

文章编号: 1000-4556(2008)01-0087-07

聚氯乙稀辐射效应的 NMR 研究

闫秀玲², 赵 新^{1,3*}, 唐 军¹, 孙万赋¹

(1. 新疆大学 理化测试中心, 新疆 乌鲁木齐 830046;

2. 新疆伊犁师范学院 化学与生物科学学院, 新疆 伊犁 835002;

3. 波谱与原子分子物理国家重点实验室(中国科学院 武汉物理与数学研究所), 湖北 武汉 430071)

摘 要: 用¹H 和¹³C NMR 谱, FT-IR 光谱等方法研究了聚氯乙稀(PVC)在限量空气氛室温下经⁶⁰Co γ 射线辐照后的辐照效应. 结果表明 PVC 大分子链的脱 HCl 方式, 受辐射剂量的影响. 当辐射剂量达到 2.8×10^5 Gy 时, PVC 以大分子链内脱 HCl 为主, 产生部分 -CH=CH- 结构, 使得 -CHCl 的运动受阻, 表现为 T_2 减小. 不同溶剂对聚合物质子自旋-自旋弛豫时间(T_2)的影响, 反映出溶剂效应和聚合物链在溶剂中的“伸展”状态. 而水质子峰随着辐照剂量的增大而逐渐向低场位移, 则是由于 HCl 与溶剂中的 H₂O 在微酸性溶液中发生了快速的质子交换之故.

关键词: NMR; PVC; FT-IR; 自旋-自旋弛豫时间**中图分类号:** O482.53 **文献标识码:** A

聚合物在 高能射线的辐照下, 其辐射效应究竟以分子间或分子内的交联反应为主或以大分子链的裂解反应为主要表现形式, 文献中常有不同的表述, 已有些作者对此进行了讨论. 实际上此两种效应往往在同一个辐照体系中几乎是同时发生的. 聚氯乙稀(PVC)的辐射效应究竟以何种方式为主, 不但与其结构密切相关而且随着辐照体系的组成和辐射条件的改变而发生着变化. P. Rao 等人^[1]用 NMR 技术通过对 PVC 大分子链微结构分析, 得出了 PVC 在紫外光下的辐射效应以降解反应为主的结论. 胡福敏等^[2]讨论了 PVC 辐射交联中多官能团单体双键消失的速度及热稳定性变化. 包永忠等人^[3]则对以正丁烷为反应介质获得到的 PVC 树脂用 NMR 方法和凝胶渗透色谱进行了大分子

收稿日期: 2007-03-13; **收修改稿日期:** 2007-04-20**基金项目:** 波谱与原子分子物理国家重点实验室基金资助课题(T012406).**作者简介:** 闫秀玲(1971-), 女, 甘肃人, 硕士, 物理化学专业. * 通讯联系人: 赵新, 电话: 0991-8582137, E-mail: zhaixin@xju.edu.cn.

链结构的研究. Maria Ines 和 Mcgrath 等人^[4,5]用固体核磁技术表征及研究了 PVC 大分子运动的情况. 朱志勇^[6]总结了近年来 PVC 辐射交联理论和在应用中的一些新进展. 用核磁共振研究 γ -辐射后 PVC 的微结构和链运动尚未见到报道.

我们在室温下用⁶⁰Co γ 射线辐照了聚氯乙烯树脂, 同时用¹H 和¹³C NMR 谱, FT-IR 光谱等分析方法考察了⁶⁰Co γ 射线辐射对 PVC 树脂微观结构的影响, 用质子的自旋-自旋弛豫时间(T_2)研究了⁶⁰Co γ 射线辐照后 PVC 的大分子链运动, 以期进一步揭示 γ 射线辐射对其结构的影响.

1 实验部分

1.1 样品与⁶⁰Co γ 射线辐照

PVC, 新疆中泰化学, 优级品, 聚合度(DP)=1000, X 型. 辐射源为中科院新疆理化所⁶⁰Co γ 射线源, 强度为 11×10^4 Ci. 在室温下辐照, 辐射剂量范围为 $5 \times 10^4 \sim 10^6$ Gy, 辐射剂量率范围为 $2.6 \times 10^3 \sim 1.8 \times 10^4$ Gy/h, 将 PVC 固体粉末封装于聚乙烯管中, 充氮气在限量空气氛中辐照.

