

## 关于气相渗透法仪器常数 对分子量的依赖性\*

高玉书 刘 勇 刘跃平

(中国科学院化学研究所) (中国科学院广州化学研究所)

### 摘 要

在热敏电阻装置不同的两种仪器上,对分子量为178—716的九种纯化合物,在苯、氯仿和丁酮中,和几个温度下测定了VPO仪器常数 $K$ 值,在此分子量范围内, $K$ 值是常量。为了研究仪器结构对测试结果的影响,对分子量为1200— $3.5 \times 10^4$ 的几个聚合物进行测试,所得结果很接近,并发现达到稳态所需时间和溶剂性质有明显的关系。

近年来气相渗透法(VPO)已成为测定数均分子量(范围 $10^2$ — $3 \times 10^4$ )所普遍采用的方法。在使用上都用已知分子量的样品对仪器进行标定,根据下式求得仪器常数 $K$

$$K = (\Delta G/C)_{C \rightarrow 0} \cdot M_1 \quad (1)$$

式中 $C$ 为溶液的浓度(克/公斤), $\Delta G$ 是相应浓度 $C$ 的电桥不平衡讯号, $M_1$ 是已知物的分子量。一般认为仪器常数 $K$ 与溶剂种类、热敏电阻(材料系数 $B$ )、测试温度 $T(^{\circ}\text{K})$ 以及电桥电压 $E$ 等有关,而与溶质的化学性质、分子量无关<sup>[1]</sup>。对于全等臂电桥

$$K = -A \frac{B \cdot E \cdot M_1}{4T^2(R_B + R_G)} \quad (2)$$

$R_B$ 是桥电阻(对于全等臂电桥即是每一个桥臂的阻值), $R_G$ 是检流计内阻, $A$ 为常数。只有这样才能用分子量较低但纯度很高的已知物来标定仪器,根据这个仪器常数按下式计算未知物的数均分子量 $\bar{M}_n$

$$\bar{M}_n = K/(\Delta G/C)_{C \rightarrow 0} \quad (3)$$

一些作者对于常数 $K$ 的溶质分子量依赖性问题进行了研究,但结果是紊乱的。例如分子量范围为100—900内,Brzezinski<sup>[2]</sup>等人得到 $K$ 值变化达30%,Morris<sup>[3]</sup>的 $K$ 值变化为4%,但上出健二<sup>[4]</sup>的实验表明,甚至在分子量更大的范围内( $200$ — $20 \times 10^4$ ), $K$ 值也没有明显变化。对于这种显著差别,我们曾提出是否与仪器的结构有关<sup>[1]</sup>,Burge<sup>[5]</sup>也有同样看法。虽目前VPO种类较多,但其核心部分——气化室结构只有两种类型,即热敏电阻的头向上(图1a)和头向下(图1b)。它们的主要差别在于热敏电阻上液体的滞留量不同。对于热敏电阻头向上的装置,热敏电阻的顶端有一金属网或环,它能使滞留在

\* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1979年2月21日收到。

热敏电阻上的液体量为一定,多余的部分沿热敏电阻的杆流下。相反,对于热敏电阻头向下的装置,液体量是不恒定的,而且气化室内溶剂蒸气分子往溶液滴上的凝聚速度大于溶剂分子从溶液向周围挥发的速度,溶液滴的体积会随时间而逐渐长大。上出健二<sup>[6]</sup>的实验观察到此种现象。因为 Brzezinski 和 Morris 使用热敏电阻头向下,上出健二则使用的是头向上,因而产生上述问题,本工作的目的是通过实验验证仪器常数  $K$  值对溶质分子量的依赖关系及对仪器结构的影响。

## 实 验 部 分

**1. 仪器** 实验使用的是自制的气相渗透仪<sup>[1]</sup>,温度控制  $< \pm 0.005^\circ\text{C}/2$  小时,两组热敏电阻的阻值和材料系数匹配  $\leq \pm 1\%$ ,电桥电源是锌汞电池,桥电压选择是根据使每个热敏电阻的功率不大于  $20\mu\text{W}$ 。讯号检测器为 AC15/1 型直流复射式检流计。在上述条件下,所有实验的灵敏度约为  $(1.5-1.7) \times 10^{-4}^\circ\text{C}/\text{分度}$ 。采用上出健二<sup>[4,5]</sup>提出的匹配电桥,提高了仪器的稳定性。

