

# $^1\text{H-NMR}$ 测定聚醚多元醇分子量

## ——共聚醚和混聚醚分子量测定\*

雍忠根 吴美玉

(江苏省化工研究所, 南京)

### 摘 要

本文研究了用  $^1\text{H-NMR}$  测定共聚醚和混聚醚数均分子量的方法。根据测得

的  $-\text{COCH}_2/2$  与  $-\text{COCH}$  酯氢峰面积对聚合段相应峰面积积分比率计算分子量, 测得数据与端基化学法测量分子量对照, 所获结果令人满意。

**关键词** 核磁共振、分子量、聚醚多元醇、共聚醚

环氧丙烷与环氧乙烷共聚的共聚醚 (PPE) 是改性聚氨酯泡沫塑料和表面活性剂等的重要原料之一。PPE 聚合的连接方式, 分子量的大小等都能改变产品的性能, 因此, 高聚物分子量的测定是监控产品原料的重要指标。利用  $^1\text{H-NMR}$  测定分子量也有不少文献报道<sup>[1-5]</sup>。本文继研究  $^1\text{H-NMR}$  测定聚乙二醇 (PEG) 分子量方法之后<sup>[6]</sup>, 采用  $^1\text{H-NMR}$  对直接酯化的聚醚多元醇分子量测定做了系统的研究, 测定了 PPE、混聚醚及聚氧化丙烯醚 (PPG) 分子量, 推导了计算分子量的公式。由于缺少标准分子量的 PPE 和 PPG, 遂将所测数据与端基化学法测量的分子量进行了对照; 所测混聚醚分子量与理论计算值作了对照。对该方法的精密度也进行了计算。

## 实 验 部 分

### 1. 仪器和试剂

实验采用 FX-60Q 核磁共振仪 (JEOL);

试剂: 氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ ), 重氢含量  $> 99.5\%$ ; 三氟醋酐, 含量  $> 90\%$ , 进口分装试剂。

### 2. 样品制备和测量

在  $5\text{mm}\phi$  样品管中, 加入 5—20mg 样品, 倾入 0.3ml  $\text{CDCl}_3$ , 加 1% TMS 和 0.3ml 三氟醋酐, 摇匀后进行  $^1\text{H-NMR}$  测量。

### 3. 仪器参数的选择

谱宽 800Hz, 观察道偏置 47.62Hz, 脉冲回复时间 6 秒, 脉冲宽度 13 微秒 (倾倒角

\* 1986 年 5 月 26 日收到。

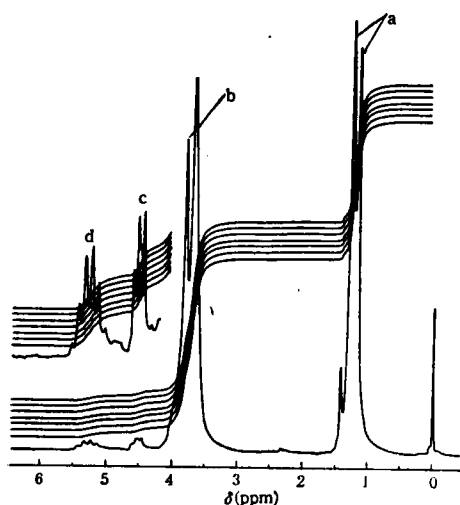
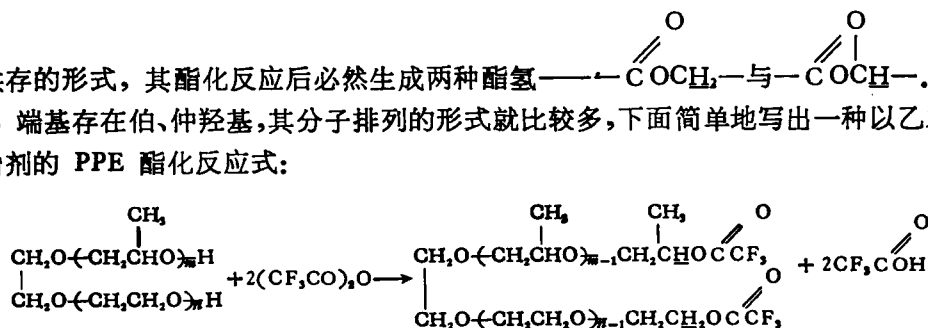


