

聚醚型表面活性剂结构的波谱表征

董慧茹 王 英 毕鹏禹
(北京化工大学理学院,北京 100029)

摘 要: 用柱色谱法从不同来源聚醚型表面活性剂工业品中,分离精制出分布较单一的 3 类聚醚型表面活性剂模型化合物,用红外光谱法定性,用¹H-NMR 确定其结构和 EO(PO)分布。以所得模型化合物为基础,提出聚醚型表面活性剂 EO(PO)分布及烷基链长的计算方法。

关键词: 核磁共振波谱;红外光谱;聚醚型表面活性剂;结构表征;柱色谱
中图分类号: O657.61

引 言

聚醚型表面活性剂是一种重要的非离子型表面活性剂,广泛用于工业及人民生活的诸多领域。这类表面活性剂主要由长链脂肪酸或烷基酚等与环氧乙烷(EO)或环氧丙烷(PO)加成制得^[1],具有多种可能的结构分布,很难用一般的化学或物理方法鉴定,而这种结构分布又与表面活性剂的润湿、分散、乳化、起泡、抗静电等特性密切相关。因此,其 EO(PO)分布和链长的确定至关重要。传统的沉淀分级法和凝胶渗透色谱法只能测定相对分子质量和相对分子质量分布,无法获得分子的准确结构。最近,靳焜等^[2]用核磁共振波谱表征了脂肪酸聚氧乙基醚结构,本文试图用波谱法来表征脂肪酸酯聚醚类、烷基酚聚醚类、EO 和 PO 无规聚醚类的结构。波谱法表征结构的关键是要有模型化合物,本文采用柱色谱法对不同来源聚醚型表面活性剂工业品进行分离纯化,精制出 3 类聚醚型表面活性剂模型化合物,用红外光谱法对其定性,用核磁共振氢谱表征其结构^[3],同时对这类化合物的核磁共振氢谱提出了较为合理的计算方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

210-傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公

司);AV 600 高分辨液体核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司);50 mL 酸式滴定管;柱层析硅胶及所用的各种有机溶剂均为国产,分析纯。

1.2 样品的分离与纯化

用硅胶柱色谱对 3 种不同类型聚醚型表面活性剂的工业品进行分离与纯化^[4-5]。分别制得 3 类聚合度较为均一的模型化合物,第 1 类为长链脂肪酸酯聚氧乙基醚,标号为 -1, -2 和 -3;第 2 类为烷基醇引发的聚氧乙基聚氧丙基无规聚醚,标号为 -1, -2 和 -3;第 3 类为烷基酚聚氧乙基醚,标号为 -1, -2 和 -3。

1.3 组分的结构鉴定

分别用傅里叶变换红外光谱仪和高分辨核磁共振波谱仪,测定各模型化合物的红外吸收光谱和核磁共振光谱。

2 结果与讨论

2.1 第 1 类模型化合物的结构分析

第 1 类模型化合物 -1, -2 和 -3 的红外光谱,如图 1 所示。

在第 1 类模型化合物的红外光谱中,2 920 ~ 2 930,2 850 ~ 2 860,1 460 ~ 1 465,1 375 ~ 1 380 和 720 ~ 725 cm⁻¹为长链烷基的特征吸收峰;3 470 ~ 3 475 cm⁻¹为羟基的伸缩振动峰。聚氧乙基醚的特征峰为:1 350 cm⁻¹附近中等强度的尖峰为 CH₂ 非平面摇摆振动,1 110 cm⁻¹附近的强峰为 C—O—C 反对称伸缩振动峰,950 cm⁻¹附近的较弱峰为 C—O—C 对称伸缩振动峰,中间的—CH₂CH₂O—平面摇摆振动峰出现在 865 cm⁻¹附近。脂肪酸酯的特征峰为:1 740 cm⁻¹附近为酯羰基的伸缩振动峰,酯

收稿日期:2003-10-08

基金项目:天津石化公司资助项目(2002205)