1.2 ¹H NMR 谱和自旋-自旋弛豫时间(T_2)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, 用 DMSO- d_6 作溶剂(氘代度 99.8%), TMS 定标. 使用 5 mm 四核探头, 质子观察频率为 400 MHz, 谱宽 7 000 Hz, 数据点为 52 410, 90°脉冲宽度为 12.5 μ s.

自旋-自旋弛豫时间(T_2)用 CPMG 自旋回波序列测定, 累加次数为 16 次.

1.3 FT-IR 分析

Bruker Equinox55IR 红外波谱仪, KBr 压片. 扫描次数 16 次.

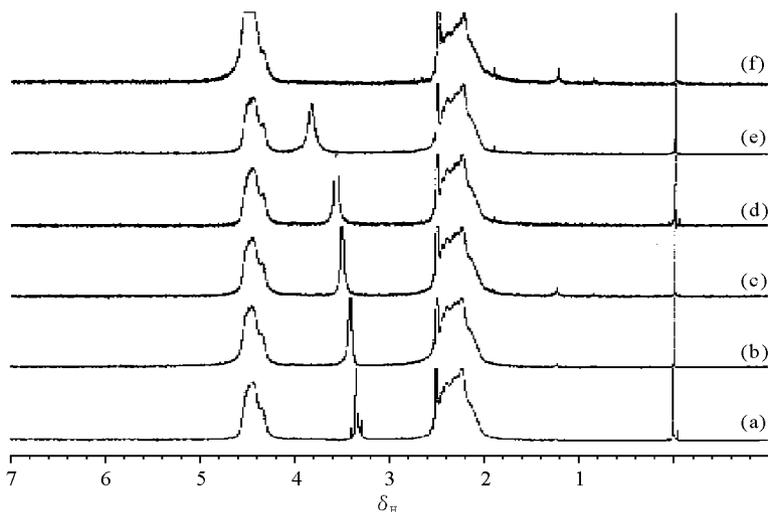
2 结果与讨论

2.1 经⁶⁰Co γ 射线辐照后 PVC 树脂的变色反应与¹H NMR 谱分析

PVC 树脂随着辐射剂量的增加, 其颜色由白色逐渐加深, 当剂量达到 2.8×10^5 Gy 时, 变为红褐色. 该树脂颜色变化表明 PVC 经辐照后, 其大分子主链上发生了部分分子内的脱 HCl 反应, 在大分子主链上生成了少量的共轭双键, 因而导致了树脂颜色的变化. 为了考察 PVC 在⁶⁰Co γ 射线辐照后其大分子链结构的变化, 我们测试了 PVC 的¹H NMR 谱, 如图 1 所示.

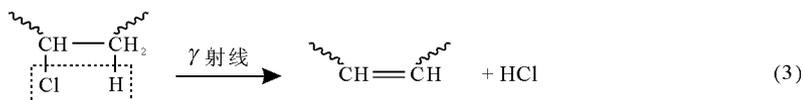
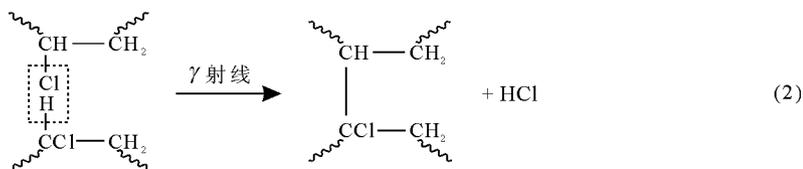
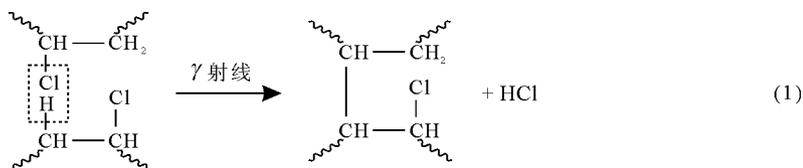
从图 1 中可以看出, PVC 主链上 -CH 和 -CH₂ 基团的质子峰化学位移分别位于 δ_{H} 4.48 和 δ_{H} 2.24, 随着辐射剂量的增加, 其化学位移未发生明显变化, 而 DMSO 溶剂中 H₂O 质子峰的化学位移(δ_{H} 3.30)处则发生了明显的变化. 随着辐射剂量的增大, 水质子峰逐渐向低场方向移动, 最后与 -CH 基的质子峰重合. 这是由于在⁶⁰Co γ 射线辐照后 PVC 主链上可能发生了大分子链间或大分子链内的脱 HCl 反应, 这些吸附于树脂中的 HCl 与溶剂中水发生水合作用形成水合酸. 随着辐照剂量的逐渐增大, 脱出的 HCl 增多, 样品溶液酸性逐渐增强. 同时在 HCl 与溶剂中微量水之间还发生着快速的质子交换.



