

用 ^1H -和 ^{13}C -NMR方法研究聚对苯二甲酸乙二酯/聚-氧基苯甲酸酯共聚酯的序列分布*

黄建华

(上海交通大学复合材料研究所, 上海, 邮政编码: 200030)

关桂荷 孙桐

(中国纺织大学化纤系, 上海, 邮政编码: 200051)

陈宏章

(上海合成树脂研究所, 上海, 邮政编码: 200233)

摘 要

测定了 PET/30PHB 和 PET/60PHB 共聚酯的高分辨 ^1H 和 ^{13}C 谱, 并采用 INEPT 方法和部分弛豫 FT 技术确定了季碳吸收峰, 对 NMR 谱进行了归属。应用我们先提出的方法对共聚酯的序列分布进行了表征。结果表明, 两种共聚酯的无规度 B_i 值均小于 1, 序列分布不象 Jackson 等认为的那样为完全无规的。此外, 文中还指出, 某些研究者套用 Flory 公式判别 PET/PHB 共聚酯是否为无规的不妥之处。

关键词 对苯二甲酸乙二酯-对-氧基苯甲酸酯共聚物、序列分布、共聚物无规度、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱

由聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和对-乙酰氧基苯甲酸反应制得的 PET/PHB 共聚酯, 是一种很有商品化前景的高性能聚合物^[1]。十几年来, 对它的研究引起了广泛的兴趣。关于 PET/PHB 共聚酯的链结构, Jackson 等^[2]最早提出, 他们的 ^1H -NMR 数据表明含 20—60mol-%PHB 的共聚酯都是完全无规的。不久 McFarlane 等^[3]又指出, 以 ^{13}C -NMR 谱也得到了同样的结论。然而, 人们后来却发现, PHB 含量较高的共聚酯双重玻璃化温度和两相结构的出现^[4,5], 以及化学刻蚀后表面形态的不均一^[6], 都与无规链结构的结论相悖。他们据此提出了不同的观点。

从上述前人的工作中可以发现, 虽然支持无规共聚物的依据是 NMR 实验, 但有关的报道中提供必要的统计分析方法和数据处理经过较少。而持不同观点的实验证据又都是间接的, 它们应该得到直接方法的证实。为此, 我们在前文^[7]中对 PET/PHB 共聚酯序列分布的统计分析和表征作了比较系统的研究。在此基础上, 本文将用 NMR 实验对共聚酯的序列分布进行研究。文中所用统计参数的符号、含意及关系式均见文献[7], 此处

* 1991年1月5日收到; 部分内容曾在第二届北京国际化纤会议上宣读

不再一一赘述。

实 验 部 分

1. 材料

PET/30 PHB (即含 30mol-%PHB) 共聚酯和 PET/60PHB 共聚酯系美国田纳西 Eastman 公司产品。其对数比浓粘度分别为 0.67 和 0.59 (实测)。PET($\eta_{inh} = 0.59$) 为上海涤纶厂产品。

2. 方法

对数比浓粘度 (η_{inh}) 在 50/50(W/W) 苯酚/四氯乙烷溶液中测定。浓度为 0.5g/100cm³, 温度为 25℃。

^1H -NMR 谱是以三氟乙酸为溶剂(浓度为 5—10 Wt%), 在 JEOL-FX-90Q-FT 型 NMR 谱仪和 BRUKER MSL-300 型 NMR 谱仪上测定。碳谱是以试样的三氟乙酸饱和溶液, 在 JEOL-FX-90Q-FT NMR 谱仪 (22.5MHz) 上测定 NNE (消 NOE 的质子去偶) 谱和 INEPT 谱。NNE 谱的测定条件为: 脉冲宽度 5 μs , 采样时间 0.9s, 延迟时间 5s, 累加次数 3500 次, 样品管直径 5mm。INEPT 谱为 3/4 J 模式。部分弛豫 FT 谱是在 JEOL-FX-100-FT NMR 谱仪上测定, 所用脉冲序列为: 第一脉冲 180°, 第二脉冲 90°, 间歇时间 0.15s, 脉冲重复时间为 5s。以上测试均在室温(25℃)下进行。

