

三检测体积排除色谱表征聚合物支化结构

刘 云, 黄文艳, 田维新, 薛小强, 杨宏军, 蒋必彪*

(常州大学材料科学与工程学院, 常州 213164)

摘要:以 α -溴代异丁酸叔丁酯(*t-BBiB*)为引发剂, CuBr/联二吡啶为催化体系, 二乙烯苯(DVB)为支化单体, 采用原子转移自由基聚合反应(ATRP)经过一步加料方法和先臂后核方法分别合成不同支化结构类型的支化聚合物, 同时以四官能度引发剂经 ATRP 合成臂数确定的星形聚合物为参照。采用三检测体积排除色谱(TD-SEC)得到 Zimm 相对支化因子 g' 与 g 和表征聚合物支化结构类型的指数因子 ϵ ($g' = g^{\epsilon}$)。结果表明: 随支化结构类型的不同, 支化结构指数因子 ϵ 表现出不同的分子量依赖特性。星状支化聚合物的 ϵ 平均值 < 1 , 而且随分子量的变化保持相对恒定; 无规支化聚合物的 ϵ 平均值 > 1 , 而且其值随分子量的增加不断减小。因此, 可以由三检测体积排除色谱进行分析确证聚合物的支化结构类型。

关键词: 支化结构; 三检测体积排除色谱; Zimm 支化因子; 无规支化聚合物; 星状支化聚合物

支化聚合物因其独特的结构而具有一些特殊的性能: 如低熔体(溶液)粘度、带有较多可以化学修饰的末端, 在高固体含量涂料、粘合剂、聚合物催化剂等领域可望具有广泛应用前景^[1~4]。根据支化点在大分子结构上的分布, 可以简单地将支化聚合物分为星状支化和无规支化聚合物。相同聚合物化学组成和分子量的支化聚合物, 不同的支化结构类型可能得到完全不同的聚合物性能, 因此分析确定聚合物支化结构类型对于支化聚合物的分子设计具有重要意义。Burchard 从理论上研究了支化结构参数 ϵ 平均值与聚合物支化结构类型之间的关系^[5,6]: 在 θ 溶剂中, 星形聚合物的 ϵ 值为 0.5, 而在良溶剂中则为 0.6~0.8; 而无规支化聚合物的 ϵ 值则大于 1。然而, 已有的实验研究都侧重于支化聚合物的合成, 而有关聚合物支化结构类型的研究鲜见。部分研究根据单体的性质, 例如采用电荷转移络合物效应^[7,8]; 有些研究则控制聚合反应过程, 例如采用“先臂后核”方法^[9~14], 认定合成得到了星状支化聚合物, 但是没有给出星状支化的证据。本文采用 TD-SEC 对聚合物支化结构进行了表征, 得到了聚合物支化结构类型参数 ϵ 与聚合物分子量之间关系的实验结果, 为分析确证聚合物支化结构类型提供了简易可行的方法。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

二乙烯苯(DVB), 分析纯, 上海润捷化学试剂有限公司; α -溴代异丁酸叔丁酯(*t-BBiB*), 分析纯, 上海邦成化工有限公司; 苯乙烯(St), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 减压蒸馏; 溴化亚铜(CuBr), 化学纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 经冰醋酸洗 3 次, 再用无水甲醇清洗 3 次, 于 70℃ 真空干燥; 2, 2'-联吡啶(Bpy), 分析纯, 上海试剂一厂; 马来酸酐、1,6-己二胺、季戊四醇和 α -溴代异丁酰溴, 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 苯甲醚、四氢呋喃(THF)等均为分析纯试剂, 直接使用。

1.2 多官能度引发剂(4BrBu)合成星形聚苯乙烯

参照文献报道的方法用季戊四醇和 α -溴代异丁酰溴合成 4BrBu^[15]。

4BrBu, ¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ): 4.32 (s, 8H C—CH₂—O), 1.94 (s, 24H, C(Br)—CH₃)

收稿: 2013-01-24; 修回: 2013-04-19;

基金项目: 国家自然科学基金(21174020), 常州市高分子材料重点实验室和江苏省优势学科资助项目;

作者简介: 刘云(1987—), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为聚合物合成化学;

* 通讯联系人: E-mail: jiangbibiao@cczu.edu.cn, Tel: 0519-86330006.

