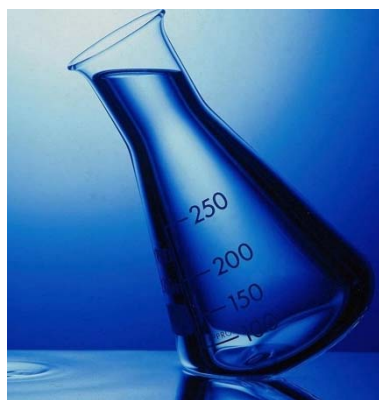


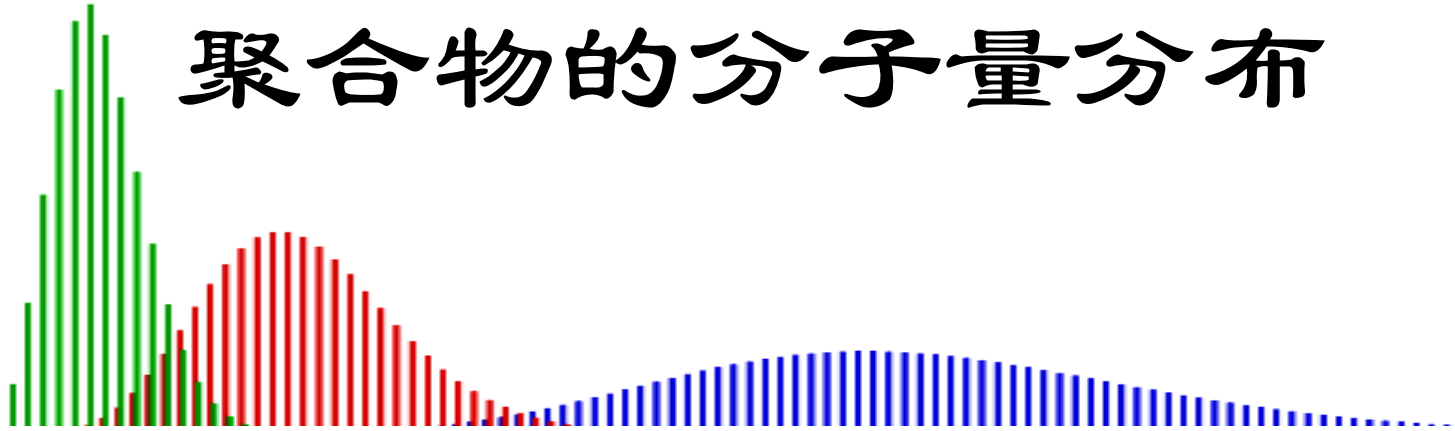


## 第三章

# 高分子的 溶液性质



# 聚合物的分子量分布





分级在生活中的应用

# 一、分子量分布的表示方法

---

分子量分布：

各个级分的含量和分子量的关系



## 图解表示

重量分数、分子分数(%)

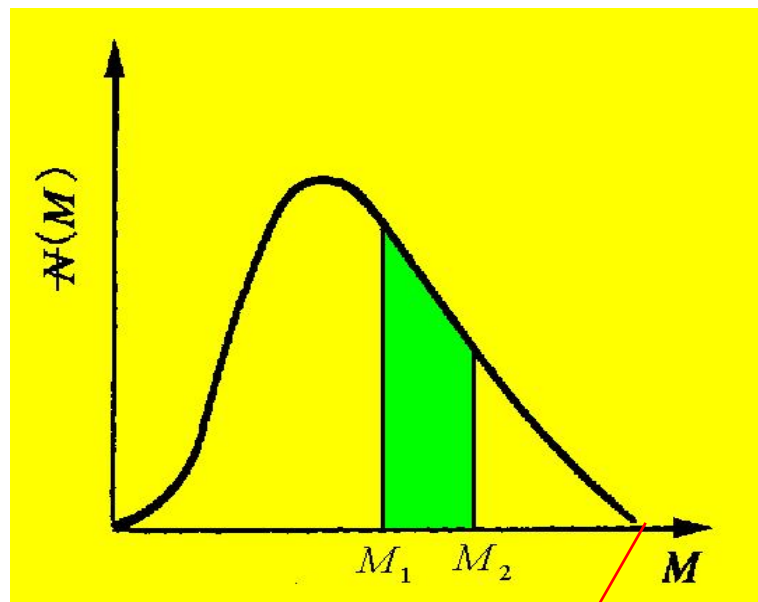
### (1) 微分分布曲线

重量微分分布曲线：

纵坐标~重量分数 (%)

数量微分分布曲线：

纵坐标~摩尔分数 (%)



