

## 关于气相渗透法仪器常数对分子量依赖性的讨论\*

编委会:

见到高玉书等同志《关于气相渗透法仪器常数对分子量的依赖性》一文(高分子通讯, 1980年第2期, 112页)。鉴于文献报道的不一致, 笔者曾进行同类工作。所用仪器是西德“KNAUER”V. P.O. 仪; 溶剂为苯(45℃)、氯仿(37℃)、丙酮(37℃), 选用10种标样( $M = 144 - 2.10 \times 10^4$ ), 其中五种单分散聚苯乙烯为进口系列标样,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 1.06$ , 已知的  $\bar{M}_n$  数据曾用中国科学院化学研究所研制的F-1双室型沸点升高仪验证。现讨论如下。

(1)  $M < 800$  范围,  $K$  值变化甚微, 可视为常量, 不影响  $M$  测定的准确度(相对误差  $\leq 2\%$ ), 见表1。

(2) 随着  $M$  继续增加,  $K$  值逐步增大, 若不予校正, 则  $M$  的测定结果偏低, 并且  $M$  越大, 偏低值也越大。例如对聚苯乙烯标样( $\bar{M}_n = 2.10 \times 10^4$ )可使测定值偏低12.6% (苯, 45℃), 见表1。

表1  $K$  值及  $\bar{M}_n$  的测定结果(苯, 45℃)

| 标 样          | $M$ (已知值) | $K$                 | $\bar{M}_n$<br>(用式(1)计算) | 相对误差<br>(%) | $\bar{M}_n$ (固定<br>$K=1.101 \times 10^4$ ) | 相对误差<br>(%) |
|--------------|-----------|---------------------|--------------------------|-------------|--------------------------------------------|-------------|
| $\alpha$ -萘酚 | 144.1     | $1.099 \times 10^4$ | 143.2                    | -0.6        | 144.3                                      | +0.1        |
| 菲            | 178.2     | $1.101 \times 10^4$ | 177.8                    | -0.2        | 178.2                                      | 0.0         |
| 联苯酚          | 210.2     | $1.104 \times 10^4$ | 209.9                    | -0.1        | 209.7                                      | -0.2        |
| 鲨 烷          | 422.8     | $1.104 \times 10^4$ | 426.6                    | +0.9        | 421.8                                      | -0.2        |
| 八乙酰蔗糖        | 678.6     | $1.106 \times 10^4$ | 688.7                    | +1.5        | 675.5                                      | -0.5        |
| 聚苯乙烯         | 1,980     | $1.115 \times 10^4$ | 2,031                    | +2.6        | 1,956                                      | -1.2        |
|              | 3,430     | $1.146 \times 10^4$ | 3,454                    | +0.7        | 3,296                                      | -3.9        |
|              | 9,168     | $1.192 \times 10^4$ | 9,020                    | -1.6        | 8,469                                      | -7.6        |
|              | 15,100    | $1.208 \times 10^4$ | 14,790                   | -2.1        | 13,760                                     | -8.9        |
|              | 21,000    | $1.260 \times 10^4$ | 19,820                   | -5.6        | 18,350                                     | -12.6       |

根据实验结果, 建立三种溶剂-温度体系的关系  $\lg K = f(\lg \bar{M}_n)$  即图1;  $\lg \bar{M}_n = f[\lg(\Delta V/C_w)_0]$  图2, 以及相应计算  $\bar{M}_n$  的校正式:

$$\text{苯 (45℃):} \quad \lg \bar{M}_n = 4.071 - 1.017 \lg(\Delta V/C_w)_0 \quad (1)$$

$$\text{氯仿 (37℃):} \quad \lg \bar{M}_n = 4.286 - 1.018 \lg(\Delta V/C_w)_0 \quad (2)$$

$$\text{丙酮 (37℃):} \quad \lg \bar{M}_n = 3.988 - 1.006 \lg(\Delta V/C_w)_0 \quad (3)$$

\* 1980年5月28日收到。

上式中  $\Delta V$  是相当于重量浓度  $C_w$  的电桥不平衡电压讯号;  $(\Delta V/C_w)_0 = \lim_{C_w \rightarrow 0} \Delta V/C_w$ . 用上述三式计算试样的  $\bar{M}_n$ , 基本校正了  $K$  值增大造成测定结果偏低的影响(见表 1).