第一作者:女,1945年生,教授

E-mail: huirudong@sina.com

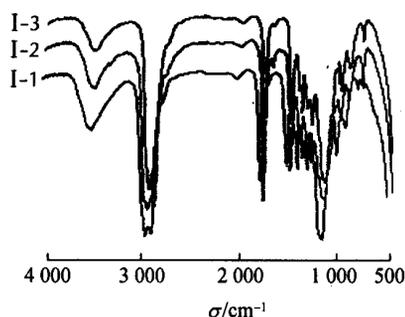


图 1 -1, -2 和 -3 模型化合物的红外光谱

Fig.1 Infrared spectrum of -1, -2 and -3 model compounds

的 C—O—C 伸缩振动只是聚氧乙基醚键强峰的肩峰。将图 1 与萨特勒红外标准谱图对照,可判断第 I 类模型化合物为长链脂肪酸酯聚氧乙基醚。

第 I 类模型化合物 -1, -2 和 -3 的核磁共振氢谱,峰的形状、个数及位置基本相同,只是积分面积不同,故只列出 -1 氢谱为代表(图 2),各峰的归属如表 1 所示。核磁共振氢谱进一步验证了第 I 类模型化合物的三种物质为不同链长和不同 EO 数的长链脂肪酸酯聚氧乙基醚。对这一类物质,计算 $^1\text{H-NMR}$ 时,本文以 $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ 中 CH_2 为基准,计算出单个 H 的积分面积,据此计算出其他基团的个数,详见表 1。

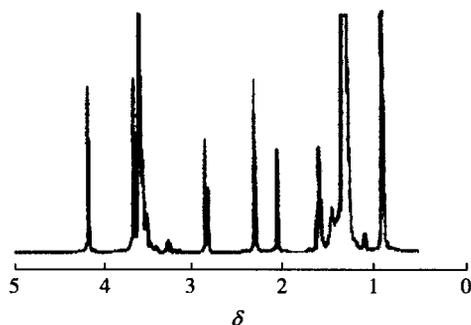


图 2 -1 模型化合物的核磁共振氢谱

Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of -1 model compound

由表 1 可知第 I 类模型化合物 -1, -2 和 -3 的烷基链长分别为 15, 12 和 18, EO 个数分别为 3, 6 和 19。经红外和核磁共振氢谱分析,可确定 I-1 为十七酸酯聚氧乙基醚-3, 结构式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$; -2 为十四酸酯聚氧乙基醚-6, 结构式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$; -3 为二十酸酯聚氧乙基醚-19, 结构式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{19}\text{H}$ 。

表 1 第 I 类模型化合物核磁共振氢谱各峰的归属及计算结果

Table 1 Explanation and calculated results of each peak of the model compounds in $^1\text{H-NMR}$ spectrum

所属基团	-1 中所 属基团数	-2 中所 属基团数	-3 中所 属基团数	
0.87~0.89	$-\text{CH}_3$	1.34	1.25	1.45
1.30~1.60	$-(\text{CH}_2)_n-$	14.2	11.2	16.9
2.06和2.85	溶剂峰			
2.30~2.32	$-\text{CH}_2\text{COO}-$	0.99	1.07	0.99
3.49~3.68	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-$	2.97	5.72	19.4
4.17~4.19	$-\text{CH}_2\text{OCO}-$ (基准)	1.00	1.00	1.00

2.2 第 II 类模型化合物的结构分析

第 II 类模型化合物 -1, -2 和 -3 的红外光谱,如图 3 所示。

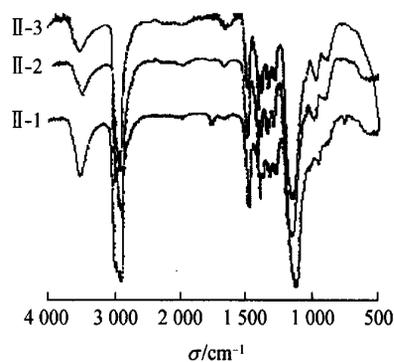


图 3 -1, -2 和 -3 模型化合物的红外光谱

Fig.3 Infrared spectrum of -1, -2 and -3 model compounds

在第 II 类模型化合物的红外光谱中, 1115cm^{-1} 附近的强宽峰为聚氧乙基和聚氧丙基醚键的特征吸收, 1374 和 1010cm^{-1} 弱峰为聚氧丙基的特征吸收, 可用于确定聚氧丙基的存在。将图 3 与萨特勒红外标准谱图对照,可判断第 II 类模型化合物为烷基醇引发的聚氧乙基聚氧丙基醚。

