

# 聚对苯二甲酸乙二酯-聚四亚甲基 醚多嵌段共聚物的结构特征\*

陈传福 汪月定 程友青 吴美琰

(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

本文通过红外光谱、DSC 和电镜等手段阐明了聚对苯二甲酸乙二酯-聚四亚甲基醚多嵌段共聚物的聚集态结构,特别是采用核磁共振法测定了嵌段比例和序列分布。

聚酯-聚醚多嵌段共聚物具有良好的物理机械性能,用途较为广泛,引起了很多研究者的兴趣<sup>[1,2]</sup>。这类结晶型嵌段聚合物聚集态结构同力学性能关系的研究,已有不少报导<sup>[3-5]</sup>。然而,探讨嵌段结构特征方面的报道,还比较少。Boussius<sup>[6]</sup>等曾采用<sup>1</sup>H-核磁共振测得聚对苯二甲酸丁二酯-聚四亚甲基醚嵌段共聚物(PBT-PTMG)的嵌段比例。Gil-ding等<sup>[7]</sup>曾采用<sup>13</sup>C-核磁共振测得聚对苯二甲酸乙二酯-聚二亚甲基醚嵌段共聚物(PET-PEG)嵌段比。

本文通过红外光谱(IR),差热扫描量热(DSC),核磁共振(NMR),X-光衍射和透射电子显微镜等手段,对聚对苯二甲酸乙二酯-聚四亚甲基醚低硬链段含量的嵌段共聚物(PET-PTMG)进行了聚集态和嵌段特征方面的研究。

## 实 验 部 分

### 样品的制备

嵌段共聚物经熔融缩聚法制得,具有硬链段聚酯重量含量为21.2%,熔点181-183°C,聚醚分子量1923,特性粘数 $[\eta] = 2.11$  (0.5% 间甲酚, 30°C),硬链段:软链段(克分子) = 2.86:1。

### 仪器及测试方法

差热扫描量热:日本理学 TG-2000, 不锈钢高压密封池,升温速度10°C/分,样品先熔融淬火,然后在120°C下退火3小时,重量10毫克。

红外光谱:PERKIN-Elmer 180 氯化钠晶体涂片,全扫描。

核磁共振:<sup>1</sup>H-NMR, Varian XL-100MHz, 溶剂 CDCl<sub>3</sub>, 浓度8%, 室温,扫描宽度1000Hz, 内标 TMS; <sup>13</sup>C-NMR, Varian XL-100MHz, 溶剂 CDCl<sub>3</sub>, 饱和溶液,采样时间

\* 1982年4月22日收到。

0.5 秒, 谱宽 5500Hz, 真实谱宽 5646Hz, 脉冲间隔 0.9 秒, 脉冲宽度 9 微秒, 累加次数 10 K.

X-光宽角衍射: 东德 HZG-4D X-光衍射仪, 辐射  $\text{CuK}\alpha$ , Ni 滤波, 强度 40KV, 25 mA, 扫描速度  $2^\circ/\text{分}$ , 放大倍数 44, 衰减 0.18. 压片样品厚度 2 毫米, 在  $120^\circ\text{C}$  退火 3 小时.

透射电镜: 日本日立公司 H-500, 电压 1000 千伏, 1% 聚合物氯仿溶液, 浇注并使溶剂挥发极慢的情况下成膜, 再用 0.2% 磷酸银水溶液进行 20 分钟染色, 后清洗干燥, 并在  $120^\circ\text{C}$  氮气保护下退火 0.5 小时.

