

气相渗透法中的溶质吸附效应*

王治流 梁高道 王振天 程镨时

(南京大学化学化工学院高分子科学与工程系 南京 210093)

摘 要 在气相渗透仪上,用四个低分子量有机化合物和五个已知平均分子量的窄分布聚苯乙烯低聚体,对 VPO 方法中的溶质吸附效应作了研究,提出了一种对吸附效应作改正的方法.所得结果表明,在扣除溶质吸附效应后,仪器常数 K 无分子量依赖性,提高了测定低分子量聚合物数均分子量的准确性.

关键词 气相渗透法,数均分子量,吸附效应,仪器常数

随着多种商品仪器的出现,作为测量有机化合物和低聚物分子量的 VPO 方法已经得到广泛的应用,然而实际应用这一方法时,常常遇到两个问题.第一,用常规处理方法得到的仪器常数显示有分子量依赖性,以致 VPO 测量结果的准确性受到怀疑;第二, VPO 测量信号的比浓值 $\Delta G/C$,即使在良溶剂中和较高温度下,也经常会随浓度 C 的增加而减小,这与稀溶液热力学理论的预计相违背.对于仪器常数的分子量依赖性,前人^[1~10]已经作了不少研究,但迄今为止还没有获得肯定的结果,而对于第二个令人困惑的问题,文献里还没有任何解释.作者等在前文中^[10]研究 VPO 仪器常数的分子量依赖性问题时,注意到两个明显的实验现象,1. VPO 信号 ΔG 达到定态所需要的时间 t_s 随试样分子量的增加而增长.2. 信号 ΔG 与浓度 C 有十分良好的线性依赖性,但外推到无限稀释时,存在一个不大的非零信号,原因不详.本工作对此作了进一步的研究,确认这些实验现象都是由于 VPO 的测量过程中,溶质分子在热敏电阻玻璃保护管外壁上吸附所造成的后果.在这一认识的基础上, VPO 方法中令人困惑的几个问题都得到了解决.

1 实验部分

1.1 仪器及实验条件

本实验使用的是德国 KNAUER 公司制造的气相渗透仪,桥电压灵敏度为 100%,衰减 1/4.所用溶剂为甲苯,测定温度为 333.2 K.

1.2 样品

本实验使用四种有机化合物:联苯甲酰(A.R.)正二十八烷(色谱纯)、正三十六烷(色谱纯)、八乙酰蔗糖(A.R.)及五种窄分布 PS 标样:PS-811、PS-1790(KNAUER Co.), PS-2900(南京大学), PS-5400、PS-16900(Toyo Soda Co.)作为样品,分子量范围是 $200 \sim 2.0 \times 10^4$.

1.3 实验步骤

先将样品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、

* 1995-11-02 收稿, 1996-05-08 修稿

2/3、1 的溶液, 分别用针筒抽取 0.5 ml 左右置于气相渗透仪中, 待恒温后在相同条件下, 每隔一分钟读取一次响应 G 值, 与纯溶剂的 G , 之差即为 ΔG .

2 结果与讨论

VPO 的常规测量方法, 首先在被溶剂蒸汽饱和的气化室中一对热敏电阻上各滴一滴纯溶剂, 测定达到稳定态时所需要的时间 t_{s_0} , 然后在其中一个热敏电阻上滴一滴已知浓度的试样溶液. 在达到 t_{s_0} 后读取温差信号 G , 并以差值作为该溶液的 VPO 温差实验值, 即

$$\Delta G = G - G_0 \quad (1)$$

前文^[10]已经注意到, 使用 KNAUER VPO 仪时, 温差信号达到稳定态所需时间 t_s 并非恒定值, 与试样的分子大小有关. 系统地测量分子量 200~20,000 试样溶液的 t_s 的实验结果列于表 1, 可见 t_s 随试样分子量的增大而增长. 当所用 KNAUER VPO 仪的一对热敏电阻上均滴一滴纯溶剂时, 在甲苯溶剂和测定温度下, 信号达到稳定态所需时间 t_{s_0} 均为 3~4 min. 显然这一时间间隔的长短取决于溶剂液滴与热敏电阻间的热传导速率. 热敏电阻的外面有一层玻璃保护套管, 它应是起主导作用的传热介质. 从而溶剂达到稳定态所需时间 t_{s_0} 可写成

$$t_{s_0} = l_0/kA \quad (2)$$

其中 l_0 是热传导介质(热敏电阻保护玻管)的厚度, A 是液滴与保护玻管的接触面积, k 是取决于热传导系数的比例常数.