以配比 $[\text{St}]_0/[\text{4BrBu}]_0/[\text{CuBr}]_0/[\text{Bpy}]_0 = 1200/1/4/8$ 为例,将 St (12.4800g, 120mmol)、4BrBu (0.0732g, 0.1mmol)、CuBr (0.0574g, 0.4mmol)、Bpy (0.1249g, 0.8mmol) 和苯甲醚 (6.2400g) 加入干燥并放有磁力搅拌子的 100mL Schlenk 反应瓶中,先抽真空除去氧气,再通入高纯氩气置换出未除尽的氧气,如此反复 6 次,最后在高纯氩气保护氛围下于 90℃ 油浴中反应。反应结束后用 THF 溶解聚合物,GC 测定单体转化率后,中性氧化铝层析除去铜盐,配制约 5% 的 THF 溶液,用聚四氟乙烯滤头过滤后进行 TD-SEC 分析。剩余样品在乙醇中沉淀,真空干燥至恒重。合成的聚合物记为 Star-300,其中 300 为单体转化率达 100% 时的理论臂长。

1.3 “先臂后核”法合成支化聚苯乙烯

将 St (10.4000g, 100mmol)、*t*-BBiB (0.4460g, 2mmol)、CuBr (0.2868g, 2mmol)、Bpy (0.6248g, 4mmol) 和苯甲醚 (5.5906g) 加入干燥并放有磁力搅拌子的 100mL Schlenk 反应瓶中,先抽真空除去氧气,再通入高纯氩气置换出未除尽的氧气,如此反复 6 次,最后在高纯氩气保护氛围下于 90℃ 油浴中反应,合成大分子引发剂,即线性臂;反应至一定单体转化率后加入 DVB (0.7812g, 6mmol) 进行偶联反应。反应结束后,用 THF 溶解聚合物,中性氧化铝层析除去铜盐,配制约 5% 的 THF 溶液,用聚四氟乙烯滤头过滤后进行 TD-SEC 分析。剩余样品在乙醇中沉淀,真空干燥至恒重。

1.4 双烯化合物为支化单体合成支化聚苯乙烯

将 St (10.4000g, 100mmol)、*t*-BBiB (0.4460g, 2mmol)、DVB (0.2344g, 1.8mmol)、CuBr (0.2868g, 2mmol)、Bpy (0.6248g, 4 mmol) 和苯甲醚 (5.2000g) 加入干燥并放有磁力搅拌子的 100mL Schlenk 反应瓶中,先抽真空除去氧气,再通入高纯氩气置换出未除尽的氧气,如此反复 6 次,最后在高纯氩气保护氛围下于 90℃ 油浴中反应。反应结束后,用 THF 溶解聚合物,GC 测定单体转化率,中性氧化铝层析除去铜盐,配制约 5% 的 THF 溶液,用聚四氟乙烯滤头过滤后进行 TD-SEC 分析。剩余样品在乙醇中沉淀,真空干燥至恒重。合成的支化聚合物记为 $\text{St}_{50}\text{-DVB}_{0.9}\text{-}t\text{-BBiB}_{1.0}$ 。

1.5 表征方法

用科晓仪器公司 GC 1690 型气相色谱仪测定单体的转化率。用美国 Waters 公司 410 型体积排除色谱仪室温下测定聚合物分子量和分子量分布,四氢呋喃为流动相,线性聚苯乙烯为标样;同时采用美国 Wyatt TRI STAR miniDAWN 十八角激光光散射仪 (MALLS) 和粘度检测仪测定聚合物的绝对重均分子量 (M_w , MALLS)、特性粘度及均方回转半径。

2 结果与讨论

多官能度引发剂可以合成臂数确定、分子量分布相对较窄的星形聚苯乙烯。为了确证表征方法的可行性,本文合成了臂长不同的四臂星形聚苯乙烯作为参照。同时以二乙烯苯为支化单体和成核交联剂,通过控制反应历程合成了被普遍认为是星状支化和无规支化的聚苯乙烯^[9,16]。

图 1 是三类聚合物的分子量分布曲线。以多官能度引发剂 (4BrBu) 合成的星形聚合物近似为单峰,表明聚合物具有相对较窄的分子量分布 (A); 以二乙烯苯为支化单体得到的支化聚合物则呈多峰,说明聚合物具有相对较宽的分子量分布 (B); 以二乙烯苯为交联剂,经“先臂后核”途径得到的聚合产物则呈现出两个间隔较远的单峰 (C),可以认为:流出体积较小、分子量在 $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 区段的峰对应于经二乙烯苯偶联形成的星状聚合物,而流出体积较大、分子量在 $1.5 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 区段的峰归属于体系内残留的线性臂。文献认为^[9]: 随交联成核反应的进行,核心部分悬挂双键的位阻效应越来越大,其被碳-卤末端引发聚合的难度也不断增大。由此不仅阻碍了支化大分子间的偶合生成更高分子量的支化聚合物,同时也不利于线性臂引发这些处于核心部分的悬挂双键,从而导致线性臂残留。