结 果 与 讨 论

1. PET/PHB 共聚酯的 ^1H -NMR 谱与序列分布

图 1(a)、(b) 分别是 PET/30PHB 和 PET/60PHB 共聚酯在 90MHz 下的 ^1H 谱, 相应的化学位移 δ 值见表 1。表中还列出了 PET 和对-乙酰氧基苯甲酸的化学位移以便比较。为方便叙述, 将 PET/PHB 共聚酯的三个基本序列单元 A, B' 和 B''^[7] 中的质子作如下标注:

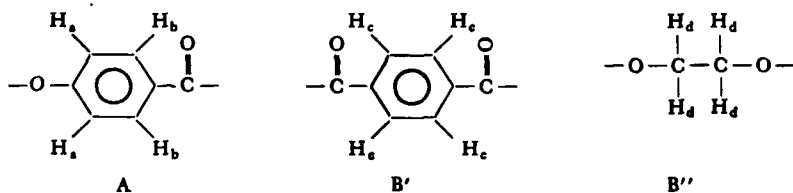


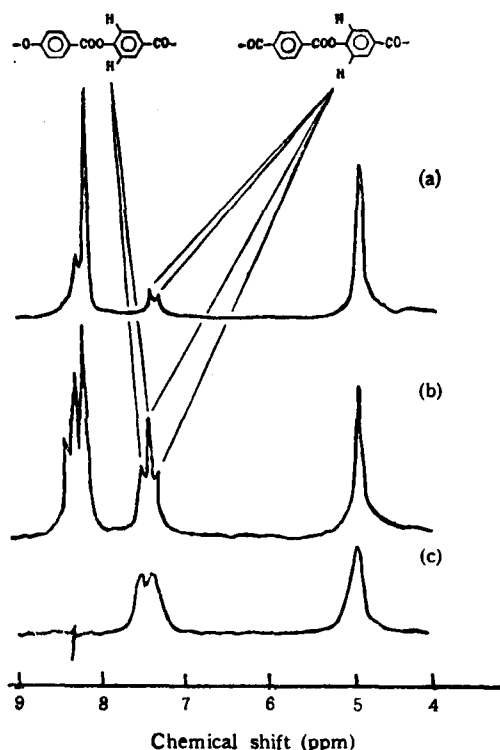
表 1 中还给出了吸收峰的归属。从有关吸收峰的强度, 即可算出共聚物的组成, 如 A 单元的摩尔分数 F_A :

$$\begin{aligned}
 F_A &= \text{A 单元摩尔数} / (\text{A 单元摩尔数} + \text{B' 单元摩尔数} + \text{B'' 单元摩尔数}) \\
 &= \frac{S_a/2}{(S_a/2) + (S_d + S_c)/4} \\
 &= \frac{S_a}{S_a + S_d}
 \end{aligned} \tag{1}$$

式中, S_x ($x = a, c, d$) 表示 H_x 的吸收强度。

从表 1 可以看出, PET/60PHB 在 7.5ppm 附近出现了三重吸收峰, 而 PHB 中的

H_a 。在此区域有共振吸收双峰。从共聚酯的双照射去偶谱(图 1 (c))上可见,原先的三重



Chemical shift (ppm)
图1 90MHz 下 PET/30PHB 共聚酯的 ^1H 谱 (a) 以及 PET/60PHB 共聚酯的 ^1H 谱 (b) 和双照射去偶谱 (c)

峰还原成了二重峰,故原三重峰系由 $A-A$ 序列和 $A-B'$ 序列中 H_a 吸收峰迭加而成的。经比较 PET/30PHB 与 PET/60PHB 的 PHB 含量与不同序列中 H_a 吸收强度之间的关系,可得这部分吸收峰的归属如图 1 所示。根据我们先前得到的结果^[7],得到 $A-B'$ 和 $A-A$ 二元组的相对含量(可由 $A-B'$ 和 $A-A$ 序列中 H_a 吸收峰的相对强度求得)后,所有的序列分布参数都可算出。但图 1 的结果尚不能令人满意。为此,我们又测定了共聚酯在 300MHz 下的 ^1H 谱(图 2),相应的化学位移值亦列于表 1。图上 $A-A$ 和 $A-B'$ 序列中 H_a 的共振吸收峰分得较清楚,这与使用较高射频的 NMR 谱仪时,偶合分裂峰向其中央靠拢有关。现在,可用以下诸式计算共聚酯的序列分布参数^[7]:

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

$$P_{B'A} = \frac{F_A}{2F_{B'}} P_{AB'} = \frac{F_A}{1 - F_A} P_{AB'} \quad (3)$$

$$B_q = P_{AB'} + P_{B'A} \quad (4)$$

$$\bar{L}_{AA} = 1/P_{AB'} \quad (5)$$

计算结果列于表 2。表中所列无规共聚物的理论值是采用实际测得的组成进行计算的。由于习惯上用 PHB 和 PET 重复链节的相对含量来表示共聚酯的组成,表 2 中也列出

表 1 PET/30PHB、PET/60PHB、PET 和对-乙酰氧基苯甲酸 (PHB) 的 ^1H 化学位移(ppm)

$\delta(\text{ppm}), 90\text{MHz}$				$\delta(\text{ppm}), 300\text{MHz}$		质子*
PET	PET/30PHB	PET/60PHB	PHB	PET/30PHB	PET/60PHB	
8.25	8.50	8.51	8.30		8.553	b, c
	8.37	8.38	8.20	8.332	8.344	
	8.25	8.25		8.317	8.319	
				7.601	7.609	a
		7.57		7.571		
	7.47	7.48	7.33	7.512	7.524	
	7.38	7.39	7.23	7.483		d
	4.94	4.94		5.004	5.014	

* 质子的标号见文中

了这种含义的 PHB 摩尔分数,并用 F_i 表示。

显然, PET/30PHB 与 PET/60PHB 共聚酯的无规度 B_q 均小于 1, 说明这两种共聚酯都不是完全无规的, 实际体系的平均序列长度较长。与 PET/30PHB 相比, PET/60PHB 与无规共聚物的差别更大。

2. PET/PHB 共聚酯的 ^{13}C -NMR 谱与序列分布

共聚酯的定量碳谱是在 22.5MHz 下测定的, 相应的化学位移 δ 列于表 3。图 3(a) 即具有代表性的 PET/60PHB 定量碳谱: 表 3 还列出了 PET 以及对-氧基苯甲酰四聚体和均聚物 (分别用 PHB₄ 和 PHB_n 表示) 的化学位移。其中 PET 是我们在同一仪器上测定的, PHB 的四聚体及均聚物的化学位移和归属均引自文献 [8] (PHB_n 为固态高分辨 ^{13}C 谱)。为了确定季碳吸收峰, 我们分别采用 INEPT 方法 (谱图见图 3(b)) 和部分弛豫 FT 技术进行测定, 所得结论完全一致, 结果也一并列于表 3 中。表 3 还给出了共聚酯主要共振

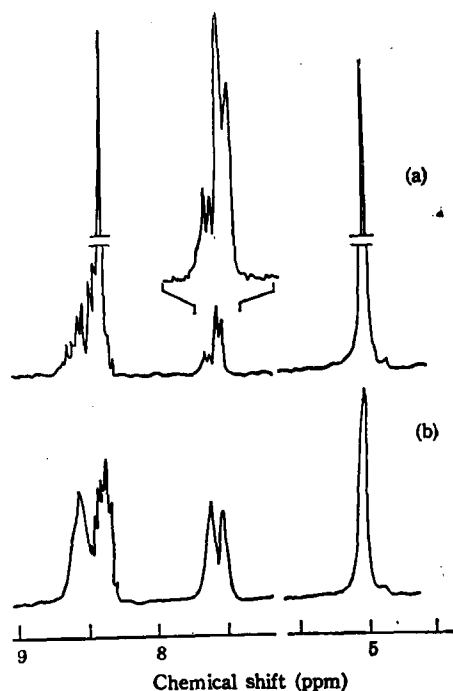
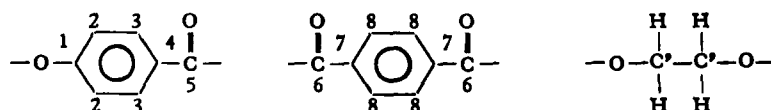


图 2 PET/30PHB(a) 和 PET/60PHB(b) 的 300MHz ^1H -NMR 谱

表 2 PET/PHB 共聚酯的序列分布参数

	PET/30PHB		PET/60PHB		
	^1H 谱结果	无规分布值	^1H 谱结果	^{13}C 谱结果	无规分布值
F_A	0.172		0.433		
F_A	0.293		0.604		
$P_{AB'}$	0.720	0.828	0.459	0.468	0.567
$P_{B'A}$	0.149	0.172	0.350	0.357	0.433
B_q	0.87	1	0.81	0.82	1
$\bar{L}_{nA}$	1.39	1.21	2.18	2.14	1.76

