

经验交流

陶瓷先驱体——含钛聚碳硅烷 凝胶渗透色谱校准方程研究*

彭 平

(国防科学技术大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

提 要 采用以气相渗透法测定了数均分子量的宽分布含钛聚碳硅烷作标样,通过计算机辅助建立了具有较低分子量和较高支化度的陶瓷先驱体聚合物——含钛聚碳硅烷的凝胶渗透色谱校准方程 $\ln M = 20.9 - 0.843T$ 。将这一方程应用于实际样品分析时,测定的数均分子量值与气相渗透法测定结果基本一致,偏差绝对值小于 8.0%。钛的引入使其与聚碳硅烷本体的校准方程相差很大。

关键词 陶瓷先驱体,含钛聚碳硅烷,凝胶渗透色谱,校准方程

分类号 O658/TQ31

1 前言

用含硅、碳、氮、硼元素的有机物作先驱体制造陶瓷材料是近十年来迅速发展起来的新型学科。它改变了传统上仅以无机物作陶瓷原料的局面,并因有机产品的多品种性而使合成具有既定结构和组成的新型陶瓷材料成为可能,同时也使高分子科学扩展了一个以陶瓷先驱体聚合物为研究对象的新领域。该类物质[含钛聚碳硅烷(PTC)即是其中之一]结构特殊,常具有较低的分子量和很高的支化程度,不适于用普通标定法建立凝胶渗透色谱(GPC)校准方程^[1-3],当用沉淀分级制备 PTC 窄分布样品时,它又易水解,因而也难以采用窄分布标样校正法。传统的宽分布标样校正法常需采用已知数均及重均分子量的标样,而 PTC 一般具有较小的重均分子量,不易用光散射法直接测得,因而也不宜采用。文献[4]曾提出一种新的仅需几个已知数均分子量的宽分布标样即可建立物质 GPC 校准方程的计算方法,理论模拟获得成功。本文将该法实际应用于 GPC 样品的 GPC 校准方程的确定,取得了令人满意的结果。

2 基本原理^[4]

将某物质(编号为 j)的 GPC 谱图划分为 m 个等分片,若 T_i 时刻所对应的分子量和相应的重量、面积计数分别为 M_{ij} , W_{ij} 和 A_{ij} , 则依数均分子量定义有:

$$(\bar{M}_n)_j = \frac{\sum_{i=1}^m W_{ij}}{\sum_{i=1}^m (W_{ij}/M_{ij})} \quad (i, j \text{ 为正整数})$$

$$\text{即} \quad (\bar{M}_n)_j = \frac{\sum_{i=1}^m A_{ij}}{\sum_{i=1}^m (A_{ij}/M_{ij})} \quad (1)$$

又设 GPC 校准方程为: $\ln M_{ij} = A - BT_{ij}$

$$\text{即} \quad M_{ij} = e^{A-BT_{ij}} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1)并整理得

$$(\bar{M}_n)_j = \left[e^{-A} \sum_{i=1}^m \left| \frac{A_{ij}}{\sum_{i=1}^m A_{ij}} \times e^{BT_{ij}} \right| \right]^{-1}$$

当已知几个标样的数均分子量时,由其 GPC 谱图峰保留时间可近似拟合工作方程式(2)中初始值 A_0 和 B_0 , 并设:

$$A = A_0 + a, \quad B = B_0 + b$$

将 $(M_n)_j$ 按泰勒级数一阶近似展开有

$$(\bar{M}_n)_j \cong (\bar{M}_n)_j \Big|_{\substack{A=A_0 \\ B=B_0}} + \frac{\partial (\bar{M}_n)_j}{\partial A} \Big|_{\substack{A=A_0 \\ B=B_0}} \times$$

$$a + \frac{\partial (\bar{M}_n)_j}{\partial B} \Big|_{\substack{A=A_0 \\ B=B_0}} \times b$$

$$\text{即} \quad \frac{\partial (\bar{M}_n)_j}{\partial A} \Big|_{\substack{A=A_0 \\ B=B_0}} \times a + \frac{\partial (\bar{M}_n)_j}{\partial B} \Big|_{\substack{A=A_0 \\ B=B_0}} \times b \cong$$

$$(\bar{M}_n)_{j(\text{Known})} - (\bar{M}_n)_j \Big|_{\substack{A=A_0 \\ B=B_0}(\text{Cal})} \quad (3)$$

