

聚醚酰亚胺(YS-30)链结构的 1D 和 2D NMR 谱分析

周子南 孙振华 吴盛容 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 130022)

高新凤 孝延文 吴亦洁

(中国科学院长春应用化学研究所核磁共振实验室, 长春 130022)

摘 要

聚醚酰亚胺(YS-30)是一种可溶性的聚酰亚胺。本文对它的 ^{13}C NMR 谱, ^1H NMR 谱和 COSY 谱进行了研究。经过分析, 对 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 谱作出了归属, 确认了聚醚酰亚胺的链结构。

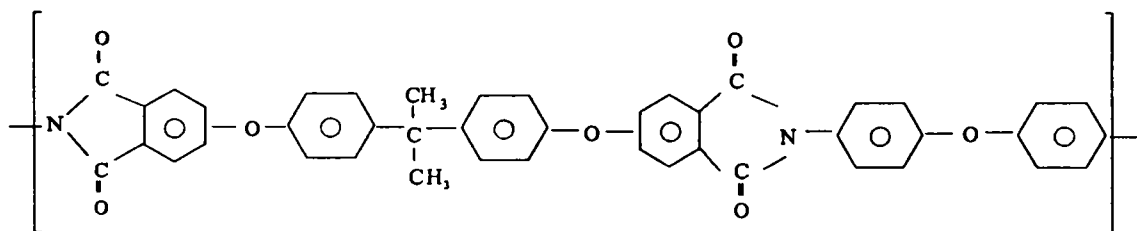
关键词 聚醚酰亚胺, 链结构, 核磁共振, 化学位移相关谱

聚酰亚胺是一种中性能极其优异的高性能树脂, 它在航天、航空、电子等领域有着广泛的用途。自 60 年代末起对聚酰亚胺的合成、结构和性能进行了大量的研究^[1-3]。然而大多数聚酰亚胺都是不溶的, 链结构的表征很难进行^[4]。因此, 人们往往从合成反应的过程来推测聚酰亚胺的分子结构^[1]。这样做难免错误。为此, 研究的兴趣转向可溶性聚酰亚胺, 以期取得聚酰亚胺链结构直接的实验数据。

YS-30 聚醚酰亚胺是一种可溶性的缩聚高分子。在本工作中应用核磁共振波谱的 1D 和 2D NMR 技术对它的链结构进行了研究。

实 验 部 份

可溶性聚醚酰亚胺(YS-30)为上海合成树脂研究所的产品, 其分子链以邻苯二甲酸酐为端基, 按合成反应推测其分子结构应是:



用于 NMR 测试的样品被溶于 CDCl_3 中, 浓度为 5–15% (w/v), $\phi 5$ 样品管, 以 CDCl_3 中线或 TMS 为内标.

分析仪器为 Varian Unity 400 NMR 波谱仪.

^{13}C NMR 谱实验条件是观察频率 100.577MHz, 谱宽 20 000Hz, 数据点 26 688, 脉冲间隔 5.67 s, 累加 1 154 次, 是反转门控去偶实验, 同时进行了 DEPT 实验, 脉冲间隔 5.667 s, 累加 32 次.

^1H NMR 谱实验条件是观察频率 399.952MHz, 谱宽 3 900Hz, 数据点 16 384, 单次采样, 同时做了同核去偶实验.

COSY 谱 (绝对值谱): H–H COSY 谱, 谱宽 500Hz, 数据点: f_2 512 填零至 1024; f_1 64 填零至 512. 脉冲间隔 2s, 累加 16 次. 窗函数均为正弦钟 (Sinebell). 谱图经对称化处理. 总的实验时间为 45 min. C–H COSY 谱, 谱宽: f_2 2 550Hz; f_1 530Hz. 数据点: f_2 1 024; f_1 64 填零至 128. 脉冲间隔 2s, 累加 32 次. 窗函数: f_2 相移正弦钟; f_1 正弦钟. 总的实验时间 1h 20 min.

