

关于气相渗透法仪器常数问题——一个新模式*

刘朋生

(湘潭大学化学系, 湘潭)

摘 要

气相渗透法广泛用于测定齐聚物和低分子量聚合物的数均分子量(M_n)。分析文献数据和本文的实验证明, 仪器常数 K 值随溶质的分子量而变化。本文提出了一种新的说明 VPO 法 K 值依赖于溶质分子量的模式, 根据此模式, 可清楚地说明这种依赖关系。

关键词 气相渗透法、仪器常数、新模式

气相渗透法是六十年代发展起来的测定高聚物数均分子量的方法, 与其他方法比较, 具有样品用量少, 测定快速, 操作容易, 仪器简单, 可以连续测试等优点。当测定的试样分子量低于 2×10^4 时(尤其是低于 1×10^3 时), 更具有明显的优点。但在测定未知物分子量之前, 需要用已知分子量的化合物对仪器进行标定, 根据下式求出仪器常数 K 值:

$$K = (\Delta G/C)_0 M_1 \quad (1)$$

式中 M_1 为标定物质的分子量, C 为溶质浓度(克/千克溶剂), ΔG 是相应浓度 C 时电桥不平衡讯号。 $(\Delta G/C)_0$ 是 $\Delta G/C$ 对 C 作图时外推至 $C \rightarrow 0$ 时 $\Delta G/C$ 的值, 即

$$\lim_{C \rightarrow 0} \Delta G/C = (\Delta G/C)_0$$

一般认为, K 值仅与溶剂种类, 测试温度, 电桥电压及仪器结构等有关系, 而与溶质种类和分子量无关。于是可用下式计算未知物分子量,

$$M_n = K/(\Delta G/C)_0 \quad (2)$$

关于仪器常数, 文献报导不一致。一些作者发现, 在相同的测试条件下, 仪器常数与试样的分子量有关, 特别是对于分子量较大的聚合物, K 值变化更大。如 Brzezinski^[1] 等人在 100—900 分子量范围内测定仪器常数 K 值, 发现 K 值变化达 30%; 而相同分子量范围内, Morris^[2] 得到的 K 值变化只有 4%; 刘瑞林^[3] 在 $178—4.42 \times 10^4$ 的分子量范围内用不同的 VPO 仪测定相同试样分子量, 其结果表明, K 值与 M_n 的关系随仪器而不同。这样, 用(2)式求出的未知物分子量, 将因使用的标定物分子量的不同而有差别。因此有人提出, VPO 法不是绝对的方法。而另一些报导认为 K 值对 M_n 的关系至少在分子量小于 1×10^3 的范围内是没有依赖关系^[4]。目前, K 值与溶质分子量关系问题, 缺乏理论的指导, 又因仪器, 标样的种类及纯度, 操作方法等不同, 难以判断其误差。

有些文献的数据和本文的实验结果表明, K 值随着溶质的分子量的增大而增大。综

* 1985年7月10日收到; 参加本工作的还有兰鸿。

合实验结果和理论的证明,其关系为:

$$\log K = A + B \log M_n \quad (3)$$

实 验

使用辽宁省抚顺市仪器仪表厂生产的 QX-08 型气相渗透仪,热敏电阻头朝上,讯号检测器为 AC15/1 型直流复射式检流计。

以菲、联苯甲酰、二氯荧光素、溴酚红和溴酚兰为标样。其分子量范围是在 178—670。将每个标样配成五个不同的浓度,每个浓度分别测定三次,取讯号达到稳定时的平均值。

结 果 与 讨 论

1. 实验结果见表 1。以表 1 第 3 栏的数据对第 2 栏的数据作图,如图 1。

表 1 实验结果(丙酮为溶剂,气化室温度 35℃)

样品	M	$K \times 10^{-4}$	M_n (取 $K = 10412$)	相对误差(%)	M_n 用(4)式计算	相对误差(%)
1	2	3	4	5	6	7
菲	178.1	0.8869	209.1	17.4	179.7	0.9
联苯甲酰	210.2	0.9237	236.6	12.9	209.2	-0.5
二氯荧光素	401.2	1.0412	401.2	0.0	396.8	-1.1
溴酚红	512.2	1.0811	493.5	-3.6	510.1	-0.4
溴酚兰	670.0	1.1213	623.5	-6.9	676.5	1.0

