

核磁共振法测定高聚物的结构

—核磁共振二维谱

王德华 许肖龙

(中国科学院武汉物理研究所 波谱与原子分子物理开放实验室)

提 要 介绍了核磁共振(NMR)波谱,尤其是核磁共振二维谱(2D NMR)在最近几年内的进展。内容包括怎样用NMR测定高聚物的序列分布、共聚物结构、聚合物的混溶性、聚合物液晶的取向度、分子量、短链度和长链支化度、凝聚态高聚物的多相结构等。

关键词 二维-核磁共振、聚合物结构、高聚物序列分布、聚合物混溶性、聚合物液晶的取向度、短链和长链支化度、固体高聚物的多相结构

一、核磁共振二维谱

有些核(例如 ^1H 和 ^{13}C)有核磁矩 $\vec{\mu}$ 。由于热运动, $\vec{\mu}$ 的方向是无规的,宏观磁化矢 $\vec{M}$ 为零。把试样放入强磁场内, $\vec{\mu}$ 受到磁力作用而取向。取向是量子化的,宏观磁化矢 $\vec{M}$ 绕磁场 H 旋进。旋进频率正比于 H ,比例系数 γ 叫旋磁比,是由原子核的结构决定的。旋进频率 ω_0 在无线电波范围。

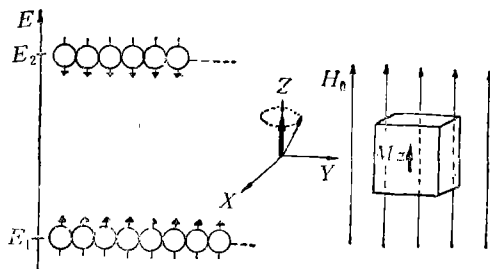


图 1 试样的宏观磁化矢

Dynamic Infrared Spectroscopy of Polymer

Shen Deyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary Dynamic infrared spectroscopy is an extremely valuable tool to study deformation and relaxation phenomena in-situ to the mechanical treatment of polymer. This review is intended to describe the experimental technique and recent application of some polymer systems.

Key words Infrared spectroscopy, Dynamic, Polymer, Orientation, Crystallization, Conformation, Stress, Strain

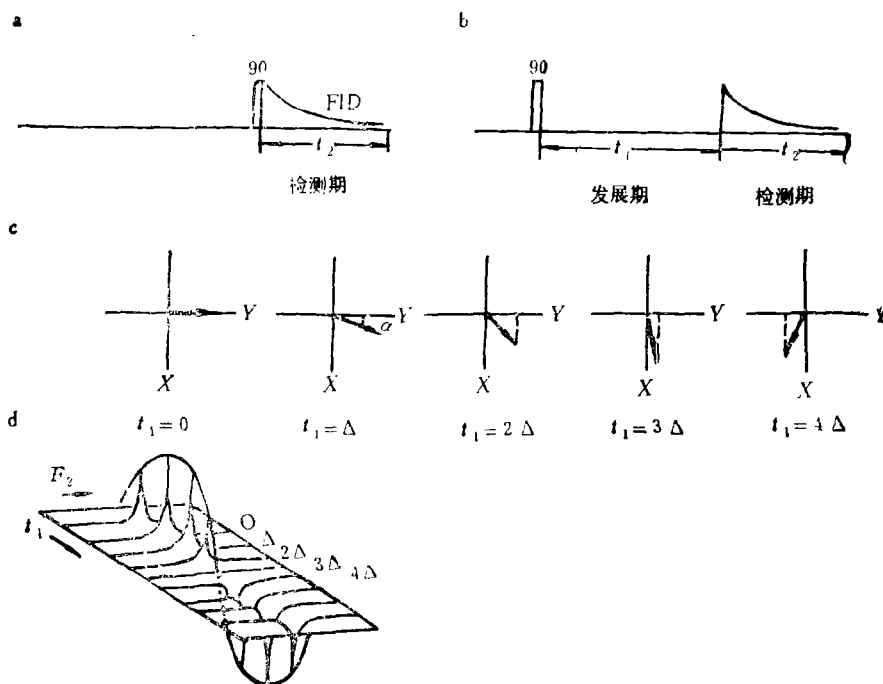


图 2 2D NMR原理示意图

a—一维谱脉冲序列；b—二维谱脉冲序列；c—演化时间 t_1 与相位角的关系；d—二次付氏变换后的二维谱

$$w_0 = \frac{E_2 - E_1}{h} = -\gamma \vec{H}_0$$

如果在磁场 X 轴加一个包含 w_0 频率的脉冲磁场 H_1 ，部分核磁矩就会吸收能量从低能级跃迁到高能级，宏观磁化矢 $\vec{M}$ 的表现就是从 Z 轴方向倾倒到 Y 轴方向。倾倒角 θ 正比于 $\vec{H}_1$ 和脉冲时间 t_p 。90° 脉冲