表 1 是聚合物 TD-SEC 分析结果。其中 g' 和 g 为 Zimm 相对支化因子,分别为相同分子量下支化聚合物与线型聚合物特性粘度 $[\eta]$ 和均方回转半径 R_g^2 的比值, $g' = [\eta]_{\text{branched}} / [\eta]_{\text{linear}}$, $g = \langle R_g^2 \rangle_{\text{branched}} / \langle R_g^2 \rangle_{\text{linear}}$ 。 ϵ 则是由 Zimm 相对支化因子 g' 和 g 关联的表征聚合物支化结构的因子, $g' = g^\epsilon$ ^[5,6]。Burchard 得到了理论研究结果: 在 θ 溶剂中,星形聚合物的 ϵ 值为 0.5,而在良溶剂中则为 0.6~0.8; 而无规支化聚

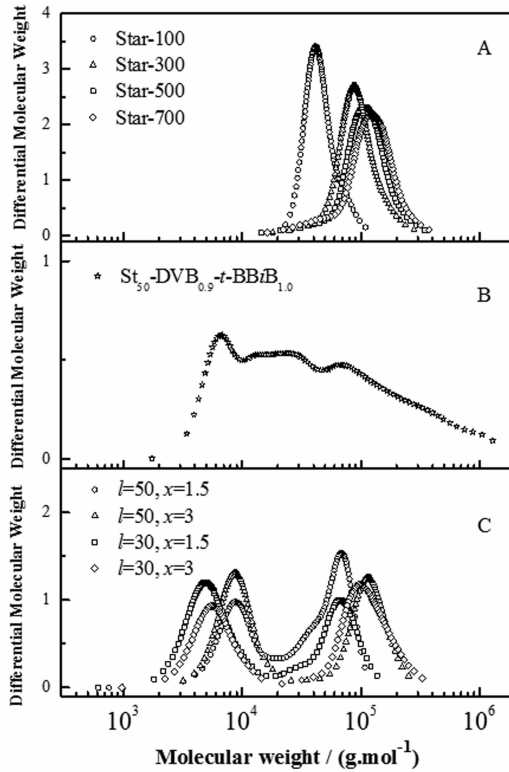


图 1 SEC 测试所得不同支化聚合物的分子量分布曲线

C: 用先臂后核法合成聚合物的分子量分布曲线, $[St]_0/[DVB]_0/[t-BBiB]_0/[CuBr]_0/[Bpy]_0 = l/x/1/1/2$

Figure 1 Curves of the differential molecular weight distributions of the different branched polymers determined by SEC

C: the polymers synthesized using the arm-first method, $[St]_0/[DVB]_0/[t-BBiB]_0/[CuBr]_0/[Bpy]_0 = l/x/1/1/2$

聚合物的 ϵ 值则大于 1^[5,6]。由表 1 数据可以看出, 四臂星形聚合物以及“先臂后核”法合成的支化聚合物的 ϵ 值均小于 1, 证明是星状支化聚合物。而以二乙烯苯为支化单体合成的支化聚合物的 g 大于 1, 这可能是聚合物分子量分布过宽导致的测试误差。Burchard 等认为支化使 g 下降, 而多分散性使 g 上升; 对于结构确定的星状支化聚合物或者是单分散性的无规支化聚合物, g 一般都小于 1, 但是对于多分散性的低支化程度的无规支化聚合物, 其 g 则可能大于 1^[5,17]。