Table 1 VPO data of various samples for determining instrumental constant

Samples	M or $\bar{M}_n$	t_s	$\Delta G(c)$ Linear regression analysis					Instrumental constant K	
			a	$d\Delta G/dc$	r	$k_{\text{true}}^a \cdot 10^{-3}$	$k_{\text{app}}^b \cdot 10^{-3}$		
Benzyl	210.22	5	1.14	24.22	0.99999	5.091	5.344		
Otacosane	394.77	5	1.39	12.786	0.99997	5.045	5.320		
Hexatriacontane	506.98	6	1.07	9.933	0.99995	5.034	5.464		
Sucrose octaacetate	678.6	6	1.44	7.433	0.999966	5.041	5.805		
PS-811	811	6	3.26	6.196	0.999909	5.021	5.656		
PS-1790	1790	7	1.01	2.582	0.998982	4.610	6.143		
PS-2900	2900	7	0.90	1.750	0.99996	5.228	5.783		
PS-5400	5400	8	1.60	0.919	0.996055	4.973	6.386		
PS-16900	16900	15	1.17	0.299	0.998488	5.053	11.910		

a. $K_{\text{true}} = (d\Delta G/dc) \cdot \bar{M}_n$; b. $K_{\text{app}} = (\Delta G/c)_{c \rightarrow 0} \cdot \bar{M}_n$

当一对热敏电阻中之一上的溶剂液滴被溶液滴所置换时, 温差信号达到稳定态所需时间 t_s 要大于纯溶剂所需时间 t_{s_0} . 一个可能的原因是热传导介质的厚度由于吸附了一层溶质分子而产生了变化. 这样溶液达到稳定态所需时间可写成

$$t_s = (l_0 + l)/kA = t_{s_0}[1 + l/l_0] \quad (3)$$

式中 l 是吸附溶质层的厚度. 显然, l 的大小取决于溶质的分子尺寸, 它应是溶质分子量的某种函数. 对高分子而言, 它的一维尺寸可以用末端距或回转半径来表征. 按高分子链

的构象理论^[11],它们均应与分子量的平方根成正比,即

$$l \propto M^{1/2} \tag{4}$$

这样式(3)可改写为

$$t_s = t_{s_0} + \text{const} \cdot M^{1/2} \tag{5}$$

其中的常数项与 t_{s_0} , l_0 和构象尺寸的比例系数有关.

按照式(5)预计,在溶质吸附的理论模式下, t_s 与分子量的平方根间有线性的依赖关系.从表 1 t_s 的实验数据对 $M^{1/2}$ 所作的图如图 1,线性良好, $M \rightarrow 0$ 时的外推值为 3.5 分,与纯溶剂 t_{s_0} 的实际观测结果一致.这一结果说明,温差信号达到稳态所需时间的增长是由于溶质吸附的判断是合理、可信的.

基于这一认识, VPO 测量过程中异常现象的困扰就迎刃而解.前文^[10]已经提到,稳态温差信号 ΔG 与浓度 C 两者间有十分良好的线性依赖关系,但是并不通过原点,外推到 $C \rightarrow 0$ 时,存在一个不大但非零的温差信号 a ,即实验的温差信号与浓度间具有

$$\Delta G = a + (d\Delta G/dC) \cdot C \tag{6}$$

的实际关系.本工作重复进行研究的结果如图 2 所示,用线性回归分析方法得到的 a , $d\Delta G/dC$ 和线性相关系数 r 均列于表 1 中,完全复现了这一实验现象.

