

介电电泳—薄层色谱和凝胶色谱法对溴端基聚丁二烯的分离并测定其微观结构和分子量分布

汤 崇 正

(华南工学院材料科学研究所, 广州)

〔提要〕 乳液聚合的溴端基聚丁二烯(1), 含有混杂物氧化交联物。本文使用电场为1.4~2.3千伏/厘米d.c.的介电电泳—薄层色谱分离出各种微观结构相同的组分。通过凝胶色谱测定其分子量 $\bar{M} \approx 8581 \sim 11581$, $d \approx 2.44$ 。本法对宽分布的聚合物分离具有减少拖尾易于集取的特色。能简洁重现性地反映出聚合物的各种微观结构的数量和分子量尺度。

电泳—薄层色谱法近年来已用于分离蛋白质(2), 它是水溶性电离质, 其使用电压为40~80伏/17厘米, 而高分子聚合物大多数是不溶于水不电离的。非水溶剂中的电泳所遵循的规律不同于水溶液。由于聚合体溶质和有机溶剂的导电常数往往极低, 即使采用高压电场, 其电流通过量也极小, 不会引起多大的热效应。早在1958年 Pohl和Schwek曾单独用介电电泳分离聚氯乙烯(3)。

薄层色谱具有快捷灵敏的分离效能, 已广泛用于有机、药物、生化、染料等领域。其制备色谱每块板(20×20厘米²)能处理0.1克样品。1971年Justus(4)曾用厚度0.64厘米薄层色谱板(20×20厘米²)纯化0.5克样品, 但层内外湿度活化度难于控制, 用于聚合物方面, 1970年Otocka和Heiiman(5)用溶解沉降机理将多分散体的纯聚苯乙烯按其分子量 $\bar{M} \approx 10^4 \sim 1.8 \times 10^6$ 分离。而对多组份聚合物的分离文献报道很少超过 $\bar{M} \approx 8000$ 的。

广大领域的分离方法主要基于, 分子尺度不同, 作为带电粒子分子的电荷差异, 或基于化学生物特性。而电泳方法在分析上有着无可匹配的分辨能力和灵敏度。基于此本文把介电电泳和薄层色谱结合起来, 用梯度展开法把 $\bar{M} \approx 8581 \sim 11581$, $d \approx 2.44$ 的多组分聚丁二烯分离。电场强度增至1.4~2.3千伏/厘米分离后组分通过GPC, IR 和¹³C-NMR

谱测定, 能更好地反映多组分聚合物的微观结构和分子量尺度。它有分离效果好, 减少拖尾和易于集中的优点。

实 验 部 分

(一) 试样药品和仪器

1. 试样 本所合成的遥爪型预聚物溴端基聚丁二烯
2. 药品 市售分析纯或化学纯
3. 仪器 介电电泳—薄层色谱展开仪 DE-TLC自装 Perkin-Elmer 599型红外光谱仪 FT80型傅里埃变换核磁共振仪, 日立 635-TR液相色谱仪及其凝胶色谱附件

(二) 介电电泳薄层色谱分离过程

1. 把试样分别配成0.08克/毫升的氯仿溶液。取干洁的玻璃板(20×20厘米²)涂上一层厚度1毫米(湿基)的硅胶H。凉干后于110℃下活化1小时, 放在干燥器内, 翌日, 如图1A将试液约0.9毫升均布于G线上。即行按图1B按装于DE-TLC装置上。将电压调至14KVd.c.分别以展开剂;