## 结果与讨论

### 聚集态结构

通过酯交换, 缩聚反应得到聚酯-聚醚多嵌段共聚物, 其反应过程是与两链段的相容性密切相关<sup>[8]</sup>见图 1. 将共聚物进行红外光谱鉴定, 酯键基团  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  特征吸收峰在

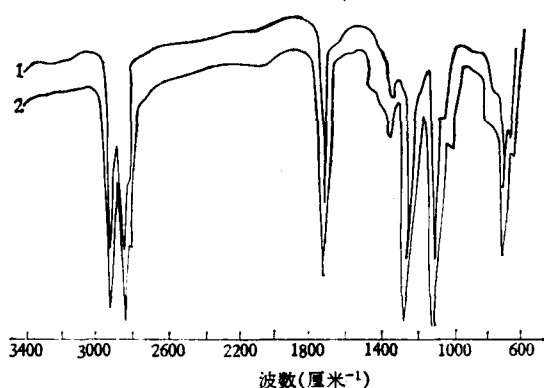


图 1 聚对苯二甲酸乙二酯-聚四亚甲基醚多嵌段共聚物的红外光谱  
1 PET(21)-PTMG; 2 PET(30)-PTMG

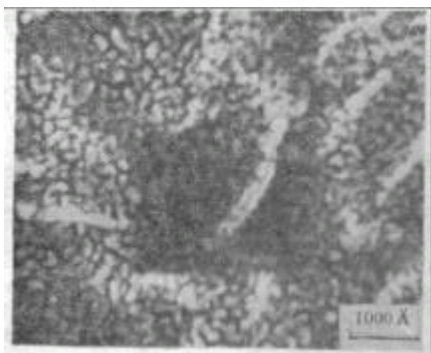


图 2 PET(30)-PTMG 的透射电镜照  
相放大 100000 倍

$1716 \text{ 厘米}^{-1}$ 和  $1270 \text{ 厘米}^{-1}$ , 醚键在  $1120 \text{ 厘米}^{-1}$ . 充分表明嵌段共聚物呈现酯、醚键结构特征.

这种嵌段共聚物, 其聚集态结构, 在透射电镜中呈现两相结构, 如图 2 所示.

由于溶液成膜, 溶剂挥发极慢, 相分离较完全, 这样, 从电镜图上可以清楚地观察到的亮区为聚酯链段结晶相微区, 而暗区为软链段聚四亚甲基醚无定型区, 在硬链段微区中, 我们曾通过偏光显微镜可观察到硬链段聚酯的两种球晶结构, 并经薄层层析分离而得到两种主要成分<sup>[8]</sup>. 同时, DSC 热分析表明具有两个结晶的吸热峰, 这是由于聚酯-聚醚嵌段共聚物的组成不均匀性以及结晶过程的分聚现象引起的<sup>[9]</sup>. 如图 3.

从朱丽兰<sup>[10]</sup>所得的电镜照片中可以清楚地看到硬链段结晶微区存在两种结晶形式: 一种是片晶堆砌而成球晶, 其直径在  $20-30 \mu\text{m}$ ; 另一种是放射状的产生黑十字消光球晶结构, 其直径  $10 \mu\text{m}$ .

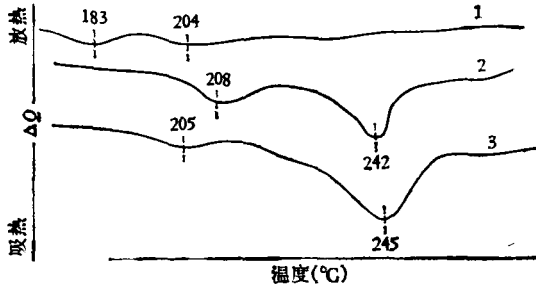


图3 聚酯-聚酯 (PET-PTMG) 的 DSC 谱图

1 PET(21)-PTMG; 2 PET(30)-PTMG; 3 PET(70)-PTMG

对共聚物 PET-PTMG 进行 X-光宽角衍射, 计算表明硬链段聚酯结晶的微区的基本晶胞三个晶面参数同均聚酯结晶晶胞三个晶面参数甚为符合<sup>[11]</sup>。X-光宽角扫描谱图 (图 4), PET-PTMG 中聚酯硬链段微晶形态同未经热处理的粉末纯聚酯十分相似。这就表明, 尽管聚酯硬链段存在不同结晶形式。它的 X-光宽角衍射图是同均聚酯完全相同。

