

聚苯乙烯齐聚物的高效尺寸排除色谱的研究

II. 折光指数增量的分子量依赖性*

程镨时 严晓虎

(南京大学化学系, 南京)

摘 要

对齐聚物中各单分散组分的折光指数增量、尺寸排除色谱响应面积与重量分数之间的相互关系作了数学分析。折光指数增量的分子量依赖性完全起源于端基效应。提出了一个对高分子的尺寸排除色谱谱图, 作折光指数增量改正的理论方程, 其中包含端基与结构重复单元的分子量以及两者折光指数增量的比值, 此比值可事先用 Lorenz-Lorentz 或 Gladstone-Dale 方程计算得到。理论的推断从苯乙烯齐聚物的 HPSEC 实验数据得到了证实。

关键词 苯乙烯齐聚物、折光指数增量、尺寸排除色谱、端基效应

示差折光计是液体色谱常用的检测器之一, 它的检测响应正比于溶质在淋洗液中的折光指数增量。当高分子的分子量足够大时, 其溶液折光指数增量随分子量的变化不显著, 从而通常都把示差折光计作为尺寸排除色谱 (SEC) 的通用检测器使用, 在 SEC 实验谱图的解析中, 将折光指数增量看作是一个与分子量无关的常量, 检测响应直接与聚合物的浓度或重量相联系。高分子的分子量较小时, 实验数据说明, 折光指数增量有明显的分子量依赖性^[1,2]。由于折光指数增量在高分子溶液的光散射和其它光学性质的测量中也起着十分重要的作用, 对它的分子量依赖性问题在近年的文献中已出现不少实验的^[3-9,11,14,15]和理论的^[7-15]研究报告。已有实验数据说明折光指数增量随分子量的降低而减小, 而且与高分子数均分子量的倒数成线性关系^[5,7]。理论分析的结果则认为分子量依赖性的出现是高分子端基所产生的效应^[11,12,14,15], 除此以外, 还提出了高分子与溶剂间的相互作用也有贡献^[8,14]。

由于所有的高分子都是多分散的, 用多分散高分子作折光指数的分子量依赖性和端基效应的研究要受到多分散性的影响, 从而有所限制。近年来发展的 HPSEC 可将齐聚物的各单分散组分作有序的分离, 这就为这一问题的研究提供了一种实验手段。本文对高分子试样中各个单分散组分的含量与示差检测响应和折光指数增量间的相互关系作了数学分析, 讨论了端基的作用和影响, 得到了测定各单分散组分的折光指数增量与对 SEC 实验谱图作折光指数增量改正的理论公式。理论分析的结果用一个丁基锂引发聚合的苯

* 1987年12月2日收到;中国科学院科学基金资助课题。

乙烯齐聚物作 HPSEC 的分离和在两种溶剂中同时作紫外吸收和示差折光检测获得的实验数据得到了完全的证实。

理 论 分 析

单分散聚合物的折光指数增量

尺寸排除色谱中示差折光检测器的响应高度 H^{RI} 正比例于检测池两侧中溶液和纯溶剂折光指数的差值 Δn , 即

$$H^{RI} = k \cdot \Delta n = k \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right) \cdot c \quad (1)$$

式中 k 是与检测灵敏度有关的仪器常数, dn/dc 是溶质的折光指数增量, c 是检测池中溶液的浓度。齐聚物用高效尺寸排除色谱作分析时, 各单分散组分的谱图响应面积

$$A_i^{RI} = k \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)_i \int c_i(V) dV = k \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)_i \cdot w_i \quad (2)$$

式中 w_i 是注入齐聚物试样中单分散组分 i 的重量, $(dn/dc)_i$ 是该组分的折光指数增量, 它是单分散齐聚物链长或分子量的函数。齐聚物经过高效尺寸排除色谱分离后, 各单分散组分的响应面积分数则为

$$A_i^{RI} = \frac{A_i^{RI}}{\sum A_i^{RI}} = \frac{w_i \cdot (dn/dc)_i}{\sum w_i \cdot (dn/dc)_i} = \frac{(dn/dc)_i}{\sum W_i (dn/dc)_i} \cdot W_i \quad (3)$$