为了研究热敏电阻装配方式的影响,设计了两种不同结构的气化室(图1)。热敏电阻的头分别为向上和向下。由于使用的是 RRC 型珠状热敏电阻,外面有一层包封玻璃,液体不易滞留,故对头向下的装置也在热敏电阻顶端加了不锈钢网。从图1(b)可见,该网并不严格控制在热敏电阻上液体的滞留量,即不消除两种结构的差别。

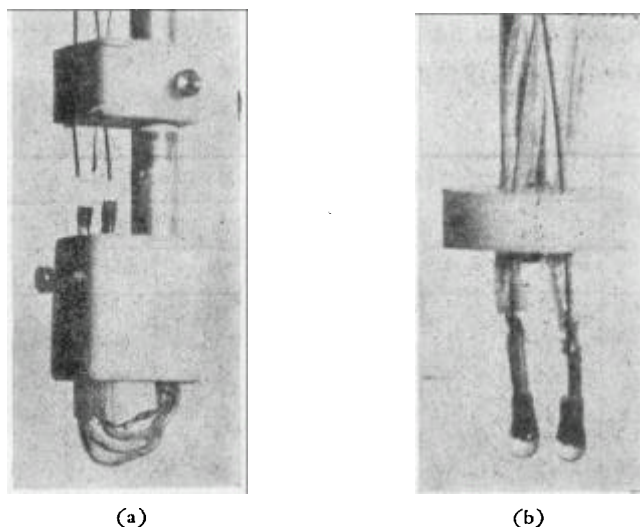


图1 热敏电阻的两种不同装置。

(a) 热敏电阻头向上; (b) 热敏电阻头向下

**2. 样品** 使用的样品分为两组,一组是表1中的有机化合物,考虑样品名称非常复杂,表中仅列出序号,其结构式是附录。样品均用凝胶色谱进行了鉴定(图2),有的样品还用质谱进行了核对(№1、№2、三十二烷),以保证样品纯度。为说明凝胶色谱的可靠性,图3给出了三硬脂酸甘油酯(上海试剂二厂和英国 BDH)的凝胶色谱图,这两种样品虽经纯化,但谱图上仍显示双峰或低分子杂质故未选用。另一组为不同分子量的聚丙烯

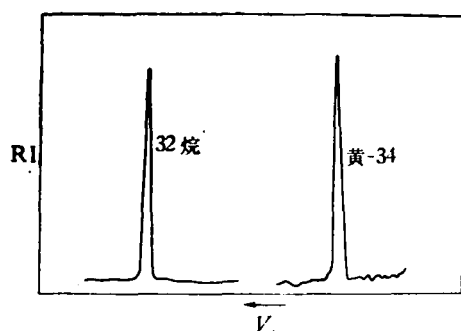


图 2 32 烷和黄-34 的 GPC 的淋洗曲线  
(日立 635 液体色谱仪, shodex 802 四氢呋喃)

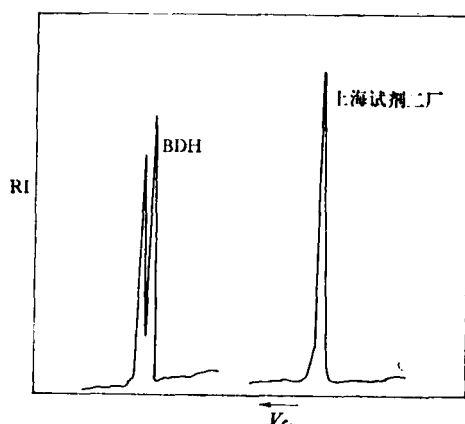


图 3 三硬脂酸甘油酯的 GPC 淋洗曲线  
(条件同上图)

醇和阴离子聚合的聚苯乙烯。聚丙二醇的分子量按商品标签值, 聚苯乙烯是粘均分子量。

## 结 果 与 讨 论

我们对第一组的九种样品, 在两种不同结构的仪器中, 在三种溶剂, 三个温度下进行实验。读数时间为 3—10 分钟 (苯、丁酮为 3—5 分钟, 氯仿为 7—10 分钟), 取讯号达到稳态后的平均值。所测得的仪器常数  $K$  值列于表 1, 从表 1 可见在这个分子量范围内,  $K$  值的差别在误差范围内, 没有规律性的变化。

