第5卷 第2期　　高 分 子 通 訊　　Vol. 5, No. 2
1963 年 9 月　　GAOFENZI TONGXUN　　Sept, 1963

分子量分布的簡易測定与分級数据的处理*

应琦琮　錢人元
（中国科学院化学研究所）

目前分級法仍然是测定分子量分布最广泛应用的方法，虽然在分級方法及条件的选择和分級数据的处理方面还存在許多問題。分級法最大的缺点在于实験所需时間較长，从分級数据計算分布曲綫尙无满意的方法。因此寻求一个簡单快速而結果又比較可靠的分級方法，以及分級数据处理方法的改进是极有意义的研究課題。在前文[1,2]中作者等曾提出了利用溶度函数的簡易分級法及应用董履和函数处理分級数据的方法。为了进一步考験并改进这两方法以肯定其实用性，作者等对聚甲基丙烯酸甲酯-丙酮-甲醇分級体系进行了实験，并与习惯的沉淀分級法和沉降速度法所得分子量分布进行了比較。

溶 度 函 数 法

前文已对高分子溶液相分离时溶度函数的分子量依賴形式作了可靠的实験験証[2]，并提出了簡易的分級方法，应用溶度函数計算出試样的分子量分布。建議的方法将試样进行两次分相实験，第一次使浓相中含有 20～30% 試样的重量，分离后得級分 1；第二次使浓相中含有 70～80% 試样的重量，从稀相取得級分 2。假定級分 1 和 2 的分子量分布均可用 Schulz-Zimm 函数近似，即**

$$\mathbf{W}_i(M)=\frac{1}{M_{0i}\Gamma(1+n_i)}\left(\frac{M}{M_{0i}}\right)^{n_i}e^{-\frac{M}{M_{0i}}},\quad i=1,2, \tag{1}$$

则原試样的归一化重量分布函数为：

$$\begin{aligned}\mathbf{W}_0(M)&=\mathbf{g}_1''(1+Q_1^{-1}e^{-\sigma_1 M})\mathbf{W}_1''(M)\\&=\mathbf{g}_2'(1+Q_2e^{\sigma_2 M})\mathbf{W}_2'(M)\end{aligned} \tag{2}$$

前一工作中曾建議采用在良溶剂和 θ-溶剂中测定級分 1 及級分 2 的特性粘数值，来計算 Schulz-Zimm 分布函数中的参数，然后应用下列关系[2]，

$$\frac{\mathbf{g}_1''}{1-\mathbf{g}_1''}=Q_1(1+\sigma_1M_{01})^{(1+n_1)} \tag{3}$$

$$\frac{(1-\mathbf{g}_1'')[\eta]_1}{[\eta]_0-\mathbf{g}_1''[\eta]_1}=(1+\sigma_1M_{01})^{a} \tag{4}$$

$$\frac{\mathbf{g}_2'}{1-\mathbf{g}_2'}=Q_2^{-1}(1-\sigma_2M_{02})^{(1+n_2)} \tag{5}$$

$$\frac{(1-\mathbf{g}_2')[\eta]_2}{[\eta]_0-\mathbf{g}_2'[\eta]_2}=(1-\sigma_2M_{02})^{a} \tag{6}$$

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会（成都）上宣讀。

** 下列各式中所用符号均同文献[2]。

得到分相参数 σ_i, Q_i, 代入(2)式計算原試样的分子量分布。

本工作所用試样为溶液聚合的聚甲基丙烯酸甲酯,配制浓度为 1% 的丙酮溶液,以甲醇为沉淀剂于 25 ± 0.1℃ 恆温水槽中进行两次分相实验,分相条件如下:

$$\text{分相实驗 1:}\ R_1 = 1.5\% \quad g_1'' = 0.284$$

$$\text{分相实驗 2:}\ R_2 = 2.3\% \quad g_2' = 0.514$$

并測定了試样在 25℃ 苯溶液中的特性粘数, 級分 1, 2 在苯及 θ 溶剂乙酸甲酯-乙醇($\gamma_{\text{重量}} = 0.5$)[3] 中的特性粘数。用沉降速度法在丙酮-乙醇混合溶剂的 θ 温度測定試样及級分 1, 2 的分子量分布,实驗和計算方法均同前文[4]。所得結果与 Schulz-Zimm 分布函数及董履和分布函数的比較如图 1, 2。級分 1, 2 的分子量分布很好地符合董履和函数,与 Schulz-Zimm 函数虽稍有偏离,但大体上也还可以說是一个好的近似。

