

共聚物 GPC 谱图解析

杨梅林 沈家骢 孙定一

(吉林大学)

(中国科学院河南化学所)

本文提出了链节流体力学体积概念,建立了一种直接解析共聚物 GPC 谱图的方法,用此法可以得到共聚物完整的结构参数。结合实验结果及文献数据对该方法进行了讨论。

如何利用 GPC 这一先进的分级方法来表征共聚物的分子量分布一直受到人们的关注。许多学者所采用的近似方法^[1-9]都是建立在流体力学体积加和性假定之上的,但近似程度各有差异。我们从普适校准原理^[10]出发,提出链节流体力学体积概念,得到了流体力学体积加和性的严格公式和近似公式。在此基础上建立了直接解析共聚物 GPC 谱图的方法,可以得到共聚物完整的结构参数。

理论处理

GPC 是按照流体力学体积大小对样品进行分离的^[10]。通常把流体力学体积 V 表示为特性粘数 $[\eta]$ 与分子量 M 之积:

$$V = [\eta]M. \quad (1)$$

定义链节式量 m 与分子特性粘数之积 \dot{v} 为均聚物的链节流体力学体积:

$$\dot{v} = m[\eta]. \quad (2)$$

其物理意义是每个链节对分子流体力学体积的贡献。显然,均聚物分子流体力学体积等于链节流体力学体积之和:

$$V = L\dot{v}. \quad (3)$$

其中 L 是聚合度。类似地,二元共聚物分子的流体力学体积可表示为:

$$V_c = l_A \bar{v}_A + l_B \bar{v}_B, \quad (4)$$

其中 l_A, l_B 是共聚分子所含 A、B 链节的数目; \bar{v}_A, \bar{v}_B 是共聚物中 A、B 两种链节的流体力学体积。在分子流体力学体积相等的条件下,共聚物与均聚物链节流体力学体积间的关系为

$$\bar{v}_A = \epsilon_A \dot{v}_A, \quad \bar{v}_B = \epsilon_B \dot{v}_B. \quad (5)$$

其中 ϵ_A 和 ϵ_B 称为链节流体力学体积扩张因子。

从共聚物双检测器 GPC 谱图,可以得到:

$$l_B/l_A = Gm_A/m_B. \quad (6)$$

其中 $G = w_B/w_A$, 即流体力学体积为 V_c 的共聚物中 B 与 A 组分重量之比; m_A, m_B 是

A、B 链节的式量。(4)、(6) 式联立, 得到:

$$l_A = V_C / (\bar{v}_A + \bar{v}_B G m_A / m_B), \quad l_B = V_C / (\bar{v}_B + \bar{v}_A m_B / G m_A). \quad (7)$$

根据普适校准原理, 每个级分的流体力学体积有下列恒等式:

$$V_C = M_C [\eta]_C \equiv M_A [\eta]_A \equiv M_B [\eta]_B. \quad (8)$$

于是 $\dot{v}_A = V_C / L_A = m_A [\eta]_A$, $\dot{v}_B = V_C / L_B = m_B [\eta]_B$,

$$l_A \dot{v}_A + l_B \dot{v}_B = V_C \left(\frac{l_A}{L_A} + \frac{l_B}{L_B} \right) \quad (9)$$

这里 $[\eta]_C, M_C$ 是指定流体力学体积的共聚物的特性粘数和分子量; $[\eta]_A, [\eta]_B, L_A, L_B, M_A, M_B$ 分别是相应于指定流体力学体积的 A、B 均聚物的特性粘数和聚合度、分子量。

由 (4) 式和 (9) 式可得到:

$$\frac{l_A \bar{v}_A}{L_A \dot{v}_A} + \frac{l_B \bar{v}_B}{L_B \dot{v}_B} = 1. \quad (10)$$

若 A、B 两种链节共处时无体积效应, 即当 $\varepsilon_A = 1, \varepsilon_B = 1$ 时, 便有:

$$\frac{l_A}{L_A} + \frac{l_B}{L_B} = 1, \quad (11)$$

$$l_A \dot{v}_A + l_B \dot{v}_B = V_C, \quad (12)$$

$$l_A = V_C / \left(\dot{v}_A + \dot{v}_B \frac{G m_A}{m_B} \right), \quad l_B = V_C / \left(\dot{v}_B + \dot{v}_A \frac{m_B}{G m_A} \right), \quad (13)$$

或
$$l_A = L_A / \left(1 + \frac{L_A m_A}{L_B m_B} G \right), \quad l_B = L_B / \left(1 + \frac{L_B m_B}{L_A m_A} G \right) \quad (14)$$

