

第五节 高分子相对分子量及其分布的测定

相对方法：需要用已知分子量的标准物质事先标定；

绝对方法：不需已知分子量的聚合物进行标定。

类 型	方 法	适用范围	分子量意义	类型
化学法	端基分析法	$3 \times 10^4$ 以下	数均	绝对
热力学法	蒸气压渗透法	$2 \times 10^4$ 以下	数均	相对
	膜渗透法	$1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$	数均	绝对
光学法	光散射法	$10^4 \sim 10^7$	重均	绝对
动力学法	稀溶液黏度法	$10^4 \sim 10^6$	粘均	相对
色谱法	凝胶渗透色谱法 (GPC)	$10^3 \sim 10^7$	各种平均	相对

2. 计算

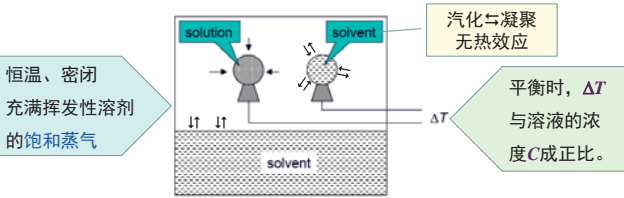
$$M = \frac{W}{n} = \frac{W}{n_g / x_g}$$

W：试样重量；  
n：试样摩尔数；  
n<sub>g</sub>：测得的聚合物试样中端基的摩尔数；  
x<sub>g</sub>：每个高分子中所含被分析的末端基的数目。  
是测定分子量的绝对方法，测得的是数均分子量

$$M = \frac{W}{n} = \frac{\sum W_i}{n} = \frac{\sum n_i M_i}{n} = \sum \frac{n_i}{n} M_i = \sum \bar{N}_i M_i = \bar{M}_n$$

二. 蒸气压渗透法 (Vapor pressure osmometer, VPO)

1. 简单原理



由于含高聚物的溶液液滴的饱和蒸气压低于纯溶剂的饱和蒸气压，因此会有溶剂分子自饱和蒸气相凝聚到溶液液滴表面上，放出凝聚热，使溶液液滴的温度升高。

一. 端基分析

对于线形聚合物，如果已知每个高分子链末端带有同样数目的某种可用定量化学分析鉴定的基团，那么确定一定重量的聚合物试样中被分析的末端基团的摩尔数，便可确定高分子链的摩尔数，从而求得聚合物的平均分子量。

1. 条件

化学结构明确，分子中有可供分析的端基。

3. 测定范围

测量上限为  $3 \times 10^4$ 。分子量大，单位重量中所含的可分析的端基的数目就相对少，分析的相对误差大。

一般只适合于缩聚物。

4. 其它用途

与其它测定数均分子量的绝对方法相配合，判断支链数目。

对于理想溶液，达稳态平衡(非热力学平衡)，两液滴之间的温差ΔT与溶液中溶质的摩尔分数成正比。

$$\Delta T = A \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$$

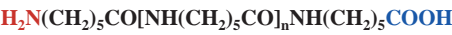
A：比例常数。w：重量；M：分子量；1,2表示溶剂和溶质。

ΔT通过热敏电阻及相应电桥产生不平衡电压V<sub>s</sub>∝ΔT

$$V_s = K \frac{C}{M_2}$$

例如：

聚己内酰胺(尼龙-6)的化学结构为：



这个线型分子链的一端为氨基，另一端为羧基，而在链节间没有氨基或羧基，所以用酸碱滴定法来确定氨基或羧基，就可以知道试样中高分子链的数目，从而可以计算出聚合物的数均分子量。

5. 局限性

- 不能测定较高分子量的样品。
- 许多烯类单体的加聚物没有可测定的端基。
- 假如高分子有支化或交联，或者在聚合过程中由于各种条件（如催化剂、温度、环化作用等）的影响使分子链的结构不确定。

