

# 高聚物平均分子量及其分布

## 1、高聚物的平均分子量

除天然聚合物外，合成聚合物都是以单体为原料经过聚合反应而制得的。每个聚合物分子都是由数目很大的单体分子加成或缩合而成，所以合成聚合物的分子量比单体要大千百倍甚至成万倍。另一方面，根据绝大多数的聚合反应机理预示，生成的聚合物的分子量是不均一的，也就是说每个聚合物分子可以由不同数目的单体分子聚合而成，所以各聚合物的分子量是不相等的，这种现象叫做聚合物的分子量的不均一性或分散性。高聚物分子量的多分散性使分子量的表征比小分子要复杂一些，拿一个高聚物试样来说，由于试样内包含有许多多个高分子，这些高分子的分子量可以分布在相当大的范围内。例如，试样中可以包含尚未聚合的单体、含二个、三个、四个、...单体的低聚物以及聚合度不同的高分子，对这样一个多分散的体系来说，我们要表征它的分子量就需要用统计的方法，求出试样分子量的平均值和分子量分布、由于应用统计方法的不同，即使对同一个试样，也可以有许多不同种类的平均分子量；例如，某一个高聚物试样中含有N<sub>1</sub> 个分子量为M<sub>1</sub> 的分子，N<sub>2</sub> 个分子量为

M<sub>2</sub> 的分子，N<sub>3</sub> 个分子量为M<sub>3</sub> 的分子，……N<sub>i-1</sub> 个分子量为M<sub>i-1</sub> 的分子以及N<sub>i</sub> 个分子

量为M<sub>i</sub> 的分子，我们就可以根据定义算出它的各种平均分子量。下面是四种最常用的平均分子量定义：

$$\sum N_i M_i \quad \sum W_i$$

数均分子量：M<sub>n</sub>=

$$\sum N_i$$

=

$$\sum (W_i / M_i)$$

$$\sum N_i M_i^2 \quad \sum W_i M_i$$

重均分子量：M<sub>w</sub>=

$$\sum N_i M_i$$

=

$$\sum W_i$$

$$\sum N_i M_i^3 \quad \sum W_i M_i^2$$

Z 均分子量:  $M_z =$

$$\sum N_i M_i^2$$

=

$$\sum W_i M_i$$

$$\sum N_i M_i^{1+\alpha} / \alpha$$

$$\text{粘均分子量: } M_\eta = \left( \sum N_i M_i \right)$$

式中  $W_i$  是分子量为  $M_i$  的组分的重量,  $a$  是特性粘数—分子量方程式中的常数。

很显然, 同一个试样应用不同的统计方法所算出来的不同种类的平均分子量的数值是不同的。一般情况下, 多分散样品的平均分子量有以下次序:  $M_z > M_w > M_v > M_n$

## 2. 高聚物的分子量分布

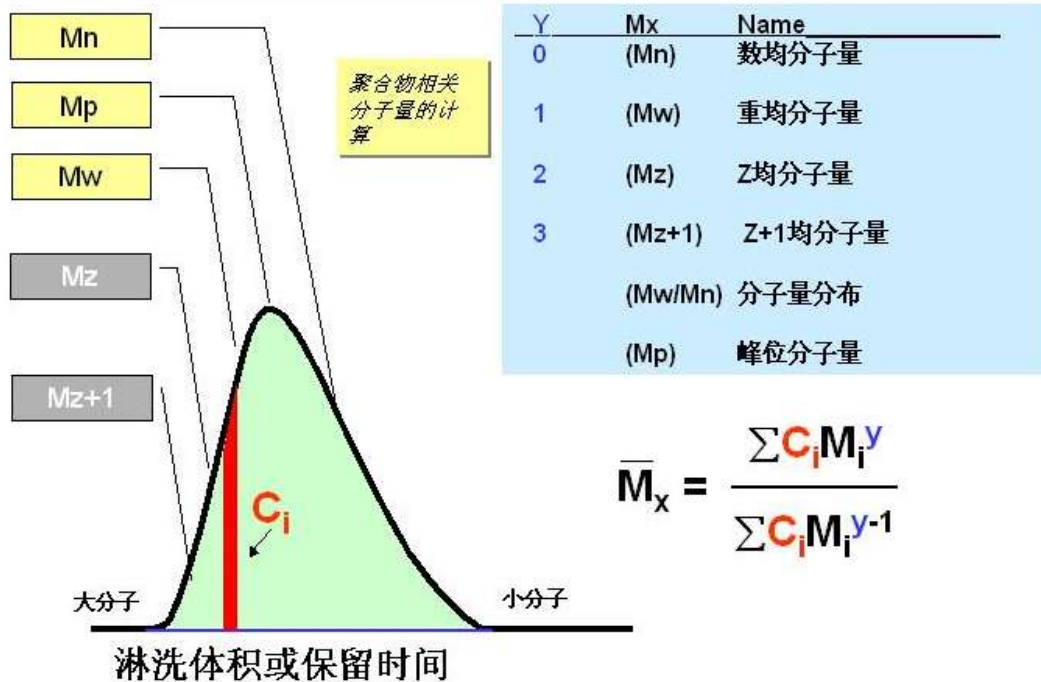
高聚物的分子量分布是指试样中各种大小不等的分子量组分在总量中所占的各自的分量, 它可以用一条分布曲线或一个分布函数来表示。例如, 当我们知道高聚物试样中分子量为  $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i$  各组分在总重量中所占的重量分数分别为  $W_1, W_2, W_3, \dots,$

