

等溫等壓蒸餾法測定聚合物的分子量

И. И. Твердохлебова

現在所知道的一些測定聚合物分子量在理論上和實際上有所依據的絕對方法中，還沒有一個方法可以算是萬能的，也就是說，可以適用於很大的分子量範圍（從 1000 到 1000000）。從 1000 到 50000 分子量的測定是研究聚合物時比較困難的工作。

等溫等壓蒸餾法的靈敏度是相當高的，適用於很廣的分子量範圍，用這個方法曾被測定的分子量範圍從 100^[1] 到 360000^[2]，並且由於被用來作為標準物質的分子量與測定結果有關，一般高聚物分子量測定時濃度不大於 1%，但亦不小於 0.05%。

由於應用等溫等壓蒸餾法有很大的可能性，在本文中介紹了用這方法測定分子量的各種操作技術和已得到的實驗結果。

根據 Errera (參閱 1) 的研究，一物質溶解在同一溶劑中的二個不同濃度的溶液具有不同的飽和蒸氣壓。假使這二個溶液分開地把他們放在一個封閉的容器裏，那末，具有比較大蒸氣壓溶液的溶劑嚮向蒸氣壓比較小的溶液，一直到溶劑蒸氣壓在溶液上得到平衡為止。取一個已知分子量的物質溶液作為標準溶液，並知道二個溶液的濃度，那末，根據 Raoult 定律，按照下列公式可以得到未知物質的分子量：

$$\frac{C_s}{M_s} = \frac{C_u}{M_u} \quad M_u = \frac{C_u \cdot M_s}{C_s}$$

式中 C_s ——標準溶液濃度； C_u ——未知物質的溶液濃度； M_s ——標準物質的分子量； M_u ——未知物質的分子量。

溶劑從一個溶液蒸餾到另一個溶液的現象，在 1904 年已被 Barger 定量地研究了，他所建議的這個非常簡單的、以微量法來測定分子量的方法，後來就稱之為等壓蒸餾法。

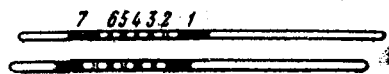


圖 1. Barger 毛細管

偶數表示未知物質的滴，
奇數表示標準溶液的滴。

Barger 依次從兩個溶液中注入 7 滴溶液於毛細管中（長 6—8 厘米，直徑 1.5 毫米），毛細管的兩端是嚴密封閉的，每滴溶液長約 5 毫米（見圖 1）。測出每滴數值後（用比長儀）把毛細管仍舊放幾小時或幾分鐘（放的時間長短與所用的溶劑及溫度有關），以後，再量每滴數值。假使溶劑的蒸氣壓在這二個溶液上是相等的話，那末，蒸發的速度應等

於凝固的速度，也就是說，每滴的體積將不再改變。

假使從另一方面來看，蒸氣壓不相等，那末在空間佔有部分將有蒸氣壓差落，並且有些滴在體積上將縮小，另外一些滴將增大。

假使取 5—6 毛細管內各裝濃度相差很大的標準溶液（或者未知物質溶液）與不變濃度的未知物質溶液（或標準溶液），那末，未知分子量物質溶液（ H ）部分的滴在體積上將增大，而另一部分在體積上將減小。

在標準溶液（ ϑ ）濃度一定下，表 1 中列舉了一些數據（在三滴未知溶液，及二滴標準溶液的情況下）。

很明顯地可以看出，未知的平衡濃度是在濃度 b 與 c 之間。因此第二次可以取更狹的濃度區間（ b 與 c 之間的區間），使所取之濃度更接近於平衡濃度。測定時間的長短與實驗時的溫度和溶劑的沸點有關^[3, 4]。

標準物質的選擇決定於下列條件：1) 物質應該在實驗條件下既不縮合又不解締，2) 物質不應該與溶劑及未知物質起化學作用，3) 這二種物質（標準的和未知的）應該比所用的溶劑揮發性小得多。

