

· 研究简报 ·

乙烯与甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物序列结构 与结晶结构关系的研究*

陈 群 罗会浚 杨 光

(华东师范大学分析测试中心 上海 200062)

徐 端 夫

(中国科学院化学所 北京 100080)

关键词 乙烯共聚物, 高分辨核磁共振, 序列结构, 最小可结晶序列长度

乙烯与甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DAM) 共聚物 (EDAM) 是商业化的高分子材料, 作为代表性的乙烯共聚物, 其结晶结构与性能之间的关系曾得到过广泛的研究^[1]. 本文用定量碳谱的方法测量了一系列 EDAM 样品 (样品同参考文献 [1]) 的序列结构, 在此基础上对 EDAM 共聚物序列结构与结晶结构间的关系进行了研究, 提出了一种新的测量最小可结晶乙烯序列长度的方法.

本文中的核磁共振实验是在 Bruker AMX-400 核磁谱仪上进行的, ^{13}C 的共振频率为 100.61 MHz, 采用反门控去偶的脉冲序列, 实验温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 溶剂为氘氯仿, 采样间隔为 10 s, 累加次数约 10000 次. 碳谱的归属及序列结构的计算均参考了 Ohmae 等人的论文^[1].

1 EDAM 共聚物链结构与结晶度及晶片厚度的关系

从碳谱中各单元组峰的相对强度可直接计算出样品的共聚单体组成及各二单元组、三单元组的相对含量, 由于 Ohmae 等已经证明, 该套 EDAM 样品的链增长符合一级 Markov 链模型, 利用二单元组的相对含量就可以求出链增长的条件概率 P_{11} 及 P_{12} (其中 1, 2 分别指乙烯及 EDAM 单元) 和乙烯链的平均序列长度 L_e ^[2], 以及长度为 n 的乙烯序列产生的几率 $f(n) = P_{11}^{n-1} P_{12}$. 图 1 为 EDAM 样品的片晶厚度 (L_c) 以及结晶度 (X_c) 与 L_e 的关系图, 其中 X_c 及 L_c 为参考文献 [1] 所报道, 从图中可以发现在相同的结晶条件下, 不同组成比、不同分子量的 EDAM 共聚物的结晶度及晶片厚度与样品中乙烯链的平均序列长度间有很好的线性关系. 这一结果说明相对于分子量、分子量分布等一些结构因素而言, 共聚物样品的序列结构对样品的结晶结构有更为直接、更为重要的影响.

2 最小可结晶乙烯序列长度

Flory 在研究乙烯共聚物的结晶度与序列结构的关系时, 提出了存在一个最小可结晶乙烯序列长度 ξ_0 ^[3], 人们曾试图用各种方法测量 ξ_0 , 但迄今仍未有恰当的实验方法.

*1996-01-07 收稿; 1996-07-01 修稿; 国家自然科学基金及上海市教委曙光计划项目

假定只有链长大于 ξ_0 的乙烯序列可以进入结晶, 且这部分乙烯链的结晶度为 X_c' , 则有:

$$X_c' = \frac{X_c \sum_{n=1}^{\infty} n f(n)}{PE\% \sum_{n \geq \xi_0} n f(n)} \quad (1)$$

其中 X_c 为样品的结晶度, $PE\%$ 表示样品中乙烯的重量百分比. 根据上式, 我们可以用 X_c' 对 ξ_0 作图 (见图 2), 图中的每一点都代表 X_c' 及 ξ_0 一对可能的取值, 如果假定在同样的结晶条件下不同样品应具有相同的 X_c' 及 ξ_0 , 则利用上式对不同样品所作的曲线应交于一点. 图 2 中可以看出, 除 DA3032 以外的五个样品的曲线都几乎相交于同

