

高
分
子
译
丛

高聚物的分子量测定

复旦大学化学系高分子化学教研组编

上海市科学技术编译馆

高 分 子 译 丛

高聚物的分子量测定

复旦大学化学系高分子化学教研组编

*

上海市科学技术翻译馆出版

(上海南昌路59号)

上海新华印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/32 印张 7 24/32 字数 250,000

1965年12月第1版 1965年12月第1次印刷

印数 1—3,000

编号 15·344 定价(科七) 1.10元

目 录

聚合物的柱上分級	(1)
凝胶渗透层析	
測定高聚物分子量分布的新方法	(22)
粘度法測定高聚物的分子量	(31)
一点法測定特性粘数	(89)
附表:高聚物的特性粘数-分子量关系 $[\eta] = KM^a$ 参数表	(93)
測量渗透压用的半透膜	(119)
渗透压測定的快速动态方法	(137)
光散射——研究聚合物的方法	(149)
等折射和等比重溶剂	(226)

聚合物的柱上分級

R. M. Screation

導 論

由于聚合反应的条件、加工过程中的降解,以及混合等因素,在聚合物样品中各个分子的大小有很大的差别。样品的分子量分布能影响它的物理性质,特别是流动性^[1~6]。因此,高分子科学家非常注意聚合物分级的問題。但在过去,聚合物分级的方法太費时间,常常不值得去作。

分级方面最近有三篇关于聚合物分子量分级方法的总结^[7~9]。在Hall^[7]提到的十五种方法中,本文只討論两种:柱上淋洗和具有温度梯度的柱上淋洗。这两种方法基本上是分步溶解的方法。第一种是一级萃取,第二种是多级萃取,在柱中重复地进行沉淀和溶解。这两种方法因为容易自动化,已証明非常有用,特别是对于聚烯烴方面。本文中將着重說明聚乙烴的分级,但也将叙述其他聚合物作为参考,另外还附有一节結構分级。

分子量分级

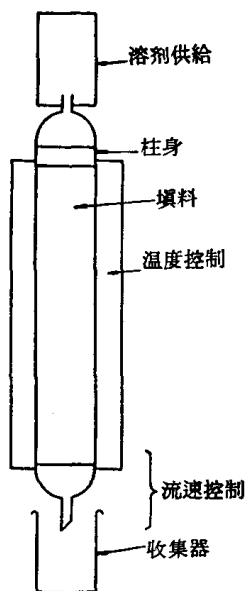
历史回顾 最初的柱上分级試驗是基于經典的吸附和淋洗的色层技术。第一步是用活性物质把聚合物从溶液中吸附出来,接着用同样的或其他溶剂淋洗。我們希望这两步中的一步或整个两步是分子量的函数。的确,按分子量的分级是会有一些,但效率很低^[10,11]。

Desreux^[12,13]首先应用惰性载体,这是目前柱上分级方法的开始。他应用两种淋洗的方法——第一种是在恒温,逐漸增加溶剂的溶解能力;第二种是恒定溶剂組成,逐漸提高温度。第一种方法类似于Fuchs^[16~18]的薄膜萃取技术,这是把聚合物涂在金属片上成为薄膜,然后用溶解能力逐漸增加的一系列溶剂萃取。在第二种方法中,如果温度低于聚合物的熔点,則是結構分级,將在后面討論。

Baker 和 Williams^[14] 首先应用具有温度梯度的淋洗方法。在理論上,由于有温度梯度,这一过程将是多次沉淀和萃取的体系。虽然他們称这个过程为結晶色层,但因为沒有結晶产生,故称为沉淀色层^[15]較好。

这些柱上淋洗方法的优点是它們的快速和方便,因为容易自动化,可以得出无数的級份。实际所需要的分离時間在 1~80 小时之間,一般在 20 小时左右。在这時間內設備不需要照顾,这比其他方法为优。柱上分級方法主要的缺点是后面的級份的分子量不如用沉淀技术所得到的高,并且具有“倒級份”的傾向。倒級份是后面級份的分子量反而降低,許多工作者报道过这种现象,并归之于不同的原因。引起倒級份的某些因素将在以后进一步討論。

