

混合溶剂作淋洗剂的体积排除色谱(SEC)中溶剂化高分子峰和溶剂峰的关系

王庆国¹, 李小文¹, 刘波¹, 蔡力行¹, 程睿时^{2,3}

(1. 深圳大学化学与化工学院, 深圳 518060; 2. 南京大学化学与化工学院, 南京 210093;
3. 华南理工大学高分子研究所, 广州 510640)

摘要 以混合溶剂作淋洗剂的体积排除色谱(SEC)中高分子样品一般会出现2个峰, 分别是溶剂化高分子峰和自由溶剂峰. 理论分析结果表明, 溶剂化高分子峰面积(A_3^{eff})是“裸高分子”峰面积(A_3)和被束缚溶剂峰面积(A_1^*)的加和, 被束缚溶剂峰面积(A_1^*)和自由溶剂峰面积(A_2^*)大小相等符号相反. 以聚苯乙烯(3)-氯仿(1)-甲醇(2)体系为研究对象, 分别对 A_3^{eff} , A_3 及 A_2^* 进行了实验测定, 证实了理论推断的正确性, 表明由高分子峰和由溶剂峰来求算优先吸附系数是等价的.

关键词 体积排除色谱; 优先溶剂化; 混合溶剂

中图分类号 O631.4; O657.7

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)03-0651-04

在由高分子和混合溶剂组成的三元溶液体系中, 溶剂被分作两个部分, 一部分粘附在高分子链周围, 并随之一起运动, 这部分溶剂称为被束缚溶剂, 它与“裸高分子”共同形成所谓的溶剂化高分子; 另一部分位于溶剂化高分子的外面, 其运动方式不受高分子影响, 称为自由溶剂. 若高分子对溶剂组分之一没有优先吸附, 被束缚溶剂和自由溶剂的组成均与起始混合溶剂的组成相同, 反之, 这两部分溶剂的组成将偏离起始混合溶剂的组成. 研究优先吸附现象, 其本质就是研究组分间的相互作用, 在理论上^[1-4]和实际工作中^[5-10]都具有重要意义. 研究优先吸附的主要手段有物理化学方法^[11,12]、光谱学技术^[13,14]及体积排除色谱(SEC)^[15-17]等. 在这些方法中, 色谱法具有简单、快速、准确的独特优势. 色谱方法用混合溶剂作淋洗剂, 并用抽取的淋洗剂溶解高分子制备进样溶液. 在色谱柱中, 注入液中的自由溶剂分子与溶剂化高分子因体积的差异而得到分离. 根据定量SEC的基本原理可以证明, 色谱图中被束缚溶剂产生的峰面积与自由溶剂产生的峰面积大小相等, 方向相反, 由溶剂化高分子峰和由溶剂峰求算优先吸附系数具有等价性.

本文以聚苯乙烯(3)-氯仿(1)-甲醇(2)体系为研究对象, 分别对溶剂化高分子的响应面积、“裸高分子”的响应面积以及溶剂峰的响应面积作定量测定, 以考核理论分析所做出的推断.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Waters 244D 型液相色谱仪, 色谱柱为一根孔径为 50 nm 的 Styragel 柱, 检测器为 R410 示差折光仪, 峰面积由仪器配给的 730 数据处理器给出. 实验在室温下进行, 淋洗剂是氯仿和甲醇的混合溶剂, 淋洗速度为 0.4 cm³/min. 聚苯乙烯是由 Krauer 公司提供的单分散样品, 分子量为 9.26×10^4 ; 色谱用溶剂为分析纯试剂并经纯化处理, 其中氯仿用水洗涤 3 次, 然后用碳酸钾干燥, 再加五氧化二磷回流并蒸馏, 甲醇用高效精馏柱精馏去水.

1.2 混合溶剂中折光指数增量 dn/dc_1 与 dn/dc_2 之间的关系

向混合溶剂中加入作为组分之一的溶剂 1 或溶剂 2, 溶液的折光指数都要发生变化, 其变化量被

收稿日期: 2007-04-28.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20474040)资助.