$$\theta = \frac{360}{2\pi} \gamma H_1 t_p$$

是指使 $\vec{M}$ 从 Z 轴倒到 Y 轴上所需的时间。在 Y 轴放置一个接收线圈，信号经检测得一维 NMR 谱 (图 2 a)。二维谱与一维谱不同的地方是在脉冲和接收之间等一段时间，此时间叫发展期 (evolution, 图 2 b)。当发展期 $t_1 = 0$ 时 (图 2 c)， $\vec{M}$ 倾倒在 Y 轴后立即接收，得到的谱与一维谱一样，如图 2 d 中 $t_1 = 0$ 的那条谱线。当 $t_1 = \Delta$ (Δ 通常是微秒数量级) 时， $\vec{M}$ 在 XY 平面上以共振频率 w_0 旋进一个

角度 α (图 2 c， α 叫相位角，phasing angle)，然后才被接收，这时 $\vec{M}$ 在 Y 轴上的投影减小，接收到的信号会低一些，如图 2 d 中 $t_1 = \Delta$ 的那条谱线。依此类推，一般作到 64~128 条谱线。用计算机分别对 t_2 和 t_1 作付氏变换，去掉平面以下的负峰，作剖面图得二维谱，如图 3 所示。二维谱平面上的峰可分为两类，第一类峰在对角线上，叫对角线峰，表示化学位移；不在对角线上的峰属于第二类，叫交叉峰，反映了核磁矩之间的相互作用。按性质和用途又可将二维谱分为 3 类 (如表 1 所示)。第一类叫 J 谱，交叉峰来自核磁矩间通过化学键传递的标量耦合。J 谱中的一个坐标表示化学位移，另一个表示标量耦合常数；第二类叫化学位移相关谱，其中最常用的是 COSY 谱，两个座标都表示化学位移。交叉峰也来自核磁矩间的标量耦合；第三类叫核奥氏效应二维谱，其

表 1 二维谱的分类

2D NMR		交叉峰来源	座 标		应 用
			F ₁	F ₂	
1. J谱	同核J谱	标量耦合	$J(H,H)$	$\delta(H)$	自旋-自旋耦合
	异核J谱		$J(X,H)$	$\delta(X)$	
2. 化学位移相关谱	异核化学位移相关谱	标量耦合	$\delta(X)$	$\delta(H)$	^1H 和 ^{13}C 谱解析
	同核化学位移相关谱		$\delta(H)$	$\delta(H)$	^1H 谱解析
	COSY		$\Delta\delta(H)$	$\delta(H)$	C—C连接
	SECSY		ν_{00}	$\delta(C)$	^1H 和 ^{13}C 谱解析
3. 交换谱	双量子二维谱	NOE	$\delta(H)$	$\delta(C)$	空间关系
	相继相关异核化学位移相关谱		$\delta(H)$	$\delta(C)$	可逆反应
	NOESY		$\delta(X)$	$\delta(X)$	分子扩散
	化学交换谱		$\delta(X)$	$\delta(X)$	
	自旋扩散谱		$\delta(X)$	$\delta(X)$	
			$\delta(X)$	$\delta(X)$	

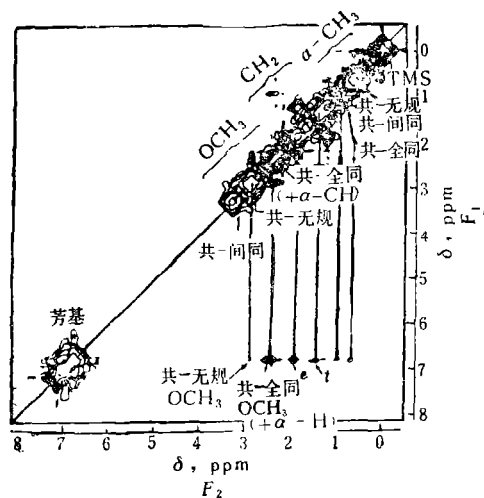


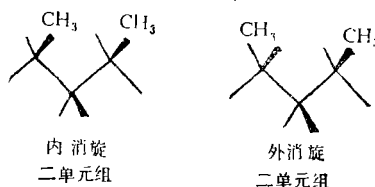
图 3 苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯共聚物的 500MHz NOESY谱^[1]

