

· 研究简报 ·

对羟基苯甲酸 / 对苯二甲酸 / 双酚 A 三元共聚酯 的核磁共振表征*

吴大诚 谢新光 李瑞霞 王 勇

(成都科技大学纺织工学院 成都 610065)

周子南 高新凤 孝延文 张建国

(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)

关键词 对羟基苯甲酸 / 对苯二甲酸 / 双酚 A 三元共聚酯, NMR, 全芳香族共聚酯, 热致液晶, 序列结构

对羟基苯甲酸 / 对苯二甲酸 / 双酚 A 三元共聚酯是一种新型的全芳香族共聚酯, 具有明显的热致液晶特征^[1]. 而且, 这三种单体都是已经工业化生产的原料, 因此, 这种三元共聚酯有希望发展成为一种新的高技术材料^[2]. 鉴于在文献中这种全芳香族共聚酯分子链结构的系统研究的报道较少, 本文采用高分辨核磁共振 (NMR) 波谱方法 (包括 2D NMR 技术) 进行了表征, 根据不同单体组成共聚酯的 NMR 谱图, 讨论了各峰的归属.

1 样品制备

这种三元共聚酯是由对苯二甲酸 (TPA)、对乙酰氧基苯甲酸 (PABA) 与 4,4'-二乙酰氧基二苯基丙烷 (ABPA) 熔融缩聚, 具体合成条件详见文献 [1]. 试样 P_1 — P_5 的单体配比 PABA 分别为 14.3, 20.0, 33.3, 50.0, 60.0%, 试样 P_6 配比与 P_3 相同, 只是聚合时间由 P_1 — P_5 的 12.5h 增至 18.5h.

2 NMR 谱测量

用于 NMR 测量仪器为 Varian Unity 400 NMR 波谱仪, 全芳香族共聚酯试样被溶于 $CF_3COOD / CDCl_3$ (3:2) 混合溶剂中, 浓度为 5—20% (W/V), 以 TMS 或 $CDCl_3$ 中峰 (77.0) 为内标.

^1H -NMR 实验条件是观察频率 399.952 MHz, 谱宽 3.9 KHz, 数据点 16384, 单次采样.

^{13}C -NMR 实验条件为观察频率 100.577 MHz, 谱宽 25 KHz, 数据点 26688, 脉宽 15 μs , 脉冲间隔 7.4s, 累加 4500 次, 采用反转门控去偶, DEPT 实验条件是脉冲间隔 5.67s, 累加 32 次.

H-H COSY 谱的谱宽 845 Hz, 数据点: f_2 512; f_1 128 填零至 512. 脉冲间隔 2s, 累加 16 次, 窗函数均为正弦钟 (Sinbell), 谱图经对称化处理.

C-H COSY 谱的谱宽, f_2 2335 Hz f_1 1724 Hz 数据点: f_2 1024; f_1 92 填零至 256.

* 1994-11-03 收稿

脉冲间隔 1.5s, 累加 1024 次. 窗函数: f_2 为相移正弦钟; f_1 正弦钟.

3 全芳香族共聚酯的 ^1H 和 ^{13}C -NMR 谱

试样 P_6 中三种单元的表现摩尔比相等, 为此系列的代表性产物, 其 ^1H -NMR 谱如图 1 所示, 其中由低场到高场 (由左到右), 化学位移 8.6—6.6 之内各谱峰属于对苯二甲酸 (TPA), 对羟基苯甲酸 (PHBA) 和 4,4-二羟基苯基丙烷 (BPA) 残基的芳氢质子, 高场 1.74 的谱峰属于 BPA 中丙烷的甲基质子, 0.89 的谱峰则为乙酰基中甲基质子所有, 其它峰如 1.28 质子峰的归属尚不能确定, 可能是杂质所致.