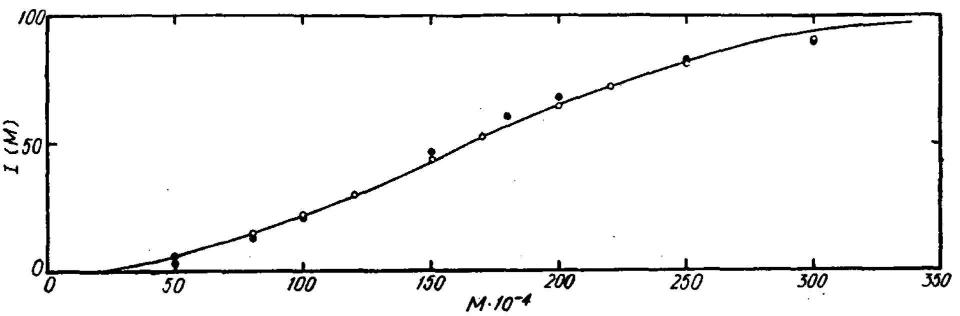

图 1 級分 1 的分子量分布;
——从沉降速度法测定 ○——以董履和函数表示; ●——以 Schulz-Zimm 函数表示。

用两个粘度法测定 Schulz-Zimm 函数的分布参数, 由于在 θ 溶剂中特性粘数小, 测定誤差一般比較大, 作者等采用测定粘度时每一浓度仅稀释两次的方法。在测定过程中并特别注意到不損失可能达到的精确度,但結果仍不能满足要求。例如級分 1,当 $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)_\theta$ 之截距取值 0.370, 計算得 $n_1 = 9.1$, 如截距取值 0.368, 則 $n_1 = 4.4$, 即粘度测定的精确度在 0.5% 左右分布参数 n_1 的变动仍甚大。采用一般的粘度测定設备,精确度只能达到 1% 左右,因此实际上不能用以决定分布参数。目前在文献中已有一些作者采用两个粘度数据来决定多分散指数[5], 但并沒有特別指出对粘度测定精确度的要求, 这样得到的結果是值得怀疑的。作者等[6]曾指出粘度测定的精确度需在 0.2% 以內, 用两个粘度决定多分散指数方有实用意义, 这个估計得到了实际的例証。

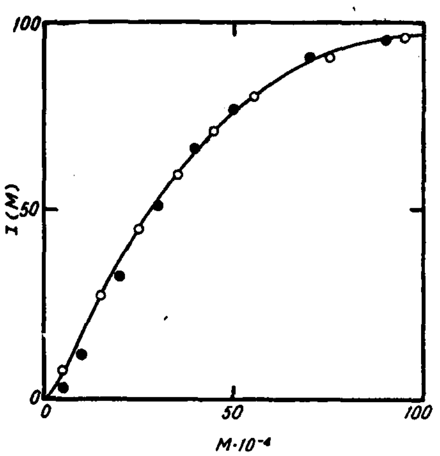

图 2 級分 2 的分子量分布;
——从沉降速度法测定
○——以董履和函数表示;
●——以 Schulz-Zimm 函数表示。

由于粘度的精密测定需要特殊的設备, 用以决定分布参数的实用意义不大。因此考虑了另一种近似方法的尝試。从式(3),(4)可以得出分相

参数 Q_1 与浓相試样分布参数 n_1 的关系式：

$$\log \frac{g_1''}{1-g_1''} = \log Q_1 + (1+n_1)\log\left[\frac{(1-g_1'')[\eta]_1''}{[\eta]_0 - g_1''[\eta]_1''}\right]^{1/a} \tag{7}$$

从式(5)，(6)得出分相参数 Q_2 与稀相試样分布参数 n_2 的关系式

$$\log \frac{g_2'}{1-g_2'} = (1+n_2)\log\left[\frac{(1-g_2')[\eta]_2'}{[\eta]_0 - g_2'[\eta]_2'}\right]^{1/a} - \log Q_2 \tag{8}$$

