

Preparation of Monodispersed PMAA for GPC Calibration Standards by Two-Step Hydrolysis

Liping Guo, Dan Xu, Xiaodi Du, Anfu Zhang, Jiaheng Lei*

Department of Chemistry, Wuhan University of Technology, Wuhan
Email: *yhx2000@263.net

Received: Nov. 16th, 2011; revised: Dec. 3rd, 2011; accepted: Dec. 27th, 2011

Abstract: Hydrolyzed monodisperse polymethyl methacrylate for GPC calibration standards by two-step hydrolysis, the degree of hydrolysis reached 99% measured by nuclear magnetic resonance analysis (NMR). The obtained monodisperse polymethylacrylic acid-Na transformed to polymethylacrylic acid by acidification. The polymethylacrylic acid with phosphate buffer solution as mobile phase, used PL aquagel-OH mixed-H columns in series, GPC figures had symmetrical peak shape, narrow half-peak, dispersity were all less than 1.3. Viscosity average molecular weight (M_{η}) of polymethylacrylic acid calculated by hydrolysis formula compared to the actual results measured by viscosity measuring method (M_{η}), the average relative error were less than 10%, which indicated the hydrolysis did not effect on the degree of polymerization of the main chain. Therefore, we can calculate molecular weight of polymethylacrylic acid from the corresponding molecular weight of polymethyl methacrylate.

Keywords: Polymethylacrylic Acid; Polymethyl Methacrylate; GPC Calibration Standards; Gel Permeation Chromatography; Polyelectrolyte

二步水解法制备凝胶渗透色谱用聚甲基丙烯酸标样

郭丽萍, 徐丹, 杜小弟, 张安富, 雷家珩*

武汉理工大学理学院化学系, 武汉
Email: *yhx2000@263.net

收稿日期: 2011年11月16日; 修回日期: 2011年12月3日; 录用日期: 2011年12月27日

摘要: 采用二步水解法水解单分散 GPC 用聚甲基丙烯酸甲酯标样, 核磁共振测得其水解率达 99%, 制得的聚甲基丙烯酸钠经酸化析出后得到聚甲基丙烯酸标样。该聚甲基丙烯酸标样以磷酸盐缓冲水溶液为流动相, 采用 PLaquagel-OH mixed-H 柱串联测得的 GPC 色谱峰峰形对称, 半峰宽窄, 分散系数均小于 1.3, 具有很好的单分散性。粘度法测得其 M_{η} 与通过聚甲基丙烯酸甲酯标样参数计算得到的 M_{η} 平均相对误差小于 10%, 表明水解对聚甲基丙烯酸甲酯主链的聚合度无明显影响。因此, 可以用聚甲基丙烯酸甲酯标样的分子量计算得到相应聚甲基丙烯酸标样的分子量。

关键词: 聚甲基丙烯酸; 聚甲基丙烯酸甲酯; GPC 标准样品; 凝胶渗透色谱; 聚电解质

1. 引言

聚电解质在工业水处理、石油开采、混凝土工程

以及医学领域等有着广泛的应用^[1-4]。在聚电解质的合成与性能研究中, GPC 已被广泛的用于分子量的测定, 但为了减少非体积效应^[5]以及分子形态差异带来的误差, 需要有相应的聚电解质标样进行校正。本课题组已经在聚丙烯酸标样的制备与应用方面开展了

*通讯作者。雷家珩(1957-), 男, 教授, 研究方向为精细合成化学、分析化学; 电话: 027-87756662, Email: yhx2000@263.net。

