

苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物分子运动的 脉冲核磁共振研究*

郭鸣明 于同隐

(复旦大学材料科学系, 上海)

薛志元

(复旦大学分析测试中心, 上海)

摘 要

用西德 Bruker MSL-300 核磁共振谱仪研究了三个不同系列的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物的固体回波谱。用 PASCAL 语言在谱仪提供的计算机上、用线性最小二乘法回归分析把实验曲线分解成快速和慢速两个组分, 它们分别对应于嵌段共聚物中刚性相和流动相, 从而给出样品两相结构的定性定量信息。

关键词 脉冲核磁共振, 分子运动, 嵌段共聚物

嵌段共聚物和其相应的均聚物相比, 具有令人感兴趣的性能, 这和它们的微观相分离, 或微区形成的程度和本质有极大关系。这类材料结构表征的关键是相结构问题。一般是通过差示扫描量热法 (DSC)^[1], 透射电镜法^[2], 动态力学法, 小角 X 衍射法^[3,4], 小角中子散射法^[5]来获得信息的。各种技术除各具有其优点外, 也都具有一定的固有局限性。本文用脉冲核磁共振方法来研究嵌段共聚物分子运动的一些问题。

高分子物理的中心任务之一就是研究并确定聚合物中各种分子运动的种类和程度。用脉冲核磁共振方法研究嵌段共聚物的相结构正是基于嵌段共聚物中各相分子运动的不同而得到信息的^[6]。对于刚性固体材料, 例如玻璃态聚合物或过冷液体, 可以观察到一个短的自由感应衰减信号 (FID), 其磁化矢量 M 可以近似地表示为时间 t 的高斯函数:

$$M(t) = M_0 \exp \left[-\frac{1}{2} (t/T_2)^2 \right] \quad (1)$$

对于粘性液体或高弹体, M 可以近似地表示为时间 t 的指数函数:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/T_2) \quad (2)$$

这里 T_2 是自旋-自旋弛豫时间, 它是体系活动性的函数。 M_0 是静态磁化矢量, 当我们研究的核是质子时, 若外场 H_0 及温度不变时, M_0 和体系的质子数成正比。

对于具有两相结构的聚合物, 若在硬段 T_g 之下 (对结晶聚合物则在 T_m 之下), 软段 T_g 之上的某个温度来观察体系的 FID 信号, M 的衰减行为可用下式来描述^[6]:

$$M(t) = M_{0f} \exp \left[-\frac{1}{2} (t/T_{2f})^2 \right] + M_{0s} \exp(-t/T_{2s}) \quad (3)$$

* 1987年9月7日收到。

其中下标 f 表示快衰减组分(或高斯组分), s 表示慢衰减组分(或指数组分), 用非线性最小二乘法回归分析可将其 FID 信号分解成快高斯和慢指数两个组分, 它们分别对应于体系中的刚性相和活动相, 对热塑性弹性体则对应于塑料相和橡胶相, 对半晶聚合物则对应于晶相和非晶相, 从而可以得到两相的相对含量 M_{of}/M_{os} 及其表征体系分子运动的物理量 T_{2f} 、 T_{2s} 。有时也用体系中每相的摩尔分数 F 表示其含量:

$$F_f = \frac{M_{of}}{M_{of} + M_{os}}; \quad F_s = \frac{M_{os}}{M_{os} + M_{of}} \quad (4)$$

实 验 部 分

样品合成: SI 两嵌段共聚物是以环己烷为溶剂, 仲丁基锂为引发剂的分步阴离子法合成。SIS 三嵌段共聚物是 SI 经 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 偶合而得。PS 段分子量 $\bar{M}_n(\text{PS})$ 是单体偶合前抽取 PS 段终止后经 GPC 测量所得的结果。共聚物分子量 $\bar{M}_n(\text{SI})$ 是通过 ^1H NMR 测出 S 和 I 的摩尔比, 再结合 GPC 结果算出。共聚物的 GPC 呈窄单峰, 分布宽度 $d = 1.06 \sim 1.08$ 。不同样品的分子量及其组成如表 1 所示。表中样品名称里 SI 或 SIS 后的数字及横线后的数字分别表示设计分子量时, 共聚物中 PS 的重量百分数及 PS 段的分子量(单位万)。