其中 $W_i = w_i / \sum w_i$ 是单分散组分 i 的重量分数。式(3)分母中的加和项是注入齐聚物试样的平均折光指数增量

$$\langle dn/dc \rangle = \sum W_i (dn/dc)_i \quad (4)$$

可以用通常的实验方法测量得到。式(4)代入式(3)重排后成为

$$(dn/dc)_i = \frac{A_i^{RI}}{W_i} \langle dn/dc \rangle \quad (5)$$

单分散组分的折光指数增量是比值 A_i^{RI} / W_i 与试样的实验平均值 $\langle dn/dc \rangle$ 的乘积。这里各个单分散组分的重量分散 W_i 需用其它方法独立求得。例如, 对苯乙烯齐聚物而言, 可以从紫外吸收检测的尺寸排除色谱实验谱图解叠后得到的面积分数 A_i^{UV} , 作端基效应的改正, 按

$$W_i = \frac{M_0 + (M_E / X_i)}{M_0 + M_E \cdot \sum (A_i^{UV} / X_i)} \cdot A_i^{UV} \quad (6)$$

计算得到^[6], 式中 M_0 和 M_E 是结构重复单元和端基的分子量, X_i 是聚合度。

已有的实验事实表明, $(dn/dc)_i$ 与链长有关, 当 X_i 或分子量 M 趋于无穷大时, $(dn/dc)_i$ 趋于一渐近值 $(dn/dc)_\infty$, 此值即分子量很高, 端基效应可忽略时的折光指数增量。此时从式(5)应有

$$\left(\frac{dn}{dc} \right)_\infty = \left(\frac{A_i^{RI}}{W_i} \right)_\infty \cdot \langle \frac{dn}{dc} \rangle \quad (7)$$

$(A_i^{RI} / W_i)_\infty$ 是 $X_i \rightarrow \infty$ 时示差折光检测的面积分数与重量分数的比值。合并式(5)和(7)则有

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_i = \left[\left(\frac{A_i^{RI}}{W_i}\right) / \left(\frac{A_i^{RI}}{W_i}\right)_\infty\right] \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)_\infty \quad (8)$$

如果 $(dn/dc)_\infty$ 即分子量足够大时折光指数增量值已知, 而且能用外推法得到外推值 $(A_i^{RI}/W_i)_\infty$ 后, 则可按式(8)计算得到各单分散组分的折光指数增量。

折光指数增量的端基效应

理论分析说明^[11-15] 高分子溶液折光指数增量的分子量依赖性, 是由于高分子具有端基而产生的效应。根据这一观点, 按照结构单元重量分数加和律, 溶液中单分散齐聚物的折光指数增量可表示为

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_i = w_R \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)_R + w_E \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)_E \quad (9)$$

上式中 w_R 和 w_E 分别是单分散齐聚物分子链中重复单元和端基所占的重量分数, 即

$$w_R = \frac{X_i \cdot M_0}{X_i \cdot M_0 + M_E} \quad (10a), \quad w_E = \frac{M_E}{X_i \cdot M_0 + M_E} \quad (10b)$$

$\left(\frac{dn}{dc}\right)_R$ 和 $\left(\frac{dn}{dc}\right)_E$ 分别是结构重复单元和端基分子的折光指数增量。重复单元的折光指数增量相当于聚合度或分子量趋于无穷大时高分子的折光指数增量, 即

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_R = \left(\frac{dn}{dc}\right)_\infty \quad (11)$$

如令比值

$$\frac{\left(\frac{dn}{dc}\right)_E}{\left(\frac{dn}{dc}\right)_R} \equiv K \quad (12)$$

则从式(9)–(12)可导出

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_i = \left[1 + (K - 1) \frac{M_E}{M_i}\right] \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)_\infty \quad (13)$$

式中单分散齐聚物的分子量

$$M_i = X_i M_0 + M_E$$

以式(13)代入式(4), 得到多分散聚合物的折光指数增量为

$$\left\langle \frac{dn}{dc} \right\rangle = \sum W_i \left(\frac{dn}{dc}\right)_i = \left(\frac{dn}{dc}\right)_\infty \cdot \left[1 + (K - 1) \frac{M_E}{\langle M \rangle_n}\right] \quad (14)$$

应与数均分子量的倒数成线性关系, 这与文献中的实验结果^[5,7]相符。

将式(8)与(13)比较得到

$$\frac{A_i^{RI}}{W_i} = \left(\frac{A_i^{RI}}{W_i}\right)_\infty \cdot \left[1 + (K - 1) \cdot M_E \cdot \frac{1}{M_i}\right] \quad (15)$$

