

聚酯-聚氨酯溶液的 ^{13}C -NMR 弛豫研究

——自旋晶格弛豫与聚氨酯分子 在溶液中的局部片段运动*

高令杰 赵天增

梁晓天

(河南化学研究所, 郑州)

(中国医学科学院药物研究所, 北京)

摘 要

本文对由己二酸丁二醇酯(数均分子量为2000)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和扩链剂1,4-丁二醇(BDO)形成的不同分子量的聚氨酯溶液进行了 ^{13}C 核磁共振研究。在氘代二甲基亚砷溶液中,应用JEOL FX-60Q核磁共振仪测定了聚氨酯链中不同嵌段上 CH_2 和 CH 碳的自旋晶格弛豫时间(T_1)。利用所得数据对聚氨酯分子的链运动进行了分析和讨论。

关键词 ^{13}C -NMR、弛豫时间、聚氨酯、分子运动

^{13}C -NMR 弛豫时间的测定为研究高分子在溶液中的运动性提供了一种有效的方法^[1,2]。近来,已有不少这方面的工作报道^[1,3,4]。准确地确定观察到的弛豫时间同分子内部运动的联系常常是比较困难的。要确切地描述分子的内部运动,首先必须获得足够的实验数据,同时消除其它因素的影响。解决这个问题的方法之一是研究较复杂体系,在相同的实验条件下,给出的信息越多越好。Honrichs 等曾对由对苯二甲酸、辛二酸、乙二醇和1,4-丁二醇形成的多元聚酯进行了 ^{13}C -NMR 的弛豫研究^[2],得到了理想的结果并给人以启示。本工作的研究对象是更为复杂的体系,即由己二酸丁二醇酯(数均分子量为2000)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和扩链剂1,4-丁二醇形成的聚氨酯。聚氨酯是一类新型线型多嵌段共聚物。由于其兼有橡胶的高回弹性和塑料的高模量性能,其应用领域日趋广泛。研究聚氨酯在溶液中的微观运动性对科研和生产均具有重要意义。本工作对分级后不同分子量的几个聚氨酯样品进行了 ^{13}C -NMR 弛豫研究,测定了聚氨酯分子链上不同部位碳原子的自旋晶格弛豫时间(T_1)。通过 T_1 数据对分子内链运动进行了表征。运用分子运动理论对聚氨酯分子的微观运动性进行了分析和讨论。

实 验 部 分

样品的来源及处理

本工作所用样品是由数均分子量为2000的聚己二酸丁二醇酯、4,4'-二苯基甲烷二异

* 1988年12月23日收到。

氰酸酯 (MDI) 和扩链剂 1, 4-丁二醇 (BDO) 经溶液一步法聚合而成的。溶剂为环己酮; 原料摩尔比为, 聚酯:MDI:BDO = 1.0:1.8:0.8, 所得样品, 用 DMF/ H_2O = 4/1 (体积比) 的混合液为沉淀剂进行沉淀分级。样品的合成及分级参见文献[5]。样品的编号和重均分子量数据如表 1。

表 1 聚氨酯样品的重均分子量

样品号	1	2	3	4
$MW \times 10^{-4}$	9.341	7.864	3.664	2.814

样品干燥后以 10% (W/V) 的浓度溶解在氘代二甲亚砜中, 为消除氧对弛豫的影响, 将样品进行去氧处理后熔封在 5mm 核磁样品管中, 以备测试。

仪器及条件

所有样品均在 JEOL-FX 60Q 双探头核磁共振仪上测定, ^{13}C 核工作频率为 15.0 MHz。累加次数约 2000 次。测定温度为 60℃。常规碳谱采用质子噪声去偶法测定。 T_1 采用 JEOL 提供的自动堆积程序中的反转恢复法测定, 测定条件由 PRFT 提供的信息确定。

结果与讨论

样品的 ^{13}C -NMR 图谱归属

2# 样品的全去偶 ^{13}C -NMR 图谱如图 1, 其它几个样品的 ^{13}C -NMR 图谱与 2# 样品的图谱相似。参照文献[6] 图谱归属如表 2 所示。

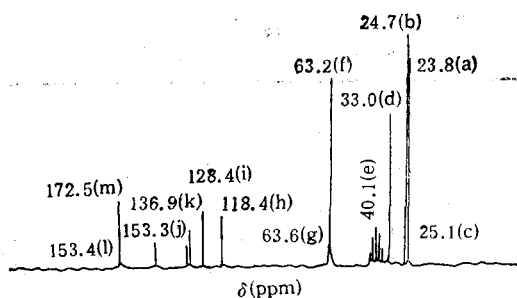


图 1 2# 样品 60℃ 时质子噪声去偶 ^{13}C -NMR 图谱

2# 样品的结构及碳原子编号如下:

