

质子核磁共振热分析(PMRTA)——原理及其应用

David S. Webster 曹季南* Leo J. Lynch

(澳大利亚科学和工业研究组织, 煤炭和能源技术研究所,

P. O. Box 136, North Ryde, N. S. W. 2113, Australia)

提要 本文介绍一种新的实验方法, 质子核磁共振热分析(Proton Magnetic Resonance Thermal Analysis, PMRTA), 并对该方法的原理、所需的仪器设备及其在高分子材料表征方面的应用作了讨论。

关键词 质子, 核磁共振, 热分析, 分子可动性, 有机材料, 高聚物, 自旋-自旋松弛

质子核磁共振热分析最近几年已经被证明是一种分析含氢有机高分子材料的有效工具^[1~6]。该技术主要是测定一个样品在不同温度下的共振自旋-自旋松弛信号。对于在紧密束缚状态下的分子, 这种松弛信号衰减得很快, 相反, 当分子逐渐获得可动性时, 这种松弛信号的衰减速度变慢。因此当某一含氢有机高分子材料因温度升高而发生物理化学变化时, 由于分子可动性随之发生变化, 松弛信号必然发生相应的变化。质子核磁共振热分析就是根据这个原理进行工作的^[7~9]。

质子核磁共振热分析是从 80 年代起由 Lynch 和 Webster 等人首先发明和研究的。经过多年的研究已经开发了商业性的设备。本文将重点对质子核磁共振热分析的原理及其应用作一综述。

1 质子的自旋-自旋松弛

众所周知, 若把一个自旋量子数为 $1/2$ 或其奇数整数倍的原子核置于磁场中, 此原子核除了自旋以外, 还将沿该磁场的方向作拉莫尔进动(Lamor Precess)。由于其自旋量子数为 $1/2$, 质子的磁矢量在该磁场中的取向必然为顺着或者反着磁场方向。

上述的这种原子核运动的描述是以一个静止系统(以 xyz 坐标表示)作为参考系的。但是如果我们把参考系固定在一个以拉莫尔频率作回旋运动的系统(以 $x'y'z$ 坐标表示)上, 那么, 拉莫尔进动就可以不再考虑了。如果在这个回旋系统印加一个射频脉冲于质子体系, 该质子体系的磁向量将绕回旋参考系的 x' 轴转动, 如图 1 所示。一般将这脉冲控制成使磁向量正好转向 y' 轴, 称为 90° 脉冲。

该磁向量随即发生松弛。在回旋参考系上,

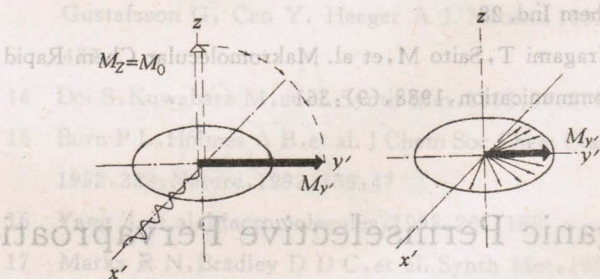


图 1 在回旋相对坐标系中印加 90° 脉冲(a)及自旋-自旋松弛(b)



曹季南 男, 1955 年生于江苏省常州市。1982 年自中国纺织大学毕业, 留学日本东京工业大学, 分别于 1985 年和 1988 年获硕士和博士学位。主要从事高分子物理和高分子加工方面的研究, 现为澳大利亚科学和工业研究组织羊毛

技术研究所高级研究员。

* 联系人 现在地址 澳大利亚科学和工业研究组织, 羊毛技术研究所 P. O. Box 21, Belmont, Victoria 3216, Australia

由于各原子的磁向量失去其相干性,使得总的合磁向量在 y' 轴上的分量随时间而减少,这就是所谓的自旋-自旋松弛。与此同时,我们可看到总的合磁向量在 z 轴上的分量随时间而增大,这现象被称为自旋-晶格松弛。这些松弛过程是跟分子可动性有关的。对于在紧密束缚状态下的分子,自旋-自旋松弛信号将迅速衰减,而对于有较大可动性的分子,这自旋-自旋松弛信号的衰减速度较慢。