图 1 不同辐照剂量下聚氯乙烯的 ^1H NMR 谱Fig. 1 ^1H NMR spectra of PVC solution before and after irradiation(a) 0 Gy, (b) 5×10^3 Gy, (c) 2×10^4 Gy, (d) 5×10^4 Gy, (e) 1.7×10^5 Gy, (f) 2.8×10^5 Gy

由于交换反应, 导致 H_2O 质子峰变宽并逐渐往低场方向移动, 最后在剂量为 2.8×10^5 Gy 时与 $-\text{CH}$ 质子峰重合在一起。

由此我们可以推出 PVC 树脂经 ^{60}Co γ 辐射后脱 HCl 的机理可能有分子间和分子内脱出之别, 有如下 3 种脱出方式:



PVC 树脂经 ^{60}Co γ 射线辐照后, 这 3 种脱 HCl 的方式可能同时存在. 随着辐射剂量的增加, PVC 主链上 HCl 的脱出主要以 (3) 式为主. 由于双键的增加, 引起了树脂的变色反应和其 ^1H NMR 谱中水峰的移动. 分子间脱出 HCl 使聚合物的分子量增大, 而分子内脱 HCl 则使聚合物的分子量有变小的趋势.

2.2 ^{60}Co γ 射线辐照后的 PVC 在 DMSO 溶液中的大分子运动

由于核磁共振弛豫参数具有主链微结构的依赖性, 因此可用来表征大分子的链段运动. 特别是自旋-自旋弛豫时间 (T_2) 可用于表征大分子链的低频和甚低频的分子运动.

因此我们考察了 PVC 在 ^{60}Co γ 射线辐照后, 其大分子链上 $-\text{CH}$ 与 $-\text{CH}_2$ 质子的 T_2 值与辐射剂量的关系. 结果如表 1 所示.

表 1 在不同辐照剂量下聚氯乙烯质子的 T_2 值

Table 1 T_2 of protons of PVC after irradiation

Dose(Gy) $\times 10^3$	T_2/ms	
	$-\text{CHCl}$	$-\text{CH}_2$
0	22.3	8.3
5	22.8	15.5
20	24.3	16.8
50	24.8	17.7
175	27.5	19.4
280	15.4	20.5

由表 1 可以看出, 在 DMSO 溶液中随着辐照剂量的增加, PVC 主链上 $-\text{CH}_2$ 基团的 T_2 值逐渐变长. 这表明 PVC 主链上以分子间脱 HCl 为主, 使 $\begin{matrix} \sim\sim\sim\text{CH}-\text{CH}_2\sim\sim\sim \\ | \\ \sim\sim\sim\text{CH}-\text{CHCl}\sim\sim\sim \end{matrix}$ 链段相对含量占据主要优势并由此使得 $-\text{CH}_2$ 运动相对变慢. 在辐射剂量为 2.8×10^5 Gy 之前, PVC 以大分子链间脱 HCl 为主, 使得 $-\text{CHCl}$ 的 T_2 值较辐照前略有增长. 当辐射剂量达到 2.8×10^5 Gy 时, PVC 以大分子链内脱出 HCl 为主, 形成部分 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 结构, 这直接影响 $-\text{CHCl}$ 质子运动, 表现为 T_2 减小. 因此 $-\text{CHCl}$ 和 $-\text{CH}_2$ 基团质子的 T_2 值变化反映出辐射剂量对 PVC 脱出 HCl 方式的影响.

