

旋转薄层色谱分离聚合物*

金 璟 吴靖嘉** 赵小东 王青豪

(兰州大学化学系 兰州 730000)

摘 要 报道了旋转薄层色谱分级聚合物,及配合直接扫描密度法测定分子量分布的结果。在旋转薄层硅胶板上用混合溶剂成功地分离并直接收集了聚苯乙烯 21 个级分,分子量测定结果与 GPC 法基本一致。初步认为旋转薄层色谱以薄层吸附色谱分离机理为基础,采用连续注入流动相和旋转薄层板离心力相结合的方式,改善并加快了分离效果。

关键词 旋转薄层色谱,聚苯乙烯,分级

薄层色谱对聚合物的研究已有相当的进展。目前,除已分离出立体异构聚合物和嵌段共聚物等^[1~3]外,对均聚物的研究也有基础和理论方面的报道^[4~9],但是,由于聚合物的分离比有机小分子混合物要困难得多,实际应用并不普及。

尽管如此,根据聚合物吸附理论的预言,已有许多作者对聚合物分子量与吸附-解吸速率及吸附平衡位置间的关系做了大量的研究,都提出了基本一致的结论^[1~8],虽然这些研究都是单分散聚合物在理想状态下的薄层色谱行为,但为多分散体系的分离提供了实践和理论基础。

在薄层色谱分离聚合物研究中,单分散 PS 的薄层色谱行为都有比较好的结果,而多分散体系 PS 的分离则相当复杂。曾有文献报道多分散聚合物在薄层板上按分子量大小呈狭长的分离斑点^[6],这一些结果展示了薄层色谱分离多分散聚合物的可能性。对于获得窄级分聚合物,大量实验结果表明薄层层析法有其自身的局限性,为了提高分离效率曾有多种改进型薄层色谱如高压薄层色谱等^[9]问世。本文所采用的旋转薄层色谱(RTLC),由于能灵活地控制流动相组成与流动速度,加之高速旋转的离心作用,弥补了一般薄层层析法无法克服的弊端,故而得以快速、有效地进行分离,并直接收集级分。

1 实验部分

1.1 试样与试剂

聚苯乙烯(PS)标准样品由南京大学化学系研制。待测 PS 为兰州化学工业公司合成橡胶厂产品。乙酸乙酯、环己烷、丙酮、苯、氯仿均为分析纯,未经进一步处理。硅胶:GF, 20~40。

1.2 仪器

薄层层析仪:LBC-1 型,北京青云仪器厂制造;双波长 TLC 扫描仪:CS-910 型,日本岛津制作社。

1.3 薄层层析窄分子量标准 PS

硅胶中加入自制高强度粘合剂,涂于 200×200 mm 玻璃板上,制板机控制其厚度为

* 1995-06-30 收稿,1996-01-30 修稿;** 通讯联系人

280 nm, 活化后备用。

吸取 15 ml 浓度为 4 mg/ml 标准 PS, 逐次点样于薄层板上, 25℃ 下于展开剂环己烷: 乙酸乙酯 7.6:1 (体积比) 上行展开 30 min。

1.4 旋转薄层色谱分离 PS

旋转薄层板: 硅胶制法同上, 厚度 1 mm, 半径 120 mm。

当旋转薄层板稳速运行时, 于板芯 50 mm 处滴入约 5 mg 商品 PS 溶液, 这时紫外光照射下呈现紫色圆环, 然后以 3 ml/min 速度注入展开剂环己烷: 丙酮 10:1 (体积比), 2 min 后前沿色带环被洗脱时开始收集级分, 每一级分为 3~5 ml, 同时以 0.5 ml/min 速度于展开剂中缓慢滴入淋洗剂苯, 直至全部色带环洗脱完毕。

1.5 级分含量及分子量测定

将各级分 PS 低温浓缩, 于 50℃ 负压下干燥恒重后配制成氯仿溶液, 点样于薄层硅胶板上, 同 1.3 法上行展开, 由 R_f 得其分子量 M_i , 由各点扫描积分值得 PS 重量 W_i , 它们的部分扫描积分图及重量-积分值标准曲线分别示于图 1 和图 2, 扫描参数: 波长 220 nm, 参比波长 383 nm, 狭缝 ± 10 mm, 纸速 20 mm/min。



Fig. 1 Appearance of PS fraction traced from densitometer recording

2 结果与讨论

2.1 薄层层析分离 PS

薄层层析作为吸附色谱, 溶质吸附在吸附剂表面, 又被毛细管作用进行解吸的溶剂析出, 溶质迁移距离 R_f 值随溶剂解吸能力的增加而增大, 随溶质在板上吸附强度的增加而减少。

