

定量 SEC 法同时测定短链共聚物的组成和分子量*

王治流 周采华 钱 军 程谔时

(南京大学化学系 南京 210008)

摘 要 由于端基对整体高分子链光学性质的贡献,短链高分子的折光指数增量有明显的分子量依赖性。从整体高分子链折光指数增量依从各结构组成单元折光指数增量的重量分数加和律,指示同一高分子链改变端基后,如分别测定它们的折光指数增量,由其差值可以同时获得链干的分子量和折光指数增量,对共聚物言,从链干的折光指数增量又可进而估定共聚物的组成。这一原则特别适用于具有显著端基效应的短链高分子。本工作用定量尺寸排除色谱方法测量具有不同端基的环氧乙烷-环氧丙烷共聚物苯溶液的折光指数增量,以考验此原则,获得了满意结果。

关键词 尺寸排除色谱,短链共聚物,组成分析

当高分子的分子量较小时,折光指数增量有明显的分子量依赖性^[1-3],这是由于高分子端基所产生的效应^[7-10]。本文进一步分析了端基对分子量较小的短链高分子折光指数增量的影响,导出了短链高分子的折光指数增量的分子量依赖关系,提出利用端基效应,改变端基结构,测量它们的折光指数增量,可以同时获得高分子链干的分子量及折光指数增量,为测定短链共聚物的组成和分子量提供了一种新的实验方法。用定量尺寸排除色谱,以单一示差折光检测器,对具有不同端基的聚环氧乙烷-环氧丙烷共聚物的测定,获得了满意的结果。

1 分析原理

1.1 折光指数增量的 SEC 测量和理论预计

尺寸排除色谱中往往用示差折光检测器作为检测手段。单一溶质的 SEC 谱图的示差响应面积 A 可写成

$$A = k \cdot (dn/dc) c(v) \cdot dv = k \cdot (dn/dc) \cdot W = K \cdot W \quad (1)$$

式中 k 是与检测器灵敏度有关的仪器常数, dn/dc 是溶质在溶剂中的折光指数增量, c 是检测器中溶液的浓度,它随淋洗体积 V 而变化, W 是注入色谱柱的溶质的重量, K 为该溶质的检测响应常数 $K = k(dn/dc) = \frac{A}{W}$, 可从检测器响应面积和试样的注入重量作直接的量度。

如果选择一种已知折光指数增量 $(dn/dc)_s$ 的标准试样作标准,其响应常数为

$$K_s = k(dn/dc)_s \quad (2)$$

当实验条件相同,仪器常数 k 相等,待测试样的折光指数增量可从试样和标样的检测响应

* 1992-07-28 收稿; 得到国家自然科学基金资助

常数按

$$\langle dn/dc \rangle_{\text{试样}} = K_{\text{试样}}/K_s(dn/dc)_s \quad (3)$$

计算得到。

根据 Lorenz-Lorentz 的比摩尔折射度的加和公式^[1], 已经导出溶质在单一溶剂中的折光指数增量是

$$dn/dc = \frac{\bar{v}_2(n_1^2 + 2)^2}{6n_1} \left[\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} - \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right] \quad (4)$$

式中 n_2 和 n_1 分别是溶质和溶剂的折光指数, $\bar{v}_2$ 是溶质的偏比容, 近似等于密度 ρ 的倒数。当高分子的端基确知时, 就可以从(4)式计算出端基的 $(dn/dc)_E$ 。

1.2 短链共聚物的组成和分子量的同时测定

当分子量足够大时, A-B 两种单体组成的共聚物的折光指数增量

$$\langle dn/dc \rangle_{\text{共聚物}} = W_A(dn/dc)_A + W_B(dn/dc)_B \quad (5)$$

式中 $(dn/dc)_A$ 、 $(dn/dc)_B$ 分别是 A、B 结构单元的折光指数增量, W_A 、 W_B 分别是 A、B 两种结构单元的重量分数。

对分子量较小的短链高分子, 它们的折光指数增量有显著的分子量依赖性^[1-3], 这是因为端基对整体高分子链的光学性质有较大的贡献。高分子链可看作是由端基化合物 $E = E'E''$ 和结构重复单元 R 所组成的共聚物 $E' - (R)_x - E''$, 折光指数增量为

