

高聚物分子量分布的表征

——对聚碳酸酯的应用*

应琦琮

(中国科学院化学研究所)

分子量及分子量分布对于高聚物材料的加工性能和力学性能的影响已逐渐为生产所重视。因为高分子能否成为具有一定强度的高聚物材料取决于其平均分子量;高分子的流动温度和熔体粘度均随分子量的增大而增高等。这些基本性质对于决定高聚物材料的用途、选择加工成型的条件都是很重要的。分子量分布对于辊压、挤出、吹塑、注射以及纺丝等加工过程的影响尤为显著。因此研究分子量、分子量分布对于高聚物材料性能的影响是控制和改进高聚物产品质量的重要课题之一。

研究分子量分布对于高聚物材料性能的影响,首先要寻找出一个能够充分反映材料性能特点的分子量分布的表征方式。迄今文献中虽有多种表征分子量分布及其宽度的方式^[1],但大都单纯从模型函数或从统计观点出发,用分子量分布的统计平均的均方偏差值,或两种平均值的比(最常用的是 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$) 来表征分布及分布宽度,这些表征方式虽然有着比较明确的统计意义,但与高聚物材料性能的联系不够紧密。因而性能上的差异,常常在分布宽度指数上得不到明确的反映。分子量多分散性对于性能的影响,最主要表现在与高聚物材料平均分子量的大小,以及其中所包含的高分子量尾端部分及低分子量尾端部分的范围和含量有关,高聚物产品的平均分子量是决定其用途范围、划分牌号的依据。高分子量尾端部分常与熔体的弹性效应有关,低分子量尾端部分则影响到产品的强度、脆性及应力开裂等性质^[2]。我们曾建议用积分分布曲线上 $I(M) = 90\%$ 及 10% 处分子量的比值 $M(90)/M(10)$ 作为分布宽度指数^[1]。为了既简单地反映分子量分布的概貌,又能更好地反映材料的加工和使用性能,钱人元^[3,4]提出采用三个分子量值: $\bar{M}$ (平均分子量); $M(90)$; $M(10)$ 来表征高聚物的分子量分布。 $M(10)$ 表示试样中有 10% 的重量其分子量在 $M(10)$ 以下; $M(90)$ 表示试样中有 10% 的重量其分子量在 $M(90)$ 以上。分子量分布的宽度可以更细致地以 $M(90)/\bar{M}$ 表征高分子量部分的宽度, $\bar{M}/M(10)$ 表征低分子量部分的宽度。这比通常应用的以 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 比值来表征分子量分布的宽度更为简单和直观。本工作即以此为基础对聚碳酸酯的凝胶渗透色谱(GPC)数据进行了讨论。

近十多年来由于 GPC 方法的发展,大大缩短了测定分布的时间,但从 GPC 曲线定量地转换成分子量分布曲线还需要进行大量的烦复的计算。所幸在淋出体积 V_e 与 $\log M$ 呈线性关系的范围内, GPC 曲线与真实的分子量分布之间存在着单调的对应关系。因此可以直接从 GPC 曲线得出表征分子量分布的参数,作为在相同实验条件下所得 GPC 数

* 1978年3月17日收到。

据的比较,无需将 GPC 曲线转换成分子量分布。这样节省了大量的计算时间,使得 GPC 方法可以更普及地应用于生产实践,发挥它指导生产、控制产品质量的效用。

现在对本实验室用 GPC 方法得到的几种聚碳酸酯试样的结果^[5],用三参数表征法进行计算,并将各试样分布参数的差别和其相应的 GPC 曲线的差别进行了比较。这些试样的 GPC 曲线为单峰形的,其中包括 PC(LB1250); PC(W3000); PC(S3000); PC(C1400); PC-66 釜式连续聚合; PC-62(1)塔式连续聚合; PC-62(2)三颈并釜式聚合; PC-1012 车间生产粉料; PC-806 粉料; PC-806 粒料等(后六种试样均为清华大学化工系供给)。

