

研究简报

薄层色谱法测定端羧苯氧基聚芳酯的分子量*

洪 满 水 王 惠 环
(厦门大学化学系)

前文我们报道了用紫外和可见分光光度法测定以对羟基苯甲酸苯酯为单体的聚芳酯分子量^[1-2]。1976年 Economy 等曾报道气相色谱法测定聚芳酯的分子量^[3]。但是该方法操作较烦,若解聚物中含有酚类衍生物时,与苯酚分离困难,甚至不能进行测定。本文采用薄层色谱法,将聚芳酯解聚后的混合物与苯酚分离,从测得苯酚含量,计算出聚芳酯的分子量。实验表明分析的准确度与分光光度法基本相同,再现性还好;此法也适用于羟基苯甲酸、苯二甲酸、双酚 A 中微量苯酚的定量测定,以及含有这些链节的聚合物。

实 验 部 分

1. 仪器和试剂

(1) 仪器: 连续薄层色谱展开仪(上海玻璃仪器二厂);厚度为 0.25 毫米涂布器(自制);微量注射器(上海注射器三厂);透明方格底片(225 格/厘米²)。

(2) 试剂: 标准苯酚水溶液(浓度为 10—500 微克/毫升);对羟基苯甲酸、对苯二甲酸、双酚 A 各饱和水溶液;混合液(以上溶液等体积混合)。展开剂用苯、氯仿、甲醇等,均为分析纯。显色剂为 0.5% 三氯化铁及 0.5% 铁氰化钾水溶液等体积混合(显示酚类斑点);0.1% 溴甲酚绿甲醇溶液(显示羧酸斑点)。薄层吸附剂用硅胶 G(上海萤光化学厂产品,含硫酸钙 13%, pH~7, 粒度小于 260 目)。

2. 实验内容

(1) 硅胶薄层板的制备: 取硅胶 G 4 克加入蒸馏水 8.5 毫升, 迅速研磨成泥浆状, 倾入涂布器中, 均匀涂在两块 10 × 20 厘米² 的玻璃板上, 凉干后在 105℃ 烘箱中活化 1 小时, 存放在干燥箱中备用。

(2) 薄层分离步骤: 用微量注射器吸取标准溶液或解聚溶液 10 微升, 点注于活化后的硅胶薄层板距下端 2 厘米处, 相邻点距离为 1.5 厘米, 原点的扩散直径不超过 2 毫米, 点样后在一定组成的溶剂中展开, 经半小时后, 溶剂可上升 10 厘米, 然后取出薄层板, 挥发掉溶剂, 用显色剂显出斑点, 用透明底片量取斑点面积(以格数表示)。

(3) 分离条件的选择: 以硅胶为吸附剂, 选择适当的展开剂, 使苯酚与其它解聚物分离, 是分析的关键。按上述步骤, 在同一硅胶板上各点注标准溶液, 以不同组成展开剂展开, 以选择分离苯酚的最佳条件, 代表性的结果见图 1—4。图中 B 为双酚 A, D 为对苯二甲酸; H 为对羟基苯甲酸; P 为苯酚; M 为 B、D、H、P 的混合物。