由此便可利用均聚物的 GPC 性质解析共聚物谱图。进一步从 l_A 和 l_B 数据可以求得共聚物一系列的结构参数。

当存在体积扩张效应时, $\varepsilon_A > 1, \varepsilon_B > 1$, 则:

$$\frac{l_A}{L_A} + \frac{l_B}{L_B} < 1,$$

$$l < V_C / \left(\dot{v}_A + \dot{v}_B G \frac{m_A}{m_B} \right), \quad l_B < V_C / \left(\dot{v}_B + \dot{v}_A \frac{m_B}{G m_A} \right). \quad (15)$$

当存在体积收缩效应时, $\varepsilon_A < 1, \varepsilon_B < 1$, 则:

$$\frac{l_A}{L_A} + \frac{l_B}{L_B} > 1,$$

$$l_A > V_C / \left(\dot{v}_A + \dot{v}_B G \frac{m_A}{m_B} \right), \quad l_B > V_C / \left(\dot{v}_B + \dot{v}_A \frac{m_B}{G m_A} \right). \quad (16)$$

(4) 式是以链节表征的流体力学体积加和性。同样可以导出以多元键接表征的加和性。如以二元键接表征的加和性为

$$V_C = l_{AA} \bar{v}_{AA} + 2l_{AB} \bar{v}_{AB} + l_{BB} \bar{v}_{BB}. \quad (17)$$

当无体积效应时, 有:

$$V_C = l_{AA} \dot{v}_{AA} + 2l_{AB} \dot{v}_{AB} + l_{BB} \dot{v}_{BB}. \quad (18)$$

其中 l_{ij}, \dot{v}_{ij} ($i, j = A, B$) 是相应 $i-j$ 键接的数目和流体力学体积。 \dot{v}_{AA} 和 \dot{v}_{BB} 可从均聚物求得, \dot{v}_{AB} 可从交替共聚物求得。GPC 与可测定二元组浓度的检测器如 NMR 仪联用, 就可用上式得到共聚物相应的全部结构参数。

实 验

聚 合 所有样品在真空架上合成。在环己烷溶剂中, 以仲丁基锂引发的阴离子聚合。苯乙烯异戊二烯嵌段共聚物用程序加料法获得, 并于第一段聚合完成时取部分粘用作为参比物。渐变嵌段(tapered) 共聚物是两种单体同时加入, 依赖其竞聚率而获得。两种单体同时加入, 并加少量醚调节竞聚率则得到无规共聚物。聚异戊二烯标样合成条件类同。

粘 度 标样和共聚参比物的粘度用乌氏粘度计, 在四氢呋喃中, $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 测定。用一点法^[11] 计算特性粘数。此结果用于订定 GPC 校准曲线。

分子量 共聚物的数均分子量用 Knauer 型膜式渗透计, 在甲苯中, 37°C 测定。

重均分子量用 KMX-6 型小角激光光散射仪, 在环己烷中, $25 \sim 28^\circ\text{C}$ 测定, 由专用计算机给出表观分子量 M_{app} , 根据 Bushuk 和 Benoit^[12] 的公式:

$$M_{app} = M_w + 2P \frac{(dn/dc)_A - (dn/dc)_B}{(dn/dc)_C} + Q \left[\frac{(dn/dc)_A - (dn/dc)_B}{(dn/dc)_C} \right]^2,$$

式中 P, Q 是与组成分布有关的因子, 当组成均一时, 两者均为零, $M_w = M_{app}$ 。由 GPC 结果, 嵌段和渐变嵌段共聚物的组成分布基本是均一的。无规共聚物组成不均一, 其 M_w 值是由上式得到的。

GPC 测试条件: 仪器, Waters-244; 柱子, μ -Styragel $10^6, 10^5, 10^4, 10^3 \text{ \AA}$ 串联; 检测器, RI/8x, UV254/0.5。淋洗剂, THF (cp); 流速, 3ml/min; 压力, 1300 PSI; 室温, $25 \sim 26^\circ\text{C}$; 理论塔板数, (邻二氯苯) 31800 块/1.2 米; 纸速 60mm/min。定量性能数据见表 1。图 1 是用吉林大学提供的 PI、PS 标样和 Waters 公司提供的 PS 标样订定的粘度、分子量、链节流体力学体积、和普通校准线。PS 和 PI 的校准线是基本平行的。图 2 是仪器的响应曲线。响应因子为 $K_{U,S} = 0.06733$ 、 $K_{R,S} = 0.07768$ 、 $K_{R,I} = 0.1087 (\mu\text{g}/\text{mm}^2)$ 。共聚物组成由下式计算:

$$W_S \% = 100 \left[1 + \frac{K_{R,I}}{K_{U,S}} \left(\frac{H_R}{H_U} - \frac{K_{U,S}}{K_{R,S}} \right) \right]^{-1}.$$

