

1, 2-聚丁二烯 ^{13}C -NMR 弛豫的溶剂效应*

毛诗珍 沈联芳 钱保功

(中国科学院武汉物理研究所, 武汉)

倪少儒 刘景江

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文测定了一系列具有不同微观结构的 1, 2-聚丁二烯样品在四种溶剂的 50.3 MHz ^{13}C 自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 和核 Overhauser 效应 (NOE) 值。并用 Schaefer $\log X^2$ 相关时间分布模型对实验数据进行了拟合。研究了 1, 2-聚丁二烯在溶液中的 ^{13}C -NMR 弛豫的溶剂效应及其与结构的关系。发现聚合物与溶剂的溶解度参数之差 $\Delta\delta$ 越大, 聚合物在溶液中协同链段运动趋向越明显, ^{13}C 自旋-晶格弛豫速率 ($1/T_1$) 越大; 1, 2-链节较少, 分子链较柔顺时, ^{13}C -NMR 弛豫受溶剂影响较显著。NMR 弛豫参数对结构变化的反应在良溶剂中比在不良溶剂中敏感。

关键词 聚丁二烯、溶剂效应、核磁弛豫

许多研究工作已经发现, 高聚物在溶液中的 NMR 弛豫行为与溶剂有一定的关系。Levy 和王德华^[1]最近研究了聚甲基丙烯酸丁酯在一系列溶剂中的 ^{13}C -NMR 弛豫行为, 发现高聚物 ^{13}C T_1 值与高聚物和溶剂间溶解度参数之差 $\Delta\delta$ 有近似的线性关系。高聚物在溶液中 NMR 弛豫的溶剂依赖性, 起源于高聚物大分子链段与溶剂分子间的相互作用即大分子链的溶剂化效应。大分子链在溶液中的构象和热运动状况不仅取决于其本身的结构性质, 也与链段和溶剂间的相互作用有关。因此, 对分子链构象和热运动极其敏感的 NMR 弛豫行为也必然与这种作用有关。深入系统地研究它们之间的关系, 对于用高分辨 NMR 技术研究高聚物的结构、微观链运动和高聚物溶液性质是有很大大意义的。本工作测定了一系列具有不同微观结构的 1, 2-聚丁二烯样品在不同溶剂中的 50.3 MHz ^{13}C 自旋-晶格弛豫时间 (T_1 : 自旋与晶格之间的能量变换) 和 overhauser 效应 (NOE: 对 ^1H 去偶时, ^{13}C 信号所获得的增强效应) 增强因子值, 研究了 1, 2-聚丁二烯在溶液中的 NMR 弛豫的溶剂效应及其与微观结构的关系。

* 1987 年 12 月 14 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

实 验 部 分

1. 样品和溶剂

样品是用正丁基锂在己烷-甲苯混合溶剂中合成,其微观结构用四氢呋喃调节。样品的结构参数列于表 1。

表 1 样品的结构参数

编 号	L-3	D-4	V-61	L-6
顺 1, 4-链节 α (%)	41	32	24	16
反 1, 4-链节 (%)	52	32	27	13
1, 2-链节 (%)	7	36	49	71
$[\eta]^b$, (dl/g)	3.06	3.01	3.39	2.99

α , 链节含量用红外光谱测定; b , $[\eta]$ 于 30°C 甲苯中测定

溶剂甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), 含量不少于 99.5%, 为武汉有机合成化工厂生产; 氘代苯 (C_6D_6)、氘代氯仿 (CDCl_3)、氘代邻二氯苯 ($\text{C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$) 三种溶剂重氢含量为 99.5%, 均为北京化工厂生产。

测试试样浓度均为 200 mg/ml, 各试样均进行去气处理。

2. 仪器和方法

(1) 仪器 NMR 测试在 Varian 公司 XL-200 脉冲付里叶变换 NMR 谱仪上进行。

(2) 实验方法 T_1 采用 $[180^\circ - \tau - 90^\circ]_n$ 脉冲序列倒转恢复法测定。脉冲周期大于 $5T_{1\text{max}}$, 累加 60—100 次, 探头温度为 $22-24^\circ\text{C}$, 测试的误差大多为 10%, 超过 10% 误差的按照