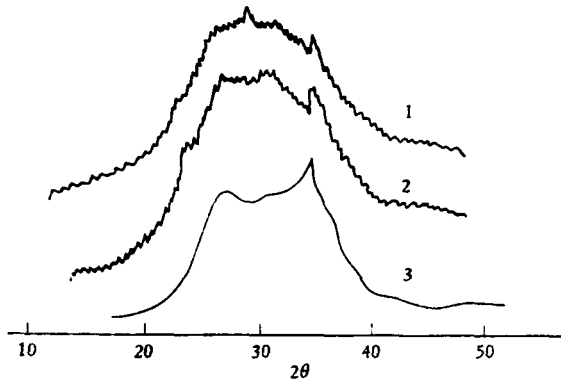


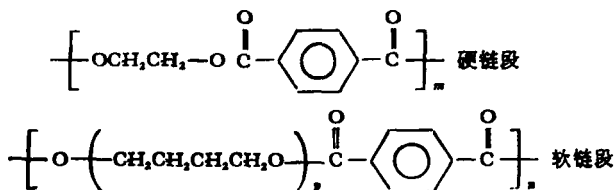
图4 聚酯-聚酯嵌段共聚物 X-光宽角扫描

1 PET(21)-PTMG; 2 PET(30)-PTMG; 3 PET(100)<sup>[11]</sup>

### 嵌段比例及序列分布

嵌段共聚物中, 硬链段含量的多少极大地影响到聚合物的硬度、模量、强度、抗磨、耐高温及耐溶剂性能, 而耐曲挠、弹性、耐低温等性能却与软链段含量密切相关。因此, 确定嵌段聚合物两嵌段比例, 是至关重要的。而核磁共振 (NMR) 是用来测定两嵌段比例的重要手段<sup>[12,13]</sup>。

聚对苯二甲酸乙二酯-聚四亚甲基醚多嵌段共聚物的结构式如下:



<sup>1</sup>H-NMR 谱图和 <sup>13</sup>C-NMR 谱图如下:

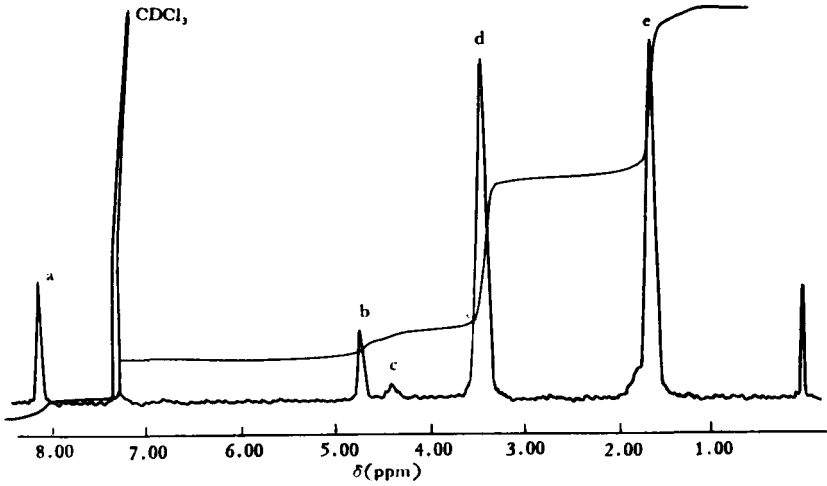


图5 PET(21)-PTMG 的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图

由图 5 和图 6 峰强度积分相对值,可以计算硬、软链段的比例。对于 <sup>13</sup>C-NMR 谱,由于不同碳原子特别是位于芳族碳和脂族碳原子,它们具有不同的弛予时间和 OeS (不同