$$\langle dn/dc \rangle = W_R(dn/dc)_R + W_E(dn/dc)_E \quad (6)$$

式中 $(dn/dc)_R$ 和 $(dn/dc)_E$ 分别为结构单元和端基化合物的折光指数增量, W_R 和 W_E 为两者在高分子链中所占重量分数, 由于

$$W_E = M_E/M = M_E/(M_E + M_R)$$

$$W_R = 1 - W_E \quad (7)$$

其中 M 、 M_R 、 M_E 分别是整体高分子链, 高分子链的主干和端基的分子量, 代入式(6)立刻可得高分子链折光指数增量的分子量依赖关系为^[3]

$$\langle dn/dc \rangle = (dn/dc)_R[1 + (K_r - 1)M_E/M] \quad (8)$$

其中比值

$$K_r = (dn/dc)_E/(dn/dc)_R \quad (9)$$

为一特征参量, 并指示

$$(dn/dc)_R = \lim_{M \rightarrow \infty} \langle dn/dc \rangle \quad (10)$$

均聚物的 $(dn/dc)_R$ 是一个定值, 但对共聚物来说, 则依赖于共聚物的组成, 测量共聚物在溶液中的折光指数增量 $\langle dn/dc \rangle_{\text{共聚物}}$, 可以利用式(5)测定其平均组成^[6]。但是, 由于共聚物同样存在端基效应, 也有分子量依赖性。对低分子量的共聚物, 直接利用式(5)计算组成, 将会引起一定的误差, 更准确地, 式(5)中的 $\langle dn/dc \rangle_{\text{共聚物}}$ 应该用共聚物的 $(dn/dc)_R$ 代替, 以消除端基和分子量的影响。为达到测定共聚物链干折光指数增量 $(dn/dc)_R$ 的目的, 可以采取两种不同的方式:

第一种方式是, 如果共聚物的分子量 M 和端基结构事先已确定, 则式(7)代入式(6)后, 式(8)又可改写成

$$\langle dn/dc \rangle_R = \langle dn/dc \rangle + M_E/(M - M_E)[\langle dn/dc \rangle - (dn/dc)_E] \quad (11)$$

式中 M 和 M_E 为已知量, 共聚物的折光指数增量 $\langle dn/dc \rangle$ 由实验测量, 端基化合物 E 的折光指数增量由实验测量或通过 Lorenz-Lorentz 方程作理论的计算, 则 $(dn/dc)_R$ 即可按式(11)计算。

当高聚物的分子量并不确知时, 可用另一种方式来估定链干的折光指数增量。如果将同一高聚物试样以某种化学反应变更其端基, 则将影响到端基化合物的光学性质和分子量以及整体共聚物链的折光指数增量 $\langle dn/dc \rangle$, 但链干的结构和组成保持恒定, 没有变化。此时, 两种不同端基共聚物链的折光指数增量从式(11)可写作

$$\begin{aligned} \langle dn/dc \rangle_1 &= (dn/dc)_R - M_{E1}/M_R[\langle dn/dc \rangle_1 - (dn/dc)_{E1}] \\ \langle dn/dc \rangle_2 &= (dn/dc)_R - M_{E2}/M_R[\langle dn/dc \rangle_2 - (dn/dc)_{E2}] \end{aligned} \quad (12)$$

式中链干分子量 $M_R = M - M_E$ 。解式(12)的联立方程式立刻可得 M_R 、 $(dn/dc)_R$ 。如果端基的变更在两种以上, 如以 $\langle dn/dc \rangle$ 对 $M_E[\langle dn/dc \rangle - (dn/dc)_E]$ 作图时将有线性关系, 从截距和斜率可得 $(dn/dc)_R$ 和 $1/M_R$ 。