① 对二甲苯: 氯仿 = 100:40

② 氯仿: THF = 100:16

依次作梯度展开。第一次以溶剂①展开。让溶剂前沿展至距G线10厘米的阳极后持续18分钟。待溶剂挥发后, 放在复盖有磨砂玻片的小箱上, 由箱内漫射上来的绿色灯

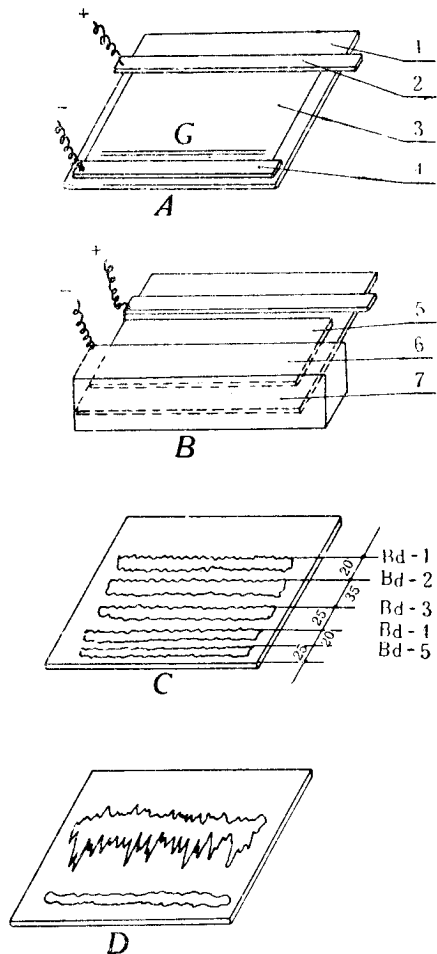


图 1 DE—TLC展开装置图

- 1. 玻板, 2. 阳极(不锈钢), 3. 硅胶H薄层,
- 4. 阴极(不锈钢), 5. 玻璃盖板, 6. 槽盖, 7. 槽体

光下,尤其在暗室中,聚合物集处的位置能清晰地显出来。用小不锈钢刀刻划其轮廓后集取之。同样地进行第二次展开,此时阳极

放在距G线6厘米处,使用溶剂②展至前沿到达上线后,持续8分钟。溶剂挥发后分别集取之。各集取组分分别经过萃取后以真空浓缩至干,用百万分一天秤恒重之,结果如表1。撤去电源在相同条件下做第一次展开,其TLC板显示如图1D。

2. 上表1的10和15号样品的各组分,分别作红外光谱扫描,得谱图2。

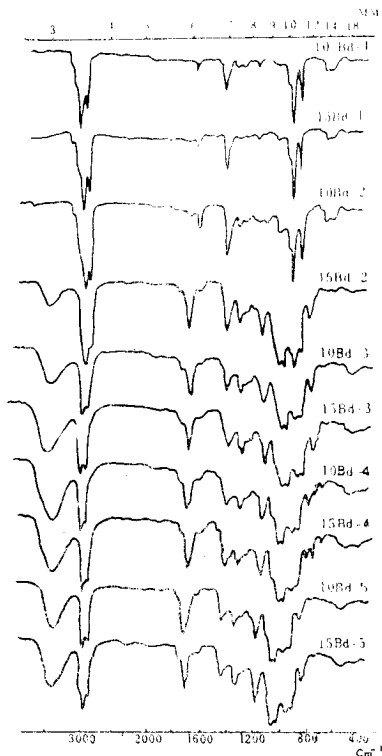


图 2 溴端基聚丁二烯的各分离组分的IR谱对比图

表 1 试样系列分离出来的各组分的重量

样品编号	样品重(g)	Bd-1(g)	Bd-1%	Bd-2(g)	Bd-3(g)	Bd-4(g)	Bd-5*(g)
231	0.035023	0.057657	67.7	0.003401	0.004251	0.005103	—
	0.086020	0.057461	66.8	0.003510	0.004601	0.005219	—
232	0.075426	0.072451	96.1	0.001132	0.000911	0.000377	—
	0.080052	0.077250	96.5	0.001280	0.000960	0.000432	—
2511	0.089203	0.078159	87.6	0.002230	0.003122	0.003568	—
	0.091058	0.080814	88.7	0.002941	0.003309	0.003612	—
2709	0.081275	0.069937	86.0	0.002113	0.002925	0.003057	—
	0.091058	0.078894	87.1	0.002354	0.003101	0.003788	—
15	0.087042	0.066160	76.0	0.002611	0.003481	0.004321	—
	0.089173	0.068930	77.3	0.002701	0.003334	0.004397	—
10	0.092731	0.065848	71.0	0.002782	0.004013	0.004512	—
	0.088457	0.063892	72.2	0.002695	0.003651	0.004475	—

* 注Bd-5为不溶性氧化交联物故不称量;

