

辐射聚合 α -甲基丙烯酸 的 ^1H NMR 研究

邹 琴¹ 赵 新^{1,2} 孙万斌¹

1 (新疆大学理化测试中心 乌鲁木齐 830046)

2 (中国科学院武汉物理与数学研究所 武汉 430079)

摘要 用 ^1H NMR 谱和质子自旋弛豫时间研究了 γ 射线辐射引发的 α -甲基丙烯酸的聚合反应、其聚合转化率和聚合物链运动与吸收剂量和剂量率的关系。对比了聚合物在不同溶剂中各质子化学位移的变化。结果表明 α -甲基丙烯酸聚合转化率随着吸收剂量的增加而增大, 吸收剂量率则反之。从自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 和自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 测定中得知, 自旋-晶格弛豫时间几乎不随剂量变化而变化。当聚合转化率较大时, 聚合物链运动呈多指数弛豫特征。在重水溶液中加入少量的氘代 NaOH, 不仅提高了谱图的分辨率, 也使各质子化学位移发生了移动。

关键词 α -甲基丙烯酸, 辐射聚合, ^1H NMR, 自旋-晶格弛豫时间, 自旋-自旋弛豫时间

中图分类号 O63

α -甲基丙烯酸具有毒性低、易引发聚合等特点, 既可以均聚也可作为接枝共聚单体, 与各类聚合物材料生成接枝共聚物。Yu Long 等^[1]将 α -甲基丙烯酸接枝到 ABS 树脂上, 提高其阻燃性。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^[2]。核磁共振是研究聚合物结构和链运动的主要方法之一, Perera 等^[3]和 Hill 等^[4]分别利用 ^{13}C NMR 研究了天然橡胶 - MMA 接枝共聚物和 BMA - HEMA 共聚物的结构。Yongsin Kim 等^[5]利用 ^{13}C NMR 研究了 MMA-MA 共聚物的序列结构。Baba 等^[6]则研究了 MMA - BMA 共聚物。

γ 射线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 射线辐照下的均相聚合, 考察了吸收剂量、剂量率对聚合转化率的影响以及自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 和自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 对聚合物链侧基和链运动的影响。

1 实验部分

1.1 样品与辐照

(1) α -甲基丙烯酸, 分析纯, 天津市化学试剂一厂产品。

(2) γ 辐照: α -甲基丙烯酸经过过滤放入样品管里, 放置在距活度为 1.85×10^{11} Bq 的 ^{60}Co γ 射线源 20 cm 处, 在室温下进行辐照, 剂量率为 6.7 kGy/h, 吸收剂量分别为 10 kGy、50 kGy、168 kGy 和 280 kGy。

1.2 ^1H NMR 谱和 T_1 的测定

所有 ^1H NMR 实验均在 Varian Inova 400 MHz 超导核磁共振仪上进行, 分别以 D_2O 和 D_2O 加 0.1 mL NaOD 作溶剂, 以六甲基二硅醚作内标, 质子观察频率为 399.7 MHz, 谱宽为 5000 Hz。

自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 实验, 采用反转恢复法测定。试样充氮脱气 4 min, 测试误差 < 5%。

自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 实验, 采用 CPMG 脉冲序列, 试样充氮脱气 4 min。

2 结果与讨论

2.1 ^1H NMR 谱分析

图 1 是 α -甲基丙烯酸在同一剂量率不同辐照剂量下聚合的 ^1H NMR 谱, 溶剂为 D_2O 加 0.1 mL NaOD。由图 1 可见, 随着吸收剂量的增加, 聚合物质子峰逐渐增强。辐射聚合的 α -甲基丙烯酸的 ^1H NMR 谱中含有聚合物和单体质子峰两部分, 各质子峰化学位移归属如下: $\delta_{\text{H}} 1.15$ 和 $\delta_{\text{H}} 1.04$ 为聚合物

的-CH₃质子峰, δ_{H} 1.77 和 δ_{H} 2.10 为聚合物主链上的-CH₂质子峰, δ_{H} 1.95 为未聚合单体的-CH₃质子峰, δ_{H} 5.43 和 δ_{H} 5.73 均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-COOH 上的氢均为活泼氢, 容易与重水发生快速交换, 结果合在 δ_{H} 4.85 的水峰中了。另外, 聚合物的-CH₃质子峰和-CH₂质子峰均分裂为两重峰, 这反映出聚合物的无规立构结构。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^[7]。

