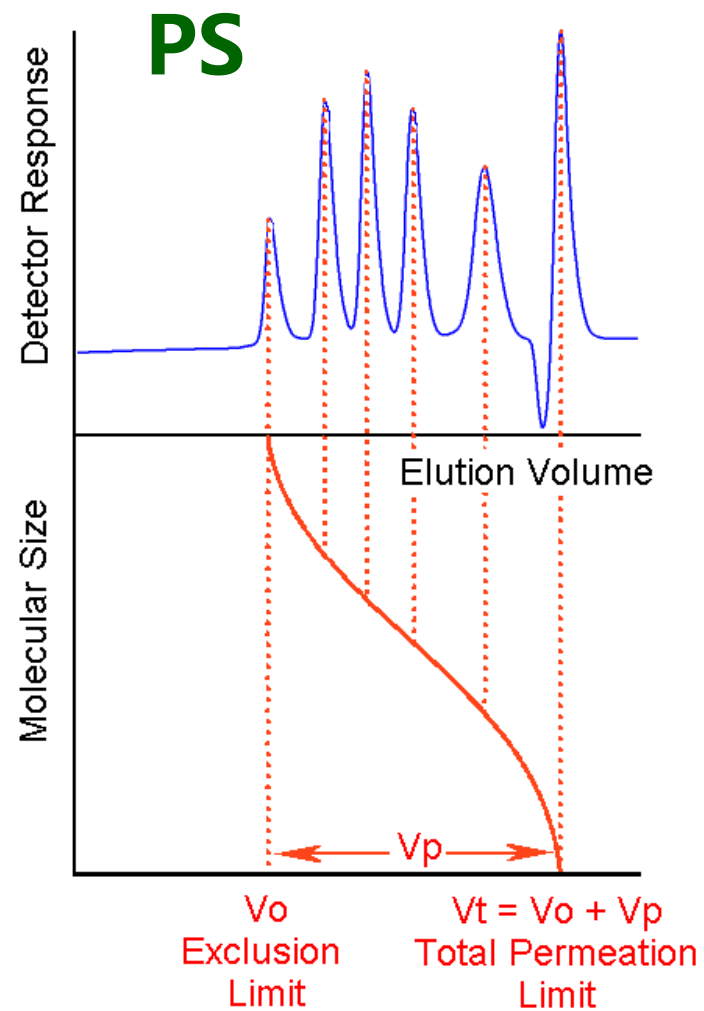
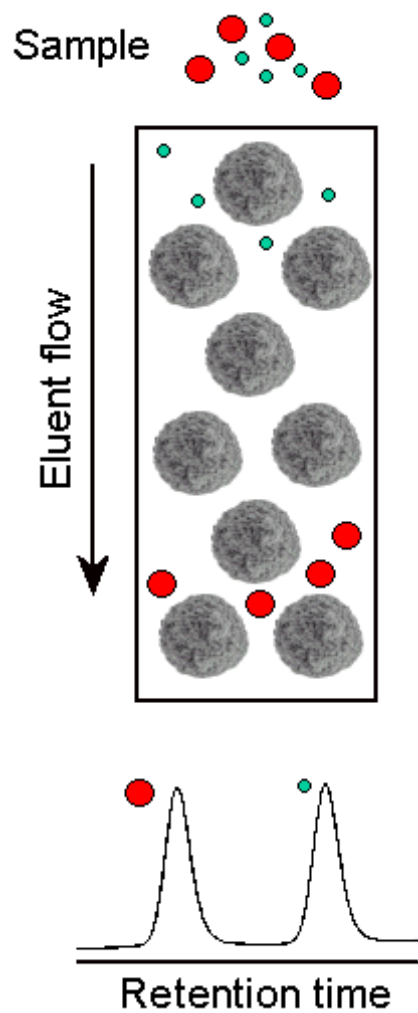


