

高聚物分子量及其分布

郑昌仁 编

化学工业出版社

高聚物分子量及其分布

郑昌仁 编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是在理论与实践并重的原则下,较全面地阐述高聚物分子量及其分布的有关内容的专著。全书分为高聚物的多分散性与平均分子量,高聚物的分子量分布,高分子溶液理论基础,数均分子量的测定,重均分子量与Z均分子量的测定,粘均分子量的测定,高聚物的分级,凝胶色谱,凝胶色谱的新进展及在其它方面的应用共九章。

书中列举了一些具体例子对高聚物分子量的实用意义与理论价值进行较为详细的论述。对常见的模型分布函数与理论分布函数作了详细的报导。对实验技术则尽量从我国当前的实际情况出发,既介绍了一些经典实验方法,也着重介绍了一些新的实验方法和国内近年来已研制成功的一些仪器设备。对各种方法还都用实例对数据的处理进行详细讨论。

本书可作大专院校高分子化工、塑料、合成橡胶、合成纤维等专业师生与研究生的教学参考用书,也可供从事高聚物科研、生产与测试的科技人员阅读。

高聚物分子量及其分布

郑 昌 仁 编

责任编辑:刘师学

封面设计:许 立

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张21字数571千字印数1—3,070

1986年7月北京第1版1986年7月北京第1次印刷

统一书号15063·3801定价5.10元

前 言

本世纪四十年代以来，由高聚物所组成的三大合成材料——合成纤维、合成橡胶与塑料已经广泛地进入人类物质生活的各个领域，在国民经济中起着非常重要的作用，以致越来越受到人们的重视。一种物质能否作为材料来使用，首先要考虑它有无良好的物理机械性能，人们通过反复的实践已经获悉合成高聚物，或天然高聚物的物理机械性能，如强度、弹性、塑性、流动温度、溶解能力等，皆与高聚物的分子量及分子量分布有着密切关系，所以高聚物的分子量和分子量分布便成了衡量高分子物性能的重要指标。当前无论在高分子工业生产上所进行的分子量控制、成品检验或科学研究，都将测定高聚物的分子量及其分布列为重要项目。正由于感到高聚物分子量与分子量分布在生产和科研实践中占有极其重要的地位，才促使编者在为高分子专业学生讲授有关高分子物理化学内容时，编写过一本这方面的讲义，本书就是在该讲义的基础上充实改写而成的。鉴于高分子理论与实验技术都发展得很快，因此试图将有关原理部分和各种实验测定方法有机地结合起来论述，以期适合大学生及从事高分子工作的有关技术人员阅读参考。为了便于读者自学，对基本原理和概念力求正确地叙述清楚，而且不回避某些难点，同时适当地对一些主要的公式作了较详细的推导，以便加深对原理的理解。在实验技术方面，尽量从我国当前的实际情况出发，既介绍一些经典的实验方法，也介绍一些较新的实验技术，特别是对国内近年来研制成功的一些仪器设备，如凝胶渗透色谱（GPC）仪、双室沸点升高仪，Bruss 型膜渗透计，快速自动膜渗透计、蒸汽压渗透法（VPO）及激光小角光散射仪（LALLS）等都着重地进行了介绍。在此还要说明，由于考虑到高聚物的分子量测定及分级实验是在溶液中进行的，而高分子溶液性质对分子量及其分布的依赖

性又很明显，因此，在未讨论高聚物分子量及其分布的测定方法之前，编者感到有先设一章就有关高分子溶液方面的一些基本理论作一扼要介绍的必要。特别是对于那些在这方面还不很熟悉的读者来说将会感到方便。请读者注意，本书的公式、数据均系来自不同参考文献，故未按我国规定的法定计量单位加以换算。