结 果 与 讨 论

一、聚醚酰亚胺 (YS-30) 的 ^{13}C NMR 谱

图 1 是 YS-30 的 ^{13}C NMR 谱. 在图 1 中, 溶剂峰 (CDCl_3) 的高场方向有两个脂碳

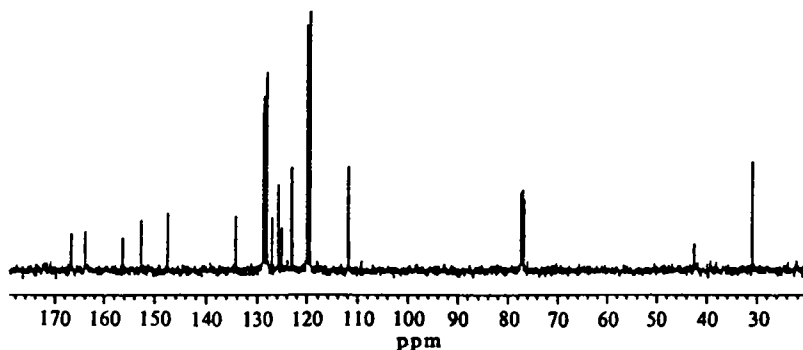


图 1 聚醚酰亚胺 (YS-30) 的 100MHz ^{13}C NMR 谱

Fig.1 The 100MHz ^{13}C NMR spectrum of Polyetherimide (YS-30)

峰. 与聚酰亚胺的化学结构相比, 它们只能是伯碳(甲基)和季碳的贡献. 再从两峰强度之比与化学结构中的 2/1 的关系来看, 化学位移 30.92ppm 的谱峰无疑属于甲基. 季碳峰的化学位移则是 42.45ppm. 这里脂碳峰的归属为图 2 DEPT 谱所证实. 在低场最远的地方有一对重叠的双峰, 化学位移分别是 166.72 和 166.76ppm. 这与分子链中邻苯二甲酰亚胺的两个羧基碳相对应, 化学位移细微的差异表示了结构上不对称因素的影响.

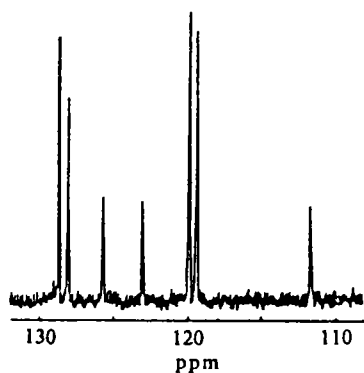


图 2 聚醚酰亚胺(YS-30)的 DEPT 谱中 CH 部分
 ^{13}C NMR 谱

Fig.2 The DEPT spectrum (CH part) of Polyetherimide (YS-20)

图 1 中剩下的谱峰从 110ppm 至 165ppm 的 55ppm 范围内 14 个峰属于芳碳. 在分子链中有三种类型的苯环, 它们分别是双酚 A 型, 二苯醚型和邻苯二甲酰亚胺型. 按照碳的类型来划分, 芳碳中仅有叔碳和季碳, 以峰强度而论, 双酚 A 型与二苯醚型中叔碳峰的强度二倍于其它峰, 也二倍于季碳. 基于此化学位移靠近 120ppm 和 129ppm 的两组双峰必然与邻苯二甲酰亚胺结构无关, 是双酚 A 结构和二苯醚结构中叔碳的贡献. 图 2 中是 YS-30 的 DEPT 谱. 在芳碳范围内剩下的 7 个峰中包括上述两对双峰, 他们的位置相对在高场方向. 同时还表明, 除去 7 个叔碳峰还有 7 个季碳峰. 它们中的大多数在低场一侧, 只有两个季碳峰(124.87 和 126.92ppm)与叔碳峰相交错.