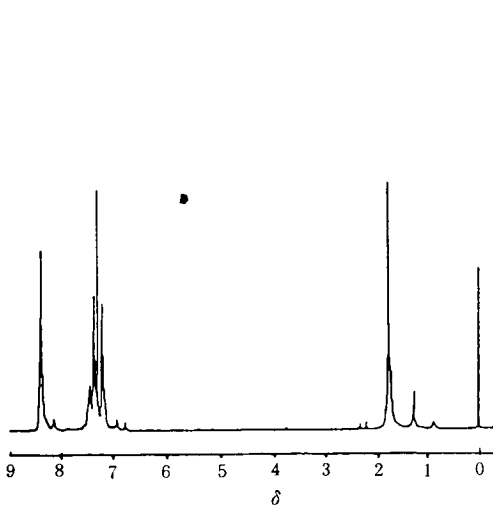


Fig.1 400 MHz ^1H -NMR spectrum of copoly (PHBA / BPA / TPA) sample P_6 .

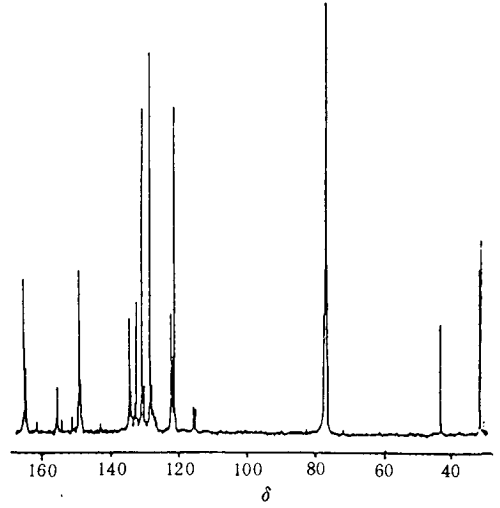
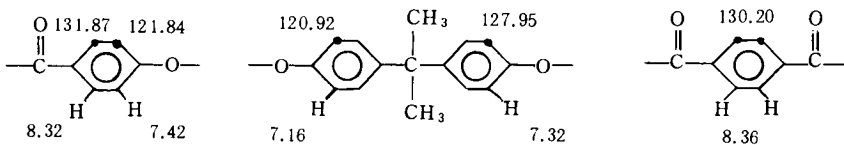


Fig.2 100 MHz ^{13}C -NMR spectrum of copoly (PHBA / BPA / TPA) sample P_6 .

试样 P_6 的 ^{13}C -NMR 谱如图 2, 低场部分依次是羧基峰区 (>162), 芳族季碳峰区 (162—133.4) 和芳族叔碳峰区 (133.4—114), 高场部分主要是 BPA 单元中的脂族季碳峰 (~ 42) 和脂甲基峰 (伯碳, 30.92), 此外在高场方向上还有两个小峰, 其中化学位移 21.15 的小峰被认为属于乙酰基中甲基所有, 它与低场方向的小峰 (>165) 相对应.

4 全芳香族共聚酯的化学位移相关 (COSY) 谱

在图 1 中芳氢峰彼此重叠, 在图 2 中低场峰较多, 为了得到准确的归属进行了 2D NMR 实验. 图 3 是试样 P_6 的 $\text{H}-\text{H}$ COSY 谱. 在这个同核的 COSY 谱中, 对角峰与图 1 的芳氢部分一致. 交叉峰则表示了芳氢之间的邻碳双质子的 $^3J_{\text{HH}}$ 偶合作用. 图 4 是试样 P_6 的 $\text{C}-\text{H}$ COSY 谱, 二维图谱中诸峰表示了碳氢原子之间的直接键合关系. 将图 3 与图 4 结合起来, 可以对芳族叔碳和质子的有关谱峰进行归属并得到以下结果.