其中 H_R, H_U 分别为示差、紫外谱线高度。此式与 Runyon^[2] 等的公式是一致的。

由于样品都是窄分布的, 且仪器是四根柱串联, 尽管是高效柱, 也需考虑扩展效应。加宽改正用程熔时^[13] 的方法进行。根据文献^[14] 的方法, 把分布最窄的一个标样(不经任何改正, 其 $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.01$) 的方差作为仪器扩展因子 σ_s^2 , 且视为常数。所有样品的谱图基本对称, 可作高斯分布看待。故各样品的扩展效应改正因子 ξ 可按式

求得:

$$\xi = \left[1 - \frac{\langle \sigma_0^2 \rangle}{\sigma_T^2} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[1 - \frac{W_0^2}{W_T^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

此处 W 是峰半高宽度。本工作中, $W_0 = 28.84$ 秒。

共聚物谱图按 (13) 式解析。样品的平均分子量和平均链节数按定义计算:

$$\bar{M}_w = \Sigma M_i w_i / \Sigma w_i, \quad \bar{l}_w = \Sigma l_i w_i / \Sigma w_i,$$

$$\bar{M}_n = \Sigma M_i N_i / \Sigma N_i, \quad \bar{l}_n = \Sigma l_i N_i / \Sigma N_i.$$

表 2 是共聚物谱图解析的一个例子。表中 N_c 是共聚物的分子数。

表 1 GPC 物料平衡

样 品	Σw_s (μg)	Σw_I (μg)	Σw_C (μg)	进样量 (μg)	偏差* (%)	投料比 W_S %	\bar{W}_S %
B 0521	73.6	263.9	337.5	332	1.66		21.81
B 0511	362.7	144.4	507.1	488	3.91	75.98	71.53
B 0512	158.3	348.3	506.6	500	1.33		31.25
B 0613	254.9	270.8	525.7	512	2.68	47.74	48.49
T 0213	402.0	188.3	590.3	624	5.40	68.93	68.10
T 0215	399.6	211.6	611.2	604	1.19	62.54	65.38
T 0528	231.3	120.1	351.4	344	2.03		65.81
R 0222	334.3	184.5	518.8	512	1.33	63.96	64.43
R 0223	325.0	154.7	479.7	480	0	68.93	67.76

* 平均 2.23

表 2 R0223 样品的 GPC 谱图解析*

t_r 11' 16", 半高宽 29" 80, ξ 0.2518, D_M 3.7767秒, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.005$									
t_r (sec)	630	645	660	675	690	705	720	735	
t_r 数 (sec)	664.4	668.2	672.0	675.7	679.5	683.3	687.1	690.9	
H_U (mm)	2.02	6.60	63.82	151.80	79.66	14.40	2.78	0.74	
H_R (mm)	2.46	8.12	74.54	177.36	90.18	16.88	3.20	1.06	
W_S %	63.83	63.02	67.29	67.26	70.02	66.98	68.54	52.57	av. 67.76
w_s (μg)	2.04	6.67	64.46	153.32	80.46	14.54	2.81	0.75	sum 325.04
w_I (μg)	1.16	3.91	31.34	74.65	34.46	7.17	1.29	0.68	sum 154.65
w_C (μg)	3.20	10.58	95.80	227.96	114.91	21.72	4.10	1.43	sum 479.69
$V_C \times 10^{-5}$	11.98	10.51	9.219	8.086	7.093	6.221	5.457	4.786	
$v_s \times 10^{-3}$	2.681	2.544	2.414	2.290	2.173	2.062	1.957	1.857	
$v_I \times 10^{-3}$	2.852	2.706	2.568	2.437	2.312	2.194	2.082	1.976	
l_s	232.5	211.3	213.2	197.0	192.3	167.4	159.6	104.4	av. 196.9
l_I	201.6	189.8	158.6	146.7	126.0	126.2	112.1	144.1	av. 143.3
$M_C \times 10^{-4}$	3.7939	3.4924	3.3000	3.0499	2.8603	2.6021	2.4249	2.0683	\bar{M}_n 3.03, \bar{M}_w 3.04
$N_C \times 10^5$ (μmol)	8.4346	30.294	290.30	747.43	401.74	83.471	16.908	6.9138	sum 1585.5
Σw_i	100	99.33	97.13	77.17	29.68	5.74	1.21	0.36	

* 进样 480 μg , 投料比 68.93% (S).

