

反气相色谱法测定有机溶剂型木质素的溶解度参数

于雅晨, 李坤兰, 马英冲*, 魏立纲

(大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 采用反气相色谱法(IGC)于 333.15 ~ 373.15 K 温度范围内测定了有机溶剂型木质素的溶解度参数(δ_2)及相关指标。以正辛烷($n\text{-C}_8$)、正癸烷($n\text{-C}_{10}$)、正十二烷($n\text{-C}_{12}$)和正十四烷($n\text{-C}_{14}$)为探针溶剂,计算了探针溶剂的特性保留体积(V_g^0)、摩尔吸收焓(ΔH_1^s)、无限稀释摩尔混合焓(ΔH_1^∞)、摩尔蒸发焓(ΔH_v)、无限稀释活度系数(Ω_1^∞)以及探针溶剂与有机溶剂型木质素的 Flory-Huggins 相互作用参数(χ_{12}^∞)。结果表明,上述 4 种探针溶剂在测定的温度范围内均为有机溶剂型木质素的不良溶液;在同一温度下,参数 χ_{12}^∞ 随着探针溶剂碳数的增加而降低。测得的有机溶剂型木质素的 δ_2 为 $19.03 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ 。

关键词: 反气相色谱; 溶解度参数; 有机溶剂型木质素

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2013)02-0143-04

Determination of the solubility parameter of organosolv lignin by inverse gas chromatography

YU Yachen, LI Kunlan, MA Yingchong*, WEI Ligang

(School of Light Industry and Chemical, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: An inverse gas chromatographic (IGC) method has been used to measure the solubility parameters (δ_2) of organosolv lignin at the absolute temperatures from 333.15 K to 373.15 K. The test probe solvents were n -octane ($n\text{-C}_8$), n -decane ($n\text{-C}_{10}$), n -dodecane ($n\text{-C}_{12}$), and n -tetradecane ($n\text{-C}_{14}$). The specific retention volumes of the solvents (V_g^0), the molar enthalpy of sorption (ΔH_1^s), the partial molar enthalpy of mixing at infinite dilution (ΔH_1^∞), the molar enthalpy of vaporization (ΔH_v), the activity coefficients at infinite dilution (Ω_1^∞), and Flory-Huggins inter action parameters (χ_{12}^∞) between organosolv lignin and probe solvents were obtained. The results showed that the above four probes are poor solvents for organosolv lignin; at the same temperature, the χ_{12}^∞ reduced with the increase of the carbon number of probe solvents. The average solubility parameter of organosolv lignin was determined as $19.03 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$.

Key words: inverse gas chromatography (IGC); solubility parameter; organosolv lignin

木质素是一种大量存在于各种植物中的可再生、可降解的天然高分子化合物^[1,2],也是自然界中唯一能提供可再生芳基化合物的非石油资源,通过改性或者化学修饰可以为工业和农业广泛利用。目前,关于木质素的结构和化学改性的研究较多,但有关其热力学参数等基本数据的研究较少。溶解度参数是表征聚合物在特定溶剂中的溶解性能的一个重要热力学参数。近年来,溶解度参数在高分子材料的溶解性能研究、溶剂的选择与配比以及化合物的表面性质等各个方面得到了广泛的应用^[3-6]。

传统上,溶解度参数的测定采用基团贡献法、溶

胀及黏度推断法等,但这些方法均存在实验过程复杂且实验精度有限等缺点^[7,8]。1974年,反相气相色谱(IGC)技术首次被成功应用于表征聚合物相互作用参数的研究中^[9]。此后,因该技术操作简便、结果准确等显著优点而被广泛应用于测定聚合物的各种物理化学参数中^[10,11]。因此本研究采用 IGC 技术对有机溶剂型木质素的溶解度参数进行了测定,为有机溶剂型木质素的相关研究工作提供了数据参考。

* 通讯联系人, E-mail: smith1981@yahoo.cn.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21106011, 21276034); 辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2012195)。