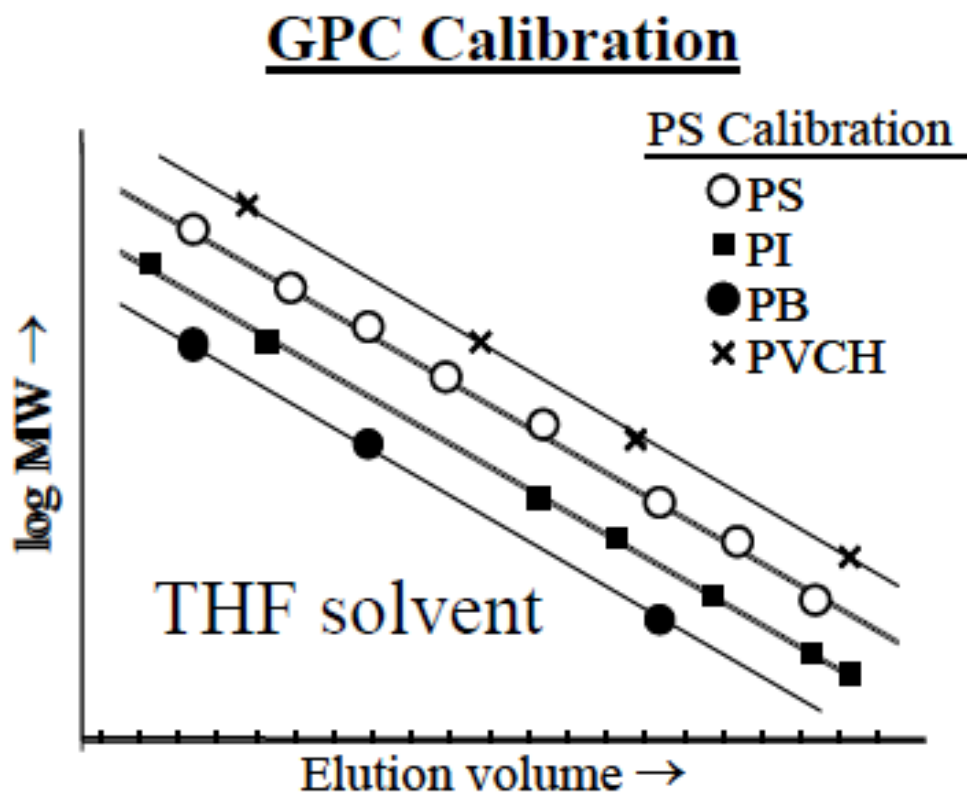
回顾



分级在生活中的应用



问题



由于各种高分子
与同一种溶剂的
相互作用不同，
分子量相同、结
构不同的高分子
在溶液中的体积
不一定相同

要测定某聚合物的分子量，必须用该聚合物标样来标定（标样的 $M_w/M_n < 1.1$ ，有些标样的 M_w/M_n 可低至1.03）

由于多数聚合物不能用阴离子聚合得到，标样须用分级法制备。经典的分级方法测定聚合物的分子量分布已经丧失优越性，但可用于标样的制备

Einstein粘度公式

$$[\eta] = 2.5\tilde{N}\frac{V_h}{M}$$

V_h : 溶质分子的流体力学体积

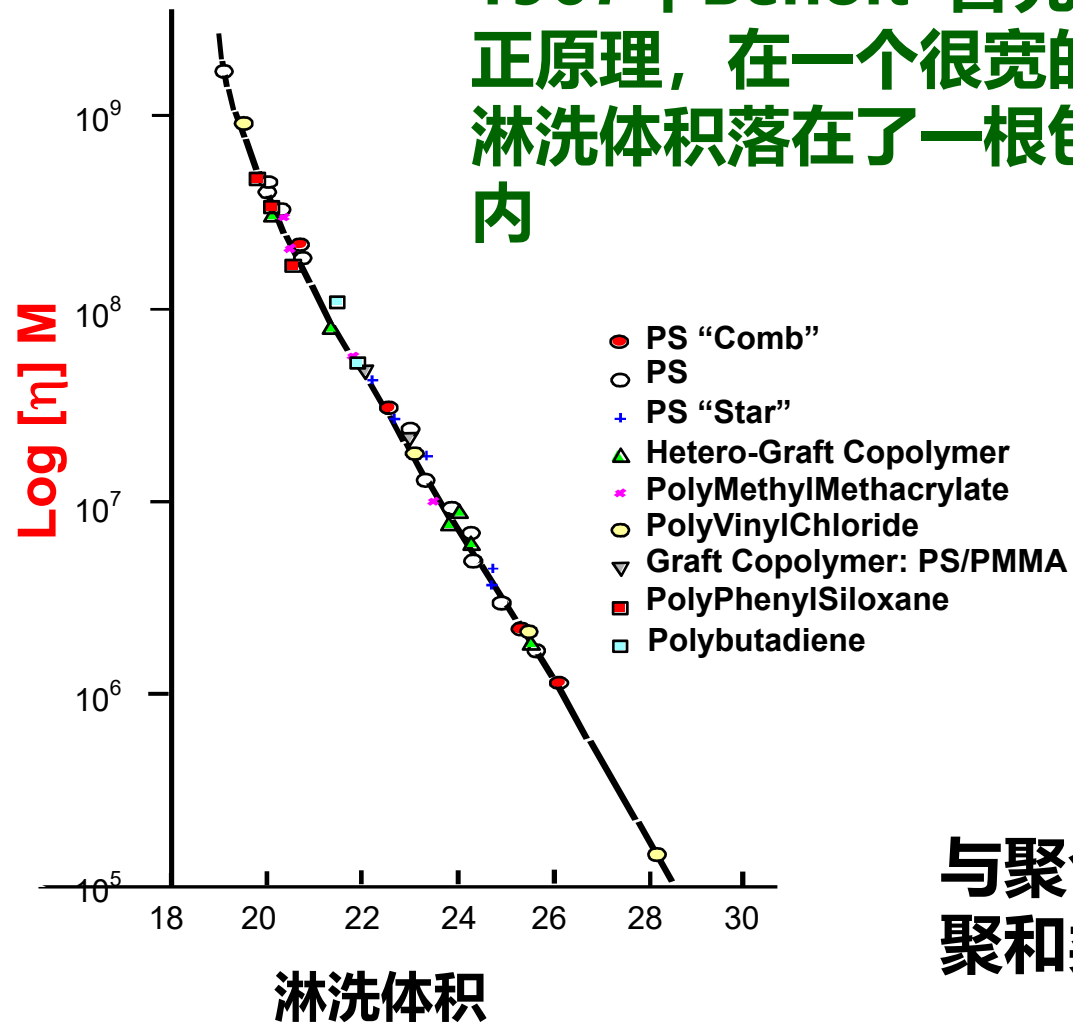
$[\eta]M$ 与 V_h 成正比:

$[\eta]M$ 有望作为一个理想的普适标定参数

由聚苯乙烯得到的 $\lg([\eta]M) \sim V_e$ 标定曲线应该适用于各种不同的聚合物

Einstein粘度公式

1967年Benoit 首先提出并证明了普适校正原理，在一个很宽的聚合物结构范围内，淋洗体积落在了一根包含特性粘度校正曲线内



必须指出：
很多实验得到
意外的结果

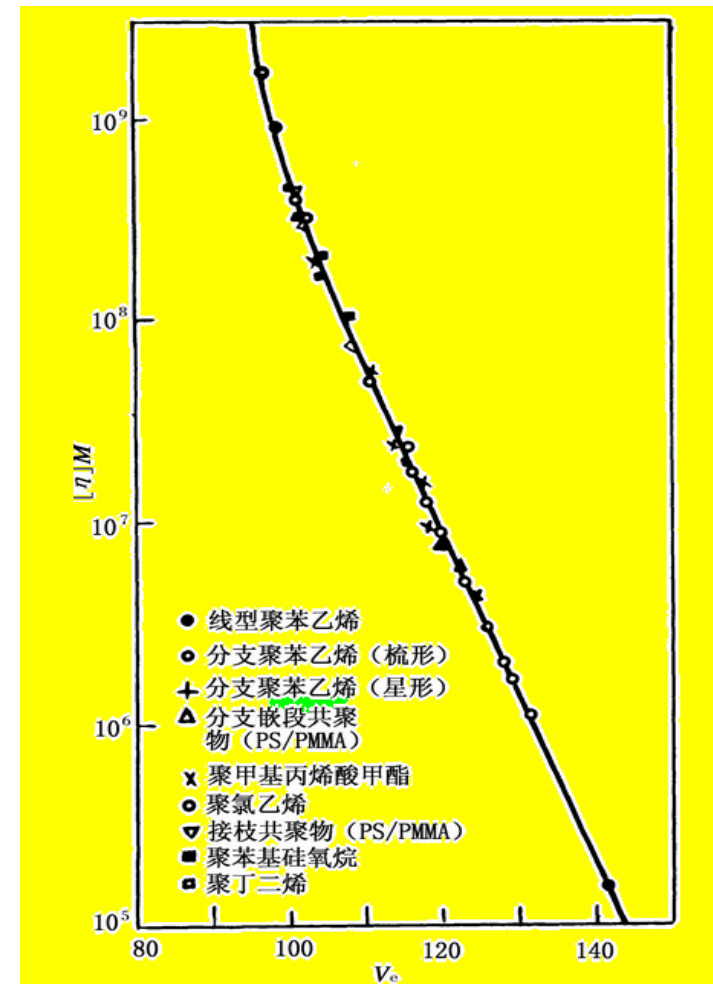
与聚合物拓扑结构、共聚和类型等都无关的

普适标定曲线

假定在某种温度下，用某种载体和溶剂，聚合物A和B符合普适标定曲线。

用 $\lg([\eta]M)$ 对 V_e 作图，A 和 B 的标定曲线重合，则对于给定的淋出体积

$$[\eta]_A M_A = [\eta]_B M_B$$



