

· 研究简报 ·

^{19}F -NMR 法测定聚醚多元醇中伯羟基的相对含量*

吴美玉 雍忠根 金一

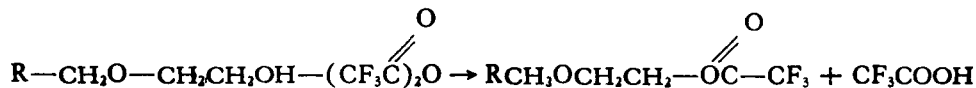
(江苏省化工研究所, 南京)

关键词 核磁共振、聚醚多元醇、伯羟基相对含量

聚醚多元醇是聚氨酯材料的主要原料之一。多元醇中伯羟基含量的多少对反应活性有着直接的影响, 因此, 准确地测定伯羟基含量已成为许多研究者关心的课题, 并已报道了不少测定方法^[1-10]。其中主要包括化学动力学方法、 ^1H -核磁共振 (NMR) 法和 ^{19}F -NMR 法。 ^1H -NMR 法^[1-6]系利用不同的酰化剂, 将聚醚多元醇酰化后测其酰化物的 ^1H -NMR 谱, 从伯、仲羟基相应的酯基氢的积分比例来计算伯羟基的相对含量, 但由于体系中存在其它含氢基团, 且是大量的, 使测量困难或应用受到限制。 ^{19}F -NMR 法^[4,7,10]测伯羟基含量比 ^1H -NMR 法有利得多, 首先 ^{19}F 化学位移对分子结构的细微变化更敏感, 其次因为观测的是 ^{19}F 信号, 分子中其它质子的信号被排除了, 干扰大为减少, 此外信噪比也增加了。我们认为将聚醚多元醇用三氟醋酸酐酰化后, 测 ^{19}F -NMR 谱^[4,9,10], 伯、仲羟基相应的峰清晰, 便于定量, 但文献对实验条件的选择、数据的精密度和准确度等均无说明。本文就这几个方面作了较详细的探索, 从而确定了反应和测定的最佳条件, 使伯羟基含量的测定得到了满意的结果。

1. 方法原理 将聚醚多元醇用三氟醋酸酐酰化后, 由于末端伯、仲羟基生成的相应的三氟醋酸酯 (TFA 酯) 的 ^{19}F 核磁峰的化学位移不同 (见图 1), 伯羟基的 TFA 酯化学位移为 78.20—78.24ppm, 仲羟基的 TFA 酯为 78.51—78.55ppm (以全氟苯为内标, 其化学位移为 165ppm), 前者均比后者低场 10—17Hz, 遂可用来定量。反应方式如下:

伯 OH:



仲 OH:



伯羟基含量可用下式计算: $\% \text{伯羟基} = (\text{A}/\text{A} + \text{B}) \times 100$

式中 A 为伯羟基相应的 TFA 酯峰的面积; B 为仲羟基相应的 TFA 酯峰的面积。

2. 试剂与仪器 (1) 试剂 氯仿与碳酸氢钠为分析纯; 四氯化碳为电子纯。(2) 仪器 FX-60Q PFT 核磁共振波谱仪。

* 1987 年 3 月 25 日收到; 本文主要内容曾在“1983 年第三届全国分析化学年会”上宣读。

3. 操作步骤 1. 聚醚多元醇 TFA 酯的制备于 100ml 三角烧瓶内称入一克聚醚多元醇和约 10ml 氯仿, 摇匀。将烧瓶放入冰浴中, 在搅拌下用注射器加入至少 5 倍过量的 TFA 酐。然后从冰浴中取出烧瓶, 继续搅 0.5—1 小时, 后将瓶内物料倒入 250ml 分液漏斗中, 用 50—60ml 饱和碳酸氢钠水溶液洗涤两次, 直至不明显发泡, 溶液静置 10 分钟后, 将有机相放入烧瓶中, 在红外灯下加热以除去水份和氯仿等。(2) NMR 测定 上述酰化样品可立即测定, 亦可放在有无水氯化钙的干燥器中, 但最好在 2—3 天内测定。以四氯化碳为溶剂将样品配成 10—20w/v% 的浓度, 在 5mm ϕ 样品管中, 以重水毛细管锁场, 进行 ^{19}F -NMR 测定, 根据积分面积比算出伯羟基含量。测定条件: 谱宽 500Hz, 脉冲宽度 7 μm , 观测偏场 61.50KHz, 脉冲重复时间 10 秒, 观测频率 50.2MHz, 累加 20 次。