收稿日期: 2012-09-17

1 实验部分

1.1 材料与试剂

有机溶剂型木质素, CAS No. 8068-03-9, 纯度 > 98% 相对密度为 1.27(美国 Sigma-Aldrich 公司)。

正戊烷、正辛烷、正癸烷、正十二烷、正十四烷均为色谱纯(阿拉丁试剂(上海)有限公司)。

1.2 仪器与方法

GC-9A 型气相色谱仪(日本岛津公司), 配有氢火焰离子化检测器。以高纯氮气作为载气, 流速为 20 mL/min, 气化室和检测器的温度均为 300 °C。将有机溶剂型木质素用丙酮溶解(两者的质量比为 1:10) 然后向溶液中加入 60~80 目经酸洗的 6201 红色担体, 混合均匀。常温下待溶剂挥发后, 用抽吸法装入不锈钢 U 形色谱柱管(1000 mm × 2 mm) 中, 然后于 80 °C 下老化 6 h。经灰化法测得柱管中有机溶剂型木质素的质量约为 0.379 g。将各探针分子分别于 333.15、343.15、353.15、363.15 和 373.15 K 的柱温下重复测定 3 次, 所得保留时间取平均值。

2 结果与讨论

2.1 探针溶剂的特性保留体积 (V_g^0)

表 1 不同温度下探针溶剂的特性保留体积

Table 1 Specific retention volumes (V_g^0) of the probe solvents at different temperatures

Probe solvent	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
<i>n</i> -Octane (<i>n</i> -C ₈)	23.79	16.91	8.19	6.30	1.96
<i>n</i> -Decane (<i>n</i> -C ₁₀)	163.47	99.60	50.54	33.62	25.36
<i>n</i> -Dodecane (<i>n</i> -C ₁₂)	1002.81	550.38	266.08	155.41	105.87
<i>n</i> -Tetradecane (<i>n</i> -C ₁₄)	4188.09	2273.50	1294.20	691.46	425.18

2.2 探针溶剂的热力学参数

探针溶剂的无限稀释活度系数 (Ω_1^∞)、摩尔吸收焓 (ΔH_1^s)、无限稀释摩尔混合焓 (ΔH_1^∞) 和摩尔蒸发焓 (ΔH_v) 由式 (3) ~ (8) [13-16] 计算得到。

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln \frac{273.15R}{P_1^0 V_g^0 M_1} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (3)$$

$$\Delta H_1^s = -R \frac{\partial (\ln V_g^0)}{\partial (1/T)} \quad (4)$$

$$\Delta H_1^\infty = R \frac{\partial (\ln \Omega_1^\infty)}{\partial (1/T)} \quad (5)$$

$$\Delta H_v = \Delta H_1^\infty - \Delta H_1^s \quad (6)$$

上述式中 R 是气体常数; M_1 是探针溶剂的摩尔质量; P_1^0 是探针溶剂在温度 T 时的饱和蒸气压, 由 Antoine 方程 [17] 确定; B_{11} 是温度 T 时探针溶剂的第二维里系数, 按式 (7) 计算 [13, 18, 19]。

$$\frac{B_{11}}{V_c} = 0.430 - 0.886 \frac{T_c}{T} - 0.694 \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 -$$

将测得的保留时间通过公式 (1) [12] 计算, 得到各个探针溶剂的 V_g^0 (见表 1)。

$$V_g^0 = 273.15 J F \frac{\Delta t}{m T} \quad (1)$$

式 (1) 中 $\Delta t = t_r - t_m$, t_r 为探针溶剂的保留时间, t_m 为正戊烷的保留时间, Δt 即为探针溶剂的净保留时间; F 是室温下测定的载气流速; m 是柱内固定相有机溶剂型木质素的质量; T 是柱温(绝对温度); J 是对非理想气体压缩性(色谱柱的进口和出口压力不同)的校正因子, 其表达式如公式 (2)。

$$J = \frac{3(P_i/P_o)^2 - 1}{2(P_i/P_o)^3 - 1} \quad (2)$$

式 (2) 中 P_i 和 P_o 分别是色谱柱的进口压力和出口压力。

由于探针溶剂在有机溶剂型木质素上的吸附是放热过程, 因此 V_g^0 随着温度的升高而降低。同时, V_g^0 也随着探针溶剂碳数的增加而增大。

$$0.0375(n-1) \left(\frac{T_c}{T} \right)^{4.5} \quad (7)$$

式 (7) 中 V_c 和 T_c 分别是溶剂的临界摩尔体积和临界温度, 其值列于表 2; n 是溶剂分子中碳原子的数目。 V_1 是探针溶剂在温度 T 时的摩尔体积, 它与溶剂的摩尔质量和密度有式 (8) [13] 所示的关系。