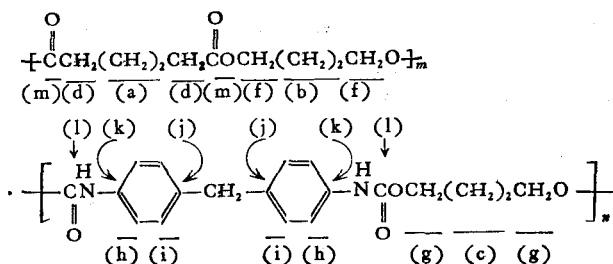


表 2 2[#] 样品的 ¹³C-NMR 图谱归属

峰号	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m
化学位移 δ (ppm)	23.8	24.7	25.1	33.0	40.1	63.2	63.6	118.4	128.4	135.3	136.5	153.4	172.5

从图 1 可知,聚氨酯链上每种类型的碳原子,在图谱上均有对应的吸收峰.除 40.1ppm 处的峰被溶剂掩盖外,其它峰互不干扰,峰的强度适中,给 T_1 研究提供了有利条件.

聚氨酯的 T_1 与分子量的关系

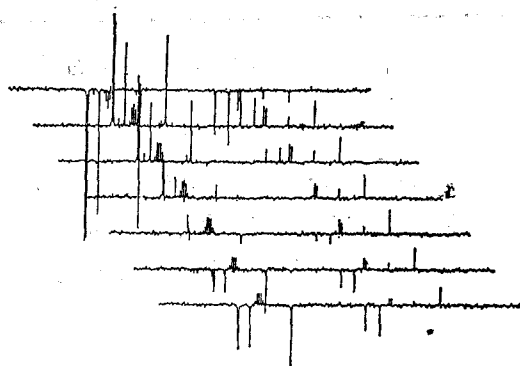


图 2 2[#] 样 60°C 时 T_1 测定图
PR = 5s; 自上而下 τ 值分别为 0.873; 0.690; 0.465;
0.345; 0.173; 0.085; 5.000s.

图 2 是 2[#] 样 60°C 时 T_1 测定图谱,其它几个样的图谱与 2[#] 样相似.表 3 是几种不同分子量的聚氨酯在 60°C 时,有关碳的 T_1 测定值.测定条件均相同.

由表 3 中的数据可以看出,不同分子量的样品,各对应碳的 T_1 值在误差范围内基本上相同,即表中所示的分子量范围内 T_1 不依赖于聚氨酯的分子量.说明,聚氨酯 ¹³C-NMR 弛豫机制主要是局部片段运动,分子的整体运动对 T_1 的影响可以忽略,这为我们研究聚氨酯的局部片段运动提供了有利条件.

聚氨酯分子内的局部片段运动

从上面的讨论可知,聚氨酯分子在溶液中的主要运动形成是局部片段运动.各嵌段 T_1 值有较大的差异,说明各嵌段上的运动方式和速度是不同的.

表 3 几种不同分子量聚氨酯的 T_1 (s) 值

峰号及化学位移/样品号 δ (ppm)	1	2	3	4
a. 23.7	0.9063	0.9085	0.9020	0.9525
b. 24.7	0.8552	0.8475	0.8340	0.8492
c. 25.1	0.4121	0.4484	0.6170	0.6423
d. 33.0	0.8385	0.8130	0.8219	0.8265
f. 63.1	0.6630	0.6616	0.6655	0.7023
g. 63.5	0.4530	0.4266	0.4425	0.4230
h. 118.4	0.4981	0.5381	0.5202	0.5247
i. 128.4	0.5240	0.5757	0.5182	0.5467

由于分子内部运动的复杂性,表征其运动是比较困难的,为了便于比较各片段运动的差异,这里采用表观相关时间对分子的各部位进行描述.表观相关时间可想象为相邻运动状态之间的时间间隔.表观相关时间越短,分子片段运动越快.它和 T_1 的关系符合下式^[1]:

$$\frac{1}{NT_1} = \frac{\gamma_C^2 \gamma_H^2 h^2}{20r_{C-H}^6} [J_0(\omega_H - \omega_C) + 3J_1(\omega_C) + 6J_2(\omega_H + \omega_C)] \quad (1)$$

式中 N 为碳原子上氢原子数目; ω_C 、 ω_H 分别为 ¹³C 和 ¹H 的共振频率; $J(\omega)$ 为谱密度;

