

用模型拟合法研究1,2-聚丁二烯分子运动*

倪少儒 张宏放 刘景江 余赋生

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

沈联芳 钱保功

(中国科学院武汉物理研究所, 武汉)

摘 要

本文采用 Cole-Cole, Fuoss-Kirkwood 经验相关时间分布模型和构象跳跃, 高聚物局部主链运动阻尼取向扩散分子模型, 对 1, 2-聚丁二烯在溶液中的 ^{13}C -NMR 自旋-晶格弛豫时间 nT_1 和核 Overhauser 效应 (NOE) 值进行了数值拟合。用拟合所得分子运动参数讨论了 1, 2-聚丁二烯微观分子运动对链结构和温度的依赖性。

关键词 1, 2-聚丁二烯, 模型拟合法, ^{13}C -NMR, 自旋晶格弛豫时间(T_1), 核 Overhauser 效应 (NOE)

近年来用模型拟合法研究高聚物分子运动的工作不断有所报道^[1-5]。根据高聚物分子运动的分子相关理论^[6,7], 高聚物的各种动态性质, 如动态力学, 介电, NMR 松弛和光散射等性质可用同一形式的自相关函数来描述^[3,8]

$$G^*(\omega) = \frac{\langle \sigma(0) \rangle^2}{KT} \int_0^\infty \left[-\frac{d\phi}{dt} \right] \exp(-i\omega t) dt \quad (1)$$

$$(\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty) / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) = \int_0^\infty \left[-\frac{d\phi}{dt} \right] \exp(-i\omega t) dt \quad (2)$$

$$1/T_1 = \frac{\hbar^2}{40\pi^2} \gamma_c^2 \gamma_H^2 \sum_i r_i^{-6} [J(\omega_1) + 3J(\omega_2) + 6J(\omega_3)] \quad (3)$$

$$\text{NOE} = 1 + 3.976(-J(\omega_1) + 6J(\omega_3)) / [J(\omega_1) + 3J(\omega_2) + 6J(\omega_3)] \quad (4)$$

式中 $G^*(\omega)$ 为复剪切模量, $\epsilon^*(\omega)$ 为复介电系数, T_1 和 NOE 分别为 ^{13}C -NMR 自旋-晶格弛豫时间和核 Overhauser 效应, ω 为角频率, t 为时间, ϕ 为自相关函数, $J(\omega)$ 为谱密度函数, 它是自相关函数 ϕ 的 Fourier 变换

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^\infty \phi(t) \exp(i\omega t) dt \quad (5)$$

自相关函数是描述微观分子运动的函数, 在高聚物分子运动研究具有重要意义。利用自相关函数, 既可以把高聚物宏观性质与微观分子运动联系起来, 又可将各种宏观性质在

* 国家自然科学基金资助课题; 本刊 1989 年 4 月 24 日收到。

分子运动的基础上统一起来。

自相关函数可由经验得到,也可由实验数据或分子理论模型得到。它一般含有两个或数个可调参数,这些参数从不同方面表征微观分子运动。本文采用四个分子运动模型,用电子计算机对前文^[9,10]所报道的1,2-聚丁二烯在 CDCl_3 溶液中的 ^{13}C -NMR 自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 和核 Overhauser 效应 (NOE) 的实验值进行了拟合,利用拟合所得参数讨论了1,2-聚丁二烯的微观分子运动结构和温度的依赖性。

本文所用样品性质及 ^{13}C -NMR 测试见[9]。

1. 经验相关时间分布模型拟合

前文^[9]中,曾利用单相关时间模型计算了1,2-聚丁二烯链段重取向运动相关时间。单相关时间模型只在个别场合近似适用,多数情况下由于高聚物链结构的多重性,链段重取向运动的相关时间不是单一的,而是呈某种形式分布,因此只有用相关时间分布模型才能恰当地描述高聚物链段重取向运动。本工作采用两个较常用的经验相关时间分布模型,即 Cole-Cole 模型^[11]和 Fuoss-Kirkwood 模型^[12]。它们的谱密度函数为

Cole-Cole 模型

$$J(\omega) = \cos \left[(1 - \varepsilon) \frac{\pi}{2} \right] / \left\{ \omega \cdot \cosh [\varepsilon \ln (\omega \tau_0)] \right. \\ \left. + \sin \left[(1 - \varepsilon) \frac{\pi}{2} \right] \right\} \quad (6)$$