对式(3)进行多元线性最小二乘拟合,解正规方程组,借助计算机通过若干次循环,便可求得具有足够精度的 A 和 B 值,从而得到 GPC 校准方程。

3 实验部分

3.1 主要仪器及试剂

Waters ALC/GPC-244, 401 示差折光检测器,

* 本文收稿日期:1997-05-24, 修回日期:1997-09-14

510 泵, U6K 进样阀, 730 数据处理机; ULTRAST-YRAGEL 500A 及 1 000A 两柱串联 (7.8mm × 30cm × 2), 配预柱过滤器使用; CORONA 114 气相渗透分子量测定仪(VPO); IBM-PC-486 计算机。

联苯甲酰(进口分装, 日本), 用于标定 VPO; 甲苯(AR 级, 广州医药站化学试剂公司), 用作 GPC 流动相(经 0.5μm 滤膜过滤); 由二甲基二氯硅烷与金属钠在二甲苯中按伍尔兹反应脱氯缩合得聚二甲基硅烷, 再将其裂解所产生的低分子物质与不同比例的钛酸丁酯反应得到不同分子量的 PTC 样品^[5]。

3.2 实验方法

3.2.1 PTC 试样的归一化 GPC 谱图

将 10 个不同条件下合成的 PTC 分别配制成 3 ~ 4g/L 甲苯溶液, 以 0.5μm 滤膜抽滤, 选择合适的色谱分离条件为: 柱温 40℃, 流速 1.0mL/min, 检测器衰减为 4×, 柱前压力为 7MPa。10 个试样的归一化 GPC 谱图见图 1。

3.2.2 宽分布标样数均分子量的测定

由图 1 可见, 不同工艺条件下制备的 10 个样品的分子量分布范围相差不大, 所以要选择分子量分布能覆盖整个待测试样品分子量分布范围的标样比较容易^[4]。对线性工作方程, 至少需选择 3 个样品。本文以 3, 4, 6 号样品作 GPC 标样。

用联苯甲酰标定 VPO 仪, 配制不同浓度的 GPC 标样甲苯溶液, 用直线外推法求出 3, 4, 6 号样品的

数均分子量分别为 1.51×10^3 , 1.06×10^3 , 1.22×10^3 。

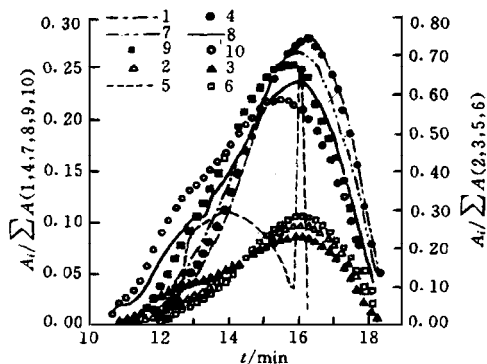


图 1 样品的归一化 GPC 谱图

Fig. 1 Normalized GPC chromatogram of samples

3.2.3 PTC 校准方程的确定及样品测定结果

将以上 3 个 GPC 标样所对应的面积归一化数值及数均分子量值分别输入计算机, 运行 FORTRAN 源程序, 则由它们的峰值保留时间及相应数均分子量代入式(2)所拟合的初始值 $A_0 = 21.5$, $B_0 = 0.893$, 对应相关系数为 -0.99。经 28 次迭代后, A 和 B 值趋于稳定, 得 $A = 20.9$, $B = 0.843$, 即 GPC 校准方程为 $\ln M = 20.9 - 0.843T$ 。将这一方程输入 730 数据处理机, 便可直接计算图 1 中各试样数均分子量, 结果见表 1。

表 1 数均分子量计算结果

Table 1 Results of the determination of number-average molecular weights

PTC 试样编号 No. of PTC sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$M_n(\text{GPC}_{\text{Cal}}) \times 10^{-3}$	1.08	1.26	1.58	1.12	1.35	1.22	1.21	1.53	1.42	2.15
$M_n(\text{VPO}_{\text{Exp}}) \times 10^{-3}^*$	1.01	1.17	1.51	1.06	1.38	1.22	1.14	1.67	1.46	2.21
相对偏差 Relative deviation (%)**	7.0	7.5	4.4	5.6	-1.8	0.0	5.6	-7.9	-3.0	-2.6

* 与标样的 VPO 测定方法相同(The method for the determination of number-average molecular weights of samples by VPO is the same as that of the standards).

