

混合溶剂作淋洗剂的体积排除色谱谱图中溶剂化 高分子峰和溶剂峰之间内在关系的理论分析*

王庆国^{1**} 李小文¹ 程镭时^{2,3}

(¹ 深圳大学化学与化工学院 深圳 518060) (² 南京大学化学与化工学院 南京 210008)

(³ 华南理工大学高分子研究所 广州 510640)

摘 要 根据体积排除色谱(SEC)研究高分子溶质优先溶剂化的基本原理,证明在 SEC 色谱图中被束缚溶剂产生的面积与自由溶剂产生的面积大小相等方向相反,在研究优先溶剂化时从高分子峰入手和从自由溶剂峰入手在理论上具有等价性.分析表明,通过对溶剂化高分子峰的研究,还可以得到另一个重要物理参数——恒化学位时高分子溶液的折光指数增量.

关键词 体积排除色谱, 优先吸附, 混合溶剂

由高分子和混合溶剂组成的三元溶液体系,由于优先吸附效应,高分子链周围被束缚溶剂的组成通常不同于高分子链外面的自由混合溶剂的组成.在性质上,被束缚溶剂也有别于自由混合溶剂,被束缚溶剂是随高分子链一同运动的,而自由混合溶剂则不受高分子的影响.被束缚溶剂与自由混合溶剂之间存在着一个动态平衡^[1].被束缚溶剂与“裸高分子”一起共同形成了所谓的溶剂化高分子.在这样的三元溶液体系中,人们所观察到的溶液性质很大程度上取决于溶剂化高分子而不再是“裸高分子”.优先吸附的结果使得被束缚溶剂和自由混合溶剂同时与初始混合溶剂的组成产生偏离,因而理论上讲,人们既可以通过被束缚溶剂来直接研究高分子溶质的优先溶剂化,也可以通过对自由溶剂组成变化的测定来进行推算.研究优先吸附现象,其本质是研究组分间的相互作用,在理论上^[2,3]和实际工作中^[4-7]都有重要意义.就研究手段而言,有物理化学方法^[8,9]、光谱学技术^[10,11]以及体积排除色谱(SEC)^[12,13]等.在这些方法中,色谱法简单快速,有望得到广泛的应用.由于溶剂化高分子和溶剂分子体积的不同,被束缚溶剂与自由溶剂在色谱柱中得到了分离.色谱方法的绝妙之处就在于它的分离功能,该功能使得我们可以同时从溶剂化高分子峰和自由溶剂峰对高分子溶质优先溶剂化现象进行研究.本文根据 SEC 研究高分子溶质优先溶剂化的基本原

理,证明在色谱图中被束缚溶剂产生的面积与溶剂峰的面积大小相等方向相反,从溶剂化高分子峰和从溶剂峰研究高分子溶质优先溶剂化在理论上具有等价性.分析表明,通过对溶剂化高分子峰的研究,还可以得到另一个重要物理参数——恒化学位时高分子溶液的折光指数增量 $(dn/dc)_\mu$.

1 定量 SEC 的两个基本用途

1.1 测量折光指数增量 dn/dc

当 SEC 的检测器是示差折光计时,检测的响应高度 H 与检测池两侧中溶液和溶剂的折光指数的差值 Δn 成正比,与仪器衰减倍率 D 成反比,即

$$H = k\Delta n \frac{1}{D} \quad (1)$$

对于高分子稀溶液, Δn 与溶液重量浓度 c (g/mL) 成正比,即

$$\Delta n = (dn/dc)c \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式,得

$$H = k(dn/dc)c \frac{1}{D} \quad (3)$$

式中 k 是仪器常数, dn/dc (mL/g) 是溶液的折光指数增量.在色谱过程中, H 和 c 都是时间的函数,记录得到的谱图面积 A' 与其它参数的关系符合

$$A' = \int_0^\infty H(t) dt$$

$$\begin{aligned} &= \int_0^\infty k(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c) c \frac{1}{D} \mathrm{d}t \\ &= k(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c) \frac{1}{DS} \int_0^\infty c \mathrm{d}v \\ &= k(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c) \frac{1}{DS} W \end{aligned} \quad (4)$$

式中 v 为流经检测池的溶液的体积, S 为淋洗速率, W 为注入溶液中溶质的重量.

