

凝胶渗透色谱用聚丙烯酸标样的制备

郭丽萍 陈莉 杜小弟 张安富 雷家珩*

(武汉理工大学理学院应用化学系 武汉 430070)

摘要 以二氧六环为良溶剂,石油醚为沉淀剂,通过等温沉淀分级,制得8种不同分子量的聚丙烯酸标样。采用渐近校正法测定了它们的峰值分子量和分子量分布,建立了GPC校正曲线,并将其用于聚丙烯酸试样的测定。结果表明,由渐近校正法测得的粘均分子量与粘度法测得的分子量之间的平均相对误差为7%,由渐近校正法测得的数均分子量与端基滴定法测得分子量之间的平均相对误差为9%。将上述标样用于实际聚丙烯酸试样的测定,测得试样的粘均分子量与粘度法测定结果之间平均相对误差小于10%,优于以聚乙二醇为标样测定的平均相对误差(30%左右)。本标样可用于具有与聚丙烯酸相似结构的阴离子聚电解质分子量分布的测定。

关键词 聚丙烯酸,分子量标样,凝胶渗透色谱,沉淀分级,渐近校正法

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)04-0443-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00255

聚丙烯酸(PAA)是一种重要的聚电解质,目前已用作工业阻垢剂、分散剂和助磨剂,在高吸水性树脂^[1]、无机材料表面改性^[2]和蛋白质分离^[3]等方面也有广阔的应用前景。聚丙烯酸的性能在很大程度上取决于其平均分子量和分子量分布^[4-8]。在聚丙烯酸平均分子量和分子量分布的测定中广泛采用凝胶渗透色谱法(GPC)^[5-8],但由于难以获得单分散聚丙烯酸标样,目前聚丙烯酸分子量分布的测定一般采用聚乙二醇(PEG)或聚苯乙烯(PS)作为标样,测定结果有较大误差。

聚丙烯酸标样的制备有沉淀分级法^[9]、柱色谱分级法^[10]和聚丙烯酸酯水解法^[11]等,但均难以达到单分散的要求。而且作为GPC标样最重要的参数——峰值分子量(M_p)均不能直接测定,一般用平均分子量代替,从而影响测定结果的可靠性。本文在不同聚合条件下合成了不同分子量的PAA标样粗品,然后以二氧六环为良溶剂,石油醚为沉淀剂,在20℃进行二次等温沉淀分级得到分子量分布较窄的PAA标样,测定了标样的数均分子量和粘均分子量,并通过渐近校正法测定了标样的峰值分子量和分子量分布。由该PAA标样可简便的得到准确的校正曲线,从而较为准确地测量PAA样品平均分子量和分子量分布。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酸、异丙醇、过硫酸钾、二氧六环、石油醚(沸程60~90℃)、丙酮均为分析纯试剂,聚乙二醇标样(英国Polymer Lab)。丙烯酸使用前减压蒸馏提纯,二氧六环、石油醚使用前用分子筛干燥。

奥氏粘度计;AVATAR 370型傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo Nicolet公司);安捷伦1100色谱系统(美国安捷伦公司);Nanofilm SEC-150 GPC柱(美国Sepax公司),7.8 mm×300 mm,5 μm。

GPC条件:流动相为0.100 mol/L NaBr水溶液,流速1.0 mL/min,柱温15.0℃,进样量20 μL。样品质量浓度为1.0 g/L,用流动相配制。通过PEG标样测得所用色谱系统的排斥极限为5.05 mL,渗透极限为9.60 mL。以甲醇测得柱效为 2.1×10^4 塔板/m,因此色谱峰扩展可忽略不计^[12]。

2010-05-05 收稿,2010-08-20 修回

交通部西部交通建设科技项目(2007319811130)

通讯联系人:雷家珩,教授;Tel/Fax:87756662;E-mail:yhx2000@263.net;研究方向:材料化学和固体化学

1.2 PAA 标样的制备

1.2.1 标样粗品的合成 取 28.8 g (0.400 mol) 丙烯酸, 加入 20 mL 异丙醇和 2.0 g 过硫酸钾, 加水稀释至 150 mL, 60 °C 反应 3 h。冷却后加入等体积丙酮, 除去无机盐沉淀物, 滤液于 50 °C 减压蒸干得平均分子量较大的 PAA 标样粗品。按上述相同方法, 增加异丙醇用量, 并提高反应温度, 合成出一系列平均分子量较小的 PAA 标样粗品。红外光谱 (KBr), σ/cm^{-1} : 2 910, 2 520, 2 230, 1 700, 1 450, 1 230, 1 116, 1 110, 864, 783, 505, 417。