2. 测定方法

测定几个不同浓度的V<sub>s</sub>值，然后由V<sub>s</sub>/C对浓度C作图，外推到C=0时，由截距求得数均分子量。

$$M_n = \frac{K}{(V_s/C)_{C \rightarrow 0}}$$

优点：样品用量少，测试速度快，可连续测试，测试温度选择余地大。

缺点：热效应小，仪器常数低，所以可测分子量上限不够高；检测器所反映的效应与时间有关，不是热力学平衡状态，误差较大。

### 3. 测定范围

是测定分子量的**相对**方法，因为仪器常数通常采用已知分子量的试样进行标定。

测定的分子量范围依赖于温差的测定精度，一般测定上限为：  
 $2 \times 10^4$ ，下限则由试样的挥发性决定，对于不挥发的物质，最低可测至40。

2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

10

### 2. 基本原理

(1) 对于浓度很稀的低分子溶液(接近于理想溶液)服从拉乌尔定律  $P_1 = P_1^0 A_1$

$$\text{Vant'Hoff渗透压方程 } \pi = RT \cdot \frac{c}{M}$$

$$R = 8.478 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$$

$c$ : 溶液浓度(g/cm<sup>3</sup>)， $M$ 是溶质的分子量， $\pi$ 以g/cm<sup>2</sup>为单位。  
从上式可看出小分子稀溶液的 $\pi/c$ 与 $c$ 无关，仅与分子量有关。  
上式适用于理想溶液。

2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

13

### 4. 测试方法

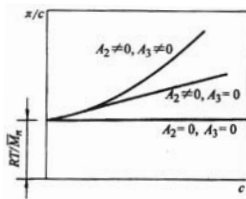
在一定温度下，分别测定几个不同浓度的高分子稀溶液的渗透压 $\pi$ ，以 $\pi/c$ 对 $c$ 作图得一直线，将直线外推至 $c=0$ 处得直线截距 $(\pi/c)_{c \rightarrow 0}$ ，即可求出分子量 $M$ ，

$$\left( \frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_n} + RTA_2c$$

$\theta$ 溶剂中

$$\left( \frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_n}$$

从直线的斜率求得第二维利系数 $A_2$ ， $A_2 = \text{斜率} / RT$ 。



2017/4/18

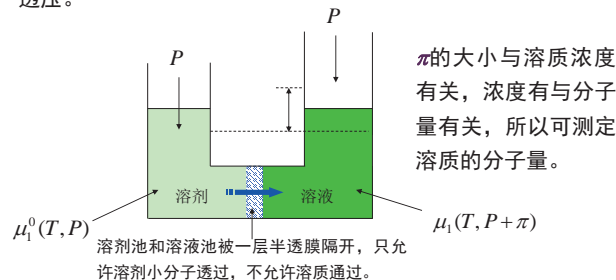
高分子课程教学 授课：陈涛

16

### 三. 膜渗透压法

#### 1. 渗透压 ( $\pi$ , osmotic pressure)

纯溶剂和溶液达到渗透平衡时两边液体的压力差称为溶液的渗透压。



2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

11

(2) 高分子溶液不是理想溶液，不服从拉乌尔定律，运用 Flory-Huggins理论：

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1 &= \mu_1 - \mu_1^0 = \left( \frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = RT \left[ \ln \psi_1 + \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \psi_2 + \chi_1 \psi_2^2 \right] \\ &= RT \left[ \ln(1 - \psi_2) + \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \psi_2 + \chi_1 \psi_2^2 \right] \end{aligned}$$

$\psi_2$  : 高聚物体积分数

当  $\psi_2 \ll 1$  时，展开

$$\ln(1 - \psi_2) = -\psi_2 - \frac{1}{2} \psi_2^2 - \frac{1}{3} \psi_2^3 \dots$$

$$\text{由此得到 } \pi = -\frac{\Delta \mu_1}{V_1} = RT \left[ \frac{\psi_2}{V_1} + \left( \frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \frac{\psi_2^2}{V_1} + \frac{1}{3} \frac{\psi_2^3}{V_1} \right]$$

2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

14

### 5. 测定范围

渗透压法测得的是**数均**分子量，是测定分子量的**绝对**方法，这是因为溶液的渗透压是各种不同分子量的大分子共同贡献的。  
一般的分子量测定范围为  $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$ 。其测量的分子量上限取决于渗透压计的测量精度：

分子量太大， $\pi$  值太小，测量误差太大；在较高浓度下测量，虽能增加 $\pi$  值，但测量点更远离纵坐标，使外推值变得不可靠。  
下限取决于半透膜的大孔尺寸，膜孔大，分子量太小，则容易透过半透膜反向渗透。

