

· 研究简报 ·

乙烯-乙醇共聚物的固体核磁共振研究*

张秋瑾 林伟信 陈 群

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

关键词 乙烯-乙醇共聚物, 氢键相互作用, 链结构, 固体高分辨核磁共振

乙烯(E)/乙醇(V)共聚物(EVOH)为结晶性高聚物,作为膜材料有着广泛的用途.在该体系中,不仅存在复杂的化学和物理结构,如序列分布、立构规整性和共晶结构,还存在复杂的氢键相互作用,是研究化学结构、聚集态结构和氢键相互作用之间关系的代表性体系.通过DSC^[1]、X-射线衍射^[2]、固体高分辨核磁共振碳谱(¹³C-CP/MAS-NMR)^[3~7]等不同的研究方法,前人对EVOH体系及与之直接相关的乙醇均聚物(PVA)的熔融温度、结晶度以及结晶结构等问题进行了大量研究.

1984年Terao等^[6]首先报道了在固体高分辨¹³C谱中PVA的次甲基碳信号裂分为彼此相差约 $\delta = 6$ 的三个峰的现象,并将这三个峰归属为与形成两个分子内氢键、一个分子内氢键及不形成分子内氢键的羟基相连的次甲基碳.此后,在EVOH的固体高分辨¹³C谱中,同样观察到了类似于PVA的次甲基碳的三重裂分.对这种裂分现象,有多个研究组进行了大量的研究工作,但迄今仍未有定论.目前主要有两种解释方法,一种是沿用Terao等提出的基于分子内氢键相互作用的解释,并同时考虑不同的乙醇与乙烯的序列结构^[5];另一种解释则完全不考虑氢键相互作用,认为次甲基碳的三个峰可以直接对应于不同的序列结构和立构规整性^[3].

针对上述问题,本文测量了不同组成比的EVOH样品的溶液和固体高分辨碳谱,在求得序列分布及乙醇单元组立构规整度的基础上,对其固体高分辨碳谱进行了新的归属.

1 样品

实验样品为不同组成比的EVOH共聚物,样品A~F中乙烯单元的摩尔含量分别为23%、27%、33%、38%、48%、82%,A~E为Kuraray公司产品,F为复旦大学提供的无规共聚物.实验前对样品进行真空封管,并在油浴中加热到至少超过熔融温度20℃,待样品完全熔融后,迅速放入液氮中淬火.

2 NMR实验

溶液高分辨定量碳谱在VARIAN GEMINI-300谱仪上进行,采用重量比为80/20的苯酚/水混合溶剂,用反门控去偶方法,弛豫延迟时间为5s,实验温度为313K.固体高分辨¹³C谱实验在Bruker DSX-300谱仪上进行,主要实验参数为:¹H与¹³C 90°脉宽分别为3 μ s和2.8 μ s,交叉极化时间2ms,转速4kHz,弛豫延迟时间为5s,实验温度为室温.通过¹³C-CP/MAS(即交叉极化、魔角旋转及高功率去偶技术)实验可同时获得晶区和非晶区的信号,而通过DD/MAS(质子高功率去偶和魔角旋转)实验,在弛豫延迟时间为2s的情况下,主要获得的是非晶区的信号.

3 乙烯-乙醇共聚物链结构的表征

根据文献中对EVOH溶液碳谱的归属^[8],利用溶液定量碳谱的积分强度进行定量计算,可得样品A~E的二单元组和三单元组的序列分布以及乙醇序列的立构规整度(表1).结果表明共聚物的序列分布,在误差范围内符合一级Markov链模型.

