

聚酯-聚酯多嵌段共聚物序列结构研究*

罗筱烈 马德柱

(中国科学技术大学材料科学与工程系,合肥)

摘 要

利用对苯二甲酸乙二酯-己内酯多嵌段共聚物质子谱中各官能团的特征共振吸收峰计算证明两种吸收强度关系式反映了软链段和硬链段中相应官能团的数量关系,从而进一步肯定了所提出的链化学结构,在此基础上又直接利用各种官能团对其质子谱中特征吸收峰的强度贡献,计算得到多嵌段共聚物中软硬链段数,软硬链段平均长度,分子量和硬链段重量百分数的表示式。本文最后一部分用三素组的几率计算方法对多嵌段共聚物的质子谱和 ^{13}C 谱分析讨论,所得有关键结构的数量关系是合理的,进一步证实了质子谱的直接计算法。

关键词 对苯二甲酸乙二酯-己内酯多嵌段共聚物、硬链段、软链段、序列长度、硬段含量、质子谱、 ^{13}C 谱

对苯二甲酸乙二酯(ET)-己内酯(CL)共聚物是一种新的多嵌段共聚物,国内外文献较少报道。由于在共聚合反应过程中,软、硬链段上的两种酯基都参加反应,故链化学结构是复杂的,从而使研究其链结构更有意义。由我们已经做过的工作^[1,2]知道,对苯二甲酸乙二酯-己内酯多嵌段共聚物硬链段的结构单元和软链段都有两种结构形式,软硬链段间的键接方式也不是单一的,这样就使链的序列结构变得更为复杂,本工作正是要探讨这一问题。

我们利用核磁共振对化学结构变化的敏感性,在归属了对苯二甲酸乙二酯-己内酯多嵌段共聚物链化学结构中各类质子及利用共振吸收峰强度变化的基础上,提出了一种计算组成与序列长度的简便方法,并与利用碳谱的几率算法进行了比较,为进一步研究这种多嵌段共聚物链结构提供了可能。

