

气相色谱法测定甲苯和正癸烷在聚苯乙烯溶液中无限稀时的活度系数*

李佛华 何家骏 文晓林 卢素焕 彭银成

(兰州大学化学系,兰州)

摘 要

用气相色谱法测定了130°—200°C之间甲苯和正癸烷在四个分子量不同的聚苯乙烯样品的溶液中无限稀时的活度系数和 Flory-Huggins 相互作用参量。对于 ϕ CH₃-PSt 系统,得到:

$$\ln \gamma(0) = -1.0505 \ln Z + 1.1031, (130-201^\circ\text{C})$$

对于 $n\text{C}_{10}^0$ -PSt 系统,得到:

$$\ln \gamma(0) = -0.9761 \ln Z + 1.9631, (130-201^\circ\text{C})$$

表明两系统均接近于无热溶液。对于170—201°C的 ϕ CH₃-PSt 系统,得到:

$$1 + \chi = 4.857Z^{-1} + 0.7560$$

据此对气相色谱法测定高聚物分子量的可能性进行了讨论。

关键词 气相色谱法、聚苯乙烯溶液、活度系数

气相色谱法用于研究高聚物和高聚物溶液的性质,从1969年 Smilrdd 和 Guillet 的工作开始^[1],已有不少工作,何曼君和张中权对此曾加以总结^[2]。我们曾按照 Patterson 的方法^[3],测定了聚苯乙烯溶液中苯和甲苯在无限稀时的 Ω_1^* ,所测温度范围为76°—180°C,并分成三个温度段求出 $\bar{H}_1 - \bar{H}_1^*$,得到在106°—150°C 温度段 $\bar{H}_1 - \bar{H}_1^* \geq \Delta H_v$ 的结果^[4],表明在这个温度段色谱柱中发生的仍主要是表面吸附作用。认为这是由气相色谱法测无限稀活度系数时探针分子与高聚物接触时间十分短暂的特殊情况造成的,这一情况显然不存在于静态法和测定有限浓度活度的气相色谱法中。前人曾经指出,用气相色谱法研究高聚物溶液的热力学性质,如果该高聚物在无定形态,则需在高于其玻璃转化温度约50°C 的温度条件下,我们的实验表明这个温度条件大致是合适的。因此,本工作采用130°C 以上的温度,测定甲苯、正癸烷在聚苯乙烯溶液中无限稀时的活度系数,用无热溶液似晶格模型检验这两个系统是否接近于无热溶液,并且计算了 Flory-Huggins 相互作用参量,考察了用气相色谱法测定高聚物分子量的可能性。

* 1984年8月22日收到。

数据处理方法

我们曾从 Chueh-Ziegler 由理论塔板模型得到的物料衡算公式^[5]出发, 导出一个由 GLPC 数据计算活度系数的公式^[6], 这个公式用于求无限稀活度系数时为如下形式:

$$\gamma(0) = \frac{m_i \cdot p_0 j^{-1}}{N_i \cdot p^0} \cdot e^{k(T)[p_0 j^{-1} - p^0]} \quad (1)$$

式中 p_0, p_i : 色谱柱出口与入口处气体压力, $j = \frac{3}{2} \left[\frac{(p_0/p_i)^2 - 1}{(p_0/p_i)^3 - 1} \right]$: 压力校正因子 p^0 : 纯挥发组分在柱温 T 的饱和蒸汽压 $k(T)$: 挥发组分的第二维里系数, m_i : 色谱柱中不挥发组分的摩尔数, $N_i = N_i t_r$: 校正保留摩尔数, $t_r(s)$: 校正保留时间, $N_i(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})$: 气体流速. 校正保留摩尔数和校正保留体积之间的关系为气体状态方程式, 将校正保留摩尔数转换为校正保留体积, 式 (1) 就化为目前通用的公式. 实验表明, N_i 为探针分子进样量 Δn , 气体流速 N_i 和色谱柱内气体平均压力 P_m 的函数. 在 $\Delta n \rightarrow 0, N_i \rightarrow 0$ 的条件下, $P_m = p_i = p_0 = P$. 一般情况下, 色谱柱出口直通大气, 故 P 为大气压力, 而大气压力的波动可以忽略, 可以认为压力恒定. 令 N_i^0 为 $\Delta n \rightarrow 0, N_i \rightarrow 0$ 时的校正保留摩尔数, 则由式 (1) 可得到:

$$\ln \gamma(0) = \ln(m_i/N_i^0) + \ln(P/p^0) + k(T)[P - p^0] \quad (2)$$

我们即用此式来计算活度系数.

