

# 低渗透极限交联聚苯乙烯型凝胶色谱填料\*

施良和 柴志宽 张宪旺 傅秀成 闻再庆 陈国庆 刘树全

(中国科学院化学研究所)

姚 榴 红\*\*

(天津化学试剂二厂)

## 摘 要

本文通过低交联度聚苯乙烯凝胶的合成,讨论了它的成孔机理以及致孔剂(稀释剂)的作用;并就若干低分子化合物作标样时,相对于聚苯乙烯标样的换算关系作简略介绍;测定填料的结构参数,并与色谱性能结合,指出即使是低交联度的凝胶也存在非均匀的分子链网孔结构。

凝胶色谱法是目前应用最广泛的高聚物分子量分布测定方法。它的有机填料的合成方法已有不少报道<sup>[1-3]</sup>,但对低渗透极限的交联聚苯乙烯型填料的研究尚不多见。本文的目的是通过对填料的合成,讨论低交联度时成孔机理以及致孔剂的作用;并就若干低分子化合物用作标样时相对于聚苯乙烯标样的换算关系作简略介绍;测定填料的结构参数,并和色谱性能结合起来,以讨论低交联度凝胶的网孔结构。

## 实 验 部 分

### 1. 填料的合成

(1) 原料 二乙烯苯:上海高桥化工厂工业品,含量52%,用气相色谱法测定;苯乙烯:三级品,甲苯:二级品,正辛烷、偶氮二异丁腈:三级品,均为北京化工厂产品;聚乙烯醇:上海振华厂出品,AH50型;碳酸镁:工业品。

(2) 聚合 在恒温水浴(温度升落 $< \pm 2^{\circ}\text{C}$ )中,于 $40^{\circ}\text{C}$ 投料。逐步升温,最后稳定在 $83^{\circ}\text{C}$ 。聚合10小时左右,在凝胶化发生后停止搅拌。

(3) 填料的后处理 聚合反应完毕,趁热将聚合物倾倒在400目或500目筛网上,用水冲洗。然后水煮、过滤并用热水清洗凝胶,除去残留的聚乙烯醇,用稀盐酸浸泡除去残留碳酸镁。填料经水洗滤干后放入脂肪抽提器中用丙酮回流一天,以除去致孔剂和未聚合单体。凉干后取200—400目筛分作测试性能使用。

### 2. 填料性能指标的测试

(1) 凝胶色谱标定曲线的测定 填料在四氢呋喃中浸泡一夜,采用浆法装柱技术装入色谱柱。装柱压力控制在10公斤/厘米<sup>2</sup>以下。测试仪器为SN-01型凝胶色谱仪<sup>[4]</sup>。

\* 1979年4月5日收到。

\*\* 参加部分工作的还有左平、任竹丽、庞志龙。

(2) 堆比重测定 在容量瓶中放填料至刻度,然后不断撞击并补充填料至刻度,一般撞击 500—600 次,体积不变后,用分析天平称重,求出堆比重。

(3) 孔体积测定 采用液体滴定法<sup>[5]</sup>。称取试样 0.5 克,在电磁搅拌器上以微量滴定管缓缓滴加正庚烷或正辛烷。到达终点时试样突然粘连成一块,读取滴入体积,计算孔体积。