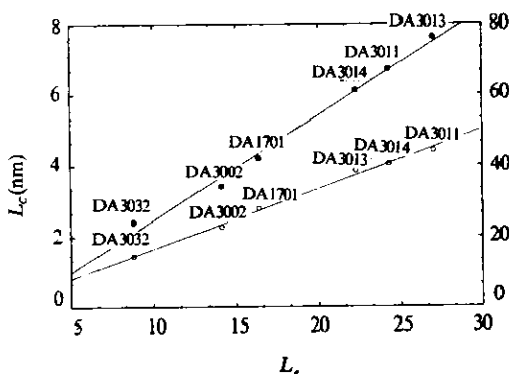


Fig.1 Plots of the lamellar thickness (L_c) and the crystallinity (X_c) vs. the numerical average ethylene sequence length (L_e) of EDAM copolymers, where (●) and (○) represent L_c and X_c respectively

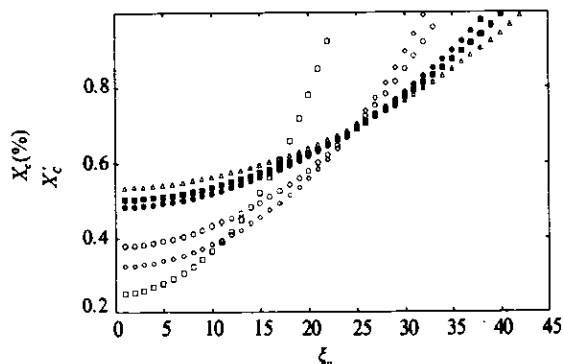


Fig.2 Plots of X_c' vs. ξ_0 of EDAM copolymers, where (□), (◇), (○), (■), (△) and (●) correspond to DA3032, DA3002, DA1701, DA3013, DA3014 and DA3011 respectively

一点, 证明了我们的假定. 而 DA3032 的偏离可能是因为 1) 其 DAM 含量最高, 结晶度很小, 从而测量误差偏大; 2) 我们的上述假定可能只适用于 DAM 含量较小的情况. 从曲线的交点我们就可以求出 ξ_0 约为 25, X_c' 约为 70%. 若假定乙烯链采取全反式构象, 则由 ξ_0 的数值计算出的最小可结晶乙烯序列长度约为 6 nm, 这与根据 Flory 的共聚物结晶理论估算的数值 (5 nm) 十分接近.

目前我们正着手从以下两方面进行深入的研究: 1) 研究在其它结晶条件下 (如用稀溶液结晶及熔融后缓慢结晶的方法) 得到的 EDAM 样品是否同样符合本文中所观察到的规律; 2) 用同样的方法研究其它的一些共聚物体系, 以验证本文所观察到的规律是否为结晶性高分子共聚物的共性.

致谢 石化总上海石化研究院孔祥明先生在核磁实验方面给予的帮助.

参 考 文 献

- [1] Ohmae T, Hosoda S, Tanaka H, *et al. Pure & Appl Chem*, 1993, **65**: 1825
[2] 应圣康, 余丰年. 共聚合原理, 化学工业出版社, 北京: 1984
[3] Flory P J. *Trans. Faraday Soc*, 1955, **51**: 848

RELATIONSHIP BETWEEN CHAIN STRUCTURE
AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF
ETHYLENE – DIMETHYLAMINOETHYL
METHACRYLATE COPOLYMERS

CHEN Qun, LUO Huijun, YANG Guang

(Analytical Center, East China Normal University, Shanghai 200062)

XU Duanfu

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The comonomer sequence distributions of a series of ethylene – dimethylamino – ethyl methacrylate copolymers (EDAM) were determined by high – resolution ^{13}C NMR spectroscopy quantitatively. It was found that the crystallinities and the lamellar thickness of EDAM samples reported by Ohmae *et al.*^[1] vary linearly with the numerical average sequence lengths of ethylene sequence. It was demonstrated that only ethylene chains longer than a critical number (25) can enter the crystalline region. This critical number is found to be independent of the molecular weights and the DAM contents of the copolymers under the same crystallization condition.

Key words Ethylene copolymer, High – resolution NMR, Sequence distribution, Minimum crystallizable ethylene sequence length