

聚苯乙烯齐聚物的高效尺寸排除色谱的研究

I. 链长分布*

严晓虎 余学海 程镨时

(南京大学化学系, 南京)

摘 要

用高效尺寸排除色谱以紫外吸收光度计为检测器, 测定了一个以正丁基锂引发的聚苯乙烯齐聚物的链长分布。讨论了端基对实验的紫外吸收响应以及理论的链长分布函数中各个单分散组分重量分数的影响。引进了一个端基改正因子以获得真实的重量链长分布。实验数据可以用两个 Poisson 分布的叠和精确描述。与单一 Poisson 分布的偏离相信是由于聚合反应物混合方式的变化所致。

关键词 苯乙烯齐聚物、链长分布、尺寸排除色谱、端基效应

高效尺寸排除色谱 (HPSEC) 和高效液相色谱 (HPLC) 的新近发展, 可使齐聚物的各单分散组分逐个依次分离^[1,2], 这就为齐聚物链长分布的精确测定提供了一种有效手段。链长分布的可靠实验数据与聚合反应动力学或反应统计理论得到的分布函数相对应, 将各个单分散组分含量的实验值与理论值逐个作全面的比较, 应可判定聚合反应的机理和聚合反应条件变化的影响。对阴离子聚合的苯乙烯齐聚物, 近年来文献中已有不少用 HPSEC 和 HPLC 所作分析结果的报道^[3-11], 有的并与理论分布作了比较^[9]。但是由于齐聚物的分子量不大, 它的端基对其性质有显著的影响, 用示差折光计或紫外吸收光度计所得到的浓度检测响应都有不能忽略的分子量依赖性, 因而从检测响应面积算得的重量分布并不完全真实, 可能会使考核的结论失去绝对意义。本工作合成了一个用正丁基锂引发聚合的苯乙烯齐聚物并用 HPSEC 作了分离, 对端基效应作了适当处理后, 得到了具有绝对意义的链长分布, 与理论分布比较的结果, 可以对聚合条件对分布的影响作出合理的判断。

实 验 部 分

1. 齐聚物的合成

经纯化的溶剂苯 (50ml) 中先加入四氢呋喃 (3ml) 作为聚合促进剂和 0.5ml 苯乙烯作预滴定指示剂后, 在氩气保护下滴加正丁基锂-环己烷溶液至聚合体系呈现浅黄色不再

* 1987年12月2日收到;中国科学院科学基金资助的课题。

消失为止,然后按引发剂与单体 1:5mol 的比例先加入正丁基锂溶液,再加入 3ml 苯乙烯单体。单体刚一加入,反应体系立刻呈现深红色而开始聚合,温度迅速上升,浸入冰水中使反应温度控制在 40℃ 以下。单体加入约十分钟后聚合完成,二十分钟后用无水乙醇使活性终止。然后先用蒸馏水洗涤去掉反应液中的无机盐,再直接抽去溶剂,真空干燥得到淡黄色的粘稠液体。

2. VPO

使用 KNAUER 气相渗透仪,在 60℃ 以甲苯作溶剂,用联苯甲酰作标准物订定仪器常数。

3. HPSEC

使用 WATERS 244 型 GPC-LC 色谱仪,以 100 Å、500 Å 和 10³ Å μ -Styragel 色谱柱各一根串联连接。在 25℃ 时以经过纯化的四氢呋喃作淋洗剂,流速为 10ml/min,检测器用 WATERS 440 型紫外吸收光度计,波长为 254nm。进样体积为 200 μ l。检测响应用 730 型专用微处理机自动收集和记录数据。色谱柱组用本实验室合成的和 KNAUER 公司的窄分布聚苯乙烯标样作了事先的校准。

