

文章编号: 1000-4556(2008)02-0159-06

## 聚乙烯结晶区的交叉极化动力学研究

刘志建, 舒 婕, 张莉莉, 陈 群\*

(华东师范大学 物理系, 上海市功能磁共振成像重点实验室, 上海 200062)

**摘 要:** 研究了单轴拉伸的聚乙烯(PE)纤维结晶区的 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ 交叉极化(CP)动力学, 发现在魔角旋转(MAS)条件下, 质子的同核偶极相互作用变弱, 其 CP 动力学可以用  $I$ - $I^*$ - $S$  模型描述. 沿 MAS 转轴整齐排列的纤维样品 CP 动力学曲线随接触时间的增加振荡上升, 与斜方晶相比, 单斜晶曲线的振荡更为明显, 而非取向样品的 CP 动力学曲线则单调上升. 说明经过单轴拉伸的 PE 样品中斜方晶和单斜晶都在一定程度上沿着拉伸方向排列, 而单斜晶的取向度高于斜方晶, 上述结果表明测量在 MAS 条件下的 CP 动力学可以成为表征分子取向度的一种新方法.

**关键词:** 固体 NMR; 交叉极化动力学; 聚乙烯; 取向

**中图分类号:** O482.53      **文献标识码:** A

## 引言

富核( $I$ )和稀核( $S$ )之间基于偶极相互作用的交叉极化(cross-polarization, CP)过程能够反映固体分子的微观结构信息和运动信息<sup>[1-7]</sup>, 前人理论和实验研究表明, CP 动力学存在两种模型<sup>[2]</sup>: 经典  $I$ - $S$  模型和  $I$ - $I^*$ - $S$  模型.

经典  $I$ - $S$  模型<sup>[1]</sup>认为在 Hartman-Hahn 条件下  $S$  核磁化矢量  $M(t)$  随接触时间  $t$  的变化符合:

$$M(t) = M_0 \left(1 - \frac{T_{IS}}{T_{1\rho}}\right)^{-1} [1 - \exp(-t/T_{IS})] \exp(-t/T_{1\rho}) \quad (1)$$

其中,  $T_{IS}$  为交叉极化时间常数,  $T_{1\rho}$  为  $I$  核在旋转坐标系下的自旋-晶格弛豫时间. 当  $T_{IS} \ll T_{1\rho}$  时, (1)式简化为:

收稿日期: 2007-04-12; 收修改稿日期: 2007-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(20474019)及教育部创新团队基金资助项目.

作者简介: 刘志建(1980-), 男, 广东人, 无线电物理专业硕士研究生. \* 通讯联系人: 陈群, 电话: 021-62232274,

E-mail: qchen@ecnu.edu.cn.

$$M(t) = M_0[1 - \exp(-t/T_{IS})]\exp(-t/T_{1\rho}) \quad (2)$$

经典 I-S 模型已经被大量实验事实所证实。

Müller 等人<sup>[8]</sup>对单晶二茂铁样品 CH 基团进行静态 CP 动力学研究时发现, 当  $t$  较短时,  $^{13}\text{C}$  的磁化矢量会随着接触时间的增加而发生振荡现象, 并从理论上建立了一个模型, Natito<sup>[9]</sup>和 Kolodziejski 等<sup>[2,10,11]</sup>人进一步发展了此模型, 使之可以适用于 SIn 体系:

$$M(t) = M_0[1 - \lambda\exp(-t/T_H) - (1 - \lambda)\exp(-3t/2T_H)\cos(bt/2)]\exp(-t/T_{1\rho}) \quad (3)$$

$T_H$  为富核  $I$  之间自旋扩散的时间常数,  $\lambda = 1/(1+n)$ ,  $b$  对应于  $I$ -S 偶极相互作用, 和  $I$ -S 核间矢量与静磁场  $B_0$  的夹角  $\theta$  有关:

$$b(\theta) = \frac{\gamma_I\gamma_S\hbar^2}{r_{IS}^3} \times \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad (4)$$

但这个模型局限于单晶体系。

从(3)可知随着  $t$  的增加  $M(t)$  将在呈现指数增长的同时而发生振荡, 这个振荡模型称  $I-I^*-S$  模型.  $I-I^*-S$  模型适用满足如下条件的体系:  $S$  核与直接键联的  $I^*$  核组成相对孤立的自旋体系,  $I^*$  与其它  $I$  核的偶极相互作用较弱故而影响较小, 在  $t$  时间里极化可以在  $I^*S$  核之间发生来回振荡传递, 直到平衡. CP 曲线振荡现象首先在单晶样品<sup>[3,8,9,12]</sup>中发现, 后来在液晶分子中<sup>[5]</sup>也被发现, 并用于测量液晶分子的取向度, 在某些具有特殊结构的粉末多晶样品<sup>[4,13-18]</sup>中也被观察到。