根据 Flory-Huggins 溶液理论, 当高聚物和溶剂的链节数分别为 Z 和 1 时,

$$\ln \gamma(0) = -\ln Z + 1 + \chi \quad (3)$$

式中, χ 为 Flory-Huggins 相互作用参量. 如果色谱柱中高聚物的质量为 W_i , 高聚物链节的摩尔质量为 M_e , 则:

$$m_i = W_i/ZM_e, \ln m_i = -\ln Z + \ln(W_i/M_e) \quad (4)$$

由式 (2)、(3)、(4) 可得:

$$1 + \chi = \ln(W_i/M_e N_i^0) + \ln(P/p^0) + k(T)[P - p^0] \quad (5)$$

据此可计算 Flory-Huggins 参量. 设 χ 和 Z 有如下关系:

$$\chi = aZ^{-1} + b \quad (6)$$

则根据系列样品求得常数 a 和 b , 就可用气相色谱法求得高聚物的分子量.

对于无热溶液, 似晶格模型得到:

$$\ln \gamma(0) = -\ln Z + c \quad (7)$$

据此可检验所考察的系统是否接近无热溶液.

实 验 规 程

聚苯乙烯为南京大学高分子教研室制备的标准样, 其分子量数据列于表 1.

甲苯和正癸烷为上海试剂总厂生产的色谱纯试剂, 未作再处理.

色谱固定液担体为上海试剂一厂生产的硅烷化 101 白色担体, 硅烷化剂为六甲基二硅胺烷, 粒度 60—80 目.

聚苯乙烯在担体上的涂布量约为 5%. 涂布量效应虽曾为许多工作者所探讨, 并提

表 1 聚苯乙烯样品分子量

编号	$M \times 10^{-4}$	$D = \bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	4.93	1.02
2	1.14	1.04
3	0.510	1.08
4	0.237	1.08

出求得真实保留值的方法,但我们认为在相当高的温度、 $\Delta n \rightarrow 0$ 、 $N_f \rightarrow 0$ 的条件下,表面吸附过程的影响已经很小,如果适当选择涂布量,表面吸附就可以忽略;故采用单一涂布量。由于是单一涂布量,实验测得的保留值是表观值,据此计算得的活度系数等也都是表观值,表观值对真实值有一定偏差,根据我们的实验,这个偏差是可以容许的。

色谱测量用北京分析仪器厂 2305-E 型气相色谱仪,改装其恒温系统使其恒温箱在恒温时的温度波动在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内。色谱柱为 $\phi 6 \times 1$ 不锈钢管,柱长约 2 米,固定相填充量约 10 克。载气为钢瓶氢气,氢气经脱氧脱水后进入色谱仪系统。

本实验的各实验温度的间隔约 10°C ,最低温度为 130°C 。在每一温度,采用三个不同的载气流速;在每一载气流速,采用 7—10 个不同的进样量,测定校正保留时间,然后用线性回归法求得零进样量、零流速下的校正保留摩尔数 N_0^c 。

结果与讨论

1. 根据式 (2), 由色谱实验数据计算了 ϕCH_3 -PSt 系统和 $n \text{C}_{10}^0$ -PSt 系统中 ϕCH_3 和 $n \text{C}_{10}^0$ 的 $\ln \gamma(0)$, $\ln \gamma(0)$ 和温度的关系表如图 1 和图 2。从图可见, $\ln \gamma(0)$ 的温度系数对于两个系统都是很小的。

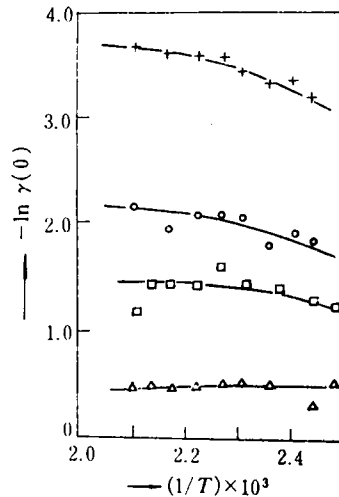
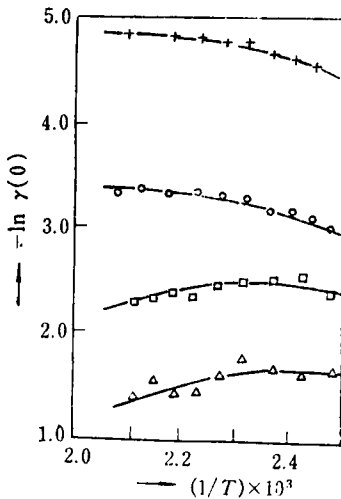


图 1 ϕCH_3 的活度系数与温度的关系 (+: 1号, O: 2号, □: 3号, Δ: 4号)

图 2 $n \text{C}_{10}^0$ 的活度系数和温度的关系 (+: 1号, O: 2号, □: 3号 Δ: 4号)

