

## ·研究简报·

## 由GPC谱图和特性粘数计算平均分子量的探讨

张雪馨 曾晖扬 李卓美

(高分子研究所)

## 摘 要

本文用聚丙烯酸十四醇酯(分级和未分级)对文献报导求聚合物平均分子量的处理方法作比较,发现其中 Mahabadi 方法和取  $\alpha = 0.74$  的结果较好,且还可同时获得体系的  $\alpha$  值。

**关键词** 凝胶渗透色谱, 聚丙烯酸十四醇酯, 特性粘数, 平均分子量

凝胶渗透色谱(GPC)作为测定聚合物分子量和分子量分布的新技术,以分离快速、适应性广、重现性佳和可自动化等优点,引起了人们的广泛注意。然而, GPC 是一种相对测试方法,其普适校正法对新聚合物需要订定  $K$ 、 $\alpha$  参数,对多数聚合物也要得到 GPC 测试条件下的  $K$ 、 $\alpha$ 。常规用分级样来订定  $K$ 、 $\alpha$  要花较多时间,不能体现 GPC 法的快速简便优点。

为此,一些研究者又提出了几种改进方法,均有一定的适用性<sup>[1-3]</sup>。为了探讨各法的优缺点,我们用同一样品,分别对不同处理方法所得结果进行分析,以期找到可取的简便方法。

## 1 方法分析

Z. Grabisic 等<sup>[4]</sup>提出对于许多无规聚合物可用乘积  $[\eta] \cdot M$  作为 GPC 校正参数,定义  $J$  为:

$$J = [\eta] \cdot M \quad (1)$$

它是溶液中分子链的流体学体积的量度,从而得 GPC 的普适标定方程  $\ln J = A - BVe$  ( $Ve$  是保留体积)。由于高聚物是由分子量  $M_i$ , 重量分数  $w_i$ , 和  $[\eta]_i$  的单分散组分组成,结合分子量定义和 Mark-Houwink 方程,可得到一系列关系式<sup>[2]</sup>:

$$[\eta] = K \sum_i w_i J_i^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (2)$$

本文1987年12月收到

$$M_n = K^{-\frac{1}{1+\alpha}} / \sum_i w_i J_i^{-\frac{1}{1+\alpha}} \quad (3)$$

$$M_w = K^{-\frac{1}{1+\alpha}} \cdot \sum_i w_i J_i^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (4)$$

$$M_v = \left( \sum_i w_i J_i^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} \right)^{\frac{1+\alpha}{\alpha}} / [\eta] \quad (5)$$

由上面式子中消去K, 可得:

$$[\eta] \cdot M_n = \sum_i w_i J_i^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} / \sum_i w_i J_i^{-\frac{1}{1+\alpha}} \quad (6)$$

$$[\eta] \cdot M_w = \sum_i w_i J_i^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} \cdot \sum_i w_i J_i^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (7)$$

通过粘度和GPC谱图测定得到 $[\eta]$ 和 $w_i J_i$ 后, 由上面关系式仍未能得 $M_w$ 和 $M_n$ 。因此, 不少人对上述公式作不同配用, 提出多种解决方法。

方法(1) 根据M.R.Ambler所用的方法<sup>(5)</sup>, 发现 $\alpha$ 取0.74, 即取0.5和0.98的算术平均值。代入(2)至(5)式, 计算多个样品的 $M_n$ 和 $M_w$ , 与直接测定结果相符较好, 但只是一种权宜解决方法。

方法(2) A.R.Weiss<sup>(2)</sup>提出采用测定同一高聚物的两个不同分子量级份的 $[\eta]$ 与GPC谱图相结合的方法, 引用(2)式可得:

$$\frac{[\eta]_1}{[\eta]_2} = \frac{\sum_i w_{i1} J_{i1}^{\frac{\alpha}{1+\alpha}}}{\sum_i w_{i2} J_{i2}^{\frac{\alpha}{1+\alpha}}} \quad (8)$$