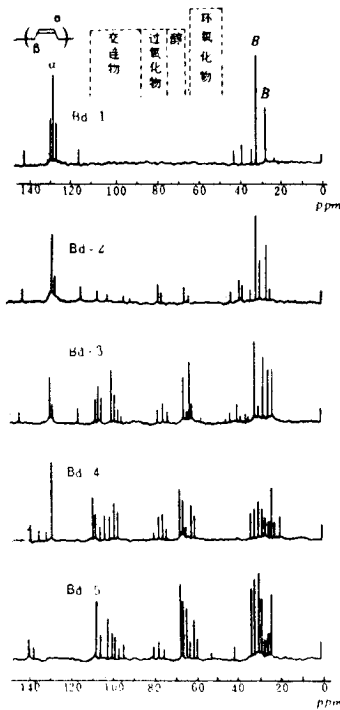


图3 溴端基聚丁二烯的各分离组分的¹³C-NMR谱对比图

3. 同上选取各组分，分别以CDCl₃为溶剂，做¹³C-NMR谱扫描，得谱图3。

4. 选取聚苯乙烯标样系列，各别配成氯仿溶液。在日立635-TR型液相色谱仪的装上凝胶色谱附件中分别进行淋洗，测定其普适校准曲线。选择流动相为THF，室温35℃，流速1毫升/分记录纸速10毫米/分，以示差折光仪为检测器，各标样的淋洗曲线的V_e和相应的分子量 \bar{M}_w 如表2，据此作图得

表2 ps样品系列的 \bar{M}_w 和相应的V_e值

ps标样号	\bar{M}_w	峰尖t _R (mm)	V _e (ml)	标样来源
1	11800	128.0	12.8	南京大学
2	7380	142.5	14.25	南京大学
3	6400	144.0	14.4	瑞士
4	4900	147.5	14.75	瑞士
5	2680	157.0	15.7	瑞士
6	2939	158.5	15.85	吉林大学
7	600	180.1	18.01	吉林大学

分子量对数与淋出体积 V_e。关系校准曲线图(见图4)。以最小二乘法经计算机整理得

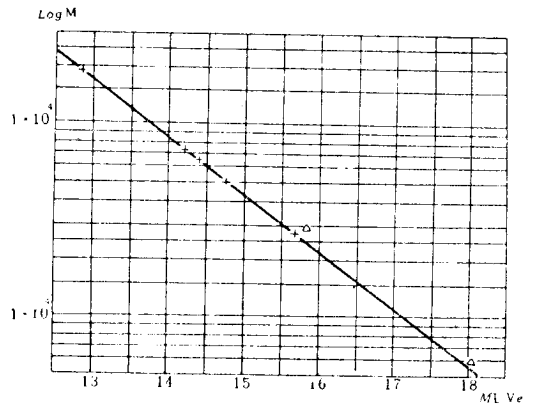


图4 PS标样的校准曲线图

校准曲线方程式为

$$\log M = 7.5132 - 0.2607V_e \quad (1)$$

将试样系列的各 Bd-1 组分，分别配成氯仿溶液依次进入色谱柱淋洗，得相应的淋出体积 V_e。通过普适校准曲线和离散型归一法计算出其对应于ps的分子量(7)。此值还需乘以转换因子 f。

按流体动力学体积和 Mark-Houwink 关系式:

$$[\eta]_{ps} \cdot M_{ps} = [\eta]_{pb} \cdot M_{pb} \quad (2)$$

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (3)$$

式中ps代表聚苯乙烯pb代表聚丁二烯。K, α为常数，它随着不同的聚合物和条件而异，(3)式代入(2)式，整理后得

$$M_{pb} = f \cdot M_{ps} \quad (4)$$

$$f = \left(\frac{K_{ps}}{K_{pb}} \right)^{\frac{1}{1+\alpha_{pb}}} \times M_{ps}^{\frac{\alpha_{ps}-\alpha_{pb}}{1+\alpha_{pb}}} \quad (5)$$

我们实验是在35℃下进行的，根据文献(8)选取 K_{ps} = 12.3 × 10⁻⁵ α_{ps} = 0.703 K_{pb} = 21.2 × 10⁻⁵ α_{pb} = 0.793代入(5)式得:

$$f = \left(\frac{12.3 \times 10^{-5}}{21.2 \times 10^{-5}} \right)^{\frac{1}{1+0.739}} \times M_{ps}^{-0.0207015}$$

$$= 0.7312099 \times M_{ps}^{-0.0207015}$$

从而计算得样品系列的各 Bd-1 组分的分子量及其分布结果如下表3。

5. 把表1中所列的15号试样分离组分 Bd-2、Bd-3、Bd-4，配成氯仿溶液进入柱中淋洗，其淋出曲线如图5，图中 Bd-2 的 V_e有12.75~17.75和20~26两个峰。

表 3 样品系列的各Bd-1组分的分子量及其分布表

样品编号	$\bar{M}_w(\text{ps})$	f	$\bar{M}_w(\text{pb})$	$\bar{M}_n(\text{ps})$	f	$\bar{M}_n(\text{pb})$	d
291-1	11357	0.602687	6844.71	7414	0.608031	4507.94	1.5183
292-1	8581	0.606194	5201.75	5711	0.611254	3490.87	1.4901
2511-1	11762	0.602250	7083.66	6145	0.610399	3750.90	1.8885
2709-1	9114	0.605438	5517.97	5226	0.612449	3200.66	1.7240
15-1	9088	0.605474	5502.55	3721	0.616771	2295.00	2.3976
10-1	11581	0.602443	6976.09	5355	0.612140	3278.01	2.1284

