

环氧丙烷-四氢呋喃共聚醚醇 的官能度分布*

张家纪 王志勤

杨映松 沈喜美**

(中国科学院上海有机化学研究所)

(上海精密机械公司化学实验室)

摘 要

应用液-固硅胶柱层析法,以石油醚-乙酸乙酯-异丙醇不同配比为逐段梯度淋洗剂,将环氧丙烷-四氢呋喃共聚醚醇按官能度进行分离。各级份的数均分子量(M_n)和羟基当量(M_E)分别用气相渗透压法(VPO)和红外光谱法测定。根据各级份的官能度($f_n = M_n/M_E$),通过计算可得到共聚醚醇的官能度分布,即零、一、二和三官能度组份的相对含量。计算的各种平均官能度与其它方法的测定值相接近。评价了柱层析法的测定准确性和重复性,证明本文提出的方法对测定共聚醚醇官能度分布是有效、可靠的。

环氧丙烷-四氢呋喃共聚醚醇(下称共聚醚醇)是一种链端为醇羟基的预聚物,它的官能度分布直接影响由它所制备的聚氨酯材料的力学性能^[1,2]。近十多年来,文献上报道的测定官能度分布的方法主要有分步淋洗经典柱色谱法^[3,4]、配置双检测器的凝胶色谱法^[5]和薄层色谱法^[3,6],研究对象主要是端羟基和端羧基聚丁二烯预聚物。本文应用硅胶柱层析法,以石油醚-乙酸乙酯-异丙醇为逐段梯度淋洗剂,对共聚醚醇作官能度分离,得到官能度分布的定量数据。根据分离级份所计算的各种平均官能度值与用其它方法对整个试样的测定值相接近。

实验与计算方法

1. 样品与试剂

环氧丙烷-四氢呋喃共聚醚醇的制备 共聚醚醇的制备参照文献[7]方法。制得三端羟基共聚醚醇(编号为TP(3)系列)。用类似方法,分别以1,2-丙二醇和甲醇为助催化剂,制得二和一端羟基共聚醚醇(编号分别为TP(2)和TP(1))。

试剂 试剂均为分析纯级。石油醚沸程60—90℃。四氯化碳和氯仿经无水氯化钙干燥重蒸。

* 本文曾在上海化学化工学会1981年年会上报告。本刊于1982年7月19日收到; ** 上海新力机械厂汤国良,中国科技大学三系1980年毕业生薛文奎,湖北红星化工厂倪秀兰,有机所朱蓉仙等同志参加部分工作。

硅胶 球形硅胶系青岛海洋化工厂出品, 160—200 目, 用 2N 盐酸洗三次, 水洗至中性, 120℃ 烘干备用。

2. 液-固柱层析法

玻璃层析柱尺寸为 $\phi 26 \times 1000$ 毫米。用微量柱塞泵输液, 流速为 5 毫升/分。硅胶用湿法装填。硅胶经 $110^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 预烘 2 小时, 再用乙醇-石油醚混合溶剂予处理, 以保持所需的活度。乙醇用量为 0.12—0.23 毫升/克硅胶。样品吸附在柱上部, 负载量为 86—114 克硅胶/克样品。三种类型的共聚醚醇的淋洗剂配比和收集体积见表 1。每个级分的淋出液用真空旋转蒸发器除去溶剂, 级分经真空干燥, 恒重称量。

表 1 共聚醚醇的淋洗程序

级分 编号	混合溶剂的组成 (体积比)	各类样品的淋洗和级分收集体积(毫升)					
		TP(3)		TP(2)		TP(1)	
		淋洗	收集	淋洗	收集	淋洗	收集
A	石油醚/乙酸乙酯 20/80	660	360	660	360	600	200
B	乙酸乙酯/异丙醇 99.5/0.5	900	900	900	1200	900	1200
C	乙酸乙酯/异丙醇 97.5/2.5	1000	1000	1200	1300	900	1000
D	乙酸乙酯/异丙醇 80/20	1200	1200	500	400	300	300