中最常用的是 NOESY 谱，两个座标都是化学位移，但交叉峰来自奥氏效应NOE。

二、聚合物的序列分布

在合成聚合物领域里，NMR 谱最重要的用途之一是测定聚合物的构型序列长度。以二聚结构单元 (diad) 为例，如果 diad 中的两个叔碳 (methine) 有相同构型，这种

diad 叫内消旋二聚结构单元 (meso diad, 简称 m)，否则叫外消旋结构单元 (racemic diad, 简称 r)。聚合物的不同结构单元(序列长度)与 ^{13}C -NMR 谱峰数目的关系如表2所示。二聚单元是二重峰，三聚单元三重峰，四聚单元六重峰，五聚单元十重峰，六聚单元二十重峰等等。聚合物中序列长度的鉴别正是基于上述原理得出的。



谱峰归属则有 5 种方法：模型化合物法^[3]、经验法^[2]、半经验法^[4]、量子化学法^[5]、2D NMR 法^[6]。前四种方法在70年代已经成熟。2D 法是最近几年才发展起来的，此法不依赖任何统计假设，所以又叫绝对法。2D NMR法的谱峰归属原理示于图4、图5。图4给出异核相关谱中应有的交叉峰，例如 r ^{13}C 与 ^1H 之间只有一个交叉峰，m却有两个交叉峰等等。图5给出异核RELAY谱中应有的交叉峰。图6是聚氯乙烯的异核RELAY

表 2 聚合物序列长度与NMR谱峰关系

结构单元	二 聚 diads	三 聚 triads	四 聚 tetrads	五 聚 penteds	六 聚 hexads
叔C原子数	2	3	4	5	6
NMR峰数(叔C)	2	3	6	10	20

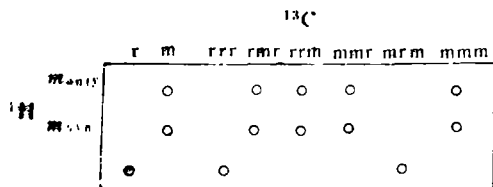
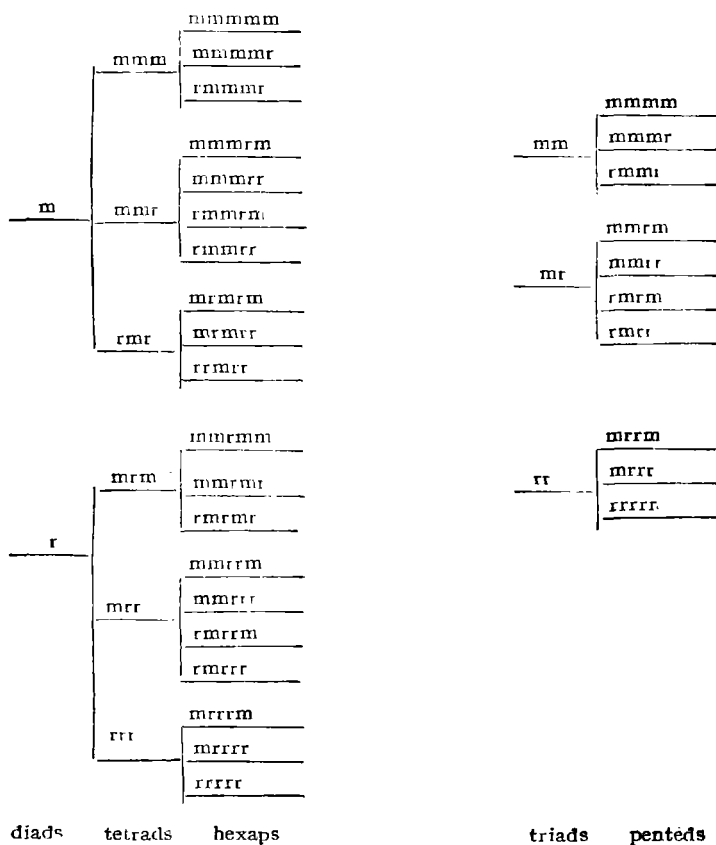