仪器的說明 各种仪器在細節上有不少差別,但主要可分为 6 个部分 (a)柱身, (b)温度控制系统, (c)填料, (d)流速控制器, (e)溶剂供給系統, (f)收集系統。这些部分的簡图见图 1。



柱身 多数的柱是用玻璃做的,亦有人用鋁^[19]甚至鍍金的銅管^[20]来做。它們的体积从 1 毫升吸量管^[15]起,到长逾 1 米、直径达 8 厘米^[21]。更大的直径一般不用,因为有沟流和非均匀流动的可能。最近 Cantow、Porter 和 Johnson^[19]报告了一个变通的方法,即用 6 个 2.5 厘米直径的管子并联,但用同一进料系統和同一收集器。

温度控制系统 温度控制系统有几种类型,随需要的是恒温或有温度梯度而有不同。假如需要恒温,可以用金属块^[22]、蒸汽夹套^[23]或液体循环夹套^[13]。当需要有温度梯度时,可以用带有适当的加热器、控制器并在出口处有冷却盘管的金属块^[14]。

图 1 分級柱的簡图 Krigbaum 和 Kurz^[24] 在玻璃柱周圍繞上加熱絲,但在上端繞得較多以得到綫性梯度。

如要新建一个柱,可以用在两端都有控制器的金属块。这种方式碎裂的危險較小,使用也較灵活,在需要时即可应用温度梯度。假如要用选择沉

积法,只要逐漸降低加热器的位置就可以在柱內直接进行。

填料 填料通常是玻璃珠或玻璃砂。珠的直径在 100 微米左右。

一般认为多数填料物质是惰性的,也就是說,它們不从溶液中特殊地吸附聚合物。但是 Krigbaum 和 Kurz^[24] 认为聚苯乙烯被玻璃砂吸附較多, Schneider、Loconti 和 Holmes^[25] 在玻璃珠上对于聚苯乙烯得到同样的結論。

在有些情况下要用特殊的填料:例如 Natta^[26,27] 应用一种高分子量、高密度聚丙烯作为一种活性载体来分离立体异构的聚丙烯。Hulme 和 McLeod^[28] 为了降低填料的活性,首先把高分子量聚丁二烯涂在填料上,来作順-聚丁二烯的分級。

流速控制器 液体通过柱身的流动速率,它控制着分級效率,取决于聚合物的装填、填料物质、溶剂、压力、支持填料的板的孔和出口大小等因素。在 Baker 和 Williams 最初所用的仪器中,柱的末端以毛细管^[14]来控制流速。Guillet、Combs、Slonaker 和 Coover^[29] 成功地应用了这种控制器(連同加热器)。有人用針形閥^[20,22]、氮气回压^[23,24]或氮气压^[30]来控制流速。在某些較精密的仪器中,应用低流量泵^[19]。也有人应用倒流^[31~34],因为控制比較方便。这一体系的其他优点是沟流較少,不会堵塞出口和带走較少的蒸汽。

溶剂供給系統 溶剂可以用断續的或連續的方式供給。在断續操作中,淋洗液是在柱外把小量的溶剂和非溶剂分批混合而成。第一批(淋洗液溶解能力最低)在适当預热^[35]后通过柱身,直到不再溶解聚合物。然后用溶解能力較高的淋洗液。各批淋洗液的体积决定于柱的滯留量和聚合物溶于各淋洗液中的量。

断續的原料供給系統可用連續系統代替,它自动地把溶剂和非溶剂混合在一起,并連續地輸送給柱。儲液器的体积和形状以及連接管的位置决定溶剂梯度的形式^[36]。

收集系統 从柱中出来的聚合物溶液可以直接流到人工調換的烧杯內,或更好用按体积的或按時間的分部收集器。在收集阶段需克服的主要困难是聚合物在柱的末端发生沉淀。防止聚合物沉淀有好几种方法,最簡單的方法之一是应用末端加热器^[29]。有人曾用加热的 Soxhlet 虹吸管直