结果与讨论

1. 谱图的解叠

苯乙烯齐聚物试样用紫外检测得到的 HPSEC 实验谱图如图 1。从图 1 上可以看到聚合度 X 为 1—5 的单分散齐聚物得到了部分分离,而 $X > 6$ 的齐聚物仍然重叠在一起。部分分离了的单分散齐聚物谱图的峰形对称,可以看作是高斯分布,各个单分散齐聚物分布的峰位体积和方差,也就是它们的保留体积 V_R 和扩展因子 σ_0^2 。利用解叠程序^[15]计算得到的一聚物到五聚物的 V_R 和 σ_0^2 列于表 1 中。对实验谱图作六聚物以上各个组分的解叠,需要校正关系 $M(V_R)$ 和 $\sigma_0^2(V_R)$ 的知识,以窄分布聚苯乙烯标样对所用 HPSEC 柱

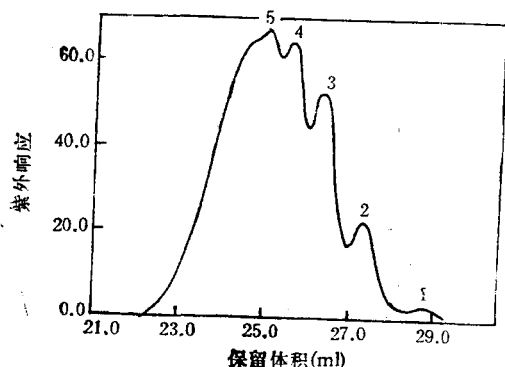


图1 苯乙烯齐聚物用紫外检测(254nm)得到的 HPSEC 实验谱图
图上所标数字为对应的低聚体聚合度。

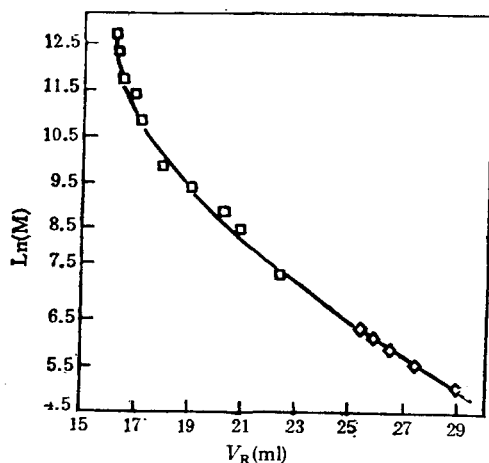


图2 凝胶色谱柱的分子量校正关系 $M(V_R)$
—□—窄分布聚苯乙烯标样; —◇—1—5 聚体单分散苯乙烯低聚体。

表 1 单分散苯乙烯齐聚物的保留体积和扩展因子

聚合度 X_i	M	$V_R(\text{ml})$	σ_0^2
1	162	28.78	0.079
2	266	27.22	0.070
3	370	26.34	0.071
4	474	25.71	0.079
5	578	25.22	0.080

组作分离和扩展效应同时校准^[16]的结果如图 2 和图 3。表 1 所列齐聚物的数据,分子量

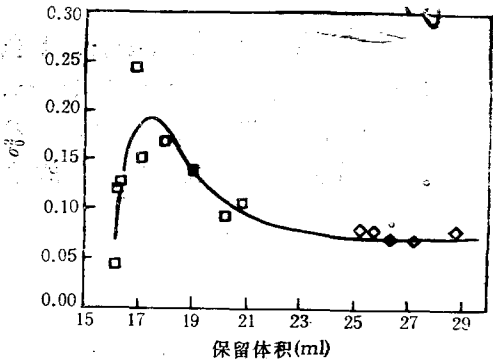
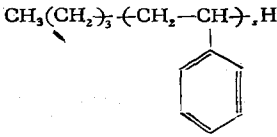


图 3 凝胶色谱柱的扩展因子-保留体积关系 $\sigma_0^2(V_R)$
—□—窄分布苯乙烯标样; —◇—1—5 聚体单分散苯乙烯低聚体; ——— $\sigma_0^2(V_R)$ 的拟合理论线^[21]。

正好落在所得校准关系 $M(V_R)$ 的延长线上,扩展因子也落在 $\sigma_0^2(V_R)$ 的拟合理论曲线上^[21],说明两者均可作为进一步解叠的可靠依据。谱图全部解叠后所得各个单分散组分的面积分数 A_i 列在表 2 中。

