

关于高分子分子量 及其分布的报告

1978年董履和来京讲演记录整理（未经本人审阅）

兰州大学化学系高分子教研室翻印

1979年3月

这次有机会来是非常开心的事，有两点解释一下。

(1) 这次一共十个题目，长短不同，尽量一次讲一个。

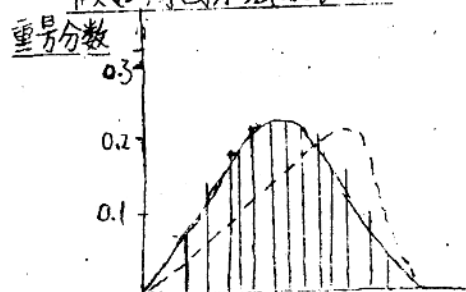
(2) 准备稿子时加入了一些主观意见在内，这些意见尚未加以验证，可能是错的，大家来听就是一个验证，有什么问题与意见，讨论的时候可以提出来。这次没提的，以后发现了也可以提。

(一) 分子量分布表示方法

分三个小题目讲：这个题目在座的都很熟悉，既然准备了就从这里开始，接着再讲分子量分布函数。

假定一个分子量分布，有十个组分，分子量从1000——10000克分子数为0.005, 0.050, …… (表1)

假如用图示法来表示



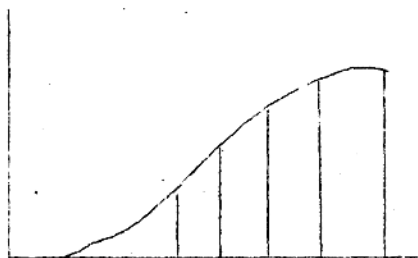
作图时有点小毛病，不应画成方块图连接起来，实际上只有中间一条线，旁边并无东西。作方块图是为清楚，可用曲线连起来表示。有同样的矛盾，并且单位也不对。整个曲线积分应该是1。

但实际上这里不是1。表1：

表1：

组分	分子量	克分子数	克分子分数	重量	重量分数	累积重量分数
1	1000	0.005	0.014	5	0.003	0.003
2	2000	0.050	0.139	100	0.066	0.069
3	3000	0.085	0.236	255	0.168	0.237
4	4000	0.080	0.222	320	0.211	0.447
5	5000	0.065	0.180	325	0.210	0.661
6	6000	0.040	0.111	240	0.158	0.819
7	7000	0.020	0.055	140	0.092	0.911
8	8000	0.010	0.028	80	0.053	0.964
9	9000	0.005	0.014	45	0.030	0.993
10	10000	0.005	0.003	10	0.007	1.000

用重量分布照样可作图，但曲线形式不同，最高尖向后移，若用图表示累积分布，当然我们也得一条条直线联成曲线，再微分得虚线，可是这样坐标值与原来用的不一样，若一定要加上单位，曲线是一重量分数/1000。若用微分法换过来，单位是对的，但就这样联成曲线不对，这虽看起来简单，但我们常出错。也许诸位不会，但我们的经验是这样。



用方程来表示分布

$$N_i \text{---克分子分数} \quad \sum N_i = 1$$

$$W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad W_i \text{---重量分数} \quad \sum W_i = 1$$

$I_i = \sum W_j$ I_i ---积分重量分数，重量分数(小于 i 者)加和。
如果体系多于10组分，可用微分表示。

① $\int_0^{\infty} N(M) dM = 1$ 数均分子量分布函数

$$W(M) = \frac{N(M) M}{\int N(M) M dM} \quad \text{重量} \dots \dots \dots$$

$$I(M) = \int_0^M W(M) dM \quad \text{习惯上就算为分子量分布函数}$$

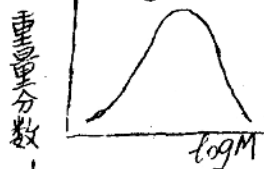
② 除此之外，还用了一个常用的分布函数——用对数作横坐标，用 $W_1(\log M)$ 来表示。

如何从普通分布函数变成这个函数呢？

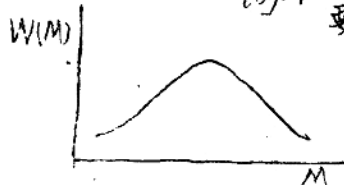
有一个条件：

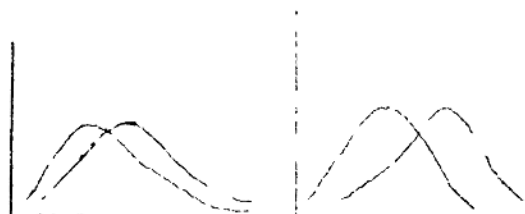
$$W_1(\log M) d \log M = W(M) dM$$

$$W_1(\log M) = W(M) \frac{dM}{d \log M} = W(M) \times 2.303 \times M$$



一般的分布用此图方法得的图形较对称，有一要注：这个函数与原来的分布函数最高尖有所移动。若从普通坐标移到对数，半对数坐标一定要乘以 $2.303 \times M$ ，都是重量分数，但差别在于单位不同。普通：重量分数/ M 对数：重量分数/ $\log M$ 用对数法表示好些。因为①分子量分布很宽时，不至于得到一个长尾巴。