接連于柱的末端^[14]。虹吸管内气体用純溶剂飽和以減少蒸发，分部收集器的轉盘用虹吸系統內的浮子来推动。Francis、Cooke 和 Elliott^[23] 应用分部体系，把通过柱的滤板的溶液直接收集起来。他們的收集容器用柱的蒸汽夹套延伸出来加热。Hall 描述了一种类似的裝置^[7]。向上淋洗的收集較易，但需要加入稀释剂以防止級份由于中断而互相混合^[34]。

分級的條件

如以前所提到的，沒有溫度梯度的淋洗过程是一个一級的過程，其中聚合物的某一分子量分配在固定凝胶相（聚合物在溶剂-非溶剂混合物內溶胀）与流动稀溶液之間。这一方法能否成功取决于胶和溶液能否达到平衡。假如低分子量物质萃取得不够快，它将留下来而使以后級份的分布变宽。因此在实验的后部将产生倒級份。在溫度梯度的过程中，第一步仍是萃取，在以后再是沉淀和再溶解。如要达到平衡，必須滿足下列要求：沒有沟流，易于接触到聚合物，足够的時間和适当的溶剂梯度和体积。

柱和载体粒子的体积必須很小，使无局部的不規則流动（沟流）出现。必須注意进入系統的溶剂不帶有空气，这在向上淋洗的仪器非常重要^[33]。

沉积在柱內的聚合物必須都能和液体接触到。已經有很多沉积的方法，它們是：

(1) 蒸发溶剂，使聚合物涂在载体上，这是 Baker 和 Williams 最初所用的方法^[14]，如聚合物易于成膜，这是很好的方法。涂好的载体可以磨碎并篩过以保証无块状物存在^[20]。

(2) 降低溫度至溶解溫度以下，使聚合物沉淀在填料上。这种方法广泛地应用于聚烯烴，如聚乙烯^[29]、聚丙烯^[38]和許多共聚物^[32]。沉淀能直接在柱中进行，或可把聚合物的浆和填料物质轉移到柱中^[29]。

很多工作者^[31, 35, 40]都指出聚合物有选择沉积的必要性。选择沉积是在填料存在时，慢慢地降低聚合物溶液的溫度而进行的。其理論是，分子量較高的物质先涂在载体上，当溫度进一步降低时，分子量較低的物质接着沉淀出来。这是 Kenyon 和 Salyer^[35]提出的模型，無疑是太簡化了，因为在大多数情況下，填料粒子的中間連着聚合物，而呈哑鈴的形式。

(3) 有时把磨得很細的聚合物和载体混合^[7, 41]，粒子的大小很为重要。

作者找出,先把聚合物溶解于萘等物质中,冷却固化后磨碎,可得很細的物质,易于被溶剂浸透,此法将在“聚乙烯分級較好的方法”中 b 部分說明。

因为結晶度显著地影响溶剂对聚合物的作用,分級应在聚合物熔点以上的温度进行。

聚合物全部的萃取必須要有足够的时间。Guillet 等^[29]从恒負荷下流速影响的数据指出,这一因素对低密度聚乙烯的重要性。用較慢的淋洗速率以消除倒級份也有报告,例如丁二烯聚合物^[42]、聚乙烯和聚丙烯^[34]、聚甲基丙烯酸甲酯^[33,37]和一般的聚合物^[35]。

溶剂梯度以及溶剂体积对聚合物的重量比是非常重要的,它們决定分級的成敗^[22]。Caplan^[15]指出了在連續分級时梯度的形式的重要性。从理論角度,对沉淀色层,他认为对非常宽的分子量分布,指数梯度較好,而对于較窄的分布,恒定的或綫性梯度較好。根据作者对高密度聚乙烯的分級經驗,綫性溶剂最为优越。在图 2 作出了比較,即在同样情况下,除了溶剂梯度不同外,把两个級份的結果作图。Guillet 等应用色层方法,在低密度聚乙烯观察到有相同的情况^[29]。

在淋洗液內聚合物的浓度也非常重要。Pepper 和 Rutherford^[22]指出:低分子量聚苯乙烯在淋洗液內最大浓度必須小于 0.5% (重量/体积)。Schneider、Loconti 和 Holmes^[23]把这一观点推論到較高的分子量,并断定級份的分子量和浓度是控制因素。对于聚丁二烯 Hulme 和 McLeod^[28]提出最高极限为 0.3%;对于聚乙烯,Guillet 給出最大值为 0.1%^[29]。在我們的工作中,我們发现虽然高于 0.1% 浓度也能应用,但浓度小于 0.2% 将更好些。在分級过程中聚合物浓度会有改变,其平均值一般远远低于最高值,最高值往往在相当高的分子量时出现。在图 3 中給出了高密度聚乙烯在典型浓度的情况。