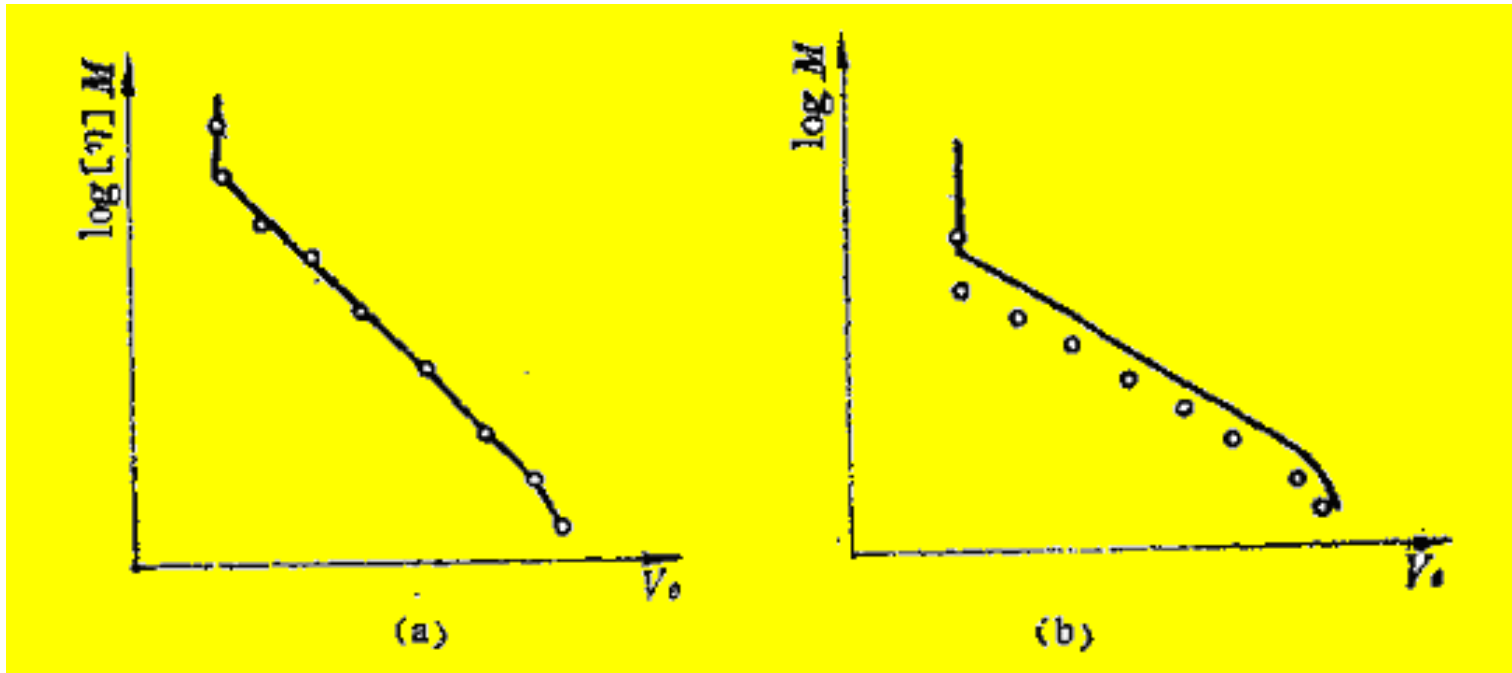
普适标定曲线

$$[\eta]_A = K_A M_A^{a_A} \quad [\eta]_B = K_B M_B^{a_B}$$

若 K_A 、 a_A 、 K_B 、 a_B 已知，由 A 的分子量
~ 淋出体积标定曲线求得 B 的标定曲线

$$M_B = \left(\frac{K_A M_A^{a_A + 1}}{K_B} \right)^{\frac{1}{a_B + 1}}$$

普适标定曲线



$\lg([\eta]M) \sim V_e$ 曲线

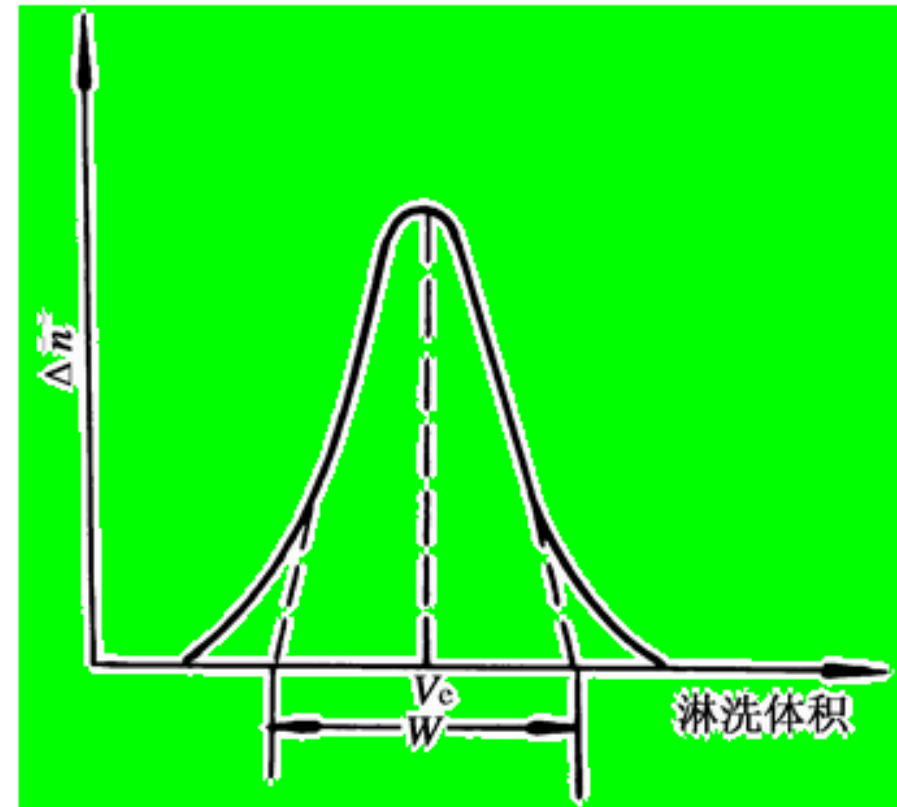
$\lg M \sim V_e$ 曲线

线: 聚合物A

