

用差减红外光谱分峰法测定乙丙齐聚物 中端羟基的微结构

石明孝 黄艾华 郑平

(浙江大学中心研究实验室, 杭州)

贺继东 朱勤勤 杨士林

(浙江大学化学系, 杭州)

摘 要

合成了端羟基乙丙齐聚物。用差减红外光谱对端羟基进行了分析。扣除了溶剂中三氯甲烷的干扰, 用 RUN. CAPR 程序进行分峰, 以正戊醇-1、3-甲基丁醇-1 和丁醇-2 为模型化合物标定伯、仲羟基吸收峰位置, 并进行峰面积积分, 用模型化合物回归处理后得到定量公式: $A = 15.8667 \times 10^3 C_p + 0.25674$, 以此求得乙丙齐聚物中伯、仲羟基的官能度。

关键词 乙丙齐聚物、FT-IR 差减光谱、计算机分峰、端羟基微结构

分子量为 3000—20000 的端羟基齐聚物可作为大分子单体与另一单体进行嵌段或接枝共聚, 获得新型高分子材料。Kinney 首先采用 inifer 引发剂合成了饱和烃的含有双羟基的线性遥爪聚异丁烯 (PIBDO) 和多羟基的星形遥爪聚异丁烯齐聚物 (PIBTO)^[1,2], 并用红外光谱测定了末端羟基的官能度。Burfield 用负载型的钛系催化剂和 $ZnEt_2$ 为链转移剂合成了端羟基的聚乙烯和聚丙烯的齐聚物^[3], 用放射性同位素测定了端羟基的官能度。本文在 Burfield 的基础上, 采用改进的钛系负载型催化剂, 进一步合成了端羟基的乙丙齐聚物。用红外光谱测定法, 对定量峰进行峰面积积分, 测定了分子量高达 2 万的乙丙齐聚物中端羟基的官能度。

实 验 部 分

1. 端羟基的乙丙齐聚物的制备

端羟基的乙丙齐聚物的制备参见文献[3]。溶剂为四氯化碳, AR 级。经 4 Å 分子筛干燥, 常压重蒸馏二次。模型化合物为正戊醇-1、3-甲基丁醇-1 和丁醇-2, 经氢化钙脱水干燥, 在氮气保护下减压蒸馏一次, 分别取正戊醇-1 为 68°C/40 mmHg (b. p. 137.8°C), 3-甲基丁醇-1 为 63°C/40 mmHg (b. p. 130.6°C) 和丁醇-2 为 54°C/100 mmHg (b. p. 99.5°C) 的馏分。

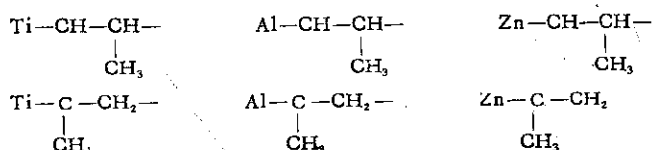
2. 聚合物的精制及分析

将含端羟基的乙丙齐聚物用四氯化碳作溶剂,甲醇为沉淀剂,重沉淀精制三次,过滤并在 60℃ 真空烘干。用西德 Knauer 型 VPO 在苯溶液中 40℃ 时测定乙丙齐聚物的分子量。在 Nicolet FTIR 170sx 上,采用带有 NaCl 窗片具塞的 10cm 长液池进行红外光谱测定。

结果与讨论

1. 模型化合物的选择

采用负载型的钛系催化体系 ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$) 和 ZnEt_2 作为特殊的链转移剂时,根据 Ziegler-Natta 的烯烃聚合的机理,其链增长的过程是单体插入到 Mt-C 链中。对于不对称分子的丙烯有两种结构可能,即一级和二级插入,故存在如下的结构类型:



上述结构经氧化终止制备的乙丙齐聚物可能含有伯羟基 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) 和仲羟基 ($-\text{CH}-\text{OH}$) 两种末端基^[3]。为此分别选用正戊醇-1 或 3-甲基丁醇-1 和丁醇-2 为标准的模型化合物定量测定其伯、仲羟基的含量。

