

新疆大学“211工程”优秀学术著作出版基金资助出版

核磁共振 在聚合物辐射化学中的应用

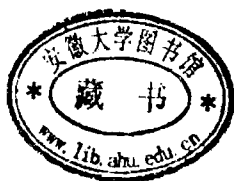
赵 新 著

中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

新疆大学“211 工程”优秀学术著作出版基金资助出版

核磁共振 在聚合物辐射化学中的应用

赵 新 著



中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

内 容 简 介

本书以核磁共振(NMR)分析技术为主,同时结合了红外光谱(IR)、电子顺磁共振波谱(ESR)、X-衍射和扫描电镜(SEM)等分析方法,通过具体实例,介绍了核磁共振在乙烯基单体的辐射均聚和共聚合反应、聚合物的辐射交联和降解、天然和合成聚合物的辐射接枝以及有机物与聚合物的辐射稳定性、核自旋弛豫与大分子运动及聚合物与小分子间的相互作用等方面的内容。

本书可供有关高等院校、科研院所从事相关科学研究的科研人员和教学的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

核磁共振在聚合物辐射化学中的应用/赵新著. —

北京:中国铁道出版社,2012.5

ISBN 978-7-113-14525-5

I. ①核… II. ①赵… III. ①核磁共振—应用—聚合物—辐射化学—研究 IV. ①0631.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 067593 号

书 名:核磁共振在聚合物辐射化学中的应用

作 者:赵 新 著

策 划:王 芳

读者热线:400-668-0820

责任编辑:李小军

封面设计:付 巍

封面制作:刘 颖

责任印制:李 佳

出版发行:中国铁道出版社(100054,北京市西城区右安门西街8号)

网 址:<http://www.51eds.com>

印 刷:北京鑫正大印刷有限公司

版 次:2012年5月第1版 2012年5月第1次印刷

开 本:730 mm×960 mm 1/16 印张:10.5 字数:194 千

书 号:ISBN 978-7-113-14525-5

定 价:25.00 元

版权所有 侵权必究

凡购买铁道版图书,如有印制质量问题,请与本社教材图书营销部联系调换。电话:(010)63550836

打击盗版举报电话:(010)63549504

自序

自 1946 年核磁共振(NMR)现象发现以来,短短的半个多世纪,NMR 实验技术取得了巨大的进步。它一方面显著地提高了天然丰度较低的碳核探测灵敏度,极大地拓展了 NMR 波谱的应用范围;另一方面使我们能够利用不同的脉冲组合,加工核自旋体系的哈密顿量,获得所需要研究化合物的特定结构信息,从而使 NMR 技术进入了崭新的实用阶段。

随后相继出现的各种二维谱技术、固体高分辨技术和核磁共振微成像(MRI)等新方法,反映出这门学科日新月异的发展。与此同时,NMR 作为一种新的分析测试技术已在物理学、化学、生物学、材料科学和医学领域获得了越来越广泛的应用,成为研究物质的化学结构、空间结构和分子运动的有力工具。正是 NMR 的新方法和应用这两方面的相互依存和促进,构成了当今 NMR 谱学的重要发展方向。

NMR 谱学提供的几个重要参数即化学位移(δ)、耦合常数(j)和自旋弛豫参数,包括自旋-晶格弛豫时间(T_1)、自旋-自旋弛豫时间(T_2)、核的 Overhauser 效应(NOE)、旋转坐标系的自旋-晶格弛豫时间($T_{1\rho}$)以及交叉弛豫速率(σ),不但与各类物质的化学结构关系密切,而且提供了有关分子运动的信息,它们被用来表征各类分子的结构与动态特性,促进了人们对物质微观结构认识的深化。特别是固体高分辨技术,对通常以固体形式使用的聚合物材料微观结构和大分子链运动的研究,更具有实际意义。

聚合物辐射化学即利用高能射线(γ 射线、电子射线,X射线和紫外光)作用于单体或聚合物材料,促使其辐射聚合或改性,半个多世纪以来也处在迅速的发展之中。然而还有许多基本问题,如某些乙烯基单体的辐射聚合机理及由此决定的大分子链结构、聚合物的辐射交联和降解机理以及多相结构中辐射交联发生的区域等,目前尚未完全清楚或未能取得共识。对于聚合物的辐射交联体系,人们一直依据著名的 Charlesby-

Pinner 方程,采用传统的溶解度、溶胀度或弹性模量法,估算和表征辐射交联体系的交联密度、凝胶化剂量、溶胶-凝胶分数、辐射交联 G 值和交联指数等相关交联体系参数。对辐射裂解体系则沿用测定分子量在辐射前后的变化,以判定大分子链降解发生与否。上述的一些方法,不但费工费时而且耗费大量的溶剂,造成对环境的污染。特别是对某些热稳定性较差的聚合物,采用溶剂抽提,难免会产生部分的氧化反应甚至发生热交联或热降解反应,从而影响到测量的精确度。