表 1

| 样 品              | $M$   | $K \cdot 10^{-3}$ |        |        |           |        |        |        |        |        |
|------------------|-------|-------------------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                  |       | 苯                 |        |        |           | 氯 仿    |        | 丁 酮    |        |        |
|                  |       | 30°C ↑ *          | 52°C ↑ | 40°C ↑ | 40°C ↓ ** | 30°C ↑ | 40°C ↓ | 30°C ↑ | 40°C ↑ | 40°C ↓ |
| 菲                | 178.1 | —                 | —      | —      | 9.25      | 1.69   | 17.1   | —      | 7.36   | 7.46   |
| 联苯甲酰             | 210.2 | —                 | —      | 8.01   | 9.48      | —      | 17.2   | —      | —      | 7.48   |
| № 2              | 218   | 8.02              | 9.60   | 8.03   | 9.40      | 1.67   | 17.3   | 6.05   | 7.39   | 7.35   |
| № 1              | 248   | 8.07              | 9.60   | —      | 9.43      | 1.69   | 17.2   | 6.05   | 7.47   | 7.43   |
| $\alpha$ -五乙酰葡萄糖 | 390.3 | 8.02              | 9.55   | —      | 9.37      | 1.67   | 17.2   | 6.04   | —      | 7.40   |
| 三十二烷             | 450.9 | —                 | —      | 8.08   | 9.23      | 1.66   | 17.6   | —      | —      | —      |
| 育-5385           | 494.5 | 8.04              | 9.58   | —      | 9.48      | 1.66   | 17.6   | 6.04   | —      | —      |
| 黄-34             | 669.3 | 8.05              | 9.53   | 8.01   | —         | 1.67   | 17.5   | —      | 7.30   | 7.74   |
| 黄-13             | 716.9 | —                 | —      | 8.06   | 9.50      | 1.67   | 17.2   | —      | 7.40   | 7.74   |

\* ↑ 表示热敏电阻头向上装置; \*\* ↓ 表示热敏电阻头向下装置

Morris<sup>[3]</sup> 也曾指出, 聚合物一般不能作为标准样品, 这是因为缺乏另一种独立、准确测定其分子量的方法。所以对于第二组试样我们的目的在于在较大的分子量范围内考察仪器结构对测试结果的影响。实验在两种溶剂中进行, 测试方法与第一组实验相同。实验结果见表 2, 它表明, 至少到分子量为 35000 仍看不出热敏电阻的装配方式对所测试的  $\bar{M}_n$ 。

表 2

| 样 品     | M     | $\bar{M}_n$ (实 验) |       |          |       |
|---------|-------|-------------------|-------|----------|-------|
|         |       | 氯 仿 (40°C)        |       | 苯 (40°C) |       |
|         |       | ↑ *               | ↓ **  | ↑        | ↓     |
| 聚丙二醇 1  | 1200  | 1035              | 1030  | 1010     | 1010  |
| 聚丙二醇 2  | 2000  | 1940              | 1942  | 1921     | 1945  |
| 聚丙二醇 3  | 4000  | —                 | 3086  | 3040     | 3070  |
| 聚苯乙烯-10 | 22000 | 9262              | 9400  | 8890     | —     |
| 聚苯乙烯-A  | 41100 | 32400             | 34800 | 33300    | 33100 |
| 聚苯乙烯-B  | 22700 | 14800             | 14500 | 15000    | 15700 |

\* ↑ 表示热敏电阻头向上装置; \*\* ↓ 表示热敏电阻头向下装置。

值有何明显的作用。聚苯乙烯-10 的粘均分子量 (22000) 和测定的数均分子量 ( $\sim 9200$ ) 相差很大, 通过凝胶色谱发现样品中含有一定量的低分子量杂质 (图 4)。所以导致数均分子量偏低。因为气相渗透法测定的是样品数均分子量  $\bar{M}_n$ , 它与溶液中溶质分子的数目有关, 所以小分子杂质存在对测定结果影响极大, 而且这个影响随样品的分子量增大而更显著, 因此, 样品纯度是研究  $K$  值的分子量依赖性问题的关键。我们考虑 Brzezinski 等的结果可能和样品的纯度不够有关。

