

· 研究简报 ·

气相色谱法测量聚苯乙烯——挥发组分二元系统
中挥发组分在无限稀时的活度系数*

何家骏 耿晓棉

(兰州大学化学系, 兰州730000)

关键词 气相色谱法、聚苯乙烯、活度系数

溶液中各组分的活度系数及其随温度的变化, 是与溶液性质有关的基本物理化学数据, 它反映出溶液中溶剂分子和溶质分子之间的相互作用, 是研究溶液性质所不可少的。对于高聚物溶液性质的了解, 溶液中各组分活度系数的测定也是必要的工作, 但迄今在这方面的的工作不多, 我们认为有必要弥补这一缺陷。

活度系数的测定方法很多, 例如, 气液平衡法、渗透压法等。近年来, GLPC 法测量二元系统中挥发组分活度系数, 以其快速、准确、灵敏等优点而得到广泛的应用。对于小分子溶液中挥发组分在有限浓度时的活度系数的 GLPC 法测量, 我们实验室曾进行探讨, 并从理论塔板模型导出一个由色谱实验数据计算多挥发组分系统中诸挥发组分活度系数的公式, 提出了实验工作的规范要求, 具体应用于若干个二组分系统和三组分系统, 得到了满意的结果^[1]。

在此基础上, 我们又对 GLPC 法用于测定高聚物溶液中挥发组分的活度系数时出现的涂层厚度效应进行了比较系统的工作。对于我们目前使用的担体和聚苯乙烯, 得到在 95°C 以上温度, 聚苯乙烯和担体的重量比在 0.05 和 0.15 之间, 比较正保留摩尔数与涂层厚度无关的结果。因此, 本文采用 GLPC 法来测量聚苯乙烯 (PSt)-挥发组分 (VC) 二元系统中挥发组分无限稀时的活度系数。

为了比较, 我们选择了具苯环和不具苯环的两类挥发组分加以考察。

实验主机是北京分析仪器厂造 SP-2305 型气相色谱仪, 在恒温室中添加了一个外控小加热器, 使恒温室温度波动在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内。色谱柱为用 $\phi 6 \times 1\text{m/m}$ 的不锈钢管制成的填料柱, 柱长约 2m。

固定液担体为上海试剂厂生产的硅烷化 101 白色担体, 硅烷化试剂为六甲基二硅胺烷, 粒度为 60—80 目。

聚苯乙烯为南京大学高分子教研室所制标准样。我们用四个分子量不同的标准样制成了四根色谱柱。各柱中聚苯乙烯的重均分子量 $\bar{M}_w$, 聚苯乙烯的重量 w_{PSt} , 聚苯乙烯与填料总重的百分比 $w_{\text{PSt}}\%$, 聚苯乙烯的聚合度 Z , 均列于表 1。其中, 聚苯乙烯的分子量和分散度均采用南京大学高分子教研室提供的数据。

* 1989年8月25日。

载气为电解生产的钢瓶氢气。氢气经脱氧脱水后进入色谱柱。氢气流速用皂膜流速计测量,按理想气体状态方程式换算为以摩尔计的流速 $N_f(\text{mol}\cdot\text{s}^{-1})$ 。

作为挥发组分的正己烷 ($n\text{C}_6^0$)、正庚烷 ($n\text{C}_7^0$)、甲基环己烷 ($c\text{C}_6-\text{C}$)、甲苯 (ϕC)、乙苯 (ϕC_2)、苯 (ϕH)、邻、间、对二甲苯 (o -, m -, p - x_y), 均为上海试剂厂色谱纯试剂。

设挥发组分的校正保留时间为 t_r , 则比较校正保留摩尔数 N_{rr} 为:

$$N_{rr} = N_f t_r / w_{\text{PSt}} \quad (1)$$

设色谱柱入口处和出口处的压力为 P_i 和 P_0 , 色谱柱内气体平均压力 P_m 按下式计算:

$$p_m = p_0 f_p^{-1}, \quad f_p = \frac{3}{2} \left[\frac{(p_i/p_0)^2 - 1}{(p_i/p_0)^3 - 1} \right] \quad (2)$$

挥发组分无限稀时的活度系数 $\gamma(0)$ 按照下式计算^[1]:

$$\ln \gamma(0) = \ln(p_m/p^0) - \ln \bar{M}_{\text{PSt}} - \ln N_{rr} + B(p_m - p^0)/RT \quad (3)$$