(4) 溶胀因子的测定 用 5 毫升磨口量筒放入干燥的填料 1 毫升,加入 2—4.5 毫升甲苯,赶走气泡,静置一夜,观察试样体积变化,其体积比为溶胀因子。

凝胶性能指标的测试结果见表 1。

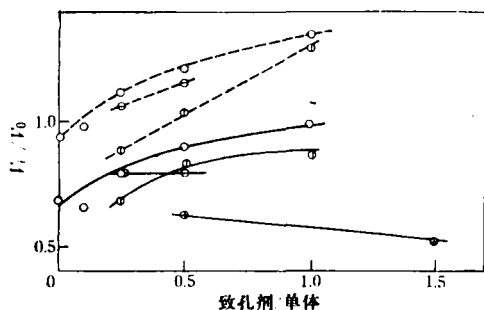
表 1 凝胶的性能指标

| 凝 胶               | 致孔剂/<br>单体 | 渗透极限<br>聚苯乙烯<br>分子量 | 分离容量<br>( $V_i/V_0$ ) | 柱 效<br>(塔板/米)<br>苯或甲苯 | 溶胀因子<br>( $f$ ) | 干胶孔体积<br>(毫升/克) | 干胶堆比重<br>(克/毫升) |
|-------------------|------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 交联度 7%,<br>正辛烷致孔剂 | 0.25       | 3000                | 0.80                  | 2000                  | 2.4             | 0.09            | 0.64            |
|                   | 0.50       | 4000                | 0.80                  | 1600                  | 2.8             | 0.07            | 0.64            |
| 交联度 7%,<br>甲苯致孔剂  | 0          | 2000                | 0.78                  | 1800                  | 1.9             | 0.10            | 0.62            |
|                   | 0          | 3000                | 0.76                  | 1200                  | 1.9             | 0.17            | 0.60            |
|                   | 0          | 3000                | 0.84                  | 1200                  | 2.0             | 0.18            | 0.60            |
|                   | 0.10       | 1000                | 0.64                  | 1700                  | 2.0             | 0.10            | 0.64            |
|                   | 0.25       | 3000                | 0.80                  | 1400                  | 2.1             | 0.14            | 0.66            |
|                   | 0.50       | 2900                | 0.90                  | —                     | 2.6             | 0.13            | 0.64            |
|                   | 1.0        | 4000                | 0.87                  | —                     | 3.2             | 0.11            | 0.64            |
|                   | 1.0        | 3000                | 1.1                   | —                     | 3.5             | 0.16            | 0.64            |
|                   |            |                     |                       |                       |                 |                 |                 |
| 交联度 9%,<br>甲苯致孔剂  | 0.25       | 1000                | 0.68                  | 1200                  | 1.9             | 0.07            | 0.64            |
|                   | 0.50       | 2500                | 0.84                  | —                     | 2.5             | 0.06            | 0.62            |
|                   | 1.0        | 3400                | 0.89                  | 1900                  | 3.1             | 0.06            | 0.64            |
|                   | 1.0        | 3000                | 0.90                  | —                     | 3.4             | 0.12            | 0.62            |
|                   | 1.0        | 3000                | 0.84                  | 1600                  | 3.0             | 0.13            | 0.64            |
|                   | 1.0        | 3000                | 0.90                  | 2500                  | 3.1             | 0.12            | 0.64            |
|                   | 1.0        | 5000                | 0.90                  | —                     | 4.5             | 0.10            | 0.62            |
|                   | 1.0        | 3000                | 0.75                  | —                     | 4.5             | 0.07            | 0.64            |
|                   |            |                     |                       |                       |                 |                 |                 |
| 交联度 35%<br>甲苯致孔剂  | 0.5        | 3500                | 0.65                  | —                     | 1.9             | —               | —               |
|                   | 1.5        | 5000                | 0.53                  | 1200                  | 1.8             | —               | 0.51            |

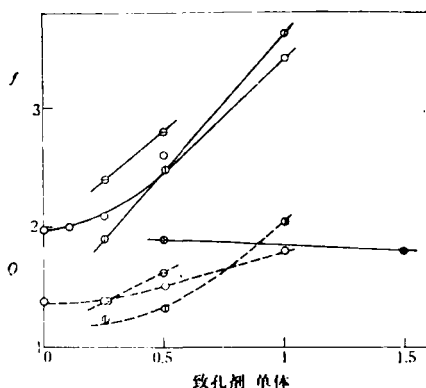
## 结 果 与 讨 论

### 1. 低交联度凝胶成孔时致孔剂的作用

为了控制填料的渗透极限在聚苯乙烯分子量 2000—4000 左右,我们使用了四种不同类型的配方:(1) 交联度 7%,正辛烷作致孔剂;(2) 交联度 7%,甲苯作致孔剂;(3) 交联度 9%,甲苯作致孔剂;(4) 交联度 35%,甲苯作致孔剂。四种类型均得到低渗透极限的填料。但它们的分离容量  $V_i/V_0$  和在甲苯中的溶胀因子  $f$  各不相同,见图 1 和图 2。可以看到应用低交联度的配方,在致孔剂存在下可以得到高分离容量的填料。这应从低交联度填料的成孔机理解释。Kun 和 Kunin<sup>[6]</sup> 在用红外光谱研究二乙烯苯和苯乙烯共聚

