

用单-检测器的尺寸排除色谱同时测量嵌段 共聚物的组成和分子量*

程镨时 王治流 赵 阳

(南京大学化学系, 南京, 邮政编码: 210008)

摘 要

本文建议了一种使用具有单一检测器的常规尺寸排除色谱仪同时测量嵌段共聚物组成和分子量的方法。方法要求测定原试样的特性粘数和尺寸排除色谱图, 而检测器只对嵌段共聚物两个组份之中的一个有响应。首先用均聚物标样定出尺寸排除色谱柱的响应常数和分子量分离校准曲线。原试样的实验谱图用解叠方法得到共聚物和均聚物的两个组成峰。借助响应常数和普适校准原则计算得到共聚物的组成和分子量。本法应用于苯乙烯-硅氧烷嵌段共聚物的分析得到满意结果。

关键词 尺寸排除色谱、嵌段共聚物、组成分析

利用示差折光-紫外吸收双检测尺寸排除色谱作共聚物组成分布的分析已经得到很多应用^[1-9]但是, 常规的尺寸排除色谱仪只装备了一种检测器, 难以对共聚物作定量分析。本文则将说明, 当仪器装备的单一检测器只对二元共聚物的一种结构单元有响应而对另一种结构单元没有响应时, 如果事先测量试样的特性粘数, 订定好仪器的检测响应常数, 并且注入准确定量的试样, 可以同时测定某些类型嵌段共聚物的组成、分子量以及偶联反应前后分子量分布的变化。这一方法在苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物的分析上得到成功的应用。

尺寸分离的校准和检测响应常数的订定

本工作使用装备单一示差折光检测器的常规尺寸排除色谱仪, 在常温下用四氢呋喃作为淋洗溶剂。用分子量已知的窄分布的聚苯乙烯标样按文献[10]的方法得到所用色谱柱的分子量分离校准关系如图1, 可表示为:

$$\ln M = 22.724 - 0.342V_R$$

式中保留体积 V_R 以测量淋洗体积时的虹吸序数计。尺寸排除色谱仪上装备的示差折光计响应常数也用各种聚苯乙烯试样订定。此时, 注入试样的重量 W_0 等于原始试样溶液的浓度与注入体积的乘积, 均需事先准确测定。以体积间隔 ΔV 分割实验谱图, 分割点

* 本工作受中国科学院科学基金资助。
1990年4月30日收到。

上的谱图高度 H_i 与检测池中溶液的浓度 C_i 成正比, $H_i = KC_i$ 比例常数 K 称为检测响应常数。如果注入试样全部淋出, 而且响应常数无分子量依赖性时, 注入试样重量 W_0 为各个割份中试样重量 W_i 的总和, 即

$$W_0 = \sum_i W_i = \sum_i \Delta V C_i = (\Delta V / K) \sum_i H_i$$

则检测响应常数

$$K = \frac{\Delta V \sum_i H_i}{W_0}$$

即可从 ΔV , W_0 和谱图高度的加和值 $\sum_i H_i$ 计得。用多种聚苯乙烯均聚物订定的检测响应常数 K 对淋出体积均值 $\bar{V}$ 作的图如图 2, 无明显的分子量依赖性, 可视作一常数, 取其平均值 $K = 22.6 \pm 1.4$ 。