事实上,在核磁共振实验中测定自旋-自旋松弛信号并不象上述的那么简单。例如,为了消除因磁场的不均匀性而产生的自旋-自旋松弛,射频脉冲序列技术得到了进一步的发展。质子核磁共振热分析技术采用的是立体回音序列(Solid-echo sequence)。事实已经表明,上述的脉冲是一个有效的测定自旋-自旋松弛信号的工具^[9,10]

2 设备

质子核磁共振热分析仪是一个高级的自动化热分析系统。它主要由一台带有控温探头的核磁共振波谱仪、一台计算机以及大量的控制和数据处理软件组成。

由于核磁共振是一种共振技术,它将严格要求该波谱仪进行及时的调整以补偿由于温度变化带来的影响,使得能够连续而且自动地记录某样品在不同温度下的自旋-自旋松弛信号。这种波谱仪的调整主要包括样品探头共振回路的调谐、磁场强度的调整以及射电频率脉冲的强度和重复速率的调整。从理论上讲,能够进行如此自控的系统再加上一个程序温度控制系统就构成了一台质子核磁共振热分析仪^[11]。

图2是一张该系统实物的照片。它具有小巧、价廉以及容易操作等优点。其硬件部分由核磁共振波谱仪电子部件、高质量的合金永久磁铁、能够控制温度的探头、温度补偿电子部件以及计算机等组成。在不同温度下磁场强度的补偿是靠电磁铁产生一个附加的磁场来完成的。主要技术指标为:最高温度达 650℃,最高升温

速率 25℃/min。文献[11]将给出更多的资料。该系统已经有商业化的产品出售,如要获得进一步的信息,请与作者联系。



图2 质子核磁共振热分析仪器的照片

3 应用

3.1 未处理的自旋-自旋松弛信号

尽管质子核磁共振及其自旋-自旋松弛的原理比较复杂,但是其应用却是意外的简单。使用者甚至可以不必要理会质子核磁共振的原理就可以操作并解释其结果。图3显示了两个有代表性的自旋-自旋松弛信号。信号A代表一个在紧密束缚状态下分子样品的信号,信号B则代表一个有相当可动性的分子样品的信号。可以看到,这两种信号的衰减速度有很大差异。当一个样品的自旋-自旋信号连续地由低温到高温被测定后,那么就可以知道该样品发生了什么样的物理化学变化。

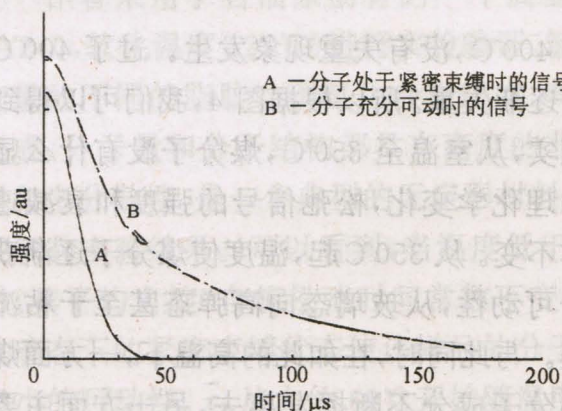


图3 束缚状态和活动状态下分子的自旋-自旋松弛信号

如果将一个样品在各个不同温度下测得的

松弛信号作成以温度、时间为横坐标,信号强度为纵坐标的立体图形的话,我们可以得到该样品的分子可动性如何随温度变化的直观印象,如图 4 所示。尽管该图是以一种澳大利亚煤为例子的,但其原理却是具有普遍性的。可以看到,在室温下该样品的分子由于紧密束缚的缘故可动性很小,当温度逐渐升至 350℃ 时,分子可动性随温度的升高而加大,在大约 400℃ 时分子可动性达到最大值,然后随温度的变化而减少,最后又回到了如室温时的紧密束缚状态。同时我们可以根据自旋-自旋松弛信号在各个不同温度下的初始值 $I(O, T)$, 知道该样品的热重量变化(以氢原子量为基准,有时定量上有偏差)。如图 4 所示,该样品从室温直到

