

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)/聚对乙酰氧基苯甲酸(PHB) 共聚酯及同类共聚物序列分布表征的数学统计*

黄建华

(上海交通大学复合材料研究所, 上海, 邮政编码: 200030)

孙桐

(中国纺织大学化纤系, 上海, 邮政编码: 200051)

摘 要

由聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和对-乙酰氧基苯甲酸制得的 PET/PHB 共聚酯代表了一类序列结构较一般二元共聚物复杂的共聚体系。在揭示了这类共聚物与序列分布有关的诸概率参数中只有一个是独立的之后, 定义了参数 B_b 来描述此类共聚物的无规度。并指出, 共聚物 $B_b = b$ 时的序列分布, 可以从一般二元共聚物无规度 $B = b$ 时的序列结构加以推断。

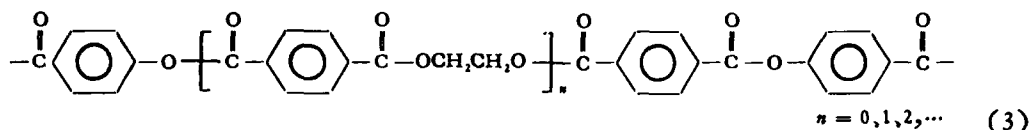
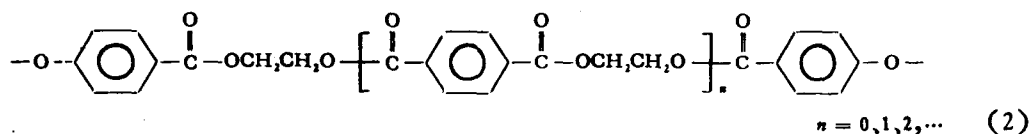
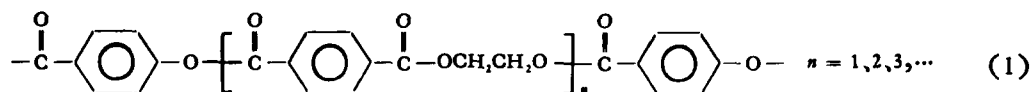
关键词 对苯二甲酸乙二酯-对-氧基苯甲酸酯共聚物、共聚物链结构、序列分布、结构表征、无规度

从聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和对-乙酰氧基苯甲酸合成的共聚酯——PET/PHB 共聚酯, 是一种合成简便、性能优良的新颖液晶高聚物^[1]。近年来, 对它的研究有很广泛的兴趣^[2-4]。从分子链序列结构的角度看, PET/PHB 共聚酯比一般的二元共聚物(即由二种均聚物的重复单元构成的共聚物, 以下简称一般共聚物)复杂。一些普遍使用的表征方法, 如交替次数 $R^{[5]}$ 和无规度 $B^{[6]}$, 不适用于这种共聚物。事实上, PET/PHB 共聚酯代表了一类相当数量的共聚物, 其序列分布的表征可以归结为相同的问题。因此, 研究与 PET/PHB 共聚物序列结构有关的概率参数有什么特点, 共聚物的序列分布如何表征, 是一项很有意义的工作。

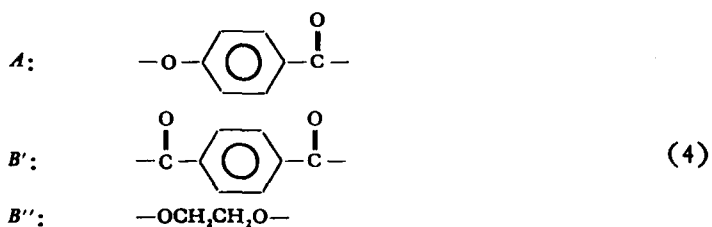
理 论 分 析

根据 Jackson 等^[1]对 PET/PHB 共聚酯合成反应过程的叙述及对聚合产物所含链段的分析, 可知共聚酯分子链中两个相近的对-氧基苯甲酰基单元之间, 共有三类链段可能嵌入, 从而形成如式(1)~(3)所示的链段:

