

从特性粘数和 GPC 图谱获得重均分子量的新方法*

张兆谟 杨国钧

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文提出了从未知样品的特性粘数和 GPC 图谱计算重均分子量的新方法, 该方法可用于计算窄分布和宽分布的未知 Mark-Houwink 常数的样品的重均分子量。用七个不同分子量和不同分布的实例验证了所提出的方法。结果与已知 Mark-Houwink 常数用普适校准法得到的结果一致。

关键词 凝胶渗透色谱 (GPC)、重均分子量、特性粘数、GPC 图谱计算

凝胶渗透色谱 (GPC) 技术作为测定聚合物的分子量和分子量分布的手段已为世人所公认。但 GPC 测定分子量和分子量分布是一种相对的方法, 色谱系统须用一系列已知分子量的窄分布的标准样品校准, 然后才能测定未知样的分子量和分子量分布。要得到一系列已知分子量的窄分布标准样品, 除少数几种聚合物外又是困难的。为克服这一困难在 GPC 发展的初期已注意到寻求一种普适校准参数, 由 Harmon^[1] 和 Maley^[2] 提出以聚合物的伸展链长作为 GPC 的普适校准参数, 也就是所谓 Q 因子法, 获得了部分地成功。

目前大家公认的普适校准参数是由 Benoit^[3] 等提出的以聚合物分子在溶液中的流体力学体积作为普适校准参数。因为流体力学体积与特性粘数和分子量的乘积成正比, 所以都以这个乘积作为普适校准参数。许多科学家对这一参数的适用性进行过考察, Casa-ssa^[4] 又在理论上给以论证, 证明对均聚物和各种共聚物这一参数都是适用的。

普适法提出后看上去好像用 GPC 测定分子量和分子量分布已成为履行手续了, 而实际上并非如此。这是因为除聚苯乙烯等少数聚合物外, 不容易得到窄分布标样, 必须借助著名的 Mark-Houwink 方程: $[\eta] = KM^\alpha$ (1) 的两个常数 K 和 α 和普适较准参数 J , $J = K_s M_s^{1+\alpha} = KM^{1+\alpha}$ (2) 进行换算。这里的 $[\eta]$ 和 M 分别为聚合物的特性粘数和分子量, S 表示属标准样品。这就必须知道被测样品的 K 和 α , 在实践上往往遇到两个困难:

1. 一个新聚合物没有现成的 K 和 α , 而实验上确定 K 和 α 是很费工的;
2. 已有的聚合物能在文献中找到 K 和 α , 但往往与 GPC 所用的条件不一致而无法用; 况且文献中的 K 和 α 有时不一致, 常使选用者无所适从。由于这些原因, 有时对一个

* 1985年1月22日收到。

样品做过 GPC 实验后, 竟连一个定量的数据都得不到。

为了克服使用普适校准法时不知样品的 K 和 α 所遇到的困难, Weiss^[5] 和 Bobbin^[6] 提出用两个不同 $[\eta]$ 的同类样品获得 K 和 α , Mahabadi^[7] 提出从一个样品的 $[\eta]$ 和 M_n 获得 K 和 α 的方法, Ambler^[9] 提出, 先给聚合物一个经验的 α 值 0.74 代入粘度公式:

$$[\eta] = K^{1/1+\alpha} \sum W_i J_i^{\alpha/1+\alpha} \quad (3)$$

由已知的 $[\eta]$ 先算出 K 的方法, 它们的共同之处都是先得到一组 K 和 α , 再借助普适校准方法求得平均分子量。在没有 K 和 α 时, 有人^[8] 曾用准分子量 M_x 来求得准定量数据:

$$M_x = \sum W_i J_i / [\eta] \quad (4)$$

最近 Mahabadi^[10] 提出, 从特性粘数和 GPC 图谱获得一个粘均分子量的方法, 避开了非用 K 和 α 不能得到定量结果的问题。本文提出了从特性粘数和 GPC 图谱借助普适校准原理获得重均分子量的新方法, 在计算上更为简单。

理 论

用一系列窄分布的已知分子量和特性粘数的聚苯乙烯标准样品, 可得到 GPC 的普适校准线

$$\ln J_i = D_0 + D_1 V_i + D_2 V_i^2 + D_3 V_i^3 \quad (5)$$

或

$$J_i = \exp\{D_0 + D_1 V_i + D_2 V_i^2 + D_3 V_i^3\} \quad (5')$$

这里 J_i 是流出体积为 V_i 时的聚合物分子的普适校准参数, D_0, D_1, D_2, D_3 对固定的 GPC 系统和操作条件为常数。

若聚合物样品的 Mark-Houwink 常数为 K 和 α , 由 J_i 的定义得到

$$J_i = K M_i^{1+\alpha} \quad (6)$$

由样品的 $[\eta]$ 和重均分子量 M_w 的定义及(6)式得

$$[\eta] = \sum W_i [\eta]_i = K^{1/1+\alpha} A(\alpha) \quad (7)$$

$$M_w = \sum W_i M_i = K^{-1/1+\alpha} A_1(\alpha) \quad (8)$$

其中

$$A(\alpha) = \sum W_i J_i^{\alpha/1+\alpha} \quad (9)$$

$$A_1(\alpha) = \sum W_i J_i^{1/1+\alpha} \quad (10)$$

(7) × (8) 得到:

$$M_w [\eta] = A(\alpha) A_1(\alpha) \quad (11)$$

或

$$M_w = A(\alpha) A_1(\alpha) / [\eta] \quad (12)$$

比较(9)和(10), 这两个函数差别仅在指数, 其中 $A(\alpha)$ 是 α 的升函数, 而 $A_1(\alpha)$ 是 α 的降函数, 而且它们的指数之和为 1。

即

$$(\alpha/1+\alpha) + (1/1+\alpha) = 1 \quad (13)$$

而且在 $\alpha = 1$ 时 $A(\alpha) = A_1(\alpha)$ 。这就不难预料, $A(\alpha)$ 的上升速率应与 $A_1(\alpha)$ 的下降速率保持同步, 虽然在一般情况下并不完全相等, 换言之, $A(\alpha)A_1(\alpha)$ 几乎与 α 无关。从图 3 的三个样品 $A(\alpha)$ 、 $A_1(\alpha)$ 和 $A(\alpha)A_1(\alpha)$ 对 α 的关系图可以看到, 把这三个函数画在同一张图上, 用了 $\sqrt{A(\alpha)A_1(\alpha)}$, 这样 $A(\alpha)A_1(\alpha)$ 在图上变为 $1/2(\log A(\alpha) + \log A_1(\alpha))$ 。求 M_w 并不需知道 K 和 α , 只要给定任何一个 α 值, 即可用(12)式计算出 M_w 的近似值。为了得到唯一的 α 值, 建议 α 用 0.5 和 1.0 计算重均分子量的几何平均值代替

重均分子量 (\bar{M}_w)。因为 $A(1.0) = A_1(1.0)$, 所以

$$\bar{M}_w = \sqrt{A(0.5)A_1(0.5)A(1.0)/[\eta]} \quad (14)$$

验证和讨论

为验证所提出的计算 M_w 新方法的适用性, 选用了已知 K 和 α 两组共七个样品的 GPC 图谱, 见图 1 和 2。样品 2 和 5 为窄分布, 1、4、6 为中分布, 3 和 7 为宽分布; 其中 6 是双峰, 7 是严重拖尾的样品。

校准线是用 Waters 150C 高效色谱仪在 35°C 以四氢呋喃为溶剂, 再用自装的一套高性能柱得到的。因为该仪器以计时 (t_i) 代替计体积 (V_i), 在流速为每分钟 1 ml 时, $D_0 = 43.14$ 、 $D_1 = -0.88$ 、 D_2 和 D_3 为 0。

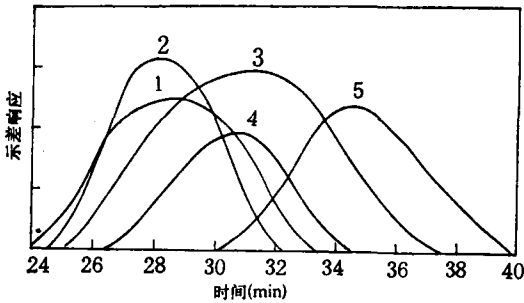


图 1 5 个聚苯乙烯样品的 GPC 图

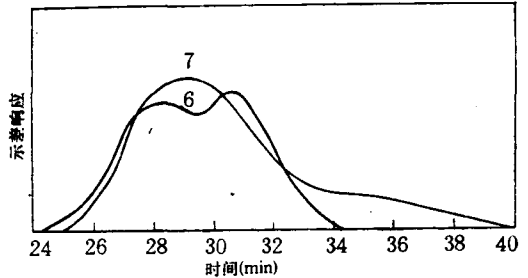


图 2 2 个特殊分布的顺 1,4-聚丁二烯的 GPC 图

为验证本方法, 减少实验所引入的误差, 用已知 K 和 α 代入(7)式计算的特性粘数代替实际要测的特性粘数, 用公式(8)计算的 M_w 作为样品的真正分子量。比较两种不同计算方法, 表明对图谱加宽效应改正无关。在实测的特性粘数用来计算未知 K 和 α 样品的

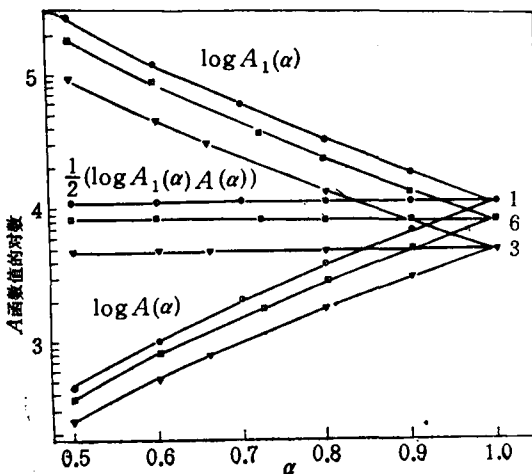


图 3 函数 $A(\alpha)$ 、 $A_1(\alpha)$ 和 $A_1(\alpha)A(\alpha)$ 随 α 的变化
注: 图中数字为样品编号

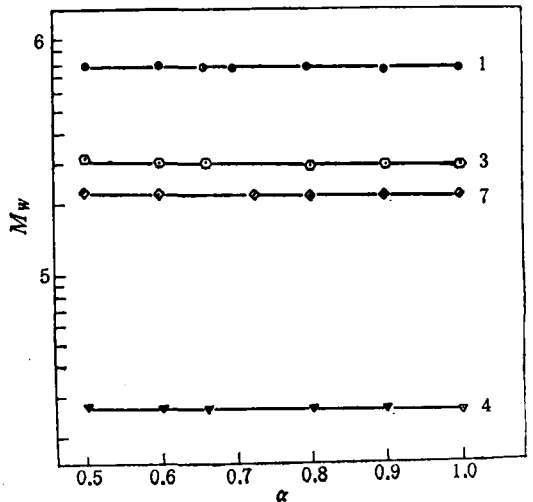


图 4 重均分子量对 α 的关系图

M_w 时, 图谱必须使用加宽改正之后的。也可用程鏊时^[11]提出的建立在矩数分析基础上的图谱加宽改正方法, 它可以得到正确的 \bar{M}_w 和 \bar{M}_n 。

图 1 中前五个样品的 $K = 0.00022(\text{dl/g})$ 、 $\alpha = 0.66$; 图 2 中的 6 和 7 号样品 $K = 0.000251$ 、 $\alpha = 0.725$ 、图 3 是 1、3、6 样品的 $\log A(\alpha)$ 、 $\log A_1(\alpha)$ 和 $1/2(\log A(\alpha) + \log A_1(\alpha))$ 对 α 的依赖关系图。其它四个样品图谱类同。图中接近平行于 α 轴的三条线, 可以代表 $A(\alpha)$ 、 $A_1(\alpha)$ 随 α 的变化。从图中可以看到用一个样品的 $A(\alpha)$ 和 $A_1(\alpha)$ 的升降是同步的, 这两条线几乎关于 $1/2(\log A(\alpha) + \log A_1(\alpha))$ 对称, 而且这种对称性对分布宽度也不敏感。表 1 列出用两种不同方法计算的结果, 其中第三列的 M_w 是用公式(8)计算的, 第六列是用公式(14)计算的。第七列是两种方法计算的重均分子量的相对误差。从该表可知用新方法计算的重均分子量与已知 K 和 α 用普通方法计算的一致。

表 1 两种方法得到的 M_w 的比较

No.	$[\eta](\text{dl/g})$	$M_w \times 10^{-3a}$	$M_n \times 10^{-3a}$	M_w/M_n^a	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	(%)
1	1.531	762.6	281.5	2.71	762.6	0.00
2	1.553	745.8	409.4	1.82	742.2	0.48
3	0.7656	294.8	59.80	4.92	292.6	0.74
4	0.1630	25.75	9.410	2.74	25.91	0.62
5	0.7167	236.2	119.6	1.98	237.6	0.59
6	2.114	294.0	112.2	2.62	299.4	1.8
7	1.664	215.4	25.18	8.56	217.9	1.2

注: ^a 是用已知的 K 和 α 用普通法计算的无 ^a 的是用本文新法计算的。

表 2 列出了七个样品用公式(12)计算的不同 α 值时的重均分子量。表的最后两行分别列出样品的重均分子量的平均值和偏差, 由此可知, 不管样品的分子量和分子量分布如何, 也不管样品原来的 K 和 α 如何, 重均分子量随 α 的变化都很小。重均分子量对 α 的依赖性部分地用图 4 表示出来, 其它样品的图都类似。表 2 和图 4 都表明, 用(12)式计算重均分子量时, α 的影响均可不计, 给以任意合理的 α 值都可算得精确的重均分子量, 但不同的 α 对重均有微小的影响, 且随 α 的增加而下降, 直到 $\alpha = 1.0$ 时有最小值。为了得

表 2 用(12)式计算的 M_w 随 α 的改变及均值和偏差

α	$M_w \times 10^{-3}$						
	1	2	3	4	5	6	7
0.50	786.0	766.5	309.5	26.66	243.6	309.6	224.8
0.60	766.6	752.4	299.6	26.00	238.4	307.7	218.8
0.66	762.6	745.8	294.8	25.74	236.2	/	/
0.725	/	/	/	/	/	294.0	215.5
0.80	746.3	738.8	287.9	25.35	233.2	291.7	212.8
0.90	742.3	736.2	285.8	25.21	232.2	290.1	211.7
1.00	738.4	719.3	285.1	25.17	231.9	289.6	211.3
均值偏差	757.0±15.6	743.3±14.6	293.9±8.7	25.69±0.53	235.9±4.1	297.2±8.2	215.8±4.7

到一个样品有唯一的重均分子量有规定 α 的必要,这就建议用(14)式代替(12)式计算重均分子量的原因,其实用这两个公式计算的结果本质是一致的。

参 考 文 献

- [1] Harmon, J. D., *J. Polym. Sci.*, 1965, C, 8, 243.
- [2] Mrley, L. E., *J. Polym. Sci.*, 1965, C, 8, 253.
- [3] Grubisic, Z., Rempp, P. and Benoit, H., *Polym. Sci.*, 1969, B, 5, 753.
- [4] Casassa, E. F. and Tagami, Y., *Macromolecules*, 1969, 2, 14.
- [5] Weiss, A. R. and Cohn-Ginsberg, E., *J. Polym. Sci.*, 1969, B7 379.
- [6] Bobbin, J. B. and Rudin, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25, 2985.
- [7] Mahabadi, H. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21, 1283.
- [8] Ambler, H. R., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1973, 11, 191.
- [9] Goldwasser, J. M., Rudin, A. and Elsdon, W. L., *J. Liq. Chromatogr.*, 1982, 5(12), 2253.
- [10] Mahabadi, H. K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1984, 22, 449.
- [11] 程锦时, 高分子通讯, 1981, 2, 123.

A NOVEL METHOD FOR ESTIMATION OF WEIGHT-AVERAGE MOLECULAR WEIGHT FROM THE INTRINSIC VISCOSITY AND GPC CHROMATOGRAM OF POLYMER SAMPLE

ZHANG Zhaomu and YANG Guojun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

In this paper a new method for estimation of weight average molecular weight of polymer from mere intrinsic viscosity and GPC chromatogram of the sample was proposed. The method can be applied to narrow as well as broad distribution sample of polymers for which the constants of Mark Houwink equation are unknown. The method was tested using seven samples which have very different molecular weight distribution. The results calculated by the method are in excellent agreement with those obtained using universal calibration method which requires known constants of Mark-Houwink equation.

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