本文用 $^{13}\text{C}$ 交叉极化/魔角旋转(CP/MAS)方法研究了单轴拉伸的聚乙烯纤维长丝样品, 测量了沿 MAS 旋转轴方向排列的取向样品和剪碎样品的 CP 动力学, 结果发现在 MAS 条件下, 取向样品的 CP 动力学与剪碎样品有明显差异, 对该现象产生的原因进行了初步的探讨。

## 1 实验

样品是单轴拉伸的高密度聚乙烯(PE)纤维长丝, 由东华大学刘兆峰教授提供, 其重均分子量约为 2 600 000, 拉伸倍率为 45 倍. 本文共研究其两种状态: (1)把 PE 纤维长丝整齐排列好后放入直径 4 mm 转子, 纤维拉伸方向与 MAS 旋转轴平行, 称为取向样品; (2)PE 长丝充分剪碎后放入转子, 称为非取向样品。

NMR 实验所用仪器为 Bruker DSX-300 谱仪,  $^1\text{H}$  的共振频率为 300.13 MHz, 室温, 所用的脉冲序列为常规的 CP 脉冲序列, 如图 1 所示. CP 接触时间  $t$  为  $10\ \mu\text{s} \sim 2\ \text{ms}$ , MAS 转速为 4.2 kHz,  $^1\text{H}$  的去偶功率强度为 60 kHz. 化学位移参照甘氨酸羰基碳 ( $\delta$  176.03).

## 2 实验结果与讨论

前人<sup>[19-22]</sup>曾用固体 NMR 方法对 PE 的相结构、相尺寸和分子运动等进行过深入研究, 一般认为 PE 的相结构包含结晶相、非晶相和界面相, 由于相对含量很低的原因, 在许多情况下可以忽略界面相的存在. 图 2 是 PE 纤维的 $^{13}\text{C}$  CP/MAS 谱, CP 接触时间为  $800\ \mu\text{s}$ .  $\delta$  32.2 和  $\delta$  33.7 的两个峰分别对应斜方晶和单斜晶<sup>[19]</sup>, 由于拉伸处理后 PE 高

度结晶，所以谱图中几乎无法观察到处于高场( $\sim\delta$  31)的非晶相. 在 PE 的两种晶型中分子链皆为全反式构象，但堆砌状态有所不同，斜方晶是 PE 热力学上稳定的晶型，单斜晶则是拉伸条件下产生的亚稳态晶型，温度超过  $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$  会转变成稳定的斜方晶.

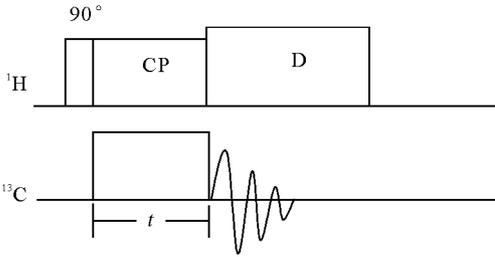


图 1 常规的 CP 脉冲序列  
Fig. 1 Conventional CP pulse sequence

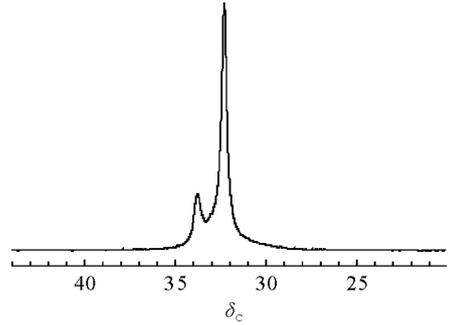


图 2 PE 纤维的 $^{13}\text{C}$  CP/MAS 谱  
Fig. 2  $^{13}\text{C}$  CP/MAS spectrum of PE fiber