Cooper、Vaughan 和 Yardley^[43]最近描述了某些实验,其目的在于測定聚丁二烯色层分級中引起“倒級份”的因素。初步的实验指出:当淋洗分級达到特性粘数为 2.1 时就出现倒級份。在此时他們停止实验,并考察在柱中聚合物的分布,发现分子量的次序是顛倒的;也就是在接近出口处,特性粘数为 2.1,而在頂部粘度仅为 1.0。他們认为是由于溶剂能力增加得太快,使低分子量物质倒扩散的結果。他們作出結論,认为在柱上分級时,

适当的溶剂梯度是最重要的因素。

聚合物的用量，因为它影响浓度，是极为重要的。在图 4 给出了用 2 克和 10 克高密度聚乙烯样品时我们分级的数据。虽然原来聚合物的对数粘数——1.4——很低，在 10 克样品曲线的最后 10% 处能看到倒级份，在 60% 处可看到有微小的偏差。用 30 克样品时由于柱的堵塞而试验失败；最大的对数粘数为 3.2。

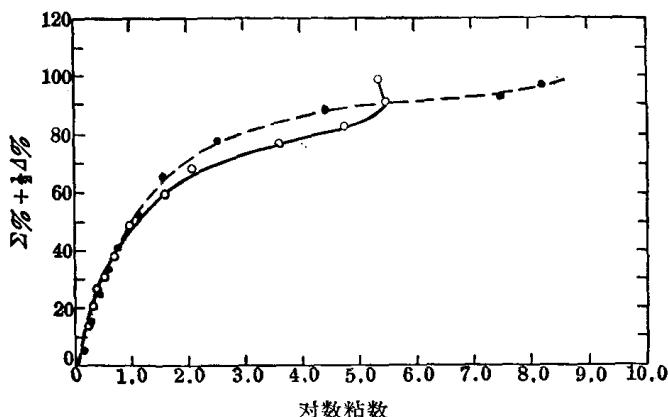


图 2 溶剂梯度对分级的影响

○ 指数 ● 线性

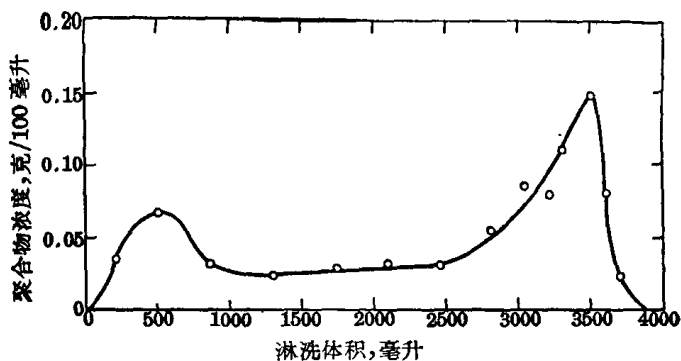


图 3 在不同淋洗体积时聚合物的浓度 (高密度聚乙烯)