从 GPC 实验得出的是浓度-淋出体积的微分分布曲线。在上述试样的分子量范围内 ($\bar{M}_n = 12 \times 10^4 - 6 \times 10^3$) 淋出体积 V_e (以级分数表示) 与 $\log \bar{M}_n$ 呈线性关系

$$\log \bar{M}_n = 7.530 - 0.0807 V_e$$

因此可直接从 GPC 曲线进行计算。因为各 GPC 曲线是在相同实验条件下得到的,在比较这些结果时可以不考虑 GPC 曲线的峰加宽效应。

计算方法: 首先将 GPC 曲线按淋出体积 V_e (级分数) 任意分为数个级分(一般在 10—15 个级分),用求积仪求出每个级分的面积 A_i 和 GPC 曲线的总面积 A , 从此计算出累

积分数 $I_n(A) = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{A}$, 绘出以 V_e (级分数) 为横座标的积分曲线 $I(A)$ (图1)。取曲线

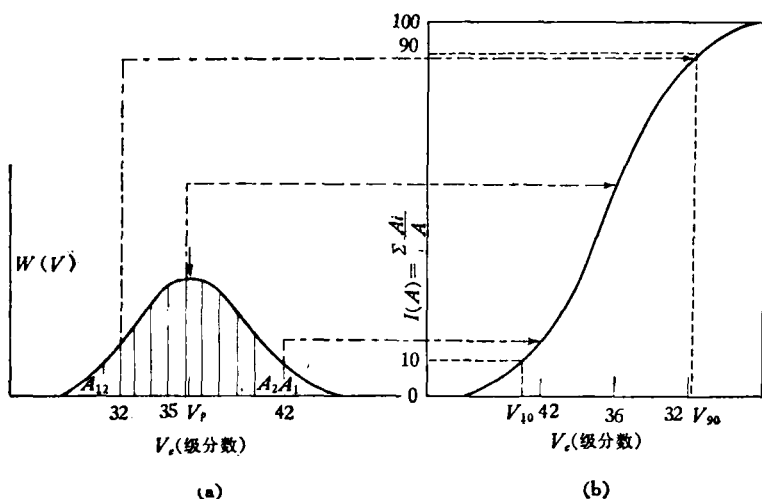


图1 (a) 图为 GPC 曲线, 总面积为 A , 任意分为 12 个级分, 级分面积各为 A_1 ,

$A_2, A_3, \dots, A_{12}$, 算出 $\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{A}$ ($n=1, 2, \dots, 12$), (b) 图为从 $I(A) = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{A} \sim V_e (n=1, 2, \dots, 12)$

绘出的积分曲线, 虚线箭头所示为两曲线上对应的点。 V_p (级分数) 为 GPC 曲线上的峰值, V_{10} ; V_{90} 为 $I(A) = 10$; $I(A) = 90$ 处的 V_e 值(级分数)。

上 $I(A) = 90$; $I(A) = 10$ 的淋出体积 V_{90} 及 V_{10} 值, 并从 GPC 曲线上读出峰值 V_p 。以 $(V_{10} - V_p)$ 和 $(V_p - V_{90})$ 来表征分子量分布的低分子量尾端及高分子量尾端的宽度。我们也曾以 V_{10}/V_p ; V_p/V_{90} 作为分子量分布的低分子量尾端及高分子量尾端宽度的表

征^[5],在下列计算中将两种方式进行了比较. 在 $\log \bar{M}_\eta = a - bV_e$ 的线性关系范围内,参数 $(V_1 - V_2) = \frac{1}{b} \log \frac{M_2}{M_1}$ 是与分子量比值有关的数值,而 $V_1/V_2 = \frac{a - \log M_1}{a - \log M_2}$ 仅是一个运算的参数,缺乏直观的分子量关系. 为了更能描述分子量分布两尾端情况,也尝试用 $I(A) = 5; I(A) = 95$ 的淋出体积 V_5 及 V_{95} 值作同样的计算. 虽然结果也能同样反映分布两尾端的变化,Guillet 等^[6]也曾用 $I(M) = 5; 50; 95$ 时的特性粘数 $[\eta]$ 值作为分布宽度的表征. 但在 GPC 曲线的两尾端,一般实验条件的影响(如底线的变化等)以及测量面积引入的误差都比较大,数据的可靠性较差,因此以选择 $V_{10}; V_{90}$ 的数值为宜. 结果列于表 1;表 2. 表中列有五组相互比较的实例.

