

用多分散高聚物标样作凝胶色谱的 分子量分离和扩展效应同时校准*

程 鎔 时** 薄 淑 琴

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

根据凝胶色谱柱在理想工作条件下单分散高分子组分的校准关系与多分散试样的实效关系之间的理论联系, 建议了一种简单的觅数方法, 同时作凝胶色谱柱的分子量分离和扩展因子的校准。用本法从窄分布的聚苯乙烯和宽分布的1,2-聚丁二烯级分的实验谱图得到的所用凝胶色谱柱的扩展因子与淋出体积间的关系相互重合, 与试样种类无关。

文献中^[1-9]已经建议了一些计算觅值方法用已表征的多分散高聚物标样来订定凝胶色谱的分子量校准曲线。最近, 理论分析说明: 由于仪器扩展效应的存在, 凝胶色谱柱的校准曲线和计算所得每个试样的分子量与淋出体积间的实效关系或实验直接测量得到的相互关系是互不相同的^[10,11], 将凝胶色谱与激光小角光散射连用, 可以对分子量校准曲线和扩展因子同时作出校准^[12]。本文建议了一种简单的数字觅值方法, 用经准确表征的高聚物试样可以同时作凝胶色谱的分子量分离和扩展效应的校准。

理 论

凝胶色谱柱的分子量分离函数或校准关系 $M(V_R)$ 的定义是色谱柱在理想工作条件下, 即无仪器扩展效应存在时单分散高聚物组份的分子量 M 与其保留体积 V_R 间的关系。对给定的凝胶色谱柱-聚合物体系而言, 校准关系是唯一的, 任意一个多分散试样的重均和数均分子量的真值可以从定义按

$$\langle M \rangle_w = \int_{V_R} W(V_R) M(V_R) dV_R \quad (1)$$

$$\langle M \rangle_n = 1 / \int [W(V_R) / M(V_R)] dV_R \quad (2)$$

计算得到, 其中 $W(V_R)$ 是试样的真实谱图。在实际的凝胶色谱柱中, 由于仪器扩展效应的存在, 试样的实验谱图 $F(V)$ 加宽了, 用 $F(V)$ 代替 $W(V_R)$ 以式 1 和 2 计算的平均分子量值与真值不同。可以定义一个表示分子量与淋出体积间的实效关系 $M^*(V)$, 以使

* 1983年1月24日收到; ** 现在在南京大学工作。

试样的重均和数均分子量的真值也满足

$$\langle M \rangle_w = \int_V F(V) M^*(V) dV \quad (3)$$

$$\langle M \rangle_n = 1 / \int [F(V) / M^*(V)] dV \quad (4)$$

的关系。对给定凝胶色谱柱言, 实效关系 $M^*(V)$ 并不是唯一的, 它随试样的不同而改变, 与校准关系 $M(V_R)$ 也有差别。

对线性凝胶色谱柱而言, 单分散校准关系和实效关系可分别表示为:

$$M(V_R): \ln M = A_M - B_M V_R \quad (5)$$

$$M^*(V): \ln M = A_M^* - B_M^* V \quad (6)$$

对表述仪器扩展效应的董氏积分方程^[13]作矩数分析^[10]的结果, 多分散试样的实效关系可以写成

$$M^*(V): \ln M = [A_M - (1 - \xi) B_M \bar{V}] - \xi B_M V \quad (7)$$

其中 $\bar{V}$ 是 $F(V)$ 的淋出体积均值, ξ 是定义为

$$\xi^2 = (\sigma_T^2 - \sigma_0^2) / \sigma_T^2 \quad (8)$$

的一个参数, σ_T^2 是 $F(V)$ 的总方差, σ_0^2 为扩展因子, 即仪器扩展函数的方差。

从式 5、7 可知, 一个试样的实效关系 $M^*(V)$ 与凝胶色谱柱的校准关系相交在该试样的淋出体积均值 $\bar{V}$ 处。该试样在交点处的分子量值可从式 6 计算得到。当若干个试样的实效关系订定得到以后, 连接所有交点的线也就是凝胶色谱柱的校准关系 $M(V_R)$ 。校准关系可以是线性的也可以是非线性的, 在后一情况下, 可用多项式对交点坐标作拟合而得到, 此时式 5 应视作为校准关系的切线, 并随试样淋出体积均值的不同而改变。比较式 6 和 7 的系数, 可知