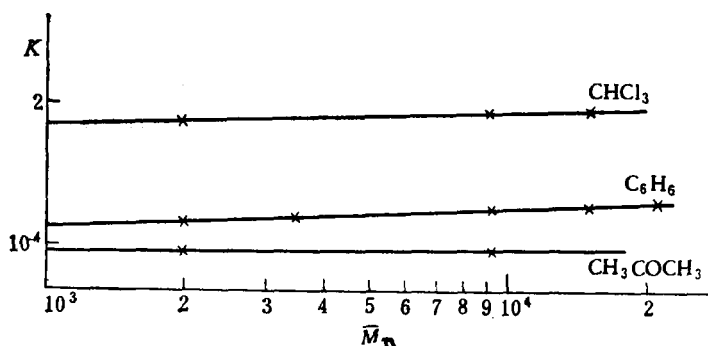


图 1  $\lg K = f(\lg \bar{M}_n)$

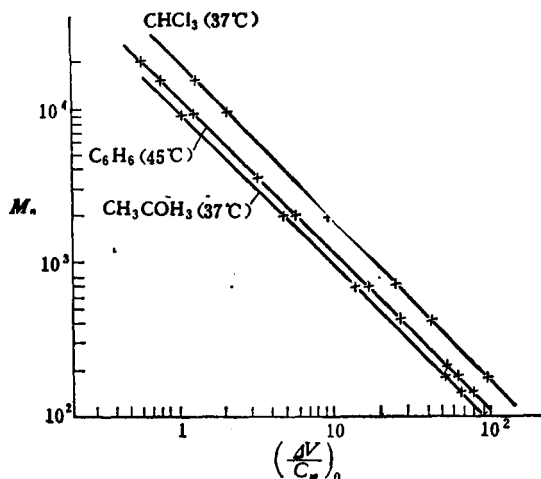


图 2  $\lg \bar{M}_n = f[\lg (\Delta V/C_w)_0]$

关于  $M < 800$  的纯有机物测定, 虽然仪器、测试条件及样品不同, 但我们与“高文”、上出键二的结果无明显矛盾。此外我们也曾固定  $K$  值, 测定了不同分子量并经提纯的有机物和剖析未知结构的有机物, 有的曾与质谱的分子峰结果对照, 除纯度不够者外, 几乎都能得到一致的准确结果。我们使用的仪器与 Brzezinski 和 Morris 使用的美国 Hewlett-Packard 302 型类似, 也是热敏电阻头朝下。“高文”推测他们的标样纯度不够是可能的。

尽管如此, 上述情况仍不能说明  $K$  与  $M$  没有依赖性, 也可能是  $K$  值变化率甚微之故。因此必须在 V. P. O. 法更广的应用范围内考察。故虽然 Morris 和“高文”都提到用高聚物做标样的缺陷, 但对于  $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.10$  和经其它绝对法验证过  $\bar{M}_n$  数据的单分散聚苯乙烯标样仍有实用价值。该系列标样用于 GPC 的标定即如此。从表 1 聚苯乙烯标样未校正的系统偏低结果看, 用  $K$  值随  $M$  增加而有规律地缓慢加大来解释和处理数据是适当的。

综观各家结果, 对  $K$  与  $M$  依赖性问题作出全面的确切定论和说明尚为时过早。看来,

V.P.O. 法达到稳态的过程仍是值得深入研究的课题, 比如在已知的四种过程(1.  $\Delta P$  引起  $\Delta T$  上升; 2. 溶液滴温度上升使  $\Delta P$  下降; 3. 蒸气凝聚使溶液滴浓度下降; 4.  $\Delta T$  的热损失)中影响稳态下的  $\Delta T$  的因素涉及到一系列的溶质、溶剂、蒸气、测温元件等的物化参数及传质、传热等有关性质。笔者认为, 其中溶质分子量作为能影响上述参数、性质及其彼此之间关系的因素之一, 从而最终影响了  $K$  值的可能性是存在的。

Morris 用不同溶剂及其相应的校正式测定同一聚苯乙烯样品, 得到彼此相差较大的结果, 但我们在三种溶剂-温度体系中, 用自己的校正式对同一标样测定, 结果却比较一致, 见表 2。

表 2 三种溶剂测定  $\bar{M}_n$  结果的比较

| 标 样  | $\bar{M}_n$<br>(已知值) | $\bar{M}_n$<br>苯(45°C), 式1 | 相对误差<br>(%) | $\bar{M}_n$ 氯仿<br>(37°C), 式2 | 相对误差<br>(%) | $\bar{M}_n$ 丙酮<br>(37°C), 式 3 | 相对误差<br>(%) |
|------|----------------------|----------------------------|-------------|------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
| 聚苯乙烯 | 1,980                | 2,031                      | +2.6        | 1,995                        | +0.8        | 1,977                         | -0.2        |
|      | 9,168                | 9,020                      | -1.6        | 9,122                        | -0.5        | 9,183                         | +0.2        |
|      | 15,100               | 14,791                     | -2.1        | 14,800                       | -2.0        | —                             | —           |

仅以上述工作结果和不成熟的看法就教于“高文”作者及其他同志。

天津石油化工研究所 潘雨生

1980 年 5 月 13 日

## DISCUSSION ABOUT THE MOLECULAR WEIGHT DEPENDENCE OF VPO INSTRUMENT CONSTANT

Pan Yusheng

(The Petrochemical Institute of Tianjin)