表 1

试 样	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	$\bar{M}_{V_p} \times 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
PC(LB1250)	2.53	1.51	2.46	1.68
PC(S3000)	2.72	1.61	2.91	1.69
PC-1012	6.11	3.46	5.47	1.77
PC-62(2)	4.00	1.92	3.31	2.08
PC-806 (粒)	4.31	2.43	3.99	1.77
PC-66	4.36	2.14	4.06	2.04
PC(W3000)	2.98	1.67	2.70	1.78
PC-806 (粒)	4.31	2.43	3.99	1.77
PC(C1400)	4.58	3.24	4.06	1.42
PC-806 (粒)	4.31	2.43	3.99	1.77

$\bar{M}_w, \bar{M}_n$ 值均从 GPC 曲线及校正曲线 $\log \bar{M}_\eta = 7.530 - 0.0807V_e$ 计算出,未考虑 GPC 曲线的加宽改正.
 $\bar{M}_{V_p}$ 为 GPC 曲线上,峰值 V_p 所对应的分子量值.

表 2

试 样	V_p	V_{10}	V_{90}	V_{10}/V_p	V_p/V_{90}	V_{10}/V_{90}	$(V_{10}-V_p)(V_p-V_{90})$	$\frac{V_{10}-V_p}{V_p-V_{90}}$
PC(LB1250)	38.9	45.5	35.1	1.17	1.11	1.30	6.6	3.8
PC(S3000)	38.0	45.2	34.8	1.19	1.09	1.30	7.2	3.2
PC-1012	34.6	41.5	29.9	1.20	1.16	1.39	6.9	4.7
PC-62(2)	37.3	45.0	32.1	1.21	1.16	1.39	7.7	5.2
PC-806 (粒)	36.3	43.4	31.9	1.20	1.14	1.36	7.1	4.4
PC-66	36.2	43.9	31.8	1.21	1.14	1.38	7.7	4.4
PC(W3000)	38.4	45.2	34.0	1.18	1.13	1.33	6.8	4.4
PC-806 (粒)	36.3	43.4	31.9	1.20	1.14	1.36	7.1	4.4
PC(C1400)	36.2	40.9	32.1	1.13	1.13	1.27	4.7	4.1
PC-806 (粒)	36.3	43.4	31.9	1.20	1.14	1.36	7.1	4.4

1. PC(LB1250); PC(S3000)两试样的平均分子量及 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 的数值均极相近,从这些数值观察不出分子量分布的差别,但如果将此两试样的 GPC 积分曲线在横坐标上平移,使峰值 V_p 重叠,两曲线最大程度的重叠起来(图 2-曲线 1),就可以看出两试样 GPC 积

分曲线的两端还存在着差别, PC(LB1250) 在高分子量尾端偏多, PC(S3000) 在低分子量

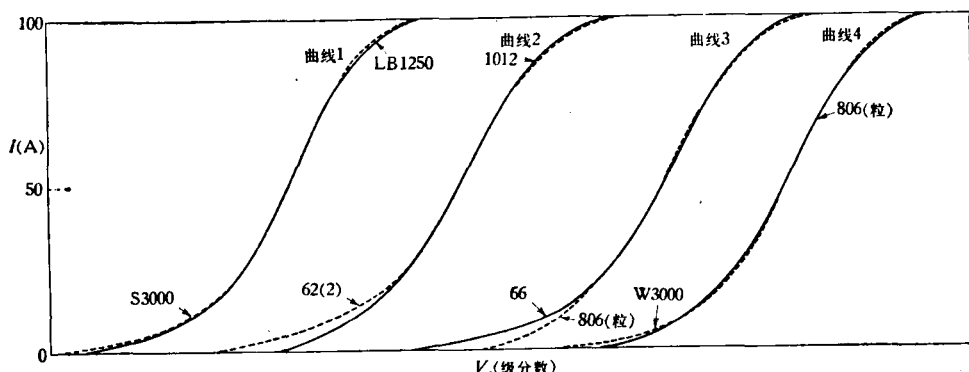


图2 GPC 积分曲线的比较, 将两试样的 GPC 积分曲线在横坐标上平移, 使两曲线的 V_r 重叠 (使曲线具有最大程度的重叠)