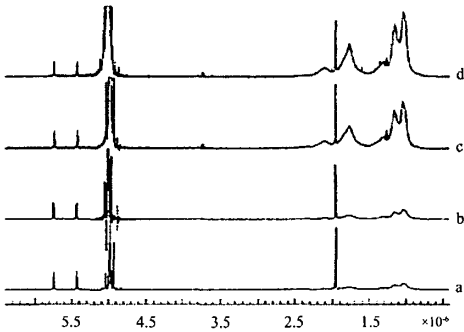


图 1 α -甲基丙烯酸在不同辐照剂量下聚合的 ^1H NMR 谱
Fig.1 The ^1H NMR spectra of α -methacrylic acid polymerized at different doses
a. 10 kGy, b. 50 kGy, c. 168 kGy, d. 280 kGy

2.2 吸收剂量和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^[8], 我们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 所示。

表 1 α -甲基丙烯酸在不同辐照剂量下的聚合转化率
Table 1 The conversion rates of α -methacrylic acid polymerized at different doses

吸收剂量 Absorbed dose /kGy	聚合转化率 Polymerization conversion rate /%
10	63
50	76
168	85
280	86

Dose rate: 6.7 kGy·h⁻¹

由表 1 可见, 随着吸收剂量的增加, 聚合转化率也随着提高, 当吸收剂量大于 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高点。

图 2 为 α -甲基丙烯酸在同一吸收剂量 (50 kGy) 下, 不同剂量率聚合的 ^1H NMR 谱, 溶剂为 D₂O。

由图 2 看出, 随着剂量率减小, 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。辐照体系内自由基浓度高, 碰撞几率增大, 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。

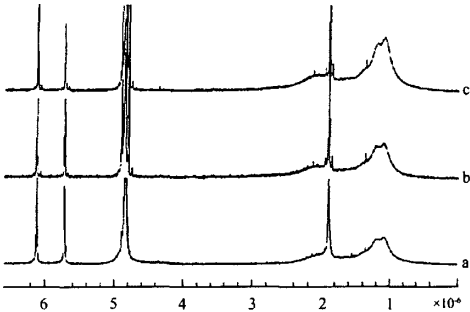


图 2 α -甲基丙烯酸在不同剂量率下聚合的 ^1H NMR 谱
Fig.2 The ^1H NMR spectra of α -methacrylic acid polymerized at different dose rates
a. 18 kGy·h⁻¹, b. 6.7 kGy·h⁻¹, c. 2.6 kGy·h⁻¹

2.3 溶剂对 ^1H NMR 谱的影响

图 3 为在相同的吸收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。

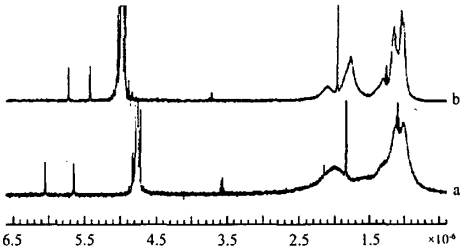


图 3 聚 α -甲基丙烯酸溶于不同溶剂的 ^1H NMR 谱
Fig.3 The ^1H NMR spectra of polymethacrylic acid in different solvents
a. D₂O, b. D₂O+0.1 mL NaOD

由图 3 可以看出, 在重水内含 NaOD 的 ^1H NMR 谱中, 水峰和单体的-CH₃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: δ_{H} 1.83 为单体的-CH₃质子峰, δ_{H} 5.65 和 δ_{H} 6.05 均为单体的烯键质子峰, 水峰为 δ_{H} 4.78。而在重水内含 NaOD 中, 水峰为 δ_{H} 4.99。这些化学位移的变化是由于在 D₂O 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^+ 离子影响水分子的极化, 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 -甲基丙烯酸解离程度, 使 $-\text{COOH}$ 转为 $-\text{COO}^-$, 氧负离子推电子, 使 $\text{C}=\text{C}$ 双键的 π 键电子云密度增高, 造成烯键质子向高场移动。

