

从 GPC 谱图和 $[\eta]$ 获得 $\bar{M}_w$ 的误差分析

——正态分布型模型 GPC 谱图*

尹 名 东

(齐齐哈尔轻工学院化工系, 齐齐哈尔邮政编码 161006)

摘 要

本文利用正态分布型模型 GPC 谱图从理论上分析了利用 GPC 谱图和特性粘数来求样品重均分子量可能引入的误差问题。理论和实验表明, 当样品的 α 在 0.6—0.8 之间, 分子量分散指数 $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 10$ 时, 利用文献 [3] 提出的方法计算近正态分布的试样的重均分子量的误差不会大于 10%。而且分子量分布越窄, α 值越接近 0.6185, 所得的结果越准确。

关键词 凝胶渗透色谱、平均分子量、特性粘数、GPC 谱图计算、误差分析

凝胶渗透色谱法 (GPC) 做为测量聚合物分子量和分子量分布的新技术得到了迅速的发展。尤其是普适校准法的发现给实际应用带来了很大方便。但在应用普适校准法时, 涉及需要知道被测样品的 K 和 α 值的问题, 这就使新合成物质的研究出现了困难。为了解决这个问题, 已提出了一些利用一种样品的多个试样来测试的方法^{[6][7]}和从已知一个试样的某些参数^[8]来计算的方法。最近又有人提出了利用一个样品的特性粘数和其 GPC 谱图来获得粘均分子量^[10]、数均分子量^[11]和重均分子量^[12]的方法。其中文献 [3] 提出的利用特性粘数和 GPC 谱图获得重均分子量的方法, 只是从定性的角度和实验数据的分析进行了讨论, 而未提及该方法的理论根据。本文试从正态分布型 GPC 谱图的理论分析入手, 就求取重均分子量的问题进行一些理论探讨。

理 论

一个 GPC 系统在一定的使用条件下(指定仪器、固定一套柱子和溶剂、温度)有唯一的一条校准曲线, 一般用下式表示:

$$\ln J_i = D_0 + D_1 v_i \quad (1)$$

或
$$J_i = \exp(D_0 + D_1 v_i) \quad (2)$$

这里 J_i 是普适校准参数, 它等于分子量 M_i 和特性粘数 $[\eta]_i$ 的乘积, D_0 和 D_1 为常数。 v_i 是参数为 J_i 的分子的保留体积。这个方程是用一系列已知分子量和特性粘数的窄分布标准样品分别做 GPC 后, 得到不同的保留体积, 再用回归分析确定其中的参数。

* 1989 年 10 月 14 日收到。

用 GPC 谱图计算某一试样的特性粘数 $[\eta]$, 重均分子量 $\bar{M}_w$, 可用普适校原理, 有:

$$[\eta] = K^{\frac{1}{1+\alpha}} A(\alpha) \quad (3)$$

$$\bar{M}_w = K^{-\frac{1}{1+\alpha}} A_1(\alpha) \quad (4)$$

其中,

$$A(\alpha) = \sum W_i J_i^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} \quad (5)$$

$$A_1(\alpha) = \sum W_i J_i^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (6)$$

式中 K 和 α 是 Mark-Houwink 常数, (3) 乘 (4) 得:

$$\bar{M}_w [\eta] = A(\alpha) A_1(\alpha) \quad (7)$$

$$\text{或} \quad \bar{M}_w = A(\alpha) A_1(\alpha) / [\eta] \quad (8)$$

文献 [3] 提出, $A(\alpha)$ 是 α 的升函数, $A_1(\alpha)$ 是 α 的降函数, 且 $\frac{\alpha}{1+\alpha} + \frac{1}{1+\alpha} = 1$, 所以预料 $A(\alpha)$ 随 α 的上升和 $A_1(\alpha)$ 随 α 的下降保持同步, 即 $A(\alpha) A_1(\alpha)$ 对一种样品近似地保持不变, α 值在计算时的取值对 (8) 式影响不大. 该文以 7 个已知 K 、 α 及分子量分布不同的试样为例进行了计算. 结果的图表显示出支持该文提出的结论. 为了减少计算时的误差, 该文建议用

$$\bar{M}_w = \sqrt{A(0.5) A_1(0.5) A_1(1) / [\eta]} \quad (9)$$

来计算. 此式相当于取 $\alpha = 0.6185^{[3]}$.

文献 [3] 方法的误差分析

为了对文献 [3] 提出的方法进行评价, 我们在这里以分子量分布满足 Wesslan 分布的正态分布型模型 GPC 谱图来分析该方法的准确性.

正态分布型 GPC 谱图的归一化机器检测浓差响应 W 与保留体积 v 之间, 有下面关系

$$W(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(v - v_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (10)$$

其中 σ 和 v_0 为分布曲线参数. 为便于讨论, 我们把 (5) 和 (6) 式写成积分式

$$A(\alpha) = \int W(v) [J(v)]^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} dv \quad (11)$$

$$A_1(\alpha) = \int W(v) [J(v)]^{\frac{1}{1+\alpha}} dv \quad (12)$$

把 (2) 式代入 (11) 式, 有

$$A(\alpha) = \int \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(v - v_0)^2}{2\sigma^2} \right] [\exp(D_0 + D_1 v)]^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} dv \quad (13)$$

把 (13) 式中的积分函数配成正态分布形式, 利用分布函数的归一性, 有

$$A(\alpha) = \exp \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} (D_0 + D_1 v) + \frac{\alpha^2}{2(1+\alpha)^2} (\sigma D_1)^2 \right] \quad (14)$$

把 (2) 式代入 (12) 式, 并利用上面的同样方法, 得

$$A_1(\alpha) = \exp \left[\frac{1}{1+\alpha} (D_0 + D_1\nu) + \frac{1}{2(1+\alpha)^2} (\sigma D_1)^2 \right] \quad (15)$$

把 (14) 式和 (15) 式相乘, 可得

$$A(\alpha)A_1(\alpha) = \exp \left[D_0 + D_1\nu + \frac{1+\alpha^2}{2(1+\alpha)^2} (\sigma D_1)^2 \right] \quad (16)$$

把 (16) 式代入 (8) 式, 得

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= A(\alpha)A_1(\alpha)/[\eta] \\ &= \exp \left[D_0 + D_1\nu + \frac{1+\alpha^2}{2(1+\alpha)^2} (\sigma D_1)^2 \right] / [\eta] \end{aligned} \quad (17)$$

(17) 式也可根据普适校准法, 从 Wesslan 分布直接推出, 这里省略其推导过程。因此, (17) 式是正态分布型模型 GPC 谱图求重均分子量的理论公式。对于满足模型分布的高分子试样, 只要测出普适曲线参数 D_0 、 D_1 和 GPC 谱图分布参数 σ 、 ν_0 以及该试样的特性粘数 $[\eta]$ 和 α 值, 即可用 (17) 式算出准确 $\bar{M}_w$, 其准确性只与上面各参数测试的准确性有关。

(17) 式各参数中最难测出的是 α , 其余参数对于指定的仪器和体系是容易测出的。那么在已测出 (17) 式中除 α 以外的所有参数后, 我们以某一假定 α 值—— α_p , 来代替真实 α 值, 会使 $\bar{M}_w$ 的计算引入多少误差呢? 文献 [3] 认为这个误差不大, 该文的图表也证实了这一点。下面我们从模型分布的角度来讨论一下:

从 $A(\alpha)$ 、 $A_1(\alpha)$ 的表达式中可见, α_p 取值对 $A(\alpha)$ 、 $A_1(\alpha)$ 及 $\bar{M}_w$ 计算值的影响直接与 σD_1 相关。根据普适校准原理及分子量分布与 GPC 谱图的关系, 对于这里的模型分布, 有 (详见附录)

$$|\sigma D_1| = (1+\alpha) \sqrt{\ln(\bar{M}_w/\bar{M}_n)} \quad (18)$$

$|\sigma D_1|$ 反映了溶液性质 (α 值) 和分子量分布 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 。在 $0.5 \leq \alpha \leq 1$ 及 $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 9.5$ 时, $\sigma D_1 \leq 3$ 。

为了对文献 [3] 进行验证, 我们取典型值 $D_0 + D_1\nu = 15$, $|\sigma D_1| = 3$, 由 (14)、(15) 及 (16) 式得

$$\begin{cases} \ln[A(\alpha)] = \frac{15\alpha}{1+\alpha} + \frac{9\alpha^2}{2(1+\alpha)^2} \\ \ln[A_1(\alpha)] = \frac{15}{1+\alpha} + \frac{9}{2(1+\alpha)^2} \end{cases} \quad (19)$$

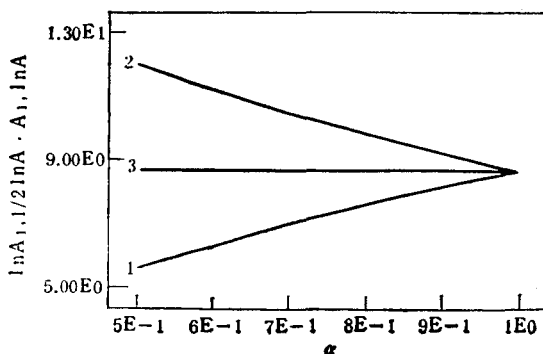


图 1 典型参数时模型分布的 $A(\alpha)$ 、 $A_1(\alpha)$ 及 $A(\alpha)A_1(\alpha)$ 随 α 的变化情况
1, $\ln A(\alpha)$; 2, $\ln A_1(\alpha)$; 3, $1/2 \ln A(\alpha) \cdot A_1(\alpha)$ 。

$$\left\{ \frac{1}{2} \ln [A(\alpha)A_1(\alpha)] = \frac{15}{2} + \frac{9(1+\alpha^2)}{4(1+\alpha)^2} \right.$$

方程组 (19) 的函数关系分别绘于图 1。从中可见, 确有文献 [3] 所提出的现象。即对于正态分布型 GPC 模型谱图也有, $A(\alpha)$ 是 α 的升函数, $A_1(\alpha)$ 是 α 的降函数, 而 $A(\alpha)A_1(\alpha)$ 则随 α 变化很小。

根据 (14) 和 (15) 式可以验证, 由文献 [3] 提出的本文中的 (9) 式相当于此处模型分布按 (17) 式计算, 取 $\alpha_p = 0.5$ 及 $\alpha_p = 1$ 两值时, 计算求得两个 $\bar{M}_w$ 值的几何均值。即

$$\bar{M}_{wG} = \sqrt{A(0.5)A_1(0.5) \cdot A_1(1)/[\eta]} = \sqrt{\bar{M}_w(0.5)\bar{M}_w(1)} \quad (20)$$

此处的 $\bar{M}_{wG}$ 相当于取 $\alpha_p = 0.6185$ 按 (17) 式的计算值。

为了定量地分析因真实 α 与 0.6185 不同而引入的计算 $\bar{M}_w$ 的误差分布情况, 我们引入一个几何均值误差函数 $F_G(\alpha)$

$$F_G(\alpha) = \left| 1 - \frac{\bar{M}_w(0.6185)}{\bar{M}_w(\alpha)} \right| \times 100\% \quad (21)$$

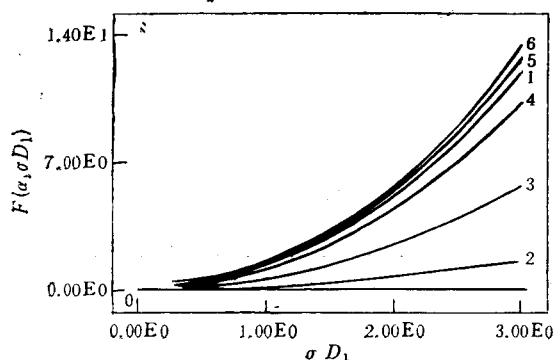


图 2 $F_G \sim |\sigma D_1|$ 关系曲线 1—6
 $\alpha = 0.5 \sim 1$, 间隔 0.1

这个函数表示当我们取几何均值重均分子量 $\bar{M}_{wG}$ 来代替真实重均分子量时, 因 α 真值与 0.6185 的不同而引入的相对误差分布。

对于这里的正态 GPC 模型谱图分布, 有

$$F_G(\alpha) = \left| 1 - \frac{\exp[0.2639(\sigma D_1)^2]}{\exp\left[\frac{1+\alpha^2}{2(1+\alpha)^2}(\sigma D_1)^2\right]} \right| \times 100\% \quad (22)$$

从中可见, F_G 受 α 和 $(\sigma D_1)^2$ 两个因素

的影响。图 2 根据 (22) 式绘出了一系列不同的 α 值时, F_G 随 $|\sigma D_1|$ 的变化。图 3 根据 (22) 式绘出了一系列不同的 $|\sigma D_1|$ 值时, F_G 随 α 的变化情况。从中可见:

(1) $|\sigma D_1|$ 小时; 即分子量分布窄, 在 $0.5 \leq \alpha \leq 1$ 范围内, $F_G(\alpha)$ 也小, 算出的 $\bar{M}_w$ 相对误差小;

(2) 从图 3 可见, 真实 α 越接近于 0.6185, 所得的 $\bar{M}_w$ 越准确。当 $\alpha = 0.6185$ 时, 可得准确 $\bar{M}_w$;

(3) $|\sigma D_1| < 3$, 即 $\bar{M}_w/\bar{M}_n < 9.5$, $0.5 \leq \alpha \leq 1$ 时, 对于模型分布

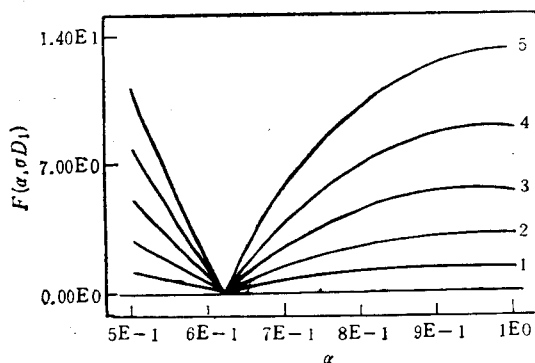


图 3 $F_G \sim \alpha$ 关系 曲线 1—5
 $|\sigma D_1| = 1 \sim 3$, 间隔 0.5

GPC 谱图,按(9)式算出的 $\bar{M}_{WG}$ 与真实值的相对误差不会超过 14%。

图 4 给出了文献 [2] 提供的 378 种聚合物-溶剂体系的 α 值分布情况。该分布的统计均值为 0.697, 方差为 0.093。从中可见绝大多数的体系 α 值分布在 0.6—0.8 之间。这时若 $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 10$, 相当于 $|\sigma D_1| < 2.75$, 计算出的 $\bar{M}_w$ 与真实值的最大相对误差不会高于 10%。若取 $\alpha_p = 0.6$ 与 $\alpha_p = 0.8$ 两处按(17)式计算得的两个 $\bar{M}_w$ 的几何均值来做为结果, 此时 α 在 0.6—0.8 之间可得相对误差小于 7% 的 $\bar{M}_w$ 值。

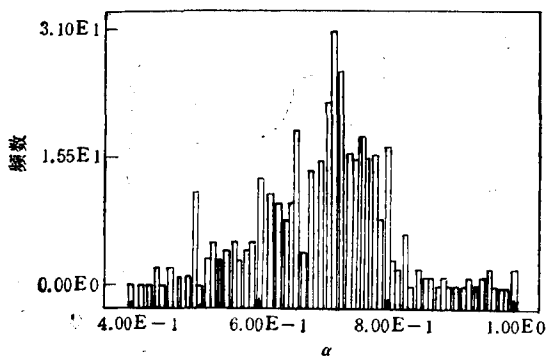


图 4 378 种聚合物-溶剂体系的 α 的频数分布

实 验 验 证

为了验证上面所得的分析结果,我们也进行了实测试样分析。试样 1 及其数据是文献 [1] 提供的。该测试体系 $\alpha=0.707$, $D_0 = 29.77$, $D_1 = -0.4001$ 。该曲线分布参数由非线性曲线最小二乘拟合求得。 $\sigma = 2.46$, $v_0 = 44.7$ 。图 5 即是该样品实测点及按正态分布的拟合曲线。试样 2 为商品 PVC 粉。用 SN-01A 凝胶渗透色谱仪,四氢呋喃为溶剂, 20℃ 测定,该体系的 $\alpha=0.766$ 。普适曲线系由窄分布聚苯乙烯标样的测定结果经回归分析得出。该 GPC 测定曲线的非线性拟合参数

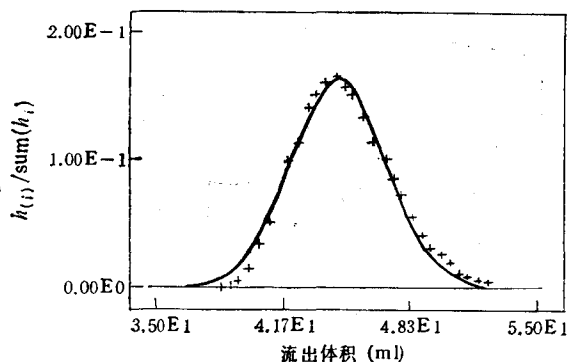


图 5 样品 1 的正态分布拟合

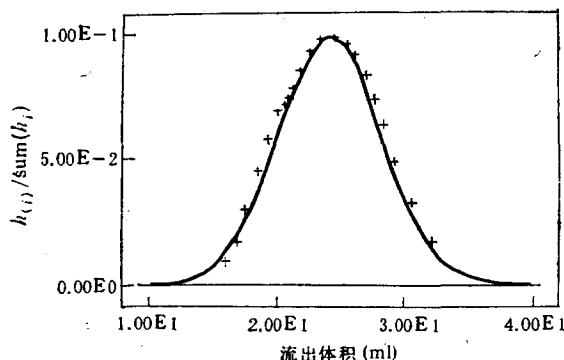


图 6 样品 2 的正态分布拟合

表 1 重均分子量条法计算结果

分子 量 $\times 10^4$ α	样品	样 品 1		样品 2 (市售 PVC 粉)	
		原始数据	拟合数据	原始数据	拟合数据
0.5		23.40	25.30	2.971	3.178
0.55		23.27	—	2.918	—
0.6		23.18	25.01	2.876	3.059
0.65		23.10	—	2.843	—
0.7		23.04	24.82	2.817	2.984
0.75		22.99	—	2.796	—
0.8		22.96	24.71	2.781	2.940
0.85		22.93	—	2.771	—
0.9		22.91	24.65	2.764	2.918
0.95		22.90	—	2.760	—
1		22.90	24.63	2.759	2.911
文献[3] 方法		23.15	25.01	2.863	3.042
普适校准 曲线法		23.06	24.82	2.791	2.953

为 $\sigma = 4.04$, $v_0 = 24.3$ 。图 6 即是试样 2 所测得的 GPC 谱图点及其正态分布拟合曲线。从中可见,两个样品的谱图近于正态分布。

表 1 列出了样品 1 和样品 2 根据拟合结果及原始数据,用条法算出的结果。表中列出了 α_p 取不同值时,按 (17) 式算出的 $\bar{M}_w$ 。还有按 (9) 式算出的 $\bar{M}_w$ 及根据 K 、 α 值由普适法算出的 $\bar{M}_w$ 。从表中可见,文献 [3] 提供的方法根据实验数据求出的 $\bar{M}_w$ 与普适法的相对误差对这两个样品均小于 3%,符合前面的分析结论。

致谢 本文试样 2 的测定曲线系由我院高分子实验室富彦珍老师提供,特此致谢。

附录 正态分布 GPC 谱图 σD_1 与 α 及 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 的关系

正态分布型 GPC 谱图的归一化检测响应 w 和保留体积 v 之间有下面的分布函数

$$w(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (v - v_0)^2 \right] \quad (1)$$

对这个检测体系可有常规校准曲线

$$\ln(M) = d_0 + d_1 v \quad (2)$$

d_0 、 d_1 为校准曲线参数。由 (2) 式可得

$$dv = \frac{dM}{M d_1} \quad (3)$$

利用 (3) 式把 (1) 式中的变量替换为 M , 有

$$w(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi M} |\sigma d_1|} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln M - \ln M_0}{d_1 \sigma} \right)^2 \right] \quad (4)$$

根据文献 [1] 对应于 (1) 式的分子量分布应为 Wesslan 分布

$$w(M) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \sigma_M M} \exp \left[-\frac{1}{\sigma_M^2} (\ln M - \ln M_0)^2 \right] \quad (5)$$

式中 σ_M, M_0 为分布参数。对于同一试样, (5) 式和 (4) 式应为同一分布。比较 (4) 式和 (5) 式参数, 得

$$\sigma_M = \sqrt{2} |\sigma d_1| \quad (6)$$

又, 对于 Wesslan 型分子量分布^[11]

$$\bar{M}_w/\bar{M}_n = \exp(\sigma_M^2/2) \quad (7)$$

代入 (6) 式, 得

$$|\sigma d_1| = \sqrt{\ln(\bar{M}_w/\bar{M}_n)} \quad (8)$$

另一方面, 对于同一体系也可有普通校准曲线,

$$\ln(J) = D_0 + D_1 J \quad (9)$$

因

$$J = [\eta]M$$

$$[\eta] = KM^\alpha$$

所以

$$J = KM^{1+\alpha} \quad (10)$$

把 (10) 式代入 (9) 式, 得

$$\ln(M) = \frac{D_0 - \ln(K)}{1 + \alpha} + \frac{D_1}{1 + \alpha} \quad (11)$$

对同一聚合物-溶剂体系, (11) 式和 (2) 式应为同一公式。比较 (2) 和 (11) 式的系数, 得

$$d_1 = \frac{D_1}{1 + \alpha} \quad (12)$$

把 (12) 式代入 (8) 式, 可得

$$|\sigma D_1| = (1 + \alpha) \sqrt{\ln(\bar{M}_w/\bar{M}_n)} \quad (13)$$

此处 $|\sigma D_1|$ 是试样分子量分布在 GPC 谱图上的反映。分子量分布越宽, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 越大, $|\sigma D_1|$ 也越大。从 (13) 式也可以看出模型 GPC 谱图的峰宽分布(即 σ 值)还要受聚合物-溶剂体系性质(即 α 值)及柱子分离性质(即 D_1 值)的影响。

对特定体系及仪器, $|\sigma D_1|$ 为一定值。但从 (13) 式可见, 当真实 α 在 0.5—1 之间时, 试样的真实 $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 10$ 时, $|\sigma D_1| \leq 3.035$ 。

参 考 文 献

- [1] 施良和编, 凝胶渗透色谱法, 科学出版社, 1980.
- [2] 虞志光编, 高聚物分子量及其分布, 上海科技出版社, 1984.
- [3] 张兆模, 杨国钧, 高分子学报, 1987, 3, 196.
- [4] 张兆模, 应用化学, 1986, 3(2), 5.
- [5] 张雪馨, 曾挥扬, 应用化学, 1987, 4(4), 80.
- [6] Weiss, A. R. and Cohn-Ginsberg, E.; *J. Polym. Sci. B*, 1969, 7, 379.
- [7] Bobbin, J. B. and Rudin, A.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25, 2985.
- [8] Mahabadi, H. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1283.
- [9] Amble, H. R.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed*, 1973, 11, 191.
- [10] Mahabadi, H. K.; *J. Polym. Sci. polym. Phys. Ed*, 1984, 22, 449.

THE ERROR ANALYSIS OF THE METHOD FOR ESTIMATION WEIGHT AVERAGE MOLECULAR WEIGHT OF POLYMER SAMPLE FROM THE INTRINSIC VISCOSITY AND GPC CHROMATOGRAM OF NORMAL DISTRIBUTION SHAPE

YIN Mingdong

(Chemical engineering department, Qiqihar Institute of Light Industry, Qiqihar, Post code 161006)

ABSTRACT

The error analysis of the method for estimation of weight average molecular weight of polymer sample from the intrinsic viscosity and GPC chromatogram of normal distribution shape was discussed in this paper. The error analysis and experiment result showed that the relative error of weight average molecular weight of polymer sample was not more than 10% by the method proposed in reference (3), when $0.6 < \alpha < 0.8$, while polydispersity index was not more than 10. The less polydispersity index of the polymer sample the more correct result can be obtained.

Key words GPC, Average molecular (wt), Intrinsic viscosity, Calculation GPC chromatograms, Error analysis