

膜渗透计测定低分子量聚合物*

张俐娜 · 詹东风**

(武汉大学化学系)

摘 要

本文用小体积膜渗透计及动态渗透压法测定了聚苯乙烯标准样品(分子量1000—17000)和一系列主链含-5-氟尿嘧啶聚酯的分子量(低于9000)。同时研究了再生纤维素玻璃纸制备的半透膜的渗透性和选择性。该膜在丙酮中具有较高的选择性,可测定1000分子量。

低分子量聚苯乙烯的第二维利系数 A_2 依从 $A_2 = \text{常数} \cdot \bar{M}_n^{-1.40}$ 关系。

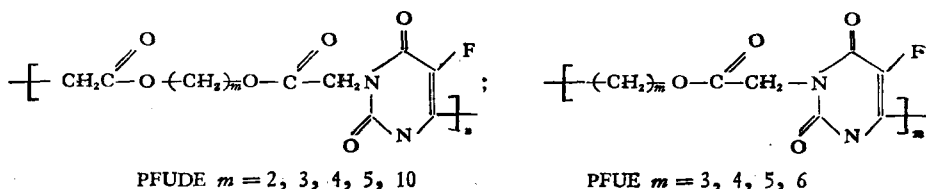
低分子量的药物高分子和生物高分子的分子量测定,用沸点升高法和气相渗透压法,都有一定的局限性。膜渗透计虽然简单适用,但很少用于低分子量测定,尤其是自动渗透计,小分子的少量渗漏会引起较大误差^[1]。一般用改良的 Bruss 小体积膜渗透计及动态渗透压法能得到可靠的分子量^[2-4]。本文试图用动态渗透压法测定低分子量聚合物。并且通过低分子量聚苯乙烯标样的测定,研究了半透膜的性能和检验方法的可靠性。

实 验 部 分

1. 试样及溶剂

聚苯乙烯标准样品: PS2200(西德产品)、PS1000、PS5000(中国科学院兰州化学物理研究所制备); JD-1、7101、红四(吉林大学制备)。

主链含5-氟尿嘧啶的聚酯 PFUDE 和 PFUE(本校卓仁禧等人提供),结构式为:



溶剂: 丙酮(工业纯),经蒸馏提纯。二甲基甲酰胺(分析纯),未经处理。

2. 渗透压测量

使用改良的 Bruss 小体积渗透计^[5]用外推流速为零的动态渗透压法测量^[2],温度为

* 1982年7月21日收到。

** 为本校研究生,田黎参加了部分实验工作。

为 25℃。为消除膜不对称性及溶剂的影响,每次都测定纯溶剂的动态平衡点.测量不同高度 H 时,液面流动 1 毫米的时间 t (控制在 60—180 秒),按下式计算体积流速 dV/dt 。

$$dV/dt = 60\pi R^2 h/t$$

式中 R 为毛细管半径 0.0245 厘米; h 为计时距离 0.1 厘米。以 H 对 dV/dt 作图 (图 1), 外推 $dV/dt = 0$, 得到动态平衡点 H_0 。按下式计算数均分子量 $\bar{M}_n$ 和第二维利系数 A_2 。

$$\pi/C = RT[(1/\bar{M}_n) + A_2C]$$

3. 半透膜

半透膜由天津造纸四厂提供的再生纤维素玻璃纸 (80-11-17*) 制备。剪成圆片,在 20% 乙醇水溶液中浸泡十几天至一个月,然后用溶剂置换。半透膜的使用条件及渗透常数 G 列于表 1, G 值按 Kuhn^[6] 方法测定。

4. 粘度测定

采用 Ubbelohde 粘度计, 温度 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 。用逐步稀释法测定。