式中 g 值及 $[\eta]$ 值均可測定，因此如果 Q 值可以决定則 n 值即可从式(7)及(8)計算。首先让我們看一下 Q 的取值对 n 值的影响，用本工作的实驗数据按式(7)，(8)計算 Q 的取值对 n 的影响如图 3，可知 Q 值即使改变十倍，n 值的变化还远較由于 $[\eta]_\theta$ 的实驗誤差所引致的 n 值变化范围为小。Q 值按 Flory 理論应即为 R，但是作者等前一工作中証明在实际情况下可能 $Q \neq R$。由于 Q 值的变化对分布参数 n 的影响不大，今試取 $Q=R$，$2R$，$3R$ 計算出原試样的分子量分布，結果差别极小，見图 4。从級分 1，2 推算出的原試样分布在 $M = 1.2 \times 10^6$ 附近交迭而不重合，估計可能由于从級分 1 推算出的低分子量部分与从級分 2 推算出的高分子量部分精确度較差所致。与沉淀分級法和沉降速度法測定的分子量累积分布結果的比較如图 5。用溶度函数法計算的分子量分布曲綫比沉淀分級法按 Schulz-Dinlinger 法計算得到的結果为好，更接近于沉降速度法測定的分布曲綫，因此可以取 $Q=R$ 与从良溶剂中測定的特性粘数值計算級分分布参数值，在測定 R 值时并不需要十分精确。应用这方法測定分子量分布，仅需作两次分相实驗，試样及两級分的特性粘数測定，比一般沉淀分級所需測定的数据少，时間短簡便而快速，結果也比以 Schulz-

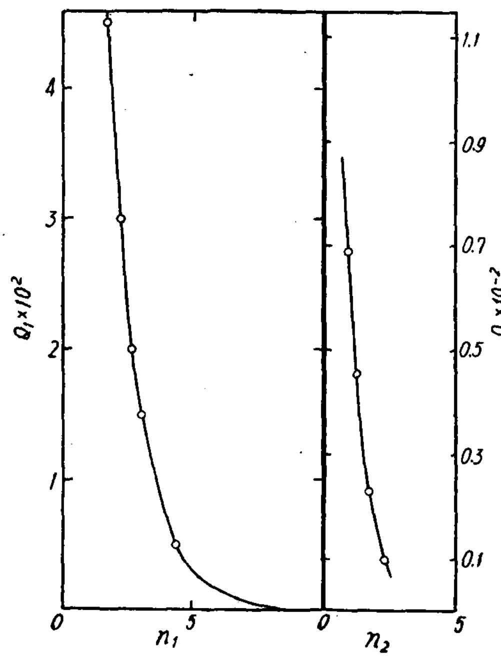

图 3　Q 值对 Schulz-Zimm 分布函数中参数 n 的影响。

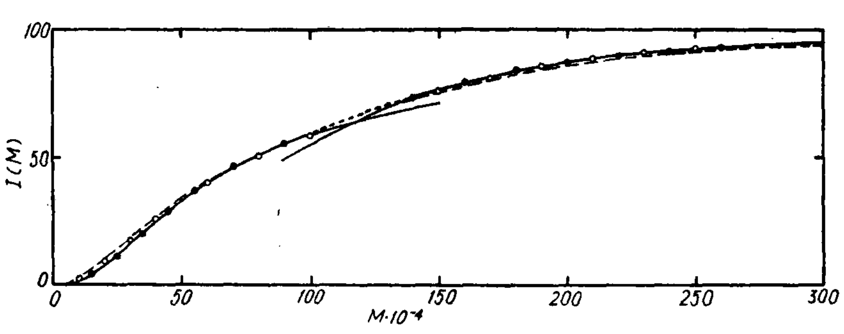

图 4　取不同 Q 值对計算出試样分布的影响

●——$Q=R$；○-——$Q=2R$；———$Q=3R$。

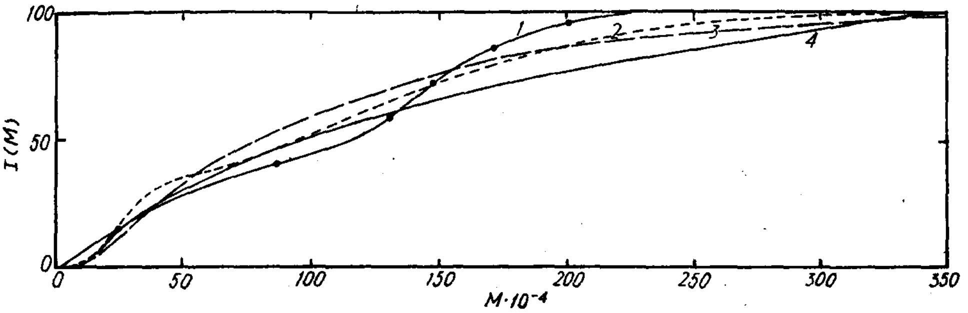

图 5 从各种测定分子量分布方法得出原試样分子量分布之比較
1——沉淀分級，以 Schulz-Dinlinger 方法計算結果；
2——沉淀分級，以董履和函数近似法計算結果；
3——溶度函数法测定結果；
4——沉降速度法测定結果。

