

高分子溶剂的选择

——薄层色谱法表征溶剂对高分子的溶解能力*

许承威 宋栩冰

(杭州大学化学系)

摘 要

本文讨论了用薄层色谱法(下称 TLC)测得的流动比率 R_f 和溶剂对高分子溶解能力之间的关系,提出了用 R_f 表征溶剂对高分子的溶解能力。根据此方法选择了两组氯丁胶粘剂的低毒溶剂。

高分子溶剂一般用极性相似原则,内聚能密度相近原则以及高分子-溶剂相互作用参数 $\chi \leq 0.5$ 原则进行选择的。但这些原则有的较笼统,有的与实验事实又不尽相符,因此,给溶剂选择造成困难。尤其是混合溶剂的选择往往更烦琐。为了有效地选择高分子溶剂,本文在讨论了由薄层色谱法所得的流动比率 R_f 和溶剂对高分子的溶解能力之间的关系后,提出了用 R_f 表征溶剂对高分子的溶解能力,并根据该方法选择出两组较好的氯丁胶粘剂的低毒溶剂。

一、 R_f 和溶剂对高分子的溶解能力

许多作者^[1-3]虽然将 TLC 用于不同化学组成,高分子异构体以及不同序列结构共聚物的分离和高聚物分子量及分布的测定,但用于高分子溶剂的选择未见报道。根据固定其它色谱条件, R_f 与展开溶剂(下称展开剂)组成有关的事实,我们认为 R_f 值可以做为判断溶剂对高分子溶解能力的依据。Inagaki^[1] 和 Otsuka^[2] 的工作表明,薄板按上升法展开时,相比率(薄板中单位重量固定相所保留的展开剂重量)随展开距离增加而减小,并且在接近前沿时急剧下降至零。即随薄板展开的进行,高分子在流动相中的浓度越来越大,一旦展开剂与高分子的相互作用力不足以克服高分子间的内聚力以及固定相对高分子的吸附作用时,则试样在薄板上停止迁移,所以在 TLC 中,其它色谱条件固定时,高分子在薄板上的迁移取决于展开剂对高分子的溶解能力。

如果展开剂是高分子的非溶剂或溶解能力很差,高分子被固定相所吸附,不能溶入展开剂中,即使开始相比率很大,但高分子仍留在点样原点,不能展开。则 $R_f = 0$ 。

若展开剂对高分子溶解能力很强,虽然展开距离增加相比率逐渐减小,但高分子仍可溶在展开剂中,并随之展开。只有在接近展开前沿,相比率太小时,高分子才沉淀在薄板

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读,本刊于 1979 年 8 月 17 日收到。

上,所以 $R_f = 1$.

当展开剂对高分子具有中等溶解能力时,开始高分子可溶在展开剂中,并随展开剂展开而离开原点,但随展开的进行,相比率不断减小,高分子在固定相作用下发生沉淀。这时 $0 < R_f < 1$.

由此可见,把 R_f 作为衡量展开剂对高分子溶解能力大小的量度是合理的,用 R_f 比较展开剂对高分子溶解能力,据此进行高分子溶剂的选择也是可行的。

二、实 验 部 分

1. 样品

聚合物: 粘接型氯丁橡胶 (A-90); 溶剂: 苯、甲苯、丙酮、乙酸乙酯和环己烷均为分析纯; 120# 汽油。溶剂用前经干燥和分馏。

2. 薄层色谱实验

按常规方法制备硅胶 G 的薄层色谱板,并经活化。将浓度为 5 毫克/毫升的氯丁橡胶苯溶液滴于薄板上,苯挥发后,垂直放于密闭展开缸中,展开体系由不同组成的展开剂构成,展开方式为上升法,然后采用碘蒸气显示斑点并测定 R_f 值^[6-7]。

三、结果与讨论

为了比较对 A-90 具有很强溶解能力的苯、甲苯以及对 A-90 溶解能力很差的乙酸乙酯、丙酮和汽油等的 TLC 的展开行为,以苯等六种单一展开剂和环己烷-汽油等六组二元混合展开剂对 A-90 进行 TLC 展开,实验结果如表 1 和图 1、2、3。

表 1 单一、二元混合展开剂对 A-90 的 TLC 展开结果和溶解性能

展 开 剂	溶解度参数 ^[8] δ (卡/厘米 ³) ^{1/2}	R_f	溶解性能
苯	9.2	0.95	溶 解
甲 苯	8.9	0.95	溶 解
乙 酸 乙 酯	9.1	0	溶 胀
环 己 烷	8.2	0	溶 胀
丙 酮	10.0	0	微 溶 胀
汽 油	~7.3	0	不 溶
环己烷-汽油	7.3—8.2	0	溶 胀
丙 酮-汽 油	7.3—10.0	0	溶 胀
乙酸乙酯-丙酮	9.1—10.0	0	溶 胀
乙酸乙酯-汽油	7.3—9.1	见图 1	溶 解
乙酸乙酯-环己烷	8.2—9.1	见图 2	溶 解
环己烷-丙酮	8.2—10.0	见图 3	溶 解

从表 1 可见,以苯和甲苯做展开剂对 A-90 进行 TLC 展开,则 R_f 值可达 0.95; 而不溶解 A-90 的其它试剂,则 R_f 均为零。从表 1 和图 1、2、3 也表明,二元混合展开剂同样如此,可以溶解 A-90 的混合溶剂, TLC 展开结果, R_f 具有一定值;反之,不溶解(包括溶胀) A-90 的二元混合溶剂, R_f 值也为零。