根据(4)式,若用已知折光指数增量的标样先行进行测定,则通过溶质的注入量对谱图记录面积作图,并将实验操作参数 D 和 S 以及 $(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)_{\text{标样}}$ 代入所得到的斜率之中,即可求得仪器的响应常数 k . 有了仪器的响应常数 k 后,通过对未知样品的色谱测定,再通过(4)式便可得到该未知样品的折光指数增量.

为方便计,令

$$A = A'DS = k(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c) W \quad (5)$$

A 称之为响应面积,对于给定色谱仪器,其值仅与 $(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)$ 和 W 有关,而与操作参数(流速、衰减倍率)无关. 除特别说明外,后面提到的峰面积均指响应面积 A ,而不是记录面积 A' .

1.2 研究高分子(3)-活性溶质(1)-溶剂(2)体系

对单一溶剂作淋洗剂的 SEC 柱,当注入的溶液中除含高分子外还含有一低分子量溶质时,如高分子与低分子量溶质间不发生化合或缔合反应,由于 SEC 分离作用的结果,实验谱图将给出两个互不相关的响应峰,它们的面积分别是

$$A_3 = k(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_3) W_3 \quad (6)$$

和

$$A_1 = k(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_1) W_1 \quad (7)$$

式中 W_3 和 W_1 是注入柱内的高分子 3 和溶质 1 的重量, $\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_3$ 和 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_1$ 分别是高分子 3 和溶质 1 在溶剂 2 中的折光指数增量.

如果低分子量溶质 1 是活性的,它与高分子间可以产生化合或缔合作用时,则两个分离峰的响应面积都将产生相应的变化. 高分子峰的实际响应面积 A_3^{eff} 是高分子本身以及与之相化合或缔合的活性溶质 1 综合贡献的结果,即

$$\begin{aligned} A_3^{\text{eff}} &= A_3 + A_1^* \\ &= k(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_3) W_3 + k(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_1) W_1^* \\ &= kW_3 \left[(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_3) + \frac{W_1^*}{W_3} (\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_1) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

其中 W_1^* 是与高分子相化合或缔合的活性溶质 1 的重量, A_1^* 是这部分溶质产生的响应面积. 式中

比值 W_1^*/W_3 是一个表征高分子与活性溶质间反应程度的特征参数. 与此同时,溶质 1 谱峰的实际响应面积由于部分已与高分子相互化合而减小,成为

$$A_1^{\text{eff}} = k(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_1) (W_1 - W_1^*) \quad (9)$$

当 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_3$ 和 $\mathrm{d}n/\mathrm{d}c_1$ 用分别进样的方法求得后,从高分子(3)-活性溶质(1)-溶剂(2)体系实际谱图面积的变化,可以获得两者间相互作用的定量信息.

2 SEC 定量研究高分子溶质优先溶剂化

2.1 通过溶剂化高分子峰研究

2.1.1 测定重量超额溶剂化系数 λ_w^* 高分子溶解于由溶剂 1 和 2 所组成的混合溶剂中时,由于优先吸附现象的存在,高分子链周围被束缚溶剂的组成与溶剂化高分子链外面的自由混合溶剂的组成必定会产生差别. 假定加入高分子前混合溶剂中溶剂 1 的体积分数为 U_{10} ,加入高分子后,被束缚溶剂中溶剂 1 的体积分数为 U'_1 ,自由混合溶剂中溶剂 1 的体积分数为 U''_1 ,则当溶剂 1 分子被高分子链优先吸附时,有

$$U''_1 > U_{10}, U'_1 < U_{10}$$

进行 SEC 实验时,组成为 U_{10} 的混合溶剂既是淋洗剂,又是溶解高分子的溶剂. 高分子溶液被注入色谱仪之前,组成为 U''_1 的被束缚溶剂与组成为 U'_1 的自由混合溶剂构成平衡. 高分子试样溶液进入色谱仪后,溶剂化高分子移动速度大于自由溶剂而彼此相互分离. 这时,溶剂化大分子的环境不再是组成为 U'_1 的自由溶剂,而是组成为 U'_{10} 的混合溶剂(即淋洗剂). 实验研究表明,由于试样溶液中高分子浓度很低, U'_1 与 U_{10} 的差别非常之小,由此引起的被束缚溶剂的组成变化完全可以忽略不计^[1].