表 1 样品的分子量

样 品	$\bar{M}_n(\text{PS}) \times 10^4$	$\bar{M}_n(\text{SI}) \times 10^4$
SI80-2	1.70	2.10
SI80-4	4.48	
SI80-12	12.4	
SI80-16	17.1	
SI35-4	6.19	18.6
SI50-4	5.15	14.3
SI65-4	7.12	11.8
SIS65-4	7.12	23.6
SIS50-4	5.15	28.6

固体质子脉冲核磁共振测量: 仪器是西德 Bruker MSL-300 NMR 谱仪, 质子共振频率是 300 兆周, 为了减少强脉冲后死时间带来的数据点损失, 该实验采用固体回波法^[7] ($90^\circ\tau 90^\circ$)_n 来测量样品的 FID。每次测量都是将 80 个衰减曲线进行平均, 每个 FID 含有 512 个数据点, 每点间隔 0.5 微秒。90° 脉冲宽度是 1.9 微秒, 等待时间 τ 是 7 微秒, 脉冲重复时间是 5 秒。

数据处理: 采用两种方式: (1) 从谱仪中输出样品的 FID 信号经模数转换后的数字化数据, 然后再输入到 Apple II 微机中用 BASIC 语言的自编程序处理; (2) 直接在谱仪提供的 Aspect-3000 计算机上用 PASCAL 语言的自编程序处理。

结 果 和 讨 论

SI 嵌段共聚物中 PS 段和 PI 段的 T_2 相差 30 倍左右, 在时间 t 大于 5 倍的 T_{2s} 以

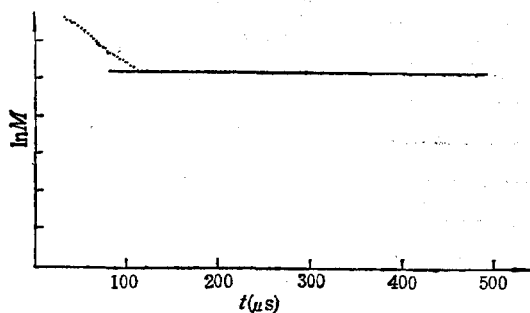


图1 样品 SI80-2 FID 的半对数图, 虚线表示实验点, 实线表示拟合直线

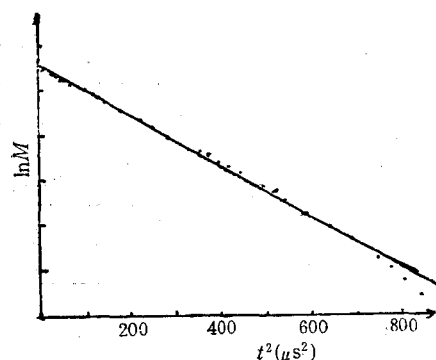


图2 SI80-2 样品中硬段 PS 的衰减曲线

后,式(3)中只有第2项起作用, $\ln M$ 和 t 有线性关系。图1是样品 SI80-2 的 FID 的半对数图,可以看出时间较长以后,高斯组分已衰减完, $\ln M$ 和 t 呈线性关系,它对应于样品中 PI 组分的指数衰减行为。从直线的斜率和截距可求得 M_{0i} 和 T_{2i} 。图2是 $\ln [M(t) - M_0 \exp(-t/T_{2i})]$ 对 t^2 的作图,也呈直线,它对应于样品中 PS 组分的高斯衰减行为,从直线的斜率和截距可求得 T_{2f} 和 M_{0f} 。这样我们可以用分段线性最小二乘法来拟合并样品的 FID 信号。处理程序如图3所示。

图4是 PS 组分分子量相同但组分依次变化的 SI 嵌段共聚物 FID 的半对数图,其处理结果如表2所示。从表中的数据可以看出: 当嵌段共聚物 SI 中硬段分子量不变(这里是4万),但 PS 段的组成依次减少时,硬段的质子分数变少,软段的质子分数变多;软段的分子运动变快, T_2 变长,而硬段的分子运动变慢,说明硬段被测核周围的分子链段更趋固定。

表3是组成相同,但共聚物分子量不同的样品的 T_2 测量结果。从表中数据可以看

表2 不同组成的 SI 嵌段共聚物的 T_2 测量结果

样 品	F_f	T_{2f}	R_f	F_i	T_{2i}	R_i
SI80-4	0.941	11.4	0.999	0.059	147	0.996
SI65-4	0.456	9.97	0.998	0.544	293	0.995
SI50-4	0.424	9.55	0.999	0.576	303	0.995
SI35-4	0.267	8.48	0.996	0.733	314	0.995