20 世纪 70 年代末,Charlesby 等人首先采用 NMR 技术,研究了聚硅氧烷的辐射效应,测定了相关的辐射化学参量,将交联体系中大分子链的弛豫参数分解拟合出缠结和交联两个分量,取得了很有意义的成果,开辟了一条用 NMR 技术研究聚合物辐射效应的新途径。

有关核磁共振的基本理论和原理,已有许多专著和教科书作了详尽的阐述,本书不再赘述。本书主要以现代 NMR 波谱分析为主,同时结合其他分析方法,通过具体实例尝试解决聚合物辐射化学中的一些基本问题,其中包括乙烯基单体的均聚和共聚及其聚合物的结构,大分子的辐射交联、降解和稳定性,聚合物的聚集态结构、大分子链运动及其与小分子间相互作用等方面,这也正是本书的主要特点。

本书所举的实例都是我们多年从事聚合物辐射化学研究工作的一些结果。在研究工作中,我们曾多次获得了国家自然科学基金委员会化学学部 and 波谱与原子分子物理国家重点实验室给予的大力资助,在此表示衷心的感谢。中科院武汉物理与数学研究所叶朝辉院士和杜有如研究员多年来也给予了许多悉心指导,使我师恩难忘。另外,感谢本单位的张正方主任、孙万赋副教授、张建斌副教授、唐军高级工程师和范兆田高级工程师在实验工作上对我们的大力支持与帮助。感谢闫秀玲、邹琴、罗晓媚、陈春丽、马燕、王强、王琳琳、葛恒、梅远飞等同学在攻读本校硕士学位期间的努力工作和支持。最后再次感谢新疆大学“211 工程”给予的出版基金资助。

由于本人水平所限,书中的缺点和错误在所难免,热忱地欢迎各位专家和同行们的批评指正。

著 者

2011 年 11 月于新疆大学

目 录

第 1 章 乙烯基单体的辐射聚合与共聚合	1
1.1 α -甲基丙烯酸辐射聚合反应	1
1.1.1 ^1H NMR 谱	2
1.1.2 辐射剂量、剂量率与聚合转化率的关系	2
1.1.3 溶剂对化学位移的影响	4
1.1.4 弛豫时间与聚合物链运动	4
1.2 不同溶剂对丙烯酰胺(AM)的溶剂化作用	6
1.2.1 在不同氘代溶剂中的 ^1H NMR 谱及其归属	6
1.2.2 2D NOESY 谱	9
1.2.3 变温 ^1H NMR 谱	10
1.3 丙烯酰胺(AM)的固态辐射聚合	11
1.3.1 固态辐射聚合的 ^{13}C CP/MAS 谱及其归属	11
1.3.2 固态辐射聚合转化率的变化	13
1.3.3 $-\text{COO}^-$ 基团的线宽和分子运动	13
1.3.4 部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)的 ^{13}C CP/MAS 谱及其归属 ..	14
1.3.5 水解度与谱峰面积的关系	15
1.3.6 部分水解体的大分子链运动	16
1.4 丙烯腈(AN)均相辐射聚合	16
1.4.1 聚合产物的 ^1H NMR 谱	17
1.4.2 变温 ^1H NMR 谱	18
1.4.3 聚丙烯腈的序列结构分析	19
1.4.4 聚合物的大分子运动	20
1.4.5 辐射剂量对聚合物链结构的影响	21
1.4.6 剂量率对聚合物链结构的影响	22
1.4.7 NOE 因子的影响	24
1.5 丙烯酰胺(AM)-甲基丙烯酸(MAA)共聚反应及其结构分析	24
1.5.1 热引发产物的红外光谱	24
1.5.2 共聚物 ^1H NMR 谱	25
1.5.3 共聚反应时间与共聚合转化率的关系	27

