

脉冲 NMR 在高聚物辐射化学中的应用

钟晓光 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要 本文叙述了脉冲 NMR 的基本原理及其在高聚物辐射化学方面的应用情况。以聚二甲基硅烷 (PDMS) 和聚异丁烯 (PIB) 为例, 详细介绍了利用脉冲 NMR 研究高聚物辐射交联和裂解行为的方法。对该技术在聚乙烯 (PE), 聚氧化乙烯 (PEO) 等体系中的应用情况, 也做了简单介绍。

关键词 脉冲 NMR, 聚二甲基硅烷, 聚异丁烯, 辐射交联, 裂解, 自旋-自旋弛豫。

前 言

在过去的几十年中, 测定辐射交联聚合物的交联密度、辐射交联 G 值、凝胶化剂量等量, 一直是采用传统的溶解度和溶胀度法。这两种方法, 操作时间较长, 而且还要耗费很多溶剂。尤其是对一些热稳定性能不够好的聚合物, 长期用沸腾的溶剂进行抽提, 难免会产生热交联或热裂解之类的化学反应, 影响测量值的准确性。

七十年代以来, Charlesby 等人^[1~2]采用脉冲 NMR 技术研究聚合物的辐射交联和裂解行为, 并试图用这种测试速度快、耗用样品少, 且不损坏试样的方法, 测定一些辐射化学量, 取得了许多有益的成果。初步开辟了一条研究辐射交联及辐射裂解聚合物的新途径。

本文归纳总结了 Charlesby 等人近十年来, 这一方面的工作, 着重叙述了这一技术在聚合物交联及裂解程度表征方面的工作。

原 理^[3~5]

许多原子核的性质与带电物体相同, 电荷的转动产生磁矩, 其方向与旋转轴一致。核自旋在磁场中的行为类似于重力场中的陀螺, 除自旋外, 还有进动。但核自旋在均匀磁场中的进动是不连续取向的。每个取向相应于一个能级, 核自转只能在相邻能级上跃迁。发生跃迁时, 就会有一个电磁辐射的量子放出或吸收。辐射量子的频率 ν 为:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma H}{2\pi}$$

ΔE 是相邻能级的能量差, γ 为旋核比, H 是外加磁场。满足上式的原子核, 只要其质子和中子数不同时为偶数, 都可产生核磁共振。

当向置于固定磁场中的试样, 施以一强的、以脉冲频率发出的交变磁场时, 可以打乱试样中核自旋体系与体系其它自由度之间的热平衡, 产生一种非平衡态, 磁核在两个自旋状态之间发生跃迁。在自旋体系恢复到其平衡状态过程中, 或者说核自旋在跃迁过程中所发生的能量交换, 涉及到两种作用。

(1) 自旋-自旋弛豫 这种弛豫也叫横向弛豫。它与同固定磁场方向相垂直的磁化分量衰减至零的过程有关,如图(1)所示。其本质是自旋-自旋相互作用。因每一个磁核,除了处于外加固定磁场中之外,还处于它周围许多磁核所产生的局部磁场中,

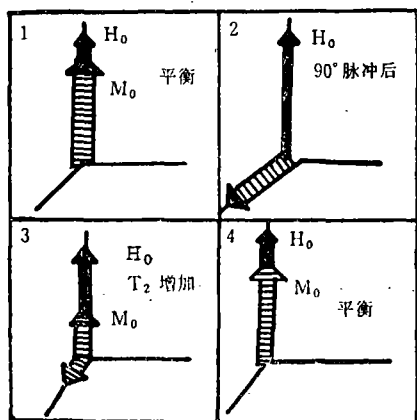


图 1 自旋-自旋弛豫示意图
 H_0 固定磁场方向, M_0 试样磁化方向
 Fig. 1 The schematic diagram of spin-spin relaxation
 H_0 The direction of static magnetic field
 M_0 The direction of magnetization of sample.

