

气相渗透法测定数均分子量的仪器常数问题研究*

朱 进** 王治流 王振天 程谔时

(南京大学化学化工学院高分子科学与工程系 南京 210093)

摘 要 讨论了蒸气压渗透计仪器常数的分子量依赖性问题。通过对某些已知分子量化合物的温差信号随时间变化的研究,提出了测量四个低分子一种改进的 VPO 信号的测量手续和数据处理方式,可以得到更为准确的数均分子量。

关键词 气相渗透法, 数均分子量

气相渗透法作为一种测定低分子量化合物和聚合物数均分子量的方法,具有样品用量少,测试速度快,测试温度选择余地大等优点,尤其是这种方法弥补了膜渗透压法在低分子量测定方面的不足。气相渗透法的热力学原理仍然是利用溶剂在溶液和纯溶剂的化学势差别而得到一种检测信号,但由于热损失等原因,使热力学平衡态难于达到,只能达到一种所谓定态,也因此造成了这种方法在测定上的不确定性,并在现有理论框架内还不能从理论上阐明仪器常数,因而需要用已知分子量的化合物进行标定,根据下式得到仪器常数

$$K = (\Delta G / C)_0 \overline{M}_c \quad (1)$$

式中 K 为仪器常数, $\overline{M}_c$ 为标定物分子量, C 为溶液浓度(g/kg), ΔG 为反映温差的电桥不平衡讯号, $(\Delta G / C)_0$ 为 $(\Delta G / C)_0$ 在 $C \rightarrow 0$ 时的极限值,这样,未知物分子量便可以从仪器常数按下式求得

$$\overline{M}_n = K / (\Delta G / C)_0 \quad (2)$$

关于仪器常数的分子量依赖性,文献报道很不一致,对于分子量为 100 ~ 900 的物质, Morris^[1,2] 发现 K 值变化仅为 4%,而 Brzezinski et al^[3] 的变化达 30%,高玉书等^[4] 则认为样品纯度是影响结果的关键,刘朋生^[5] 认为由于溶液传热系数有分子量依赖性,导致 K 存在分子量依赖性,上出健二等^[6], Bersted 等^[7,8] 都对气相渗透法的动态响应过程和最终定态状况做了理论分析,上出健二未得到仪器常数的分子量依赖性, Bersted 认为由于热敏探头的自加热作用和溶液滴表面的浓度为扩散控制,导致仪器常数 K 有分子量依赖性。

鉴于上述文献报道的混乱,本实验使用了分子量从 200 ~ 2×10^4 的样品进行了研究,探讨了气相渗透法的动力学响应过程,仪器常数 K 的分子量依赖性, $(\Delta G / C)_0$ 的求取以及消除仪器常数 K 的分子量依赖性的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及实验条件

* 1993-11-17 收稿; ** 现在中科院化学所工程塑料国家重点实验室攻读硕士研究生

本实验使用的是德国 KNAUER 公司的气相渗透仪, 温度控制 $\pm 0.001^\circ\text{C}/\text{h}$, 热敏电阻和阻值的匹配系数 $\leq \pm 1\%$, 电源为交流稳压源(220V), 桥电压灵敏度 100%, 衰减为 1/4, 所用溶剂为甲苯, 测定温度为 333.2K.

1.2 样品

本实验使用联苯甲酰(AR), 正二十八烷(色谱纯)、正三十六烷(色谱纯)、八乙酰蔗糖(AR), 多种进口(Knauer Co, Toyo Soda Co 生产)及本系自制窄分布 PS 标样作为样品, 分子量范围是 $200 \sim 2.0 \times 10^4$.

1.3 实验步骤

先将标样配成一定浓度的甲苯原溶液, 然后用体积稀释法配成相对浓度为 1/3、1/2、2/3、1 的溶液, 分别用针筒抽取 0.5ml 左右置于气相渗透仪, 待恒温后在相同条件下, 每隔 1min 测定一次响应 G 值, 与纯溶剂的 G_0 之差即为 ΔG .

