



气相色谱法测定苯、甲苯在聚苯乙烯 溶液中无限稀时的活度*

李 佛 华 何 家 骏

(兰州大学化学系)

气相色谱法测定二元溶液中挥发性组分在无限稀时的活度已是一个广泛应用的成熟的方法。1969年, Smidsrød 和 Guillet^[1] 首先将此法用于聚合物溶液, 并指出柱温必须高于聚合物的玻璃转化温度。对此, 我们选择了聚苯乙烯以及其结构基本相同的挥发性组分苯和甲苯, 在 76—180°C 范围内进行了考察。

实验采用上海分析仪器厂 102G 型气相层析仪, 改进其控温部分, 恒温时不超过 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

聚苯乙烯系兰州化工研究院合成, $\bar{M} = 6.9 \times 10^4$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.2$ 。采用上海试剂一厂生产的硅烷化 101 白色担体, 硅烷化剂为六甲基二硅胺烷, 粒度 60—80 目。色谱柱用 $\phi 6 \times 1$ 不锈钢管, 长约 1 米。经选择, 聚苯乙烯和担体的重量比为 0.2944, 柱内聚苯乙烯重量为 0.9208 克。经测定实验中聚苯乙烯的流失量甚微。

苯和甲苯为上海试剂一厂色谱纯试剂。载气为四川 618 厂生产的高纯氦气, 纯度 99.99%。

为了达到热力学平衡态和消除色谱峰拖尾造成的误差, 对于每一温度, 采用三个不同的载气流速; 对每一载气流速, 又以 7—10 个不同进样量来测定保留时间。然后, 对于一定载气流速, 以保留时间对进样量外推, 求得零进样量的保留时间, 据此求得该流速下的保留体积; 再以此保留体积对载气流速外推, 求得零载气流速下的比保留体积 V_g^0 , 数据见表 1。其 $\ln V_g^0$ 与温度的关系见图 1。

由图 1 可见, $\ln V_g^0 - 1/T$ 曲线具有典型的形状^[4]。它有一个极小点, 所在位置相当于 90°C, 与聚苯乙烯的玻璃转化温度大致相同。

由于聚合物的分子量是不确定的, 通常求挥发组分无限稀时活度系数的关系往往发生困难。为此, Patterson^[2] 等建议采用参量 Q_1^0 , 其定义为

$$\ln Q_1^0 = \ln(a_1/w_1)^\infty = \ln r_1^0 + \ln(M_2/M_1) \quad (1)$$

其中 a_1^0 和 r_1^0 分别为挥发组分无限稀时的活度和活度系数; M_1 和 M_2 分别为挥发组分和聚合物的分子量。参量 Q_1^0 与比保留体积 V_g^0 有如下关系

$$\ln Q_1^0 = \ln[273.2R/P_1^0 V_g^0 M_1] - P_1^0(B_{11} - V_1)/RT \quad (2)$$

其中 P_1^0 和 B_{11} 及 V_1 分别为柱温 T 时挥发组分的饱和蒸气压、第二维里系数和液态摩尔

* 1983 年 2 月 17 日收到。

表 1 苯和甲苯的 v_g^0 和 Q_1^0 数据

t (°C)	苯					甲 苯				
	v_g^0	Q_1^0	$\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0$ (kcal/mol)	$\Delta \bar{H}_V$ (式 6) (kcal/mol)	$\Delta \bar{H}_V$ (C-C)* (kcal/mol)	v_g^0	Q_1^0	$\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0$ (kcal/mol)	$\Delta \bar{H}_V$ (式 6) (kcal/mol)	$\Delta \bar{H}_V$ (C-C)* (kcal/mol)
76.0	6.124	55.05				9.70	76.89			
83.0	6.080	44.90				9.63	60.98			
88.3	6.077	38.55				8.97	55.09			
106.0	6.945	21.05				12.54	23.08			
112.3	6.582	19.03				13.22	18.37			
120.3	7.385	14.07	8.49	7.35	7.36	14.53	13.51	9.44	8.17	8.28
128.0	7.771	11.27				13.05	12.38			
135.0	8.001	9.45				15.66	8.71			
145.0	7.975	7.76				15.07	7.21			
150.0	7.223	7.79				14.13	6.89			
160.0	7.061	6.65	3.11	7.17	7.20	12.89	6.14	2.00	8.02	8.02
170.0	6.346	6.25				11.01	5.91			
180.0	5.555	6.08				9.23	5.87			

