

薄层色谱法测定聚氧乙烯分子量分布

洪清水 黄基钊 王民法 王惠环

(厦门大学化学系)

薄层色谱法(TLC)在研究高聚物的分子量分布、共聚物组成、立体异构等已成为一种简便的方法^[1-5]。关于聚氧乙烯(PEO)的分子量分布的测定, Otsuka^[6]曾报道用乙二醇:甲醇=80:20的混合展开剂的薄层色谱法。但是, 含乙二醇量较大的展开剂在硅胶薄层上移动很慢, 上升10厘米左右需要4个多小时。在我们实验条件下(吸附剂, 硅胶-G; 展开剂, 甲醇: 氯仿: 水=21:2:2), 分析一个样品只需1小时左右, 能得到满意的结果。

实 验 部 分

1. 仪器和试剂

(1) 仪器: 连续薄层色谱展开仪(上海玻璃仪器二厂); 厚度为0.25毫米的涂布器; 10微升注射器(上海注射器三厂); XHG-7801扫描仪。

(2) 试剂: PEO标准样品(表1所示); 硅胶-G(上海荧光化学厂, 含硫酸钙13%, pH~7, 粒度小于260筛孔); 1%碘甲醇溶液; 甲醇、氯仿等皆是分析纯试剂。

表1 PEO标准级分所对应的分子量(MW)

PEO级分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MW × 10 ⁻⁴	4	8	10	20	30	40	50	60	120	200

2. 实验内容

(1) 硅胶薄层板的制备: 取硅胶-G4克, 加入8.5毫升水, 迅速搅拌成泥浆状, 倾入涂布器中, 均匀地涂在两块10×20平方厘米的洁净玻璃板上, 凉干后置于105℃的烘箱中活化1小时, 然后存放在干燥箱中备用。

(2) 一般步骤: 用10微升注射器吸取PEO氯仿溶液(浓度通常是3微克/微升)点注在活化过的硅胶薄层板距离下端2厘米处, 相邻点的距离为1.2厘米, 原点的扩散直径小于2毫米。展开时温度控制在25℃。经50分钟左右, 溶剂前沿距离原点可达12厘米。取出薄层板, 以1%碘甲醇溶液显色, 用扫描仪记录各斑点的光电流(I)。准确测量原点到斑点中心以及溶剂前沿的距离, 计算对应的 R_f 值。

(3) 展开剂的选择试验: 在相同的条件下, 点注每种标准样品溶液在一些硅胶板上, 分别用不同组成的展开剂进行展开。从一系列的实验中, 我们已选择一种测定PEO分子量分布的

本文1978年6月4日收到, 1981年4月10日收到修改稿。

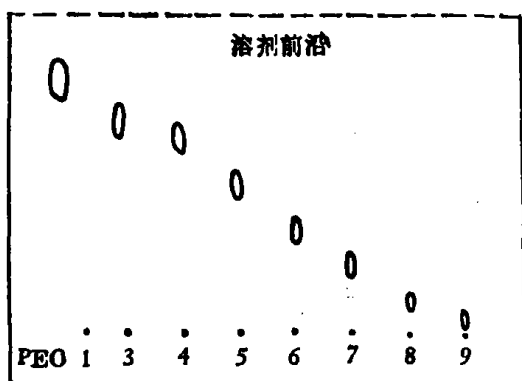


图 1

展开剂, 甲醇: 氯仿: 水 = 21: 2: 2, 总量 25 毫升

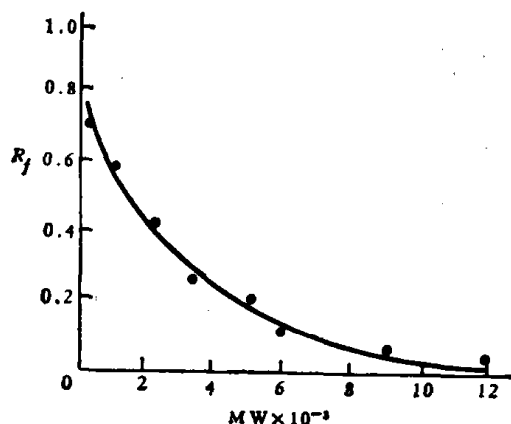


图 2

展开剂, 并测定了一些展开剂在硅胶板上移动的速度。其代表性的色谱图见图 1。由图 1 计算每一标准级分的 R_f 值并绘制它对 MW 的关系曲线(图 2)。

(4) 斑点光电流和点样量关系试验: 一系列不同浓度的 PEO-4 样品溶液点注在一块硅胶板上, 进行展开, 显色后, 测定各斑点的光电流。所得数据列于表 2。除此, 也用其他级分的

表 2 PEO-4 点样量与对应光电流

点样量(微克)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
光电流(微安)	18.6	33.0	54.0	64.5	82.5	99.6	117.0	133.5	154.5	173.4	192.0	208.5

表 3 5 微升混合标准样品溶液中各级分的含量

PEO 级分	1	3	4	5	6	7	8
$MW \times 10^{-3}$	4	10	20	30	40	50	60
级分重量(微克)	1.0	2.0	5.0	8.0	5.0	2.0	1.0
重量分数	0.041	0.084	0.21	0.33	0.21	0.084	0.041