3. VPO 法测定各级份的 M_n

仪器: 西德 KNAUER 气相渗透压仪。溶剂: 氯仿。温度: 37°C 。标准物质: 联苯甲酰。数据处理: 有限斜率法, 四点浓度外推。

4. 红外光谱法测定各级份的 M_E

化学滴定法^[8]需要 5 克以上样品, 而分离级份量只有 80—500 毫克, 为此, 本文应用红外光谱法^[4,9-13]测定羟基当量。

仪器: Perkin-Elmer 577 型红外光谱仪。液体吸收池厚度: 1.017 和 1.082 毫米(参比)。扫描宽度: $4000-3200\text{ 厘米}^{-1}$ 。溶剂: 四氯化碳。标准样品: 共聚醚醇 TP(3)-790135, 用化学滴定法标定, 羟值为 30.5 (毫克 KOH/克样品); 配置的羟基浓度范围为 0.128—3.15 (毫克 KOH/克溶剂)。红外羟基伸缩振动区游离羟基、羟基二聚体和多聚体的吸收峰值: 3680、3590、3480 厘米^{-1} 。吸光度 A 的计算: 峰高基线法^[14], 三峰的 A 值相加。图 1 为共聚醚醇标样的羟基浓度 C 与吸光度 A 的关系曲线。用最小二乘法计算截距和斜率, 得标定线方程:

$$A = 0.0107 + 0.205C$$

线性相系数为 0.999。表明红外光谱法可用于测定共聚醚醇的羟基当量。通过十五个已知羟值样品的实测, 证明红外法和化学滴定法之间的平均相对偏差为 3%。

5. 官能度分布的计算

柱层析分离往往不很理想, 各级份实测的官能度值并不都是整数值(见表 2)。由表 2 可知, B 和 C 级分仍是混合组份。

Law^[9] 曾提出级份内混合组份相对含量的计算方法, 假定一个级份内只包含分子量

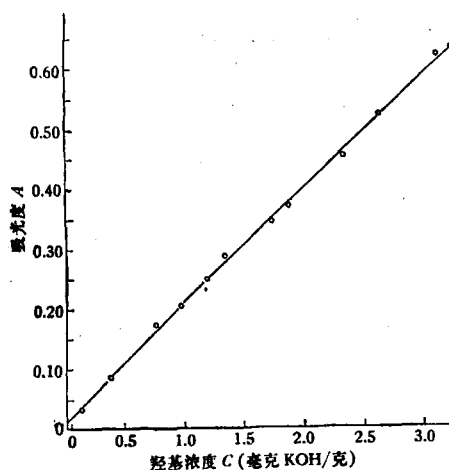


图1 谱带的吸光度与样品羟基浓度的关系曲线

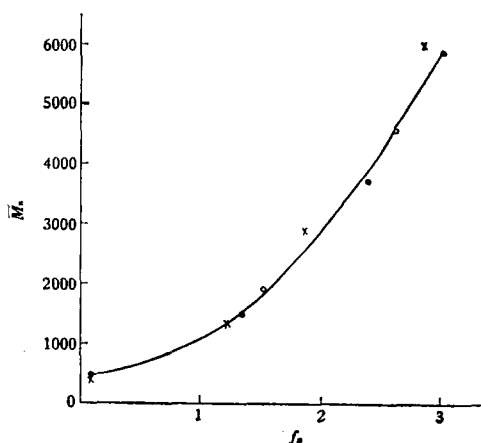


图2 TP(3)-790135 分子量与官能度关系曲线

表2 TP(3)-790135 柱层析分离测定结果

级分编号	M_n	M_E	f_n	$W_i(\%)$
A	478	5240	0.09	6.1
B	1480	1090	1.36	8.2
C	3690	1540	2.40	35.5
D	5800	1950	2.97	50.2

相同的两种相邻官能度组份。但是共聚醚醇的官能度分布有明显的分子量依赖性, 相邻组份的分子量并不相等。因此改用下式计算混合组份相对含量(以表2中B级份为例):

$$W_1 = M_1 \times N_1 / M_n$$

式中 W_1 和 M_1 分别为B级份中一官能度组份的相对含量和分子量。 M_n 为B级份实测数均分子量。 N_1 为一官能度组份克分子分数, 可利用数均官能度法计算; 例如由表2可列下式计算 N_1 : $1.36 = N_1 \times 1 + (1 - N_1) \times 2$ 。

M_1 的确定: 利用表2结果, 作官能度与分子量关系曲线, 图2是三次重复测定所得。由图2可确定 M_1 为1100。也可根据多次重复实验, 选择官能度很接近1的B级份的分子量作为 M_1 值。如另一次实验中, 已知 TP(3)-790135 B级份的 $f = 1.05$, $M_n = 1210$, 因此可设定 $M_1 = 1200$ 。二种设定 M_1 的方法将给 W_1 的计算引进10%以下的误差, 但在实验精度之内。表5结果是以 $M_1 = 1200$ 来计算的。