联系人简介: 王庆国, 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事高分子溶液研究. E-mail: w_qingguo@hotmail.com

所加入组分的浓度(将加入的溶剂作为溶质)来除并取其极限,其值即为该溶剂组分在这个组成下的混合溶剂中的折光指数增量.若加入的是溶剂1,得到的是 dn/dc_1 ,若加入的是溶剂2,得到的则是 dn/dc_2 . dn/dc_1 与 dn/dc_2 之间的关系可通过以下分析求得.

定量 SEC 的基本关系式为 $A = k(dn/dc)W$, A 为响应面积, k 为仪器常数, dn/dc 为溶质在溶液中的折光指数增量, W 为注入溶液中的溶质的质量.当注入液为淋洗剂本身时,根据示差检测的原理,记录仪给出的结果将是一条水平的基线,响应面积为零.这时如果将注入液看作是由两部分构成的,一部分是溶剂1的体积分数为 U_{10} 的混合溶剂,另一部分是相同组成的混合“溶质”,则有

$$k(dn/dc_1)(V_1/\bar{v}_1) + k(dn/dc_2)(V_2/\bar{v}_2) = 0 \quad (1)$$

式中, V_1 和 V_2 分别是构成“溶质”部分的溶剂1和溶剂2的体积, \bar{v}_1 和 \bar{v}_2 分别是溶剂1和溶剂2的比容.由于“溶质”的组成是 U_{10} , 所以有

$$V_1/(V_1 + V_2) = U_{10} \text{ 或 } V_1/V_2 = U_{10}/(1 - U_{10}) \quad (2)$$

结合式(2)和(3), 则得

$$(dn/dc_2) = - (dn/dc_1)(\bar{v}_2/\bar{v}_1)[U_{10}/(1 - U_{10})] \quad (3)$$

即为溶剂1和溶剂2在混合溶剂中折光指数增量间的关系.

1.3 被束缚溶剂产生的面积(A_1^*)与自由溶剂产生的面积(A_2^*)之间的关系

在以混合溶剂作淋洗剂的 SEC 分析中,当溶剂1分子被高分子链优先吸附时,被束缚溶剂自身亦可以看作是由两部分溶剂构成的,一部分与淋洗剂的组成相同,折光指数也相同,对色谱峰的面积贡献为零;另一部分是纯的溶剂1,称之为超额优先吸附溶剂或简称为超额溶剂.超额溶剂1的折光指数与作为淋洗剂的混合溶剂的折光指数不同,它的存在将对高分子实验谱图的面积做出贡献.假设这部分超额溶剂1的体积为 $V_{e,1}^*$, 根据物料平衡,可以算出自由溶剂中超额溶剂2的体积 $V_{e,2}^* = V_{e,1}^*[(1 - U_{10})/U_{10}]$, 根据定量 SEC 的基本公式,超额溶剂1产生的响应面积为 $A_1^* = k(dn/dc_1)V_{e,1}^*(1/\bar{v}_1)$. 自由溶剂中超额溶剂2产生的响应面积为 $A_2^* = k(dn/dc_2)V_{e,1}^*[(1 - U_{10})/U_{10}](1/\bar{v}_1)$. 将式(3)代入 A_2^* 表达式,并与 A_1^* 表达式比较,则得到 $A_1^* = -A_2^*$.

2 结果与讨论

2.1 实验测定被束缚溶剂产生的峰面积 A_1^*

以混合溶剂作淋洗剂时,高分子样品 SEC 谱图上一出现2个峰,第一个峰是溶剂化高分子峰,其面积 A_3^{eff} 是“裸高分子”的响应面积 A_3 和被束缚溶剂的响应面积 A_1^* 的加和;第二个峰是面积为 A_2^* 的溶剂峰(图1).

前面理论分析结果表明,图1中的 A_2^* 与 A_1^* 应该大小相等,方向相反.本研究以聚苯乙烯(3)-氯仿(1)-甲醇(2)体系为实验对象,通过对溶剂化高分子的响应面积 A_3^{eff} 、“裸高分子”的响应面积 A_3 以

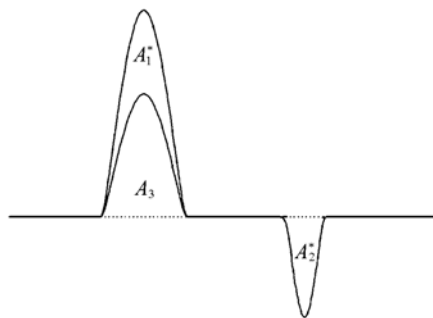


Fig. 1 Schematic diagram of SEC curve for the polymer sample when mixed solvent is used as the eluent for PS(3)-chloroform(1)-methanol(2) system