本书共分九章，前三章是基础理论部分，第一章主要对高聚物分子量的多分散性及各种统计平均分子量的定义进行了介绍，对高聚物分子量的实用意义则用一些具体例子进行较详细的阐述。第二章主要介绍高聚物分子量分布的各种表示方法，其中包括6个常见的模型分布函数和两个理论分布函数，并导出了分布函数与各种平均分子量之间的关系，或各种平均分子量与各参数之间的关系。通过具体例子说明研究分子量分布的实际意义和理论价值。第三章的主要内容为：高分子溶液的特征，选择溶剂的几个原则，高分子溶液热力学、相平衡，高分子浓溶液等。第四、五、六等三章的内容是分别介绍高聚物分子量的各种测定方法，其中重点是第四章数均分子量和第六章粘均分子量的测定。在讨论数均分子量的测定中又以渗透压法、VPO法、端基分析法和沸点升高法为重点。第五章重均分子量测定的侧重点是光散射法，对超速离心沉降与超速离心平衡法仅作了一般性的叙述。第六章粘均分子量由于是国内目前最常用的测定方法，因此着重地介绍了粘性液体的流动和泊塞耳定律、特性粘数与浓度、分子量之间的关系，相对粘度的测定以及影响因素，数据处理举例等。第七章为高聚物的分级。尽管在六十年代中期就出现了具有速度快、重复性好、能连续测定、使用方便及易于自动化等优点的凝胶色谱（GPC）法，但是它却不可能完全取代传统的分级方法。为此对于沉淀分级法和溶解分级法还是分别给予了一定篇幅，作了必要的介绍。对适用于分级数据处理的董履和函数和董履和函数近似法，则结合具体例子进行较详细的讨论。第八章为凝胶色谱，因为该法目前在我国正在不断推广，不少单位都拥有该项设备，故对它的理论、实验技术、应用和数据处理等都作了较详细的阐述。考虑到近年来凝胶色谱的技术与应用发展非常迅

速，因此第九章介绍了该技术的新进展及在其它方面的应用。

在编写本书的过程中，曾蒙中国科学院化学研究所七室负责同志审阅了编写提纲。南京化工学院时钧教授给予热情支持和鼓励，计其达副教授和孙载坚副教授还分别审阅了全书或部分初稿，提出了不少有益的建议。南京大学曾绍基同志审阅了部分初稿，并与编者作了多次有益的讨论。中国计量科学研究院周以华工程师，仔细地审阅了全稿，并具体提出编者应进一步充实某些章节与增写一些新内容的宝贵建议。书稿最后承南京大学化学系程镠时教授在百忙中挤出时间逐一给予精心审阅，提出了不少宝贵意见，给编者以很大的帮助，在此对以上同志谨致衷心的感谢。

为本书提供资料的有南京大学曾绍基、胡国有同志，武汉大学张俐娜、田炳寿同志，中国科技大学徐文英同志以及成都科技大学与云南省化工研究所等单位。附录部分系由冯今明同志整理编写并帮助抄写了大部分稿件。帮助誊写与描图工作的有叶红萍、冀京红、肖惠宁、吴敏、钱润男、张云灿、胡连胜、许丽娜、唐胜等同志，在此也一并致以由衷的谢意。

