

GPC-PyGC 法研究共聚物的组成分布^{*}

萧聪明 颜文礼

(华侨大学应用化学系, 泉州 362011)

摘要 用 GPC-PyGC 法研究不同投料比的苯乙烯和丙烯腈进行本体、溶液以及乳液共聚所得共聚物的组成分布, 探讨了单体投料比和聚合方法对共聚物组成分布的影响.

关键词 GPC-PyGC 法, 共聚物, 组成分布

分类号 O 631. 6

共聚物的性能与其组成分布有着密切的关系, 因此, 研究共聚物的组成分布具有实际意义. 化学法、光谱法和核磁共振法等均可用于共聚物组成分布的研究. 由于共聚物结构的复杂性, 单靠某一种方法进行研究均有局限性, 需要多种方法配合, 才能得到较为准确的结果. 这里我们把凝胶渗透色谱法 (GPC) 与裂解色谱法 (PyGC) 相结合, 研究苯乙烯 (St) 和丙烯腈 (AN) 二元共聚物的组成分布, 此法尚未见有报道.

1 实验部分

1. 1 共聚物的合成及取样

将提纯过的单体按照表1所示条件分别进行本体、溶液和乳液共聚反应, 间隔一定时间取样, 在一定温度(t)下测定单体转化率 M , 并作为组成分布测试用.

表1 共聚反应体系^①

聚合条件	本 体	溶 液	乳 液	聚合条件	本 体	溶 液	乳 液
$t/(^\circ\text{C})$	80	80	70	分散剂	—	—	H ₂ O
引发剂	BPO	BPO	BPO	乳化剂	—	—	油酸钠
溶 剂	—	甲苯	—	缓冲剂	—	—	磷酸二氢钠

① 单体配比 St/AN 为: (1) 65.26/34.74; (2) 61.99/38.01; (3) 56.02/43.98

1. 2 凝胶渗透色谱法进行分级

将共聚物样品配成质量分数为0.01的甲苯或氯仿溶液注入 SN-01A 型凝胶渗透色谱仪中加以分离. 该色谱仪的检测器为示差折射计, 溶剂采用甲苯或氯仿, 凝胶柱为长1 m, 内径6 mm 的不锈钢管, 管内填充能分离分子量在1万至1百万的聚苯乙烯的多孔硅胶.

1. 3 裂解色谱法测定组成

用铁磁丝浸取由 GPC 分离而得的不同级分溶液, 在红外灯下烘干, 重复多次. 然后, 在由

102 G 气相色谱仪和 XP-12居里点裂解器组成的裂解色谱仪中进行裂解. 裂解条件为: 柱温 100 , 载气 N₂ 的流速为 30 mL min⁻¹, 产生氢火焰的 H₂和空气的流速分别为 45 mL min⁻¹和 800 mL min⁻¹, 在 660 的裂解温度下裂解 10 s, 测得各个级分的组成.

2 结果与讨论

2.1 共聚产物的 GPC-PyGC 测定

GPC 按高分子在溶液中的流体力学体积大小而加以分离. 均聚物的流体力学体积仅与分子大小成比例, 而共聚物的流体力学体积与其组成分布有着密切的关系. 因为, 溶剂对共聚物中不同组分的溶解能力是不一样的, 即便是分子大小一样, 组成不同, 则流体力学体积也不同. 因此, 由 GPC 分离而得的不同级分, 其中共聚物的组成是不一样的.

裂解色谱法是测定共聚物中不同组分含量的有效手段^[1]. 未经分离的共聚物, 只能由 PyGC 测得不同组分总的相对含量; 而经 GPC 按组成不同分离而得的各个级分, 利用 PyGC 测定各个级分 (V) 中不同组分的 St 的摩尔百分数 (w), 也就得到了共聚物的组成分布.

不同单体投料比的苯乙烯和丙烯腈, 用不同聚合方法共聚而得的产物, 利用 GPC-PyGC 法进行分析, 得到的实验结果列于表 2~4.