如何看图？ 分子量

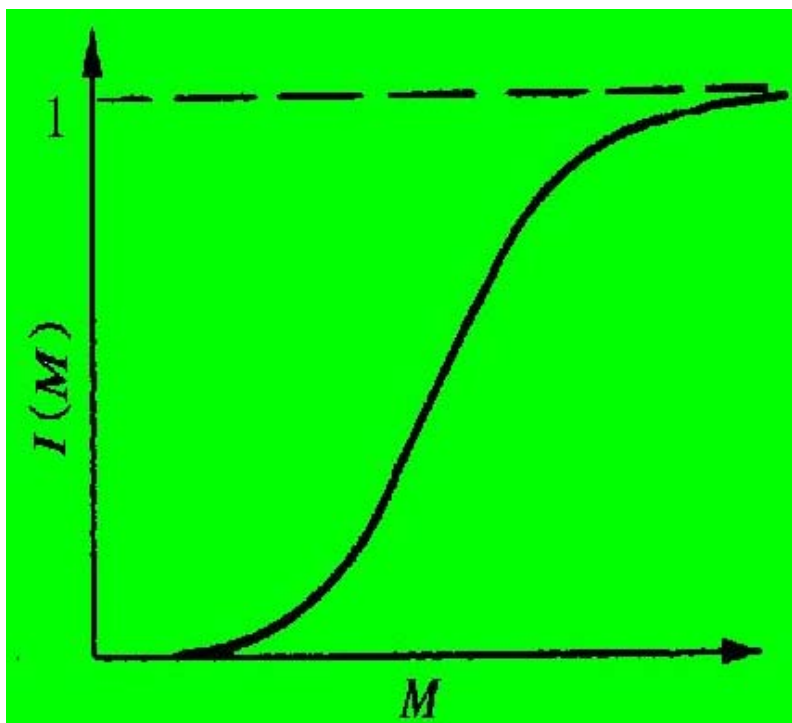
## 图解表示

### (2) 积分分布曲线

横坐标-分子量；

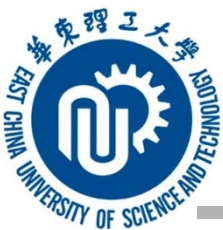
纵坐标-累计重量分数

(累计摩尔分数)



如何看图？

重量积分分布曲线、数量积分分布曲线



## 二、分子量分布的研究方法

### 1. 分级 $\Rightarrow$ 一系列级分

利用溶解度的分子量依赖性：

沉淀分级、柱上溶解和梯度淋洗等

利用分子运动的分子量依赖性：

超速离心沉降、动态光散射等

利用流体力学体积的分子量依赖性：

凝胶渗透色谱法

### 2. 测定级分的含量和分子量

### 3. 绘制分子量分布曲线：含量-分子量

# 高分子分级的实验方法

## 1、逐步降温法

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left( 1 + \frac{1}{\psi_1} \cdot \frac{1}{\sqrt{x}} \right)$$

分子量越大， $T_c$  越大

分子量大的、  
高温才能溶解

在较高的温度下将聚合物溶解在某种溶剂中，逐渐降温，溶液分相，把沉淀相逐一取出，得到若干级分，先得到的级分平均分子量最大。



## 2. 逐步沉淀分级法

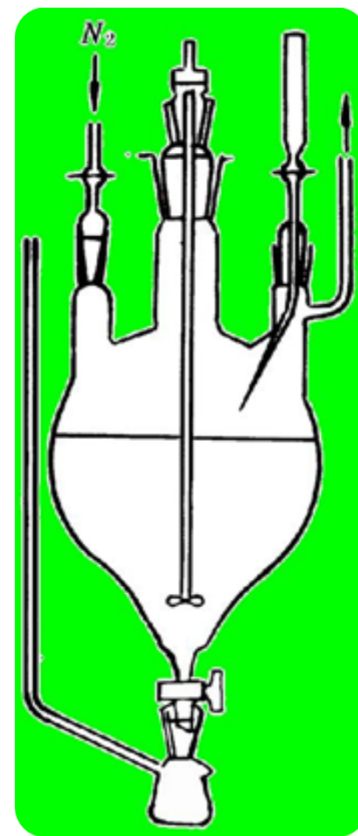
$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}}$$



分子量大的，只能溶解在良溶剂中

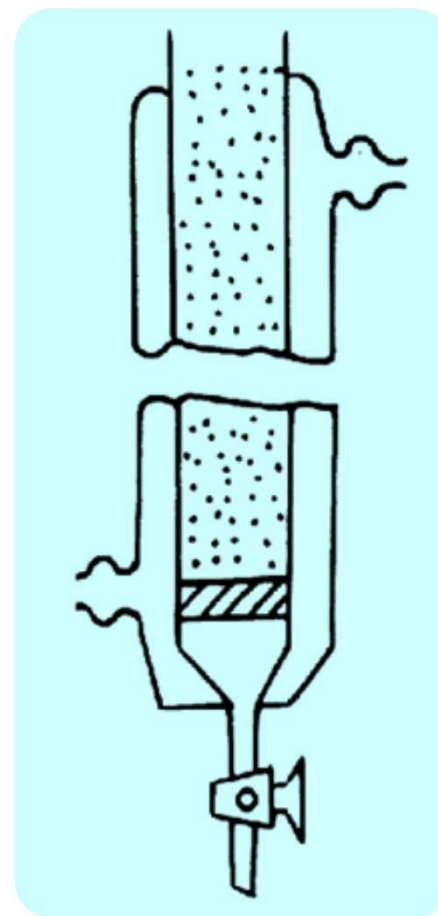
分子量越大， $\chi_{1c}$  越小

将聚合物溶解在溶剂中，在给定温度下，逐渐加入沉淀剂，分子量较大的将首先沉淀出来



### 3. 柱上溶解法

- 将试样配成溶液，涂布在玻璃粉上，烘干装柱
- 用溶剂和沉淀剂组成的混合溶剂抽提。开始时，沉淀剂含量较高，混合溶剂溶解能力弱，只有最小的分子才能被溶解。取出第一级分（分子量最小）
- 增加溶剂的含量，得到分子量稍大的级分

