

用逆流法研究热场流分级中峰加宽效应和测定分子量分布*

高玉书 陈秀蓉

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

验证了逆转法在场流分级这种单相色谱中的可行性。用逆转法消除样品的多分散性对塔板高度的贡献, 以便研究在热场流分级柱槽中其它实验条件的影响。测定了几种聚苯乙烯样品的分子量分布。

关键词 热场流分级、分子量分布、峰加宽效应、逆流法

热场流分级 (TFFF) 是场流分级技术中的一个分支^[1,2], 用温度梯度 ΔT 作为外场, 其有效分离范围是分子量为 10^4-10^7 ^[3], 因此适用于聚合物的表征。

场流分级的原理可以用图1表示。在外场(这里是热场)的作用下, 溶质分子向冷壁运动。这个运输过程和体系的热扩散系数 D_T 有关。一些实验表明, 热扩散系数 D_T 只取决于溶质-溶剂体系及温度, 而和溶质的分子量无关^[4]。由于溶质分子在冷壁附近聚集而产生了浓度梯度, 因此导致普通的扩散现象。这种扩散所造成的分子运动方向和场致输运方向相反, 扩散速度由扩散系数 D 来描述。 D 有明显的分子量依赖性。在达到稳态后, 溶质分子在柱槽中沿场方向的浓度分布可由下式确定

$$C = C_0 \exp(-x/l) \quad (1)$$

这里 C_0 是溶质分子在冷壁处 ($x=0$) 的浓度, l 是按指数分布的溶质层的平均厚度, 可以表示成

$$l = \frac{D}{U} \quad (2)$$

式中 D 是扩散系数, U 是在外场作用下溶质分子的迁移速度。不同尺寸的分子具有不同的分布, 分子量大的溶质层被压缩得较薄, 靠近冷壁, 而分子量小的溶质层较厚, 伸展到柱

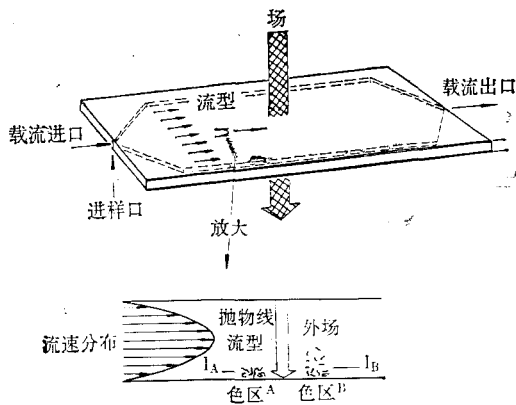


图1 场流分级示意图

* 1987年6月23日收到。

槽中部。场流分级所使用的柱槽是由两块平行平板组成的,载流在通过柱槽时流速的分布呈抛物线形,中心部分流速高,靠近两壁处流速低,接合不同溶质分子具有自己的独特分布,使溶质分子通过柱槽后造成分离。其淋出次序是小分子先于大分子从柱槽中淋出。这和体积排除色谱的淋出次序恰好相反,所以前者为正保留而后者为负保留。在场流分级中可以用保留比 R 来表示保留的程度。它等于溶质层的移动速度 V 和载流平均速度 $\langle v \rangle$ 之比

$$R = \frac{V}{\langle v \rangle} \quad (3)$$

R 和另一个称作保留参数 λ 的关系是

$$R = 6\lambda \left[\coth H_n \left(\frac{1}{2\lambda} \right) - 2\lambda \right] \quad (4)$$

λ 是一个无量纲的参数,等于 l/w , 这里 w 是柱槽的厚度。 λ 具有明确的物理意义,对于热场流分级

$$\lambda = \frac{D}{D_T \Delta T} \quad (5)$$

由于 D 和 D_T 都和体系的性质有关,所以通过 R 和 λ 的关系可以把从实验数据和体系的某些物理化学参数联系起来。

和任何淋洗技术一样,溶质色区经过柱槽后要变宽,即有峰加宽效应。加宽的程度可以用塔板高度 H 来表示。对于场流分级, H 可以写成下式^[5]

