

测定含甲基丙烯酰氧端基大分子单体分子量的新方法*

关 英 黄祥道 肖潮萍 万国祥 张文传 彭宇行**

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

嵇培军 徐 坚 叶美玲

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

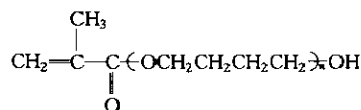
摘 要 建立了用紫外分光光度法测定含甲基丙烯酰氧端基大分子单体数均分子量的新方法. 在本实验条件下, 以 95% 乙醇:THF(7:3) 为溶剂, 在最大吸收波长 213nm 处对含甲基丙烯酰氧端基的聚四氢呋喃大分子单体进行定量分析, 所得结果与端基滴定分析法所得结果最大相对误差小于 $\pm 5\%$, 用 t 检验法对两法测定结果差别进行显著性检验, 两法所得结果差别无显著意义. 紫外分光光度法可成为一种表征含甲基丙烯酰氧端基大分子单体数均分子量的方便方法.

关键词 紫外分光光度法, 端基分析, 大分子单体

紫外-可见分光光度法已成为通用、快捷的定量分析方法, 一般须先测定待测物的摩尔消光系数 ϵ , 再由郎伯-比耳公式 $A = \epsilon LC$ 即可得待测物的含量^[1]. 如果已知被测物分子中某生色团的 ϵ 值, 该值不受分子内或分子间作用力的影响, 也没有其他干扰, 则可用分光光度法求得此生色团的摩尔浓度, 亦即被测物的浓度^[2]. 利用此原理, 有意识地把某未知化合物转化为其衍生物, 使其含有 ϵ 值已知的生色团, 即可利用分光光度法方便地测定生色团的摩尔浓度, 进而求得未知化合物的分子量. 例如 Cunningham 等把小分子胺转化为其苦味酸盐, 已知各种胺的苦味酸盐在 380nm 处的 ϵ 平均值为 1.34×10^4 , 从而测得各种胺的分子量, 准确度可达 $\pm 2\%$ ^[3]. 又如 Riley 把不同小分子饱和醇转化为其 β -2, 4-二硝基苯丙酯, 根据这些不同饱和醇的酯在 242nm 处 ϵ 平均值为 1.44×10^4 , 进一步测得了不同饱和醇的分子量^[4].

在分子化学中, 大分子单体技术越来越受到广泛的关注^[5,6], 它们一般都含有烯端基, 常用的烯端基有丙烯酰氧端基、甲基丙烯酰氧端基和乙烯基等. 控制这些大分子单体的分子量是获得目标高分子聚合物的关键. 目前表征大分子单体分子量的常用方法是凝胶渗透色谱法(GPC)^[7], 渗透压法^[7], 端基滴定分析法^[7,8]等. 这些方法要么需要大型仪器, 要么操作繁琐. 最近我们实验室

合成了一批含甲基丙烯酰氧端基的大分子单体(MA-PTHF-OH), 其结构为



我们注意到, 其中的甲基丙烯酰氧端基就是一个共轭生色团, 如果已知其摩尔消光系数, 即可用分光光度法求得其摩尔浓度, 亦即大分子单体溶液的浓度, 从而方便地求得大分子单体的数均分子量.

1 实验部分

1.1 试剂

含甲基丙烯酰氧端基大分子单体 MA-PTHF-OH ($\bar{M}_n = 2000 \sim 5000$), 本室自制(已纯化), 编号为 DT1~DT12.

聚四氢呋喃大分子 HO-PTHF-OH ($\bar{M}_n = 2000 \sim 5000$), 同上.

甲基丙烯酸甲酯(MMA)(C.P 上海试剂厂)和甲基丙烯酸丁酯(BMA)(C.P 上海试剂厂)使用前分别减压蒸馏, 分别收集 $34.2^\circ\text{C}/2.66 \times 10^3\text{Pa}$ (MMA) 和 $50.0^\circ\text{C}/2.66 \times 10^3\text{Pa}$ (BMA) 馏分.

95% 乙醇/THF (V/V, 7/3), 95% 乙醇蒸馏后使用, 四氢呋喃用氢氧化钠干燥一周后, 加钠丝及二苯甲酮回流至蓝色, 蒸馏现用.