溶剂: 60% 十氢萘, 40% 丁基溶纤剂; 非溶剂: 30% 十氢萘, 70% 丁基溶纤剂; 线性溶剂梯度

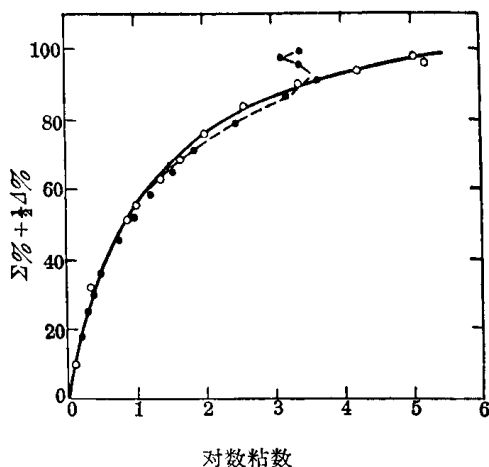


图4 样品用量对分级的影响

○ 2克 ● 10克

表1给出了各个作者对聚烯烃类分级所用技术的总结,以说明讨论过的各个因素的重要性。特别重要的是温度(在溶剂存在下它高于聚合物结晶熔点)和在淋洗液中聚合物的低平均浓度。淋洗时间可从1.3到80小时, Pegorara^[50]用了极短的时间,他提出要防止聚丙烯的降解是必要的,降解可能是倒级份的原因。而在另一方面 Horowitz^[34]认为为了有效的分级,长的淋洗时间是必要的。

降解反应会导致高级份的分子量降低(它们在高温的时间最长,因此产生倒级份)。最近的事实说明似乎降解反应不是倒级份的主要原因^[30,40]。一些稳定剂如 Ionol (紫罗酮基)和苯基-β-萘胺在足够高的浓度(0.05~0.5%)一般能阻止降解。有时氮气保护是有用的。降解反应的出现能用 Phillipoff's 规则来校对,即:

$$[\eta]_s = \sum w_i [\eta]_i$$

此处 $[\eta]_s$ 是原来样品的特性粘数, $[\eta]_i$ 是第*i*个重量级份 w_i 的特性粘数。假如 $[\eta]_s$ 比总和大,表示有降解反应出现。

表1 聚烯烃

作 者	聚 合 物	装 料 (克)	溶 剂	非 溶 剂
Davis, Tobias ^[44]	全同立构聚丙烯	0.5	邻二氯苯	丁基二乙二醇醚
Guillet ^[39]	全同立构聚丙烯	1.0~1.5	70/30四氢萘-丁 基二乙二醇醚	90/10 丁基二乙 二醇醚-四氢萘
	线形或分枝聚丙烯	2.0~3.0	四氢萘	丁基溶剂剂
Kenyon, Salzer ^[35]	分 枝 聚 乙 烯	1.2	二甲苯	乙基溶剂剂
Wijga ^[38]	全同立构聚丙烯	1.0	50%丁基二乙二醇醚, 50%煤油	丁基二乙二醇醚
Mendelson ^[40]	全同立构聚丙烯	1.0	邻二氯苯四氢萘	甲基二乙二醇醚 邻苯二甲酸二甲 酯
Shyluk ^[31]	全同立构聚丙烯	1.2	石油馏份	10%乙二醇于2- 丁氧基乙醇中
	无规立构聚丙烯	—	二甲苯	甲 醇
Pegoraro ^[30]	全同立构聚丙烯	0.8	四氢萘	乙基二乙二醇醚
Hall ^[7]	线 形 聚 乙 烯	1.2	四氢萘	丁基溶剂剂
Francis, Co- ke, Elliott ^[23]	线 形 聚 乙 烯	1.2	二甲苯	丁基溶剂剂
Henry ^[21]	线 形 聚 乙 烯	50	二甲苯	溶剂剂
Horowitz ^[34]	线 形 聚 乙 烯	—	—	—
	全同立构聚乙烯	—	—	—
Phillips, Carrick ^[32]	丙烯-乙烯 共聚 物	2	二甲苯	溶剂剂
Screaton	线 形 聚 乙 烯	2.0	45%丁基溶剂剂, 55%十氢萘	70%丁基溶剂剂, 30%十氢萘

的分級数据

温 度 (°C)	溶剂梯度 或間断	溶剂体积 (毫升)	平均浓度重量% (重量/体积)	淋洗时间 (小时)	填 料
170	間 断	2500~4000	0.012~0.02	4~7	沙
180~140	綫 性	4000	0.025~0.038	20	玻璃小球
160~110	綫 性	4000	0.050~0.075	20	玻璃
127	間 断	1800	0.067	—	沙
150	指 数	—	—	—	火砖粉
168~178	間 断	5400	0.018	5	—
156	間 断	2500	0.050	6	沙
56	間 断	—	—	—	沙
178	間 断	900	0.090	1.3	C-岩
140	間 断	2000	0.060	8	小 珠
127	間 断	1800	0.067	8	沙
127	間 断	12000	0.42	—	C-岩
—	指 数	—	—	80	玻 璃
165	—	—	—	80	小 珠
100	間 断	6000	0.033	20	沙
140	綫 性	5000	0.040	16	小 珠