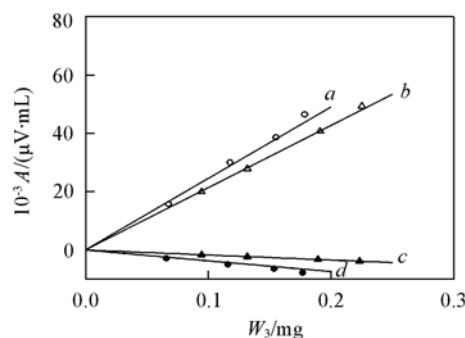


Fig. 2 Solvated PS peak area (A_3^{eff}) and free-solvent peak area (A_2^*) versus mass of PS (W_3) in the injected solution

- a. $U_{10} = 0.865$, from polymer peak; b. $U_{10} = 0.90$, from polymer peak;
c. $U_{10} = 0.90$, from solvent peak; d. $U_{10} = 0.865$, from solvent peak.

及溶剂峰的响应面积 A_2^* 的定量测定, 考核理论关系式 $A_1^* = -A_2^*$ 是否成立. A_3^{eff} 和 A_2^* 是实验谱图上 2 个峰的面积, 可以直接测量, 而“裸高分子”的响应面积 A_3 必须设计独立的实验来获得.

采用去除色谱柱法, 让进样器与检测器直接相连, 在这样的实验条件下, 由于没有分离作用, 色谱图上只有一个峰出现, 峰面积完全来自于“裸高分子”的贡献.

首先在有色谱柱的条件下测定. 以氯仿(1)-甲醇(2)混合溶剂作淋洗剂, 淋洗剂中氯仿的体积分数 U_{10} 分别为 0.900 和 0.865. 对于任何一种淋洗剂, 当注入聚苯乙烯溶液时, 都得到了类似于图 1 的色谱图, 溶剂峰的方向是负的, 表明聚苯乙烯对氯仿优先吸附, 导致自由溶剂中甲醇过量. 在不同 W_3 下测得的 A_3^{eff} 和 A_2^* 示于图 2 中, 可见 A_3^{eff} 和 A_2^* 均随高分子注入量 W_3 的增加而呈线性增加, 与定量 SEC 的基本公式相符. 图 2 中上方两条直线的斜率值分别对应混合溶剂组成 U_{10} 为 0.900 和 0.865 时溶剂化高分子峰的面积响应常数(A_3^{eff}/W_3), 下方两条直线的斜率值对应的是单位质量高分子产生的自由溶剂峰的面积(A_2^*/W_3).

第二步是去除色谱柱重复以上实验, 得到“裸高分子”峰的面积 A_3 与 W_3 之间的线性关系, 由直线斜率求得 A_3/W_3 . 由实验求得的斜率值以及计算得到的($A_3^{\text{eff}}/W_3 - A_3/W_3$)值一并列在表 1 中.

Table 1 SEC data for PS(3)-chloroform(1)-methanol(2) system

U_{10}	PS peak		Solvent peak		Methanol	Chloroform(Calcd.)
	$10^{-5}(A_3/W_3)$	$10^{-5}(A_3^{\text{eff}}/W_3)$	$10^{-5}(A_2^*/W_3)$	$10^{-5}(A_2/W_2)$	$10^{-5}(A_1/W_1)$	$10^{-5}(A_3^{\text{eff}}/W_3 - A_3/W_3)$
0.865	2.048	2.447	-0.368	-1.379	0.114	0.399
0.900	1.982	2.143	-0.171	-1.456	0.086	0.161