式中, T 为柱温, p^0 为柱温下挥发组分纯液体的饱和蒸汽压, B 为柱温下挥发组分的第二维里系数, $\bar{M}_{\text{PSt}}$ 为聚苯乙烯的重均分子量。

第二维里系数按照 Berthelot 状态方程式求得。

$$B = b - a/RT^2$$

$$b = (9/128)RT_c/P_c, \quad a = (9/128)6R^2T_c^3/P_c \quad (4)$$

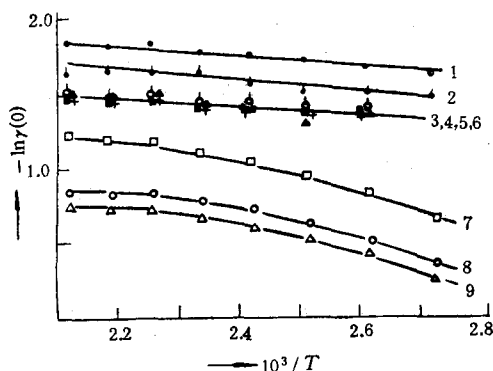
式中, T_c 和 P_c 为挥发组分的临界温度和临界压力,由物理化学手册查得。

表 1 色谱柱中聚苯乙烯的质量和重均分子量

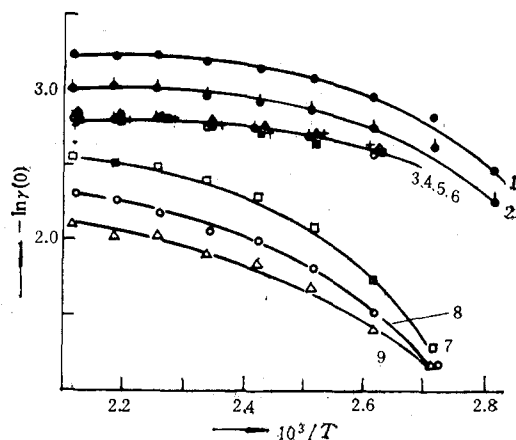
聚苯乙烯 (PSt) 编号	1	2	3	4
色谱柱中 PSt 量 (g)	1.1391	1.1220	1.0010	0.8257
涂液量(%)	7.914	7.957	9.565	7.928
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	0.255	1.18	5.05	14.49
分散度: $D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$	1.08	1.04	1.02	1.06
聚合度: $Z = \bar{M}_w/52$	48.9	227	970	2783
$\ln Z$	3.89	5.42	6.88	7.93

表 2 公式: $\ln \gamma(0) = 10^3 \alpha T^{-1} - \ln Z + \beta$ 中的常数 α 和 β

	PSt 1		PSt 2		PSt 3		PSt 4	
	α	β	α	β	α	β	α	β
苯	0.43	1.09	0.78	0.44	0.84	0.26	0.76	0.49
甲苯	0.39	1.36	0.63	1.02	0.86	0.40	0.58	1.13
ϕC_2	0.31	1.79	0.45	1.69	0.75	0.49	0.38	1.75
甲基环己烷	0.85	0.89	1.71	-0.89	3.28	-4.32	2.98	-3.55
正庚烷	0.78	1.33	1.57	-0.46	3.00	-3.39	2.39	-1.59
正己烷	0.79	1.41	1.47	0.02	3.12	-3.48	2.39	-1.59

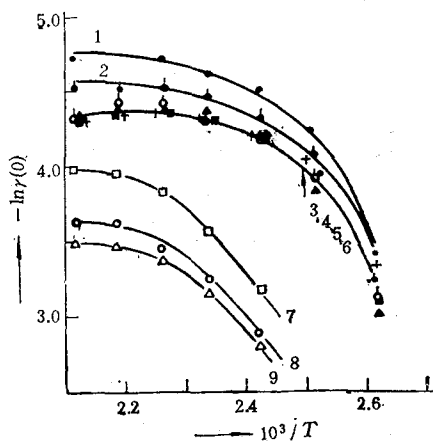
图1 PS1*-VC 系统的 $\ln\gamma(0) \sim 1/T$

1, 苯; 2, 甲苯; 3, 乙苯; 4, 邻二甲苯; 5, 间二甲苯; 6, 对二甲苯; 7, 甲基环己烷; 8, 正庚烷; 9, 正己烷.