1.2 紫外分光光度法测大分子单体浓度

以所用溶剂为参比试剂,测定大分子单体溶液的吸光度,测试仪器为 751-GW 分光光度计(上海分析仪器厂)。

1.3 滴定法测大分子单体浓度

按文献[8]对大分子单体进行皂化值和酸值的测定,按下式计算大分子单体的数均分子量:

$$\bar{M}_n = \frac{n}{(\text{皂化值} - \text{酸值})} \times 56.1 \times 10^3 \quad (1)$$

式中, $\bar{M}_n$ 为大分子单体的数均分子量; n 为端基数, 本实验中 $n = 1$; 皂化值、酸值为滴定法得到的结果, 单位为 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{样品}}$

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

使用紫外分光光度法进行定量分析, 必须选择恰当的溶剂。首先所用溶剂须是被测物的良溶剂。其次, 在测定条件下溶剂透明并保持稳定。四氢呋喃(THF)是大分子单体和其他待测物质的良溶剂, 但四氢呋喃的吸湿性较强, 由于含水量的不确定, 可能会影响测定结果。我们将新蒸 THF 与 95% 乙醇以 3:7 的比例混合配制成混合溶剂, 它对大分子单体及其他待测物质都有良好的溶解性。在露置状态下, 混合溶剂的吸光度几乎不随时间变化, 说明其稳定性很好。同时, 混合溶剂的剪切点^[9]为 211nm, 在测定波长下混合溶剂是透明的。

2.2 甲基丙烯酰氧基生色团摩尔消光系数的确定

利用本法测定大分子单体分子量的关键是确定甲基丙烯酰氧基生色团的最大吸收峰位置及其摩尔消光系数 ϵ 。为此我们考察了甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)以及大分子单体 DT1 及 DT8 的紫外吸收光谱, 见图 1。从图 1 可以看到这一系列的甲基丙烯酸酯虽然酯基的链长不等, 但它们的吸收光谱类似, 最大吸收波长都在 213nm, 说明在此测试条件下, 酯基链段的长短对最大吸收峰的位置没有影响。

如果大分子单体(MA-PTHF-OH)的另一端基——羟基在 213nm 处也有吸收峰, 则对甲基丙烯酰氧基生色团摩尔消光系数的计算带来较大误差。我们在相同条件下对聚四氢呋喃大分子(HO-PTHF-OH)进行测定, 发现该类大分子在 213nm 处没有吸收峰, 表明大分子单体的甲基丙烯酰氧

基在本实验测定条件下的检测不受羟端基的干扰。

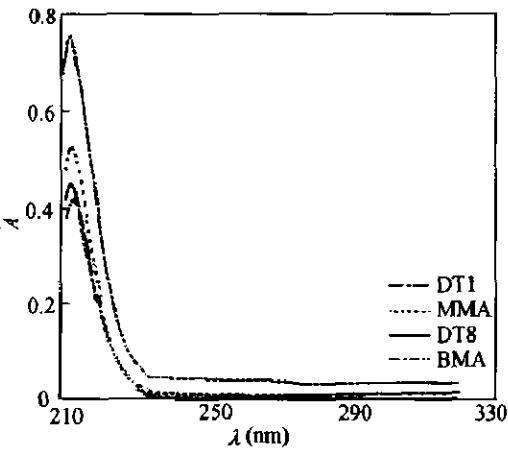


Fig. 1 Absorption spectra of different methylacrylate
Concentrations of different samples: [MMA] = $8.037 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; [BMA] = $6.348 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; [DT1] = $11.598 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; [DT8] = $6.820 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

用滴定法测得大分子单体 DT1、DT8 的数均分子量分别是 2326 和 4141, 因此可以知道这两种大分子单体溶液的浓度, 代入郎伯-比耳公式即可求得各自的摩尔消光系数。同样可以求得甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸丁酯(BMA)的摩尔消光系数, 计算结果见表 1。从表 1 可以看到, 酯基链长的变化对摩尔消光系数 ϵ 的影响很小, 四种样品的摩尔消光系数都在 $6510 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 左右。因此可以认为, 在本实验所用的溶剂条件下, 甲基丙烯酰氧基生色团于 213nm 的摩尔消光系数 $\epsilon = 6510 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