* 2000-03-27 收稿,2000-07-25 修稿

Table 1 Sequence distribution and tacticity of EVOH copolymers determined by high-resolution ¹³C-NMR

Polymer No.	A	B	C	D	E
Ethylene (%)	23	27	33	38	48
Mole fractions of dyads (%)					
VV	49.60	47.75	46.10	37.58	26.32
VE	41.80	42.70	43.59	47.45	49.97
EE	8.80	9.55	10.30	14.98	23.72
Mole fractions of triads (%)					
VVV	34.89	33.00	31.30	23.03	13.50
VVE	29.34	29.51	29.60	29.08	25.63
EVE	6.17	6.60	7.00	9.18	12.17
VEV	14.67	14.75	14.80	14.54	12.82
VEE	12.34	13.20	14.00	18.36	24.33
EEE	2.59	2.95	3.31	5.80	11.55
Tacticity					
m	0.47	0.48	0.48	0.50	0.44
r	0.52	0.54	0.54	0.51	0.45
mm VVV	0.22	0.23	0.23	0.25	0.20
mr VVV	0.51	0.48	0.48	0.49	0.60
rr VVV	0.27	0.29	0.29	0.26	0.20

4 ¹³C-CP/MAS 实验结果

图 1 是样品 E 的 ¹³C-CP/MAS 谱. 参照溶液碳谱的数据, 可对不同组成比 EVOH 的 ¹³C-CP/MAS 谱进行归属. 以图 1 为例, $\delta = 20 \sim 50$ 范围内的 5 个峰对应于共聚物中的亚甲基碳, 其归属如图所示. 其中处在晶区与非晶区的 EEE 三单元组中间亚甲基碳的化学位移有约 $\delta = 3$ 的差别, 这一结论是根据聚乙烯固体高分辨碳谱的归属^[9]及比较 EVOH 的 ¹³C-CP/MAS 和 DD/MAS 的差别得到的. Ketel^[3] 及 Ando^[5] 等人也曾对 EVOH 固体高分辨碳谱中的亚甲基信号做过归属, 但他们或者没考虑 VEV 序列中乙烯单元上两个亚甲基碳的不同, 或者没考虑晶区与非晶区中 EEE 序列化学位移的差别, 故不同于我们的归属. 晶区与非晶区所导致的化学位移差, 除了在 EEE 序列上有明显的表现外, 我们近期通过变温固体高分辨碳谱证明了处在晶区与非晶区的 VVV、VVE、EVE 及 VEV 等序列存在小于 $\delta = 2$ 的化学位移差, 但由于与 EEE 序列相比差别较小, 所以未导致谱线的进一步裂分.

图 1 中 $\delta = 60 \sim 80$ 范围内的三个峰(由低场到高场依次为 I、II、III)所对应的是共聚物中乙烯醇单元的次甲基碳信号. Ketel^[3] 等将这三个峰归属为以下三单元组中次甲基碳的信号: I = mmVVV + EVE + mVVE; II = rVVE + mrVVV;

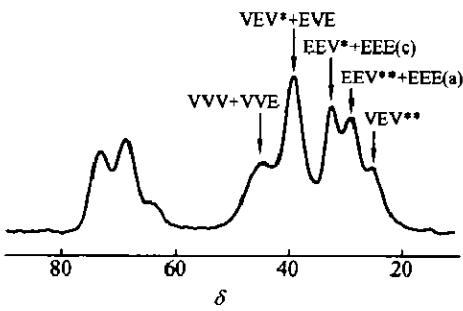


Fig. 1 ¹³C CP/MAS spectrum of sample E* and ** denote the left and right methene in the central ethylene in triads, respectively (a) and (c) in brackets denote amorphous and crystalline

III = rrVVV. 其中 m 表示相邻的两个乙烯醇单元为全同构型(meso), r 表示相邻的两个乙烯醇单元为间同构型(racimic), mm 则表 VVV 三单元组中相邻的乙烯醇单元彼此都是全同构型, 余类推. Ketel 的归属, 是在考虑了序列分布和立构不同的基础上, 借助于化学位移经验计算得到的, 没有考虑氢键相互作用对次甲基碳化学位移的影响.