实 验 部 分

样品 由本实验室合成^[1]。合成了指定硬段含量的样品。

仪器 质子谱用 CAMECA TSN-250 型核磁共振谱仪测得;碳谱用 Varion XL-100 MHz 核磁共振谱仪测得;参比标准为四甲基硅烷(TMS)。

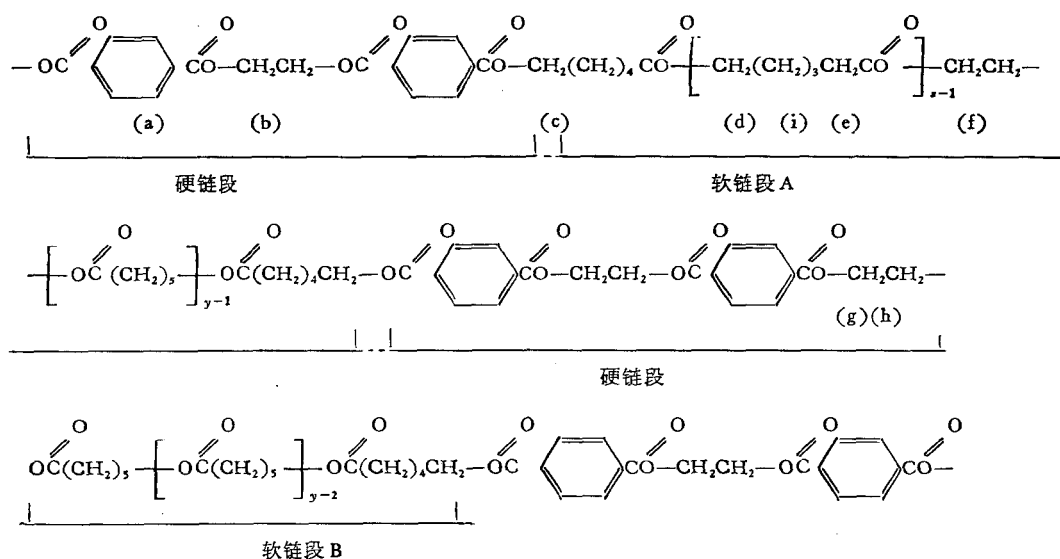
溶剂 是氘代氯仿;测定温度为室温;溶液浓度 5% 左右。

结 果 与 讨 论

1. 对苯二甲酸乙二酯-己内酯多嵌段共聚物软、硬链段平均长度及组成

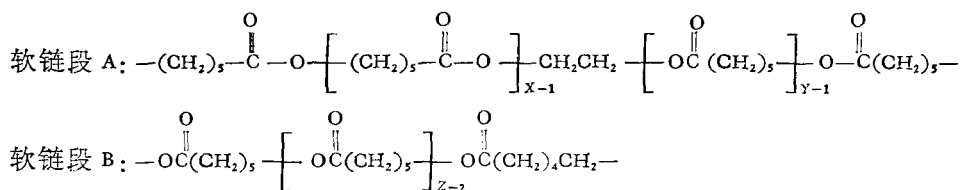
* 1988年3月3日收到。

根据已完成的研究结果得到,对苯二甲酸乙二酯-己内酯多嵌段共聚物链的化学结构如下^[4]:

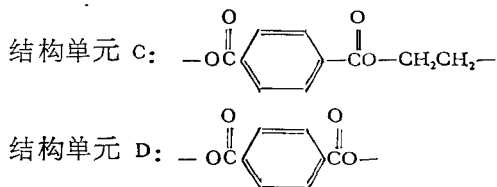


小角激光光散射测定对苯二甲酸乙二醇-己内酯多嵌段共聚物分子量研究的结果表明^[3], 样品分子量较大, 故不考虑端基。也不会影响到对多嵌段共聚物链化学结构的研究。

由式子看出,软链段有两种形式:



硬链段结构单元也有两种形式:



链化学结构式中, (a)、(b)、(c) …… (i) 为对应结构质子类别编号; 我们采用 I_a 、 I_b 、 I_c …… I_i 表示相应质子共振吸收强度. 图 1 是对苯二甲酸乙二酯 (63)-己内酯 (37) 多嵌段共聚物样的质子谱.

质子谱吸收强度的两种关系式

在对苯二甲酸乙二醇酯-己内酯多嵌段共聚物中,对苯二甲酸酯由对苯二甲酸或者与小分子乙二醇组成,或者与聚己内酯大醇组成,因此对苯二甲酰基单元的摩尔数应等于接上乙二醇结构单元的摩尔数加上聚己内酯大醇的摩尔数,因共振吸收峰强度与其对应的摩

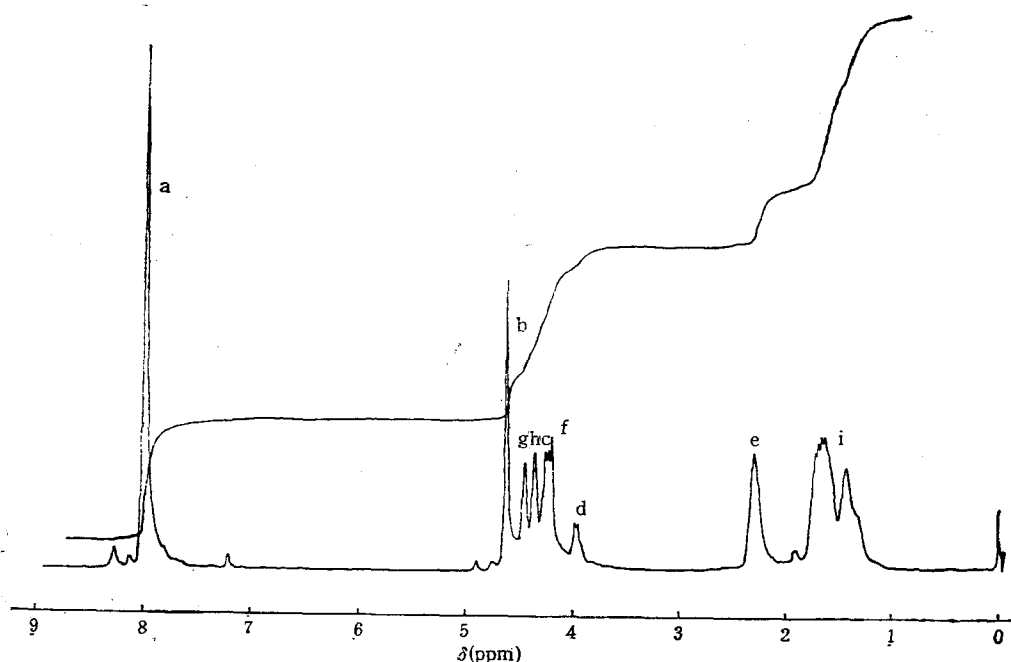


图1 对苯二甲酸乙二酯-己内酯共聚物质谱图

尔数相当,故得:

$$I_a = I_b + I_h + I_c \quad (1)$$

等式右边前两项相当于乙二醇的摩尔数,后一项相当于软链段A的聚己内酯二醇的摩尔数。

另一个定量关系是聚己内酯结构单元中,与酯羰基和酯氧基相联基团 CH_2 质子数之间的关系。对于己内酯单体,上述两种质子数是相等的,因此它们的氢谱共振吸收峰的强度相等,即 $I_e = I_d$;然而在己内酯聚合反应过程中和嵌段共聚合反应过程中,与酯氧基连接的 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$ 的质子数减少,并转换为与乙二醇连接,即链化学结构中的 f 类和 h 类质子形成,但反应中酯羰基连接的 CH_2 中质子数不变,因此 I_e 不再等于 I_d , 并出现如下关系式:

$$I_e = I_d + I_f + I_h \quad (2)$$

从图1中取出 $I_a, I_b, I_c, I_d, I_e, I_f$ 和 I_h 的相应值,代入(1)式,式子左边 $I_a = 90.8$, 式子右边三项之和为 92.5;而代入(2)式结果是,式子左边 $I_e = 40.8$, 而式子右边三项加和是 42.2,从而说明此两等式是成立的。同时再次证明我们曾提出的对苯二甲酸乙二酯-己内酯多嵌段共聚物链化学结构中质子共振吸收峰归属的判断是正确的^[1]。

软链段和硬链段平均长度。

对苯二甲酸乙二酯-己内酯多嵌段共聚物软链段有两种形式,因此软链段的总数为二者之和,并可表示为 $\frac{I_c + I_g}{4}$;软链段中己内酯结构单元数表示为 $\frac{I_e}{2}$ 。如果软链段长 n , 定义为每个软链段平均含己内酯结构单元数,则:

$$n_s = \frac{2I_c}{I_c + I_g} \quad (3)$$

而软链段 A 占全部软链段的百分数为

$$y_{sA} = \frac{I_c - I_g}{I_c + I_h} \times 100\% \quad (4)$$

软链段平均分子量 $\bar{M}_r$ 则应是

$$\bar{M}_r = 114 \times n_s + 28 \times y_{sA} \quad (5)$$

114 是己内酯分子量, 28 是乙二醇残基的分子量*

嵌段共聚物分子量较大时, 便可以认为样品中软链段总数等于硬链段总数, 所以平均每个硬链段含对苯二甲酰基单元数 n_h 可以表示为:

$$n_h = \frac{I_a}{I_c + I_g} \quad (6)$$

已知硬链段中有两种结构单元形式, C 和 D. C 结构单元是对苯二甲酸乙二醇的酯, 在链中以两种形式出现:

对苯二甲酰-乙二醇基-对苯二甲酰基.

对苯二甲酰-乙二醇基-聚己内酯醇.

因此 C 结构单元数可表示为 $\frac{I_b + I_g + I_h}{4}$. 结构单元 D 是由于对苯二甲酸酯基直接与聚己内酯大醇结合而产生的. 如果分子链中只有一类软链段 A, 则两个软链段之间的硬链段中必然含有一个结构单元 D, 而只有 B 软链段的情况, 硬链段中不含有结构单元 D, 故分子链中有一个软链中有一个软链段 A, 则对应也有一个结构单元 D, 其数目等于 $\frac{I_f}{4}$. 结构单元 D 在总的硬段结构单元中的百分数 y_{hD} 为:

$$y_{hD} = \frac{I_f}{I_b + I_g + I_h + I_f} \times 100\% \quad (7)$$

而硬链段的平均分子量 $\bar{M}_n$ 可由下式得到:

$$\bar{M}_n = n_h(192 \times y_{hC} + 164 \times y_{hD}) \quad (8)$$

y_{hC} 是 C 结构单元的百分含量, 192 是 C 的分子量, 164 是结构单元 D 的分子量.