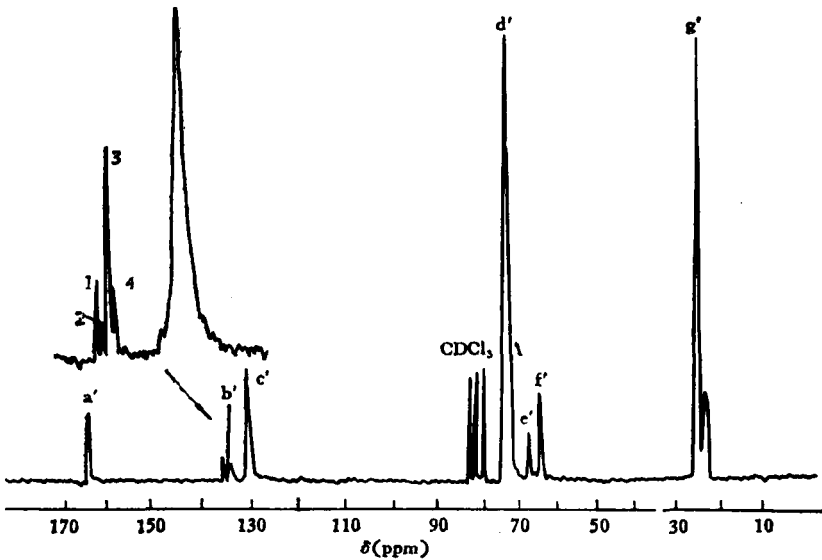


图6 PET(21)-PTMG

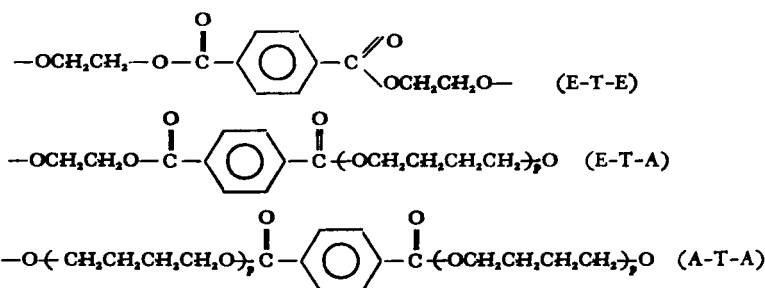
种类的 <sup>13</sup>C 核的共振讯号强度不同, 所以不能根据讯号来确定在芳族和脂族碳之间的数量关系)效应,所以,只能在芳族碳之间或脂族碳之间,进行相对定量比较。为此,我们按脂族碳峰强度计算的数据列于表 1。

从表 1 可知,通过核磁共振法测得的 PET(21)-PTMG 嵌段共聚物的嵌段比同理论投料计算值较为符合。同时,从 <sup>13</sup>C-NMR 图谱中可明显看到在碳谱中,处在 b' 类型碳分裂成四重峰,显示出四种不同的化学位移值,一般碳谱是质子噪声去偶的,同一芳环上季碳原子也不存在 OeS 效应,但由于它们所处的环境不同,会产生不同的磁屏蔽,导

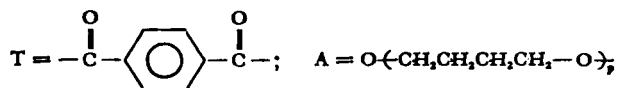
表 1 PET-PTMG 嵌段共聚物的嵌段比例

测试方法	硬 链 段		软 链 段		聚 醚 聚合度 P
	重量(%)	克分子(%)	重量(%)	克分子(%)	
实 验 值 <sup>1</sup> H-NMR	19.60	72.70	80.08	27.30	28.30
实 验 值 <sup>13</sup> C-NMR	20.73	73.68	79.27	26.32	27.00
理 论 值 (投料计算)	21.30	74.10	79.70	25.90	26.71

致不同的化学位移值。通过峰扩展,我们很容易计算出它们的相对峰强度。这里,我们参阅了 Richard 等人的报导<sup>[14]</sup>。确定了选取的 PET-PTMG 嵌段共聚物中存在的三素组序列结构。即为:



即: E =  $\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{O---}$ ;



列表 2 如下

表 2 对苯二甲酸酯中季碳的化学位移和共聚物序列分布

峰编号	三素组序列结构	化学位移 $\delta$ (ppm)	相对强度	归一化后几率分布 q(%)
3	E-T-E	134.20	16.10	55.2
1	E-T-A (E 侧)	134.85	5.90	38.3
4	A-T-E(A 侧)	133.85	5.32	
2	A-T-A	134.45	1.90	6.5