2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

17

$\pi$  的实质是由于溶液与溶剂的**化学位差异**引起的

$\mu_1^0(T, P)$  纯溶剂的化学位

$\mu_1(T, P + \pi)$  溶液中溶剂的化学位

达到平衡时:  $\mu_1^0(T, P) = \mu_1(T, P + \pi)$

$$\mu_1(T, P + \pi) = \mu_1(T, P) + \int_P^{P+\pi} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T dP = \mu_1(T, P) + \tilde{V}_1 \pi$$

$$\mu_1^0(T, P) = \mu_1(T, P) + \tilde{V}_1 \pi$$

$$\tilde{V}_1 \pi = \mu_1^0(T, P) - \mu_1(T, P) = -\Delta \mu_1 \quad \Rightarrow \quad \pi = -\frac{\Delta \mu_1}{\tilde{V}_1}$$

$\tilde{V}_1$  为溶剂的偏摩尔体积

2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

12

通过换算，用浓度 $c$  替换体积分数 $\psi_2$ ，( $\psi_2 = c / \rho_2$ )

$\rho_2$ 为聚合物的密度，得到高分子溶液 $\pi/c$ (量纲是cm)与**浓度有关**，通常采用维利展开式：

$$\frac{\pi}{c} = RT \left( \frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right)$$

式中 $A_2$ 、 $A_3$ 分别称为**第二、第三维利系数**，表示与理想溶液的**偏差**，一般地， $A_3$ 及更高次的系数很小，可忽略，则上式简化为：

$$\frac{\pi}{c} = RT \left( \frac{1}{M} + A_2 c \right)$$

2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

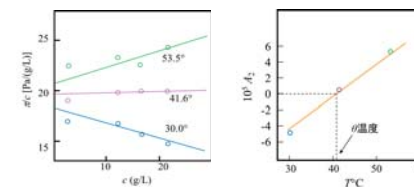
15

### 6. 其它应用

测定 $\theta$ 温度和相互作用参数 $\chi_1$

$$A_2 = \frac{\left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right)}{\tilde{V}_1 \rho_2^2} = \frac{\psi_1 (1 - \frac{\theta}{T})}{\tilde{V}_1 \rho_2^2}$$

测定一系列不同温度下高分子溶液的第二维利系数 $A_2$ ，由测得的 $A_2$ 可算出该温度下的 $\chi_1$ 。用 $A_2$ 对 $T$ 作图，得一曲线，此曲线与 $A_2 = 0$ 直线的交点所对应的温度即是 $\theta$ 温度。