分級效率的檢驗

不存在倒級份 應該沒有倒級份或分子量顛倒的情況，除非在個別的情況，由於結構的差別才會出現。例如在某些情況下，聚丙烯分級有倒級份，此時高分子量的立體異構或無規立構級份比低分子量的全同立構先溶解。

級份的重分級 通常在制取第一個級份時需要“淨化”的過程。其分子量可以用合適的粘度-分子量關係式計算。Henry^[21]把他的聚乙烯級份中一個級份重分級，得出重均分子量對數均分子量之比($\bar{M}_w/\bar{M}_n$)為1.05，這是完全在作分布曲線所需要的許可範圍1.10之內^[45]。把兩個級份混合後重分級也得出很低的比例(小於1.05)。Guillet等^[29]對於高密度聚乙烯級份($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.04$)報告了類似的結果。

用標準技術測定某一樣品的 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n$ 這一方法並不好，因為用光散射測定 $\bar{M}_w$ 和用滲透壓或用沸點升高法測定 $\bar{M}_n$ 時其誤差太大，即在±10%，因此只能估計一下級份是否分清。

對整個樣品測定 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n$ 從分布曲線估計 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n$ 有幾種圖解方法^[23,39]。這些方法都需要直接或間接測定每一級份的分子量，因此會有一定的誤差，特別是對最高分子量和最低的分子量。把分布曲線上端外推到100%可能是最大的誤差來源。這些 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n$ 的值可以和用直接法如光散射或滲透壓得到的值相比。

低密度聚乙烯在某些情況下，由於分子量很高的凝膠或交聯物質的存在使光散射測定的重均分子量很高。但用分級法就不會出現^[29]。

和其他分級方法的比較 由於其他分級方法的可靠性值得懷疑，因此這個試驗方法也難於說明問題。對於同一類型的高密度聚乙烯 Guillet 作了比較^[39]，對於聚丙烯 Davis 和 Tobias^[44] 用三種方法進行分級(柱上分級，分步凝聚和凝聚萃取)。Hall^[7] 指出對於低分子量聚苯乙烯，用沉澱法和 Fuchs 的薄膜-萃取方法與用梯度淋洗法得到相似的結果。

Guillet 等^[39]發表了用色層分析法對低密度聚乙烯得到的分級寬度的數據。他們用超离心机研究了同一樣品各級份的 Schlieren* 圖形。這些級

* Schlieren 圖形是測定不均勻性得到的光學圖形——譯者注

份在特性粘数为 1.05 附近是十分狭的,当特性粘数增加时级份变宽。变宽有一外伸的边缘,这归结于有少量很大或高度枝化分子的存在。

色层和淋洗技术的比较

因为过程中有重复的沉淀和溶解,色层分析方法应比淋洗方法效率更高。然而可能由于实验是在不同的条件下进行的,实验证明还不够具体。

Guillet 等^[29]指出,温度梯度法对于低密度聚乙烯是很好的方法。他们的理由是基于二个因素:(a)没有温度梯度时有倒级份,(b)超离心的数据。温度梯度样品的 Schlieren 图形比用 Desreux 方法所得的窄得多。Schneider 等^[25]对于高分子量聚苯乙烯作了温度梯度方法和淋洗方法的比较,认为温度梯度法虽然优越,但不如期望那么优越。淋洗方法可以调整到得出相比的级份。Hall^[7]断定温度梯度对于较低分子量的聚苯乙烯并不需要。Horowitz 最近报告在某些情况下温度梯度导致倒级份^[34]。

在我们的经验中,对于线型聚乙烯和共聚物,温度梯度不如装填技术,溶剂体积和梯度那么重要。我们感到梯度的低温度方面必须高于结晶熔点(当无溶剂存在时,聚乙烯是 138°C),因此梯度的高温方面将变得太高,导致不稳定聚合物的降解。假如温度梯度没有优点,降解的危险会妨碍它的使用。