* 1990年12月15日收到; 本工作得到霍英东教育基金会的资助



显然,在进行序列分布的统计分析时,不能简单地将对-氧基苯甲酰基与对苯二甲酸乙二酯基(即 PET 的重复单元)作为 PET/PHB 共聚酯的基本序列单元,因为含有如式(2)和(3)所示的两类链段的分子链无法用这两个基本序列单元的组合来构成。而将共聚酯视为由对-氧基苯甲酰基单元、对苯二甲酰基单元和乙二醇残基单元构成则是可以的。不妨将这三个单元依次称为 A、B' 和 B'' 单元,即



下面,我们用 $S_X (X = A, B', B'')$ 表示体系中 X 单元的摩尔数,用 $F_X (X = A, B', B'')$ 表示 X 单元的摩尔分数,即

$$F_X = \frac{S_X}{S_A + S_{B'} + S_{B''}} \quad (5)$$

用 S_{X-Y} 表示 X-Y 键接的摩尔数,从而有式(6)~(8)成立:

$$S_A = S_{A-A} + \frac{1}{2} S_{A-B'} + \frac{1}{2} S_{A-B''} \quad (6)$$

$$S_{B'} = \frac{1}{2} S_{A-B'} + \frac{1}{2} S_{B'-B''} \quad (7)$$

$$S_{B''} = \frac{1}{2} S_{A-B''} + \frac{1}{2} S_{B'-B''} \quad (8)$$

由于连接 A 单元或 A 嵌段两端的分别是 B' 和 B'' 单元,故有

$$S_{A-B'} = S_{A-B''} \quad (9)$$

代入式(7)、(8)便知

$$S_{B'} = S_{B''} \quad (10)$$

在本文中,我们用 P_{XY} 表示 X 单元的某个官能团与 Y 单元键接的几率。由于 A 单元含有两个不同的官能团,为避免混淆,特规定 $P_{AB'}$ 表示 A 单元的氧基官能团与 B' 单元键接的几率, $P_{AB''}$ 表示 A 单元的羰基官能团与 B'' 单元键接的几率。如此,我们有:

$$S_{A-A} = S_A P_{AA} \quad (11)$$

$$S_{A-B'} = S_A P_{AB'} = 2S_{B'} P_{B'A} \quad (12)$$

$$S_{A-B''} = S_A P_{AB''} = 2S_{B''} P_{B''A} \quad (13)$$

$$S_{B'-B''} = 2S_{B'} P_{B'B''} = 2S_{B''} P_{B''B'} \quad (14)$$

由归一化条件又有:

$$P_{B'B''} = 1 - P_{B'A} \quad (15)$$

$$P_{AA} = 1 - P_{AB'} \quad (16)$$

从式(9)、(10)和式(12)~(15)可得:

$$P_{AB''} = P_{AB'} \quad (17)$$

$$P_{B'A} = P_{B''A} = \frac{F_A}{2F_{B'}} P_{AB'} \quad (18)$$

$$P_{B'B''} = P_{B'B''} = 1 - P_{B'A} = 1 - \frac{F_A}{2F_{B'}} P_{AB'} \quad (19)$$

式(16)~(19)表明,当共聚酯的组成确定之后,诸几率参数 P_{XY} 中只有一个是独立的,它们之间存在简单的数量关系。

除了几率参数 P_{XY} 外,对于一般的共聚物,文献上曾提出某些参数来表征序列分布,如 Harwood 等^[9]提出用交替次数 (Run number) R 来描述共聚物的平均序列长度, Yamadera 等^[10]定义了参数 B 来描述共聚物的无规度。这些方法现今都已得到普遍的采用。受此启发,本文定义了参数 B_q ,

$$B_q = P_{AB'} + P_{B'A} \quad (20)$$

来描述 PET/PHB 共聚酯及同类共聚物的无规度。从式(17)、(18)可知,式(20)实际上等价于

$$B_q = P_{AB''} + P_{B''A} \quad (21)$$

利用式(18), B_q 还可表为:

$$B_q = P_{AB'}/(2F_{B'}) \quad (22)$$

而单元 A 的数均序列长度 $\bar{L}_{nA}$ 为:

$$\bar{L}_{nA} = \frac{S_A}{S_{A-B'}} = \frac{1}{P_{AB'}} \quad (23)$$

当 $B_q = 1$ 时,式(22)直接给出:

$$P_{AB'} = 2F_{B'} \quad (24)$$

将式(24)代入式(15)~(19),即有式(25)~(27)同时成立:

$$P_{B'A} = P_{B''A} = P_{AA} = F_A \quad (25)$$

$$P_{B'B''} = P_{AB''} = 2F_{B''} \quad (26)$$

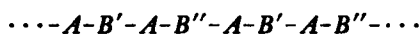
$$P_{B'B'} = P_{AB'} = 2F_{B'} \quad (27)$$

