

◆ 研究与开发 ◆

凝胶渗透色谱法测定聚羧酸盐分散剂的 相对分子质量及其分布

范 娅, 纪三郝, 卢忠利, 张春华, 张宗俭

(中化化工科学技术研究总院有限公司 北京 100083)

摘要:采用凝胶渗透色谱法测定了聚羧酸盐分散剂GY-D1256的相对分子质量及其分布。通过对流动相、溶解时间、流速的筛选,确定了较佳的测试条件。实验结果表明,采用通用校正法测得GY-D1256的数均相对分子质量 M_n 为23 234,重均相对分子质量 M_w 为40 359,相对分子质量分布 M_w/M_n 为1.665。

关键词:聚羧酸盐分散剂;凝胶渗透色谱;相对分子质量;分布;测定

中图分类号:Q 652.7 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2018.04.006

Determination of Molecular Weight and Its Distribution for Polycarboxylate Dispersant by GPC

Fan Ya, Ji San-hao, Lu Zhong-li, Zhang Chun-hua, Zhang Zong-jian

(Central Research Institute of China Chemical Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: The molecular weight of polycarboxylate dispersant GY-D1256 was measured by gel permeation chromatography (GPC). The test condition was optimized by adjusting the mobile phase, dissolution time and mobile rate. The results showed that the number-average molecular weight M_n of GY-D1256 was 23 234, the weight-average molecular weight M_w was 40 359, and the molecular weight distribution M_w/M_n was 1.665, which were calculated by universal calibration method.

Key words: polycarboxylate dispersant; GPC; molecular weight; distribution; determination

水溶性高分子分散剂的研制与生产已有几十年历史,目前基础研究全面,工业化生产设备先进,产品质量稳定,业已形成系列产品,促进了农药制剂水性化的发展^[1]。目前农药加工中常用的水溶性高分子分散剂有萘磺酸盐类、木质素磺酸盐类、聚羧酸盐类分散剂。聚羧酸盐分散剂为高分子均聚或共聚物,其相对分子质量大,碳链长,在主链或侧链上引入羧基、磺酸基、聚氧化乙烯基等多个活性基团,依靠这些活性基团,主链可以锚固在农药颗粒上,侧链可以伸展在水中。正是这种特殊的梳形结构,使其具有多点吸附、静电排斥、空间位阻等性质,并能产生溶剂化保护膜,因而较无机、有机小分子分散剂更有效,分散性能更加稳定可靠^[2]。因此,测定聚羧酸盐分散剂的相对分子质量及其分布可以为其使用和进一步改性提供一定的理论依据。谌

凡更等^[3]采用凝胶渗透色谱(GPC)法测定了木质素磺酸盐的相对分子质量分布,并使用示差折光和紫外检测器获得了木质素磺酸钠和木质素磺酸钙的色谱图。韩敏^[4]用凝胶渗透色谱测定了工业有机木质素的相对分子质量,并对实验条件进行了详细的探讨。谢梦婷等^[5]采用超高效凝胶色谱技术,测定了聚乙二醇衍生物的相对分子质量及其分布。

目前关于聚羧酸盐分散剂相对分子质量测定的报道较少,本文采用凝胶渗透色谱测定了聚羧酸盐分散剂GY-D1256的相对分子质量及其分布。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器:Viscotek 270max凝胶渗透色谱仪,带真空除气装置;270 DP黏度检测器;Shimadzu

收稿日期:2018-03-13

作者简介:范娅(1988—),女,石家庄市人,工程师,主要从事化学品物理安全性研究工作。E-mail: fanya2018@126.com

RID-10A示差折光检测器。

聚羧酸盐分散剂GY-D1256,北京广源益农化学有限责任公司;聚乙二醇(PEG)标准品,美国聚合物标准品公司;磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、硝酸钠(NaNO_3),色谱纯,天津市光复精细化工研究所;氯化钠(NaCl),色谱纯,山东西亚化学工业有限公司;蒸馏水。

1.2 实验条件与方法

GPC检测条件:Shodex SB-803HQ Guard色谱柱,柱温 30°C ,进样量 $100\ \mu\text{L}$ 。

标样溶液的配制:称取PEG标准品约3 mg,加入到2 mL流动相中,室温放置24 h,标准品完全溶解,制得标样溶液,待测。

样品溶液的配制:将约5 mg待测样品溶于2 mL流动相,配制成一定浓度的试样溶液。过滤去除不溶物,进样。

1.3 流动相的选择

配制2种不同的流动相:① $0.1\ \text{mol/L}\ \text{NaNO}_3$ 水溶液;② 甲醇+缓冲溶液(含 $38.6\ \text{mmol/L}\ \text{NaCl}$ 和 $10.0\ \text{mmol/L}\ \text{NaH}_2\text{PO}_4$, $\text{pH}=6.0$),体积比75:25。在相同条件下进行分析。