$W_i$  时, 我们就可以用对应的  $W$  和  $M$  作图, 得到分子量分布曲线。用重量分数 (分子数也) 对分子量作图的分布曲线, 我们称它为归一化的分布曲线, 因为曲线下面的面积总和等于 1。分子量分布曲线有二种画法: 用重量分数  $w$  对  $M$  作图的曲线叫微分分布曲线:

用累积重量分布 ( $I$ ) 对分子量  $M$  作图的曲线叫积分分布曲线。由于高聚物的分子量一般在 10<sup>4</sup>—10<sup>7</sup> 范围内, 这是一个很大的数目, 而相邻组分间只差一个单体的分子量, 所以可把分

子量分布看作是一个连续变化的函数, 用  $f(M)$  来表示, 这样, 几种平均分子量的定义也可以写成如下形式:

# 平均分子量计算



### 3、分子量分布宽度

试样间分子量分布宽度的比较，最直接的方法是将实验所得到的分子量分布曲线作对比。从归一化的微分布曲线或积分分布曲线都可以很方便地把定性和定量的差异检查出来。这种用分子量分布曲线对比的方法在工厂定型产品的对比中很实用。还有一种更一般化的定量方法，那就是定义一个多分散程度的参数，如用多分散指数来表示。在文献中曾经提出过不少表示多分散度的指数，其中最常用的是重均数均比， $M_w / M_n$ 。这个比值随分子量分布宽度而变化。在单分散时， $M_w / M_n$  等于一，随着分子量分布变宽， $M_w / M_n$  值逐渐变大，目前实验能够合成的“单分散”试样 $M_w / M_n$  值在1.02 到1.1 之间，而一般多分散试样重均数均比值在1.5—3.0 之间，而分子量分布比较宽的如聚乙烯， $M_w / M_n$  值可高达20—30 或甚至更高。用 $M_w / M_n$  值来表示多分散度是很方便的，从实验上来说既可以从两种实验方法测定两种平均分子量来得到，也可以从实验得到的分子量分布曲线分别计算 $M_w$  和  $M_n$  来得到。

## 二、高聚物分子量及其分布测定方法

聚合物溶液，特别是稀溶液，它的物理性质往往和聚合物的分子量有关。例如，溶液的渗透压、沸点、冰点都与体系中的分子数目有关，因而由此可测聚合物的数均分子量；又如，溶液的光散射能力与体系中大分子的重量有关，因而由此可测重均分子量；溶液的粘度与体系中的分子数目、分子大小、分子形状都有关，因而由此可测粘均分子量以及分子尺寸。各种聚合物分子量的测定方法及其适用范围列于下表：

测定方法	分子量范围	平均值
端基滴定	$3 \times 10^4$ 以下	数均
沸点升高	$3 \times 10^4$ 以下	数均
冰点下降	$3 \times 10^4$ 以下	数均
蒸汽压渗透	$3 \times 10^4$ 以下	数均
膜渗透压	$3 \times 10^4$ --- $1.5 \times 10^6$	数均
光散射	$1 \times 10^4$ --- $1 \times 10^7$	重均
超离心沉降速度	$1 \times 10^4$ --- $1 \times 10^7$	各种
超离心沉降平衡	$1 \times 10^4$ --- $1 \times 10^6$	重均, Z 均
粘度	$1 \times 10^4$ --- $1 \times 10^7$	粘均
凝胶色谱	$1 \times 10^2$ --- $1 \times 10^7$	各种

和测定分子量一样，测定分子量分布也是最基本、最重要的实验技术。分子量分布测定的经典方法有沉淀分级法与溶解分级法，都是根据聚合物的溶解度对分子量的依赖性；凝胶色谱法是目前分子量分布测定的最理想的方法，是基于聚合物溶液中的溶质分子大小不同而达到分离之目的。