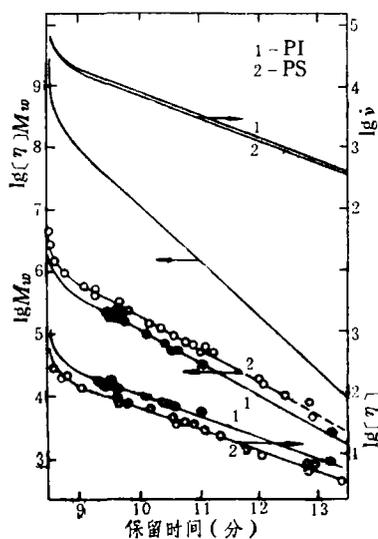


图 1 GPC校准曲线

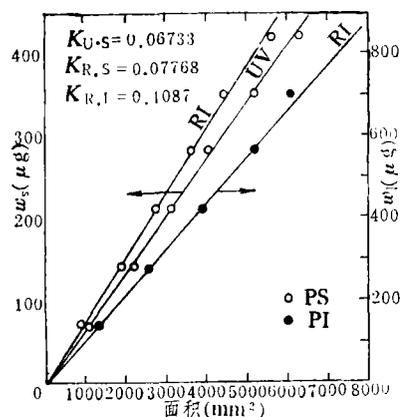


图 2 GPC响应曲线

结果和讨论

(一) 链节流体力学体积的含义

由于 GPC 实验用良溶剂、极稀的溶液进行，可以忽略高分子之间的相互作用。因此，在 GPC 实验中，高分子的流体力学体积取决于其分子的体积及包裹在分子线团内的溶剂体积，或由于布朗运动在分子内所包含的自由体积。把它们分配给每个链节，则毫无疑问，均聚物的每个链节，或者共聚物的每个相同链节对整个高分子流体力学体积的贡献是均等的。所谓链节流体力学体积，就是这种贡献的统计平均。同时，它也是一个结构参数，能够提供关于分子结构及在溶液中的状态的有用信息。由于问题的复杂性，链节流体力学体积，特别是共聚物的链节流体力学体积与高分子结构及状态的关系及其精确表达式还有待进一步探讨。但是如同分子流体力学体积一样，链节流体力学体积在 GPC 实验中是客观存在的。

(二) 关于等效几率假定

首先 (10) 式是严格的，没引入任何假定。其意义是 V_c 体积内任何一处发现 A 和 B 链节的几率（几何概型） $l_A \bar{v}_A / L_A \hat{v}_A$ 和 $l_B \bar{v}_B / L_B \hat{v}_B$ 应当归一。当不同链节间无体积效应，上述几率分别等于 l_A / L_A 和 l_B / L_B 。故 (11) 式可称之为“等效几率”假定。应当指出，两种链节间的相互作用只有排斥和吸引两种。当两种链节共处时，不会同时发生一种链节扩张、另一种链节收缩而使 (11) 式成立的情况。因此，由 (11) 式得到的结果不存在任意性。

表 3 的 GPC 结果即是假定 (11) 式成立而得到的。可以看到，对 SI 嵌段和渐变嵌段共聚物来说，解析得到的平均分子量与渗透压和光散射结果吻合得很好。SI 嵌段的重均聚合度的解析结果与光散射或 GPC 测定参比物聚合度的结果也符合得较好。对无规共聚物来说，偏差稍大一点，但也不超过 10%。另外，用 (12) 式计算了 Tung^[7] 的丁苯嵌段共聚物（包括二嵌段、三嵌段，纯的与渐变的嵌段等九个样品）流体力学体积的

相对偏差为-1.7%，相对偏差绝对值为2.81%；HO-Duc〔4〕的异戊二烯苯乙烯共聚物（二、三嵌段等八个样品）流体力学体积的相对偏差为-2.40%，相对偏差绝对值为2.65%。说明计算的 V_c 与校准线给出的数据良好地相符。计算 Kraus〔15〕的无规丁

表3 SI共聚物GPC解析结果与其它实验结果的比较

样 品	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$			$\bar{M}_n \times 10^{-4}$			$t_{w,s}$		
	光散射	GPC	偏差%	渗透压	GPC	偏差%	参 比	GPC	偏差%
B 0521	35.8	35.8	0.06	35.6	34.9	-1.96	LS 795	750	-5.70
B 0511	10.2	10.4	1.96	10.0	9.99	-0.10	GPC 765	712	-6.92
B 0512	12.8	13.0	1.56	12.8	12.8	0.31	GPC 392	392	0.00
T 0528	18.4	18.9	2.71	18.3	18.0	-1.63	LS 415	392	-5.48
T 0213	9.48	9.67	2.00	9.75	9.58	-1.74			
T 0215		7.10		7.27	7.04	-3.16			
R 0222		8.29		8.96	8.19	-8.59			
R 0223	2.83	3.04	7.30	3.31	3.03	-8.45			

