

· 研究简报 ·

高分子链与溶剂分子最短平均距离的 ^{13}C NMR测定法*

晏 欣 王德华 王国玺 钱保功

(中国科学院武汉物理所, 武汉)

关键词 最短平均距离, 季碳 NMR 弛豫

高分子溶液的性质取决于高分子链与溶剂分子的相互作用, 由于高分子链与溶剂分子的涨落运动, 所以总的结果是整个时间和空间的系综平均。如能得到高分子链与溶剂分子的平均作用距离, 那么从理论上就可计算高分子溶液的有关性质, 因而具有理论意义。但迄今为止, 还未报道测定这种距离的方法。

NMR 是分析高分子结构和运动的有效手段。核的弛豫同高分子的运动状态密切相关。 ^{13}C 弛豫参数 T_1 和 NOE 可用来获得高分子主链运动和侧基内旋转运动的信息^[1,2]。Levy 和王德华^[3]研究了溶剂对聚甲基丙烯酸正丁酯 (PBMA) 侧链运动的影响, 结果显示主链 CH_2 的 T_1 值基本上与溶剂无关, 而季碳 (CR_4) 的 T_1 值随溶剂有较大的改变, 这表明溶剂对季碳的弛豫有贡献。通过分析这种贡献, 就可计算溶剂分子与高分子季碳间的最短平均距离。本文初步报道这种距离的测定方法。

对于偶极-偶极弛豫, ^{13}C 的自旋-晶格弛豫速率 (R^{CH_i}) 可表示为^[3]

$$R^{CH_i} = \frac{1}{T_1} = K \sum_i f(\omega) r_i^{-6} \quad (1)$$

式中 $K = 0.1\gamma_H^2\gamma_C^2\hbar^2$, $f(\omega) = J(\omega_H - \omega_C) + 3J(\omega_C) + 6J(\omega_C + \omega_H)$, 符号的含义同文献 [3]。 R^{CH_i} 与距离 r_i 的六次方成反比, 故只需考虑季碳周围质子以及溶剂靠近的质子对其弛豫的贡献, 因此有

$$R_Q = R_Q^{CH_3} + R_Q^{CH_2} + R_Q^{CH} + R_Q^{inter} \quad (2)$$

式中 R_Q 为季碳的弛豫速率, $R_Q^{CH_n}$ 为相应基团贡献的季碳弛豫速率, R^{inter} 为分子间对季碳弛豫的贡献, 对于本实验 (PBMA), R^{inter} 可近似地看成是溶剂质子的贡献, 并且 R_Q^{CH} 等于零 (季碳周围没有 CH)。由 (1) 式和 (2) 式可知

$$\frac{R_Q^{CH_2}}{R_Q^{CH_2}} = \frac{\sum_i r_{Qi}^{-6}}{\sum_{i=1}^2 r_{C-H}^{-6}} \quad (3)$$

* 1989 年 3 月 15 日收到。

$$\frac{R_Q^{CH_3}}{R^{CH_3}} = \frac{\sum_i r_{Qi}^{-6}}{\sum_{i=1}^3 r_{C-H}^{-6}} \quad (4)$$

$$\frac{R_Q^{inter}}{R^{CH_2}} = \frac{N_{sol.}}{N_Q} \cdot \frac{\sum_i \bar{r}^{-6}}{\sum_{i=1}^2 r_{C-H}^{-6}} \quad (5)$$

式中 $N_{sol.}$ 和 N_Q 分别为溶剂和季碳的摩尔数。由 (2)–(5) 式以及文献 (3) 中的实验数据就可算出溶剂质子与季碳的最短平均距离 $\bar{r}$ 。距离的下限是只考虑溶剂中一个最接近季碳的质子的贡献, 距离的上限为溶剂分子中所有质子的贡献, 结果列在表 1 中, 结果表明, 随溶度参数增加, 溶剂质子与季碳的平均距离增加。该方法不仅适用于 PBMA, 而且还可推广到其它含季碳的高分子体系。

表 1 溶剂质子与季碳的最短平均距离

溶剂	甲苯	四氢呋喃	氯代苯	丙酮	其它
溶度参数之差 (Cal/cm ³) ^{1/2}	0.15	0.35	0.75	1.15	
$\bar{r}$ (Å)	2.13~3.02	2.18~3.09	2.51~3.28	2.47~3.33	>2.51~>3.33

参 考 文 献

- [1] Heatley F., *Progress in NMR Spectrosc.*, 1979, 13, 47.
- [2] Heatley F., *Annual Reports on NMR Spectrosc.*, 1986, 17, 179.
- [3] Levy G. C. and 王德华, *Macromolecules*, 1986, 19, 1013.

A ¹³C NMR METHOD FOR DETERMINING THE SHORTEST AVERAGE DISTANCE BETWEEN MACROMOLECULAR CHAINS AND SOLVENT MOLECULES

YAN Xin, WANG Dehua, WANG Guoxi and QIAN Baogong

(Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica, Wuhan)

ABSTRACT

A method i.e. analyzing the contribution to the ¹³C NMR spin-lattice relaxation of the quaternary carbon in macromolecular chains due to solvent molecules was reported for determining the shortest average distance between macromolecular chains and solvent molecules.

Key words The Shortest Average Distance, ¹³C Spin-Lattice Relaxation of Quaternary Carbon