Dinlinger 方法处理的分級数据更接近于眞实的分布，可以認为是一个簡便而实用的权宜办法。但对不同高聚物不同分相体系的适用程度尙需更多的实驗来考驗。

董履和函数近似法的簡化

对一般分級数据的处理，作者等曾建議各級分的分子量分布用董履和函数近似来考虑各級分分子量分布的交迭，并假定各級分的累积重量分数 $I = 0.5$ 处的分子量 $M_{1/2}$ 等于 $\langle M\rangle_\eta$，則有下列关系[1]，

$$aM_{1/2}^b = 0.693 \tag{9}$$

$$\langle M\rangle_\eta = a^{-1/b}\left[\Gamma\left(1+\frac{\alpha}{b}\right)\right]^{1/\alpha} \tag{10}$$

a，b 为董履和分布函数 $I(M) = 1 - e^{-aM^b}$ 中的两个参数，α 为 $[\eta] - M$ 方程中的参数，从

$$\langle M\rangle_\eta = M_{1/2}$$

得到

$$\left[\Gamma\left(1+\frac{\alpha}{b}\right)\right]^{b/\alpha} = 0.693 \tag{11}$$

因此可以从式(11)和(9)計算分布参数 a，b 值从而得到級分的分子量分布，从各級分分子量分布的加和就得到試样的分子量分布。用此近似法計算文献中的分級数据，与 Schulz-Dinlinger 計算法、直接統計法以及再分級的数据进行比較，得到了比 Schulz-Dinlinger 方法好而与直接統計法相近的結果[1]。这方法还可作計算上的簡化，因为各級分的分子量累积分布实际上与直綫相差不远，在試样的分子量累积分布計算时首要必需考虑各級分分子量分布的交迭，而各級分所取的分布函数形式对結果的影响不大[7]。因此除第一級分和最后級分以外，其他級分的累积分布均可采用直綫近似。此直綫的斜率若取董履和函数在累积重量分数 $I = \frac{1}{2}$ 处的斜率值，則此直綫与 M 軸的截距为

$$A = \left(1 - \frac{0.50}{0.35b}\right)M_{1/2}$$

若 b 值介于 2.7—3.0 之間，$A \simeq 0.5M_{1/2}$。即通过每一級分的 M 軸上的 $0.5M_{1/2}$ 与 $I = 0.5$ 处划一直綫作为此級分的累积分布的近似。第一級分和最后級分仍按董履和函数近似法計算，然后将各級分的分布加和得出試样的分布。

同上节所用試样按沉淀分級法 25℃ 时在丙酮-甲醇体系中分为 6 个級分，分級数据列于表 1。

表 1　溶液聚合聚甲基丙烯酸甲酯試样的分級数据

級　分	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
$\langle M\rangle_\eta \cdot 10^{-4}$	201	171.9	147.7	131.0	87.0	25.0
重量分数 W_i	0.080	0.118	0.140	0.165	0.171	0.326

用董履和函数近似法計算的結果和用簡化法計算的結果几乎完全吻合如图 6。

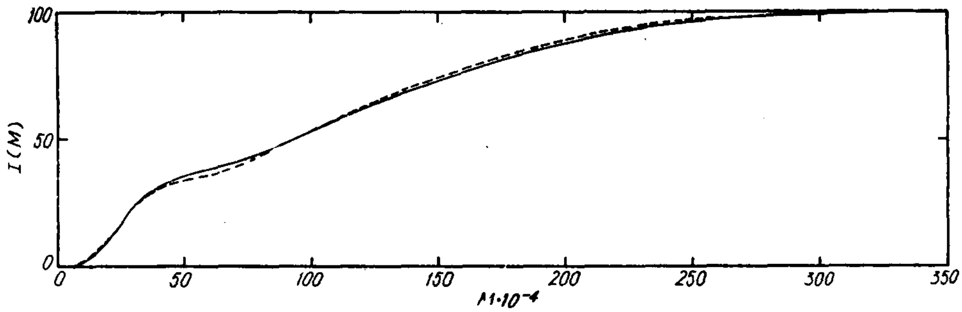

图 6　簡化董履和函数近似法計算的試样分子量分布与董履和函数近似法計算結果的比較
---簡化董履和函数近似法；——董履和函数近似法。

从溶度函数法及沉淀分級用董履和函数近似法計算或 Schulz-Dinlinger 法計算的分子量分布曲綫，与沉降速度法結果的比較如图 5。从分布曲綫計算的分子量与多分散度的比較列于表 2。可以看出用 Schulz-Dinlinger 方法計算的結果显然偏窄，而用簡易分級法

