚合物, 经洗涤和真空干燥后备用. 这部分聚合物以间同立构为主, 命名为 *s*-PPGE.

2 定量 ^{13}C -NMR 测试

定量 ^{13}C -NMR 的测试在瑞士产 DMX 300 型超导核磁共振仪上进行, 不带 NOE 的质子噪声法去偶. 样品 *s*-PPGE 配成 CDCl_3 溶液, 质量百分比浓度为 20%. 信号累加 1000 次, 脉冲时间间隔 D_1 设为 3, 以氘代 CDCl_3 中间峰的峰位 (77.00) 作为基准^[1]. PPGE 中各种立体异构体的含量根据每组峰中各峰的相对峰高来计算.

3 测试温度对 ^{13}C -NMR 化学位移的影响

我们以 CDCl_3 为溶剂, 在 5 个不同温度, 即 300、308、316、324 和 332 K 进行测试. *s*-PPGE 在 300 K 下的 ^{13}C -NMR 谱见图 1, 图中各信号峰的归属见表 1^[1,2]. 图 1 中各信号峰的位置随测试温度的变化见表 2.

从表 2 可以看到, 随着测试温度的升高, 样品 *s*-PPGE 中各基团的 ^{13}C -NMR 化学位移均向低场移动, 而侧链 $-\text{CH}_2$ 的 ^{13}C -NMR 化学位移变化的幅度最大. 这表明, 在 PPGE 中侧链 $-\text{CH}_2$ 的运动能力最强, 最易受到温度的影响.

* 2001-02-13 收稿, 2001-03-12 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29673006); ** 通讯联系人

Table 1 Assignment of ¹³C-NMR chemical shifts for *s*-PPGE *

δ_I	δ_{II}	δ_{III}	δ_{IV}	δ_a		δ_b		δ_c
				Low field	High field	Low field	High field	
158.64	129.36	120.76	114.52	78.29	78.06	70.00	69.72	67.83

* The spectrum was recorded at 300 K with CDCl₃ as solvent.

Table 2 Change of ¹³C-NMR chemical shifts with temperature for *s*-PPGE with 300 K as reference

<i>T</i> (K)	$\Delta\delta_I$	$\Delta\delta_{II}$	$\Delta\delta_{III}$	$\Delta\delta_{IV}$	$\Delta\delta_a$		$\Delta\delta_b$		$\Delta\delta_c$
					Low field	High field	Low field	High field	
300	0	0	0	0	0	0	0	0	0
308	0.08	0.09	0.01	0.04	0.07	0.08	0.07	0.08	0.14
316	0.17	0.19	0.02	0.06	0.14	0.15	0.14	0.16	0.28
324	0.25	0.28	0.03	0.11	0.20	0.21	0.21	0.23	0.41
332	0.33	0.37	0.04	0.15	0.25	0.27	0.28	0.31	0.54

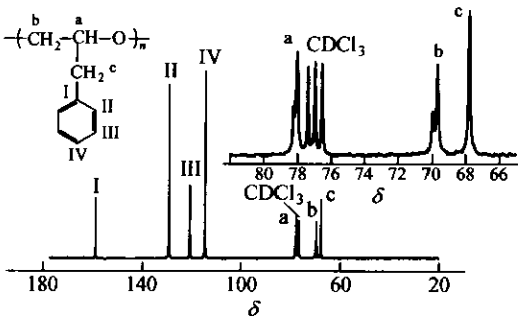


Fig. 1 ¹³C-NMR spectrum for *s*-PPG recorded at 300 K, solvent CDCl₃, concentration 20% (W/W), delay time 3 s, scan number 1000