第 II 类模型化合物的核磁共振氢谱和碳谱,如图 4 和图 5 所示(以 -1 的氢谱和碳谱为代表),对这一类物质,本文以端甲基 $-\text{CH}_3$ 为基准,据此计算出其他基团的个数,详见表 2。

模型化合物 II 与模型化合物 I 的核磁计算方法有所不同,因为 EO 与 PO 的共振吸收峰相互重叠,很难区分开,本文采用从已知推算到未知的方法来确定两官能团的个数。因为 PO 中的甲基与该官能团的个数是相同的,在高分辨核磁共振氢谱中 PO

的甲基个数是可以确定的,由此可确定 PO 的个数,再用 3.34 ~ 3.64 区间 PO 与 EO 积分之和减去 PO 的积分,即可求得 EO 的个数。

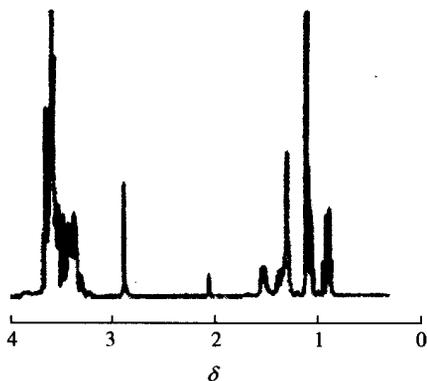


图 4 -1 模型化合物的核磁共振氢谱

Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of -1 model compound

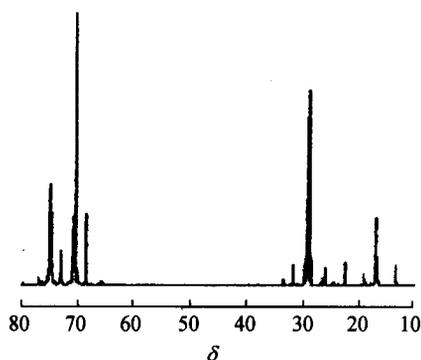


图 5 -1 模型化合物的核磁共振碳谱

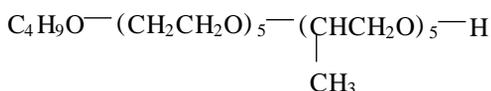
Fig. 5 ¹³C-NMR spectrum of -1 model compound

表 2 第 I 类模型化合物核磁共振氢谱各峰的归属及计算结果

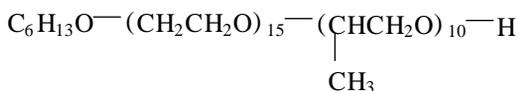
Table 2 Explanation and calculated results of each peak of the model compounds in ¹H-NMR spectrum

所属基团	-1 中所 属基团数	-2 中所 属基团数	-3 中所 属基团数	
0.88 ~ 0.95	-CH ₃ (基准)	1.00	1.00	1.00
1.11	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(C-C-C)-} \end{matrix}$	4.94	9.61	28.2
1.20 ~ 1.55	-(CH ₂) _n -	3.60	5.74	3.06
2.06 和 2.88	溶剂峰			
3.30 ~ 3.66	$\begin{matrix} \text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-} \\ \\ \text{-(CHCH}_2\text{O)-} \end{matrix}$	6.29	14.5	32.4
		4.95	9.61	28.2

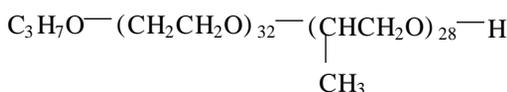
根据各基团之间的比例关系,结合第 II 类模型化合物的核磁共振碳谱和红外光谱分析,可确定 -1 为由正丁醇引发的无规聚醚,结构式为



-2 为由正己醇引发的无规聚醚,结构式为



-3 为由正丙醇引发的无规聚醚,结构式为



2.3 第 I 类模型化合物的结构分析

第 I 类模型化合物 -1, -2 和 -3 的红外光谱,如图 6 所示。

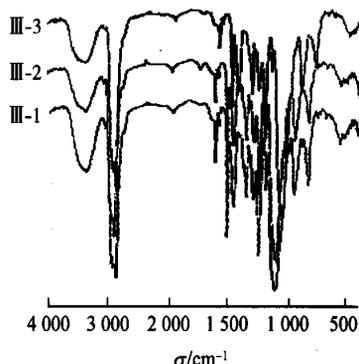


图 6 -1, -2 和 -3 模型化合物的红外光谱

Fig. 6 Infrared spectrum of -1, -2 and -3 model compounds

图 6 中除显示聚氧乙基的特征峰外,1 609, 1 580, 1 511 和 1 457 cm^{-1} 为苯环特征吸收峰,831 cm^{-1} 处中等强度峰说明苯环为对位二取代,1 249 cm^{-1} 是芳醚的特征吸收峰。将图 6 与萨特勒红外标准谱图对照,可判断第 I 类模型化合物为烷基酚聚氧乙基醚。