峰的归属, 其中碳原子的标号如下列结构式所示:



又经比较 PET/30PHB 和 PET/60PHB 的 PHB 含量与不同序列中 C_i 吸收强度之间

的关系,可知 129.4 和 128.8 ppm 处两个峰分别为 $A-B''$ 和 $A-A$ 序列 C_4 的共振吸收,

如图 3(a) 所示。如此,从这两个峰的相对强度便可得到 $A-A$ 和 $A-B''$ 二元组的相对含量,代入下式即可求得 $P_{AB'}$ [7]:

$$P_{AB'} = \frac{S_{A-B''}}{S_{A-A} + S_{A-B''}} \quad (6)$$

再利用式(3)~(5),又可算出其它序列分布参数值。表 2 中给出了 PET/60PHB 的结果,它与以 ^1H 谱得到的结果相吻合,进一步证实该共聚酯的链结构不是完全无规的。对 PET/30PHB, 因 128.8 ppm 处的信号太弱而未加以计算。

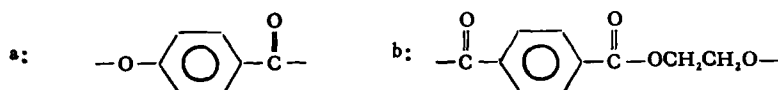
3. 对有关研究工作的讨论

曾有部分报道用 Flory 熔点公式讨论 PET/PHB 共聚酯的无规性^[6,10,11]。该公式即

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_{u1}} \cdot \ln \chi_1 \quad (7)$$

式中, T_m 和 T_m^0 分别表示共聚物和均聚物 1 的平衡熔点, ΔH_{u1} 是均聚物 1 的熔融热, χ_1 是均聚物 1 单体单

元的摩尔分数, R 是气体常数^[9]。如 Krigbaum^[10] 因 PET/30PHB 的熔点与式(7)相吻合而支持无规共聚物的观点。后来 Joseph^[6] 和潘鉴元等^[11] 都发现,当 PHB 含量高于 30mol-% 时,共聚酯的熔点比式(7)估计的高。但 Joseph 将此现象与观察到的共聚酯表面形态不均一相联系,认为共聚酯不是无规的。而潘鉴元等则将它解释为液晶相的产生导致了无规共聚物的熔点与 Flory 公式产生偏差。值得注意的是,这些研究者尽管观点不同,但都是将 PET 作为均聚物 1。故式(7)成立时,实际上只能说明以如下序列单元 a 和 b



构成的共聚物的序列分布为无规。而在序列分布统计分析时,若将 a, b 作为基本序列单元就意味着分子链中不含有如

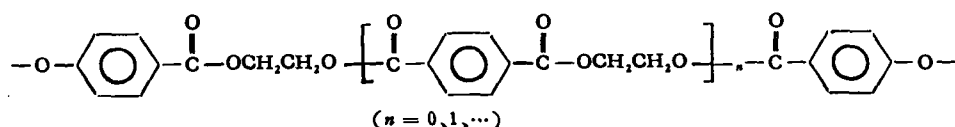
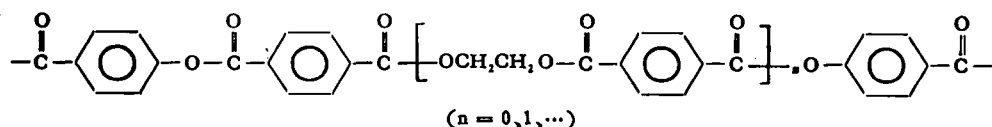


表3 PET/PHB 共聚酯, PET 以及对一氧基苯甲酰四聚体(PHB₄)和聚合物(PHB_n)的 ¹³C 化学位移

¹³ C 化学位移(ppm)					是否季碳峰 (实测)	碳*
PHB ₄	PHB _n	PET	PET/30PHB	PET/60PHB		
				171.0	是	6
		170.6	170.7	170.8	是	
				169.4	是	
162.9	162.4		169.0	169.2	是	5
				157.8	是	
154.7	155.0		157.1	157.2	是	1
			136.1	136.2	是	
		135.5	135.5	135.5	是	7
			135.0	135.1	是	
131.0	131.6			134.7	否	3
	128.2		134.0	134.0	否	
			132.7	132.7	否	8
		131.9	132.1	132.1	否	
			129.4	129.4	是	4
126.0	125.4			128.8	是	
121.8	125.4		124.0	124.3	否	2
		66.0	66.2	66.3	否	
						9

