

应用反气相色谱法研究高分子- 溶剂相互作用*

孙若讷 吴永洋 柴志宽

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

应用反气相色谱法研究了聚乙二醇和若干溶剂的相互作用。实验表明以表面处理多孔硅胶为担体, 为获得准确的保留体积, 需考虑作固定相在担体上涂布量外推。据此计算出相互作用参数 χ 和 \bar{X}_{12} , 可和静态蒸汽吸附法或混合体积测定等所得数据相比, 并反映了聚乙二醇和溶剂相互作用的某些特点。

关键词 反气相色谱法、相互作用、聚乙二醇、溶剂

反气相色谱法在分子研究有着广泛的应用, 已有一些著作和文献综述^[1,2]介绍这方面的研究成果。

应用此法研究高分子-溶剂相互作用有两个主要问题: (1) 保留值的测定。保留值的测定需要作进样量、载气流速、固定相在担体上涂布量的外推。目前大部分实验都不作涂布量外推, 所得到的保留值往往偏高。(2) 关于 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 的解释。由于 χ 具有浓度依赖性, 反气相色谱法得到的 χ 是固定相高分子体积分数 $\phi = 1$ 时的数值, 因此用 $\chi = 0.5$ 作为溶剂与非溶剂的分界是不合适的^[3]。又由于得到的 χ 是混合自由能的函数, 不只是混合热的函数, 因此用来计算溶度参数 δ_2 包含了很多的假定^[4]。根据 Flory 状态方程理论, 由 χ 值如能扣除状态方程贡献, 可以得到相互作用能参数 X_{12} 或 (更大多数情况下, 当相互作用熵参数 $Q_{12} \approx 0$ 时) $\bar{X}_{12} = X_{12} - T\tilde{v}Q_{12}$ ^[5]。

我们以聚乙二醇的一些数据来讨论这些问题。

实 验 部 分

反气相色谱测试在北京分析仪器厂出产的 sp-2305 型气相色谱仪上进行。色谱柱内径 4mm, 长约 2m。担体为天津化学试剂二厂出品的 NDG-5L 硅胶, 粒度 60-80 目。将聚乙二醇溶解于丁酮中, 涂布于担体上, 待丁酮挥发完毕后, 再于 50°C 烘干。在测试数据之前, 色谱柱要在测试温度下 (76°C) 通载气 (H_2) 老化 6 小时以上。

聚乙二醇样品分子量为 200, 400, 600, 1500, 4000 和 12000 共 6 种。样品经干燥后使用。测试溶剂有己烷、苯、氯仿、异丙醇和 1, 2-乙二醇二甲醚。

* 1985年4月23日收到。

结果与讨论

1. 保留值的测定

比保留体积 V_g^0 按公式 (1) 进行计算,

$$V_g^0 = (t_r - t_0)Q273.2f_p/TW \quad (1)$$

式中 t_r 为溶剂的保留时间, t_0 是氮气的保留时间, Q 为载气流速, T 为温度, W 是担体上聚乙二醇的涂布量. f_p 是关于柱压的一项改正因子,

$$f_p = 3[(P_i/P_0)^2 - 1]/2[(P_i/P_0)^3 - 1] \quad (2)$$

式中 P_i 为柱前压, P_0 为柱子出口处压力, 即大气压. 按公式 (1) V_g^0 已换算为 0°C 下的数值.

测定保留值需要作进样量, 载气流速和聚乙二醇涂布量外推. 我们发现在所研究的体系中, 进样量 ($0.1-0.5\mu\text{l}$) 和载气流速 ($5-25\text{ml/min}$) 对保留值的影响不大, 其线性外推值与进样量 $0.1\mu\text{l}$ 或载气流速 5ml/min 处值相差均在 $+5\%$ 以内. 图 1 是聚乙二醇 200 和 1500 在担体上涂布量对 V_g^0 的影响. 一般认为保留值包含有两项贡献^[6]:

$$V_g^0 = K_d v_s + K_a(A/W) \quad (3)$$

式中 K_d 、 K_a 为分配系数, v_s 、 A 和 w 分别为固定相的比容、表面积和重量. 第一项是溶剂在固定相中的溶解, 第二项是溶剂在固定相表面的吸附. 因此, 以 V_g^0 对 $(1/W)$ 作图, 其截矩值消除了表面吸附的影响. 由图 1 可以看到, 对于分子量 200 的聚乙二醇, 其在担体上涂布量在常用的范围内 ($2-16\%$, 固定相重量/担体重量), 保留体积可以作线性外推.