$$H = H_n + \sum H_i \quad (6)$$

式中 H_n 表示非平衡项对塔板高度的贡献,它和保留程度以及流速等因素有关

$$H_n = \chi(\lambda) w^2 \langle v \rangle D^{-1} \quad (7)$$

这里 w 是柱槽厚度, $\langle v \rangle$ 是载流的平均流速, D 是扩散系数, $\chi(\lambda)$ 是保留参数 λ 的复杂函数。(6)式右方的 $\sum H_i$ 中包括其它加宽效应的贡献,如边界效应,联接管路,松弛效应等。对于多分散的聚合物主要是多分散性的贡献 H_p 。 H_p 和聚合物的多分散指数 μ ($\mu = \bar{M}_w / \bar{M}_n$) 有关^[5]

$$H_p = LS^2 \left(\frac{\mu - 1}{\mu} \right) \quad (8)$$

式中 L 是柱槽长度 S 是体系的选择率,定义为

$$S = \frac{d \ln V_R}{d \ln M} \quad (9)$$

这里 V_R 是溶质的保留体积, M 是分子量,所以 S 即是标定曲线的斜率。因此研究峰加宽效应不仅可以了解 TFFF 的分离机理,还可以测定样品的分子量分布。我们可以把从实验中得到的塔板高度,或称表观塔板高度写成

$$H_{app} = H_c + H_p \quad (10)$$

这里 H_p 表示除样品的多分散性以外的一切对塔板高度的贡献,即仪器的加宽效应。如果假定非平衡项是仪器加宽的主要成份,即 $H_c \simeq H_n$, 则从(7)式可以看出 H_{app} 是流速 $\langle v \rangle$ 的线性方程。把在不同流速下测定的 H_{app} 对流速作图,可得一直线,该直线

的斜率是 $\chi w^2 D^{-1}$, 截距是 H_p 。文献中已有人用这种方法来计算聚苯乙烯的分子量分布^[6,7]。但这要在几个不同流速下测试, 比较烦琐。在本工作中我们采用逆流法来估计体系的加宽效应 H_c , 把它从样品的直流实验得到的 H_{app} 中减去即可得到 H_p , 再根据(8)式来计算分子量分布指数。

用逆流法研究体系的加宽效应是董履和首先提出用于 SEC 中的^[8], 我们也曾对此问题在无孔填料的柱中做了较深入的研究^[9]。但 FFF 和 SEC 有一个很大的差别, FFF 是单相色谱, 在柱槽中没有填料。载流流动方向的突然逆转, 流速分布的急剧变化会在多大程度上影响溶质分子在柱槽中的先后顺序, 即逆流法能否用于 FFF 体系尚需用实验证实。在本工作中我们研究了逆转法对 FFF 的可行性, 一些实验条件的影响并用此方法对几个样品测试了分子量分布指数。

实 验

仪器: 除柱槽外场流分级的仪器设备和 SEC 完全一样, 系由输液泵、进样阀、柱槽、检测器、记录仪等部分组成。为了进行载流的逆转, 这里多加了一个四通阀。

热场流分级所用的柱槽是由两块镀铬的铜板, 中间夹一片镂空的聚酯薄膜(间隔层)所组成。铜板尺寸为 $5 \times 2.5 \times 50\text{cm}$, 聚酯薄膜厚度(w)为 0.0254cm , 中间镂空部为呈两端尖的矩形, 形成柱槽, 其尺寸为: 端点距离(l)为 47.0cm , 宽度(b)为 2.0cm 。上铜板用电热棒加热构成热壁, 下板用循环水冷却构成冷壁, 两壁的温度用热敏电阻测试, 铜板外侧用两块石棉板绝热, 再外侧由两块硬铝板, 用螺钉将体系夹紧。

泵: Waters 6000 型

检测器: Waters 401-R 型示差折光仪

溶剂: 丁酮(分析纯)

结 果 和 讨 论

1. 逆流法用于 FFF 体系的可行性

图 2 是聚苯乙烯 (2.33×10^5) 的直流和在 $V_r/2$ 处进行逆转的逆流谱图。逆流谱图峰变窄, 但峰的位置基本未改变, 这说明逆转过程并未造成柱槽内流速分布的紊乱, 但减小了多分散性的作用。我们可用下面实验进一步证明上述论点。图 3 是两种不同分子量的 PS 样品的混合物。直流实验得到两个峰, 但在逆流实验中只有一个高而窄的峰。图 4 中的 (A) 是 PS (2.33×10^5) 样品的逆流实验谱图。但在逆转流动方向之前先停流, 经过一段时间后再转动逆转阀。这样可以不干扰柱槽中载流的流线分布, 然后再启动流。这样得到的逆转峰和从直接逆转 (B) 得到的基本一致。以上实验表明逆流法可以用于场流分级体系, 至少在流速不太高 ($< 1\text{ml/min}$) 的情况下流动方向的突然改变并不干扰在外场作用下溶质的分子分布。

