

综 述

反相色谱法研究聚合物

何曼君 张中权

(复旦大学化学系)

用气相色谱法直接研究聚合物的物理性质及相互作用是从1969年开始的^[1],它是以聚合物为固定相,惰性气体为流动相,测定挥发性低分子(又称探针分子)在两相中的分配,从而了解聚合物的各种性质以及聚合物与探针分子之间的相互作用,这种方法称反相色谱法(*Inverse Gas Chromatography*). 它可以在普通的气相色谱仪中进行,只要将聚合物均匀地涂布在惰性担体的表面,或直接将薄膜状,纤维状或粉状的聚合物装填在色谱柱内,惰性气体以恒定的流速通过柱子,在柱子的一端注入探针分子,另一端用合适的检定器检测探针分子流过柱子的时间,换算成比保留体积 V_g ,根据 V_g 可推算出聚合物与探针分子的相互作用,或根据 V_g 随温度的变化, V_g 随流速的变化等研究聚合物的各种性质,下面分别介绍反相色谱法在研究聚合物性能方面的应用:^[2,3]

聚合物的热转变

在反相色谱中以聚合物为固定相,所得 $\lg V_g \sim \frac{1}{T}$ 的图呈“Z”形,如图1所示,曲线的转折处与聚合物的热转变有关。图中AB段表示温度在聚合物的 T_g 以下,探针分子不能渗入聚合物内部,只能被吸附在聚合物表面,与低分子固定相的情况一样,比保留体积随温度升高而下降,在这一温度区间可以得到聚合物表面性质的有关资料;在B点,相当于聚合物的 T_g ,由于链段运动,探针分子开始渗入聚合物内部,保留机理已由表面吸附转变成本体吸收,但聚合物的粘度较大,探针分子的扩散速度较慢,来不及建立平衡,以致比保留体积反而随温度的升高而增加;当温度上升到C点,可以建立平衡,因此CD段的比保留体积又随温度的升高而下降。对于结晶性聚合物,在熔点以下探针分子只能溶解在聚合物的非晶区。当温度上升到D点,晶区开始熔化,探针分子溶解范围增大,比保留体积也增大;到F点,晶区已全部熔化,相当于熔点 T_m 。温度再上升,得到FG段的线形保留图,与探针分子在完全非晶态聚合物中溶解的情况一样。因此从保留图中可确定聚合物的 T_g 和 T_m 。如果将FG外推到某一低温,从实验测得的 V_g 与外推的 V'_g 相比可计算出聚合物