2.4 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, 它主要反映着大分子链的高频和短程运动, 对交联运动并不敏感^[9]。表 2 列出了 α -甲基丙烯酸在不同辐照剂量下, 其分子链上 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 质子的 T_1 变化趋势。

表 2 α -甲基丙烯酸质子在不同辐照剂量下 T_1 的变化
Table 2 The spin-lattice time of protons in α -methacrylic acid at different doses

吸收剂量 Absorbed dose /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

Dose rate: $6.7 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$

由表 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^[10]:

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

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 2 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 值随吸收剂量增加, 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 4 为不同吸收剂量下聚合的 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 4 看出, 经 128 kGy 和 280 kGy 的剂量辐照聚合的大分子, 主链上 $-\text{CH}_2$ 质子自旋-自旋弛豫的拟合曲线并非直线关系, 而是出现了拐点, 呈现出多指数弛豫特征。这表明在此剂量下, 聚合物可能有轻微的交联发生, 从而影响到主链 $-\text{CH}_2$ 质子的运动。

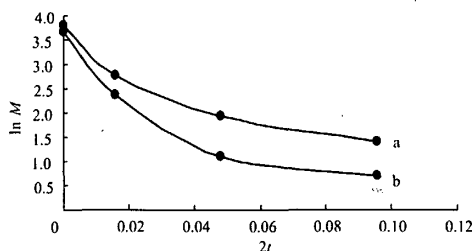


图 4 不同吸收剂量下 α -甲基丙烯酸聚合物主链 $-\text{CH}_2$ 质子的 T_2 值拟合曲线

Fig.4 The $\ln[M(2t)]$ vs $2t$ curve for main chain of polymethacrylic acid at different doses
a. 280 kGy, b. 168 kGy

参考文献

- 1 Yu Long, Robert A S. J Appl Polym Sci, 1996, 61(11): 1877—1885
- 2 Athawale V D, Rath S C. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1399—1403
- 3 Perera M C S, Rowen C C. Polymer, 2000, 41: 323—334
- 4 Hill P J T, Moss N G, Pomery P J. Polymer, 2000, 41: 1287—1296
- 5 Yongsin Kim, Harwood H J. Polymer, 2002, 43: 3229—3237
- 6 Baba C, Güven G, David G, et al. Eur Polym J, 2004, 40: 1947—1952
- 7 Xiemiannuweiqi G M, Helamowa T C. Polymer physical chemistry handbook. Vol 3. (in Chinese). Beijing: Petrochemical Press of China, 1995. 376—377
- 8 梁晓天. 核磁共振高分辨氢谱的解析和应用. 北京: 科学出版社, 1982. 25—28

LIANG Xiaotian. The analysis and application of high resolution ^1H NMR spectra (in Chinese). Beijing: Science

- Press, 1982. 25—28
- 11(3): 332—336
- 9 Heatley F. *Prog NMR Spectrosc*, 1979, **13**: 47—49
- LI Ming, SUN Pingchuan, WANG Yinong, *et al.* *J Funct Polym*, 1998, **11**(3): 332—336
- 10 黎明, 孙平川, 王亦农, 等. *功能高分子学报*, 1998,

Studies on radiation polymerization of α -methacrylic acid by ^1H NMR

ZOU Qin¹ ZHAO Xin^{1,2} SUN Wanfu¹

1 (Analysis and Research Center, Xinjiang University, Urumqi 830046)

2 (Wuhan Institute of Physics and Mathematics, the Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430079)

Abstract The polymerization conversion and segment motion of α - methacrylic acid were studied using ^1H NMR spectra, spin-lattice relaxation time and spin-spin relaxation time. Meanwhile, the change of the proton chemical shifts in different solvents was observed. The results indicate that the polymerization conversion of α - methacrylic acid increases with the absorbed dose rising and decreases with the dose-rate rising. The proton spin-lattice relaxation time of α - methacrylic acid keeps unchanged while the spin-spin relaxation time shows a double exponential feature. It is found that the proton chemical shifts vary with the blending solvent.

Key words α - methacrylic acid, Radiation induced polymerization, ^1H NMR, Spin-lattice relaxation time, Spin-spin relaxation time

CLC O63