1.2.2 标样粗品的沉淀分级 将标样粗品配成质量分数为 2.0% 的二氧六环溶液, 20 °C 恒温, 加入适量石油醚混匀, 静置 6 h 后离心分离, 浓相用石油醚洗涤, 50 °C 真空干燥得平均分子量较大的级分, 稀相加入石油醚重复上述操作, 得平均分子量较小的级分。对上述各级分进行二次分级得 PAA 标样。

1.2.3 标样数均分子量和粘均分子量的测定 各标样的数均分子量 (M_n) 通过端基滴定法^[13] 获得。粘均分子量 (M_η) 的测定: 先将标样转化为相应钠盐^[14], 然后在 0.100 mol/L NaBr 溶液中测定其特性粘数 $[\eta]$, 测定温度为 (15.0 ± 0.1) °C, M_η 数值由 Mark-Houwink 方程计算^[11]。

2 结果与讨论

2.1 PAA 标样粗品沉淀分级效果

根据不同分子量同系物的溶解性对温度和溶剂的依赖性, 采用等温沉淀法 (良溶剂为二氧六环, 沉淀剂为石油醚) 对聚丙烯酸标样粗品进行分级。聚丙烯酸分子量与混合体系中石油醚体积分数的依赖关系如图 1 所示。以石油醚体积分数 φ 为 0.09、0.11、0.15、0.20、0.25、0.35、0.50 和 0.75 作为分级点, 得到分子量间隔较均匀的 8 个级分 a、b、c、d、e、f、g 和 h。对上述级分进行二次沉淀分级, 所得标样 (a~h) 的分级效果见图 2, 可见分级效果较好。图 2 中 a 标样分子量较大, 部分分子超出色谱柱排斥极限, 从而导致 GPC 图像局部失真, 但其峰值对应的淋洗体积仍在色谱柱排斥极限内, 因此该标样在绘制校正曲线时仍然有效。

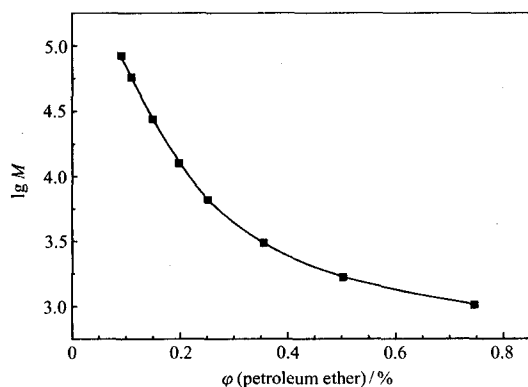


图 1 PAA 峰值分子量与石油醚体积分数的关系
Fig. 1 The relation between the M_p of PAA and the volume fraction of petroleum ether

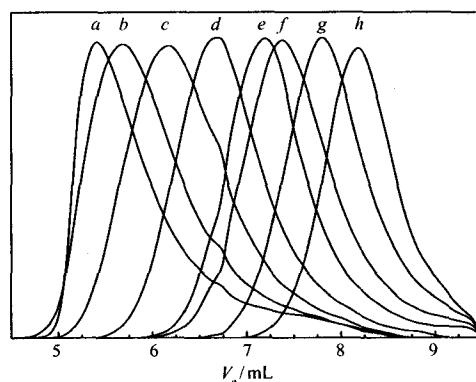


图 2 分级后 PAA 标样的 GPC 谱图
Fig. 2 The GPC spectra of standard samples
 φ (petroleum ether): a. 0.09; b. 0.11;
c. 0.15; d. 0.2; e. 0.25; f. 0.35; g. 0.50; h. 0.75