假如柱层析的分离效果很差, 以上计算方法不会给出精确度良好的官能度分布数据。

结果与讨论

为了检验淋洗期间共聚醚醇在柱内是否发生变化, 把所有淋出级份合并, 蒸去溶剂, 恒重干燥, 用凝胶色谱法(GPC)鉴定其分子量分布的变化。图3为分级前后样品的GPC谱图。表3列出分子量和羟基当量比较值。证明淋洗期间共聚醚醇在柱内无明显变化。

表 4 列出了三种类型共聚醚醇的基本性质。用柱层析法测定了这几种共聚醚醇的官能度分布,结果列于表 5。

表 5 中各类样品都含有 6% 左右的零官能度组份,属聚合反应付产物,主要是一组不

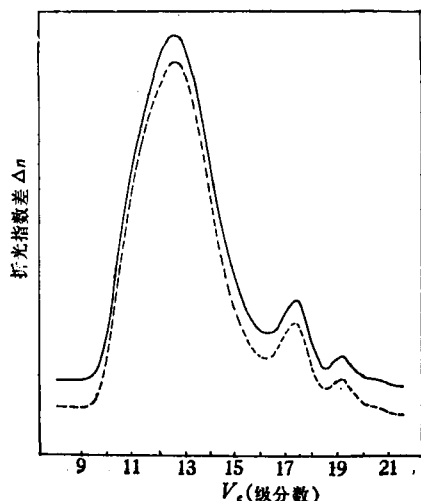


图 3 TP(3)-790136 样品柱层析分级前后的 GPC 图

同比例的环氧丙烷-四氢呋喃环状齐聚物^[15,16]。由于三氟化硼醚中少量醚引起链转移付产物而产生带乙氧基的单羟基聚合物^[17]以及四氢呋喃单位中存在微量乙醇,所以在 TP(2) 和 TP(3) 两类样品中也含有 4—7% 的单官能度组分。另外, TP(1) 和 TP(3) 样品中含有 25% 左右的二官能度组分,这是由于体系中微量水份使环氧丙烷单体优先转化为 1,2-丙二醇而导致产生的^[18]。例如,反应原料中若含有万分之五的水份,就会产生约 20% 的二官能度组分。可见表 5 中各样品的官能度分布数据与聚合反应机理相符合,从而证明测定方法是可信的。

表 6 结果则表示实验有较好的重复性。表 7 中把柱层析法所计算的各种平均官能度^[19]与其它独立方法所测结果作了比较,进一步证明了柱层

析法的可信性。

综上所述,本文提出的逐段梯度淋洗硅胶柱层析法能够有效测定共聚醚醇的官能度分布,并具有较好的准确性和重复性。但此法费时烦琐,尚需改进。高效液体色谱技术有可能成为测定预聚物官能度分布的有效手段。

表 3 TP(3)-790136 样品分级前后的分子量

样 品	数均分子量 (VPO法)	羟基当量 (红外法)	数均官能度
分 级 前	2820	1610	1.75
分 级 后	2650	1620	1.64

表 4 各类共聚醚醇样品的性质

样品编号	数均分子量	羟基当量	数均官能度
TP(1)-01	2420	4180	0.58
TP(2)-05	2790	2530	1.10
TP(3)-790135	3110	1840	1.69
TP(3)-790136	2900	1770	1.64
TP(3)-791111	2740	1720	1.59
TP(3)-80G1	2710	1720	1.57

表 5 各类共聚醚醇的官能度分布*

样品编号	官能度	$W_i(\%)$	分子量	样品编号	官能度	$W_i(\%)$	分子量
TP(1)-01	0	6.4	400	TP(3)-790136	0	5.8	400
	1	52.5	2300		1	5.5	1200
	2	40.6	6000		2	27.9	3000
	—	0.5	—		3	60.8	5700
TP(2)-05	0	6.0	400	TP(3)-791111	0	5.1	400
	1	5.3	1500		1	5.7	1200
	2	83.4	4700		2	21.3	3200
	3	5.3	5900		3	67.9	5900
TP(3)-790135	0	6.5	400	TP(3)-80G1	0	6.0	390
	1	4.5	1200		1	7.0	1200
	2	22.0	3000		2	25.0	3000
	3	67.0	5800		3	62.0	5600

* 级分回收率都在 96% 左右。

表 6 柱层析法测定官能度分布的重复性

实验序号 测定 结果 样品编号	I		II	III
	官能度	$W_i(\%)$	$W_i(\%)$	$W_i(\%)$
TP(3)-790135	0	6.1	6.6	6.4
	1	4.3	4.7	4.4
	2	21.6	25.3	20.9
	3	68.0	63.4	68.3
TP(3)-80G1	0	6.6	7.0	6.2
	1	6.2	7.2	6.9
	2	28.1	25.0	25.1
	3	59.2	60.8	61.8