Table 1 The molecular extinction coefficient ($\epsilon_{213\text{nm}}$) of different methylacrylate

Sample	A	Concentration ($\times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Molecular weight ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_{213\text{nm}}$
MMA	0.524	8.027	100 ^a	6520
BMA	0.412	6.348	142 ^a	6490
DT1	0.754	11.598	2326 ^b	6560
DT8	0.446	6.820	4141 ^b	6480

a) From handbook of reagents; b) Determined by titration method

从四种物质的分子结构不难解释为什么酯基链长的变化不影响甲基丙烯酰氧基生色团的最大吸收峰位置和摩尔消光系数。生色团的吸收位置及吸收强度受与之相邻基团的影响, 如果相邻基团可以增大或减小生色团的电子云密度, 必然会改变生色团的吸收峰位置和吸收强度。在上述四

种甲基丙烯酸酯中,甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯都是饱和一元醇酯,与生色团相邻的甲基和丁基对生色团电子云密度的影响差别不大. DT1 和 DT8 中排除了羟端基的干扰,虽然链段中还有氧杂原子,但最近的氧原子仍与生色团相隔四个碳原子,因此酯基部分对生色团电子云密度的影响差别也不大. 同样可以推测,在大分子单体中四氢呋喃单元数目的增减将不会影响到甲基丙烯酰氧基生色团的最大吸收峰位置及相应的摩尔消光系数.

2.3 紫外分光光度法测定结果与滴定法测定结果的比较

根据前面确定的甲基丙烯酰氧基生色团的摩尔消光系数,就可以方便地用紫外分光光度法测定含甲基丙烯酰氧基大分子单体的数均分子量,把测得的吸光度 A 值代入下式^[2]即可:

$$\overline{M}_n = \frac{\varepsilon \times W \times b}{A \times V} \quad (2)$$

其中 W 是溶液中被测物的重量(g), b 为介质厚度(cm),本实验用 1cm 石英比色皿, V 为被测溶液的体积(L),计算结果列于表 2.

Table 2 The determination results of UV method and comparison with titration method

Sample No.	A	W/V(mg/mL)	Molecular weight		Relative difference(%)
			UV method	Titration method	
DT1	0.588	0.211	2336	2326	0.5
DT2	0.480	0.212	2875	2983	-3.6
DT3	0.500	0.220	2864	2772	3.3
DT4	0.575	0.240	2717	2735	-0.7
DT5	0.510	0.224	2859	2966	-3.6
DT6	0.532	0.216	2643	2720	-2.8
DT7	0.441	0.224	3307	3477	-4.9
DT8	0.385	0.244	4126	4141	-0.4
DT9	0.445	0.236	3452	3331	3.6
DT10	0.315	0.216	4464	4303	3.7
DT11	0.397	0.220	3608	3449	4.6
DT12	0.416	0.244	3818	3891	-1.8

由紫外法测得的大分子单体分子量为数均分子量,为了检验该法的准确度,我们把紫外分光光度法与滴定法测定结果进行了比较,见表 2. 从表 2 所列数据可看到,紫外分光光度法测定结果与滴定法测定结果最大相对误差小于 5%.

为了更进一步比较两种方法测定结果是否相同,用 t 检验法对两种方法测定结果差别进行显著性检验^[10]. t 检验法一般分为四步,即建立检验假设,计算 t 值,确定概率 P 和判断结果. 由计算得到的 t 值与查 t 值表得到的 $t_{0.05}(n')$ 或 $t_{0.01}(n')$ 进行比较,当 $t < t_{0.05}(n')$, 则 $P > 0.05$, 两种方法测定结果差别无显著意义; $t \geq t_{0.05}(n')$, 则 $P \leq 0.05$, 两种方法测定结果差别有显著意义; $t \geq t_{0.01}(n')$, 则 $P \leq 0.01$, 两种方法测定结果差别有非常显著意义. 其中 n' 为自由度,通常 $n' = n - 1$, n 为试样数. 假设两种方法测定结果无差别,即两法测定结果差数均数为零,按下式计算 t

值:

$$t = \frac{|d|}{\sqrt{\frac{\sum d^2 - (\sum d)^2/n}{n \times (n-1)}}} \quad (3)$$

上式中 d 为各对数据之差值,分母为差值均数的标准误差. 经过计算得 $t = 0.064$, 查 t 值表得 $t_{0.05}(11) = 2.201$, $t < t_{0.05}(11)$, $P > 0.05$. 说明两种方法测定结果差别无显著意义,即两种方法测定结果基本相同.