$$V_1 = \frac{M_1}{\rho_L} \quad (8)$$

式 (8) 中的 ρ_L 是与温度有关的溶剂的密度, 可从手册 [20] 中查得。

表 2 探针溶剂的物理性质

Table 2 Physical properties of the probe solvents

Probe solvent	T_c /K	P_c /MPa	V_c /($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
<i>n</i> -Octane	568.8	2.48	492
<i>n</i> -Decane	617.6	2.11	603
<i>n</i> -Dodecane	658	1.82	713
<i>n</i> -Tetradecane	694	1.62	830

P_c : critical pressure.

通过式(3)计算出不同温度下各探针溶剂的 Ω_1^∞ (见表3)。 Ω_1^∞ 在表征聚合物溶解度时有以下一般规律^[21]: $\Omega_1^\infty < 5$ 时为良溶剂; $5 < \Omega_1^\infty < 10$ 时为一般溶剂;

$\Omega_1^\infty > 10$ 时为不良溶剂。表3中n-C₈、n-C₁₀、n-C₁₂和n-C₁₄的 Ω_1^∞ 均在10以上,由此可以

表3 不同温度下探针溶剂的 Ω_1^∞ Table 3 Activity coefficients at infinite dilution (Ω_1^∞) of the probe solvents at different temperatures

Probe solvent	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
n-Octane	88.98	85.61	125.32	119.51	291.01
n-Decane	82.95	66.43	82.72	81.81	73.68
n-Dodecane	86.55	58.17	69.15	70.79	64.42
n-Tetradecane	133.71	70.82	65.32	67.17	62.55

判断上述探针溶剂在测定的温度范围内均为有机溶剂型木质素的不良溶剂。

各个探针溶剂的摩尔吸收焓 ΔH_1^∞ 由式(4)中 $\ln V_g^0$ 对 $1/T$ 作图求得,如图1所示,该直线的斜率即为 ΔH_1^∞ ;同理,可通过式(5)作图求得无限稀释摩尔混合焓 ΔH_1^∞ ;摩尔蒸发焓 ΔH_v 则由式(6)求得。各热力学参数计算结果见表4。由表4可知,随着探针溶剂碳数的增加,摩尔蒸发焓增大,说明探针溶剂与有机溶剂型木质素的吸附作用加强^[8]。

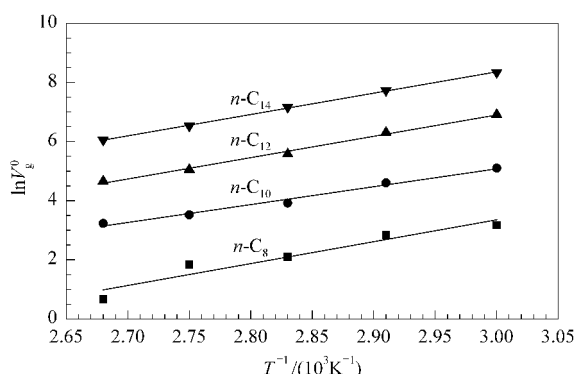
图1 探针溶剂 $\ln V_g^0$ 与 $1/T$ 的关系Fig. 1 Plots of $\ln V_g^0$ of the probe solvents vs $1/T$

表4 探针溶剂的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of the probe solvents

Probe solvent	ΔH_1^∞	ΔH_1^∞	ΔH_v
n-Octane	-61.61	-27.27	34.34
n-Decane	-50.22	0.42	50.64
n-Dodecane	-59.94	4.16	64.10
n-Tetradecane	-60.03	16.79	76.82

