

文章编号 :1007 - 6492(2000)04 - 0066 - 04

木粉聚醚分子量测定及结构分析

蒋雪根¹, 杨长生¹, 程建书², 蒋登高¹

(1. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 濮阳市区经济贸易委员会, 河南 濮阳 457000)

摘 要 : 通过凝胶色谱(GPC) 分析, 得到了木粉聚醚分子量, 其数均分子量为 2853, 重均分子量为 2656, 大于常规聚醚的分子量, 分散指数为 1.08, 属于窄分布. 同时, 借助木粉聚醚的红外光谱谱图, 对其结构进行分析知, 木粉聚醚具有和常规聚醚相似的分子结构, 是一种含有多羟基、糖链和醚链的高聚物.

关键词 : 木粉聚醚; 凝胶色谱; 分子量; 红外光谱; 分子结构

中图分类号 : TQ 317.5 文献标识码 : A

0 引言

随着对聚氨酯材料的需求量越来越大, 降低聚氨酯材料的生产成本, 提高其性能和经济效益, 已成为一个重要的研究方向. 聚醚多元醇是合成聚氨酯材料的主要原料之一, 近年来出现了以木粉为原料, 经过其合成的木粉聚醚来合成聚氨酯的研究方向. 国外起步于 80 年代末, 已有文献报道^[1], 但鲜见有关木粉聚醚分子量及其结构分析方面的报道.

本文在开发成功的木粉聚醚催化合成工艺过程^[2]的基础上, 对合成的木粉聚醚进行凝胶色谱分析及红外光谱分析, 得到了木粉聚醚的分子量. 同时, 对木粉聚醚分子结构进行了定性分析, 为木粉聚醚合成的基础理论研究和实际应用提供了参考依据.

1 实验仪器及实验条件

GC900A 型气相色谱仪; 日本岛津 LCL - 10AD 高效凝胶液相色谱仪; 三根 GPC - 8025803 聚苯乙烯凝胶色谱柱串联; 示差检测器; 730 Data Module 数据处理机; IR - 3500 红外光谱仪.

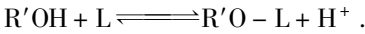
流动相 : 四氢呋喃; 测定温度 : 40 ℃; 进样速度 : 50 ml/min

2 反应机理及木粉聚醚结构推测

木粉的主要成分是纤维素, 而纤维素的化学

结构是单糖经糖苷键连接而成的多糖高分子. 当把催化剂加入体系后, 由于催化剂具有强烈的接受电子对的能力, 当它作用在醚化剂分子(聚醚) 的羟基上时, 便电离出 H^+ 来. 同时在催化剂的作用下, 纤维素结构中的糖链将暴露出来, H^+ 将与纤维素中的糖链发生作用, 生成质子化的苷原子中间体, 进而发生糖苷键断裂反应, 断裂的糖链一端变成羟基, 另一端变成很活泼的阳离子, 阳离子很快与醚化剂分子的羟基作用, 生成木粉聚醚. 上述反应机理用化学反应式表示如下^[3]:

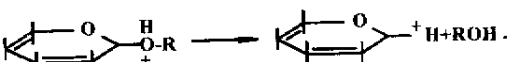
(1) 活泼 H^+ 的生成



(2) 苷原子的质子化



(3) 苷键的断裂



(4) 醚化的反应



在上述反应过程中, 苷键的断裂没有逆反应, 因为醚化剂分子中的羟基比纤维素中的羟基活泼, 断裂后生成的阳离子很快与醚化剂分子进行第四步反应, 生成木粉聚醚.

3 分子量计算

收稿日期 : 2000 - 05 - 29; 修订日期 : 2000 - 06 - 30

基金项目 : 国家自然科学基金资助项目(29774022)

作者简介 : 蒋雪根 (1976 -) 男, 江西省樟树市人, 郑州工业大学硕士研究生.

万方数据

3.1 渗透范围的测定

在上述实验条件下,测定了 8 个聚醚标样,其保留时间 T_R 和分子量 M_p 见表 1.

表 1 聚醚标样保留时间及分子量

样品编号	保留时间 T_R/min	分子量 M_p
1	5.425	4000
2	5.813	3600
3	6.301	3100
4	7.245	2400
5	7.889	2000
6	8.123	1800
7	9.546	1200
8	10.06	1100

将分子量对数 $\lg M_p$ 对保留时间 T_R 作图,见图 1.由图 1 可知,它们基本成直线关系.实样分析的木粉聚醚淋出范围也在该线形范围内,所以认为校正曲线基本符合直线方程的要求.