图 2 表明, PAA 标样的峰型比较尖锐, 但离单分散仍有一定差距。由于峰型比单分散聚合物宽, 从而导致峰值淋洗体积 V_e 的测定误差有所增大, 但这种随机误差可通过多次重复实验来消除。对于分布较宽的标样, 在用渐近校正法求峰值分子量时计算量较大, 但迭代计算均可由计算机完成, 因此实际应用中并无明显影响。

2.2 PAA 标样平均分子量的测定

各标样数均分子量和粘均分子量的测定结果见表 1。其中 M_n 按文献 [11] 计算, $K_{\text{PAA}} = 2.54 \times 10^{-5} \text{ L/g}$, $\alpha_{\text{PAA}} = 0.755$ 。标样 g、h 分子量太小不适合用粘度法测定, 标样 a、b 分子量较大不适合用端基滴定法测定, 因此其测定结果均未列出。

表1 不同方法测定 PAA 标样分子量及分子量分布的结果

Table 1 Determined molecular mass of PAA standard samples and their distribution using different methods

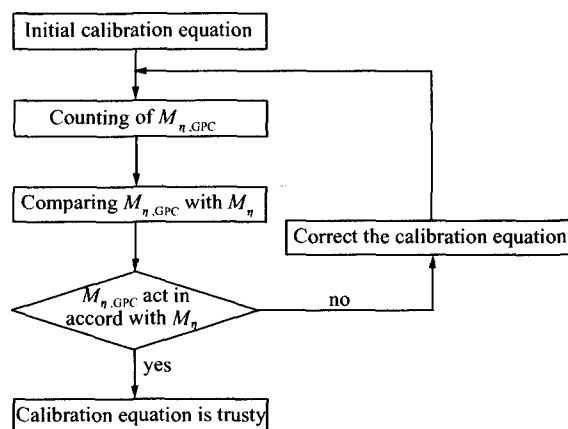
Standard sample	Viscometric method $M_\eta/10^3$	End-group titration			GPC asymptotic method calibration			
		$M_n/10^3$	$M_p/10^3$	MWD	$M_{\eta,GPC}/10^3$	$M_{n,GPC}/10^3$	Error of $M_{\eta,GPC}/\%$	Error of $M_{n,GPC}/\%$
a	70.2	-	94.8	-	-	-	-	-
b	44.8	-	57.6	3.0	46.1	16.5	+2.9	-
c	27.8	9.8	26.9	2.5	25.6	10.9	-7.9	+11.2
d	10.7	6.4	12.6	2.2	11.9	5.8	+11.2	-9.4
e	5.1	2.3	5.7	2.3	5.3	2.4	+3.9	+4.3
f	3.6	1.8	4.0	2.4	3.8	1.7	+5.5	-5.5
g	-	1.0	2.1	1.9	-	1.1	-	+10.0
h	-	0.69	1.2	1.6	-	0.72	-	+4.3

2.3 PAA 标样峰值分子量和分子量分布的测定

采用渐近校正法对各标样的峰值分子量(M_p)和分子量分布系数(MWD)定值,渐近校正的流程如 Scheme 1 所示。以峰值淋洗体积 V_e 对 $\lg M_\eta$ 作线性回归求得初始校正曲线方程。根据定义计算出各级分的粘均分子量($M_{\eta,GPC}$),将计算值对实测值做线性回归得验证方程:

$$\lg M_{\eta,GPC} = K \cdot \lg M_\eta + J \quad (1)$$

当 K 趋近于 1, J 趋近于 0 时,说明校正曲线可靠,否则须对校正曲线进行修正,方法是根据验证方程(1),按 $\lg M = K \lg M + J$ 进行迭代,代入原校正曲线方程,化简后得到新的校正曲线方程。



Scheme 1 The flow chart of asymptotic method calibration

经过 5 次迭代后所得的校正曲线方程为:

$$\lg M = 8.795 - 0.697V_e \quad (2)$$

根据式(2)和平均分子量的定义,计算得到数均分子量($M_{n,GPC}$)和粘均分子量($M_{\eta,GPC}$)的结果列于见表 1。将 $M_{\eta,GPC}$ 对 M_η 作线性回归,得回归方程:

$$M_{\eta,GPC} = 1.0033M_\eta + 39 \quad (3)$$

该回归方程线性相关系数 $R^2 = 0.9946$ 。统计检验结果表明,在 95% 的置信水平下,式(3)的斜率包含 1,截距包含 0,表明渐近校正法所得结果与粘度法测定结果间不存在系统误差。按同样方法检验表明,渐近校正法所得结果与端基滴定法测定结果之间不存在系统误差。进一步计算表明, $M_{\eta,GPC}$ 与 M_η 间的相对误差平均在 7% 左右, $M_{n,GPC}$ 与 M_n 间的相对误差平均在 9% 左右,达到分子量测定的一般误差要求。由式(2)求得各标样的峰值分子量 M_p 和分子量分布系数 MWD 见表 1。