* 根据蒸气压数据由 clapeyron-clausius 方程求得。

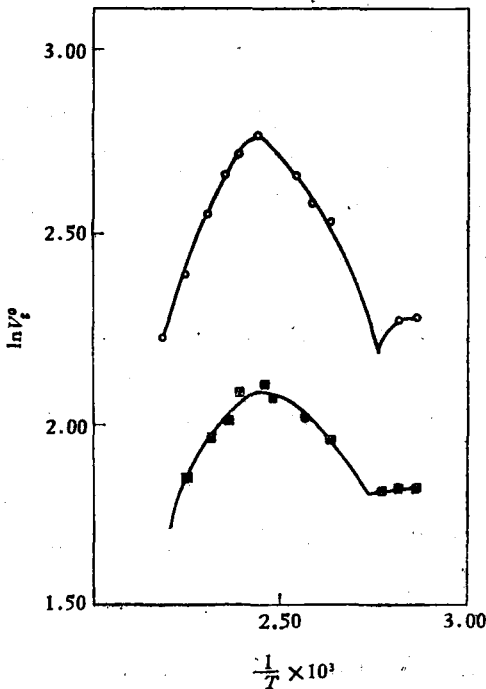


图 1 $\ln v_g^0$ 与 $1/T$ 的关系

■ 苯; ○ 甲苯

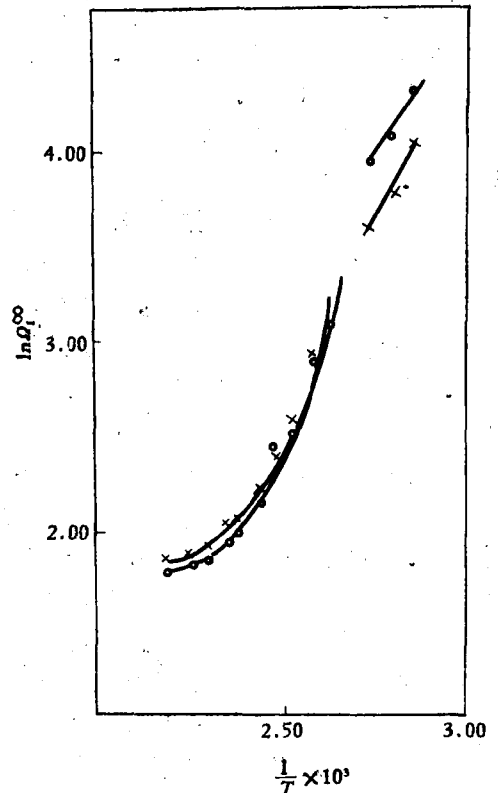


图 2 $\ln Q_1^0$ 与 $1/T$ 关系

× 苯; ○ 甲苯

体积。据式(2)求得的 Q_1° 见表 1。计算中, 纯物质的饱和蒸气压 P_1° 由下述经验式(3)^[3] 求得

$$\lg P^\circ = A - B/(C + t) \quad (3)$$

式中, t 为摄氏温度, A 、 B 和 C 为物质特性常数, 它们及第二维里系数均从手册^[3] 中查得。对于温度则用内插法求得。纯物质液体的摩尔体积用 Gunn-Tamada^[6] 法计算得到。

以 $\ln Q_1^\circ$ 对 $1/T$ 进行偏微商得到(图 2)

$$\partial \ln Q_1^\circ / \partial (1/T) = \partial \ln r_1^\circ / \partial (1/T) = (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ) / R \quad (4)$$