指示 A_i^{RI}/W_i 将与 $1/M_i$ 成线性关系, 其截距为

$$I = (A_i^{RI}/W_i)_\infty$$

其斜率为

$$S = (A_i^{RI}/W_i)_\infty \cdot (K - 1) \cdot M_E$$

即从 HPSEC 的实验数据可获得折光指数增量的比值

$$K \equiv \left(\frac{dn}{dc} \right)_E / \left(\frac{dn}{dc} \right)_R = 1 + (S/I \cdot M_E) \quad (16)$$

这一比值在高分子的 SEC 和光散射数据的处理方面将起特殊的作用。

均聚物 SEC 实验谱图的折光指数增量改正

用示差折光计作检测器得到的均聚物 SEC 实验谱图, 由于折光指数增量有分子量依赖性, 故需作检测响应的改正。将式 (13) 的折光指数增量的分子量依赖关系代入式 (2)、(3) 的检测响应关系, 立刻可得单分散组分的响应面积分数与重量分数间的关系

$$A_i^{RI} = \left[\frac{1 + (K - 1) \frac{M_E}{M_i}}{1 + (K - 1) \frac{M_E}{\langle M \rangle_n}} \right] \cdot W_i \quad (17)$$

上述理论分析, 虽然是对齐聚物的, 但其原则对高分子量的均聚物而言应无差别。式中 A_i^{RI} 相当于用示差折光计检测的归一化实验谱图 $F(V)$, W_i 相当于作折光指数增量改正后的归一化实验谱图 $F_{\text{改正}}(V)$ 。这样, 尺寸排除色谱的改正公式应是

$$F_{\text{改正}}(V) = \left[\frac{1 + (K - 1) \cdot \frac{M_E}{\langle M \rangle_n}}{1 + (K - 1) \cdot \frac{M_E}{M(V)}} \right] \cdot F(V) \quad (18)$$

方括号内为改正系数, 分子为归一化因子, 可以看到, 改正因子取决于端基与结构重复单元的折光指数增量比值 K 以及端基和试样分子量。当 $K = 1$ 时, 无需作改正。当试样和各组分的分子量远大于端基分子量时, 改正可忽略。

实 验 验 证

苯乙烯齐聚物的 HPSEC 分离

为了验证上面导得的理论关系是否符合实际, 本工作对一个丁基锂引发聚合的苯乙烯齐聚物试样用 HPSEC 作了分析, 试样的制备和分析方法详见前文^[46]。先用四氢呋喃作淋洗液, 以紫外吸收光度计和示差折光计作同时检测, 然后将淋洗液更换为甲苯, 重新注样, 用示差折光计检测, 得到的实验谱图 1。利用解叠程序^[47]得到各单分散齐聚物组分所占的面积分数 A_i 都列在表 1 中, 在甲苯中没有检测出一聚体的存在。从紫外吸收检测的谱图按式 (6) 计算得到各单分散组分的重量分数 W_i , 也列在表 1 中。可以看到, 由于端基效应, 折光指数增量有分子量依赖性, 同一单分散组分在不同溶剂中, 从 SEC 谱图得到的面积分数是不同的。

单分散组分折光指数增量的分子量依赖性

按照理论分析得到的式 (15), 将表 1 所列数据分别计算在甲苯和四氢呋喃两种溶剂中的 A_i^{RI}/W_i , 再对分子量的倒数作图如图 2, 线性关系都良好。对这两组数据用线性回归方法计算得到的截距 I 、斜率 S 、线性相关系数 r 以及按式 (16) 计算得到的折光指数增量比值 K 都列在表 2 中。当分子量足够大时, 聚苯乙烯在甲苯和四氢呋喃中的折光指数