表1 1,2-链节含量不同时的 nT_1 和 NOE 值的相关时间分布模型拟合结果

Cole-Cole 模型												
碳 1,2- 链节 (%)	-CH ₂ -(VTV)						-CH ₂ -(VVV)					
	实验值		计 算 值				实验值		计 算 值			
	nT_1 (秒)	NOE	nT_1 (秒)	NOE	ε	$\tau_0 \cdot 10''$ (秒)	nT_1 (秒)	NOE	nT_1 (秒)	NOE	ε	$\tau_0 \cdot 10''$ (秒)
7	1.14	2.81	1.14	2.64	0.84	1.00						
21	1.14	2.64	1.14	2.78	0.84	0.91						
45	0.988	2.97	0.988	2.73	0.81	1.18	0.970	2.64	0.970	2.72	0.81	0.94
57	0.952	2.92	0.952	2.72	0.80	1.15	0.862	3.03	0.862	2.68	0.78	1.30
74							0.746	3.19	0.746	2.63	0.74	1.32
82	0.632	2.53	0.632	2.57	0.70	0.91	0.532	2.66	0.532	2.49	0.65	1.18

Fuoss-Kirkwood 模型												
7	1.14	2.81	1.16	2.72	0.81	0.91						
21	1.14	2.64	1.16	2.72	0.81	0.91						
45	0.988	2.97	1.00	2.67	0.77	1.19	0.970	2.64	0.980	2.66	0.76	0.95
57	0.952	2.92	0.966	2.66	0.76	1.17	0.862	3.03	0.874	2.62	0.73	1.33
74							0.746	3.19	0.755	2.56	0.69	1.37
82	0.632	2.53	0.638	2.50	0.64	0.88	0.532	2.66	0.532	2.43	0.58	1.25

$$\text{Fuoss-Kirkwood 模型 } J(\omega) = \frac{2\varepsilon}{\omega} \left[\frac{(\omega\tau_0)^{2\varepsilon}}{1 + (\omega\tau_0)^{2\varepsilon}} \right] \quad (7)$$

τ_0 为平均相关时间, ε 为表征相关时间分布宽度参数, $0 < \varepsilon \leq 1$, ε 越大, 相关时间分布越窄。在极限情况下, $\varepsilon = 1$ 则化为单相关时间模型。

用上述两个相关时间分布模型对 1, 2-链节含量不同时的 nT_1 和 NOE 值的拟合结果列于表 1。由表中可以看出, 两种模型拟合的 nT_1 值都基本与实验值相符, NOE 值拟合结果稍差些, 这与 NOE 值的实验误差 (10% 左右) 较大有关。两个模型算得的平均相关时间 τ_0 基本一致, τ_0 和 ε 随 1, 2-链节含量的变化趋势也大致符合实际, 1, 2-链节含量为 82% 时, τ_0 值有些反常, 这可能是因为该样品的合成方法与其它样品不同^[9], 造成链结构的差别。两个相关时间分布模型得到的 τ_0 为 10^{-11} 秒左右^[9], 而用单相关时间模型计算的 τ_0 为 3×10^{-11} 秒左右^[9], 两者差别是很明显的。用上述两个模型拟合表明, 随 1, 2-链节增加, ε 值减少, 表明相关时间分布随 1, 2-链节增多而加宽。这与随 1, 2-链节增多, 分子链内旋转势垒增加, 柔性降低有关。

表 2 不同温度下 nT_1 和 NOE 值的相关时间分布模型拟合结果

碳	温度 (°C)	实验值		Cole-Cole 模型				Fuoss-Kirkwood 模型			
		nT_1 (秒)	NOE	nT_1 (秒)	NOE	ε	$\tau_0 \cdot 10^{11}$ (秒)	nT_1 (秒)	NOE	ε	$\tau_0 \cdot 10^{11}$ (秒)
—CH ₂ —(V)	30	0.528	2.59	0.528	2.49	0.65	1.10	0.532	2.43	0.58	1.17
	20	0.450	2.61	0.450	2.42	0.60	1.26	0.450	2.36	0.53	1.36
	-10	0.290	2.26	0.490	2.18	0.45	1.20	0.280	2.15	0.36	1.47
	-30	0.202	1.69	0.202	1.91	0.28	4.40	0.178	1.98	0.22	14.2
	-50	0.189	1.51	0.189	1.89	0.28	12.4	0.160	1.99	0.23	40.2
	-60	0.274	1.53	0.274	2.14	0.42	11.6	0.265	2.12	0.33	11.0
	-70	0.264	1.49	0.264	2.11	0.40	86.3	0.265	2.09	0.30	78.7
—CH— 	30	0.303	2.63	0.303	2.21	0.47	2.35	0.297	2.18	0.38	2.93
	20	0.252	2.52	0.253	2.10	0.40	4.23	0.237	2.04	0.36	4.79
	-10	0.157	2.11	0.166	2.08	0.44	7.03	0.164	2.13	0.37	6.49
	-30	0.128	1.68	0.166	2.02	0.40	23.5	0.159	2.08	0.32	12.2
	-50	0.126	1.54	0.166	2.02	0.40	10.1	0.159	2.09	0.32	59.9
	-60	0.134	1.41	0.166	2.02	0.40	37.0	0.159	2.09	0.32	24.3
	-70	0.143	1.46	0.166	2.02	0.40	53.0	0.159	2.09	0.32	35.5