根据表 2 中的¹³C-NMR 化学位移值, *s*-PPGE 的侧链 CH₂ 的¹³C-NMR 化学位移 δ_T 与测试温度 *T* (K) 之间的关系可以用二次函数来拟合:

$$\delta_T = 59.4776 + 0.03789 T - 3.3482 \times 10^{-5} T^2$$

从上式我们计算出, 当测试温度为 350 K 时, 二单元组全同立构规整度为 32% 的样品 *s*-PPGE 的侧链 CH₂ ¹³C-NMR 化学位移为 68.64 (实际测得值为 68.58). 在另外的实验中对一种全同立构规整度为 87% 的样品 *i*-PPGE-1 以 TCE-*d*₂ 为溶剂在 350 K 下进行测试, 得到侧链 CH₂ 的¹³C-NMR 化学位移为 68.65^[8]. 两种样品在不同的溶剂中得到的化学位移数据非常接近. 可见, 在不同测试条件 (CDCl₃/300 K 和 TCE-*d*₂/350 K) 下得到 PPGE 侧链 —CH₂ 的¹³C-NMR 化学位移的差别 (67.83 和 68.65), 主要是由测试温度不同引起的, 而 PPGE 的立构规整度不同和溶剂种类不同对此化学位移的影响并不显著.

4 测试温度对立构规整度计算的影响

采用¹³C-NMR 法进行定量计算时, 要求采用足够大的射频脉冲时间间隔 *D*₁. 假设要研究的碳核的最大自旋晶格弛豫时间为 *T*₁, 则当 *D*₁ ≥ 5 *T*₁、脉冲倾角为 90° 时, ¹³C 核的磁化强度在下一个射频脉冲到来前的恢复率可达 99.3% 以上^[5]. 本实验中, 选择 *D*₁ 为 3 s, 可使 *D*₁ 达到 PPGE 中对立构敏感的各碳核 *T*₁ 的 10 倍以上^[1], 因此, 所得到的¹³C-NMR 图可以很好地进行各立体异构体的定量计算.

采用¹³C-NMR 法计算样品的立构规整度一般采用峰面积法^[1,3,4]. 为避免因为峰重叠而带来的峰面积计算的误差, 考虑到对于研究的每组碳核之间的 *T*₁ 和局部磁场都非常相近, 因此我们采用相对峰高法来计算异构体的相对含量^[2]. 在峰面积的计算也非常容易的情况下, 我们发现, 采用峰面积和相对峰高法所得到的结果是相同的^[8].

PPGE 的主链 CH₂ 基团对二单元组的立构敏感. ¹³C-NMR 图 (图 1) 中的低场峰对应于二单元组的全同立构, 高场峰对应于二单元组的间同立构^[1,2]. 我们根据这两个峰的相对峰高来计算 *s*-PPGE 的二单元组全同立构规整度. 不同测试温度下得到的结果见表 3. 可以看到, 测试温度的改变对于 PPGE 立构规整度的测试结果没有影响.

Table 3 Diad isotacticity of *s*-PPGE determined at different temperatures

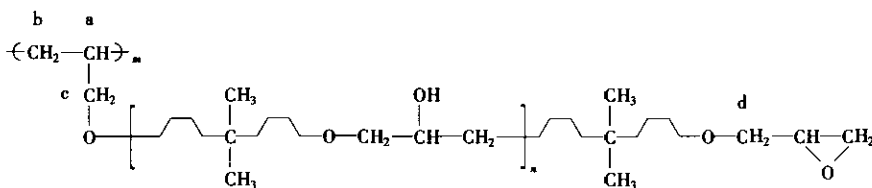
<i>T</i> (K)	300	308	316	324	332
Diad isotacticity (%) *	32.2	32.9	32.6	32.2	31.1

* Calculated according to the peak height

既然¹³C-NMR 测试温度的改变对于立构规整度的测试结果没有影响, 那末利用样品中各基团

的 ^{13}C -NMR 化学位移对温度的敏感程度不同, 我们可以通过选择测试温度, 将 ^{13}C -NMR 谱图中相重叠的峰分开, 如 PPGE 的主链 $-\text{CH}$ 与溶剂 CDCl_3 对应的 ^{13}C -NMR 峰. 这种方法在表征更复杂