尾端偏多。用差值 $(V_{10} - V_p)$; $(V_p - V_{90})$ 来比较, 可以明显地表征出这种在 GPC 积分曲线上的细小差别。这种差别在 V_{10}/V_p ; V_p/V_{90} 的一组数值中虽有反映, 但较不明显。

2. PC-1012; PC-62(2) 两试样的平均分子量相差较大, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 的数值虽有很大差别, 表示 PC-62(2) 的分布比 PC-1012 的宽, 但如何宽? 宽在何处? $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 数值均不能回答。同样将两试样的 GPC 积分曲线重叠比较, 可以观察到在高分子量尾端两试样的分布相近, 主要的差别表现在低分子量尾端, PC-62(2) 分布的低分子量部分较多 (图2-曲线2)。从 $(V_{10} - V_p)$; $(V_p - V_{90})$ 所表征的一组数据中可以看出, 无论在高分子量尾端或低分子量尾端 PC-62(2) 的数值均比 PC-1012 的数值大, 两试样的 $(V_{10} - V_p)$ 数值相差更大一些。这正显示了 PC-62(2) 与 PC-1012 在 GPC 积分曲线上的差异, 前者的低分子量尾端较后者为多。

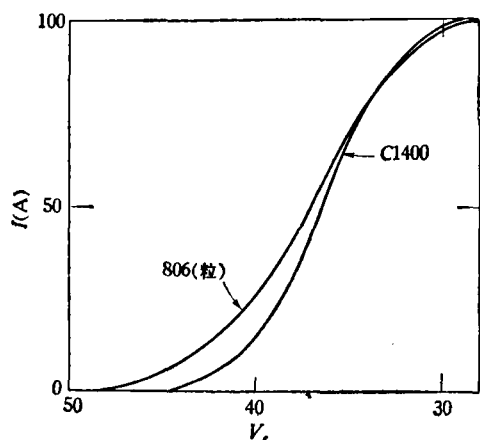


图3 PC-806(粒)与 PC(C1400) 的 GPC 积分曲线的比较

3. PC-806(粒); PC-66 两试样平均分子量相近, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值虽有差别, 也不能描述两试样 GPC 曲线上的差异 (图2-曲线3)。而在 $(V_{10} - V_p)$; $(V_p - V_{90})$ 这组数据中表示得很明确, PC-806(粒)的 $(V_{10} - V_p)$ 及 $(V_p - V_{90})$ 数值各为 7.1 及 4.4; PC-66 的数值各为 7.7 及 4.4, 这说明两试样分布的差异主要在低分子量尾端, 与 GPC 积分曲线上的差异是一致的。

4. PC(W3000); PC-806(粒) 两试样的平均分子量不同, 以 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 表示的分布宽度相似。GPC 积分曲线上两试样低分子量尾端的差别, 在 $(V_{10} - V_p)$ 数值中也反映了出来。此处不考虑在小于 $I(10)$ 处两曲线交叉的情况 (图2-曲线4)。

5. PC(C1400); PC-806(粒) 均为分子量较高的试样, 平均分子量差不多, 其 GPC 积

分曲线上的差异在 $(V_{10} - V_p)$; $(V_p - V_{90})$ 数据中很清楚的表示了出来。PC-806 (粒)及 PC(C1400) 的 $(V_p - V_{90})$ 值各为 4.4 及 4.1, PC-806 (粒)的高分子尾端稍宽但与 PC (C1400)差别不大。而 PC-806 (粒)及 PC(C1400) 的 $(V_{10} - V_p)$ 值各为 7.1 及 4.7, 相差较大。这说明 PC-806 (粒)的分布有一个较大的低分子量尾端(图 3)。

根据上述结果,选择 V_p ; $(V_{10} - V_p)$; $(V_p - V_{90})$ 三个参数作为分子量分布表征,对国内外的几种聚碳酸酯试样进行比较如下:

a. 国外试样的比较.