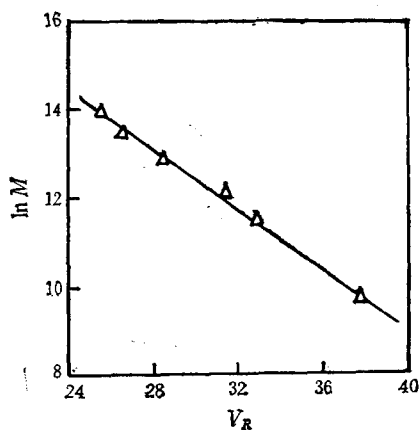


图 1 用聚苯乙烯标样订定的分子量分离校准关系

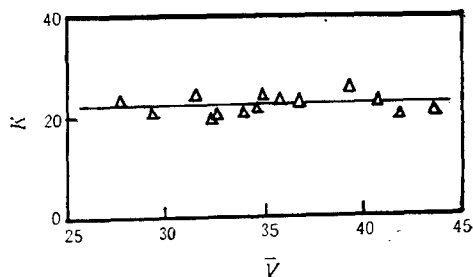


图 2 示差折光计对聚苯乙烯的检测响应常数

组成分析

本工作测量的苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物试样是用萘锂引发聚合的双阴离子活性聚苯乙烯加成 D3 单体后得到的端羟基硅氧烷-苯乙烯-硅氧烷三嵌段共聚物以及再经用偶联剂进行扩链反应得到的多嵌段共聚物。一组三嵌段预聚物和扩链后的多嵌段共聚物的尺寸排除色谱实验谱图如图 3。聚二甲基硅氧烷均聚物-四氢呋喃体系的 $\frac{dn}{dc}$ 值非常小, 在所用的示差折光检测器上观察不到可觉察的响应。因此, 嵌段共聚物的实验谱图应是苯乙烯组份的贡献, 分割实验谱图得到的加和高度值 $\left(\sum_i H_i\right)_{\text{实验}}$ 反映了试样中苯乙烯组份的多寡。聚合产物中除嵌段共聚物外, 还可能有均聚物存在, 这样, 整个嵌段共聚物原试样中苯乙烯组份的平均重量分数是

$$\langle W \rangle_{\text{苯乙烯}} = \frac{\Delta V}{KW_0} \left(\sum_i H_i \right)_{\text{实验}}$$

二甲基硅氧烷组份的重量分数

$$\langle W \rangle_{\text{硅氧烷}} = 1 - \frac{\Delta V}{KW_0} \left(\sum_i H_i \right)_{\text{实验}}$$

从图 3 的实验谱图计算扩链前后原试样中硅氧烷组份的平均含量列于表 1，从实验谱图得到的计算值与聚合时的设计配比值完全相符。

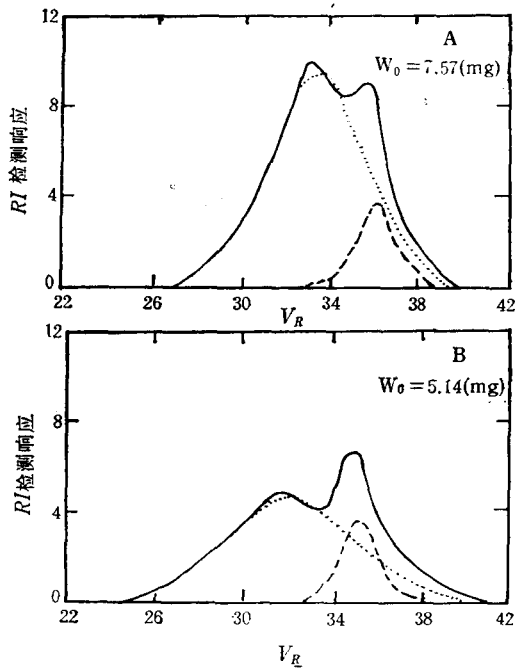


图 3 苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物的尺寸排除色谱图
(A) 三嵌段共聚物；(B) 三嵌段共聚物偶联后；
实验谱图—— $H(V)$ ；解叠后--- $H_1(V)$ ；..... $H_c(V)$ 。

表 1 苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物的平均组成

试 样	尺寸排除色谱				聚合配比 $\langle W \rangle_{\text{硅氧烷}} \times 100$
	W_0 (mg)	ΔV 序数	$\Sigma H(V_i)$ (cm)	$\langle W \rangle_{\text{硅氧烷}} \times 100$	
5-8-1 扩链前	7.57	0.5	116.46	66.0	66
5-8-1 扩链后	5.14	0.5	79.16	66.0	66

图 3 的嵌段共聚物原试样的尺寸排除色谱图具有双峰。从聚合过程和聚苯乙烯预聚物的尺寸排除色谱图判断，双峰谱图中的低分子量峰可能是聚苯乙烯均聚物。为确证此判断，将三嵌段共聚物作碱溶液水解处理除去硅氧烷，残存聚合物的尺寸排除色谱图如图 4，其位置与低分子量峰重合，计算得到的 $W_{\text{苯乙烯}} \approx 1$ ，证明判断无误。