--- PAC/AS (94/6); — PAC

将我们所得的由 130°C 到 205°C 的全部实验数据分别地系统按下列关系进行线性回

归,

$$\ln \gamma(0) = a \ln Z + c \quad (8)$$

对于 $\phi \text{CH}_3\text{-PSt}$ 系统, 得到:

$$\ln \gamma(0) = -1.0505 \ln Z + 1.1031, \quad r = 0.9964 \quad (9)$$

对于 $n \text{C}_{10}\text{-PSt}$ 系统, 得到:

$$\ln \gamma(0) = -0.9761 \ln Z + 1.9631, \quad r = 0.9912 \quad (10)$$

从相关系数 r 可见, 回归公式与实验数据的相符程度是很好的。这两个线性回归公式中的常数 $a \approx -1$, 表明这两个系统都十分接近于无热溶液。

根据式 (2)、(4)、(8), 可得到:

$$(a + 1) \ln Z + c = \ln (W_s / M_e N_e^0) + \ln (P / p^0) + k(T) [P - p^0] \quad (11)$$

据此, 由系列样品确定常数 a 和 c 后, 即可用气相色谱法测定高聚物分子量。但是, 如果系统十分接近于无热溶剂, $a + 1 \approx 0$, 据此式测定分子量就会有相当大的误差。

2. 根据式 (5), 我们计算了 Flory-Huggins 相互作用参量, 图 3 表明 $\phi \text{CH}_3\text{-PSt}$ 系统在 160°C 至 201°C 时 χ 与温度的关系。由于实验误差或系统本身性质的原因, 160°C 以下温度的数据和 $n \text{C}_{10}\text{-PSt}$ 系统的数据虽大致表明了有如图 3 曲线的趋势, 但颇为零乱, 无法画出合适的曲线。

从图 3 可见, 各个分子量样品的 $\chi-1/T$ 曲线交于一点。显然, 在这个交点相应的温度条件下, 利用式 (5) 和 (6) 来求高聚物的分子量是不可能的。

根据式 (6), 将 170°C — 201°C 的 $\phi \text{CH}_3\text{-PSt}$ 系统的 χ 数据作线性回归, 得到:

$$1 + \chi = 4.857Z^{-1} + 0.7560 \quad (12)$$

这个回归公式的误差相当大, 表明为求得高聚物分子量, 式 (6) 的常数 a 和 b 须用同一温度的数据求得。

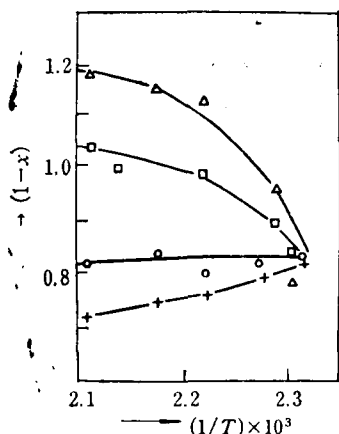


图 3 $\phi \text{CH}_3\text{-PSt}$ 系统在 170°C — 201°C 的 $\chi-1/T$ 曲线 (+: 1号, O: 2号, □: 3号, △: 4号)

参 考 文 献

- [1] Smilrod D. & Guillet J. E., *Macromolecules*, 1969, 2, 272.
- [2] 何曼君、张中权, 高分子通讯, 1980, (1), 55.
- [3] Patterson D., Tewari Y. B., Schreiber H. P. & Guillet J. E., *Macromolecules*, 1971, 4, 356.
- [4] 李佛华、何家骏, 高分子通讯, 1984, (2), 157.
- [5] Chueh C. F. & Ziegler W. T., *A. I. Ch. E. J.*, 1965, 11(3), 508.
- [6] 何家骏、李佛华、丁志峰, 兰州大学学报(自然科学版), 1984, 20(2), 62.

DETERMINATION OF ACTIVITY COEFFICIENTS OF TOLUENE AND *n*-DECANE AT INFINITE DILUTION IN POLYSTYRENE SOLUTIONS BY GAS CHROMATOGRAPHY METHOD

LI Fuhua, HE Jiajun,

WEN Xiaolin, LU Suhuan and PENG Yincheng

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou)

ABSTRACT

Activity coefficients of toluene and *n*-decane at infinite dilution in polystyrene solutions at 130°—200°C are determined by GC method. For both systems at 130°—201°C, the relation between $\gamma(0)$ and Z is: $\ln \gamma(0) = a \ln Z + c$, where $a \approx -1$. For ϕCH_3 -PSt system at 170°—201°C, we get: $1 + \chi = 4.857/Z + 0.7560$, where χ is the Flory-Huggins Parameter. The result shows that these two systems are nearly athermal solutions.

Key words GLPC Method, Poly-styrene Solution, Activity Coefficients