$$A_M^* = A_M - (1 - \xi) B_M \bar{V} \quad (9)$$

$$B_M^* = \xi B_M \quad (10)$$

各试样的参数 ξ 可从实效关系和校准关系或其切线的截矩和斜率分别得到, 扩展因子 σ_0^2 即可通过 ξ 用式 8 定出。

使用上述运算方案, 分别编写了用可编程计算器 (T159) 和微处理机 (Z80) 以同时求得 $M(V_R)$ 和 $\sigma_0^2(V_R)$ 的简单计算程序。首先从经过准确表征的高聚物试样的实验谱图按

$$\bar{V} = \sum_i H_i V_i / \sum H_i \quad (11)$$

$$\sigma_T^2 = \sum_i H_i V_i^2 / \sum H_i - \bar{V}^2 \quad (12)$$

计算淋洗体积均值和总方差, 其中 H_i 是淋洗体积 V_i 处的谱图高度。

然后再用迭代法从已知的重均和数均分子量计算每一个试样实效关系的系数。从式 3、4 和 6, 平均分子量和宽度指数 D 可分别表示成

$$\langle M \rangle_w = \exp(A_M^*) \cdot \sum_i H_i \exp(-B_M^* V_i) / \sum_i H_i, \quad (13)$$

$$\langle M \rangle_n = \exp(A_M^*) \cdot \sum_i H_i / \sum_i H_i \exp(B_M^* V_i), \quad (14)$$

$$D = \langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n = \left(\sum_i H_i \exp(B_M^* V_i) \right) \left(\sum_i H_i \exp(-B_M^* V_i) \right) / (\sum_i H_i)^2. \quad (15)$$

从式 15, 令

$$f(B_M^*) = \left(\sum_i H_i \exp(B_M^* V_i) \right) \left(\sum_i H_i \exp(-B_M^* V_i) \right) - D(\sum_i H_i)^2, \quad (16)$$

它的一次微商

$$f'(B_M^*) = \left(\sum_i H_i V_i \exp(B_M^* V_i) \right) \left(\sum_i H_i \exp(-B_M^* V_i) \right) - \left(\sum_i H_i \exp(B_M^* V_i) \right) \left(\sum_i H_i V_i \exp(-B_M^* V_i) \right), \quad (17)$$

用牛顿迭代公式

$$B_M^*(k+1) = B_M^*(k) - f(B_M^*)/f'(B_M^*) \quad (18)$$

并取

$$\epsilon \geq |B_M^*(k+1) - B_M^*(k)| \quad (19)$$

为目标函数, 即可先求得系数 B_M^* , 再将 B_M^* 代入式 13 或 14 求得系数 A_M^* .

第三步运算是从各个试样的交点坐标用线性回归或多项式拟合方法求得 $M(V_R)$.

运算的第四步是从式 9、10 和 8 计算参数 ξ 和扩展因子 σ_0^2 , 并取 $\sigma_0^2(\bar{V})$ 作为函数 $\sigma_0^2(V_R)$ 的近似.

实 验 部 分

本工作使用了六个窄分布的商品聚苯乙烯标样 (ARL) 和五个宽分布的 1, 2-聚丁二烯级分, 对柱中填充了多孔硅球的 ARL 950 GPC 仪以四氢呋喃为淋洗剂作了校准. ARL 聚苯乙烯标样也用以对几个分别填充了苯乙烯-二乙烯基苯共聚凝胶 (SDG) 和多孔硅球 (SG) 的简易凝胶色谱柱以四氢呋喃或甲苯作淋洗剂作了校准. 所用试样的分子量值列于表 1.