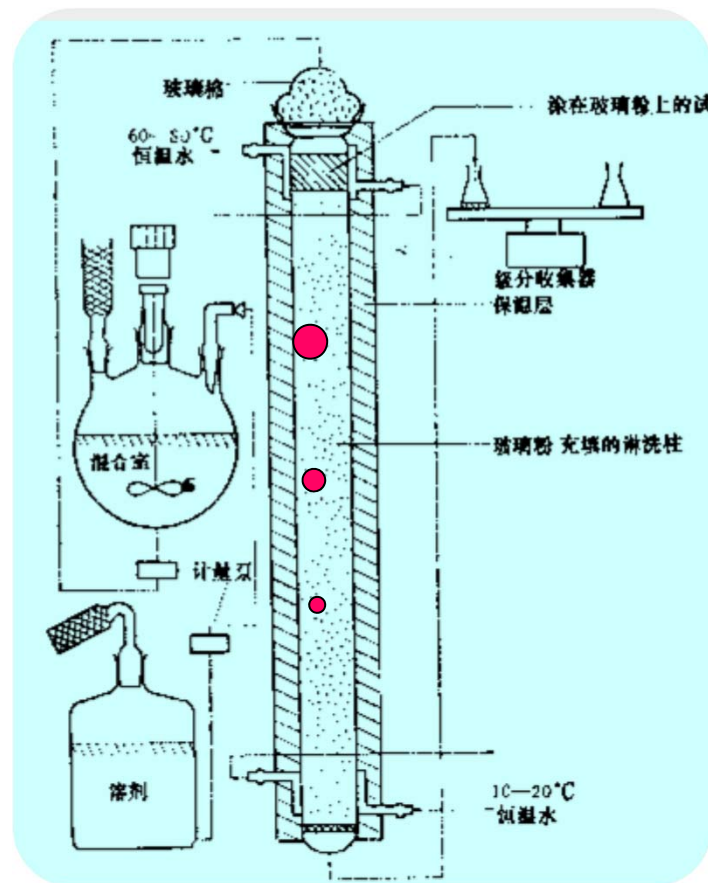


## 4. 梯度淋洗法

柱中的溶解能力自上而下  
由强变弱

温度梯度：上部温度高  
下部温度低

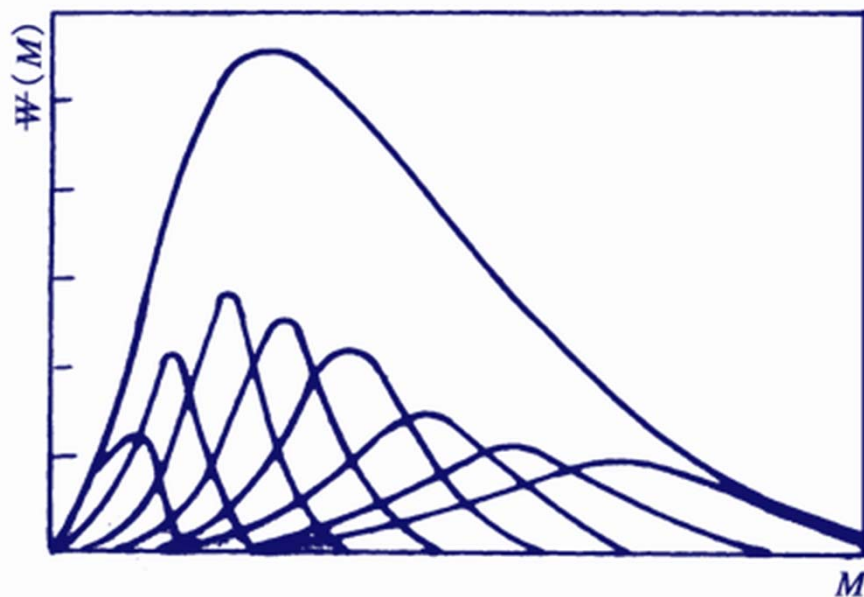
溶剂浓度梯度：  
淋洗剂中溶剂的含量从无  
到有，逐渐增多



## 四、数据处理

### Shulz-Dinliger法

(习惯法)