样品的 1, 2-链节含量为 80%。

对不同温度下的 nT_1 和 NOE 值的拟合结果列于表 2。从表 2 可见, 温度较高时, 两个模型的拟合结果与实测值接近; 随温度降低, 拟合结果与实际值偏差越来越大, 当温度降至 -30°C 时, 模型便不再适用。在模型适用的温度范围内可以看出, 随着温度降低, τ_0 增大, ε 减小。表明随温度降低, 分子运动速度下降, 相关时间分布变宽。由表 2 还可看出, —CH— 碳的相关时间比 —CH₂—(V) 碳长得多, 这是因为前者与乙烯基相连,

内旋转运动受到了强烈的空间阻碍。

2. 分子模型拟合

利用经验相关时间分布模型拟合, 只能得到平均相关时间和物理意义不甚明确的相关时间分布宽度参数, 得到的仍然是唯象的结果。分子理论模型则是根据明确的分子运动模型, 由严密的理论导得的, 故用分子理论模型拟合, 可得到有明确物理意义的分子运动参数, 可深入了解各种宏观松弛现象的分子运动过程。

目前文献上报道的有关高聚物分子运动的分子理论模型很多, 本工作选用应用较多的构象跳跃模型和最近 Skolnick 等^[3]提出的高聚物局部主链运动的阻尼取向扩散模型。构象跳跃模型的谱密度函数为^[12]

$$J(\omega) = \frac{T_0 T_d (T_0 - T_d)}{(T_0 - T_d)^2 + (\omega T_0 T_d)^2} \left\{ \left(\frac{T_0}{2T_d} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(1 + \omega^2 T_0^2)^{1/2} + 1}{1 + \omega^2 T_0^2} \right]^{1/2} + \left(\frac{T_0}{2T_d} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\omega T_0 T_d}{T_0 - T_d} \times \left[\frac{(1 + \omega^2 T_0^2)^{1/2} - 1}{1 + \omega^2 T_0^2} \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (8)$$

其中 T_d 是三键 “Boger 曲轴” 转变过程的相关时间, T_0 是四键或四键以上的单元运动相关时间。这两个参数的比值 T_d/T_0 与相关时间分布有关, 当 $T_d/T_0 \geq 10$ 时, 即为单相关时间模型^[2]。

阻尼取向扩散模型谱密度函数为^[3,13]

$$J(\omega)^* = \frac{1}{\delta} \left[\frac{C(\omega)}{4K(\omega)} \ln \frac{A(\omega)}{B(\omega)} + \frac{S(\omega)}{2K(\omega)} \operatorname{tg}^{-1} \frac{2K(\omega)S(\omega)}{K^2(\omega) + 1} \right] \quad (9)$$

其中 $A(\omega) = 1 + 2K(\omega)C(\omega) + K^2(\omega)$, $B(\omega) = 1 - 2K(\omega)C(\omega) + K^2(\omega)$,

$$K(\omega) = [(\omega^2 + \beta^2)/\delta^2]^{1/2} C(\omega) = \left\{ \frac{1}{2} [1 - \beta/(\omega^2 + \beta^2)^{1/2}] \right\}^{1/2}$$

