

尺寸排除色谱扩展因子的分子量依赖性 与填料的孔洞表面结构*

程镛时** 薄淑琴

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

用聚苯乙烯标样作为探针,对多种 SEC 柱的分离和扩展效应作同时的校准,扩展因子随探针分子量的增加而增大,增大的幅度与 SEC 填料的孔洞表面结构有关。大孔径多孔硅球的比表面积较低,孔洞表面比较平滑,溶质分子在孔洞中运动时阻碍较少,高分子量聚苯乙烯 ($M \approx 10^6$) 的扩展因子只比低分子量 ($M \approx 10^3$) 的大 2—3 倍。交联聚苯乙烯型凝胶的比表面积较大,表面比较粗糙,高分子量探针的扩展因子要比低分子量的高出几十倍,显示溶质分子在孔洞中运动所受阻碍较大。后一现象可用有机交联凝胶永久性孔洞的骨架表面具有自由链端得到说明。

尺寸排除色谱 (SEC, 即凝胶色谱 GPC) 已广泛应用于高聚物的分子量和分子量分布测定,这一技术需要用已知分子量的高分子标样作事先的校准^[1]。SEC 的分子量校准曲线是孔性填料的孔度和孔径分布的直接反映^[2,3]。根据这一事实和 SEC 分离效应的机理,近年来文献中有人建议^[4-7],使用 SEC 的实验方法,以分子量和分子尺寸已知的窄分布高分子标样作为探针,可以测定孔性材料的孔度和孔径分布。在 SEC 的分离过程中,高分子在孔洞中的扩散必然会受到孔洞内部表面结构的影响,进而反映在色谱行为上。可以推测,从单分散高分子的实验谱图即扩展函数,可能获得孔洞内部结构的信息。但是对于这一问题的实验或理论的研究,文献中还不多见。一个重要的原因是,在窄分布聚苯乙烯的实验谱图里,试样多分散性的贡献不可忽视,由于事实上还没有单分散的高分子标准试样,扩展函数或其特征值扩展因子的测定是一件困难的工作。根据 SEC 柱的单分散校准关系与表征试样分子量淋出体积依赖性的实效关系两者间的理论联系^[8,9],作者等^[10]提出了一种使用分布宽度已经确知的高聚物标样,对 SEC 柱的分子量分离和扩展因子同时作出校准的方法。这为研究多孔填料的孔隙结构对扩展因子的影响提供了一个手段。

在 SEC 的有机和无机两类孔性材料中,目前使用最多的是交联聚苯乙烯凝胶和多孔硅球两种。这两种材料都具有永久性孔洞的共同特性,但是孔洞内部的表面结构存在

* 1984年8月19日收到;

** 现在南京大学化学系。

着差异。电镜观察的结果^[11]说明,交联聚苯乙烯凝胶的孔壁表面十分粗糙,而多孔硅胶的孔壁表面则比较光滑。这一事实也反映在干胶比表面积测量结果上。各种孔径的交联聚苯乙烯凝胶,每克干胶都有几十到几百平方米的表面积,而多孔硅胶的比表面积则随孔径的增大而迅速下降,大孔径的硅胶比表面积只有几个甚至不足一个平方米/克。本实验室曾分别试制了孔性乙基苯乙烯-二乙烯基苯共聚凝胶^[12]和多孔硅胶^[13]两类 SEC 用的孔性填料。作者等^[14,15]对这些填料的物性包括堆积密度、骨架密度、比表面积 S 、比孔容 V_p 、孔度 ψ 、平均孔径 \bar{D} 、装柱后色谱柱以聚苯乙烯分子量计的渗透极限 M_{max} 和有效孔洞体积分数等分别作了测量,典型填料的测定结果如表 1。在表 1 中多孔填料的孔洞平均直径是从 V_p 和 S 的实验值用贯穿圆柱孔洞模型按

$$\bar{D} = 4 \times \frac{V_p}{S} \times 10^4$$

计算得到的。由于多孔填料的骨架和孔隙表面结构的复杂性,此估计值可能与实际情况有较大的出入。比较渗透极限相近的大孔径交联聚苯乙烯凝胶和多孔硅胶两种填料,前者的平均孔径比后者差不多小一个数量级。这是因为交联聚苯乙烯凝胶孔洞内部的表面十分粗糙,具有较大的表面积,贯穿圆柱孔洞模型隐含着孔壁表面平滑的假定,从而导致估算的平均孔径偏小的原故。