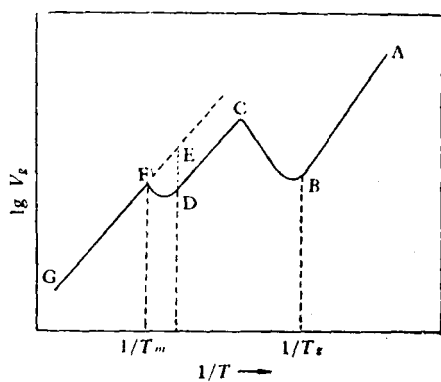


图1 结晶性聚合物的色谱保留图

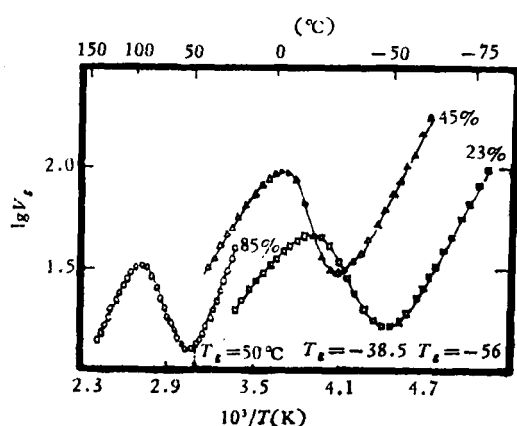


图2 丁苯共聚物的保留图中标出苯乙烯的百分数及 T_g 值

○ 正辛烷 △ 正戊烷 □ 正丁烷

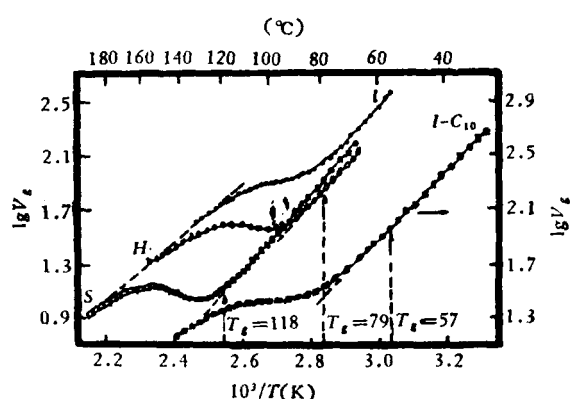


图3 有规构聚甲基丙烯酸甲酯的保留图

● 正十二烷, 全同 PMMA $F = 70.3$ 厘米³/分
○ 正十二烷, 无规 PMMA $F = 46.6$ 厘米³/分
□ 正十二烷, 间同 PMMA $F = 46.4$ 厘米³/分
■ 正癸烷, 全同 PMMA $F = 36.1$ 厘米³/分

在某一温度下的结晶度。在 FG 的温度区间, 聚合物处于完全非晶态(液态), 可以研究探针分子与聚合物所组成的溶液的热力学性质。如果是非结晶性的聚合物, 只要在 C 点以上就可研究溶液的热力学性质, 大量实验表明 C 点大约高于 T_g (50°C)。

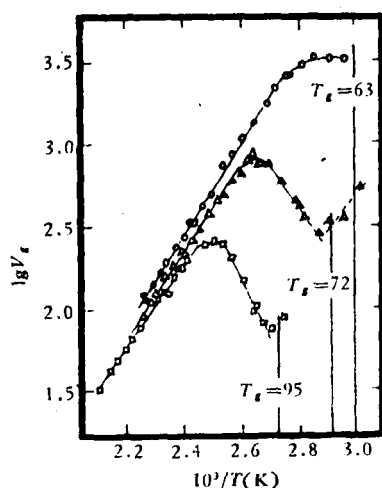


图4 正十四烷在不同分子量聚苯乙烯上的保留图

○ $M = 2100$
△ $M = 4000$
□ $M = 51000$

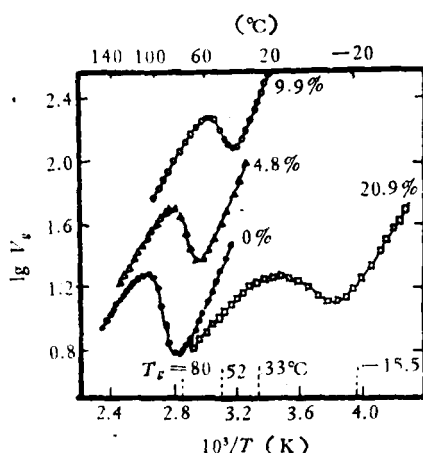


图5 用 DOP 增塑的聚氯乙烯保留图

○ 正癸烷 $F = 59.7$ 厘米³/分
△ 正癸烷 $F = 29.7$ 厘米³/分
● 正癸烷 $F = 22.2$ 厘米³/分
□ 正戊烷 $F = 18.0$ 厘米³/分

利用反相色谱测定各种聚合物的 T_g , 以及增塑剂、共聚物的组成、等规度、分子量、受热历史等对 T_g 的影响, 已进行了大量的工作, 如图 2—5 所示^[4]。从图中可发现第一次与直线偏离的那个温度与用其他方法测得的 T_g 值较一致, 而不是 Z 形曲线中的最低点(见表 1), 因为与直线的偏离相当于在总的保留值中溶解的贡献刚被显示出来, 说明在这一温度聚合物的链段已能运动, 探针分子开始渗透到聚合物中去。

表 1 反相色谱法和 DSC 法测 T_g 的比较^[4]

聚 合 物		图中最低点 (°C)	第一偏离点 (°C)	DSC (°C)
PMMA	全 同	88	60	57
	间 同	131	105	118
	无 规	101.5	85.5	79
PVC 中 DOP 含量(%)	0	80	71.5	80
	4.8	64	57.5	52 (52% DOP)
	9.9	40.5	34.5	33
	20.9	-10	-20	-15.5
丁 苯 中 S 含量(%)	23	-49	-55	-56
	45	-29	-39	-38.5
	85	54	47	50

反相色谱法除了可测定非晶态聚合物或结晶度较低的聚合物的 T_g 外,还可测定结晶度较高的 T_g , 例如测定高压和低压聚乙烯的 T_g 值,发现 T_g 随结晶度的增加稍有增加,如图 6 所示^[7].