如果原试样由聚苯乙烯均聚物 S 和嵌段共聚物 C 两种组份所组成，则注入试样的重量

$$W_0 = W_s + W_c$$

为两个组份重量之和,实验谱图

$$H(V) = H_s(V) + H_c(V)$$

为两个组分分别对检测器响应的叠加, 其中 $H_s(V)$ 是聚苯乙烯均聚物的贡献, $H_c(V)$ 是嵌段共聚物中聚苯乙烯链节的贡献。假定 $H_s(V)$ 和 $H_c(V)$ 都是高斯分布, $H_s(V)$ 的位置和分布宽度可从预聚物和碱处理后残留聚合物的谱图作出判断, 则两者可从原试样的实验谱图用拟合方法作解叠处理而得到。利用 Vescelius 解叠程序^[11]计算的 $H_s(V)$ 和 $H_c(V)$ 也一并画在图 3 上。从物料平衡由试样的注入量和检测器的响应常数即可求得原试样中聚苯乙烯均聚物的重量分数

$$W_s = \frac{W_s}{W_0} = \frac{\Delta V}{W_0 K} \sum_i H_s(V_i) = \frac{A_s}{A_s + A_c} \langle W \rangle_{\text{苯乙烯}}$$

嵌段共聚物的重量分数

$$W_c = 1 - W_s$$

上式中 $A_s = \Delta V \sum_i H_s(V_i)$, $A_c = \Delta V \sum_i H_c(V_i)$ 为两组分的相应谱图面积。由于原试样中存在有聚苯乙烯均聚物, 嵌段共聚物中苯乙烯链段的重量分数 $W_{\text{苯乙烯}}$ 与原试样中苯乙烯链段的平均重量分数 $\langle W \rangle_{\text{苯乙烯}}$ 不同, 其值较小, 它应为

$$W_{\text{苯乙烯}} = \sum_i H_c(V_i) / \left[\frac{KW_0}{\Delta V} - \sum_i H_s(V_i) \right]$$

嵌段共聚物中, 硅氧烷链段的重量分数

$$W_{\text{硅氧烷}} = 1 - W_{\text{苯乙烯}}$$

大于原试样中的平均值即设计的配比值 $\langle W \rangle_{\text{硅氧烷}}$ 。解叠结果和按以上各式计算的组成数据列于表 2。

表 2 苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物的组成

试 样	$\Sigma H_s(V_i)$	$\Sigma H_c(V_i)$	聚苯乙烯均聚物 W_s	嵌段共聚物	
				$W_{\text{苯乙烯}}$	$W_{\text{硅氧烷}}$
5-8-1 扩链前	15.62	100.09	0.046	0.306	0.694
5-8-1 扩链后	14.66	62.29	0.063	0.286	0.714

分子量和偶联度

嵌段共聚物原试样在淋洗溶剂中的特性粘数 $\langle [\eta] \rangle$ 是均聚物和共聚物两者贡献的

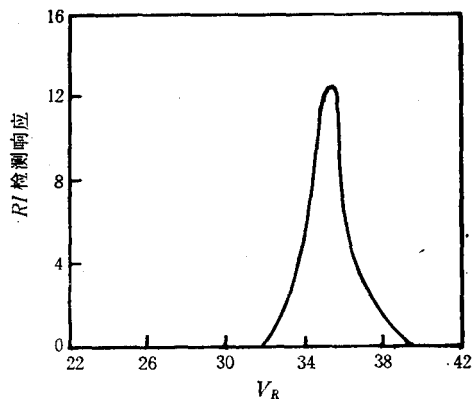


图 4 苯乙烯-二甲基硅氧烷三嵌段共聚物经碱处理后残存聚合物的尺寸排除色谱图

总和

$$\langle [\eta] \rangle = W_s [\eta]_s + (1 - W_s) [\eta]_c$$

聚苯乙烯均聚物的特性粘数 $[\eta]_s$ 可从聚苯乙烯的单分散 Mark-Houwink 方程 $[\eta]_s = K_s M^{a_s}$ 和校准关系 $M(V_i)$ 按

$$[\eta]_s = K_s \sum_i \frac{H_s(V_i)}{\sum_i H_s(V_i)} M^{a_s}(V_i)$$

从解叠得到的 $H_s(V_i)$ 谱图计算,从而原试样中嵌段共聚物组份的特性粘数 $[\eta]_c$

$$[\eta]_c = \frac{1}{1 - W_s} [\langle [\eta] \rangle - W_s [\eta]_s]$$

如果给定组成的嵌段共聚物的单分散 Mark-Houwink 方程为 $[\eta]_c = K_c M_c^{a_c}$, 根据尺寸排除色谱的普适校准原则^[12], 在同一保留体积时

$$J = [\eta]_s M_s = [\eta]_c M_c$$

根据平均分子量的定义, 嵌段共聚物的特性粘数、重均和数均分子量分别是

$$[\eta]_c = K_c^{-\frac{1}{1+a_c}} \sum_i \omega_i J_i^{\frac{a_c}{1+a_c}}$$

$$\bar{M}_{w,c} = K_c^{-\frac{1}{1+a_c}} \sum_i \omega_i J_i^{\frac{1}{1+a_c}}$$

$$\bar{M}_{n,c} = K_c^{-\frac{1}{1+a_c}} / \sum_i \omega_i / J_i^{\frac{1}{1+a_c}}$$

