

# 定量核磁共振法测定生物基塑料中 PEF 树脂的含量

张公军<sup>\*1</sup>, 张冰雪<sup>1</sup>, 徐娟芳<sup>1</sup>, 王静刚<sup>1</sup>, 杨增转<sup>1</sup>, 时晓露<sup>2</sup>, 卢焕明<sup>1</sup>

(1.中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 2.宁波新材料测试评价中心有限公司, 浙江 宁波 315048)

**摘要:** 建立定量核磁共振法 (q NMR) 测定生物基聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)的含量。

**方法:** 采用 400 MHz 核磁共振仪测定一维定量氢谱, 90°脉冲, 谱宽 8200 Hz, 弛豫延迟时间为 15 s, 采样次数为 32 次, 测定温度 25 °C, 以丁二酸为内标, 氘代三氟乙酸 (TFA-D) 为溶剂, 对 PEF 进行定量研究。结果: q NMR 法测定 PEF 含量为 89.1%, 其精密度、重复性、稳定性的相对标准偏差 (RSD) 均 < 0.2%。结论: 建立 q NMR 法测定 PEF 含量准确可靠, 简便快速, 为该品种的质量控制提供了新的测定方法。

**关键词:** 定量核磁共振法;生物基;聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯;丁二酸

## Determination of bio-based PEF content by quantitative nuclear magnetic resonance

Zhang Gongjun<sup>\*1</sup>, Zhang Bingxun<sup>1</sup>, Xu Juanfang<sup>1</sup>, Wang Jinggang<sup>1</sup>,

Yang Zengzhuan<sup>1</sup>, Shi Xiaolu<sup>2</sup>, Lu Huanming<sup>1</sup>

(1.Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China ; 2. Ningbo New Material Testing and Evaluation Center Co., Ltd, Ningbo 315048, China )

**Abstract:** To establish a quantitative nuclear magnetic resonance (q NMR) method for the determination of bio-based poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)(PEF) content. Methods: Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H NMR) spectra were obtained in TFA-D with the internal standard Succinic Acid by using a Bruker AVANCE NEO 400 MHz spectrometer. The parameters of which were set up as follows: 90° pulse sequences, spectra width of 8200 Hz, the relaxation delay time was 15 s, the number for scanning was 32, and the experiment temperature was controlled at 25 °C. Results: The purity of PEF determined by qNMR was 89.1%. The sample

and internal standards showed good separation, high precision and repeatability, RSD < 0.2%. Conclusion: The established qNMR method is accurate, reliable, simple, and rapid for the quantitative determination of the purity of bio-based PEF. The study provides a new way for the quality control of PEF.

**Keywords:** quantitative nuclear magnetic resonance; bio-based, poly(ethylene 2,5- furandicarboxylate); Succinic Acid

随着科技迅速发展, 高分子材料被广泛地应用各个领域, 其中绝大部分高分子材料来源于不可再生的石油资源, 导致高分子材料面临着严峻的可持续发展问题。因此, 基于可再生资源的呋喃芳香性聚合物材料越来越受关注。聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯 (PEF) 作为一种生物基高分子材料具有较高的耐热性和阻隔性能<sup>[1-3]</sup>, 使其成为石油基聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的潜在替代物。大量研究表明聚合物中 PEF 含量的高低对结晶性能、力学性能等均具有很大的影响<sup>[4-6]</sup>。因此建立完善快速有效的聚合物中聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯含量的分析方法具有重要意义。

当前聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯结构表征手段主要有红外光谱、核磁共振谱仪等, 定量确定其含量的方法还未曾报道。核磁共振 (NMR) 作为一种非常好的定量方法, 主要基于在 <sup>1</sup>H NMR 中, 当参数设置合理时, 化学环境不同的氢原子信号峰的面积只与其对应的原子数成正比, 该方法计算公式简单, 定量快速准确, 不需特定对照品, 对样品没有破坏。近几年来, 随着高分辨仪器的出现, 定量核磁分析技术不断发展, 在化学、食品、药物等领域有所应用<sup>[7-8]</sup>。

本文以丁二酸为内标, 建立了核磁共振氢谱法测定聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的绝对含量, 并研究了内标物、溶剂、实验参数选择等因素对该方法测定结果的影响, 为聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的含量测定提供了一种新思路。

## 1 仪器与试药

Ascend-400 型核磁共振谱仪 (瑞士布鲁克公司), 5 mm Z 梯度场正向二合一观察宽带探头及 Topspin4.1 试验控制及数据处理软件; Mettler Toledo XSR20DU5 电子天平; KQ-400KDE 超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)。

聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯 (中科院宁波材料所生物基团队提供), 氘代三氟乙酸 (CIL, D, 99.5%), 丁二酸 (国药, 分析纯, 质量分数 > 99.5%)。

## 2 方法与结果

### 2.1 样品溶液制备

精密称聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯及内标物质（丁二酸）适量，置于一离心管中，加入 1.0 ml 氘代三氟乙酸（TFA-D）溶解，超声使其完全溶解，再取约 0.5ml 溶液转入 5 mm 核磁管中备用。