图1 PPE-A 直接酯化  $^1\text{H-NMR}$  谱  
温度:  $40^\circ\text{C}$ ; 溶剂:  $\text{CDCl}_3$

### 5. 方法原理

在配制好聚醚溶液的样品管中,直接加入过量的三氟醋酐进行酯化,酯化反应与PPE的端羟基有关,PPE的端基与共聚的方式有关,多数情况制得的PPE末端是以伯、仲羟基共存的形式,其酯化反应后必然生成两种酯氢—— $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$ 与 $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}-$ 。由于PPE端基存在伯、仲羟基,其分子排列的形式就比较多,下面简单地写出一种以乙二醇为起始剂的PPE酯化反应式:



PPE 经过酯化,生成的 $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$ 和 $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}-$ 酯氢峰 ( $\delta 4.49$ ,  $\delta 5.26$ ) 与聚合段的亚甲基和次甲基质子吸收峰 ( $\delta 3.74$ ) 的化学位移拉开,便于测量计算。

### 6. 分子量计算式

本方法测定聚醚多元醇分子量是通过酯氢的峰面积与聚合段峰面积的积分比率计算的。分子量计算应考虑起始剂分子量,但起始剂的种类较多,为使分子量计算式简洁,下列分子量计算式没考虑某些起始剂分子量的修正项。

(1) PPE 分子量计算式

$$\bar{M}_{\text{PPE}} = \left( \frac{a}{3} \times 58 + \frac{b - a + c + d}{4} \times 44 \right) \times \frac{2f}{c + 2d} \quad (1)$$

式中  $f$  为官能团数。

(2) PPG 分子量计算式

$45^\circ$ ), 窗函数 3, 累加次数 20—40。

### 4. 峰形归属及字母表示

图1为乙二醇作起始剂的PPE-A的 $^1\text{H-NMR}$ 谱,图谱上的峰形归属如下:

$\delta 1.21$  为  $-\text{CH}_2\text{CHO}-$  聚合段甲基峰,峰面积积分用  $a$  表示;  $\delta 3.74$  为  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  和  $-\text{CH}_2\text{CHO}-$  聚合段亚甲基和次甲基峰,峰面积积分用  $b$  表示;  $\delta 4.49$  为  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-$  酯氢峰,峰面积积分用  $c$  表示;  $\delta 5.26$  为  $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}-$  酯氢峰,峰面积积分用  $d$  表示。

$$\bar{M}_{\text{PPG}} = \frac{af}{3d} \times 58 \quad (2)$$

(3) 混聚醚分子量计算式

$$\bar{M}_n = \frac{c\bar{M}_{\text{PEG}} + 2d\bar{M}_{\text{PPG}}}{c + 2d} \quad (3)$$

## 结果和讨论

### 1. 分子量测量及对照

聚醚多元醇经酯化, 根据测得的酯氢峰面积与聚合段峰面积的积分值比率计算分子量。

(1) PPE 和 PPG 分子量测量 PPE 酯化的端基存在着酯氢  $-\text{COCH}_2-$  和  $-\text{COCH}-$ , 在计算分子量时, 根据  $-\text{COCH}_2-$  与  $-\text{COCH}-$  酯氢的峰面积积分之

和对聚合段相应峰面积积分比率计算分子量。PPG 经酯化, 根据测量  $-\text{COCH}-$  酯氢峰面积与聚合段甲基质子峰面积的积分比率计算分子量。PPE 和 PPG 分子量计算与起始剂的官能团数密切相关(见公式(1)和(2))。表 1 是不同分子量的 PPE 和 PPG 采用  $^1\text{H-NMR}$  测定计算的分子量与端基化学法测量数据对照, 从表 1 可以看出数据基本接近, 由此可见, 采用此方法测定聚醚多元醇分子量是可行的。