二、聚醚酰亚胺(YS-30)的 ^1H NMR 谱

图 3 是 YS-30 的 ^1H NMR 谱(芳氢部分). 实际上在高场方面还有一个强峰, 它是属于双酚 A 型中的甲基质子的, 因为归属已经解决, 这里就不再考虑了. 在图 3 中除去化学位移为 7.26ppm 的溶剂峰以外, 一共有四组峰. 从左到右 1,3,4 组是双重峰, 而第 2 组是多重峰. 从积分值来看四组峰的强度比约为 1:4:1:1. 它意味着至少有 7 个质子与芳环上的叔碳对应. 这一分析与上一节讨论 ^{13}C 谱的结果是一致的. 再来看 J-耦合, 在三种类型的苯环中都存在着相邻芳碳上的 $^3J_{\text{HH}}$ 耦合. 这一点由 8.7Hz 的耦合常数可以说明. 另一方面, 这些偶合作用都属于 AB 体系. 因此从整个 ^1H NMR 谱来看与之耦合的质子峰理应重迭在第 2 组峰之中. 除此而外, 第 2 组峰中还应包含一个单质子峰.

要搞清楚 $^3J_{\text{HH}}$ 邻碳耦合的情况, 须借助于质子的同核去偶. 照射图 3 中的第 4 组峰, 除去相应质子之间的 $^3J_{\text{HH}}$ 耦合. 结果是第 2 组峰中右侧双峰因去偶而变成一个较强单峰. 这就证明它们处在于邻碳双质子的位置上. 用同样的方法可以查清其余的 $^3J_{\text{HH}}$ 耦合对. 但由于第 2 组峰重叠十分严重, 4 个质子峰中除去高场的一个双峰已明确归属以外, 余下的两个双峰和一个单峰归属还不够清楚, 更不用说弄明白相应的碳氢联系.

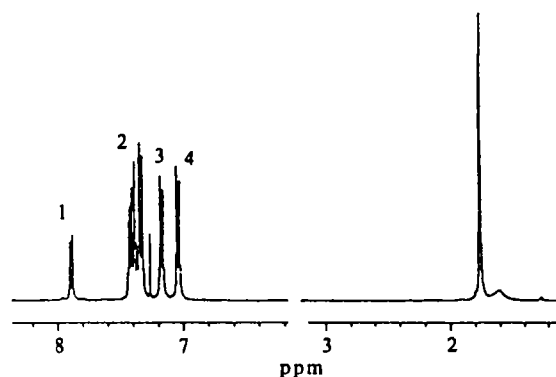


图 3 聚醚酰亚胺 (YS-30) 的 ^1H NMR 谱 (芳氢部分)

Fig.3 The 400MHz ^1H NMR spectrum of Polytherimide (YS-30) (aromatic hydrogen part)

三、聚醚酰亚胺 (YS-30) 的 COSY 谱

为了解决 ^1H 谱的归属和搞清 C-H 之间的联系,进行了化学位移相关谱 (COSY) 的实验^[9]. 图 4 是 YS-30 的 H-H COSY 谱. 为了便于说明问题,从低场到高场 7 个质子峰排序为 A-G. 在图 4 的 COSY 谱中,对角线上的各峰与上部的 1D 谱一致. 而 7.26ppm 处是溶剂的贡献,在前面已经指出. COSY 谱中有三对交叉峰十分明显,这是 $^3J_{\text{HH}}$ 耦合的明证. 根据交叉峰可以确认质子间的耦合关系是 $\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{D}$, $\text{H}_\text{C}-\text{H}_\text{F}$ 和 $\text{H}_\text{E}-\text{H}_\text{G}$. H_B 没有 $^3J_{\text{HH}}$ 耦合. 在 H_B 至 H_E 之间, COSY 谱还给出了更多的信息. 结合上部的 1D 谱来看, H_C , H_E , H_F 和 H_G 的强度二倍于 H_A , H_B , 和 H_D . $\text{H}_\text{C}-\text{H}_\text{F}$ 对是典型的 AB 体系,分裂的双峰强度呈“里强外弱”. 但又不是弱耦合体系. $\text{H}_\text{E}-\text{H}_\text{G}$ 对也应该表现出同样的特征. 但 H_E 呈“里弱外强”. 这是它部分与 H_D 重迭所致. 由于 H_D 的强度低,所以在 COSY 谱上只出现两个小的对角峰. 而其中一个又与 H_E 峰重迭,需要仔细辨认. 十分有趣的是 H_B 与 H_D 之间的远程耦合 (W 型) 也在 COSY 谱中反映出来. 这些信息在 COSY 谱上像个小蜜蜂. H_B 峰像个蜜蜂的头. 远程耦合的峰一排两个,两侧共四个构成蜜蜂的双翼. 这个信息很重要. 因为 H_B 是单质子,自然属于邻苯二酰亚胺中一个孤立的叔碳. 现在通过 $\text{H}_\text{B}-\text{H}_\text{D}$ 之间的远程耦合,就能断定 H_A , H_D 和 H_B 一样,同在邻苯二酰亚胺的芳环上. 其位置如下所示. 余下的 H_C , H_F 和 H_E , H_G , 谁在二苯醚芳环上? 谁在双酚 A 的芳环上还没有得到回答.