表 7 共聚醚醇的各种平均官能度

样 品 号	f_n		有效数均官能度(f_n) ₀		重均官能度(f_w)	
	整样化学滴定法	柱层析法	凝胶色谱法 ^[10]	柱层析法	溶胀法 ^[20]	柱层析法
TP(1)-01	0.58	0.81	1.22 ^(a)	1.12	—	1.29
TP(2)-05	1.10	1.30	1.96 ^(b)	1.95	—	1.86
TP(3)-790135	1.69	1.54	2.11	2.38	2.45	2.50
TP(3)-790136	1.64	1.42	2.12	2.20	2.46	2.37
TP(3)-791111	1.59	1.62	2.22	2.33	—	2.49
TP(3)-80G1	1.57	1.40	2.18	2.23	—	2.37

(a) 批号为 TP(1)-ETPI86, 供参比。(b) 批号为 TP(2)-CTAG2, 供参比。

致谢 有机所陈菊芬、李广英及上海环保所李金平、刘旭等同志协助测定 IR。上海精密机械公司化学实验室李鹏飞等同志提供部分样品, 化学分析组协助测定羟值, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Dickinson, L. A., *J. Polym. Sci.*, **1962**, 58, 857.
- [2] French, D. M., *Rubber Chem. Tech.*, **1969**, 42, 71.
- [3] 近藤孝一, 官崎光代等, *Japan Analyst*, **1967**, **16**, 419.
- [4] Muenker, A. H. Hudson, B. E. Jr., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1969**, A₃(7), 1465.
- [5] (a) Anderson, J. N., Baczek, S. K., et al., *J. of Appl. Polym. Sci.*, **1975**, 19, 2255
(b) Baczek, S. K., Anderson, J. N., et al., *ibid.*, **1975**, 19, 2269.
- [6] Min, T. I., Miyamoto, T., et al., *Rubber Chem. Tech.*, **1977**, 50, 63.
- [7] 李鹏飞等, 未发表工作.
- [8] Blanchard, L. P., and Baijal, M. D., *J. Polym. Sci.*, part A-1, **1967**, 5, 2045.
- [9] Law, R. D., *J. Polym. Sci.*, part A-1, **1971**, 9, 589.
- [10] Chang, M. S., Freech, D. M., et al., *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **1973**, A₇(8), 1727.
- [11] Reed, S. F., *J. Polym. Sci.*, part A-1, **1971**, 9, 2029.
- [12] Tompa, A. S., *Anal. Chem.*, **1972**, 44, 628.
- [13] 沈德言, 李培基, 化学研究(中科院化学所), **1977**, (2), 50.
- [14] 董庆年著, “红外光谱法”, 化学工业出版社, 北京, **1979**, p. 237.
- [15] Hu, M. H., Zhang, J. J., Yang, Y. S., et al., *J. Liquid Chromatogr.*, **1982**, 5(8), 1423.
- [16] 张家纪, 杨映松等, 有机化学, **1981**, (1), 34.
- [17] 陈纲, 高分子通讯, **1979**, (5), 279.
- [18] Blanchard, L. P., Kondo, S., et al., *J. Polym. Sci.*, part A-1, **1972**, 10, 399.
- [19] Oberth, A. E., *AIAA*, 78-122.
- [20] 杨可喜, 叶兴泉等, 未发表工作.

FUNCTIONALITY DISTRIBUTION OF THE HYDROXYL-TERMINATED COPOLYMERS OF PROPYLENE OXIDE AND TETRAHYDROFURAN (HTPT)

Zhang Jiapi and Wang Zhiqin

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

Yang Yingsong and Shen Ximei

(Laboratory of Chemistry, Shanghai Precision Machinery Corporation)

ABSTRACT

A column chromatographic method was used to separate the hydroxyl-terminated copolymers of propylene oxide and tetrahydrofuran (HTPT) according to their functionality. The method is based on the adsorption of HTPT on activated silica gel and subsequent selective desorption by stepwise elution using petroleum ether-ethyl acetate and ethylacetate-isopropanol solvent mixtures of progressively greater elution power. The number average molecular weight and hydroxyl equivalent weight of the fractions were determined by vapor phase osmometry and infrared spectroscopy respectively. Calculated average functionalities coincide with those obtained on the whole copolymer by other methods.