

几种典型固体聚合物体系的 ^{13}C 自旋—晶格弛豫特性*

冯汉桥 叶朝辉

(中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室 武汉 430071)

冯 之 榴

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

摘 要 用固体高分辨 NMR 系统地研究了几种典型的均聚物, 共聚物, 聚合物共混物以及用接枝共聚物增容的不相容聚合物共混体系的 ^{13}C 自旋—晶格弛豫特性。研究结果表明: ^{13}C 自旋—晶格弛豫时间($T_1(\text{C})$)是表征固体聚合物体系的很有用参数, 它能提供有关本体聚合物微观形态结构的信息, 并可望建立聚合物的微观结构与宏观性能的关系, 它不仅能准确无误地反映共混体系中可能存在的各种相互作用, 而且能定性地给出相互作用的大小和准确地指明相互作用产生的位置, 因而为揭示共混体系的相容机理提供了最直接的证据。另外 $T_1(\text{C})$ 还能给出增容剂对不相容共混体系的增容作用和增容机制的直接实验证据。

关键词 ^{13}C 自旋—晶格弛豫特性, 微观形态结构, 聚合物, 相容性, 增容作用

本体聚合物的微观形态结构和分子运动特性, 聚合物共混体系的相容性及相容机理, 共聚物对不相容聚合物共混体系的增容作用及其增容机理一直是高分子物理学者们研究的前沿课题, 因为它们的研究不仅具有重要的学术价值, 而且对高分子材料科学的发展意义重大, 因而具有极大的实际意义。NMR 技术自问世以来由于其独特的优势而在化学, 生物, 医学, 材料等领域得到了广泛应用, 固体高分辨 NMR 技术的问世为研究本体高分子材料的微观形态结构和分子运动等提供了一个不可多得的工具。并使研究单个原子或基团的特性成为可能^[1,2], 通常用于表征固体高分子材料微观形态结构和分子运动的基本 NMR 参数有化学位移, 自旋弛豫和质子(^1H)自旋扩散速率。其中碳原子通常位于聚合物的骨架中且 ^{13}C 的天然丰度很低, 因此天然丰度 ^{13}C 的自旋扩散^[3], 如果存在于聚合物体系内其扩散速率也很慢, 对 ^{13}C 的自旋弛豫尤其是对 ^{13}C 自旋—晶格弛豫时间 $T_1(\text{C})$ 的影响极小。这样就使得 $T_1(\text{C})$ 能够准确地反映聚合物分子骨架的运动状态。方程(1)和(2)分别给出单个碳或基团的运动相关时间 τ_c 与 $T_1(\text{C})$ 以及 τ_c 与分子运动活化能 E_a 之间的数学关系:

* 1994-09-07 收稿, 1995-02-28 修回; 国家基础性关键项目—高分子凝聚态基本物理问题研究, 中国科学院武汉物理研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室以及中国科学院武汉分院分析测试中心资助

$$1/T_1(C) = (1/10)\gamma_H^2\gamma_C^2\hbar^2\sum r^{-6}[\tau_c/(1+(\omega_H-\omega_C)^2\tau_c^2) + 3\tau_c/(1+\omega_C^2\tau_c^2) + 6\tau_c/(1+(\omega_H+\omega_C)^2\tau_c^2)] \quad (1)$$

$$\tau_c = \tau_{c0} \exp(E_a/kT) \quad (2)$$

只要测得在不同温度下分子或基团的 $T_1(C)$ 值, 根据方程(1)和(2)就能算出该分子或基团的运动相关时间和运动的活化能. 由于人们对 $T_1(C)$ 的作用的认识不够, 加上试验测试时间很长, 系统地将 $T_1(C)$ 用于多组份聚合物体系的微观形态结构和分子运动等的研究很少. 本文报道用 $T_1(C)$ 系统地研究含苯乙烯的均聚物和共聚物, 对羟基聚苯乙烯与不同侧基的聚甲基丙烯酸酯类的共混物以及苯乙烯接枝线性低密度聚乙烯增容线性低密度聚乙烯与 SB 三嵌段共聚物的共混体系等的微观形态结构的变化. 获得了许多重要的结果.