由于编者的理论水平，实践经验与教学经验均有限，书中取材不当、或叙述不清楚甚至错误之处，必定还有，敬希读者批评指正。

郑昌仁

于南京化工学院

一九八二、十二、廿六

目 录

第一章 高聚物的多分散性与平均分子量	1
1-1 引言	1
1-2 高聚物的分子量与多分散性	1
1-2.1 高聚物的分子量	1
1-2.2 高聚物的多分散性	4
1-3 高聚物的统计平均分子量	5
1-3.1 概述	5
1-3.2 数均分子量 $\overline{M}_n$	5
1-3.3 重均分子量 $\overline{M}_w$	7
1-3.4 Z 均分子量 $\overline{M}_z$	9
1-3.5 粘均分子量 $\overline{M}_\eta$	10
1-3.6 G. Meyerhoff 公式	11
1-3.7 各种平均分子量大小的比较	12
1-4 分子量分布宽度指数	15
1-5 高聚物分子量与高聚物性能间的关系	17
1-5.1 分子量对强度的影响	17
1-5.2 分子量对玻璃化温度的影响	19
1-5.3 分子量对 T_g 的影响	20
1-5.4 分子量对耐应力开裂的影响	21
1-5.5 分子量对粘流温度 T_f 的影响	22
1-5.6 分子量对熔体粘度的影响	23
1-5.7 分子量对弹性的影响	24
1-5.8 分子量对静态粘弹性的影响	25
1-5.9 分子量对结晶能力的影响	26
1-5.10 分子量对熔点的影响	27
1-5.11 分子量对粘合力的影响	27
1-5.12 分子量对溶解度的影响	27
1-5.13 分子量对链结构的影响	29

1-5.14	分子量对老化性能的影响	29
1-5.15	分子量对加工成型性能的影响	29
1-6	高聚物分子量测定的一般原理	30
1-6.1	概述	30
1-6.2	一般原理	31
	参考文献	33
第二章	高聚物的分子量分布	35
2-1	引言	35
2-2	研究分子量分布的实际意义与理论价值	36
2-2.1	分子量分布与高聚物机械强度的关系	36
2-2.2	分子量分布与合成纤维可纺性的关系	36
2-2.3	分子量分布对高聚物熔体粘度随剪切速度变化的关系	37
2-2.4	分子量分布对高聚物加工成型性能的影响	38
2-2.5	分子量分布在高聚物加工过程中的变化	39
2-2.6	分子量分布在高聚物使用过程中的变化	40
2-2.7	分子量分布对溶液性质的影响	41
2-2.8	分子量分布与聚合反应机理的关系	41
2-3	分子量分布的数据列表法	42
2-4	分子量分布曲线与分布函数	43
2-4.1	积分分布	44
2-4.2	微分分布	45
2-4.2.1	微分累积分子数分数分子量分布	45
2-4.2.2	微分累积重量分数分子量分布	47
2-5	模型分布函数	51
2-5.1	概述	51
2-5.2	指数分布函数	51
2-5.3	Schulz-Zimm 函数分布	55
2-5.4	正态分布与对数正态分布函数	60
2-5.5	Lansing-Kraemer 分布函数	68
2-5.6	董履和分布函数(Tung 或 Weibull-Tung 分布)	74
2-6	理论分布函数	82
2-6.1	概述	82
2-6.2	Schulz-Flory分布函数	83

2-6.2.1 Flory 分布函数	82
2-6.2.2 Schulz 分布函数	93
2-6.3 Poisson 分布函数	103
参考文献	111
第三章 高分子溶液理论基础	113
3-1 引言	113
3-2 高分子溶液的特点	116
3-2.1 高分子溶液与胶体溶液的区别	116
3-2.2 高分子溶液与小分子溶液的异同	118
3-3 高聚物的溶解和溶胀	121
3-3.1 非晶态高聚物的溶解	121
3-3.2 交联高聚物的溶胀	123
3-3.3 结晶高聚物的溶解	125
3-4 溶剂的选择	127
3-4.1 极性相近原则	127
3-4.2 溶剂化原则	128
3-4.3 内聚能密度相近原则	131
3-4.4 内聚能密度的实际应用	137
3-4.5 混合溶剂法	138
3-4.6 改变高聚物的分子结构	140
3-5 高分子溶液热力学	141
3-5.1 概述	141
3-5.2 理想溶液	142
3-5.3 热力学几率及高分子的构象熵	144
3-5.3.1 高分子的构象熵	146
3-5.3.2 理想溶液的混合熵	145
3-5.3.3 高分子溶液的混合熵	149
3-5.4 高分子溶液的混合热	157
3-5.5 高分子溶液的混合自由能	161
3-5.6 高分子溶液的偏克分子量	164
3-6 高分子溶液的蒸气压	170
3-7 渗透压	173
3-7.1 渗透压的概念	173