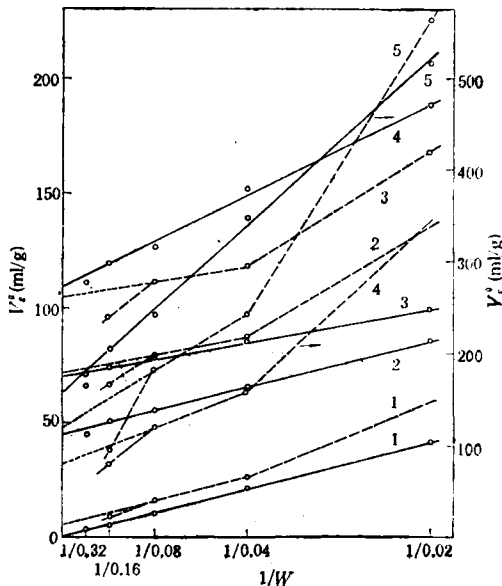


图 1 聚乙二醇在担体上涂布量对保留体积的影响

—聚乙二醇 200; ---聚乙二醇 1500;

1. 己烷; 2. 苯; 3. 氯仿; 4. 异丙醇; 5. 1, 2-乙二醇二甲醚; 进样量 $0.1\mu\text{l}$;
载气流速 5ml/min ; 76°C ; W 为 (固定相/担体) 重量比.

但对分子量 ≥ 1500 的样品, 除非溶剂己烷外, V_g^0 与 $(1/W)$ 成椅形关系. 涂布量过小会由于溶剂分子在担体上吸附而 V_g^0 偏大, 而涂布量过大则由于溶剂分子在固定相中不易达到扩散平衡而 V_g^0 过小. 有人建议以涂布量 8% 时的 V_g^0 代替截矩值^[7], 我们觉得对于所研究体系再增加涂布量 4% 的一点作直线外推可能会更好一些. 根据上述讨论, 本文所给的保留值是在进样量 $0.1\mu\text{l}$, 载气流速 $5\text{ml}/\text{min}$ 条件下的测定值作涂布量外推得到的, 估计和真正值有 -10% 以内的误差. V_g^0 对聚乙二醇分子量 M 依赖关系见图 2.

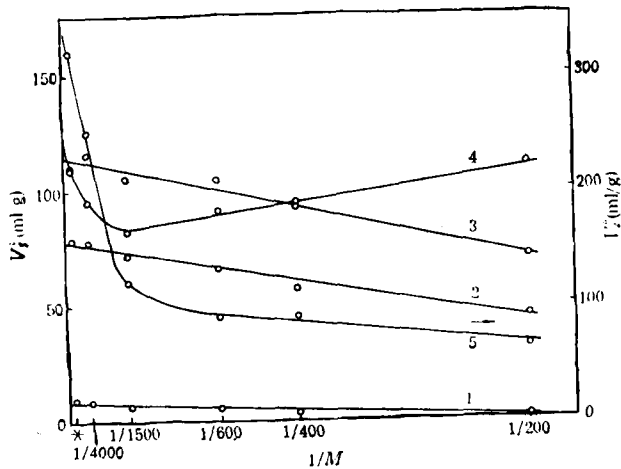


图2 保留体积对聚乙二醇分子量的依赖性
符号见图1; 76°C ; * 为 $1/12000$

已有一些文献报道了溶剂在聚乙二醇柱上保留值的测定, 本文的数据与以氟塑料作为担体, 并作了涂布量外推的结果^[8]相近.

