

凝胶渗透色谱演示

聚合物分子量具有多分散性，即聚合物的分子量存在分布。不同的聚合方法、聚合工艺会使聚合物具有不同的分子量和分子量分布。分子量对聚合物的性能有十分密切的关系，而分子量分布的影响也不可忽视。当今高分子材料已向高性能化发展，类似分子量分布等高一层面的高分子结构的问题，越来越引起人们的重视。

自高分子材料问世以来，人们不断探索分子量分布的测定方法，直到 60 年代凝胶渗透色谱诞生，成为迄今为止最有效的分子量分布的测定方法。

一. 目的要求

1. 了解凝胶渗透色谱的原理；
2. 了解凝胶渗透色谱的仪器的构造和凝胶渗透色谱的实验技术；
3. 测定聚苯乙烯样品的分子量分布。

二. 实验原理

凝胶渗透色谱（Gel Permeation Chromatography，简称 GPC）也称为体积排除色谱（Size Exclusion Chromatography，简称 SEC）是一种液体（液相）色谱。和各种类型的色谱一样，GPC/SEC 的作用也是分离，其分离对象是同一聚合物种不同分子量的高分子组份。当样品中不同分子量的高分子组份的分子量和含量被确定，也就找到了聚合物的分子量分布，然后可以很方便地对分子量进行统计，得到各种平均值。

一般认为，GPC/SEC 是根据溶质体积的大小，在色谱中体积排除效应即渗透能力的差异进行分离。高分子在溶液中的体积决定于分子量、高分子链的柔顺性、支化、溶剂和温度，当高分子链的结构、溶剂和温度确定后，高分子的体积

主要依赖于分子量。

凝胶渗透色谱的固定相是多孔性微球，可由交联度很高的聚苯乙烯、聚丙烯酰胺、葡萄糖和琼脂糖的凝胶以及多孔硅胶、多孔玻璃等来制备。色谱的淋洗液是聚合物的溶剂。当聚合物溶液进入色谱后，溶质高分子向固定相的微孔中渗透。由于微孔尺寸与高分子的体积相当，高分子的渗透几率取决于高分子的体积，体积越小渗透几率越大，随着淋洗液流动它在色谱中走过的路程就越长，用色谱术语就是淋洗体积或保留体积增大。反之，高分子体积增大，淋洗体积减小，因而达到依高分子体积进行分离的目的。基于这种分离机理，GPC/SEC 的淋洗体积是有极限的。当高分子体积增大到已完全不能向微孔渗透，淋洗体积趋于最小值，为固定相微球在色谱中的粒间体积。反之，当高分子体积减小到对微孔的渗透几率达到最大时，淋洗体积趋于最大值，为固定相微孔的总体积与粒间体积之和，因此只有高分子的体积居于两者之间，色谱才会有良好的分离作用。对一般色谱分辨率和分离效率的评定指标，在凝胶色谱中也沿用。

图 Y-1 是 GPC/SEC 的构造示意图，淋洗液通过输液泵成为流速恒定的流动相，进入紧密装填多孔性微球的色谱柱，中间经过一个可将样品送往体系的进样装置。聚合物样品进样后，淋洗液带动溶液样品进入色谱柱并开始分离，随着淋洗液的不不断洗提，被分离的高分子组份陆续从色谱柱中淋出。浓度检测器不断检测淋洗液中高分子组份的浓度响应，数据被记录最后得到一张完整的 GPC/SEC 淋洗曲线。如图 Y-2。

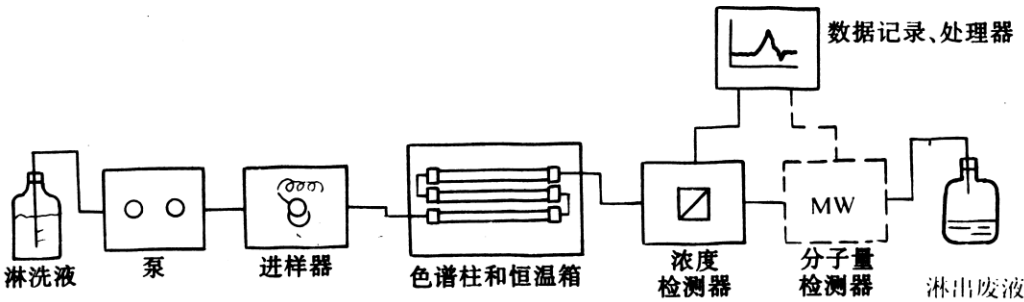


图 y-1 GPC/SEC 的构造

淋洗曲线表示 GPC/SEC 对聚合物样品依高分子体积进行分离的结果，并不是分子量分布曲线。实验证明淋洗体积和聚合物分子量有如下关系：

$$\ln M=A-BV_e \quad \text{或} \quad \log M=A'-B'V_e \quad (1)$$

式中 M 为高分子组分的分子量， A 、 B （或 A' 、 B' ）与高分子链结构、支化以及溶剂温度等影响高分子在溶液中的体积的因素有关，也与色谱的固定相、体积和操作条件等仪器因素有关，因此（1）式称为 GPC/SEC 的标定（校正）关系。（1）式的适用性还限制在色谱固定相渗透极限以内，也就是说分子量过高或太低都会使标定关系偏离线性。一般需要用一组已知分子量的窄分布的聚合物标准样品（标样）对仪器进行标定，得到在指定实验条件，适用于结构和标样相同的聚合物的标定关系。