- (1) 分布与分布函数曲线
(2) 分布函数的形式图或用 $\frac{w}{M_n}$ 表示分布宽度时，只要数值不变，绝对分子量变化图形不变。

(4) 若有一高分子化合物是 5000，另一个是 100 两者某些性质差别大，前者粘性高得多，后者粘性小，假设是 5000 与 100 用普通坐标不能表示一般的变化，而对数坐标明显得多。

平均分子量

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum w_i}{\sum w_i / M_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

$$\bar{M}_{z1} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

$$\bar{M}_{z1} = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3} \quad (\text{这个不常用})$$

计算得到

$$\bar{M}_n = 4211 \quad \bar{M}_w = 4895 \quad \bar{M}_z = 5539 \quad \bar{M}_w / \bar{M}_n = 1.16$$

有经验的人就知道，这个分子量分布实际上是相当窄的，虽然看起来宽。

写成积分式

$$\bar{M}_n = 1 / \int_0^\infty \frac{w(M)}{M} dM$$

$$\bar{M}_w = \int_0^\infty w(M) M dM$$

$$\bar{M}_z = \frac{\int_0^\infty w(M) M^2 dM}{\int_0^\infty w(M) M dM}$$

$[\eta] = K M^a$ 特性粘度—分子量关系

Mark-Houwink 关系

大家都知道从窄的高分子化合物订出这两个参数 K 、 a 。知道 K 、 a 可计算分子量。

积分

$$[\eta]_{\text{bar}} = \int w(M) M^2 dM = k \int w(M) M^2 dM$$

如果得出 $[\eta]$ 代入 Mark-Houwink 关系

$$[\eta]_{\text{av}} = K M^{\frac{1}{2}} \quad \text{得到数均分子量}$$

一般说 M_v 与 M_w 差不多, 只有在非常宽分子量分布时, 如高分子量的聚乙烯、聚丙烯样品才有差别。

(c) 分布函数最常见的一个是指数函数。

$$w(M) = b^2 M e^{-bM} \quad \text{只有一个参数 } b, \text{ 代入上述方程计算}$$

$$\bar{M}_n = 1 / \int_0^{\infty} (b^2 e^{-bM}) dM = 1/b / \int_0^{\infty} e^{-bM} d(bM) = 1/b$$

$$\bar{M}_w = \int w(M) M dM = \int b^2 M^2 e^{-bM} dM = b^2 \left\{ \left[-M^2 e^{-bM} \right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} 2M e^{-bM} dM \right\}$$

$$= \frac{2}{b}$$

用部分积分得出两项, 第一项等于 0, 第二项再继续部分积分结果得

指数函数代表 $M_w/M_n = 2$ 且永远是 2。

(d) 另一个常见的是 Schulz 分布

$$w(M) = \frac{(-\ln x)^{b+2}}{\Gamma(b+2)} M^{b+1} dx$$

有两个参数 b , 若 $b=0$, 则与上面的指数函数一样可写成

$$dx = e^{M(-\ln x)} \quad \Gamma(2) = 1$$

由此函数得: $M(-\ln x) = b$, 且 $b=0$ 与上面的函数完全一样

$$\bar{M}_n = 1 / \int_0^{\infty} \frac{(-\ln x)^{b+2}}{\Gamma(b+2)} M^{b+1} dx$$

$$(\because \text{是 } \frac{w(M)}{M} \therefore \text{是 } M^b \text{ 而非 } M^{b+1})$$

解分母的积分:

取出常数并换成指数函数表示法

$$\frac{(-\ln x)^{b+2}}{\Gamma(b+2)} \int_0^{\infty} M^b e^{M(-\ln x)} dM$$

$$= \frac{(-\ln x)^{b+2}}{\Gamma(b+2)} \Gamma(b+1)$$

$$\frac{(-\ln x)^{b+2}}{\Gamma(b+2)} \int_0^{\infty} [M(-\ln x)]^b e^{-M \ln x} [dM(-\ln x)] \left[\frac{1}{(-\ln x)^{b+1}} \right]$$

把常数凑起来得积分

$$\Gamma(b+2) = (b+1)\Gamma(b+1)$$

这是 Γ 方程的特例

$$\frac{(-\ln x)^{b+2}}{(b+1)\Gamma(b+1)} \Gamma(b+1) \quad \text{这两项可消去}$$

$$\text{得: } M_{11} = \frac{b+1}{-\ln x}$$

$$M_w = \frac{b+2}{-\ln x}$$

$$\frac{M_w}{M_{11}} = \frac{b+2}{b+1}$$

当 $b=0$, $\frac{M_w}{M_n} = 2$ 与指数函数相同

② 再有一个分布函数, 用于分级时查理结果:

$$W(M) = a b e^{-a M^b} \cdot M^{b-1}$$

$$\bar{M}_n = a^{-\frac{1}{b}} / \Gamma(1 - \frac{1}{b})$$

$$\bar{M}_w = a^{-\frac{1}{b}} / \Gamma(1 + \frac{1}{b})$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \Gamma(1 + \frac{1}{b}) \cdot \Gamma(1 - \frac{1}{b})$$

在用此函数时, 当 $b < 1$ 时, $\bar{M}_n < 0$, 负值无实际意义,

若 $b=1$ 则 $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \infty$

$$b=\infty \text{ 则 } \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1$$

此函数中, a —— 绝对值在何处,

b —— 分布宽窄

假若累积分布函数变成一个非常简单的形式

$$I(M) = 1 - e^{-a M^b}$$

$$\frac{1}{1 - I(M)} = e^{a M^b}$$

用对数表示:

$$\ln\left(\frac{1}{1 - I(M)}\right) = a M^b$$

用双对数坐标图示为直线，很便于整理分级结果，这完全是为凑直线而作的。

⑦ 再一个函数 log—Normal 分布

$$W(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \frac{1}{M} \exp\left(-\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0}\right)$$

最初是 Lانسip 与 Praemer 提出的. TACS 57 1369 (1935)

后来, Weplan 用此法整理宽分布低压聚乙烯有效。

设用 $x = \ln M/M_0$ 。

$$W(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{\beta^2} x^2\right)$$

此为一般的，相当于钟形高斯函数，若用半对数坐标得出完全是对称的曲线。

计算

$$\bar{M}_n = \int_0^\infty \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \frac{1}{M} \exp\left(-\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0}\right) dM$$

同样 $x = \ln M/M_0$ 并将 $dM \rightarrow dx$ 则积分下限由 $0 \rightarrow -\infty$

$$\bar{M}_n = \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \frac{e^{-x}}{M_0} e^{-\frac{1}{\beta^2} x^2} dx$$

$$= \int_{-\infty}^\infty \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \frac{1}{M_0} e^{-\frac{x^2}{\beta^2} - x} dx$$

$$= \frac{1}{\beta M_0} e^{\beta^2/4} = \beta M_0 e^{-\beta^2/4}$$

同样 $\bar{M}_w = \beta M_0 e^{-\beta^2/4}$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = e^{\beta^2/2}$$

有一种坐标纸。

lg 或然率 变分 $I(M)$ 后可用此坐标纸得一直线
log M

Felory 书上详述了指数函数的推导：可从动力学导出来。

设用 P = 反应集团的分率

即每个可反应集团被反应的或然率

若一个高分子由 x 个单位联接，每个单位的或然率为 P 。

则总的或然率：

$$N_x = P \cdot P \cdot P \cdots (1-P)$$

最后一个单位是第 $(x-1)$ 个单位，不再长了，写成 $(1-P)$

$$N_x = p^{x-1}(1-p)$$

很容易证明生长至这样长度的机会和是 1

$$\sum_{x=1}^{\infty} N_x = \sum_{x=1}^{\infty} p^{x-1}(1-p) = (1-p) \sum_{x=1}^{\infty} p^{x-1}$$

是常数项提示来

$$\sum_{x=1}^{\infty} p^{x-1} = 1 + p + p^2 + p^3 + \dots + p^{x-1}$$

是一个几何级数其积为 $\frac{1-p^x}{1-p}$

在 $x \rightarrow \infty$ 时

$$\left(\frac{1-p^x}{1-p}\right)_{x \rightarrow \infty} = 1$$

可以证明所有几率和为 1, 概率同时就是数目分子量分布

$$\therefore p \text{ 永远} < 1 \quad \therefore p^x = 0$$

若以质量聚合度表示, 单位就是重量少数

$$W_x = \frac{x p^{x-1} (1-p)}{\sum x p^{x-1} (1-p)}$$

积:

$$S_{i+1} = \frac{1-p^2}{1-p}$$

$$S'_i = \sum_{j=1}^i j p^{j-1} = 1 + 2p + 3p^2 + \dots + i p^{i-1}$$

$$S'_{i+1} = 1 + 2p + 3p^2 + \dots + (i+1)p^i = S'_i + (i+1)p^i$$

$$= S'_i p + \sum_{j=1}^{i+1} p^{j-1} \text{ (假如多加一项的话)}$$

$$S'_{i+1} = S'_i p = 1 + p + p^2 + \dots$$

$$\text{移动 } (i+1)p^i \text{ 到 } \sum_{j=1}^{i+1} p^{j-1}$$

$$\text{可得 } S'_i(1-p) = S'_{i+1} - (i+1)p^i$$

$$(S'_{i+1} = \sum_{j=1}^{i+1} p^{j-1}) \sum_{j=1}^{i+1} p^{j-1} \text{ 是几何级数用 } S'_{i+1} \text{ 表示}$$

$$S'_i(1-p) = \frac{1 - (i+1)p^i + i p^{i+1}}{(1-p)^2}$$

$$\sum_{x=1}^{\infty} x p^{x-1} (1-p) = \left(\frac{1 - (i+1)p^i + i p^{i+1}}{(1-p)^2} \right) (1-p) \xrightarrow{i \rightarrow \infty} \frac{1}{1-p}$$

$$W_x = x p^{x-1} (1-p)$$

$$(i+1)p^i = 0 \\ i p^{i+1} = 0$$

小数均聚合度 $\bar{x}_n = \sum_{x=0}^{\infty} x N_x = \sum_{x=0}^{\infty} x p^{x-1} (1-p) = \frac{1}{1-p}$

重均聚合度 $\bar{x}_w = \sum_{x=0}^{\infty} x^2 p^{x-1} (1-p)^2$

计算 $x^2 p^{x-1}$ 较麻烦但仍可算

$$\bar{x}_w = (1-p)^2 \frac{1+p}{(1-p)^3} = \frac{1+p}{1-p}$$

若：分子量足够高时， $p \sim 1$

则 $\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = 2$

$$\begin{aligned} W_x &= x p^{x-1} (1-p)^2 = x e^{\ln p} p^{x-1} (1-p)^2 = x e^{(x-1)\ln p} (1-p)^2 \\ &= x e^{-x(-\ln p)} e^{-\ln p} (1-p)^2 = x e^{-x(-\ln p)} \frac{(1-p)^2}{p} \\ &= b^2 x e^{-bx} \quad (\text{当 } 1.1 > p > 0.9 \text{ 时 } \frac{1-p}{p} = -\ln p = -b) \end{aligned}$$

游离基聚合：

分子量分布也可用或然率表示

R_i = 引发速率 R_p = 增长速率 R_t = 终止速率

$$p = \frac{R_p}{R_t + R_p}$$

几率 (或然率) 增长速度 / (终止 + 增长) 速率

若：机理是歧化终止没有组合

则： $N_x = p^{x-1} (1-p)$ 也得 $\bar{x}_n$, $\bar{x}_w$ 的指数函数

如果完全是结合

$$N_x = \sum_{y=1}^x N'_{x-y} N'_y$$

所有达到 x 聚合度的机会是：

$$N'(x-y) \cdot N'_y$$

x-y 机会 y 机会

$$\begin{aligned} N_x &= \sum_{y=1}^{x-1} p^{x-y-1} (1-p) p^{y-1} (1-p) = (1-p)^2 \sum_{y=1}^{x-1} p^{x-2} \\ &= (1-p)^2 p^{x-2} \sum_{y=1}^{x-1} 1 = (1-p)^2 p^{x-2} x \end{aligned}$$

$$\sum_{x=1}^{\infty} 1 = x$$

$$W_x = \frac{x^2(1-p)^2 p^{x-2}}{\sum x^2(1-p)^2 p^{x-2}} = \frac{(1-p)^3}{(1+p)p} x^2 p^x$$

$$\frac{(1-p)^2}{p} = b^2 \quad (1.1 > p > 0.9 \quad b = -\ln p)$$

$$\frac{1-p}{1+p} = \frac{-\ln p}{2} = \frac{b}{2} \quad (0.9 < p < 1)$$

$$\therefore W_x = \frac{b^3}{2} x^2 e^{-bx}$$

$$x_n = \int_0^{\infty} \frac{b^3}{2} x e^{-bx} dx = \frac{1}{b/2} = 1/b$$

$$x_w = \int_0^{\infty} \frac{b^3}{2} x^3 e^{-bx} dx = 3/b$$

$$\therefore \frac{x_n}{x_w} = 3/2 = 1.5$$

与 Schulz 分布的 $b=1$ 时相同

$$\left(\frac{M_w}{M_n} = \frac{b+2}{b+1} = \frac{3}{2} = 1.5 \right)$$

所以, Schulz 与指数分布函数都有其聚合动力学的内在原因.