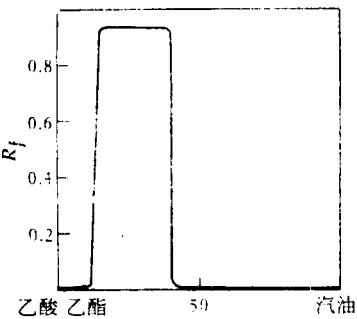


图1 乙酸乙酯-汽油不同比例的 R_f 值

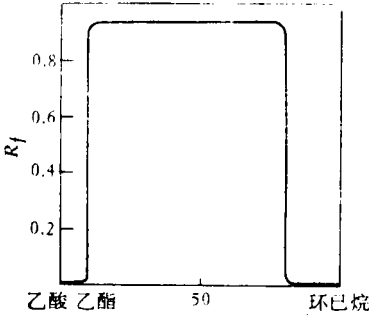


图2 乙酸乙酯-环己烷不同比例的 R_f 值

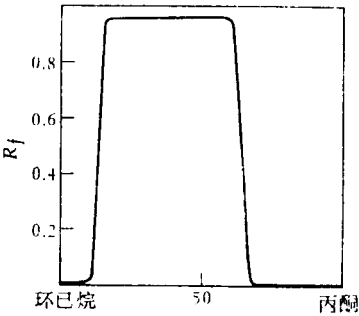


图3 环己烷-丙酮不同比例的 R_f 值

为了了解三元混合展开剂的 R_f 值和溶剂对高分子溶解能力的关系,我们进行了不同组成的三元混合体系的 TLC 展开,结果如表 2。表 2 同样表明三元混合溶剂体系的 R_f 和溶剂对高分子溶解能力也是有关的。如汽油、乙酸乙酯和丙酮体系在一定比例时,若 R_f 为零,则 A-90 不溶,反之 R_f 为一定数值时,则 A-90 可溶。其它体系也均如此。

表 2 不同组成三元混合展开剂 TLC 展开结果和溶解性能

三元混合展开剂组成(体积比)				R_f	溶解性能
汽油	乙酸乙酯	丙酮	环己烷		
20.0	33.3	46.7		0	不溶解
33.3	33.3	33.3		0.88	溶解
40.0	33.3	26.7		0.86	溶解
46.6	33.3	20.0		0.92	溶解
53.3	33.3	13.3		0.93	溶解
59.7	33.3	7.0		0	不溶解
15.0	15.0		70.0	0	不溶解
15.0	70.0		15.0	0.80	溶解
20.0	40.0		40.0	0.82	溶解
20.0	20.0		60.0	0.82	溶解
30.0	50.0		20.0	0.89	溶解
33.3	33.3		33.3	0.85	溶解
60.0	20.0		20.0	0	不溶解
30.0		50.0	20.0	0.80	溶解

上述实验结果证明,用 TLC 所得的 R_f 作为判断溶剂对高分子溶解能力的依据是正确的。

根据上述实验结果,我们选择了两组氯丁胶粘剂的低毒三元混合溶剂体系。

(1) 汽油:乙酸乙酯:丙酮为 46.7:33.3:20, 其 R_f 为 0.92 与苯的 R_f 0.95 相近。

(2) 汽油:乙酸乙酯:环己烷为 30:50:20, R_f 为 0.89 和苯的 R_f 0.95 相差不大。

以上两组混合溶剂体系不仅对 A-90 溶解性能好,毒性比常用的含芳香烃溶剂小,而且挥发性以及由其制成的胶浆粘着性能与目前生产中采用的苯-汽油体系(体积比为 60:40)性能一致^[9]。

致谢: 金松寿教授对本工作给予热情的支持和帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Inagaki, H., et al., *Macromol.*, **1**, 520(1968); **2**, 554(1969); **4**, 133(1971); **6**, 107(1973); *Adv. Polym. Sci.*, **24**, 189(1977); *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **7**, 329(1969).
- [2] Otocka, E. P., et al., *Macromol.*, **3**, 362, 691(1970); **4**, 513(1971); **5**, 227(1972).
- [3] Belenkii, B. G., Gankina, E. S., *J. Chromatog.*, **53**, 3(1970).
- [4] Kotaka, T., White, J. L., *Macromol.*, **7**, 106(1974).
- [5] Kamide, K., et al., *Makromol. Chem.*, **168**, 173(1973); *Polym. J.*, **10**, 547(1978).
- [6] Stahl, E., "Thin Layer Chromatography, A Laboratory Handbook" 3rd. Ed., Tr. by Ashworth, M. R. F., Berlin 1969.
- [7] Stahl, E., Mangold, H. K., "Chromatography A Laboratory Handbook of Chromatographic and Electrophoretic Methods" 3rd Ed., Heftmann, E., New York, 1975, p. 164.
- [8] 钱人元等, "聚合物的分子量测定", 科学出版社, 1958.
- [9] 许承威、宋栩冰, 中国化学会 1980 年高分子学术会议论文, 苏州。

THE SELECTION OF SOLVENTS FOR POLYMERS

— CHARACTERIZATION OF THE SOLVENCY OF SOLVENTS FOR POLYMERS BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

Xu Chengwei and Song Xubing

(Department of Chemistry, Hangzhou University)

ABSTRACT

The solvency of the solvents for polymers has been discussed and characterized by thin layer chromatography method.

From this study, two groups of solvents with low toxicity have been selected for polychloroprene adhesive.