3-7.2	产生渗透压的原因	174
3-7.3	渗透压的几个主要应用	178
3-7.3.1	应用于测定高分子物的分子量	178
3-7.3.2	研究高分子和溶剂分子之间的相互作用力	178
3-7.3.3	验证高分子溶液理论	181
3-8	高分子溶液的相平衡	185
3-9	高分子浓溶液的性质	189
3-9.1	概述	189
3-9.2	高分子浓溶液的流变性	190
3-9.3	温度和浓度对粘度的影响	193
3-9.4	凝胶和胶冻	194
	参考文献	195
第四章	数均分子量的测定	197
4-1	端基分析法	197
4-1.1	端基的化学分析基本原理	197
4-1.2	聚酰胺的端基分析	200
4-1.3	聚酯的端基滴定分析	204
4-1.4	纤维素的端基滴定分析	206
4-1.5	端基分析法对加聚物的应用	207
4-1.6	端基分析法在其它方面的应用	209
4-2	等温等压蒸馏法	211
4-2.1	方法原理	211
4-2.2	仪器装置与实验技术	212
4-2.3	实验步骤	213
4-2.4	数据处理	213
4-3	冰点降低法	214
4-3.1	方法原理	214
4-3.2	仪器与实验	220
4-3.3	溶剂的近似冰点和冰点的测定	221
4-3.4	溶液冰点的测定与数据处理	222
4-3.5	影响因素与讨论	223
4-4	沸点升高法	224
4-4.1	概述	224

4-4.2	沸点升高法的基本原理	225
4-4.3	仪器设备	227
4-4.3.1	Ray 型差示沸点仪	227
4-4.3.2	F-1双室型沸点升高仪	237
4-5	蒸气压渗透(VPO)法	247
4-5.1	概述	247
4-5.2	VPO的基本原理	248
4-5.3	仪器装置简介	252
4-5.4	实验步骤	256
4-5.5	数据处理	258
4-5.6	影响因素与讨论	260
4-6	渗透压法	261
4-6.1	概述	261
4-6.2	渗透压法测高聚物分子量的原理	262
4-6.3	仪器装置	264
4-6.3.1	渗透计的选择	264
4-6.3.2	改良式Zimm-Meyerson 型渗透计	265
4-6.3.3	稍加改良的D. B. Bruss型渗透计	266
4-6.3.4	管形玻璃渗透计	268
4-6.3.5	快速自动平衡渗透计	270
4-6.4	半透膜	274
4-6.4.1	半透膜的选择	274
4-6.4.2	半透膜的制备	277
4-6.5	渗透压测量前的准备工作	282
4-6.6	渗透压的测量方法	283
4-6.6.1	静态渗透压法	283
4-6.6.2	快速动态渗透压法	284
4-6.6.3	升降中点法	285
4-6.6.4	快速自动平衡渗透压法	285
4-6.7	渗透压法的实验数据处理	289
4-6.7.1	数据的改正	289
4-6.7.2	渗透压单位的换算	290
4-6.7.3	平衡法数据处理举例	292

4-6.7.4 快速动态渗透压法的数据处理	295
4-6.7.5 动态法与静态法及沸点升高法所得结果的比较	297
4-6.8 渗透压法的适用范围	298
参考文献	298
第五章 重均分子量与Z均分子量的测定	300
5-1 光散射法的发展概况	300
5-2 光散射的基本原理	301
5-2.1 什么是光散射?	301
5-2.2 散射光的干涉现象	302
5-2.3 小粒子的光散射理论	303
5-2.4 大粒子溶液中的光散射	309
5-3 光散射技术测高聚物分子量的实验方法	315
5-3.1 测定散射光强的角分布法	316
5-3.2 双重外推法(即 Zimm 外推法)	318
5-3.3 不对称系数法(德拜法)	320
5-3.4 测定 90° 散射的波长依赖性方法(两个波长法)	322
5-4 实验仪器	324
5-4.1 光散射仪(或称散射光度计)	324
5-4.2 示差折光仪	328
5-5 光散射法测定高聚物分子量的实验步骤	331
5-5.1 高聚物溶液及溶剂的除尘问题	331
5-5.2 参比标准	332
5-5.3 光散射的实验过程	333
5-6 光散射实验数据的处理	334
5-6.1 重要实验数据的改正	334
5-6.2 实验数据处理举例	337
5-7 激光光散射测定高聚物的分子量	340
5-7.1 概述	340
5-7.2 仪器常数的测定	342
5-7.3 重均分子量的测定	344
5-8 实验结果及应用范围	345
5-9 超速离心法	346
5-9.1 概述	346

5-9.2	超速离心沉降平衡法基本原理	347
5-9.3	超速离心沉降速度法基本原理	353
5-9.4	超速离心实验技术简介	355
	参考文献	356
第六章	粘均分子量的测定	358
6-1	粘度的定义	358
6-2	几种粘度的表示形式	360
6-3	特性粘数与分子量的关系	362
6-4	$[\eta] \sim M$ 方程中参数 K 和 a 的订定	366
6-5	特性粘数与浓度的关系	368
6-6	液体相对粘度的测定	371
6-7	粘性液体的流动和 Poiseuille 定律	372
6-8	粘性液体在毛细管中流动的动能改正	373
6-9	粘度法测分子量的仪器装置和实验技术	377
6-9.1	粘度计简介	377
6-9.2	装配恒温水槽及调节温度	380
6-9.3	高聚物溶液的配制	386
6-9.4	测定溶液和溶剂的流出时间	386
6-10	数据处理	387
6-11	“一点法”测定高聚物的分子量	394
6-12	光电自动计时毛细管粘度计	395
6-13	粘度法测分子量的影响因素	397
6-14	高分子浓溶液粘度的测定	399
6-14.1	落球法	399
6-14.2	旋转法	401
	参考文献	403
第七章	高聚物的分级	405
7-1	引言	405
7-2	高聚物的分级理论	406
7-2.1	相分离	406
7-2.2	分级效率	409
7-3	高聚物分级的实验方法	411
7-3.1	试样的处理	411

7-3.2 逐步沉淀分级法	411
7-3.2.1 加入沉淀剂的沉淀分级法	411
7-3.2.2 降温分级沉淀法	415
7-3.2.3 溶剂挥发分级法	416
7-3.2.4 重沉淀分级法和三角形分级法	416
7-3.3 溶解分级法	419
7-3.3.1 柱上溶解分级法	420
7-3.3.2 陡度淋洗分级法	421
7-4 影响分级效率的因素	423
7-5 分级数据的处理与分级曲线	424
7-5.1 分级曲线	424
7-5.2 Schulz-Dinlinger 习惯法	425
7-5.3 董履和函数适应法	430
7-5.4 董履和函数近似法(中点连线近似法)	433
7-5.5 十点法求数均和重均分子量	436
7-6 分子量分布曲线的评价	437
参考文献	438
第八章 凝胶色谱	439
8-1 前言	439
8-2 凝胶色谱的分离机理	441
8-2.1 空间体积排斥理论	442
8-2.2 限制扩散理论	446
8-2.3 流动分离理论	448
8-3 谱峰加宽效应	450
8-3.1 溶液流经填充柱所产生的峰加宽效应	451
8-3.2 溶液在柱外产生的峰加宽	453
8-4 凝胶	456
8-4.1 概述	456
8-4.2 凝胶的分类	456
8-4.3 凝胶的制备	457
8-5 色谱过程的一般概念	466
8-5.1 保留体积	466
8-5.2 柱效率	466

8-5.3	分离度	468
8-5.4	渗透极限	471
8-5.5	分离范围	471
8-5.6	固流相比 V/V_0	472
8-6	校准曲线	472
8-6.1	凝胶色谱图和校准曲线	472
8-6.2	线性柱的组合方法*	474
8-6.3	普适校准曲线	479
8-7	仪器的构造与操作	483
8-7.1	GPC仪的构造及操纵GPC装置的流程	483
8-7.2	溶剂贮器和脱气器	485
8-7.3	高压输液泵	486
8-7.3.1	往复式柱塞泵	486
8-7.3.2	螺旋传动的注射式泵	487
8-7.3.3	活塞隔膜泵	488
8-7.3.4	气动泵	488
8-7.3.5	气动放大泵	489
8-7.4	进样装置	490
8-7.5	色谱柱	491
8-7.6	检测器	492
8-7.6.1	折射式示差折光仪	492
8-7.6.2	反射式示差折光计	504
8-7.7	体积标记器	505
8-7.8	级分收集器和放大记录系统	507
8-7.9	仪器的几项主要技术指标	507
8-8	简易GPC仪	509
8-9	GPC的实验技术	510
8-9.1	实验仪器的选择	510
8-9.2	凝胶的选择和匹配	510
8-9.3	色谱柱的装填	514
8-9.4	色谱柱的维护	517
8-9.5	溶剂的选择	517
8-9.6	温度的选择	520

8-9.7	试样用量与试样浓度	522
8-9.8	流速的影响	522
8-9.9	进样	523
8-9.10	简易 GPC 的进样操作	524
8-10	校准曲线与普适标准曲线的建立	525
8-11	数据处理	529
8-11.1	由 GPC 谱图计算试样的平均分子量和多分散性	529
8-11.1.1	定义法	529
8-11.1.2	十点法	541
8-11.1.3	函数适应法	542
8-11.2	GPC 加宽效应的修正	546
8-11.3	谱峰加宽修正方程式	547
8-11.4	分子量计算值的加宽修正	551
参考文献		555
第九章	凝胶色谱技术的新进展及在其它方面的应用	558
9-1	凝胶色谱技术的新进展	558
9-1.1	引言	558
9-1.2	制备型 GPC 仪	558
9-1.3	高温型 GPC 仪	559
9-1.4	再循环型 GPC 仪	559
9-1.5	高效 GPC 仪	562
9-1.6	示差—自动粘度计双检测器联用 GPC	563
9-1.7	示差—紫外双检测器联用 GPC	571
9-1.8	示差—激光小角光散射双检测器联用 GPC	582
9-1.9	示差—红外双检测器联用 GPC	592
9-1.10	微处理机在凝胶色谱中的应用简介	602
9-2	凝胶色谱在其它方面的应用	606
9-2.1	高分子材料中助剂的测定	606
9-2.2	弹性体双键分布的测定	607
9-2.3	共聚物组成分布的测定	608
9-2.4	共聚物分子量分布的测定	609
9-2.5	研究聚合反应的机理	610
9-2.6	制备分子量为窄分布的聚合物	612

参考文献	613
附录	616
附录 1 常用溶剂的物理常数	616
附录 2 常用溶剂的溶度参数	616
附录 3 一般聚合物的溶度参数	618
附录 4 某些类型的膜对高分子物质中低分子部分的透过性	622
附录 5 光散射实验中散射角的常用三角函数表	624
附录 6 光散射实验中的散射函数表	625
附录 7 两个波长法光散射测定所用数值表	626
附录 8 前后向(45°、135°)散射不对称法光散射测定用数值表	627
附录 9 高聚物的特性粘度—分子量关系式 $[\eta] = KM^a$ 参数表	627
附录 10 粘度计(稀释型和非稀释型)加工参考表	649
附录 11 高聚物分级用的溶剂和沉淀剂	650
附录 12 美国ASTM标准筛目与网孔直径对照	653
附录 13 涤纶树脂分子量换算表	653