式(6)一式(12)说明了端基对高分子折光指数增量的影响, 对均聚物和共聚物都适用, 具有普适性。以上的分析指示, 对分子量低的短链高分子, 通过改变端基的办法, 测量它们的折光指数增量, 可以解(12)的联立方程同时计算得到高分子链干的分子量和链干的折光指数增量。整体高分子链的分子量为链干分子量与端基化合物分子量之和, 这就为测定短链高分子的分子量提供了另一种可供选择的实验方法。链干折光指数增量是链结构的一个特征参量, 它消除了分子量及端基的影响, 对共聚物而言, 应依从

$$(dn/dc)_{R, \text{共聚物}} = W_A(dn/dc)_A + W_B(dn/dc)_B \quad (13)$$

的关系, 要比式(5)更为精确合理。因此, 从式(13)又可估定共聚物的组成。

2 实验部分

本工作使用美国 WATERS 244 型液相色谱仪, 检测器使用 WATERS R401 型示差折光仪, 检测响应用 WATERS 730 型数据处理机自动收集和记录数据。用 4nm(TSK)、10nm、50nm(WATERS) 三根 μ -styragel 色谱柱串联使用, 采用经过纯化的苯作淋洗剂, 流速 1ml/min。在室温 20℃, 用称量法配制浓度为 7-11mg/ml 的试样溶液, 进样体积在 50-250 μ l 范围内选定。

试样 II_a、II_b、III₁、III₂ 是以烯丙基氯为起始剂, 氢氧化钾为催化剂, 水、三甲基氯硅烷为封端剂聚合而成的低分子量聚环氧乙烷-环氧丙烷共聚物, 其端基结构分别为: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

试样在分析前, 经真空烘箱 50℃减压干燥。用 BRUKER 公司 AM-500NMR 仪, 测定了试样的组成, 溶剂为 CDCl_3 , ^1H 共振频率: 500.14MHz, 数据点: 32K, 延迟: 3s, 累加: 16 次, TMS 作内标。

3 结果与讨论

我们选用了聚苯乙烯-苯溶液为标准, 标定检测响应常数。在相同条件下, 用尺寸排除色谱测定了两组具有不同端基的低分子量聚环氧乙烷-环氧丙烷共聚物在苯溶剂中的

示差折光检测响应常数。实验谱图的面积 A 与溶质的注入量 W 之间的关系如图 1。从图 1 中可以看出, 谱图面积 A 与溶质注入量 W 之间线性关系相当好。分别计算每个试样的

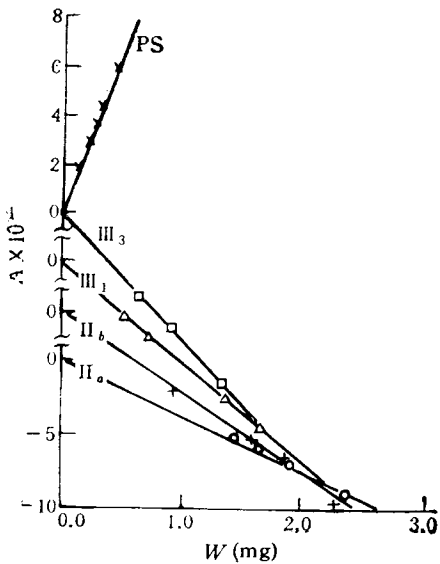


Fig. 1 Dependence of the area of D. R. I. chromatograms for polymers on the injected sample amounts.

A/W , 取其平均值作为该试样的检测响应常数 K 。在由 (3) 式计算出各试样的折光指数增量, 以上所得结果列于表 1。

在合成分子量较小的聚环氧乙烷-环氧丙烷共聚物时, 使用的引发剂、终止剂都很明确。因此, 共聚物的端基也随之确定。现将端基化合物的折光指数、密度、分子量以及由式 (4) 计算的折光指数增量, 列于表 2 中。从 SEC 测得的各试样 $\langle dn/dc \rangle$ 值, 解 (12) 的联立方程计算出各组试样的链干分子量 M_R 和链干的折光指数增量 $(dn/dc)_R$ 。然后从文献 [2] 中查出聚环氧乙烷的折光指数增量 $((dn/dc)^{25^\circ\text{C}} = -0.017)$, 聚环氧丙烷的折光指数增量 $((dn/dc)^{25^\circ\text{C}} = -0.0448)$, 按式 (13) 计算出共聚物中环氧乙烷、环氧丙烷的含量。同时, 也选用了 $^1\text{H-NMR}$ 法测定了各组聚环氧乙烷-环氧丙烷共聚物组成含量, 以上结果均列于表 2 中。从