1.5.4	共聚物大分子运动	28
1.5.5	共聚合反应时间	29
1.5.6	共聚合中单体连接方式	29
1.5.7	共聚物序列结构	32
1.5.8	共聚物大分子运动	33
1.6	甲基丙烯酸甲酯(MMA)-丙烯酸乙酯(EA)辐射共聚物的结构	33
1.6.1	^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱	34
1.6.2	gHMBC 和 gHSQC 谱	36
1.6.3	共聚物序列结构	37
	参考文献	38
第2章	聚合物的辐射交联	41
2.1	顺 1,4-聚丁二烯的辐射交联及其溶胀的核磁共振微成像	41
2.1.1	T_1 值和辐射交联体系的主要弛豫机理	42
2.1.2	NOE 因子与凝胶含量的关系	43
2.1.3	NMR 线宽与交联度的变化关系	43
2.1.4	凝胶 ^1H NMR 的 T_1 和 T_2 双指数弛豫特征	44
2.1.5	顺 1,4-聚丁二烯溶胀体的 NMR 微成像	45
2.2	溶聚丁苯橡胶的紫外光辐射效应	47
2.2.1	^1H NMR 谱	47
2.2.2	溶聚丁苯橡胶链化学成分的定量分析	48
2.2.3	^{13}C NMR 谱	48
2.2.4	红外光谱(IR)	49
2.2.5	溶聚丁苯橡胶辐射前后的表面形貌	50
2.2.6	X-衍射	51
2.3	镍系聚丁二烯的紫外光(UV)辐射交联	52
2.3.1	UV 光辐射前后的变化及 ^1H NMR 谱	52
2.3.2	UV 光辐射前后的 1D 和各类 2D 谱	54
2.3.3	UV 光辐射前后 NiBR 的 X-衍射图	57
2.3.4	UV 光辐射前后的大分子运动	58
2.4	聚丙烯酰胺水凝胶(PAMG)及其溶胀的 NMR 微成像	58
2.4.1	溶胀度和化学位移	59
2.4.2	水存在的状态	59
2.4.3	T_1 弛豫特性	61
2.4.4	化学位移随温度的变化	62
2.4.5	核磁共振微成像	62
	参考文献	63

第 3 章 聚合物的辐射接枝	65
3.1 新疆罗布麻的辐射接枝	65
3.1.1 罗布麻纤维表面形貌	65
3.1.2 罗布麻纤维红外光谱及 X-衍射图	66
3.1.3 固体 ¹³ C CP/MAS 谱	68
3.1.4 电子自旋共振波谱	69
3.1.5 罗布麻纤维共辐射接枝反应	69
3.1.6 预辐射接枝率的影响因素	71
3.1.7 罗布麻纤维辐射接枝的 ¹³ C CP/MAS 谱	72
3.1.8 T_1 和 $T_{1\rho}$	73
3.2 聚乙烯醇(PVA)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝共聚及其共聚物的结构	74
3.2.1 IR 光谱	75
3.2.2 超声波及 H_2O_2 对共聚反应的影响	75
3.2.3 H_2O_2 浓度对共聚反应的影响	76
3.2.4 反应时间对共聚反应的影响	76
3.2.5 H_2O_2 浓度与产物的 XRD 谱	77
3.2.6 反应时间对产物的影响	78
3.2.7 PVA 和接枝共聚物的 ¹³ C CP/MAS 谱	79
3.3 淀粉-丙烯腈辐射接枝共聚物	79
3.3.1 辐射引发自由基的 ESR 谱	80
3.3.2 自由基衰减动力学	81
3.3.3 样品的元素和吸水性能分析	82
3.4 新疆细羊毛的辐射接枝	84
3.4.1 新疆细羊毛纤维辐射前后的 ¹³ C CP/MAS 谱	85
3.4.2 辐射接枝前后的 ¹³ C CP/MAS 谱	87
3.4.3 辐射剂量和剂量率对新疆细羊毛接枝率的影响	88
参考文献	89
第 4 章 聚合物的辐射降解	91
4.1 聚氯乙烯(PVC)的辐射效应	91
4.1.1 辐射前后的变色反应与 ¹ H NMR 谱	92
4.1.2 辐射前后在 DMSO 溶液中的大分子运动	93
4.1.3 辐射前后的 IR 光谱	94
4.1.4 辐射后的 ¹³ C NMR 谱	95
4.1.5 PVC 在不同溶剂条件下经 γ 射线辐射的 ¹ H NMR 谱	95
4.2 聚环氧氯丙烷(PEPCH)的辐射裂解	97