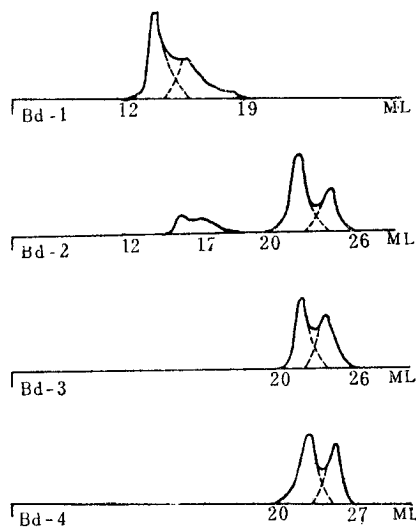


图 5 样品15号分离组分Bd-1至Bd-4的淋洗曲线图 (高分子量及低分子量部分的分界线按等面积法划分)

12.75~17.75V。峰的计算结果如表 4 所列。此外Bd-2的20~26V、Bd-3的20~26V和Bd-4的20~27V。峰均远超出柱和校准曲线的下限，我们用冰点下降法测得其 $\bar{M}_n \approx 168$ 。

结果讨论

1. 由Bd-1组分的IR和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图得知它是纯态未经氧化的溴端基聚丁二烯，具有如图

表 4 组分15Bd-2的分子量分布计算结果

样品编号	$\bar{M}_w(\text{ps})$	f	$\bar{M}_w(\text{pb})$	$\bar{M}_n(\text{ps})$	f	$\bar{M}_n(\text{pb})$	d
15Bd-2	8161.853	0.606823	4952.8	4438.85	0.614479	2727.58	1.8158

6 的结构式。

2. 对照 IR 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图 (见图 2, 3) 说明：由Bd-2 至 Bd-5是续渐加深其氧化交联过程，表现在 $2.9\mu\text{m}$ 处有羟基，7~12 μm 范围内吸收增大。氧化的结果使原来

状态分子遭到多处断裂，表现在由 Bd-1 至 Bd-4的 V。值续渐增大， \bar{M} 依次降低。从上述图表可以说明，本法能有效地分离具有连续变迁特性的聚合物组分。

3. 比较图1C和1D结果表明，介电电

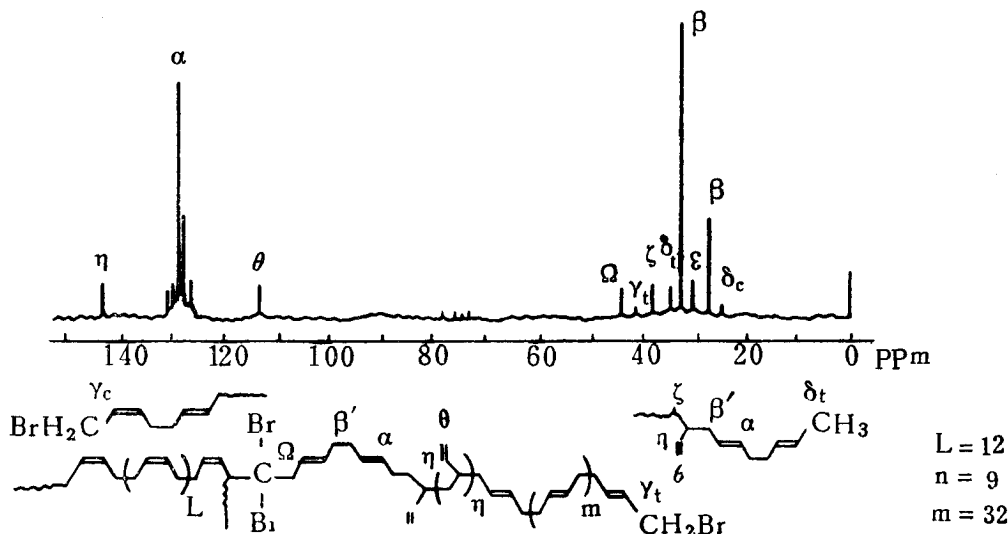


图 6 未经氧化的纯溴端基聚丁二烯Bd-1的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱及其结构图