Barger 建議在實驗時用到有機液體時，以偶氮二苯作為標準物質，因為純的偶氮二苯很容易得到。在工作時如果不用恆溫槽，Barger 指出不能利用較低沸點的溶劑，因為在把小滴注入毛細管時無法估計其揮發溶液的損失。

Barger 的操作法極簡單，只需要幾立方厘米的溶液，同時儀器方面只需 Peter 的蒸發皿，在蒸發皿內放入毛細管及比長儀，但是這個操作規程存在着一些缺點。當溶液放入毛細管時，定量的液滴不可避免地被摻和起來，因為當第一滴溶液裝入毛細管時將潤濕毛細管的管壁，因而會改變下一滴溶液的濃度和成分，並且這濃度的改變在數量上是無法計算出來的。此外，Peter 蒸發皿型式的恆溫槽不能保持所需要溫度的恆定性，而溫度的升落將影響每滴溶液的數值。

在 1921 年 Rast^[5] 修改了 Barger 的操作方法，不但提高了測量的精確度（到 1%），同時放寬了稀釋範圍。此外，方法也變成較簡單了；Rast 只裝二滴有幾厘米長的溶液到毛細管（直徑 0.5—1.2 毫米；長 20—30 厘米）來代替 Barger 所用的若干小滴。

Rast 認為在他這樣作法下，滴與滴之間就較少地被互相弄髒，同時因為他們的體積比較大，蒸發上的損失就比較不重要，因此可以用揮發性的溶劑如戊烷和醚。

含有吡啶的丙酮具有溶解有機物質最大的能力，這個混合液曾經很成功地被 Rast 所應用，但是無論是按照 Barger 的或是按照 Rast 的操作方法，當把溶液裝入毛細管時不可避免地要發生溶液滴與滴之間的混和，這就會改變溶液的濃度，從而降低其測定的精確度。

有些作者^[5-12]曾建議用各種不同的方法把溶液裝入毛細管，其中值得引起注意的是 Niederl 與 Levy 所建議的操作方法，後來，這個操作方法被 Tishler 所應用。這些作者把每一個溶液（標準的和未知的）分別放到二個毛細管中，毛細管長 7—8 厘米，直徑 1—1.5 毫米，在這樣的條件下把溶液裝入毛細管可以避免兩溶液的混和，但是由於管內氣體可以流通的空間很大，造成蒸發，使兩個溶液濃度發生改變。

後來 Niederl 與 Kasanof^[8-12] 又改進了操作方法，把需要好幾星期才能得到結果的時間縮短到二、三天。它是由於把從前毛細管與溶液平行放置改作面對方向放置的結果^[7]（圖 2）。

這個建議除把所有操作方法的優點保存下來外，還使溶劑蒸汽的路長減短到 6—8 毫米。這樣，毛細管與溶液就有了 25—30 毫米長和直徑為 1.5 毫米。Niederl 與 Kasanof 也應用了較揮

表 1.

未知溶液的濃度	H	ϑ	H	ϑ	H
a	+	-	+	-	+
b	+	-	+	-	+
c	-	+	-	+	-
d	-	+	-	+	-

註：+——表示滴體積的增大，

-——表示滴體積的減小。

發的液體(沸點在 50° 到 80°C)作為溶劑。

由於毛細管不嚴密地互相靠在一起,以及開始溶劑有向外界空氣空間蒸發的傾向,所以預先要求空氣空間的飽和。只有從這以後才能觀察每滴數值的改變,這將部分地給結果帶來誤差,這種所謂“服水土”須 24 小時。

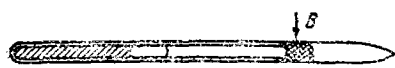


圖 2. 溶液按 Niederl 與 Kasanof
法裝入毛細管
B——塞得很緊的棉花。

Niederl 與 Kasanof^[8]在表 2 和圖 3 中用圖解內插法(用苯酚)找到了平衡濃度。以上所建議的這些方法中,其缺點在於當溶液裝入毛細管以後一定要封住管口,所以就