其中

$$\omega_i = \frac{H_c(V_i)}{\sum_i H_c(V_i)}, J_i = [\eta](V_i) \times M(V_i)$$

嵌段共聚物的特性粘数 $[\eta]_c$ 可从原试样特性粘数的测量值 $\langle [\eta] \rangle$ 和试样的组成计得, 这样嵌段共聚物的重均和数均分子量以及分布宽度指数分别是

$$\bar{M}_{w,c} = \left[\sum_i \omega_i J_i^{\frac{a_c}{1+a_c}} \times \sum_i \omega_i J_i^{\frac{1}{1+a_c}} \right] / [\eta]_c$$

$$\bar{M}_{n,c} = \left[\sum_i \omega_i J_i^{\frac{a_c}{1+a_c}} / \sum_i \frac{\omega_i}{J_i^{\frac{1}{1+a_c}}} \right] / [\eta]_c$$

$$D = \frac{\bar{M}_{w,c}}{\bar{M}_{n,c}} = \sum_i \omega_i J_i^{\frac{1}{1+a_c}} \times \sum_i \frac{\omega_i}{J_i^{\frac{1}{1+a_c}}}$$

如果尺寸排除色谱谱图可用高斯分布

$$H(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (V - \bar{V})^2 \right]$$

描述, 尺寸排除色谱柱的普适校准关系 $J(V)$ 具有

$$\ln J = A_J - B_J V$$

的形式, 依据定义容易导得特性粘数与重均和数均分子量的乘积分别是

$$\ln [\bar{\eta}] \cdot \bar{M}_w = A_J - B_J \bar{V} + \frac{1}{2} (\sigma B_J)^2 \frac{1 + \alpha^2}{(1 + \alpha)^2}$$

$$\ln [\bar{\eta}] \cdot \bar{M}_n = A_J - B_J \bar{V} - \frac{1}{2} (\sigma B_J)^2 \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

这两式的右侧中,仅第三项与 Mark-Houwink 参数 α 有关,它的贡献要比前两项小很多,当 α 从 1/2 增大到 1 时,它的数值变化也不大。嵌段共聚物的 Mark-Houwink 参数 K_c 和 α_c 通常是未知的。由于乘积 $\bar{M}_{w,c} \cdot [\bar{\eta}]_c$ 和 $\bar{M}_{n,c} \cdot [\bar{\eta}]_c$ 对 α_c 的大小不敏感,可以假定 $\alpha_c = \alpha$, 作平均分子量的计算。用聚苯乙烯-四氢呋喃的 Mark-Houwink 方程^[13]

$$[\eta] = 1.60 \times 10^{-2} M^{0.706} (\text{ml/g})$$

按本节所述各式计算嵌段共聚物的分子量的结果列于表 3。用解叠所得 $H_c(V)$ 按加和方法计算与从 $H_c(V)$ 的均值 $\bar{V}$ 、方差 σ^2 按解析式计算得到的结果相同。

表 3 苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物的分子量

试 样	$\langle [\eta] \rangle$ (ml/g)	苯乙烯均聚物 $[\eta]_c$ (ml/g)	嵌段共聚物			
			$[\eta]_c$ (ml/g)	$\bar{M}_{w,c} \times 10^{-4}$	$\bar{M}_{n,c} \times 10^{-4}$	D
5-8-1 扩链前	52.4	26.0	53.6	11.4	6.8	1.68
5-8-1 扩链后	71.8	30.4	74.6	20.1	8.5	2.37

用偶联剂使端羟基苯乙烯-二甲基硅氧烷三嵌段共聚物缩合,即得多嵌段共聚物。经扩链后的多嵌段共聚物中,每一分子上的平均偶联剂分子数 n 可从扩链前后的数均分子量计得,即

$$n = \frac{\bar{M}_{n,c}}{(\bar{M}_{n,c})_0} - 1$$

例如,试样 5-8-1 经扩链后 $n = 0.25$, 即平均每四个分子中存在一个偶联剂分子。假定扩链前的三嵌段共聚物是单分散的,分布宽度指数等于 1,扩链后重均分子量应增加 1.4 倍。表 3 的实验结果,扩链后分布宽度指数也增加 1.4 倍。从缩合前后嵌段共聚物分子量分布的变化,还可能获得更多有关结构的信息。

