

聚 *N*-乙烯基丁内酰胺的分子量测定

应 琦 琮 錢 人 元

(中国科学院化学研究所)

聚 *N*-乙烯基丁内酰胺的特性粘数-分子量关系, 已有許多作者研究过, 如表 1. 但是从一个試样 $25^{\circ} \pm 0.02$ 时在水溶液中测得的 $[\eta] = 19.9$ 毫升/克, 用表 1 中式(3), (4), (5), (6)計算所得 $\bar{M}_v$ 分别是 $(3.19, 2.17, 4.27, 3.08) \times 10^4$, 有相当的分歧, 作为血浆填充剂的应用, 分子量值有重要的意义, 因此对这样一种試样进行了超速离心沉降和扩散的研究.

表 1 聚 *N*-乙烯基丁内酰胺 $[\eta]-M$ 关系参数表

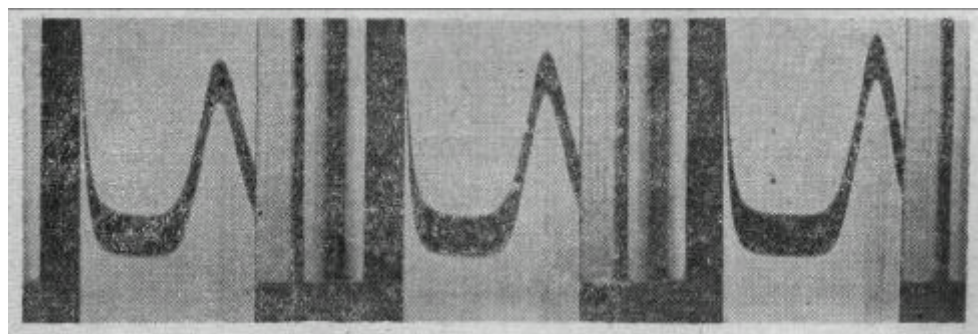
溶 剂	溫度 °C	分子量范 圍 $\times 10^{-3}$	試样分級与否	訂 定 方 法	$K \cdot 10^3$	α	参考文献
1. 水	20	10—86	分	沉降, 扩散	6.4	0.58	[1]
2. 10%氯化鈉水溶液	30	10—200	未	沉降, 扩散	3.38	0.63	[2]
3. 水	25	10—200	未	光散射; 沉降, 扩散	1.4	0.7	[2][3]
4. 水	25	10—40	未分級試样及級分	沉降, 扩散	0.41	0.85	[4]
5. 水	25	20—200	未	光散射	5.65	0.55	[5]
6. 水	25	20—200	分	光散射	6.76	0.55	[5]
7. 甲醇	25	20—200	分	光散射	2.3	0.65	[5]
8. 三氯甲烷	25	20—200	分	光散射	1.94	0.64	[5]

試样 本所制备的未分級試样*, 經五氧化二磷干燥. 含氮量按 Dumas 法測定 10.97%, 即含聚 *N*-乙烯基丁内酰胺 87.1%.

沉降 用 Spinco E 型超速离心机对三个不同浓度的聚 *N*-乙烯基丁内酰胺水溶液进行实验. 沉降池扇形角 4° , 厚 30 毫米. 光学系統用綫影 (Schlieren) 照相法. 温度范围 $21.0-23.5^{\circ}\text{C}$, 温度控制在 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$. 轉速为 $45000 \pm 0.5\%$, 每隔 32 或 64 分钟照相一次, 每个实验照相 6—12 张. 所得沉降图样如图 1, 照相底板在 Zeiss B 型 Abbe 比长計上測定沉降图样的高峯地位移动距离, 可以准确到 0.001 厘米, 然后按 Svedberg-Pedersen 法計算沉降系数

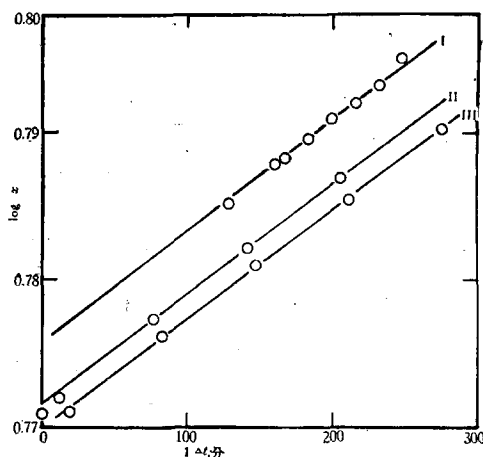
$$s = \frac{1}{\omega^2} \frac{d \ln x}{dt}, \quad (1)$$

* 試样由本所陈荣耀先生供給特致謝意.