表 1 三检测体积排除色谱法分析支化聚合物的结果

Table 1 Summary of the TD-SEC analysis results of the branched polymers

聚合物	Conv. _{St} / (%)	$M_{n, SEC}^a / (g \cdot mol^{-1})$	$M_{w, SEC}^b / (g \cdot mol^{-1})$	$M_{w, MALLS}^c / (g \cdot mol^{-1})$	PDI ^d	g'	g	ϵ	N_{arm}^e
Star-100	90.67	42,000	47,300	56,100	1.13	0.926	0.231	0.05	4.0
Star-300	93.50	77,000	98,900	121,100	1.28	0.815	0.428	0.24	4.0
Star-500	79.80	82,500	118,000	157,400	1.43	0.898	0.589	0.20	4.0
Star-700	76.40	88,900	129,300	175,300	1.45	0.910	0.649	0.22	4.0
St ₅₀ -DVB _{0.9} -t-BBiB _{1.0}	91.51	16,800	130,600	553,000	7.76	0.450	4.915	—	—
$l=30, x=1.5$	99.86 ^f	7,500	31,700	131,500	4.24	0.246	0.218	0.92	22.7
$l=30, x=3$	99.17 ^f	11,300	73,800	391,000	6.52	0.121	0.106	0.94	63.6
$l=50, x=1.5$	98.62 ^f	15,500	38,600	65,900	2.49	0.401	0.150	0.48	8.0
$l=50, x=3$	99.11 ^f	14,100	64,100	247,400	4.53	0.149	0.071	0.72	28.7

^a 由 SEC 测得的聚合物的相对数均分子量; ^b 由 SEC 测得的聚合物的相对重均分子量; ^c 经十八角激光光散射 (MALLS) 测得的聚合物的绝对重均分子量; ^d 由 SEC 测得的聚合物分子量多分散性指数; ^e 每个星状分子臂数的平均值 ($N_{arm} = M_{w, MALLS}(\text{Star}) \times \text{arm}_{wt} \% / M_{w, MALLS}(\text{PolySt})$)^[9]; ^f 加入 DVB 后的苯乙烯转化率。

表 1 中 ϵ 值是一个平均值,更为准确的表征应该是支化结构参数 ϵ 随分子量的变化关系。图 2 是合成得到的几种支化聚合物 ϵ 值与分子量的关系。以二乙烯苯为支化单体合成的支化聚合物的 ϵ 值不仅大于 1,而且随分子量增大不断下降,表明其确为无规支化结构。以多官能度引发剂 4BrBu 合成的星形聚合物的 ϵ 不但小于 1,而且相对恒定,并不随分子量的增加表现出明显的变化,由此也可以得出结论:由多官能度引发剂合成的结构明确的星形聚合物,其 ϵ 值 < 1 ,而且与分子量无关。然而,“先臂后核”方法合成的支化聚合物的 ϵ - $M_{w, \text{MALLS}}$ 曲线在低分子量区间的 ϵ 值大于 1,表现出对分子量的依赖性,这可能是由过宽的聚合物分子量分布导致的结果。

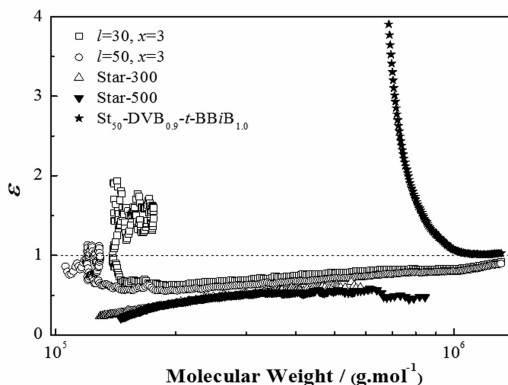


图 2 不同支化聚合物的支化结构参数 ϵ 随分子量的变化关系图

Figure 2 Variation of ϵ with molecular weight across the full molecular weight range of the different branched polymers

为了消除分子量分布对表征结果的干扰,本文对“先臂后核”方法和二乙烯苯为支化单体合成的支化聚合物进行沉降分级,分别获得窄分子量分布的组分。各组分 TD-SEC 分析结果如表 2。

表 2 三检测体积排除色谱法分析经沉降分级后所得各级分的支化聚合物的结果

Table 2 Summary of the TD-SEC analysis results of the fraction of the branched polymer after precipitation fractionation

聚合物	级分	$M_{n, \text{SEC}} / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_{w, \text{SEC}} / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_{w, \text{MALLS}} / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	PDI	g'	g	ϵ	N_{arm}
$l=50, x=3$	F-1	180,400	197,300	1,086,000	1.09	0.069	0.045	0.86	125.9
	F-2	131,300	138,700	573,100	1.06	0.105	0.053	0.77	66.4
	F-3	110,200	116,900	428,400	1.06	0.140	0.061	0.70	49.7
	F-4	107,200	111,400	358,900	1.04	0.211	0.070	0.59	41.6
$\text{St}_{50}\text{-DVB}_{0.9}\text{-}t\text{-BBiB}_{1.0}$	F-1	296,600	349,700	1,110,000	1.18	0.230	0.258	1.08	—
	F-2	194,000	220,000	547,100	1.13	0.284	0.343	1.18	—
	F-3	147,900	161,500	394,900	1.09	0.324	0.340	1.04	—
	F-4	109,600	117,600	261,000	1.07	0.385	0.444	1.17	—

