

高交联大孔苯乙烯/二乙烯苯共聚物的合成 及其孔结构的研究 II*

于占如 史作清 郭贤权 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津)

摘 要

本文对高交联大孔苯乙烯/二乙烯苯共聚物在干态、湿态与溶胀态的孔结构进行了研究。结果表明,在不同的状态中,高交联共聚物的孔结构是不相同的,它们的孔结构会发生变化。但是,它们的孔结构变化远小于低交联共聚物,也就是说,高交联大孔共聚物的孔结构比低交联共聚物的孔结构稳定。

鉴于高交联大孔共聚物的孔结构较稳定,作者把它用作高效液相色谱的进行了初步实验。结果表明,高交联共聚物可做为高效液相色谱的载体固定相。

关键词 苯乙烯/二乙烯苯共聚物、高交联、孔结构稳定性、高效液相色谱

人们已经发现^[1,2]苯乙烯/二乙烯苯大孔共聚物的孔结构与其所处的状态有关。因而,考察和研究大孔交联共聚物在干态、湿态或溶胀态时的孔结构稳定性是十分必要的。

低交联大孔苯乙烯/二乙烯苯的孔结构稳定性较差,各种因素(如温度、后处理方法)对它的孔结构影响很明显^[3-5],这样,就使得低交联的大孔共聚物用做高效液相色谱的载体远不如无机载体广泛^[6,7]。

在合成了一系列高交联苯乙烯/二乙烯苯共聚物的珠体的基础上,我们研究了高交联大孔共聚物在干态、湿态或溶胀态的孔结构及其在高效液相色谱中应用的可行性。

实 验 部 分

1. 样品

本文所用样品的合成见前文第一部分,其编号: $P_{97,100,50}$ 、 $P_{70,100,50}$ 、 $P_{80,100,50}$ 、 $P_{90,100,50}$ 、 $M_{70,100,50}$ 和 $M_{80,100,50}$ 。

2. 性能测试方法

用扫描孔率计(美国 Quantachrome 公司制造的 SP-200 型)测定样品的平均孔径。孔容以及孔径分布,以重量法测定样品的密度。

3. 高效液相色谱柱的制备

研碎样品($P_{97,100,50}$),过筛,收集 45—50 μ (250—300 目)的颗粒,放入甲醇中,搅拌后

* 科学基金资助题目;1985年11月21日收到。

静置 15 分钟,除去不沉淀物。这个过程重复几次,以除去更细的颗粒和粉末。

晾干处理过的颗粒,加入适当比例的乙醇和水使颗粒悬浮。而后,倒入装柱器内,用高压 (400kg/cm^2) 把固体颗粒压入柱 ($ID2 \times 250\text{mm}$) 内,即得高效液相色谱柱。

所用的高效液相色谱仪是 LC-4A (日本岛津制造),检测器为 SPD-1 紫外检测器,所用波长 $\lambda = 254\text{nm}$ 。

结 果 与 讨 论

1. 干态

对于低交联大孔共聚物,用不同的方法处理,可以得到相差极大的孔结构参数^[2],为了便于比较高交联与低交联大孔共聚物的物性,采用文献[2]中的方法,分别用良溶剂甲苯、二氯乙烷与乙酸丁酯溶胀高交联共聚物样品,而后用不良溶剂甲醇、乙醇或正庚烷来替换所用的良溶剂后干燥,测其性能,结果见表 1 所示。

表 1 溶剂替换的影响*

溶胀剂	替换剂	孔 容 (ml/g)		平均孔径 ($\text{\AA}$)	
		$P_{97,100,90}$	交联 6**	$P_{97,100,90}$	交联 6**
甲苯	正庚烷	1.21	0.56	160.5	148
	乙 醇	1.11	0.54	166.7	137
	甲 醇	1.11	0.45	163.9	109
二氯乙烷	正庚烷	1.25	0.56	161.7	146
	乙 醇	1.06	0.75	142.3	184
	甲 醇	1.08	0.82	155.8	218
乙酸丁酯	正庚烷	1.26	0.59	159.3	164
	乙 醇	1.11	0.84	166.7	250
	甲 醇	1.12	0.91	161.7	243

* 处理前交联 6 样品孔容只有 $0.05(\text{ml/g})$; $P_{97,100,90}$ 样品孔容为 $1.15(\text{ml/g})$, 平均孔径为 $135.9(\text{\AA})$ 。