被束缚溶剂可以看作由两部分溶剂组成,一部分与淋洗剂的组成相同,折光指数也一样,对谱图的面积无贡献,另一部分是纯的溶剂 1,称之为超额优先吸附溶剂或简称为超额溶剂. 超额溶剂 1 的折光指数与作为淋洗剂的混合溶剂的折光指数不同,它的存在与前面论述的活性溶质 1 相当,将对高分子实验谱图的面积做出贡献. 这时高分子实验谱图的面积(即溶剂化高分子峰的面积)是重量为 W_3 的‘裸高分子’产生的面积和重量为

W_1^* 的超额溶剂 1 产生的面积的加和

$$A_3^{\text{eff}} = A_3 + A_1^* \\ = k(dn/dc_3)W_3 + k(dn/dc_1)W_1^* \quad (10)$$

另一方面,溶剂化高分子的响应面积与注入量的关系又可以写成

$$A_3^{\text{eff}} = k(dn/dc_3)^{\text{eff}}W_3 \quad (11)$$

式中 $(dn/dc_3)^{\text{eff}}$ 是大分子在组成为 U_{10} 的混合溶剂中的表观折光指数增量.合并以上两式,立刻得到

$$(dn/dc_3)^{\text{eff}} = (dn/dc_3) + \frac{W_1}{W_3}(dn/dc_1) \quad (12)$$

式中比值 W_1^*/W_3 的物理意义是每克高分子由于优先吸附而产生的超额溶剂 1 的重量,此处我们将它定义为重量超额溶剂化系数,用符号

$$\lambda_w^* = W_1^*/W_3 \quad (13)$$

表示,这时式(12)可改写为

$$\lambda_w^* = \frac{(dn/dc_3)^{\text{eff}} - (dn/dc_3)}{dn/dc_1} \quad (14)$$

式中 $(dn/dc_3)^{\text{eff}}$ 可由溶剂化高分子峰的面积 A_3^{eff} 对高分子的进样量 W_3 作图通过(11)式求得. dn/dc_3 是‘裸高分子’的折光指数增量,测定 dn/dc_3 时,进样试液与淋洗剂均与测定 $(dn/dc_3)^{\text{eff}}$ 时相同,所不同的是要使用一根没有分离能力的色谱柱,或根本不使用色谱柱,让进样器与检测器直接相连,在这样的实验条件下,色谱图上只有一个峰出现,峰面积完全来自于‘裸高分子’的贡献,这时根据(5)式求得的 (dn/dc) 就是 dn/dc_3 了.淋洗剂不变,将进样试液换成溶剂 1 的溶液,可以得到 dn/dc_1 .

2.1.2 测定优先吸附系数 λ_v 文献中一般用优先吸附系数 λ_v 来计量优先溶剂化程度. λ_v 的定义是单位重量高分子优先吸附的溶剂 1 的体积 $V_{e,1} \cdot V_{e,1}$ 指的是优先吸附发生后被束缚溶剂中溶剂 1 的实际占有体积与优先吸附发生前被束缚溶剂中溶剂 1 的体积的差值,其数学表述是

$$V_{e,1} = V_{12}''(U_1'' - U_{10}) \quad (15)$$

式中 V_{12}'' 为被束缚溶剂的体积.需要特别指出的是,在 SEC 的检测响应中,直接起作用的是超额溶剂 1 的体积 $V_{e,1}^*$,而非优先吸附的溶剂 1 的体积 $V_{e,1} \cdot V_{e,1}$ 的物理意义是从组成为 U_1'' 的被束缚溶剂中扣除组成为 U_{10} 的混合溶剂后剩余的纯的溶剂 1 的体积,即

$$V_{e,1}^* = V_{12}^* - (1 - U_1'')V_{12}'' - (1 - U_1'')V_{12}'' \frac{U_{10}}{1 - U_{10}} \\ = V_{12}'' \frac{U_1'' - U_{10}}{1 - U_{10}} \\ = \frac{V_{e,1}}{1 - U_{10}} \quad (16)$$

根据定义,有

$$\lambda_v = V_{e,1}/W_3 \\ \lambda_w^* = W_1^*/W_3 \\ V_{e,1}^* = W_1^* \bar{v}_1$$

所以 λ_v 与 λ_w^* 的关系是

$$\lambda_v = (1 - U_{10})\bar{v}_1 \lambda_w^* \quad (17)$$

式中 $\bar{v}_1$ 是溶剂 1 的比容.