一定的工作,在聚甲基丙烯酸减水剂的研究方面,对聚甲基丙烯酸的标样提出了需求。

由于单分散的聚甲基丙烯酸酯已经可以通过阴离子聚合或活性自由基聚合的方法较简便的制得^[6],而甲基丙烯酸的活性聚合尚难以大量实现,因此目前制备单分散的聚甲基丙烯酸(PMAA)通常使用酯基保护法^[7],即先制备单分散的聚甲基丙烯酸酯,再对酯基进行水解。在这一方法中,将聚合物分子上的酯基进行定量水解是关键步骤,早在1992年 John Mykityuk^[8]以聚甲基丙烯酸卞酯为前驱体,通过 Pt/C 加氢的方法将酯基转化为羧基,该方法水解完全且条件较温和,但其前驱体聚甲基丙烯酸卞酯的制备较困难,不易获得。1996年 Seigou K^[9]等人提出了通过阴离子聚合制备聚甲基丙烯酸叔丁酯然后水解得到聚甲基丙烯酸(PMAA)的方法,其前驱体单分散聚甲基丙烯酸叔丁酯的合成相对较容易,但仍然只能在实验室少量制备,商品试剂尚不多见。目前单分散聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的制备问题已经较好的解决,单分散的 PMMA 标样作为商品试剂较容易购买且种类齐全,因此通过 PMMA 水解制备聚甲基丙烯酸应是更为合适的,但 PMMA 水解较为困难,为使其水解完全,需在冠醚催化剂作用下反应很长时间^[10],为解决 PMMA 水解困难这一问题,本文提出分别在二氧六环和水中进行两步水解的方法,不使用有毒的冠醚催化剂也能在较短的时间内使 PMMA 水解完全。使用该方法可简便迅速的将 PMMA 定量转化为 PMAA,从而提供了一种通过商品 PMMA 标样制备 PMAA 标样的准确有效方法。

2. 实验

2.1. 试剂与仪器

所用试剂均为分析纯,聚甲基丙烯酸甲酯标样购于英国 Polymer Lab(安捷伦公司),分子量列于表 1。乌氏毛细管粘度计,内径为 0.6 mm,粘度计常数为 $0.006861 \text{ mm}^2 \cdot \text{S}^2$ 。凝胶渗透色谱分析采用美国安捷伦 1100 色谱系统。核磁共振分析(NMR)使用美国 Varian 公司的 Inova 600 核磁共振仪。

2.2. PMMA 的水解与分离

先将 PMMA 配成 10%(质量分数)的二氧六环溶

液,加入饱和 KOH 甲醇溶液($n_{\text{碱}}/n_{\text{酯}} = 2/1$), 120°C 下回流 24 h,旋蒸除去溶剂,再加入与原二氧六环溶液等体积的 1 mol/L NaOH 水溶液继续回流 24 h,反应完后加入过量甲醇(水溶液体积的 3 倍)沉淀出聚甲基丙烯酸钠(PMAA-Na),在 60°C 下真空干燥,用核磁共振测定水解率。上述水解过程都在氮气保护下进行。

将上述制得的 PMAA-Na 配置成 10% (质量分数)水溶液,加入等体积的浓盐酸,使 PMAA 沉淀,过滤并用 1 mol/L HCl 溶液洗涤 2 次,在 60°C 下真空干燥,即得 PMMA 标样。

2.3. 水解率的测定

水解过程中每隔一段时间取样,真空干燥后进行核磁共振测定,水溶性试样的溶剂为 D_2O ,非水溶性试样溶剂为 DCCl_3 。通过甲氧基上 H 的峰面积比甲基上 H 的峰面积计算水解率。

2.4. PMAA 标样的纯度测定

称取一定量 PMAA 标样,定量加入过量的 NaOH 标准溶液,然后用 HCl 标准溶液返滴定过量的 NaOH,从而计算 PMAA 的纯度。

2.5. PMAA 标样的粘均分子量测量

将 PMMA 配制成 0.1 mol/L 的甲醇溶液,通过乌氏毛细管粘度计测定其特性粘数 $[\eta]$,测定温度为 $26.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$,按浓度稀释外推法处理数据。粘均分子量 M_η 依据 Mark-Houwink 方程计算,根据文献^[11], $k = 0.242 \text{ mL/g}$, $\alpha = 0.51$ 。