** 文献[2]值。

从表 1 中可见,处理前后样品的孔径与孔容是不相同的。不过这种差别远小于文献[2]中所报道的孔结构参数的差别。如处理前后两种样品的孔容变化 ΔV ,

$$\Delta V = |V_{\text{处理后}} - V_{\text{处理前}}|$$

表 2 几种共聚物吸收甲苯后孔结构的变化

参 数	甲苯吸收量 (%)	孔容 (ml/g)	孔径 $\bar{r}(\text{\AA})$	参 数	甲苯吸收量 (%)	孔容 (ml/g)	孔径 $\bar{r}(\text{\AA})$
样 品				样 品			
$P_{90,100,90}$	0	0.96	106.2	$M_{70,100,90}$	0	1.26	144.2
	48.1%	0.68	426.8		37.6	0.97	333.4
$P_{80,100,90}$	0	1.09	122.6	$M_{80,100,90}$	0	1.12	136.8
	23.0%	1.03	273.6		33.7	0.87	344.2
$P_{70,100,90}$	0	1.13	134.2	$P_{97,100,90}$	0	1.15	135.9
	38.4	1.08	463.9		18.5	1.08	254.0
					41.7	0.99	344.2

对于低交联(交联 6) 的样品: $\Delta V = 0.91 - 0.05 = 0.86$ (ml/g)
而高交联样品 $P_{97,100,50}$ 则: $\Delta V = 1.26 - 1.15 = 0.11$ (ml/g)

还可看到,用不同的溶剂处理高交联样品所产生的变化同样小于低交联样品的变化。这说明高交联共聚物骨架刚性较强,孔结构稳定性也强。

2. 溶胀态

在干态共聚物吸收良溶剂时,共聚物的骨架发生溶胀。我们用逐步吸收甲苯的方法,研究了共聚物孔结构的变化,结果见表 2 与图 1—4。

表 3 湿态样品的测试结果

溶胀剂	替换溶剂	湿 态			干态孔容 (ml/g)
		比体积 (mg/g)	骨架密度 (g/ml)	孔容 (ml/g)	
甲苯	正庚烷	2.49	1.15	1.62	1.21
	甲 醇	2.42	1.18	1.48	1.11
	乙 醇	2.69	1.08	1.76	1.11
乙酸丁酯	正庚烷	2.45	1.16	1.59	1.26
	甲 醇	2.97	1.42	2.19	1.12
	乙 醇	2.72	1.01	1.73	1.11
二氯乙烷	正庚烷	2.46	1.12	1.57	1.25
	甲 醇	2.25	1.42	1.43	1.08
	乙 醇	2.48	1.34	1.74	1.06

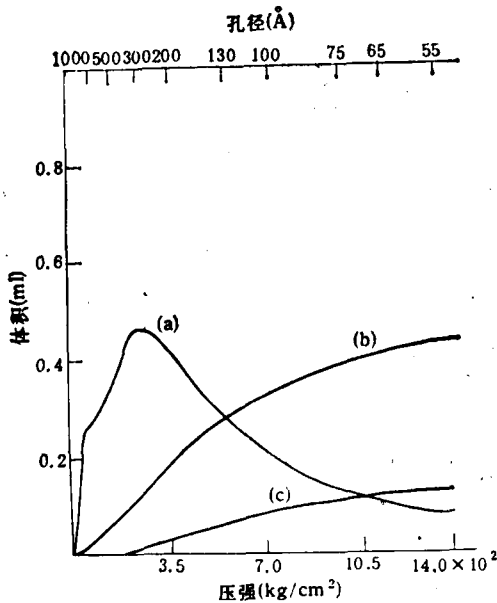


图 1 样品 $P_{70,100,50}$ 吸收甲苯前孔分布曲线
其中: 曲线 a、b、c 分别为 $dv/dp \sim P$; $V \sim P$;
 $Dv(r) \sim r$. 样重 0.49425(g).

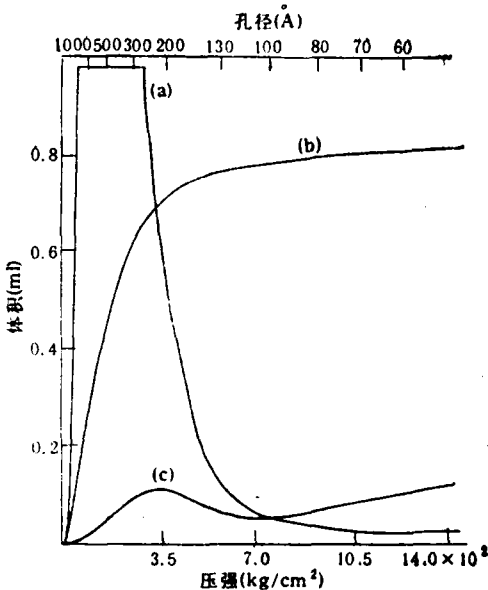


图 2 样品 $P_{70,100,50}$ 吸收甲苯后孔分布曲线
其中: 曲线 a、b、c 分别为 $dv/dp \sim P$; $V \sim P$;
 $Dv(r) \sim r$. 样重 0.84017(g).