R_i 、 R_f 分别为慢、快衰减组分的相关系数, T_2 的单位是微秒。

表3 不同分子量 SI 嵌段共聚物的 T_2 测量结果

样 品	F_f	T_{2f}	R_f	F_i	T_{2i}	R_i
SI80-2	0.887	12.6	0.999	0.113	121	0.999
SI80-4	0.941	11.4	0.999	0.059	147	0.996
SI80-12	0.946	11.0	0.999	0.054	174	0.978
SI80-16	0.940	10.4	0.999	0.060	230	0.998

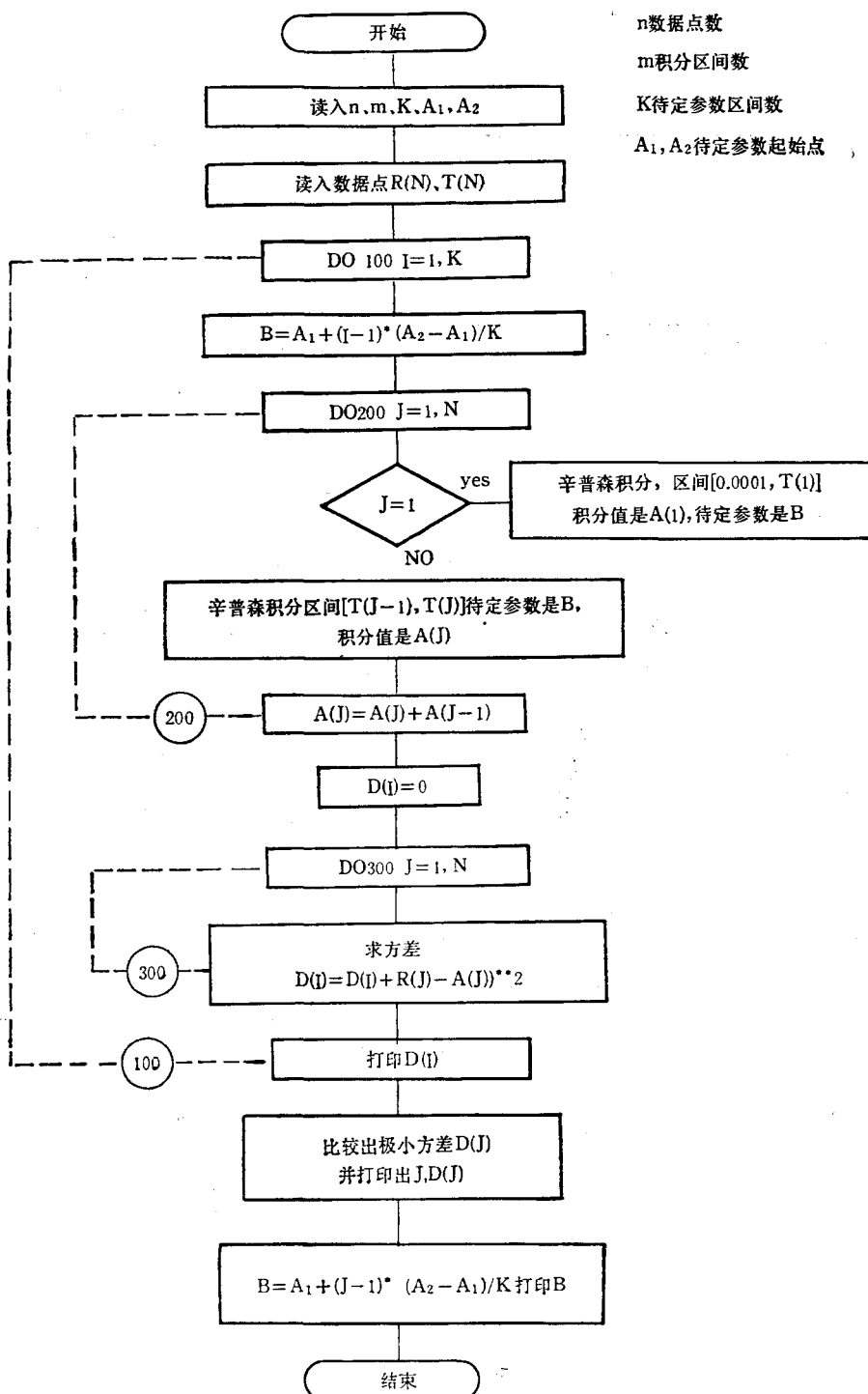


图 3 线性最小二乘法拟合程序框图

出: 当 PS 为连续相, PI 为微区, PS:PI 都是 80:20, 但共聚物分子量依次增加时, 硬段的质子分数稍有增加, 但其分子运动速率变化不大, 而软段的分子运动明显变快 (T_2 变