4.2.1	^{13}C NMR 谱	97
4.2.2	^1H NMR 谱	98
4.2.3	自旋晶格弛豫时间(T_1)随辐射剂量的变化	99
4.2.4	辐射剂量对特性黏度的影响	100
4.3	聚乙烯醇(PVA)的紫外光辐射裂解	100
4.3.1	辐射前后的 ^1H NMR 谱	101
4.3.2	UV 光辐射前后的变温氢谱	102
4.3.3	浓度的影响	102
4.3.4	X-衍射	103
4.3.5	PVA 辐射前后的大分子运动	104
4.4	氯化聚乙烯(CPE)的脱氯效应	104
4.4.1	辐射前后的变色效应及 ^1H NMR 谱	105
4.4.2	辐射前后的 ^{13}C NMR 和 gHSQC 谱	105
4.4.3	辐射前后的 FT-IR 光谱	107
4.4.4	结论	108
	参考文献	109
第 5 章	有机物与聚合物的辐射稳定性	110
5.1	甘氨酸和 DL-苏氨酸的 γ 辐射效应	110
5.1.1	甘氨酸(Gly)的 ^{13}C CP/MAS 谱	110
5.1.2	辐射剂量对自由基浓度的影响	112
5.1.3	辐射对样品多晶结构的影响	112
5.1.4	DL-苏氨酸(Thr)的辐射产生的自由基特性及其浓度	113
5.1.5	Thr 辐射前后的 ^{13}C CP/MAS 谱	114
5.1.6	辐射对 Thr 多晶结构的影响	115
5.1.7	结论	116
5.2	聚苯乙烯(PS)的辐射稳定性	117
5.2.1	辐射前后的 ^{13}C 和 ^1H NMR 谱	117
5.2.2	大分子链运动	119
5.3	新疆长绒棉的辐射效应	120
5.3.1	辐射前后 ^{13}C CP/MAS 谱	120
5.3.2	辐射前后的 ESR 谱	121
5.3.3	辐射前后的 IR 光谱	122
5.3.4	辐射前后各质子的分子运动	123
5.3.5	结论	124
	参考文献	124

第 6 章 聚合物的聚集态结构	125
6.1 聚乙烯(PE) γ 辐射的相转变	126
6.1.1 γ 辐射对聚乙烯晶型的影响	126
6.1.2 ^{13}C CP/MAS 谱及其归属	126
6.1.3 $T_{1\rho}$ 随辐射剂量的变化	127
6.2 聚烯烃云母共混物的相容性	129
6.2.1 聚烯烃—云母共混复合材料的混容性	129
6.2.2 聚烯烃—云母复合材料的聚集态结构	130
6.3 γ 射线辐射对甲基丙烯酸甲酯(MMA)-甲基丙烯酸丁酯(BMA) 共聚物结晶的影响	131
6.3.1 MMA-BMA 共聚物的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱	132
6.3.2 gHMBC 和 gHMQC 二维谱	133
6.3.3 结构单元的含量	135
6.3.4 序列结构	135
6.3.5 MMA-BMA 共聚物的辐射效应	137
6.3.6 XRD 谱	138
6.3.7 弛豫时间 T_1 和 T_2	138
参考文献	140
第 7 章 大分子运动与核自旋弛豫时间	141
7.1 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)在水—丙酮混合溶剂中分子运动行为的研究	141
7.1.1 在水—丙酮溶剂中的粘性行为	142
7.1.2 在水—丙酮溶剂中各质子的弛豫行为	143
7.1.3 在水—丙酮溶剂中的 ^1H NMR 谱	144
7.1.4 在水—丙酮溶剂中的变温 ^1H NMR 谱	145
7.1.5 结论	146
7.2 聚酰胺 66 溶液的弛豫行为	147
7.2.1 聚酰胺 66 的 2D NMR 谱及其归属	147
7.2.2 $T_{1\text{H}}$ 随温度及浓度的变化	148
7.2.3 $T_{2\text{H}}$ 随温度及浓度的变化	150
7.2.4 变温 ^1H NMR 谱	151
7.3 阳离子表面活性剂(CTAB)与聚乙烯醇的相互作用	152
7.3.1 ^1H NMR 谱的归属	153
7.3.2 PVA-CTAB 混合体系中的分子运动	154
7.3.3 gCOSY 和 2D NOESY 谱	155
7.3.4 结论	157
参考文献	158

第1章 乙烯基单体的辐射聚合与共聚合

高能辐射(包括 γ 辐射、电子射线,X-射线和紫外光)引发或诱导的乙烯基单体的聚合反应是聚合物辐射化学研究中的一个活跃领域。由于辐射聚合不使用化学引发剂,产物纯度较高,因而使材料的绝缘性和力学性能得以提高。同时,由于辐射剂量率易于控制,可利用辐射引发后的场外效应控制聚合速度,从而提高材料的质量。乙烯基单体自身的形态、结构以及反应条件使辐射聚合可能有多种聚合机理,导致相应的聚合物具有了不同的链结构,进而产生了聚合物性能上的差异。反之,由聚合物分子的链结构,我们也可能推出单体的聚合反应机理,从而加深对乙烯基单体辐射聚合机理的认识,实现从大分子链结构出发设计合成出所期望的材料。核磁共振(NMR)谱学提供的化学位移和自旋弛豫等参数对探测核的化学环境(如构象、立规结构和聚集态结构)和链运动十分敏感,因而已广泛地用来研究聚合物的链结构和分子运动^[1-10]。本章通过对聚合物的核磁共振波谱及弛豫时间分析,结合其他现代分析方法,讨论了几种乙烯基单体的辐射聚合与共聚合,其中包括 α -甲基丙烯酸辐射聚合反应,不同的氘代溶剂对丙烯酸酯溶剂化的作用,丙烯酸酯固态辐射聚合,丙烯酸均相辐射聚合,丙烯酸(AM)-甲基丙烯酸(MAA)共聚反应及其结构以及甲基丙烯酸甲酯(MMA)-丙烯酸乙酯(EA)辐射共聚物的结构和分子运动。