苯共聚物（六个样品）流体力学体积的相对偏差为-6.06%，相对偏差绝对值为6.06%，偏差稍大些。这些计算偏差均落在实验误差范围之内，但都是负值，说明苯乙烯与异戊二烯、苯乙烯与丁二烯共聚物中不同链节之间有微弱排斥作用，但作用很小，可以忽略。因此，用均聚物链节流体力学体积加和来解析共聚物 GPC 谱图的方法是合理的，结果是可靠的。以上分析可能只适用于两种单体极性相近的共聚物。预期由极性相差悬殊的两种链节构成的共聚物将会使（11）式产生大一些的偏差，这时用没有任何假定的（7）式才能得到正确结果。但由（13）式计算的近似结果与真实结果的差距仍可用于研究两种链节间的相互作用情形。

应当指出，由（11）式立即可以得到

$$M_A = M_a + \gamma M_b, \quad M_C = M_A / (W_A + W_B \gamma).$$

此即 Chang〔3〕提出的流体力学体积等效比（ $\gamma = M_A / M_B$ ）适用于嵌段的假定及其嵌段共聚物分子量公式。式中 M_a 、 M_b 为嵌段分子量。因此，（11）式与 Chang 的假定是一致的。但由于采用分子尺度来表征，上边公式的物理意义不易看清，且 M_a 和 M_b 对非嵌段型的共聚物是没有意义的。而（11）式采用更基本的链节尺度——链节数和链节流体力学体积来表征，其物理意义明显，适用范围清楚。另一方面，以链节表征的流体力学体积加和性可以看作是对共聚物流体力学体积的零级近似。定义相应多元键接的流体力学体积，很容易推出高级近似的表达式，从而由 GPC 实验得到更多的结构信息。更有意义的是，本文提出的表达式便于与理论分布相联系〔16〕，从而便于搞清楚理论分布函数与 GPC 谱图的相互关系，这对于用 GPC 实验来验证理论分布和用理论指导 GPC 实验都具有重要意义。

致谢：本工作得到了中国科学院应用化学研究所程镕时、贺智端、张宣琪；吉林化工研究院吕在民、吴运良、姚凯等同志的指导与帮助。在此，谨表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Cramond, D. N., *et al.*, *Eur. Polym. Sci.*, **4**, 451 (1968).
[2] Runyon, J. R., *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2359 (1969).
[3] Chang, F. S. C., *J. Chromatogr.*, **55**, 67 (1971); *Polym. Prepr.*, **12**(2), 835 (1971).
[4] Ho-Duc, N. and Prud, homme, J., *Macromol.*, **6**(3), 472 (1973).
[5] Ogawa, T. and Inata, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**(11), 2979 (1977).
[6] 程镕时, “1980年全国高分子科学论文报告会摘要汇编”, 中册.
[7] Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**(4), 953 (1979).
[8] Chow, C. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1619 (1978).
[9] Mori, S., *J. Chromatogr.*, **157**(1), 75 (1978).
[10] Grubisic, Z., *et al.*, *J. Polym. Sci.*, **B5**, 753 (1967).
[11] 程镕时, 高分子通讯, (4), 159 (1960).
[12] Bushuk, W. and Benoit, H., *Can. J. Chem.*, **36**, 1616 (1958).
[13] 程镕时, 高分子通讯, (2), 123 (1981).
[14] Yau, W. W., *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1911 (1977).
[15] Kraus, G. and Stycy, C. J., *J. Polym. Sci.*, **A2**, **10**, 657 (1972).
[16] 杨梅林、沈家骢、唐敖庆, 高等学校化学学报 (待发表).

ANALYSIS ON THE GPC
CHROMATOGRAMS OF COPOLYMERS

Yang Meilin and Shen Jiacong

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun)

Sun Dingyi

(Henan Institute of Chemistry, Academia Sinica, Zhengzhou)

ABSTRACT

A new concept, the hydrodynamic volume of segment, and a method of analysing the GPC chromatograms of copolymers have been proposed, with which the whole of the structural parameters of copolymers can be obtained. Some results of the experiments and of reported data are discussed in this paper.