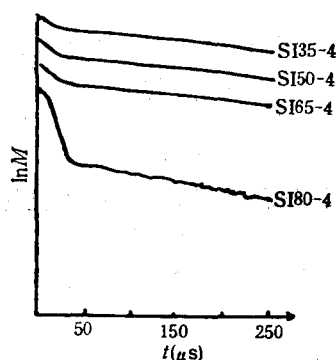


图4 PS 段分子量相同但组成不同的样品的 FID 半对数图

表4 两嵌段和三嵌段 SI 共聚物的 T_2 测量结果

样 品	F_f	T_{2f}	R_f	F_s	T_{2s}	R_s
SI65-4	0.456	9.97	0.998	0.544	293	0.995
SIS65-4	0.452	10.2	0.998	0.548	365	0.994
SI50-4	0.424	9.55	0.999	0.576	303	0.995
SIS50-4	0.228	9.26	0.996	0.772	437	0.986

长),说明对组成相同的嵌段共聚物其软段的分子运动对共聚物分子量的变化是敏感的。

表4是两嵌段共聚物和由其偶合而成的三嵌段共聚物 SIS 的 T_2 测量结果。表中的数据表明当 SI 偶合成 SIS 后,硬段 PS 的质子分数减少,软段的质子分数增加;硬段的分子运动变化不大,但软段的分子运动明显变快, T_2 变长。

SI 两嵌段共聚物偶合成三嵌段共聚物 SIS 后,其软段 PI T_2 的变化有两种效应:(1) 软段变长使 T_2 变长,更接近均聚 PI 的值;(2) 对于 PI 段长相同的两嵌段共聚物 SI 和三嵌段共聚物 SIS, 是前者的 T_2 长,更接近均聚 PI 的 T_2 值。这是因为前者的 PI 分子只有一端受到 PS 硬段的束缚,后者两端都受到 PS 硬段的限制和束缚。表4的结果表明第一种效应占优势。

表2、3、4的结果表明,当嵌段共聚物中软段的分子量变大时,即软段变长时,其分子运动变快,而不管共聚物中软硬段比例或嵌段形式是否变化。

参 考 文 献

- [1] O'Malley, J. J. et al., "Block Polymers" (Ed. S. L. Aggarwal) Plenum Press, New York, 1970, 163.
- [2] Crystal, R. G. O'Malley, J. J. and Erhardt, P. F. *ibid.*, 179.
- [3] Hashimoto, T, Shibayama, M. and Kawai, H., *Macromolecules*, 1980, 13, 1237.
- [4] Hashimoto, T, Fujita, M. and Kawai, H., *Macromolecules*, 1980, 13, 1660.
- [5] Richards, R. W. and Thomason, J. L., *Polymer*, 1983, 24, 1089.
- [6] Assink, R. A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 59.
- [7] Powles, J. G. and Strange J. H., *Proc. Phys. Soc.*, 1983, 82, 6.

PULSED NMR STUDY ON THE PHASE STRUCTURE AND MOLECULAR MOTION OF BLOCK COPOLYMERS OF STYRENE AND ISOPRENE

GUO Mingming and YU Tongyin

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai)

XUE Zhiyuan

(Center of Analysis and measurement, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

Pulsed Nuclear Magnetic Resonance measurement is presented for three series of the block polymer of styrene and isoprene. The solid echo measurement was made on a Bruker MSL-300 NMR Spectrometer operating at 300 MHz. The solid echo signals were decomposed by means of linear least square regression into a fast Gaussian and a slow exponential components associated with the rigid and mobile phase respectively, using PASCAL language and lealed with on the Aspect-3000 computer which is equipped on the spectrometer. The qualitative and quantitative informations of the phase structure and molecular motion can be obtained by means of this method.

Key words Pulsed Nuclear Magnetic Resonance; Molecular motion; block copolymer