图1  $V_i/V_0$  的理论值和实验值

⊖ 交联度 7%, 正辛烷致孔剂  
 ○ 交联度 7%, 甲苯致孔剂  
 ⊕ 交联度 9%, 甲苯致孔剂  
 ⊕ 交联度 35%, 甲苯致孔剂  
 ----  $Q=1$  时理论线 ———— 实验线

图2 溶胀因子  $f$  和骨架溶胀度  $Q$ 

—— 溶胀因子,  
 ---- 骨架溶胀度  
 (符号见图1)

反应时发现, 在反应初期最先形成的是带有乙烯基的直链高分子, 它可溶于单体和溶剂中, 在反应中进一步作分子内和分子间的交联, 因而构成低交联度凝胶的网络状孔洞。致孔剂由良溶剂变成沉淀剂(甲苯改为正辛烷), 在高交联度填料的合成中必将引起渗透极限大幅度提高。但是对于低交联度的凝胶, 其渗透极限并未改变, 说明此时致孔剂主要是起稀释作用。它使高分子链较好地分散并以较舒张的状态交联。此类交联填料, 虽然干燥时表现不出可测的孔体积, 但溶胀后即可恢复, 从而具有较大的分离容量。

## 2. 以低分子化合物用作标样时相当于聚苯乙烯分子量的换算关系

凝胶色谱填料性能指标的测定, 最重要的是标定曲线。对于分子量低于2000的聚苯乙烯标样, 由于本身分布不可能很窄, 而低渗透极限填料在低分子部分却有良好的选择性, 使其应用更具困难。我们建议选用一些低分子化合物如硬脂酸、甘油一硬脂酸酯、甘油二硬脂酸酯和甘油三硬脂酸酯用作标样。通过实验来测定各种标样的淋出体积, 然后找到换算关系。见图3, 用一根柱效在 13000 塔板/50 厘米的日立 802A 型色谱柱  $8 \times 500$  毫米, 四氢呋喃体系, 先得到聚苯乙烯标样的标定曲线, 然后根据淋出体积的位置知道上述四个低分子化合物相当于聚苯乙烯分子量, 见表 2。

Runyon<sup>[7]</sup> 曾在四氢呋喃溶剂中测定过聚苯乙烯和聚丙二醇标样在同一根线性柱中的淋出体积。从而得到聚丙二醇相当于聚苯乙烯的分子量。作为对比, 我们在 802A 柱上测定同样的聚丙二醇 (Waters 公司标样) 也得到一组相当于聚苯乙烯的分子量, 见表 2。可以看出, 这两个结果是十分相近的。

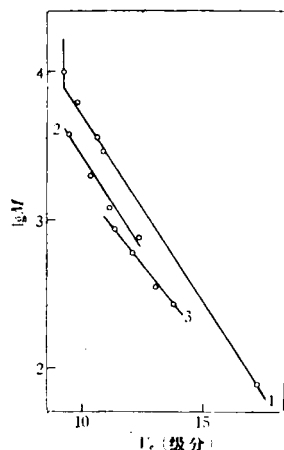


图3 聚苯乙烯、聚丙二醇和类脂的标定曲线日立 802A 柱, 四氢呋喃: 1. 聚苯乙烯, 2. 聚丙二醇, 3. 类脂;

表 2 低分子化合物相应于聚苯乙烯的分子量

| 试 样                | 相当于聚苯乙烯的分子量 | Runyon 的结果 |
|--------------------|-------------|------------|
| 硬脂酸, $M = 284$     | 580         |            |
| 甘油一硬脂酸酯, $M = 359$ | 920         |            |
| 甘油二硬脂酸酯, $M = 625$ | 1600        |            |
| 甘油三硬脂酸酯, $M = 891$ | 2400        |            |
| 聚丙二醇, $M = 790$    | 1350        | 1250       |
| $M = 1220$         | 2800        | 2250       |
| $M = 2020$         | 4400        | 3900       |
| $M = 3900$         | 8000        | 8100       |