表2 本体共聚产物的 GPC-PyGC 结果

投料比①			投料比②			投料比③		
M / (%)	V	w / (%)	M / (%)	V	w / (%)	M / (%)	V	w / (%)
20. 50	19	86. 78	16. 40	19	87. 99	17. 30	19	87. 47
	20	89. 57		20	92. 08		20	84. 58
	21	92. 08		21	84. 91		21	90. 46
	22	90. 99		22	87. 30		22	91. 17
	23	88. 87		23	87. 99		23	91. 53
	24	86. 96					24	87. 47
	平 均	89. 21		平 均	88. 05		平 均	88. 78
30. 90	19	91. 71	24. 80	19	86. 78	29. 50	21	91. 90
	20	89. 92		20	87. 47		22	85. 59
	21	87. 47		21	88. 52		23	85. 42
	22	90. 10		22	84. 91		24	89. 75
	23	87. 65		23	85. 08		不溶物	84. 24
				24	91. 35			
	平 均	89. 37		平 均	87. 35		平 均	87. 38
55. 90	19	88. 87	50. 60	19	86. 96	40. 00	19	82. 75
	20	91. 35		20	88. 17		20	91. 35
	21	89. 39		21	88. 34		21	93. 35
	22	90. 82		22	84. 58		不溶物	83. 74
	23	90. 64		23	88. 17			
				24	86. 44			
	平 均	90. 21		平 均	87. 11		平 均	87. 80

续表2

投料比①			投料比②			投料比③		
<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)	<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)	<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)
92. 80	19	92. 62	93. 80	19	90. 10	83. 30	19	95. 58
	20	88. 69		20	91. 71		20	93. 91
	21	94. 09		21	91. 90		21	90. 64
	22	92. 80		22	82. 42		22	85. 42
	23	92. 44		23	86. 47		不溶物	66. 69
	24	93. 35		24	85. 76			
	平 均	92. 33		平 均	88. 03		平 均	86. 45

表3 溶液共聚产物的 GPC-PyGC 结果

投料比①			投料比②			投料比③		
<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)	<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)	<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)
20. 50	19	81. 92	20. 00	19	74. 93	25. 00	19	72. 91
	21	80. 02		20	76. 10		21	75. 52
	22	79. 91		21	75. 44		23	73. 42
				22	77. 26			
	平 均	80. 62		平 均	75. 93		平 均	73. 95
55. 90	19	79. 52	56. 00	19	77. 82	55. 00	19	72. 39
	20	79. 20		21	77. 97		20	72. 51
	21	79. 43		23	78. 57		23	75. 95
	22	80. 27		24	81. 39		24	76. 10
	平 均	79. 61		平 均	78. 94		平 均	74. 24
85. 00	19	79. 36	82. 00	19	83. 09	86. 00	19	74. 22
	20	80. 39		20	85. 54		23	75. 13
	21	78. 77		21	84. 85		24	74. 54
	22	79. 34						
	23	76. 59						
	平 均	78. 89		平 均	84. 49		平 均	74. 63

表4 乳液共聚产物的 GPC-PyGC 结果

投料比①			投料比②			投料比③		
<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)	<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)	<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)
34. 53	11	83. 23	24. 43	11	88. 08	31. 12	11	95. 02
	12	80. 91		12	83. 83		12	92. 60
	13	81. 43		13	97. 66		13	97. 10
	14	87. 02		14	98. 13		14	85. 71
	平 均	83. 15		平 均	90. 68		平 均	92. 61
47. 31	11	73. 39	63. 60	11	91. 70	48. 25	11	95. 10
	12	83. 61		12	90. 55		12	97. 25
	13	85. 95		13	92. 37		13	98. 36
	14	94. 44		14	93. 48		14	96. 91
	平 均	84. 35		平 均	90. 68		平 均	96. 91

续表4

投料比①			投料比②			投料比③		
<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)	<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)	<i>M</i> / (%)	<i>V</i>	<i>w</i> / (%)
97. 16	11	84. 28	76. 08	11	86. 56	74. 37	11	93. 63
	12	80. 20		12	82. 39		12	88. 87
	13	82. 28		13	83. 05		13	81. 66
	14	76. 52		14	87. 54			
	平 均	80. 82		平 均	84. 89		平 均	88. 05
-			91. 56	11	85. 13	87. 70	11	95. 94
				12	77. 17		12	94. 33
				13	82. 64		13	96. 13
				14	86. 87		14	98. 19
				平 均	82. 95		平 均	96. 15