1.1 α -甲基丙烯酸辐射聚合反应^[11]

α -甲基丙烯酸具有毒性低,易引发聚合等特点,既可作为均聚也可作为接枝共聚的单体,与其他聚合物反应生成接枝共聚物。Yu Long 等^[12]将 α -甲基丙烯酸接枝到ABS树脂上,提高了其阻燃性,另有作者将 α -甲基丙烯酸接枝到聚丙烯纤维上,提高了合成纤维的吸湿性及抗静电性。同时 α -甲基丙烯酸与淀粉接枝共聚物也可作絮凝剂、吸水剂、保水剂等,是一种新型功能高分子材料。

γ 辐射引发烯类单体的聚合反应是高分子合成的重要方法。我们用¹H NMR谱考察了 α -甲基丙烯酸单体在 γ 射线辐射下的均相聚合,考察了辐射剂量、剂量率对聚合转化率的影响以及自旋-晶格弛豫时间(T_1)、自旋-自旋弛豫时间(T_2)与聚合物链侧基、链运动的关系。

1.1.1 ^1H NMR 谱

图 1-1 是 α -甲基丙烯酸在同一剂量率,不同辐射剂量下聚合的 ^1H NMR 谱,溶剂为 D_2O 加 0.1mL NaOD。由图 1-1 可见,随着辐射剂量的增加,聚合物质子峰逐渐增强,辐射聚合的 α -甲基丙烯酸的 ^1H NMR 谱中含有聚合物和未聚单体质子峰两部分。各质子峰的化学位移归属如下, $\delta_{\text{H}}1.15$ 和 $\delta_{\text{H}}1.04$ 为聚合物的 $-\text{CH}_3$ 质子峰, $\delta_{\text{H}}1.77$ 和 $\delta_{\text{H}}2.10$ 为聚合物主链上的 $-\text{CH}_2$ 质子峰, $\delta_{\text{H}}1.95$ 为未聚合单体的 $-\text{CH}_3$ 质子峰, $\delta_{\text{H}}5.43$ 和 $\delta_{\text{H}}5.73$ 为未聚合单体的烯键质子峰。由于溶剂中有重水,且聚合物和单体中 $-\text{COOH}$ 上的氢均为活泼氢,容易与重水发生快速交换,合在 $\delta_{\text{H}}4.85$ 的水峰中。另外,聚合物的 $-\text{CH}_3$ 质子峰和 $-\text{CH}_2$ 质子峰均分裂为两重峰,这反映出聚合物的立构结构。换言之,在聚合物的链结构中存在着头头(mm)、头尾(mr)和尾尾(rr)等构型。