第 I 类模型化合物的核磁共振氢谱,如图 7 所

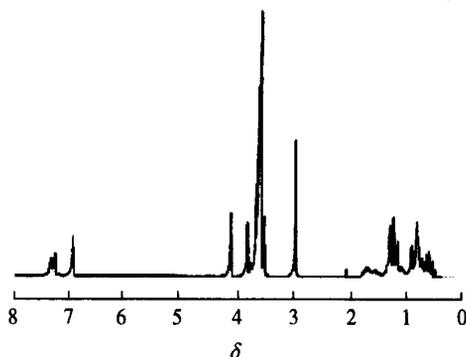


图 7 -1 模型化合物的核磁共振氢谱

Fig. 7 ¹H-NMR spectrum of -1 model compound

示(以 -1 的氢谱为代表),对这一类物质,本文以苯环氢为基准,据此计算出其他基团的个数,详见表 3。

表 3 第 3 类模型化合物核磁共振氢谱各峰的归属及计算结果

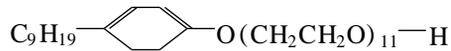
Table 3 Explanation and calculated results of each peak of the model compounds in $^1\text{H-NMR}$ spectrum

所属基团	-1 中所 属基团数	-2 中所 属基团数	-3 中所 属基团数
0.78~1.30 烷基	碳数 9.43	碳数 9.63	碳数 9.36
2.06 和 2.88 溶剂峰			
3.52~3.67 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$	8.53	11.2	13.87
3.82 与苯环相连的 $-\text{OCH}_2-$	1.35	1.17	1.24
4.11 $-\text{OH}$	1	1	1
6.87~7.30 苯环上的氢(基准)	1.00	1.00	1.00

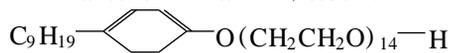
经红外和核磁共振氢谱分析,可确定第 3 类模型化合物 -1 为壬基酚聚氧乙基醚-9,结构式为



-2 为壬基酚聚氧乙基醚-11,结构式为



-3 为壬基酚聚氧乙基醚-14,结构式为



3 结 论

用硅胶柱色谱对不同来源聚醚型表面活性剂工业品进行分离与纯化,制得 3 类聚合度较为均一的聚醚型表面活性剂模型化合物,经红外和核磁共振波谱分析确定出其分子结构,提出了 EO,PO 数和烷基链长的计算基准及计算方法。

参 考 文 献

- [1] 张骅,胡耿源. 表面活性剂化学[M]. 杭州:浙江大学出版社,1996,70-99
- [2] 靳焜,孙婷,张蓉,等. 脂肪胺聚氧乙基醚结构的核磁共振波谱表征[J]. 分析化学,2003,31(6):659-663
- [3] 彭勤纪,王壁人. 波谱分析在精细化工中的应用[M]. 北京:中国石化出版社,2001,387
- [4] 毕鹏禹,董慧茹,黄光莉. 光谱法研究合成纤维油剂的化学组成[J]. 北京化工大学学报,2003,30(6):44-49
- [5] 王敬尊,瞿慧生. 复杂样品的综合分析[M]. 北京:化学工业出版社,2000,45

Structure characterization of polyether surfactants by spectroscopy

Dong Hui-ru Wang Ying Bi Peng-yu

(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Three kinds of model compounds of polyether surfactants were separated and refined through a method of silica gel column chromatography from different industrial products, and their qualitative analysis was carried out by infrared spectroscopy, and their structures and EO(PO) distributions were determined by $^1\text{H-NMR}$. Taking the three kinds of model compounds of polyether surfactants as the basis, a calculation method for alkyl group chain length and EO(PO) distributions of the polyether surfactants were proposed.

Key words: NMR; FTIR; polyether surfactants; structure characterization; column chromatography

(责任编辑 曾宪玉)