1 试验部分

$T_1(C)$ 值是在 BRUKER MSL-400 MHz 谱仪上用 CPT1 法测定得的. 试验温度为 298.0K. TOSS 法用于旋转边带的压缩, 魔角旋转速度为 4.000 KHz, ^{13}C 90° 脉宽为 4.8 μs , 质子 90° 脉宽为 6.1 μs , 自旋锁定场和去耦场功率为 49 KHz, 延迟时间为 3s. ^{13}C 谱参照外标六甲苯, 其甲基的化学位移为 $\delta=16.9$.

共混物均是用溶液共混法制备, 对羟基聚苯乙烯(PVPh)与不同侧基的聚甲基丙烯酸酯(PMA's): 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 聚甲基丙烯酸乙酯(PEMA), 聚甲基丙烯酸异丁酯(PiBMA), 聚甲基丙烯酸正丁酯(PnBMA)的共混用 2-丁酮作溶剂, 浓度为 5%(w/v), PVPh/PMA's 的重量百分比均为 50:50, 其溶液于室温在光学玻璃板上成膜, 干燥后在真空下烘干至恒重.

苯乙烯接枝线性低密度聚乙烯(LLDPE-g-PS)增容线性低密度聚乙烯(LLDPE)与 SB 三嵌段共聚物(SBS)的样品用二甲苯作溶剂, 在沸腾条件下溶解均匀后立即倒入无水乙醇中沉淀, 过滤清洗后在真空下干燥至恒重. 试验前将样品在真空条件下升温至 165°C 恒温 5h 然后在空气中淬火.

2 结果和讨论

2.1 均聚物 PS 和含 PS 的共聚物的微观形态结构

PS 通常被认为是典型的非晶聚合物, 然而与其它非晶聚合物如 2, 6-二甲基-1, 4 聚苯醚(PPO), PMMA 等相比其较差的抗冲强度一直使人们难以理解, 那么到底是什么原因使得 PS 的抗冲强度如此差呢? 表 1 给出了几种 PS 及含 PS 的共聚物的苯环的 $T_1(C)$ 值, 在固体 PS 中存在着明显的非均质现象, 存在着大量的极慢运动的苯环, 其 $T_1(C)$ 值高达 42.5s^[4], 它比非晶聚合物: PPO($T_1(C)=10.0\text{s}$), PMMA($T_1(C)=9.5\text{s}$), PEMA($T_1(C)=7.5\text{s}$) 等的 $T_1(C)$ 值大得多, 甚至比许多结晶聚合物晶区的 $T_{1cr}(C)$ 值大得多(如 Polyamide-6 $T_{1cr}(C)=11\pm 5\text{s}$, Polyoxymethylene $T_{1cr}(C)=15\text{s}$), 结合其它 NMR 方法我们已经肯定地证明在 PS 中苯环间存在明显的层叠结构^[4], 正是由于这种类似于物理交联的层叠结构严重地阻碍了 PS 主链的分子运动, 导致 PS 链不能有效地缓冲外

加应力的作用而断裂最终表现为其抗冲能力较差。有趣的是 PS 的这种特殊堆积方式象结晶聚合物的结晶方式一样可以通过不同方法加以改变。从表 1 中列出的不同 PS 的 $T_1(\text{C})$ 值可以得出如下结论: 适当的热处理会在一定程度上减少 PS 的层叠结构的堆积密度, 使苯环的运动加快, $T_1(\text{C})$ 值有较大幅度的下降。但有趣的是苯环层叠结构($T_1(\text{C})$ 值长)的相对含量几乎不受热处理的影响。由此我们可以得出一个重要结论: 在这样的热处理条件下, 苯环对历史具有较强的记忆能力, 即使在热处理温度(165°C) 比其玻璃化温度(98.3°C) 高很多的情况下, PS 分子链的排列仍处于准层叠状态, 并非杂乱无章, 所以在空气中冷却后 PS 的苯环仍保留着较松散的层叠结构, PS 的这种特性同高密度聚乙烯的结晶性能很相似。我们也发现热处理过的高密度聚乙烯对热历史也具有较强的记忆能力。单链 PS 中由于 PS 链不能象在普通 PS 中那样无规缠绕, 几何限制有利于苯环的层叠。结果使单链 PS 中苯环的层叠比普通 PS 中的更紧密。层叠的苯环所占比例更大。在共聚物中 PS 苯环的堆积方式取决于共聚物的序列分布及共聚单元与苯乙烯单元之间的相互作用强度, 苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)中苯环的堆积本应被交替共聚有效地破坏, 但 St 与 MA 单元间较强的相互作用加上 MA 的 $T_1(\text{C})$ ($=60\text{s}$) 较长, 最终使苯环的 $T_1(\text{C})$ ($=50.1\text{s}$) 仍很长, 在 SAN 中苯环的 $T_1(\text{C})$ 值明显下降, 表明共聚能有效改变苯环的层叠结构。以上的结果表明 $T_1(\text{C})$ 能准确地反应聚合物的微观形态结构。并可望能定量地将聚合物的微观结构同宏观性能联系起来。