为了验证上述归属, 我们测量了 6 个不同组成比的 EVOH 的 ¹³C-CP/MAS 谱, 其结果如图 2 所示. 通过计算机拟合, 得到了三个次甲基峰的相对强度. 需要说明的是, ¹³C-CP/MAS 方法在大多数情况下是非定量的, 但对 EVOH 和 PVA 体系,

由于三个次甲基峰的交叉极化弛豫时间(T_{CH})和 ^1H 旋转坐标系中的自旋晶格弛豫时间($T_{1\rho}$)都是相同的^[3,6],所以在本文所采用的实验条件下,三个次甲基峰的相对强度具有定量价值.图3给出了 ^{13}C -CP/MAS 实验得到的三个峰的相对强度与按照 Ketel 的归属用表1中的链结构数据计算出的三个峰的相对强度的比较,可以看出实验结果与 Ketel 的归属存在明显的差距.

上述实验值和计算值的差别说明只考虑共聚物的序列分布和立构差别不能正确归属 EVOH 体系中次甲基碳的三重裂分.人们早就认识到在固体高分辨碳谱中强氢键相互作用可以导致与形成氢键的基团直接相连的碳原子的化学位移向低场移动 $\delta = 3 \sim 7$. 最新的 X-射线衍射结果表明^[2],与 PVA 体系相似,在 EVOH 体系中同样存在着相邻羟基间的分子内和分子间氢键相互作用,而且分子间氢键的强度会随着乙烯含量的增加而逐渐增加.因此,对 EVOH 次甲基碳三重峰的归属,还必须考虑分子内和分子间氢键相互作用的影响,在这一点上,我们与 Ando 等^[5]的结论是一致的.此外,由于 EVOH 样品中还存在着结晶和非晶结构,晶区中分子链为全反式构象,而在非晶区中则是反式与顺式并存,因此这种相结构的差别所导致的化学位移差也必须在归属中加以考虑.

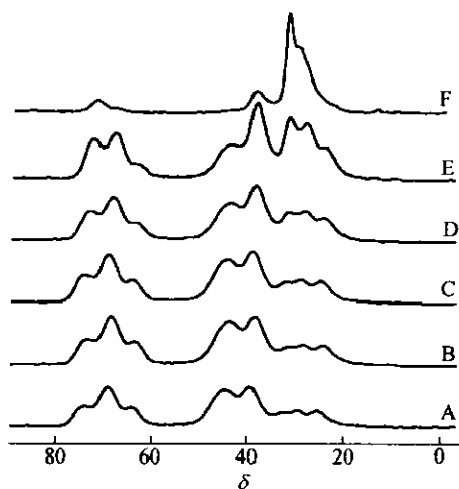


Fig. 2 ^{13}C -CP/MAS spectra of EVOH samples

最近,我们在高于 EVOH 非晶区 T_g 的温度下所测量的固体高分辨 ^{13}C -CP/MAS-NMR 谱中观察到了峰 I 中晶区信号和非晶区信号的裂分,化学位移相差约 $\delta = 1.2$,这表明结晶与非晶结