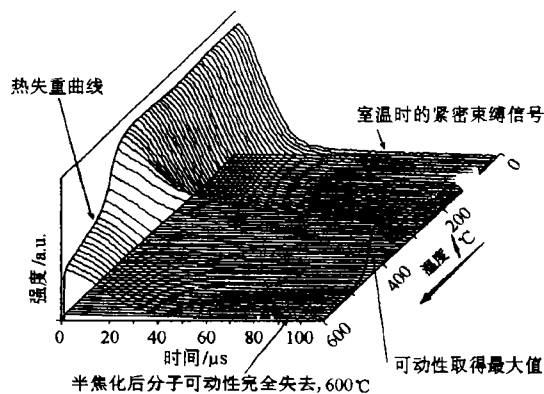


图 4 某一热塑性煤在不同温度下的自旋-自旋松弛信号

大约 400℃, 没有失重现象发生。过了 400℃ 该样品逐渐失重。所以根据图 4, 我们可以得到如下证实, 从室温至 350℃, 煤分子没有什么显著的物理化学变化, 松弛信号的强度和衰减速度基本不变。从 350℃ 起, 温度使煤分子逐渐获得分子可动性, 从玻璃态向高弹态甚至于粘流态转变。与此同时, 在如此的高温下, 一方面煤中的小分子成分不断挥发离去, 另一方面主要由碳原子构成的煤分子由于焦化发生了环化和聚合反应, 形成刚直的平面状大分子时, 该煤已基本变成了焦炭, 形同固体完全失去了分子可动性。因此温度一方面使煤分子的分子可动性

升高, 另一方面又促进焦化过程的发展导致分子可动性减小。这一对相反的作用使得该煤的分子可动性在大约 400℃ 时获得最大值。可以看到, 在焦化过程中, 由于排除掉大量的挥发性物质, 到 600℃ 时, 该样品大约有 60% 的热失重。

3.2 分子可动性的定量评估

上述的三维曲线组虽然直观, 但是缺乏定量的准确度。根据自旋-自旋松弛信号进行分子可动性的定量分析安全是必要的。下面将介绍几种有效的方法。

在常规的自旋-自旋松弛信号的处理中, 一般的做法是假设每个信号 $I(t)$ 都由指数衰减成分和高斯衰减成分组成, 然后采用曲线拟合技术分别求出指数衰减成分和高斯衰减成分的时间常数 τ_{2e} 和 τ_{2g} , 如公式(1)所示。

$$I(t) = I_e^0 \exp\left[-\frac{t^2}{\tau_{2g}^2}\right] + I_g^0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_{2e}}\right] \quad (1)$$

上式中, I_e^0 和 I_g^0 分别为指数成分和高斯成分的信号强度初始值。时间常数 τ_{2e} 、 τ_{2g} 可以用来定量地比较分子可动性。

但实际上, 上述的曲线拟合法有很大的缺陷。首先是复杂的信号往往不仅包含指数成分和高斯成分, 而且可能还包含维泊尔(Weibull)衰减成分。太多的参数使得曲线拟合技术无法实行。其次是当一个松弛信号具有多种衰减成分时, 可以有多种不同的曲线拟合, 得到多组不同的时间常数, 这就使得分子可动性的评估失去了切实的基础。最后是太多的衰减时间常数反而对分子可动性的统一评估不利。在质子核磁共振热分析中, 由于随温度变化, 自旋-自旋松弛信号往往包含很多组分, 曲线拟合常常显得无能为力。

这些事实导致了 Lynch 等人采用一个新的半经验参数^[6]修正的二阶矩 M_{2T} 来统一评估分子可动性。具体做法是先将自旋-自旋松弛信号的频率分布曲线 $I(f)$ 进行傅里叶变换, 使获得该自旋-自旋松弛信号的频率分布曲线 $g(f)$, 修正的二阶矩 M_{2T} 可根据下式求出(如