$$I_n(M_\infty - M_z) = -\frac{t}{T_1} + I_n 2M_\infty$$

式用直线回归法计算。

NOE 采用完全去偶和门控去偶方法测定, 温度与 T_1 同, 脉冲间隔 8 秒, 累加 180 次。测量的相对误差小于 5%。

$\log \chi^2$ 分布函数的拟合用自编的 Basic 语言程序在 TRS-80 计算机上计算。

结 果 与 讨 论

1. NMR 弛豫参数与 $\Delta\delta$ 的关系

表 2 列出了各样品中几类碳核在四种溶剂中的 ^{13}C T_1 和 NOE 值及样品与相应溶剂的溶解度参数之差 $\Delta\delta$ 。表中数据清楚地表明, 随着 $\Delta\delta$ 增大, 各类碳核的 T_1 值都明显减小, NOE 值也有降低的趋势。这表明随着 $\Delta\delta$ 增大, 链段重取向运动的位垒增加, 运动速度降低, NMR 弛豫速率 ($1/T_1$) 增加。

大分子链在溶液中主要受到两种作用, 一是大分子链段间的相互作用或内聚作用, 另一个是大分子链段与溶剂分子间的相互作用或溶剂化作用。后一作用大于前一作用时,

表 2 某些碳核在不同溶剂中的 T_1 (秒) 和 NOE 值(21℃)

样品	溶剂	$\Delta\delta^a$ ($\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3}$) ^{1/2}	-CH=		=CH ₂		-CH ₂ - (TTT) ^b		-CH ₂ - (CCC)		-CH-(CVC)		-CH ₂ - (CVC)	
			T_1	NOE	T_1	NOE	T_1	NOE	T_1	NOE	T_1	NOE	T_1	NOE
L-3	C ₆ H ₅ CH ₃	0.4	1.91	3.0	0.61	3.0	0.92	2.9	1.23	3.0	1.32	3.0	0.60	3.0
	C ₆ D ₆	0.7	1.73	2.8	0.57	2.4	0.98	2.8	1.22	2.9	1.13	3.0	/	/
	CDCl ₃	0.8	1.89	2.7	0.63	2.5	0.82	2.8	1.04	2.9	0.88	2.6	0.65	2.7
	C ₆ D ₄ Cl ₂ ^c	1.5	1.12	2.7	0.42	2.6	0.57	2.7	0.74	2.7	0.59	2.8	0.39	3.0
D-4	C ₆ H ₅ CH ₃	0.4	1.40	2.9	0.56	2.8	0.70	2.9	0.96	2.9	0.83	2.9	0.46	2.8
	C ₆ D ₆	0.7	1.30	2.7	0.52	2.8	0.65	2.8	0.88	2.9	0.74	2.7	0.45	2.8
	CDCl ₃	0.8	1.27	2.6	0.51	2.8	0.63	2.7	0.83	2.8	0.85	2.7	0.47	3.0
	C ₆ D ₄ Cl ₂	1.5	0.88	2.6	0.35	2.8	0.44	2.7	0.56	2.8	0.55	2.8	0.29	2.9
V-61	C ₆ H ₅ CH ₃	0.4	1.21	2.8	0.46	2.9	0.67	2.9	0.88	3.0	0.74	3.0	0.43	2.9
	C ₆ D ₆	0.7	0.90	2.7	0.41	2.7	0.59	2.8	0.75	2.9	0.67	2.8	0.43	2.9
	CDCl ₃	0.8	1.11	2.6	0.43	2.6	0.61	2.6	0.81	2.9	0.82	3.0	0.41	2.9
	C ₆ D ₄ Cl ₂	1.5	0.68	2.7	0.29	2.6	0.40	2.7	0.49	2.7	0.52	2.8	0.28	2.3
L-6	C ₆ H ₅ CH ₃	0.4	0.59	2.7	0.26	2.7	0.50	3.0	0.41	3.0	0.34	3.0	0.47	2.8
	C ₆ D ₆	0.7	0.56	2.4	0.27	2.5	0.43	2.6	0.37	2.9	/	/	0.48	3.0
	CDCl ₃	0.8	0.62	2.6	0.29	2.7	0.45	2.7	0.58	2.6	0.43	2.8	0.27	2.5
	C ₆ D ₄ Cl ₂	1.5	0.38	2.3	0.18	2.3	0.29	2.6	0.54	3.0	0.39	2.6	0.16	2.4

a: $\Delta\delta$ 为聚丁二烯 [$\delta = 8.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$]^[3] 和溶剂之间溶解度参数之差; b: C、T、V 分别表示顺 1, 4-, 反 1, 4-和 1, 2-链节, 括号内三个字母表示该碳所属的序列结构; 中间字母表示该碳所处的链节; c: C₆D₄Cl₂ 为氘代邻二氯苯。