2. 紫外检测响应的端基效应

合成的苯乙烯齐聚物具有



的结构,紫外检测响应仅是结构重复单元中
生色基团苯环的贡献,端基不产生作用,检测

响应值 $H^{UV}(V)$ 与检测池中苯乙烯重复单元的浓度 $C_\phi(V)$ 成正比

$$H^{UV}(V) = k \cdot C_\phi(V) \tag{1}$$

表 2 苯乙烯齐聚物各单分散组分的面积和重量分数表

聚合度 X_i	M_i	$A_i^{UV} \times 10^2$	$w_i \times 10^2$
1	162	1.86	2.55
2	266	7.83	8.83
3	370	15.54	16.28
4	474	15.86	15.98
5	578	13.74	13.50
6	682	12.21	11.80
7	786	9.21	9.51
8	890	7.87	7.44
9	994	4.44	4.17
10	1098	4.34	4.06
11	1202	1.68	1.56
12	1306	1.45	1.35
13	1410	1.54	1.42
14	1514	1.05	0.96
15	1618	0.60	0.55
16	1722	0.02	0.02

k 是响应常数. 谱图的面积

$$A^{UV} = \int H^{UV}(V) dV = k \int C_{\phi}(V) dV = k \cdot W_{\phi} \quad (2)$$

重复单元的重量 W_{ϕ} 中不包括端基. 试样中聚合度为 X_i 的单分散组分的重复单元重量是

$$W_{\phi,i} = N_i \cdot X_i \cdot M_0 \quad (3)$$

其中 M_0 是重复单元的分子量, N_i 是单分散齐聚物的分子数. 齐聚物经过色谱分离后, 各单分散组分的紫外吸收检测响应谱图的面积分数是

$$A_i^{UV} = \frac{A_i}{\sum A_i} = \frac{W_{\phi,i}}{\sum W_{\phi,i}} = \frac{N_i \cdot X_i}{\sum N_i \cdot X_i} \quad (4)$$

包括端基后齐聚物 X_i 的重量为

$$W_i = N_i \cdot X_i \left(M_0 + \frac{M_E}{X_i} \right) \quad (5)$$

其中 M_E 是端基的分子量, 则它的重量分数应是

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

可据此式从响应面积分数 A_i^{UV} 计算得到真实的重量分数 W_i .

由于

$$\sum \frac{A_i^{UV}}{X_i} = \frac{\sum N_i}{\sum N_i \cdot X_i} = \frac{1}{\langle X \rangle_n}$$

则式(6)可改写成

$$W_i = \frac{M_0 + \frac{M_E}{X_i}}{M_0 + \frac{M_E}{\langle X \rangle_n}} \cdot A_i^{UV} \quad (6a)$$

式中的分式是重量分布的端基改正因子, 它的大小与各组分的聚合度 X_i 和整个齐聚物试样的数均聚合度 $\langle X \rangle_n$ 有关, 当 X_i 和 $\langle X \rangle_n$ 都很小时, 这一改正因素不能忽略. 例如, $\langle X \rangle_n$ 为 5 的端基苯乙烯齐聚物, 改正因子与聚合度 X_i 的关系如图 4, 一聚体和二聚体的改正量高达 40% 和 15%.

对表 2 中所列的从谱图解叠后得到的各单分散组分的面积分数按式(6)计算重量分数, 所得结果也列在表 2 中. 根据平均分子量的定义

$$\langle M \rangle_w = \sum W_i \cdot M_i$$

$$\langle M \rangle_n = \sum \frac{N_i}{\sum N_i} M_i$$

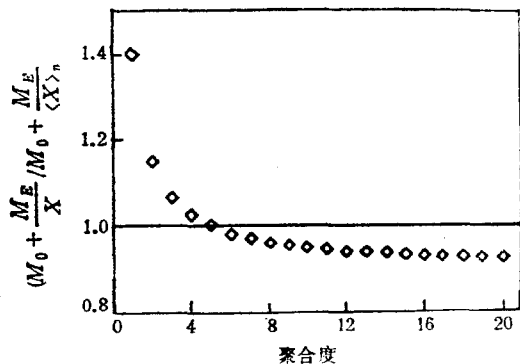


图 4 苯乙烯齐聚物重量分布端基改正因子与聚合度 X 的关系

$M_0 = 104$, $M_E = 58$, $\langle X \rangle_n = 5$.

从表 2 的重量分布数据,计算得到苯乙烯齐聚物试样的

$$\langle M \rangle_w = 629; \langle M \rangle_n = 500; \langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n = 1.26$$

计算的数均分子量与从 VPO 实验直接测量的结果 $\langle M \rangle_n = 456$ 相近。由于端基的存在,齐聚物重均和数均聚合度按定义应分别是

$$\langle X \rangle_w = \sum w_i \cdot X_i = (1/M_0)(\langle M \rangle_w - M_E)$$

$$\langle X \rangle_n = \sum \frac{N_i}{\sum N_i} \cdot X_i = (1/M_0)(\langle M \rangle_n - M_E)$$

从重量分布计算得到

$$\langle X \rangle_w = 5.49; \langle X \rangle_n = 4.25; \langle X \rangle_w / \langle X \rangle_n = 1.29$$

可以看到,端基效应将导致用平均分子量比值 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 和平均聚合度比值 $\langle X \rangle_w / \langle X \rangle_n$ 表示的分布宽度指数有所差异。

3. 链长分布

聚合反应的机理可以从分子量分布的解析得到启示。已经证明,阴离子聚合方法得到的聚苯乙烯的分子量分布宽度很窄,满足瞬间全部引发活性聚合机理的理论推断^[17]。如果在聚合过程中引发和增长同时存在,理论指示将导致分布变宽^[18,19]。将实验得到的齐聚物各个单分散组分的完整分布数据与理论分布中各组分逐一比较,将能得到明确的判据。

按 Flory^[17], 瞬间全部引发活性聚合体系的链长分布应满足 Poisson 分布*

$$w_i = \left[\frac{M_E + M_0 \cdot X_i}{M_E + M_0 \cdot \langle X \rangle_n} \right] \cdot \frac{e^{-\nu} \cdot \nu^{X_i-1}}{(X_i - 1)!} \quad (7)$$

其平均聚合度与参数 ν 的关系为

$$\langle X \rangle_n = \nu + 1 \quad (8)$$

$$\langle X \rangle_w = \frac{1 + 3\nu + \nu^2}{1 + \nu} \quad (9)$$

对于引发速率较慢的活性聚合体系,Gold^[18] 以及唐敖庆等^[19] 导得的理论分布函数忽略了端基对重量的贡献。正确的重量分布函数应是他们求得的理论分布乘以式 (6a) 中的改正因子

$$w_i = \left[\frac{M_0 + \frac{M_E}{X_i}}{M_0 + \frac{M_E}{\langle X \rangle_n}} \right] \frac{a X_i \cdot e^{-a\alpha}}{(1-a)^{X_i} \left[\alpha - \frac{1-a}{a} (1-e^{-a\alpha}) \right]} \sum_{i=X_i}^{\infty} \frac{[(1-a)\alpha]^i e^{-(1-a)\alpha}}{i!} \quad (10)$$

式中参数 α 是引发与增长速率常数的比值, α 是与平均链长有关的参数,平均聚合度分别是

$$\langle X \rangle_n = \left[\alpha - \frac{1-a}{a} (1-e^{-a\alpha}) \right] / (1-e^{-a\alpha}) \quad (11)$$

* 式(7)中方括号内为端基改正因子,本文所用符号与 Flory 所用不同,本文的 M_E 相当于 Flory 的 M^0-M , 本文的 M_0 相当于 Flory 的 M 。

表 3 分布参数的拟合结果

分布函数	分布参数	计算依据
单-Poisson 分布	$\nu = 3.25$	从(8)式
Gold-唐敖庆分布	$a = 0.2915$ $\alpha = 5.223$	从(11),(12)式
叠加 Poisson 分布	$P_1(X): \nu_1 = 2.2435$ $W_1 = 0.55$	从(13),(14),(15)式
	$P_2(X): \nu_2 = 5.5504$ $W_2 = 0.45$	

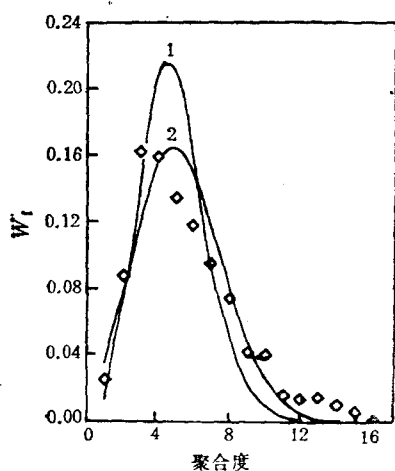


图 5 苯乙烯齐聚物的实验分布和拟合的理论分布比较

- (1) Poisson 分布 ($\nu = 3.25$); (2) Gold-唐敖庆分布 ($a = 0.2915, \alpha = 5.223$);
—◇—实验值。

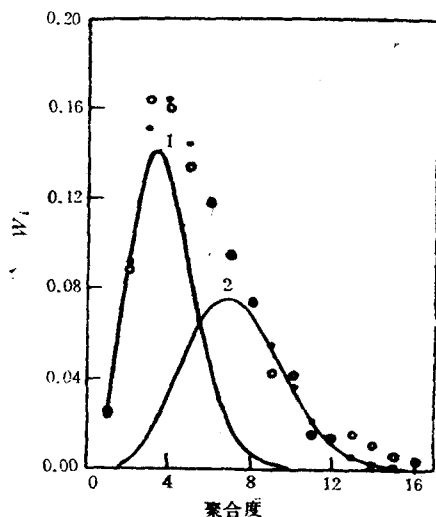


图 6 叠加 Poisson 分布与苯乙烯齐聚物链长分布实验数据的比较

- (1) $W_1 = 0.55, \nu_1 = 2.2435$; (2) $W_2 = 0.45, \nu_2 = 5.5504$;
—○— 实验值; —●— 计算叠加值。

$$\langle X \rangle_w = \left[\alpha^2 + \left(3 - \frac{2}{a} \right) \alpha + \left(1 - \frac{3}{a} + \frac{2}{a^2} \right) (1 - e^{-a\alpha}) \right] / \left[\alpha - \frac{1-a}{a} (1 - e^{-a\alpha}) \right] \quad (12)$$

从 $\langle X \rangle_n$ 和 $\langle X \rangle_w$ 的实验值求得的这两种分布的分布参数列于表 3, 从分布参数计算得到的理论分布与重量分布的直接实验结果相比如图 5。可以看到这两种理论分布函数都能大致描述实验结果, 但是大都不能完全相符。考虑到在聚合过程中反应物的混合方式和加料速度将会影响产物的链长分布^[20], 本工作链长分布的实验数据可以用两个 Poisson 分布 $P_{1(X_i)}$ 和 $P_{2(X_i)}$ 的叠加

$$W_i = W_1 \cdot P_{1(X_i)} + W_2 \cdot P_{2(X_i)} \quad (13)$$

作较好的描述, 如图 6。式中 W_1 和 W_2 分别是 $P_{1(X_i)}$ 和 $P_{2(X_i)}$ 的权重因子, $W_1 + W_2 = 1$, 它与 $P_{1(X_i)}$ 和 $P_{2(X_i)}$ 的分布参数 ν_1 和 ν_2 可以从

$$\langle X \rangle_w = W_1 \cdot \frac{1 + 3v_1 + v_1^2}{1 + v_1} + (1 - W_1) \cdot \frac{1 + 3v_2 + v_2^2}{1 + v_2} \quad (14)$$

$$\langle X \rangle_n = \frac{1}{\frac{W_1}{1 + v_1 + \frac{M_E}{M_0}} + \frac{1 - W_1}{1 + v_2 + \frac{M_E}{M_0}}} - \frac{M_E}{M_0} \quad (15)$$

以及与 W_i 的实验数据作最小二乘拟合得到, 其数值也列在表 3 中。本工作所用试样在聚合过程中单体苯乙烯实际上分成了两批加入, 之间有一个时间间隔, 每批单体的加入又有一个时间过程, 因而叠加 Poisson 分布的形成是容易理解的。将文献中苯乙烯齐聚物链长分布的实验数据, 经端基改正后再与理论分布作比较研究, 有的与 Poisson 分布非常接近^[14], 有的与 Poisson 分布有不同程度的偏离^[9,13], 也可以用叠加分布描述。从这些事实可以推断, 用丁基锂引发聚合的聚苯乙烯, 其链长分布的变宽主要是聚合过程中加料方式、加料速度等实验条件变化导致的结果。

参 考 文 献

- [1] Heitz, V. W. and Ullner, H., *Makromol. Chem.*, **1968**, 120, 58.
- [2] Mori, S., *J. Chromatogr.*, **1978**, 156, 111.
- [3] Uglea, C. V., *Makromol. Chem.*, **1973**, 166, 275.
- [4] Kato, Y., Kido, S., Watanabe, H., Yamamoto, M., and Hashimoto, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1975**, 19, 629.
- [5] Shoen, F., *Makromol. Chem.*, **1975**, 176, 233.
- [6] Van Der Macden, F. P. B., Biemond, M. E. F., and Janssen, P. C. G. M., *J. Chromatogr.*, **1978**, 149, 539.
- [7] Ambler, M. R., Stevenson, W. G., and Fetters, L. J., *Polymer*, **1978**, 19, 48.
- [8] Lattimer, R. P., *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 1293.
- [9] 福田三寿, 高松享, 田子和夫, 围田忠司, 和佐藤孝, 高分子论文集, **1979**, 36, 7.
- [10] Kuzaev, A. I., *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **1980**, 22, 1146.
- [11] Curtis, M. A., Webb, J. W., Warren, D. C., Brauot, V. O., Gerbrich, F. G., Bart, K. B., and Rogers, L. B., *Sep. Sci. and Technol.*, **1980**, 15, 1413.
- [12] Schmitz, F. P., and Klesper, E., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1981**, 2, 735.
- [13] Kuo, C., Provder, T., and Kah, A. F., *Paint and Resin*, **1983**, April.
- [14] Lai, S. T., and Sangermano, L. J., *J. Chromatogr.*, **1985**, 322, 330.
- [15] Veselins, L. E. *Computers in Polymer Science*, New York, Chap., 9, **1977**.
- [16] 程谔时, 薄淑琴, 高分子通讯, **1985**, (2), 93; *ACS Symposium Ser.*, **1984**, 245, 125.
- [17] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1561.
- [18] Gold, L., *J. Chem. Phys.*, **1958**, 28, 91.
- [19] 唐敖庆等, 高分子反应统计理论, 科学出版社, 第三章, **1985**.
- [20] Eisenberg, A., and Mcquarrie, D. A., *J. Polym. Sci.*, A-1, **1966**, 4, 737.
- [21] 程谔时, 王治流和赵阳, *ACS Symp. Ser.*, **1988**, 352, 281.

HIGH PERFORMANCE SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHIC STUDY OF OLIGOMERIC POLYSTYRENE

I. Chain Length Distribution

YAN Xiaohu, Yu Xuehai and CHENG Rongshi

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing)

ABSTRACT

The chain length distribution of a oligomeric polystyrene sample initiated by n-butyl lithium was determined by high performance size exclusion chromatography on a ultraviolet absorption detector. The effect of the end group on the weight fraction of the individual monodisperse species both for the experimental UV response data and the theoretical distribution function was discussed. An end group correction factor was introduced for getting the true weight distribution of chain length. The experimental data could be precisely represented by superimposition of two poisson distributions. The deviation from a single poisson distribution is believed as a consequence of the variation of the mode of mixing of the polymerizing reactants.

Key words Styrene oligomer, Chain length distribution, SEC, End group effect