表 1 SEC 用典型填料的物理性质

填 料 胶种及胶号	渗透极限 PS, M_{max}	S (M^2/g)	V_p (ml./g)	\bar{D} (\AA)	ψ	V_p
硅球	000	3.2×10^4	273	150	0.69	0.41
	500	3×10^3	132	300	0.69	0.41
	600	2×10^6	19	2200	0.69	0.43
	650	1×10^6	15.4	2600	0.69	0.41
	700	6×10^6	10.0	3800	0.67	0.40
	730	2×10^7	3.9	7400	0.62	0.34
交联						
40-48	9×10^3	124	0.31	100	0.27	0.12
聚苯						
40-39	1.5×10^3	125	0.52	170	0.37	0.18
乙烯						
40-32	6×10^3	130	0.85	260	0.47	0.25
40-24	2×10^6	132	1.16	350	0.56	0.31
40-16	5×10^6	67	1.81	1100	0.66	0.36

孔性交联聚苯乙烯凝胶孔壁表面粗糙的原因,从它的永久性孔洞的成孔机理^[14]来看,也容易理解。苯乙烯(或乙基苯乙烯)与二乙烯基苯共聚时,二乙烯基苯的聚合速率较大,共聚物骨架的交联结构是不均匀的。在稀释剂存在下,共聚物相分离后形成的永久性孔洞表面必然含有相当数量和具有一定长度的聚苯乙烯自由链端连接在交联骨架上。在干燥状态下自由链端的卷曲将导致孔壁表面粗糙,表面积增大。当被溶剂浸没时,交联骨架吸收一定量的溶剂作限量的溶胀,而自由链端溶胀后则在其尺寸所及的范围里有较大的活动余地。孔壁上伸出的自由链端,与生物体的触须有些相似,即使在孔洞中占据的体积不大,但其作用不容忽视,它的存在势必影响到色谱过程。扩散进出孔洞的溶质分子在其运动路径中碰到自由链端,运动将受到阻碍,绕道而行将需花费更多的时间。可以设想,

这种受阻效应应随溶质分子量的增大而增加, 并应受伸出的自由链端的长度和多寡的控制。在 SEC 过程中, 单分散高分子溶质的扩展函数或扩展因子的大小与扩散受阻的程度有关, 填料的孔洞表面结构的差异理应在扩展因子的分子量依赖性上有所反映。可以预期, 交联聚苯乙烯凝胶的孔洞表面粗糙, 扩展因子的分子量依赖性可能要比在孔洞表面较平滑的硅球中的分子量依赖性显著得多。

为验证上述设想, 作者等用同一组分布宽度已经以 GPC-LALLS 连用技术^[4]作了表征的窄分布聚苯乙烯标样作为探针, 在几个分别填充了交联聚苯乙烯凝胶和多孔硅球的 SEC 柱组中作分离和扩展效应的同时校准^[10], 所得扩展因子 σ_0^2 的结果列于表 2。因为各个 SEC 柱组和虹吸管的体积都不相同, 扩展因子的实验数据不好直接比较。如以扩展因子的相对值即与所用分子量最低的标样 (A1) 扩展因子的比值计, 相对扩展因子与探针分子量的关系如图 1 所示。这一结果完全符合上述推测。所用聚苯乙烯标样的分子量从 4×10^3 增大到 3×10^6 , 改变了三个数量级。相对扩展因子的改变在两类不同的填料中显现了明显的差别。以孔壁表面比较平滑的多孔硅球作为填料, 相对扩展因子最大只增加了几倍, 而且不同柱组的结果相互重合。在孔壁粗糙的交联聚苯乙烯凝胶中, 相对扩展因子要大得多, 显现了强烈的分子量依赖性, 而且不同柱组的结果不相重合, 反映来源不同的交联聚苯乙烯凝胶由于共聚条件的不同, 以自由链端的数量和长度为特征的表面结构呈现着差别。

表 2 常规 SEC 柱中扩展因子的分子量依赖性

聚苯乙烯探针 标样 $\langle M \rangle_0 \times 10^{-4}$	σ_0^2 , 以体积序数计				相对扩展因子 $\sigma_0^2/\sigma_0^2(\text{A1})$			
	硅 球		交联聚苯乙烯		硅 球		交联聚苯乙烯	
	1	2	3	4	1	2	3	4
A1 0.4	13.4	1.14	0.14	0.74	1	1	1	1
A2 1.0	14.0	0.95	2.77	2.05	1.04	0.83	19.3	2.77
A3 2.04	16.2	—	—	2.85	1.21	—	—	3.85
A4 11	15.3	1.50	2.50	4.33	1.14	1.32	17.9	5.85
A5 39	16.3	1.71	3.10	4.07	1.22	1.50	22.1	5.50
A6 286	34.0	3.79	4.95	7.66	2.53	3.32	35.4	10.4

1. 硅球柱, ARL、GPC 950、THF;
2. 筒易硅球柱, 甲苯;
3. ARL、950 GPC、交联聚苯乙烯柱, THF;
4. 筒易柱, 自制交联聚苯乙烯填料, 甲苯。