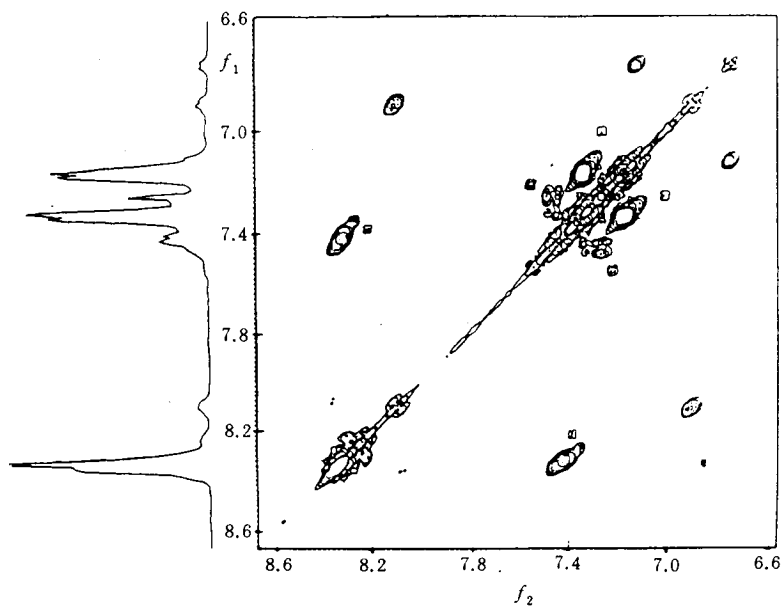


Fig.3 H-H COSY and one-dimensional spectra of copoly(PHBA/BPA/TPA) sample P_6

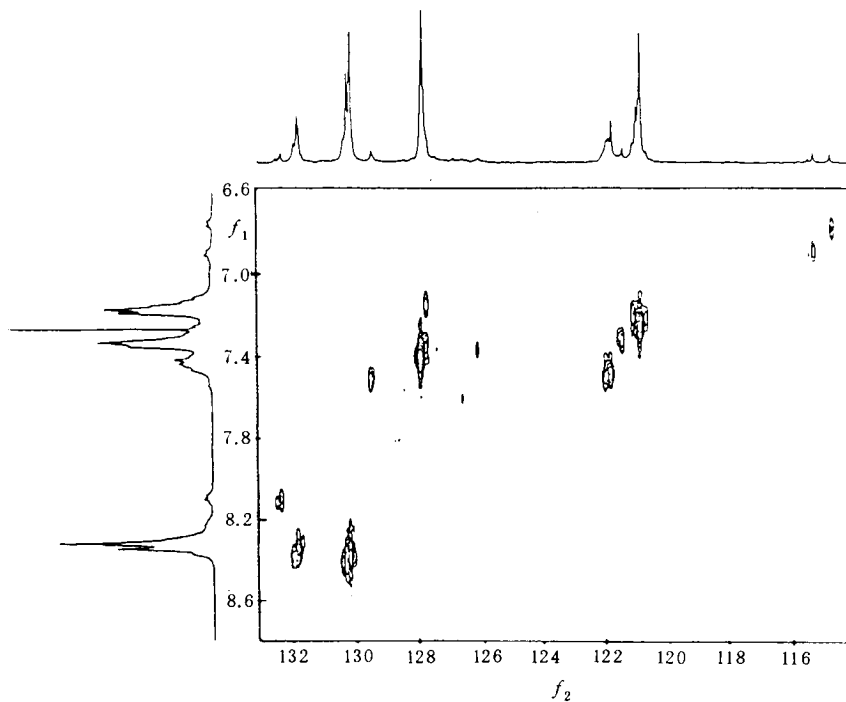


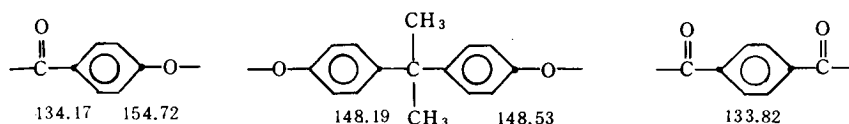
Fig.4 C-H COSY and one-dimensional spectra of copoly(PHBA/BPA/TPA) sample P_6