图 4 ^{13}C - ^1H 异核相关谱的近程相关性
—○—表示交叉峰

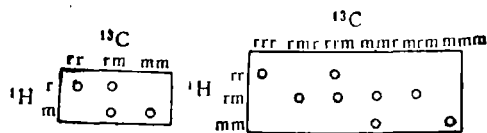


图 5 ^{13}C - ^1H 异核相继相关 (RELAY) 谱
的远程相关性
—○—表示交叉峰

谱,其中自旋锁定的目的是增加灵敏度。图6中A、C两组峰是 ^{13}C - ^1H 近程相关交叉峰,B、D是远程相关交叉峰。用图4、图

5给出的相关性分析图6给出的实验结果, 很容易得到聚氯乙烯序列分布谱峰的归属^[7], 结果如图6顶部所示。

三、共聚物结构

前面提到过的图3是苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物的NOESY谱。NOESY谱的两个座标都是化学位移, 对角线上的峰是用二维谱表示的化学位移, 交叉峰来自空间相邻的氢原子的偶极耦合 (NOE)。由这张谱可以确定共聚物是属于共全同 (co-iso)、共间同 (co-syndio) 或共无规 (co-hetero), 因为, NOE 大小正比于 $1/r_{AB}^6$, 其中 r_{AB} 是 A、B 两个氢原子间的空间距离。在共全同聚合物中, 苯基和酯基在平面同一边, 在 NOESY 上会出现苯基的交叉峰; 共间同则相反, 苯基和甲基在平面同一边, 在 NOESY 平面上会出现苯基和甲基的交叉峰; 在共无规聚合物谱图上, 苯基应与甲基、酯基都出

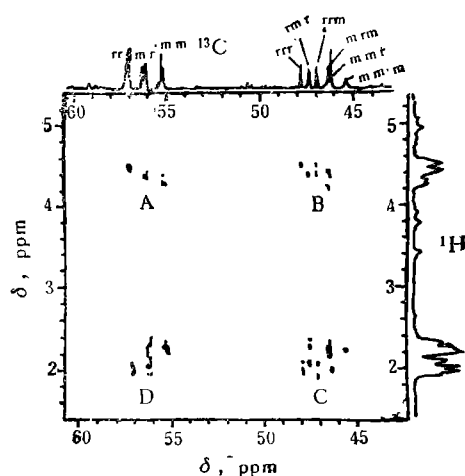
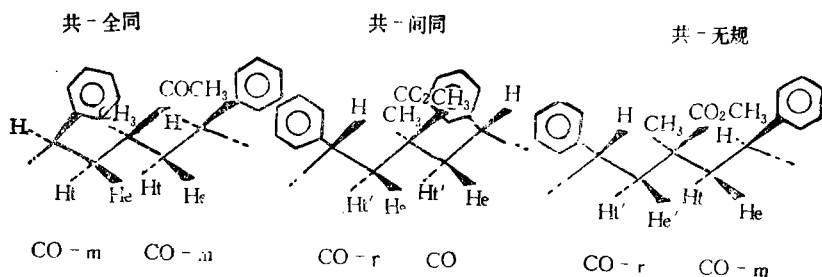


图6 聚氯乙烯500MHz异核锁定 RELAY谱 (90℃)^[7]



注: CO-m 共内消旋; CO-r 共-外消旋。

现交叉峰。图3既有来自苯基与酯基的交叉峰, 又有来自苯基与甲基的交叉峰, 说明该试样是共无规聚合物。

四、聚合物的混溶性

用NMR测定聚合物的混溶性 (compatibility) 有3种方法: 溶液法^[9]、固体法^[10]和2D NMR法^[11]。

溶液法是把共混物配成溶液, 测量聚合物 T_1 值随温度的变化^[9]。如果两种聚合物未相溶, 在溶液中形成各自无规线团, 互不渗透, T_1 随温度变化的曲线形状将不受混合物组成比的影响。如果两种聚合物已经相容,