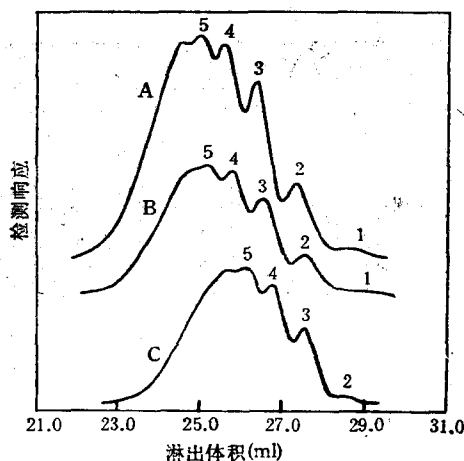


图1 苯乙烯齐聚物的 HPSEC 实验谱图
(A) 四氢呋喃, 紫外检测; (B) 四氢呋喃, 示差折光检测; (C) 甲苯, 示差折光检测; 数字为聚合度。

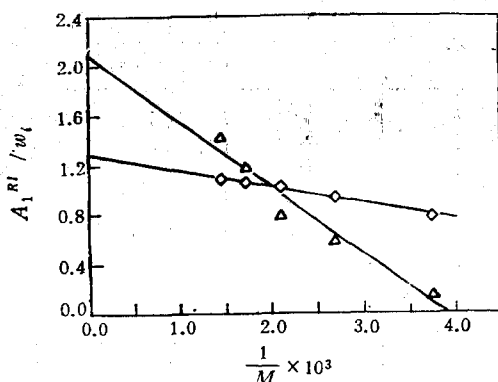


图2 苯乙烯齐聚物各单分散组分的 $A_i^{RI}/W_i \sim 1/M$ 图
—◇— 四氢呋喃; —△— 甲苯。

表1 苯乙烯齐聚物的 HPSEC 分析结果

聚合度 X_i	M_i	紫外吸收检测		示差折光检测, A_i^{RI}	
		A_i^{UV}	W_i	甲苯	四氢呋喃
1	162	0.0186	0.0255	—	0.0081
2	266	0.0783	0.0883	0.0144	0.0697
3	370	0.1554	0.1628	0.0987	0.1532
4	474	0.1586	0.1598	0.1278	0.1647
5	578	0.1374	0.1350	0.1636	0.1444
6	682	0.1221	0.1181	0.1716	0.1286

表2 A_i^{RI}/W_i 对 $1/M$ 的线性回归分析结果

溶 剂	I	S	r	K
甲 苯	2.1171	-539.66	-0.972	-3.395
四氢呋喃	1.2993	-133.98	-0.996	-0.778

增量 $(dn/dc)_\infty$ 。在文献中已有不少报道^[3-5,7,9], 现分别取 $0.108 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ (甲苯)和 $0.196 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ (四氢呋喃), 再用表2所列两种溶剂的 $I = (A_i^{RI}/W_i)_\infty$ 和比值 K 的实验数据, 分别按式(8)和(13)计算齐聚物各单分散组分的折光指数增量, 所得结果列在表3中。表中所列折光指数增量, 按式(8)是从比值 $(A_i^{RI}/W_i)/(A_i^{RI}/W_i)_\infty$ 计算的实验数据, 按式(13)是从实验的 K 值和分子量计算的, 两者的结果是等同的, 这事实说明了理论分析结果的内在一致性。

表3的实验结果给出了单分散丁端基苯乙烯齐聚物在甲苯和四氢呋喃两种溶剂中折光指数增量与分子量的关系。关于聚苯乙烯在甲苯^[3,5,7,9]和四氢呋喃^[4]中折光指数增量的分子量依赖性问题文献中已有一些实验结果的报道, 但是, 他们所用的试样严格说都是多分散的, 测量得到的是平均值 $\langle dn/dc \rangle$, 而且试样的平均分子量也较高, 在低分子量的齐

表 3 苯乙烯齐聚物单分散组分的折光指数增量

聚合度 X_i	M_i	甲 苯 中 $(dn/dc)_i$				
		实 验 值		从 理 论 K 值 计 算		
		从式 (8)	从实验 K 值	G-D	L-L	Eky
1	162	—	-0.062	-0.049	-0.060	-0.052
2	266	0.008	0.005	0.013	0.006	0.011
3	370	0.039	0.034	0.040	0.035	0.038
4	474	0.047	0.050	0.055	0.051	0.053
5	578	0.062	0.060	0.064	0.061	0.063
6	682	0.074	0.068	0.071	0.068	0.070

聚合度 X_i	M_i	四 氢 呋 喃 中 $(dn/dc)_i$				
		实 验 值		从 理 论 K 值 计 算		
		从式 (8)	从实验 K 值	G-D	L-L	Eky
1	162	0.048	0.071	0.077	0.072	0.075
2	266	0.119	0.120	0.123	0.121	0.123
3	370	0.142	0.141	0.144	0.142	0.143
4	474	0.156	0.153	0.155	0.154	0.155
5	578	0.161	0.161	0.163	0.161	0.162
6	682	0.164	0.166	0.168	0.167	0.167