** 相对偏差 (relative deviation) = $\frac{M_n(\text{GPC}_{\text{Cal}}) - M_n(\text{VPO}_{\text{Exp}})}{M_n(\text{VPO}_{\text{Exp}})} \times 100\%$ 。

4 讨论

(1) 将本文只用三个标样所建立的含钛聚碳硅烷的 GPC 校准方程实际应用于样品测定时, 结果与 VPO 法测定值基本一致, 测定偏差绝对值 < 8.0%。该法准确性主要取决于两个方面:

① 标样数均分子量的准确测定 用 VPO 测定 M_n 值, 当 $M_n < 2000$ 时, 准确度较高, 因此可将不

同分子量的样品混合以调整标样的 M_n , 使之处在最佳测定范围以内。这样还可拓宽标定曲线范围, 因而该法具有标样易于获得的优点。

② GPC 积分条件的选择 本法是将 GPC 谱图按离散型归一化的, 因此谱图高度值与离散点位置有关, 故标样与试样必须在同一时刻开始划分等分片, 且片宽相等。在 VPO 测定误差内, 一般离散点

在 30 个左右即可满足要求。

(2) 本法将含钛聚碳硅烷体系按“黑箱”方式处理,只要假定的校准方程成立,在正确的实验条件下即可取得良好结果,不受聚合物类型影响。对结构特殊的陶瓷先驱体聚合物有较强的适应性。

(3) 在陶瓷材料的系列化研究中,为了赋予陶瓷材料新的性能,通常在陶瓷先驱体中引入某种金属,此时即使金属含量很少,但经其改性的先驱体分子形态与原本体聚合物相比,通常也会发生很大的改变,使本体聚合物的 GPC 方程失去通用性。如文献[4]曾采用聚碳硅烷样品进行理论模拟以验证计算方法的可行性,所得的 GPC 校准方程与本文 PTC 的结果相比差别很大(见图 2)。显然,两种先驱体的表观分子量相同时,PTC 的保留时间较大,说明其支化程度较高,且这种差别随着分子量的减小而逐渐消失,其原因可能是由于 PTC 中仍有残留的未反应小分子聚碳硅烷。

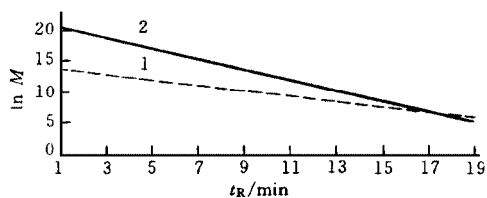


图 2 聚碳硅烷(PC)与含钛聚碳硅烷 GPC 校准方程比较
Fig. 2 The comparison of the calibration equation between the polycarbosilane(PC) and the polytitanocarbosilane
1. PC, 2. PTC.

参 考 文 献

- 1 刘心慰,陈 来. 宇航材料工艺,1989(6): 20~ 24
- 2 陆 逸,李效东. 宇航材料工艺,1989(6): 54~ 59
- 3 Wynne K J, Rice R W. Ann Rev Mater Sci, 1984, 14: 397~ 412
- 4 彭 平,刘心慰. 色谱,1990, 8(5): 292~ 296
- 5 冯春祥,宋永才,林 伟等. 高技术通讯,1992(1): 37 ~ 41

Study on the Calibration Equation of Gel Permeation Chromatography of Preceramic Polymer— Polytitanocarbosilane

Peng Ping

(Department of Material Engineering and Applied Chemistry,
National University of Defense Technology, Changsha, 410073)

Abstract By using three broad distribution standards of polytitanocarbosilane whose number-average molecular weights are determined by VPO, the calibration equation of gel permeation chromatography (GPC) of the preceramic polymer-polytitanocarbosilane (PTC) which generally has low average molecular weight and high branching degree was established as follows: $\ln M = 20.9 - 0.843T$. The calculated number-average molecular weights of samples are in good agreement with those determined by VPO. The relative deviations are below 8%. Due to the introduction of titanium element, the GPC equation of PTC has made much difference from that of polycarbosilane.

Key words preceramic polymer, polytitanocarbosilane, gel permeation chromatography, calibration equation

《仪器分析试剂》手册征购

由周良模、商振华、万邦和等教授编著的《现代化学试剂手册·第六分册 仪器分析试剂》(16开精装本)已于1998年1月由化学工业出版社正式出版发行。全书共分气相色谱试剂、高效液相色谱试剂、平面色谱试剂、色谱衍生化试剂、光谱分析试剂、波谱分析试剂、电化学分析试剂等九章890页,约150万字。分别介绍了1300种试剂的名称、结构式、理化性质及参数、制备方法和用途等。附有中、英文名称索引,是从事仪器分析和试剂研制人员必不可少的工具书。每册定价98元,另加挂号邮寄费12元,共计110元(开具正式报销发票)。欲购者请速将书款寄至大连市中山路161号中国科学院大连化学物理研究所商振华处(邮编116011),款到后即寄书和发票。