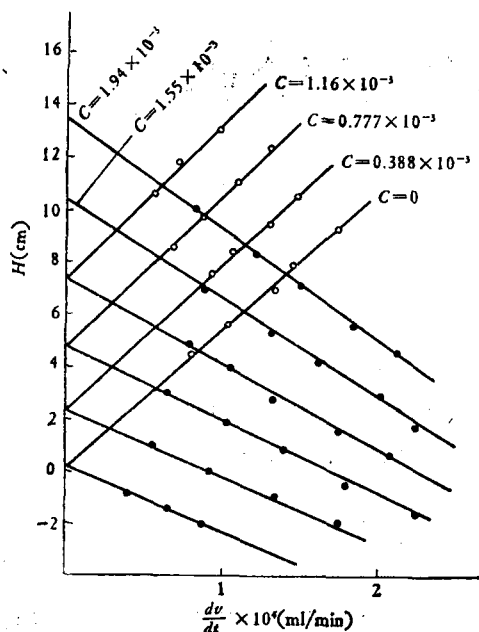


图 1 样品 JD-1 的 H - dV/dt 图
溶剂丙酮, 25℃, C 为浓度(g/ml)

表 1 不同温度和溶剂中半透膜的渗透性

编 号	溶 剂	温 度 ($^\circ\text{C}$)	$G \times 10^{13}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$)
145-1*	二甲基甲酰胺	30	0.79
145-2*	丙 酮	25	0.84
145-3**	二甲基甲酰胺	25	0.75
148*	二甲基甲酰胺	25	0.70

* 145-3* 膜由 145-2* 经二甲基甲酰胺-丙酮(1:1), 二甲基甲酰胺依次置换 6 小时制得。所有膜均贮存在二甲基甲酰胺中, 用前进行溶剂置换^[12]。

结 果 与 讨 论

1. 半透膜性能

145-2* 膜的渗透常数 G 值随时间变小。主要与溶剂的扩散与半透膜聚态结构的重排有关。特别是从溶胀度较大的二甲基甲酰胺转换到溶胀度较小的丙酮中, 由于表面收缩, 致使中间的溶剂难以快速置换, 5 天后 G 值基本稳定。但是当膜从丙酮转换到二甲基甲酰胺中, G 值没有明显变化。由表 1 可见, 几种膜的 G 值都较小, 据报道^[7-8], 美国较细的 No.600 膜在丙酮和二甲基甲酰胺中的 G 值分别为 1.4×10^{-13} 和 $0.8 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$, 分子量极限为 4500。表 2、3 示出在二甲基甲酰胺中不同膜测量 4500 以下的分子量结果偏高, 并随 G 值的增大而有所增高, 故选择 G 值低于 $0.7 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ 的膜较

表 2 聚苯乙烯标样的 $\bar{M}_n$ 、 A_2 及 $\bar{\sigma}_n$ 测定结果 (25°C)

溶 剂	标样号	M (给定值)		$\bar{M}_n$ (测定值)		$A_2 \times 10^4$ (mol · cm ³ · g ⁻²)	$\bar{\sigma}_n$
		M_w	M_n	动态法	静态法		
丙酮	PS1000	1000	870	950*		2531	0.92
	PS2200	2200		2000	2090	949	>0.98
	PS5000	5000	4386	4420	4530	200	0.99
	JD-1		6364	6020		237	
	7101	14690		9950		105	
	红四	17060		17200		45	
二甲基甲酰胺	PS5000	5000	4386	5250		299	0.84
	JD-1		6364	6450		280	0.99
	红四	17060		15800		79	

* 为校正值。

好。此外发现膜在环己烷中收缩显著,致使 G 值过小,难以使用。

由图 2 可见, PS2200 的静态平衡曲线表明,膜对于低于 2000 的小分子有少量渗漏,但采用外推时间为零的方法^[9],所得分子量与动态法的结果相近,并符合给定值。可以认为少量小分子渗漏不会影响测量结果。