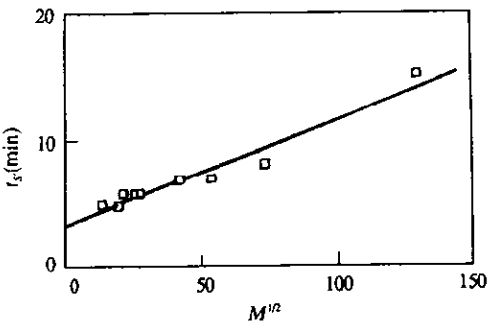


Fig.1 Dependence of t_s on the molecular weight of samples

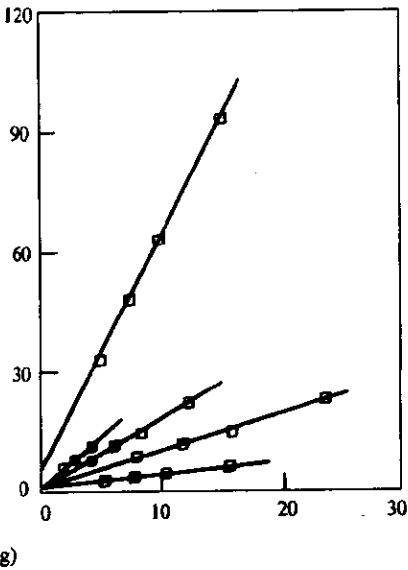
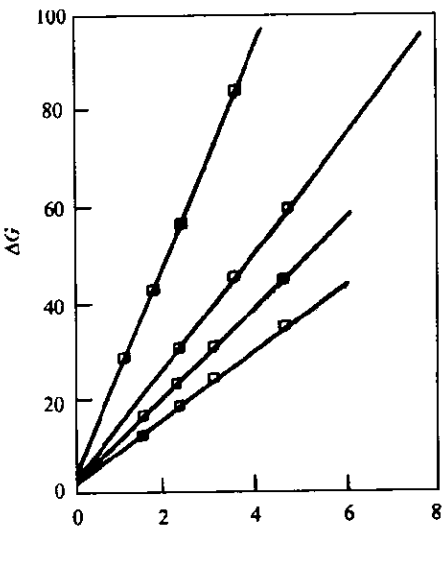


Fig.2 Plot of ΔG versus C of various organic compounds(Left) and polystyrene samples(Right)

非零截距 a 的出现, 意味着测量过程中存在一个引起系统误差的因素. 溶质吸附的假说可以圆满解释它的来源. 当热敏电阻一旦被溶液滴所包围, 其保护玻管外壁上的吸附溶质分子层迅速达到饱和, 导致热传导速率产生变化, 与纯溶剂相比两者并不等同所造成的. 因此 a 的存在可以断定是溶质吸附效应的反映. 当试样溶液的 VPO 信号测量完毕后, 一对热敏电阻上重新滴纯溶剂, 必须经过长时间的充分洗涤后, 其仪器零点 G_0 才能回复到实验开始的首测结果. 这一事实也是吸附假说的有力证据.

另一方面, 所有试样 ΔG 的浓度依赖性除了都有接近理想的线性依赖性外, 它们的斜率 $d\Delta G/dC$ 与分子量和试样的已知数均分子量之间存在严格的反比关系, 如图 3 所示. 此现象指示 $d\Delta G/dC$ 与 M 或 $\bar{M}_n$ 的乘积是一个恒定的常数, 不再依赖于分子量, 可视作为真实的仪器常数, 即

$$K_{\text{真实}} = M \cdot (d\Delta G/dC) \quad (7)$$

表 1 列出了按式(7)计算的各个试样的 $K_{\text{真实}}$, 其平均值 5012 ± 97 . 图 3 上画出了按此值的计算线与实验点相比几无差别.