2. 实验条件对仪器加宽效应的影响

图 5 是场强固定下 ($\Delta T = 65^\circ\text{C}$), 不同类型的溶质在不同流速下测得的 H_c 对保留体积(分子量)的依赖关系。对于同一样品 H_c 有流速依赖性, 这主要是由于非平衡项和流速有关造成。 H_c 和 V_r 有关, 保留越强, 仪器对塔板高度的贡献越小。不同样品的实

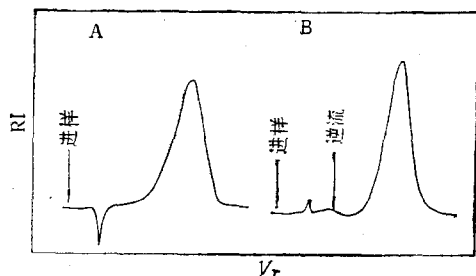


图2 PS 2.33×10^5 的直流、逆流谱图
A. 直流 B. 逆流 前面小峰为溶剂峰

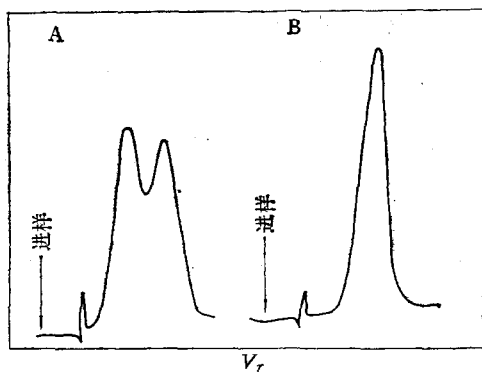


图3 混合样品的直流、逆流谱图
A. 直流 B. 逆流

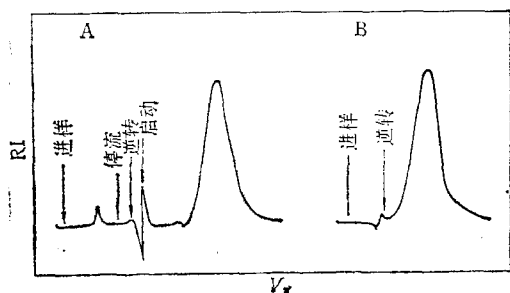


图4 逆流过程对峰形的影响
A. 直流 B. 逆流

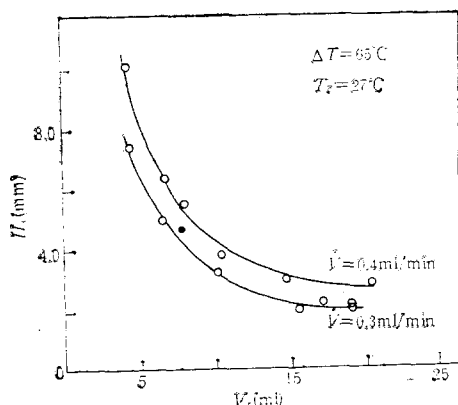


图5 不同流速下 H_e 和 V_r 的关系
上○PS下○星形变化 PS ●NBS 706

验点聚集在一条曲线附近,表明在场强和流速确定的条件下,仪器的加宽效应和溶质的化学结构无关,具有普适性。这个性质有实用意义,我们可以用分布较窄的某种标样来标定仪器在某一分子量范围的加宽效应用以解决对未知样品的加宽改正。

3. 分子量分布的测定

图6是 $\Delta T = 65^\circ\text{C}$, 体积流速 $\dot{V} = 0.3\text{ml/min}$ 的标定曲线。不同分子量的 PS 和相应的保留体积的对数作图呈很好的线性关系,从其斜率可以求得体系的选择率 S , 这里 $S = 0.494$, 符合关于 S 的理论值 $0.5-0.6^{[9]}$ 。对于宽分布的 NBS-706 和 PMMA 在本工作中也采用此值。表1中 μ 栏下面的A行是根据逆转法对几种样品测定的分子量分布指数的结果。为了和已经应用的 H_{sp} 对流速依赖关系方法进行比较,我们还对两个 PS