点: 聚合物B

(1) 单分散试样

测定GPC图谱后，求出 V_e 值，根据标定曲线即可求出分子量



(2) 多分散试样

A. 函数法

根据实验得到GPC谱图，选择能表示这种曲线的函数，据此函数求试样的各种平均分子量

GPC谱图（淋洗曲线）可看作是以**分子量的对数为变量的微分重量分布曲线** $W(\lg M) \sim \lg M$

纵坐标是淋出液的浓度，与试样的重量分数成比例

横坐标是淋出体积，与分子量的对数值成比例

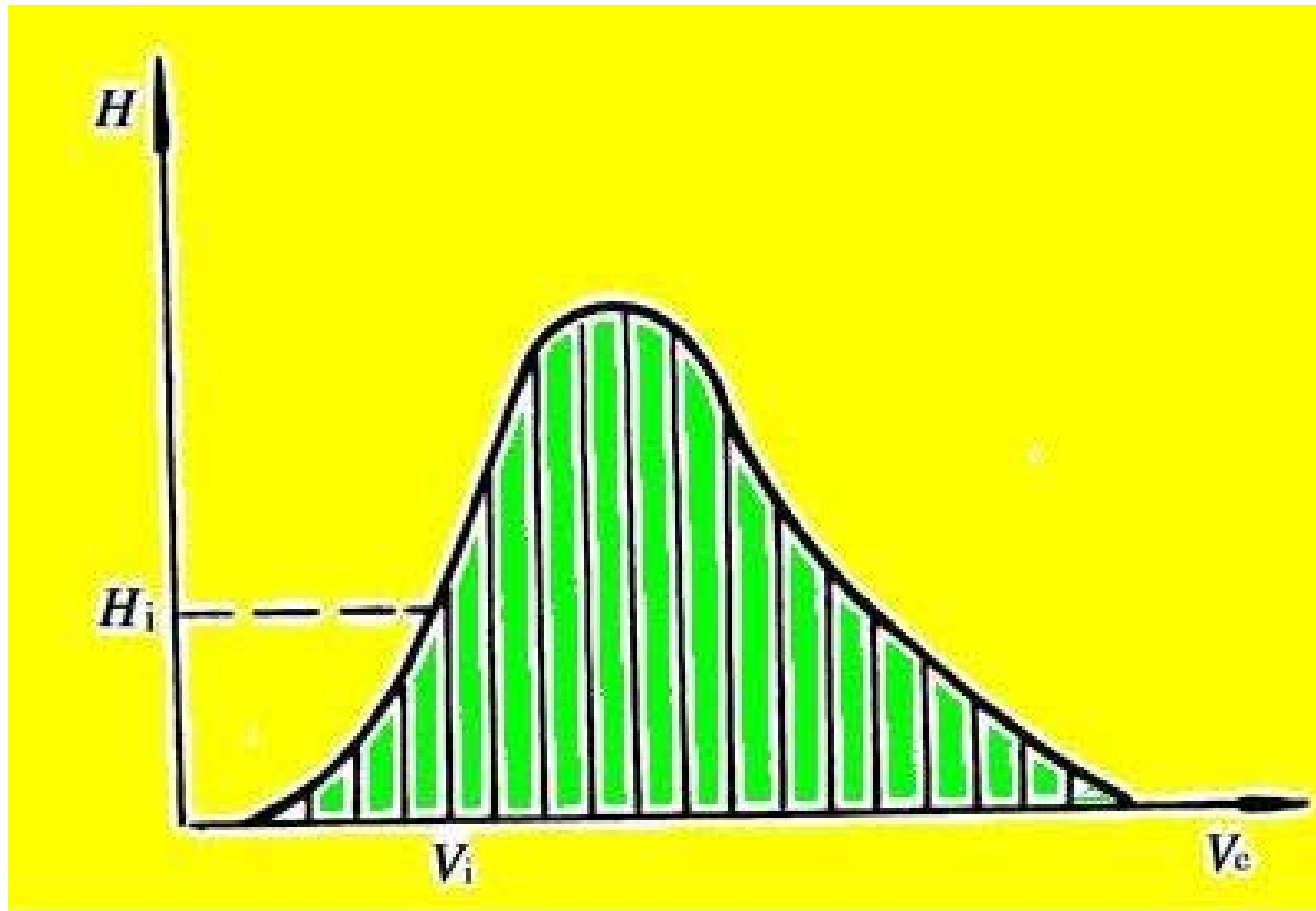
$$\overline{M}_w = \int_0^{\infty} MW(M) dM / \int_0^{\infty} W(M) dM = \int_0^{\infty} MW(M) dM$$