图 3 为取向和非取向样品的斜方晶和单斜晶的谱峰强度随 CP 接触时间  $t$  的变化曲线，即 CP 动力学曲线. 显然，非取向样品斜方晶和单斜晶信号强度随着  $t$  的增加而单调增加，但是取向样品斜方晶和单斜晶信号强度随着  $t$  的增加在逐渐增加的同时，出现了不同程度的振荡，单斜晶曲线的振荡表现得尤为明显，由于经典的  $I$ - $S$  模型无法解释 CP 动力学曲线上的振荡现象，据此我们认为在此实验条件下 PE 的两种结晶 CP 过程应该用  $I$ - $I^*$ - $S$  模型描述. 一般认为聚乙烯结晶为刚性体系，质子同核偶极作用很强， $\text{CH}_2$  不能被视为孤立的自旋体系，之所以 PE 结晶的 CP 过程需用  $I$ - $I^*$ - $S$  模型描述，我们认为 MAS 一定程度上平均了质子同核偶极相互作用. 由于取向和非取向样品都是单轴拉伸的高密度 PE 纤维，两者唯一的区别在于，取向样品在转子中是规整排列的，而非取向样品可被视为是随机排列的，因此图 3 中所表现出的两个样品在 CP 动力学上的差别只可能是样品的排列方式导致的.

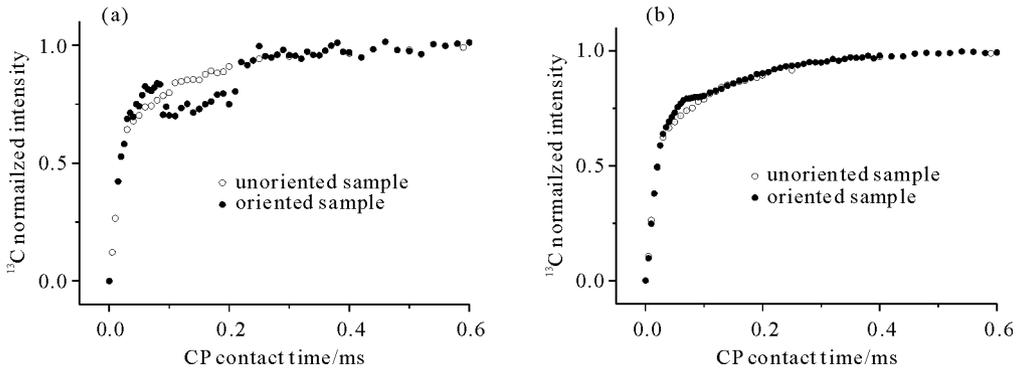


图 3 非取向样品与取向样品之间交叉极化动力学的比较

(a)单斜晶；(b)斜方晶

Fig. 3 Comparison of CP kinetics between oriented and unoriented samples

(a) monoclinic crystal；(b) orthorhombic crystal

分析(3)、(4)两式可知,交叉极化动力学与  $I$ - $S$  核间矢量与静磁场的夹角相关,在单晶样品中相同官能团的  $I$ - $S$  矢量与静磁场  $B_0$  夹角一致,  $\theta$  是一个单一值,对于一个部分取向的样品或者是粉末样品时,  $\theta$  呈一定分布,设分布函数为  $f(\theta)$  ( $\int_0^\pi f(\theta) d\theta = 1$ ), 这样在单晶样品中单一的  $b$  值将被  $b(\theta)$  所替换:

$$M(t) = M_0 [1 - \lambda \exp(-t/T_H) - (1 - \lambda) \exp(-3t/2T_H) \cdot \int_0^\pi f(\theta) \cos(b(\theta)t/2) d\theta] \exp(-t/T_{1\rho}) \quad (5)$$

当样品中的  $S$ - $I$  向量在空间趋于均一分布时,多个强度相当、频率不同的振荡相互叠加导致振荡相消。Kolodziejski<sup>[2]</sup>等人对于粉末多晶体系推导出:

$$M(t) = M_0 [1 - \lambda \exp(-t/T_H) - (1 - \lambda) \exp(-3t/2T_H) \exp(-t^2/2T_2^2)] \exp(-t/T_{1\rho}) \quad (6)$$

其中  $T_2$  是考虑所有取向的  $b(\theta)$  及其权重的均值. 利用此式可以对非取向样品的 CP 动力学曲线进行很好的拟合,如图 4 所示,说明 PE 在 MAS 条件下的确可以用  $I$ - $I^*$ - $S$  模型描述. 对于取向样品,若样品中分子链沿着拉伸方向存在一定取向,  $I$ - $S$  矢量也将沿某一轴向有一定取向,(5)式中的  $f(\theta)$  将不再是球对称分布函数,振荡现象将无法被完全抵消,可以预见的是,取向度越高,振荡现象将越明显. 取向样品中,单斜晶 CP 动力学曲线的振荡比斜方晶要明显许多,说明拉伸所导致的单斜晶分子链沿着拉伸方向的取向程度要明显高于斜方晶. 若假设  $f(\theta)$  为高斯分布函数,理论上应该可以通过对(5)中的积分项进行拟合求出样品的取向度,这方面的工作我们正在进行中. 如果用 CP 动力学测量高分子取向度的方法能够实现,则与传统的测量化学位移各向异性以及测量氘谱的方法相比<sup>[23]</sup>,将具有方法简单、实验时间短以及不需要对样品进行标记处理等明显的优点.