2.4 进一步讨论

从表 1 可以看到,最后确定的甲基丙烯酰氧基生色团的摩尔消光系数与甲基丙烯酸甲酯的摩尔消光系数非常接近,实际上还可以用甲基丙烯酸甲酯这样的小分子化合物作为标准物质来测定含甲基丙烯酰氧端基的大分子单体的分子量. 这样的小分子化合物简单易得,而且紫外分光光度计已经相当普及,因而这是一种方便、快捷地测定

含甲基丙烯酸酯氧端基大分子单体数均分子量的方法.

由于测定合成聚合物的分子量要比低分子物质困难得多,迄今为止,采用紫外分光光度法准确测定大分子单体数均分子量尚少见有国内外文献

报道.通过对含甲基丙烯酸酯氧端基大分子单体分子量的准确测定,可以预计含有其他生色团的大分子单体也可采用紫外分光光度法测定其数均分子量.

REFERENCES

- 1 Chen Guozhen(陈国珍), Huang Xianzhi(黄贤智), Liu Wenyuan(刘文远), Zheng Zhuizi(郑朱梓), Wang Zunben(王尊本). UV-Vis Spectrophotometric Methods(紫外-可见分光光度法). Beijing: Atomic Energy Press, 1983. 43~46
- 2 Cheng K L, Young V Y. Instrumental Analysis, 2nd Ed. Boston: Allyn and Bacon Inc, 1986. 78~81
- 3 Cuning K G, Dawson W, Spring F S. J Chem Soc, 1951, 3: 2305~2309
- 4 Riley J P. J Chem Soc, 1952, 3: 2108~2110
- 5 Kennedy J P, Ivan B. Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice. New York: Carl Hanser Verlag, 1992. 107~112
- 6 Ito K. Prog Polym Sci, 1998, 23(4): 581~620
- 7 Yu Zhiguang(虞志光). Determination of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Polymers (高聚物分子量及其分布的测定). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984. 92~104
- 8 Ohmilo E(大森英三). Acrylic Esters and Their Polymers- II (丙烯酸酯及其聚合物- II). Beijing: Chemical Industry Press, 1986. 31~38
- 9 Zhao Yaoping(赵瑶兴), Sun Xiangyu(孙祥玉). Spectrum Analysis and Structure of Organic Compounds Determination (光谱解析与有机结构鉴定). Hefei: China University of Science and Technology Press, 1992. 185~186
- 10 Qiu Xueyou(裘雪友), Sun Dingren(孙定人), Yu Weixin(喻维新). Handbook of Pharmaceutist (药师手册). Beijing: People's Military Surgeon Press, 1992. 1085~1088

A NEW METHOD FOR DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT OF MACROMONOMER CONTAINING METHYLACRYLOYLOXY END GROUP

GUAN Ying, HUANG Xiangdao, XIAO Chaoping, WAN Guoxiang, ZHANG Wenchuan, PENG Yuxing
(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Ji Peijun, XU Jian, YE Meiling

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A ultraviolet spectrophotometric method for determination of molecular weight of macromonomer containing methylacryloyloxy end group was established, $\lambda_{\max}$ was located at 213nm, 95% alcohol: THF (volume rate 7:3) was used as the solvent and the molecular extinction coefficient of methylacryloyloxy end group was $6510\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. A series of macromonomer containing methylacryloyloxy end group (MA-PTHF-OH) was determined by two methods, the UV spectrophotometric method and the titration method. The relative error was less than $\pm 5\%$ between these two methods. The results of the two methods were also contrasted by statistical test. There was no significant difference between them. This method gives a convenient way for characterization of macromonomer containing methylacryloyloxy end group.

Key words UV spectrophotometric method, End group analysis, Macromonomer