2 结果与讨论

2.1 响应动力学过程的研究

由于气相渗透法不是利用热力学平衡值, 而是利用动态平衡响应值进行分子量测定的, 因而对它的动力学响应过程的分析就显得尤为重要. 从直观的实验结果来看, 响应接近一个指数型动力学过程.

日本的上出键二等^[6]进行过动力学响应的理论分析, 他依据如下的传热方程, 推导出响应的动力学方程

$$dQ_1/dt = \Delta H(dn_0/dt) \quad (3)$$

$$dQ_2/dt = A_1 K_1 (T - T_0) \quad (4)$$

$$dQ_3/dt = A_2 K_2 (T - T_0) \quad (5)$$

式中 Q_1 为溶剂分子向溶液滴表面凝聚而产生的热量, Q_2 为溶液滴与溶剂滴之间的温差而产生的热量, Q_3 为溶液滴向热敏电阻杆传导的热量, ΔH 为溶剂的摩尔凝聚热, n_0 为溶剂的摩尔数, T 为溶液滴的绝对温度, T_0 为溶剂滴的绝对温度, K_1 、 K_2 为表面传热系数, A_1 为溶液滴与蒸汽的接触表面积, A_2 为热敏电阻杆与溶液滴相接触的面积. 从 (3)、(4)、(5) 式, 经推导、简化后得:

$$d(\Delta G)/dt = \alpha_1(1 - x_0) - (\alpha_2 x_0 + \alpha_3)\Delta G \quad (6)$$

式中 α_1 、 α_2 、 α_3 是与 A 、 K 等有关的常数, x_0 是溶剂的摩尔分数. 对 (6) 式进行积分, 并规一化后得:

$$\Delta G = 1 - C_1 \exp(-(\alpha_2 x_0 + \alpha_3)t) \quad (7)$$

式中 C_1 是与初始响应过程有关的值. 归一化处理的好处在于使我们能抓住响应过程的关键, 即动力学方程的指数常数部分反映了响应的最本质特征. 我们对不同样品不同浓度的动力学响应过程进行了分析, 发现响应过程能很好地符合指数型曲线, 但动力学方程的指数常数并不符合 (7) 式中与溶剂的摩尔分数成线性关系的结果. 我们认为这是由于动力学分析中未考虑初始操作方式(如滴液大小、探头上液体滞留量的影响), 溶剂效应(如溶剂挥发性、溶液粘度大小的影响)等因素造成的. 试图进行这方面的分析, 未取得成功. 这说明气相渗透法的整个过程还没有被人们彻底认清, 因而这种方法从严格意

义上来说并不是一种测量分子量的真正绝对方法。

2.2 关于 $(\Delta G / C)_0$ 求取问题的分析

从气相渗透法的测定过程看, 同一样品测定多次, 未达到定态的响应与初始操作方式有关, 有一定的任意性, 而定态响应的重复性却很好, 并且不同分子量不同溶液浓度的样品达到定态的时间不同, 如图 1 所示。从图 1 中可以看出小分子化合物只需 3、4min, 高分子却需 15min 左右才能达到定态, 这说明固定时间读数的方法是不科学的。建议今后进行实验时, 对不同分子量不同浓度的样品首先要确定达到定态所需的时间, 再采用定态数据作进一步处理。

2.3 关于仪器常数 K 的分子量依赖性

本实验使用一系列单分散样品和窄分布 PS 标样, 取定态的读数 ΔG , 以传统的 $\Delta G / C \sim C$ 作图求得 $(\Delta G / C)_0$, 用已知分子量的小分子物质联苯甲酰标定仪器常数 K , 据此求算的分子量列于表 1。从表中可以看出, 气相渗透法测出的分子量与其它方法相比, 结果明显偏低, 而且标定物和被测物分子量相差越大, 测定误差越大。这个问题从另一个角度考虑, 可以认为仪器常数 K 存在分子量依赖性。