从表2~4可知,对于同一个单体投料比,不同单体转化率所对应的 *w* 值相差不是很大,在同一坐标体系中作 *w*-*V* 关系图,将出现交叉重叠的现象.因此,用数学表达式来描述 *w* 与 *V* 的关系较为可行.首先,我们用线性方程 $w = K V + B$ 来模拟共聚物的组成 *w* 随着级分的变化而变化的趋势.如果线性相关系数接近于1,说明 *w* 与 *V* 具有良好的线性关系,可由 *K* 值的大小、性质来判断 *V* 对 *w* 的影响:(1)当 *K* 大于零时, *w* 随着 *V* 的增大而增大, *K* 值越大,这种趋势越明显;(2)当 *K* 小于零时, *w* 随着 *V* 的增大而减小, *K* 值越大,这种趋势也越明显;(3)当 *K* 接近于零时, *w* 基本上不因 *V* 的变化而变化, *K* = 0时则 *w* 保持不变.如果线性相关系数与1相差较大,则用多项式 $w = a_0 + a_1V + a_2V^2$ 来模拟 *w* ~ *V* 之间的关系.

同样地, \overline{w} 与 *M*% 之间的关系也可用 $\overline{w} = K M + B$ 先予模拟,若不满意(相关系数 *RC* 不接近于1)再用 $\overline{w} = a_0 + a_1M\% + a_2M\%^2$ 加以模拟.此处 \overline{w} 指平均值,包括各个级分和不溶物(单体投料比③在较高转化率下得到 AN 组分含量较大而不溶于甲苯)的 *w*,反映了共聚物组成的多分散性.为了减小误差,我们利用计算机,采用最小二乘法求得 *w* ~ *V* 和 \overline{w} ~ *M*% 一次方程、二次方程中的系数及线性相关系数,列于表5~6.

表5 *w* ~ *V* 关系的数学模拟

聚合 方法	投料比①		投料比②		投料比③	
	<i>M</i> / (%)	表达式	<i>M</i> / (%)	表达式	<i>M</i> / (%)	表达式
本 体	20. 5	$w = 0. 065 5V + 90. 616$ (<i>RC</i> = 0. 057 5)	16. 4	$w = - 0. 478V + 98. 094$ (<i>RC</i> = 0. 292 7)	17. 3	$w = - 0. 616V + 75. 535$ (<i>RC</i> = 0. 422 6)
		$w = - 253. 881$ $+ 32. 184V - 0. 750V^2$		$w = 185. 350$ $- 8. 826V + 0. 199V^2$		$w = - 153. 739$ $+ 22. 079V - 0. 499V^2$
	30. 9	$w = - 0. 794V + 106. 044$ (<i>RC</i> = 0. 699 6)	24. 8	$w = 0. 344 9V + 79. 936$ (<i>RC</i> = 0. 268 7)	29. 5	$w = - 0. 661 9V + 103. 057$ (<i>RC</i> = 0. 267 4)
		$w = 223. 763$ $- 12. 056V + 0. 268V^2$		$w = 279. 700$ $- 18. 356V + 0. 435V^2$		$w = 1 444. 368$ $- 120. 185V + 2. 656V^2$
	55. 9	$w = 0. 301V + 83. 892$ (<i>RC</i> = 0. 457 8)	50. 6	$w = - 0. 812V + 91. 016$ (<i>RC</i> = 0. 233)	40. 0	$w = 5. 300V - 16. 849$ (<i>RC</i> = 0. 941)
		$w = 22. 858$ $+ 6. 140V - 0. 139V^2$		$w = 82. 476$ $+ 0. 618V - 0. 0186V^2$		$w = - 1333. 595$ $+ 137. 194 4V - 3. 297V^2$