表 1 热场流分级数据

样 品	$V_r(\text{ml})$	$H_{app}(\text{mm})$	$H_c(\text{mm})$	$H_p(\text{mm})$	μ	
					A	B
PS 2.33×10^5	9.36	5.66	3.24	2.42	1.02	1.02
PS 4.7×10^5	11.16	4.36	2.36	2.00	1.02	1.01
NBS 706	7.56	85.8	4.77	81.0	5.05	—
PMMA 1.5×10^6	23.31	45.9	1.58	44.3	1.63	—

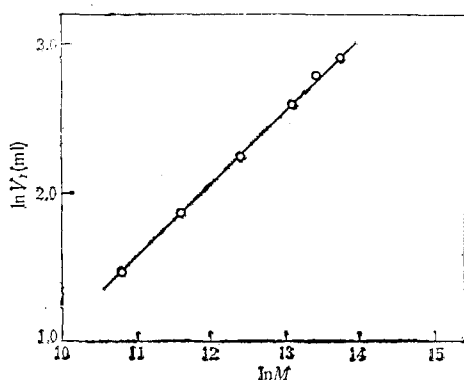
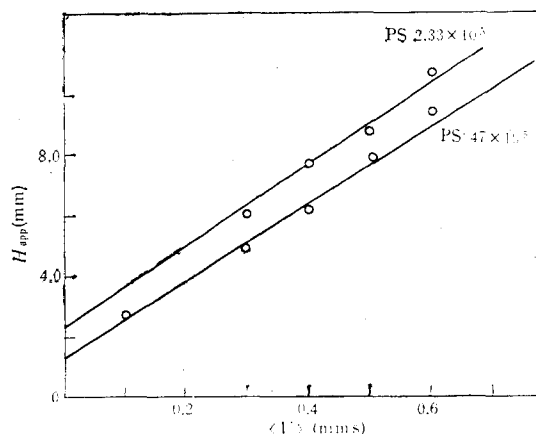


图 6 PS 的标定曲线

 $S = 0.494, T_c = 27^\circ\text{C}, \Delta T = 65^\circ\text{C},$
 $\dot{V} = 0.3 \text{ ml/min}, \text{MEK}$
图 7 H_{app} 的流速依赖性

标样测试了 H_{app} 的流速依赖性,其结果如图 7 所示.从直线的截距可以得到 H_p ,这样计算的 μ 值列在表 1 中 μ 栏的 B 行.这两种方法测试的结果比较接近,但都低于这些标样的制造厂商提供的数据 (1.06).文献中其他作者用场流分级测定分子量分布也有同样倾向,这一问题有待进一步澄清.

参 考 文 献

- [1] Giddings, J. C., *Sep. Sci.*, 1966, 1, 123.
- [2] 高玉书,化学通报,1984,11,22.
- [3] Gao Yushu, Caldwell, K. D., Myers, M. N. and Giddings, J. C., *Macromolecules*, 1985, 18, 1272.
- [4] Giddings, J. C. Caldwell, K. D., and Myers, M. N., *Macromolecules*, 1976, 9, 106.
- [5] Hovingh, M. E., Tompson, G. H., and Giddings, J. C., *Anal. Chem.*, 1970, 42, 195.
- [6] Martin, M., and Reynaud, R., *Anal. Chem.*, 1980, 52, 2293.
- [7] Giddings, J. C., Martin, M., and Myers, M. N., *J. Polymer Sci., Polymer Phys.*, Ed., 1981, 19, 815.
- [8] Tung, L. H., Moore, J. C., and Knight, G. W., *J. Polymer Sci.*, 1966, 10, 1261.
- [9] 高玉书,桑明敏,叶美玲,乐慧娟,丁幼康,应琦踪,高分子通讯,1982,143.

DETERMINATION OF SAMPLE POLYDISPERSITY THROUGH THE STUDY OF PEAK BROADENING EFFECT IN THERMAL FFF

GAO Yushu and CHEN Xiurong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The study shows that the reverse flow method to be suitable for determination of system-induced zone broadening in TFFF. This broadening effect is dependent on retention volume V_r , but independent on the structure of sample eluting with identical V_r . Under proper circumstance, the reverse flow method may be used for estimation of the molecular weight distribution of polymer samples.

Key words Thermal Field-Flow Fractionation, Molecular Weight Distribution, Zone broadening effect, Reverse flow method