表 4 混合标准样品展开后测得各色谱级分的数据

色谱级分	1	2	3	4	5	6	7
R_f	0.70	0.59	0.48	0.37	0.26	0.15	0.04
光电流(I 微安)	10.5	21.6	49.5	81.6	43.8	20.4	9.0
$MW \times 10^{-3}$	4	8	14	23	34	44	60
级分重量(微克)	1.2	2.6	5.6	7.4	4.8	2.4	0.8
重量分数	0.047	0.11	0.23	0.30	0.19	0.096	0.032

样品进行试验。光电流(I)对点样量(W)的关系见图 3。

(5) 准确度试验: 将组成如表 3 所示的混合标准溶液点注 5 微升于硅胶板原点线中间, 两旁点注一些单一标准溶液作参考, 以确定本方法测定 PEO 分子量的可靠性。为了和表 3 的数据比较, 调节扫描仪狭缝的宽度, 将色谱带沿 R_f 方向分成 7 等分, 由每等分的中点求得对应的 R_{f1} 、 R_{f2} 、 R_{f3} ... R_{f7} ; 而扫描相对应等分的光电流为 I_1 、 I_2 、 I_3 ... I_7 。由 R_f 对 MW 的

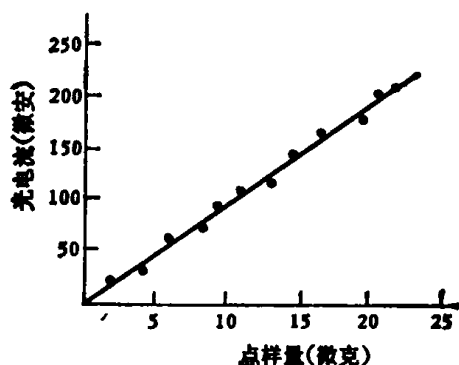


图 3

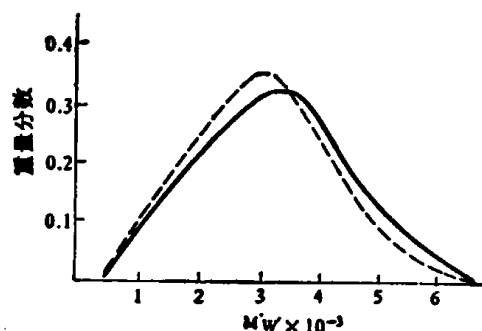


图 4 PEO 分子量分布曲线

曲线(图 2)求得对应的分子量为 $M_1, M_2, M_3 \cdots M_7$ 。再由 I 对 W 的曲线(图 3)求得对应的级分重量为 $W_1, W_2, W_3 \cdots W_7$ 。所得各项数据列于表 4。将表 3、4 的重量分数对分子量分别作图,得分子量分布曲线(见图 4)。其中实线为原始组成绘制的分子量分布曲线,虚线为 TLC 所得的分子量分布曲线。

结 果 和 讨 论

(1) 以硅胶-G 为吸附剂,用组成为甲醇:氯仿:水=21:2:2 的展开剂,从展开到显色,在 1 小时左右就能获得分子量分布谱图,而其分子量分布曲线与原始组成的很相近(图 4),因此可作为分析 PEO 的一种快速方法。

(2) 当展开剂的组成为甲醇:氯仿:水=18:5:2 时,各级分的 R_f 值都一样 (0.72—0.75),所以可作为鉴定 PEO 的一种有效方法。

(3) 分子量小的 PEO 样品展开后斑点较大而颜色较浅,分子量大的相反。但无论如何,其光电流只与 PEO 的含量有关(图 3 及表 2)。

(4) 多分散性的 PEO 能展开分离是由它的结构和实验条件所决定的。每个 PEO 分子都有很多醚键和一些羟基。羟基容易与活性硅胶形成氢键而使 PEO 被牢牢地吸附着;醚键越多,即分子量越大而溶解度降低。实验条件主要是吸附剂、展开剂、展开方式等。当用硅胶-G 为吸附剂时,随着展开剂组成的改变, R_f 值将跟着改变。纯的氯仿本来是 PEO 的良好溶剂,但它形成氢键的能力很差,所以不能把 PEO 从硅胶中解吸出来。当加入一定量的甲醇后,PEO 移动较快, R_f 值急增,甚至为 1。这是因为甲醇是极性溶剂又容易与硅胶形成氢键,因此能将 PEO 从硅胶中解吸出来。加入水的目的是为了提提高展开剂的极性,它又极易和硅胶形成氢键,当量少时并不致于影响展开剂对 PEO 的溶解能力。

参 考 文 献

- [1] Kamiyama, F., Matsuda, H. & Inagaki, H., *Polymer J.*, 1(1970), 518.
- [2] Belenkii, B. G. & Gankina, E. S., *J. Chromatog.*, 141(1977), 13.
- [3] Inagaki, H. & Kamiyama, F., *Macromol.*, 6(1973), 107.
- [4] 朱善农、姚海文, 化学通报, 1975, 2:117.
- [5] 洪清水、王惠环, 高分子通讯, 1981, 1:68.
- [6] Otocka, E. P. & Hellman, M. Y., *Macromol.*, 3(1970), 362.