高聚物才能溶解。前一作用一般用高聚物的溶解度参数 δ_p 表示, δ_p^2 即为内聚能密度。后一种作用一般用高聚物和溶剂的溶解度参数之差 $\Delta\delta = |\delta_p - \delta_s|$ 来表征。在多数情况下, $\Delta\delta$ 越小, 意味着大分子链段与溶剂分子间的相互作用越强, 溶剂越良。在良溶剂中, 大分子链充分舒展, 分子内相互作用小。而在不良溶剂中, 由于链段间内聚力较大, 大分子链趋向于卷曲收缩, 分子内相互作用较大, 链段比较僵硬。在溶液中, ^{13}C T_1 主要取决于分子内相互作用。因而随着 $\Delta\delta$ 增大, T_1 降低。对高聚物来说, NOE 值取决于弛豫机理和链段重取向运动两个因素。若 ^{13}C - ^1H 偶极相互作用是主导的弛豫机理, 且链段重取向满足极窄条件 ($\omega\tau \ll 1$), 则 NOE 取最大值 2.988 (≈ 3.0)。前文已经表明^[2], 在本实验条件下, 1, 2-聚丁二烯 ^{13}C -NMR 弛豫的主导弛豫机理是 ^{13}C - ^1H 偶极相互作用。因而, NOE 值随 $\Delta\delta$ 增加而减小, 主要是由链段重取向运动速度减慢引起的。上述实验结果表明, 在不良溶剂中, 大分子链段重取向运动要偏离极窄化条件, NMR 弛豫速率增加, NOE 值减小。

表 3 是某些碳核 T_1 值随 1, 2-链节含量的变化率 dT_1/dV , 是由线性回归法求得的。由于乙烯基对分子内旋转有阻碍作用, 所以随 1, 2-链节含量即乙烯基增多, 链段重取向运动速度降低, T_1 值减小, 故 dT_1/dV 为负值。由表 3 可以看出, dT_1/dV 值也与 $\Delta\delta$ 有关, $\Delta\delta$ 增加, dT_1/dV 变小。反之亦然。这从另一个角度表明了溶剂对 NMR 弛豫的影响。在良溶剂中, 大分子链运动自由度很大, 比较柔顺; 1, 2-链节增多, 其柔顺性降低会显得十分明显, 故 dT_1/dV 的绝对值较大。而在不良溶剂中, 大分子链本来已比较

表 3 T_1 随 1, 2-链节含量 (V) 的变化率 ($dT_1/dV \cdot 10^3$)

溶 剂	$\Delta\delta$ (cal/cm ³) ^{1/2}	—CH ₂ —(TTT)	—CH ₂ —(CCC)	=CH ₂	—CH=(V)	—CH—
C ₆ H ₅ CH ₃	0.4	-6.37	-12.3	-10.1	-20.1	-4.57
C ₆ D ₆	0.7	-8.53	-13.1	-9.78	-18.7	-5.03
CDCl ₃	0.8	-5.58	-7.78	-10.5	-19.6	-4.12
C ₆ D ₆ Cl ₂	1.5	-4.36	-5.90	-7.42	-11.6	-1.65

僵硬, 1, 2-链节增多引起其僵硬性的增加就不会太显著, 故 dT_1/dV 绝对值较小。这一结果表明, 在良溶剂中, NMR 弛豫行为对结构变化的反映比在不良溶剂中敏感(下面表 5 里, 在不同溶剂中 P 值随 1, 2-链节含量的变化率更明显地表明了这种倾向)。因此, 用 NMR 方法研究大分子结构时, 最好在良溶剂中进行。

2. 协同运动和相关时间分布

当 ¹³C-¹H 偶极相互作用为主导弛豫机理时, ¹³C T_1 和 NOE 可分别表示为^[4]

$$\frac{1}{T_1} = 2.190 \times 10^9 [f(\omega_1) + 3f(\omega_2) + 6f(\omega_3)] \tag{1}$$

$$\text{NOE} = 1 + 3.976 \left[\frac{-f(\omega_1) + 6f(\omega_3)}{f(\omega_1) + 3f(\omega_2) + 6f(\omega_3)} \right] \tag{2}$$