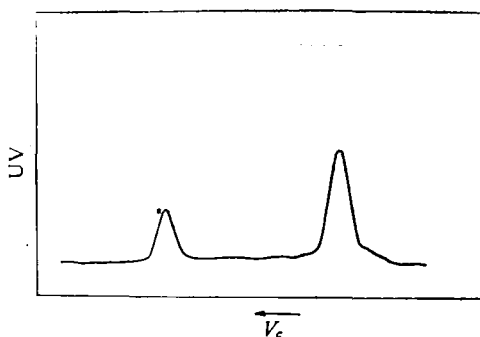
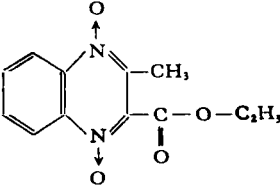
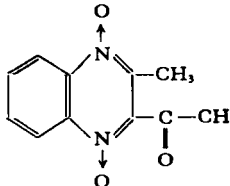
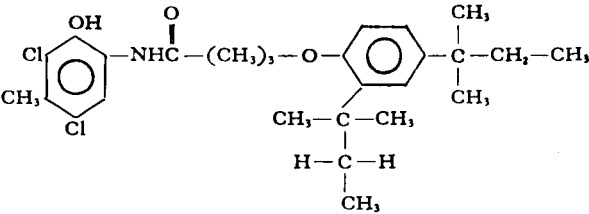
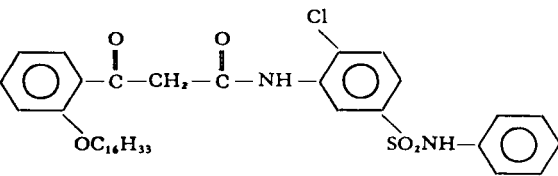
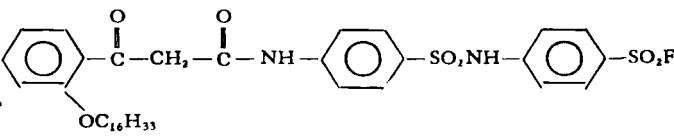


图 4 聚苯乙烯-10 的凝胶色谱淋洗曲线溶剂: 四氢呋喃; 室温

从测试中发现, 达到稳态的时间对不同的溶剂差别很大。苯、丁酮作为溶剂, 2—3 分钟即可稳定, 而氯仿则需 7 分钟以后。为了得到达到稳态的时间和溶剂性质的参数 (如热传导系数、热容量、凝聚热等) 之间的定量关系, 需要严格控制试样的预热温度以及进样量、进样顺序和进样速度等操作条件。这个问题有待进一步深入研究。

**致谢:** 实验样品由浙江化工研究所冯准同志和科学院化学研究所叶美玲同志用凝胶色谱鉴定纯度, 李桂芳同志协助样品提纯工作, 表示感谢。

## 附 录

| 代 号    | 名 称                                          | 结 构 式                                                                                |
|--------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| № 1    | 2-甲基-3-羧乙氧基-<br>喹啉(对氮苯)-二-N-<br>氧化物          |     |
| № 2    | 2-甲基-3-乙酰基-喹<br>啉-二-N-氧化物                    |     |
| 青-5385 | 2,4-二氯-3-甲基-6<br>(2,4-二特戊基-苯氧<br>基-正丁酰胺基)-苯酚 |   |
| 黄-34   | 2-十六烷氧基-2'-氯<br>-5'-苯胺磺酰基-苯甲<br>酰乙酰苯胺        |  |
| 黄-13   | 2-十六烷氧基-4'-对<br>磺酰氟基苯胺磺酰基-<br>苯甲酰乙酰苯胺        |  |

## 参 考 文 献

- [1] 高玉书, 化学通报, 1978(3), 153.
- [2] Brzezinski, J., et al., *Europ. Polym. J.*, **9**, 1251(1973).
- [3] Morris, C. E., *J. Polym. Sci.*, **C55**, 11(1976); *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 435(1977).
- [4] Kenji Kamide, et al., *Makromol. Chem.*, **177**, 1447(1976).
- [5] Burge, D. E., *Amer. Lab.*, **9**, 41(1977).
- [6] 上出健二、真田昌彦, 高分子化学, **24**, 751(1967).

## THE DEPENDANCE OF CALIBRATION COEFFICIENT $K$ OF VPO MEASUREMENT ON THE MOLECULAR WEIGHT OF SOLUTE

Gao Yushu and Liu Yong

*(Institute of Chemistry, Academia Sinica)*

Liu Yaoping

*(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)*

### ABSTRACT

The calibration coefficients  $K$  were determined by using nine pure compounds in the molecular weight range of 178 to 716 in benzene, chloroform and methyl ethyl ketone at several temperatures in two apparatus of different thermistor assembly.  $K$  was found to be constant in the molecular weight range of solute studied. In order to investigate the effect of structure of instrument on the results of measurement, several polymers of different molecular weights ranging from 1200 to  $3.5 \times 10^4$  were measured. Approximately the same results were obtained. It has also been found that the time required to reach the steady state is apparently depend upon the nature of solvents.