除此而外, 在图 3 中还可以找到另外三组 $^3J_{HH}$ 耦合关系, 并从图 4 的 C-H 相关中得到响应, 它们是:

	(1)	(2)	(3)
^1H	6.74 — 7.13	6.90 — 8.12	7.22 — 7.54
^{13}C	114.73 — 120.72	115.31 — 132.38	121.48 — 129.53

通过查找 ^1H 和 ^{13}C -NMR 的标准图谱, 并与以上结构式相比较, 结构 (1) 可以归属给 PHBA 的链端部位 ($\text{PHBA}-\text{CO}-\text{CH}_3$); 结构 (2) 可以归属给 BPA 的链端部位 ($\text{BPA}-\text{CO}-\text{CH}_3$); 按照结构 (3) 中的质子化学位移的接近程度, 它应接近于 BPA, 而远于 PHBA. 但其归属并不明朗.

芳族季碳与羧基均不和氢质子直接连接, 故在 C-H COSY 谱中不能显现. 它们的归属可以根据该试样的配方组成从有关峰强度的比较中得到. 其结果如下所示:



5 全芳香族共聚酯链中羰基的 ^{13}C -NMR 谱

小分子芳香族酯的 ^{13}C -NMR 谱图中约在 160—170 区域内出现羰基的峰, 液晶共聚酯的图谱远非那么简单. 图 5 是一些试样的羰基的 ^{13}C -NMR 谱. 图 5-a 中, 从低场到高场有 A、B、C、E 共四个峰. 其中 B 峰是一个强峰 (167.48), A 峰和 C 峰是与 A 峰十分接近的两个小峰, E 峰是相距稍远的弱峰 (166). 已知, 试样 P_1 的 PHBA 的表观摩尔数 (投料比) 仅 14.3%, 而 TPA 占 40% 以上. 因此按谱峰强度的考虑把 B 峰归属给 TPA 的羰基, 而把 E 峰归属给 PHBA 的羰基. 为了清楚地描述液晶共聚酯的链结构随着 PHBA 增加而发生的变化, 把这个共缩聚高分子的链结构用字符表示是比较方便的, 用 B、T、P 分别代表 BPA、TPA、PHBA. 在试样 P_1 的条件下, PHBA 基本孤立地在分子链中, 仅以一种 TPB 序列存在. 而 TPA 可以有 BTB、BTP (含 B^*TP , BT^*P)

和 dTP 三种序列. 需要说明的是, 由于 PHBA 分子片不对称, 这里 d 代表了倒转的 PHBA (即倒 P). 试样 P_1 主要包含 BTB 和 TPB 序列, 因此, 图 5-a 中的 B 峰应属于 BTB, 而 E 峰应属于 TPB. A 峰和 C 峰的归属应该在 dTP 与 BTP 序列之间考虑. 从 NMR 的化学位移理论角度来分析, BTP 与 BTB 序列相比用 PHBA 单元代替了 BPA. 其