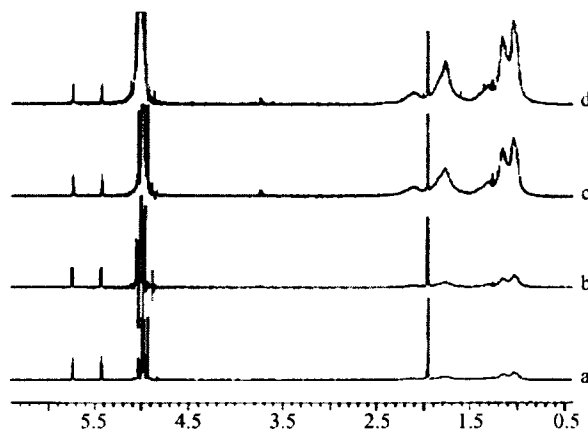


图 1-1 α -甲基丙烯酸在不同辐射剂量下聚合的 ^1H NMR 谱
a. 10 kGy; b. 50 kGy; c. 168 kGy; d. 280 kGy

1.1.2 辐射剂量、剂量率与聚合转化率的关系

由于各质子峰的面积与氢质子数成正比,可根据质子峰的相对面积,求得辐射引发 α -甲基丙烯酸均相聚合的转化率,结果如表 1-1 所示。

表 1-1 α -甲基丙烯酸在不同辐射剂量下的聚合转化率

辐射剂量/kGy	聚合转化率/%
10	63
50	76
168	85
280	86

剂量率: 6.7 kGy/h

由表 1-1 可见,随着辐射剂量的增加,聚合转化率也随着提高,当辐射剂量大于 168 kGy 时,聚合转化率趋于平稳,表明聚合转化率基本达到了最大值。

图 1-2 为 α -甲基丙烯酸在同一辐射剂量 (50 kGy) 下,不同剂量率聚合的 ^1H NMR 谱,溶剂为 D_2O 。

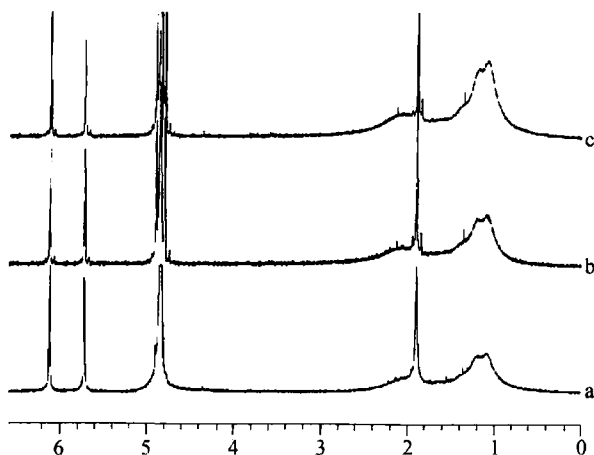


图 1-2 α -甲基丙烯酸在不同剂量率下聚合的 ^1H NMR 谱
a. 18 kGy/h; b. 6.7 kGy/h; c. 2.6 kGy/h

由图 1-2 看出,随着剂量率的减小,聚合物质子峰逐渐增强,表明 α -甲基丙烯酸的聚合转化率增加了。这是由于剂量率越大,辐射引发的自由基浓度也越大。自由基不但可以引发聚合,同时也存在着自由基的复合反应。辐射体系内自由基浓度越高,其碰撞概率越大,越有利于自由基的复合反应,从而降低了自由基的浓度,影响了聚合转化率。

1.1.3 溶剂对化学位移的影响

图 1-3 为在相同的辐射剂量和剂量率下引发聚合的 α -甲基丙烯酸分别溶于重水和重水内含 NaOD 溶剂的 ^1H NMR 谱。

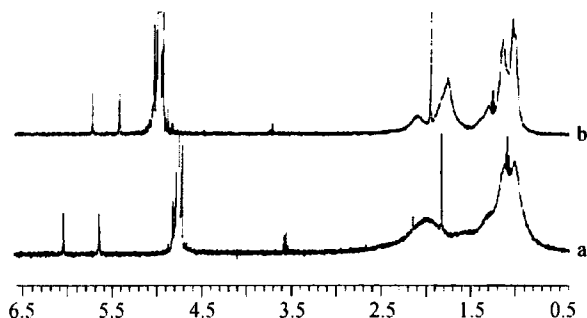


图 1-3 聚 α -甲基丙烯酸溶于不同溶剂的 ^1H NMR 谱
a. D_2O ; b. $\text{D}_2\text{O} + 0.1 \text{ mL NaOD}$

由图 1-3 可以看出,在重水内含 NaOD 的 ^1H NMR 谱中,水峰和单体的一 CH_3 质子的化学位移都向低场方向移动,而烯键质子却反之。在重水中各质子化学位移归属如下, $\delta_{\text{H}} 1.83$ 为单体的一 CH_3 质子峰, $\delta_{\text{H}} 5.65$ 和 $\delta_{\text{H}} 6.05$ 为单体的烯键质子峰,水峰为 $\delta_{\text{H}} 4.78$ 。在重水内含 NaOD 中,水峰为 $\delta_{\text{H}} 4.99$ 。这些化学位移的变化是由于在 D_2O 中加入 0.1 mL NaOD 后,它与水自身及羧基氧形成氢键,造成顺磁低场位移,水峰移向低场。加入 NaOD 即加入 Na^+ ,一方面 Na^+ 影响水分子的极化,使水分子极性增强。水分子通过本身极化诱使甲基极化供电,使核外电子云密度降低,从而使质子峰移向低场。另一方面增加了 α -甲基丙烯酸的解离程度,使 $-\text{COOH}$ 转化为 $-\text{COO}^-$,氧负离子推电子,使 $\text{C}=\text{C}$ 双键的 π 键电子云密度增大,造成烯键质子向高场移动。

1.1.4 弛豫时间与聚合物链运动

自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 是研究分子动态行为的一个有效手段,它主要反映了大分子链的高频和短程运动,对聚合物交联结构的分子运动并不敏感。表 1-2 列出了 α -甲基丙烯酸在不同辐射剂量下,其分子链上一 CH_2 和一 CH_3 质子的 T_1 变化趋势。