* 碳原子的标号见文中

和



形式的链段。这对于经历了 PET 链的断裂、PHB 的嵌入、缩聚和酯交换反应得到的 PET/PHB 共聚酯, 是难以想像的。所以我们认为, 如此套用 Flory 公式讨论 PET/PHB 共聚酯的无规性, 从根本上讲都说明不了什么问题。

值得指出, 在本研究主要工作已经完成并在学术会议上公开发表^[12]之后, 我们看到了 Nicely 等的文章^[13]。他们用新的 NMR 实验数据修正了原先的结论 (Nicely, Jackson 和 McFarlane 等同属 Eastman 公司研究实验室)。尽管该文仍未提供详细的统计分析方法, 但文中提到的实验结果与我们的基本一致。如此看来, 对 PET/PHB 共聚酯的链结构不是完全无规, 可以取得共识了。目前仍难以解释的是, 从 NMR 分析结果看, 共聚酯的链结构与无规分布相差并不太大, 如何会出现那么明显的两相结构和表面形态的不均一? 看来这仍是值得深入探讨的问题。

参 考 文 献

- [1] Wooten, W. C., McFarlane, F. E., Gray, T. F., Jackson, W. J., in Ultra-High Modulus Polymers, Ciferri, A. ward, I. M. Eds., Appl. Sci., London, 1979, Chapter 8
- [2] Jackson, W. J. Kuhfuss, H. F., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1976, 14, 2043

- [3] McFarlane, F. E., Nicely, V. A., Davis, T. G., in *Contemporary Topics in Polymer Science*, Pierce E. M., Schaeffgen, J. R. Eds., Plenum, New York, 1977, 2, p109
- [4] Menczel, J., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. ed.*, 1980, 18, 1433
- [5] Meesiri, W., Menczel, J., Gaur, U., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 719
- [6] Joseph, E., Wilkes, G. L., Baird, *Polymer*, 1985, 26, 689
- [7] 黄建华、孙桐、高分子学报, 1992, (5), 470
- [8] Fyfe, C. A., Lyster, J. R., Volksen, W., Yannoni, C. S., *Macromolecules*, 1979, 12, 757
- [9] Flory, P. J., *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A234, 60
- [10] Krigbaum, W. R., Salaris, F., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 883
- [11] 潘肇元、刘启溶、杨始堃, 高分子通讯, 1985, (1), 16
- [12] 孙桐、黄建华, 第二届北京国际化纤会议论文, 北京, 1987年合成纤维(专辑), 1988, (4), 1
- [13] Nicely, V. A., Dougherty, J. T., Renfro, L. W., *Macromolecules*, 1987, 20, 573

A STUDY ON SEQUENCE DISTRIBUTION IN PET/PHB COPOLYESTERS BY ^1H AND ^{13}C -NMR

HUANG Jianhua

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

GUAN Guihe, SUN Tong

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

CHEN Hongzhang

(Shanghai Institute of Synthetic Resin, Shanghai, Post code: 200233)

ABSTRACT

High resolution ^1H and ^{13}C -NMR spectra for PET/30PHB and PET/6 PHB copolyesters in solution have been measured. The ^{13}C absorptions were assigned by the help of the determination of quaternary carbon absorption with INEPT and partially relaxed FT techniques. Our method previously proposed was applied to characterize the sequence distribution of the copolyesters. The degree of randomness B_q for PET/30PHB and PET/60PHB were found to be 0.87 and 0.81 respectively, the values which are both less than unity for the completely random copolyester. In addition, it has been pointed out to be improper to judge whether the chain structure of PET/PHB copolyesters is random by comparing their melting points with that predicted by Flory's equation, as some researchers have done.

Key words Poly(ethylene terephthalat-co-p-oxybenzoate), Sequence distribution, Degree of randomness, Proton NMR spectra, Carbon-13 NMR spectra