这是链结构为完全无规的共聚物的条件(官能团 X 接上单元 Y 的概率 P_{XY} 与 X 无关),故 $B_q = 1$ 即对应于完全无规的共聚酯。从式(23)可知,此时单元 A 的平均序列长度为:

$$\bar{L}_{nA} = 1/(2F_{B'})$$

当 $B_q < 1$ 时,体系将形成较长的 A 单元自聚嵌段,极端情况 $B_q = 0$, 对应应有 $P_{AB'} =$

$P_{B'A} = 0$, 体系变为 PET 和 PHB 两个均聚物的混合物。而当 $B_q > 1$ 时, 单元 A 的序列长度变短, 极端情况 $B_q = 2$, 对应应有 $P_{AB'} = P_{B'A} = 1$, 体系成为如下所示的共聚物:



在实际求无规度 B_q 值时, 必须首先建立几率参数 P_{XY} 与可测参数之间的联系。从式(6)、(9)和(12)可得

$$P_{AB'} = \frac{S_{A-B'}}{S_A} = \frac{S_{A-B'}}{S_{A-B'} + S_{A-A}} \quad (28)$$

或

$$P_{AB'} = \frac{S_{A-B'}}{S_{A-B''} + S_{A-A}} \quad (29)$$

另从式(7)、(9)和(12)又可得到

$$P_{B'A} = \frac{S_{A-B'}}{2S_{B'}} = \frac{S_{A-B'}}{S_{A-B'} + S_{B'-B''}} \quad (30)$$

或

$$P_{B'A} = \frac{S_{A-B''}}{S_{A-B''} + S_{B'-B''}} \quad (31)$$

这样, 将实测结果代入式(28)–(31)中任一式子的右端, 即可得到 $P_{AB'}$ 或 $P_{B'A}$ 的值。在实际工作中, 可以根据数据读取是否有利选用式(28)–(31)中某一式子进行计算, 然后利用式(16)–(20)算出其它 P_{XY} 以及无规度 B_q 的值。

讨 论

从上面的分析可以看出, 尽管 PET/PHB 共聚酯的序列结构较一般共聚物复杂, 但二者也存在某些相同点。如与序列结构有关的诸概率参数中只有一个是独立的。又如用式(20)定义的无规度 B_q , 不仅在形式上与一般共聚物的无规度 B 很相似, 而且当 B_q 取 0, 1 或 2 值时的涵义也与 B 取这些值时的涵义类同。事实上, 我们还可以找出当 B_q 取一般值, 即 $B_q = b (0 \leq b \leq 2)$ 时 PET/PHB 共聚酯序列结构与无规度 $B = b$ 的一般共聚物序列结构之间的深刻联系。我们注意到, 如果将式(4)所示的单元 B' 和 B'' 统记为 B 单元(即将对苯二甲酰基单元称为 B 单元, 乙二醇残基单元也称为 B 单元), 显然就有

$$S_{A-B} = S_{A-B'} + S_{A-B''} = 2S_{A-B'},$$

或

$$S_{A-B'} = \frac{1}{2} S_{A-B} \quad (32)$$

以及

$$S_{B'-B''} = S_{B-B} \quad (33)$$

将式(32)和(33)代入式(28)和(30)立即得到式(34)和(35)

$$P_{AB'} = \frac{\frac{1}{2} S_{A-B}}{\frac{1}{2} S_{A-B} + S_{A-A}} \quad (34)$$

$$P_{B'A} = \frac{\frac{1}{2} S_{A-B}}{\frac{1}{2} S_{A-B} + S_{B-B}} \quad (35)$$