(4) 标准工作曲线: 苯酚的点样量与斑点的面积是否呈线性关系, 是决定能否用于

* 1980 年 3 月 24 日收到。

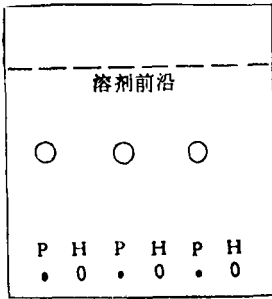


图1 展开剂组成 氯仿: 苯 = 2:1, 总量为 20 毫升

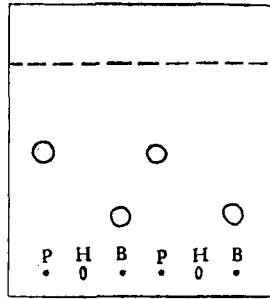


图2 展开剂组分同图1

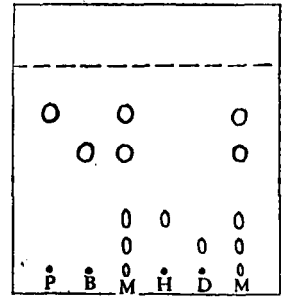


图3 氯仿: 苯: 甲醇 = 2:1:0.2

测定聚芳酯分子量的依据。试验证明,以硅胶为吸附剂,氯仿: 苯 = 2:1 体系的展开剂可成正比关系。见图 5、6。苯酚显色最低检出量为 0.01 微克。

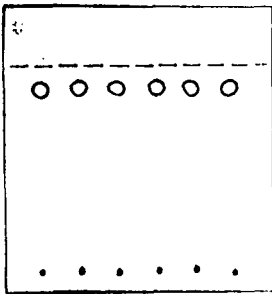


图4 氯仿: 甲醇 = 2:1

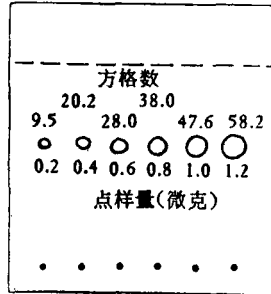


图5 苯酚点样量与斑点面积的关系

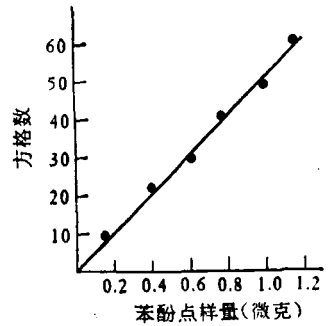


图6 标准工作曲线

(5) 聚芳酯分子量的测定: 经甲苯、丙酮充分洗涤并用氨基安替吡啉检验至无游离苯酚存在的干燥聚芳酯粉末 0.5 克, 加入 20 毫升的 3 克当量氢氧化钠溶液, 加热回流至水解, 解聚液透明清亮。然后移入 50 毫升容量瓶中, 以 6 克当量盐酸中和, 稀释至刻度, 取 10 微升溶液进行展开、显色, 测定苯酚斑点面积, 查出解聚液中苯酚的含量, 按下式计算分子量

$$\bar{M} = \frac{W}{w/N \times 94.11} = \frac{W}{w} \times N \times 94.11$$

上式中, $\bar{M}$ 为聚芳酯平均分子量; W 为聚芳酯样品重量(克); w 为解聚液中苯酚含量(克);

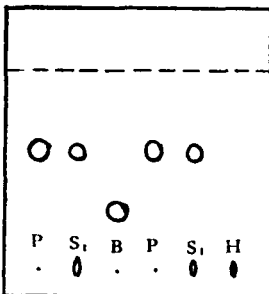


图7 聚芳酯样品分析色谱图 展开剂组成同图1

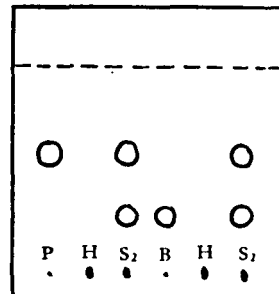


图8 聚芳酯样品分析色谱图 展开剂组成同图1

N 为聚芳酯的苯氧端基数 (1 或 2)^[1,2]; 94.11 为苯酚的分子量。

分析的色谱见图 7、8, 图中 S_1 为聚芳酯样品; S_2 为解聚后含有 B 的样品。测得分子量以及同紫外、可见分光光度法的数据比较, 见表 1 及表 2。

表 1 薄层色谱法测定聚芳酯样品分子量 ($\times 10^{-4}$) 结果

样 品 编 号	1	2	3	4	5	6
第 一 次 测 得 值	0.82	1.9	1.0	0.70	0.58	1.7
第 二 次 测 得 值	0.78	2.0	1.0	0.74	0.54	1.6
相 对 误 差 (%)	± 3	± 3	0	± 3	± 4	± 3