2.3 有机溶剂型木质素与探针溶剂相互作用参数

Flory-Huggins 相互作用参数 χ_{12}^∞ 直接反映了溶

剂与聚合物之间的相容性, χ_{12}^∞ 越大(即两者的相互排斥作用越大),则两者间的相容性越差^[22]。一般认为, $\chi_{12}^\infty < 0.5$ 时该聚合物能溶解于所选用的溶剂中; $\chi_{12}^\infty > 1$ 时聚合物与溶剂不互溶。 χ_{12}^∞ 值可由式(9)^[23]计算得到,结果见表5。

$$\chi_{12}^\infty = \ln \frac{273.15R}{P_1^0 V_g^0 M_1} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) - 1 \quad (9)$$

根据测定对象的不同, χ_{12}^∞ 随着温度的升高可能会相应地增大或减小^[24]。从表5结果可以看出:在同一温度下随着探针溶剂碳数的增加, χ_{12}^∞ 值大体上逐渐减少,说明探针溶剂与有机溶剂型木质素之间的相互作用减少。对于同一种探针溶剂,其 χ_{12}^∞ 值随着温度的升高而减少(n-C₈相反),即探针溶剂与有机溶剂型木质素的相互作用减弱。该数据表明:本实验中所使用的探针溶剂均为有机溶剂型木质素的不良溶剂。这个结论与无限稀释活度系数 Ω_1^∞ 的判定结果一致。

2.4 溶解度参数

探针的溶解度参数 δ_1 和有机溶剂型木质素的溶解度参数 δ_2 分别根据式(10)^[15]和式(11)^[19]求得。

$$\delta_1 = \left(\frac{\Delta E_v}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta H_v - RT}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^\infty}{V_1} \right) = \left(\frac{2\delta_2}{RT} \right) \delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT} \quad (11)$$

式(10)中的 ΔE_v 是气化能; $\Delta E_v/V_1$ 是单位体积的液体转变成气体的气化能,也称内聚能密度。从表6可以看出,探针溶剂的溶解度参数随着温度的升高略有增加。

表5 不同温度下探针溶剂与有机溶剂型木质素间的 χ_{12}^∞ 值Table 5 Values of χ_{12}^∞ between the probe solvents and organosolv lignin at different temperatures

Probe solvent	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
n-Octane	3.49	3.45	3.83	3.78	4.67
n-Decane	3.42	3.20	3.42	3.40	3.30
n-Dodecane	3.46	3.06	3.24	3.26	3.17
n-Tetradecane	3.90	3.26	3.18	3.21	3.14

利用式(11)左端与 δ_1 作图(呈线性关系,见图2),可计算出有机溶剂型木质素的溶解度参数 δ_2 。由图2计算,得到有机溶剂型木质素在不同的温度

(333.15、343.15、353.15、363.15、373.15 K)下的 δ_2 值依次为 19.39、19.97、19.08、18.12、18.61 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2},平均值为 19.03 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}。

表 6 不同柱温下探针溶剂的溶解度参数 δ_1

Table 6 Solubility parameters δ_1 of the probe solvents at different column temperatures

($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}

Probe solvent	333.15 K	343.15 K	353.15 K	363.15 K	373.15 K
<i>n</i> -Octane	13.19	13.39	13.41	13.40	13.62
<i>n</i> -Decane	14.97	15.19	15.18	15.14	15.38
<i>n</i> -Dodecane	15.71	15.94	15.95	15.97	15.99
<i>n</i> -Tetradecane	16.21	16.44	16.68	16.93	17.19

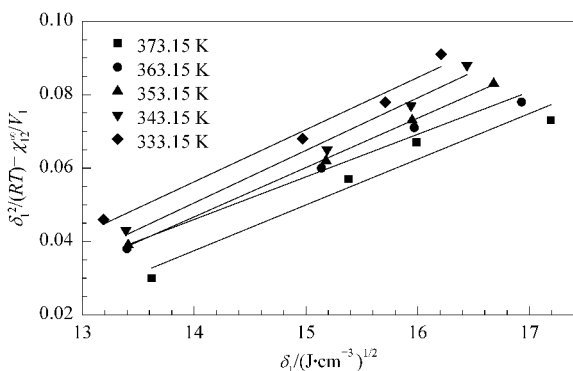


图 2 不同温度下 $\delta_1^2/(RT) - \chi_{12}^\infty/V_1$ 与 δ_1 的关系

Fig. 2 Plots of $\delta_1^2/(RT) - \chi_{12}^\infty/V_1$ vs δ_1 at different temperatures