聚合物分子互相渗透到对方的无规线团内, 影响分子链运动速度, 因此 T_1 随温度变化的曲线随组成比而变化。测量聚合物混溶性还可以得出分子链扩散行程 (diffusive path length) 的均方根,

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} \approx 6D\tau$$

扩散系数 $D=10^{-12}$; τ 为扩散时间。当两种聚合物完全混溶时, 给出单一的 T_1 值。将 $T_1 \approx \tau = 0.25$ 秒 (文献[9]给出的数值) 代入得 $\langle r^2 \rangle^{1/2} = 120 \text{ \AA}$ 。混溶聚合物在 DSC 曲线上只有一个 T_g 转变点^[10], 这时自旋-晶格弛豫行为象均聚物一样, 按单指数方式进行,

$$\ln M(0) - \ln M(t) = -t/T_1$$

类似的原理也可以用在固体NMR上^[10]，混溶聚合物将给出单一的 $T_{1\rho}$ 值，而混合聚合物给出两种聚合物各自的 $T_{1\rho}$ 值。测量固态聚合物的混溶性还可得出自旋扩散（这里自旋指聚合物甲基上的氢原子）直径 L ，因此 L 可以看成聚合物链固态下的扩散范围，

$$\langle L^2 \rangle^{1/2} \approx (t/T_2) \langle l_0^2 \rangle$$

此处 l_0 是质子间的距离； T_2 是自旋-自旋弛豫时间； t 是自旋扩散时间。若 $t = T_1 = T_{1\rho} = 10 \text{ ms}$ ， $T_2 = 10 \text{ }\mu\text{s}$ ， $l_0 = 1 \text{ }\text{\AA}$ ，则 $L =$

$30 \text{ }\text{\AA}$ ^[10]。

2D NMR技术也可以用来测定聚合物的混溶性^[11]。两种聚合物混溶时，分子链靠得很紧，在NOESY二维谱上会出现交叉峰。图7 a、b 是聚苯乙烯（PS）和聚乙烯基甲基醚（PVME）共混物的固体质子自旋扩散二维谱（相当于NOESY谱），图7上部是一维氢谱，可以看出三个峰，从高场到低场依次是脂碳部分的氢峰（为PS和PVME所共有），中间的OCH₃是PVME特有的峰，低场的苯峰是PS特有的峰。图7 a是将两种聚合物溶于氯仿（不良溶剂）再沉淀得到的二维谱，这样制得的试样并不混溶，只是一种混合物，二维谱上只有两个交叉峰（在NOESY谱中，交叉峰是对称的，分析时只需看图面的一半），这两个交叉峰都来自聚合物侧基氢原子与主链氢原子的NOE。图7 b 是将两种聚合物甲苯（良溶剂）溶液沉淀制得的试样的二维谱，这样制得的试样是混溶的，在二维谱上多出一个交叉峰，这个交叉峰是由PS的苯基与PVME的OCH₃的NOE给出的。这一实例再次证明2D NMR往往是一种绝对法，有时一张谱图就直接给出结果。

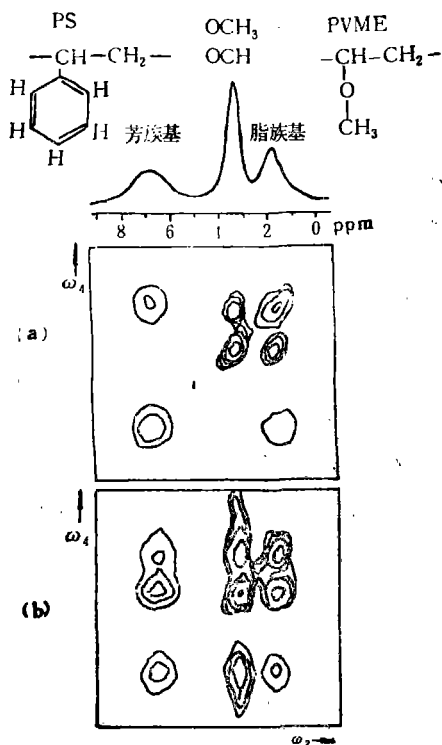
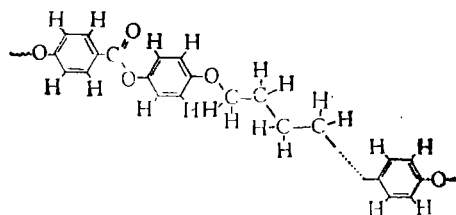