在聚合物-溶剂-吸附剂相互作用中, 聚合物-溶剂的作用为主要因素。由于不良溶剂不能使被吸附的聚合物进入流动相, $R_f = 0$; 而良溶剂则容易解吸, 并使其留在流动相中, $R_f = 1$ 成为无意义吸附, 因此, 通常选用混合溶剂为流动相, 并根据实验适当调节溶剂种类、比例来选择分离条件。

当流动相组成确定后, 因不同分子量聚合物的吸附强度不同, 它们的迁移距离就有所差异。

图 3 和表 1 为标准 PS (分子量 $\bar{M}_n = 2400 \sim 688000$) 按 1.3 法薄层层析分离结果, 图 1 表明, 聚合物迁移距离随分子量增大而减小。

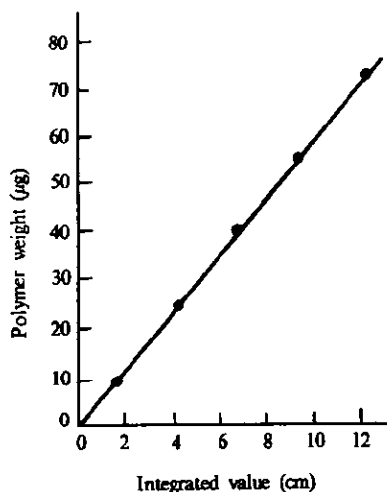


Fig. 2 Calibration curve of densitometer

Table 1 Polystyrene sample

Sample	PS-1	PS-2	PS-3	PS-4	PS-5	PS-6	PS-7	PS-8	PS-9
$M_n \times 10^{-3}$	2.4	4.8	9.3	25.5	48.5	120	158	292	688
M_w/M_n	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1
R_f	0.76	0.61	0.48	0.35	0.28	0.20	0.17	0.14	0.12

一些文献曾指出 R_f 与聚合物分子量间有强烈的依赖关系, 甚至指出 $\lg M$ 与 R_f 在一定分子量范围线性相关^[4,6]. 本实验结果表明 $\lg M$ 与 R_f 间有依赖性, 但不是线性关系(见图 4), 而 $\lg M - \lg R_f$ 满足直线方程(1)式, 相关系数 $r = 0.9976$ (见图 5).

$$\lg M = 3.05 - 2.92 \ln R_f \quad (1)$$

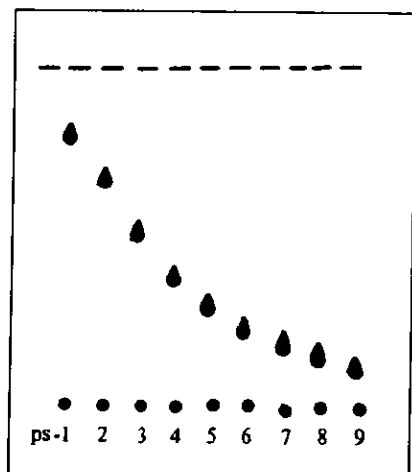


Fig. 3 TLC of PS sample with narrow polydispersity in cyclohexane-ethyl acetate

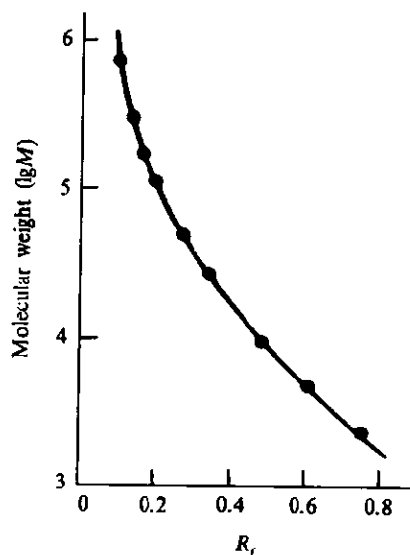


Fig. 4 $\lg M - R_f$ relation in cyclohexane-ethyl acetate

值得一提的是, 以上结果为单分散聚合物的吸附色谱行为, 当将上述样品混合后, 按上述方法却很难将多分散体系中各级分 PS 分离出来, 这显然是聚合物中各种大小分子量不同的高分子间相互作用及缠结等因素对薄层色谱分离产生强烈影响的结果。

2.2 旋转薄层色谱分离多分散 PS

按 1.4 法分离商品聚苯乙烯的分离数据列于表 2, 其分子量-重量直方分布图示于图 6. 计算得重均分子量为 $\bar{M}_w = \sum W_i M_i = 2.45 \times 10^5$, 与 GPC 测定值 2.52×10^5 (Water 150CAIC/GPC, 分离柱 μ -Bondagel E-Lin $\times 3 + E-100$ nm, 溶剂四氢呋喃) 基本一致。

