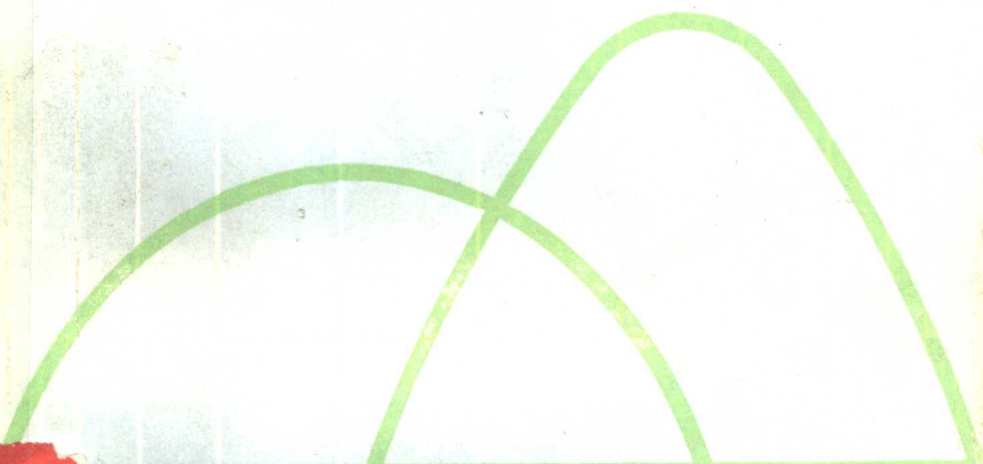


高聚物分子量及其分布的测定

虞志光 编



上海科学技术出版社

高聚物分子量及其分布的测定

虞 志 光 编

上海科学技术出版社

高聚物分子量及其分布的测定

虞志光 编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

本书由上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 14.375 字数 314,000

1984 年 7 月第 1 版 1984 年 7 月第 1 次印刷

印数: 1—4,900

统一书号: 13119·1135 定价: 2.20 元

目 录

第一章 绪论	1
1-1 测定高聚物分子量及其分布的实用意义	1
1-2 高聚物分子量的定义	3
1-3 高聚物分子量的测定方法	4
1-4 高聚物分子量分布的定义	5
一、分布曲线法	5
二、模型函数法	6
三、分布宽度指数法	7
1-5 高聚物分子量分布的测定方法	9
第二章 粘度法测定高聚物的分子量	11
2-1 高分子溶液的粘性行为	11
2-2 粘性液体的流动和泊肃叶定律	12
一、粘性液体的牛顿型流动	12
二、泊肃叶定律	13
2-3 粘性液体流动的动能改正	15
2-4 毛细管粘度计动能改正系数 x_R 的测定	17
2-5 高聚物溶液的粘度测定	19
2-6 影响高聚物溶液 $[\eta]$ 的因素	21
一、溶液浓度	21
二、溶剂种类	23
三、温度	24
四、流动的切变速率	26
五、高分子链的聚集状态	28
六、聚电介质行为	29

2-7 测定 $[\eta]$ 的实验设备、操作和数据处理	31
一、溶剂选择	31
二、毛细管粘度计的选择	32
三、恒温槽的布局	32
四、计时器	33
五、溶液粘度的稀释外推	33
六、粘度测定中异常现象的近似处理	33
2-8 单点法测定高聚物溶液的 $[\eta]$	34
一、单点法的通用式	34
二、单点法的 Maron 公式	36
三、单点法的近似式	37
2-9 $[\eta]-M$ 关系式的订定	41
2-10 粘度法在 高分子溶液中的应用	45
一、研究高分子链的支化度	45
二、研究高聚物分子链的尺寸	46
附录 I 粘度计(稀释型和非稀释型)加工参考表	50
附录 II θ 条件下的 $[\eta]-M$ 关系式表	51
附录 III 高聚物-溶剂体系的 $[\eta]-M$ 关系式表	57
第三章 高聚物数均分子量的测定	92
3-1 沸点升高、冰点降低法测定高聚物的 $\bar{M}_n$	93
一、沸点升高和冰点降低法的基本原理	93
二、沸点升高和冰点降低法的实验装置	97
三、沸点升高和冰点降低法的实验注意事项	99
四、实验的数据处理	104
3-2 端基分析法测定高聚物的 $\bar{M}_n$	106
一、端基分析法概况	106
二、端基分析法的基本原理	107
三、端基分析法的实验注意事项	108
四、数据的计算	111
五、端基分析法在其他方面的应用	112
六、聚酰胺的端基滴定分析	112

七、聚酯的端基滴定分析	114
3-3 气相渗透压法测定高聚物的 $\bar{M}_n$	117
一、气相渗透压法的基本原理	117
二、气相渗透压法的实验装置	122
三、气相渗透压法的实验注意事项	123
四、气相渗透压法的数据处理	127
3-4 渗透压法测定高聚物的 $\bar{M}_n$	129
一、渗透压法的基本原理	130
二、渗透压法的测定装置	132
三、半透膜的制备和选择	133
四、高聚物溶液的渗透压实验	138
五、渗透压实验的数据处理	142
第四章 光散射法测定高聚物的重均分子量	147
4-1 光散射技术的发展概况	147
4-2 高分子溶液光散射的基本原理	148
一、散射光波的干涉作用	148
二、光散射的升落理论	149
三、柔性高分子在溶液中的光散射性质	152
4-3 光散射法测定高聚物 $\bar{M}_w$ 的实验方法和数据处理	157
一、双重外推法	157
二、从 R_{90} 值求高聚物的 $\bar{M}_w$ 和 A_2	158
三、从前后向不对称系数 $[Z]$ 求得 $\bar{M}_w$ 及 $\langle \bar{r}^2 \rangle_z$	159
四、从 90° 散射的波长依赖性求高聚物的 $\bar{M}_w$	161
4-4 高聚物溶液的光散射实验	162
一、参比标准	162
二、折光指数 n 和折光指数增量 $\frac{\partial n}{\partial c}$	165
三、高聚物溶液的除尘	166
四、光散射实验数据的校正	167
五、光散射测定的实例	169
4-5 光散射技术的应用	176
一、 $[\eta]$ - M 关系式的订定	176

二、光散射技术估价共聚物组成的不均匀性	177
三、高聚物-混合溶剂体系中的光散射技术	181
四、光学各向异性高聚物溶液的光散射研究	185
五、光散射仪的改进和数据处理自动化	188
附录 I 光散射实验中散射角的常用三角函数表	194
附录 II 光散射实验中的散射函数表	195
附录 III 前后向(45° , 135°) 散射不对称法光散射 测定用数值表	196
附录 IV 两个波长法光散射测定用数值表	197
第五章 高聚物的溶度分级法	198
5-1 高分子溶液的相平衡	198
5-2 沉淀分级法测定高聚物的分子量分布	201
一、几种不同的沉淀分级法	201
二、沉淀分级法的实验设备	205
三、沉淀分级的实验过程	206
5-3 溶解分级法测定高聚物的分子量分布	211
一、溶解分级法概况	211
二、几种不同的溶解分级法	212
三、溶解分级法的实验设备	213
四、溶解分级法的实验过程	214
5-4 梯度淋洗分级法测定高聚物的分子量分布	222
一、梯度淋洗分级法概况	222
二、梯度淋洗法的实验设备	223
三、梯度淋洗法的实验过程	225
四、实验结果和讨论	226
五、分级数据的处理	228
六、梯度淋洗和柱上溶解分级的比较	231
5-5 高温连续淋洗分级法测定聚丙烯分子量分布	233
一、高温连续淋洗分级法概况	233
二、高温连续淋洗分级法的实验设备	234
三、高温连续淋洗分级的实验过程	235

四、聚丙烯分级数据的处理	238
附录 I 常用溶剂的溶度参数表	243
附录 II 聚合物的溶度参数(δ)表 δ =卡/厘米 ³	245
附录 III 混合溶剂对高聚物溶解能力表	247
第六章 凝胶渗透色谱(GPC)	250
6-1 凝胶渗透色谱概况	250
6-2 凝胶渗透色谱的基本原理	253
一、凝胶渗透色谱(GPC)的分离机理	253
二、高速凝胶渗透色谱(高速 GPC)	256
6-3 凝胶的分类和制备	259
一、凝胶的分类	259
二、凝胶的制备	260
三、凝胶物性测定	271
6-4 凝胶渗透色谱仪的结构	279
一、溶剂贮槽和脱泡装置	282
二、高压送液泵	283
三、进样装置	287
四、凝胶柱的类型及其规格	291
五、检测器	293
六、体积标记器	307
七、级分收集器、记录仪和自动数据处理系统	314
八、国内外 GPC 仪器结构及生产厂的一览表	315
6-5 凝胶渗透色谱的实践	315
一、凝胶渗透色谱的基本考虑	315
二、填充剂(凝胶)的选择	318
三、色谱柱的选择	320
四、流动相溶剂体系的选择	322
五、凝胶渗透色谱负载量	324
六、色谱柱的装填	327
6-6 凝胶渗透色谱的校正线	330
一、单分散标样订定的校正线	331

二、窄分布的聚合物级分订定的校正线	332
三、渐近试差法订定凝胶色谱的校正线	333
四、无扰均方末端距 $\bar{r}_0^2$ 作通用校正参数	324
五、高分子链有扰均方末端距 $\bar{r}_0^2$ 作通用校正参数	335
六、流体力学体积 $[\eta] \cdot M$ 作通用校正参数	337
6-7 凝胶色谱峰的宽展校正	341
一、凝胶色谱峰的宽展校正概况	341
二、凝胶色谱峰的宽展校正方法	344
三、色谱峰加宽作用的影响因素	347
6-8 凝胶渗透色谱的数据处理	348
一、按照平均分子量定义的计算法	349
二、函数适应法	352
三、高聚物多分散性的表征	356
6-9 凝胶渗透色谱实验	361
一、简易 GPC 测定聚氯乙烯分子量分布	362
二、GPC 测定聚碳酸酯分子量分布	366
三、GPC 快速测定涤纶树脂分子量分布	374
第七章 凝胶渗透色谱的应用	385
7-1 高聚物中低分子混和物的鉴定	385
一、聚酯中低分子成分的鉴定	386
二、干式压敏胶成分的鉴定	387
三、聚合物中低分子混和物成分变化	389
7-2 高聚物的齐聚物凝胶渗透色谱鉴定	391
一、齐聚物的 GPC 鉴定	391
二、粘合剂的 GPC 鉴定	393
7-3 凝胶渗透色谱对共聚物分析的应用	397
一、共聚物的分类	397
二、共聚物的平均分子量	398
三、凝胶渗透色谱法测定共聚物的平均分子量	400
四、凝胶渗透色谱鉴定共聚物的组成不均匀性	403
7-4 支化聚合物的凝胶渗透色谱分析	405

一、聚合物支化度的定义	405
二、支化高聚物的分类	406
三、凝胶渗透色谱法研究高聚物的支化度	407
7-5 凝胶渗透色谱法研究聚合物的结构变化	411
7-6 凝胶渗透色谱法对于有机化合物分离的应用	415
一、石蜡烃的分离	417
二、高聚物中各种添加剂的分离和鉴定	418
三、具有立体结构化合物的 GPC 分离	419
四、橡胶防老剂的 GPC 分析	422
7-7 凝胶渗透色谱的新进展	423
一、新型的高速 GPC 填料	424
二、凝胶渗透色谱仪的进展	426
三、凝胶渗透色谱测试技术的新进展	435

第一章 绪 论

1-1 测定高聚物分子量及其分布的实用意义

随着现代科学的发展, 高分子材料在工业、农业、国防、宇航以及日常生活各个领域的应用日趋广泛。作为工程材料的高聚物, 具有两个显著特点。其一, 高聚物分子量比低分子化合物大得多。其二, 高聚物分子量不均一, 它是各种不同分子量同类物的混和物。除某些天然高聚物外, 合成高聚物有一个分子量分布的问题。

高聚物的分子量及其分布是高分子材料最基本的参数之一。在科学研究和生产实践中, 为了控制产品性能, 经常需要测定这些参数。高分子材料的性能和分子量以及分子量分布密切相关。例如, 常见的聚苯乙烯塑料制品, 其分子量为十几万。如果聚苯乙烯的分子量低至几千, 就不能成型。相反, 当分子量大到几百万、甚至几千万, 它又难以加工, 失去了实用意义。所以高聚物的分子量只有在一定范围内才比较合适。

高分子材料在被加工成各种制品时, 往往是通过挤压、吹塑、浇铸、纺丝等加工形式, 这加工过程不仅与高聚物分子量有关, 而且受分子量分布所制约。实践证明, 在高聚物中含有大量低分子量尾端时, 产品容易起泡, 强度低, 耐老化性能差。例如, 聚碳酸酯中分子量为 1 万以下的组分含量较多时, 产品发黄、强度降低, 使用寿命大大缩短。若含有较多的高分子量尾端时, 纺丝过程中就会堵塞纺丝孔, 甚至会使加工不能进

行;在挤压、吹塑加工过程中常会造成结块等现象。在涤纶片基生产过程中,若分子量分布不均匀,含有较多的高分子量和低分子量尾端,成膜性差,抗应力开裂的能力也会降低。

高聚物分子量和分子量分布还可作为加工过程中各种工艺条件选择的依据。如加工温度的选择,成型压力的确定以及加工速度的调节等。此外,高聚物分子量分布的测定,可为聚合反应的机理和动力学以及老化过程动力学等的研究提供必要的信息。

高聚物分子量及其分布的实用意义还可通过图 1-1、图 1-2 分别加以说明。在图 1-1 中,曲线 1 表示随高聚物分子量逐渐增大,产品性能也随之提高,并趋于一个极限值。曲线 2 表明,随着高聚物分子量增大,可加工性逐渐下降。若选用两条曲线交点处的分子量,那末产品性能和可加工性都能得到满意的结果。图 1-2 表示高聚物的性能与分子量分布的关系。若用分布宽度指数 $D(D=\bar{M}_w/\bar{M}_n$, 详见第 1-4 节)来表示高聚物的分子量分布,那末 D 在一定范围内产品性能最佳。例如,聚丙烯塑料在加工成各种制品时,常常控制 D 在 10~20 之间。

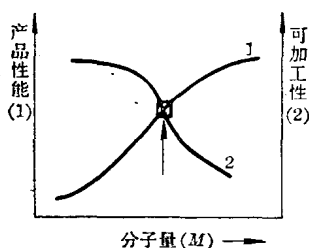


图 1-1 高聚物性能、可加工性与分子量 M 的关系

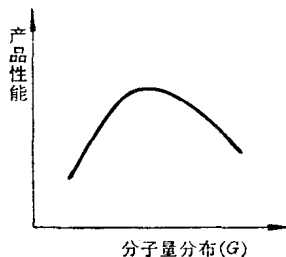


图 1-2 产品性能与分子量分布的关系

1-2 高聚物分子量的定义

由单体分子通过加聚或缩聚等方式形成的高聚物，其分子量是不均一的。实验测定的分子量是一种统计平均值。通常有数均分子量($\bar{M}_n$)、粘均分子量($\bar{M}_\eta$)、重均分子量($\bar{M}_w$)和 Z 均分子量($\bar{M}_z$)等。其中，数均分子量是按分子数目统计平均而得；重均分子量是按分子重量统计平均而得。这两种平均分子量的物理意义比较明确，而粘均分子量和 Z 均分子量的物理意义就不太明确。

设高聚物重量为 W ，总分子数目为 N 。如果其中含有 N_1 个分子量为 M_1 的聚合物分子，其重量为 W_1 ；含有 N_2 个分子量为 M_2 的聚合物分子，重量为 W_2 ...；含有 N_i 个分子量为 M_i 的聚合物分子，其重量为 W_i 。那末，高聚物中某一种分子数所占分数为： $N_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$ ，它的重量为 $W_i = N_i \cdot M_i$ ，

而所占重量分数为： $W_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i}$ 。因此， $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ 、 $\bar{M}_z$ 、 $\bar{M}_\eta$ 可

分别表示为：

数均分子量

$$\bar{M}_n = \sum_i N_i \cdot M_i = \sum_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} \cdot M_i = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (1-1)$$

重均分子量

$$\bar{M}_w = \sum_i W_i M_i = \sum_i \frac{W_i}{\sum_i W_i} \cdot M_i = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1-2)$$

Z 均分子量

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i (W_i M_i) M_i}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i W_i \cdot M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (1-3)$$

粘均分子量

$$\bar{M}_\eta = [\sum_i W_i M_i^\alpha]^{1/\alpha} = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (1-4)$$

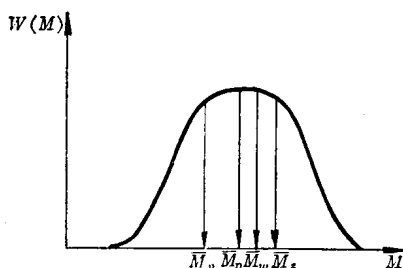


图 1-3 各种平均分子量关系示意图

以上四种平均分子量，都可通过分子数 N_i 、分子量 M_i 以及其加和值来求得。因此，对于同一高聚物用不同的统计平均所得平均分子量数值是不同的。高聚物多分散性越大，则各种平均分子量的差值也越大。其顺序是 $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_\eta > \bar{M}_n$ (见图 1-3)。显然，当高聚物趋于单分散时，则 $\bar{M}_z = \bar{M}_w = \bar{M}_\eta = \bar{M}_n$ 。

1-3 高聚物分子量的测定方法

通常，高聚物分子量的测定是在溶液中进行的。数均分子量的测定方法有：端基分析法、沸点升高法、冰点降低法、气相渗透压法和膜渗透压法等。这些方法的共同点都是利用稀溶液的依数性原理而测定的。重均分子量的测定方法有：光散射法、超速离心法等。粘均分子量则是通过粘度法而测得的。在以上各种测定方法中，最常用的是粘度法、端基分析

法、气相渗透压法、膜渗透压法和光散射法五种。

近来有文献报道, 可以通过电子显微镜、红外分光光度计、脉冲核磁共振仪等工具测定高聚物的各种平均分子量, 但这仅是些研究性的报道, 尚未处于实用阶段。

高聚物各种平均分子量测定方法的适用范围见表 1-1。

表 1-1 各种平均分子量测定法的适用范围

方 法 名 称	适用分子量范围	平均分子量类型	方法类型
端 基 分 析 法	3×10^4 以下	数 均	绝对法
沸 点 升 高 法	3×10^4 以下	数 均	相对法
冰 点 降 低 法	5×10^3 以下	数 均	相对法
气相渗透压法(VPO)	3×10^4 以下	数 均	相对法
膜 渗 透 压 法	$2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	数 均	绝对法
光 散 射 法	$2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	重 均	绝对法
超速离心沉降速度法	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	各种平均	绝对法
超速离心沉降平衡法	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	重均、数均	绝对法
粘 度 法	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	粘 均	相对法
凝胶渗透色谱法	$1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$	各种平均	相对法

1-4 高聚物分子量分布的定义

高聚物的多分散性可用分子量分布来表示, 反映了高聚物中不同组分的相对含量。表征高聚物分子量分布的方法很多, 通常可分为分布曲线法、模型函数法和分布宽度指数法三类。

一、分布曲线法

高聚物的分子量分布可用累积重量分布曲线来表示(见图 1-4)。这种方法简单直观, 故被广泛应用。如在加工中为了掌握产品性能, 经常要测定聚碳酸酯中分子量低于 1 万的

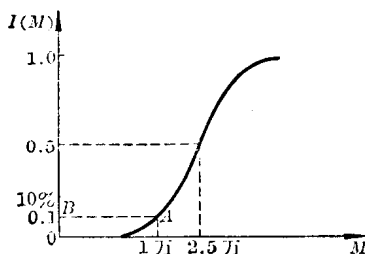


图 1-4 聚碳酸酯的累积重量分布曲线

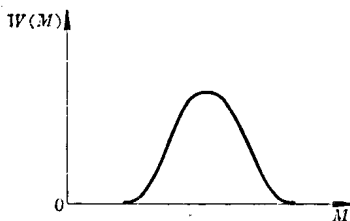


图 1-5 高聚物的微分重量分布曲线

组分的含量。通过累积重量分布曲线能方便地看出高聚物中低分子量尾端的含量。若 A 点在纵坐标轴上的标度为 0.1, 则说明聚碳酸酯中分子量低于 1 万的尾端含量为 10%。

除累积重量分布曲线外, 还可利用微分重量分布曲线表示 (见图 1-5)。

微分重量分布曲线是累积重量分布曲线经微分而得, 也可用图解法从累积重量分布曲线求得^[1]。但后者误差较大, 绘制也较复杂, 一般很少采用。

二、模型函数法

为了避免图解法的缺点, 提出了以模型函数求得高聚物微分重量分布曲线的方法。即找出与实验得到的累积重量分布曲线相适应且包含两个参数的分布函数, 求出参数值。然后, 通过计算得到微分重量分布曲线和各种平均分子量。目前, 提出的模型函数很多, 其中最常用的是董履和函数^[2], 其表示如下:

$$I(M) = 1 - \exp\{-aM^b\} \quad (1-5)$$

$$W(M) = ab \exp\{-aM^b\} \cdot M^{b-1} \quad (1-6)$$

式(1-5)可以改写成 $\frac{1}{1-I(M)} = e^{\alpha M^b}$, 取二次对数则为:

$$\lg \lg \frac{1}{1-I(M)} = \lg(\alpha \lg e) + b \lg M.$$

用 $\lg \lg \frac{1}{1-I(M)}$ 对 $\lg M$ 作图可得一条直线, 斜率是 b , 截距就是 $\lg(\alpha \lg e)$ (见图 1-6), 从而求出 董履和函数中的两个参数 α 、 b 。然后可通过式 (1-6) 计算微分重量分布曲线。

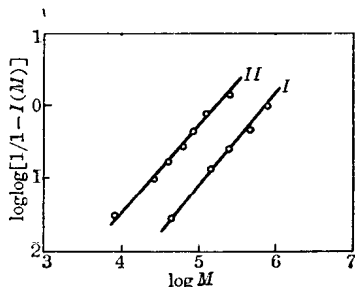


图 1-6 低温丁苯橡胶的

$$\lg \lg \frac{1}{1-I(M)} - \lg M \text{ 图}$$

I—聚合转化率 60%;

II—聚合转化率 30%

函数表示法只能看作是一种方便的措施, 不能表征高聚物分子量分布的真实情况。而且函数表示法的计算也极为复杂, 因此也很少被人们所采用。

三、分布宽度指数法

用分布宽度指数 $D(D = \bar{M}_w / \bar{M}_n)$ 表征高聚物的分子量分布是目前最常采用的方法。分布宽度指数可由高聚物的微分重量分布曲线求得。如果用一种能够准确测量高聚物的 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n$ 的方法, 也可直接从测定的 $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ 求得 D 值。但是由于目前测定分子量的方法准确度差, $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ 值的误差可能达到 $\pm 20\%$ [3] 左右, 这就使分布宽度指数表示法受到很大的局限。如果, 能够在一次实验中同时得到 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n$, 则可以大大缩小上述误差。凝胶渗透色谱技术的出现, 提供了这种可能性。由凝胶渗透色谱的淋洗图谱, 经过校正曲线转换成聚合物的微分重量分布曲线, 并通过下列两种方法直接得出 D 值。