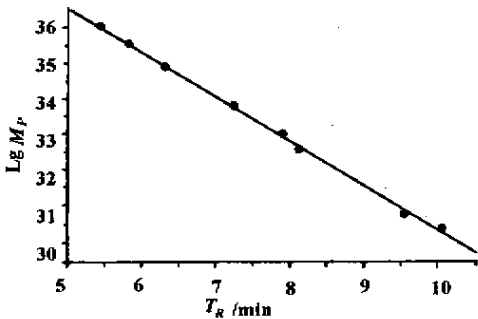


图 1 柱组的线形渗透范围

经过数据拟合,得到在测定条件下该柱组的校正方程为

$$\lg M_p = 4.27326 - 0.1228 T_R.$$

3.2 分子量的测量及计算

为了更好地分析计算木粉聚醚的分子量,共做了 3 个样品:1# 样品为纯聚醚,2# 样品为反应 30 min 产物,3# 样品为反应终了产物.其中,1# 样品中木粉聚醚含量为 0,2# 样品中木粉聚醚刚开始生成^[2],3# 样品为木粉聚醚.样品各峰的含量见表 2,相对应的 GPC 谱图见图 2~4.

表 2 1# 2# 3# 样品各峰含量 %

峰号	1# 样品	2# 样品	3# 样品
1	32.9893	36.4328	46.0180
2	19.1735	20.3185	18.8941
3	13.5585	14.2119	13.0029
4	8.8081	9.2234	8.8598
5	6.0223	8.7576	8.4059
6	1.1181	3.8030	2.7401
7	5.9357	7.2529	2.0791
8	12.3946	-	-

万方数据

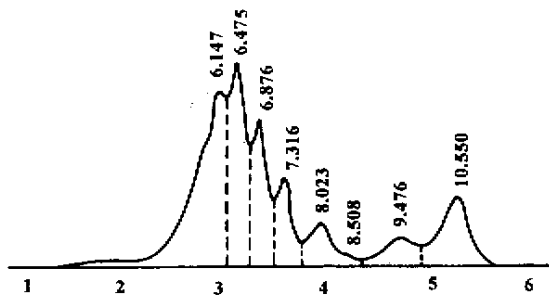


图 2 纯聚醚 GPC 谱图

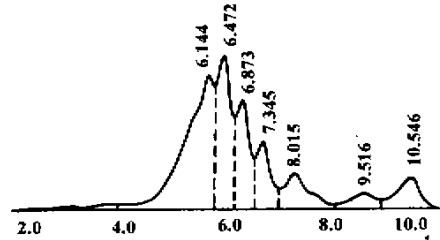


图 3 反应 30 min 产物 GPC 谱图

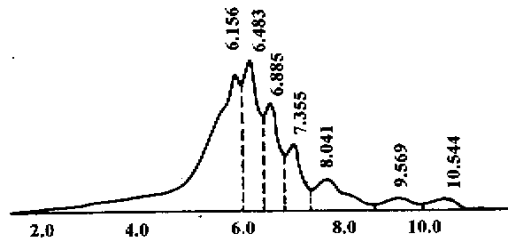


图 4 反应终了产物 GPC 谱图

根据高聚物数均分子量 \bar{M}_n 、重均分子量 \bar{M}_w 以及分散性 R 的定义^[3,4]:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i};$$
$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i};$$
$$R = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n},$$

其中, N_i 为 i 物质的摩尔分数; M_i 为 i 物质的分子量; W_i 为分子量为 M_i 的高聚物重量.

对此 3 个样品的分子量进行计算,结果如表 3 所示.

表 3 1# 2# 及 3# 样品的 \bar{M}_w 、 \bar{M}_n 及 R 值

样品号	\bar{M}_w	\bar{M}_n	分散性 R
1#	2566	2146	1.20
2#	2701	2375	1.14
3#	2853	2656	1.08

由此可见,3# 样品即木粉聚醚的分子量有所增加,说明木粉与聚醚发生共聚反应且链增长,由

此证实了上述推测此反应机理的正确性.

4 结构分析

红外光谱分析是检测化合物分子结构的重要手段之一.在上述实验条件下,测得木粉聚醚的红外谱图,见图 5.作为对比,同时测定了纯 204 聚醚的红外谱图,见图 6.