三己酸纤维素在二甲基甲酰胺中测得 $\theta$ 温度为41°C

2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

18



以上介绍了几种测定数均分子量的方法，除端基分析法外，其它都是基于稀溶液的依数性质，即所测定的每一种效应都是由溶液中溶质的数目决定的。

可以想象，如果溶质分子有缔合作用，则所得分子量将大于其真实分子量；如果溶质有电离作用，则所得分子量将小于其真实分子量。

数均分子量对于质点的数目很敏感，如果高分子试样中混有小分子杂质，例如少量的水分或溶剂，则所得分子量将大大偏低。

2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

19

6、某PS样品分子量约100万左右，则测定其分子量可用：

(a) 端基分析法；(b) 蒸气压渗透法；(c) 膜渗透压法

7、简述一种测定 $\theta$ 温度的实验方法。

8、试讨论用依数性测定分子量时，分子间发生缔合或离解时对结果的影响。

9、试讨论用膜渗透压法测定分子量时，分子内氢键和分子间氢键对测定结果的影响。

2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

22

## 2. 基本术语

### (1) 散射角( $\theta$ )

散射光方向与入射光方向之间的夹角。

### (2) 散射中心

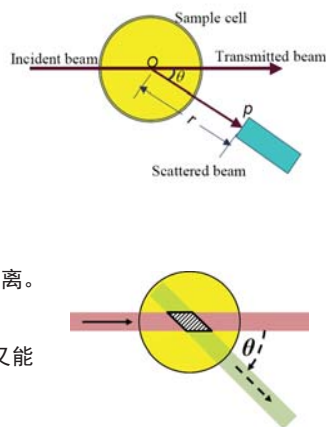
发出散射光的质点。

### (3) 观测距离( $r$ )

散射中心与观测点之间的距离。

### (4) 散射体积

同时能被入射光照射到、又能被检测器观察到的体积。



2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

25

## 课堂讨论



2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

20

## 四. 光散射法

利用光的散射性质测定分子量和分子尺寸的方法。

### 1. 光散射现象

所谓光散射，就是当光束通过透明介质时，在入射方向以外的各个方向也能观察到光强的现象。



2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

23

(5) 光强( $I$ )——与波幅( $A$ )的平方成正比： $I \propto A^2$

$I$  除了与入射光的强度、频率、波长有关外，还与它是否产生干涉有关。

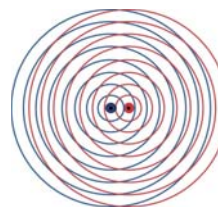
### (6) 外干涉和内干涉

从溶液中某一分子所发出的散射光与另一分子所出的散射光相互干涉，称外干涉。

当溶液较浓时，会产生外干涉，对于稀溶液，外干涉可忽略。

外干涉的研究比较困难，实验中尽量避免使用浓溶液。

常采用高分子稀溶液进行光散射测定



2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

26

- 1、端基分析法测定的是什么分子量？测量范围是多少？举一种可用端基分析法测定分子量的聚合物。
- 2、简述膜渗透压法测定分子量的原理和方法。
- 3、蒸气压渗透法测得的是什么分子量？
- 4、膜渗透压法的测量范围是多少？为什么？
- 5、用端基法测定尼龙分子量时，样品没有完全烘干，则测得的分子量偏高还是偏低？

2017/4/18

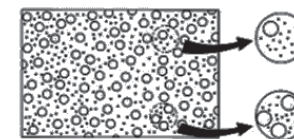
高分子课程教学 授课：陈涛

21

光散射是由介质的介电常数或折光指数的不均一性产生的。

对于纯溶剂，这种光学不均匀性由分子热运动所引起密度的局部涨落造成；

对于溶液，除了密度的局部涨落外，还有浓度的局部涨落。



浓度的局部涨落与溶剂化学位的变化有关，因而光散射与溶液的渗透压有关，即与溶质分子量有关。分子量越大，散射光强度越大，因而光散射可用来测定分子量。

2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

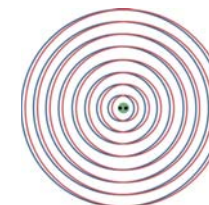
24

从分子中的某一部分发出的散射光与从同一分子的另一部分发出的散射光相互干涉，称内干涉。

粒子大小  $> \lambda/20$ ，有内干涉；

粒子大小  $< \lambda/20$ ，无内干涉

高分子稀溶液存在内干涉



2017/4/18

高分子课程教学 授课：陈涛

27

没有内干涉时(稀溶液, 散射粒子 $\ll$ 散射光波长), 散射光称为不相干波, 它的总光强等于各粒子光强的加和。

$$I = \sum_i I_i \propto \sum_i A_i^2$$

有内干涉时(稀溶液, 散射粒子较大), 散射光的光强比例于波幅和的平方。

$$I \propto \left( \sum_i A_i \right)^2$$

用光散射法研究高分子溶液时必须按小粒子稀溶液和大粒子稀溶液分别进行讨论。

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

28

## (2)基本原理

(A) 假定入射光的偏振方向垂直于测量平面

单位体积溶液中溶质的散射光强  $I$  为 (由于与散射角无关, 则  $I_0$  的下标可省略):

$$I = \frac{4\pi^2}{N\lambda^4 r^2} \cdot n^2 \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \cdot \frac{RTcI_0}{\partial \pi / \partial c}$$

$\lambda$ : 入射光在真空中的波长 (可用空气中的波长代替);

$n$ : 溶液折光指数, 稀溶液中可用溶剂的折光指数代替;

$\partial n / \partial c$ : 为溶液折光指数随浓度的增量;

$c$ : 溶液的浓度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$\partial \pi / \partial c$ : 溶液的渗透压随浓度的增量。

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

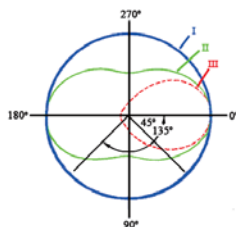
31

(B) 假设散射光为非偏振光 (自然光)