要用到小型的噴燈,這就須估計到改變起始濃度的危險性。

表 2. $0.1M$ 的丙酮溶液(未知物質——苯酚,標準物質——偶氮二苯)
(標準物質的平衡濃度為 0.102%)

小滴在比長儀 的分度中增長	未知溶液	0.05% 的 標準溶液	未知溶液	0.15% 的 標準溶液	未知溶液	0.5% 的 標準溶液	分子量
t	+38	-34	0	-4	-33	+39	182

Павлов 和 Твердохлебова^[9]提出了改進的方法;毛細管在關閉時用油灰,並且完全避免了第一個溶液與第二個溶液互相混和。結果提高了測定的精確度,他與以前所不同的在於把毛細管放入有二層壁玻璃恆溫槽,在壁的裏面循環着固定溫度的水,在實驗時提高溫度可以縮短測定的時間。

在 Nieuwenberg^[14]之後,Robert Rast 又改進了 Barger 方法,在氣體的擴散速度大大地提高下,因而減少了測定分子量的時間。把二個少量的酒精溶液分開地放到已經二次放在具有共同蒸氣相容器的濾紙上(見圖 4),由濾紙重量在實驗前後的改變,可以測定溶劑從一個濾紙通到另一濾紙的量,因此也就可以測出未知物質的分子量。

Rast 所用的儀器是由二個圓形鋁製 Π 字形薄片製成(T_1 及 T_2)直徑 70 毫米厚 6 毫米。每一薄片有凹入部深 4 毫米,在凹入部放濾紙和蓋(L)。任何一個未知物質如應用這個方法測定時,其溶解度在 100 克溶劑中須不小於 10 克,同時在實驗開始前,一定要使所有的物質全部溶解,這可以用放大鏡來檢驗樣品。當薄片在工作時(也就是說當薄片翻轉過來時)不能使加在濾紙上的溶劑往下滴,以免影響加在濾紙上的溶劑量。雖然用這方法測定所需時間很短,但這個操作方法有其不足的一面;這裏所用未知溶液的濃度比用冰點降低測定法稍高。薄片的大小與重量在實驗時要用普通的分析天平,而分析天平的靈敏度一般為 0.1 毫克,那末所用樣品的重量就不能少於 10 毫克。溶劑的重量決定於能在濾紙上支住的量不能大大地超過 0.2 克也就是相當於 5% 濃度,而冰點降低法所用的濃度為 1%。

乙醇曾是唯一被利用的溶劑,因為其他溶劑要與預防蒸發的橡皮帶起作用。作者們想不用橡皮帶的試驗未獲成功。Nieuwenberg 與 Ligten^[14]更進一步改進了 Rast 的儀器。他們用很輕的能夾住濾紙的鋁圈代替了很重的 Π 字形的薄片,這樣就提高了稱量的精確度,使劑量可以減少到小於 10 克,因而可以減低所用溶液的濃度。

Schwarz^[15]的方法被稱為測定分子量的微量等壓蒸餾方法,一般操作方法與 Barger 一樣。當時 Barger 是用比較近似的方法求得未知物質的分子量。Schwarz 的操作方法要求測定在公共蒸氣相和恆溫下二溶液的平衡濃度。按 Schwarz 的方法達到平衡很慢,這在事實上使應用這

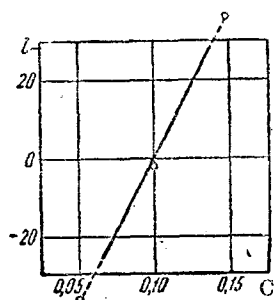


圖 3. 平衡濃度的測定
苯酚為未知物質,偶氮
二苯為標準物質。

種方法來測定分子量成為不可能。

有些作者^[16, 17]曾利用重量法，這個方法可以敘述如下。把二個到四個裝有未知溶液的容器和一個裝有標準溶液的容器放入溶劑的飽和箱內，不久把這些容器取出，封閉後並稱其重量。從重量的差數可以求得溶劑重量並可知道其達到平衡與否。