根据图 1 求出直线的截距和斜率表示为下式:

$$\log K = 3.5503 + 0.178 \log M_n \quad (4)$$

表 1 中第 4 栏的数值是假定 K 值为常数 (取 $K = 1.0412 \times 10^4$), 根据测定的 $(\Delta G/C)_0$ 值, 用(2)式计算得到的结果, 与第 2 栏值比较的相对误差列于第 5 栏。可见, 最大的相对误差达到 17.4%, 这说明以固定的 K 值求得的未知物的分子量其误差是相当大的。

若以 M_n 对 $(\Delta G/C)_0$ 作图, 如图 2, 根据图 2 求出直线的截距和斜率, 则直线可以下式表示:

$$\log M_n = 4.3177 - 1.2156 \log (\Delta G/C)_0 \quad (5)$$

由此式计算得到的各 M_n 值列于表 1 第 6 栏, 与理论的 M 值比较其最大相对误差只有 1.1% (见表 1 第 7 栏)。可见, 得到相当好的结果。也就是说, 在本工作的条件下, 仪器常数 K 值是与溶质的分子量有关系。本文拟定下面的模式说明这种关系。

2. 根据 VPO 法原理, 由于溶液依数性关系, 溶剂蒸气在溶液热敏电阻液珠表面凝结为液体, 放出潜热。此热量分成二部分, 一份散失于周围气氛中, 另一份加热液珠, 升高液

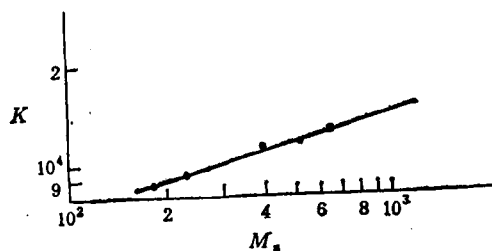


图 1 $\log K = f(\log M_n)$

体温度, 为热敏电阻所感应。二者的比例依赖传热速率。根据 A. C. 蒲列得沃基切列夫和 H. B. 瓦尔伏乞克之公式^[1], 并对它进行简化和扩展, 在一定条件下, 对于非缔合液体的传热系数可表示为:

$$\lambda = D/M_n^B \quad (6)$$

式中 D 是与液体性质有关的常数, B 是与液珠形状、体积和边界等有关关系, 在同一测定条件下为常数; 本试验中液珠由溶剂和溶质等组成, 因此包括溶剂和溶质分子的传热, 溶剂一定时, 仅与溶质有关系, 故 M_n 代表溶质的分子量。

另外, 溶剂蒸气在液珠表面凝结, 使得液珠上溶液变稀, 产生混合热, 根据 Flory-Huggins 高聚物溶液理论, 混合自由能为:

$$\Delta G_M = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 n_1 \phi_2) \quad (7)$$

式中 n_1, n_2 分别表示溶液中溶剂和溶质的摩尔数; ϕ_1, ϕ_2 分别表示溶剂和溶质的体积分数; χ_1 为哈金斯参数; R 是普适气体常数; T 为绝对温度。而溶液中溶剂的化学位变化 $\Delta \mu_1$ 为:

$$\Delta \mu_1 = \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right] \quad (8)$$

式中 r 为溶液中高分子的平均聚合度。当浓度很小时, 即高聚物在溶液中的体积分数 $\phi_2 \ll 1$ 时 (VPO 法中高聚物的浓度一般小于百分之一), 则(8)式简化为:

$$(\Delta \mu_1)_{C \rightarrow 0} = -RT \frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{M_0}{M_n} C = EC/M_n \quad (9)$$