图7 聚苯乙烯（PS）和聚乙烯基甲基醚（PVME）共混物固体质子自旋扩散二维谱

a, 从氯仿中沉淀；b, 从甲苯中沉淀

五、聚合物液晶取向度

聚合物液晶分子中含有刚性部分和柔性部分，例如^[12]



在DSC曲线上，液晶聚合物有结晶相、向列相和流动相，向列相是结晶相和流动相共存的区域。图8是该样在向列相温度范围内的5个氢谱。

207℃是该试样的熔点。流动状态下聚合物质子间的偶极耦合由于分子快速旋转变

得各向同性了,在质子谱上苯环的质子只给出一个峰。在向列相,聚合物刚性部分开始取向,苯环上的质子间产生偶极耦合,其强度可用偶极耦合常数 δ 。

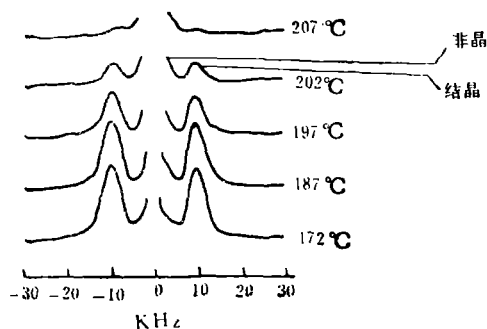


图 8 苯环的 ^1H -NMR谱^[12]

$$2\delta_v = \frac{3\nu^2 h}{2\pi r_{\text{H-H}}^3} S$$

旋磁比 $\nu = 26.75 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ S}^{-1}$; h 为Plank常数; S 为取向度($0 \leq S \leq 1$); $r_{\text{H-H}} = 2.45 \text{ \AA}$, 苯环邻近质子间的距离; δ_v 值就是图 8 中最右边的峰到最左边峰之间的距离。由图 8 算得的 S 值在 0.9 左右, 在向列相温度范围内 S 值随温度升高而降低, 接近熔点时 S 值陡降。

六、聚合物的分子量

用核磁共振技术可以测定聚合物在溶液中的自扩散系数, 在溶剂、温度、浓度固定

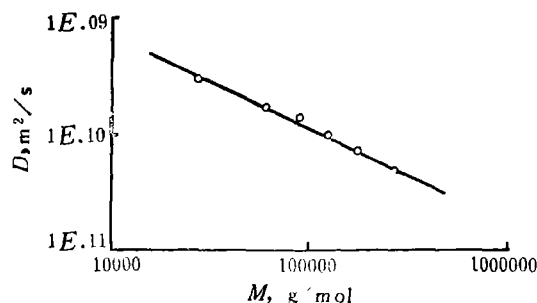


图 9 PMMA的自扩散系数与分子量的双对数图^[13]

表 3 用GPC法和NMR法测定 PMMA 分子量的结果比较^[13]

聚 合 物	M_n	M_w	多分散性
聚合物P-1			
GPC	48100	84100	1.75
Schulz法	37900	79900	2.11
combination法	51200	76800	1.5
disproportionation法	43500	87000	2.0
NMR法		80300	
聚合物P-2			
GPC	45800	77300	1.69
Schulz法	30000	63000	2.1
combination法	41600	62400	1.5
disproportionation法	31300	62600	2.0
NMR法		68000	
聚合物P-3			
GPC	53600	89700	1.67
Schulz法	49100	103700	2.1
combination法	62200	93300	1.5
disproportionation法	53500	107000	2.0
NMR法		86500	

的条件下, 自扩散系数与分子量有指数关系。图 9 是用NMR法测得的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的自扩散系数与分子量的双对数图。由此图求得PMMA分子量的计算公式:

$$D = 2.5 \times 10^{-6} M^{0.527} (\text{m}^2/\text{s})$$

表 3 比较了用NMR法与GPC法测定结果。

七、短链支化度和长链支化度

用 ^{13}C NMR法测定短链支化度 (SCB) 和长链支化度 (LCB) 的优点是聚合物不需要分级, 也不需要任何支化模型理论作为计算的依据, 因此是绝对法。研究得最透彻的是高压聚乙烯 (PE)^[14,15], 因为 SCB 影响 PE 的固态性质, 而 LCB 影响 PE 的粘弹性, 因此测试方法很简单, 只需测定 ^{13}C 常规谱。如图 10 所示, 低密度聚乙烯的短链支化和长链支化都有相应的谱峰, 峰面积的百分数即

