

聚对苯二甲酸乙二酯的分子量测定

II. GPC法测分子量分布宽度的讨论

杨始堃 谢志明

关于聚酯的分子量分布问题,至今未有完全一致的结论。P. J. Flory 用统计方法⁽¹⁾,唐敖庆等⁽²⁾用动力学方法,研究了聚酯等缩聚产物的分子量分布,得到

$$\frac{\langle M \rangle_w}{\langle M \rangle_n} = 1 + P$$

P 为反应程度,当 $P \rightarrow 1$ 时, $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n \rightarrow 2$ 。另一种看法,如 B. B. Коршак 等认为⁽³⁾,由于裂解反应和交换反应的结果,分子量分布变窄,即尽管反应程度 $P \rightarrow 1$, $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 不可能趋于 2。

我们曾经应用凝胶渗透色谱(GPC),测定了聚对苯二甲酸乙二酯(涤纶树脂)的分子量分布。现就分子量分布宽度问题讨论如下。

一、数据处理

按相对宽度指数处理我们的实验数据,结果为1.4左右,且降解前后的变化不大(见表1第一列)。然而,这只能作相对比较,不能作为讨论分子量分布宽度的依据。因此,我们按以下两个方法重新处理。

1. 按高斯分布函数计算:

若 GPC 谱线是对称的,且在校正曲线的线性范围,可以按以下公式计算 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ ⁽⁴⁾

$$\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n = e^{(B\sigma')^2}$$

其中: B 为校正曲线的斜率, σ' 是谱线的准标偏差,以谱线底宽 W 的四分之一表示,即 $\sigma' = \frac{1}{4}W$ 。根据我们的校正曲线,求得斜率,代入上式得下列计算式:

$$\lg(\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n) = 0.00129\sigma'^2$$

算得的数据列于表1第二列。

2. 按定义法计算

按平均分子量的定义进行计算,其基本的要求是检值的量(这里是光密度 D_i)

与重量有正比关系, 即每个级分:

$$D_i \propto C_i \propto w_i$$

$$\frac{D_i}{\sum D_i} \propto \frac{C_i}{\sum C_i} \propto \frac{w_i}{\sum w_i}$$

D_i, C_i, w_i , 分别为各级分的光密度、浓度、重量。

若校正曲线 $V_e - \lg M$ (其中 V_e 为淋洗体积、 M 为分子量), 则

$$\langle M \rangle_w = \sum \frac{D_i}{\sum D_i} M_i$$

$$\langle M \rangle_n = 1 / \sum \left(\frac{D_i}{\sum D_i} / M_i \right)$$

$$\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n = \sum \frac{D_i}{\sum D_i} M_i \sum \left(\frac{D_i}{\sum D_i} / M_i \right)$$

由于定义法计算依据的只是实验结果, 所以, 它比必须假定分布曲线适于某一分布函数的函数法较为符合实际。

为了对比讨论, 我们还按定义法计算, 其结果列于表 1 第三列。定义法的数据是经过加宽校准的, 方法如下:

用高斯分布函数计算加宽效应, 其误差在容许的范围内。若谱线的方差 $\sigma'^2 = \sigma_M^2 + \sigma_D^2$, 其中 σ_M^2 为分子量分布的方差, σ_D^2 为加宽效应增加的方差^[4], 那么:

$$\langle M \rangle_n, \text{未校准} = M_0 e^{\frac{\alpha}{4} B^2 (\sigma_M^2 + \sigma_D^2)} = M_0 e^{\frac{\alpha}{4} B^2 \sigma_M^2} \cdot e^{\frac{\alpha}{4} B^2 \sigma_D^2}$$

$M_0 e^{\frac{\alpha}{4} B^2 \sigma_M^2}$ 为粘均分子量应有值, 所以

$$\langle M \rangle_n = M_0 e^{\frac{\alpha}{4} B^2 \sigma_M^2} = \langle M \rangle_n, \text{未校准} / e^{\frac{\alpha}{4} B^2 \sigma_D^2}$$