图 1 聚 *N*-乙烯基丁内酰胺沉降图样(浓度: 1.05×10^{-3} 克/毫升; 自右至左照相时间为到达控制转速后 114'15"; 146'18"; 162'20")

式中 ω 是角速度, x 是界面(沉降图样上的高峯地位)离转轴中心的距离。从 $\ln x$ 对 t 图(图 2)上求得斜率 $d \ln x / dt$ 。在不同温度下测得的沉降系数按下式改正, 换算到 20°C 时的数值

$$S_{20} = S_t \frac{(1 - \bar{v}\rho)_{20}}{(1 - \bar{v}\rho)_t} \quad (2)$$

图 2 不同浓度的 $\log x - \Delta t$ 图(浓度: I, 1.05×10^{-3} ; II, 0.26×10^{-3} ; III, 0.57×10^{-3} 克/毫升)

式中 ρ 是溶剂密度, t 是实验温度(°C), $\bar{v}$ 是溶质的偏微比容均采用 Scholtan^[2]的数据 $\bar{v}_{20} = 0.780$, $\bar{v}$ 值的温度依赖性极小^[2,4]。

实验所得沉降系数如表 2, 其浓度依赖性不大, 且水溶液的压缩系数较小, 故对沉降过程中的稀释效应和压力效应的改正均未考虑。

表 2 聚 *N*-乙烯基丁内酰胺试样在水溶液中的沉降系数和扩散系数表

$C \cdot 10^3$ 克/毫升	$S_{20} \cdot 10^{13}$	$D_{20} \cdot 10^7$	$\frac{D_{20}(1 - \bar{v}\rho)}{RT \bar{S}_{20}} \times 10^5$
1.05	1.36	5.5 ₉	3.6 ₇
0.78	—	5.7 ₇	(3.7 ₂)*
0.57	1.39	6.5 ₀	4.1 ₈
0.43	—	6.9 ₄	(4.3 ₂)*
0.26	1.48	8.1 ₀	4.9 ₂
0 (外推值)	1.50	8.0 ₀	4.8 ₅

* *S*-*C* 线的内插值。

扩散 用 Antweiler 微量电泳仪干涉法光学系统测定, 扩散池厚度 5 毫米。实验温度 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$, 每隔 30 分钟或 2 小时读数一次, 扩散时间 5—10 小时。为了估计测定结果的准确度, 曾经测定 0.01 克/毫升蔗糖水溶液的扩散系数 $D_{20} = 4.25 \times 10^{-6}$, 按 Gosting, Morris^[6] 用 Gouy 干涉法测定的数据 $D_{25} = 5.148 \times 10^{-6}$ 换算到 20°C 时的 $D_{20} = 4.51 \times 10^{-6}$, 本实验的结果与此相差 6%, 可以作为使用此仪器所得扩散系数值的准确度, 与梁植权等^[7] 从牛血清蛋白扩散系数测定所得到的结论相符, 两次实验所得 D 值的误差也在 $\pm 6\%$ 左右。