2. 定量测定端羟基的溶液浓度的选择

将模型化合物正戊醇-1 配制成不同浓度的四氯化碳溶液,由于四氯化碳溶剂中含有微量杂质三氯甲烷,因此要用差谱扣除溶剂中微量杂质对正戊醇-1 的干扰。不同浓度的

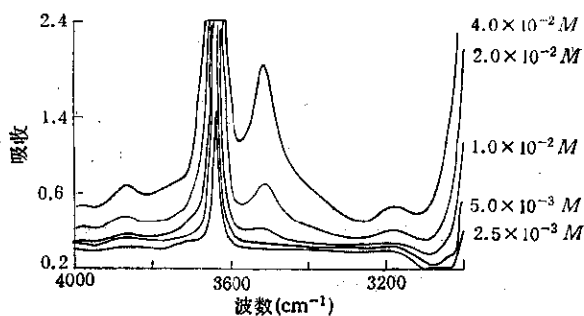


图1 不同浓度的正戊醇-1 的红外光谱 溶剂: 四氯化碳;液池长: 10cm

模型化合物正戊醇-1 的红外光谱见图 1。显然,当正戊醇-1 的浓度大于 $1.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 时,除在 3640cm^{-1} 处出现游离的伯羟基吸收峰外,还在 3520cm^{-1} 处出现吸收峰,表明有氢桥键存在^[2,4]。当溶液浓度稀释至 $5.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 以下时,则 3520cm^{-1} 峰消失,仅存 3640cm^{-1} 峰。采用模型化合物丁醇-2 确定仲羟基的溶液浓度时,也有类似的情况。当丁醇-2 在四氯化碳溶剂中的浓度在 $5.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 以下时,也只有 3623cm^{-1} 出现游离的仲羟基的吸收^[4]。为此,所用模型化合物及端羟基的齐聚物溶液其浓度都在 $5.0 \times 10^{-3} \text{M}$ 以下。

以下,以消除氢桥键对测定准确度的影响。

3. 定量工作曲线

根据模型化合物正戊醇-1(或 3-甲基丁醇-1)和丁醇-2 的伯羟基和仲羟基的红外吸收,选用 3640 和 3623cm^{-1} 各为伯羟、仲羟基的红外光谱定量峰^[2,4]。采用差谱扣除溶剂中微量杂质对模型化合物光谱的干扰后,选用 $3665-3580\text{cm}^{-1}$ 为基线点进行峰面积积分。不同类型的模型化合物的定量工作曲线见图 2。实验点经 FTIR 中的软件 RUN FIT CUR·OLD 回归处理后,得到(1)式

$$A = 15.8667 \times 10^3 C_p + 0.25674 \quad (1)$$

式中 A 为定量峰的峰面积, C_p 为模型化合物溶液的浓度 (mol/l)。三种模型化合物均适于(1)式,因此可用(1)式计算溶液的浓度。

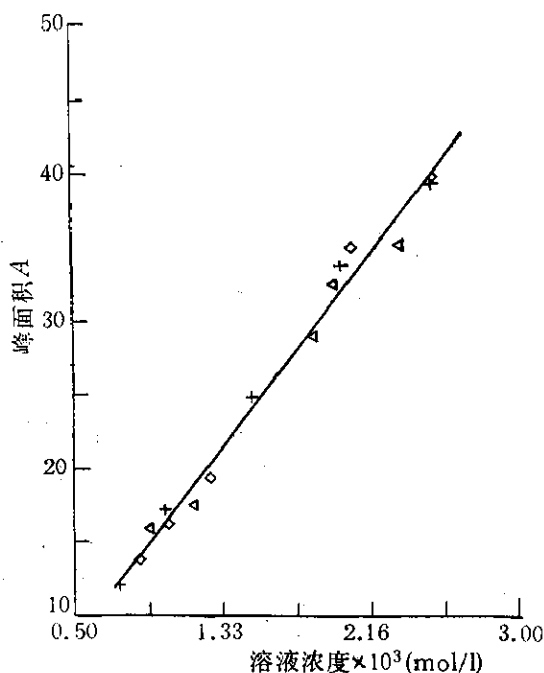


图2 定量工作曲线

溶剂: 四氯化碳; 液池长: 10cm + 正戊醇; $\square$ 3-甲基丁醇-1; $\triangle$ 丁醇-2

4. 重叠峰的分离和定量峰的峰面积积分

由于丙烯单体插入到 Mt-C 链中的机理不同, 因此在乙丙共聚物中有伯羟基和仲羟基(见图 3)。该图是由聚合物溶液的光谱减去溶剂中杂质的光谱再经标尺扩展后达到的。达到差减完毕的标准是使 3616.8cm^{-1} 处的杂质吸收峰成为基线^[7], 否则杂质 CHCl_3 的吸收太强(图 3a), 若一起参加分峰, 必然影响伯、仲羟基的吸收。由图 3 可知, 除 3640cm^{-1} 为伯羟基外, 还在 3623cm^{-1} 处出现仲羟基的肩膀峰, 由于两个羟基峰的相互重叠, 如果测定这些端羟基的微结构, 则需选择匹配的数学函数进行计算机分峰。目前描述光谱谱带的有 Gaussian 函数或 Lorentzian 函数或这两个函数的数学组合, 或相乘或相加^[6,7]。本文应用分峰程序的软件 Run CAPR, 采用 Gaussian 和 Lorentzian 函数的加和, 即:

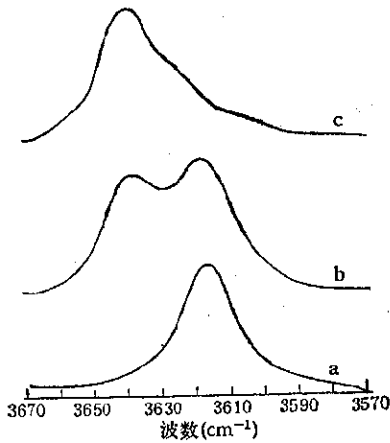


图3 含端羟基的乙丙齐聚物的差减红外光谱
a. 含有微量杂质 (CHCl_3) 的溶剂光谱;
b. 聚合物溶液光谱; c. b-a 的差减光谱

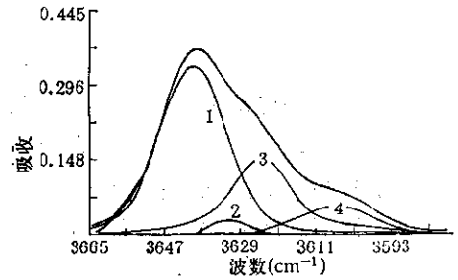


图4 含端羟基的乙丙齐聚物在
3665—3580 cm^{-1} 范围内的分峰

表1 含端羟基的乙丙齐聚物的分峰结果*

峰号	样品编号	86-4-10	86-4-11	86-4-13	86-4-14	86-4-15	86-4-16	86-4-18
	子峰参数							
1	Gaussian(f) (%)	70.00	68.00	68.00	69.38	69.38	68.60	69.25
	Intensity	0.3381	0.3652	0.3406	0.2142	0.3409	0.4318	0.4639
	Location(cm^{-1})	3640.13	3640.13	3639.84	3640.12	3640.24	3640.20	3640.13
	Width(cm^{-1})	16.633	17.393	17.68	18.086	17.845	18.215	18.106
2	Gaussian(f) (%)	92.00	100.00	68.84	0.25	0.25	68.84	68.84
	Intensity	0.0437	0.04921	0.046	0.04001	0.0426	0.08266	0.06611
	Location(cm^{-1})	3631.08	3630.36	3630.94	3630.88	3631.06	3630.94	3631.57
	Width(cm^{-1})	5.862	6.003	5.628	5.543	5.741	6.423	3.639
3	Gaussian(f) (%)	26.00	4.00	19.00	14.25	3.25	0.00	0.53
	Intensity	0.1420	0.1349	0.1318	0.09104	0.1613	0.1673	0.1606
	Location (cm^{-1})	3623.77	3623.29	3623.61	3623.80	3623.80	3622.40	3623.85
	Width (cm^{-1})	13.377	13.823	12.342	9.966	15.032	10.571	11.559
4	Gaussian(f) (%)	3.75	0.00	12.88	0.00	76.63	8.38	0.00
	Intensity	0.03424	0.04293	0.03332	0.04654	0.06013	0.06731	0.05305
	Location (cm^{-1})	3604.51	3603.43	3604.48	3603.26	3606.39	3603.88	3602.30
	Width (cm^{-1})	16.60	14.648	18.757	14.019	20.404	14.009	10.533

* 由 Nicolet FTIR-170sx 计算机打印得到。

$$A = fA_0 \exp \left\{ -\ln 2 \left[\frac{2(x - x_0)}{\Delta x_{1/2}} \right]^2 \right\} + \frac{(1-f)A_0}{1 + [2(x - x_0)/\Delta x_{1/2}]^2} \quad (2)$$

式中 A 为峰高表示吸光值, x_0 为吸收峰极大值时的波数, $\Delta x_{1/2}$ 为半峰高的宽度, f 为比例因子。选择适当个数的子峰, 并不断改变子峰的参数 x 、 $\Delta x_{1/2}$ 和 f , 采用最小二乘法拟合曲线^[6], 结果见图 4。采用上述办法分峰的结果可以得到四个子峰, 如表 1 所示。在 3665—3580 cm^{-1} 范围内, 将表征伯、仲羟基的子峰, 如表 2 所示。

由表 1 可知, 显然峰 1(3640.24—3639.84 cm^{-1}) 和峰 3(3623.85—3622.40 cm^{-1}) 是乙丙齐聚物中端羟基为伯羟基和仲羟基的吸收峰。因为它们与模型化合物的伯、仲羟基峰位置一致。峰 2 和峰 4 是弱吸收, 出现的原因不详, 将进一步研究。