Tab.1 $T_1(\text{C})$ values^{*} (s) of aromatic group of some PS and PS based copolymer

Sample	$T_{1A}(\text{C})$	(%)	$T_{1B}(\text{C})$	%	Notes
PS1	50.1	56.9	3.8	43.1	$M_w = 1.5 \times 10^5$
PS2	38.1	56.9	2.5	43.1	PS1 annealing at 165°C for 5h, then quenching at 20°C
PS3	54.4	77.9	5.6	22.1	single chain PS $M_w \approx 10^5$
SMA	50.1	68.2	3.6	31.8	St50/MA50 copolymer
SAN	33.5	100			St75/AN25 copolymer

* Estimated error $\leq \pm 10\%$.

2.2 PVPh / PMA's 共混体系的相容性

文献[5]曾报道 PVPh 与 PMMA 和 PEMA 形成相容体系, 而与 PiBMA 及 PnBMA 形成不相容体系。并且认为 PVPh 的羟基($-\text{OH}$)与 PMA's 的羰基($\text{C}=\text{O}$)之间形成氢键是其相容的基础。本文用这几个共混体系作为例子给出 $T_1(\text{C})$ 在聚合物相容性的研究中所特有的优势。表 2 列出了 PVPh 中的 $\text{C}-\text{OH}$ 碳和 PMA's 的 $\text{C}=\text{O}$ 碳的 $T_1(\text{C})$ 值在共混前后的变化。很显然 PVPh / PMMA 和 PVPh / PEMA 形成相容体系因为共混导致 PVPh 的 $\text{C}-\text{OH}$ 碳及 PMMA, PEMA 的 $\text{C}=\text{O}$ 碳的 $T_1(\text{C})$ 产生很大变化。但是前者的相容性比后者更好。共混使得 PVPh / PMMA 中两个运动本来不同的碳($T_1(\text{C})$ 不同)达到协同运动($T_1(\text{C})$ 相等)。这是 PVPh / PMMA 在分子水平相容的最有力证据。同时指出分子间氢键是其相容的决定性因素。PVPh 与 PnBMA 形成部分相容体系因其 $T_1(\text{C})$ 值略受共混的影响。共混对 PVPh 及 PiBMA 的 $T_1(\text{C})$ 值不产生任何影响, 因而 PVPh /

PiBMA 共混体系是完全不相容的. 不难看出, 不同 PMA's 与 PVPh 共混体系的相容性遵循如下顺序:



Tab. 2 $T_1(C)$ values* PS, PMA's and their blends

group	polymer	T_1 (C)	blends	(s)	ΔT_1 (s)
C = O	PMMA	16.5	PVPh / PMMA	24.7	+8.3
	PEMA	19.7	PVPh / PEMA	22.2	+2.5
	PnBMA	12.2	PVPh / PnBMA	13.3	+0.9
	PiBMA	13.5	PVPh / PiBMA	14.3	+0.8
C—OH	PVPh	34.4	PVPh / PMMA	24.9	−9.5
			PVPh / PEMA	31.2	−3.2
			PVPh / PnBMA	33.0	−1.4
			PVPh / PiBMA	34.5	—

* Estimated error $\leq \pm 5\%$, all blends contain 50wt% PVPh

这里影响其相容性的决定因素是 PMA's 的侧基的链长及立构. 侧基的链越长, 侧基的链立构越复杂, 其吸电子能力就越小, 对 C=O 的空间屏蔽作用越大. 最终使得 C=O 与 —OH 形成氢键的能力就越差. 因而导致不同 PMA's 与 PVPh 的相容性有如此大的差别.