按 VPO 实验数据的常规处理方法, 先以 $\Delta G/C$ 对 C 作图, 外推到 $C \rightarrow 0$ 得

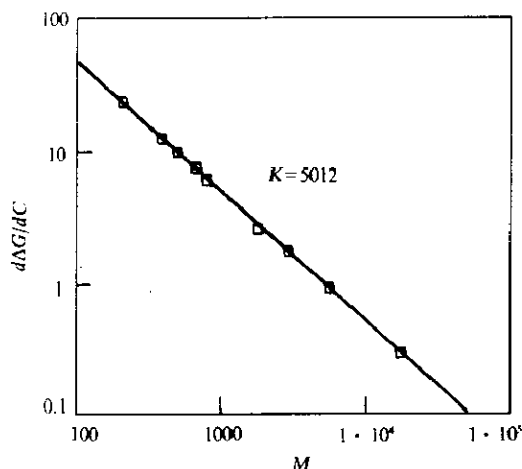


Fig. 3 Dependence of the slope of VPO signal-concentration plot on the molecular weight of samples

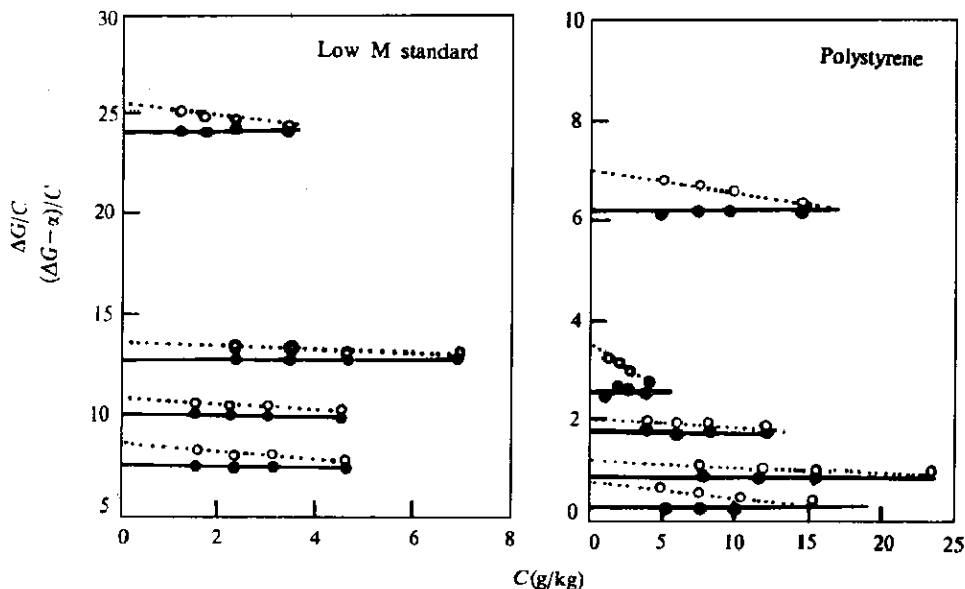


Fig. 4 Corrected and noncorrected $\Delta G/C$ versus C plots for low molecular weight standards (left) and polystyrene samples (right)

$(\Delta G/C)_{C \rightarrow 0}$, 再从

$$(\Delta G/C)_{C \rightarrow 0} = K/\bar{M}_n \quad (8)$$

计算得到仪器常数 K 或试样的分子量 $\bar{M}_n$. 从式(6)和式(7)可知, 它包含了溶质吸附引起的系统误差, 按式(8)计算的仪器常数只是一种表观值. 对此系统误差作校正, 仅需将实验的 ΔG 再扣除非零的吸附因子 a , 此时式(8)成为

$$(\Delta G - a/C)_{C \rightarrow 0} = K_{\text{真实}}/\bar{M}_n \quad (9)$$

它与式(7)相当, 其中的吸附校正因子 a

$$a = \lim_{C \rightarrow 0} \Delta G \quad (10)$$

可事先以 ΔG 对 C 外推到 $C \rightarrow 0$ 处而求得.