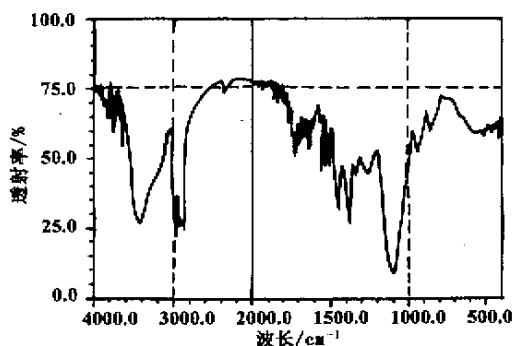


图 5 204 木粉聚醚的红外谱图

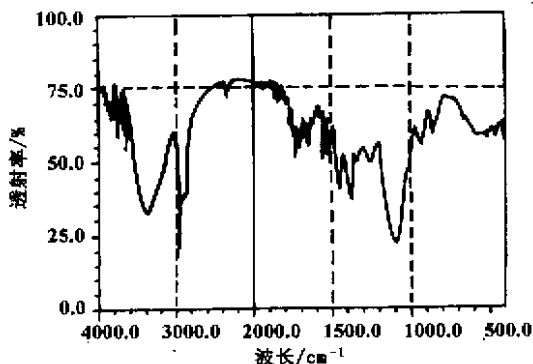


图 6 204 聚醚的红外谱图

从谱图上可以看出:在 $3400 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处,有较强的一OH 伸缩振动吸收峰,这表明该聚合物具有较多的羟基存在.在 2980 cm^{-1} 处出现的尖锐吸收峰表明, $-\text{CH}_2-$ 为非对称伸缩振动,而在 $2880 \sim 2940 \text{ cm}^{-1}$ 处出现的强吸收峰是聚醚结构上的一 CH_3 的伸缩振动.同时,在 1452 cm^{-1} 和 1382 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰说明, $-\text{CH}_2$ 基团为对

称弯曲振动,从而证明了该聚合物的骨架结构形式. 850 cm^{-1} 处出现的分裂峰是碳氧环类的特征吸收峰,表明了纤维素的葡萄糖环的存在.而 1100 cm^{-1} 处的强吸收峰,表征了一C—O—C—基团的伸缩特征吸收.这是聚醚结构的主要特征.它与常规聚醚的红外谱图(图 6)的主要吸收特征是一致的.然而在相同的实验测定条件下,图 5 比图 6 中有更强的一OH 伸缩振动及一C—O—C—基团的伸缩特征吸收峰,说明木粉聚醚分子结构中有比常规聚醚分子结构中更为明显的一OH 及一C—O—C—基团.这也说明反应后的木粉聚醚一C—O—C—基团的增加.同时,在实验测定羟值时也发现,反应后木粉聚醚的羟值比反应前羟值有明显增大,从而进一步印证了上述反应机理.

5 结论

(1)测定并计算了 204 木粉聚醚的分子量,其数均分子量为 2853,重均分子量为 2656,分散指数为 1.08,分子量大于 204 常规聚醚分子量,属于窄分布.

(2)对合成的 204 木粉聚醚红外谱图进行了分析,并与常规聚醚的谱图进行了对比,证明了两聚醚所含官能团基本一致,结构基本类似.

参考文献:

- [1] 白石信夫. Method for preparing a liquefied solution of ligno-cellulose substance with polyhydric alcohols[P]. European Patent 0472474A1, 1992-09-13.
- [2] 蒋登高, 蒋元力, 杨长生, 等. 木粉聚醚催化合成工艺研究[J]. 化学反应工程与工艺, 1996, 12(4): 350-355.
- [3] 郑昌仁. 高聚物分子量及其分布[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- [4] 张立央, 蒋登高, 周彩荣, 等. 甲基对苯二酚溶解度的测定与关联[J]. 郑州工业大学学报, 1999, 20(4): 93-94.

Measurement of Molecular Weight and Structural Analysis of Wood Flour Polyether

JIANG Xue-gen¹, YANG Chang-sheng¹, CHENG Jian-shu², JIANG Deng-gao¹

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Puyang Urban Economic and Trade Committee, Puyang 457000, China)

Abstract: In this paper, the molecular weight of wood flour polyether is obtained through GPC analysis that is more than that of regular polyether. The number average molecular weight is 2853 and the weight average molecular

weight is 2656. The dispersancy index is 1.08 ,classified into narrow distribution. Meanwhile , the molecular structure of wood flour polyether is analyzed through IR spectrograms , and a conclusion is drawn that the structure of wood flour polyether is similar to that of regular polyether and the wood flour polyether is a kind of high polymer with polydydroxyl ,glucosidic bond and ether link.

Key words :wood flour polyether ; GPC ; molecular weight ; IR ; molecular structure