(2) 混聚醚分子量测量 混聚醚分子量可以通过各自酯氢与相应的聚合段质子吸收峰面积的积分比率计算出各自的分子量, 然后根据公式(3)计算。表 2 列出混聚醚分子量的实测值与理论值, (理论分子量系采用

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N} = \sum_{i=1}^n \frac{M_i N_i}{N_i} \quad (4)$$

计算, 式中  $W$  为样品的总重量;  $N$  为克分子分数), 比较数据结果令人满意。

表 1 不同分子量的 PPE 和 PPG 采用不同方法测定结果

样品名称		PPE-A*	PPE-D	PPE-E	PPE-F	PPE-I	PPE-J	PPG-300	PPG-2000	PPG-3000
测试方法	羟值	988	1544	3012	3970	4950	6011	348	2072	3111
	NMR**	1003	1555	2935	4166	4875	6040	343	2024	3193

\* PPE-A~J 是共聚醚样品编号; \*\* 测定七次取五次平均值。

表 2 混聚醚分子量及酯氢比的理论值与实测值比较

编号	称量( $W_i \times 10^{-2}$ 克)		克分子数( $N_i \times 10^{-4}$ )*		理 论 值		实 测 值**	
	PPG-2000	PEG-600	PPG-2000	PEG-600	分子量***	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH}_2: \\ \\ \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COCH} \end{array}$	分子量****	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ -\text{COCH}_2: -\text{COCH} \end{array}$
1	2.114	1.284	0.102	0.214	1073	2.098	1071	2.064
2	1.320	0.518	0.063	0.086	1222	1.365	1201	1.372
3	3.822	0.696	0.184	0.116	1503	0.630	1469	0.633
4	2.359	0.252	0.113	0.042	1671	0.372	1608	0.390
5	2.952	0.151	0.142	0.025	1850	0.176	1859	0.210

\* 采用  $N_i = W_i/M_i$  计算; \*\* 测定七次取五次平均值; \*\*\* 理论分子量采用公式(4)计算; \*\*\*\* 混聚醚分子量采用公式(3)计算。

采用  $^1\text{H-NMR}$  测量计算分子量,分子量愈小,测量计数愈易准确,计算分子量误差较小;分子量愈大,峰面积积分值比率愈大,易引起测量计数误差,影响测量计算分子量的准确度。大分子量测量可用部分峰面积积分放大(见图 1 酯氢峰面积积分放大),积分放大是成倍数增加的,由此可消除积分值计数不准而产生的误差。

## 2. 配制混聚醚测量的意义

按理论计算在样品管中称量已知分子量的 PPG-2000 (合成样品,按羟值计算  $\bar{M} = 2072$ ) 和 PEG-600 (色谱纯,按羟值计算  $\bar{M} = 600$ ) 混合配成不同比例的混聚醚<sup>[7]</sup>,加入三氟醋酐直接酯化,进行  $^1\text{H-NMR}$  测量,通过  $^1\text{H-NMR}$  谱可以测量混聚醚中两个均聚醚的各自分子量,再根据公式(3)计算出混聚醚分子量。由酯氢吸收峰面积的积分值比

( $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ -\text{COCH}_2: -\text{COCH} \end{array}$ ) 与理论酯氢比值对照可以了解聚醚酯化反应程度(见表 2),表 2 酯氢比值对照数值相近,证明聚醚加三氟醋酐酯化是完全可行的。根据  $N = \frac{W}{M}$  条件 ( $N$  为克分子分数; $W$  为物质重量; $M$  为克分子重量),酯氢峰面积积分之比与克分子数比遵从如下关系:

$$\frac{c}{2d} = \frac{W_{\text{PEG}}}{W_{\text{PPG}}} \cdot \frac{M_{\text{PPG}}}{M_{\text{PEG}}} \quad (5)$$

$$\frac{W_{\text{PEG}}}{W_{\text{PPG}}} = \frac{c}{2d} \cdot \frac{M_{\text{PPG}}}{M_{\text{PEG}}} \quad (6)$$