已知, $\langle [\eta] \rangle = \kappa \langle M \rangle_n^\alpha$, κ, α 为常数, 所以上式可写成:

$$\langle [\eta] \rangle^{1/\alpha} = \langle [\eta] \rangle^{1/\alpha}, \text{未校准} / e^{\frac{\alpha}{4} B^2 \sigma_D^2}$$

$$\text{或 } \langle [\eta] \rangle = \langle [\eta] \rangle, \text{未校准} / e^{\frac{\alpha^2}{4} B^2 \sigma_D^2}$$

$\langle [\eta] \rangle$ 为粘度法测定的数值, $\langle [\eta] \rangle, \text{未校准}$ 为 GPC 法测定的数值 (按定义法计算), 若 α 为已知, 则把测得的数值代入上式, 可从求得 $B^2 \sigma_D^2$ 值。运用 $B^2 \sigma_D^2$ 值和下式对 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 进行校准:

$$\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n = (\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n)_{\text{GPC谱线测定值}} / \exp \{ B^2 \sigma_D^2 \}$$

在我们的实验条件下,求得 $\exp\{B^2\sigma_D^2\} = 1.1$ 。

二、结果讨论

测定和计算的结果如表1及图1。

表1 涤纶树脂分子量分布宽度计算结果

样品批号	相对宽度指数*1 $V_{e,90}/V_{e,10}$		按函数法计算 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$		按定义法计算 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$	
	降解前	降解后	降解前	降解后	降解前	降解后
本国						
天津 30#	1.46	1.43	1.514	1.517	2.34	2.42
40#	1.41	1.42	1.44	1.44	2.14	2.19
二股 1101	1.43	1.44	1.54	1.47	2.13	2.34
1044	1.44	1.43	1.514	1.514	2.19	2.11
上海	1.41	1.41	1.45	1.48	2.03	2.20
广东 重5#	1.44	1.42	1.603	1.592	2.23	2.25
重4#	1.46	1.43	1.545	1.578	2.34	2.28
进口:						
荷兰AKZO公司	1.44	1.46	1.486	1.480	2.40	2.32
日本东丽	1.45	1.43	1.615	1.589	2.37	2.31
意大利	1.44	1.44	1.388	1.471	2.22	2.30

* 相对宽度指数 $V_{e,90}/V_{e,10}$, 是指累加光密度值为总光密度值的90%, 10%时的淋洗体积(V_e)之比。

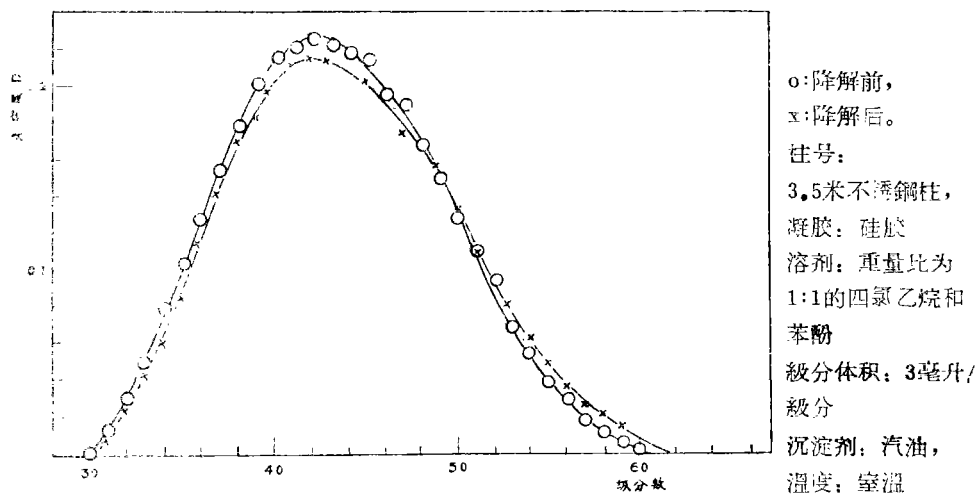


图1 涤纶树脂的凝胶渗透色谱图。

从表 1 看到：定义法计算的结果，其值明显地比按高斯分布函数法计算的大，这就说明涤纶树脂的分子量分布不符合高斯分布，从 GPC 谱图的不对称性亦可得到证明。

定义法计算结果表明：涤纶树脂的分子量分布宽度 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 值接近或大于 2。考虑到如下因素：反应后期因粘度增大造成的反应不均匀性、醇酸克分子比不是 1:1，以及其他付反应等， $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 测定结果可能比 Flory 分布计算值大。我们的结果与 E. E. Paschke 等^[6]最近报导的 GPC 结果一致。