聚物一侧缺乏实验数据。表 3 的实验数据正好填补了这一空缺，将表 3 数据和文献数据画在一起得图 3，可以看到两者可以平滑地相互衔接。

得到的实验结果已经证明，单分散高分子折光指数增量的分子量依赖性，可以用式

(13)理论关系作完整的描述。由式(13)可以推断，分子量依赖性的产生是由于端基产生的效应。如果端基的化学结构发生了变化，将同时使 M_E 和 K 值发生相应的改变，从而使分子量依赖性有所不同。如果端基的化学结构已经确定，下节将说明 M_E 和 K 值都可作事先的预计，即高分子折光指数增量的分子量依赖性是可以作理论预测的。

折光指数增量的预计

当高分子的端基确知， M_F 值随即确定，例如丁基锂引发的，用醇终止的聚苯乙烯，一端为丁基，另一端为氢， M_E 为两端基式量的总和，即丁烷的分子量。但是端基与重复单元的折光指数增量比值 K 的预

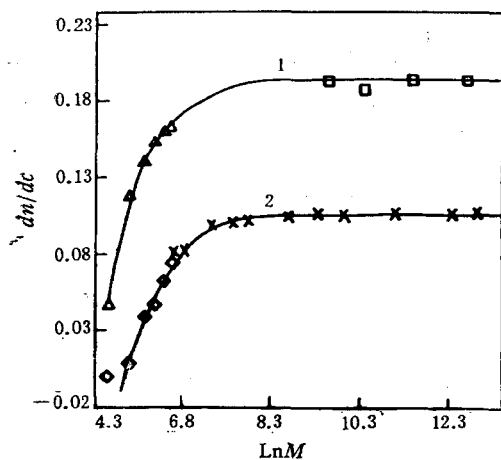


图 3 聚苯乙烯折光指数增量的分子量依赖性

(1) 四氢呋喃：—□—文献值^[4]；—△—本工作。

(2) 甲苯：—×—文献值^[5]；—◇—本工作。

计需要作为考验。根据 Gladstone-Dale (G-D)、Lorenz-Lorentz (L-L) 和 Eykman (Eyk) 的比摩尔折射度的加和公式，已经求得溶质在单一溶剂中的折光指数增量分别

是^[1]

$$\text{G-D:} \quad dn/dc = \bar{v}_2 \cdot (n_2 - n_1) \quad (19a)$$

$$\text{L-L:} \quad \frac{dn}{dc} = \frac{\bar{v}_2(n_1^2 + 2)}{6n_1} \cdot \left[\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right] \quad (19b)$$

$$\text{EyK:} \quad \frac{dn}{dc} = \bar{v}_2 \cdot \left[\frac{n_2^2 - 1}{n_2 + 0.4} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1 + 0.4} \right] \cdot \left[\frac{(n_1 + 0.4)^2}{(n_1 + 0.4)^2 + 0.84} \right] \quad (19c)$$

式中 n_2 和 n_1 分别是溶质和溶剂的折光指数, $\bar{v}_2$ 是溶质的微分比容, 近似地等于密度 ρ 的倒数。用表 4 所列出的高分子量聚苯乙烯和丁烷的折光指数和密度分别代表结构重复单元和端基的相应物理量, 加上溶剂的折光指数, 按式(19)计算结构重复单元和端基的折光指数增量以及比值 K , 所得结果列在表 5 中。可以看到, 虽然计算的折光指数增量与实验值相比有些偏离, 但令人惊异的是, 理论计算的折光指数增量比值 K 却与实验值十分接近, 其中尤以用 Lovenz-Lorentz 式计算的为最好。这是因为计算绝对值时引入的误差在计算比值时部分地抵消了。用理论计算得到的 K 值按式(13)计算各单分散组分的折光指数增量的结果也一并列在表 3 中, 与实验结果相比都很接近。

表 4 用于计算 (dn/dc) 和 K 的分子参数

化 合 物	n_D^{25}	d_4^{25}
四氢呋喃	1.404	—
甲苯	1.494	—
丁烷	1.3326	0.573
聚苯乙烯 ^[16]	1.591	1.05