2.2 通过溶剂峰研究

2.2.1 混合溶剂中溶剂 1 的折光指数增量 dn/dc_1 与溶剂 2 的折光指数增量 dn/dc_2 之间的关系

对于以组成为 U_{10} 的混合溶剂作淋洗剂的 SEC,当注入液就是淋洗剂本身时,根据示差检测的原理,记录仪给出的结果将是一条水平的基线,响应面积为零.如果将注入液看作是由两部分组成,一部分是组成为 U_{10} 的混合溶剂,另一部分是组成为 U_{10} 的混合溶质,则有

$$k(dn/dc_1) \frac{V_1}{\bar{v}_1} + k(dn/dc_2) \frac{V_2}{\bar{v}_2} = 0 \quad (18)$$

其中 V_1, V_2 是构成‘溶质’部分的溶剂 1 和溶剂 2 的体积, $\bar{v}_1, \bar{v}_2$ 是溶剂 1 和溶剂 2 的比容.由于溶质的组成是 U_{10} ,所以有

$$\frac{V_1}{V_1 + V_2} = U_{10}$$

或

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{U_{10}}{1 - U_{10}} \quad (19)$$

结合式(18)和(19),得

$$(dn/dc_2) = - (dn/dc_1) \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} \frac{U_{10}}{1 - U_{10}} \quad (20)$$

上式即为溶剂 1、溶剂 2 在混合溶剂中折光指数增量间的关系.

2.2.2 被束缚溶剂中超额溶剂 1 产生的面积 A_1^* 与自由溶剂中超额溶剂 2 产生的面积 A_2^* 之间的关系 假设被高分子优先吸附的溶剂 1 的体积是 $V_{e,1}$,由(16)式知,被束缚溶剂中超额溶剂 1 的体积 $V_{e,1}^*$ 是 $\frac{V_{e,1}}{1 - U_{10}}$,自由溶剂中超额溶剂 2 的体

积是 $\frac{V_{e,1}}{U_{10}}$, 根据已有的关系式, 可直接写出被束缚溶剂中超额溶剂 1 产生的响应面积 A_1^* 和自由溶剂中超额溶剂 2 产生的响应面积 A_2^*

$$A_1^* = k(dn/dc_1) \frac{V_{e,1}}{1 - U_{10}} \frac{1}{\bar{v}_1} \quad (21)$$

$$A_2^* = k(dn/dc_2) \frac{V_{e,1}}{U_{10}} \frac{1}{\bar{v}_2} \quad (22)$$

将(20)代入(22)式, 并与(21)式比较, 立刻得到

$$A_1^* = -A_2^* \quad (23)$$

以往人们在用混合溶剂作淋洗剂进行 SEC 实验时, 发现溶剂峰(有人称作空峰)的面积随注入液中高分子浓度的增加而增加. Berek^[12]等首先提出由溶剂峰的高度定量研究优先吸附程度的方法. 这里所说的溶剂峰其实就是自由溶剂中超额溶剂 2 产生的谱峰. (23)式表明, 自由溶剂与被束缚溶剂产生的谱峰面积相等, 符号相反, 由溶剂峰研究优先溶剂化程度与由高分子峰研究是等价的, 但从实验上考虑, 由高分子峰来研究要准确得多, 因为少量的溶剂选择性挥发和空气中的水汽、二氧化碳等对高分子峰的影响较小, 而对溶剂峰的影响则较大.

3 SEC 方法与渗析平衡方法比较

3.1 $\frac{dn}{dc_1}$ 与 $\frac{dn}{du_1}$ 之间的关系

文献中经常使用的是 dn/du_1 , 而不是 dn/dc_1 , dn/du_1 中的 u_1 是溶液中溶剂 1 的体积分数, 这里的溶剂 1 既包括前面所说的作为溶质加入的溶剂 1, 又包括组成为 u_1 的混合溶剂中所含有的溶剂 1, 因而 dn/du_1 的物理意义是溶液的折光指数对溶液组成的变化率. 为了同文献数据相比较, 有必要建立 dn/dc_1 与 dn/du_1 之间的关系.