聚乙烯分级的较好的方法

应用这个方法我们已成功地把不同方法制备的聚乙烯进行分级。沉积技术(把聚合物的苯溶液研磨)已经证明优于其他的沉积技术,它的优点在于:

(1) 沉积迅速 全部沉积需 2 到 3 小时,以后可以立刻开始分级,因此一次实验从白天开始,过夜,在第三天可以计算结果。

(2) 倒级份少 应用这个沉积技术比以前所用其他方法发现较少的倒级份^[23,31,39]。特别对窄分布的高分子量聚乙烯是如此。

(3) 降解机会较少 在熔融苯中溶解聚合物比在十氢苯或四氢化萘内溶解所需时间少,冷却速率并不这么重要。例如,试图通过缓慢冷却的方法在柱上沉淀,我们发现高分子量聚合物的浓溶液太粘,把它们引入柱内是非

常的慢,这种长时间的加热常常导致不稳定聚合物的降解。

仪器的说明 柱身是4厘米直径125厘米长的硬玻璃管,下端烧接一个烧结玻璃滤板(中等孔径)。在滤板下把柱拉尖如图5所示。尖端外面是用调压变压器控制的加热器。如把尖端尾部的1/2吋更拉细成滴定管口的形式,则将工作得更好些,聚合物阻塞的机会较少。

在柱的顶部接一个45/50阴磨砂玻璃接头。接头仅伸到加热夹套之上,如图5a所示。加热夹套由3吋铝管做成,内径为1⁵/₁₆吋。用四氟乙烯塞子塞进管的下端,作为柱的支体。在铝管的顶部和底部的加热区用25呎22号镍铬丝做成。整个管子用2吋Suprex绝缘材料绝缘。两端都挖热电偶的孔,热电偶接到控制器上。因此这系统可以应用均匀的温度分布或者有温度梯度。

如图5b和5c所示,用两只3升烧瓶,可以得到线性或指数溶剂梯度。

实验方法 称出2克聚合物,溶解在100克熔融萘中,其中含有0.2克苯基-β-萘胺作为稳定剂。当聚合物完全溶解后,把溶液倾在铝板上,溶液就很快地冷冻。烧杯用另外25克萘漂洗。当完全硬化后,固化的萘“溶液”用研钵磨碎至通过20筛孔,磨碎的萘与1200克微米小珠混和(直径为100微米)。

用水冻-干燥法以及在混和前用溶剂(如丙酮)洗去萘,在初步试验中证明没有好处。所收集到的聚乙烯的体积几乎和原来的萘相等。

把萘-聚合物-小珠混合物一面摇动,一面倾入柱内,柱中先已放入300克洗净小珠。在混合物上面再放入约250克洁净小珠和一块玻璃毛以防止小珠在实验过程中搅动。

把柱放入铝质夹套内,装上溶剂贮器,用四氟乙烯填圈以防止渗漏。当活塞A关闭时,把1升丁基溶剂倾入非溶剂贮器。在柱的尖端抽空。当引入约50毫升液体后,不再抽空,接上收集器把非溶剂混合物(800毫升十氢萘和2000毫升丁基溶剂)倾入非溶剂贮器,然后开动加热器和搅拌器。在加热阶段大部分萘已经溶出,而聚合物很少或没有溶解。分部收集器中的计时器拨至每个100毫升烧杯收集60~70毫升。流速为350毫升/小时左右。