由前面的分析可知, 溶剂化高分子峰和“裸高分子”峰面积响应常数之差($A_3^{\text{eff}}/W_3 - A_3/W_3$)就是单位质量高分子产生的被束缚溶剂峰的面积 A_1^*/W_3 . 对比表 1 中的 A_2^*/W_3 和($A_3^{\text{eff}}/W_3 - A_3/W_3$)两组数据发现二者符号相反, 且 $U_{10} = 0.85$ 时, 由溶剂峰得到的 A_2^*/W_3 数据的绝对值等于 0.368, 与由高分子峰得到的($A_3^{\text{eff}}/W_3 - A_3/W_3$)数值 0.399 相近, 相对偏差为 8%; 另一组在 $U_{10} = 0.90$ 时测得的数据显示 A_2^*/W_3 与($A_3^{\text{eff}}/W_3 - A_3/W_3$)更加接近, 相对偏差仅为 6%. 考虑到溶剂的选择性挥发等导致的实验误差及峰面积的测量误差, 我们认为前面有关理论分析是正确的, A_1^* 与 A_2^* 确实存在互为对映的关系. 为了求得溶剂组分的面积响应常数, 我们在无柱的条件下, 注入了不同量的甲醇溶液, 得到了峰面积和甲醇注入量的线性关系, 其直线斜率即为甲醇的面积响应常数 A_2/W_2 , A_2/W_2 及通过式(1)计算得到的氯仿的面积响应常数 A_1/W_1 也一并在表 1 中列出.

2.2 用 SEC 测定优先吸附系数 λ_v 的两种方法

由定量 SEC 的基本关系式可知, 面积响应常数 A/W 等于仪器常数 k 和折光指数增量 dn/dc 的乘积, 本仪器的 k 值事先已用标样标定, 其值为 $1.107 \times 10^6 \text{ mV}$. 据此由 A/W 值可以求得具有各自不同物理意义的折光指数增量 dn/dc_1 , $(dn/dc_3)^{\text{eff}}$ 和 dn/dc_3 , 结果列于表 2.

Table 2 Specific refractive index increments and preferential adsorption coefficients for the system PS(3)-chloroform(1)-methanol(2)

U_{10}	dn/dc_1	$(dn/dc_3)^{\text{eff}}$	dn/dc_3	λ_v by PS peak	λ_v by solvent peak
0.865	0.0104	0.221	0.185	0.317	0.292
0.900	0.0078	0.194	0.179	0.126	0.133

优先溶剂化程度一般用优先吸附系数 λ_v 来计量, 其定义为单位质量高分子优先吸附的溶剂 1 的体积 $V_{e,1}$, 即 $\lambda_v = V_{e,1}/W_3$, $V_{e,1}$ 的物理意义是优先吸附发生后被束缚溶剂中溶剂 1 的实际占有体积与优先吸附发生前被束缚溶剂中溶剂 1 的体积的差值, 即 $V_{e,1} = V_{12}'(U_1' - U_{10})$, 式中, V_{12}' 是被束缚溶剂的体积, U_1' 是被束缚溶剂中溶剂 1 的平均体积分数. 在 SEC 的检测响应中, 对峰面积直接起作用的是超额溶剂 1 的体积 $V_{e,1}^*$, 而非优先吸附的溶剂 1 的体积 $V_{e,1}$, 因而有必要建立 $V_{e,1}^*$ 和 $V_{e,1}$ 之间的关系. $V_{e,1}^*$ 的物理意义是从平均组成为 U_1' 的被束缚溶剂中扣除组成为 U_{10} 的混合溶剂后剩余的纯的溶剂 1 的体积, 即 $V_{e,1}^* = V_{12}' - (1 - U_1')V_{12}' - (1 - U_1')V_{12}'[U_{10}/(1 - U_{10})]$, 将 $V_{e,1}$ 表达式代入 $V_{e,1}^*$ 表达式, 得到超额体积 $V_{e,1}^*$ 与优先吸附体积 $V_{e,1}$ 之间的关系 $V_{e,1}^* = V_{e,1}/(1 - U_{10})$, 在实验上, $V_{e,1}^*$ 值可由超额溶剂 1 产生

的响应面积 A_1^* 的表达式求得, 也可由自由溶剂中超额溶剂 2 产生的响应面积 A_2^* 的表达式求得, 由此获得两种优先吸附系数 λ_V 的方法, 具体计算公式如下:

$$\text{高分子峰: } \lambda_V = \bar{\nu}_1(1 - U_{10}) [(A_3^{\text{eff}}/W_3 - A_3/W_3)/(A_1/W_1)]$$

$$\text{溶剂峰: } \lambda_V = \bar{\nu}_1(1 - U_{10}) [(A_2^*/W_3)/(A_1/W_1)]$$

不同方法求得的 λ_V 值也列在表 2 中. 由表 2 可以看到, 由高分子峰和由溶剂峰得到的 λ_V 值很接近, 偏差均不到 8%, 可以认为这个偏差是由实验过程中溶剂的选择性挥发等因素造成的.