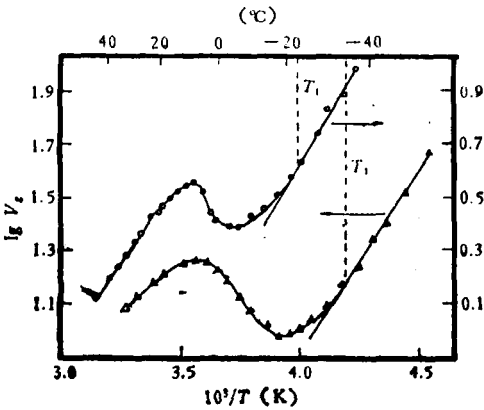


图 6 聚乙烯的保留图
▲ 2-甲基丁烷,高压聚乙烯 ○ 正戊烷,低压聚乙烯

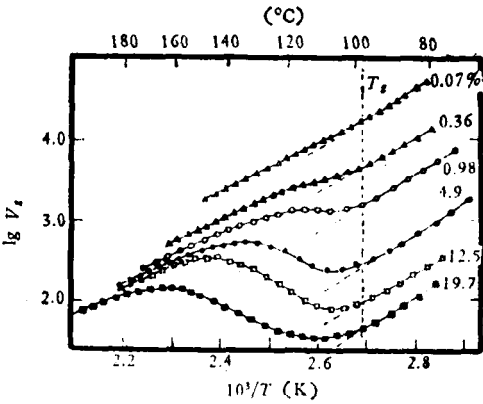


图 7 涂层厚度对正十六烷在聚苯乙烯上保留图的影响^[4]

表 2 用反相色谱法和差热分析法测得聚酯的转变温度^[2]

热 处 理 温 度 (°C)						
	未处理	90	130	160	200	230
结晶(%)	4.2	7	38.8	43.3	49.4	60
T_1	GC	75—80	78—82	93	98	100
	DTA	78	79	87	89	不能检出
T_2	GC	119	125	130	130	130
	DTA	129	127	无	无	无
T_3	GC	无	无	160—180	180—200	210—220
	DTA	无	无	142	173	217

聚酯的保留图中在 T_m 以下有三个转变, 用 T_1, T_2, T_3 表示, 它与热分析的结果很符合, 结果列于表 2, 其中 T_1 是玻璃化温度, T_2 是部分结晶的结晶温度, T_3 是亚稳定晶区(液晶)的熔化。如果用聚酯的粉末或纤维直接装入柱内, 则转变温度随试样的前处理而变化, 从表中可看出对于结晶度较高的试样只能用色谱法检出转变温度。

在测定转变温度时固定相的厚度对 Z 形曲线的形状也有很大的影响如图 7, 因此要选择合适的实验条件。

聚合物的结晶

对于结晶性聚合物, 由于晶区的存在, 探针分子在晶区中的溶解度远比非晶区中的小, 使保留值减小, 如图 8 所示, 因此在 T_m 以下测得的 V_g 值与同一温度下的虚线外推值 V'_g 之比可计算出聚合物的结晶度

$$x_c = 1 - \frac{V_g}{V'_g} \quad (1)$$

如果在 T_m 以下测定各个温度下的结晶度, 还可得到熔化曲线。

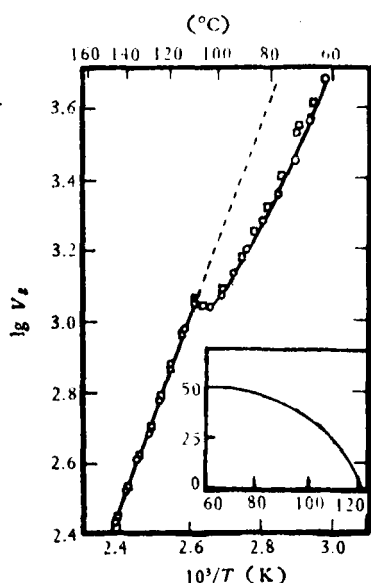


图 8 正十二烷在低压聚乙烯上的保留图及熔化曲线^[4]