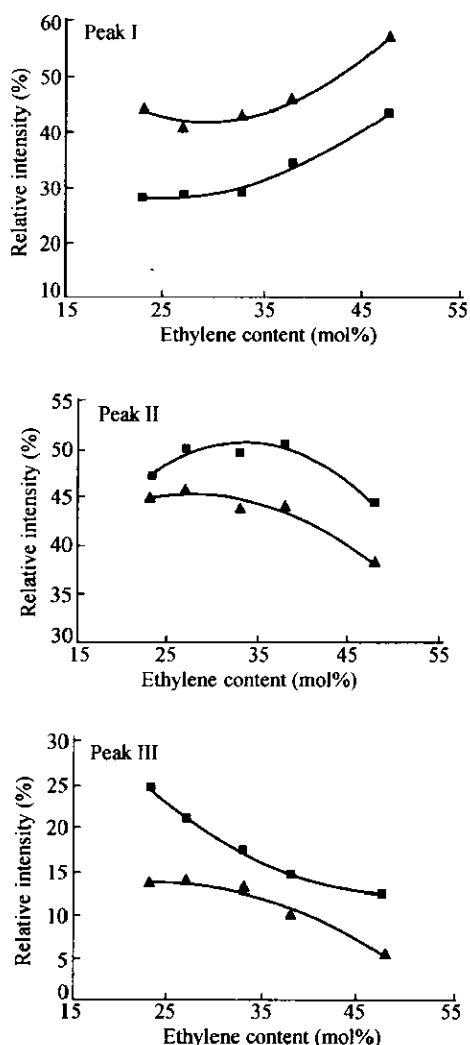


Fig. 3 Plots of the relative intensity of three methine peaks calculated according to Ketel's assignment ($\blacktriangle$) and those obtained from ^{13}C -CP/MAS spectra ($\blacksquare$) of EVOH samples as a function of the ethylene molar content

构所引起的化学位移差不足以引起次甲基碳的三重裂分,其作用只是使三个峰的峰宽增加而已.在 PVA 和 EVOH 中,立体构型的不同可以导致同一分子链上相邻的两个羟基间距离的不同.在结晶区,即分子链为全反式构象的情况下, m 构型中氧-氧间距离约为 $0.252nm$, r 构型中则为 $0.341nm$,这意味着 r 构型中的两个羟基无法形成分子内氢键,所以 $mmVVV$ 序列中间的羟基最多可形成两个分子内氢键, $mrVVV$ 和 $mVVE$ 最多只能形成一个分子内氢键,而 EVE 、 $rVVE$ 和 $rrVVV$ 都不能形成分子内氢键.在 PVA 中,分子间氢键所对应的氧-氧间距离约为 $0.271nm$ 和 $0.308nm$ (有两种可能),Terao^[6]证明这样的距离

所对应的氢键强度对次甲基碳的化学位移影响可以忽略. 通过比较溶液碳谱和固体碳谱中各三单元序列中次甲基碳化学位移的差, 在排除了立构的影响之后, 可知在 PVA 固体中, 每个分子内氢键可引起次甲基碳位移约 $\delta = 4.5$, 而不是 Terao 所说的 $\delta = 6$. 这一位移值显然同样适用于对 EVOH 体系的分析. 据此我们可以根据溶液碳谱的化学位移, 计算上述六个单元组在分子内氢键的作用下在固体高分辨碳谱中的化学位移.

从图 4 可见, 随着乙烯含量的增加, 峰 I 的化学位移逐渐向高场位移, 且其相对强度相对于峰 II 和 III 逐渐提高. 由于在上述 6 种三单元组中, 唯有 EVE 的相对含量是随着乙烯含量增加而单调增加的, 所以 EVE 的次甲基碳应该主要存在于峰 I 中, 且其化学位移在峰 I 的各组份中偏向高场. 在样品 F 的谱中, 峰 II 变得很弱, 而 III 几乎完全消失. 由于样品 F 中乙烯的含量达到 82%, 此时 VVV 和 VVE 的含量已很低, 所以可认为该样品的峰 I 主要对应于 EVE 序列, 其化学位移为 $\delta = 73$. 与溶液碳谱中该序列次甲基碳的化学位移相

比, 固体谱中化学位移高出了 $d = 3$. 由于 EVE 序列不涉及构型及分子内氢键相互作用, 所以这一化学位移差只能归因于分子间氢键相互作用的影响. 最新的 X-射线衍射结果表明^[2], 在 EVOH 样品中, 当乙烯摩尔含量超过 50% 时, 分子间氢键所对应的氧-氧距离明显缩短, 甚至接近于 PVA 中分子内氢键的氧-氧距离, 我们认为这是因为当乙烯含量超过 50% 后, EVE 成为含有次甲基的三单元组中相对含量最高的序列, 而 EVE 相对于 VVV 或 VVE 序列, 空间位阻较小, 故可以形成较强的分子间氢键. 正是由于这种较强的分子间氢键导致了峰 I 中的 EVE 信号较溶液谱有 $\delta = 3$ 的差, 这说明了较强的分子间氢键同样能够导致固体谱中明显的化学位移. 所以对 EVE 序列的归属, 需要考虑分子间氢键对次甲基碳化学位移的影响.