這個方法的缺點在於，雖然非常仔細，但是不能避免由於溶劑蒸發所引起的誤差。

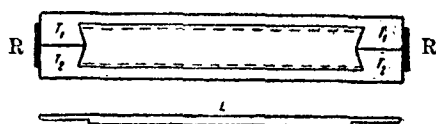


圖 4. Rast 的儀器圖

R——緊密的圓蓋，L——蓋子， T_1 和 T_2 為 II 字形薄片。

Singer^[18]在 1930 年提出用容量法測定分子量，此後研究者們提出各種改進了的方法來測定分子量，並稱之為“Singer 法”^[19-23]。按照這個方法應遵守下列諸條件：

1) 當蒸餾時使兩個溶液的薄層應儘可能地有較大的表面積，2) 應該很正確地測定那即使看來是不重要的體積改變，3) 為了使溶劑分子能很快的向空間擴散，在液體的表面上部必須予先建立真空，同時必須在每一實驗過程中

很好地攪混每一溶液。

Singer^[18]曾設計有二個隔開的並帶刻度管的儀器（圖 5）。管的直徑並不大，並用 II 字形管連通，這個儀器的工作原理與 Barger 的毛細管儀器相同。已知二溶液的濃度（一為標準溶液，另一個為未知溶液），把他們分開地放到二個管中去，封閉儀器。為了能在一定的溫度下進行攪混把儀器放在搖桿上，由於溶液分壓不同，溶劑由一個溶液蒸餾到另一個溶液，直到二溶液克分子濃度相等為止。

由圖 6 可以看出，在實驗進行的時候在一個管裏的溶劑高度下降，而在另外一個裏却上升，同時在兩個彎曲管裏的體積以漸近綫的方式接近平衡數值。為了體會這個方法的正確性，在表 3 上列舉 Singer 做的幾個分子量測定的結果。

由於在儀器中很大的表面積，蒸餾的速度也很大。當溫度增高時蒸餾的速度也隨之增大，但是必須應用恆溫槽保持溫度的恆定^[24]。

在相同的濃度下，真空內等溫的蒸餾比在封閉儀器內常壓下蒸餾快 30 倍^[18]。

為了加速達到平衡，Singer 建議把儀器中二個球形中的一個加熱二小時（在 80°C 以下，視所用的溶劑而定），而另一球用流水冷却，結果證明蒸餾的速度加快。以後作者們^[19, 22, 25]致力改進 Singer 的儀器，因為玻璃儀器由於必須經常封口容易很快損壞。

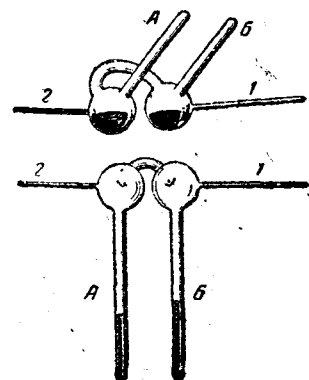


圖 5. Singer 儀器的不同投影圖

1 與 2 管裝溶液用。

A 與 B——帶有刻度的管。

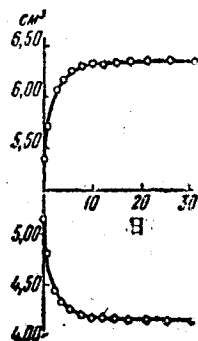


圖 6. 標準一個氮二苯體系的平衡曲綫

表 3.