利用(5)式核对  $^1\text{H-NMR}$  测定的  $c$  和  $d$  值;利用(6)式可以直接检知生产过程中的 PEG 与 PPG 的投料比例,这样  $^1\text{H-NMR}$  对未知混聚醚样品分析具有很大意义。

## 3. $^1\text{H-NMR}$ 测量酯氢计算分子量的优点

采用此法测定聚醚多元醇分子量要比 VPO、GPC 和端基化学法测量分子量简便快速,不需要对样品进行微量水杂质处理,因为加入过量的三氟醋酐酯化,样品中的微量水

与酸酐生成酸,其吸收峰在低场 ( $\delta_{11-12}$ ), 远离计算分子量的测量峰,使测量不受影响。与  $^1\text{H-NMR}$  对羟基及临近段分析测量分子量比较,其数据准确。 $^1\text{H-NMR}$  用羟基或临近段法测量分子量时,羟基与临近段质子的吸收峰位于聚合段质子吸收峰的测量区内,影响了测量准确度,而采用酯氢测定,酯氢与聚合段质子的吸收峰的化学位移相差大,相互无干扰,峰面积积分清晰,计算分子量时不会引起读数不准而产生计算的误差。

#### 4. PPE 分子量测定精度

配制 PPE-A 一个样品分别进行三次测定(隔几天测定一次),每次测得 7 个数据,三次共测 21 个数据,测定数据结果列于表 3。从表 3 中可以看出,每次测定的数据其标准误差是很小的,误差在一个单体链节之内,三次测定数值的对比其误差仅在二个单体链节之内。此方法测定 PPE 数均分子量的精度  $\pm 4\%$ , 这样测定计算结果对于聚合物分子量测定是令人满意的。

表 3 PPE-A 的分子量测定精密度

	$\bar{M}_n \times 10^3$								标准偏差	变异系数(%)
	1	2	3	4	5	6	7	平均		
第一次	1.027	1.012	0.946	0.977	0.970	0.981	0.999	0.987	0.027	2.736
第二次	0.996	0.973	0.957	0.974	0.985	0.974	0.978	0.977	0.012	1.228
第三次	1.076	1.013	1.043	1.018	1.092	1.024	1.053	1.046	0.030	2.868

### 参 考 文 献

- [1] Liu, K. J., *J. Polymer Sci.*, 1967, A-2, 5, 1209.
- [2] Liu, K. J., *Makromol. Chem.*, 1969, 126, 187.
- [3] Tanner, J. E. and Liu, K. J., *Makromol. Chem.*, 1971, 142, 303.
- [4] Chokki, Y. and Nakabayashi, M., *Makromol. Chem.*, 1972, 153, 189.
- [5] Kasler, F., "Quantitative Analysis by NMR Spectroscopy", Academic Press, New York, N. Y. 1973.
- [6] 吴美玉, 雍忠根, 高分子通讯 1985 (6), 457.
- [7] Lebas, C. L. et al., *J. Cell Plas.*, 1984, 20, 194.

## MOLECULAR WEIGHT DETERMINATION OF COPOLYETHER AND MIXED POLYETHER

YONG Zhonggen and WU Meiyu

(Institute of Chemical Industry Research of Jiangsu, Nanjing)

### ABSTRACT

The determination of number average molecular weight of copolyether and mixed polyether has been studied by use of  $^1\text{H-NMR}$ . It can be calculated by measuring the ratio of  $^1\text{H-NMR}$  absorptions of the relative protons in the polymeric structure to those of  $-\text{COOCH}_2/2$  and  $-\text{COOCH}$  ester-H. Agreement with end hydroxy chemical method was observed.

**Key words** NMR, Molecular weight, Polyether polyols, Copolyether