

# 粘胶改良剂 SBF 的剖析和合成

王建平 王佩珍 洪晨跃

(上海市纺织科学研究院)

**【摘要】** 本文叙述了在粘胶改良剂 SBF 的剖析研究中,综合运用化学分析和一系列现代化仪器分析技术的方法和效果。通过化学合成,不仅为剖析结果作了科学的验证,而且为工业化生产提供了依据。

SBF 作为一种粘胶改良剂主要用于生产卷曲形纤维。它可以降低粘胶的表面张力,增加纤维成型能力,提高纺丝速度。纺丝浴中加入 SBF 后可以减缓粘胶的凝固和分解,减少新丝的膨胀。为提高引进技术的消化吸收水平和国产化程度,我们对粘胶改良剂 SBF 进行了剖析和合成研究,取得了令人满意的成绩。

## 一、SBF 的初步分析

SBF 外观为澄清浅棕色的油状液体,可以任何比例与水混溶,10%水溶液 pH 值 9~10,含固量(105℃ 2 小时)为 85%。

离子类型鉴别,SBF 为聚氧乙烯非离子化合物,且可能含阳离子表面活性剂。

元素定性分析(氧瓶燃烧法):试样含极少量 N 元素,不含 S、P 和卤元素。

红外光谱(IR)初步分析:SBF 经干燥后获得的红外光谱呈明显的环氧乙烷缩合物的特征。

## 二、SBF 的分离分析

为确定 SBF 的组成,依据初步分析结果,作如下的进一步分离分析。

### 1. 柱层析(CC)

层析柱:200~300 目层析硅胶填充(250×φ8 mm)。

淋洗系统:氯仿→乙醚/氯仿(1:19)→乙醚/氯仿(1:1)→丙酮/氯仿(1:1)→甲醇/氯仿(1:19)→甲醇/氯仿(1:9)→甲醇/氯仿(1:2)→甲醇/氯仿(1:1)。

洗出物重量分布图见图 1。图 1 表明柱层析法可将 SBF 初分成三大组份。经分别取样作红外(IR)和核磁共振(NMR)分析,发现三个组份均为同系化合物且与 SBF 原样相同,显然,这三个组份实际上是

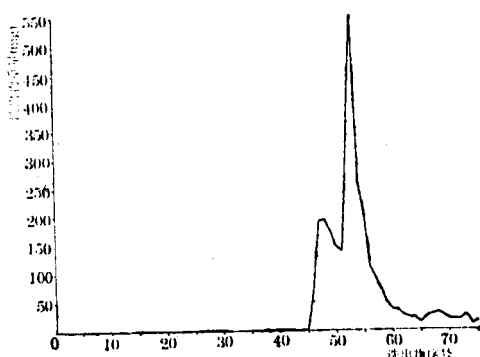


图 1 SBF 柱层析洗出物重量分布图

在环氧乙烷缩合过程中产生的同系物而非复合组份。

### 2. 气相色谱-红外光谱(GC-IR)联用分析

从柱层析分离结果看,SBF 实际上还可以分离成更多个小组份,为此特采用较先进的 GC-IR 联用技术进行分离分析。

分析条件:色谱柱:OV-1 毛细管柱(8m);柱温:70℃ $\xrightarrow{2\text{min}}$  $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200℃;汽化室温度:300℃;检测器:FIR(傅立叶红外光谱检测器)。

图 2 即为 GC-IR 联用所得到的色谱图。从图中可以看到 SBF 被分离成了一系列有规律组合的组份,经 FTIR 检测,除第一个峰为尚未除净的水份外,其余各峰的红外光谱都相同均为聚氧乙烯类缩合物。可见,SBF 系由一系列分子量大小呈一正态分布的聚氧乙烯类同系物所组成而非复合物。

### 3. 气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析

基于与上述相同的考虑,我们将 SBF 作了 GC-MS 分析,所得结论亦与上述相同,但由于在 GC-MS 联用中 MS 所采用的离子源为 70eV 的电子轰击离子源,聚氧乙烯类缩合物在 70eV 能量的轰击下,几乎都成了很小的碎片离子且各种重排反应复