$$\overline{M}_n = \int_0^{\infty} M \frac{W(M)}{M} dM / \int_0^{\infty} \frac{W(M)}{M} dM = 1 / \int_0^{\infty} \frac{W(M)}{M} dM$$

B. 曲线分割法

如果实验得到不对称谱图，或出现多峰

**将淋洗曲线切割成宽度相等的 n 个条块，
相当将样品分成 n 个级分，每个级分的溶
液体积相等而浓度不等，用 V_i 表示第 i 个
级分的淋出体积，通过标定曲线求出该级
分的分子量 M_i**



GPC淋洗曲线切割示意图

由于各级分的体积相等，重量 \propto 浓度
浓度 \propto 浓度响应 H_i $W_i = KH_i$

$$\omega_i = \frac{W_i}{\sum_i W_i} = \frac{KH_i}{\sum_i KH_i} = \frac{H_i}{\sum_i H_i}$$

$$\overline{M}_w = \sum_i \omega_i M_i = \sum_i H_i M_i / \sum_i H_i$$

数均分子量

$$n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{W_i/M_i}{\sum_i W_i/M_i} = \frac{KH_i/M_i}{\sum_i KH_i/M_i} = \frac{H_i/M_i}{\sum_i H_i/M_i}$$

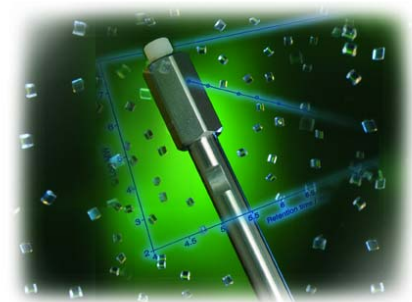
$$\bar{M}_n = \sum_i n_i M_i = \sum_i \frac{H_i/M_i}{\sum_i H_i/M_i} M_i = \frac{\sum_i H_i}{\sum_i H_i/M_i}$$

- 计算各级分的重量分数,并以每个级分的累计质量分数 $I(M_i)$ 对 M_i 作图, 得到分子量**重量积分分布曲线**
- 求重量积分分布曲线上的**斜率**可得分子量**重量微分分布曲线**