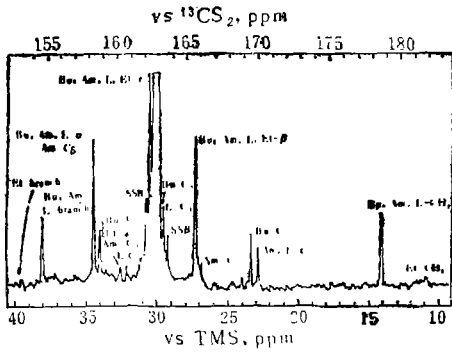


图 10 低密度聚乙烯的25MHz ¹³C谱^[15]

低压聚乙烯: $\overline{M}_w=15600$, $\overline{M}_n=13950$, 20%, 110℃
于四氯苯累加9500次,SSB-旋转边带branch(br)
-支链, L-长链, Et-乙基, Bu-正丁基, Am-

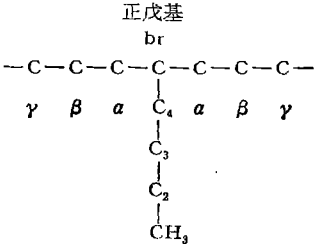


表4 NMR法与粘度法测定低密度聚
乙烯支化度的结果^[15]

样 品	5AS5	11AS2		
$\overline{M}_w$	15600	186000		
$\overline{M}_n$	13950	81790		
$[\eta]^a$	40	134		
支化点数	每分子 (重均)	每1000 CH ₂	每分子 (重均)	每1000 CH ₂
乙 基	1.3	1.2	19	1.4
n-丁基	5.8	5.2	75	5.6
n-戊基	1.7	1.5	25	1.9
“长链支化” ¹³ C法(NMR)	1.0	0.9	8.3	0.6
粘度法	0.9	0.8	12	0.8
总支化点数 (包括 ¹³ C长链 支化支值)	9.8	8.8	127	9.5

a, 特性粘数(ml/g) (130℃于1,2,4-三氯苯)。

为短链支化度和长链支化度。表 4 比较了
NMR法与粘度法的结果。

八、凝聚态高聚物的多相
结构

固体 NMR 交叉极化魔角旋 转 (CP/
MAS) 技术的出现给研究高聚物凝聚态结构
增添了新的手段, 中国科学院武汉物理研究
所和华东师范大学等单位都拥有这种仪器,
这一技术已经用来研究固体聚合物的结晶结
构、晶相和非晶相中的分子 构 型^[16-18]。例
如, 图11是尼龙 6 (聚 己 内 酰 胺, $\{CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH\}_n$)
100.63MHz ¹³C常规溶液谱,

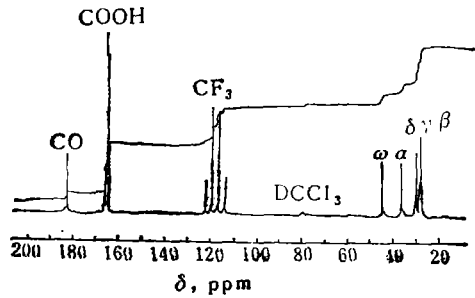


图 11 尼龙6 100.63MHz ¹³C溶液谱

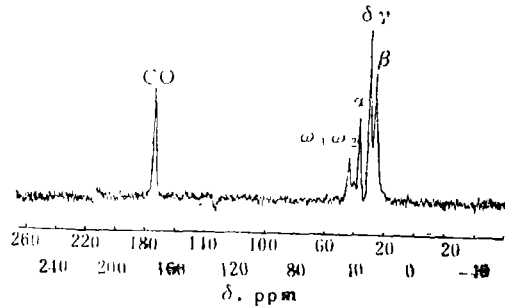


图 12 尼龙6 100.63MHz CP/MAS TOSS
固体谱化学位移相对于TMS^[19]

溶剂CF₃COOH和DCCl₃, 化学位移相
对于TMS^[19]除溶剂峰外共6个峰, 每个峰
对应一个碳原子。图12是去旋转边带的 CP/
MAS固体谱, 可以看出7个峰, 其中的 ω 碳
分裂成两个峰, 经X-衍射谱和分子动力学
研究证明这两个峰来自尼龙 6 的不同晶
型^[19], 这样就引入了测定聚合物晶型的