表 1 聚苯乙烯标样和 1, 2 聚丁二烯级份的平均分子量和凝胶色谱数据

试 样	$\langle M \rangle_w \cdot 10^{-5}$	$\langle M \rangle_n \cdot 10^{-5}$	$\bar{V}$	σ_0^2
聚苯乙烯 A1	0.04	0.037	166.4	17.8
A2	0.10	0.093	157.9	18.5
A3	0.204	0.198	151.5	17.9
A4	1.1	1.09	140.4	15.8
A5	3.9	3.85	132.2	17.0
A6	28.6	24.7	115.0	42.5
1, 2-聚丁二烯 S1-A	2.33	1.60	133.9	46.4
S1	6.46	3.10	127.3	79.2
S2	10.7	6.41	120.4	61.0
S3	13.4	8.69	117.9	55.5
S4	21.2	15.1	114.8	47.3

结 果 和 讨 论

从聚苯乙烯和 1, 2-聚丁二烯试样在 ARL 950 GPC 仪上所得实验谱图计算得到的淋洗体积均值和总方差也列在表 1 中。从高聚物试样的平均分子量和实验谱图按前述方案计算了各试样实效校准关系的系数, 交点坐标以及参数 ξ 和扩展因子, 所得结果列在表 2 中。聚苯乙烯和 1, 2-聚丁二烯的实效关系和校准关系分别画在图 1、2 中。从交点坐标用线性回归方法得到校准关系的系数分别是 $A_M = 30.03$, $B_M = 0.1316$ (聚苯乙烯) 和 $A_M = 27.05$, $B_M = 0.1110$ (1, 2-聚丁二烯)。可以看到, 分别从聚苯乙烯和聚 1, 2-丁二烯得到的扩展因子与淋出体积的关系相互重合, 同时也符合用激光小角光散射与凝胶色谱连用对同一色谱柱测定的扩展因子的结果^[12], 如图 3 所示。

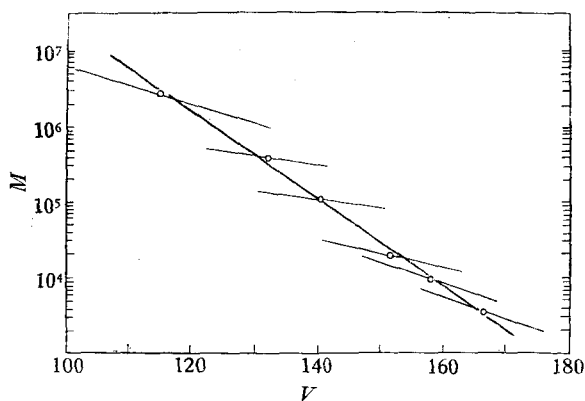


图 1 窄分布聚苯乙烯标样的校准关系 $M(V_R)$ 和实效关系 $M^*(V)$

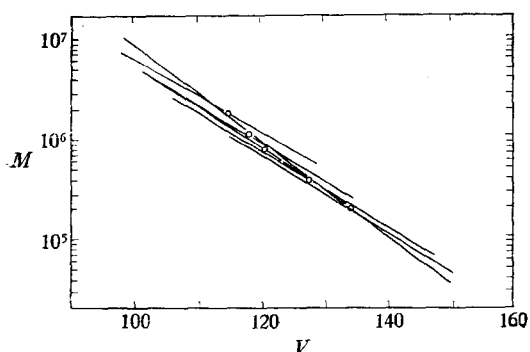


图 2 宽分布 1,2-聚丁二烯级份的校准关系 $M(V_R)$ 和实效关系 $M^*(V)$

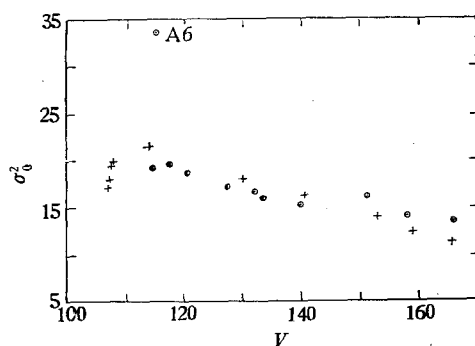


图 3 扩展因子的淋出体积依赖关系
○—聚苯乙烯; ●—聚丁二烯;
+—GPC-LALLS 聚苯乙烯

计算所得扩展因子的误差 $\Delta(\sigma_0^2)$ 取决于试样的宽度指数和实验谱图总方差的准确度, 可以表示为

$$\Delta(\sigma_0^2) = (\partial \sigma_0^2 / \partial \sigma_1^2) \Delta(\sigma_1^2) + (\partial \sigma_0^2 / \partial D) \Delta D \quad (20)$$