表 2 和图 1 的实验结果, 都是在填充了常规粒度填料的 SEC 柱中得到的。为进一步了解交联聚苯乙烯凝胶的聚合条件和孔洞表面结构的变化对扩展因子的影响, 作者等又用同一组聚苯乙烯标样作探针, 在高效 SEC 仪上对两种商品柱 (Waters-150C- μ -Styrag 和 Waters 244-Shodex) 作了扩展因子的测量, 所得结果列于表 3, 相对扩展因子与探针分子量的关系如图 2。由图 2 可以看到, 对微粒交联聚苯乙烯高效填料来说, 相对扩展因子同样也随分子量的增大而增加, 但是有它本身的特点。当探针的分子量 $M < 10^6$ 时, 相对扩展因子的增加虽然比多孔硅胶大些, 但低于相应常规粒度的交联聚苯乙烯填料。当探针分子量 $M > 10^6$ 时, 相对扩展因子急剧增大, 与常规交联聚苯乙烯填料相当。这

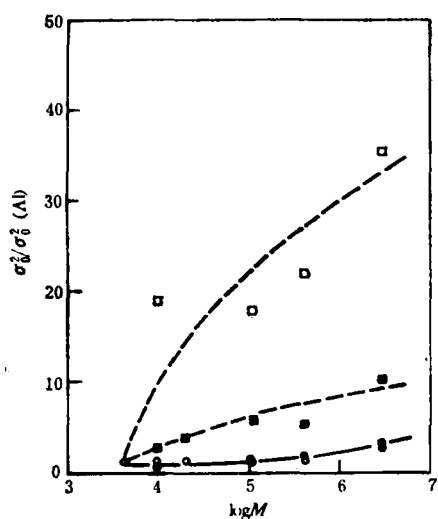


图 1 SEC 常规填料柱相对扩展因子的分子量依赖性
 ○ ● 硅球柱 1 和 2; □ ■ 交联聚苯乙烯柱 3 和 4

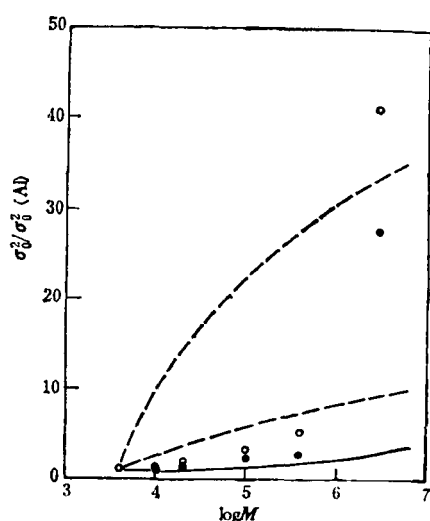


图 2 高效 SEC 微粒交联聚苯乙烯柱相对扩展因子的分子量依赖性与常规 SEC 柱的比较
 ○ μ -styragel; ● Shodex A 80M;
 --- 常规硅球柱; -·- 常规交联聚苯乙烯柱

一事实说明, 高效交联聚苯乙烯填料的孔壁表面要比常规填料平滑些, 自由链端的长度要短些, 高分子量探针对其的存在要比低分子量探针更加敏感些。高效填料的这一特征想来是由于这类凝胶的骨架具有很高的交联度, 即在共聚单体的配比中单烯含量很小所致。

表 3 微粒交联聚苯乙烯型填料在高效 SEC 柱中的扩展因子的分子量依赖性

聚苯乙烯探针		σ_0^2 , 以保留时间 T_R 计		相对扩展因子 $\sigma_0^2/\sigma_0^2(Al)$	
标 样	$\langle M \rangle_w \times 10^{-4}$	μ -Styragel	Shodex	μ -styragel	shodex
A1	0.4	0.044	0.029	1	1
A2	1.0	0.053	0.015	1.20	0.52
A3	2.04	0.083	0.045	1.88	1.55
A4	11	0.139	0.068	3.14	2.34
A5	39	0.228	0.073	5.16	2.51
A6	286	1.81	0.80	41.0	27.6

实 验 部 分

孔性填料物性的测定

孔性填料物性的测定参照文献[14,15]。

尺寸排除色谱

常规粒度填料的 SEC 实验在 ARL 950 GPC 仪或自制的简易柱上进行, 均用虹吸管计量流出体积, 以四氢呋喃或甲苯作淋洗溶剂。

微粒填料的高效 SEC 实验分别在 Waters 150C 和 Waters 244 型仪器上进行。前者装接了三根 μ -Styragel 柱(10^6 , 10^5 和 10^4 Å), 后者装接了一根 Shodex A 80M 柱。两