2. 相互作用参数 χ , χ^* 和 χ_{12}

由比保留体积可以计算 Flory-Huggins 相互作用参数 $\chi^{[2]}$,

$$\chi = \ln \left(\frac{273.2 R v_2}{P_1^0 V_1 V_g^0} \right) - \left(1 - \frac{V_1}{\bar{M}_2 v_2} \right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - v_1) \quad (4)$$

式中 P_1^0 , V_1 和 B_{11} 是溶剂在测试温度下的饱和蒸汽压、克分子体积和蒸汽的第二维利系数. \bar{M}_2 和 v_2 是固定相高分子的平均分子量和测试温度下的比容, R 气体常数, T 测试温度. 溶剂的有关参数值可由文献^[9-13]得到. 聚乙二醇的比容根据文献^[4]所给公式得到.

为了计算 Flory 状态方程理论中相互作用能参数 χ_{12} , 首先要对 (4) 式进行修正, 用所谓的特征体积 v_1^* , V_1^* 取代前两项中的 v_2 和 V_1 , 计算出 χ^* . χ^* 消除了体积膨胀的影响. 再由公式 (5)

$$\chi^* = \frac{P_1^* V_1^*}{RT} \left\{ \left[3 \tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{v}_1^{\frac{1}{3}} - 1}{\tilde{v}_2^{\frac{1}{3}} - 1} + \frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}_2} \right] + \frac{\chi_{12}}{P_1^* \tilde{v}_2} \right\} \quad (5)$$

计算出 χ_{12} ^[5]. 式中 P_1^* 为溶剂的特征压力, \tilde{T}_1 , \tilde{v}_1 和 \tilde{v}_2 分别为溶剂和高分子的对比温度和体积. 由文献^[10]得到了溶剂在测试温度下的比重 d 和体膨胀系数 α , 由文献^[11]结合公式 (6)

表 1 聚乙二醇和溶剂的状态方程参数

物 质	比 重 d (g/ml)	体膨胀系数 ($\alpha \times 10^3, K^{-1}$)	热压缩系数 ($\gamma, atm \cdot K^{-1}$)	P^* (atm)	V^* ($cm^3/mole$)	\tilde{T}_i	\tilde{v}_i
聚乙二醇	1.080	0.690	11.92	6060			1.207
己 烷	0.606	1.695	5.60	3939	100.2	0.0777	1.420
苯	0.819	1.271	8.61	5394	71.2	0.0693	1.340
氯 仿	1.385	1.243	8.33	5174	64.6	0.0687	1.334
异 丙 醇	0.735	1.238	5.67	4075	61.4	0.0685	1.333
乙二醇二甲醚	0.804	1.384	$7.5 \pm 2.5^*$	4858 ± 1620	82.2	0.0724	1.362

* 没有文献值,系根据有机溶剂性质的假定值。图 3 中误差范围反映了这种假定带来的影响, 76°C。

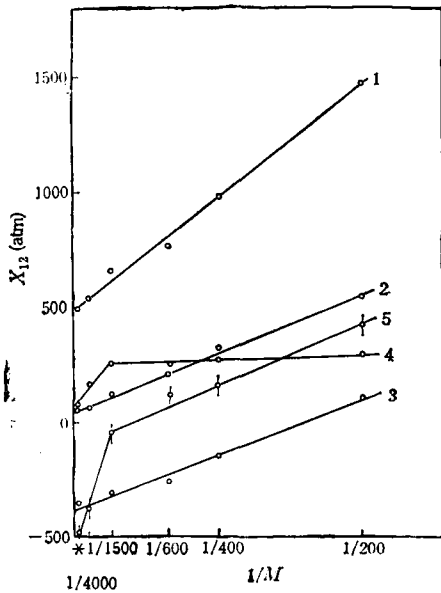


图 3 聚乙二醇与溶剂的相互作用参数符号同图 1 和图 2, 76°C

有氢键作用,增加了它们在低分子量聚乙二醇中的溶解性。1,2-乙二醇二甲醚由于和高分子量聚乙二醇在化学结构上的相似性, V_2^0 很大, X_{12} 也为负值。