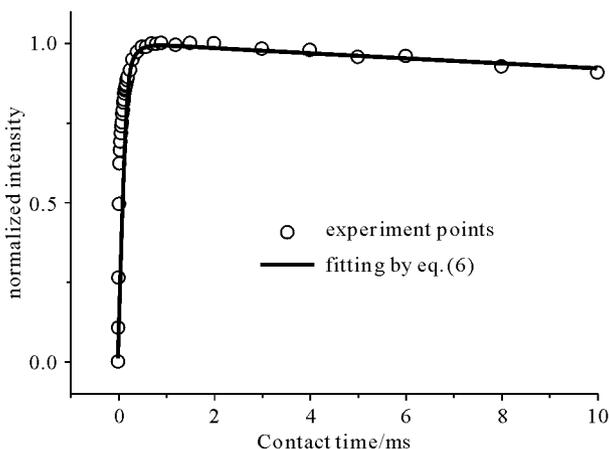


图 4 非取向样品斜方晶实验数据用式(6)的拟合:

$$M(t) = [1 - 0.33 \exp(-t/0.15) - 0.66 \exp(-1.5t/0.15) \exp(-0.5t^2/0.012^2)] \exp(-t/120)$$

Fig. 4 Simulation of orthorhombic crystalline data in unoriented sample by eq. (6)

### 3 结论

1、首次在聚乙烯这样的存在强同核偶极相互作用的样品中观察到 CP 动力学的振荡现象; 2、MAS 削弱了聚乙烯质子之间的同核偶极相互作用, 使得其 CP 过程可以近似地用  $I-I^*-S$  模型来描述; 3、单轴拉伸可以导致斜方晶和单斜晶沿着拉伸方向的取向, 单斜晶的取向度明显要高于斜方晶; 4、测量 CP 动力学可以成为测量高分子分子链取向度的一种新方法。

**致谢:** 作者感谢国家自然科学基金资助项目(20474019)的经费支持, 感谢东华大学刘兆峰教授、陈蕾老师提供聚乙烯纤维样品。

### 参考文献:

- [1] Mehring M. Principles of high resolution NMR in solids (2nd ed)[M]. New York: Springer-Verlag, 1983. 151-168.
- [2] Kolodziejcki W, Klinowski J. Kinetics of cross-polarization in solid-state NMR: a guide for chemists[J]. Chem Rev, 2002, 102: 613-628.
- [3] Hester R K, Ackerman J L, Cross V R, *et al.* Resolved dipolar coupling spectra of dilute nuclear spins in solids [J]. Phys Rev Lett, 1975, 34(16): 993-995.
- [4] Hagaman E W, Ho P C, Brown L L, *et al.*  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  cross polarization between isolated spin pairs in organophosphorus substances: intramolecular structure and intermolecular distance determinations in spinning solids[J]. J Am Chem Soc, 1990, 112(21): 7 445-7 450.
- [5] Pratima R, Ramanathan K V. The application to liquid crystals of transient oscillations in cross-polarization experiments[J]. J Magn Reson A, 1996, 118: 7-10.
- [6] Ramanathan K V, Sinha N. Cross-polarization applied to the study of liquid crystalline ordering[J]. Monatsh Chem, 2002, 133: 1 535-1 548.
- [7] Wu Xiao-ling(吴肖令), Xie Xiu-lan(谢秀兰), Wu Xue-wen(邬学文). A method for measuring proton spin diffusion rate in CP MAS NMR(在 CP MAS NMR 中测量质子自旋扩散速率的方法)[J]. Chinese J Magn Reson (波谱学杂志), 1990, 7(4): 393-404.
- [8] Müller L, Kumar A, Baumann T, *et al.* Transient oscillations in NMR cross-polarization experiments in solids [J]. Phys Rev Lett, 1974, 32(25): 1 402-1 406.
- [9] Naito A, McDowell C A. Anisotropic behavior of the  $^{13}\text{C}$  nuclear spin dynamics in a single crystal of L-alanine [J]. J Chem Phys, 1986, 84(8): 4 181-4 186.
- [10] Wu X L, Zhang S M, Wu X W. Two-stage feature of Hartmann-Hahn cross-relaxation in magic-angle-spinning [J]. Phys Rev B, 1988, 37(16): 9 827-9 829.
- [11] Wu X L, Zilm K W. Heterogeneity of cross relaxation in solid-state NMR [J]. J Magn Reson, 1991, 93(2): 265-278.
- [12] Takegoshi K, McDowell C A. A 2D-exchange separated local field (EXSLF) experiment; an application to a  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  isolated spin system in the solid state [J]. J Chem Phys, 1987, 86(11): 6 077-6 084.
- [13] Isll F, Ohga T, Tsutsumi A, *et al.* High-resolution solid-state NMR study of the domain structure and molecular motion in draw films of a vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer with 73 mol % vinylidene fluoride[J]. J Polym Sci B, 2002, 40: 1 026-1 037.
- [14] Walther K L, Wokaun A, Baiker A. Characterization of porous silica Gel prepared via the sol-gel process by  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS solid-state NMR spectroscopy[J]. Mol Phys, 1990, 71(4): 769-780.
- [15] Hawkes G E, Mantle M D, Sales K D, *et al.* Dipolar oscillations in the  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  cross-polarization magic-angle-