者均用四氢呋喃作淋洗剂, 流速均为每分钟 1 毫升, 都以流出时间计量保留值。

实验数据的处理原理同前文^[10]。

常规 SEC 柱的校准关系有良好的线性, 高效 SEC 柱的校准关系需用三次多项式表示。例如, 用 ARL 标样标定 Waters 150C 的 μ -Styragel 柱组的校准关系如图 3。该仪器所附聚苯乙烯标样的峰位分子量与流出时间均值的坐标点与用 ARL 标样所得校准关系相互重合。

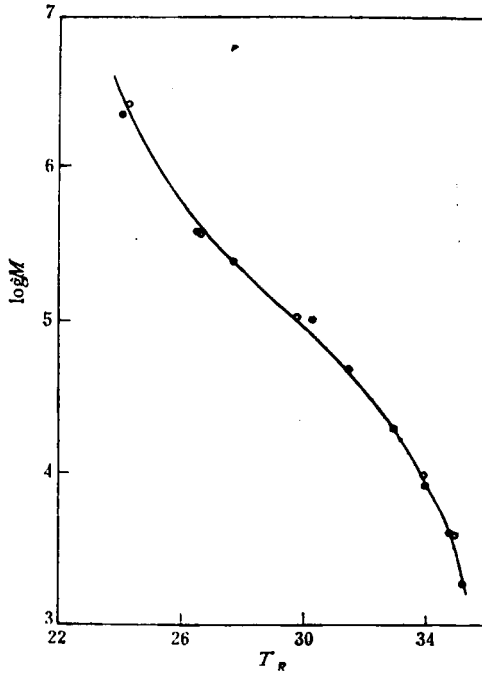


图3 聚苯乙烯在 μ -Styragel 高效 SEC 柱 (Waters 150C) 中的校准关系
 ○ ARL 标样, $M(\bar{V})$ 对 \bar{V} ; — ARL 标样数据的三次多项式拟合; ● Waters 标样, M_p 对 \bar{V} 。

致谢 北京化学所叶美玲同志协助高效 SEC 实验, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 施良和等, “凝胶色谱法”, 科学出版社, 1980.
- [2] Canton, M. J. R. and Johnson, J. F., *J. Polym. Sci.*, A1, 1967, 5, 2836.
- [3] Van Krevelin, M. E. and Van Den Hoed, N., *J. Chromatogr.*, 1973, 83, 111.
- [4] Ostocka, E. P., *Anal. Chem.*, 1973, 45, 1969.
- [5] Halasz, I. and Martin, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1978, 17, 901.
- [6] Halasz, I. and Vogtel, P., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1980, 19, 24.
- [7] Freeman, D. H. and Poinescu, I. C., *Anal. Chem.*, 1977, 49, 1183.
- [8] 程鏞时, 高分子通讯, 1981, (2), 123.
- [9] 程鏞时, 待发表.
- [10] 程鏞时, 薄淑琴, 高分子通讯, 1985, (2), 93.
- [11] Harmon, D. J., *Sep. Sci.*, 1970, 5, 403.
- [12] 中国科学院长春应化所高分子溶液小组, 石油化工, 1977, 6, 130.
- [13] 中国科学院长春应化所高分子溶液小组, 石油化工, 1976, 5, 612.
- [14] 应化所、复旦大学 GPC 短训班讲义, 1975.
- [15] 中国科学院长春应化所高分子溶液小组, 化学学报, 1977, 35, 121.
- [16] 贺智端, 张宣琪, 程鏞时, *J. Liq. Chromatogr.*, 1982, 5, 1209.

THE MOLECULAR WEIGHT DEPENDENCY OF THE SPREADING FACTOR OF SEC AND THE SURFACE STRUCTURE OF THE POROUS PACKINGS

CHENG Rongshi and BO Shuqin

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun*)

ABSTRACT

The molecular weight separation and column dispersion for a number of SEC columns packed with various packing materials were calibrated simultaneously using narrow MWD polystyrene standards as probe. In all the case the spreading factor increases with increasing molecular weight of the probe, but its magnitude is closely related to the surface structure in the pore of the packings. As the porous silica beads with larger pore diameter possess a small specific surface area and a more smooth pore surface structure, the movement of the solute molecule is less restricted, the spreading factor of the high molecular weight polystyrene ($M \approx 10^6$) is only two to three times as many as that of the low molecular weight one. For the crosslinked polystyrene gel the specific surface area is larger and its pore surface structure is rougher than that of silica beads, the spreading factor of high molecular weight probe increases in several ten-folds. It indicates that the movement of the solute molecule is more hindered, which could be explained by the fact that there are some shorter or longer free chain ends on the surface of the skeleton forming the permanent pore of the crosslinked organic gels.