1. 关于影响 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 测定结果的分析

E. E. Paschke 等认为，因为过去用的溶剂为间甲酚，测定温度较高 (130℃)，造成分子量分布均衡化的结果，使 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 变为 2 左右。北京化工学院以苯酚—四氯化碳为溶剂，用沉淀法和 GPC 法（浊度检值），测定 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 结果为 1.3—1.4 左右，并认为用间甲酚、130℃ 测定结果为 2 的原因，是降解（水解、酚解）使分子量分布变宽的结果。

我们的看法是：

(1) 测定损失。比 Flory 理论值偏低的原因首先是方法上的问题。涤纶树脂的平均分子量不过是几万，但却含有相当数量的分子量为一千以下的低聚体。假设计算少了（或少测到）1% 分子量为 500 的分子，便将使 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 值偏低 0.15—0.2。按沉淀分级容许损失 5%，其中 60% 为低聚体计，则 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 将偏低 0.5 左右。所以，沉淀分级时忽略了这点，便会使测定结果比 Flory 理论计算值偏低。GPC 法测涤纶树脂分子量分布，如用浊度检值，同样有沉淀是否完全的问题，应予以注意。对此，我们从两个方面进行考察。

第一，沉淀是否完全与分子量的关系，即究竟是均匀地损失，还是以低分子量部分的损失为主。这将反映在总光密度与分子量的关系上。测定结果表明：直到数均分子量为 9000 左右（分级试样）其总光密度值平均偏差在 1.5% 以下，且没有随分子量减小而有规律地下降的现象，说明数均分子量 9000 以上，“沉淀”效果基本上一样完全。同时，在同样的测试条件下，测定涤纶树脂中萃取的低聚物（主要是 3—4 聚体）的浊度，结果光密度为 0 左右。从结果说明：损失主要是低聚体没能沉淀出来所造成的。

第二，回收量的测定结果说明，浊度检值的 GPC 法测涤纶树脂，总损失为 3—4% 左右，此值恰与涤纶树脂中可萃取的低聚体含量相当。这除了补充证明上述讨论结果外，还告诉我们：尽管 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 的测定结果大于 2，但比之实际的仍可能偏低 0.4 左右（将损失全部算作分子量为 500 的低聚体）。

(2) 降解的作用。降解作用影响分子量分布是肯定的，变宽还是变窄，则决定于降解过程中化学变化的机构。测定分子量分布过程中的降解作用是在溶液中进行的，可能与溶剂发生反应而降解，如：涤纶树脂与间甲酚的酚解作用、与溶剂中的微量水分的水解作用等。这些作用是缩聚反应的逆反应，其结果相当于缩聚反应程度 P 较低的情况，故 $\langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$ 变小，分布变窄。同时，在高温条件下，即使没

显然, 无论原有分子量大小如何, 进行这一反应的几率基本是相同的, 发生了降解的分子, 其分子量减少量也几乎一样, 这就造成了降解后涤纶树脂分子量分布与降解前的相似, 仅似往低分子位置移了一个距离。

参 考 文 献

- [1] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 58 (1936), 1877; *Chem. Revs.*, 39(1946), 137. *Principles of Polymer Chemistry*, 1953, 319.
- [2] 唐敖庆、江元生, 化学通报, 1956, 22, 271. 唐敖庆、岳国粹, 高分子通讯, 1960, 3, 195.
- [3] С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Ц. Иелнокова, Д П Н, С С С Р, 51 (1947), 375.
- [4] 中国科学院吉林应用化学研究所, 凝胶渗透色谱的数据处理, 石油化工, 1977, 5, 503.
- [5] E. E. Paschke, B. A. Bidlingmeyer, J. G. Bergmann, *J. P. S. polymer chem. Edi.*, 15 (1977), 983.