DOI：10.14028/j.cnki.1003-3726.2003.06.012

值得商榷的聚合物分子量分布宽度指数表达式

朱平平，杨海洋，何平笙

（中国科学技术大学高分子科学与工程系，合肥 230026）

摘要：认为张晓云在“有关聚合物平均分子量和分子量多分散性的教学点滴”一文中对聚合物分子量分布宽度指数的定义以及由此得出的结论是值得商榷的。本文介绍了具有统计意义的分子量分布宽度指数的定义，比较了四种常用平均分子量的相对大小。

关键词：分子量分布宽度指数；分子量多分散性；平均分子量；概率统计

正像张晓云在“有关聚合物平均分子量和分子量多分散性的教学点滴”一文中[1]所谈到的，在高分子课程教学中，让学生理解分子量的多分散性，以及数均分子量 $\overline{M}_n$ 与重均分子量 $\overline{M}_w$ 的相对大小是非常重要的。但是作者认为该文对分子量分布宽度指数的定义以及由此得出的结论值得商榷，本文就此谈一谈作者基于概率统计观点对分子量分布宽度指数和平均分子量等问题的理解，包括四种常用平均分子量（$\overline{M}_n$、$\overline{M}_w$、粘均分子量 $\overline{M}_\eta$ 和 z 均分子量 $\overline{M}_z$）的相对大小关系，以求共同提高。

分子量是聚合物试样的最基础数据之一，从聚合反应的概率观点来看，要生成分子量很大的高分子，所得产物的分子量不可能是均一的，所谓聚合物的分子量是一个统计平均值，如：$\overline{M}_n$、$\overline{M}_w$、$\overline{M}_\eta$ 和 $\overline{M}_z$，它们的统计意义各不相同，数值也不一样[2~5]。既然聚合物的分子量是不均一的，就有所谓的分子量分布和多分散性的问题，了解分子量的多分散性就具有重要的理论和实际意义。多分散性常用多分散系数（$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 或 $\overline{M}_z/\overline{M}_w$）和分子量分布宽度指数 σ_n^2 和 σ_w^2 表示，σ_n^2 是高聚物中每个组分的分子量与数均分子量差值的平方以数量为统计权重的平均值，而 σ_w^2 则是每个组分的分子量与重均分子量差值的平方以重量为统计权重的平均值，即

$$\sigma_n^2 = \sum_i \overline{N}_i (M - \overline{M}_n)^2 \tag{1}$$

$$\sigma_w^2 = \sum_i \overline{W}_i (M - \overline{M}_w)^2 \tag{2}$$

式中 $\overline{N}_i$ 和 $\overline{W}_i$ 分别是每个组分在整个试样中所占的分子分数和重量分数。

从统计的意义来看[6]，当把以重量为统计权重的平均值——重均分子量 $\overline{M}_w$ 作为分子量的数学期望值时，分子量取值对期望值偏离的平方的平均值就应该仍然按重量作统计加权来计算，并以计算所得的方差衡量分子量的分散程度，同理，当把数均分子量 $\overline{M}_n$ 作为分子量的数学期望值时，分子量对这种期望值偏离的平方的平均值就应按数量作统计加权来计算。因此，若定义 σ_w^2 为 $\sigma_w^2 = \sum_i \overline{N}_i (M - \overline{M}_w)^2$，是缺乏统计意义的。

将式(1)和式(2)分别展开，得

$$\sigma_n^2 = \sum_i \overline{N}_i (M - \overline{M}_n)^2 = \sum_i \overline{N}_i (M^2 - 2M\overline{M}_n + \overline{M}_n\overline{M}_n) = \overline{M^2}_n - 2\overline{M}_n\overline{M}_n + (\overline{M}_n)^2 = \overline{M^2}_n - (\overline{M}_n)^2 \quad (3)$$

$$\sigma_w^2 = \sum_i \overline{W}_i (M - \overline{M}_w)^2 = \sum_i \overline{W}_i (M^2 - 2M\overline{M}_w + \overline{M}_w\overline{M}_w) = \overline{M^2}_w - 2\overline{M}_w\overline{M}_w + (\overline{M}_w)^2 = \overline{M^2}_w - (\overline{M}_w)^2 \quad (4)$$

因为

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i \Big\backslash \sum_i W_i = \sum_i N_i M_i^2 \Big\backslash \sum_i N_i M_i = \sum_i \overline{N}_i M_i^2 \Big\backslash \sum_i \overline{N}_i M_i = \overline{M^2}_n / \overline{M}_n$$

$$\overline{M}_z = \sum_i W_i M_i^2 \Big\backslash \sum_i W_i M_i = \sum_i \overline{W}_i M_i^2 \Big\backslash \sum_i \overline{W}_i M_i = \overline{M^2}_w / \overline{M}_w$$

所以$\overline{M^2}_n = \overline{M}_w\overline{M}_n$，$\overline{M^2}_w = \overline{M}_z\overline{M}_w$，分别代入式(3)和式(4)，得

$$\sigma_n^2 = \overline{M}_w\overline{M}_n - (\overline{M}_n)^2 = (\overline{M}_n)^2(\overline{M}_w/\overline{M}_n - 1) \quad (5)$$

$$\sigma_w^2 = \overline{M}_z\overline{M}_w - (\overline{M}_w)^2 = (\overline{M}_w)^2(\overline{M}_z/\overline{M}_w - 1) \quad (6)$$