图5示):

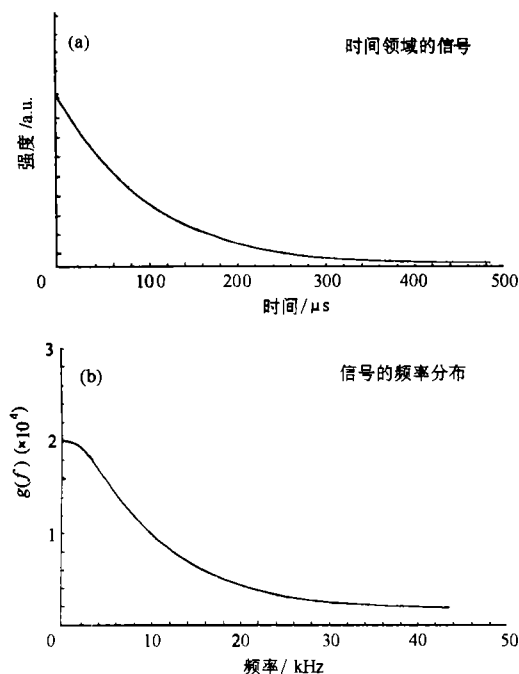


图5 自旋-自旋弛豫信号及其傅里叶变换

$$M_{2T} = \frac{\int_0^{f_T} g(f) f^2 df}{\int_0^\infty g(f) df} \quad (2)$$

(2)式中, f_T 是截留频率, 频率高于 f_T 的部分不予考虑。该二阶矩的物理含义是一个自旋-自旋弛豫信号的频率在 $0 \sim f_T$ 之间的分布。注意公式中分子和分母具有不同的积分区间, 这样定义主要是为了使该二阶矩具有线性关系。经验表明此二阶矩可以定量表示分子可动性, 它的值越高, 分子可动性越低。如果把 f_T 固定在 16 kHz 上, 则对于处于玻璃态紧密束缚下的分子, 其二阶矩的值大约为 55 MHz²。而对于处于完全粘流态的分子, 此二阶矩的值接近于 0 kHz²。

修正的二阶矩也有缺点。最大的问题就是此法必须有一截留频率。因为只要一个自旋-自旋弛豫信号包含指数衰减成分, 当截留频率趋于无穷时, 公式(2)中的积分趋于发散, 缺乏理

论上或者说是逻辑上的自我完善性。

作者最近发现, 自旋-自旋弛豫信号的归一化的信号面积正好是其平均分子可动性(以氢原子为基准)的定量表示。归一化的信号面积为信号曲线和信号强度轴(即纵坐标)以及时间轴(即横坐标)之间所包含的面积[见图 5(a)]除以初始信号强度。已经证明^[6], 不管一个弛豫信号包含多少不同的成分 N_c , 也不管每个成分包含多少具有不同衰减时间常数的子成分 $N_i(i)$ ($i = 1, 2, \dots, N_c$), 只要每个成分的相应的时间常数按公式(3)定义, 求得的归一化的信号面积 s 正好等于以氢原子质量为基准的平均弛豫时间常数 $\bar{\tau}_2$ 。

$$I(t) = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_i(i)} I_{i,j}^0 \exp \left\{ - \left[\frac{t}{\tau_{2i,j}} \right]^{n(i)} \right\} \quad (3)$$

$$s = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_i(i)} \frac{I_{i,j}^0}{I_0^0} \tau_{2i,j} = \bar{\tau}_2 \quad (4)$$

(3)、(4)式中 $I_{i,j}^0$ 和 $\tau_{2i,j}$ 分别表示成分 i 的子成分 j 的初始信号和时间常数。 $n(i)$ 是成分 i 的维泊尔函数系数。当 $n(i) = 1$ 或者 $n(i) = 2$ 时, 维泊尔函数表示一个指数函数或者高斯函数。记号 Γ 表示伽玛函数 [$\Gamma(2) = 1, \Gamma^2(3/2) = \frac{\pi}{4}$]。平均弛豫时间常数的数值越大, 分子可动性越高。