这些局部磁场的强度,一受空间因素的影响,二受运动因素的影响。前者是因为每个磁核与邻近其它磁核的相对位置不同,导致了每个磁核所处的局部磁场也不同。后者是因为分子是运动着的,任何阻碍分子运动的因素都可影响局部磁场的强度。因而,也影响体系的自旋-自旋相互作用。由于自旋-自旋弛豫过程是体系内部磁核相互作用的结果,因此,在这一过程中,体系的总能量是保持恒定的。

(2) 自旋-晶格弛豫 这种弛豫也叫纵向弛豫。它所描述的是试样内部的磁化分量沿着固定磁场方向的重建过程。其实质是核自旋在跃迁时与周围环境(即晶格)的热振动之间的相互作用。与自旋-自旋弛豫过程不同,自旋-晶格弛豫过程总是伴随有体系总能量的降低。

我们通常用自旋-自旋弛豫时间 T_2 和自旋-晶格弛豫时间 T_1 来分别描述上述两种过程。前者定义为在体系总能量恒定的情况下,自旋核之间能量交换的过程所需要的时间。后者定义为自旋核与晶格间能量交换的弛豫过程所

需时间。 T_2 可以从吸收谱线的宽度求得^[2]。它主要与聚合物分子的长程运动能力有关。因此,它显著地受到分子量、交联、裂解及温度等因素的影响。而 T_1 则主要地由聚合物的短程运动,比如:侧基旋转、局部的链段运动等因素所决定,而对聚合物分子的长程运动并不敏感,因此,辐射交联几乎不对体系的 T_1 产生影响。

应 用

考查一种高聚物在经受了高能射线照射后所产生的变化,主要是通过凝胶或溶胶含量,交联 G 值和裂解 G 值、凝胶化剂量等量的测定。一般情况下,这些值的求得,都是采溶解度法,测出交联材料中溶胶部分的分率,然后,根据 Charlesby-Pinner 关系式^[6]

$$S + S^{1/2} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{1}{q_0 \bar{P}_n R} \quad (1)$$

推得其它量。上式中, S 代表溶胶分率, p_0 和 q_0 分别吸收了单位辐射剂量时体系的裂解密度和交联密度, $\bar{P}_n$ 为原来聚合物的数均聚合度, R 为辐照剂量。

利用脉冲 NMR 技术,通过自旋体系弛豫时间的测量,同时也可测出部分交联的聚合物体系中溶胶或凝胶部分的含量。而且,由于这一方法所考查的是毫秒时间范围内,分子活动能力的变化情况,因此,还可获得许多用其它方法难以得到的有关交联聚合物结构、分子运动状况等方面的信息。

目前,采用这一方法研究过的体系已有很多,其中比较成功的有聚乙烯^[7,9-10]、聚二甲基硅

氧烷^[2,8,11~13]、聚氧化乙烯^[14]、聚异丁烯^[1]和聚异戊二烯等体系,由于篇幅所限,本文不准备详细介绍,而只重点介绍有代表性的聚二甲基硅氧烷(PDMS)和聚异丁烯(PIB)体系。其它体系的详细情况,可参阅本文所附有关文献。

1. PDMS

在射线作用下,PDMS 分子间很容易形成交联键,由线型结构变成三维网状结构。考虑到线型分子间链缠结(即形成所谓的物理“交联”)的存在,利用脉冲 NMR 研究交联体系时,对分子链间几乎没有或很少发生缠结的低分子量体系和分子量大至一定程度,缠结很厉害的高分子量体系要分别处理。

(1) 低分子量 PDMS 未经受高能射线照射的低分子量 PDMS 样品的自旋-自旋弛豫过程,遵从下面的简单指数关系:

$$A(t)/A(0) = \exp[-t/T_2] \quad (2)$$

式中 $A(0)$ 和 $A(t)$ 分别为旋以 90° 脉冲后,时刻 0 和时刻 t 时的信号强度。辐射交联后,体系的

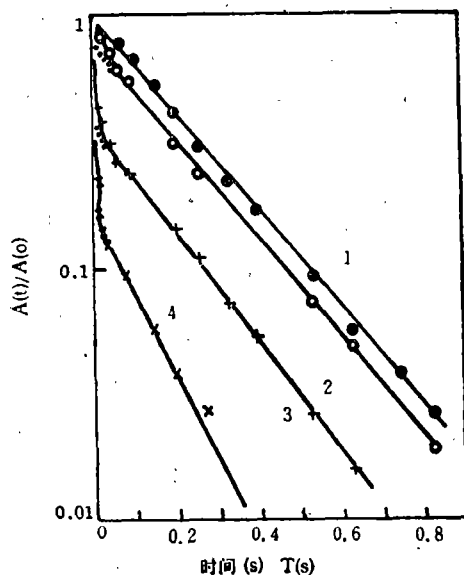


图 2 低分子量 PDMS 的自旋-自旋弛豫
1. 25 Mrad 2. 30 Mrad 3. 55 Mrad
4. 93 Mrad

Fig. 2 The spin-spin relaxation of low molecular weight PDMS.

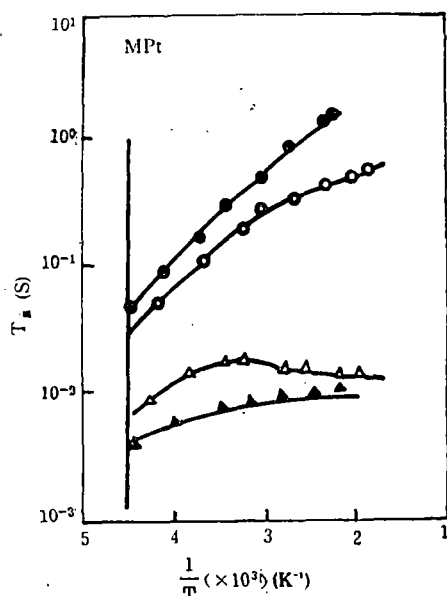


图 3 自旋-自旋弛豫时间的温度依赖关系

● 未辐照 PDMS ▲ 纯凝胶
△ 辐射交联 PDMS 的 T_{2S}
○ 辐射交联 PDMS T_{2L}

Fig. 3 The dependence of spin-spin relaxation time on temperature

● Unirradiated PDMS ▲ Net gel
△ The T_{2S} of radiation crosslinked PDMS
○ The T_{2L} of radiation crosslinked PDMS.

自旋-自旋弛豫行为发生了变化。如图(2)所示,在辐照剂量低于体系的凝胶化剂量以前,自旋-自旋弛豫过程仍服从(2)式,当辐照剂量超过凝胶化剂量时, T_2 便发生了分裂,弛豫过程不再服从(2)式,而是按下式进行:

$$A(t)/A(0) = f \exp(-t/T_{2L}) + (1-f) \exp(-t/T_{2S}) \quad (3)$$

式中 f 和 $(1-f)$ 是指前因子,下面将会看到,它们分别与体系中溶胶和凝胶部分的含量相关 T_{2L}

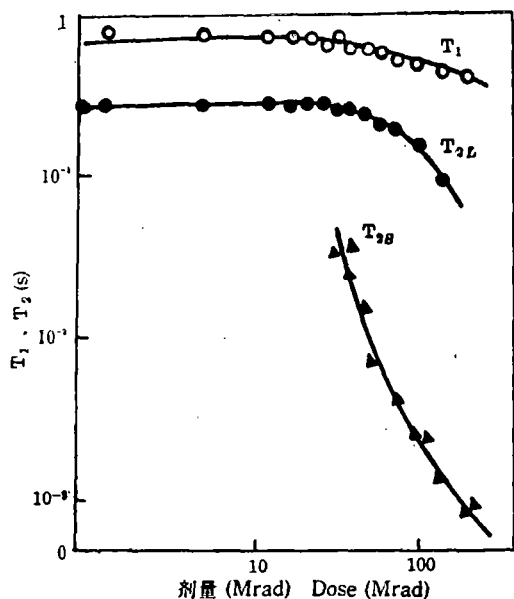


图4 低分子量PDMS的 T_1 、 T_2 与剂量关系
Fig. 4 The relationship of T_1 , T_2 and dose of low molecular weight PDMS.