表 2

		$\langle M\rangle_w \cdot 10^{-4}$	$\langle M\rangle_n \cdot 10^{-4}$	$\langle M\rangle_\eta \cdot 10^{-4}$	$\langle M\rangle_w/\langle M\rangle_n$
測定值				109	
沉淀分級法	Schulz-Dinlinger 方法計算	102.1	69.9	98.0	1.46
	董履和函数近似法計算	102.3	48.6	97.2	2.10
	簡化法計算	100.9	48.6	96.3	2.08
簡易分級法，$Q = R$		103.0	52.5		1.96
沉降速度法		122.8	53.6	114.1	2.29

或沉淀分級用簡化的董履和函数近似法計算的分布結果，均較 Schulz-Dinlinger 法計算的結果为好，更接近于沉降速度法測定的分布曲綫。

摘　　要

本文对作者等以前提出的应用溶度函数的簡易分級法，和应用董履和函数处理沉淀分級数据作了进一步的簡化和考驗。用在良溶剂和 θ 溶剂中測定两个特性粘数值来决定

級分的分布参数，在一般的实験条件下不可能达到所要求的精确度，因此改用分相参数 $Q=R$ 的近似来决定簡易分級法中两个級分的分布参数，实际的計算說明 Q 的取值可以有相当大的变化范围而对結果的影响不大，这样对簡易分級法提供了一个簡便的权宜办法。对应用董履和函数計算普通分級法的分級数据时，除第一級分和最后級分外，其他各級分的累积分布均可采用直綫近似，此直綫通过 $M\left(I=\frac{1}{2}\right)=\bar{M}_\eta$，$M(I=0)=\frac{1}{2}\bar{M}_\eta$ 两点，可以簡省計算，而对結果的影响极小。本文中对一个聚甲基丙烯酸甲酯試样的两种分級数据进行計算的結果，說明上面两种方法都比习惯应用的 Schulz-Dinlinger 法計算結果更接近于用沉降速度法測定的分子量分布。

参 考 文 献

[1] 应琦琮、錢人元，中国科学院高分子学术会議会刊 (1961)，科学出版社，北京，1963，頁 421。
[2] 应琦琮、錢人元，化学学报 **28**，267(1962)。
[3] 錢人元、施良和，化学学报 **28**，44(1962)。
[4] 錢人元、朱善农、应琦琮，化学学报 **27**，147(1961)。
[5] 祖文江寬、村上謙吉，工业化学杂志(日本) **64**，745(1961)。
[6] 錢人元、应琦琮，Scientia sinica **11**, 66 (1962).
[7] R. Koningsveld, C. A. Tuijnman, J. Polymer Sci. **39**, 445 (1959).

报告会上的討論

錢保功：若試样的分子量微分分布曲綫具有两个高峯，是否能采用这种簡易的分級方法？

应琦琮：因为采用了 Zimm 函数来表示級分的分布，而 Zimm 分布函数只具有一个峯值，因此簡易分級法对于具有两个高峯的試样想来是不太合适的。

SIMPLIFIED PROCEDURES FOR THE DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION AND THE TREATMENT OF FRACTIONATION DATA

YING CHI-TSUNG AND CHIEN JEN-YUAN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, further simplifications are suggested for the two-fraction method based on the solubility function and the treatment of fractionation data by using Tung function which were proposed by the present authors in previous publications.

The evaluation of the distribution parameters for a fraction from two intrinsic viscosity measurements in a good solvent and in a θ-solvent is shown to be not practical, because the required precision is not attainable in ordinary measurements. A new approximation is suggested by taking the phase separation parameter Q to be equal to the volume ratio R of the concentrated and dilute phases. Then, the distribution parameters for the two-fraction method can be readily evaluated. Actual calculations show that the distribution parameters thus calculated is not very sensitive to the value of Q taken, and therefore this approximation is justified as a tentative simplification of the two-fraction method for the determination of molecular weight distributions.

In the treatment of ordinary fractionation data by means of Tung function, all fractions except the first and the last ones can be approximated by a straight line for the integral distribution curve. The line passes through the points $M(I = \frac{1}{2}) = M_\eta$, $M(I = 0) = \frac{1}{2}M_\eta$ which corresponds roughly to a straight line with equal slope as the Tung function at $M_{\frac{1}{2}}$ with $b = 2.7$—3.0. This leads to a considerable saving in computation but very slight difference to the result.

The suggested simplifications have been applied to a sample of PMMA. The integral distribution curve obtained by the suggested method are closer to the actual one obtained by sedmentation rate method than the usual Schulz-Dinlinger treatment.