標 準	未知物質	濃 度 克分子/升	分 子 量	
			測定結果	計算結果
偶氮二苯	偶氮二苯	0.128	181.4	182.1
偶氮二苯	萘	0.208	128.9	128.1

最正確的用等溫等壓蒸餾法測定分子量，是測定未知溶液與標準溶液重量的改變。1955 年 Iha^[26]建議用等溫天平，事實上它也就是微量天平，在天平上正確地讀出在蒸餾時重量的改變。

在 1957 年 Pals 和 Staverman 寫了很有趣的關於在滲透計裏溶劑從溶液中的轉移是經過溶劑的氣相的，這裏，事實上是用了 Uelmann^[28]的熱蒸餾法。他們在四氯化碳裏測定聚苯乙烯的分子量得到了滿意的正確度。他們求得 $M = 10.4 \cdot 10^3$ ，而按濁度滴定法則得 $M_w = 24 \times 10^3$ 。對分子量為 678 的八乙酰蔗糖來說，曾求得分子量為 610 到 790 之間。

對用等溫蒸餾法來測定分子量發生很大的興趣是很容易理解的，因為這方法很簡單，並在恆溫下測定需要時間少。甚至可以用預先已知恆沸的有機物質的混合物作為溶劑。當測定分子量大於 15000 的物質時，假如仍採用低分子作標準則正確度就會降低。為了要達到測定精確度 1—2%，標準與未知物質的濃度不應小於 0.05%。正確的恆溫控制使測定的時間減少，在未知物質和標準物質中倘具有像水之類的低分子混合物時，將使結果得到很大的偏差。

參 考 文 獻

- [1] G. Barger, J. Chem. Soc., 286 (1904).
- [2] G. V. Caesar, N. S. Gruenhut, J. Am. Chem. Soc., **69**, 617 (1947).
- [3] K. Rast, Ber, **54**, 1979 (1921).
- [4] R. P. A. Sims, J. Polymer Sci., **20**, No. 9, 415 (1956).
- [5] R. Spies, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1, 250 (1933).
- [6] A. Friedrich, Mikrochemie, **6**, 97 (1928).
- [7] B. Niederl, M. Levy, Science, **92**, 225 (1928).
- [8] B. Niederl, Kasanof, Mikrochemie, **344**, 132 (1949).
- [9] С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, ЖФХ, **32**, 1313 (1958).
- [10] Von E. Berl, O. Heften, Lieb. Ann., **478**, 235 (1930).
- [11] M. Tishler, J. L. Stoves, N. R. Trenner, J. B. Conn, J. Biol. Chem., **141**, 197 (1947).
- [12] B. Niederl, Kasanof, Science, **100**, 228 (1944).
- [13] R. Wright, Analyst, **73**, 387 (1948).
- [14] C. J. Nieuwenberg, J. W. L. von Ligten, Anal. chimica acta, **9**, 6669 (1953).
- [15] K. Schwarz, Monatsh. Chem., **53**, 926 (1929).
- [16] D. A. Sinclair, J. Phys. Chem., **37**, 4, 495 (1929).
- [17] Robinson A. Sinclair, J. Am. Chem. Soc., **56**, 7, 1830 (1934).
- [18] R. Singer, Lieb. Ann., **478**, No. 3, 246 (1930).
- [19] N. Lasseire, D. Dickinson, J. Am. Chem. Soc., **61**, 54 (1939).
- [20] R. L. Parrete, J. Polymer Sci., **15**, 1180, 447 (1955).
- [21] L. M. White, R. T. Morris, Anal. Chem., **24**, 1063 (1952).
- [22] C. E. Childs, Anal. Chem., **26**, 1963 (1954).
- [23] E. P. Clark, Anal. Chem., **13**, 280 (1941).
- [24] F. W. Leavitt, Science, **123**, No. 3204, 934 (1956).
- [25] L. M. White, R. T. Morris, Anal. Chem., **24**, 1063 (1952).
- [26] S. D. Iha, E. Rideal, Kolloid-Ztschr., **143**, 36 (1955).
- [27] D. T. Pals, A. J. Staverman, J. Polymer Sci., **23**, No. 103, 69 (1957).
- [28] N. Uelmann, Ber., **63**, 1437, 1442 (1936); Ztschr. Elektrochem., **40**, 451 (1934).

【周慈洋譯自“Успехи химии”，27, 990 (1958)】