



聚合物分子量分布及平均 MW 值的定义

技术综述

前言

聚合物是由重复单元（单体）通过化学键形成的长链。如需了解聚合物的物理性质（如机械强度、溶解性和脆性），就需要首先了解聚合物链长度方面的相关知识。链长通常以聚合物链的分子量表示，与单体的相对分子量和链中单体的数目相关。然而，所有的合成聚合物都具有多分散性，包含有长度不等的聚合链，所以聚合物的分子量不是一个单一值——而是一个聚合物链长和分子量的分布范围。因此聚合物的分子量必须通过计算样品中所有聚合物链分子量的平均值来描述。本综述介绍了通常使用凝胶渗透色谱（GPC）和体积排阻色谱（SEC）测定的平均分子量概念，它们是如何定义的，以及原来的经典方法是如何测定它们的。

数均分子量：Mn

数均分子量是样品中所有聚合链分子量的统计平均值，其定义如下：

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

其中 M_i 代表单链分子量， N_i 代表具有相应分子量的链数目。Mn 可以通过聚合机制来进行预测，并通过测定给定质量样品中的分子数量来确定；例如端基分析等依数性方法。如果用 Mn 来表征分子量分布，则 Mn 两侧分布有同等数量的分子。



重均分子量：Mw

重均分子量如下定义：

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

相对于 Mn，Mw 测定平均分子量时把单链分子量大小对 Mw 的贡献也考虑进去。链的质量越大，对 Mw 的贡献也越大。通过灵敏地测定分子大小，而不只是测定其数量的方法来测定 Mw，如运用光散射技术。如果用 Mw 表征分子量分布，则 Mw 两侧分布有同等重量的分子。

更高的平均分子量：Mz, Mz+1

通常，一系列的平均分子量可以由下面的方程定义：

$$M = \frac{\sum N_i M_i^{n+1}}{\sum N_i M_i^n}$$

当：
n = 1 时，M = Mw
n = 2 时，M = Mz
n = 3 时，M = Mz+1

更高的平均分子量更多地依赖于高分子量的组分，因此也就更难以进行精确测定。通常需要使用诸如扩散和沉降等技术测量聚合物分子的行为来进行测定。虽然 Z 均分子量不常用于表征聚合物，但还是有几种重要的方法能够通过测定链长获得 Z 均分子量。

针对所有合成的多分散性聚合物：

$$M_n < M_w < M_z < M_{z+1}$$

多分散性指数用于衡量聚合物分子量分布的广度，其定义如下：

$$\text{多分散性指数} = \frac{M_w}{M_n}$$

多分散性指数越大，分子量分布越广。所有链长都相等的单分散聚合物（如蛋白质），其 $M_w/M_n = 1$ 。经过最佳控制合成的合成聚合物（用于校正的窄分子量分布聚合物），其 M_w/M_n 值应在 1.02 到 1.10。逐步聚合反应生成高聚物的 M_w/M_n 值通常在 2.0 左右，而连锁聚合反应产物的 M_w/M_n 值在 1.5 到 20 之间。

GPC/SEC 测定的平均分子量和 M_p

SEC 是唯一一种在测定聚合物整体分布时，能同时测定 M_n 、 M_w 、 M_z 和 M_{z+1} 的技术。SEC 也可以对另一种平均分子量 M_p 进行计算，峰分子量 M_p 定义如下：

M_p = 最高峰的分子量

因此， M_p 也是分子量分布的一种表达方式。 M_p 用于表征分子量分布极窄的聚合物，如校准聚合物标准品。

安捷伦 GPC/SEC 柱和校准物

安捷伦提供基于溶液中组分分子大小，实现高效分离的 GPC/SEC 柱和校准物的一整套产品组合。安捷伦提供业内领先的使用 GPC/SEC 表征和分离聚合物的解决方案，并且生产用于聚合物准确分析的所有部件。

通过浏览 www.agilent.com/chem/gpc-sec:cn 中的安捷伦资料库，您可获得大量的应用报告和技术综述，帮助您了解关于安捷伦 GPC/SEC 柱和相关仪器的最佳信息。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本材料可能存在的错误，或由于提供、展示或使用本文造成的直接或间接损失概不负责。

本应用论文中的信息、描述及技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2011

2011年6月10日中国印刷

5990-7890CHCN



Agilent Technologies