综上所述, 可以对固体高分辨 ¹³C-CP/MAS 谱中次甲基碳的三重峰作如下归属: 峰 I: *mm*VVV(2), *m*VVE(1), EVE(有分子间氢键); 峰 II: *mm*VVV(1), *m*VVE(0), *mr*VVV(1), *r*VVE(0), EVE, (无分子间氢键); 峰 III: *mm*VVV(0), *mr*VVV(0), *rr*VVV(0). 括号中的数字代表次甲基碳上的羟基形成分子内氢键的个数.

上述归属与 Ketel 的归属有本质性的差别, 与 Ando 等的归属相比, 除了在亚甲基归属方面的区别之外, 对次甲基峰的归属主要有以下两点区别: 本文的归属只对 EVE 序列考虑了分子间氢键相互作用的影响; 对峰 I 归属时阐明了因相结构不同所导致的化学位移变化.

致谢 感谢国家教委跨世纪人才基金及上海市科委启明星计划的支持

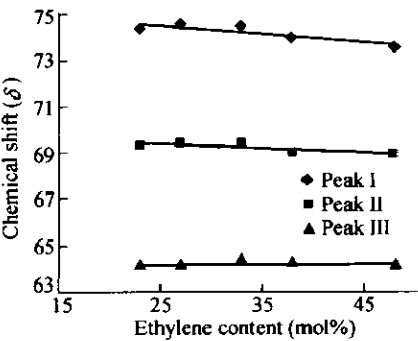


Fig. 4 Plots of chemical shifts of three methine peaks in ¹³C-CP/MAS spectra of EVOH copolymers as a function of ethylene molar content

REFERENCES

1 Mori Y, Sumi H, Hirabayashi T, Inai Y, Yokota K. *Macromolecules*, 1994, 27: 1051 ~ 1056
2 Takahashi M, Tashiro K, Amiya S. *Macromolecules*, 1999, 32: 5860 ~ 5871
3 Ketels H, de Haan J, Aerdtts A, van der Velden G. *Polymer*, 1990, 31: 1419 ~ 1424
4 VanderHart D L, Simmons S, Gilman J W. *Polymer*, 1995, 36: 4223 ~ 4232
5 Kanekiyo M, Kobayashi M, Ando I, Kurosu H, Amiya S. *Polymer*, 2000, 41: 2391 ~ 2404
6 Terao T, Maeda S, Saika A. *Macromolecules*, 1983, 16: 1535 ~ 1538
7 Horri F, Masuda K, Kaji H. *Macromolecules*, 1997, 30: 2519 ~ 2520
8 Moritani T, Iwasaki H. *Macromolecules*, 1978, 11: 1251 ~ 1259
9 Chen, Q, Yamada T, Kurosu H, Ando I, Shiono T, Doi Y J. *Polym Sci, Polym Phys*, 1992, 30: 591 ~ 601

SOLID-STATE NMR STUDY OF ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMERS

ZHANG Qiujin, LIN Weixin, CHEN Qun

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

Abstract A series of ethylene-vinyl alcohol copolymers (EVOH) with different comonomer contents were studied by both solution state and solid-state high-resolution ^{13}C -NMR spectroscopy. A new assignment of ^{13}C -CP/MAS spectrum of EVOH was given. It was demonstrated that the triple splitting of the signal of methine carbon of the vinyl alcohol unit in ^{13}C -CP/MAS spectrum is caused by sequence distribution, tacticity and intra- and inter- molecular hydrogen-bonding interactions.

Key words Ethylene-vinyl alcohol copolymer, Hydrogen-bonding interaction, NMR, Chain structure