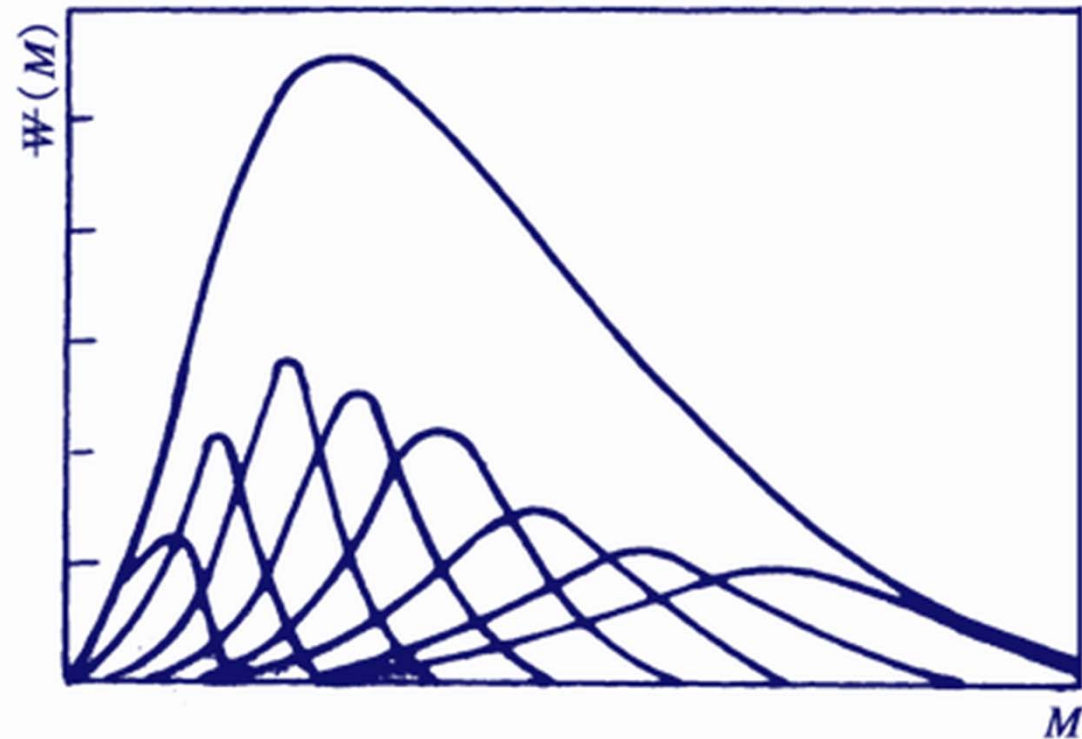


### 1. 假定

(1) 每一级分的分子量分布对称于其平均分子量。即：每个级分中分子量大于或小于平均分子量的试样各占该级分的二分之一。

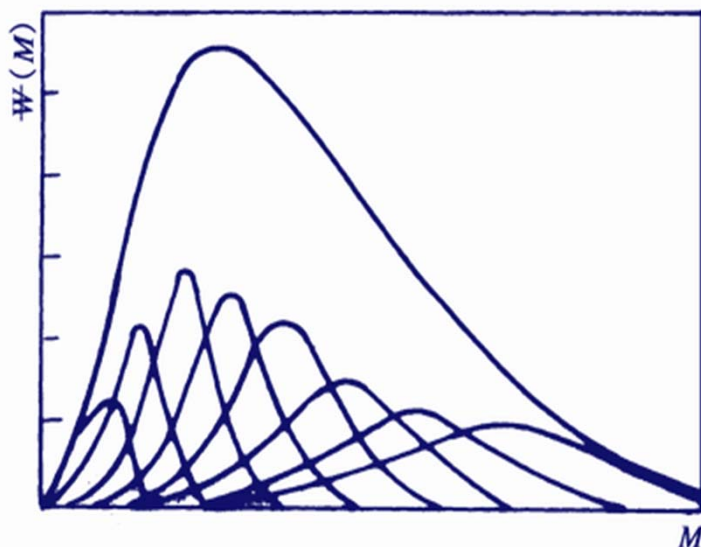
## 数据处理

(2) 每一级分的分子量分布范围不超出其邻近两个级分的平均分子量



# 数据处理

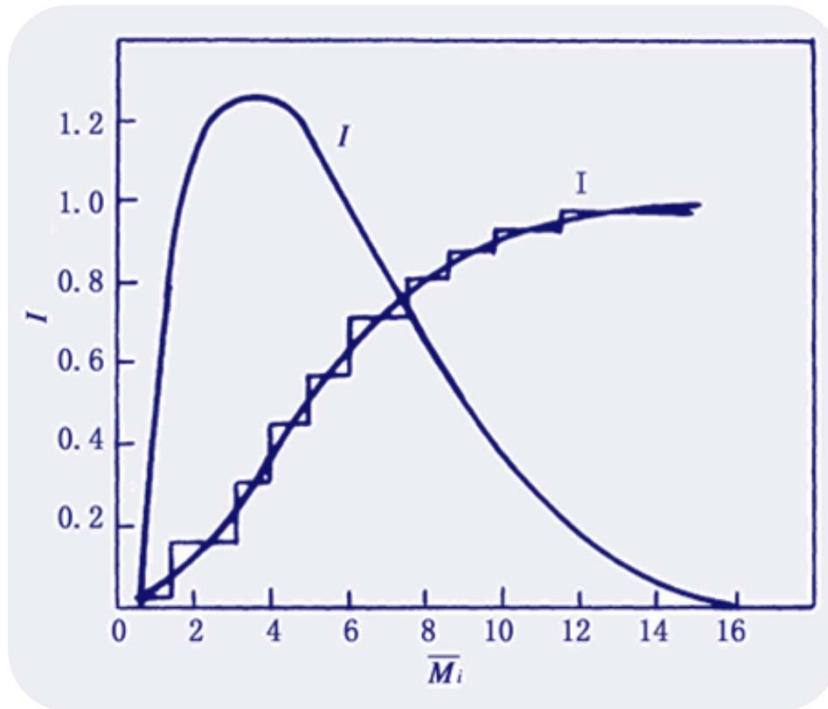
## 2. 分布曲线



用  $M_i$ 、 $W_i$  表示级分  $I$  的平均分子量和重量分数，则第  $I$  个级分的累计重量分数  $I_i$  为

$$I_i = \frac{1}{2} W_i + \sum_{j=1}^{i-1} W_j$$

## 数据处理



- 以  $I_i$  为纵坐标,  $M_i$  为横坐标作图, 得重量积分分布曲线 [ $I(M) \sim M$ 图]。
- 以曲线各点的斜率  $dI(M)/dM$  对分子量作图得重量微分分布曲线。