$\tau_{\text{C-H}}$ 为 C—H 键长, γ_{C} 、 γ_{H} 分别为 ^{13}C 和 ^1H 的旋磁比。

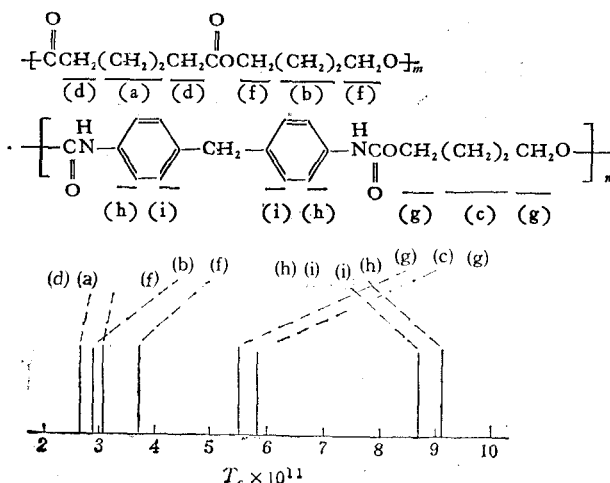


图 3 2* 样品 60°C 时 τ_{C} 与分子结构的关系

为了简化计算,我们假设体系满足极窄化条件,即 $(\omega_0\tau_{\text{C}})^2 \ll 1$, 所有 J_{C} 值都简化为 $2\tau_{\text{C}}$, 式 (1) 可简化为:

$$\frac{1}{NT_1} = \frac{\gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 h^2}{r_{\text{C-H}}^6} \tau_{\text{C}} \quad (2)$$

利用上式即可估计 τ_{C} 值。由于我们讨论的是同一分子内不同嵌段的运动, T_1 数据是在完全相同的条件下同时测定的,所以,上述的假设不影响我们的定性分析和讨论。

为直观,我们把按 (2) 式算得的各有关碳原子的 τ_{C} 值与分子的结构进行关联,示意如图 3。

从图 3 很清楚地看到,不同嵌段上碳原子的运动情况。聚酯软段的运动速度最快,硬段的运动速度最慢。扩链剂的运动速度居二者之间,下面分别对其进行讨论。

(1) 聚酯软段的运动

聚酯软段的 T_1 测定值较一般高分子的 T_1 长,说明它的局部片段运动比较自由,运动速度也较快。这主要是其本身的柔性决定的。

文中所讨论的聚酯中除酯羧基 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 外,全是 CH_2 , 即 sp^3 杂化碳原子,这对讨论是一种简化,没必要讨论其它复杂的运动,只需讨论涉及构象改变的运动,而且这些运动主要是单键的旋转。单键的旋转,并不是完全自由的,稳态之间有一定的能垒。同

时,由于链上交替出现 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 基团,使绕各单键的旋转难易程度产生了较大的差

表 4 几种单键的旋转能垒 (kcal/mol)

单键类型	CH_2-O	CH_2-CO	CH_2-CH_2	$\text{CO}-\text{O}$
旋转能垒	~1	~2	~3	>>3

异。前人通过对小分子的热力学研究,得出几种单键的旋转能垒数据^[2]如表 4。

可以利用上述这些由小分子得到的数据对聚酯软段进行分析。由表 4 中的数据可以看到,几种不同的单键旋转能垒有明显的不同。在同一个体系中同时存在几种单键的情况下,主要的旋转方式应是能垒较低的旋转。由此可推测聚酯软段中,二元醇部分,

CH_2-O 、 CH_2-CO 键的旋转是主要

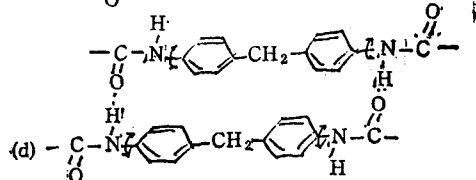
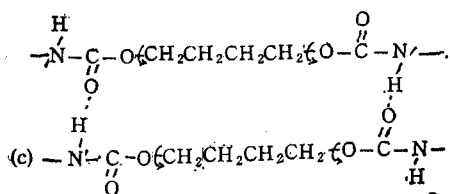
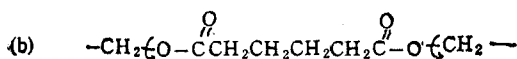
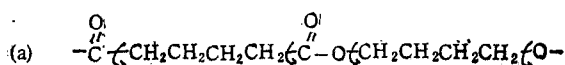


图 4 聚氨基酯分子中不同嵌段在溶液中的运动示意图
(a)、(b) 聚氨基酯软段的单键旋转; (c) 扩链剂的受阻旋转; (d) MDI 硬段的分子间缔合。

的。 $\text{C}-\text{O}$ 的旋转几乎是不可能的。酯羰基把聚酯软段切分成更小的片

段, $-\text{CO}-$ 基团在小片段运动中可认为是相对支点。可象地表示如图 4a。

上述推测和表 3 的实验数据正好相符。在同一片段中,距支点远的基团,运动幅度较大,加上部分 CH_2-CH_2 键旋转的贡献,距支点远的基团的运动速度比靠近支点的基团大,这与距羰基近的碳原子有较长的相关时间一致。在同一体系中,能垒小的旋转较易,单从旋转能垒的数值大小来