Booth 等^[1]用静态的蒸汽吸附法测得高分子量聚乙二醇-苯体系在 60°C 的 $X(\phi_2 = 1) \approx 0.15$, 和本文聚乙二醇 12000 的结果 ($X = 0.18, 76^\circ C$) 相近。他们用测定混合体积的方法,得到 70°C 时 $X_{12} = -120 atm$, 考虑到相互作用熵的影响,和本文给出的 $\bar{X}_{12} = +40 atm(76^\circ C)$ 还是可以比拟的。

致谢 作者感谢天津化学试剂二厂肖传成同志为本工作提供多孔硅胶担体。

参 考 文 献

- [1] Guillet, J. E., in Purnell, H. ed, "New developments in gas chromatography", Wiley, 1973, 187.
 [2] 何曼君、张中权, 高分子通讯, 1980, (1), 55.

$\gamma = \gamma_0 - \gamma_0(1 + 2\alpha_0 T_0)\Delta T/T_0$ (6)
 可得到测试温度 (T) 下热压缩系数 γ 。式中 γ_0 为给定温度 (T_0) 下文献值, $\Delta T = T - T_0$, 由 (7-10) 方程式

$$\tilde{v}^{\frac{1}{3}} = \alpha T/3(1 + \alpha T) + 1 \quad (7)$$

$$P^* = \gamma T \tilde{v}^2 \quad (8)$$

$$V^* = V/\tilde{v} \quad (9)$$

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{\frac{1}{3}} - 1)/\tilde{v}^{\frac{4}{3}} \quad (10)$$

可得到公式 (5) 所需要的参数,见表 1。

图 3 是聚乙二醇与溶剂的相互作用参数 \bar{X}_{12} 对分子量的依赖关系。在 Flory 状态方程理论中知道了两组份的比重、体膨胀系数和热压缩系数,并知道它们之间的相互作用参数,则二元混合物的热力学性质就都知道了。由图 2、3 可知,己烷是聚乙二醇的非溶剂,它们之间有较强的色散力相互作用, V_2^0 也很小。异丙醇由于和聚乙二醇的末端羟基

- [3] Klein, J. and Jeberien, H.-E., *Makromol. Chem.*, 1980, 181, 1237.
- [4] Galin, M., *Polymer*, 1983, 24, 865.
- [5] Summers, W. R., Tewari, Y. B. and Schreiber, H. P., *Macromolecules*, 1972, 5, 12.
- [6] Newman, R. D. and Prausnitz, J. M., *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 1492.
- [7] Galin, M. and Rupprecht, M. C., *Polymer*, 1978, 19, 506.
- [8] Cheng, Y. L. and Bonner, D. C., *Macromolecules*, 1974, 7, 687.
- [9] Boublik, T., Fried, V. and Hala, E., "The vapour pressure of pure substances", Elsevier, 1973.
- [10] Timmermans, J., "Physico-chemical constants of pure organic compounds", Elsevier, Volume 1, 1950; Volume 2, 1965.
- [11] Dymond, J. H. and Smith, E. B., "The virial coefficients of pure gases and mixtures, a critical compilation", Clarendon Press, Oxford, 1980.
- [12] Riddick, J. A. and Bunger, W. B., "Organic solvents", Wiley, 1970.
- [13] O'connell, J. P. and Prausnitz, J. M., *Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Devel.*, 1967, 6, 245.
- [14] Allen, G., Gee, G. and Wilson, G. J., *Polymer*, 1960, 1, 456.
- [15] Booth, C. and Devoy, C. J., *Polymer*, 1971, 12, 309.

SOME DISCUSSIONS ON THE INVERSE GAS CHROMATOGRAPHIC STUDY OF POLYMER-SOLVENT INTERACTION

SUN Ruona, WU Yongyang and CHAI Zhikuan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The interactions of polyethylene glycol (PEG) with some solvents were studied by inverse gas chromatography with surface-treated porous silica as the support material. The retention volume of solvent probe was determined after considering its dependence on the coverage of PEG on the support. The interaction parameters so far obtained were found to be in good accordance with the literature data from static measurements and reflect some characteristic points of the interactions between PEG and solvents.

Key words Inverse Gas Chromatography, Interaction, Poly (ethylene Glycol), Solvent