设将重量为 W_1^* 的纯溶剂 1 加入到体积为 V 毫升, 组成 U_{10} 为的混合溶剂中, 体系的折光指数由 n_0 增至 n , 这时

$$\Delta c = c_1 - 0 = \frac{W_1^*}{V + W_1^* \bar{v}_1} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \Delta U_1 &= \frac{VU_{10} + W_1^* \bar{v}_1}{V + W_1^* \bar{v}_1} - U_{10} \\ &= \frac{W_1^* \bar{v}_1 (1 - U_{10})}{V + W_1^* \bar{v}_1} \end{aligned} \quad (25)$$

已经知道在稀溶液范围内溶液的折光指数与溶质

的浓度成线性关系, 因而有

$$\frac{dn}{dc_1} = \frac{n - n_0}{\Delta c_1} = \Delta n \frac{V + W_1^* \bar{v}_1}{W_1^*} \quad (26)$$

$$\frac{dn}{du_1} = \frac{n - n_0}{\Delta U_1} = \Delta n \frac{V + W_1^* \bar{v}_1}{W_1^* \bar{v}_1 (1 - U_{10})} \quad (27)$$

比较以上两式, 得

$$dn/dc_1 = (1 - U_{10}) \bar{v}_1 (dn/du_1) \quad (28)$$

3.2 $(dn/dc)^{\text{eff}}$ 的物理意义

结合(14)、(17)以及(28)式, 得到用 SEC 求算优先吸附系数的关系式

$$\lambda_v = \frac{(dn/dc_3)^{\text{eff}} - (dn/dc_3)}{(dn/du_1)} \quad (29)$$

渗析平衡是测定优先吸附系数的经典方法, 其求算优先吸附系数的理论关系式是^[14]

$$\lambda_v = \frac{(dn/dc)_\mu - (dn/dc)_k}{dn_0/d\phi_1} \quad (30)$$

上式中 $(dn/dc)_k$ 和 $dn_0/d\phi_1$ 分别为高分子在组成恒定为 U_{10} 的混合溶剂中的折光指数增量以及混合溶剂的折光指数对组成的变化率, 与(29)式中的 (dn/dc_3) 和 dn/du_1 对应等同. 比较(29)式和(30)式可以得出这样的结论, (29)式中的 $(dn/dc)^{\text{eff}}$ 与(30)式中的 $(dn/dc)_\mu$ 应该具有完全相同的物理意义. $(dn/dc)_\mu$ 是化学位恒定时高分子在混合溶剂中的折光指数增量, 是一个重要的物理参数. 用渗析方法测定时, 半透膜的一侧放置组成为 U_{10} 的混合溶剂, 另一侧放置以组成为 U_{10} 的混合溶剂配制的高分子溶液, 渗析平衡建立后, 测定膜两侧溶液与溶剂的折光指数之差, 并以此差值对溶液中的高分子浓度作图, 浓度趋于零时图线的斜率即为 $(dn/dc)_\mu$. 可以想象, 当高分子浓度趋于零时, 溶液池混合溶剂的组成与原始组成 U_{10} 无限接近, 这与以组成为 U_{10} 的混合溶剂作淋洗剂进行 SEC 实验的情形完全等同, 这就解释了为什么用色谱方法求得的 $(dn/dc)^{\text{eff}}$ 就是用渗析法求得的 $(dn/dc)_\mu$. 需要指出的是, 渗析平衡方法测定 $(dn/dc)_\mu$ 的实验条件苛刻, 实验周期长, 数据的可靠性差, 这是因为达到渗析平衡一般需要较长的时间, 在此期间溶剂组分的选择性挥发将会对数据的准确性产生巨大的影响. 相比较而言, 用 SEC 测定 $(dn/dc)^{\text{eff}}$ 有着明显的优势, 一方面速度快, 得到一个 SEC 谱图仅需 20 min 左右的时间, 另一方面是溶剂的选择性挥发不影响溶剂化高分子峰的面积, 数据的准确性和重复性都

较高.

4 实验验证

4.1 实验部分

聚苯乙烯(3)-苯(1)-甲醇(2)体系是一个已被多种不同方法研究过的经典体系,本文亦选用该体系进行实验,以验证前述理论分析结果的正确性.

聚苯乙烯(PS)是 krauer 公司生产的标样,重均分子量为 92600 ;所用溶剂均为上海试剂厂生产的分析纯试剂,并作进一步的纯化处理. 甲醇用高效精馏柱精馏去水 ;苯的精制步骤是往苯中加入苯体积 15% 的浓硫酸,在分液漏斗中摇荡后静置,弃去底层的酸液,再加入新的浓硫酸,重复上面的操作,直至酸层呈无色,分去酸层,苯层依次用水、10% 碳酸钠溶液、水洗涤,用氯化钙干燥,蒸馏,收集 80℃ 的馏分.