- spinning spectrum of  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ [J]. *J Magn Reson A*, 1995, 116: 251–254.
- [16] Reinheimer P, Hirschinger J, Gilard P, *et al.* Cross-polarization dynamics and proton dipolar local field measurements in some organic compounds[J]. *Magn Reson Chem*, 1997, 35: 757–764.
- [17] Smith J M, Dybowski C, Bai S. Kinetics of NMR spin-Lock polarization transfer in crystalline glycine and spin-lattice relaxation of amimo acids[J]. *Solid State Nucl Mag Reson*, 2005, 27: 149–154.
- [18] Becker J, Comotti A, Simonutti R, *et al.* Molecular motion of isolated linear alkanes in nanochannels[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 23 285–23 294.
- [19] Chen Q, Yamada T, Kurosu H, *et al.* Dynamic study of the noncrystalline phase of  $^{13}\text{C}$  labeled polyethylene by variable temperature  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectroscopy[J]. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1992, 30: 591–601.
- [20] Hillebrand L, Schmidt A, Bolz A, *et al.* Nuclear magnetic resonance detection of two distinctly different chains in the orthorhombic crystalline phase of polyethylenes[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 5 010–5 021.
- [21] Hu W G, Schmidt R K. Characterization of ultradrawn polyethylene fibers by NMR: crystallinity, domain sizes and a highly mobile second amorphous phase [J]. *Polymer*, 2000, 41(8): 2 979–2 987.
- [22] Zhu Qing-ren(朱清仁), Fumitaka Horii(堀井文敬), Ryozo Kitamaru(北丸竜三). Effect of  $\gamma$ -ray on morphology of crystalline polyethylene by high-resolution solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR(固体高分辨 $^{13}\text{C}$  NMR 研究  $\gamma$  线辐照对结晶聚乙烯聚集态结构的影响)[J]. *Chinese J Magn Reson(波谱学杂志)*, 1990, (1): 33–42.
- [23] Ando I, Asakura T. Solid state NMR of Polymers[M]. Amsterdam; Elsevier, 1998. 307–324.

## A Study on the Cross-Polarization Kinetics of Polyethylene Crystals

LIU Zhi-jian, SHU Jie, ZHANG Li-li, CHEN Qun\*

(Shanghai Key Laboratory of Functional Magnetic Resonance Imaging, Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** The kinetics of cross-polarization (CP) between  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclei in the crystalline regions of elongated polyethylene fiber was studied. It was found that, with a moderate magic angle spinning (MAS) rate, the CP build-up curves of both orthorhombic and monoclinic crystals of PE can be described by I-I\*-S model. For the fiber sample aligning with the MAS axis in the rotor, the CP build-up curves of both orthorhombic and monoclinic crystals exhibit oscillation, while those of the disoriented samples exhibit monotonic increase. These results demonstrated that, to a certain extent, both orthorhombic and monocline crystals are oriented along the direction of elongation. The degree of orientation of the monoclinic crystal is higher than that of the orthorhombic crystal. Measurement of the kinetics of cross-polarization can be employed as a new technique to determine the degree of orientation of polymer chain.

**Key words:** solid state NMR, kinetics of cross-polarization, crystalline polyethylene, orientation

\* Corresponding author; Chen Qun, Tel: 021-62232274, E-mail: qchen@ecnu.edu.cn.