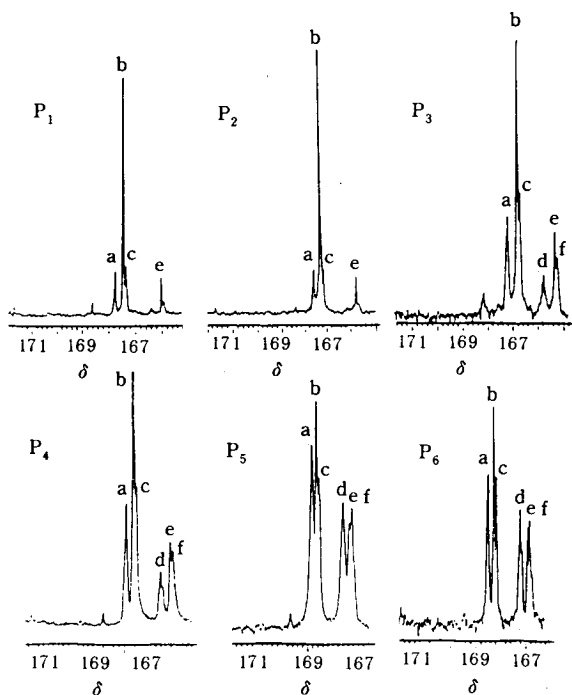


Fig.5 ^{13}C -NMR spectra for coply (PHBA /BPA /TPA) sample $P_1 - P_6$

中酚氧原子有强烈的电负性, 它使与之相连的碳原子直接承受去屏蔽作用. 依此而论, TPA 的三个序列从低场到高场似应按 dTP, BTP, BTB 顺序排列. 但因电子云在 BTP 序列中按 $B \rightarrow T \rightarrow P$ 方向重排, 使 PHBA 一侧的羰基碳 (BT^*P) 的电子云的密度不但没有减少, 反而稍有增加. 在这个屏蔽的影响下, 它 (BT^*P) 的谱峰移向高场. 但电子云的重排对 B^*TP 的屏蔽改变不大, 其信息与 BTB 一起留在 B 峰中, 而在 dTP 序列中, 电子云的流动方向是 $d \leftarrow T \rightarrow P$, TPA 承受较强的去屏蔽作用, 故 dTP 序列的谱峰移向低场. 实际上 TPA 的三个序列按 dTP, BTB (含 B^*TP), BTP 排列, 即 A 峰应属于 dTP, C 峰应属于 BTP (BT^*P).

随着液晶共聚酯链分子中的 PHBA 单元含量的增加, PPP 和 BTB 序列成为主要的序列结构, TPP 和 PPB 序列次之, 这后面两种序列在试样 P_4 、 P_5 中含量较高, 在 P_1 、 P_2 中含量较少. 考查图 5a-d 中谱峰依试样 $P_1 \sim P_4$ 的变化, 注意到出现了 D 峰和 F 峰, 而且 D 峰较强, 由于 PHBA 只有一个羧基, 另一侧结构单元的改变影响很小, 故 TPP 与 PPP 序列的信息在图谱上重合, 而且强度较大, 把 D 峰归属给它较为妥当, 在 PPB 序列中, BPA 的影响相似于前面 PHBA 对 BTP 序列的影响, 屏蔽作用的增加使谱峰移向高场, 这样 PPB 序列正好与 F 峰相对应.

小结羰基峰的归属, A—F 各峰分别对应于 dTP、BTB (含 B^*TB)、BTP (即 BT^*P)、PPP 和 TPP、TPB、PPB 序列.

参 考 文 献

- [1] 吴大诚, 刘谊斌, 李瑞霞等. 高分子学报, 1994, (4): 405
- [2] Lenz R W, Jin J I. *Macromol*, 1981, 14: 1405

CHARACTERIZATION OF COPOLY(P-HYDROXYBENZOATE/ BISPHENOL A TEREPHTHALATE) BY NMR SPECTROSCOPY

WU Dacheng, XIE Xinguan, LI Ruixia, WANG Yong

(Textile College of Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065)

ZHOU Zinan, GAO Xinfeng, XIAO Yanwen, ZHANG Jianguo

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academic Sinica, Changchun 130022)

Abstract The wholly aromatic copolyester, copoly(p-hydroxybenzoate/bisphenol A terephthalate), was characterized by high resolution nuclear magnetic resonance(NMR) spectroscopy (including twodimensional technique, 2D NMR). It was found that the ^{13}C NMR spectra of carbonyl group in the copolyester chain were not so simple as in the monomeric aromatic ester and they gave the useful information of the chain sequences. There are good relationships between the carboxyl group resonance peaks and the triad of the monomer residues.

Key words Copoly (p-hydroxybenzoate/bisphenol A terephthalate), NMR, Wholly aromatic copolyester, Thermotropic liquid crystal, Sequence structure