作者采用了石油系沥青的一个商业产品(A240, 软化温度 125℃)进行实验验证。沥青由大量的不同的脂肪性碳氢化合物组成, 其化学组成、分子量和分子结构都具有高度的非规则性和多分散性, 是一个典型的无定形材料。图 6 表示其实验结果。可以看到, 当温度低于 60℃ 时, 其平均自旋-自旋弛豫时间常数不变, 表明玻璃态下的紧密束缚状态使该样品的分子具有很小的可动性。 $\bar{\tau}_2$ 从大约 60℃ 开始随温度的升高而递增, 沥青分子从玻璃态进入高弹态。因此 $\bar{\tau}_2$ 的起始增加温度可以看作此样品的玻璃化温度。这结果跟 DSC 的实验结果相一致^[12]。沥青(A240)的分子可动性随温度连续增加, 在

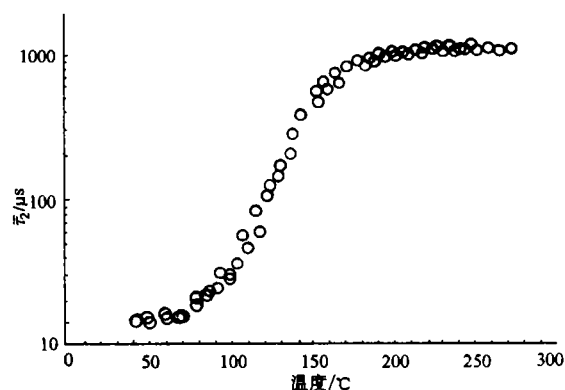


图 6 石油沥青(A240)的重均时间常数的变化

180℃时平均松弛时间常数达到了大约 1000 μ s,表明分子可动性达到了相当的程度。特别应当强调的是,如果把 120 μ s 当作高弹态和粘流态的分界线时,我们可以得到该沥青的和 ASTM 方法相一致的软化点 125℃。这就是说,当分子达到如此的可动性时,宏观上或者说机械上达到了流体的性状。无定形体的软化本质不同于晶体的融解,其分子可动性不是突变而是连续变化^[6]。

无论是采用修正的二阶矩或者是平均松弛时间常数,其结果都是合理的。

3.3 质子核磁共振热分析可测定的物理化学参数

质子核磁共振热分析使得我们可以根据分子可动性的变化测定诸如玻璃化温度、熔点和软化点等材料的热性质。在玻璃化温度以下,分子链段处于一种被冻结的状态,用自旋-自旋松弛测定的分子可动性不随温度增加的点可以被读为被测样品的玻璃化温度,如图 6 所示。

当晶粒受热融化时,试样从固体变为流体。由于分子链段突然从不可动的状态(晶格振动不是本文所提的分子可动性)进入充分可动状态,分子可动性参数(如前面所提的修正的二阶矩 M_{2r} 或者平均松弛时间常数 $\bar{\tau}_2$)发生突变,该突变温度即为熔点。不难想象,在结晶过程中平均分子可动性减少。质子核磁共振热分析也可以用来进行高分子结晶动力学研究

作者选用了聚酯(PET)作例子。图 7 是聚酯样品在 5℃/min 的升温条件下得出的二阶矩对温度的关系图。可以看到,从室温到大约 90℃,二阶矩的值基本不变,说明 PET 的分子链段在玻璃化温度以下处于一种冻结状态。从大约 90℃开始,二阶矩的值随温度逐渐减少,这是因为该聚酯中的无定形相已经进入了高弹态,分子可动性随温度而增加。二阶矩在大约 220~280℃的范围内递减速度达到高潮,反映了结晶相中的晶粒的融解使得分子可动性迅速增加。由于晶粒大小分布等原因,高聚物的熔点往往有一个较大的区间,并不象从冰变为水那样“突变”。二阶矩变化最为显著的温度即其一阶微分的极大值处,就可以读为该聚酯样品的熔点 260℃,如图 7 所示。