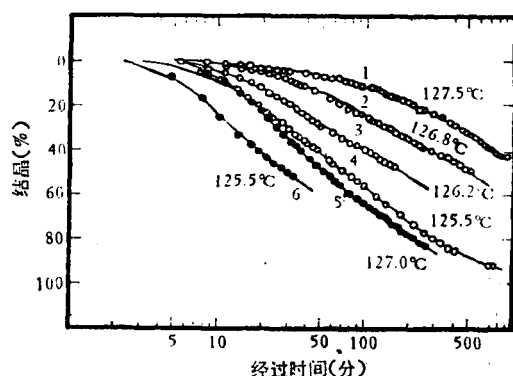


图 9 高密度聚乙烯的等温结晶动力学曲线^[9]
○● 表示不同受热历史

反相色谱法对于测定新的聚合物的结晶度特别有效, 因为它不像密度法或 X 射线法等需要事先知道完全结晶的或完全非晶态的性质, 在测定时也不必知道柱子中聚合物的重量以及载气的流速等, 因为在计算时是用到两个保留体积之比。需要注意的是在测定过程中必须保持平衡条件, 而且没有吸附效应。用反相色谱法测得的结果与密度法和热分析的结果很一致。国外的仪器称为“自动分子探针仪”, 它是预先调整好每隔一定时间同时将探针分子和惰性物质注入载气中, 在色谱柱的出口处装一个电的检测器, 可记录净保留体积, 炉子是线性程序升温的, 用热电偶记录温度, 将这两个讯号转换成数字形式打印出净保留体积和温度的数值, 或者将这两个讯号转换成 $\lg V_g$ 对 $\frac{1}{T}$ 的曲线。

反相色谱法还可测定共聚物或改性聚合物的熔点和结晶度以及熔化曲线等。利用保留体积随时间的变化可研究聚合物的结晶动力学。因为熔化的聚合物在 T_m 以下的某一

温度下冷却,保留体积随时间而下降,下降的速度就是结晶生长的速度。从下面的关系式可求得在某一指定温度下的最大结晶度

$$(x_c)_{\max} = 1 - \frac{V_g^c}{V_g'} \quad (2)$$

这里的 V_g' 是聚合物的晶相与非晶相达到平衡时的比保留体积,在 t 时间的结晶度为

$$x_c = \frac{V_g' - V_g^c}{V_g' - V_g^c} \quad (3)$$

这里的 V_g' 是 t 时间测得的比保留体积,图 9 是用自动分子探针仪测得几个温度下的聚乙烯结晶动力学曲线,它与膨胀计法测定的结果一致。

高分子溶液热力学

早在二十年前,人们就利用气液色谱研究低分子溶液的热力学性质,因为比保留体积与溶液中溶剂的活度有一定的关系

$$\gamma_1^\infty = \frac{RT}{V_g P_1^0 M_2} \quad (4)$$

式中 M_2 是固定液的分子量, P_1^0 是纯探针分子的蒸气压。由于探针分子在固定液中的浓度很稀,因此在活度系数的右上角加“ ∞ ”记号。实际测定时探针分子在气相中的分压较大,已超过理想气体的范畴,需要引入校正项,

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \frac{RT}{V_g P_1^0 M_2} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (5)$$

式中 B_{11} 是维利系数, V_1 是溶剂在常温常压下的摩尔体积,如果以聚合物作为固定液,由于分子量的多分散性, M_2 的含义不明确,可以通过变换将 M_2 消去, (5) 式可改写成

$$\ln \left(\frac{a_1}{\bar{W}_1} \right)^\infty = \ln \frac{RT}{V_g P_1^0 \bar{M}_1} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (6)$$

式中 $\bar{W}_1$ 是探针分子的重量分数, a_1 是探针分子的活度, (6) 式是利用反相色谱法求算探针分子在聚合物中活度的公式,如果结合高分子溶液理论还可计算出 Huggins 相互作用参数 χ_1 。

根据 Flory-Huggins 溶液理论可知

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \quad (7)$$

ϕ_2 是溶剂在溶液中的体积分数,当探针分子在固定液中浓度很稀时 $\phi_2 \rightarrow 1$, r 是聚合物分子体积与溶剂分子体积之比,

$$\phi_1 = \frac{W_1 v_1}{W_1 v_1 + W_2 v_2} = \frac{W_1 v_1}{W_2 v_2} = \bar{W}_1 \frac{v_1}{v_2} \quad (8)$$

$$r = \frac{(\bar{V}_2)_n}{V_1} = \frac{(\bar{M}_2)_n V_2}{V_1} \quad (9)$$

式中 v_1 、 v_2 是比体积, V_1 、 V_2 是摩尔体积,将 (8)、(9) 代入 (7) 得

$$\ln \left(\frac{a_1}{\bar{W}_1} \right)^\infty = \ln \frac{v_1}{v_2} + \left(1 - \frac{V_1}{\bar{M}_2 v_2} \right) + \chi_1 \quad (10)$$