试 样	$\bar{M}_{V_p} \times 10^{-4}$	V_p	V_{10}	V_{90}	$(V_{10} - V_p)$	$(V_p - V_{90})$	$\frac{V_{10} - V_p}{V_p - V_{90}}$
PC(LB1250)	2.46	38.9	45.5	35.1	6.6	3.8	1.74
PC(S3000)	2.91	38.0	45.2	34.8	7.2	3.2	2.25
PC(W3000)	2.70	38.4	45.2	34.0	6.8	4.4	1.55
PC(C1400)	4.06	36.2	40.9	32.1	4.7	4.1	1.15

从表中 $(V_{10} - V_p)$ 及 $(V_p - V_{90})$ 两行数值明显看出, PC(LB1250)、PC(S3000)、PC(W3000), 三试样的低分子量尾端宽度及高分子量尾端宽度极相近, V_p 值亦相近。因此可以估计这三种试样的加工性能与力学性能应该也是相似的。这与胜德塑料厂所测性能的结果一致^[7]。PC(C1400)与前三试样相比,除了平均分子量较高(V_p 值较小)以外,高分子量尾端部分 $(V_p - V_{90})$ 值和前三试样差不多,但低分子量尾端部分 $(V_{10} - V_p)$ 值比前三试样均小,而且 PC(C1400)的 $(V_{10} - V_p)$ 与 $(V_p - V_{90})$ 数值相接近,分布比较对称。从这些分布特点来估计 PC(C1400)的加工性能,其加工温度将比前三试样为高,力学性能也应比前三试样为好。胜德厂所测缺口冲击韧性的结果: PC(C1400)为 117 公斤厘米/厘米²; PC(LB1250)为 52.4 公斤厘米/厘米²; PC(S3000)为 52 公斤厘米/厘米²; PC(W3000)为 53 公斤厘米/厘米²^[7],以 PC(C1400)的结果最为突出。这说明了低分子量尾端对冲击韧性的重要意义。除此而外在抗应力开裂性能方面,因为 PC (C1400)的低分子量尾端少,也应比前三试样为优。上海电动工具研究所用四氯化碳浸渍法测定的应力开裂结果^[8]证实了这点。PC(S3000) 试条在 24℃ 相对湿度 70% 下,浸入四氯化碳 5—10 秒钟后即开裂且较严重; PC (C1400)试条在同样条件下浸入四氯化碳,1 分钟后取出有微裂。其抗应力开裂性能远优于 PC(S3000)。此四

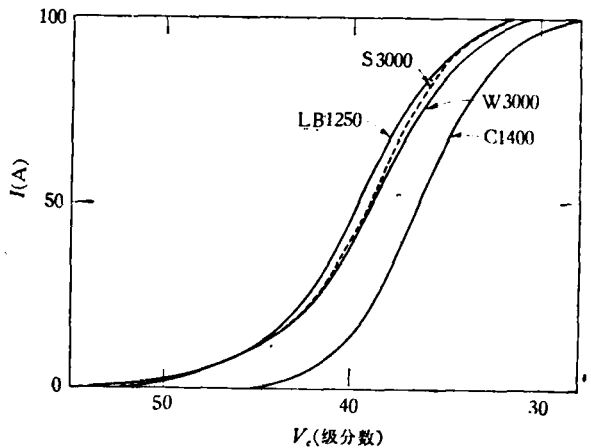


图 4 四种国外聚碳酸酯试样 GPC 积分曲线的比较

试样 GPC 积分曲线的比较见(图 4),表中最后一行 $\frac{V_{10} - V_p}{V_p - V_{90}}$ 的数值表示 GPC 曲线的对

称程度, $\frac{V_{10} - V_p}{V_p - V_{90}} = 1$ 表示曲线是完全对称的,在此四试样的 GPC 曲线中 PC(S3000)的

对称程度最差, $\frac{V_{10} - V_p}{V_p - V_{90}} = 2.25$; PC(C1400) 的对称程度最好, 为 1.15, 目前这个参数只是对 GPC 曲线形状的一个描述, 至于与加工性能是否有联系, 还待从今后的工作中来观察。

b. 不同工艺条件对聚合产物分子量分布的影响。以三个聚碳酸酯试样为例。结果如下。

试 样	$\bar{M}_{V_p} \times 10^{-4}$	V_p	V_{10}	V_{90}	$(V_{10} - V_p)$	$(V_p - V_{90})$	$\frac{V_{10} - V_p}{V_p - V_{90}}$
PC-62(1)塔式连续聚合	3.50	37.0	47.7	32.0	10.7	5.0	2.14
PC-62(2)三颈瓶,釜式聚合	3.31	37.3	45.0	32.1	7.7	5.2	1.48
PC-66 釜式连续聚合	4.06	36.2	43.9	31.8	7.7	4.4	1.75