式中 $\omega_1 = \omega_H - \omega_C$, $\omega_2 = \omega_C$, $\omega_3 = \omega_H + \omega_C$, ω_H 和 ω_C 分别为 ¹H 和 ¹³C 核的 Larmor 频率。 $f(\omega)$ 为谱密度函数。 对各向同性链段重取向运动的单相关时间模型, $f(\omega)$ 有最简单的形式

$$f(\omega) = \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{3}$$

τ 为链段重取向运动的相关时间。 在绝大多数情况下, 单相关时间模型对高聚物是不适用的。 因为高聚物链结构非常复杂, 具有多重结构和多重运动单元, 不同的运动单元具有不同的相关时间。 所以高聚物的相关时间是多分散的, 有一定的分布。 描述高聚物相关时间分布的模型很多^[5], 其中较常用的是 Schaefer 提出的 $\log X^2$ 模型^[4], 其谱密度函数为

$$f(\omega_i) = \int_0^\infty \frac{\bar{\tau} F^{(P)}(s) \{ \exp bs - 1 \} ds}{\{ b - 1 \} \{ 1 + \omega_i^2 \bar{\tau}^2 [(\exp bs - 1) / (b - 1)]^2 \}} \tag{4}$$

其中 $\bar{\tau} = \tau/\tau_c$, $\tau_c = \frac{b^P - 1}{b - 1}$, $s = \log_b [1 + (b - 1)\tau/\bar{\tau}]$, b 为对数的底, P 为表征相关时间分布宽度的参数 (P 越大, 相关时间分布越窄)。

本工作采用 Schaefer 的 $\log X^2$ 模型对实验数据进行了拟合。 部分的拟合结果列于表 4。 由拟合结果可以看出, 随着 $\Delta\delta$ 增大, 各样品的平均相关时间基本不变, 但相关时间分布加宽了, 这从 P 随 $\Delta\delta$ 增大而减小可以看出来。 另外, Schaefer 等认为 P 同时还是链段重取向运动自由度数的度量^[4,6]。 P 减小, 表明自由度减少, 链段协同运动倾向增加。 这是因为随着 $\Delta\delta$ 增加, 大分子链段间内聚作用增强, 运动单元的孤立运动受到限制, 链段重取向运动需要若干运动单元的协同运动才能实现。 因此, P 随溶剂变劣而减小。

表 4 —CH— 碳 T_1 及 NOE 随 $\Delta\delta$ 的变化

样品编号	溶 剂	$\Delta\delta$ (cal/cm ³) ^{1/2}	实验值		$T_{1CH}(S)$	NOE	$-\log \bar{\tau}$	P
			$T_{1CH}(S)$	NOE				
L-3	C ₆ H ₅ CH ₃	0.4	1.32	3.1	1.33	3.0	10.69	23
L-3	C ₆ D ₆	0.7	1.13	3.0	1.12	2.9	10.70	17
L-3	CDCl ₃	0.8	0.88	2.6	0.88	2.8	10.72	12
L-3	C ₆ D ₄ Cl ₂	1.5	0.59	2.8	0.58	2.6	10.76	7
D-4	C ₆ H ₅ CH ₃	0.4	0.83	2.9	0.83	2.9	10.50	21
D-4	C ₆ D ₆	0.7	0.74	2.7	0.74	2.9	10.55	15
D-4	CDCl ₃	0.8	0.85	2.7	0.85	2.8	10.70	12
D-4	C ₆ D ₄ Cl ₂	1.5	0.55	2.8	0.55	2.6	10.72	7
V-61	C ₆ H ₅ CH ₃	0.4	0.74	3.0	0.75	2.9	10.48	19
V-61	C ₆ D ₆	0.7	0.67	2.8	0.67	2.8	10.55	13
V-61	CDCl ₃	0.8	0.82	3.0	0.83	2.8	10.69	12
V-61	C ₆ D ₄ Cl ₂	1.5	0.52	2.8	0.52	2.6	10.69	7
L-6	C ₆ H ₅ CH ₃	0.4	0.34	3.0	0.34	2.8	10.20	13
L-6	CDCl ₃	0.8	0.43	2.8	0.43	2.8	10.35	12
L-6	C ₆ D ₄ Cl ₂	1.5	0.39	2.5	0.39	2.5	10.51	7

表 5 P 随 1, 2-链节含量和 $\Delta\delta$ 的变化

$\Delta\delta$ (cal/cm ³) ^{1/2}	0.4	0.7	0.8	1.5
1, 2-链节				
7%	23	17	12	7
36%	21	15	12	7
49%	19	13	12	7

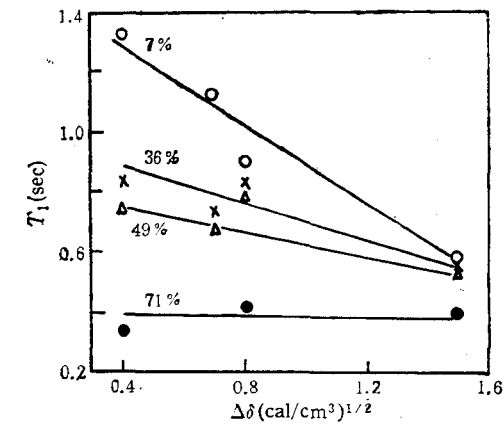


图 1 —CH— 碳的 $\Delta\delta$ - T_1 曲线。

○, 1, 2-链节含量 7%; × 1, 2-链节含量 36%;
△, 1, 2-链节含量 49% ×, 1, 2-链节... ●,
1, 2-链节含量 71%.