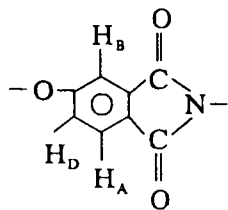


图 5 是 YS-30 的 C-H COSY 谱。F₁ 的 ¹H NMR(6.9 ~ 8.0ppm); F₂ 是 ¹³C NMR (112 ~ 130ppm)。图 5 中的 7 个峰代表 7 个叔碳和与它们相连接的质子。为了叙述的方便,按 ¹³C 谱中由低场到高场的顺序编号为 1 ~ 7。

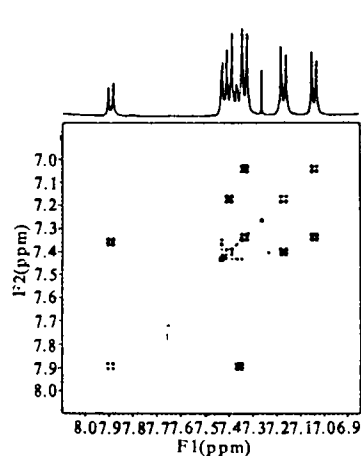


图 4 聚醚酰亚胺 (YS-30) 的 H-H COSY 谱

Fig.4 The H-H COSY spectrum of Polyetherimide (YS-30)

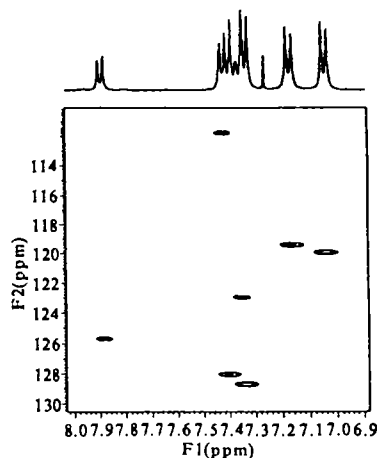


图 5 聚醚酰亚胺 (YS-30) 的 C-H COSY 谱

Fig.5 The C-H COSY spectrum of Polyetherimide (YS-30)

这样根据图 5 就可以给出 C-H 关系来:

C_1-H_C , C_2-H_E , C_3-H_A , C_4-H_D , C_5-H_F , C_6-H_G 和 C_7-H_B

四、叔碳、季碳谱和质子谱的归属

迄今为止,在芳碳和芳氢中仅归属了邻苯二酰亚胺结构中的叔碳(C_3 , C_4 , C_7)和质子(H_A , H_B , H_D)。其中的季碳还没有涉及。在双酚 A 和二苯醚结构中,包括季碳在内所有芳碳和芳氢都还没有最后确认。从 NMR 技术来说运用 COLOC 或二维 INADEAUQTE 实验可以做到这一点,只是要花相当多的机时。本文利用苯环单取代基的取代参数^[6]进行计算,处理叔碳谱和季碳谱的归属。表 1 给出了聚醚酰亚胺叔碳(芳)的 ¹³C 谱数据和计算化学位移。

表 1 叔碳(芳)化学位移的实验值和计算值

Tab.1 The chemical shifts of tertiary carbons (aromatic):
experimental and empirically predicted values