扩散系数的计算采用 Labhart 半距离法^[8]。扩散界面两边的浓度分布是

$$C(x) = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\}, \quad (3)$$

式中 x 是离起始界面的距离, $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$ 是几率积分函数; C_0 是实验开始时溶液边的浓度。从 Antweiler 仪器可以直接读出正比于浓度的转鼓读数。选取 $\frac{C}{C_0} = \frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 两点的距离差为 h , 则从式(3)可以得到

$$h = 1.908 \sqrt{Dt},$$

即

$$D = \frac{1}{1.908^2} \frac{h^2}{t}. \quad (4)$$

以 h^2 对 t 作图, 从所得直线斜率计算 D 值, 所得结果也列在表 2 中。由于扩散起始时间的误差, 各直线并非完全正确地通过原点, 如图 3。

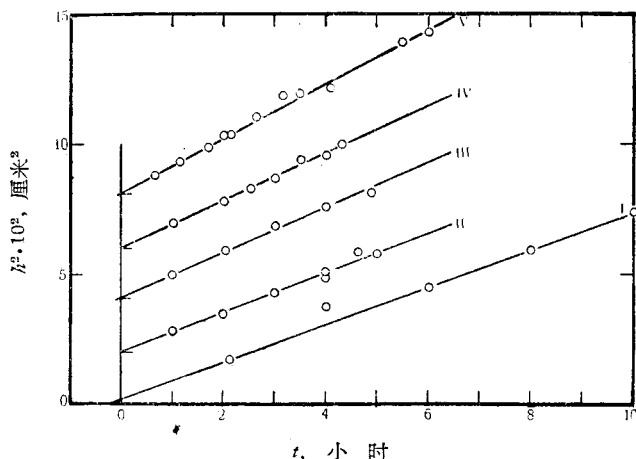


图 3 不同浓度溶液的 h^2-t 图

(浓度: I, 1.05×10^{-3} ; II, 0.78×10^{-3} ; III, 0.57×10^{-3} ; IV, 0.43×10^{-3} ; V, 0.26×10^{-3} 克/毫升)

分子量 沉降系数和扩散系数的浓度依赖性如图 4。分子量按 Schulz 方法计算^[9], 即

$$\frac{D}{s}(1 - \bar{v}\rho) = \frac{d\pi}{dC}. \quad (5)$$

引用

$$\frac{\pi}{C} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 C + \cdots \right), \quad (6)$$

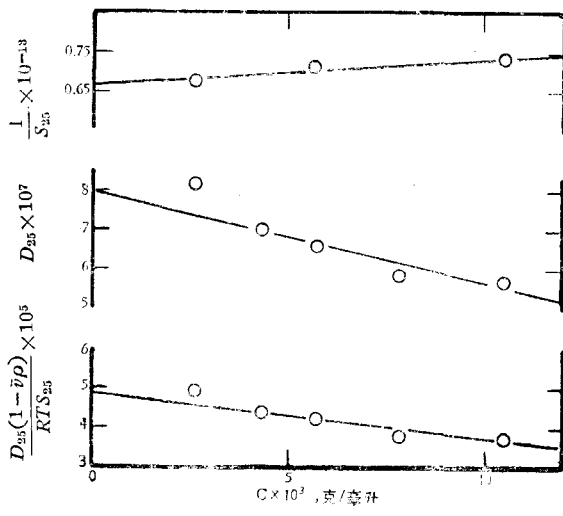


图 4 沉降系数、扩散系数 $\frac{D_{25}(1-\bar{v}\rho)}{RTS_{25}}$ 的浓度依赖性

則

$$\frac{D(1-\bar{v}\rho)}{RTS} = \frac{1}{M} + A_2C + \dots \tag{7}$$

以 $\frac{D(1-\bar{v}\rho)}{RTS}$ 对 C 作图(图 4, 表 2), 所得直线的截距是 $1/M$, 斜率为 A_2 , 结果如下:

$$\begin{aligned} \bar{M}_{SD} &= 2.0_6 \times 10^4 \\ A_2 &= -1.13 \cdot 10^{-3} \text{ 厘米}^3/\text{克}^2 \end{aligned}$$