4. 条件试验、准确度和精密度

我们就酰化剂用量, 反应时间的长短, 脉冲重复时间的选择, 测定时的样品浓度, 测定时仪器参数的选择以及所用的溶剂等进行了探讨, 经比较选择了最佳条件, 并着重考察了该方法的准确度和精密度。(1) 准确度 为了估价该法的准确度, 将聚乙二醇(色谱纯, 数均分子量 $\bar{M}_n = 1500$) 和 N330 聚氧化丙烯醚(纯样, 经测定基本不含伯羟基, $\bar{M}_n = 3000$) 分别称取一定重量, 配成一系列混合物, 这些混合物伯羟基相对含量的计算值和测定值列于表 1。从表 1 可见相对误差均小于 4%。在 NMR 测量中由于积分精度的影响, 通常存在 2% 的误差, 另外样品系高分子化合物遂可认为 4% 的相对误差已是较好的结果, 若

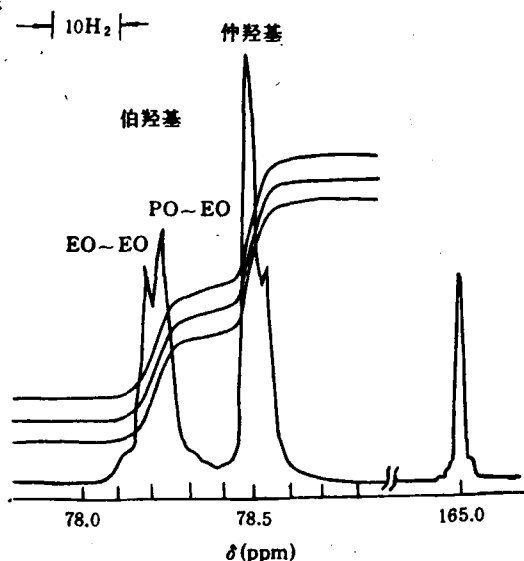


图 1 聚醚多元醇 TFA 酯的 ^{19}F -NMR 谱
溶剂: CCl_4 , 内标: 全氟苯 (165.0ppm)。

测定小分子标准化合物结果更准确, 见表 2。(2) 精密度 本方法测定结果的重复性较好。表 3 为 7 号样品十二次分别制备 TFA 酯测定结果。十二次测定的平均值为 75.7%,

表 1 聚乙二醇和 N330 混合物伯羟基相对含量的计算和测定值的比较

计算值(%)	86.6	75.8	63.3	50.5	32.9
测定值(%)	83.7	73.3	62.5	50.6	33.8
相对误差(%)	3.3	3.3	1.3	0.2	2.7

表 2 标准化合物伯羟基相对含量的理论值与测定值的比较

样品名称	理论值(%)	测定值(%)	相对误差(%)
1,2-丙二醇	50.0	50.6	1.2
丙三醇	66.7	66.2	0.7

相对标准偏差为 0.62%。

表 3 数据的精密度

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
伯羟基(%)	76.3	75.3	75.0	75.8	74.7	75.1	75.0	76.3	76.2	75.9	76.2	76.4

用 ^{19}F -NMR 法测定聚醚多元醇中伯羟基相对含量时, 选用合适的实验条件和仪器参数可以获得满意的分析结果, 同时方法简便、快速、可靠、精密度好。此外, 本方法还可用于聚酯多元醇伯羟基相对含量的测定。

参 考 文 献

- [1] 环氧化合物合成聚醚, 南京塑料厂编, 第五章, p. 126.
- [2] Mathias, A., *Anal. Chim. Acta.*, 1964, 31, 598.
- [3] Goodlet, V. W., *Anal. Chem.*, 1965, 37, 431.
- [4] Groom, T. and Babiec, J. S. and Van Leuwen, B. G., *J. Cell. Plas.*, 1974, 10, 43.
- [5] 一寸木康夫·中林正光·腾久角正夫, 日本化学会志, 1974, 1662.
- [6] Ludwigg, Sr, F. J., *Anal. Chem.*, 1968, 40, 1620.
- [7] Ho, F. F. L., *Anal. Chem.*, 1973, 45, 603.
- [8] Sleci, P., Glass, T. E. and Dorn, H. C., *Anal. Chem.*, 1979, 51, 6931.
- [9] Manatt, S. L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, 88, 1323.
- [10] Manatt, S. L., Lawson, D. D., Ingham, J. D., Rapp, N. S. and Hardy, J. P., *Anal. Chem.*, 1966, 38, 1063.

THE DETERMINATION OF THE RELATIVE CONTENT OF PRIMARY HYDROXYL GROUPS OF POLYETHER POLYOLS BY ^{19}F -NMR

WU Meiyu, YONG Zhonggen and JIN Yi

(Institute of Chemical Research of Jiangsu, Nanjing)

ABSTRACT

This paper described the method for determination primary hydroxyl relative contents of polyether polyol by ^{19}F -NMR and provided accuracy and precision of this method.

Key words NMR, Polyether polyols, Primary hydroxyl relative contents