这里要特别指出的是除 PVPh 的苯环及 PMMA, PEMA 的 C=O 的 $T_1(C)$ 受共混影响较大外, 共混对其它碳的 $T_1(C)$ 值影响很小. 这意味着利用 $T_1(C)$ 值的变化, 我们不仅能准确判断共混体系是否相容以及相容性程度, 而且能同时准确无误地指出共混体系中可能存在的相互作用所发生的位置. 显而易见 $T_1(C)$ 可作为决定共混体系是否相容的判据, 是表征共混体系有效的手段. 下面给出的是用 $T_1(C)$ 作为共混体系相容性判据的经验公式:

$$B_{\alpha} = \frac{T_{iAB} - T_{iBB}}{T_{iAA} - T_{iBA}} \quad (3)$$

这里 T_{iAB} , T_{iBA} 分别为共混物中 i 组分在共混前后的 $T_1(C)$ 值. 显然 B_{α} 值愈大, 共混体系的相容性愈好. 根据 B_{α} 值的大小可将共混体系的相容性程度分为四类, $B_{\alpha} > 10$ 时为分子水平完全相容, $1.5 \leq B_{\alpha} \leq 10$ 者为相容体系, $1 < B_{\alpha} < 1.5$ 者可认为是部分相容体系, $B_{\alpha} = 1.0$ 时为完全不相容体系. 这是首次利用 $T_1(C)$ 判据对聚合物共混体系的相容性程度进行分类. 表 3 列出了部分共混体系的 B_{α} 值及其相容性.

2.3 LLDPE-g-PS 对 LLDPE/SBS 的增容作用

用接枝或嵌段共聚物作为不相容共混体系的增容剂的研究近年越来越受到人们的重视, 因为这是最简单最有效的获得新的性能优异的高分子材料的方法之一. 通常适当选择共聚物使其链段的化学成份同共混物的某一相相同或者同某一相相容, 因而起到“界

Tab.3 B_{cr} values and miscibility of some polymer blends

Blends	B_{cr}	Miscibility
PS / PPO	∞	miscible on a molecular level
PVPh / PMMA	89.2	miscible on a molecular level
SAN / PEMA	3.6	miscible
SAN / PMMA	2.3	miscible
SMA / PMMA	2.6	miscible
PVPh / PEMA	1.6	miscible
PVPh / PnBMA	1.1	partially miscible or immiscible
PVPh / PiBMA	1.0	macrophase separation

面剂”的作用: 或减少界面张力或提高两相界面的粘附力^[6~8].

然而到目前为止人们并没有获得关于增容剂的链段联接两个不相容相的直接实验证据, 因此对共聚物的增容机理只是通过推理或猜测而得到的. 这里我们给出用 $T_1(C)$ 研究 LLDPE-g-PS 增容 SBS / LLDPE 共混体系的结果. 表 4 中列出加入增容剂前后 PS 嵌段的主链碳及 LLDPE 的晶区碳的 $T_1(C)$ 值的变化. 很显然从表 4 中我们可以获得很多重要的信息: (1) SBS 加入 LLDPE 中对 LLDPE 的结晶行为有很大的影响. 当 SBS / LLDPE 的重量比为 70 / 30 时, LLDPE 不能产生结晶, 因为位于晶区碳的 $T_1(C)$ 值由纯 LLDPE 中的 113.5s 下降为 0.2s. 但此时其化学位移值基本没有变化仍为 $\delta=33.4$, 说明其构象变化不大. 因而推测出在 $\delta=33.4$ 处仍在准晶状态. (2) LLDPE-g-PS 加入 SBS / LLDPE 中使得 PS 嵌段的主链碳的 $T_1(C)$ 值明显下降, PBD 的双键碳($\delta=130.0$) 的 $T_1(C)$ 明显上升(未列出). 而当 LLDPE 结晶时, 增容剂的加入使晶区碳的 $T_1(C)$ 值