从序列上考虑, E-T-A 和 A-T-E 可以归并。然后,按归一化处理,得到表 2 中三素组序列分布值。此分布几率显然是正确的。因为在 PET-PTMG 多嵌段共聚物中,短链乙二醇聚酯硬链段单元占大部分,其次是长链聚醚二醇酯软链段单元,在混合共缩聚反应中,从统计观点看,由两个聚醚分子同时对苯二甲酸缩聚而相联的几率是存在的,硬链段的分布也是无规的。同时,根据共聚物无规度的定义:  $B = q(\text{E-T-A})/2q(\text{E}) \cdot q(\text{A})$ ,  $q(\text{E})$ ,  $q(\text{A})$  分别是乙二醇和聚四亚甲基醚的几率分布,则:

$$q(E) = q(E-T-E) + \frac{1}{2} q(E-T-A) = 0.744,$$

$$q(A) = q(A-T-A) + \frac{1}{2} q(E-T-A) = 0.256$$

所以  $B = 1.00$ , 是典型无规共聚物<sup>[12]</sup>, 因此, 用无规共缩聚方法合成的嵌段共聚物, 其链段排列是无规的, 得到的是一个典型的无规嵌段共聚物, 硬、软链段的数均序列长度为:

$$\bar{L}_{nE} = 2q(E)/q(E-T-A) = 3.885, \quad \bar{L}_{nA} = 2q(A)/q(E-T-A) = 1.336$$

这样, 我们又可计算出存在于 PET(21)-PTMG 多嵌段共聚物中, 硬、软链段的克分子比为:  $\bar{L}_{nE}/\bar{L}_{nA} = 2.91:1$

此数值是和聚合过程中, 按其硬、软链段投料克分子比 2.86:1 基本相符。

致谢: 本工作承蒙钱人元先生提出宝贵意见, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Brown, M., Witsiepe, W. K. *Rubber Age*, 1972, 104(3), 35.
- [2] 古沢弘信, «工業材料» 1976, 24 (12), 48.
- [3] Seymour, R. W., Overton, J. R., Corlsey, L. S., *Macromolecules*, 1975, 8(3), 331.
- [4] Cella, R. J., *J. Polym. Sci. Part C*, 1973, 42, 727.
- [5] Liloobitkul, A., West, J. C., Cooper, S. L., *J. Macromol. Sci-Phys. B*, 1976, 12(4), 563.
- [6] Boussius, C. M., Peter, R. H., Still, R. H. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25(5), 855.
- [7] Gilding, D. K., Reed, A. M., *Polymer*, 1979, 20(12), 1454.
- [8] 吴美琰、张林、陈传福、钱春琴, 高分子通讯, 1981 (4), 307.
- [9] 徐慧、胡世如、吴美琰、陈传福、金永泽, 高分子通讯, 1982(1), 27.
- [10] 朱丽兰、徐慧, 高分子通讯, 1982(6), 439.
- [11] 陈传福、汪月定、刘凡、吴美琰, 合成橡胶工业, 1982(5), 374.
- [12] Yamadera, R., Muroho, M., *J. Polym. Sci., Part A-1* 5 1976, 2259.
- [13] Yeagle, M. L., *J. Paint. Technol.*, 1970, 42, 472.
- [14] Richard, A. W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18(2), 558.
- [15] Kulshreshtha, A. K., et al., *Polymer* 1978, 19, 819.

## THE STRUCTURE CHARACTERIZATION ON POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) POLY (TETRAMETHYLENE ETHER) MULTIBLOCK COPOLYMER

Chen Chuanfu Wang Yueding Chen Youqing and Wu Meiyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

In this paper, structure of the aggregative state of poly (ethylene terephthalate)-poly (tetramethylene ether) multiblock copolymer was studied by IR, DSC and electron microscope. The block ratio of the copolymer and its sequence distribution was measured by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR method.