NMR方法。

九、结束语

本文叙述了核磁共振波谱、尤其是二维谱在测定高聚物结构方面的一些应用,实际应用范围比本文叙述的更为广泛,例如,氢谱与聚合物结构的关系^[20]、聚合物化学反应^[21]、高聚物在溶液中的主链和侧链内旋转速度^[22]、固态高聚物的振动速度^[23]、固体聚合物的内部缺陷^[24]等等。有关用固体NMR测定凝聚态结构的进展,拟以后另文介绍。

参 考 文 献

- [1] Heffner, S. A., Verge, L. A., Mirau, P. A., Tonelli, A. E., *Macromolecules*, 1986, 19, 1628.
- [2] Randall, J. C., "Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method", Academic Press, New York, 1977.
- [3] Sato, H., Takebayashi, K., Tanaka Y., *Macromolecules*, 1987, 20, 2418.
- [4] Tonelli, A. E., Schilling, F. C., *Acc. Chem. Res.*, 1981, 14, 233.
- [5] Ando, I., Kate, Y., Nishioka, A., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 2759.
- [6] Schilling, F. C., Bovey, F. A., Bruch, M. D., Kozlowski, S. A., *Macromolecules*, 1985, 18, 1418.
- [7] Crowther, M. W., Szeverenyi, N. M., Levy, G. C., *Macromolecules*, 1986, 19, 1333.

- [8] Heffner, S. A., Bovey, F. A., Verge, L. A., Miran, P. A., Tonelli, A. E., *Macromolecules*, 1986, 19, 1628.
- [9] Albert, B., et al., *Macromolecules*, 1985, 18, 338.
- [10] Dickinson, L. C., Wang, H., Chu C. W., Stein, R. S., Chie, J. C. W., *Macromolecules*, 1987, 20, 1757.
- [11] Caravatti, P., Neuenschwander, P., Ernst, R. R., *Macromolecules*, 1985, 18, 119.
- [12] Bruckner, S., Scott, J. C., Yoon, D. Y., *Macromolecules*, 1985, 18, 2709.
- [13] Rachavan, R., Maver, T. L., Blum, P. D., *Macromolecules*, 1987, 20, 814.
- [14] Usami, T., Takayama, S., *Macromolecules*, 1984, 17, 1756.
- [15] Bovey, F. A., Schilling, F. C., McCrackin, F. L., Wagner, H. L., *Macromolecules*, 1976, 9, 76.
- [16] Garbow, J. R., Schaefer, J., *Macromolecules*, 1987, 20, 819.
- [17] Curran, S. A., Padwa, A. R., *Macromolecules*, 1987, 20, 625.
- [18] Veregin, R. P., Fyfe, C. A., Marchessault, R. H., *Macromolecules*, 1986, 19, 2379.
- [19] 王德华, 胡建治, 晏欣, 王国玺, 钱保功, 29th Experimental Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Conference, Rochester, USA 1987, 186.
- [20] 王德华, Levy, G. C., 高分子学报, 1988, 2, 157.
- [21] Fyfe, C. A., McKinnon, M. S., *Macromolecules*, 1986, 19, 1909.
- [22] Levy, G. C., 王德华, *Macromolecules*, 1986, 19, 1013.
- [23] Roy, A. K., Jones, A. A., Inglefield, P. T., *Macromolecules*, 1986, 19, 1356.
- [24] 中条利一郎, (日)高分子, 1986, 35, 772.

Structural Analysis of Polymers by Two-Dimensional NMR Spectroscopy

Wang Dehua and Xu Xiaolong

(Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics,
Wuhan Institute of Physics Academia Sinica, Wuhan)

Summary 2D NMR A progress in polymer NMR spectroscopy is introduced. It comprises how to measure the polymer sequence lengths, the structures of copolymers, the compatibility in polymer blends, the orientational order of polymer liquid crystals, the molecular weight, the short-chain and long-chain branchings, the polymorphs of solid state polymers.

Key words 2d-NMR. Polymer structures, Polymer sequence lengths, Compatibility in polymer blends, Orientational order of polymer liquid crystals, Short-chain and long-chain branchings and Polymorphs of solid state polymers