阴离子聚合

特点: 引发速率大

增长速率相对慢得多

没有终止, 没有互合, 只要条件做得好, 可以一直继续生长. 如同将 3 个钱扔进盒子, 一个盒子可以接受一个钱的几率为 $1/3$. 接受不到钱的几率是 $2/3$. 所以:

$(1/3)^3$ 一个盒子把三个钱全部接受的几率

$1/3 \cdot 2/3$ 一个盒子把 2 个钱接受的几率

$2/3 \cdot 2/3 \cdot 1/3$ 一个盒子不接受钱的几率

$P = \frac{1}{n}$ n —盒数 (相当于分子数)

m —单体总数 (相当于钱数)

分子长到聚合度为 x 的几率:

$$P_x = C_x^m p^x (1-p)^{m-x}$$

这是典型的二项式分布

$$C_x^m = \frac{m!}{x!(m-x)!}$$

C_x^m 是系数

若 m 数目大, 可用 Poisson 分布代表 写为

$$P_x = (mp)^x e^{-mp} / x! \quad mp = \frac{m}{n} = V \text{ — 数均聚合度 } (\because p = \frac{1}{n})$$

$$N_x = V e^{-V} \frac{V^x}{x!}$$

$$W_x = \{V^x x e^{-V} / x!\} / \int_0^\infty [V^x x e^{-V} / x!] dx$$

$$\int_0^\infty V^x x e^{-V} / x! dx = V \int_0^\infty V^{x-1} e^{-V} / (x-1)! d(x-1) = V$$

$$W_x = V^{x-1} e^{-V} / x! = V^{x-1} e^{-V} / (x-1)!$$

$$\bar{x}_n = \int_0^\infty x N_x dx = V = \frac{m}{n}$$

$$\bar{x}_w = \int_0^\infty \{x V^{x-1} e^{-V} / (x-1)!\} dx$$

$$\because x \rightarrow (x-1) + 1$$

$$\therefore \bar{x}_w = \int \{(x-1) V^{x-1} e^{-V} / (x-1)!\} dx + \int \{V^{x-1} e^{-V} / (x-1)!\} dx$$

即原来: 重量分布式 $\therefore = 1$

$$\because \frac{(x-1)!}{x} = x-2$$

$$\therefore \int \{(x-1) V^{x-1} e^{-V} / (x-1)!\} = V \int \{V^{x-2} e^{-V} / (x-2)!\} dx = V$$

积分式内也是重量分布式应等于 1

$$\therefore \bar{x}_w = V + 1$$

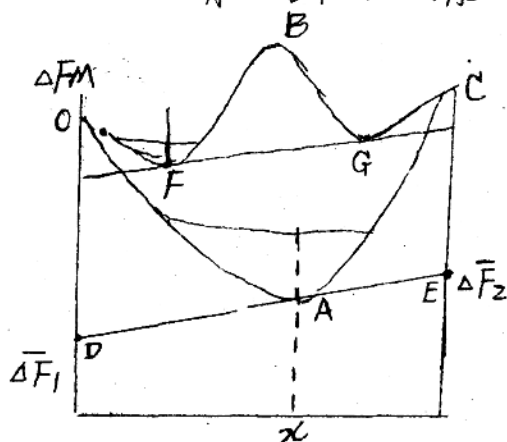
$$\therefore \frac{M_w}{M_n} = \frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = \frac{V+1}{V} = 1 + \frac{1}{V} = 1 + \frac{1}{\bar{x}_n}$$

即聚合度越高, 分布越窄。

〈二〉 溶解分级

以溶解度为基础的分级法比较陈旧，自从有了色谱法以后用的就不太多了。但它有其优点，可以获得几克的大量级分，而色谱法仅能获得几毫克。色谱分级法中分级性质依赖于高分子在溶液中的分子尺寸，而溶液分级法可根据各种不同的溶液种类有不同的分级方法，根据组成，分子量分级，这在色谱中这种变化就很困难，同时，若样品中有大量凝胶时色谱柱容易堵塞，用起来不方便，溶液分级方法则可避免这个问题，还有时一些很难溶的高分子化合物，如有的只能溶在浓 H_2SO_4 中，这也可用溶液法分级。而色谱就不能用了。下面详细地谈一下这个问题。大家都知道：

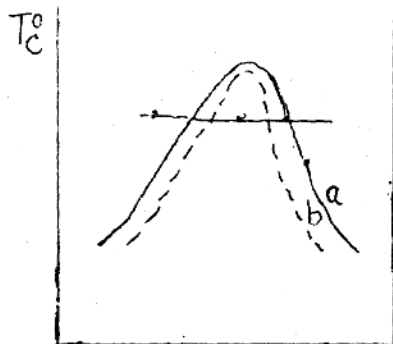
混合自由能 = 溶液的自由能 - 高分子单独的自由能



→ 克分子分数

假设考虑任意一个溶液，其中只有一个溶质的二组分体系，纵座标是混合自由能。只有一相的条件是混合自由能是负数，曲线向上。（图中 OAC 曲线）作其切线，与纵座标的交点 D 是第一组分的偏克分子自由能 ΔF_1 ，在这个组成部分 x ，若硬要合成一相，这代表这二相加起来的混合自由能，从图可以看到分成两相的话，

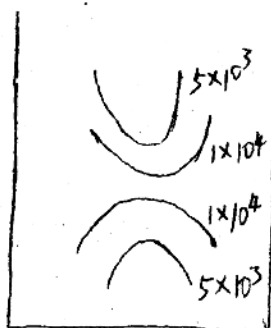
要比其平衡状态下的一相的混合自由能高。根据热力学原理，所有体系要停留在混合自由能最低的状态，所以这种硬分为二相的状态根本不可能存在，上面的曲线 OBC 在 F 、 G 两点有一个共同的切线，假设组成在此处的话，倾向是要分成二相，一相是不能存在的，曲线在这儿是拐点，虽然在这组成平衡状态是分成二相，但这种分成二相的倾向并不立刻就实现，原因是时间短或搅动不好。在这一点还可以暂时存在一相，就这一点分成二相时混合自由能还是比单相的高，如在曲线中部各点，则立刻分相，不可能停留在一相。



克分子分数

再做一条曲线，各个温度的混合自由能的图，可看到每个温度可有两点。在 T_c 下组成。在这中间曲线是这样的：最高点是临界溶解温度，a 为二相共存线 (Binodal)，b 为亚稳态二相共存线 (Spinodal)，时间长，搅拌程度高时用二相共存线是二相的组成。如要了解混浊点，多半用亚稳态二相共存线，因为它还没有时间去达到平衡，不会沉淀，直到拐点才沉淀。

这个临界温度在曲线最高点，无论高分子、低分子都有这样的现象。称为上临界温度，因为临界温度在曲线之上，同样也可有一些体系产生低临界温度。如三乙胺的水溶液 [U]，也有另一种情况，如 Nicotine 的水溶液 [O]。而在高分子溶液中，普遍是 [N]，但同时有对称的 [U]。而且多半是 [N]，分子量越高，则上下曲线越接近。例如聚苯乙烯在丙酮中 (左图) 我们分级方法多利用高分子溶液的下一半曲线，但文献上也载有用上面部分曲线，但上面部分的曲线的热力学并不太清楚，而底下部分曲线可用 Flory Huggins 理论去代表。



改虑可有高分子中有许多组分，假设它的偏克分子自由能为 $\Delta \bar{F}_x$ ，聚合度为 x ，则有：

$$\Delta \bar{F}_x = RT [\ln c_x - (x-1) + c_{lp} x (1 - \frac{1}{x_n}) + x (1 - c_{lp})^2]$$

R —气体常数 T —绝对温度

c_x —体积分数 c_{lp} —所有高分子分子的体积分数

x_n —数均聚合度 χ —相互作用参数

一般 $\chi > 0.5$ ，则无限高的分子量的分子在溶液

中要沉淀下来，而 $\chi < 0.5$ ，则溶解留在溶液中。

同样，溶剂的偏分子自由能 $\Delta \bar{F}_0$ ：

$$\Delta \bar{F}_0 = RT [\ln c_0 + (1 - \frac{1}{x_n}) c_{lp} + \chi c_{lp}^2]$$

c_0 —溶剂的体积分数

c_{lp} —高分子的体积分数

刚才讲过溶液分成二相时，每一相的每一组分的偏克分子自由能都是相等的。假设用“代表其中一相——高分子富有的那一相，'代表另一相——高分子较少的一相，同样可写出上面的方程式，两边相等，消去RT，可得 $\ln \frac{c''_x}{c'_x}$ 这是在“与'相的体积分数。

$$\ln \frac{c''_x}{c'_x} = x(1 - \frac{1}{x''_n}) c'_p - x(1 - \frac{1}{x''_n}) c''_p + x(c''_0 - c''_0^2)$$

用溶剂的话，同样可写出一个方程式。

$$\ln \frac{c''_0}{c'_0} + x(c''_p - c'_p) = (1 - \frac{1}{x''_n}) c'_p - (1 - \frac{1}{x''_n}) c''_p$$

将这二式合并：

$$\ln \frac{c''_x}{c'_x} = x \left\{ \ln \frac{c''_0}{c'_0} + 2x(c''_p - c'_p) \right\}$$

$$\frac{c''_x}{c'_x} = e^{\sigma x} \quad (\sigma = \ln \frac{c''_0}{c'_0} + 2x(c''_p - c'_p))$$

$$c_0 = 1 - c_p$$

此式通常代表两相时分级出来的体积，可以看到假设 $\sigma > 0$ 永远 > 0 无论聚合度是多少，它分出来时永远是在“相成分多，而且聚合度越高，“相中得到的越多。利用这式去做溶解分级，灵敏度不高，但与M(分子量)有关。M越大，则 c''_x 越大，即“相中越多。

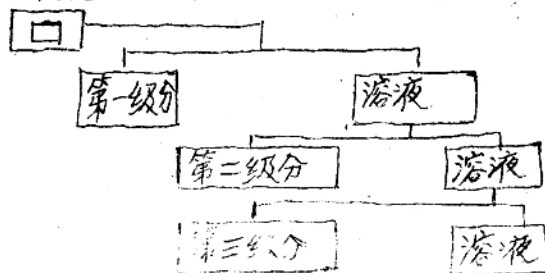
$$f''_x = V'' c''_x / (V'' c''_x + V' c'_x) = \frac{R e^{\sigma x}}{H R e^{\sigma x}} \quad (R = \frac{V''}{V'})$$

V是“相的总体积 f'_x 是'相中x—mer的分数。

若R小则 f''_x ， f'_x 大

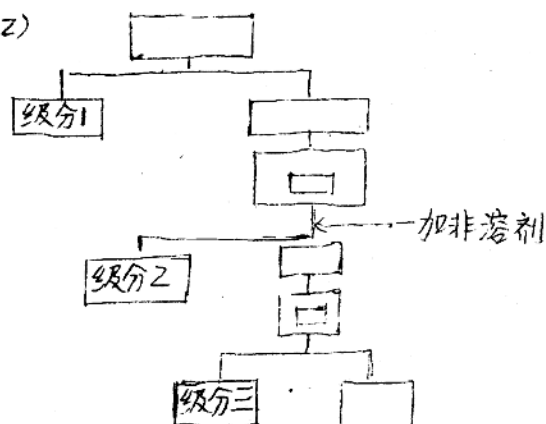
当 $R = 10^{-3}$ 时，一般人认为0.1%左右可以得到最好的分级即分子量分布最窄。

假如我们由母液开始降低温度或加非溶剂，得到两相，将二相分开，再加非溶剂或降温，再分



开，再加非溶剂或降温，再分两相……一般分出10—15个级分即可，这个方法称为逐步沉淀分级法，简称为SPF。

2)

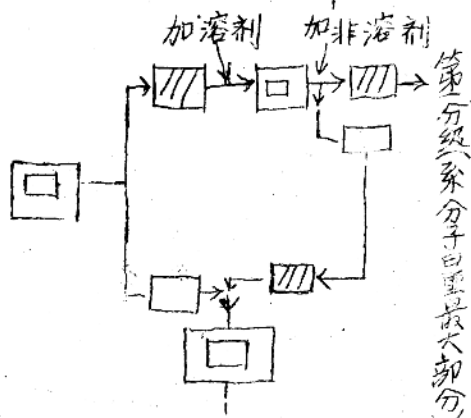


此法称为逐步溶剂分级。简称为SSF

有人又称此法为：

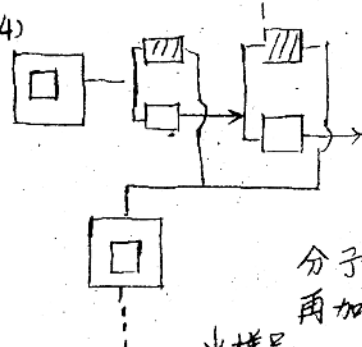
凝聚相萃取
(Coarct extraction)

3)



Flory曾建议用一种再分级办法，去获得更窄的级分，称为再分级法。将溶液先分成二相，加溶剂降低浓度再分成二相，取出高分子量富有一相为第一级分，将贫相在一个沉淀，加到第一次分出的溶液中成为第二次母液……重复至所有溶质均由溶液中取出。

4)



用同样的方法反过来。反向再分级。

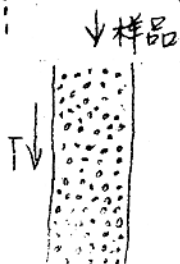
Reverse Refraction

将高分子量富相留下，作为一个大相，将小相加溶剂分一下

贫相再加非溶剂分成二相，取出第一级分是

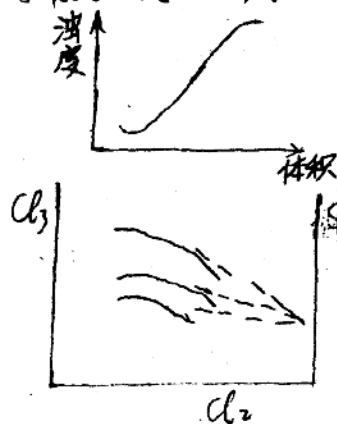
分子量最小部分，将富相与前一个富相加起来，再加非溶剂，这也就是分子量最高的先出来。

5)

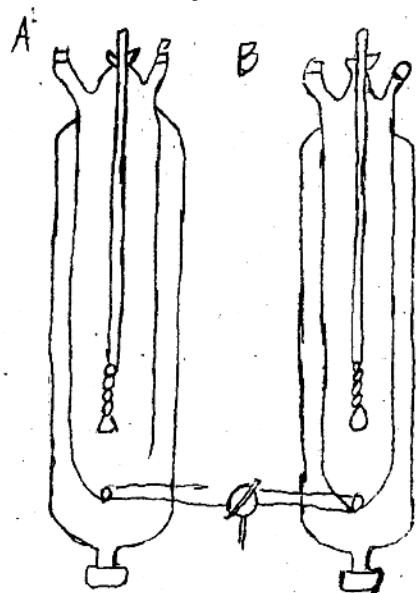


除直接用溶液分级外，还有一种淋洗分级，这是一种实验方法，柱内放惰性填料，砂、细玻璃球，放入样品，降低温度，让样品全在填料外面，然后淋洗，淋洗是用良与不良溶剂的不同比例混合进行淋洗的，有人在柱外再加一个

温度梯度，使分级效率稍高些。这方法是Baker Williams提议的。刚才讲到降温，或加入非溶剂，可得混浊液，非溶剂加得越多，则沉淀越多、越混浊。得出的曲线可以解释分子量分布情况，但效果不好。可用此法定Q组成。



作一个图，用高分子的体积分数为横座标， Cl_2 非溶剂的体积分数为纵座标， Cl_3 得出曲线，每条曲线交 $Cl_2=1$ 处于一点，此处的 Cl_3 为Q组成。



再分级装置：

这是一个玻璃仪器，从前是逐步沉淀分级法高温试验用的，很方便。溶剂：二甲苯，沉淀剂：三乙希醇（比重大）

沸腾液体： α -ethoxyethanol
b.p. 13.5°C 放入A中分成二相，浓相比重大，浮在上面，比重差越大，分相速度越快，将稀相用 N_2 压入B，将溶剂加入A中溶解后再加沉淀剂成二相，再加溶剂……分出浓相，加溶剂稀释后用甲醇沉淀，用反相

分级法也可。反复来回倒，可得到结果。

一个问题是，得出的级分的分子量，分布越窄越好，但要看看实际结果与理论是否相一致，同时要判断一下，两相溶剂量之比是否越小，得出的级分分子量分布越窄，及两种再分级方法是否有效。我们用电子计算机想法用前面写过的几个方程式计算级分的组成。

计算方法:

我们当然要预先知道样品开始的分子量分布, 同时假定每个级分的大小, 用二个重复计算的存储器, 一个套在另一个里面。现在我将第一个计算的写出来。用Flory指数方程。

1. 先假定 σ , 再假定两个溶剂的体积比 V'/V'' 这个方程是:

$$Cl'_i V' = \frac{Vx(V'/V'')}{\exp[\sigma x] + V'/V''}$$

假定以用开始样品的MWD知道. 可计

出 Cl'_p, Cl'_n, x'_n, x'_n . 假定分成250个组

分, 代入上述方程算出新的 x 与新的 σ .

如果与原来假定的 σ 一样, 即解决了。
若不一样, 再假定新的 V'/V'' 再重算一遍.....一般4~5次可算到二个 σ 仅差0.1%, 并不需要用高速计算机, 花的时间并不长。

$$2. x(Cl'_p - Cl'_n) = \ln \frac{Cl'_n}{Cl'_0} + (1 - \frac{1}{x'_n}) Cl'_p - (1 - \frac{1}{x'_n}) Cl'_n$$

$$3. \sigma = \ln \frac{Cl'_0}{Cl'_n} + 2x(Cl'_0 - Cl'_n)$$

给出各个级分的大小, 与假定的级分大小比较, 假定有差别, 继续重复算3~4次, 可得相近的级分大小。

计算结果:

级分	x_w/x_n	Flory再分级法	反向再分级法
	0.5% 2%	1% 1%	
1	1.20 1.55	1.09	1.07 (10)
2	1.13 1.33	1.06	1.05
3	1.12 1.27	1.05	1.05
4	1.10 1.22	1.05	1.05
5	1.09 1.18	1.05	1.05
6	1.08 1.15	1.06	1.05
7	1.07 1.13	1.07	1.06
8	1.07 1.11	1.08	1.07
9	1.08 1.11	1.09	1.13
10	1.54 1.58	1.55	1.59 (1)

这些数字是聚合度的比值, 假定开始时的母液浓度是0.5%, 2%