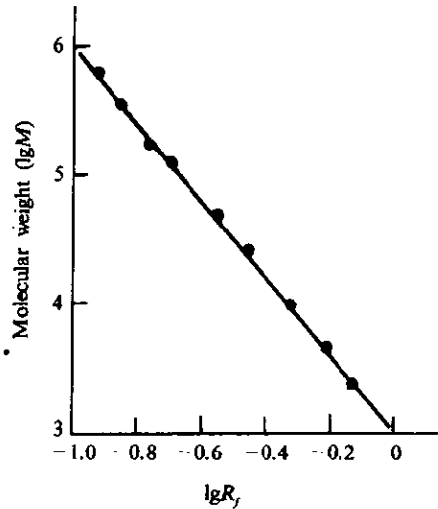


Fig. 5 $\lg M$ - $\lg R_f$ relation in cyclohexane-ethylacetate

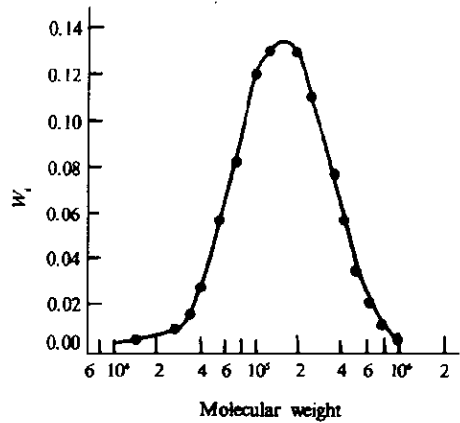


Fig.6 Molecular weight distribution of PS according to RTLC

Table 2 Commercial polystyrene fractions

Fraction	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$M_i \times 10^{-4}$	1.06	1.35	2.40	2.90	3.40	3.80	4.06	5.2	7.0	9.0	12.0
W_i	0.0022	0.0032	0.0064	0.0080	0.014	0.027	0.030	0.056	0.081	0.12	0.13

Fraction	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
$M_i \times 10^{-4}$	19.0	25.0	30	36	40	42	52	62	76	96
W_i	0.13	0.11	0.093	0.077	0.065	0.055	0.034	0.020	0.010	0.003

旋转薄层色谱分离 PS 机理与上述薄层层析机理基本一致. 实验结果表明, 在旋转薄层色谱分离过程中, 连续注入溶剂可使聚合物保持适当浓度, 改变聚合物在溶液中的分子形态, 减少分子间作用力, 从而有利于正常发挥聚合物-溶剂-吸附剂间相互作用, 使聚合物按分子量大小进行分离, 而旋转薄层板的离心力则加速了这一过程.

对流动相而言, 在二组分混合溶剂中还要逐步滴加良溶剂苯, 形成梯度展开, 分离才能顺利进行. 因此, 与前述平衡态下表面分布为一稳定值的薄层层析法不同, 旋转薄层色谱属于流动相快速移动的非平衡态梯度淋洗.

REFERENCE

- 1 Inagaki H, Matsuda H, Kamiyama F. *Macromol*, 1968, 1:520~525
- 2 Inagaki H, Kamiyama F. *Macromol*, 1973, 6:107~111
- 3 Zhu Shannong(朱善农). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1975, 2:53~59
- 4 Ostocka E P, Hellman M Y. *Macromol*, 1970, 3:362~366 and 1970, 5:691~694
- 5 Kamide K. *Polym J*, 1978, 10:547~556
- 6 Belenkii B G. *Pure & Appl Chem*, 1979, 51:1519~1535
- 7 Di Marzio E A, Rubin R J. *J Chem Phys*. 1971, 55:4318~4336
- 8 Belenkii B G, Gankina E S, Tennikov M. B, et al. *J Chromatogr*, 1978, 147:99~110
- 9 Belenkii B G. *J Chromatogr*, 1986, 365:315~320
- 10 Tyihak E, Mincsovič E. *J Chromatogr*, 1979, 174:75~81

FRACTIONATION OF POLYSTYRENE BY RING
THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

JIN Jing, WU Jingjia, ZHAO Xiaodong, WANG Qinghao

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract The fractionation of a commercial polystyrene by ring thin layer chromatography is described. Twenty one fractions of the sample were separated and collected directly. The average molecular weight ($\bar{M}_w$) of the polymer is in good agreement with gel permeation chromatograph.

Key words Ring thin layer chromatography, Polystyrene, Fractionation