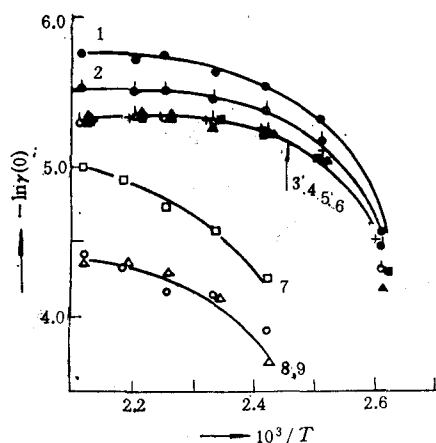
图2 PS2*-VC 系统的 $\ln\gamma(0) \sim 1/T$

图注与图1同.

图1—4 是不同温度下测得的, 由分子量不同的四种聚苯乙烯分别和正己烷、正庚烷、甲基环己烷、苯、甲苯、乙苯、邻、间、对二甲苯等九个挥发组分构成的二元系统中, 挥发

图3 PS3*-VC 系统的 $\ln\gamma(0) \sim 1/T$

图注同图1.

图4 4*-VC 系统的 $\ln\gamma(0) \sim 1/T$

图注同图1.

组分在无限稀时的活度系数和温度之间的关系图。图中给出各点为实验数据, 曲线也按实验数据点绘出。所用数据点编号在图1中说明。由于乙苯和三个二甲苯的活度系数十分接近, 故对这四个挥发组分只绘出一条曲线。

根据似晶模型和 Flory 理论, 高聚物溶液中挥发组分无限稀时的活度系数均可表示为如下公式:

$$\ln \gamma(0) = 10^3 \alpha T^{-1} - \ln Z + \beta \quad (5)$$

我们即按此式对实验数据予以处理, 对于各个系统所得常数 α 和 β 的值列于表 2。

根据式 5, 得到相互作用参数 χ 为: $\chi = 10^3 \alpha T^{-1} = (\bar{H} - \bar{H}^0)(RT)^{-1}$ (6)

偏摩尔过量焓为:

$$\bar{S}^{xx} = R \ln Z - \beta R \quad (7)$$

由表 2 所得常数值可知,由带苯环的挥发组分和聚苯乙烯构成的二组分系统,其非理想性主要由过量熵引起的。

根据一般概念,本工作所涉及的诸二组分系统,均应为无热溶液, $\lambda = 0$, 但我们的实验不是零。这是因为: (1) 我们求 α 和 β 值时, 所用数据的温度范围已延伸到较低温度; (2) 在所研究的温度, 气、液平衡和吸附平衡已同时存在。尤其是对于不含苯环的挥发组分和高聚合度的聚苯乙烯构成的二元系统, 这一问题尤为突出。如果认为式 5 右边第一项完全因吸附作用而出现, 将它从活度系数中消除, 则所得与无热溶液十分接近。

由高聚合度聚苯乙烯和不含苯环的挥发组分构成的二元系统, β 值偏大, 这可能是因二者在结构上不相似而造成的结果。

GLPC 法用于测量活度系数, 其准确度和重复性都相当好, 对于温度效应也远比其它实验方法灵敏。但是, 在这个方法用于测量高聚物溶液中挥发组分无限稀时的活度系数之时, 从本工作看来, 似还有一些问题有待解决。

由式 5 得到的计算结果和实验数据之间的相对误差小于 $\pm 5\%$ 。

参 考 文 献

- [1] 何家骏、李佛华、黄忠良, 高等学校化学学报, 1987, 8(7), 645; 何家骏、史先贵, 兰州大学学报(自然科学版), 1987, 23(4), 67.
[2] 李佛华、何家骏、文晓林、卢素焕、彭银成, 高分子学报, 1987, (3)161.

DETERMINATION OF ACTIVITY COEFFICIENTS OF VOLATILE COMPONENTS AT INFINITE DILUTION IN POLYSTYRENE-VOLATILE COMPONENT SYSTEMS BY GLPC METHOD

HE Jiajun and GENG Xiaomian

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

ABSTRACT

Activity coefficients of hexane, heptane, methyl cyclo-hexane, benzene, toluene, ethyl benzene, o-, m-, p-xylene at infinite dilution in polystyrene-volatile component systems are determined by GLPC method. The relation may be expressed as following equation:

$$\ln \gamma(0) = 10^{-3} \alpha T^{-1} - \ln Z + \beta$$

with an error less than 5 % to the experimental data.

Key words G.C. (Gas chromatography), Activity coefficient, Polystyrene