2.3 PVC 树脂辐照前后的 IR 光谱分析

图 2 为 PVC 树脂 γ 射线辐照前后的 IR 光谱图.

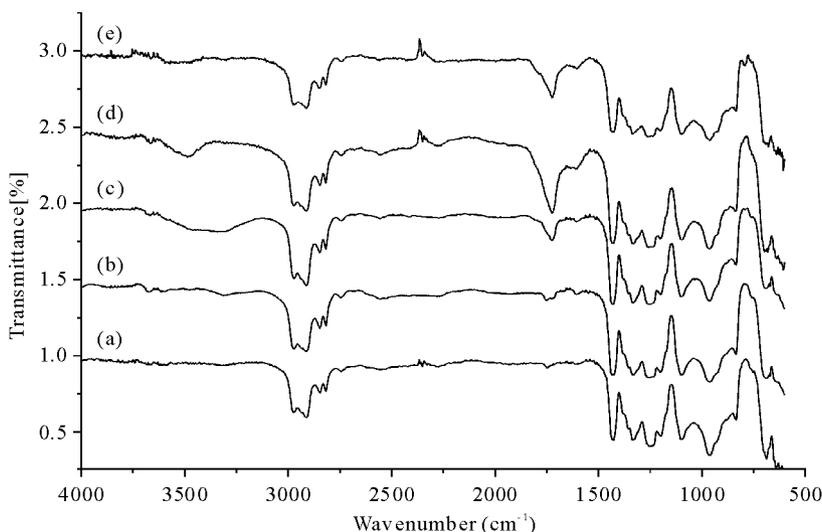


图 2 聚氯乙烯辐照前后的 IR 光谱图

Fig. 2 IR spectra of PVC before and after irradiation

(a) 0 Gy, (b) 2×10^4 Gy, (c) 5×10^4 Gy, (d) 1.7×10^5 Gy, (e) 2.8×10^5 Gy

由图 2 可见, PVC 树脂经 ^{60}Co γ 辐照前后, 其大分子主链上的 C-H 振动吸收峰均位于 2910 cm^{-1} 左右. 同时在 PVC 树脂 γ 射线辐照后的 IR 光谱图上还出现了一 OH 基和一 COOH 羧基吸收峰, 它们分别位于 3500 cm^{-1} 和 1723 cm^{-1} 附近. 随着辐照剂量的增加, 一 COOH 羧基吸收峰逐渐增强. 这表明经 ^{60}Co γ 辐照后 PVC 主链上不但发生了分子内脱 HCl 的反应形成了部分双键, 而且这些不稳定的双键还与氧发生了氧化反应生成了一 OH 基并最终氧化成了一 COOH 基. 这些一 COOH 羧基的存在表明了 PVC 树脂在 ^{60}Co γ 辐射效应以辐射裂解氧化反应为主.

2.4 PVC 树脂 ^{60}Co γ 射线辐照后的 ^{13}C NMR 谱

图 3 为 PVC 树脂经 ^{60}Co γ 射线辐照后的 ^{13}C NMR 谱.

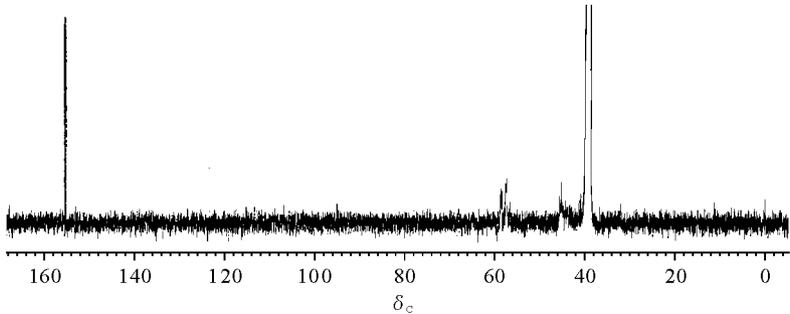


图 3 在 2.8×10^5 Gy 的射线辐照后聚氯乙烯的 ^{13}C NMR 谱

Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of PVC after γ irradiation at 2.8×10^5 Gy dose