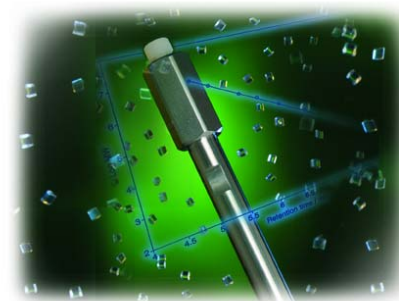
(1) 分离效率

用单位柱长的理论塔板数 N 来表示
若某单分散试样流经长度为 L 的色谱
柱，其淋出体积为 V_e ，峰宽为 W

$$N = \frac{16}{L} \left(\frac{V_e}{W} \right)^2$$



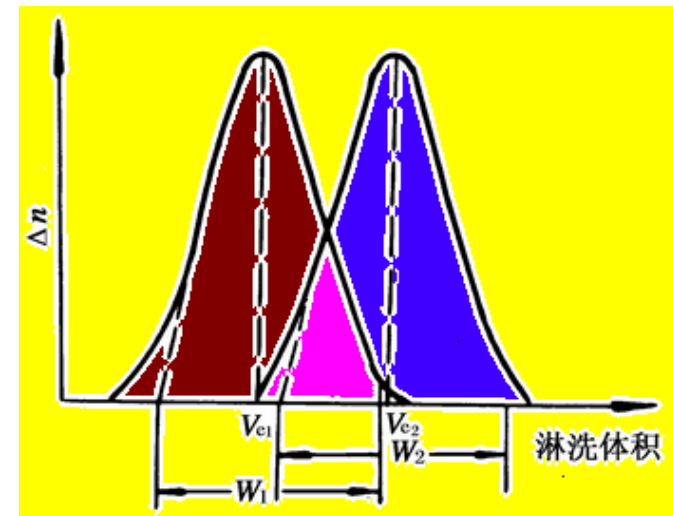
高分子的分离发生在 V_0 和 $V_0 + V_i$ 之间,
 V_0 对分离是无效的, V_0 增大会使扩展效
应增大; V_i 越大, 可用于分离的容量越大
载体的粒度越小、越均匀、堆积越紧密,
分离效率越高



(2) 分辨率

将分子量为 M_1 与 M_2 的两个单分散试样混合，测其GPC谱图。淋出体积分别为 V_{e1} 和 V_{e2} ，峰宽分别为 W_1 与 W_2

$$R = \frac{2 \left(\frac{V_{e2} - V_{e1}}{W_1 + W_2} \right)}{\lg(M_1/M_2)}$$

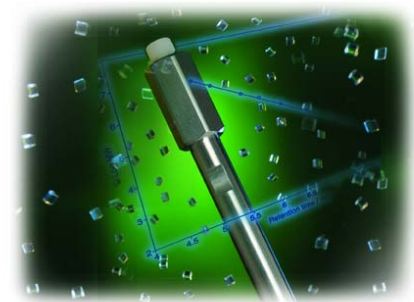


为了提高色谱柱的分离能力

须设法提高固流相比 V_i/V_o 。

孔内容积 V_i 尽可能地大

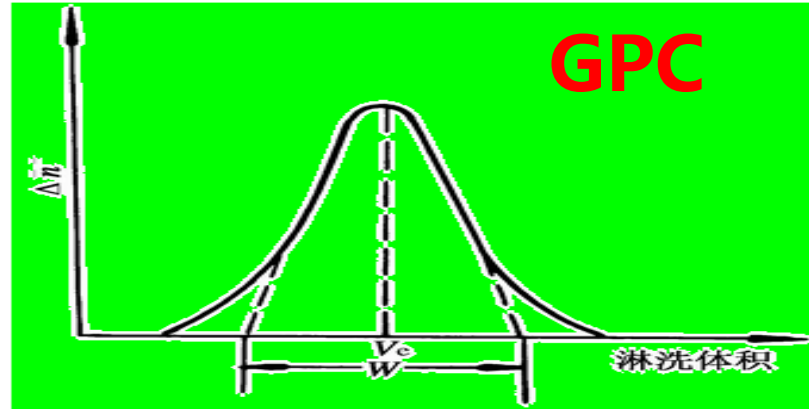
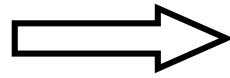
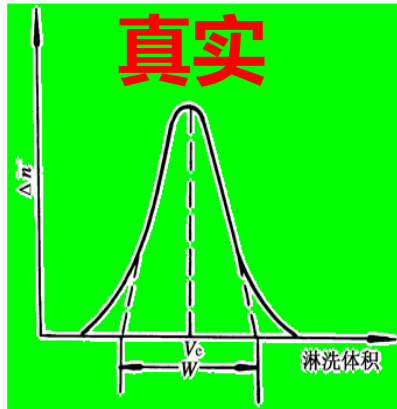
粒间体积 V_o 尽可能地小



(3) 扩展效应

由于仪器的扩展效应，使GPC谱图比实际的分子量分布要宽，即使是单分散的物质，其GPC淋洗峰也具有一定的宽度； GPC图谱的表观宽度是分子量分布宽度和仪器的扩展效应两种因素的综合表现

计算中必须进行修正



G为校正因子

$$G = \left(\frac{d_{\text{GPC}}}{d} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\overline{M}_n = \overline{M}_{n(\text{GPC})} \cdot G$$

$$\overline{M}_w = \overline{M}_{w(\text{GPC})} / G$$

求G 的最理想方法

利用已知分子量分布 (d 已知)
的试样, 测定其 GPC谱图, 求
出 d_{GPC} , 即可求得 G 值

第五节

高分子浓溶液

增塑剂



起云剂 (**合法**)

棕榈油 + 乳化剂

乳化, 稳定

塑化剂 **增塑剂**

邻苯二甲酸 (2-乙基己基) 酯

GPC
增塑剂
纺丝
冻胶凝胶

增塑剂



1. 增塑剂

添加到聚合物中使其**塑性**增大的物质

塑性:

柔软，非流质，可任意变形的性质



2. 增塑目的

(1) 改善加工性能

加入增塑剂可降低流动温度

(2) 改善使用性能

增塑可导致 T_g 降低，可提高材料的耐寒性和抗冲击性能。

3. 增塑剂种类

- (1) 邻苯二甲酸酯类
- (2) 磷酸酯类
- (3) 乙二醇和甘油类
- (4) 己二酸和癸二酸酯类
- (5) 脂肪酸酯类
- (6) 环氧类
- (7) 聚酯类
- (8) 其它：氯化石蜡、氯化联苯

4. 增塑剂的作用机理

(1) 非极性增塑剂对非极性高聚物-隔离

高分子链间距离增大，链间作用力减弱，本体中无法运动的链段能够运动，玻璃化温度降低；增塑剂体积越大，隔离作用越大。

玻璃化温度的降低值与增塑剂体积分数成正比

$$\Delta T_g = \alpha \varphi$$

(2) 极性增塑剂对极性高聚物-屏蔽

增塑剂分子破坏了高分子间的物理交联点

玻璃化温度降低值与增塑剂摩尔数成正比

$$\Delta T_g = \beta n_1$$

增塑剂分子中含有两个可以破坏高分子物理交联点的极性基团，则其增塑效果更好

5. 增塑剂的选择

(1) 互溶性

(2) 有效性

(3) 耐久性

(4) 其它要求

6. 内增塑与外增塑

内增塑

利用化学法，在高分子链上引入其它取代基或短的链段，或进行共聚

高聚物的增塑



PETE



HDPE



V^{PVC}



LDPE



PP

昵图网 nopic.com/feng296



PS



OTHER

If possible please add a link on your website to our recycling symbols web page so that others may find them too. The page is:

<http://www.packaginggraphics.net/plastic-recycle-logos.htm>

Thank you,
Packaging Graphics Co.

1. 溶液纺丝

将聚合物溶解在恰当的溶剂中配成浓溶液，然后由喷丝头喷成细流，经冷凝或凝固成为纤维

2. 对溶剂的要求

- (1) 聚合物的良溶剂：15%~40%
- (2) 适中的沸点
- (3) 不易燃、不易爆、无毒性
- (4) 来源丰富，价格低廉，回收容易

溶液纺丝



柔软的蚕丝制成性能媲美蜘蛛丝的“超级纤维”



高聚物溶液失去流动性时成为凝胶和冻胶

1. 冻胶

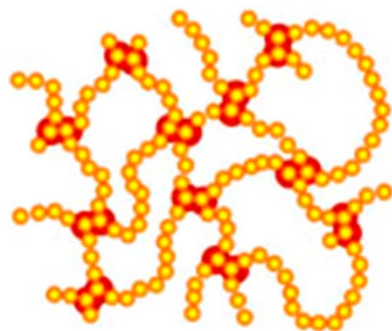
冻胶由范德华力形成，加热使冻胶溶解

分子内交联的冻胶：对纺丝不利

分子间交联的冻胶：粘度较大



2. 凝胶



高分子链之间以化学键形成
的交联结构的溶胀体



预 习 内 容

表征力学性能的基本物理量

课堂讨论



1. 对GPC的标样有什么要求？所用标样一般是什么？
2. 什么是普适标定参数？什么是GPC的普适标定曲线？
3. 如何将GPC的标定曲线转化成普适标定曲线？
4. 如何将GPC的淋洗曲线转换成分子量分布曲线？
5. 支化对分子量测定结果有何影响？
6. 增塑的效果有哪些？
7. 增塑的机理是什么？
8. 什么是凝胶？什么是冻胶？