Table 1. The molecular weight of PMMA standard samples
表 1. 聚甲基丙烯酸甲酯标样的分子量

Sample No.	M_w	M_n	M_p
1	8.80×10^2	6.96×10^2	8.75×10^2
2	2.70×10^3	2.50×10^3	2.71×10^3
3	1.07×10^4	1.03×10^4	1.09×10^4
4	6.22×10^4	6.10×10^4	6.30×10^4
5	2.98×10^5	2.93×10^5	2.99×10^5
6	1.58×10^6	1.47×10^6	1.68×10^6

2.6. GPC 分析

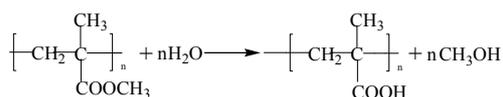
PMMA 的 GPC 条件: PLgel mixed-C (7.8 mm × 300 mm, 5 μm)GPC 柱, RID 检测器, 流动相为四氢呋喃, 流速 1.0 mL·min⁻¹, 柱温 25.0℃, 样品浓度为 10 g·L⁻¹(THF 为溶剂), 进样量 50 μL。

水解后试样的 GPC 条件^[12]: PL AQUAGEL-OH mixed-M GPC 柱(7.5 mm × 300 mm, 8 μm, 双柱串联), RID 检测器, 流动相为 0.100 mol/L 磷酸盐缓冲液(pH = 6.86), 流速为 1.0 mL/min, 柱温为 25℃。样品浓度为 1.0 g·L⁻¹(流动相为溶剂), 进样量 50 μL。

3. 结果与讨论

3.1. PMMA 的水解条件

PMMA 的水解方程式如下:



PMMA 不溶于水, 若以强碱的水溶液进行水解则为两相反应, 水解十分缓慢, 实验表明, 直接在 KOH 水溶液中回流 72 小时, 水解率不到 5%。为提高反应速率, 有文献^[10]报道使用冠醚作为相转移催化剂, 毒性很大。考虑到 1,4-二氧六环溶液既能溶解 PMMA, 又能与 KOH 甲醇溶液互溶, 本工作采取在二氧六环溶液中使用 KOH 甲醇溶液进行水解反应。通过 NMR 考查水解率, 未水解的 PMMA 分子中甲基的 H 和甲氧基的 H 数目相等, 其 H¹NMR 谱图中 c 和 b 的峰面积比值为 1:1(见图 1), 水解后 c 峰明显减小(图 2), 通过 c 和 b 的比例算出水解率。

图 3 为 PMMA 在有机体系中水解率随时间变化图, 结果表明反应初期水解率增长很快, 24 小时后水解率达到 93.86%, 但由于生成的 PMMA-Na 在二氧六环中溶解度较低, 当水解率较高时从体系中沉淀出来, 因此要水解完全比较困难。为了使水解反应完全, 将二氧六环中水解 24 小时的水解产物分离出来, 然后在 NaOH 水溶液中继续水解, 水解率随时间的变化见图 4。在水相中反应 24 h 后水解率达到 98% 以上, 水解趋于完全, 图 2 为 PMMA 标样二步水解后的 H¹NMR 谱图, 3.5 ppm 处甲氧基上 H 原子的峰(c 峰)基本消失。

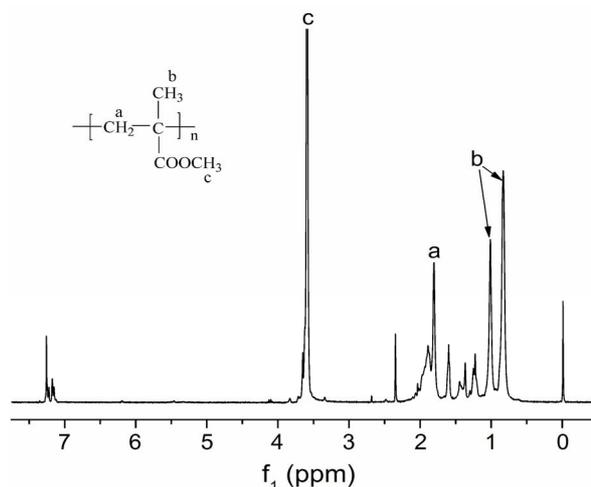


Figure 1. H¹-NMR spectrum of PMMA before hydrolysis (Solvent was CDCl₃)