2.4 不同 GPC 标样对 PAA 测量结果的比较

将上述 8 个 PAA 标样的峰值分子量和峰值淋洗体积绘制校正曲线,其线性相关系数达 0.9990。由该校正曲线测得 PAA 试样的结果与粘度法测定结果相近(见表 2),其相对误差为 2% ~ 11%,平均相对误差小于 10%。这说明该标样用于 PAA 试样分子量及分布的测定是较为准确和可靠的。

表2 不同 GPC 标样对 PAA 分子量测定结果的比较
Table 2 Comparison of determined molecular mass of PAA using different standard GPC samples

Viscometric method $M_{\eta}/10^3$	GPC					
	PAA standard sample		PEG standard sample (direct calibration)		PEG standard sample (universal calibration)	
	$M_{\eta}/10^3$	Error/%	$M_{\eta}/10^3$	Error/%	$M_{\eta}/10^3$	Error/%
44.9	44.1	-1.8	25.3	-43.7	23.0	-48.8
21.2	22.0	3.8	15.4	-27.4	14.5	-31.6
13.5	14.9	10.4	11.8	-12.6	11.2	-17.0
6.2	5.6	-9.7	6.9	11.3	6.8	9.7
4.3	4.7	9.3	6.0	39.5	6.0	39.5

以 PEG 标样分别通过直接校正和普适校正对上述 PAA 样品的测定结果(见表 2)与粘度法的测定结果间的相对误差为 10% ~ 50%, 平均相对误差约为 30%。其原因是 PEG 与 PAA 分子基团组成和荷电情况相差很大, 用普适校正法也不能完全消除其影响, 因此以 PEG 为标样建立的标准曲线不能准确测定 PAA 的分子量及其分布。采用 PAA 作为标样用 GPC 测定其它阴离子聚电解质的分子量, 由于其分子结构与 PAA 较为接近, 测得的结果将比使用 PEG 标样更为准确。

3 结 论

以二氧六环为良溶剂, 石油醚为沉淀剂, 通过等温沉淀分级, 可制得峰值分子量在 103 ~ 105 范围内的窄分布聚丙烯酸标样。通过渐近校正法可对各标样的平均分子量和峰值分子量准确定值, 误差小于 10%。将该标样用于聚丙烯酸试样的 GPC 测定, 可获得比聚乙二醇标样更为准确的结果。