表 5 折光指数增量及比值 K 的计算值和实验值的比较

溶剂	$(dn/dc)_R$				$(dn/dc)_E$		
	文献值	理 论 计 算 值			理 论 计 算 值		
		G-D	L-L	Eyk	G-D	L-L	Eky
甲 苯	0.108	0.092	0.089	0.092	-0.282	-0.299	-0.287
四氢呋喃	0.196	0.178	0.166	0.175	-0.125	-0.128	-0.126

溶 剂	K				
	文 献 值	实 验 值	理 论 计 算 值		
			G-D	L-L	Eky
甲 苯	0.108	-3.395	-3.049	-3.353	-3.132
四氢呋喃	0.196	-0.778	-0.700	-0.767	-0.719

以上的分析说明, 端基对折光指数增量产生的效应集中反映在比值 K 上, 而此比值是可以作理论预计的。这一点很重要, 因为对高分子的 SEC 实验谱图按照式(17)或(18)作折光指数增量的改正时, K 值可以预计。意味着并不需要对折光指数增量作逐个的实验测量。

K 值将随端基和溶剂的改变而变化。以丁基锂引发聚苯乙烯为例, $(dn/dc)_E < (dn/dc)_R$, 从而造成折光指数增量随分子量的降低而减小的结果。可以预测, 如果更换另

一种结构的端基,以使 $(dn/dc)_E > (dn/dc)_R$, 将会产生另一种情况,即折光指数增量会随分子量的降低而增大。对于这些效应的理解和认识,无疑地在齐聚物 SEC 实验谱图的定量解析上将会起特殊的作用。

参 考 文 献

- [1] Huglin, M. B., *Light Scattering From Polymer Solution*, Chap. 4, Academic Press, 1972.
- [2] Huglin, M. B., *Polymer Handbook*, 2nd Ed. Wiley-Luter Science, 1975, 267.
- [3] Barrall, E. M. II, Cantow, J. R., and Jonson, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12, 1373.
- [4] Schulz, von G. V., and Baumann, H., *Makromol. Chem.*, 1968, 114, 122.
- [5] Hadjichristidis, and N., Fetters, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 2163.
- [6] Ziegler, von I., Freund, L., Benoit, H. and Kern, W., *Makromol. Chem.*, 1960, 37, 217.
- [7] Candou, F., Dufour, C. and Francois, J., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 3359.
- [8] Wagner, H. L., and Hoeve, C. A. J., *J. Polym. Sci., A-2*, 1971, 9, 1763.
- [9] Binboga, N., Kisakurek, D., and Baysai, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, 23, 925.
- [10] Heiler, V., *J. Polym. Sci. A-2*, 1966, 4, 209.
- [11] Margerison, D., Bain, D. R., and Kiev, B., *Polymer*, 1973, 14, 133.
- [12] Lorimer, J. W., *Polymer*, 1972, 13, 46.
- [13] Lorimer, J. W., and Jones, D. E. J., *Polymer*, 1972, 13, 52.
- [14] Candou, F., Francois, J., and Benoit, H., *Polymer*, 1974, 15, 626.
- [15] Bodmann, V. O., *Makromol. Chem.*, 1969, 122, 210.
- [16] 严晓虎,余学海,程镨时, *高分子学报*, 1989, (5).
- [17] Vescelins, L. E., *Computers in Polymer Science*, Chap. 4, Marcel Dekker, Inc., New York, 1977.

HIGH PERFORMANCE SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHIC STUDY OF OLIGOMERIC POLYSTYRENE

II. The Molecular Weight Dependence of Refractive Index Increments

CHENG Rongshi and YAN Xiaohu

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

ABSTRACT

The relationships between the refractive index increment, SEC response area and weight fraction of the monodisperse species of oligomers are analyzed mathematically. The molecular weight dependencie of the refractive index increments is originated solely from the end group effect. A theoretical formula is proposed for the refractive index increment correction of SEC chromatogram of polymer, which involves the molecular formula weights and the ratio of dn/dc of the end group and the structural repeating unit. The refractive index increment ratio could be evaluated a priori by Lorenz-Lorentz or Gladstone-Dale equations. The theoretical judgements have been confirmed experimentally by the HPSEC data of styrene oligomer.

Key words Styrene oligomer, Refractive index increment, HPSEC, End group effect