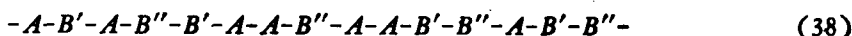
这样式(20)定义的 B_q 又可表示为

$$B_q = \frac{\frac{1}{2} S_{A-B}}{\frac{1}{2} S_{A-B} + S_{A-A}} + \frac{\frac{1}{2} S_{A-B}}{\frac{1}{2} S_{A-B} + S_{B-B}} \quad (36)$$

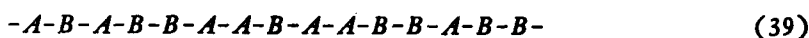
注意上式右端的表达式恰好也是由两个基本单元 A 和 B 构成的一般共聚物无规度 B 的一种表达式。所以我们有:

$$\frac{\frac{1}{2} S_{A-B}}{\frac{1}{2} S_{A-B} + S_{A-A}} + \frac{\frac{1}{2} S_{A-B}}{\frac{1}{2} S_{A-B} + S_{B-B}} = \begin{cases} B_q, & \text{当 } A \text{ 为式(4)中的 } A \text{ 单元,} \\ & B \text{ 为 } B' \text{ 或 } B'' \text{ 单元} \\ B, & \text{当 } A \text{ 和 } B \text{ 为一般共聚物的} \\ & \text{两个基本单元} \end{cases} \quad (37)$$

式(37)实际上反映了 PET/PHB 共聚酯同一般共聚物无规度值相同时序列结构之间的深刻联系。可以用下面的示意性例子对此作具体的说明。假如一个 $F_A = 0.5, B_q = 1.2$ 的 PET/PHB 共聚酯的序列结构可用如下所示的分子链作为代表:



将单元 B' 和 B'' 统记为 B , 则式(38)又可写为:



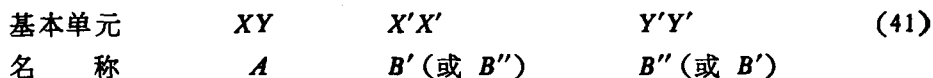
由式(37), 上面的分子链成立:

$$\frac{\frac{1}{2} S_{A-B}}{\frac{1}{2} S_{A-B} + S_{A-A}} + \frac{\frac{1}{2} S_{A-B}}{\frac{1}{2} S_{A-B} + S_{B-B}} = 1.2 \quad (40)$$

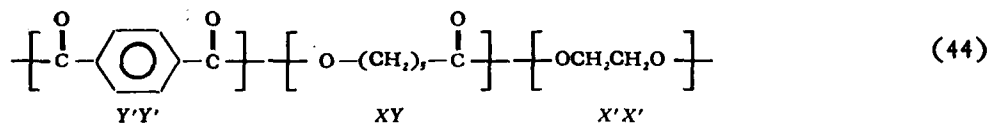
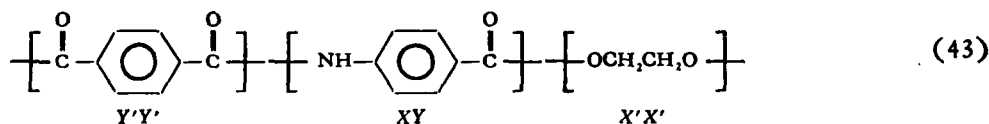
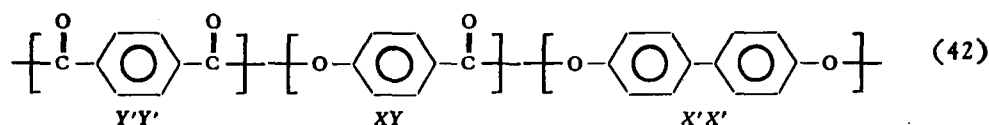
另一方面, 假设将某一般共聚物的两个基本单元 A 和 B 的结构式代入式(39), 即可得到另一分子链。显然, 这分子链同样有 $F_A = 0.5$ 及式(40)成立。由式(37)可知, 以它为代表的共聚物 $F_A = 0.5$, 无规度 $B = 1.2$ 。反之, 假如式(39)是代表 $F_A = 0.5$, 无规度 $B = 1.2$ 的一般共聚物的分子链, 那么, 只要将其中的 B 改写为 B' 或 B'' (原则: 两个相连或相近的 B 分别改写为 B' 和 B''), 并将式(4)所示 A, B' 和 B'' 的结构式代入, 即可得到 PET/PHB 共聚酯的一分子链(例如式(38)), 它代表的是 $F_A = 0.5, B_q = 1.2$ 的 PET/PHB 共聚酯。由上可见, 如果 $F_A = a$, 无规度 $B = b$ 的一般共聚物序列分布可以用某一分子链作为代表, 那么, 这根分子链同样可以代表 $F_A = a$, 无规度 $B_q = b$ 的 PET/PHB 共聚酯的序列分布。如此, PET/PHB 共聚酯 $B_q = b$ 时的序列分布, 可以从熟知的一般共聚物 $B = b$ 时的序列分布加以推断。这或许是用本文定义的 B_q 描述 PET/PHB 共聚酯的无规度所具有的独到之处。

