

# 多检测 GPC 技术在聚羧酸减水剂 高分子表征中的应用

郑荣平, 林倩, 李格丽, 方云辉\*

(科之杰新材料集团有限公司, 福建 厦门 361100)

**摘要:**建立了凝胶渗透色谱-示差-双角度激光光散射-四毛细管黏度多检测器联用技术测定聚羧酸产品的实验方法。以  $\text{NaNO}_3$  溶液作为流动相, 可以准确地测定聚羧酸减水剂样品的绝对分子质量和分子质量分布宽度、特性黏度、Mark-Houwink 方程系数以及高分子尺寸等重要参数。测定了聚羧酸体系的折光指数增量值, 验证了该方法的准确性, 并对实际样品的测试结果进行了详尽的讨论。该方法可作为测试聚羧酸减水剂分子质量和分子尺寸的常规分析方法, 为产品研发提供有力的分析手段。

**关键词:**凝胶渗透色谱; 光散射; 聚羧酸; 减水剂; 绝对分子质量

中图分类号: 0657.72

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)05-0179-03

## Characterization of polycarboxylate superplasticizer by multi-detector GPC

ZHENG Rong-ping, LIN Qian, LI Ge-li, FANG Yun-hui\*

(KZJ New Materials Co., Ltd., Xiamen 361100, China)

**Abstract:** A multi-detector GPC method involving in a refractive index detector, a two-angle light scattering detector and a four capillary viscometer is established for the determination of polycarboxylate superplasticizer. Using the  $\text{NaNO}_3$  solution as mobile phase, the multi-detector GPC can determine the absolute molecular weight and its distribution, intrinsic viscosity, Mark-Houwink coefficient and molecular size of polycarboxylate superplasticizer. The refractive index increment value of the superplasticizer is measured to verify the accuracy of the multi-detector GPC method. The actual samples are also determined and the results are compared and discussed in detail. It suggests that the multi-detector GPC can be used as a conventional and accurate method for the determination of the polycarboxylate superplasticizer's molecular weight and molecular size, providing a powerful analytical tool for product development.

**Key words:** gel permeation chromatography; light scattering; polycarboxylate; superplasticizer; absolute molecular weight

聚羧酸系减水剂(PC)是目前使用最广泛的一种混凝土外加剂,也是近年来世界各国研究的热点。PC为一类碳-碳主链上带有羧基、磺酸基等强极性基团短侧链以及聚氧化乙烯 $[(\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—})_n\text{R}]$ 长侧链的接枝聚合物。羧酸聚合物的特定分子质量分布是影响聚合物结构和性能关系的关键<sup>[1]</sup>。

测定聚羧酸减水剂的分子质量大多采用黏度法和凝胶渗透色谱法(GPC)<sup>[2]</sup>。黏度法获得的只是样品的相对分子质量,且受环境因素影响较大;GPC法需要标准品,一般采用线性的聚乙二醇(PEO)作为标准品,测定值为PEO的相对值。激光光散射仪与GPC联用测定高分子化合物分子质量及其分布是20世纪80年代产生的新技术,无需标准物做参照即可得到准确的样品分子质量及其分布。用多检测GPC技术表征嵌段共聚物的文章时有报道<sup>[3-5]</sup>,但目前尚未有应用于聚羧酸减水剂体系的报道。笔者利用凝胶渗透色谱(GPC)-示差(RI)-双角度激

光光散射(LS)-四毛细管黏度计(DV)联用技术测定聚羧酸减水剂,为聚羧酸的产品研发和进一步应用研究提供支持。

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器及实验条件

凝胶色谱系统:配置有美国Waters 1515泵、2414示差检测器及Breeze采集及分析软件。色谱柱由Ultrahydrogel TM250和Ultrahydrogel TM500串联。