表 1-2 α -甲基丙烯酸质子在不同辐射剂量下 T_1 的变化

辐射剂量 /kGy	T_1/s			
	$-\text{CH}_2/\text{p}$	$-\text{CH}_2/\text{m}$	$-\text{CH}_3/\text{p}$	$-\text{CH}_3/\text{m}$
10	0.59	55.1	0.44	6.2
50	0.58	74.1	0.44	3.4
168	0.59	—	0.42	3.8
280	0.61	55.5	0.39	2.4

剂量率:6.7 kGy/h.

由表 1-2 可看出聚合物的 T_1 值均小于单体质子的 T_1 值。这是因为 T_1 是根据下式测定的:

$$M_t = M_0 (1 - 2e^{-t/T_1})$$

式中 M_t 代表总磁化矢量, M_0 代表初始磁化矢量, t 代表运动相关时间。 T_1 与运动相关时间有关, 而聚合物的分子链长, 链段运动自由程度小, 运动相关时间大于 $3 \times 10^{-10} \text{s}$, 是一种类似固体的行为, 故 T_1 值较短。单体为小分子, 运动自由且运动相关时间小, 所以 T_1 值较长。这两种 T_1 的差异正好表明了两种分子大小的不同。在聚合物分子中 T_1 值与大分子链段运动相关, 表中主链 $-\text{CH}_2$ 质子比侧基 $-\text{CH}_3$ 质子的 T_1 值大, 表明了主链上质子运动慢于侧基质子。而侧基的运动是由多重内旋转运动和其自身转动所致, 使它的运动较主链自由。同时也可看出, 主链 $-\text{CH}_2$ 质子的 T_1 值随辐射剂量增加, 几乎没有变化。这表明当聚合物分子量达到一定程度时(聚合转化率 $> 50\%$), T_1 值与聚合分子量无关。

T_2 可以反映大分子的低频和长程运动, 在用 CPMG 脉冲序列测 T_2 的实验中, 质子磁化矢量自旋回波幅度与 $2t$ 呈指数衰减, 即

$$M_t = M_0 \exp(-2t/T_2)$$

其中, M_t 与 $\ln(M) - 2t$ 的关系曲线应为直线。

图 1-4 为不同辐射剂量下聚合的 α -甲基丙烯酸主链 $-\text{CH}_2$ 质子的 T_2 值进行计算机拟合的 $\ln(M) - 2t$ 关系曲线。

由图 1-4 可看出, 当辐射剂量分别达到 128 kGy 和 280 kGy 时, 大分子主链上 $-\text{CH}_2$ 质子自旋-自旋弛豫的拟合曲线呈非线性关系, 并出现了拐点, 呈现出多指数弛豫的特征。这表明在此剂量下, 不但有聚合物的生成, 而且产生了轻微交联结构, 从而影响到了主链 $-\text{CH}_2$ 质子的运动。

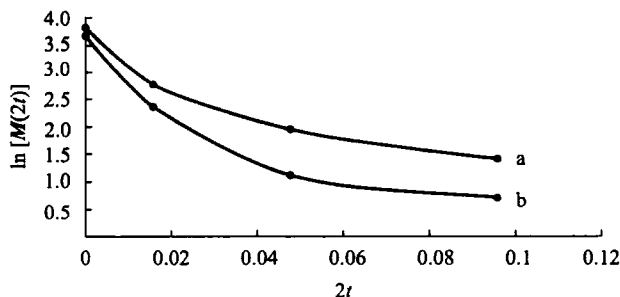


图 1-4 不同辐射剂量下 α -甲基丙烯酸聚合物主链 $-\text{CH}_2$ 质子的 T_2 值拟合曲线
a. 280 kGy; b. 168 kGy

1.2 不同溶剂对丙烯酰胺(AM)的溶剂化作用^[13]

丙烯酰胺(AM)是水溶性聚合物的重要单体,近年来国内外学者对丙烯酰胺的相关研究很多,如葛学武等^[14]研究了丙烯酰胺和阳离子单体反相乳液的辐射共聚合;朱麟勇等^[15]讨论了聚丙烯酰胺的缔合行为,但是对 AM 的溶剂化作用的研究尚未见报道。张建军等人研究了以 CCl_4 和苯或甲苯为混合溶剂的丙酮肟的 ^1H NMR 溶剂效应^[16]。曾竟成等^[17]研究了苯并氮杂冠醚化合物在氘代氯仿中的溶剂效应的动态 ^1H NMR 谱。我们用 ^1H NMR 谱讨论了 AM 分别溶于 CDCl_3 和 $\text{DMSO}-d_6$ 溶剂中形成“类似镜像”的关系,以及在这两种溶剂不同比率的混合溶剂中,AM 溶剂效应的动态 ^1H NMR 谱。用 ^1H NMR, ^{13}C NMR, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, gHMBC, gHMBC 进行了 ^1H NMR, ^{13}C NMR 谱峰的归属。用 NOESY 二维谱和变温 ^1H NMR 谱,证实了 AM 的 $-\text{NH}_2$ 基团质子与溶剂中残余水以及 DMSO 之间形成了氢键。