表 3 1, 2-链节含量不同时的 nT_1 和 NOE 值的分子模拟结果

1,2-链节 (%)	实验值		构象跳跃模型				阻尼取向扩散模型			
	nT_1 (秒)	NOE	nT_1 (秒)	NOE	$T_d \cdot 10^{11}$ (秒)	$T_0 \cdot 10^{10}$ (秒)	nT_1 (秒)	NOE	$\delta \cdot 10^{-10}$ (弧度/秒)	$\beta \cdot 10^{-8}$ (弧度/秒)
7	1.14	2.81	1.14	2.97	3.76	1.09	1.14	2.95	2.31	4.11
21	1.14	2.64	1.14	2.97	3.76	1.09	1.14	2.95	2.31	4.11
45	0.988	2.97	0.988	2.97	3.37	1.44	0.988	2.95	1.98	4.23
57	0.952	2.92	0.952	2.96	3.87	1.55	0.952	2.95	1.90	4.27
82	0.632	2.53	0.632	2.87	3.73	3.71	0.632	2.93	1.05	4.54

—CH₂—(T) 碳

$$S(\omega) = \left\{ \frac{1}{2} [1 + \beta/(\omega^2 + \beta^2)^{1/2}] \right\}^{1/2}.$$

β 为阻尼长度, 代表协同构象的转变速度, δ 是最小可扩散单元的构象转变速度。它们的单位为弧度/秒。对 1, 2-链节含量不同时的一CH₂—(T) 碳的 nT_1 和 NOE 值的拟合结果列于表 3。这两个分子模型拟合结果与实测值基本符合, 所得分子运动参数也较为合理。 T_d 为 3×10^{-11} 秒左右, 比相关时间分布模型计算的平均相关时间要大。 T_0 为 10^{-10} 左右, $T_d/T_0 < 1$ 表明相关时间分布远离单相关时间模型。 阻尼取向扩散模型参

* 阻尼取向扩散模型原文献有误, 本文已改正。

数 δ 的倒数即为相关时间。由表 3 可知, $1/\delta$ 比 T_d 稍小, 但为同一量级, 表明 1, 2-聚丁二烯的最小可扩散单元不大于 3 个键长。阻尼长度 β 的物理意义是, 当某一最小可扩散单元产生取向运动时, 引起相邻两侧键依次进行协同运动。这相当于取向的扩散。当取向扩散到一定长度时便截止。这些产生协同运动的键构成一个独立的运动单元, β 就是这一运动单元由一种构象转变为另一种构象的旋转速度。运动单元实质上就是链段。拟合结果表明, β/δ 约为 50 左右, 若最小可扩散单元平均为两个键, 那么可推测 1, 2-聚丁二烯的链段长度为 100 个碳左右, 这一结果是合理的。

表 4 是不同温度下的 nT_1 和 NOE 值拟合结果。当温度高于 -30°C 时, 这两个分子运动模型拟合结果都接近于实验值。温度低于 -30°C 时, 拟合结果偏差大, 模型已不适用。由表 4 可看出, 在一定的温度范围内, 两种模型均适用, 这可能意味着跳跃式和扩散式两个构象转变方式都存在。构象跳跃模型主要描述 3 个键左右的构象运动; 阻尼取向扩散模型则描述较长程的构象运动, 所以可以设想, 在溶液中, 1, 2-聚丁二烯的构象转变在短程上是跳跃式的, 在长程上是连续扩散式的。具体图景是, 能量较高的相邻 3—4 个键首先产生跳跃式转变, 转变速度为 10^{11} — 10^{12} 弧度/秒; 然后带动相邻两侧的键依次发生转变, 表现为连续扩散式, 扩散速度为 10^9 弧度/秒。

表 4 不同温度下 nT_1 和 NOE 值的分子模型拟合结果

温度($^\circ\text{C}$)	实验值		构象跳跃模型				阻尼取向扩散模型			
	nT_1 (秒)	NOE	nT_1 (秒)	NOE	$T_d \cdot 10^{10}$ (秒)	$T_0 \cdot 10^{10}$ (秒)	nT_1 (秒)	NOE	$\delta \cdot 10^{-10}$ (弧度/秒)	$\beta \cdot 10^{-8}$ (弧度/秒)
30	0.582	2.59	0.582	2.74	2.60	6.18	0.582	2.92	0.98	4.54
20	0.450	2.61	0.450	2.55	2.76	10.3	0.450	2.90	0.81	4.63
-10	0.290	2.26	0.290	2.26	2.34	21.2	0.290	2.86	0.47	4.72
-30	0.202	1.69	0.202	1.99	23.4	286	0.202	2.81	0.28	4.77
-50	0.189	1.51	0.189	1.97	31.6	171	0.189	2.80	0.26	4.77
-60	0.274	1.53	0.274	2.08	7.76	451	0.274	2.86	0.44	4.72
-70	0.264	1.49	0.264	2.06	8.41	315	0.264	2.85	0.42	4.72