图 1. 水解前 PMMA 的 H¹NMR 谱图(溶剂为氘代氯仿)

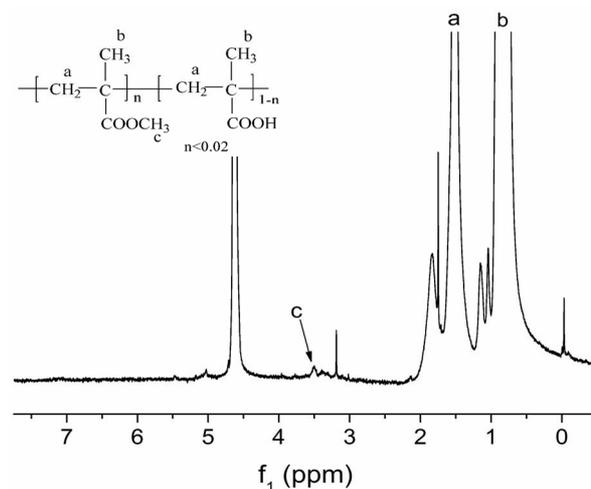


Figure 2. H¹-NMR spectrum of PMAA by two-step hydrolysis (Solvent was D₂O)

图 2. 二步水解后 PMMA 的 H¹NMR 谱图(溶剂为氘水)

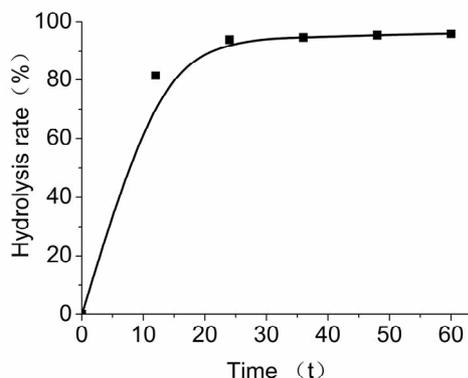


Figure 3. The degree of Hydrolysis of PMMA changes with time in organic solvents

图 3. 有机体系中 PMMA 水解率随时间变化图

3.2. PMAA 的分离

对水解后溶液进行甲醇沉淀处理得到 PMAA-Na 盐, 沉淀前后 GPC 对比见图 5, 结果表明沉淀提纯过程对聚合物的分子量无明显影响。进一步酸化并沉淀为 PMAA 后, GPC 结果如图 5, 结果表明酸化沉淀过程对聚合物的分子量也无明显影响。分离后的 PMAA 通过酸碱滴定测得其纯度为 98.6%。

3.3. PMAA 标样的定值

前面的讨论表明, PMMA 可定量转化为 PMAA, 因此可通过水解前 PMMA 的分子量计算水解后所得 PMAA 的分子量。计算公式可表达为:

$$M_{(PMAA)} = M_{(PMMA)} \times \frac{86}{100}$$

表 2 列出了 PMAA 分子量计算值, 通过粘度法对计算结果进行检验。比较结果表明两者的误差不超过 10%, 因此认为水解过程不影响 PMMA 的主链聚合度, 通过该方法定值是可靠的。

3.4. 聚甲基丙烯酸标样的 GPC 结果

由表 2 可知 PMAA 的分散系数 $M_w/M_n < 1.3$, 达到窄分布标样的要求。图 6、图 7 为水解前 PMMA 标样以及水解后 PMAA 标样的 GPC 图谱。由表 2 和图 6、图 7 可以看出, 二步法制得的 PMAA 标样分子量分