考虑到 $\sigma_n^2 \geqslant 0$，$\sigma_w^2 \geqslant 0$，因而有 $\overline{M}_n \leqslant \overline{M}_w \leqslant \overline{M}_z$，只有对单分散聚合物，才有 $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_z$，对多分散的聚合物，$\overline{M}_n < \overline{M}_w < \overline{M}_z$。

由式(5)和式(6)还可得

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

$$\overline{M}_z/\overline{M}_w = \sigma_w^2/(\overline{M}_w)^2 + 1$$

显然，分子量分布宽度指数 σ_n^2 和 σ_w^2 越大，多分散系数 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 或 $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ 也越大。

通过对高分子稀溶液的粘度测定，用 Mark-Houwink 方程(简称 MH 方程)$[\eta] = K\overline{M}_\eta^{\,a}$ 计算所得的分子量是粘均分子量 $\overline{M}_\eta$，$\overline{M}_\eta = \left(\sum_i \overline{W}_i M_i^a\right)^{1/a}$，其中 a 是 MH 方程中的指数，与溶剂性质、温度、聚合物的分子量范围都有关，显然，当 $a=1$ 时，$\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$，当 $a=-1$ 时，$\overline{M}_\eta = \left(\sum_i \overline{W}_i / M_i\right)^{-1} = \left(1/\sum_i \overline{N}_i M_i\right)^{-1} = \sum_i \overline{N}_i M_i = \overline{M}_n$，通常 a 在 0.5～1 之间，因此有 $\overline{M}_n < \overline{M}_\eta \leqslant \overline{M}_w$，且 $\overline{M}_n$ 更接近 $\overline{M}_w$。

这样对于多分散的聚合物，应有 $\overline{M}_n < \overline{M}_\eta \leqslant \overline{M}_w < \overline{M}_z$。例如：分子量分布符合 Schulz-Flory 最可几分布的聚合物[3]，

$$\overline{M}_n : \overline{M}_\eta : \overline{M}_w : \overline{M}_z = 1 : [(1+a)\Gamma(1+a)]^{1/a} : 2 : 3 \quad (7)$$

这里 $\Gamma(1+a)$是$(1+a)$的 gamma 函数，当 a 在 0.5～1 之间时，$\overline{M}_\eta/\overline{M}_n$ 的变化范围是 1.67～2.00。

因此，只有从概率统计的观点，才能准确地理解聚合物的两个最基本特点：分子量大和分子量的多分散性，也正是因为这两个特点，导致聚合物在结构、分子运动和一系列物理性能乃至它们服从的规律等方面与小分子化合物有着本质的区别，形成了聚合物特有的结构与性能关系[7～9]。

参考文献：

[1] 张晓云. 高分子通报，2003，(2)：80～81.

[2] 钱人元. 高聚物的分子量测定. 北京：科学出版社，1958：1～47.

[3] Flory P J. Principle of Polymer Chemistry. Ithaca：Cornell University Press，1953：266～316.

[4] 马德柱,何平笙,徐种德,周漪琴.高聚物的结构与性能,第二版,北京:科学出版社,2000:551～664.
[5] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理,修订版,上海:复旦大学出版社,1990,149～223.
[6] 陈希孺.概率论与数理统计,合肥:中国科学技术大学出版社,1996,112～136.
[7] 何平笙,朱平平,杨海洋.高分子通报,2001,(5):74～79.
[8] 何平笙.高分子通报,2002,(2):75～78.
[9] 朱平平,杨海洋,何平笙.高分子通报,2002,(5):73～78.

The Expression of Breadth Parameter of Molecular Weight Distribution in Polymer Deserving to be Discussed

ZHU Ping-ping, YANG Hai-yang, HE Ping-sheng
(*Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei* 230026, *China*)

Abstract: The definition of breadth parameter of macromolecular weight distribution, together with the conclusion as presented by Zhang Xiao-yun in the article entitled "A little about averrage molecular weight and polydispersity of polymer in teaching", deserved to be discussed. In this paper the expression of breadth parameter of molecular weight distribution with statistical sense was introduced. The interrelationships among four different average molecular weights are briefly discussed.

Key words: Breadth parameter of molecular weight distribution; Polydispersity; Average molecular weight; Probability statistics

短讯

* 据中国科技论文与引文数据库最新统计,《高分子通报》的影响因子有了大幅度的提高,现为0.812。这与广大的作者、读者的支持和编辑部的努力是分不开的。希望作者、读者继续支持我们的刊物,踊跃投稿,将《高分子通报》办成一流刊物,更好的为作者、读者服务。
* 中国化学会第二十四届学术年会 2004 年 4 月 24～27 日在湖南长沙召开。本次学术年会包括 21 个分会、3 个专题论坛、1 个新产品与新仪器成果展。凡是在本次年会上发表的论文,如有愿意在我刊发表的作者,可向我刊投稿,我刊将安排尽快刊登。
* 为了加快稿件刊登周期,我刊拟在 2004 年扩版,由原来的 80 页增至到 96 页,同时增加"研究简报"栏目,欢迎踊跃投稿。在邮局漏订的作者,可在我刊编辑部订阅。10 元/期,全年 60 元(我刊为双月刊)。
* 本刊电子信箱变更为 gfztb@iccas.ac.cn.原信箱作废。

《高分子通报》编辑部