值得指出, 虽然本文的讨论是针对 PET/PHB 共聚酯进行的, 但得到的结果同样适用于同类的共聚物。这里的同类共聚物, 确切地讲, 是指基本序列单元可用式(41)表示的

一类共聚物:



式中 XY 表示含有两个不同官能团的单元, $X'X'$ 和 $Y'Y'$ 分别表示两个具有一对相同官能团的单元(其中 X' 和 X , Y' 和 Y 既可相同,亦可不同)。官能团与 X 与 Y (包括 X' 与 Y' , X 与 Y' , X' 与 Y) 之间可以链接,而官能团 X 与 X (包括 X' 与 X' , X 与 X'), 以及 Y 与 Y (包括 Y' 与 Y' , Y 与 Y') 之间则不发生链接。实际上,许多近年来研究出的新颖共聚物都可归于此类共聚体系, Xydar, PET/PAB 共聚物^[11]和对苯二甲酸乙二醇-己内酯共聚物^[12]便是其中的三个例子,其基本序列单元的结构式分别如式(42)、(43)和(44)所示:



因而本文提出的表征方法对它们都是适用的。

参 考 文 献

- [1] Jackson, W. J., Kuhfuss, H. F., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1976**, 14, 2043
- [2] McFarlane, F. E., Nicely, V. A., Davis, T. G., in *Contemporary Topics in Polymer Science*, Pierce, E. M., Schaefgan, J. R. Eds., Plenum, New York, **1977**, 2, 109
- [3] Menczel, J., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1980**, 18, 1433
- [4] Meesiri, W., Menczel, J., Gaur, U., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1982**, 20, 719
- [5] Joseph, E., Wilkes, G. L., Baird, D. G., *Polymcr*, **1985**, 26, 689
- [6] Zachariades, A. E., Economy, J., Logan, J. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 2009
- [7] 孙桐、黄建华, 第二届北京国际化纤会议论文, 北京, 1987 年
- [8] Nicely, V. A., Dougherty, J. T., Renfro, L. W., *Macromolecules*, **1987**, 20, 573
- [9] Harwood, H. J., Ritchey, W. M., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **1964**, 2, 601
- [10] Yamadera, R., Murano, M., *J. Polym. Sci. Part A-1*, **1967**, 5, 2257
- [11] Jackson, W. J., Kuhfuss, H. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1980**, 25, 1685
- [12] 罗筱烈、马德柱, 高分子学报, **1989**, (6), 676

THE STATISTICAL ANALYSIS AND CHARACTERIZATION OF SEQUENCE DISTRIBUTION FOR PET/PHB COPOLYESTERS

HUANG Jianhua

(Institute of Composite Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai, Post code: 200030)

SUN Tong

(China Textile University, Shanghai, Post code: 200051)

ABSTRACT

PET/PHB copolyesters made from poly(ethylene terephthalate) (PET) and p-acetoxybenzoic acid represent a kind of copolymers whose sequence structure is more complicated compared with the general binary copolymers. Based on the statistical analysis on sequence distribution of the copolyesters, a parameter, B_q , has been proposed to describe the degree of randomness of the copolyesters. It has been shown that the sequence distribution of the copolymer with $B_q=b$ can be evaluated by comparing with the sequence structure of the general copolymer whose degree of randomness, B equals b .

Key words Poly(ethylene terephthalate-co-p-oxybenzoate), Chain structure of copolymers, Sequence distribution, Structure characterization, Degree of randomness