散系数小, 峰形对称, 适用于凝胶渗透色谱用标样。

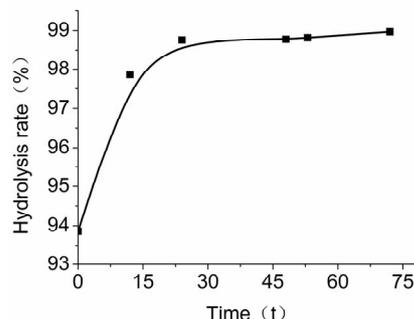


Figure 4. The degree of hydrolysis of PMMA changes with time in NaOH solution

图 4. NaOH 水溶液中 PMMA 水解率随时间变化图

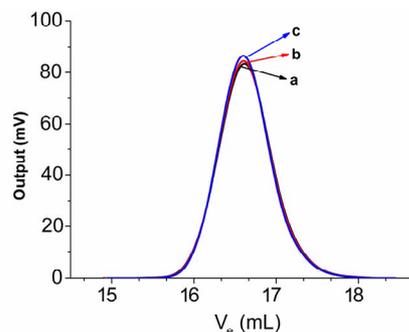


Figure 5. Comparison GPC figures of PMAA before and after separation: (a) Aqueous solution after two-step hydrolysis; (b) PMAA-Na precipitated by methanol; (c) PMAA acidified by HCl

图 5 水解前后 PMAA 的 GPC 对比图: (a) 二步水解后水溶液; (b) 加甲醇沉淀出的 PMAA-Na; (c) 经 HCl 酸化后的 PMAA

Table 2. Comparison of the calculated molecular weight of PMAA standard samples and actual measured M_n values
表 2. 不同 PMAA 标样分子量计算值与 M_n 测定值对照表

Sample No.	Actual measured M_n	The calculated molecular weight					Relative error (%)
		M_w	M_n	M_p	M_n'	M_w/M_n	
1	7.11×10^2	7.57×10^2	5.99×10^2	7.53×10^2	7.50×10^2	1.26	5.49
2	2.05×10^3	2.32×10^3	2.15×10^3	2.33×10^3	2.25×10^3	1.08	9.76
3	1.02×10^4	9.24×10^3	8.86×10^3	9.37×10^3	9.50×10^3	1.04	-6.86
4	5.10×10^4	5.35×10^4	5.25×10^4	5.41×10^4	5.51×10^4	1.02	8.04
5	2.31×10^5	2.57×10^5	2.52×10^5	2.57×10^5	2.54×10^5	1.02	9.96
6	1.56×10^6	1.36×10^6	1.26×10^6	1.44×10^6	1.44×10^6	1.08	-7.69

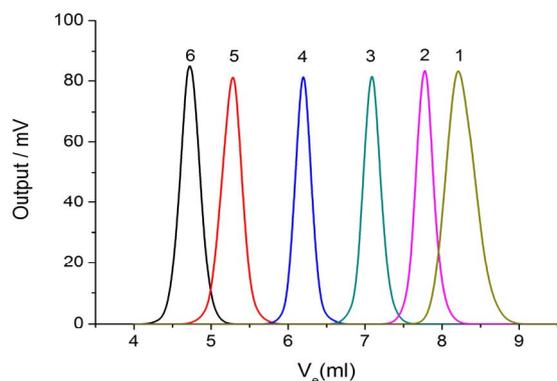


Figure 6. GPC figures of different PMMA standard samples before hydrolysis (mobile phase was tetrahydrofuran)
图 6. 水解前不同 PMMA 标样的 GPC 图谱(流动相为四氢呋喃)