L = 12
n = 9
m = 32

泳有助于聚合物展开, 它能使聚合体减少拖尾易于集中。

4. 较宽的电泳过渡区 Bd-2 组分, 它的前半部接近于 Bd-1, 反映在 GPC 淋出体积 12.75~17.75V₀, 后半部接近于 Bd-3 (20~26V₀)。从图 5 看到, 由 Bd-1 至 Bd-4 都是含双峰, 高聚体部分及低聚体部分。这是由合成催化条件所致。

致谢 本实验蒙王孟钟教授悉心指导 谨此致谢。

参 考 文 献

- (1) J. Beaton, Polymerisation of Butadiene in the presence of Carbon Tetrabromide. Br. Polym. J., Vol 3, May, 1971.
- (2) Z. Deyl, "Electrophoresis", Elsevier Scientific Publishing Company, N. Y. 1979.
- (3) H. A. Pohl and J. P. Schwer, Princeton University Plastics Laboratory Technical Report 50A, 1958.
- (4) Justus G. Kirchner, J. Chromatogr., 63, 45 (1971).

(上接 178 页)

2. 不需人为规定“零”极性固定液, 并反映固定液分子量对溶质保留行为的影响。

3. A 值计算方法简单, 它避免了比保留体积、平均分子量的测量, 比用偏摩尔自由能 ΔG 作为评价固定液极性的标准, 在计算上简便得多。

使用 A 值的局限性在于需用含 5—7 个成员的同系列才便于 A 值的精确测定。

Sevcik 提出 A 值概念以来, 其实用价值逐步被认识, 今后合理的使用 A 值仍有待于深入研究。

参 考 文 献

- (1) J. Sevcik, J. Chromatogr., 135, 183(1977).
- (2) J. Sevcik, J. Chromatogr., 147, 75(1978).
- (3) F. J. Heeg, R. Zinburg, H. J. Neu, K. Ballschmiter, Chromatographia, 12(12), 790(1979).
- (4) M. S. Wainwright, J. K. Haken and D. Srisukh, J. Chromatogr., 188, 246(1980).

- (5) E. P. Otocka and M. Y. Hellman, Macromolecules, (3), 362(1970).
- (6) Robert V. Gemmer and Morton A. Golub, "NMR and Infrared Study of Thermal Oxidation of Cis 1,4-Polybutadiene" Application of Polymer Spectroscopy, Academic Press, N. Y., 1978.
- (7) 施良和, 《凝胶色谱法》, 科学出版社, 1980.
- (8) James L. White, Daid G. Salloday, David O. Quisenberry, and Donald L. Maclean, J. Applied Polymer Science, 16(11), 2813 (1972).

(收稿日期, 1985年4月23日)

Determination of the Molecular Weight Distribution of Bromo-Terminal Polybutadiene by Dielectrophoresis-Thin Layer Chromatography and Gel Permeation Chromatography. Tang Chong-zheng, South China Institute of Technology, Guangzhou

Bromo-terminal polybutadiene produced by emulsion polymerization contains some oxidation cross-linking products formed during preparation and storage. The microstructure of the components was identified by NMR and IR after separating by dielectrophoresis-TLC in gradient developing mode, and then their molecular weight distribution was determined by GPC.

- (5) J. Ševčík and M. S. H. Lowentap, J. Chromatogr., 217, 139(1981).
- (6) M. S. Wainwright, J. K. Haken and D. Srisukh, J. Chromatogr., 236, 1(1982).
- (7) R. V. Golovnya and T. A. Misharina, Chromatographia, 10(11), 658(1977).
- (8) G. D. Mitra, J. Chromatogr., 211, 239(1981).
- (9) C. E. Figgins, B. L. Reinbold and T. H. Risby, J. Chromatogr. Sci., 15, 203(1977).
- (10) G. A. Huber and E. SZ. Kovats, Anal. Chem., 45(7), 1155(1973).
- (11) D. F. Frits and E. SZ. Kovats, Anal. Chem., 45(7), 1175(1973).
- (12) D. E. Martire, Anal. Chem., 46(6), 626 (1974).

(收稿日期: 1985年6月)

Application of the Parameter A for Evaluating GC Stationary Phases Yu Shi-lin, Liu Yan-zhou, Beijing Institute of Chemical Technology

Two methods have been developed to simplify the calculation of Parameter A. The A values of n-alkane, n-alkyl benzene, n-alkanol, and 2-ketone homologues on eleven stationary phases were measured under equal conditions. It is recommended to use the average of the A values of n-alkyl benzene, n-alkanol, and 2-ketone homologues to evaluate the polarity of GC stationary phases. The results were compared with McReynolds constants.