由表 2 数据可看出,“先臂后核”法合成的支化聚合物沉降分级所得各组份的 ϵ 平均值为 0.6~0.8,与理论研究结果完全一致;而以二乙烯苯为支化单体合成的支化聚合物沉降分级所得各组份的 ϵ 平均值都大于 1,说明其均为无规支化结构。由此可见,对“先臂后核”方法和二乙烯苯为支化单体合成的支化聚合物进行沉降分级,获得窄分散性组份后可以消除因分子量分布过宽导致的测试误差。

图 3 和图 4 分别为“先臂后核”方法以及二乙烯苯为支化单体合成的支化聚合物沉降分级所得各组分的 ϵ - $M_{w, \text{MALLS}}$ 关系。由图 3 可知,“先臂后核”方法合成的支化聚合物沉降分级后,各组分的 ϵ 值都在 0.5~1.0 区间之内,而且不随分子量发生明显变化,与由多官能度引发剂合成的结构明确的星形聚合物 ϵ 值相似,表明“先臂后核”方法合成的支化聚合物为星状结构。而图 4 中以二乙烯苯为支化单体合成的支化聚合物沉降分级所得各组份的 ϵ 值均随分子量增加而不断减小,且其值均大于 1,说明以二乙烯苯为支化单体合成的支化聚合物为无规支化结构。因此,由表 2、图 3 和图 4 结果可断定,聚合物分子量分布

对表征测试结果可能产生干扰,对聚合物进行沉降分级得到窄分散性样品后,考察其支化结构参数 ϵ 随聚合物分子量的变化关系则可以确证聚合物的支化结构类型:当 $\epsilon < 1$, 而且不随分子量的变化发生明显变化时,聚合物为星状支化结构;而当 $\epsilon > 1$, 而且其值随分子量的增加逐渐减小时,聚合物为无规支化结构。

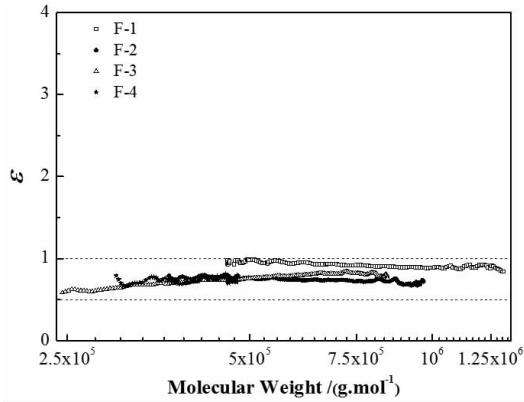


图 3 聚合物 ($l=50, x=3$) 经沉降分级所得四个级分的支化结构参数 ϵ 随分子量的变化关系图

Figure 3 Variation of ϵ with molecular weight of the four components of the polymer with $l=50, x=3$ after precipitation fractionation

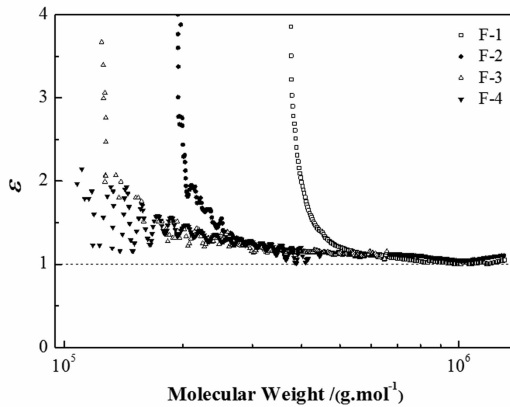


图 4 无规支化聚合物 ($St_{50}-DVB_{0.9}-t-BBiB_{1.0}$) 经沉降分级所得四个级分的支化结构参数 ϵ 随分子量的变化关系图

Figure 4 Variation of ϵ with molecular weight of the four components of randomly branched polymer with $St_{50}-DVB_{0.9}-t-BBiB_{1.0}$ after precipitation fractionation