散射光强将随着散射角的变化而变化,

由下式表示:

$$R_0 = Kc \cdot \frac{1 + \cos^2 \theta}{1/M + 2A_2c}$$



由上式可以看出, 散射光强对散射角的依赖性对入射方向成轴性对称, 且对90°散射角对称 (见图曲线II)。

当  $\theta = 90^\circ$  时, 受杂散光的干扰最小, 因此常常测定90°时的  $R_{90}$  来计算小粒子分子量:

$$\frac{Kc}{2R_{90}} = \frac{1}{M} + 2A_2c$$

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

34

## 3. 瑞利因子 $R_0$ (Reyleig因子)

定义: 单位散射体积所产生的散射光强 ( $I_0$ ) 与入射光强 ( $I_0$ ) 之比乘以观测距离的平方为瑞利因子。瑞利因子与散射角有关, 散射角为  $\theta$  时的瑞利因子  $R_0$  为:

$$R_0 = r^2 \cdot \frac{I_\theta}{I_0}$$

如果用瑞利因子已知的物质做标准, 采用相对法计算体系的  $R_0$  时不需散射体积的绝对值, 只需进行散射体积改正。故上式中没有出现散射体积, 但其含义存在, 因此  $R_0$  的量纲为长度的倒数 ( $\text{cm}^{-1}$ )。

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

29

根据稀溶液渗透压与浓度的关系:

$$\begin{aligned} \pi &= RT \left( \frac{c}{M} + A_2c^2 \right) \\ \frac{\partial \pi}{\partial c} &= RT \left( \frac{1}{M} + 2A_2c \right) \\ I &= \frac{4\pi^2}{N\lambda^4 r^2} \cdot n^2 \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \cdot \frac{RTcI_0}{\partial \pi / \partial c} \\ I &= \frac{4\pi^2}{N\lambda^4 r^2} \cdot n^2 \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \cdot \frac{cI_0}{\frac{1}{M} + 2A_2c} \end{aligned}$$

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

32

$$\text{当 } c \rightarrow 0 \text{ 时, } (R_{90})_{c \rightarrow 0} = \frac{K}{2} cM$$

而散射光的强度是由各种大小不同的分子所贡献的, 所以

$$(R_{90})_{c \rightarrow 0} = \frac{K}{2} \sum_i c_i M_i = \frac{K}{2} c \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{K}{2} c \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i}$$

与上式比较, 知

$$M = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \bar{M}_w$$

由此可见, 光散射法所测得的是溶质的重均分子量。

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

35

散射光的强度及其对散射角和溶液浓度的依赖性 与溶质的分子量、分子尺寸以及分子形态有关, 可以利用溶液的光散射性质测定溶质的上述各种参数

## 4. 小粒子稀溶液

### (1) “小粒子”

“小粒子”是指尺寸小于光波长  $\lambda/20$  的分子。这时不产生内干涉, 由分子的各部位所发出的散射光称为不相干波。溶质的散射光强是各个质点散射光强的加和。

$$I = \sum_i I_i \propto \sum_i A_i^2$$

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

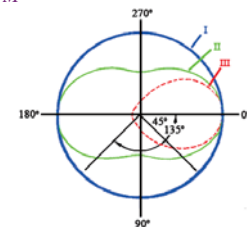
30

将  $R_0 = r^2 \cdot \frac{I_\theta}{I_0}$  代入, 得:

$$R_0 = \frac{4\pi^2}{N\lambda^4} \cdot n^2 \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \cdot \frac{c}{\frac{1}{M} + 2A_2c}$$

$$\text{令 } K = \frac{4\pi^2}{N\lambda^4} \cdot n^2 \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2$$

$$\text{则: } R_0 = \frac{Kc}{\frac{1}{M} + 2A_2c}$$



小粒子所产生的散射光强度与散射角无关 (如图曲线I所示)。

I-垂直偏振入射光, 小粒子  
II-非偏振入射光, 小粒子  
III-非偏振入射光, 大粒子

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

33

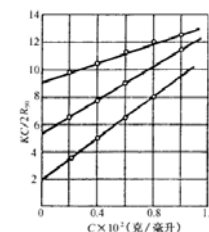
$$(C) \text{实验方法 } \frac{Kc}{2R_{90}} = \frac{1}{M} + 2A_2c$$

测定一系列不同浓度的小粒子稀溶液的  $R_{90}$ , 以  $\frac{Kc}{2R_{90}}$  对  $c$  作图, 得直线,

直线的截距是  $\frac{1}{M}$ ,

直线的斜率即是  $2A_2$ ,

同时得到溶质的分子量和第二维利系数两个参数



聚苯乙烯丁酮溶液的光散射  
(颗粒小于  $\lambda/20$ )