Tab.4 Effect of LLDPE-g-PS on $T_1(C)$ values^a of SBS / LLDPE blends

SBS ^b / LLDPE / G ^c	Aliphatic carbons of PS block ($\delta=40.7$)			Methylene carbon of LLDPE ($\delta=33.4$)		
	$T_1(C)$	(s)	(%)	$T_1(C)$	(s)	(%)
100 / 0 / 0	22.4		100			
0 / 100 / 0				113.6		54.8
				0.7		35.2
50 / 50 / 0	16.9		100	87.3		62.7
				0.4		37.3
47.5 / 47.5 / 5	7.1		44.6	48.0		8.9
	0.2		55.4	0.4		91.1
70 / 30 / 0	22.2		100	0.2		100
66.5 / 28.5 / 5	5.6		52.2			
	0.6		47.8	0.3		100

a. Estimated error $\leq \pm 10\%$; b. SBS contains 40(wt%) PS;

c. G-means LLDPE-g-PS with 17.0(%) PS

和结晶组分的含量明显下降, 当 LLDPE 不能结晶时, 增容剂的加入使 LLDPE 的 $T_1(C)$ 上升. 由此我们可以肯定地得如下结论: a) LLDPE-g-PS 是 SBS / LLDPE 的有效增容剂. LLDPE-g-PS 不仅进入 LLDPE 的非晶区, 同时也进入其结晶区. b) LLDPE-g-PS 通过相似相容进入 PS 相和 LLDPE 的非晶相, 通过共晶进入 LLDPE 的结晶相. 可见通过 $T_1(C)$ 的变化我们可获得有关增容剂联接两种不同组成的实验证据. 再次表明 $T_1(C)$ 值是研究增容机理的最有用的手段. 这里需要指出的是利用 $T_1(C)$ 值还不能直接定量得到有关相区尺寸变化的信息. 但是质子自旋扩散方法却能定量地给出相区尺寸的变化. 我们对上述样品进行质子自旋扩散测定后计算结果证实 LLDPE 的微区尺寸在加入 LLDPE-g-PS 后明显变小. 更详细研究报告将另行发表.

上述研究结果表明 $T_1(C)$ 在这几类聚合物体系的表征中具有独特优势, 能准确无误地提供许多用其他常规方法所难获得或不能获得的有价值信息. 作为研究共混体系相容性的手段, 它不仅能准确判断体系是否相容和相容性程度, 而且能给出体系中可能存在的相互作用和相互作用发生的位置. 在研究增容剂的增容作用和增容机理时能直接给出增容剂的作用. 这些无疑对研究共混物相容性机理及增容剂的增容机理是至关重要的.

参 考 文 献

- [1] Fedatov V D, Scheider H Eds. *Structure and Dynamics of Bulk Polymers by NMR—Methods*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [2] Kokoroski R A, Ed, *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, VCH Publishers, Inc 1986
- [3] Bloembergen N, *Physica*, 1949, 15: 386
- [4] Feng H, Feng Z, Yuan H, et al. *Macromolecules*, 1992, 25: 5981
- [5] Goh S H, Siow K S. *Polym Bull*, 1987, 17: 453
- [6] Fayt R, Jerome R, Teyssie P. *Makromol Chem*, 1986, 187: 837
- [7] Heikens D, Hoen N, Barentsen W, et al. *J Polym Sci Polym Symp*, 1978, 62: 309
- [8] Anastasiadis S H, Gancarz, I, Koberstein J T. *Macromolecules*, 1989, 22: 1449

^{13}C SPIN-LATTICE RELAXATION PROPERTIES OF SEVERAL TYPICAL POLYMER SYSTEMS IN SOLID

FENG Hanqiao, YE Chaohui

(State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics,
Wuhan Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

FENG Zhiliu

(Polymer Physics Laboratory Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese
Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract ^{13}C spin-lattice relaxation times ($T_1(C)$) of several typical polymers, copolymers, polymer blends and immiscible blends compatibilized by graft copolymer have been measured by ^{13}C CPMAS NMR technique. The results show that $T_1(C)$ is a useful parameter for characterizing solid polymers, as it can provide information about microscopic morphologic structure and molecular motion of solid polymers. It not only can tell whether or not some intermolecular interactions exist in a blend system, it can also qualitatively show the strength of the intermolecular interaction and accurately indicate the site where the intermolecular interaction occurs. Therefore, it can provide a direct experimental evidence for exploring the miscible mechanism of a polymer blend. Besides, $T_1(C)$ value can give a direct experimental evidence, which can not be obtained so far by other techniques, for compatibilizers connecting the two immiscible components.

Key words ^{13}C spin-relaxation properties, Microscopic morphologic structure, Polymer, Miscibility, Compatibilization effect