## 数据处理

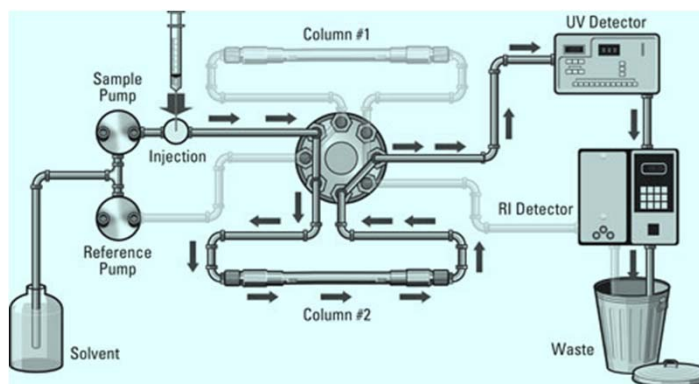
由下式计算分子量

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{10} w_i \overline{M}_i = 0.1 \sum_{i=1}^{10} \overline{M}_i$$

$$\overline{M}_n = \frac{W}{n} = \frac{W}{\sum_i n_i} = \frac{1}{\sum_i \frac{0.1}{\overline{M}_i}} = \frac{10}{\sum_i \frac{1}{\overline{M}_i}}$$



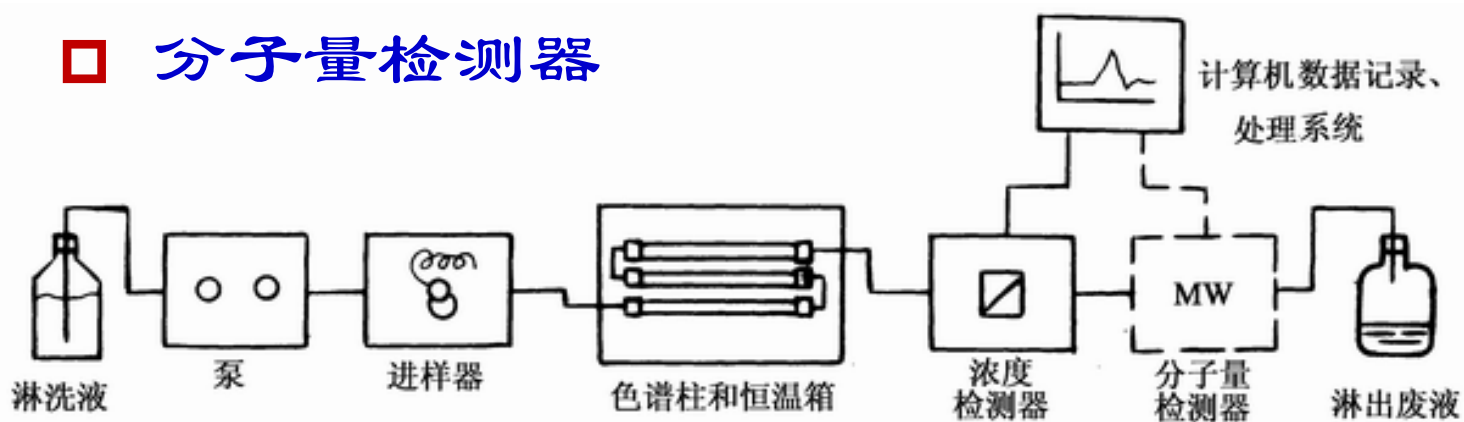
# 凝胶渗透色谱法



# 凝胶渗透色谱法

## 1. 仪器组成

- 输液系统
- 进样器
- 色谱柱
- 浓度检测器
- 分子量检测器



# 凝胶渗透色谱法



材料学院测试平台 - GPC



## 2. 淋出体积

---

从试样进柱到被淋洗出来，  
所接收到的淋出液体积称为  
该试样的淋出体积。



### 3. GPC分离机理

---

凝胶色谱的分离机理有体积排斥、限制扩散、与流动分离等。实验证明，体积排除的分离机理起主要作用。

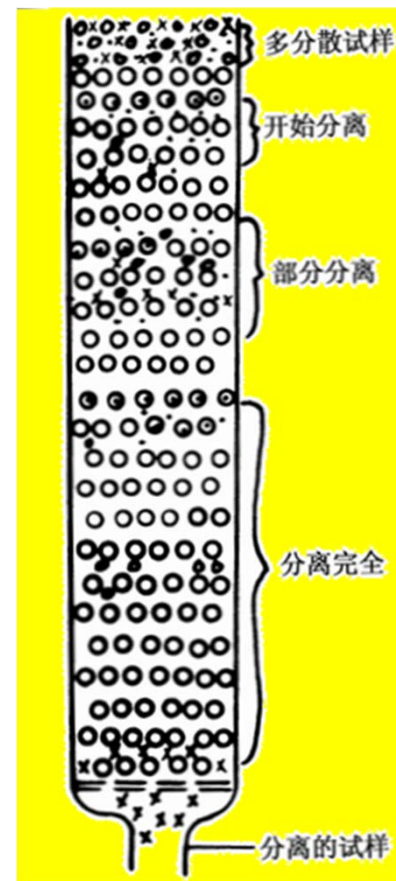
另一名称：体积排除色谱 (Size Exclusion Chromatography, SEC)

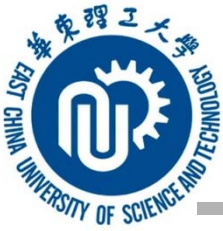
# GPC分离机理

设色谱柱总体积为  $V_t$  :