### 2.2 实验条件

采用 zg30 脉冲序列在恒温（25℃）下获取  $^1\text{H}$ -NMR 谱。具体试验参数设置如下：谱宽（SWH）8200 Hz，射频中心频率（O1P）2470.8 Hz，采样点数（TD）64 K，采样时间（AQ）3.998 s，弛豫时间（D1）15 s，采样次数（NS）32，空扫次数（DS）2，增益（RG）32。

### 2.3 谱图测试结果

采集图谱，采集样品和内标物质的核磁共振氢谱图（图 1）。

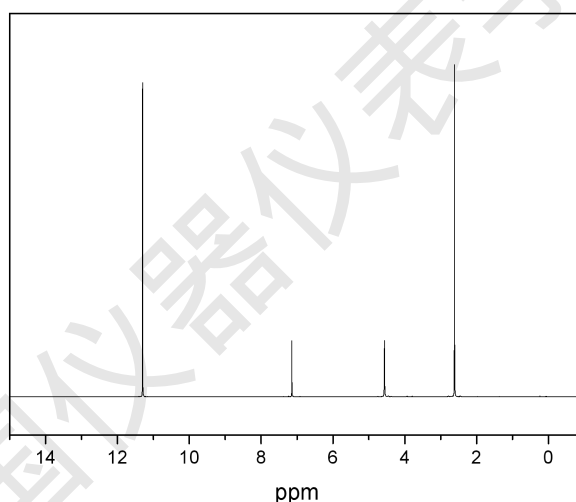


图 1 聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯与内标物的核磁共振氢谱图

表 1 聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯和内标物  $^1\text{H}$ -NMR 谱解析

Table 1  $^1\text{H}$ -NMR analysis of PEF 和 Succinic Acid

化学位移值/ $\delta$	吸收峰归属	氢原子数目
4.56	PEF 分子中亚甲基上的 H	4
7.14	PEF 分子中呋喃环上的 H	2
2.62	内标物的信号峰	4
11.3	$\text{CF}_3\text{COOD}$ 中 $\text{CF}_3\text{COOH}$ 杂质的 H	1

## 2.4 qNMR 结果计算

平行配制 2 份样品, 采用  $\delta 7.14$  ppm 处 PEF 样品核磁共振响应信号与  $\delta 2.62$  ppm 处内标信号, 根据下列公式 (1) 计算 PEF 的含量:

$$W_s(\%) = \frac{\left(\frac{A_s}{n_s}\right) * M_s * m_r}{\left(\frac{A_r}{n_r}\right) * M_r * m_s} * W_r * 100\% \quad (1)$$

式中:  $A_s$  和  $A_r$  分别为待测样品与内标物定量峰的积分面积;  $n_s$  和  $n_r$  分别为待测样品与内标物定量峰积分信号所包含的质子数;  $M_s$  和  $M_r$  分别为待测样品与内标物的相对分子质量;  $m_s$  和  $m_r$  分别为待测样品与内标物的质量;  $W_r$  为内标物的质量百分含量。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 内标物和溶剂的选择

定量核磁共振法的内标物应该具有稳定的化学性质, 不与待测样品发生化学反应, 定量峰不与待测样品信号重叠, 两者能溶于同一氘代溶剂中。聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯与丁二酸均易溶于氘代三氟乙酸, 且丁二酸的信号峰出现在  $\delta 2.62$ , 与样品峰 ( $\delta 7.14$ 、 $\delta 4.56$ ) 均分离良好 (图 1), 于是将丁二酸选为内标物。选择的溶剂应能同时溶解样品和内标物, 同时对两者的信号不产生干扰, 因此选择 TFA-D 作为溶剂。

### 3.2 样品定量峰的选择

通常选择无干扰的信号作为定量的特征峰。对聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯进行定量分析前, 已经对其  $^1\text{H-NMR}$  信号进行归属。 $\delta 7.14$  与内标峰不重合 (图 1), 且附近无干扰峰, 因此作为定量的特征峰。

### 3.3 仪器参数的选择

弛豫延迟时间 (D1) 对 NMR 信号的积分值影响较大, 定量实验中通常设定 D1 值不低于 5 倍的定量峰中最长的 T1 值<sup>[9]</sup>。本实验利用翻转恢复试验对样品和内标物的定量峰的 T1 进行测试, 发现两者定量峰 ( $\delta 7.14$  和  $2.62$ ) 的 T1 值分别为 1.50s 和 0.68 s, 为保证每次采样质子核磁共振信号得到充分的弛豫, 并且不影响 NMR 信号积分值的测定, 本次实验设定 D1 为 15 s。

氢核磁共振定量试验中的信噪比核磁共振方实验中信噪比与扫描次数的平方根成正比。扫描次数增加时, 信噪比较高, 实验时间也会延长。对于氢谱, 一般要求信噪比  $(S/N) \geq 250$ <sup>[10]</sup>。实验表明, 选择扫描次数为 32 时, 样品在较小浓度时仍能满足要求, 因此选择 32 为定量核磁分析的扫描次数。

