科学通报
第41卷 第5期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年3月

聚苯乙烯和环已烷θ溶剂相互作用的核磁共振成象研究*

丁广良 毛诗珍 李丽云 叶朝辉

(中国科学院武汉物理研究所,波谱与原子分子物理国家重点实验室,武汉 430071)

关键词 化学移位成象 聚苯乙烯 θ溶剂 缠结

核磁共振成象(Magnetic resonance imaging, MRI)在医学诊断上已广泛使用,但在材料科学中的应用潜力则远没有被人们广泛认识[1]. 由于有机高分子材料中含有大量的质子,使得对质子最灵敏的MRI有了用武之地. 对所研究物体的无损害性和极其丰富的内容使MRI日益成为不可取代的研究工具.

化学移位成象(Chemical shift imaging, CSI)是指用射频特形脉冲选择性地激发某一化学位移范围内的自旋核(常见的为质子),从而得到这部分自旋核的密度分布象的磁共振成象方法[2]. 用化学移位成象方法可以得到所测物体不同组分(化学移位不同)单独的磁共振象,包括自旋密度象、T_1或T_2加权象等等.

聚苯乙烯在θ溶剂(环已烷)中的^{13}C-NMR弛豫变温测量结果已经显示侧基苯环和主链的两类碳核在溶解过程中表现出明显不同的行为. 前者的自旋-晶格弛豫时间在低于θ温度时,即聚苯乙烯溶解以前,已随温度的升高表现出剧烈的变化;而后者则基本不变. 看来通常认为在θ温度以上聚苯乙烯的溶解实质上是主链与溶剂分子间的相互作用力足以克服高聚物分子链间的相互作用;而在θ温度以下,聚苯乙烯的溶胀是由侧基苯环与溶剂分子间的相互作用而引起的[3]. 为了进一步证实这一看法,我们对聚苯乙烯在不同温度下在θ溶剂中的状态进行了^{1}H化学移位成象,详细阐述这一溶解过程.

1 实验

一维NMR实验已归属溶液聚苯乙烯侧链苯环质子的化学移位在7.3(以下称低场),主链质子的化学移位在1～2(以下称高场). 实验所用样品为单分散聚苯乙烯,$\overline{M}_w=1.25\times10^5$,溶剂为氘代环已烷(θ溶剂),浓度为150 mg/mL. 以环已烷为溶剂的聚苯乙烯溶液在常温下呈现出两相,试管上部为纯溶剂,下部为胶状聚合物. 所以通常经典方法只是宏观上笼统地认为聚苯乙烯高聚物在环已烷θ溶剂中,在θ温度以下不溶解. 这θ温度由光散射测得约为35 ℃[4],高于常温.

我们对用氘代环已烷为溶剂的聚苯乙烯胶状聚合物进行化学移位微成象,实验所用脉冲

1995-07-25收稿,1995-10-22收修改稿

*中国科学院基础性研究"九·五"预研基金资助项目

序列如图1所示. 由于氘代溶剂中剩余质子的NMR信号很弱,因此MRI图象中的质子信号几乎完全来自于聚苯乙烯.

实验在BRUKER MSL-400微成象系统上完成,用ϕ10 mm的探头. 样品配制在ϕ10 mm的试管内封存,其一维谱中分别对应于主链质子和侧链苯环质子两组峰(1～2和～7.3)相距2 200 Hz,化学位移选择激发脉冲为Gauss型,激发带宽1 000 Hz,可以保证任意一组峰被全部激发而不会同时激发到另一组峰;其余成象参数选为:回波时间TE=2.84 ms,重复时间TR=10 s,基本上保证得到质子密度象;象素矩阵为128×128,空间分辨达到78 μm×78 μm×300 μm. 由于信号较弱. 取NS=8来提高信噪比.