1.4 标准曲线的建立

称取相对分子质量分别为450、985、2 010、3 300、5 250、10 225、15 000、30 000的8个聚乙二醇标准品溶于流动相中,进样测定。以保留体积 V 为横坐标,以 $\log(M \times IV)$ 为纵坐标,绘制校正曲线,反映样品的流体力学体积。聚乙二醇校正曲线的拟合方程为 $\log(M_p \times IV) = 10.9019 - 0.4991 V_p - 0.19 V_p^2$ 。其中 M_p 为标样的峰值相对分子质量, V_p 为峰值保留体积, IV 为特性黏度。

1.5 溶解时间对测试结果的影响

称取样品适量,配制成质量浓度为 $2.7\ \text{g/L}$ 的待测样品溶液,在室温下分别放置1 h、4 h、8 h,于相同实验条件下进行分析,以确定溶解时间对测试结果的影响。

1.6 流速对测试结果的影响

在相同实验条件下,设定仪器的流速分别为 $0.3\ \text{mL/min}$ 、 $0.5\ \text{mL/min}$ 、 $0.8\ \text{mL/min}$,对样品溶液进行分析,以确定流速对测试结果的影响。

2 结果与讨论

2.1 流动相的选择

以无机盐水溶液作为流动相时,难以确定合适

的无机盐。因为常用的无机盐种类较多,且无机盐水溶液浓度、配比不同也会导致色谱图差别较大。此外,水相较易滋生细菌,堵塞仪器,对色谱柱的损伤较大,测试结果重复性较差。实验设定测试时间为100 min,每次进样间隔一段时间,以免样品吸附于色谱柱,出现色谱峰拖尾现象。

实验结果表明:用 $0.1\ \text{mol/L}\ \text{NaNO}_3$ 水溶液作为流动相,色谱峰无法完全分离,溶剂峰与样品峰重叠。

选用体积比75:25的甲醇+缓冲溶液(含 $38.6\ \text{mmol/L}\ \text{NaCl}$ 和 $10.0\ \text{mmol/L}\ \text{NaH}_2\text{PO}_4$)为流动相,色谱峰可完全分离,并且无杂峰出现。GPC色谱柱对含羧基、羟基等官能团的高分子聚合物的吸附较为严重,因此,需加入合适的盐制得缓冲溶液以减少吸附,提高测试准确性。

2.2 溶解时间的影响

大部分聚合物的溶解过程缓慢,需要先溶胀再溶解,溶解时间的不同有可能导致其相对分子质量及分布的检测结果不一致。实验考察了样品溶解时间(1 h、4 h、8 h)对样品相对分子质量及其分布检测的影响。结果表明,随着溶解时间的增加,样品相对分子质量及分布均无明显变化。说明GY-D1256在流动相中的溶解性较好,溶解时间对其相对分子质量及分布的测定无显著影响。

2.3 流速的影响

考察仪器设定的流速($0.3\ \text{mL/min}$ 、 $0.5\ \text{mL/min}$ 、 $0.8\ \text{mL/min}$)对样品分离度的影响。当流速为 $0.3\ \text{mL/min}$ 时,所需分析时间较长;当流速为 $0.8\ \text{mL/min}$ 时,分析时间较短,但样品峰和杂质峰无法完全分离;当流速为 $0.5\ \text{mL/min}$ 时,样品峰和杂质峰可完全分离。因此,选定 $0.5\ \text{mL/min}$ 为流动相的流速。

2.4 相对分子质量及其分布的测定

流动相甲醇+缓冲溶液(含 $38.6\ \text{mmol/L}\ \text{NaCl}$ 和 $10.0\ \text{mmol/L}\ \text{NaH}_2\text{PO}_4$)及聚羧酸盐分散剂样品溶液的GPC谱图见图1和图2。图中横坐标为保留体积,纵坐标分别为黏度检测器(DP)信号值和示差检测器(RI)信号值。由图1可知,流动相的GPC谱图中包含了1个窄的尖峰(保留体积17 mL附近)和1个宽的倒峰(保留体积41 mL附近),两者均为溶剂峰。图2中,聚羧酸盐分散剂GY-D1256的GPC谱图中除了含有图1的溶剂峰外,在保留体积11.5 mL附近多了1个宽峰,且与第1个溶剂峰完全分离。当样品溶液浓度改变时,该宽峰的峰面积随之改变,由此推断此峰为样品峰。