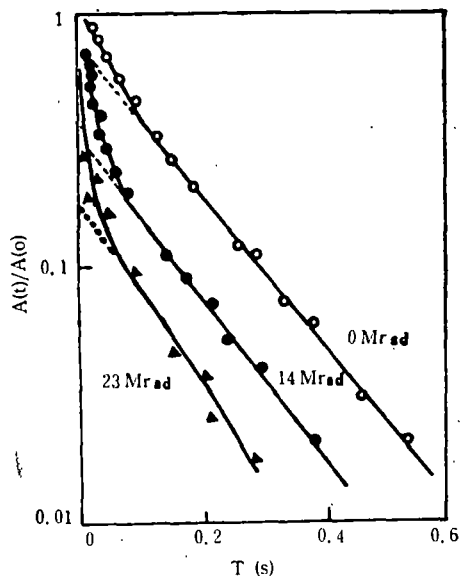


图5 高分子PDMS的自旋-自旋弛豫
Fig. 5 The spin-spin relaxation of high molecular weight PDMS.

和 T_{2s} 分别称为长弛豫时间和短弛豫时间。图(3)所给出的是辐射交联前后,PDMS的自旋-自旋弛豫时间与温度的关系。由图可见,未交联试样的 T_2 在 -45°C 的30 msec到 200°C 时的600 msec的范围内,呈单指数衰减。而纯凝胶试样(事先抽提出溶胶)的 T_2 在上面的温度范围内,急剧下降。即含有溶胶又含有凝胶的试样,在上述温度范围呈双指数衰减。由此可见, T_{2L} 分量是由试样中交联了的那一部分所贡献的。 T_{2L} 则是溶胶部分所贡献的。图(4)所示是低分子量PDMS的 T_1 、 T_2 随辐照剂量的变化情况。显然,在辐照剂量小于试样的凝胶化剂量以前, T_2 基本上保持不变,一旦辐照剂量超过凝胶化剂量, T_2 便开始分裂,出现了 T_{2L} 和 T_{2s} 分量。因此,考查试样的自旋-自旋弛豫时间随辐照剂量的变化规律,可以求得凝胶化剂量。

实验中还发现,提高辐照剂量时, f 值逐渐降低。我们知道,对辐射交联型聚合物,体系中溶胶含量是随剂量增加而降低的。因此,不难想到 f 值必定与交联试样中溶胶分数 S 之间存在某种联系。实验证实,对低聚物体系, f 值同 S 值一样,代表了部分交联了的聚合物中溶胶组分的含量。 $(1-f)$ 值则同 $(1-S)$ 值一样,对应于凝胶组分的含量。这样,脉冲NMR技术又为我们提供了一种迅速、准确,且无损试样的测定交联聚合物体系中溶胶或凝胶含量的方法。

对于纯凝胶组份,实验中发现,它的 T_{2s} 与辐照量之间存在下面关系:

$$1/T_{2s} \propto R \quad (4)$$

而对于凝胶溶胶共存体系,一方面由于溶胶部分的增塑作用,导致 T_{2s} 增加。另一方面,由于网状结构限制了溶胶部分的分子运动,使得 T_{2L} 降低,二者互相影响,(4)式不再成立。

(2) 高分子量PDMS 对于分子量比较高的聚合

物体系,由于分子链间缠结的存在,处理起来稍复杂一些。分子链间的缠结,是一种瞬间的或者说暂时性的“交联”。因此,它的存在,在溶解度或溶胀度测试这些考查分子宏观存在状态的方法中,反映不出来。而脉冲NMR所考查的是毫秒时间范围内分子的运动情况,而缠结点的寿命,从脉冲NMR角度看是足够长的,因此,因辐射而形成的永久交联与缠结所形成的瞬间“交联”,在脉冲NMR测试中是等同的,此时, $(1-f)$ 值