使用 Waters 244D 型液相色谱仪,色谱柱为 1 根孔径为 50 nm 的 styragel 柱,检测器为 R410 示差折光仪,峰面积由随仪器配给的 730 数据处理器给出. 淋洗速度为 0.4 mL/min. 实验在室温下进行.

4.2 结果与讨论

实验以苯-甲醇混合溶剂作淋洗剂,首先在有色谱柱条件下测定聚苯乙烯的响应面积和进样量

的关系,得到的结果如图 1 所示. 由式(11)知,图中直线斜率是仪器响应常数 k 和 $(dn/dc_3)^{eff}$ 的乘积,本仪器的 k 值事前已用标样标定,为 1.107×10^6 mV,据此可求得不同淋洗剂组成下的 $(dn/dc_3)^{eff}$.

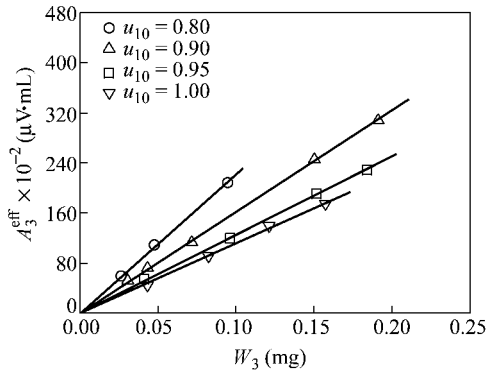


Fig. 1 Solvated PS peak area A_3^{eff} versus the injected weight of PS W_3 when the column is in place

然后在无色谱柱的条件下,分别测定聚苯乙烯和苯的响应面积和进样量的关系,实验结果在图 2、图 3 中给出,根据前面的分析知道,由图中直线斜率可分别求得 dn/dc_3 和 dn/dc_1 . 图 1 ~ 3 中的直线斜率值以及由它们求得的具有不同物理意义的 dn/dc 值在表 1 中列出. 由式(28)求得的

Table 1 The SEC data for PS(3)-benzene(1)-methanol(2) system

U_{10}	$\frac{A_3}{W_3}$ (without column)	$\frac{A_3^{eff}}{W_3}$ (with column)	$\frac{A_1}{W_1}$ (without column)	dn/dc_3	$(dn/dc)_3^{eff}$	dn/dc_1	dn/du_1	λ_v
0.80	1.504	2.215	0.431	0.136	0.200	0.0390	0.164	0.39
0.90	1.326	1.676	0.224	0.120	0.152	0.0203	0.170	0.19
0.95	1.267	1.303	0.110	0.115	0.118	0.0100	0.168	0.02
1.00	1.159	1.165	—	0.105	0.105	—	—	—

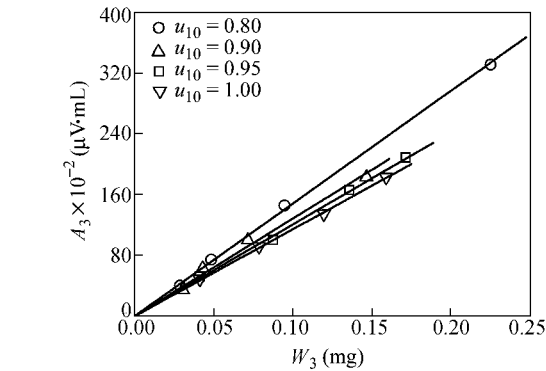


Fig. 2 PS peak area A_3 versus the injected weight of PS W_3
No column is in place.

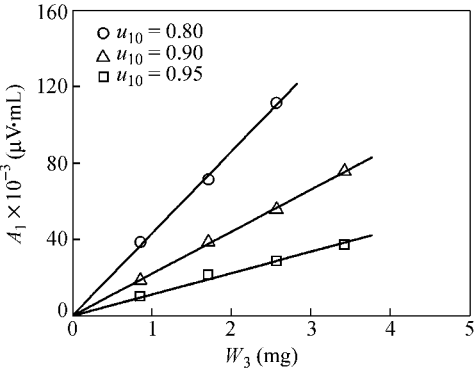


Fig. 3 Benzene peak area A_1 versus the injected weight of benzene W_1
No column is in place.

dn/du_1 以及由式(29)求得的 λ_v 也一并在表 1 中给出.