如果实验谱图近似高斯分布, 则扩展因子又可表示为

表 2 聚苯乙烯和 1,2-聚丁二烯在 950 GPC 仪硅球柱中的实效关系和扩展因子

试 样	A_M^*	B_M^*	$M^*(\bar{V})$ $\times 10^{-3}$	ξ		σ_0^2		
				从斜率	从截距	从斜率	从截距	
聚苯乙烯 A1	19.19	0.0657	0.038	0.500	0.505	13.4	13.3	
	A2	19.42	0.0649	0.096	0.494	0.489	14.0	14.1
	A3	16.08	0.0407	0.201	0.310	0.300	16.2	16.3
	A4	14.98	0.0241	1.10	0.183	0.185	15.3	15.3
	A5	16.51	0.0276	3.88	0.210	0.233	16.3	16.2
	A6	21.61	0.0593	26.6	0.450	0.444	33.9	34.1
1,2-聚丁二烯 S1-A	24.29	0.0906	1.92	0.816	0.814	15.4	15.5	
	S1	25.53	0.0984	4.49	0.886	0.893	17.0	16.1
	S2	24.76	0.0925	8.30	0.833	0.829	18.6	19.1
	S3	24.41	0.0892	10.8	0.804	0.799	19.6	20.1
	S4	24.18	0.0853	17.8	0.769	0.775	19.3	18.9

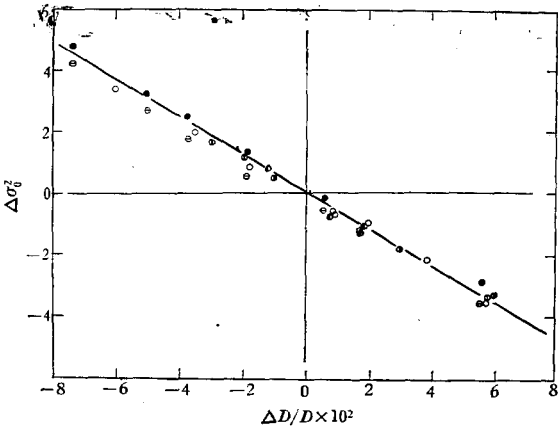


图 4 分布宽度指数的相对误差对扩展因子误差的影响
○—A1；●—A2；●—A3；⊙—A4；⊖—A5；●—A6。

$$\sigma_0^2 = \sigma_T^2 - (1/B_M^2)\ln D, \tag{21}$$

取其偏导数代入式 20 中得到

$$\Delta(\sigma_0^2) = \Delta(\sigma_T^2) - (1/B_M^2)(\Delta D/D), \tag{22}$$

上式指示扩展因子计算值的绝对误差依赖于总方差的绝对偏离量、校准曲线的斜率和试样分布宽度指数的相对误差 $\Delta D/D$ 。任意改变各聚苯乙烯标样的分布宽度指数，用同一程序再作扩展因子的计算，误差 $\Delta\sigma_0^2$ 与分布宽度指数的相对偏离 $\Delta D/D$ 的关系如图 4 所示，符合式 22 的判断。因之，如果所用标样得到准确的表征，计算的扩展因子的误差主要来源于实验谱图总方差的不确定性。在图 3 上可以看到，聚苯乙烯试样的 A6 的扩展因子要比其它试样的扩展因子大得多，这可能是因为高分子量的聚合物在多孔填料上有较严重的吸附从而导致总方差偏大所致。