溶剂混合物(1100毫升十氢萘,900毫升丁基溶剂)放于溶剂贮器,

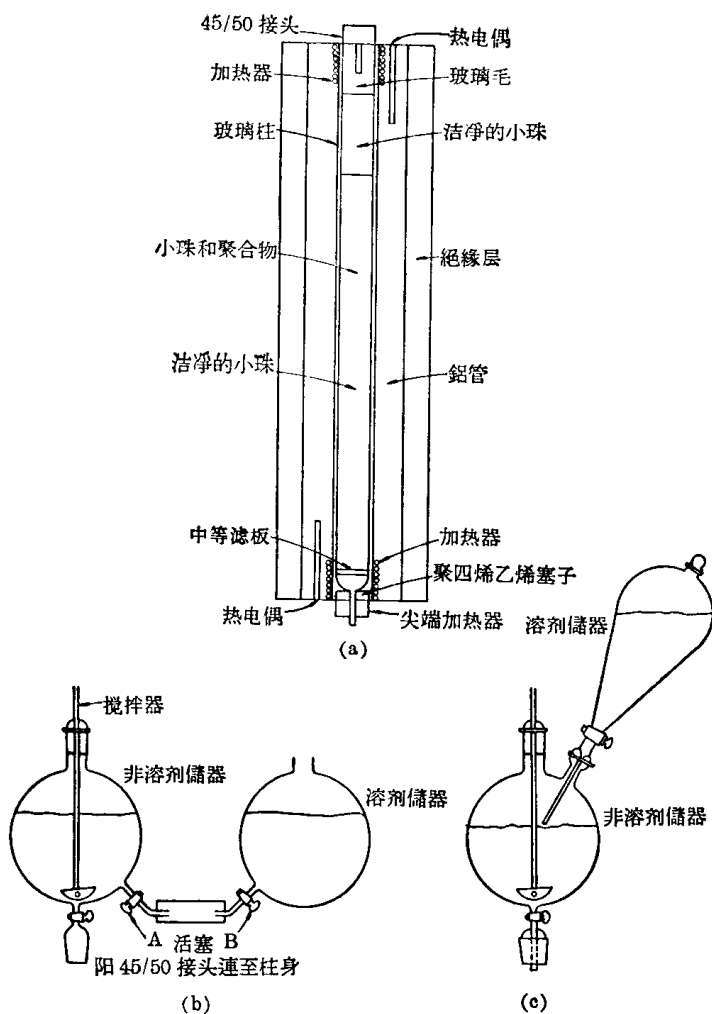


图 5 柱身的結構: (a)示意图; (b)綫性溶剂压头;
(c)指数溶剂压头

当二个貯器中的液面相同时，开启二个连接活塞A和B。分级可連續进行至过夜，只要不时更换收集器中的烧杯。

在实验过程中，淋洗液的粘度增加，流速慢慢地减低。这种减低是有利的，因为高分子量的級份和淋洗液有較多的时间去达到平衡。收集了近100只烧杯，在最后10只烧杯中不含有聚合物。

当实验完成时，关掉加热器，在底部的尖端抽空，以除去残留的液体。当柱冷却后，抽过1升丙酮，然后柱在真空下干燥过夜以除去最后的微量溶剂，即可准备再用。

合并烧杯內的溶液得到20个級份左右。对于最有趣的部分（例如在分子量的一端）合并到回收的聚合物，約在30毫克左右。对于其他部分，級份可以大到150毫克。假如在分布曲綫上有屈折点的可能性，可以取40个級份。

把两倍体积的丙酮加到合并的級份中，靜置后，样品在已称量的燒結玻璃（中等孔径）坩埚过滤，并用丙酮充分洗滌以除去稳定剂。坩埚在真空烘箱（压力小于1毫米，温度80°C）干燥过夜，第二天在冷却后称量。

有时可用滤紙过滤，聚合物用丙酮洗至滤紙的錐部，在空气中干燥后可以很容易轉移到称量瓶中，然后真空干燥过夜。这两种收集方法在結果上沒有差別。

然后在135°C測定某些样品的特性粘数。用微量天平称取25毫克样品，在140°C溶于25毫升稳定的十氢萘中（0.1%重量/体积）。对于低分子量物质，假如可能的話，浓度往往提高到相对粘数至少为1.05。所有溶剂都加0.05%苯基-β-萘胺作稳定剂。

因为回收率約在93~95%左右，这些結果要校正到100%后作图。所作的图是累积图，这就是 $\sum w_{i-1} + \frac{1}{2}w_i$ 对第i个級份的特性粘数作图，此处 w_i 是第i个級份。低的回收率被认为是在磨碎时的损失和在許多烧杯內的损失，以及在沉淀混合物內聚合物的溶解。在校正过程中假定损失与分子量无关。由这个假定所引入的誤差不大。更好的表示方法是用分子量代替粘度数值作图。但对于某种聚乙烯（特别是共聚物），在分级时所遇到的极端情况，还没有分子量粘度关系。

一个相当宽分子量分布的綫型聚乙烯的典型图示于图6。为了比較，也