由图 3 可见, ^{60}Co γ 射线辐照后 PVC 树脂的 ^{13}C NMR 谱上也出现了羧酸的一 C=O 峰, 从低场到高场各碳峰的化学位移归属如下, 一 C=O 基团位于 δ_c 155.5, 一 CH 基出现了 2 个碳峰, 分别位于 δ_c 58.6 和 δ_c 57.5, 它们代表了主链上一 CH 的不同连接方式. 一 CH₂ 位于 δ_c 45.1, 溶剂碳峰位于 δ_c 39.8. PVC 树脂经 ^{60}Co γ 射线辐照后的 ^{13}C NMR 谱上出现了较强的羧酸羧基的事实与图 2 中 IR 光谱测得羧基的存在, 再次表明了随着辐照剂量的增加, PVC 树脂不但存在着脱 HCl 反应而且还存在着氧化反应, 这显然与辐照管中存在着限量的氧浓度有关. 另外由于羧基处于大分子长链的端基运动状态较好, 故表现出一 C=O 基团的碳峰较窄.

2.5 γ 辐照 PVC 在不同溶剂条件下的 ^1H NMR 谱比较和分析

图 4 中(1)和(2)分别是经 γ 辐照的 PVC 在纯 DMSO 溶剂以及邻二氯苯 + 10% DMSO 组成的混合溶剂中的 ^1H NMR 谱局部扩展图.

由图 4 可见, 经 γ 射线辐照的 PVC 在不同溶剂中的 ^1H NMR 谱, 其主链上一 CHCl 和一 CH₂ 的峰形有所变化. 在纯 DMSO 溶剂中是两组钝峰, 分辨率较差. 而在邻二氯苯 + 10% DMSO 溶剂中则是表现为分辨率较好的两组多重峰. 这一方面是 ODCB 溶液中由于溶剂的各向异性效应对聚合物链运动的影响, 另一方面则表明聚合物链在不同溶剂中“伸展”状态的差异, 致使 PVC 主链上不同的序列结构表现出不同的化学位移. 另外, 在图 4(1)中可见 δ_{H} 3.3~4.1 处的峰强度逐渐减弱, 这是由于随着辐照剂量的增大, 脱出的 HCl 增多, 溶液酸性增强, 导致水分子与一 CHCl 质子交换加速并向低场方向移动.

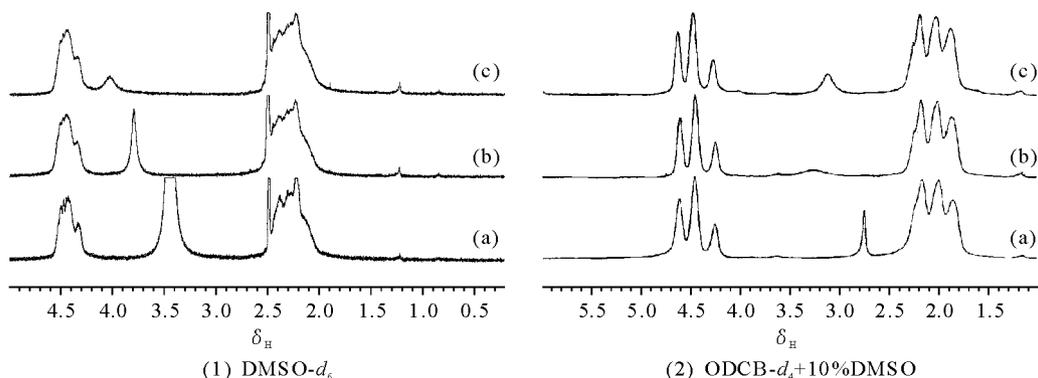


图 4 聚氯乙烯 γ 辐射前后的局部放大 ^1H NMR 谱

Fig. 4 ^1H NMR spectra of PVC after γ irradiation in $\text{DMSO-}d_6$ and $\text{ODCB-}d_4+10\%\text{DMSO}$