3 结论

三检测体积排除色谱可以用来表征确认聚合物的支化结构类型:通过粘度和激光检测器分别获得聚合物粘度和均方回转半径,从而得到表征聚合物支化程度的 Zimm 相对支化因子 g' 和 g , 由 g' 和 g 关联的指数因子 $\epsilon (g' = g^\epsilon)$ 的平均值可以判断聚合物的支化结构类型;聚合物分子量分布对表征测试结果可能产生干扰,对聚合物进行沉降分级得到窄分散性样品,并考察支化结构参数 ϵ 随聚合物分子量的变化关系可以得到更为准确可靠的结构信息。当 $\epsilon < 1$, 而且不随分子量的变化发生明显变化时,聚合物为星状支化结构;而当 $\epsilon > 1$, 而且其值随分子量的增加逐渐减小时,聚合物为无规支化结构。

参考文献:

[1] Gao C, Yan D. Prog Polym Sci, 2004, 29(3): 183~275.
 [2] Gao H F, Matyjaszewski K. Prog Polym Sci, 2009, 34(4): 317~350.
 [3] Voit B I, Lederer A. Chem Rev, 2009, 109(11): 5924~5973.

- [4] 钟玲, 贺小华, 周永丰, 颜德岳, 潘才元. 高分子学报, 2007, (10): 986~992.
- [5] Burchard W. Adv Polym Sci, 1999, 143: 113~194.
- [6] Burchard W, Schmidt M, Stockmayer W H. Macromolecules, 1980, 13(5): 1265~1272.
- [7] Deng G H, Cao M, Chen Y M. Polymer, 2005, 46(15): 5698~5701.
- [8] Deng G H, Chen Y M. Macromolecules, 2004, 37(1): 18~26.
- [9] Gao H F, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2006, 39(9): 3154~3160.
- [10] Xia J H, Zhang X, Matyjaszewski K. Macromolecules, 1999, 32(13): 4482~4484.
- [11] Zhang X, Xia J H, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2000, 33(7): 2340~2345.
- [12] Gao H F, Tsarevsky N V, Matyjaszewski K. Macromolecules, 2005, 38(14): 5995~6004.
- [13] Liu P W, Landry E, Ye Z B, Joly H, Wang W J, Li B G. Macromolecules, 2011, 44(11): 4125~4139.
- [14] Baek K Y, Kamigaito M, Sawamoto M. Macromolecules, 2001, 34(22): 7629~7635.
- [15] 孙佳悦, 黄文艳, 薛小强, 蒋必彪, 翟光群, 孔立智, 陈建海, 杨扬, 张东亮. 高分子学报, 2012, (7): 749~753.
- [16] Yang H J, Jiang B B, Huang W Y, Zhang D L, Kong L Z, Chen J H, Liu C L, Gong F H, Yu Q, Yang Y. Macromolecules, 2009, 42(16): 5976~5982.
- [17] Puskas J E, Foreman E A, Santos L M D, Soyta S H. Macromol Symp, 2008, 261(1): 85~90.

Use of Triple Detection Size Exclusion Chromatography to Characterize Polymer Branching Structures

LIU Yun, HUANG Wen-yan, TIAN Wei-xin, XUE Xiao-qiang, YANG Hong-jun, JIANG Bi-biao*
(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The branched polymers with different branching structures were synthesized through atom transfer radical polymerization (ATRP) via controlling the adding method of divinylbenzene (DVB). The four-arm star polymers with different arm length were also prepared by ATRP as the reference for branching structure characterization. Triple detection size exclusion chromatography (TD-SEC) analysis showed that the exponential factor ϵ had a strong molecular weight dependence, here, ϵ ($g' = g^\epsilon$) is the branching structure parameter expressed by Zimm branching factors $g' = [\text{Intrinsic Viscosity}]_{\text{branched}} / [\text{Intrinsic Viscosity}]_{\text{linear}}$ and $g = [\text{Mean Square Radii of gyration}]_{\text{branched}} / [\text{Mean Square Radii of gyration}]_{\text{linear}}$ at the same molecular weight. The average ϵ value of star-like branched polymers was less than unity, and remained relatively constant with the change of molecular weight; while the average ϵ value of randomly branched polymers was larger than unity, and decreased gradually with increased molecular weight. Therefore, the polymer branching structure can be characterized using TD-SEC.

Key words: Branching structure; Triple detection size exclusion chromatography; Zimm branching factor; Randomly branched polymer; Star-like branched polymer