研讨高聚物的分子量对扩展因子的影响以及多孔填料的作用具有重要意义。用 ARL

聚苯乙烯标样以本文所述方法测定了几个分别填充苯乙烯-二乙烯基苯共聚凝胶和多孔硅球的简易凝胶色谱柱扩展因子。因为各个凝胶色谱柱的柱体积和虹吸管体积互不相同,用体积序数计的数据不好直接比较。但是,如果考察扩展因子的相对值,即各个标样的扩展因子与分子量最小的标样(A1)扩展因子的比值,可以在以相对扩展因子对分子量所作的图5上了解到一些有意义的特性。扩展因子的分子量依赖性,可以说明高分子在孔洞中的受阻扩散,这在苯乙烯-二乙烯基苯共聚凝胶更为显著得多。可以认定,多孔填料的表面结构起着重要的作用。苯乙烯-二乙烯基苯共聚物的自由链端可能阻碍了高分子在孔洞内的运动。

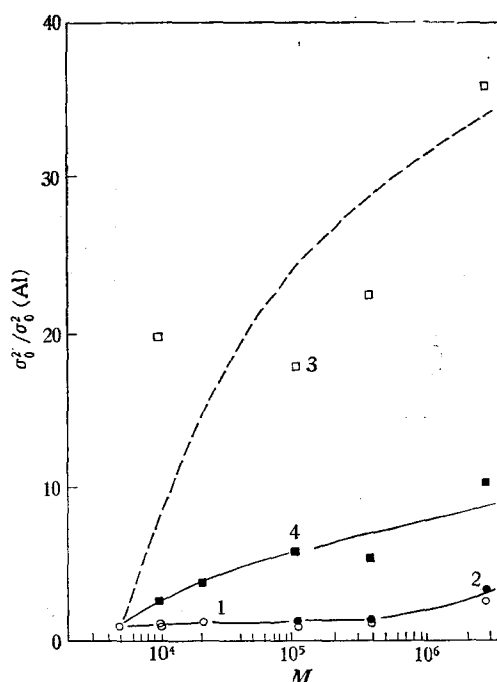


图5 相对扩展因子与聚苯乙烯标样分子量的关系

○●—多孔硅胶,凝胶色谱柱组1和2; □■—交联聚苯乙烯凝胶,凝胶色谱柱组3和4。

参 考 文 献

- [1] Balke, S. T., Hamielec, A. E., Leclair, B. P. and Pearce, S. L., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 1969, 8, 54.
- [2] Cardenas, J. N. and O'Driscoll, K. F., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1975, 13, 657.
- [3] Loy, B. R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 2321.
- [4] Szweczyk, P., *Polymer*, 1976, 17, 90.
- [5] McCrackin, F. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 191.
- [6] Yau, W. W., Stoklasa, H. J. and Bly, D. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1911.
- [7] Vrijbergen, R. R., Soeteman, A. A. and Smit, L. A. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 1267.
- [8] Chaplin, R. P. and Ching, W., *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1980, A14, 257.
- [9] Malawer, E. G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1980, 18, 2303.
- [10] 程懿时, 高分子通讯, 1981, (2), 123.
- [11] 程懿时, *J. Liq. Chromatogr.* 刊印中。

- [12] 贺智端, 张宣琪, 程鎔时, *J. Liq. Chromatogr.*, 1982, 5, 1209.
[13] Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1966, 10, 375.

SIMULTANEOUS CALIBRATION OF MOLECULAR WEIGHT SEPARATION AND COLUMN DISPERSION OF SEC WITH CHARACTERIZED POLYMER STANDARDS

CHENG Rongshi* and BO Shuqin
(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

With the aid of the theoretical relationship between the calibration relation of a SEC column for the monodisperse polymer species under ideal working condition and the effective relations between the molecular weight and the elution volume for characterized polymer samples, a computational procedure for simultaneous calibration of molecular separation and column dispersion is proposed. From the experimental chromatograms of narrow MWD polystyrene standards and broad MWD 1, 2-polybutadiene fractions the spreading factors of a SEC column was deduced by the proposed method. The variation of the spreading factor with the elution volume is independent of the polymer sample used.

* Present address: Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing.