

教 学

有关聚合物平均分子量和分子量多分散性的教学点滴

张晓云

(石油大学化学化工学院, 山东东营 257061)

摘要:从相对数均分子量和重均分子量的标准偏差角度来解释聚合物分子量分布指数与分布宽度的关系, 利于学生对分子量分布指数含义的理解。

关键词:分子量; 分子量分布指数; 标准偏差

聚合物的特征是分子量大(>10000), 为分子量不等的同系物的混合物, 即分子量不均一性, 有一定的多分散性。聚合物的平均分子量及分子量多分散性直接影响着高分子的成型加工和物理机械性能, 是首先要向学生介绍的内容。

根据统计方法的不同, 聚合物的分子量存在多种不同平均分子量, 常用的如数均分子量 $\bar{M}_n$ 、重均分子量 $\bar{M}_w$ 和粘均分子量 $\bar{M}_\eta$ 。 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 表示分子量分布宽度, 称为分子量分布指数。 $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$, 分子量分布指数越大, 分子量分布越宽。这部分内容常以结论形式列出^[1~3], 学生难以理解 $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$ 及分子量分布指数与分子量分布宽度的关系。

数均分子量的定义是聚合物的总质量 W 为分子总数所平均, 即

$$\bar{M}_n \equiv \frac{W}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i n_i M_i \quad (1)$$

N_i 为分子量为 M_i 的分子个数, n_i 为分子量为 M_i 的分子的数量分数, $n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$, $\sum n_i = 1$ 。

重均分子量的定义为:

$$\bar{M}_w \equiv \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\bar{M}_n \sum_i N_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\bar{M}_n} \quad (2)$$

w_i 为分子量为 M_i 的分子的重量。

如果直接告诉学生 $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$, 不作解释, 则难理解其原因。由于分子量具有不均一性, 某一分子偏离平均分子量的量即为 $M_i - \bar{M}_n$ 或 $M_i - \bar{M}_w$, 可正可负。而分子量分布宽度是由 M_i 偏离平均分子量的绝对大小决定的, 因此分子量的分布宽度可由所有分子的 $(M_i - \bar{M}_n)^2$ 或 $(M_i - \bar{M}_w)^2$ 的平均数来表示, 即:

作者简介: 张晓云(1971—), 女, 1996年毕业于中国科学技术大学材料科学与工程系, 获得硕士学位, 同年到石油大学任教, 已在国内外刊物上发表论文数篇。

$$\sigma_n^2 = \sum_i N_i \left(M_i - \overline{M}_n \right)^2 / \sum_i N_i = \sum_i n_i \left(M_i - \overline{M}_n \right)^2 \quad (3)$$

$$\sigma_w^2 = \sum_i N_i \left(M_i - \overline{M}_w \right)^2 / \sum_i N_i = \sum_i n_i \left(M_i - \overline{M}_w \right)^2 \quad (4)$$

从统计学^[4]的意义上讲, σ_n^2 和 σ_w^2 就是相对数均分子量的标准偏差和相对重均分子量的标准偏差。将式(3)和式(4)展开, 并将式(1)和式(2)代入, 即

$$\begin{aligned} \sigma_n^2 &= \sum_i n_i \left(M_i^2 - 2 M_i \overline{M}_n + \overline{M}_n^2 \right) = \sum_i n_i M_i^2 - 2 \overline{M}_n \sum_i n_i M_i + \overline{M}_n^2 \sum_i n_i \\ &= \overline{M}_n \overline{M}_w - \overline{M}_n^2 = \overline{M}_n (\overline{M}_w - \overline{M}_n) \end{aligned} \quad (5)$$

$$\sigma_w^2 = \sum_i n_i \left(M_i^2 - 2 M_i \overline{M}_w + \overline{M}_w^2 \right) = \overline{M}_w (\overline{M}_w - \overline{M}_n) \quad (6)$$

标准偏差 $\sigma^2 \geq 0$, 因此 $\overline{M}_w \geq \overline{M}_n$, 高分子量部分对重均分子量有较大贡献, 而低分子量部分对数均分子量有较大贡献。 $\sigma^2 = 0$, 则 $\overline{M}_w = \overline{M}_n$, 分子量分布指数 $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1$, 分子量是均一的; 分子量分布越宽, σ^2 值越大, $\overline{M}_w$ 与 $\overline{M}_n$ 的差值增加, 分子量分布指数 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 增大。而实际由式(5)和式(6)可得

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = \sigma_n^2 / \overline{M}_n^2 + 1 \quad (7)$$

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{1 + 4 \sigma_w^2 / \overline{M}_n^2}}{2} \quad (8)$$

由式(7)或式(8)知, 由于 $\sigma^2 / \overline{M}^2 \geq 0$, 所以 $\overline{M}_w \geq \overline{M}_n$, 并且标准偏差越大, 分子量分布越宽, 分子量分布指数越大。由此可见, 分子量分布指数可用来描述分子量分布宽度。

参考文献:

- [1] 潘祖仁·高分子化学·第二版·北京: 化学工业出版社, 1997, 8~10.
- [2] 夏炎·高分子科学简明教程·北京: 科学出版社, 2001, 18~21.
- [3] George Odian·Principles of Polymerization·Third Edition·New York: A Wiley-Interscience, 1991, 19~24.
- [4] 邓远北, 周润兰·应用概率统计·第二版·北京: 科学出版社, 2001, 72~81, 101~103.

A Little about Average Molecular Weight and Polydispersity of Polymer in Teaching

ZHANG Xiao-yun

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Petroleum of China, Dongying 257061, China)

Abstract: The standard deviation of the polymer molecular weight distribution is used to explain the relationship between the polydispersity index and the breadth of the polymer molecular weight distribution. It will benefit the students to understand the physical meaning of the polydispersity index.

Key words: Molecular weight; Polydispersity index; Standard deviation