- 载体骨架体积  $V_g$
- 内部孔洞体积  $V_i$
- 载体粒间体积  $V_0$

$$V_t = V_0 + V_i + V_g$$





# GPC分离机理

---

高分子体积比空洞大：淋出体积  $V_e = V_0$

高分子的体积很小：淋出体积  $V_e = V_0 + V_i$

高分子中等大小：淋出体积  $V_0 < V_e < V_0 + V_i$



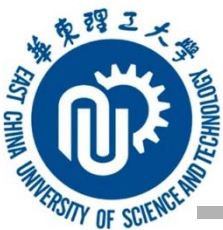
## 分配系数

孔体积  $V_i$  中可以被溶质分子进入的部分与  $V_i$  之比  
用  $K$  表示

$$K = \frac{V_e - V_0}{V_i}$$

$$V_e = V_0 + KV_i$$





## 分配系数

对于特别大的溶质分子：

$$V_e = V_0$$

$$K = 0$$

对于特别小的溶质分子：

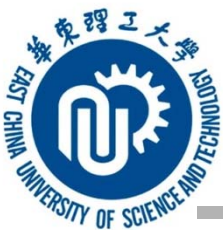
$$V_e = V_0 + V_i$$

$$K = 1$$

对于中等的溶质分子：

$$V_0 < V_e < V_0 + V_i$$

$$0 < K < 1$$

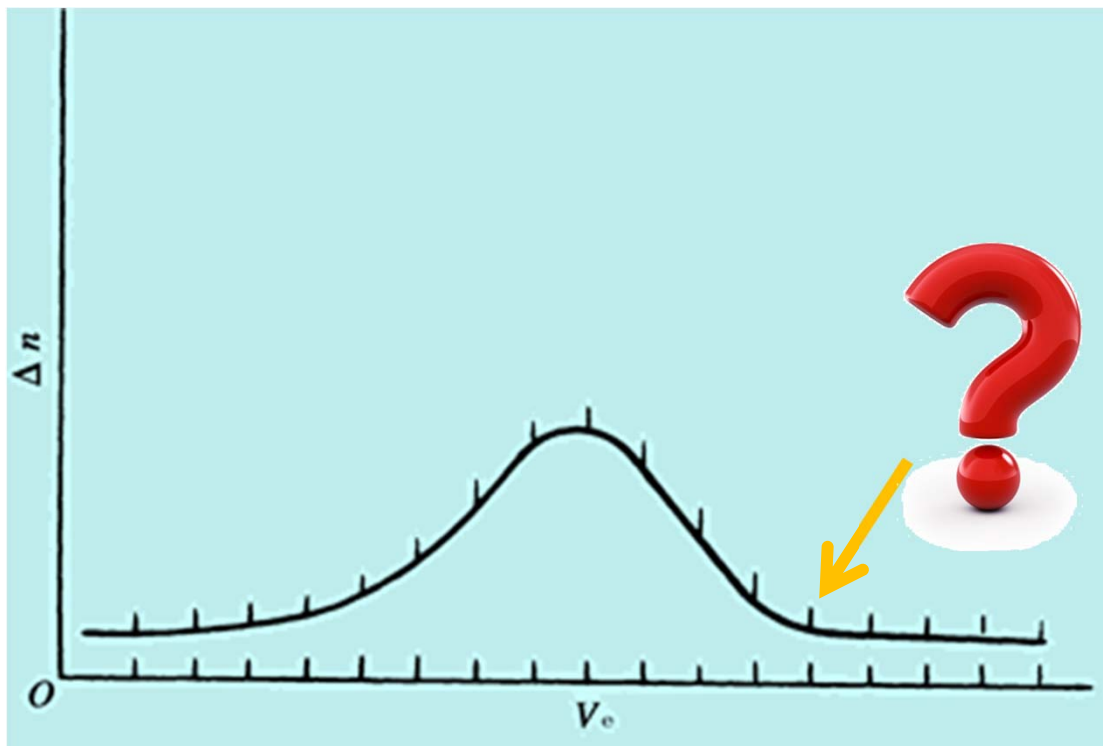


# GPC分离机理

**溶质分子体积越小，淋出体积越大。**这种解释不考虑吸附效应以及扩散效应，淋出体积仅由溶质分子和载体孔尺寸决定，**分离完全是由体积排除效应所致**，故称为体积排除机理。

如果溶质的分子量不均一，当它们被溶剂携带流经色谱柱时，就按其体积大小进行分离。

# GPC分离机理



凝胶渗透色谱淋洗曲线



## 4. GPC标定曲线

---