将表 1 中的数据和用其它经典方法得到的数据比较,发现(1) dn/dc_3 与用静态示差折光仪得

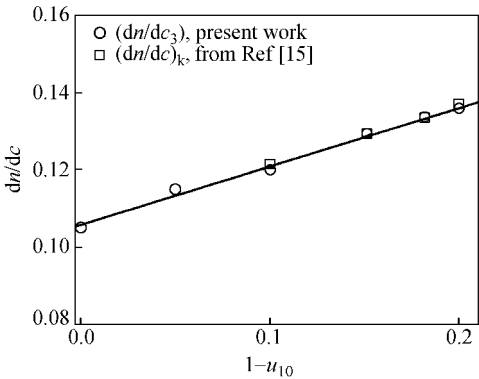


Fig. 4 The relationship between the specific refractive index dn/dc increment and the volume fraction of methanol $1-u_{10}$ for the system of PS(3)-benzene(1)-methanol(2)

以上实验数据的一致性说明,本文对 SEC 的示差检测响应以及以混合溶剂作淋洗剂时溶质的溶剂化作用和优先吸附现象所作的理论分析是符合实际的.比较式(29)和(30)知,当 SEC 方法中的 dn/dc_3 、 dn/du_1 和平衡渗析方法中的 $(dn/dc)_k$ 、 $dn_0/d\phi_1$ 分别对应相等时,剩余的一项 $(dn/dc_3)^{eff}$

到的数据完全吻合,见图 4. (2) dn/du_1 与用静态示差折光仪得到的数据^[14] 相同. (3) λ_v 与光散射和平衡渗析方法得到的结果一致,见图 5.

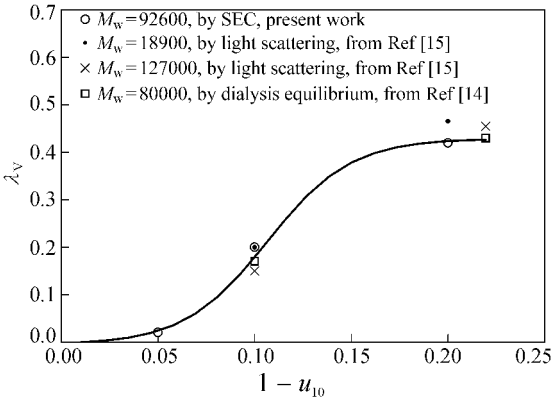


Fig. 5 Variation of the preferential adsorption coefficient λ_v on the volume fraction of methanol $1-u_{10}$ in the system of PS(3)-benzene(1)-methanol(2)

和 $(dn/dc)_\mu$ 也一定是相等的,这也是本文得到的另一个结论,即通过对溶剂化高分子峰的研究,可以求算恒化学位时高分子溶液的折光指数增量 $(dn/dc)_\mu$. 就测定 $(dn/dc)_\mu$ 而言,SEC 方法不仅具有简单快速的优点,而且还能对分子量低至 300 左右的溶质进行研究^[16].

REFERENCES

1 Fischer C H, Berek D, Macko T. Polymer Bulletin, 1994, 33 339 ~ 346
2 Laha A K, Das P K, Bagchi S. J Phys Chem A, 2002, 106 3230 ~ 3234
3 Silva D C, Ricken I. J Phys Org Chem, 2002, 15 420 ~ 427
4 Recalde I B, Porcar I, Campos A, Gómez C M. J Chromatogr A, 2002, 942 53 ~ 61
5 Porcar I, Solar L, Abad C, Gómez C M, Campos A. J Chromatogr A, 2004, 1031 117 ~ 123
6 Zhang Weiming(张炜铭), Chen Jinlong(陈金龙), Zhang Quanxing(张全兴), Pan Bingcai(潘丙才). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (2) 213 ~ 218
7 Wang Ruifang(王瑞芳), Shi Zuoqing(史作清), Shi Rongfu(施荣富), Zhang Jingze(张静泽), Ou Lailiang(欧来良). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (3) 339 ~ 344
8 Morcellet M, Loucheux C. Makromol Chem, 1978, 179 2439 ~ 2450
9 Shindo Y, Kimura K. J Chem Soc Faraday Trans, 1984, 80 2199 ~ 2213
10 Bronstein S, Bywater S, Cowie J M G. Trans Faraday Soc, 1969, 9 2480 ~ 2485
11 Lety-Sistel C, Chaufer B, Seville B, Quivoron C. Eur Polym J, 1975, 11 689 ~ 693
12 Berek D, Bleha T, Pevna Z. J Chromatogr Sci, 1976, 14 560 ~ 565
13 Campos A, Celda B, Tejero R, Figueruelo J E. Eur Polym J, 1984, 20 447 ~ 451
14 Hert M, Strazielle C. Makromol Chem, 1974, 175 2149 ~ 2169
15 Hert M, Strazielle C, Benoit H. Makromol Chem, 1973, 172 169 ~ 184
16 Wang Qingguo(王庆国), Li Xiaowen(李小文), Cheng Rongshi(程镭时). Chem Res Chinese U(高等学校化学研究), 2007, 23(5) 602 ~ 606