3 结语

采用 IGC 技术获得有机溶剂型木质素的溶解度参数的方法简便、快速。通过探针溶剂与有机溶剂型木质素的热力学参数,得到如下结论:(1)在 333.15~373.15 K 范围内,正辛烷、正癸烷、正十二烷和正十四烷均为有机溶剂型木质素的不良溶剂。(2)在同一温度下,参数 χ_{12}^∞ 基本随着探针溶剂碳数的增加而减少。(3)测得有机溶剂型木质素在 333.15、343.15、353.15、363.15 和 373.15 K 的溶解度参数 δ_2 分别为 19.39、19.97、19.08、18.12、18.61 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2},平均值为 19.03 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2},随温度的升高略有下降。

参考文献:

[1] Zhou M S, Huang K, Qiu X Q, et al. Journal of Chemical Industry and Engineering (周明松,黄恺,邱学青,等. 化工学报), 2012, 63(1): 258
 [2] Lü Q F, Huang Z K, Liu B, et al. Biores Technol, 2012, 104: 111
 [3] Qian B R. Coatings Technology & Abstracts (钱伯容. 涂料技术与文摘), 2010(7): 6
 [4] Tang Y T, Bian L N, Wang C, et al. Liaoning Chemical Industry (唐艳涛,卞丽娜,王春,等. 辽宁化工), 2011, 40

(4): 338
 [5] Yi Y F, Chi Y L, Ji D K, et al. Detergent & Cosmetics (易玉峰,迟姚玲,易德坤,等. 日用化学品科学), 2010, 33(2): 26
 [6] Lü Y, Guo T. Journal of Chemical Industry and Engineering (吕涯,郭婷. 化工学报), 2009, 60(12): 2963
 [7] Zhao S, Zhang F, Zhang W W, et al. Chinese Science Bulletin (赵殊,张菲,张雯雯,等. 科学通报), 2007, 16(52): 1879
 [8] Wang J, Zhang Z Z, Yang X Z, et al. Chinese Journal of Chromatography (王军,张真真,杨许召,等. 色谱), 2009, 27(4): 480
 [9] Tyagi O S, Sajjad S M, Hussain S, et al. Polymer, 1987, 28(13): 2329
 [10] Zhao L, Choi J. Polymer, 2001, 42(3): 1075
 [11] Wang Q, Ma F Y, Tian H, et al. Chinese Journal of Chromatography (王强,马风云,田华,等. 色谱), 2011, 29(5): 462
 [12] Topaloglu Yazici D, Askin A, Butun V. Chromatographia, 2008, 67: 741
 [13] Shi B L, Feng C S, Wu Y L. Membrane Science and Technology (史宝利,冯春生,吴庸烈. 膜科学与技术), 2004, 245(1/2): 87
 [14] Comte S, Culvet R, Dodds J A, et al. Powder Technol, 2005, 157(1/2/3): 39
 [15] Kozłowska M K, Dornańska U, Lempert M, et al. J Chromatogr A, 2005, 1068(2): 297
 [16] Chen C T, Al-Saigh Z Y. Macromolecules, 1989, 22(7): 2974
 [17] Thomson G W. Chem Rev, 1946, 38(1): 1
 [18] Galin M, Maslinko L. Macromolecules, 1985, 18(11): 2192
 [19] Kaya I, Ozdemir E. Polymer, 1999, 40(9): 2405
 [20] Liu G Q, Ma L X, Liu J. Chemical and Engineering Property Data Handbook. Beijing: Chemical Industry Press (刘光启,马连湘,刘杰. 化学化工物性数据手册. 北京: 化学工业出版社), 2002: 4
 [21] Harndi Karagoz M, Zorer O S, Ilter Z. Polym Plast Technol Eng, 2006, 45(7): 785
 [22] Zou Q C, Zhang S L, Wang S M, et al. J Chromatogr A, 2006, 1129(2): 255
 [23] Sun Z J, Zhang X Y, Huang H, et al. China Rubber Industry (孙志娟,张心亚,黄洪,等. 橡胶工业), 2007, 54(1): 54
 [24] Ovejero G, Perez P, Romero M D, et al. Eur Polym J, 2009, 45(2): 590