以往用单一溶剂作淋洗剂时, 也出现了溶剂峰, 由于未能解释其成因, 当时称之为“系统峰”或“鬼峰”. 本文结果表明, 这个峰是优先吸附造成的, 因为所用的单一溶剂常常是一种混合溶剂, 就像 THF 中总是含有少量的水一样.

参 考 文 献

- [1] Laha A. K., Das P. K., Bagchi S. J. Phys. Chem. A[J], 2002, **106**: 3230—3234
- [2] Silva D. C., Ricken I. J. Phys. Org. Chem. [J], 2002, **15**: 420—427
- [3] Tao C. T., Young T. H. Polymer[J], 2005, **46**(23): 10077—10084
- [4] Young T. H., Tao C. T., Lai P. S. Polymer[J], 2003, **44**(5): 1689—1695
- [5] Recalde I. B., Porcar I., Campos A., *et al.* J. Chromatogr. A[J], 2002, **942**(1/2): 53—61
- [6] Porcar I., Solar L., Abad C., *et al.* J. Chromatogr. A[J], 2004, **1031**(1/2): 117—123
- [7] Georgios D., Konstantinos P., Georgios B. Polymer[J], 2006, **47**(1): 243—248
- [8] Jin S. Y., Sung J. K., Joong S. C. J. Chem. Eng. Data[J], 1999, **44**(1): 16—22
- [9] Oluwasijibomi O., John R. D. Macromolecules[J], 2006, **39**(23): 8193—8202
- [10] Figueruelo J. E., Falo M., Gómez C. M., *et al.* J. Liq. Chromatogr. Relat. Techno. [J], 2006, **29**(9): 1331—1349
- [11] Morcellet M., Loucheux C. Makromol. Chem. [J], 1978, **179**: 2439—2450
- [12] Shindo Y., Kimura K. J. Chem. Soc., Faraday Trans. [J], 1984, **80**: 2199—2213
- [13] Bronstein S., Bywater S., Cowie J. M. G. Trans. Faraday Soc. [J], 1969, **9**: 2480—2485
- [14] Lety-Sistel C., Chaufer B., Sebille B., *et al.* Eur. Polym. J. [J], 1975, **11**: 689—693
- [15] Berek D., Bleha T., Pevna Z. J. Chromatogr. Sci. [J], 1976, **14**: 560—565
- [16] Campos A., Celda B., Tejero R., *et al.* Eur. Polym. J. [J], 1984, **20**: 447—451
- [17] Wang Q., Cheng R. Polymer[J], 1992, **33**: 3978—3980

Relationship Between Solvated Polymer Peak and Solvent Peak Using Mixed Solvent as Eluents in Size-exclusion Chromatography

WANG Qing-Guo^{1*}, LI Xiao-Wen¹, LIU Bo¹, CAI Li-Xing¹, CHENG Rong-Shi^{2,3}

(1. College of Chemistry and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. College of Chemistry and Technology, Nanjing University, Nanjing 210008, China;

3. Research Institute of Polymer Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract In Size-exclusion Chromatography (SEC) two peaks are often observed for polymer samples when solvent mixtures are employed as eluents. These two peaks are solvated polymer peak and free solvent peak respectively. Theoretical analysis shows that the peak area of the solvated polymer A_3^{eff} is actually the sum of the “naked polymer” peak area A_3 and the bound solvent peak area A_1^* . A_1^* is equal to that of the free solvent peak A_2^* in magnitude but opposite in sign. In this study the data of A_3^{eff} , A_3 and A_2^* were measured for the system of polystyrene(3)-chloroform(1)-methanol(2). The results support the analytical prediction and indicate that the preferential adsorption coefficient can be determined from either the polymer peak or the free solvent peak.

Keywords Size-exclusion chromatography; Preferential solvation; Solvent mixture (Ed.: W, Z)