

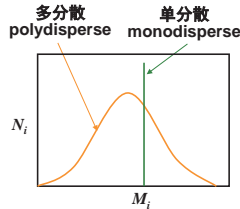
第三节 高分子相对分子量及其分布

一. 高分子的分子量

1. 高分子分子量的特点

多分散性(polydispersity): 高聚物的分子量是不均匀的, 这一特点称之为多分散性。

单分散性: 如果聚合物的分子量完全均一、大小相同, 就称为单分散性。阴离子聚合得到的产物接近单分散性



2017/2/25

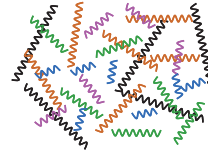
高分子课程教学 授课: 陈涛

1

聚合物是由一系列化学组成相同、分子量不同的同系物组成的混合物, 其**分子量只有统计的意义**(除了少数天然高分子如蛋白质、DNA 等外), 只能用**平均值**表示。

分子量相同的一组分子链称作一个级分(fraction)。

根据不同的统计平均方法, 高分子得到不同的统计平均分子量。



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

2

2. 分子量与高聚物物理机械性能关系

从材料使用性能和加工性能综合考虑, 高聚物的平均分子量应在一定范围内才比较合适。

常见的PS塑料分子量为十几万, 如果平均分子量太低, 材料的机械性质很差, 低至几千时甚至不能成型;
但如果分子量达几百万以上, 高温流动性差, 难于加工。

2017/2/25

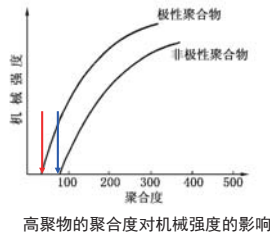
高分子课程教学 授课: 陈涛

3

临界聚合度: 高聚物的分子量或聚合度一定要达到一定数值后, 才能显示出适用的机械强度, 这一数值称为临界聚合度(critical degree of polymerization)。

对于强极性高聚物来说, 其临界聚合度约为40, 而非极性高聚物的临界聚合度约为80。

在临界聚合度以上, 许多高聚物的物理-机械性质与其平均分子量有以下关系:



高聚物的聚合度对机械强度的影响

$$Y = Y_{\infty} - A / \overline{M}$$

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

4

3. 平均的统计意义

数学: 4学分, 成绩90; 物理: 4学分, 成绩80
物理: 2学分, 成绩80; 英语: 1学分, 成绩70

平均成绩?

$$\text{对门次平均: } \frac{90 + 80 \times 2 + 70}{1 + 2 + 1} = 80$$

$$\text{对学分平均: } \frac{90 \times 4 + 80 \times 6 + 70 \times 1}{4 + 6 + 1} = 82.7$$

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

5

$$\text{用公式表示: } \overline{A_B} = \frac{A_1 B_1 + A_2 B_2 + \dots + A_n B_n}{B_1 + B_2 + \dots + B_n} = \frac{\sum_i B_i A_i}{\sum_i B_i}$$

物理量A对B的平均值,
B称为统计权重

$\frac{B_i}{\sum_i B_i}$ 称为权重因子, 可用 B_i 表示。

$$\text{则: } \overline{A_B} = \frac{\sum_i A_i B_i}{\sum_i B_i} = \sum_i A_i B_i$$

以数量分数作权重因子的平均值称**数均值**

以重量分数作权重因子的平均值称**重均值**

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

6

4. 平均分子量的表示方法

假定试样中含有 i 种分子量不同的分子

	重量	摩尔数	分子数	重量分数	摩尔分数	分子量
总试样	W	n	N	1	1	M
第 i 种分子	W_i	n_i	N_i	$\frac{W_i}{W}$	$\frac{N_i}{N}$	M_i

显然, 存在下列关系式:

$$W = \sum_i W_i \quad n = \sum_i n_i \quad N = \sum_i N_i$$

$$\frac{W_i}{W} = \frac{W_i}{W} \quad \sum_i \frac{W_i}{W} = 1 \quad \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{N} \quad \sum_i \frac{N_i}{N} = 1$$

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

7

(1) 数均分子量(number-average molecular weight)

就是对分子数(摩尔数)进行平均

统计权重是分子数 N

权重因子是分子数量分数(number fraction) $\frac{N_i}{N}$

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

8

数均分子量亦可用重量分数 $\frac{W_i}{W}$ 表示

$$\begin{aligned} \overline{M}_n &= \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \\ &= \frac{\sum_i W_i}{\sum_i (W_i / M_i)} \\ &= \frac{1}{\sum_i \left(\frac{W_i}{W} / M_i \right)} \end{aligned} \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{\overline{M}_n} = \left(\frac{1}{M} \right)_w$$

(7-1)

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

9

(2) 重均分子量(weight-average molecular weight)

对分子的重进行平均

统计权重是重量 W ;