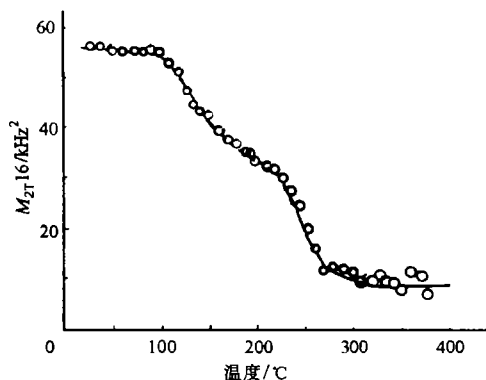


图 7 聚酯的二阶矩对温度关系图

无定形体的软化不是一种热力学参数,而是其变形/流动能力的变化。因此 DSC 等无法测定其软化点。无定形材料的软化点都是根据宏观变形流动能力来测定的,如 ASTM 的球-环法等。质子核磁共振热分析则是根据微观的分子可动性来测定的。如在 3.2 节中所叙,当分子可动性达到一定值时,样品在宏观上将逐步显示出流体的性质。

当一种无定形材料与另一具有更高的熔点或软化点的材料进行共混或复合时,因为该复合材料的变形流动能力将受到另一成分的影响,常规的软化点测定法就无法测定该无定形

材料相“固有”的软化点了。但是因为质子核磁共振热分析测定分子链段的可动性,该无定形材料软化点的测定将不受另一组分的影响。注意,“固有”的软化点是从这个意义上讲的。

作者用有代表性的无定形材料——煤焦系沥青验证了上述的固有的软化点的概念。将沥青和 QI (Quinoline Insoluble, 氮杂萘不溶成分)的粒子按不同比例混合后,由于粒子的增强作用,梅特勒(Mettler)软化点随 QI 粒子的比例而呈指数增加,如表 1 所示。相反,如果用质子核磁共振热分析测定,沥青相的分子可动性随温度变化的趋势不受有无粒子的影响,如图 8 示。因此可以读出其“固有”的软化点来^[4]。

表 1 煤焦系沥青样品及其梅特勒软化点

QI ^① 含量, %	梅特勒软化点, °C
0	106
5	108
16	115
35	150

① 氮杂萘不溶成分。

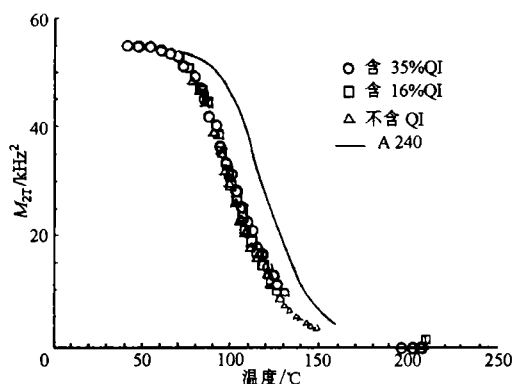


图 8 沥青-QI 复合体系中沥青信号的二阶矩与温度的关系,并引用石油沥青信号的温度关系作对比

质子核磁共振热分析还可以测定分子环

化、交联或者聚合所引起的分子可动性变化,这个例子已经在图 4 中叙述。因为质子核磁共振热分析能够同时测定氢原子质量的热失重,试

样在升温过程中的物理化学变化可以得到清楚的解释。

4 结论

尽管质子核磁共振热分析的设备本身以及定量分析的方法经过多年的发展,已经成为一个很有用的热分析技术,但是在合成高聚物方面的应用还只是刚刚开始。作者认为,使用该技术对高聚物进行一个系统的研究将是有益的。