(10)式与(6)式结合可得

$$\chi_1 = \ln \frac{RTv_2}{P_1^0 V_1 V_2} - \left(1 - \frac{V_1}{\bar{M}_2 v_2}\right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (11)$$

这是利用反相色谱法求算 Huggins 参数的公式。

1968 年 Flory-Eichinger 对高分子溶液理论提出了新的观点,他们认为两种或两种以上的液体混合成溶液时要考虑每个纯组分的热力学性质,因为液体分子的排列不象晶体那样紧密,有一个自由体积,它可以被压缩或膨胀,因此纯组分的对比体积、膨胀系数、压缩系数、温度等对溶液的性质起重要的作用;他们还认为分子之间的相互作用只要考虑最邻近一对分子之间的表面接触作用就够了。

根据这些观点进行理论推导,当溶剂很少而高聚物很多时,得出相互作用参数 χ 为

$$\chi = \frac{P_1^* V_1^*}{RT} \left[3 \tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}_1^{1/3} - 1} + \frac{1}{\tilde{V}_1} - \frac{1}{\tilde{V}} \right] + \frac{V_1^* X_{12}}{\tilde{V}} \quad (12)$$

式中 $\tilde{V}_1$ 和 $\tilde{V}$ 是溶剂和溶液的对比体积,它是占有体积与实心体积之比 $\tilde{V} = \frac{V}{V^*}$,所谓实心体积,相当于 0°K 时密堆积的体积。对比体积可根据膨胀系数 α 计算得到

$$\tilde{V}^{1/3} = 1 + \frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)} \quad \alpha = \left(\frac{\alpha \ln V}{\alpha T} \right)_{P=0}$$

$\tilde{T}$ 称为对比温度,当 $P \rightarrow 0$ 时 $\tilde{T}_1 = \frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}_1^{1/3}}$ 。 P_1^* 称为折合压力

$$P_1^* = \gamma T \tilde{V}_1^2, \quad \gamma = \left(\frac{\alpha P}{\alpha T} \right)_v$$

X_{12} 是接触对的相互作用参数。

应用 Flory-Eichinger 的观点对(11)式进行修正,将(9)式中的体积用实心体积表示,即得

$$\chi^* = \ln \frac{RTv_2^*}{V_1 P_1^0 V_1^*} - \left(1 - \frac{V_1^*}{\bar{M}_2 v_2^*}\right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (13)$$

从实验测得的 V_1 值和纯组分的数据就可计算出 χ^* , 再根据(12)式还可算出 X_{12} 。

从相互作用参数或活度系数随温度的变化可计算出探针分子在固定液中的偏克分子混合热 $\overline{\Delta H}_1^*$

$$\overline{\Delta H}_1^* = R \frac{\partial \chi^*}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} = R \frac{\partial \ln \left(\frac{a_1}{W_1} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (14)$$

因此反相色谱可成为快速测定高分子溶液热力学性质的一种方法,可以评定各种溶液理论的可靠性,它比静态法优越得多。

在实验过程中为了确保 V_1 值的精确性,除了仪器的精度以外还要做到:

1. 精确测定装入柱内聚合物的总重量;

* 号是为了区别于式(11)的 χ_1 。

2. 保证探针分子在气固两相之间达到平衡;
3. 消除担体表面的吸附效应。

对于第一点,可采用萃取法或灼烧法;对于第二点,假定流速为 0 时探针分子在两相之间达到平衡。因此从不同流速下测得的 V_g 值求出流速为 0 时的 V_g ;对于第三点,可作如下的假定:净保留体积 V_N 由两部分组成,一部分是整体吸收,另一部分是表面吸附。

$$\therefore V_N = K_L V_L + K_S A_S$$

V_L 是聚合物的体积, K_L 是吸收分配系数, A_S 是对探针分子有吸附作用的固定相的表面积, K_S 是吸附分配系数,上式重排得

$$\frac{V_N}{V_L} = K_L + \frac{K_S A_S}{V_L} \quad (15)$$

对一系列不同涂布量的柱子,测定各种流速下的 V_N 并求出流速趋于零的外推值 $(V_N)_0$,再根据(15)式作 $\frac{(V_N)_0}{V_L}$ 对 $\frac{1}{V_L}$ 的图,从截距可求得 K_L ,从 K_L 可计算出 $V_g^{[10]}$ 。