利用 GPC 提供的数均分子量, 通过(1)式求出仪器常数 K , 发现 K 确实存在分子量依赖性。表 1 中数据的具体结果为,

$$K = 3076 \overline{M}_n^{0.090} \quad (8)$$

$$\lg(\Delta G / C)_0 = 3.488 - 0.910 \lg \overline{M}_n \quad (9)$$

(9) 式的线性相关系数 γ 为 -0.9991 , 是非常好的。用固定仪器常数 K 和利用(9)式计算的数均分子量和偏差列于表 1。从表 1 中数据可以看出, 这种方法比固定仪器常数方法计算出的分子量更接近 GPC 提供的数均分子量, 尤其高分子部分更明显。由于使用了种类广泛的物质, 因而可以看出, 是分子大小而不是化学组成决定着仪器常数的变化。上面的分析说明, 小分子标定的仪器常数不适用于高分子, 除非先用一系列标样定出了曲线(9)。一种更为直接的办法是尽量利用与待测分子量接近的标样标定仪器常数。

关于仪器常数 K 的分子量依赖性, Bersted^[7,8] 认为是由于热敏电阻的自加热作用及液滴表面浓度为扩散控制造成的, 并提出了改进气相渗透仪的结构和操作方式的建议, 但他的方法很难在商品化的气相渗透仪上实现。我们的方法虽然使测定的分子量更为接近真实值, 但标定曲线(9)却是很繁琐的工作, 与待测分子量接近的标样也未必能找到, 因而丧失了气相渗透法的简便灵活的优点。

2.4 关于消除仪器常数的分子量依赖性的尝试

从实验中我们发现, 有一种普遍现象是 $\Delta G / C \sim C$ 的线性关系不好, 数据比较分

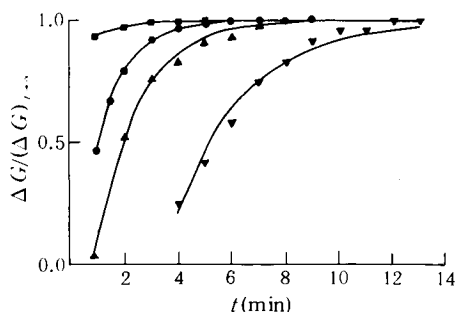


Fig.1 Effect of different molecular weight / concentration solutes for required times of final approach to the steady state

■ Benzil, $M = 210.2$, $C = 1.229 \text{ g/kg}$

● Sucrose octacetate, $M = 678.6$, $C = 2.614 \text{ g/kg}$

▲ PS $\overline{M}_n = 11400$, $C = 4.637 \text{ g/kg}$

▼ PS $\overline{M}_n = 16900$, $C = 5.101 \text{ g/kg}$

Tab.1 The relationship between instrumental response and molecular weight

Samples	MW	VPO ($\Delta G / C$) ₀	If $K=5421$		According to (9)	
			$\overline{M}_n$	Deviation (%)	$\overline{M}_n$	Deviation (%)
Benzil	210.2 ^a	25.79	210.2	0	191.3	-8.99
Octacosane	394.8 ^a	13.84	391	-0.79	380.3	-3.67
Hexatriacontane	507.8 ^a	10.35	524	3.35	528	4.14
Polystyrene						
Standards						
NPSL-1	459 ^b	11.13	487	6.10	477	3.92
NPSL-2	750 ^b	7.01	773	3.07	800	6.67
A-2500	2700 ^b	2.25	2409	-10.8	2793	3.44
NPSL-4	3400 ^b	1.96	2766	-18.6	3251	-4.38
NPSL-5	3900 ^b	1.74	3116	-20.1	3700	-5.13
NPS-2	4900 ^b	1.25	4337	-11.5	5325	8.67
NPSL-6	5500 ^b	1.14	4755	-13.5	5893	7.15
A-5000	6100 ^b	1.07	5066	-17.0	6326	3.70
NPS-3	9700 ^b	0.722	7508	-22.6	9727	0.28
NPS-4	20300 ^b	0.401	13519	-33.4	18591	-8.42
				±12.4		±5.27

a — Formula Weight; b — Nominal molecular weight, GPC

Tab.2 Comparison of the determined molecular weight between $\Delta G / C \sim C$ and $\Delta G \sim C$ methods