No	1	2	3	4	5	6	7
实验值	128.67	128.01	125.66	122.92	119.91	119.39	111.75
计算值	120.1	125.1	127.1	120.8	117.5	117.1	115.2

将表 1 中的实验值和计算值作比较,叔碳 4-7 是一致的;1-3 大小顺序则正好相反。但是有 C-H COSY 谱提供的依据,在同种芳环中分对直接进行比较,归属还算是成

功的。

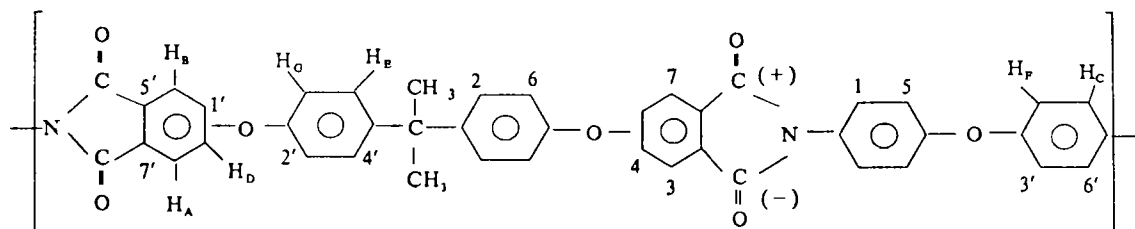
如果说利用苯环单取代基的取代参数处理叔碳谱表现了较大的局限,那么对季碳谱的归属则是相当成功的。表 2 给出了聚醚酰亚胺季碳(芳)的 ^{13}C 谱数据和计算化学位移。

表 2 季碳(芳)化学位移的实验值和计算值

Tab.2 The chemical shifts of quaternary carbons (aromatic):
experimental and empirically predicted values

No	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'
实验值	163.73	156.22	152.56	147.48	134.08	126.92	124.87
计算值	159.6	153.3	151.7	144.0	132.0	131.3	125.4

至此 YS-30 的芳碳谱得到了圆满的归属。在此基础上,质子 H_C , H_E , H_F 和 H_G 的归属也都得到了确认。前面曾经提到邻苯二酰亚胺结构中的两个羰基碳化学位移分别是 166.72(+) 和 166.76(-)ppm。但是没有给以区分。根据苯环被取代后芳碳化学位移的交替变化规律,可以作以下的指认(见下图)。加上前面对脂甲基和季碳的归属,就对 YS-30 的 ^{13}C NMR 谱和 ^1H NMR 谱的所有谱峰作出了归属。关于芳碳,芳氢和羰基碳的归属标示在下图中。



参 考 文 献

- 1 Bessonov M I, Koton M M, Kudryavtsev V V, Laius L A. Polyimides: Thermal Stable Polymers. New York: Consultants Bureau, 1987
- 2 Sroog C E. J Polym Sci. Macromol Rev. 1976, 11: 161
- 3 Hergenrother P M. Polymer J, 1987, 19: 73
- 4 Ishida H, Wellinghoff S T, Baer E, Koenig J L. Macromolecules, 1980, 13: 826
- 5 袁祖文, 裴奎奎. 核磁共振波谱, 北京: 科学出版社, 1989
- 6 沈其丰. 核磁共振碳谱, 北京: 北京大学出版社, 1983

THE ANALYSIS OF ONE AND TWO DIMENSION SPECTRA OF POLYETHERIMIDE (YS-30)

Zhou Zinan, Sun Zhenhua, Wu Shengrong and Feng Zhiliu

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, The Chinese Academy of Sciences,
Changchun 130022)

Gao Xinfeng, Xiao Yanwen and Wu Yijie

(NMR Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022)

Abstract

Polyetherimide (YS-30) is one of the soluble polyimides. This paper presents the results of our study on its ^{13}C NMR, ^1H NMR, H-H COSY and C-H COSY spectra. On this basis the assignments of these spectra are very satisfactorily obtained. Hence the chain structure of the polymer has been recognized clearly.

Key words Polyetherimide, Chain structure, NMR spectroscopy, Chemical shift correlation spectroscopy.