$$V_g = \frac{K_L}{\rho_s}$$

以上谈到的都是聚合物固定相中探针分子的浓度是无限小的情况,它与静态法进行比较时必须求助于外推到无限大。近年来理论的发展可使色谱的测量范围扩大到固定相中探针分子的浓度较大的场合,这样的实验数据更为有用^[11]。实验是将微量的溶剂注入到含有溶剂浓度较高的载气中去,注入的溶剂与载气中混有的溶剂是相同的,然后测出注入溶剂的净保留体积,实验装置如图 10 所示。根据净保留体积,载气中溶剂的摩尔分数,固定相中聚合物的重量,聚合物中溶剂的重量分数等可计算出各种热力学参数。

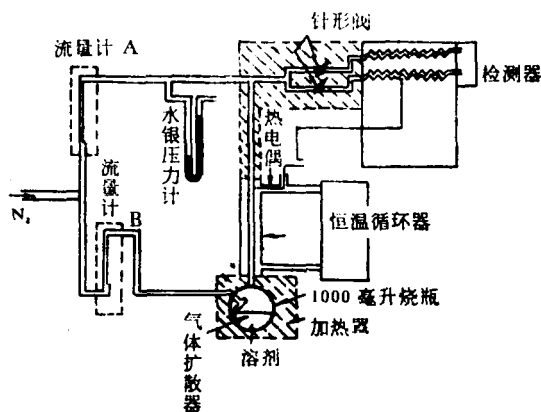


图 10 载气和溶剂混合的气体发生器^[11]

反相色谱法还可用于研究聚合物与聚合物的相互作用,如果将两种混合的聚合物作为固定相,可通过下式求出探针分子 (1) 与混合聚合物 (2, 3) 之间的 Huggins 参数 $\chi_{1(2,3)}$

$$\begin{aligned} \chi_{1(2,3)} &= \ln \frac{RT(W_2 v_2 + W_3 v_3)}{P_1 V_g V_1} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) - \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \phi_2 - \left(1 - \frac{V_1}{V_3}\right) \phi_3 \\ &= V_1 [(\chi_{12}/V_1) \phi_2 + (\chi_{13}/V_1) \phi_3 - (\chi_{23}/V_2) \phi_2 \phi_3] \end{aligned} \quad (16)$$

利用反相色谱分别求出 $\chi_{1(2,3)}$, χ_{12} 和 χ_{13} 就可根据(16)式求出两种聚合物之间的相互作用参数 χ_{23} 。

Deshpande 等利用反相色谱测定了二十四烷-邻苯二甲酸二辛酯、二十四烷-聚二甲基硅氧烷, Patterson 等^[12] 测定了聚氯乙烯-邻苯二甲酸二辛酯, Olabisi^[13] 等测定了聚己内酯-聚氯乙烯等体系的 χ_{23} , 以判断体系的相容性。

最近 Purnell 等发现对大多数聚合物的共混体系符合下面的关系式

$$\frac{1}{\gamma_{i(23)}} = \frac{x_2}{\gamma_{i(2)}} + \frac{x_3}{\gamma_{i(3)}} \quad (17)$$

这里的 x_2 和 x_3 是组分 2 和 3 的摩尔数, $\gamma_{i(2)}$ 是溶剂的活度系数, 因此从纯组分固定相中溶剂的活度系数 $\gamma_{i(2)}$ 和 $\gamma_{i(3)}$ 可计算出混合固定相中溶剂的活度系数 $\gamma_{i(23)}$ 。(17) 式活度系数的加和性说明聚合物的混合不是无规混合, 在 2 与 3 的混合体系中, 组分 2 的局部浓度相当于纯组分 2。公式 (17) 的发现将对理论和实验的发展引起兴趣。

测定齐聚物的分子量

根据 (4) 式和 (10) 式可得

$$\frac{\rho_2 V_1}{M_2} = \ln \rho_2 V_1 + \ln V_g + (\ln \rho_1^0 - \ln RT + 1 + \chi) \quad (18)$$

对于确定的体系, 括号内是一常数。Martire 和 Purnell^[14] 认为对于结构相同而分子量分别为 M_x 和 M_y 的两种齐聚物, 利用同一种探针分子分别测定它们的比保留体积 V_{gx} 和 V_{gy} , 则它们之间的关系是

$$\frac{1}{M_x} = \frac{\rho_y}{\rho_x} \cdot \frac{1}{M_y} + \left(\lg \frac{V_{gx}}{V_{gy}} + \lg \frac{\rho_x}{\rho_y} \right) / \rho_x V_1 \quad (19)$$