多检测系统:采用美国马尔文Viscotek 270 Dual Detector,包含直角和小角光散射检测器、黏度检测器以及OmniseC数据采集软件。

色谱条件:流动相为0.1 mol/L硝酸钠水溶液(内含0.05%叠氮化钠),流速为0.8 mL/min,预先经0.22  $\mu\text{m}$ 微孔滤膜真空过滤,再经超声脱气。进样体积为200  $\mu\text{L}$ ;柱箱温度为40 $^\circ\text{C}$ ;示差器内部温

收稿日期:2014-11-10

作者简介:郑荣平(1986-),女,硕士,工程师,主要研究方向为混凝土外加剂的分析测试研究,417423864@qq.com;方云辉(1982-),男,硕士,高级工程师,研究方向为混凝土外加剂产品及相关技术研究,通讯联系人,fangyunhui@126.com。

度为 40℃。

## 1.2 主要试剂

窄分布 PEO 标准样品: PEO-19K; 宽分布葡聚糖标准样品: Dextran-65K。两者均来自 Viscotek。

聚羧酸减水剂样品: 由科之杰新材料集团有限公司研发部门提供, 合成方法见文献[6]。

## 1.3 溶液的配制

标准溶液: 使用准确刻度的移液管转移一定量流动相到盛有标准物质的样品瓶中, PEO 标样和 Detran 标样分别配制成质量浓度为 0.867、2.516 mg/mL 的溶液。

试样溶液: 准确称取 0.02 g PC 样品, 置于 100 mL 烧杯中, 准确加入 10 mL 流动相, 摇匀溶解。

## 2 结果与讨论

### 2.1 系统的准确性

为了检验系统的准确程度, 先采用窄分布标准样品得到仪器检测器的常数。然后, 检测另一个已知分子质量的宽分布高分子标准样品。Dextran-65K 的测定结果如表 1 所示。分子质量及其分布宽度值与标样的各指标相符, 偏差不超过 2%, 说明使用该方法测定高分子分子质量的准确性良好。

表 1 Dextran-65K 的分子质量数据标准值和测定值的比对

项目	$M_n/\text{Da}$	$M_w/\text{Da}$	$M_p/\text{Da}$	$PDI$	$IV/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$
标准值	53229	73138	—	1.374	0.266
测定值	52208	73276	59957	1.404	0.257

### 2.2 聚羧酸减水剂体系 $dn/dc$ 值的确定

$dn/dc$  值为折光指数增量, 是溶剂和聚合物共同影响的结果, 特点是只和高分子单体和溶剂的性质相关, 与分子质量、支化、结构无关。 $dn/dc$  值是软件计算分子质量结果的必要参数之一。 $dn/dc$  的确定方法有 2 种: ①需要测定不同浓度或进样量下示差 RI 检测信号<sup>[7]</sup>。②理论计算。在极低的浓度下, 样品的  $dn/dc$  等于样品的折光指数减去溶剂的折光指数。样品为环氧乙烷(主体)和丙烯酸共聚物时,  $dn/dc = 1.4635$ (样品) -  $1.3315$ (溶剂), 结果为  $0.132 \text{ mL/g}$ 。

### 2.3 聚羧酸减水剂样品的测定

#### 2.3.1 多检测 GPC 技术结果

通过多检测 GPC 技术测定聚羧酸样品的分子质量和分子尺寸等的结果如表 2 所示。PC1# 样品的检测谱图如图 1 所示。从图 1 中可见, GPC/RI/

LS/DV 多检测技术能给出样品在不同淋洗体积下的示差、直角和小角光散射(RALS、LALS)、黏度信号。

表 2 聚羧酸样品的多检测 GPC 技术检测结果

样品	$M_n/\text{Da}$	$M_w/\text{Da}$	$M_p/\text{Da}$	$PDI$	$IV/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	$Rh/\text{nm}$	$a$	$\log K$
PC1#	17156 (30059)	47960 (51771)	37005 (39777)	2.80 (1.72)	0.2070	5.008	0.345	-2.265
PC2#	11192 (19039)	38326 (40308)	19198 (24634)	3.42 (2.12)	0.1691	4.159	0.489	-2.967
PC3#	34751 (34180)	66157 (56591)	48460 (41951)	1.90 (1.65)	0.1911	5.543	0.355	-2.391
PC4#	54226 (43465)	118042 (96050)	68731 (55602)	2.18 (2.21)	0.242	7.160	0.327	-2.244