参 考 文 献

- [1] XU Kun, CHEN Qiang, XIANG Sheng, *et al.* Structure and Characteristics of Polyampholyte Super-absorbent Nanocomposite[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2006, **27**(12): 2417-2421 (in Chinese).
徐昆, 陈强, 项盛, 等. 两性纳米复合高吸水性树脂的结构与性能[J]. *高等学校化学学报*, 2006, **27**(12): 2417-2421.
- [2] ZHENG Huade, WANG Yingjun, NAN Kaihui, *et al.* Investigation on Modulation of Sodium Polyacrylate to Biomaterialization of Titanium Implants[J]. *J Inorg Mater*, 2008, **23**(1): 141-144 (in Chinese).
郑华德, 王迎军, 南开辉, 等. 聚丙烯酸钠对钛基种植体仿生矿化性能的调控作用研究[J]. *无机材料学报*, 2008, **23**(1): 141-144.
- [3] Zhang C M, Lillie R, Cotter J, *et al.* Lysozyme Purification from Tobacco Extract By Polyelectrolyte Precipitation[J]. *J Chromatogr A*, 2005, **1069**(1): 107-112.
- [4] Oomori Eizou Auths. Acrylate and Its Polymers[M]. ZHU Zhuanqi Tran. YAO Lingmin Proof. 1st Edn. Beijing: Chemical Industry Press, 1989 (in Chinese).
大森英三著. 丙烯酸酯及其聚合物-I [M]. 朱传荣译. 姚凌岷校. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [5] Hua F, Qian M. Synthesis of Self-crosslinking Sodium Polyacrylate Hydrogel and Water-absorbing Mechanism[J]. *J Mater Sci*, 2001, **36**: 731-738.
- [6] Loy J E, Guo J, Severtson S J. Role of Adsorption Fractionation in Determining the CaCO₃ Scale Inhibition Performance of Polydisperse Sodium Polyacrylate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, **43**: 1882-1887.
- [7] WU Wei, ZHANG Lingyun, YAN Husheng. Synthesis and Scale Inhibition Performance of Poly(acrylic acid) with Narrow Molecular Distribution[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2007, **24**(9): 1050-1053 (in Chinese).
吴伟, 张凌云, 阎虎生. 窄分子量分布的聚丙烯酸的合成及其阻垢性能[J]. *应用化学*, 2007, **24**(9): 1050-1053.
- [8] GUO Guangsheng, ZENG Hulin, HAN Dongmei, *et al.* Primary Study on Polymerization of Acrylic Acid Arisen by Excimer Laser[J]. *Chinese J Lasers*, 2003, **30**(4): 307-310 (in Chinese).
郭广生, 曾湖烈, 韩冬梅, 等. 准分子紫外激光引发丙烯酸聚合反应的初步研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(4): 307-310.

- [9] Takahashi Akira, Nagasawa Mitsuru. Excluded Volume of Polyelectrolyte in Salt Solutions[J]. *J Am Chem Soc*, 1964, **86**: 543-548.
- [10] YAN Binglin, LIU Jixiang. Determination of Polyacrylic Acid Molecular Weight Distribution and the Relationship Between Narrow Distribution Acrylic Acid and the Rate of Inhibition Boiler Furring[J]. *Ind Water Treat*, 1987, **7**(2): 18-22 (in Chinese).
阎丙林, 刘纪祥. 聚丙烯酸分子量分布测定及窄分布聚丙烯酸与阻垢率关系的研究[J]. *工业水处理*, 1987, **7**(2): 18-22.
- [11] Kawaguchi Seigou, Takahashi Tomoo, Tajima Hideki, *et al.* Preparation, Characterization, and Dissociation Properties of Poly(acrylic acid) and Poly(methacrylic acid) with Narrow Molecular Weight Distribution[J]. *Polym J*, 1996, **28**(9): 735-741.
- [12] CHENG Yuezu. The Development and Application of GPC[M]. Beijing: China Petro-chemical Press, 1993 (in Chinese).
成跃祖. 凝胶渗透色谱法的进展及其应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1993.
- [13] Department of Polymer Science of Fudan University. Experimental Technology of Polymer (Revised Edition) [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1996.
复旦大学高分子科学系. 高分子实验技术(修订版)[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1996
- [14] Plucktaveesak N, Konop A, Colby R. Viscosity of Polyelectrolyte Solutions with Oppositely Charged Surfactant[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**: 8166-8171.

Preparation of Standard Polyacrylic Acid Samples for Gel Permeation Chromatography

GUO Liping, CHEN Li, DU Xiaodi, ZHANG Anfu, LEI Jiaheng*

(Department of Chemistry, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Eight standard polyacrylic acid (PAA) samples with different molecular mass were obtained *via* an isothermal precipitation grading method by using dioxane as solvent and petroleum ether as precipitator. Their peak molecular mass and molecular mass distributions were determined from an asymptotic calibration method. The results showed that the average relative errors for M_n are about 7% and 9% compared with those obtained using viscometry end-group titration, respectively. When these standard samples were used for determining the molecular mass as well as their distributions for actual PAA samples, the average relative error is less than 10%, which is superior to that using polyethylene glycol (PEG) as standard samples (about 30%). The PAA standard samples in gel permeation chromatography (GPC) might be extended to other anionic polyelectrolytes with similar structure for the same purpose.

Keywords polyacrylic acid, molecular mass standard sample, GPC, precipitation grading, asymptotic calibration method