样品含 1, 2-链节 80%, $-\text{CH}_2-(\text{V})$ 碳。

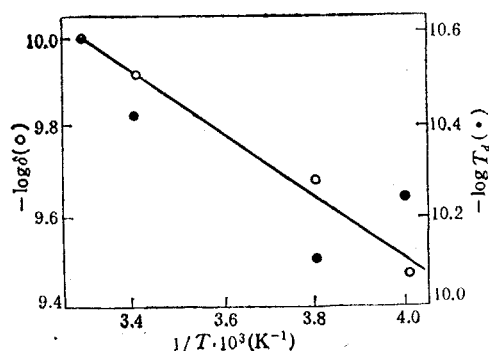


图 1 $\log T_d, \log \delta$ 与 $1/T$ 关系

3. 表观活化能

上述各模型参数 τ_0 , T_d , T_0 , β , δ 等, 其本身或倒数均具有速率因次, 它们的温度依赖性都可用 Arrhenius 方程描述。利用它们的对数 $-1/T$ 曲线可求出运动表观活化能。在前文中^[9], 我们已利用单相关时间模型得出的 τ_0 求出了表观活化能为 3.0 Kcal/mol 左右。图 1 是 $\log T_d$, $\log \delta$ 与 $1/T$ 的关系。由图求得的三键“Boyer 曲轴”运动和最小可扩散单元的运动表观活化能也均为 3.0 Kcal/mol, 表明这两种运动单元的尺寸基本一致, 另一方面也表明 T_1 所反映的运动主要涉及到 3 个碳左右。

参 考 文 献

- [1] Heatley, F. and Cox, M. K., *Polymer*, 1977, 18, 225.
- [2] Inoue, Y., Kawamura, Y. and Konno, T., *Polymer*, 1982, 23, 817.
- [3] Skolnick, J. and Yaris, R., *Macromolecules*, 1982, 15, 1041, 1046.
- [4] 王源身、陈庆民、曾成、南京大学学报, 自然科学版, 1984, (1), 73.
- [5] Blum, F. D., Durairaj, B. and Padmanabhan, A. S., *Macromolecules*, 1984, 17, 2837.
- [6] Bailey, R. T., North, A. M. and Pethrick, R. A., *Molecular Motion in High Polymers*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
- [7] Hedvig, P., *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 1980, 15, 375.
- [8] Jones, A. A., O'Gara, J. F., Inglefield, P. T., Bendler, J. T., Yee, A. F. and Ngai, K. L., *Macromolecules*, 1983, 16, 658.
- [9] Ni Shaoru, Shen Lianfang, Yu Fusheng and Qian Baogong, *Chinese J. Polym. Sci.*, 1986, 1, 8.
- [10] 倪少儒、张宏放、余赋生、沈联芳、钱保功, 波谱学杂志, 1986, 3(2), 139.
- [11] Connor, T. M., *Trans. Faraday, Soc.*, 1964, 60, 1574.
- [12] Valeur, B., Jarry, J. P., Geny, F. and Monnerrie, L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1975, 13, 667, 675, 2251.
- [13] Skolnick, J. and Yaris, R., *Macromolecules*, 1983, 16, 266, 491, 492.

STUDY ON MOLECULAR MOTION OF 1,2-POLYBUTADIENE BY MEANS OF MODEL FITTING

NI Shaoru, ZHANG Hongfang, LIU Jingjiang YU Fusheng

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

SHEN Lianfang and QIAN Baogong

(Wuhan Institute of Physics, Academia Sinica, Wuhan)

ABSTRACT

The empirical Cole-Cole, Fuoss-Kirkwood distribution models of correlation times, the conformational jump model proposed by Valeur et al. and the damped orientational diffusion model of polymer local main-chain motion proposed by Skolnick and Yaris were used to fit the experimental ^{13}C -NMR spin-lattice relaxation times (T_1) and nuclear Overhauser effect (NOE) data of 1,2-polybutadienes in CDCl_3 solution. The dependences of the molecular motion of 1,2-PBD on the chain-structure and temperature have been discussed in terms of the model parameters obtained.

Key words 1,2-Polybutadiene, Model fitting method ^{13}C -NMR, Spinlattice relaxation time (T_1), Nuclear Overhauser effect (NOE).