注: 括号内为 GPC-RI 单检测结果。

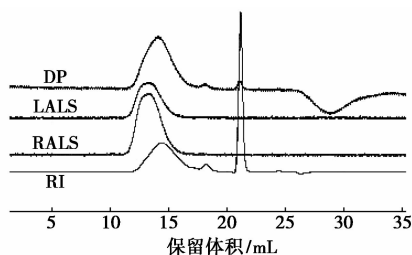


图 1 PC1# 样品的检测信号曲线

从表 2 中可以看出, 4 个 PC 样品的特性黏度 ( $IV$ ) 基本上随着分子质量的提高呈上升趋势。流体学半径 ( $Rh$ ) 同样随着分子质量的提高逐渐增加, 这些高分子物理参数的变化趋势与相关理论符合。

从表 2 中还可以看到 PC 样品的 Mark-Houwink 方程的  $a$ 、 $\log K$  参数。 $a$  值反应高分子在溶剂中的构象。测定结果显示  $a < 0.5$ , 说明 PC 高分子在硝酸钠流动相中呈现球状结构。PC1# 和 PC2# 为 2 个代表产品。其中 PC2# 样品为含有酯基类样品, 该样品的  $a$  值为 0.49, 明显高于其他 3 个醚类样品。该样品的分子质量较小, 但  $a$  值较大, 说明该样品在流动相中相对扩张一些。

高分子化合物其支化程度也是微观结构的一个重要表征参数。高分子的长链支化度与特性黏度有关联。通过叠加 Mark-Houwink 图谱, 比对了 PC1# 和 PC2#、PC3# 和 PC4# 支化程度, 分别如图 2 和图 3 所示。相同分子质量下, 特性黏度越小, 说明支化程度越大。可以看到, PC1# 和 PC2# 分子质量在  $4 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5 \text{ Da}$  之间的组分, 结构相近。PC3# 和 PC4# 相比, 低分子质量区段支化程度明显更高一些。

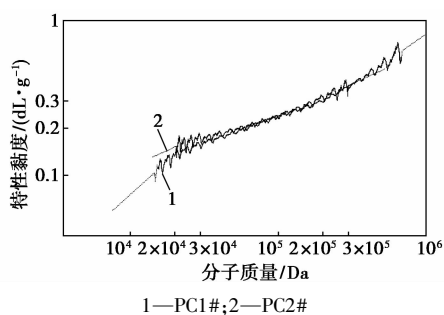


图2 PC1#和PC2#支化程度对比

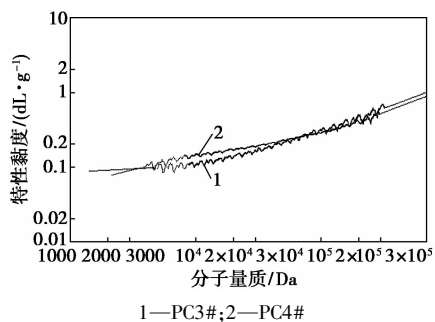


图3 PC3#和PC4#支化程度对比

### 2.3.2 和 GPC-RI 检测数据的对比

从表2可见,2种技术测定PC1#和PC2#的分子质量 $M_w$ 值接近,但对于分子质量较大的PC3#和PC4#,单检测技术数据 $M_w$ 偏离多检测技术数据越来越大,且前者数据小于后者。这是由于减水剂聚合物含有支链导致,分子质量越来越高的同时,分子的微观结构越偏离线性结构,传统检测技术的偏差会越大。