当仪器和实验条件确定后，溶质的淋出体积与其分子量有关，分子量愈大，淋出体积愈小。

若试样是多分散的，则可按照淋出的先后次序收集到一系列分子量从大到小的级分。

# GPC标定曲线

为了测定聚合物的分子量分布，还需测定各级分的含量和各级分的分子量。

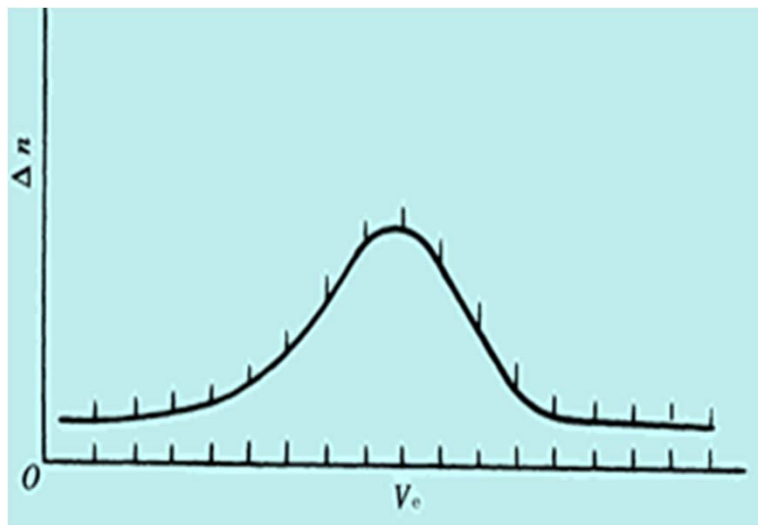


对于凝胶色谱来说，级分的含量即是淋出液浓度。

常用的方法：用示差折光仪测定淋出液的折光指数与纯溶剂的折光指数之差 $\Delta n$ ，以表征溶液的浓度。

在稀溶液范围内， $\Delta n$ 与溶液浓度 $C$ 成正比

# GPC标定曲线



纵坐标 $\Delta n$  :

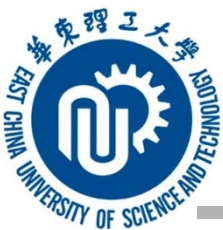
正比于淋出液浓度

横坐标 $V_e$  :

代表分子尺寸大小

GPC谱图反映的是分子  
量分布 :

把谱图中的横坐标 $V_e$   
换算成分子量 $M$ , 就成  
为分子量分布曲线了



# GPC标定曲线

---

级分的分子量测定：

**直接法和间接法**

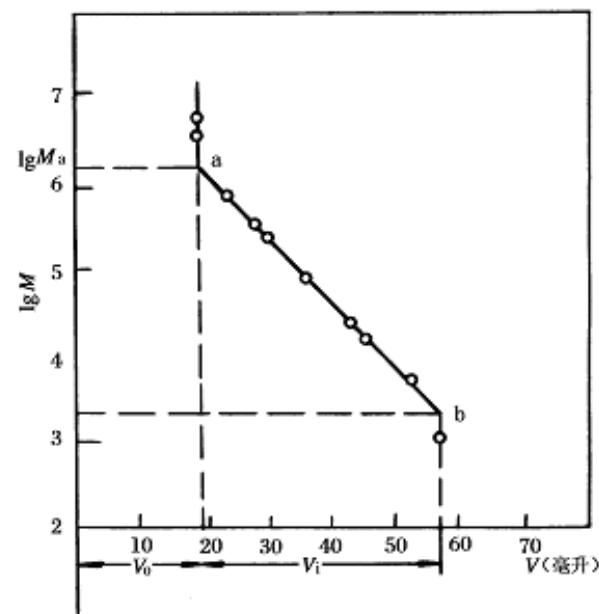
**直接法：** 在测定淋出液浓度的同时测定其粘度和光散射，从而求出其分子量

# GPC标定曲线

用一组分子量不等的、单分散的标准样品，测定它们的淋出体积和分子量。 $\lg M$  对  $V_e$  关系如图所示，直线为分子量-淋出体积**标定曲线**。

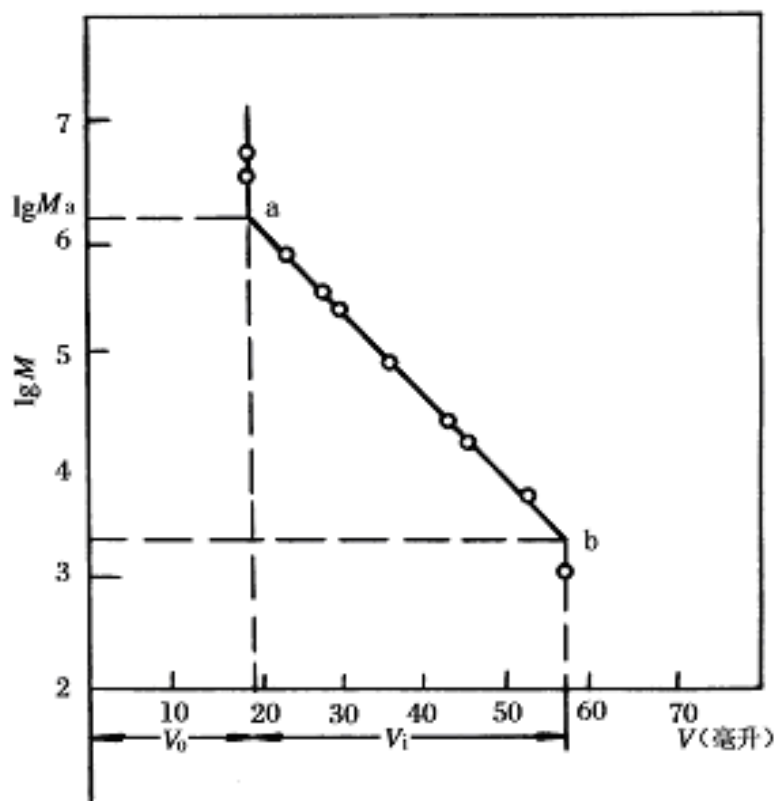
$$\lg M = A' - B'V_e$$

$$\ln M = A - BV_e$$





# GPC标定曲线



有了标定曲线，可由  
 $V_e$  求出  $M$  (间接法)