看似乎是二元醇残基上碳原子的相关时间应该比二元酸残基上的短,可实验恰好得出了相反的结果。这可能是由于(1) $\text{O}-\text{CH}_2$ 旋转的低能垒使图 4b 中所示的片段运动成为可能,从而加快了二元酸残基的运动。(2) 二元醇残基直接与硬段相连,由于受硬段的牵制使聚酯两端二元醇残基的运动将降低,从而导致二元醇残基的平均相关时间的增大。

(2) 扩链剂的运动

交联剂两端与硬段相近,具有明显的刚性,它可以进行分子内的单键旋转,使构象改变,但这些运动受到一定的限制。一方面是因为两端硬段的牵连;另一方面是分子间氢键作用使运动受到阻碍,因此,扩链剂上的碳原子具有比聚酯软段同类碳原子较长的相关时间。扩链剂的运动可示意如图 4c。尽管扩链剂的运动受到限制,它内部的运动规律和聚酯软段中的二元醇部分仍然相似。

(3) 硬段的运动

硬段苯环上连氢碳的相关时间在整个体系的连氢碳中属最长,这说明,硬段的运动受到了较大的限制。苯环的取代是对称的,两个苯环之间又插入有碳原子,按理,苯环能绕轴自由旋转,这样苯环上连氢碳的相关时间应较短,可事实并非如此。这说明,有些重要因素,阻碍苯环的自由旋转,仔细分析分子结构,就很容易找到答案。

硬段的两端均带有 $-\text{N}-\text{CO}-$ 基团,这种基团很容易产生分子间缔合,缔合的结

果使分子间距缩短,在合适的分子间距时,苯环之间又有微弱的 π - π 缔合。这两个因素综合的结果,使得苯环只能在很小范围内扭动,不能绕轴自由旋转,加上苯环自身的刚性,使其它形式的运动也受到限制。从而导致苯环上连氢碳的相关时间较长。上述分析可示意如图 4d。

(4) 聚氨酯分子在溶液中的存在特征

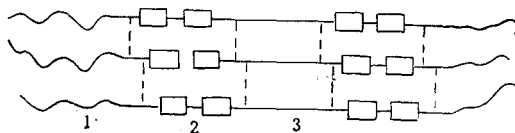


图 5 聚氨酯在溶液中的聚集态示意图

1. 软段; 2. 硬段; 3. 扩链剂

综上所述,可以把聚氨酯在溶液中的聚集态形象示于图 5。

图 5 所示,硬段之间相互吸引,呈聚集态,运动受限制,软段呈分散态,具有柔性,运动较自由,这与其相分离等宏观性质是一致的。这种状态也可帮助解释,固态时高弹性和高模量等性能。

参 考 文 献

- [1] Heatley F., Progress in NMR Spectroscopy, 1979, 13, 47.
- [2] Henrichs P. M., Hewitt J. M., Russell G. A., Sandhu M. A. and Grashof H. R., *Macromolecules*, 1981, 14, 1770.
- [3] Bovey F. A. and Jelinski L. W., *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 577.
- [4] 倪少儒、沈联芳、余赋生、钱保功, 高分子通讯, 1986, (2), 88.
- [5] 孙要兴、杨慧昌、马德柱, 河南科学, 1987, 5(4), 23.
- [6] Delides G., Pethrick R. A., Gunliffe A. V. and Klein P. G., *Polymer*, 1981, 22, 1205.

THE ^{13}C -NMR RELAXATION STUDY FOR THE POLYURETHANES

—Spin-lattice Relaxation and the Local Segment Motion of Polyurethanes in Solution

GAO Lingjie, ZHAO Tianzheng and LIANG Xiaotian

(Henan Institute of Chemistry the Institute of Material Medica of
the Academy of Chinese Medical Science, Zhengzhou)

ABSTRACT

Detailed carbon-13 NMR spin-lattice relaxation (T_1) measurements have been made for the protonated carbons of polyurethanes (PU) based on polybutyleneadipate diol, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BDO). The solvent is DMSO- d_6 and concentration is 10% (w/v). All of the data were measured on the JEOL FX-600 NMR Spectrometer. The molecular motion of the polyurethanes have been discussed with the experimental data.

Key words ^{13}C -NMR, Relaxation time, Polyurethanes, Molecular motions