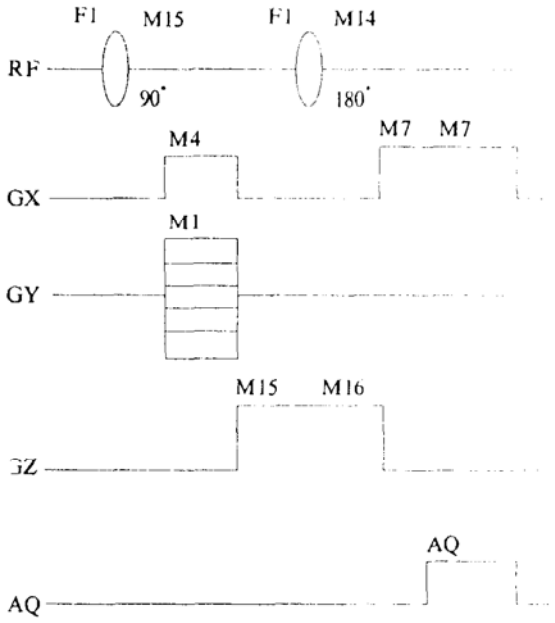


图1　化学移位成象实验的脉冲序列

2　结果和讨论

在θ温度以下时(22 ℃),发现低场苯环质子峰线宽200 Hz,其图象清晰,而高场主链质子峰宽450 Hz,使它的NMR信号太弱. 图象被噪声淹没(见图2(a), (b)). 我们认为低场化学位移图象中的亮点(代表所在位置的质子信号强度)充分显示出聚苯乙烯侧链苯环在θ温度以下运动较快,说明和环已烷溶剂分子已有相互作用,证明了溶液中苯环的堆积(stacking)已开始破坏苯环的内聚作用[5]. 在同一温度下,高场化学位移图象模糊一片,说明在胶状物中聚苯乙烯本身主链段运动受阻,主链之间的相互作用很强,主链段和溶剂分子的相互作用太弱,使得主链中的质子弛豫太快,信噪比太差而无法成象. 在宏观上表现为聚苯乙烯在θ温度以下不溶解,实质为不能克服聚苯乙烯主链之间的内聚力.

在θ温度以上时(45 ℃),胶状物中低场苯环质子和高场主链质子的两组峰,特别是高场峰的半高宽在升温后明显变窄,分别为160 Hz和170 Hz,链段运动加快. 它们的CSI图象都很清晰(见图2(c), (d)). 高场处主链质子能有清晰象说明此时聚苯乙烯的主链和溶剂分子的相互作用已克服了聚苯乙烯主链之间的相互作用,主链的凝聚缠结和拓扑缠结在解缠之中. 低场CSI象同样说明侧链苯环的堆积一直在解缠的运动之中. 比较图2(c)和(d)可以发现低场CSI象的亮度要大于高场CSI象的亮度,这是因为聚苯乙烯侧链苯环质子(每单元5个H)比主链质子(每单元3个H)多.

环已烷θ溶剂中聚苯乙烯的实验说明了用核磁共振化学位移成象的变温实验可以获得对θ溶剂溶解过程的详细信息. 可以将这些信息通过不同温度的CSI密度象及T_1/T_2或运动加权象直观地反映出来.

这一分析手段不仅能够给出不同化学组分的形貌研究,而且提供了溶解动力学的信息. 为高分子的形态和动力学研究提供了一种新的手段.

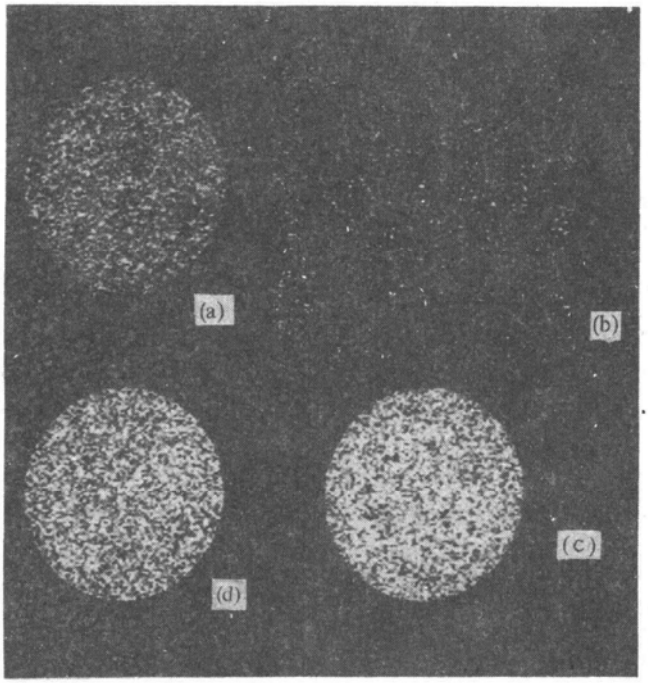


图2 聚苯乙烯在环已烷溶剂中的质子化学位移成象

(a)22 ℃时侧链苯环质子密度象, (b)22 ℃ 时主链质子密度象, (c)45 ℃ 时侧链苯环质子密度象, (d)45 ℃ 时主链质子密度象

致谢 作者感谢中国科学院武汉物理研究所杜有如研究员对此项工作的支持和帮助.

参 考 文 献

1 Blümich B, Blümler P, Günther E *et al*. NMR imaging of polymers: methods and applications. In: Magnetic Resonance Microscopy, Weinheim: VCH Press, 1992, 167～185.

2 Kaldoudi E, Williams S C R. Fat and water differentiation by nuclear magnetic resonance imaging. Concepts in Magn Reson, 1992, 4: 53～71

3 Mao S, Yuan H, Feng H *et al*. NMR evidence for the cohesional entanglement of the phenyl groups in polystyrene concentrated solutions. In: Proceeding of International Sixth BCEIA, Beijing. Oct 1995

4 Einaga Y, Miyaki Y, Fujita H. Intrinsic viscosity of polystyrene. J Polym Sci (Polym Phys Ed), 1979, 17: 2 103～2 109

5 Feng H, Feng Z, Yuan H *et al*. A high-resolution solid-state NMR study of the miscibility, morphology, and toughening mechanism of polystyrene with poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) blends. Macromolecules, 1992, 25: 5 981～5 985