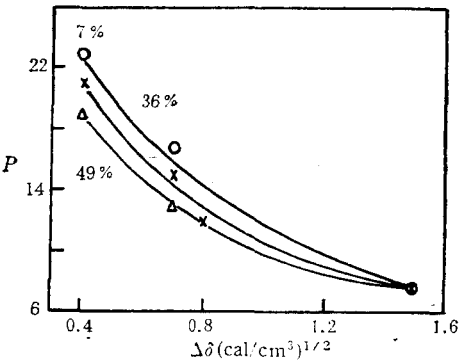


图 2 —CH— 碳的 $\Delta\delta$ -P 曲线。

○, 1, 2-链节含量 7%; × 1, 2-链节...含量 36%;
△, 1, 2-链节含量 49%.

表 5 列出了在不同溶剂中 P 值随 1, 2-链节含量的变化率。可以看出在良溶剂中, P 值随 1, 2-链节增多而减小; 而在 $\Delta\delta$ 较大的溶剂 CDCl_3 和 $\text{C}_6\text{D}_6\text{Cl}_2$ 中, P 值不随 1, 2-链节含量而变化。这一结果更明显地表明了良溶剂中 NMR 弛豫行为对结构变化的反映比在不良溶剂中敏感。

3. 溶剂效应的结构依赖性

实验结果 (图 1 和图 2) 还表明, 1, 2-聚丁二烯 NMR 弛豫行为的溶剂效应的大小随 1, 2-链节含量不同而不同。由图 1 看出, 1, 2-链节含量较少时, T_1 随 $\Delta\delta$ 的变化率很大; 随着 1, 2-链节增多, T_1 随 $\Delta\delta$ 的变化逐渐变小; 1, 2-链节达 70% 时, T_1 基本不再随 $\Delta\delta$ 变化。图 2 所示 P 随 $\Delta\delta$ 的变化曲线也表明了这种倾向, 1, 2-链节较少时, P 随 $\Delta\delta$ 的变化比 1, 2-链节较多时要显著。这表明, 1, 2-链节较多, 分子链较刚硬时, 溶剂对 NMR 弛豫的影响很小; 而分子链较柔顺时, 溶剂的影响则非常显著。

参 考 文 献

- [1] Levy, G. C. and Wang, D., *Macromolecules*, **1986**, 19, 1013.
- [2] 倪少儒、沈联芳、余赋生、钱保功, 高分子通讯, 1986(2), 88.
- [3] 何天白等, 高分子通讯, **1982**(5), 321.
- [4] Schaefer, J., *Macromolecules*, **1973**, 6(6), 882.
- [5] Heatley, F., *Prog. NMR Spectrosc.*, **1979**, 13, 47.
- [6] Porter, C. E., and Thomas, R. G., *Phys. Rev.*, **1956**, 104, 483.

SOLVENT EFFECT ON THE ^{13}C -NMR RELAXATION OF 1,2-POLYBUTADIENE

MAO Shizhen SHEN Lianfang QIAN Baogong

(Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica, Wuhan)

NI Shaoru and LIU Jinjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Carbon-13 spin-lattice relaxation time (T_1) and nuclear Overhauser factor (NOE) series of 1,2-polybutadiene samples with different microstructures in four different solvents were measured at 50.3 MHz. The data were fit by using Schaefer's asymmetrical $\log\chi^2$ distribution. The relationship between solvent effect on ^{13}C NMR relaxation and the structure of 1,2-polybutadiene was studied. It was found that with the increase of the difference of solubility parameters between polymer and solvent ($\Delta\delta$), the extent of cooperative segmental motion of the polymer in solution tends to be easier and spin-lattice relaxation rate ($1/T_1$) becomes greater. When 1, 2-unit content decreases and main chain becomes more flexible, the effect of solvent on ^{13}C -NMR relaxation becomes more considerable. NMR relaxation parameters are more sensitive to the variation of structure in good than in poor solvents.

Key words Polybutadiene, Solvent effect, NMR Relaxation