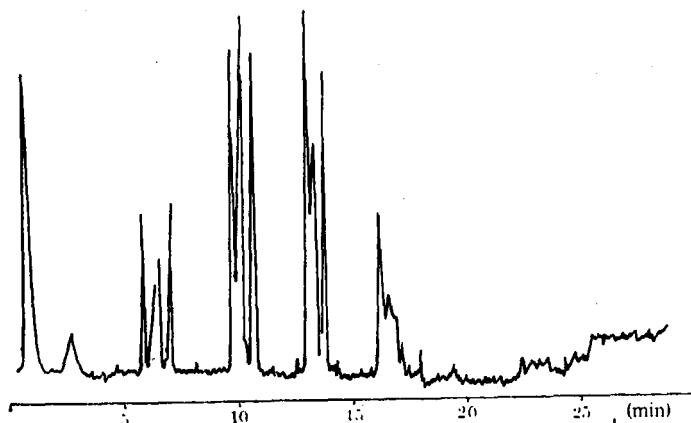


图 2 SBF GC-IR 联用分析色谱图

杂, 所得图谱对以后的结构解析帮助不大。

经采用上述多种分离分析可以确定, SBF 从原始合成设计来讲是一种单一的化合物而非复合物, 为使其剖析结果能反映其原始面貌, 应将其作为单一组份的化合物来进行如下的结构解析。

### 三、SBF 化学结构的解析

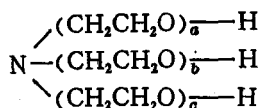
#### 1. 红外光谱解析

SBF 的红外光谱见图 3。从图 3 中可以看到明显的羟基、氧乙烯基、亚甲基和醚键的特征吸收峰而未见端甲基、芳环和长碳链的特征吸收以及其他的官能团的特征吸收。结合元素定性分析结果, 可见 SBF 应是含 N 元素的聚醚型结构。

#### 2. 核磁共振(NMR)光谱解析

SBF 的 NMR 谱(氢谱)见图 4。图中除了  $\delta$  (化学位移) 7.27 和  $\delta$  0 为溶剂和标记物的共振峰以外, 只出现氧乙烯基( $\delta$  3.64、 $\delta$  3.65)和羟基( $\delta$  2.75)的特征共振峰, 显然, 解析结论与 IR 解析相同, 并且可以推断, 结构中的 N 原子的三根键都与 C 原子连接, 同时根据合成规律亦只存在这种可能。

至此, 根据上述初步分析、分离分析和 IR、NMR 的解析, 可以初步推断 SBF 的化学结构为:



类型的结构, 并且可以从以下的进一步解析中得到验证。

#### 3. 质谱(MS)解析

环氧乙烷缩合物的 MS 分析, 如果采

用通常的电子轰击电离源 (EI), 在 70eV 能量的电子束轰击下, 极易碎裂成无数个质荷比 ( $m/z$ ) 很小的碎片并发生多重的断裂、碰撞、重排等反应, 从而使解析难度大大增加或几乎不可能, 为此我们采用了目前较先进的软电离技术——FAB (快原子轰击) 离子源来进行 SBF 的 MS 分析。图 5 即为 SBF 的 MS 谱。

根据已推断出的 SBF 的结构, 其主要的开裂形式应该有:

(1) A 类型:  $-\text{N}-\text{C}-\text{C}-$  链段上的  $\alpha$  键开裂并伴有脱去中性氧乙烯基碎片而形成的碎片离子, 其  $m/z = 44 \times$

$$n + 14 + 14 + 2.$$

(2) B 类型:  $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$  链段上的  $\alpha$  开裂并伴有脱去中性氧乙烯基碎片而形成的碎片离子, 其  $m/z = 44 \times n + 14 + 14 + 2.$

(3) C 类型:  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  结构中醚键开裂并伴有脱去中性氧乙烯基碎片所形成的靠 N 原子一侧的碎片离子, 其  $m/z = 44 \times n + 14 + 28 + 2.$