Sample	M. W.	Data from $\Delta G / C \sim C$				Data from $\Delta G \sim C$			
		($\Delta G / C$) ₀	γ	$\overline{M}_n$	Deviation (%)	($\Delta G / C$) ₀	γ	$\overline{M}_n$	Deviation (%)
Benzil	210.22	25.27	-0.9975	224.10	6.60	24.16	0.9999	206.66	-1.69
Octacoane	394.77	13.33	-0.6291	423.83	7.61	12.58	0.9999	396.90	0.54
Hexatriacontane	506.98	11.17	-0.9088	506.98	0.00	9.849	0.9990	506.98	0.00
Sucrose octaacetate	678.6	7.880	-0.9820	718.7	5.91	7.415	0.9999	673.40	-0.77
PS	811	6.975	-0.9936	812	0.12	6.195	0.9999	806	-0.62
PS	1790	3.423	-0.9990	1605	-7.82	2.583	0.9990	1933	7.99
PS	5400	1.183	-0.7915	4787	-11.35	0.919	0.9960	5433	0.61
PS	16900	0.706	-0.955	8021	-52.5	0.298	0.9985	16755	-0.86

散，而 $\Delta G \sim C$ 的线性关系却相当好。我们对几个样品进行了分析，用 $\Delta G / C \sim C$ 作图，普遍得到负斜率，即这些样品在良溶剂甲苯中的第二维里系数为负，这是令人难以接受的。而 $\Delta G \sim C$ 图的线性相关系数 γ 极好， ΔG 与 C 之间符合 $\Delta G=a+kC / \overline{M}_n$ 。将 a 扣除后进行二次线性回归，发现 $\Delta G / C \sim C$ 有微小的正斜率，符合在良溶剂中第

二维里系数为正这一点, 我们的实验结果为:

$$\Delta G = a + K_1 C / \overline{M}_n + K_2 C^2 \quad (10)$$

我们现在对 a 出现的原因并不是很清楚, 但是有一点是可以肯定的, 那就是与 a 值相比, 第二维里系数项是二阶小量, 在通常的计算中可略去不计. 我们尝试了用 $\Delta G \sim C$ 图求斜率的方法推得 $(\Delta G / C)_0$, 以正三十六烷为标定物, 从而计算出分子量, 两种方法比较的结果列于表 2. 从表中结果可以看出, $\Delta G \sim C$ 法的结果普遍好于 $\Delta G / C \sim C$ 法, 除了 PS1790 外, 其它样品用本方法的偏差基本上在 $\pm 1\%$ 以内, 而用传统方法求得的 PS16900 的偏差竟达 -52.5% , 根本无法接受. 本方法无疑提供了一种消除仪器常数分子量依赖性的可能性.

参 考 文 献

- [1] Morris C E M. *J Polym Sci Symp*, 1976, **55**: 11
- [2] Morris C E M. *J Appl Polym Sci*, 1977, **21**: 435
- [3] Brzezinski J, Glowala H, Konas-Calka A. *J Europ Polym*, 1973, **9**: 1251
- [4] 高玉书, 刘勇, 刘跃平. 高分子通讯, 1980, (2): 112
- [5] 刘朋生. 高分子学报, 1988, (1): 35
- [6] 上出健二, 真田昌彦. 高分子化学, 1967, **24**: 751
- [7] Bersted B H. *J Appl Polym Sci*, 1973, **17**: 1415
- [8] Bersted B H. *J Appl Polym Sci*, 1974, **18**: 2399

STUDIES ON THE PROBLEM OF THE INSTRUMENTAL CONSTANT IN VAPOUR PRESSURE OSMOMETRY

ZHU Jin, WANG Zhiliu, WANG Zhentian, CHENG Rongshi

(Department of Polymer Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract The problem of the dependency of the instrumental constant K of vapor pressure osmometry on the molecular weight of the sample was studied by measuring the variation of temperature difference signals with time for four low molecular weight organic compounds and ten narrow MWD oligomeric polystyrene samples with known average molecular weights. A modified procedure for measuring VPO signals and data treatment which leads to more accurate number average molecular weight was proposed.

Key words Vapor pressure osmometry, Number average molecular weight