当两种齐聚物的密度 ρ_x 和 ρ_y 已知时, 只要知道其中一种齐聚物的分子量 M_y , 就可根据测出的 V_{gx} 和 V_{gy} 计算出另一种齐聚物的分子量 M_x 。如果用两种结构相似的探针分子 a 和 b 对同一种齐聚物 x 测定比保留体积为 $(V_{gx})_a$ 和 $(V_{gx})_b$, 两者之比称为相对保留值 R_x , 用相对保留值代替比保留值可消除因载气流速不稳和温度波动所带来的误差, 并使实验的准确性和重现性更好。

(19) 式可改写成

$$\frac{1}{M_x} = \frac{\rho_y}{\rho_x} \cdot \frac{1}{M_y} - \frac{\lg R_x - \lg R_y}{\rho_x \Delta V_1} \quad (20)$$

式中 ΔV_1 是两种探针分子的摩尔体积之差, Martire 等^[14] 用正庚烷和正辛烷两种结构相似的探针分子测定了聚丙二醇的分子量, 应用已知 $M_y = 400$ 的聚丙二醇测得另一聚丙二醇的分子量 $M_x = 1220$, (用冰点下降法测得为 1260)。

式 (20) 只适用于非极性齐聚物的分子量测定, 如果齐聚物分子的两端带有极性基团, 则极性的端基与非极性的中间链段的化学性质不同, V_g 也不同。如果非极性的中间链段以 A 表示, 极性端基以 B 表示, 而它们的比保留体积有加和性, 则

$$V_g = (V_g)_A W_A + (V_g)_B W_B \quad (21)$$

式中 W_A 和 W_B 是 A 和 B 在齐聚物中所占的重量分数

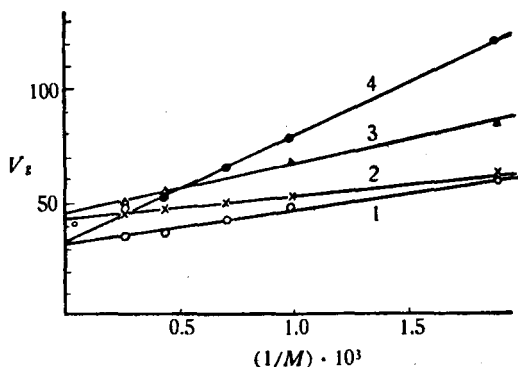


图 11 极性探针分子的 V_g 与聚丙二醇的分子量关系图^[14]

1. 甲醇 2. 二乙胺 3. 乙醇 4. 水
色谱条件: 柱温: 76.8°C, 固定相: 15% 聚丙二醇涂于多孔性聚四氟乙烯上

$$W_A = \frac{n_A M_A}{M} = 1 - \frac{n_B M_B}{M}$$

n_A 和 n_B 分别表示 A 和 B 的链节数, M_A 和 M_B 表示链节 A 和 B 的分子量, 所以

$$V_g = (V_g)_A + [(V_g)_B - (V_g)_A] \frac{n_B M_B}{M} \quad (22)$$

可见 V_g 与齐聚物的分子量的倒数 $1/M$ 成比例, 若探针分子与端基的相互作用大于中间链段的相互作用, 即 $(V_g)_B > (V_g)_A$, 则 V_g 与 $1/M$ 成正比; 反之则成反比。

从图 11 中可见 $V_g \sim 1/M$ 成线性关系, 由于所用探针分子的极性不同, 它们对中间链段和端基部分的相互作用也不同, 使直线的斜率不同。探针分子的极性愈强, 则 $(V_g)_B$ 与 $(V_g)_A$ 的差值愈大, 所以直线愈陡。

Kogan 等^[15]指出, 利用相对保留值和分子量的关系, 不仅可以测定未知齐聚物的分子量, 而且还可利用这个原理挑选分级时的合适溶剂, 因为探针分子对聚合物的溶解度与保留值是相互对应的。