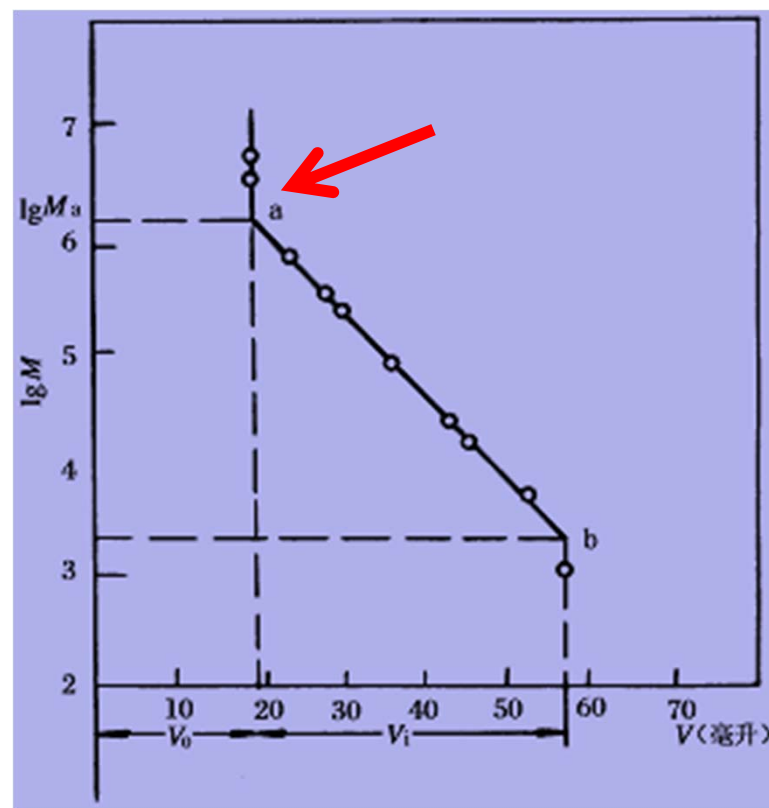
$\lg M - V_e$  只在一段范围  
内呈直线

# GPC标定曲线

$M > M_a$ : 直线向上翘, 与纵轴平行, 淋出体积与分子量无关, 淋出体积是载体的粒间体积  $V_0$

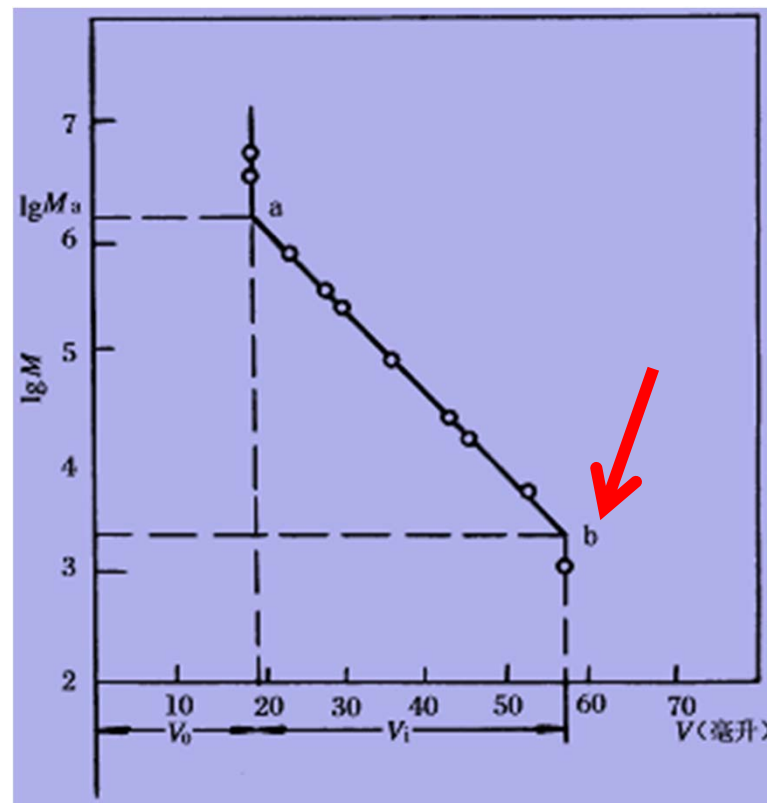
此种载体对于分子量比  $M_a$  大的溶质没有分离作用,  $M_a$  称为该载体的渗透极限

$V_0$  值根据这一原理测定



# GPC标定曲线

$M < M_b$ : 直线向下弯曲,  
淋出体积已经接近 $V_i$ 值  
用小分子液体作溶质,  
淋出体积可看作是 $V_0 + V_i$ ,  
由此可测定 $V_0 + V_i$ 值





# GPC标定曲线

标定曲线只对分子量在 $M_a$ 和 $M_b$ 之间的溶质适用，这种载体不能测定分子量 $>M_a$ 和 $<M_b$ 的试样

$M_b-M_a$ 称为载体的分离范围



# 预习内容

## 1、GPC

普适标定曲线/数据处理

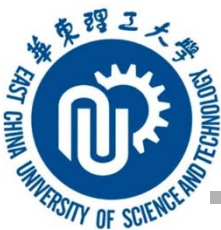
## 2、高分子浓溶液

增塑体系/纺丝液/凝胶/冻胶



# 课堂讨论





## 课堂讨论

1. 简述逐步沉淀分级法的操作过程。
2. 简述逐步降温分级法的操作过程。
3. 简述柱上溶解分级法的操作过程。
4. 简述梯度淋洗分级法的原理和过程。
5. GPC的分离机理是什么？
6. 叙述GPC是如何分离聚合物的？
7. 如何得到GPC的标定曲线？