膜对低分子的选择性用 Staverman 系数 $\bar{\sigma}_n$ 表示^[10-11]。

$$\bar{\sigma}_n = \bar{M}_n / \bar{M}_{n\text{实验}}$$

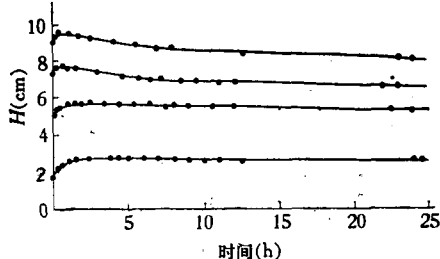


图 2 PS2200 的静态平衡曲线
145-2[#] 膜, 丙酮, 25°C

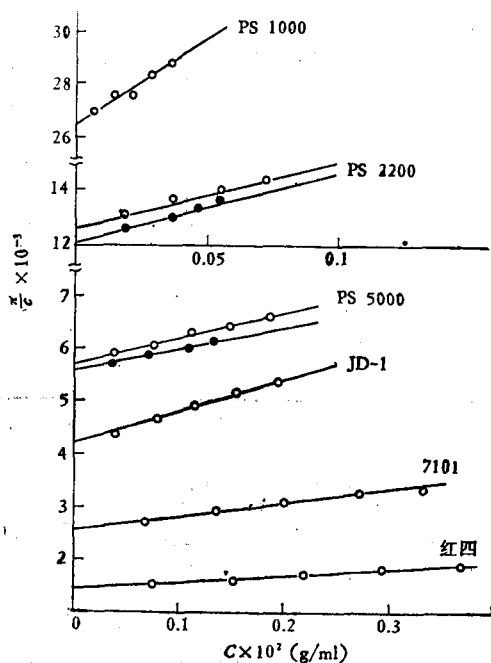


图 3 低分子量聚苯乙烯标样的 π/C 与 C 的关系
丙酮, 25°C; ○ 动态法 ● 静态法 (外推时间为零)

式中 $\bar{M}_n$ 及 $\bar{M}_{n\text{实验}}$ 分别为聚苯乙烯标准样品的给定值和实验值。表 2 中 $\bar{\sigma}_n$ 值表明 145-2[#] 膜对 2000 分子量有较高的选择性,并且可以测定 1000 分子量。145-3[#] 和 148[#] 膜可以测量 4500 以上的分子量,当 $\bar{M}_n < 4500$ 时测量结果偏高,其原因可能是膜在二甲基甲酰胺中溶胀比较利害,使膜孔增大,因而增加了小分子渗漏。

膜对低分子的吸附很少,实验表明溶液在渗透池中放置几天后,由于小分子进入膜孔而使溶剂 G 值略有下降,但经溶剂浸泡后 G 值即可复原。

表 3 药物聚酯在不同条件下测定的 $\bar{M}_n$ 及 $[\eta]$ 结果

试 样	溶 剂	温 度 (°C)	半 透 膜	$\bar{M}_n$	$[\eta]$ (ml/g)
PFUDE-2*	二甲基甲酰胺	30	145-1*	2300	5.3
PFUDE-3				4670	8.4
PFUDE-4				6050	10.4
PFUDE-5				5170	6.8
PFUDE-10				9610	19.1
PFUDE-2*	二甲基甲酰胺	25	148*	2290	
PFUDE-3				5410	
PFUDE-4				5800	
PFUDE-5				4850	
PFUDE-10				8430	
PFUDE-2*	丙 酮	25	145-2*	2200	3.9
PFUDE-3				4740	5.5
PFUDE-4				5300	7.7
PFUDE-5				—	5.1
PFUDE-10				8430	15.4
PFUE-3	二甲基甲酰胺	25	145-3*	3030	6.7
PFUE-4				4960	10.4
PFUE-5				3440	7.6
PFUE-6(1)				3610	7.3
PFUE-6(2)				4710	9.2
PFUE-3	丙 酮	25	145-2*	2690	3.7
PFUE-4				4290	5.1
PFUE-5				2740	5.3
PFUE-6(1)				2830	5.7
PFUE-6(2)				4100	6.5

* 该试样由吉林化工研究院用 VPO 法测定 $\bar{M}_n = 1941$ 。

2. 数均分子量与特性粘数

表 2 列出用动态渗透压法测定分子量 1000 至 17000 聚苯乙烯标样的结果。实验值与给定值基本相符,表明动态法测量低分子量的结果可靠。一系列主链含 5-氟尿嘧啶的聚酯其数均分子量 $\bar{M}_n$ 和特性粘数 $[\eta]$ 列于表 3。 $\bar{M}_n$ 与 $[\eta]$ 的变化规律基本一致,但该系列聚酯的 $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_n$ 的关系并不呈一直线,估计是聚酯中的酯碳链的长短即 m 大小影响了聚酯分子与溶剂分子的相互作用。例如 PFUE-2($m = 2$) 完全不溶于丙酮,而 PFUE-6(2)($m = 6$) 尽管分子量较大,却在丙酮中溶解最快。此外表 3 中 PFUDE 和 PFUE 两个系列的聚酯在二甲基甲酰胺中的 $[\eta]$ 均比在丙酮中大,表明它们在二甲基甲酰胺中溶解性比在丙酮中好。