其中, \bar{H}_1° 为纯挥发组液体的摩尔焓, \bar{H}_1 为溶液中挥发组分在无限稀时的偏摩尔焓。由式(4)求得的 $\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ$ 值列入表 1。

由于苯、甲苯与聚苯乙烯的聚合基元在结构、极性和大小等方面都十分相似, 当它们形成溶液时, 不同分子间的相互作用与纯物质分子间的相互作用也应基本相同, 可以预期所得溶液为无热溶液或近似于无热溶液。但是本文实验表明, 只有当温度高于 170°C , 聚苯乙烯近于液态时, Q_1° 或 r_1° 才几乎不受温度影响, 说明此时的溶液才接近于无热溶液(图 2)。

溶液的混合热 ΔH_m 为

$$\Delta H_m = \sum X_i (\bar{H}_i - \bar{H}_i^\circ) \quad (5)$$

在无限稀二元溶液, 由于其中一组分的偏摩尔焓与其纯物质的摩尔焓相接近, 故混合热只由无限稀组分决定。但是, 式(4)中的纯组分摩尔焓是液态的摩尔焓, 而本实验的聚合物不是液态, 其效应必然反映到另一组分的物理量中, 故式(4)求出的 $\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ$ 值偏高, 接近于相变潜热的数量级, 如在温度较低时所得数据。因此, 在聚合物熔点以下, 即使温度高于玻璃化转变温度, 虽然可以求得 Q_1° , 甚至得到 Flory-Huggins 相互作用参量 χ , 但其含义是复杂的, 也是不同的。

以式(2)对 $1/T$ 作偏微商, 引用 Clapeyron-Clausius 方程得到

$$\Delta H_v / R = \partial \ln V_g^\circ / \partial (1/T) + \partial \ln Q_1^\circ / \partial (1/T) + \partial [P_1^\circ (B_{11} - V_1) / RT] / \partial (1/T) \quad (6)$$

可由右边三项数据求得挥发组分的蒸发热 ΔH_v , ΔH_v 也可由蒸气压数据, 利用 Clapeyron-Clausius 方程求得。此二法求得的 ΔH_v 均见表 1。以资比较。

从本文实验可知, 气相色谱法测定聚合物溶液挥发组分无限稀时的活度, 必须在高于聚合物熔点的温度。在熔点以下, 情况复杂, 有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] Smidarød, O. and Guillet, J. E., *Macromolecules*, 1969, 2, 272.
- [2] Patterson, D., Tewari, Y. B., Schreiber, H. P. and Guillet, J. E., *Macromolecules*, 1971, 4, 356.
- [3] Wilfied, O. T. et al., "Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", American Petroleum Institute Research Project 44, Vol. II, Table h, 1972.
- [4] 何曼君、张中权, 高分子通讯, 1980, (1), 54.
- [5] Newman, R. D., and Prausnitz, J. M., *J. Phys. Chem.*, 1972, 76, 1492.
- [6] 《化学工程手册》编辑委员会, 《化学工程手册》, 第一篇化工基础数据, 化学工业出版社, 1980.

CHROMATOGRAPHIC TECHNIQUE FOR MEASURING ACTIVITY OF BENZENE AND TOLUENE IN POLYSTYRENE AT INFINITE DILUTION

Li Fuhua and He Jiajun

(Department of Chemistry, Lanzhou University)

ABSTRACT

A chromatographic technique for measuring activity coefficient of solvent at infinite dilution of solvent has been applied to polymer-solvent systems. The solid support is coated with polymer; a small amount of solvent is introduced into the carrier; its retention time is measured and used to calculate the activity coefficient. Basing on activity coefficients at different temperatures, the partial molal heat of mixing of the solvent in the stationary liquid has been calculated. Experimental results are given for benzene, toluene with polystyrene at temperature range from 76°C to 180°C.