扩 散 系 数

探针分子经过柱子使淋出峰加宽, 这是由于探针分子在气相和固定相中扩散所致, 因此可从峰形的宽度计算出探针分子在聚合物固定相中的扩散系数。

1956 年 Van Deemter 等早就提出关于峰宽与柱子性质的关系是

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad (23)$$

H 是理论塔板高度, $H = \frac{L}{n}$, L 是柱长, n 是理论塔板数。

$$n = 5.54 \left(\frac{t_r}{2\Delta t_{1/2}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_r}{W_b} \right)^2$$

式中 t_r 是保留时间, $\Delta t_{1/2}$ 是峰的半高宽, W_b 是峰的底宽。(23) 式中, u 是载气在柱内的线速度, A, B, C , 都是与流速无关的常数, 其中 A 与仪器的加宽效应有关, B 与探针分子在气相中的分散有关, C 与探针分子在固定相达到平衡所需的时间有关。

$$C = \frac{8}{\pi^2} \frac{d^2}{D_1} \left[\frac{k}{(1+k)^2} \right] \quad (24)$$

式中 d 是固定相的厚度, D_1 是探针分子在聚合物中的扩散系数, k 是分配比, $k = \frac{t_R - t_M}{t_M}$, t_R 是探针分子的保留时间, t_M 是死时间。

实验是在几种载气流速下测出淋出峰的宽度, 计算出 H 值, 再用 H 对流速 u 作图。根据 (23) 式当流速很快时 $\frac{B}{u} \rightarrow 0$, $H \sim u$ 的曲线变成为直线, 从直线的斜率可求出 C 值, 再根据 (24) 式只要知道 d 和 k 就可算出扩散系数 D_1 , 应当注意的是实验必须在 T_g 以上 50°C 进行以保证达到平衡。在测定时柱子可以用不同的形式 (填充式, 毛细管式等), 其中聚合物被涂敷在玻璃小球上, 这种方法比较方便而且涂层的厚度可以控制。Guiller 等^[16,17]测定了几种碳氢化合物在高压聚乙烯中不同温度下的扩散系数, 以 $\lg D$ 对 $1/T$ 作

图可得斜率为负值的直线,符合 Arrhenius 方程

$$D = D_0 e^{-\Delta E_D/RT}$$

并求出扩散活化能为 10—12 千卡/摩尔

其 它 应 用

以保留体积随时间的变化研究高分子粘合剂的固化过程也很方便,可以在接近实际的实验条件下进行。还可研究共聚物的组成,只需将组成与保留体积作一标定曲线。当然这种方法不能分辨组成相同聚合物的混合物、接枝物与嵌段物之间的差别。

以上综述了反相色谱法用于研究聚合物的各个方面,由于方法的简单和精确,不论从动力学观点还是热力学观点都具有它的优越性,可以预计将得到广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] Smilarsd, O. and Guillet, J. E., *Macromolecules*, **2**, 272(1969).
- [2] Braun, J. M. and Guillet, J. E., "Advance in Polymer Science" Vol. 21(1976).
- [3] Berezkin, V. G. and Alishoyev, V. R., "Gas Chromatography of Polymer" (1977).
- [4] Braun, J. M., Lavoie, A. and Guillet, J. E., *Macromolecules*, **8**, 311(1975).
- [5] Chabert, B., *Eur. Polym. J.*, **9**, 993(1973).
- [6] Braun, J. M. and Guillet, J. E., *Macromolecules*, **8**, 882(1975).
- [7] Braun, J. M. and Guillet, J. E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1073(1976).
- [8] Guillet, J. M. and Stein, A. N., *Macromolecules*, **3**, 102(1970).
- [9] Gray, D. C. and Guillet, J. E., *Macromolecules*, **4**, 129(1971).
- [10] Newman, R. D. and Prausnitz, J. M., *J. Phys. Chem.*, **76**, 1492(1972).
- [11] Brockmeier, N. F., McCoy, R. W. and Meyers, J. A., *Macromolecules*, **5**, 130, 464(1972); *ibid.*, **6**, 176(1973).
- [12] Pattesson, D. and Schreiber, H. P., *Macromolecules*, **7**, 530(1974).
- [13] Olabisi, O., *Macromolecules*, **8**, 316 (1975).
- [14] Martire, D. E. and Purnell, J. H., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 710(1966).
- [15] Kogan, V. B. and Fedotova, M. D., *Vysokomol Soedin.*, Ser A., **10**, 1704(1968).
- [16] Gray, D. G., and Guillet, J. E., *Macromolecules*, **6**, 223(1973).
- [17] Braun, J. M., Poos, S. and Guillet, J. E., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 257(1976).