表 2 不同方法测定聚芳酯分子量 ($\times 10^{-4}$) 的比较

样 品 编 号 测 定 方 法	1	2	3	4
薄 层 色 谱 法	0.80	2.0	1.0	0.72
紫 外 分 光 法	0.85	2.0	1.0	0.71
可 见 分 光 法	0.83	1.9	0.98	0.70

结 果 和 讨 论

1. 以硅胶为吸附剂, 氯仿: 苯 = 2:1 为展开剂的薄层色谱法测定聚芳酯的分子量较稳定。在此条件下, 苯酚、双酚 A 的 R_f 值分别为 0.55、0.25 左右, 而羧基化合物都留在原点, 对于分离分析苯酚是有利的。从分析结果看再现性还好, 与分光光度法的结果相近 (见表 1、2)。

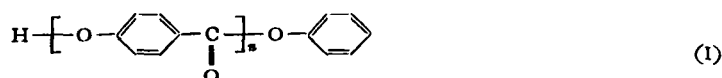
2. 以氯仿: 苯: 甲醇 = 2:1:0.2 为展开剂, 在硅胶板上能将苯酚、双酚 A、羟基苯甲酸、苯二甲酸的混合物分离, 它们相应的 R_f 值分别为 0.70、0.53、0.22、0.12。故此法可用于上述物质的定性、定量分析 (图 3)。

3. 由于聚芳酯的不溶性, 未有已知分子量的标准样品。为确定方法的准确度, 我们采用计算量纯苯酚及添加对羟基苯甲酸作为“标准”样品, 测定苯酚时按上述方法进行, 所得结果见表 3。从表 3 可见, 测定误差在 5% 左右。

表 3 方法准确度试验结果

实际苯酚浓度(微克/毫升)	15.2	30.4	60.8	76.0	106.4	136.8
测得苯酚浓度(微克/毫升)	15.7	29.2	59.6	76.7	110.7	132.7
误 差 (%)	+ 3	- 4	- 2	+ 1	+ 4	- 3

4. 当对羟基苯甲酸苯酯缩聚时, 其结构为

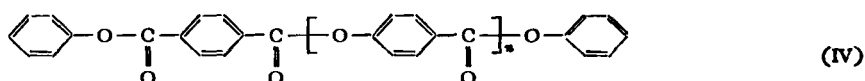
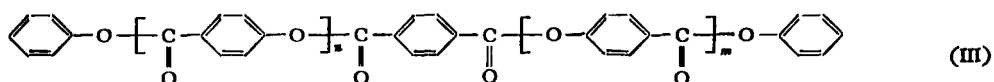


因为缩聚过程的最后阶段是在 360℃ 迴流十多小时, 而从单体结构及反应条件, 可以排除



环状化合物的生成, 这样 N 采用 1 是恰当的。

为了提高聚芳酯的热稳定性和抗氧化性, 常在聚合时加入封头剂 (对苯二甲酸二苯酯)。在此情况下, 缩聚物的主要结构如下



在 (III)、(IV) 的每个链中均含有两个苯氧端基, 在排除 (II) 后, N 取 2 也是恰当的。如果封头剂量不足或加热迴流时间不够, 可能有 (I) 存在, 当 N 取 2 时, 所计算的分子量可能会偏高。

5. 苯酚的斑点显出后, 应立即测量斑点面积, 否则时间长斑点会慢慢扩大。

参 考 文 献

- [1] 洪满水等, 厦门大学学报, 1975 (1), 112.
- [2] 洪满水等, 科学通报, 20 (6), 284 (1975).
- [3] Economy, J., J. Polym. Sci., 14, 2207 (1976).

MOLECULAR WEIGHT DETERMINATION OF CARBOPHENOXY TERMINATED AROMATIC POLYESTERS BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

Hong Manshui and Wang Huihuan

(Department of Chemistry, Xiaman University)

ABSTRACT

The thin layer chromatography (absorbent: Silica-gel; developer: chloroform-benzene=2:1) has been applied to the determination of molecular weight of carbophenoxy terminated aromatic polyesters. It is as accurate as spectrophotometry.