对苯二甲酸乙二醇-己内酯多嵌段共聚物硬链段含量

对苯二甲酸乙二醇-己内酯多嵌段共聚物硬链段重量由两部分组成, 即硬链段结构单元 C 的重量 $\frac{I_a - I_f}{4} \times 192$ 和结构单元 D 的重量 $\frac{I_f}{4} \times 164$. 软链段的两部分为己内酯结构单元重 $\frac{I_c}{2} \times 114$ 和软链段中乙二醇重 $\frac{I_f}{4} \times 28$, 因此嵌段共聚物中硬链段百分含量:

$$W_H\% = \frac{48I_a - 7I_f}{48I_a + 57I_c} \times 100\% \quad (9)$$

用(9)式计算得到的对苯二甲酸乙二醇-己内酯多嵌段共聚物硬链段重量百分数与用

* 己内酯聚合用乙二醇为起始剂.

紫外光谱法计算的结果^[3]相近,对应的数据列于表 1。

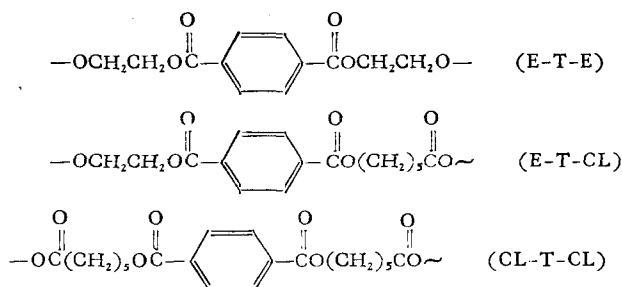
表 1 对苯二甲酸乙二酯-己内酯共聚物样品的硬链段含量

样品	硬链段含量(%)	
	紫外法	核磁法
$E_{20-2000}$	39.5	33.0
$E_{40-2000}$	59.6	56.0
$E_{55-2000}$	69.6	66.0
$E_{70-2000}$	81.1	77.0
$E_{85-2000}$	89.9	87.0

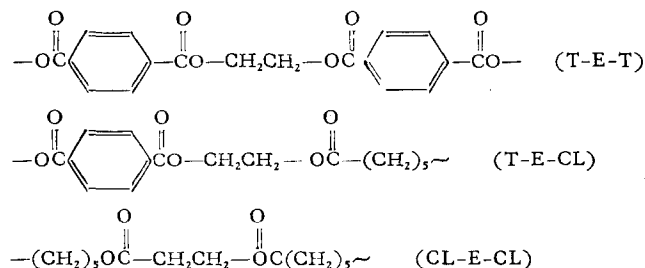
2. 对苯二甲酸乙二酯-己内酯多嵌段共聚物序列分布

对苯二甲酸乙二酯-己内酯多嵌段共聚物链化学结构比线型可溶聚氨酯和聚醚-酯多嵌段共聚物^[4-6]的都复杂得多,其序列结构也是复杂的,根据上述提出的链化学结构,可以划分出三类三素组序列结构:

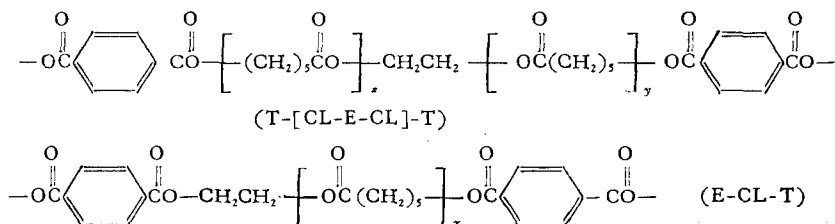
第一类:



第二类:



第三类:



第一类三素组序列结构分布由 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱计算得到; 第二类和第三类三素组序列