权重因子是重量分数(weight fraction) $\frac{W_i}{\sum W_i}$

$$\overline{M}_w = \sum_i M_i W_i = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} \xrightarrow{W_i = N_i M_i} \overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{(\overline{M}^2)_n}{\overline{M}_n} \quad (7-2)$$

$$\longrightarrow (\overline{M}^2)_n = \overline{M}_n \times \overline{M}_w$$

没有物理意义, 仅具统计意义,

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

10

(4) 粘均分子量(viscosity-average molecular weight)

用稀溶液粘度法测得的平均分子量, 定义为:

$$\overline{M}_\eta = \left(\sum_i W_i M_i^\alpha \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (7-4)$$

α 就是MH (Mark-Houwink)方程中的值, 0.5~1

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

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

13

二. 高分子的分子量分布

描述高聚物同系物中各个组份的相对含量与分子量的关系。

分布越宽, 高分子链大小越不均一

分布越窄, 高分子链大小越均一。

由于分子量具有多分散性, 仅有平均分子量, 还不足以表征聚合物分子的大小。

平均分子量相同的试样, 其分子量分布却可能有很大差别。



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

16

设一种聚合物样品中各含有1 mol 的 10^4 和 10^5 分子量的组分。

计算样品的数均和重均分子量

$$\overline{M}_n = \frac{1 \times 10^4 + 1 \times 10^5}{1 + 1} = 55000$$

$$\overline{M}_w = \frac{1 \times (10^4)^2 + 1 \times (10^5)^2}{1 \times 10^4 + 1 \times 10^5} = 91820$$

数均分子量对小分子量组分比较敏感

重均分子量大分子量组分比较敏感

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

11

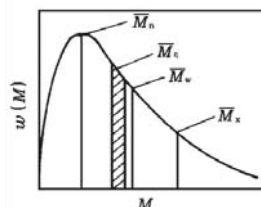
(5) 相互之间的关系

$$\text{当 } \alpha = -1 \text{ 时, } \overline{M}_\eta = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i \frac{N_i M_i}{M_i}} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \overline{M}_n$$

$$\text{当 } \alpha = 1 \text{ 时, } \overline{M}_\eta = \sum_i W_i M_i = \overline{M}_w$$

对于同一试样, 则:

$$\overline{M}_z \geq \overline{M}_w \geq \overline{M}_\eta \geq \overline{M}_n$$



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

14

三种重均分子量相等, 但分布不同的PAN样品, 它们的纺丝性能不相同:

a: 可纺性很差;

b: 有所改善;

c: 分子量15~20万的大分子所占的比例较大, 可纺性很好。

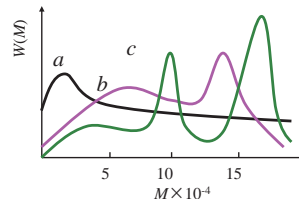
分子量分布的研究对实际工作和理论工作都具有相当重要的意义。

①加工条件的控制

②使用性质

③聚合反应机理

④溶液性质



2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

17

(3) Z均分子量

Z量的定义: 级分重量 \times 单根分子量 $Z_i = W_i M_i = N_i M_i^2$

Z均分子量就是对Z量进行平均

统计权重是Z量, 权重因子是Z量分数 $Z_i = \frac{Z_i}{\sum_i Z_i} = \frac{N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i^2}$

$$\overline{M}_z = \sum_i M_i Z_i = \frac{\sum_i Z_i M_i}{\sum_i Z_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{(\overline{M}^2)_w}{\overline{M}_w} \quad (7-3)$$

$$\longrightarrow (\overline{M}^2)_w = \overline{M}_w \times \overline{M}_z$$

没有物理意义, 仅具统计意义

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

12

4. 通式

设 m 为整数, 定义 $\overline{M} = \frac{\sum_i n_i M_i^{m+1}}{\sum_i n_i M_i^m}$

则:

$$m=0 \text{ 时为数均分子量: } \overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i [N_i] (M_i)}{\sum_i [N_i]}$$

$$m=1 \text{ 时为重均分子量: } \overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i (M_i)}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i [W_i] (M_i)}{\sum_i [W_i]}$$

$$m=2 \text{ 时为Z均分子量: } \overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i N_i M_i^2 (M_i)}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i [Z_i] (M_i)}{\sum_i [Z_i]}$$

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

15

1. 多分散性系数(polydispersity index)

定义: 重均分子量与数均分子量

的比值 (或者Z均分子量与

重均分子量的比值)

$$d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad d = \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w}$$

对单分散性试样, $d=1$, 对多分散性试样, $d>1$

天然蛋白质	1.0
阴离子聚合	1.02~1.5
缩合聚合	2.0~4.0
自由基聚合	1.5~3.0
配位聚合	2~40
阳离子聚合	很宽

2017/2/25

高分子课程教学 授课: 陈涛

18

2. 分子量分布与高聚物物理机械性能关系

合成纤维：平均分子量较小，若分子量分布较宽，可纺性差，纺丝工艺难控制，纤维的性能不好。

塑料：分子量分布窄一些，有利于加工条件的控制和提高产品使用性能。

橡胶：通常平均分子量很大，加工困难，常经塑炼降低分子量，同时使分布加宽，低分子量部分不仅本身粘度小，而且起增塑剂的作用，便于加工。