### 2.4 保温时间对聚羧酸减水剂合成的影响

滴加物料结束后不同保温时间的合成样品采用本方法测定分子质量、分布宽度、特性黏度、流体力学半径和 Mark-Houwink 方程的  $a$ 、 $\log K$  参数,结果如图4~图6所示。结果显示,随着保温时间的延长,产品分子质量及其分布呈降低趋势。合适的保温时间为2 h。随着保温时间的延长,聚羧酸减水剂合成体系的余热以及搅拌使高分子组分的部分链段(化学键)断裂,形成链长较小的分子,结果使其分子质量及黏度等性质大幅降低。

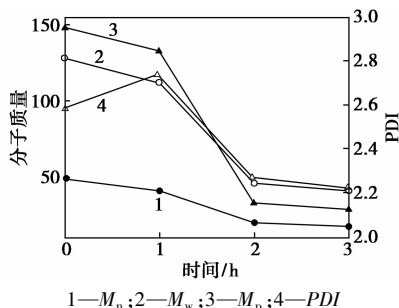
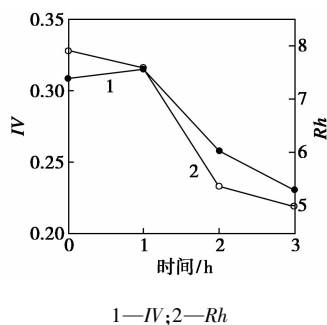
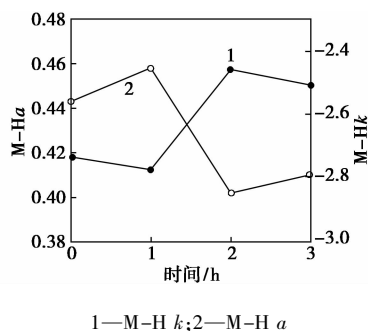
图4 保温时间对 $M_n$ 、 $M_w$ 、 $M_p$ 、 $PDI$ 的影响

图5 保温时间对特性黏度和流体力学半径的影响

图6 保温时间对 Mark-Houwink 方程的  $a$ 、 $\log K$  参数的影响

## 3 结论

利用多检测 GPC 技术可以准确快速地测定聚羧酸减水剂高分子的绝对分子质量和分子质量分布宽度、特性黏度、高分子尺寸、Mark-Houwink 方程系数以及支化程度等重要参数。随着合成工艺保温时间的延长,聚羧酸减水剂样品的分子质量及其分布逐渐降低,合适的保温时间为2 h。应用凝胶渗透色谱-示差-双角度激光光散射-四毛细管粘度多检测器联用技术测定聚羧酸减水剂聚合物体系,可为产品研发和进一步应用研究提供支持。

### 参考文献

- [1] 李顺,余其俊,韦江雄,等. 分子量及其分布对聚羧酸减水剂吸附行为的影响[J]. 硅酸盐学报,2011,39(1):80-86.
- [2] 袁莉弟,谢吉民,丁继华,等. 聚醚型聚羧酸减水剂的侧链结构对其性能的影响[J]. 新型建筑材料,2012,39(6):69-73.
- [3] 湛凡更,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] 任玲玲,祁欣,莫洪波. 凝胶色谱-光散射联用法对壳聚糖及其产品的分子质量及分布的测量[J]. 分析测试学报,2010,29(1):35-38.
- [5] 黄铎,卜乐炜,郝磊,等. 多检测 GPC/SEC 技术在高分子表征中的应用[J]. 功能高分子学报,2000,13(1):11-14.
- [6] 柯余良,方云辉,温庆如,等. 三元共聚羧酸盐减水剂的合成及应用[J]. 新型建筑材料,2011,(3):6-7.
- [7] 吴扬兰,王远亮,徐世荣,等. GPC-RI-MALLS 技术测定羟乙基淀粉的分子量及分子量分布[J]. 重庆大学学报,2007,30(7):121-123.