结构分布由 $^1\text{H-NMR}$ 谱计算得到。

$^{13}\text{C-NMR}$ 谱图示于图 2。图中 C' 峰是对苯二甲酰基苯环上季碳原子的 ^{13}C 核的共

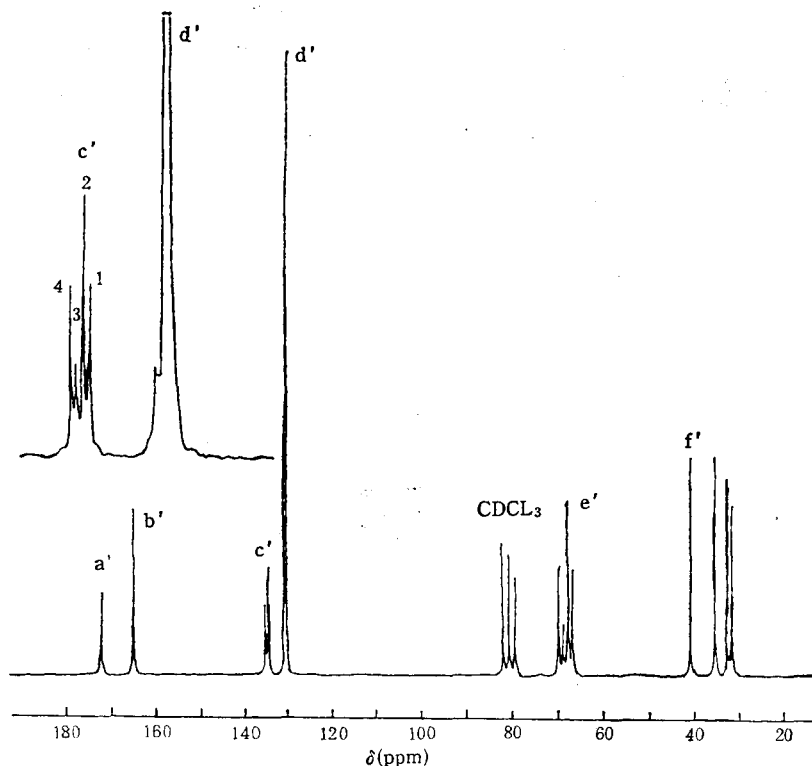


图 2 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图

振吸收, 可以清楚地看到 C' 峰分裂成四重峰, 说明苯环上季碳原子有四种不同化学环境, 存在四种不同磁屏蔽, 因而导致有四种化学位移值。通过峰扩展, 很容易求得四个峰的相对强度, 从而算出三素组序列分布。结果列于表 2。

显然表中几率分布是合理的, 合成过程中由于存在酯交换反应, 软链段的长度变短, 数目增大, 即使样品的硬段含量较高(如 63%), 交叉序列结构单元分布(43.52%)接近于乙二醇聚酯链硬段的序列结构单元分布(46.35%)。根据 Richard 的共聚物无规度定义^[7]。

$$B = P_{(CL-T-E)} / (2P_E \cdot P_{CL})$$

P_E 、 P_{CL} 分别是乙二醇和聚己内酯的几率分布。

$$\text{则: } P_E = P_{(E-T-E)} + \frac{1}{2} P_{(E-T-CL)} = 0.6811$$

$$P_{CL} = P_{(CL-T-CL)} + \frac{1}{2} P_{(E-T-CL)} = 0.3189$$

因此 $B = 1.0018$, 即此多嵌段共聚物是典型的无规嵌段共聚物, 符合用无规共缩聚方法合成的嵌段共聚物, 链段排列是无规的。计算其软硬段的数均序列长度为:

表 2 对苯二甲酸酯中季碳原子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 $\delta(\text{ppm})$	吸收强度	归一化后几率分布 (P%)
2	E-T-E	133.35	151	46.32
1	E-T-CL(CL 侧)	133.06	70	} 43.56
4	E-T-CL(E 侧)	134.03	72	
3	CL-T-CL	133.74	33	10.12

$$\bar{L}_{nE} = 2P_E/P_{(E-T-CL)} = 3.13$$

$$\bar{L}_{nCL} = 2P_{CL}/P_{(E-T-CL)} = 1.46$$

因此对于该多嵌段共聚物样品,其硬链段与 A 类软链段的摩尔比为 $\bar{L}_{nE}/\bar{L}_{nCL} = 2.14:1$

图 1 和图 2 是同一个样品的质子谱和碳谱。第二类三素组序列结构分布由图 1 中质子的共振吸收峰相对强度可以求得,结果列于表 3。

表 3 乙二醇结构中质子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 $\delta(\text{ppm})$	吸收强度	归一化后几率分布 (P%)
b	T-E-T	4.68	44.5	46.35
g	T-E-CL(T 侧)	4.49	21.5	} 44.79
h	T-E-CL(CL 侧)	4.40	21.5	
f	CL-E-CL	4.25	8.5	8.85