### 3. 低交联度凝胶的网孔结构

低交联度填料在干燥时孔体积很小,  $V_p \leq 0.15$  毫升/克, 但在溶剂中会剧烈溶胀, 具有较大的分离容量. 故认为这类凝胶具有一种网孔结构. 最常见的是分子链网孔结构见

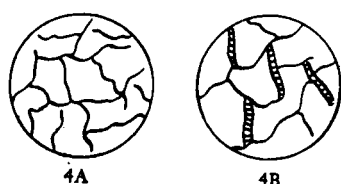


图 4 分子链网孔 (4A) 和非均匀的网孔 (4B)

图 4A<sup>[8]</sup>. 但此模型缺乏实验根据. 我们在计算  $V_i/V_0$  值时发现, 用上述模型得到的理论值远大于实验值, 见图 1. 唯一可能的解释是即使低交联度凝胶分子链的交联也不可能是均匀的, 存在一种非均匀的分子链网孔结构, 见图 4B. 在这种结构中有一些交联密度大的区域即使在溶胀后, 也只能贡献出骨架体积, 而不是孔内体积, 与文献[8]中半均匀凝胶的模型类似.

紧密堆积 1 克干胶, 其总体积  $v_T$  是由粒间隙体积  $v_0$ 、干胶孔体积  $v_i$  和干胶骨架体积  $v_g$  三部分组成

$$v_T = v_0 + v_i + v_g \quad (1)$$

凝胶经溶剂溶胀平衡后, 湿胶堆积的总体积  $V_T$  同样由相应的三部分组成

$$V_T = V_0 + V_i + V_g \quad (2)$$

假如凝胶是球型, 溶胀后仍是球型, 并同样成紧密堆积, 溶胀因子  $f$  的定义是

$$f = V_T/v_T = V_0/v_0 = (V_i + V_g)/(v_i + v_g) \quad (3)$$

骨架溶胀度  $Q$  的定义是

$$Q = V_g/v_g \quad (4)$$

由上述可知, 干胶在溶剂中充分溶胀后溶剂吸收量  $S_r$  应为

$$S_r = V_i + V_g - v_g = fV_p + (f-1)/\rho_g \quad (5)$$

上式中  $V_p$  即  $v_i$ ,  $v_g = 1/\rho_g$ ,  $\rho_g$  为骨架密度. (5) 式的推导并不需要  $V_i = Qv_i$  的假定<sup>[3]</sup>, 因此它对高、低交联度凝胶的溶胀都适用. 我们还可以把  $V_i$  和  $f$ 、 $Q$  联系起来

$$V_i = V_i + V_g - V_g = f(v_i + v_g) - Qv_g = fV_p + (f-Q)/\rho_g \quad (6)$$

由 6 式可见, 溶胀后凝胶的孔洞包含有两部分,  $fV_p$  是干胶的孔洞溶胀后所具有的孔内体积, 而  $(f-Q)/\rho_g$  则是干胶骨架胀开后网络孔洞的贡献. 对于加稀释剂聚合的高交联度凝胶, 由于可以假定  $f = Q$ , 因此没有网络孔洞的贡献. 对于表征凝胶的分离容量有

意义的物理量  $V_i/V_T$ , 但通常习惯于用  $V_i/V_0$ . 在紧密堆积时  $V_0/V_T$  的数值有不少讨论<sup>[9-11]</sup>, 我们取  $V_0/V_T = 0.364$ . 因此

$$V_i/V_0 = V_i/0.364 V_T = 2.75[\rho_p V_p + (f - Q)/f \cdot \rho_p/\rho_g] \quad (7)$$

式中  $V_T = f \cdot v_T$ ,  $v_T = 1/\rho_p$ ,  $\rho_p$  为干胶的堆比重.