### 3.4 线性范围的考察

在定量 <sup>1</sup>H NMR 实验中,当参数设置合理时,各质子吸收峰的面积与其包含的原子数目呈正比。为进一步考察测试条件的影响,实验中考察了聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯与丁二酸测定的线性范围。

配制分别含 3.03/5.58, 6.22/6.44, 8.66/5.34, 10.23/5.66, 16.84/6.9 mg 聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯/丁二酸的样品溶液,按优化后实验参数进行测定,分别得到它们的氢谱。以内标与聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯定量峰的积分面积比值为横坐标,以两者的质量比为纵坐标,得回归方程为:  $Y=0.2864X+0.0408$ ,  $R^2>0.999$ 。结果表明,聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯与丁二酸内标的质量比在 0.5~2.5 范围内时,采用本方法得到的样品氢信号与其含量具有良好的线性关系。

### 3.5 精密度、重复性和稳定性实验

将同一溶液样品在“2.2”项实验条件下连续测定 6 次,分别计算样品与内标定量峰的积分面积比值,其相对标准偏差 RSD 为 0.087% (n=6),表明该方法的精密度较好。

平行配置 6 份样品,在“2.2”项实验条件下进行测定,分别计算样品与内标定量峰的积分面积比值,相对标准偏差 RSD 为 0.13% (n=6),表明该方法的重复性较好。

取同一样品室温下放置,分别于 0, 2, 4, 8, 12, 24 h 后按“2.2”项实验条件进行测定,并计算样品与内标定量峰的积分面积比值,得 RSD 为 0.105% (n=6),表明该方法在 24 h 内稳定性较好。

### 3.6 样品定量核磁共振法测定结果

平行制备 6 份样品溶液进行测定,按照公式 (1) 计算聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的含量分别为 89.0%、88.9%、89.1%、89.0%、89.2%和 89.1%,平均含量为 89.1%,RSD 为 0.13%。

## 4 结论

采用定量核磁共振方法,以丁二酸为内标,对聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯绝对含量的测定分析进行了初步探索。所建立的方法无需对样品进行预处理,极大的提高了分析效率,方法的线性、精密度重复性、稳定性均能达到要求,一般在 15 min 以内即可完成谱图测定,分析效率高,为该品种的质量控制提供了新的手段。

利用定量核磁共振技术测得聚合物中聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的含量为 89.1%。该方法操作简单快捷、专属性好、不破坏样品。研究结果不仅表明定量核磁共振法可以作为该品

种绝对含量的测定方法之一，而且可以为该技术在其他聚合物含量测定研究中的推广、普及和应用提供有益的借鉴。

#### 参考文献:

- [1] BURGESS S K, KARVAN O, JOHNSON J R, *et al.* Oxygen sorption and transport in amorphous poly (ethylene furanoate)[J]. *Polymer*, 2014, 55(18): 4748-4756.
- [2] BURGESS S K, MIKKILINENI D S, YU D B, *et al.* Water sorption in poly (ethylene furanoate) compared to poly (ethylene terephthalate). Part1: Equilibrium sorption[J]. *Polymer*, 2014, 55(26): 6861-6869.
- [3] BURGESS S K, MIKKILINENI D S, YU D B, *et al.* Water sorption in poly (ethylene furanoate) compared to poly (ethylene terephthalate). Part2: Kineticsorption[J]. *Polymer*, 2014, 55(26): 6870-6882.
- [4] George Z P, George N N, Rafael O I, *et al.* A Step Forward in Thermoplastic Polyesters: Understanding the Crystallization and Melting of Biobased Poly (ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF)[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(21): 7050-7064.
- [5] Niki P, George N N, Raphael O I, *et al.* Aromatic But Sustainable: Poly (butylene 2,5-furan-dicarboxylate) as a Crystallizing Thermoplastic in the Bioeconomy[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(36): 13461-13473.
- [6] Wang x, Wang Q, Wang G, *et al.* Biobased copolyesters: Synthesis, structure thermal and mechanical properties of poly(ethylene2,5-furandicarboxylate-CO-ethylene 1,4-cyclohexane-dicarboxylate)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 154: 96-102.
- [7] Rafaella C D A S, Eduardo G R D S, José L M, *et al.* Quantitative <sup>1</sup>H NMR method for analyzing primaquine diphosphate in active pharmaceutical ingredients[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2022.114585>.
- [8] Xing R P, Yan J H, Jun Hong L, *et al.* <sup>1</sup>H qNMR-based quantitative analysis of total macamides in five maca (*Lepidium meyenii* Walp.) dried naturally[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.103917>.
- [9] Pauli G F, Godecke T, DC Jaki B U, *et al.* Quantitative <sup>1</sup>H-NMR development and potential of an analytical method: an update [J]. *J Nat Prod*, 2012(75): 834-851.

- [10] Holzgrabe U. Quantitative NMR spectroscopy in pharmaceutical applications[J]. Prog Nucl Magn Reson Spectrosc, 2010, 57(2):229.

中国仪器仪表表学会