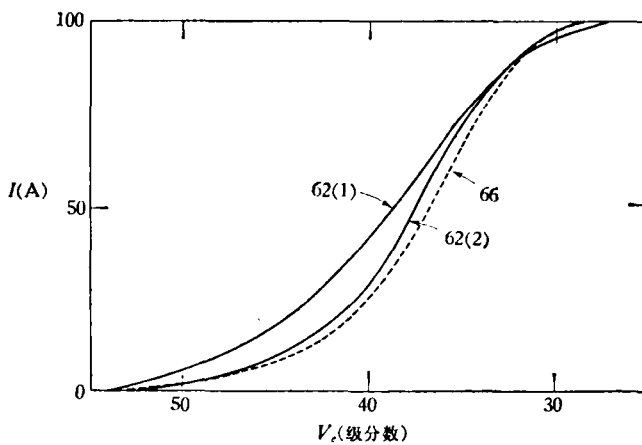


图 5 三种不同聚合工艺的聚碳酸酯的 GPC 积分曲线的比较

表中的 $(V_p - V_{90})$ 值相差不太大, 这表示三种不同工艺的聚合产物在高分子量尾端宽度相差不大, 但在 $(V_{10} - V_p)$ 值中 PC-62(1) 塔式连续聚合试样的值最大, 表示其低分子量尾端最多。预示这种塔式连续聚合的工艺尚需进一步改进。GPC 积分曲线的比较示于 (图 5)。

c. 观察造粒过程试样分子量分布的改变。以 PC-806(粒) 及 PC-806(粉) 为例。

试 样	$\bar{M}_{V_p} \times 10^{-4}$	V_p	V_{10}	V_{90}	$(V_{10} - V_p)$	$(V_p - V_{90})$	$\frac{V_{10} - V_p}{V_p - V_{90}}$
PC-806(粉)	5.37	34.7	43.1	29.7	8.4	5.0	1.68
PC-806(粒)	3.99	36.3	43.4	31.9	7.1	4.4	1.61

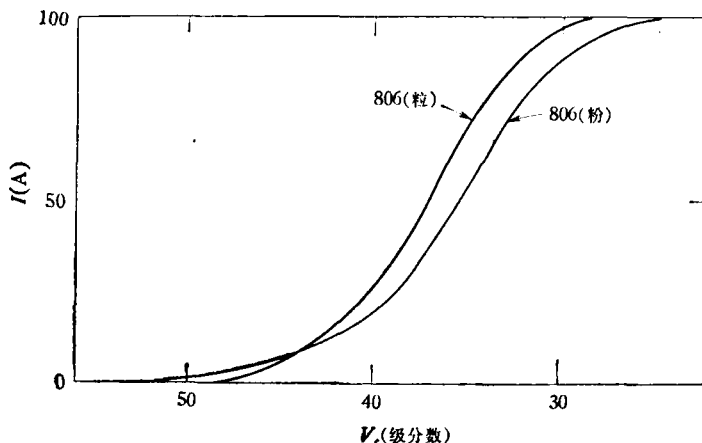


图 6 聚碳酸酯试样 PC-806 在造粒前后 GPC 积分曲线的比较

从 V_p ; $(V_{10} - V_p)$ 及 $(V_p - V_{90})$ 值的改变可以看出在造粒过程中平均分子量下降, 低分子量尾端及高分子量尾端均有变化, 分子量分布变窄。从造粒前后 GPC 曲线上 V_{10} 及 V_{90} 绝对值的变化来比较, $\Delta V_{90} = 2.2$; $\Delta V_{10} = 0.3$ 。表示高分子量尾端降解得多, 如(图 6)所示。