如果低交联度凝胶分子链网孔结构如图 4A, 在溶胀时应该  $Q = 1$ , 因为无所谓骨架溶胀, 因而计算所得理论值  $V_i/V_0$  远大于实验值. 计算时  $\rho_g$  按文献<sup>[3]</sup>的测定结果和结晶性聚苯乙烯的本体密度<sup>[12]</sup>取  $\rho_g = 1.1$ . 如果低交联度凝胶如图 4B 的非均匀网孔结构, 则有骨架溶胀问题,  $Q \neq 1$ . 这时所计算的理论值  $V_i/V_0$  应取较小的值. 我们可将 (7) 式改写为

$$Q = f \left\{ 1 - \frac{\rho_g}{\rho_p} \left[ 0.364 \cdot \frac{V_i}{V_0} - \rho_p V_p \right] \right\} \quad (8)$$

由 (8) 式可以根据实验值  $V_i/V_0$  计算  $Q$ , 所得结果见图 2. 可以看到  $Q \neq 1$ , 并且随稀释剂量的增大而增大. 这也间接地反映了聚合时高分子链在稀释剂中是以比较舒张的状态进行交联的. 由 (6) 式可以从  $Q$  计算出网络孔洞在溶胀后凝胶总孔内体积的贡献, 见图 5. 可以看出对于低交联度凝胶这个贡献还是相当大的.

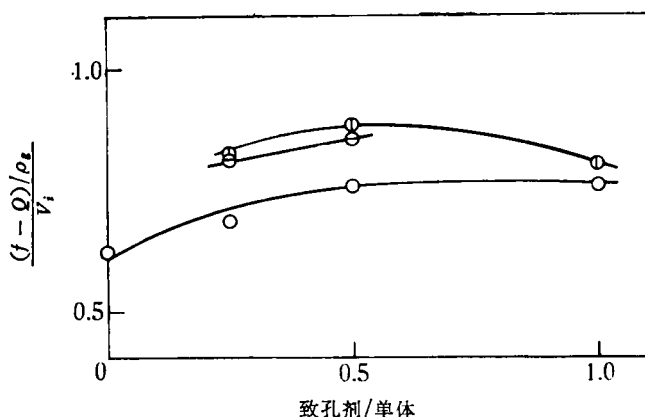


图 5 低交联度凝胶中网络孔洞的贡献

**致谢:** 在应用日立 802A 柱子测试低分子化合物时, 曾得到浙江省化工研究所冯准、张瀚同志大力帮助, 特此表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Moore, J. C., *J. Polym. Sci.*, A2, 835(1964).
- [2] 中村茂, 分析化学, 19, 1064(1970).
- [3] 中国科学院吉林应用化学研究所高分子溶液小组, 化学学报, 35, 121(1977).
- [4] 中国科学院化学研究所 GPC 仪小组, 化学通报, 1976, 332.
- [5] Mottlau, A. Y., Fisher, N. E., *Anal. Chem.*, 34, 714(1962).
- [6] Kun, K. A., Kunin, R. J., *J. Polym. Sci.*, A 1, 6, 2689(1968).
- [7] Runyon, J. R., *Separation Sci.*, 6, 251(1971).
- [8] Krivakova, M., *Chemické Listy*, 68, 883(1974).
- [9] 复旦大学, 中国科学院吉林应用化学研究所, 未发表资料.
- [10] Ouano, A. C., Baker, J. A., *Separation Sci.*, 8, 673(1973).

[11] Unger, K., et al., *J. Chromatog.*, **99**, 435(1974).

[12] Brandrup, J., Immerget, E. H., ed "Polymer Handbook", Interscience Publishers, 1966, VI-75.

## CROSSLINKED POLYSTYRENE GELS OF LOW PERMEATION LIMIT FOR GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

Shi Lianghe, Chai Zhikuan,

Zhang Xianwang, Fu Xiucheng,

Wen Zaiqing, Chen Guoqing, Liu Shuquan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

Yao Liuhong

(*No. 2 Chemical Reagent Works of Tianjin*)

### ABSTRACT

The synthesis of GPC packings of St-DVB copolymer of low degree of crosslinking (7%—9%) is discussed in connection with the mechanism of pore formation and the function of the diluents present. It was shown that the nature of the diluents used does not influence the permeation limits of the gels.

Several organic compounds were used to calibrate the gels and their hydrodynamic volumes in tetrahydrofuran were equated to those of polystyrene. From the data of gel parameters and their chromatographic characteristics, it can be derived that even in gels of low degree of crosslinking certain degree of uneven crosslinking is prevailing.