1.2.1 在不同氘代溶剂中的 ^1H NMR 谱及其归属

AM 分别溶于 CDCl_3 和 $\text{DMSO}-d_6$ 溶剂中的 ^1H NMR 谱如图 1-5 所示。

由图 1-5 可见,AM 在不同氘代溶剂中的 ^1H NMR 谱,其化学位移在 δ 6.1~6.4 之间互呈“类似镜像”关系。通常碳碳双键上的氢可使用烯氢经验公式 $\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}} = 5.25 + Z_{\text{同}} + Z_{\text{顺}} + Z_{\text{反}}$ 进行归属,AM 在 $\text{DMSO}-d_6$ 溶剂中氢的化学位移符合此式,但在 CDCl_3 溶剂中氢的化学位移不符合此式,为此我们通过 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, gHMBC 和 gHMBC 二维谱等技术对 AM 的核磁共振谱各质子的化学位移进行了归属,结果如表 1-3 和表 1-4 所示。

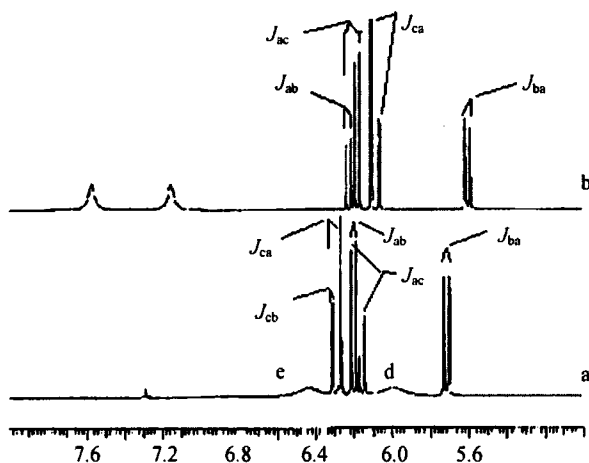


图 1-5 丙烯酰胺在 CDCl_3 (a) 和 DMSO-d_6 (b) 溶剂中的 ^1H NMR 谱
a. CDCl_3 ; b. DMSO-d_6

AM 结构式为:

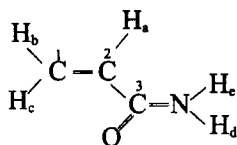


表 1-3 丙烯酰胺的 ^1H NMR 归属(溶剂 CDCl_3)

No.	δ		$^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY	gHMQC	gHMBC	NOESY	
	^1H	^{13}C	AMX 体系				
H_a	6.18(dd, $J_{ac}=17.1\text{Hz}$, $J_{ab}=10.1\text{Hz}$)	130.4(C_2)	$\text{H}_a-\text{H}_b, \text{H}_a-\text{H}_c$	H_a-C_2	$^2J(\text{H}_a, \text{C}_3)$	$^2J(\text{H}_a, \text{C}_1)$	H_a-H_e
H_b	5.73 (dd, $J_{bc}=1.5\text{Hz}$, $J_{ab}=10.1\text{Hz}$)	127.7(C_1)	$\text{H}_b-\text{H}_c, \text{H}_b-\text{H}_a$	H_b-C_1	$^2J(\text{H}_b, \text{C}_2)$	$^3J(\text{H}_b, \text{C}_3)$	/
H_c	6.29(dd, $J_{ac}=17.1\text{Hz}$, $J_{bc}=1.5\text{Hz}$)	127.7(C_1)	$\text{H}_c-\text{H}_b, \text{H}_c-\text{H}_a$	H_c-C_1	$^2J(\text{H}_c, \text{C}_2)$	$^3J(\text{H}_c, \text{C}_3)$	/
		168.1(C_3)	/	/	$^2J(\text{H}_a, \text{C}_3)$	$^3J(\text{H}_b, \text{C}_3)$	/
H_d	5.98 (br.)	/	/	/	$^3J(\text{H}_e, \text{C}_2)$		/
H_e	6.43 (br.)	/	/	/	$^3J(\text{H}_d, \text{C}_2)$		H_e-H_a