5. 不同端羟基的微结构测定

表 2 是不同数均分子量 ($\bar{M}_n$) 的乙丙齐聚物端羟基的测定结果。

表 2 乙丙齐聚物中端羟基微结构的测定结果

样 品 号	溶液浓度 $\times 10^3 \text{ mol/L}$	数均分子量 $\bar{M}_n$	峰面积*		端羟基官能度			端羟基微结构%	
			A_p	A_s	$\bar{F}_n$	$\bar{F}_p^1$	$\bar{F}_s^1$	P_{OH}	S_{OH}
86-4-10	0.8741	8500	6.329	2.293	60.3	44.3	16.0	73.5	26.5
86-4-11	1.132	6000	7.03	2.483	51.5	38.1	13.4	74.0	26.0
86-4-12	1.141	5750	5.746	2.081	41.8	30.7	11.1	73.4	26.6
86-4-13	1.079	7020	6.795	2.088	50.4	38.6	11.8	76.6	23.4
86-4-14	0.4692	13930	4.403	1.148	71.1	56.4	14.7	79.3	20.7
86-4-15	1.116	6680	6.835	3.237	55.4	37.6	17.8	67.9	32.1
86-4-16	1.406	5680	8.876	2.438	49.6	38.9	10.7	78.4	21.6
86-4-17	1.373	5000	7.590	2.307	44.3	33.9	10.4	76.5	23.5
86-4-18	1.613	4060	9.479	2.541	46.0	36.3	9.7	78.9	21.1

* 由 Nicolet FTIR-170sx 计算机打印得到。

表 3 中 A_p 和 A_s 分别为伯羟基和仲羟基在 3640 和 3623 cm^{-1} 吸收峰的积分面积, $\bar{F}_n$ 为乙丙齐聚物中端羟基的总官能度, $\bar{F}_p^1$ 和 $\bar{F}_s^1$ 各为伯羟基和仲羟基的官能度, P_{OH} 和 S_{OH} 分别为伯、仲羟基在总官能度中的百分含量。本文的测定结果 ($\bar{F}_n$) 与 Burfield 用放射性同位素法测定乙烯和丙烯齐聚物中端羟基官能度的结果一致^[3]。

参 考 文 献

- [1] Ivan, B., Kennedy, J. P. and Chang, V. S. C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1980, 18, 317.
- [2] Chang, V. S. C. and Kennedy, J. P., *Polym. Bull.*, 1983, 9, 518.
- [3] Burfield, D. R., *Polymer*, 1984, 25, 1817.
- [4] Bellamy, L. J., "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 1975, p. 107.
- [5] Frank, C. W., Koenig, J. L., Meerwall, E. D. V., Semerak, S. N., "Spectroscopy: NMR, Fluorescence, FTIR", 1984, pp. 97—101.
- [6] Maddams, W. F., *Appl. Spectroscopy*, 1980, 34, 245.
- [7] Painter, P. C., Snyder, R. W., Starsinic, M., Coleman, M. M., Kuchn, D. W. and Davis, A., *Appl. Spectroscopy*, 1981, 35, 475.

DETERMINATION OF TERMINAL HYDROXYL MICROSTRUCTURES IN ETHYLENE-PROPYLENE OLIGOMER BY FT-IR SPECTRA

SHI Mingxiao, HUANG Aihua, ZHENG Ping

(Instrument of Analysis and Research Center, Zhejiang University, Hangzhou)

HE Jidong, ZHU Qinqin and Yang Shilin

(Department of Chemistry, Zhejiang University)

ABSTRACT

A convenient method for the quantitative determination of terminal hydroxyl microstructures in ethylene-propylene oligomer has been developed and evaluated by FT-IR spectroscopy. n-Amyl alcohol or 3-methyl-1-butyl alcohol and 2-butyl alcohol were used as model compounds to assign primary and secondary hydroxyl groups respectively. The 3640 cm^{-1} was selected as key band for measuring the primary hydroxyl group, and the 3623 cm^{-1} as key band for measuring the secondary hydroxyl group. By using 10 cm^{-1} path length cells and subtracting spectra to remove interferences of impurity in solution, it is suggested that a reasonably accurate estimate of terminal primary and secondary hydroxyl group would be given by the equation: $a = 15.8667 \times 10^3 \text{ Cp} + 0.25674$. Since the spectral bands of primary and secondary hydroxyl group overlap, the spectral bands were first resolved. By a program of RUN. CAPR in Nicolet FT-IR 170sx, area of repective band was integrated to determine microstructure of terminal hydroxyl group.

Key words Ethylene-propylene oligomer, FT-IR subtraction