(a) 0 Gy, (b) 1.7×10^5 Gy, (c) 2.8×10^5 Gy

表 2 是 γ 射线辐照 PVC 在邻二氯苯 + 10% DMSO 溶剂中辐射剂量与 T_2 的关系。

表 2 γ 辐射前后聚氯乙烯质子的 T_2 值

Table 2 T_2 values of PVC after radiation by ^{60}Co γ in $\text{ODCB} + 10\% \text{DMSO-}d_6$

Dose 10^5 (Gy)	T_2 /ms					
	-CHCl(δ)			-CH ₂ (δ)		
	4.85	4.70	4.49	2.41	2.24	2.09
0	28.0	29.2	22.3	24.20	18.0	22.40
1.7	26.60	29.0	22.6	25.10	20.0	25.30
2.8	26.0	28.1	22.2	25.14	20.60	23.90

由表 2 可见, 在 ODCB 溶液中随着辐射剂量的增加, PVC 主链上的 3 个不同序列结构 -CH₂ 和 -CHCl 质子峰, 其 T_2 值的变化不甚明显. 这表明在较大的辐射剂量下虽然存在着主链的断裂使聚合物分子量有所降低, 但聚合物的弛豫由链段的运动所支配, 与聚合物的链长无关, 因而 T_2 值的变化并不显著. 与表 1 比较, 聚氯乙烯质子的 T_2 值在不同溶剂中的差异, 则再次反映出溶剂的各向异性和大分子链“卷曲”状态的的不同并由此影响了大分子的链段运动。

参考文献:

- [1] Rao P V, Kaushik V K, Bhardwaj I S. Microstructural studies on UV-degraded poly(vinyl chloride) by nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Eur Polym, 1995, 31(4): 341-345.
- [2] Hu Fu-min(胡福敏), Feng Wen(冯文), Qiu Jia-ji(邱加吉). A research on radiation crosslinking of polyvinyl chloride(聚氯乙烯辐射交联的研究)[J]. Radia Reser Radia Proce(辐射研究与辐射工艺学报), 1994, 12(3): 146-150.
- [3] Bao Yun-zhong(包永忠), Wen Xue-zhi(翁学志), Huang Zhi-ming(黄志明). Molecular structure of poly vinyl chloride resin prepared by a new heterogeneous polymerization process(由一种新型非均相聚合方法制备的聚氯乙烯)

乙烯的分子结)[J]. Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 2003, 24(9): 1 727—1 729.

- [4] Maria Inês Bruno Tavares. Carbon-13 high resolution solid state NMR study of poly(vinyl chloride)[J]. Polym Test, 1997, 16: 271—275.
- [5] Mcgrath K J, Ngai K L, Roland C M. A comparison of segmental dynamics in polymer by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy[J]. Macromolecules, 1995, 28: 2 825—2 830.
- [6] Zhu Zhi-yong(朱志勇), Zhang Yong(张勇), Zhang Ying-xi(张隐西). Radiation crosslinking of PVC(聚氯乙烯的辐射交联)[J]. J Shanghai Jiaotong University(上海交通大学学报), 1999, 33(2): 233—236.

The Effects of Irradiation on Polyvinyl Chloride Studied by NMR

YAN Xiu-ling², ZHAO Xin^{1,3*}, TANG jun¹, SUN Wan-fu¹

(1. The Center of Analysis and Measurement, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;

2. Normal College of Yili, Yili 835000, China;

3. State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics

(Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences), Wuhan 430071, China)

Abstract: The effects of ^{60}Co irradiation on polyvinyl chloride(PVC) resin were studied by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, proton spin-spin relaxation time (T_2) measurement and FT-IR spectroscopy. The results indicated ^{60}Co irradiation induces degradation in PVC resin. T_2 of the protons in $-\text{CH}_2$ was found to increase with the irradiation dose, and this can be attributed to the fact that T_2 of $-\text{CH}_2$ protons is mainly determined by low frequency and long range motion of the chain, and is insensitive to short range segmental motion in the polymer structure. The results of ^{13}C NMR measurements showed that ^{60}Co rays irradiation causes oxidization of the polymer, as indicated by the appearance of carbonyl signals.

Key words: NMR, PVC, FT-IR, spin-spin relaxation time

* Corresponding author: Zhao Xin, Tel:0991-8582137, E-mail:zhaoxin@xju.edu.cn.