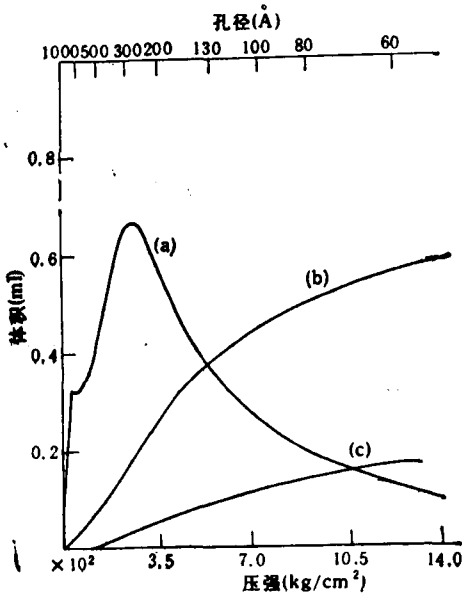


图3 样品 $M_{70,100,50}$ 吸收甲苯前孔分布曲线
其中: 曲线 (a)、(b)、(c) 分别为 $dv/dp \sim P$;
 $V \sim P$; $Dv(r) \sim r$. 样重 0.56323(g)

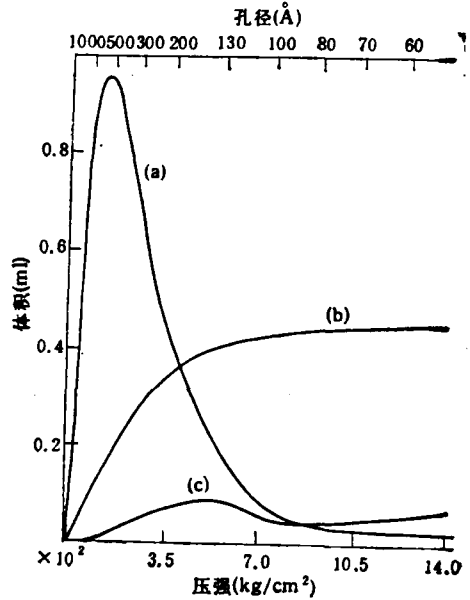


图4 样品 $M_{70,100,50}$ 吸收甲苯后孔分布曲线
其中: 曲线 a、b、c 分别为 $dv/dp \sim P$; $V \sim P$;
 $Dv(r) \sim r$. 样重 0.52405(g)

随着甲苯吸收量的增加,共聚物的平均孔径变大。孔容则变小。比较吸收甲苯前后共聚物的孔径分布曲线(图1和2、3和4)可以发现,吸收甲苯后,样品的孔径分布变均匀, $Dv(r)$ 曲线出现较好的分布峰,微孔部分在整个孔容中所占的比例减小。

然而,高交联样品的变化幅度低于交联样品,如交联6的样品,当甲苯吸收量达到24.9%时已由乳白色变为透明体,孔容仅剩下原来的10%^[1]。而高交联样品(如 $P_{86,100,50}$)当吸收甲苯23%时,它的孔容仅变化5.5%。这也说明高交联共聚物的孔结构比低交联共聚物的孔结构稳定。

此外,还可看到由于结构的不同,样品 $P_{70,100,50}$ 与 $M_{70,100,50}$ 在吸收甲苯相近时,其孔参数变化也不同。

3. 湿态

对于含有不良溶剂的湿态样品,目前似无好的方法来测定其孔结构。在这里采用了文献[2,5]中的方法。

Tarep^[3] 等曾报道以下式来计算干态共聚

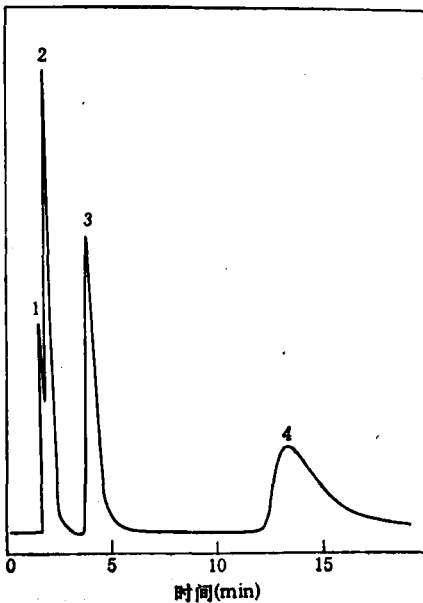


图5 几种芳香化合物正相淋洗 HPLC 图
其中: 流动相,正己烷,流速: 0.45(ml/min);
峰: 1二苯酚; 2二苯; 3二萘; 4二萘

物的孔容:

$$V_{\pi} = V_p - \Delta V \quad (1)$$

式中 V_{π} 为干态样品的孔容; V_p 为致孔剂的体积; ΔV 为蒸出致孔剂后共聚物的体积收缩。

在致孔剂蒸出之前 $\Delta V = 0$, 这时共聚物的孔容应等于致孔剂的体积, 即:

$$V_{\pi} = V_p \quad (2)$$

将含有不良溶剂的湿态样品, 用滤纸包住吸干表面游离溶剂, 装入比重瓶中称重, 即可借式 (2) 测定湿态孔容, 并按下列式子计算其它参数。

(1) 比体积 $\hat{v}$

比体积 $\hat{v}$ 表示样品的湿态体积与其干重之比:

$$\hat{v} = W_1 - (W_2 - W_3)/W_4 d \quad (3)$$

式中 W_1 为比重瓶加溶剂的重量; W_2 为比重瓶加湿态样品加溶剂的重量; W_3 为湿样品的重量; W_4 为样品烘干后的重量; d 为溶剂的密度。

(2) 湿态样品的骨架密度 d'

$$d' = W_4 d / [W_1 - (W_2 - W_4)] \quad (4)$$

(3) 湿态样品的孔容 V'

$$V' = (W_3 - W_4) / W_4 d \quad (5)$$

表 3 为样品 $P_{97,100,50}$ 用良溶剂充分溶胀, 再用不良溶剂反复洗涤后, 用上述方法测定得到的结果。表明样品的湿态孔容大于干态孔容, 而且用不同的良溶剂溶胀样品后, 再用相同的不良溶剂置换, 样品的孔容一般变化不大。

4. 高交联大孔共聚物在高效液相色谱中的应用

从以上讨论得知, 高交联大孔共聚物具有较刚性的骨架和较稳定的孔结构, 为此把它应用于高效液相色谱中, 研究它做为高效液相色谱固定相的可行性。

经过正相和反相淋洗实验得到如图 5 和 6 所示的结果。

结果表明, 高交联大孔共聚物做为高效液相色谱的固定相是可行的, 可以较好地分离苯、萘、蒽等几种芳香化合物, 而且既可做正相淋洗, 又可做反相淋洗。

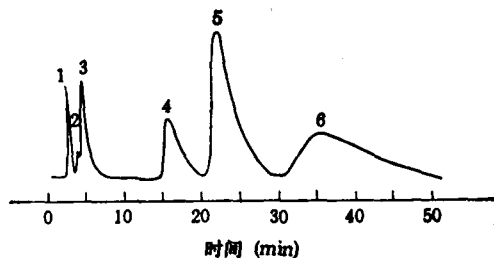


图 6 几种芳香化合物反相淋洗曲线

其中: 流动相, 甲醇, 流速: 0.30(ml/min);
峰: 1=苯酚; 2=未知物; 3=苯; 4=萘;
5=联苯; 6=蒽。

参 考 文 献

- [1] Hilgan, H., De Jong, G. J. and Sederal, W. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, 19(10), 2647.
- [2] 史作清、郭贤权、赵书燕、何炳林, 石油化工, 1983, 12(7), 397.
- [3] Тагер, А. А., *Высокомолекулярные соединения, Тет (A)*, 1971, XIII(10), 2370.
- [4] Kun, K. A. and Kunin, R., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1968, 6(9), 2689.
- [5] Kun, K. A. and Kunin, R., *J. Polym. Sci., Part C*, 1967, 16(3), 1457.
- [6] Millar, J. R., Smith, D. C., Marr, W. E. and Kressman, T. R. E., *J. Chem. Soc.*, 1963, (5), 2779.
- [7] Pietrzyk, D. J. and Chu, Chi-Hung, *Anal. Chem.*, 1977, 49(6), 757.
- [8] Pietrzyk, D. J. and Chu, Chi-Hung, *Anal. Chem.*, 1977, 49(6), 860.

STUDIES ON THE SYNTHESIS AND THE POROUS STRUCTURE OF THE HIGH CROSSLINKING STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMERS II

YU Zhanru, SHI Zuoqing, GUO Xianquan and HE Binglin

(Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin)

ABSTRACT

The authors studied the pore stability of the high crosslinking copolymers in different state. It is shown that the porous structure of the copolymers changes as a result of the treatment with different solvents. However, the porous structure of the high crosslinking copolymers is more stable than that of the low crosslinking copolymers.

As a result of the high stability of the copolymers, which could resist the high impact applied, the authors tried to test it as a carrier for the high performance liquid chromatography. From preliminary experiments, it is shown that the high crosslinking copolymers might be used as a carrier for the high performance liquid chromatography.

Key words Porous structure, High crosslinking styrene-divinyl benzene copolymer, Pore stability, High performance liquid chromatography