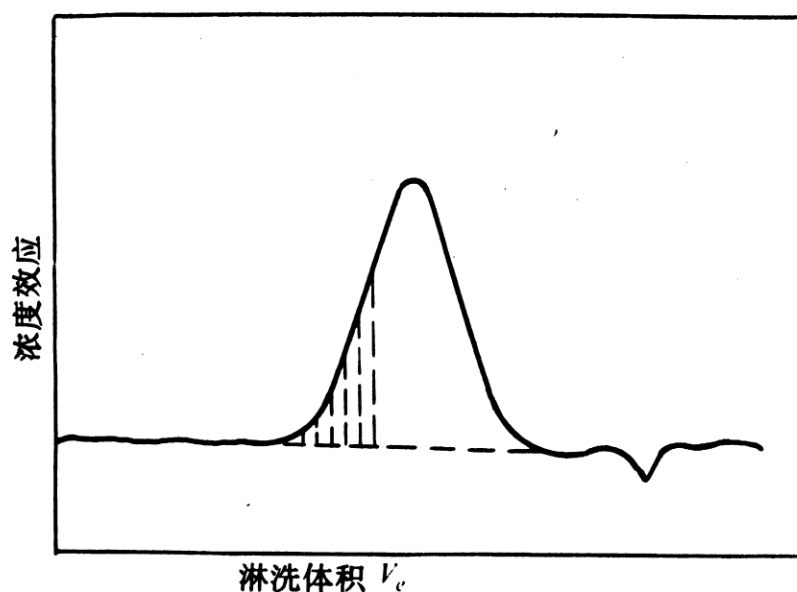


图 y-2 GPC/SEC 淋洗曲线和“切割法”示意图

三. 仪器和试剂

1. 组合式 GPC/SEC 仪（美国 Waters 公司），电子天平，13mm 微孔过滤器；
2. 淋洗液（溶剂）：四氢呋喃（AR）；
3. 被测样品：悬浮聚合的聚苯乙烯；
4. 标准样品：分子量窄分布的聚苯乙烯；
5. 器皿：配样瓶，注射针筒。

四. 准备工作

1. 样品配制

选取十个不同分子量的标样，按分子量顺序 1、3、5、7、9 和 2、4、6、8、10 分为两组，每组标样分别称取约 2mg 混在一个配样瓶中，用针筒注入约 2ml 溶剂，溶解后用装有 0.45 微米孔径的微孔滤膜的过滤器过滤。

在配样瓶中称取约 4mg 被测样品，注入约 2ml 溶剂，溶解后过滤。

2. GPC/SEC 的标定

待仪器基线稳定后，用进样针筒先后将两个混合标样进样，进样量为 100 微升，等待色谱淋洗，最后得到完整的淋洗曲线。从两张淋洗曲线确定共十个标样的淋洗体积。

作 $\lg M - V_e$ 图得 GPC/SEC 标定关系。

五. 实验步骤:

1. 仪器观摩

了解 GPC/SEC 仪各组成部分的作用和大致结构，了解实验操作要点。设定淋洗液流速为 1.0ml/min、柱温和检测温度为 30℃。了解数据处理系统的工作过程，但本实验将数据处理系统仅用作记录仪，数据处理由人工完成，以便加深对分子量分布的概念和 GPC/SEC 的认识。

2. 样品测定

将样品溶液进样，得到淋洗曲线后，确定基线，用“切割法”进行数据处理，切割块数应在 20 以上。

六. 数据处理:

GPC/SEC 的数据处理，一般采用“切割法”。在谱图中确定基线后，基线和淋洗曲线所包围的面积是被分离后的整个聚合物，以横坐标对这块面积等距离切割。切割的含义是把聚合物样品看成由若干个具有不同淋洗体积的高分子组份所组成，每个切割块的归一化面积（面积分数）是高分子组份的含量，切割块的淋洗体积通过标定关系可确定组份的分子量，所有切割块的归一化面积和相应的分子量列表或作图，得到完整的聚合物样品的分子量分布结果。因为切割是等距离的，所以用切割块的归一化高度就可以表示组份的含量。切割密度会影响结

果的精度，当然越高越好，但是一般认为，一个聚合物样品切割成 20 块以上，对分子量分布描述的误差已经小于 GPC/SEC 方法本身的误差。当用计算机纪录、处理数据时，可设定切割成近百块。用分子量分布数据，很容易计算各种平均分子量，如 \bar{M}_n 和 \bar{M}_w 。

$$\bar{M}_n = \left(\sum_i W_i / M_i \right)^{-1} = \sum_i H_i / \sum_i \left(\frac{H_i}{M_i} \right) \quad (2)$$

$$\bar{M}_w = \sum_i W_i M_i = \sum_i H_i M_i / \sum_i H_i \quad (3)$$

式中， H_i 是切割块的高度。

根据 (2)、(3) 式计算出样品的数均和重均分子量，并计算多分散系数 d 。

实验记录及报告

实验 16

凝胶渗透色谱演示

班 级： 姓 名： 学 号：
同组实验者： 实验日期：
指导教师签字： 评 分：
(实验过程中，认真记录并填写本实验数据，实验结束后，送交指导教师签字)

一. 实验过程及数据记录：

二. 数据处理：

1. 样品测定

标样 浓度 淋洗液 流速
色谱柱 柱温 进样量

切割块序号 i	V_{ei}	H_i	M_i	H_iM_i	H_i/M_i
1					
2					
3					
4					
5					

6

...

2. 计算

三. 回答问题及讨论

1. 高分子的链结构、溶剂和温度为什么会影响凝胶色谱的校正关系？

2. 为什么在凝胶渗透色谱实验中，样品溶液的浓度不必准确配制？