5 参考文献

- 1 Lynch L J, Webster D S and Barton W A. Advances in Magnetic Resonance. Waugh J S (Ed). San Diego: Academic Press, 1988, 12: 385~421
- 2 Sakarova R, Lynch L J and Barton W A. Magnetic Resonance of Carbonaceous Solids. Botto R E and Sanada Y (Ed.). Washington DC: Advances in Chemistry 229, Amer Chem Soc, 1993, 229~251
- 3 Parks T J, Cross L F and Lynch L J. Carbon, 1991, 29: 921
- 4 Cao J, Buckley A N and Lynch L J. Carbon, 1994, 32: 439
- 5 Cao J. J Magnetic Resonance Series B, 1994, 103: 296
- 6 Lynch L J, Webster D S, Sakarova R, Barton W A and Maher T P. Fuel, 1988, 67: 579
- 7 Lynch L J, Webster D S, Sakarova R, Barton W A and Maher T P. Fuel, 1988, 67: 1036
- 8 McBrierty V J. Polymer, 1974, 15: 503
- 9 Friebolin H. Basic One - and Two - Dimensional NMR Spectroscopy, 2nd Ed. Translated by Becconsall J. Weinheim: VCH, 1993
- 10 Abraham R J and Loftus P. Proton and Carbon - 13 NMR Spectroscopy. London: Heyden, 1981
- 11 Webster D S and Lynch L J. NMR Thermal Analyser, 1990, International Patent Application No. PCT/AU90/00519. Prov. Australian Patent Specifications No. PJ7264, Nov. 11, 1989 and No. PJ9977, May, 7, 1990
- 12 Cao J, Chatfield S P and Saxby J D. J Thermal Analysis (in press)

Proton Magnetic Resonance Thermal Analysis——Its Principles and Applications

David S. Webster, Cao Jinan^①, Leo J. Lynch

(CSIRO Division of Coal and Energy Technology, P. O. Box 136 North Ryde, New South Wales 2113, Australia)

Summary Proton Magnetic Resonance Thermal Analysis (PMRTA) has been proven to be a convenient yet powerful technique for the thermal analyses of organic and polymeric materials. This technique essentially records the proton magnetic resonance (¹H NMR) spin – spin relaxation signal of a sample at various temperatures, which decays rapidly for rigidly bound molecules, but more slowly as molecular mobility is acquired. PMRTA monitors physical and chemical changes of a sample, e. g. glass transition, melting and crystallization, softening and hardening as well as thermal degradation and polymerization etc. by automatically detecting the relaxation signals in a programmed heating and cooling process.

PMRTA was first initiated by Lynch and Webster et al. in the early 1980s, and commercial instrument has become available now. This article shows some examples to highlight the functions and capacities of this unique technique. In addition, the principles of PMRTA and instrumentation are briefly reviewed.

Keywords Proton, NMR, Thermal analysis, Molecular mobility, Organic materials, Polymers, Spin – spin relaxation

欢 迎 订 购

《最新化工中小项目生产技术资料》(约 400 项, 共 45 万字, 分三册, 158 元) 及《实用化工新技术精选》(共 213 项, 近 40 万字, 128 元)。其包括有机物、无机物、机械工艺、塑料橡胶、粘合剂、涂料建材、农副产品综合利用、日化产品、生活用品及工艺品等 10 大类。书中收有较成熟的化工生产技术, 工艺配方等。

《1100 种化工科技成果汇编》(近 60 万字, 187 元) 其内容包括无机化工、有机化工、催化剂、精细化工、合成材料、橡胶加工、化肥、农药、涂料、染料、助剂、化工设备仪表、环境保护等共 11 大类。该汇编介绍了成果项目的技术内容, 应用领域, 市场前景, 经济效益, 投产条件以及转让等问题。

《国外最新发明专利技术资料》(共三辑, 约 200 项, 近 50 万字, 148 元) 及《日本最新中小化工专利技术精选》(共 51 项, 20 多万字, 58 元)。选编内容系难度小, 实用性强、市场前景好的专利发明。其专利尚未在我国申请专利权, 故实施这些技术不存在侵权问题, 也不必再付技术转让费。

欲购者可将书款邮寄到化学工业出版社期刊部。联系人: 侯奎荣。

^① Corresponding author. Present address: CSIRO Division of Wool Technology, P. O. Box 21 Belmont, Victoria 3216, Australia