续表5

聚合方法	投料比①		投料比②		投料比③	
	<i>M</i> / (%)	表达式	<i>M</i> / (%)	表达式	<i>M</i> / (%)	表达式
本体	92.8	$w = 0.389V + 83.97$ (<i>RC</i> = 0.386 6)	93.8	$w = -1.34V + 116.870$ (<i>RC</i> = 0.661 2)	83.3	$w = -3.375V + 160.574$ (<i>RC</i> = 0.973 3)
		$w = 92.904$ $- 0.447V + 0.0194V^2$		$w = 148.2879$ $- 4.281V + 0.0684V^2$		$w = -210.732$ $+ 32.958V - 0.886V^2$
	20.5	$w = -0.71V + 95.291$ (<i>RC</i> = 0.959 8)	20.0	$w = 0.633V + 62.955$ (<i>RC</i> = 0.812 4)	25.0	$w = 0.128V + 71.272$ (<i>RC</i> = 0.184 3)
		$w = 213.054$ $- 12.284V - 0.886V^2$		$w = 130.680$ $- 5.994V + 0.162V^2$		$w = -187.248$ $+ 24.898V - 0.590V^2$
溶液	55.9	$w = 0.248V + 74.521$ (<i>RC</i> = 0.691 2)	56.0	$w = 0.601V + 65.877$ (<i>RC</i> = 0.798 8)	55.0	$w = 0.849V + 55.981$ (<i>RC</i> = 0.978 4)
		$w = 197.083$ $- 11.745V + 0.293V^2$		$w = 194.323$ $- 11.456V + 0.281V^2$		$w = 57.554$ $+ 0.701V + 0.00343V^2$
	85.0	$w = -0.659V + 92.727$ (<i>RC</i> = 0.737 6)	82.0	$w = 0.880V + 66.897$ (<i>RC</i> = 0.696 8)	86.0	$w = 0.111V + 72.195$ (<i>RC</i> = 0.636 7)
		$w = -76.274$ $+ 15.510V - 0.385V^2$		$w = -556.807$ $+ 63.354V - 1.562V^2$		$w = -1.176$ $+ 7.059V - 0.163V^2$
	34.53	$w = 1.189V + 68.285$ (<i>RC</i> = 0.554 8)	24.43	$w = 4.398V + 36.950$ (<i>RC</i> = 0.798 4)	31.12	$w = -2.343V + 121.894$ (<i>RC</i> = 0.610 7)
		$w = 374.967$ $- 48.276V + 1.979V^2$		$w = 219.790$ $- 25.092V + 1.180V^2$		$w = -225.915$ $+ 53.755V - 2.244V^2$
乳	47.31	$w = 6.549V + 2.4852$ (<i>RC</i> = 0.976 1)	63.60	$w = 0.716V + 83.075$ (<i>RC</i> = 0.753 2)	48.25	$w = 0.654V + 88.731$ (<i>RC</i> = 0.624 2)
		$w = -64.559$ $+ 17.363V - 0.433V^2$		$w = 170.673$ $- 13.413V + 0.565V^2$		$w = -50.597$ $+ 23.126V - 0.899V^2$
液	97.16	$w = -2.120V + 107.320$ (<i>RC</i> = 0.825 4)	76.08	$w = 0.3599V + 80.386$ (<i>RC</i> = 0.182 5)	74.37	$w = -5.985V + 159.874$ (<i>RC</i> = 0.993 1)
		$w = 42.232$ $+ 8.378V - 0.420V^2$		$w = 416.221$ $- 53.807V + 2.167V^2$		$w = -15.170$ $+ 23.325V - 1.221V^2$
	-	-	91.56	$w = 1.069V + 69.589$ (<i>RC</i> = 0.326 4)	87.70	$w = 0.855V + 85.460$ (<i>RC</i> = 0.697 1)
				$w = 541.578$ $- 75.058V + 3.045V^2$		$w = 227.841$ $- 22.110V + 0.919V^2$

$w \sim V$ 关系表达式描述了某一单体转化率下所得共聚物的组成分布, 而 $\overline{w} \sim M\%$ 则描述了不同反应阶段的共聚物组成分布.