由(8)式便可求解 $\alpha$ , 并应用(3)到(5)式计算各种平均分子量。

方法(3) H. Kh. Mahabadi<sup>(6)</sup>提出一个估算粘均分子量( $M_v$ )的方法, 表达为

$$\ln K = C - B\alpha \quad (9)$$

其中 $-B$ 通过求 $\frac{d \ln K}{d\alpha}$ 而得, 与(5)式结合可得

$$B = \ln M_v - V \quad (10)$$

式中

$$V = \frac{1}{\alpha} \ln \sum_i w_i J_i^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} - \frac{1}{1+\alpha} \frac{\sum_i w_i J_i^{\frac{\alpha}{1+\alpha}} \cdot \ln J_i}{\sum_i w_i J_i^{\frac{\alpha}{1+\alpha}}} \quad (11)$$

从处理结果中发现 $V$ 值对 $\alpha$ 不敏感, 即 $-\frac{dV}{d\alpha} \approx 0$ , 因此, 取 $\alpha$ 的两个极限值的平均值( $\bar{V}$ )作 $V$ 的估计值,

$$V = 0.5[V_{(\alpha=0.5)} + V_{(\alpha=1.0)}] \quad (12)$$

解决 $V$ 值后,通过(10)便得 $M_v$ 。该法求得 $M_v$ 与实测结果相符较好,我们用(5)式求得 $M_v$ 求 $\alpha$ 值,获得所需的 $M_n$ 和 $M_w$ 。

方法(4)从(3)法文献<sup>[6]</sup>的图1—3发现,不同级份的 $\ln K - \alpha$ 直线均交于一点,显示对该体系有一确定 $\alpha$ 值。我们用数学处理,选两级份联立解(9)式得 $\alpha$ 值,进而得 $M_n$ 和 $M_w$ 。

方法(5)也根据方法(3)的原理,通过作 $\ln K - \alpha$ 图获得 $B$ 值后,应用 $\frac{d \ln K}{d \alpha}$ 式求解该样品体系 $\alpha$ 值,从而得 $M_n$ 和 $M_w$ 。

以上(4)和(5)法是我们提出的,目的是想避开(3)法引用 $V$ 对 $\alpha$ 不敏感而采用 $V$ 近似处理,考察能否获得更客观的解决办法。

## 2 实验部分

2.1 样品 丙烯酸十四醇酯用苯为溶剂,过氧化苯甲酰作引发剂,氮保护下60℃溶液聚合。聚丙烯酸十四醇酯用苯-甲醇体系沉淀分级,取第一、三、七、九级分(记为PA-14(1)、PA-14(3)、PA-14(7)、PA-14(9)和未分级PA-14(0))作为样品。

2.2 粘度测定 采用标准乌氏粘度计,四氢呋喃(THF)为溶剂,25℃常规稀释法求 $[\eta]$ 。

2.3 GPC谱测定 采用日本Waters公司的200型LC/GPC色谱仪。THF为淋洗剂,折射率检测器,用 $\mu$  STYRAGEL $10^3 \text{ \AA} + 10^4 \text{ \AA}$ 柱子,流速 $1.8 \text{ ml min}^{-1}$ ,压力207 psi,25℃测定。

2.4 分子量测定 样品的 $M_w$ 用Chromatix KMX-6型小角激光光散射仪于25℃下测定,正庚烷为溶剂,此体系的 $\frac{dn}{dc}$ 用Chromatix KMX-16型激光示差折光仪测定为0.0918。从 $(\frac{KC}{\Delta R_0})_{c \rightarrow 0}$ 值获得 $M_w$ 。

## 3 结果与讨论

用小角激光光散射测定各样的 $M_w$ ,按常规法订定参数得 $K = 7.99 \times 10^{-3}$ , $\alpha = 0.69$ 。利用此参数作普适校正求得样品的 $M_w$ 和 $M_n$ 作为正确值列于表1。根据样品的 $[\eta]$ 和

表1 样品的 $M_w$ 和 $[\eta]$

Tab.1  $M_w$  and  $[\eta]$  for different fractions

样品	$M_w \times 10^{-4}$ ( $\text{gmol}^{-1}$ )	$[\eta]$ ( $\text{mlg}^{-1}$ )		由 $K, \alpha$ 计算	
		测定值	计算值 <sup>a</sup>	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$
PA-14(0)	46.5	55.67	57.37	42.9	10.4
PA-14(1)	184.1	166.35			
PA-14(3)	101.4	130.06			
PA-14(7)	18.6	34.01	35.38	20.2	12.3
PA-14(9)	4.14	13.00	12.74	4.45	2.90

<sup>a</sup> 根据GPC谱图用本表订定 $K, \alpha$ 值计算得的值,与实验值误差在4%以内。

GPC谱图,应用上述5种方法处理的结果列于表2。

表2结果显示5种处理方法得到的平均分子量较接近,  $M_w$ 与光散射测定结果偏差在±3%—6%,可认为上述5种方法实现 $[\eta]$ 和GPC结合, 求算未知 $K$ 、 $\alpha$ 的高聚物各种平均分子量是可取的。

表2 用不同方法计算PA系列的分子量和参数  
Tab.2 Molecular weight and parameters obtained from  
different methods for PA series

方法	样品	$M_w \cdot 10^{-4} (\text{g mol}^{-1})$	$M_n \cdot 10^{-4} (\text{g mol}^{-1})$	$\alpha$	$K \cdot 10^3$	$\frac{M_w}{M_n}$	
1	PA-14(0)	44.1	11.4	0.74	4.11	3.87	
	PA-14(7)	20.9	13.1	0.74	4.20	1.59	
	PA-14(9)	4.35	2.91	0.74	5.01	1.49	
2	PA-11(0)	44.2	11.1	0.71	5.88	3.98	
	PA-14(7)	21.0	12.9			1.63	
	PA-14(0)	44.6	10.2	0.66	12.1	4.37	
	PA-14(9)	4.39	2.81			1.56	
	PA-14(7)	21.4	12.4	0.63	16.5	1.72	
	PA-14(9)	4.41	2.77			1.59	
	PA-14(0)	44.2	11.1			0.71	5.41
3	PA-14(7)	21.1	12.9	0.70	6.73	1.63	
	PA-14(9)	4.37	2.87	0.71	6.75	1.52	
	PA-14(0)	44.8	9.89	0.64	1.53	4.53	
PA-14(7)	21.3	12.5	1.48		1.70		
4	PA-14(0)	44.9	9.69	0.63	1.72	4.63	
	PA-14(9)	4.41	2.78		1.87	1.58	
	PA-14(7)	21.5	12.3		2.00	1.75	
	PA-14(9)	4.42	2.76	0.62	1.95	1.60	
	PA-14(0)	44.1	11.3		0.73	4.74	3.90
	PA-14(7)	20.9	13.1		0.73	4.47	1.59
5	PA-14(9)	4.36	2.89	0.73	5.43	1.51	

从各法所得 $K$ 、 $\alpha$ 值来看,除了方法(3)外,其它方法的 $K$ 、 $\alpha$ 值均与常规法订定值相差较大,因此,看来只有(3)法是兼具订定 $K$ 、 $\alpha$ 之用。其它方法所得的 $K$ 、 $\alpha$ ,仅作为进一步计算各种平均分子量的媒介。表2显示不同方法所得的 $K$ 、 $\alpha$ 值相差较大,而(2)法中不同级分所得的值相差这样大难以解释,我们原设想方法(2)是按定义获得的关系式(8),应是较好的方法,但再对PMMA样处理(表3)也有此情况。可见用级份配对所

得 $\alpha$ 值偏差大不是个别情况，这问题需作进一步探讨。

利用这些不尽相同的 $K$ 、 $\alpha$ 所求得的 $M_w(M_n)$ 相差却不大，可能与 $K$ 、 $\alpha$ 并非是两个独立的量有关，它们是通过(9)式联系起来。我们把各法所得 $K$ 、 $\alpha$ 值，对级份(7)和(9)作 $\ln K - \alpha$ 图(见图1)，确得(9)式的线性关系。这样每样品有一确定斜率( $B$ )，从方法(5)知，应有相应的 $M_w$ ，可能因而使各法所得的 $M_w$ 值相接近。

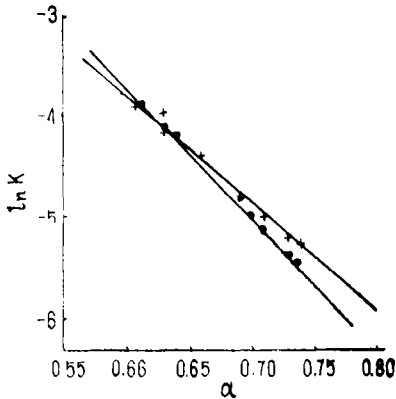


图1 各种方法计算得的  $\ln K$  与  $\alpha$  关系图

Fig.1 The relation between  $\ln K$  and  $\alpha$  obtained from different methods

• PA-14(7)      $\left. \begin{matrix} K = 7.9 \times 10^{-3} \\ \alpha = 0.69 \end{matrix} \right\}$   
 + PA-14(9)

从(11)式知 $V$ 与样品的多分散性( $W;J$ )和 $\alpha$ 有关，因实践已得出 $V$ 对 $\alpha$ 不敏感。众所周知，分级样中除第一和最末的级份的分散性大外，其余级份的分散性相近，表2的(7)(9)级份不是头和尾级份，有相近的 $M_w/M_n$ 值，因此(3)法求得的 $K$ 、 $\alpha$ 值也相近，而未分级样的 $K$ 值有别于分级样，显示 $V$ 受分散性的影响较大，符合(11)式预言。因此只有分级样品应用(3)法，既可获得平均分子量，也可得体系 $\alpha$ 值。为了进一步验证此结果，我们用聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯的不同溶剂体系GPC结果<sup>(7)</sup>，作同样处理列于表3，表3的结论与表2相同。因此，拟提出方法(4)和(5)希望避开用 $V$ 的近似值没有必要。由 $[\eta]$ 和GPC谱图相结合求算平均分子量，(3)法是可推荐的。(1)法也可认为是GPC数据近似处理的好方法。

表3 用不同方法计算几种聚合物的分子量和参数

Tab.3 Molecular weight and Parameters of several polymers obtained from different methods

方法	样品	$M_w \times 10^{-4} (\text{g mol}^{-1})$		$M_n \times 10^{-4} (\text{g mol}^{-1})$		$\alpha$		$K \times 10^3$	
		计算	由 $K \cdot \alpha$	计算	由 $K \cdot \alpha$	计算	文献 <sup>(5)</sup>	计算	文献 <sup>(6)</sup>
1	PMMA1	10.5	10.9	6.01	6.09	0.74	0.69	10.5	17.8
	PMMA2	9.27	9.57	4.34	4.27	0.74		10.5	
	PS	35.39	35.89	6.84	6.61	0.74	0.71	7.15	16.2
	PVAC	83.58	83.6 <sup>a</sup>	50.03	50.0 <sup>a</sup>	0.74		8.60	

2	PMMA1	10.49	6.22	0.78	6.53
	PMMA2	9.25	4.48		
3	PMMA1	10.53	5.98	0.71	13.8
	PMMA2	9.88	4.25	0.71	13.6
	PS	35.57	6.59	0.72	9.64
	PVAc	83.66	49.33	0.70	11.8
4	PMMA1	10.62	5.55	0.61	56.9
	PMMA2	9.38	3.84		
5	PMMA1	10.52	6.04	0.73	11.7
	PMMA2	9.27	4.29	0.73	11.8
	PS	35.47	6.73	0.73	8.09
	PVAc	83.61	49.7	0.73	9.97

a 实验测定值, 本校高分子教研室提供。

### 参 考 文 献

- [1] 宋名实、徐仲德、胡桂贤, 中国科学技术大学学报, 14(1984), 4, 572.
- [2] A. R. Weiss and E. Cohn-Ginsberg, *J. Polym. Sci.*, B, 7(1969), 379.
- [3] 宋名实、徐仲德, 中国科学技术大学学报, 11(1981), 3, 117.
- [4] Z. Grubricic, P. Rempp and H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, B, 5(1967), 753.
- [5] M. R. Ambler, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11(1973), 191.
- [6] H. Kh. Mahabadi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 22(1984), 449.
- [7] 张雪馨、曾暉扬, 应用化学, 4(1987), 4, 80.

## Evaluation of Several Methods for Obtaining Average Molecular Weight from GPC and Intrinsic Viscosity

Zhang Xuexin Zeng Huiyang Li Zhuomei

### Abstract

It was reported that the average molecular weight could be obtained by a combination of the intrinsic viscosity and the GPC data in case of lacking parameters  $K$  and  $\alpha$  in Mark-Houwink's equation, but few of articles discussed about the comparison and evaluation of those methods. In this paper, we used poly(tetradecy acrylate) as the sample and five methods of this kind combination to dispose the result for making the comparison and evaluation. It was found that Mahabadi's method could give good result, and the  $\alpha=0.74$  method is a good approximate method.

**Keywords** GPC, poly(tetradecy acrylate), intrinsic viscosity, average molecular weight