结 论

1. 从研究分子量分布对高聚物材料的加工性能和力学性能影响的观点出发, 用平均分子量 $\bar{M}$ (或与平均分子量有关的数值如 $[\eta]$; V_p 等) 及描述高分子量尾端和低分子量尾端的参数 $M(90)/\bar{M}$; $\bar{M}/M(90)$ (或与此有关的参数) 来表征分子量分布, 比仅用一个分布宽度值更能反映出分子量分布的概貌, 是能够较好反映材料性能的分子量分布的表征方式。

2. 用 GPC 方法测定分子量分布, 在淋出体积 V_e 与 $\log \bar{M}_n$ 呈线性关系的范围内, 可以用在同一实验条件下测得的 GPC 曲线数据作半定量的比较, 无须考虑加宽效应及转换成分子量分布。根据上述用三个参数作为分子量分布表征的观点出发, 本工作采用 GPC 曲线上的峰值 V_p 及描述低分子量尾端宽度的 $(V_{10} - V_p)$; 描述高分子量尾端宽度的 $(V_p - V_{90})$ 三个参数作为分布的表征, 比较了几个国内外聚碳酸酯试样的分子量分布变化和性能的关系。说明这种表征方式能够反映不同 GPC 曲线上的差异(即分子量分布的差异), 也能明确地反映聚碳酸酯的冲击韧性和应力开裂性质的优劣, 并且计算简单, 更利于在常规测试中应用。

摘 要

建议一种简单的用 GPC 曲线上淋出体积 V_p ; $(V_{10} - V_p)$ 及 $(V_p - V_{90})$ 三参数来表征高聚物分子量分布的方法。其中 V_p 是 GPC 微分曲线上高峰的淋出体积值, V_{10} ; V_{90} 是 GPC 积分曲线上在累积分数 10 % 及 90 % 处的淋出体积值。 V_p 与高聚物的平均分子量有关, 而 $(V_{10} - V_p)$; $(V_p - V_{90})$ 则表征分子量分布的高分子量及低分子量尾端所延伸的宽度。分子量分布对于高聚物加工性能及产品力学性能的影响常与高低分子量的尾端部分有着密切关系。

应用此方法比较了几个国内外聚碳酸酯试样的分子量分布变化和性能的关系。说明这种表征方式能够反映不同 GPC 曲线上的差异(即分子量分布的差异), 也能够明确地反映聚碳酸酯的冲击韧性和应力开裂性质的优劣。

参 考 文 献

- [1] 应琦琮, 钱人元, 化学通报, 1961, 639.
- [2] 应琦琮, 化学通报, 1978, 116.
- [3] 钱人元, 在哈尔滨全国塑料会议上的报告, 1974.
- [4] 钱人元, 橡胶工业, 即将发表.
- [5] 中国科学院化学研究所, “凝胶色谱鉴定会资料之三”, 未发表工作.
- [6] J. E. Guillet, R. L. Combs, D. F. Slonaker, D. A. Weemes, H. W. Coover Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 757 (1965).

- {7} 胜德塑料厂,“国内外聚碳酸酯性能测试数据汇总”,未发表工作。
{8} 上海电动工具研究所,“国产聚碳酸酯在电动工具上的应用”,未发表工作。

CHARACTERIZATION OF POLYMER MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION AS APPLIED TO GPC DATA OF POLYCARBONATE

Ying Chi-tsung

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A simple method for characterizing polymer molecular weight distribution by three parameters, V_p , $(V_{10} - V_p)$, $(V_p - V_{90})$, from the gel permeation chromatogram is proposed. V_p being the peak elution volume of differential GPC curve characterizes the average molecular weight of the polymer. $(V_{10} - V_p)$ and $(V_p - V_{90})$, where V_{10} , V_{90} being elution volumes at 10% and 90% cumulative weight of the integral GPC curve, characterize the breadth of the GPC curve emphasizing the extent of the low (high elution volume) and high (low elution volume) molecular weight ends of the distribution. The low and high molecular ends of the distribution usually play an important role in the effect of molecular weight distribution on the processing characteristics of the polymer and mechanical properties of the fabricated article.

Application of this method to the case of polycarbonate shows that these three parameters can well characterize the differences in the GPC curves of several samples and to give good correlation with the differences in the mechanical properties such as impact strength and environment stress cracking of the extruded bar specimens.