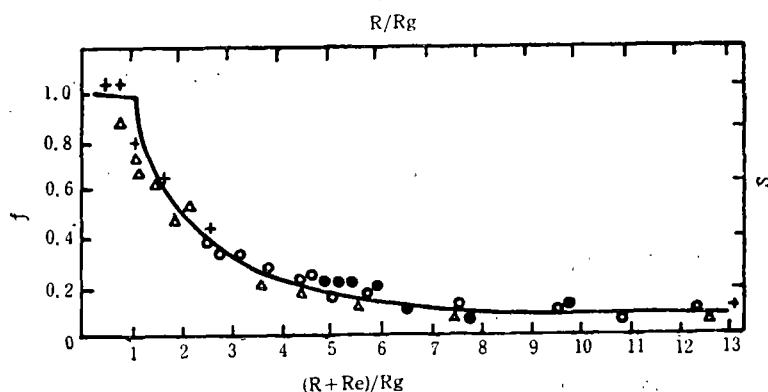


图6 高分子量 PDMS 的 S 和 f 关系

S 对 R/R_g 做图, f 对 $(R+R_e)/R_g$ 做图

Fig. 6 The relationship of S and f of high molecular weight PDMS.

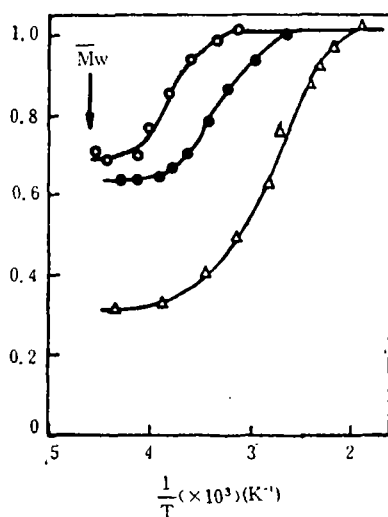
S plot against R/R_g , f plot against $(R+R_e)/R_g$ M_w ▲ f 26000, ○ f 63000, ● f 110000, + S 63000.

图7 不同分子量 PDMS 的 f 值与温度关系

Fig. 7 The relationship of f value and temperature of PDMS with different molecular weight.

f 同 $(R+R_e)$ 的关系同 S 与 R 的关系一样, 也服从 Charlesby-Pmner 方程。图(6)是把剂量用 R_e 校正后, 所绘 $f \sim (R+R_e)/R_g$ 曲线, 它与溶解度法所绘 $S \sim R$ 曲线吻合得相当好。

聚合物分子链间的缠解是一种瞬间的“交联”, 这种“交联”存在的寿命是温度的函数, 温度愈高, 寿命愈短。因此, 当温度高至一定程度后, “交联”的寿命就会小于脉冲 NMR 所考查的时间

所代表的就不仅仅是辐射交联所形成的凝胶部分的含量, 而是永久交联与瞬间“交联”所形成的“凝胶”含量的总和。图(5)是未经辐照的 PDMS 的自旋-自旋弛豫情况。显然, 与未交联低分子量 PDMS 不同, 而是类似于部分交联的低分子量 PDMS, 也遵守双指数衰减规律。由上面讨论, 不难理解, 这种现象一定是因缠结“交联”所造成的。缠结“交联”与辐射交联对自旋-自旋弛豫过程影响的相似性, 给利用脉冲 NMR 技术测定聚合物中因辐射所形成

成的真正的凝胶含量, 带来了困难。但同时, 也正是由于这种相似性, 使我们可以采用一种比较简单的办法, 对其进行处理。高分子量聚合物, 因分子链间缠结所形成的“凝胶”, 可以等效地看成是线型低分子量聚合物, 因吸收了辐射剂量 R_e 所产生的。 R_e 就是形成相当于缠结点系数 δ_e (每一重均分子量分子中, 缠结点的数目) 的交联系数所需要的辐射剂量。于是, 从脉冲 NMR 角度看, 辐照了 R 剂量的聚合物, 实际上已接受了 $(R+R_e)$ 的剂量, 其交联系数是 $(\delta+\delta_e)$ 。这样, 我们就有了两种方法使聚合物凝胶化即 $(\delta+\delta_e) \geq 1$ 。一种是增加辐照剂量以增加 δ 值, 另一种就是增加试样分子量, 使 δ_e 增大。实验中发现, 脉冲 NMR 测量时所观察到的 T_2 开始分裂时所对应的分子量, 与同一聚合物的粘度-分子量依赖关系发生转折时所对应的分子量是一致的, 说明它们是同一机理所造成的。那么脉冲 NMR 技术, 怎样才能区分缠结“交联”与辐射交联呢? 我们知道, 辐射交联了的聚合物溶胶分数与剂量之间满足(1)式, 我们把它简写为:

$$S = F(R) \quad (5)$$

考虑到缠结因素后, 上式可改写为:

$$f = F(R+R_e) \quad (6)$$

范围, 这种“交联”, 就不再对 T_2 值有所贡献。图(7) 是不同分子量的 PDMS 试样的 f 值 随温度的变化情况。可见, 所有样品的 f 值, 依分子量的不同, 在温度高至一定程度后, 都趋于 1。对于部分交联的试样, 温度升高, 使 f 值增大, 但增到一定值后, 便不再改变。此时的 $(1-f)$ 值, 就是真正由辐射交联所贡献的凝胶含量。因此, 从 f 值随温度的变化规律, 可以区分辐射交联和缠结“交联”。实验中发现, 低分子量聚合物的自旋-自旋弛豫时间 T_2 与聚合物数均分子量间满足下式:

$$T_2 = AM^{-P} \quad (7)$$

式中 $P \approx 0.5$, A 是与聚合物体系及温度有关的常数, 因此, 根据上式, 可采用脉冲 NMR 法测定低聚物的分子量。对于高分子量聚合物, 考虑到缠结因素, (7) 式改为:

$$1/T_{2s} = A'M_c \quad (8)$$

M_c 是相邻交联点或有效缠结点间的分子量。利用(8) 式, 我们即可求得高分子量聚合物的缠结点密度, 又可求得(高温下)永久交联点的密度。

2. 聚异丁烯(PIB)

PIB 是一种在高能射线照射时, 以分子主链断裂为主的裂解型高聚物。对于中等分子量 PIB 的脉冲 NMR 研究结果表明, 它的自旋-自旋弛豫过程同低分子量 PDMS 一样, 也呈单指数衰减规律。上面所列(7)式, 对包括 PIB 在内的许多聚合物体系都适用。比如 PE 在 150℃时, $T_2 = 17.8\bar{M}_n^{-0.53}$, PDMS 在 25℃ $\bar{M}_n < 50,000$ 时, $T_2 = 29\bar{M}_n^{-0.57[16]}$ 。对满足(7)式的辐射裂解型聚合物, 采用下面方法可求得其辐射裂解 G 值 $G(s)$ 。设 $\bar{M}_n(0)$ 和 $\bar{M}_n(R)$ 分别代表起始和接受了辐射剂量 R 后的聚合物的数均分子量。对 PIB 体系, 实验上发现, 在不存在辐射交联的情况下, 下式成立:

$$1/\bar{M}_n(R) = 1/\bar{M}_n(0) + 1.04 \times 10^{-6} G(s)R \quad (9)$$

把 $T_2 = AM_n^{-0.5}$ 代入上式则有:

$$T_2(R) = T_2(0)[1 + 1.04 \times 10^{-6} G(s)R\bar{M}_n(0)] \quad (10)$$

由(10)式可知, $T_2(R)$ 对 R 作图应呈线性关系。若已知聚合物的 $\bar{M}_n(0)$ 由直线斜率便可求得 $G(s)$ 值。若使试样在不同的温度下辐照, 然后测它的自旋-自旋弛豫时间, 我们又可考查 $G(s)$ 随温度的变化。同样的方法, 也可研究不同的添加剂, 不同的辐照环境等对聚合物辐射裂解行为的影响。