3. 第二维利系数 A_2

图 3 示出聚苯乙烯标样的 $\pi/C-C$ 关系,由斜率得到的第二维利系数 A_2 (表 2)。其 A_2 均比一般聚合物大几十倍甚至百倍。聚苯乙烯分子量在 1000—17000 范围内,依从 $A_2 = 3.96 \times 10^3 \bar{M}_n^{-1.40}$ 关系。据报道^[12-14] 分子量小于 16000 时, A_2 随 M 减小而迅速增

大. Elias^[14] 认为在低分子量范围(2000—16000), A_2 比一般统计线团的 A_2 要大得多, 说明这些分子在溶液中十分伸展, 不属于线团结构. 他得出低分子量尼龙-6, 6 的 M 与 A_2 的关系为 $A_2 = \text{常数} \cdot M^{-1.42}$. 此外, 聚苯乙烯在二甲基甲酰胺中的 A_2 比丙酮中大, 表明它们在二甲基甲酰胺中溶解较好.

Hayduk^[15]、Glökner^[16] 等人曾评论动态渗透压法能可靠地测定聚合物分子量. 本工作进一步表明, 该法也能满意地测定低分子量聚合物, 同时有利于对高分子药物, 甚至生物高分子的研究.

致谢 中国科学院长春应用化学研究所程镗时先生对本文提出宝贵意见, 谨表谢意.

参 考 文 献

- [1] Ghosh, K. K. and Swenson, H. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12, 1531.
- [2] 张俐娜、程应清、张世村、石玉琴, 塑料工业, 1979, (3), 13.
- [3] 张俐娜、周光应, 高分子通讯, 1981, (4), 290.
- [4] 张俐娜、周光应、田黎, 武汉大学学报, 自然科学版, 1981, (3), 45.
- [5] Brusse, D. B. and Stross, F. H., *Anal. Chem.*, 1960, 32, 1456.
- [6] Kuhn, W., *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 1951, 55, 207.
- [7] Patat, F., *Makromol. Chem.*, 1959, 34, 120.
- [8] Ritscher, T. A. und Elias, H. G., *Makromol. Chem.*, 1959, 30, 48.
- [9] Elias, H. G., *Chemie Ingen. Technik.*, 1961, 33(5), 359.
- [10] Staverman, A. J., *Rec. Trav. Chim.*, 1951, 70, 344.
- [11] 程镗时、钱人元, 化学学报, 1961, 27(1), 42.
- [12] Rossi, C., Bianchi, E., et al., *Makromol. Chem.*, 1965, 89, 95.
- [13] Тимофеева, Г. У., павлова. С. А., и др., *Высокомолекулярное соединение*, 1973, В 15, 816.
- [14] Elias, H. G. und Schumacher, R., *Makromol. Chem.*, 1964, 76, 23; 1964, 76, 12.
- [15] Hayduk, W. and Laudie, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 3003.
- [16] Glökner, G., *Faserforsch. und Textiltech.*, 1976, 27(4), 175.

DETERMINATION OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYMERS BY USING MEMBRANE OSMOMETER

Zhang Lina and Zhan Dongfeng

(Department of Chemistry, Wuhan University)

ABSTRACT

The molecular weights of standard polystyrenes ($1000 \leq M \leq 17000$) and a series of polyesters containing 5-fluorouracil in the main chain ($M < 9000$) have been determined satisfactory by a small-volume membrane osmometer and dynamic osmometry. The selectivity and permeability of the membrane, prepared from a home-made regenerated cellulose with different treatments have been investigated in acetone and DMF at various temperatures. It has been found that the membrane used in acetone gives higher selectivity and the measurement for the sample with $M=1000$ is possible.

The second virial coefficient A_2 of low molecular weight polystyrenes increases rapidly as the molecular weight decreases. The relationship between A_2 and M_n is $A_2 = \text{const } M_n^{-1.40}$. This suggests that polymers of low molecular weights in dilute solution are fully extended.