的样品时是很有用的, 例如采用 ^{13}C -NMR 法测定一种环氧树脂聚合物的溶胶级分的立构规整度^[8]. 聚合物中既有已开环的环氧基, 也有未反应的环氧基(反应式1). 这种环氧树脂聚合物溶胶



Scheme 1 Structure of a partially reacted epoxy resin polymer

级分在 300 K 下得到的 ^{13}C -NMR 谱图中, 不仅聚合物的主链 $-\text{CH}$ 基团 (Group a, 78.45, 78.15, 77.85) 与溶剂 CDCl_3 (77.42, 77.00, 76.58) 的信号峰部分重叠, 而且聚合物的主链 $-\text{CH}_2$ 基团 (Group b, 69.12, 68.98, 68.72) 与聚合物中未反应的环氧基相连的 $-\text{CH}_2$ 基团 (Group d, 68.55) 对应

的信号峰也部分重叠. 这两个基团均对聚合物的立体结构敏感. 因此无法根据 300 K 下得到的 ^{13}C -NMR 图计算聚合物的立构规整度. 而在 350 K 下测试得到的 ^{13}C -NMR 图中, 这些重叠的信号峰都能分开.

REFERENCES

- 1 Ronda J C, Serra A, Mantecon A, Cadiz V. *Polymer*, 1995, 36(3): 471 ~ 478
- 2 Xu J, Hou K, Song R, Li L, Yu Y. *Polymer Bulletin*, 1998, 40: 395 ~ 400
- 3 a) Dworak A, Jedlinski Z. *Polymer*, 1980, 21: 93 ~ 96; b) Dworak A, Jedlinski Z. *Polymer*, 1980, 21: 1102 ~ 1103
- 4 Schilling F C, Tonelli A E. *Macromolecules*, 1986, 19: 1337 ~ 1343
- 5 Shen Qifeng(沈其丰). *Nuclear Magnetic Resonance(核磁共振谱)*. Beijing(北京): Peking University Publishing House(北京大学出版社), 1990. 40 ~ 49; 173 ~ 174
- 6 Noshay A, Price C C. *J Polym Sci*, 1959, 34: 165 ~ 170
- 7 Xu J J(徐建军), Yu Y Z(余云照). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (4): 438 ~ 442
- 8 Xu J J(徐建军). *Studies on the Curing Methods of Epoxy Resins(环氧树脂的固化方法研究)*. PhD Thesis. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences(中科院化学所), 1998

EFFECT OF TEMPERATURE ON ^{13}C -NMR SPECTRA OF POLY(PHENYL GLYCIDYL ETHERS)

XU Jianjun, HOU Keyue, LI Lipu, YU Yunzhao

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The solubility of poly(phenyl glycidyl ether)s (PPGEs) depends on the stereoregularity. Different solvents and temperatures ($\text{CDCl}_3/300\text{ K}$ or $\text{TCE}-d_2/350\text{ K}$) were used in ^{13}C -NMR characterization of these polymers. It was necessary to investigate first the effect of temperature on the ^{13}C -NMR spectra of PPGEs. It was found that all the ^{13}C -NMR signals of PPGE were shifted to the lower magnetic field with the increase of the temperature. The temperature sensitivity of the ^{13}C -NMR chemical shifts for different carbon atoms was different. The pendent CH_2 group was most sensitive to the temperature. The change of the ^{13}C -NMR chemical shift for the pendent CH_2 group was mainly caused by the temperature change, and the effects of the solvent kind and the stereoregularity of the polymer were of minor importance. The change of temperature did not make any significant influence on the result of the stereoregularity calculation according to the ^{13}C -NMR spectra for PPGEs. Utilizing the different temperature-sensitivity of ^{13}C -NMR signals for different groups, it is possible to separate the overlapped signals by choosing an appropriate temperature. This method was found especially useful in the ^{13}C -NMR characterization of complex polymer samples.

Key words ^{13}C -NMR, Poly(phenyl glycidyl ether), Recording temperature