3. 其它体系

PE 辐射效应的研究, 历史相当攸久了。虽然 PE 的化学结构简单, 但其辐射交联机理, 直至目前, 仍不十分清楚。利用脉冲 NMR 方法, 研究 PE 的辐射化学行为, 可以获得对 PE 的交联场所, 支化等问题的比较满意的解释。PE 的自旋-自旋弛豫过程服从下面的规律:

$$A(t)/A(0) = f \exp(-t/T_{2L}) + (1-f)B(t) \quad (11)$$

这里的 $B(t)$ 虽然也代表 T_2 的短分量。但此时, 它不是一个单指数。高能辐射使 T_2 特别是与体系中非网状结构相关的 T_{2L} 分量随剂量增加而降低。若把两个完全相同的 PE 样品, 一个由熔态慢慢冷却至室温, 另一个经淬火处理, 然后在同样的条件下进行辐照。这两种 PE 的 T_2 测试结果表明: 后者的 T_{2s} 要比前者短得多。由前面讨论可知, T_{2s} 小相应于交联点间分子量小, 即交联密度大。这样, 就从自旋-自旋弛豫角度说明了 PE 中无定形区比晶区容易交联。对于分子量基本相同的支化及线型 PE 样品, 考查其 f 值随剂量的变化情况, 发现前者 f 值随剂量降低的速率比后者慢得多, 因此, 可以认为, 支化 PE 在辐射交联过程中裂解反应所占比重大于线型 PE。

聚乙烯醇、聚二烯基吡咯烷酮、聚氧化乙烯等水溶性聚合物,在水溶液中用高能射线辐照时,其辐射化学行为与聚合物的分子量、溶液浓度等因素都有关系。对于 D_2O 中的聚氧化乙烯进行脉冲 NMR 研究发现,自旋-自旋弛豫时间 T_2 与辐射剂量及溶液浓度 c 之间有:

$$1/T_2(R) = 1/T_2(0) + AR/c$$

A 近似为一常数,利用上式可对水溶性聚合物的辐射化学规律进行研究。

脉冲 NMR 作为研究辐射交联或裂解型聚合物的一种新方法,许多工作还仅仅是开始。我们相信,随着研究工作的进一步深入,这种可迅速、简单地考查聚合物辐射化学行为的方法,必将获得日益广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] A. Charlesby and J. Steven, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 8, 719 (1976).
- [2] R. Folland and A. Charlesby, Radiat. Phys. Chem., 10, 61 (1977).
- [3] 中国科技大学高分子教研室,《高聚物的结构性能》, p. 209 科学出版社,
- [4] D. W. McCall, Accounts of Chemical Research, 4, 223 (1971).
- [5] A. Charlesby and R. Folland, Radiat. Phys. Chem., 15, 393 (1980).
- [6] A. Charlesby And S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367 (1959).
- [7] A. Charlesby, J. Polym. Sci., Polymer Letter, Ed., 16, 339 (1978).
- [8] A. Charlesby and R. Folland, Proc. Roy. Soc., London, A 355, 189 (1977).
- [9] A. Charlesby, P. Kafer and R. Folland, Radiat. Phys. Chem., 11, 83 (1978).
- [10] A. Charlesby, Eur. Polym. Sci., 15, 953 (1979).
- [11] R. Folland and A. Charlesby, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 8, 555 (1976).
- [12] R. Folland, J. Steven and A. Charlesby, J. Polym. Sci., Polymer Physics Ed., 16, 1041 (1978).
- [13] A. Charlesby and R. Folland, Fourth Symposium on Radiat Chemistry, P. 335, (Akademai Kiado, Budapest 1976).
- [14] A. Charlesby, Radiat. Phys. Chem., 14, 919 (1979).
- [15] R. Folland and A. Charlesby, Polymer, 20, 207 (1979).
- [16] D. W. McCall and D. C. Douglass and E. N. Anderson, J. Polym. Sci., 59, 301 (1961).

(1985年7月11日收到)

THE APPLICATION OF PULSED NMR IN RADIATION POLYMER CHEMISTRY

Zhong Xiaoguang Sun Jiazhen

(Chongchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT This paper described the basic principle of pulsed NMR and its application in the radiation chemistry of polymer. To take polydimethylsiloxane and polyisobutylene as examples, we illustrated how to use this method to study the behaviour of radiation induced crosslinking and fracture of polymer. Moreover, the condition of application of this method to polyethylene, poly (ethylene oxide) and other systems has been briefly described.

KEY WORDS Pulsed NMR; Polydimethylsiloxane; Polyisobutylene; Radiation induced crosslinking; Fracture; Spin-spin relaxation.