各个测定试样的比浓温差信号对浓度所作的图如图 4. 从图中可以看到, 实验数据经过吸附误差校正后的行为与未经校正的表现行为有很大的不同. 经过校正后, 各个试样的比浓温差都几无浓度依赖性, 显现了理想稀溶液性质的行为. 而此恒定的比浓温差也就是表 1 中所列的 $d\Delta G/dC$ 值. 相反地, 按未经校正的式(1)计算得的 $\Delta G/C$ 对 C 所作的图都具有负的斜率, 显示在温度较高的良溶剂中, 第二维里系数小于零, 它既违背了溶液理论的预计, 又和其它溶液性质如渗透压、光散射等的测量结果不同. 另一方面, 从外推值 $(\Delta G/C)_{C \rightarrow 0}$, 按式(8)计算

的仪器常数 K 具有明显的分子量依赖性. 即使对低分子量的有机化合物标样而言, 也不例外, 如表 1 和图 5 所示. 从前面的讨论, 可以断定, 这些都是溶质吸附效应引起的假象. 这类假象可以通过扣除吸附校正因子 a 来消除(式 10). 作者等相信, 对 VPO 处理中溶质吸附效应的阐明, 对 VPO 处理准确度、可测分子量上限的提高以及利用 VPO 研究高分子的溶液热力学性质等方面将会有很大的帮助.

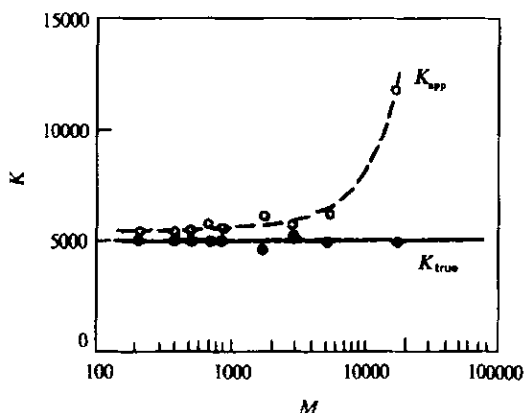


Fig. 5 Dependency of instrumental constant on molecular weight

REFERENCES

- 1 GAO Yushu(高玉书), LIU Yong(刘勇), LIU Yueping(刘月平). Polymer Communications(高分子通讯), 1980, (2):112~117
- 2 LIU Pengsheng(刘鹏生). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1988, (1):35~38
- 3 PAN Yusheng(潘雨生). Polymer Communications(高分子通讯), 1981, (2):158~160
- 4 Kenji Kamide, Masahiko. Polymer Chemistry (in Japanese), 1967, 24:751~768
- 5 Brezinski j, Glowala H, Konas-Calka A. Europ Polym J, 1973, 9:1251~1253
- 6 Bersted B H. J Appl Polym Sci, 1973, 17:1415~1430
- 7 Bersted B H. J Appl Polym Sci, 1974, 18:2399~2406
- 8 Mirris C E M. J Polym Sci Symp, 1976, 55:11~16
- 9 Morris C E M. J Appl Polym Sci, 1977, 21:435~448
- 10 ZHU Jin(朱进), WANG Zhiliu(王治流), WANG Zhentian(王振天), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (4):405~409
- 11 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ Press, Ithaca, 1953

THE EFFECT OF SOLUTE ADSORPTION ON VAPOR PRESSURE OSMOMETRY MEASUREMENT

WANG Zhiliu, Liang Gaodao, WANG Zhentian, CHENG Rongshi

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

Abstract Effect of solute adsorption on vapor pressure osmometry measurment was studied by four low molecular weight organic compounds and five narrow MWD oligomeric polystyrene samples with known average molecular weight in Knauer VPO apparatus. Correction factor for solute adsorption was proposed, which leads to that the instrumental constant K does not depend upon the molecular weight of the solute. The accuracy of measuring number average molecular weight of low molecular weight polymer was improved.

Key words Vapor pressure osmometry, Number average molecular weight, Instrumental constant, Adsorption effect