Scholtan^[2] 曾给出 聚N-乙烯基丁内酰胺在 0.2M NaCl 水溶液中浓度 $C = 0$ 时的外推值 S_{20}^0 与分子量的关系(20°C)

$$S_{20}^0 = 8.81 \times 10^{-16} \bar{M}_{SD}^{0.5}$$

表 3 本工作实验结果与文献数值的比较

試 样	本 工 作	Miller ^[4]		Scholtan ^[2]	
溶剂	水	水		水 (沉降实验在 0.2M NaCl 水溶液中进行)	
$[\eta]_{20^\circ}$	19.9	19	20	12.8	20.5
$S_{20} \times 10^{13} \left\{ \begin{array}{l} C = 0.01 \text{ 克/毫升} \\ C = 0 \end{array} \right.$	1.21	1.10	1.0 ₃	—	—
	1.33	—	—	1.00	1.43
k_S	11	—	—	—	54
$D_{20} \times 10^7 \left\{ \begin{array}{l} C = 0.01 \text{ 克/毫升} \\ C = 0 \end{array} \right.$	4.9 ₁	5.51	5.17	—	—
	7.0 ₀	—	—	7.9 ₀	5.38
k_D	-31	—	—	—	-8
$\bar{M}_{SD} \times 10^{-4}$	2.0 ₆	2.10	2.10	1.21	2.55

說明: 1. Scholtan 的 $[\eta]$ 值系在 10% NaCl 水溶液中测定, 并用 Fikentscher 公式計算.

2. k_S 按 $\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0}(1 + k_S C)$ 計算.

3. D_{20} 文献值采用 D_H . 从 Scholtan 所給不同分子量試样的 D_H 和 D_A 值可以得到 $D_H = 0.87D_A$. 表中所列数值均按此关系换算得到. 本工作的計算方法所得 D 值应接近 D_H , 温度换算根据 $D \cdot \eta/T = \text{常数}$ (T ——绝对温度).

4. k_D 按 $D = D_0(1 + k_D \cdot C)$ 計算.

以本工作所得水溶液中的 S_0° 計算, 得 $\bar{M}_{SD} = 2.28 \times 10^4$. 此外也与文献中分子量相近的未分級試样的沉降系数和扩散系数值比較如表 3. 可知本工作的結果与 Miller^[4], Scholtan^[2]的結果都还接近, 但 k_s , k_D 值差別較大. Scholtan^[2]曾指出当 $M < 5 \cdot 10^4$ 时 $k_D < 0$; 当 $M > 5 \cdot 10^4$, $k_D > 0$. 本工作的結果是符合的. 但是 Hengstenberg^[3] 从滲透压和光散射法測得的 A_2 都是正值, 所以浓度依賴性部分还待进一步澄清.

从本工作所得 $\bar{M}_{SD}$ 与 $\bar{M}_\eta$ 比較, 似乎从 Miller^[4] 的 $[\eta]$ - M 关系 (分子量适用范围 $1 \sim 4 \times 10^4$) 計算所得 $\bar{M}_\eta$ 最为接近. 从 Scholtan^[2] 的 $[\eta]$ - M 关系所得 $\bar{M}_\eta$ 值虽略高, 但沉降和扩散数据都比較最接近于本工作的結果, 可能因为該作者所給 $[\eta]$ - M 关系的分子量适用范围較寬 ($1 \sim 20 \times 10^4$), 方程式参数較多迁就分子量較大的部分, 和該作者的 $[\eta]$ 值算法不同等因素所致. 当然試样的多分散性差异也有一定影响.

参 考 文 献

- [1] K. Dialer, K. Vogler, Makromol. Chem. **6**, 191 (1951).
- [2] W. Scholtan, Makromol. Chem. **7**, 209 (1952).
- [3] J. Hengstenberg, E. Schuch, Makromol. Chem. **7**, 236 (1952).
- [4] L. E. Miller, F. A. Hamm, J. Phys. Chem. **57**, 110 (1953).
- [5] G. B. Levy, H. P. Frank, J. Polymer Sci. **17**, 247 (1955).
- [6] L. J. Gosting, M. S. Morris, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1998 (1949).
- [7] 张英珊、方慈祺、梁植权, 未发表工作.
- [8] H. Labhart, W. Lotman, P. Schmid, Helv. Chim. Acta **34**, 2449 (1951).
- [9] G. V. Schulz, Z. Physik. Chem. **193**, 177 (1944).