表 3 中几率分布是正确的。由于在两种类型软段中,软段 B 的量大于软段 A 的量,因此软链段 B 与硬链段链接而形成的交叉序列结构的几率大,而软链段 A (即 CL-E-CL 三素组)分布的几率小都是自然的。同样计算无规度得 $B' = 1.042$, 证明样品是无规嵌段共聚物。分别求硬软链段的数均序列分布得, $\bar{L}_{nT} = 3.070$, $\bar{L}_{nCL} = 1.395$, 即得其硬链段与 A 类软链段的摩尔比 $\bar{L}_{nT}/\bar{L}_{nCL} = 2.20:1$, 这一结果与第一类三素组由 ^{13}C 谱求得的硬链段与 A 类软链段摩尔比一致。第三类三素组序列分布列于表 4。

这一几率分布恰好是两种类型软链段的分布,软链段 A 含量较少,而软链段 B 含量较高。为了证明它的正确性,我们采用本文前部分讨论过的公式(4)计算出 y_{SA} 值为 10.41%, 这一数值与表 4 中所示出的相应值(10.40%)几乎一样,(计算 $I_c = 26.5, I_g = I_h = 21.5$)。

表 4 软链段与硬链段连接处的质子化学位移及共聚物序列分布

峰编号	三素组序列结构	化学位移 $\delta(\text{ppm})$	吸收强度	归一化后几率分布 (P%)
C(部分)	T-[CL-E-CL]-T	4.32	5.0	10.40
C(部分)	T-CL-E(T 侧)	4.32	21.5	} 89.60
h	T-CL-E(E 侧)	4.40	21.5	

虽然对苯二甲酸乙二醇酯-己内酯多嵌段共聚物链化学结构是复杂的,但各种有关的官能团的质子谱都有分辨较好的特征峰,这就允许我们从官能团质子贡献出发直接计算链的序列结构参数,方法简便。与此同时,与几率算法比较,表明直接算法是可行的,并进一步证明已提出的对苯二甲酸乙二醇酯-己内酯多嵌段共聚物的链化学结构是正确的。

参 考 文 献

- [1] 罗筱烈、杜定准、马德柱, 中国科学技术大学学报, **1986**, (3), 280.
- [2] 杜定准、罗筱烈、马德柱, 波谱学杂志, **1986**, (2), 113.
- [3] 诸初、马德柱、罗筱烈、徐懋、叶美玲、施良和, 应用化学, **1986**, (1), 57.
- [4] 陈传福、汪月定、程友青、吴美琰, 高分子通讯, **1983**, (6), 408.
- [5] Boussias, C. M. and Still, R. H., *Chen. Chron.*, **1979**, 8, 125
- [6] Gilding, D. K. and Reed, A. M., *Polymer*, **1979**, 20(12), 1454.
- [7] Richard, A. W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1980**, 18(2), 558.

STUDY ON SEQUENCE STRUTURE OF POLYESTER- POLYESTER SEGMENTED COPOLYMER

LUO Xiaolie and MA Dezhu

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Using the characteristic peaks in H-spectra for the different functional groups of ethylene terephthalate-caproelctone segmented copolymer, We have calculated and proved that two kinds of the intensity formulas reflect the quantitative relationships of the coresponding functional groups in the hard and soft segments, and the chemical structure of the chain is confirmed.

On the basis of this, utilizing the contribution of the different functional groups to their characteristic peaks in H-spectra, the formulas for the number of soft and hard segments, for the average length and molecular weight of the soft and hard segments and for the content of the hard segments have been found directly.

The H-spectra and C-spectra have been analysed by the method of the probability of the triad and the result reconfirmed the chain structure of segmented copolymer that we got before.

Key words Ethylene terephthalate-caproelctone, Segmented copolymer, Hard segment, Soft segment, Sequence length, Content of hard segment, H-spectrum, C-spectrum