$\overline{w} \sim M\%$ 的二次方程中 $M\%^2$ 的系数项较小, 以线性拟合结果来判断 \overline{w} 随 $M\%$ 的变化趋势, 不会引起太大的误差(在计算机上作出的图形也说明了这点). 因此, 由表6所列 K 值可知: 对于本体共聚体系, 第一种单体投料比所得共聚物的 \overline{w} , 随着 $M\%$ 的增大而略有增大; 第三种单体投料比所得共聚物的 \overline{w} 随着 $M\%$ 的增大而略有减小; 第二种单体投料比所得共聚物的 \overline{w} 则基本上保持不变. 这与自由基共聚原理基本上是一致的^[2]. 对于溶液共聚体系, 第三种单体投

料比得到共聚物的组成比较均匀. 对于乳液共聚体系, 第三种单体投料比得到恒比组成的可能性较大. 溶液体系和乳液体系与理论的偏离, 分别是溶剂效应和丙烯腈单体在水中有一定

表6 $\bar{w} \sim M\%$ 关系的数学模拟

聚合方法	投料比①	投料比②	投料比③
本体	$\bar{w} = 0.0439M\% + 88.0822$ ($RC = 0.9840$)	$\bar{w} = 0.0028M\% + 87.5083$ ($RC = 0.2098$)	$\bar{w} = -0.03M\% + 88.8791$ ($RC = 0.8932$)
	$\bar{w} = 89.086 - 0.0028M\%$ $+ 0.000407M\%^2$	$\bar{w} = 88.838 - 0.0669M\%$ $+ 0.000623M\%^2$	$\bar{w} = 89.734 - 0.074M\%$ $+ 0.000419M\%^2$
溶液	$\bar{w} = -0.0269M\% + 81.529$ ($RC = 0.9996$)	$\bar{w} = 0.1347M\% + 72.6928$ ($RC = 0.9657$)	$\bar{w} = 0.0112M\% + 73.6561$ ($RC = 1.000$)
	$\bar{w} = 81.272 - 0.033M\%$ $+ 0.0000586M\%^2$	$\bar{w} = 76.603 - 0.0755M\%$ $+ 0.00209M\%^2$	$\bar{w} = 73.774 - 0.00585M\%$ $+ 0.0000478M\%^2$
乳液	$\bar{w} = -0.0467M\% + 85.5571$ ($RC = 0.8603$)	$\bar{w} = -0.0115M\% + 94.6476$ ($RC = 0.8285$)	$\bar{w} = -0.0099M\% + 94.0249$ ($RC = 0.062$)
	$\bar{w} = 75.613 + 0.309M\%$ $- 0.00263M\%^2$	$\bar{w} = 86.873 + 0.238M\%$ $- 0.00315M\%^2$	$\bar{w} = 99.788 - 0.235M\%$ $+ 0.00189M\%^2$

的溶解度所致. 不同的聚合方法, 应选用相应的单体投料比, 以得到组成均匀的共聚物.
 $\bar{w} \sim M\%$ 关系还可用于指导制备具有一定 \bar{w} 的共聚物. 不论采用哪种聚合方法, 均可通过控制反应时间来控制 $M\%$, 从而使共聚反应在所要求的反应阶段结束, 得到 \bar{w} 值较为满意的共聚物. 此外, 我们还用氯仿作 GPC 的流动相, 以探讨溶剂对分离效果的影响^[6], 限于篇幅, 在此不再作进一步讨论.

本文为校科研基金资助项目.

参 考 文 献

1 徐正炎. 裂解气相色谱法讲座()在 高分子分析和研究中的应用(下). 色谱. 1989, 7(6): 350
2 林尚安. 高分子化学. 北京: 科学出版社, 1984. 600 ~ 601
3 颜文礼, 肖聪明, 陈国华. GPC-PyGC 法研究 St, MMA, AN 共聚物的组成分布. 福建分析测试, 1996, 5(4): 587 ~ 589

The Composition Distribution of Copolymer as Studied by Gel Penetrating Chromatography and Pyrolysis Gas Chromatography

Xiao Congming Yan Wenli

(Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A copolymer was prepared by body, solution and emulsion copolymerization of styrene and acrylonitrile in different mass input ratio. The authors studied its composition distribution by the method of gel penetrating chromatography and pyrolysis gas chromatography; and discussed the effect of monomer input ratio and polymerization method on its composition distribution.

Keywords GPC-PyGC method, copolymer, composition distribution