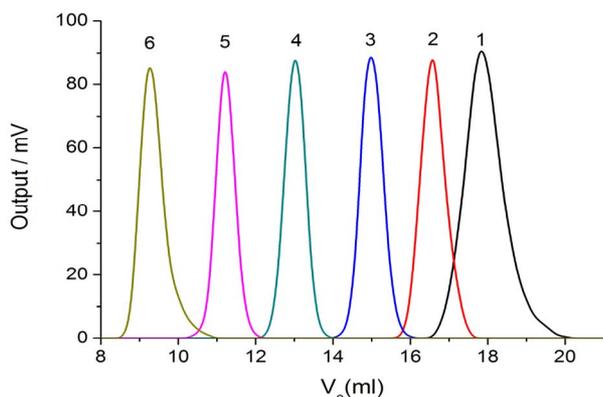


Figure 7. GPC figures of different PMAA standard samples after hydrolysis (mobile phase was phosphate buffer solution)
图 7. 水解后不同 PMAA 标样的 GPC 图谱(流动相为磷酸盐缓冲水溶液)

4. 结论

本工作通过二步水解法制得了单分散的 PMAA 标样。结果表明, 将 PMMA 配成 10% 的二氧六环溶液, 在氮气氛围保护下, 加入 KOH 甲醇溶液回流水解 24 小时, 蒸干溶剂后继续在 1 mol/L NaOH 水溶液中回流水解 24 小时, 其水解率接近 99%。制得的聚甲基丙烯酸钠经酸化析出后得到 PMAA 标样。该标样以磷酸盐缓冲水溶液为流动相, 采用 PLaquagel-OH mixed-H 柱串联测得其 GPC 色谱峰半峰宽窄, 峰形对称, 分散系数均小于 1.3, 具有很好的单分散性。粘

度法测得其 M_n 与通过聚甲基丙烯酸甲酯标样参数计算得到的 M_n 平均相对误差小于 10%, 表明水解对聚甲基丙烯酸甲酯主链的聚合度无明显影响。因此, 可以用聚甲基丙烯酸甲酯标样的分子量计算得到相应 PMAA 标样的分子量。

5. 致谢

感谢交通部西部交通建设科技项目(2007319811130)。

参考文献 (References)

- [1] M. A. A. Razali, Z. Ahmad, M. S. B. Ahmad, et al. Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(2): 529-535.
- [2] H. U. Sahinkaya, A. Ozkan. Investigation of shear flocculation behaviors for cartilage tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(4): 1485-1.
- [3] V. S. Ramachandran. *Concrete admixtures handbook Properties, Science, and Technology*. Ottawa: Noyes Publications, 1996.
- [4] K. Andreas, R. Zehbe, M. Kazubek, et al. Biodegradable insulin-loaded PLGA microspheres fabricated by three different emulsification techniques: Investigation 495.
- [5] 韩冬, 叶美玲, 施良和. 水溶性凝胶色谱中的非体积排除效应[J]. *色谱*, 1995, 13(6): 432-436.
- [6] H. Zhang, H. Ishikawa, M. Ohata, et al. Anionic polymerization of alkyl methacrylates and molecular weight distributions of the resulting polymers. *Polymer*, 1992, 33(4): 828-833.
- [7] H. Mori, A. H. E. Müller. New polymeric architectures with (meth) acrylic acid segments. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(10): 1403-1439.
- [8] J. Mykytiuk, S. P. Armes and N. C. Billingham. Group-transfer polymerization of benzyl methacrylate: A convenient method for synthesis of near-monodisperse poly(methacrylic acids). *Polymer Bulletin*, 1992, 29(1): 139-145.
- [9] S. Kawaguchi, T. Takahashi, H. Tajima, et al. Preparation, characterization, and dissociation properties of poly (acrylic acid) and poly(methacrylic acid) with narrow molecular weight distribution. *Polymer Journal*, 1996, 28(9): 735-741.
- [10] R. Erhardt, M. Zhang, A. B. Ker, et al. Amphiphilic Janus micelles with polystyrene and poly(methacrylic acid) hemispheres. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(11): 3260-3267.
- [11] N. M. Wiederhorn, A. R. Brown. Viscosity-molecular weight relation for polymethacrylic acid in methanol. *Journal of Polymer Science*, 1952, 8(6): 651-656.
- [12] 杜小弟, 张安富, 雷家珩等. 聚丙烯酸的凝胶渗透色谱分离及相对分子量测定[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(2): 167-170.