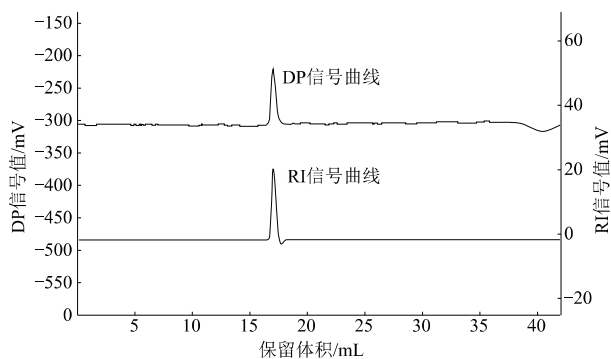


图1 流动相的 GPC 谱图

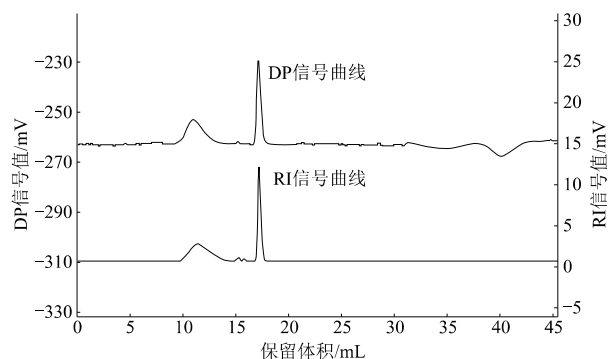


图2 聚羧酸盐分散剂的 GPC 谱图

绘制聚乙二醇校正曲线。通过校正曲线,计算得到数均相对分子质量 M_n 为24 234,重均相对分子质量 M_w 为40 359,相对分子质量分布 M_w/M_n 为1.665。

3 结论

目前聚羧酸盐分散剂相对分子质量的测定难

度较大。采用凝胶渗透色谱法测定聚羧酸盐分散剂GY-D1256相对分子质量,难点在于选择合适的流动相将样品峰分离。选用体积比75:25的甲醇+缓冲溶液(含38.6 mmol/L NaCl和10.0 mmol/L NaH_2PO_4 , pH=6.0)作为流动相,流速为0.5 mL/min,溶解时间为1 h,可得到聚羧酸盐分散剂GY-D1256的GPC谱图。通过校正曲线,得到GY-D1256的数均相对分子质量 M_n (24 234)、重均相对分子质量 M_w (40 359)、相对分子质量分布 M_w/M_n (1.665)。聚羧酸盐分散剂GY-D1256相对分子质量的测定可以为农药助剂新产品的开发提供一定的科学依据。

参考文献

- [1] 董学亮,杨睿,朱鸿飞,等.聚羧酸系列分散剂在农药水分散剂(WDG)中的应用[J].河南科学,2015,33(2):175-178.
- [2] 刘勤冬.几种聚羧酸盐分散剂在50%烯酰吗啉WDG中的应用评价[J].安徽化工,2014,9(3):22-24.
- [3] 谌凡更,李静,张旭峰.凝胶渗透色谱法测定木素磺酸盐相对分子质量分布[J].分析化学,2001,29(11):1363.
- [4] 韩敏.工业有机木质素的分子量及其分布的测定[J].中国建材,2013(4):94-95.
- [5] 谢梦婷,黄晓兰,罗辉泰,等.超高效凝胶色谱法测定聚乙二醇衍生物的分子量及其分布[J].分析测试学报,2017,36(11):1312-1317.

(责任编辑:柏亚罗)

(上接第20页)

鼠为3 208 mg/m³。根据烯肟菌酯对大鼠急性经口LD₅₀值、大鼠急性经皮LD₅₀值,同时根据GHS标准,对烯肟菌酯进行急性毒性分级。烯肟菌酯原药急性吸入毒性为4级,属于低毒农药。

随着农业发展水平的提高,我国创制农药越来越多,农药的安全性问题也越来越受关注。烯肟菌酯杀菌活性高,杀菌谱广,与环境相容性好,具有较好的市场开发潜力^[5-6]。关于烯肟菌酯的急性吸入毒性尚未见报道,本试验通过对SD大鼠的急性吸入毒性试验来测定烯肟菌酯原药急性吸入毒性。结果表明,烯肟菌酯低毒,若制成有效喷雾药剂,不仅提高了药物的吸收速度,而且避免其他给药途径带来的不良影响,极大提升了用药的安全性。

参考文献

- [1] 孙克,吴鸿飞,张弘,等.烯肟菌酯高效体的合成与杀虫活性[J].

现代农药,2013,12(1):17-19;25.

- [2] 王斌,赵杰,司乃国,等.烯肟菌酯与丙硫菌唑混配在防治禾谷类作物病害上的应用[J].农药,2017,56(3):231-234.
- [3] 李肇丽,蔡磊明,赵玉艳,等.3种新型农药对赤眼蜂的急性毒性和安全性评价[J].农药,2009,48(6):435-436.
- [4] 佚名.沈阳化工研究院 烯肟菌酯——我国农药工业由仿制到创制的典范[J].科技成果纵横,2008(3):12.
- [5] Tu S, Xie Y Q, Gui S Z, et al. Synthesis and Fungicidal Activities of Novel Benzothiophene-substituted Oxime Ether Strobilurins [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2014, 24 (9): 2173-2176.
- [6] Xie Y Q, Huang Z L, Yan H D, et al. Design, Synthesis, and Biological Activity of Oxime Ether Strobilurin Derivatives Containing Indole Moiety as Novel Fungicide [J]. Chemical Biology & Drug Design, 2015, 85 (6): 743-755.

(责任编辑:顾林玲)