THEORETICAL ANALYSIS OF THE RELATIONSHIP BETWEEN SOLVATED POLYMER PEAK AND SOLVENT PEAK IN CHROMATOGRAMS FROM SIZE-EXCLUSION CHROMATOGRAPHY WITH MIXED ELUENTS

WANG Qingguo¹, LI Xiaowen¹, CHENG Rongshi^{2,3}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

(² College of Chemistry and Technology, Nanjing University, Nanjing 210008)

(³ Research Institute of Polymer Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Each size-exclusion chromatography (SEC) curve generally exhibits two peaks when a solvent mixture is employed as the eluent. The first peak is the solvated-polymer peak and the second is the free-solvent peak. The area of the solvated-polymer peak A_3^{eff} can be regarded as the sum of contributions from the naked-polymer A_3 and from the extra polymer-bound solvent A_1^* . The free-solvent peak, however, is caused by deficiency of the same solvent that enriches itself around polymer chains. Theoretical analysis shows that the size of free-solvent peak A_2^* and that of the extra polymer-bound solvent A_1^* are equal in magnitude but opposite in sign. This relationship suggests that the preferential adsorption coefficient λ_v can also be determined from the analysis of the polymer peak.

Polystyrene (3)-benzene (1)-methanol (2) is the system taken to test the correctness of the theoretical analysis.

The polystyrene (PS) sample was purchased from Krauer Company, with $M_w = 9.26 \times 10^4$, and $M_w/M_n = 1.1$. Solvents (analytical grade purity) were purified before use. Benzene was purified by repeatedly shaking with concentrated sulphuric acid (15 vol% benzene) in a separating funnel until the acid phase remained colorless. The benzene phase was then washed with water, aqueous sodium hydroxide (10 wt%), again with water, dried with anhydrous calcium chloride, and finally distilled. Methanol was fractionally distilled, and the middle cut was used. The eluents were benzene-methanol mixtures of different compositions at a flow rate of $0.4 \text{ cm}^3/\text{min}$. The mixtures were made by volume and equilibrated in the reservoir of the GPC system. The injected sample solutions were prepared using solvent mixtures from the solvent reservoir. The range of volume fraction of benzene in the eluent U_{10} was from 1.00 to 0.80. All measurements were conducted at room temperature with a Waters Associates model 244DS liquid chromatograph, equipped with a model R401 differential refractometer and a model 730 microcomputer. A single column packed with Styragel (nominal porosity 50 nm, length 30 cm) was employed.

When a solvent mixture is used as eluent, two measurements can be carried out, with and without column in place. When there is a column in place, the polymer-bound solvent will get separate from the free solvent. The selective binding of solvent to the polymer causes polymer-bound solvent signal and the polymer signal to merge. The measured peak area is A_3^{eff} . In the experiment without column in place, there is a direct connection between the outlet of the injector and the detector. In this situation, the chromatographic system cannot separate the components. The free solvent, polymer-bound solvent, and the solute will elute at the same time. The composition deviations of polymer-bound solvent and free solvent to the original solvent mixture caused by preferential solvation can generate signals, but, since they elute at the same time, the contributions from them to the refractive index will cancel because of their opposite response signals. In this case the measured peak area is A_3 . When A_3^{eff} and A_3 are available, the preferential adsorption coefficient λ_v can be obtained.

For the system consisting polystyrene (3) plus benzene (1)-methanol (2) solvent mixtures, the values of λ_v from the present work are plotted against $(1 - u_{10})$, together with the results for the same system reported by Hert from measurements of dialysis equilibrium and light scattering technique. The agreement of the present results with those from previous work shows that the proposed method is valid. The advantages of studying the solvated polymer peak are discussed. This method provides an alternate way to determine specific refractive index increment at constant potential $(dn/dc)_\mu$ for polymer/mixed solvent systems.

Keywords Size exclusive chromatography, Preferential salvation, Solvent mixture