Tab. 1 D. R. I. Response constants and $\langle dn/dc \rangle$ of the benzene solution of polystyrene standard and oxyethylene-oxypropylene copolymers

Polymer	$K \cdot 10^{-4}(\text{unit area/mg})$	$\langle dn/dc \rangle (\text{ml/g})$
PS	12.9	0.1034*
II _a	-3.78	-0.0303
II _b	-4.17	-0.0334
III ₁	-4.09	-0.0328
III ₃	-4.44	-0.0356

* Literature [1] data

Tab. 2 Composition and molecular weight of short chain oxyethylene-oxypropylene copolymer

polymer	End group compound					SEC				NMR	
	M_E	$n_D^{20} \textcircled{1}$	$d_4^{20} \textcircled{1}$	$(dn/dc)_E \textcircled{2}$	$\langle dn/dc \rangle$	M_R	$(dn/dc)_R$	W_{PEO}	W_{PPO}	W_{PEO}	W_{PPO}
II _a	58.08	1.4135	0.8540	-0.1059	-0.0303	3365	-0.0290	0.568	0.432	0.595	0.405
II _b	130.26	1.3904 ^③	0.7830 ^③	-0.1472	-0.0334						
III ₁	58.08			-0.1059	-0.0328	3675	-0.0316	0.475	0.525	0.488	0.512
II ₃	130.26			-0.1472	-0.0356						

① Literature [4, 23] data; ② Benzene $n_D^{20} = 1.5011, d_4^{20} = 0.8765$; ③ Data of n_D^{30}, d_4^{30}

表 2 中可以看出, 用定量 SEC 法测定短链共聚物的组成与用 NMR 法所测结果完全一致。

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., IV-267, John Wiley & Sons, Inc., 1975
- [3] 程锦时, 严晓虎. 高分子学报, 1989, (6): 647
- [4] Robert C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 63rd edition, 1982
- [5] Vladimir B, Vaclav C, Jiri R. *Organosilicon Compounds*, 1965, 2
- [6] 赵石林. 博士论文, 南京大学化学系, 1989, 17
- [7] Margerison D, Bain D R, Kiev B. *Polymer*, 1973, 14: 133
- [8] Lorimer J W. *Polymer*, 1972, 13: 46
- [9] Candon F, Francois J Benoit H. *Polymer*, 1974, 15: 626
- [10] Bodmann V O. *Makromol Chem*, 1969, 122: 210

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT AND COMPOSITION OF SHORT CHAIN COPOLYMER BY QUANTITATIVE SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY

WANG Zhiliu, ZHOU Caihua, QIAN Jun, CHENG Rongshi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract The specific refractive index increments (dn/dc) of short chain polymer exhibit pronounced molecular weight dependency due to the fact that end group contributes much to the optical property of whole polymer chain. From the weight fraction additivity rule, (dn/dc) of the whole polymer chain is the sum of those of corresponding structural units and it is indicated that changing the end group of a given polymer, the molecular weight and (dn/dc) of the polymer chain stem could be determined simultaneously by measuring (dn/dc) of the whole polymers. It is also possible to estimate the composition of the copolymer from (dn/dc) of the chain stem. This principle especially applicable to short chain polymers with pronounced end group effect. This principle is checked by quantitative size exclusion chromatography to measure (dn/dc) of the benzene solution of oxyethylene-oxypropylene copolymer with different end groups and satisfactory results are obtained.

A method for simultaneously estimation of the molecular weight and composition of short chain copolymer by measuring (dn/dc) of the sample solution with quantitative SEC was proposed.

Key words Size exclusion chromatography, Short chain copolymer, Composition analysis