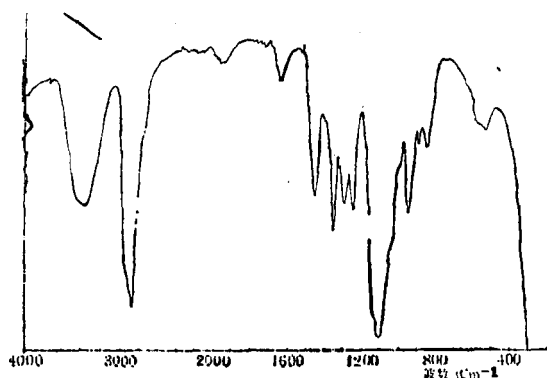


图 3 SBF 红外光谱图

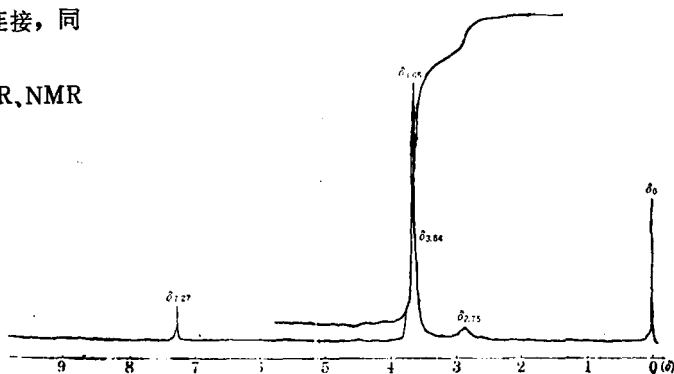


图 4 SBF 的核磁共振光谱(氢谱)

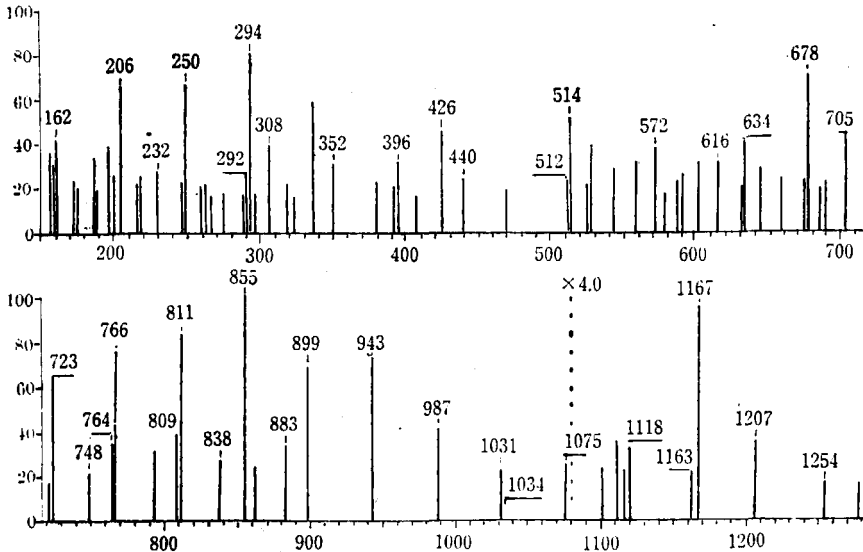


图 5 SBF 的质谱图(简图, 相对丰度低于 20% 的峰已略去)

(4) D 类型: 聚醚链段中醚键开裂所形成的多含一个 O 原子的聚氧乙烯基碎片离子, 其  $m/z = 44 \times n + 16$ 。

(5) E 类型: C 类型开裂后又发生脱水重排反应所形成的碎片离子, 其  $m/z = 44 \times n + 14 + 28 + 2 - 18$ 。

(6) F 类型: 聚醚链段中醚键开裂所形成的缺一个 O 原子的聚氧乙烯基碎片离子, 其  $m/z = 44 \times n -$

SBF 的 MS 谱; 图 5 中从  $m/z 150 \sim 1800$  的范围内其出现碎片离子 805 个, 我们在解析时当然不可能亦没有必要对所有的碎片进行解析, 为了能方便、准确和科学地解析这个图谱, 我们根据上述分析和 SBF 的结构特征, 对图 5 中相对丰度在 30% 以上的所有 32 个峰进行了解析, 结果见下表:

很显然, 解析结果完全证实了先前的推断。

SBF 的 MS 谱中主要碎片的质荷比及其归属(开裂类型)

质荷比 $m/z$	开裂类型	质荷比 $m/z$	开裂类型	质荷比 $m/z$	开裂类型	质荷比 $m/z$	开裂类型
158.16	E	308.31	C	602.28	A、B	792.56	A、B
160.13	F	338.25	A、B	616.38	C	808.50	D
162.16	A、B	396.22	C	634.44	G	810.59	G
188.22	H	426.22	A、B	678.47	G	854.66	G
198.38	H	514.28	A、B	704.53	C	882.56	H
206.25	A、B	528.34	C	722.50	G	898.72	G
250.31	A、B	558.50	A、B	764.41	D	942.50	G
294.25	A、B	572.44	C	766.38	G	986.63	G

#### 4. 元素定量(EA)分析

为确定 SBF 的平均分子量, 可以采用化学方法、凝胶色谱法(GPC)和核磁共振(NMR)等, 但都难以获得准确的结果。为此我们用 PE240C 元素分析仪通过对 C、H、N、O 等元素的定量分析, 准确计算 SBF 的平均分子量。计算结果表明 SBF 的分子式为:  $C_{47.3}H_{103.1}O_{24.7}N$ 。结合先前解析出的结构(见三、2), 可知  $n = a + b + c \approx 24$ , 则 SBF 的平均分子量( $\bar{M}$ )为:

$$\bar{M} = 14 + 44 \times 24 + 3 = 1073$$

至此, SBF 的剖析全部完成。

#### 四、SBF 的合成和产物的验证分析

根据剖析结果, 我们合成了 SBF 并进行了验证,

##### 1. 合成原理

(下转第 40 页)

16。

(7) G 类型: 由于采用 FAB 离子源, 聚氧乙烯类缩合物在这一离子源的 MS 分析中所得到的最大量的应是失去若干个聚氧乙烯基中性碎片后又获得一个质子的  $M+1$  峰, 其特征性较强, 相对丰度亦较高, 其  $m/z = 44 \times n + 14 + 3 + 1$ 。

(8) H 类型: 其他碎片离子。

在分析了 SBF 的化学结构所应发生的主要开裂形式之后, 我们再来解析

(上接第37页)

以三乙醇胺为起始原料，在温度、压力和催化剂的作用下与环氧乙烷进行定量缩合。

## 2. 合成工艺和条件

以 NaOH 为催化剂，用量为起始原料的 1%，起始反应温度 120℃，正常反应温度 150~170℃，压力 19.6~29.4 × 10<sup>4</sup>Pa，环氧乙烷滴加速率随反应温度和压力调节，反应为液-液相反应，反应设备应能耐压并具有良好的冷却系统，反应结束后在较温和的条件下用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 脱色并按含固量调配成 SBF 产品。

## 3. 合成产物的验证分析

经用 IR 和 NMR 对合成产物进行分析，证明合

成产物与进口 SBF 原样的化学结构完全一致，表明上述的剖析和合成研究是成功的。

## 五、结 束 语

通过综合运用多种现代化的分析技术对纺织助剂进行科学、准确和全面的剖析研究，并通过合成研究来验证剖析结果的准确性，目前在纺织行业尚不多见，本文在这方面作了些探索，并愿为提高今后在这方面开展工作的技术水平起一个抛砖引玉的作用。

经将我们合成的 SBF 产品在粘胶纺丝工艺中的多次应用，证明其性能与进口的完全相同，完全可以替代进口，为工业化生产和应用打下了基础。