式中 $E = (-RTM_0/v_1) \cdot v_2$, M_0 为结构单元分子量; v_1, v_2 分别表示溶剂和溶质的比容。其他符号意义同前。

VPO 仪中的液珠是热力学敞开体系, 与环境之间有能和物质的交换。根据量热原理的要求, 只有能无损的情况下, 热敏电阻感应的变化才反应真实的 $\Delta \mu_1$ 值的改变。当传热系数很小时, 热能的损失就少, 反之就大。所以, 热敏电阻感应讯号的变化与 $\Delta \mu_1$ 成正比, 而与传热系数成反比。由式(6)和(9)可得下式:

$$\Delta G = F \left[\left(\frac{EC}{M_n} \right) / \left(\frac{D}{M_n^B} \right) \right] = \left(\frac{FE}{D} \right) M_n^{B-1} C$$

$$\text{或} \quad \Delta G/C = \left(\frac{FE}{D} \right) M_n^{B-1}$$

式中 F 为比例系数。当 $C \rightarrow 0$ 时, 即得:

$$\lim_{C \rightarrow 0} (\Delta G/C) = (\Delta G/C)_0 = \left(\frac{FE}{D} \right) M_n^{B-1} \quad (10)$$

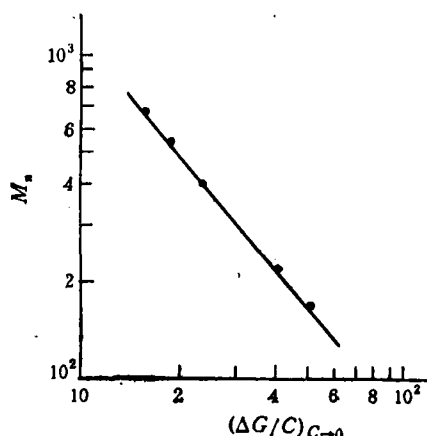


图2 $\log M_n = f[\log(\Delta G/C)_0]$

将式(10)代入式(1)得:

$$K = \left(\frac{FE}{D} \right) M_n^B$$

两边取对数则得:

$$\log K = \log \left(\frac{FE}{D} \right) + B \log M_n$$

简为

$$\log K = A + B \log M_n \quad (11)$$

由以前讨论可知,在一定的测试条件下, A 、 B 为常数。当 B 不大, M_n 又较小时,式(11)右边的第二项很小,可以忽略, K 值为常数。当 M_n 很大时, K 值明显地依赖于分子量。同时可知, B 值的大小主要取决于仪器的结构,因此影响 K 值依赖于 M_n 的程度。

3. 综合本文的工作和文献报道、 K 值确与溶质的分子量 M_n 有关系,由于仪器的结构差别,影响程度可有不同。有些仪器在低分子量范围内,可以不考虑影响,测定结果其误差并不大;但有的仪器即使在低分子量区域也不能不考虑影响。在分子量范围,其影响的程度随着分子量增加而增大。因此,当以 VPO 法测定高聚物分子量时,最好制定式(3),然后按式(3)计算未知物分子量,其结果更可靠。

参 考 文 献

- [1] Brzezinski, J., Glowala, H., Kornas-Calka, A., *Europ. Polym. J.*, **1973**, 9, 1251.
- [2] Morris, C. E., *J. Polym. Sci.*, **1976**, c55, 11.
- [3] 刘瑞林, 高分子通讯, **1984**(5), 385.
- [4] 高玉书, 刘勇, 刘跃平, 高分子通讯, **1980**(2), 112.
- [5] A. Г. 卡萨特金著, 大连工学院化工原理组研究生合译, 化工过程及设备, 重工业出版社, **1954**, 202.

THE PROBLEM OF CALIBRATION COEFFICIENT K OF VPO MEASUREMENT ON THE MOLECULAR WEIGHT OF SOLUTE—A NEW MODEL

LIU Pengsheng

(Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan)

ABSTRACT

Vapour pressure osmometry is widely used in the determination of number average molecular weight, M_n , of oligomers and polymers in the lower range of values. We demonstrate by means of analysis of the literature data and our own experiment that the calibration constant varies with the molecular weight of the solute. But up to now there has been no theory to describe the dependence. In this paper a new model has been put forward to describe this effect. With the help of the model, we can clearly describe the dependence of the solute on K .

Key words Vapour pressure osmometry, Calibration constant, New model