本文所述方法的应用例是用示差折光计作为检测器的,它的必要前提条件是二元共聚物组份之一的 $\frac{dn}{dc} \approx 0$, 这可以用选择适当的淋洗溶剂达到。如果使用单一的紫外吸收检测器,组份之一对紫外光是透明的共聚体系也都可以用本文所述方法作分析。

实验

实验使用国产 SN-01 型尺寸排除色谱仪。以示差折光计作常温检测。色谱柱是 NDG-1L 和 NDG-5L 多孔硅胶(天津试剂二厂)配合组成的线性柱。淋洗溶剂四氢呋喃,流速为 0.72(毫升/分),虹吸体积为 2.6 毫升,加样环体积为 1.0 毫升。

实验中所用聚苯乙烯标样是南京大学化学系高分子教研室自制,并参用 Knauer 和 TSK 标样作相应常数的考核。苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物试样由本教研室高 分

子合成组研制^[14]。试样在四氢呋喃中的特性粘数用稀释式粘度计在 30℃ 时测定。

参 考 文 献

- [1] Runyon, J. R., Barnes, D. E., Rudd, J. F. and Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1969**, 13, 2359.
- [2] Adames, H. E., *Separation Sci.*, **1971**, 6, 259.
- [3] Harmon, D. J. and Folt, V. L., *Rubber Chem. Tech.*, **1973**, 46, 449.
- [4] Elgert, K. F. und Wohlschiess, R., *Angew. Makromol. Chem.*, **1977**, 57, 87.
- [5] Burgess, F. J., Cunliffe, A. V., Dawkins, J. V. and Richards, D. H., *Polymer*, **1977**, 18, 733.
- [6] Staojanov, Ch., Shirazi, Z. H. and Audu, T. O. K., *Chromatographia*, **1978**, 11, 63; **1978**, 11, 274.
- [7] Teramachi, S., Hasegawa, A., Akatsuka, M., Yamashita, A. and Takemoto, N., *Macromolecules*, **1978**, 11, 1206.
- [8] Cheng, R. S., Hu, H. Z. and Wang, X. B., Preprints of Japan-China Bilateral Symposium on Polymer Science & Technology, Tokyo, **1981**, P163.
- [9] Inagaki, H. and Tanaka, T., *Pure Appl. Chem.*, **1982**, 54, 309.
- [10] Cheng, R. S. and Bo, S. Q., *ACS Symposium Series* 245, **1984**, 125; *Polymer Communications (China)*, **1983**, (2), 125.
- [11] Vescelius, L. E., in "Computers in Polymer Sciences" edited by Mattson J. S., Mark Jr. H. B. and Macdonald Jr. H. C., Marcel Dekker INC., New York, **1977**, P305.
- [12] Grubisic, Z., Rempp, P. and Benoit, H., *J. Polym. Sci., B*, **1967**, 5, 753.
- [13] 施良和等, 凝胶色谱法, 科学出版社, **1980**.
- [14] 周彩华、李明刚、林思聪, 南京大学学报(自然科学版), **1988**, (4), 698.

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF THE COMPOSITION AND MOLECULAR WEIGHT OF BLOCK COPOLYMER BY SEC WITH A SINGLE DETECTOR

CHENG Rongshi, WANG Zhiliu and ZHAO Yang

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, Post code: 210008)

ABSTRACT

A method is presented for measuring the composition and molecular weight of block copolymer simultaneously by size exclusion chromatography with a single detector. The method requires intrinsic viscosity and size exclusion chromatographic data on the whole sample and that the detector be responsive only to one of the two monomer units of the block polymer. The response constant and the molecular weight separation curve are first calibrated with homopolymer standards. The chromatogram of the whole sample is resolved into two peaks corresponding to homopolymer and block copolymer by peak resolution technique. The composition and the molecular weight of the copolymer are calculated with the aid of the response constant and universal calibration principle. The utility of the method is illustrated using a series of styrene-dimethylsiloxane block copolymer samples on a conventional SEC unit with a differential refractometer as detector.

Key words Size exclusion chromatography, Block copolymer, Compositional analysis