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

36



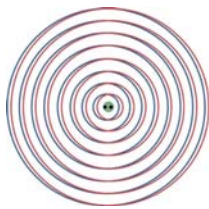
## 5. 大粒子稀溶液

### (1) 大粒子

指粒子尺寸大于光波长的二十分之一 ( $\lambda/20$ )。此时必须考虑散射光的内干涉效应。

### (2) 原理

由同一高分子的两个散射中心所发出的散射光之间有光程差, 从而使两个波之间产生不可忽略的相位差。这样的波的叠加波幅比起没有相位差时的叠加波幅要小, 因而使总的散射光强减弱, 其减弱程度随着光程差的增加而增加。



2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

37

将  $\frac{1}{P(\theta)}$  用级数展开 ( $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots$ ), 并近似处理后得:

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \cdot \left( 1 + \frac{16\pi^2}{3(\lambda')^2} \cdot \overline{S^2} \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2c$$

如果高斯链是无规线团, 则:  $\overline{S^2} = \frac{\overline{h^2}}{6}$ ,  $\overline{h^2}$  为分子的均方末端距, 因此, 无规线团高分子的散射公式为:

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \cdot \left( 1 + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2c$$

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

40

在测定过程中散射光束经过散射池与空气的界面时有折射现象, 因此要进行折射率修正。修正的结果为:

$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_{90(\text{Ref})}} R_{90(\text{Ref})} \left[ \frac{n}{n_{(\text{Ref})}} \right]^2$$

$I_\theta$  实际测得的高分子溶液在散射角为  $\theta$  时的散射光强读数,

$I_{90(\text{Ref})}$  实际测得的参比物在  $90^\circ$  的散射光强读数。

$n$  和  $n_{(\text{Ref})}$  分别为待测溶液和参比物的折光指数。

2017/4/18

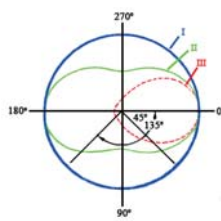
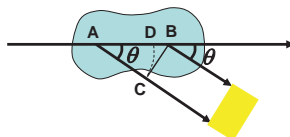
高分子课程教学 授课: 陈涛

43

经由散射中心 A 和 B 所发射的光波沿着同一个角度  $\theta$  到达观测点时有一个光程差  $\Delta$ 。显然  $\Delta$  与散射角的余弦有关:

$$\Delta = DB = AB - AD = AB(1 - \cos \theta)$$

若  $\theta = 0^\circ$  (入射光方向), 光程差为零; 随着  $\theta$  增加, 光程差增加, 则散射光强的衰减程度增加, 散射光强减弱。因此, 前向 ( $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ ) 散射光强比后向 ( $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ ) 的散射光强大 (如图 **中曲线 III**)



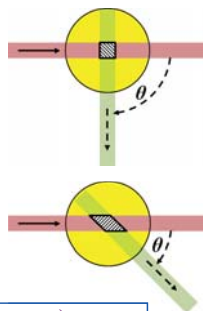
2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

38

在散射光的测定中, 由于散射角的变化会引起散射体积的改变。对于用直线形狭缝做为光栏来收集散射光的仪器, 散射体积与  $\sin \theta$  成反比, 因此瑞利因子需乘以  $\sin \theta$  进行修正, 得到光散射计算的基本公式:

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \cdot \left( 1 + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2c$$



2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

41

### (4) 实验方法

配制一系列不同浓度的溶液,

测定各溶液在各个不同散射角时的瑞利因子  $R_\theta$ ,

将实验点外推至  $\theta \rightarrow 0$ 、 $c \rightarrow 0$ , 即可求得  $M$ 、 $A_2$ 、 $\square$ 。

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \cdot \left( 1 + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2c$$

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

44

这种散射光的不对称性, 采用在散射强度公式中引入 **不对称散射因子  $P(\theta)$**  校正内干涉效应,  $P(\theta)$  是粒子尺寸和散射角的函数:

$$P(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2}{3(\lambda')^2} \overline{S^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots$$

$\lambda' = \lambda/n$  为入射光在溶液中的波长,  $\overline{S^2}$  为溶液中高分子链的均方旋转半径,

由上式可知,  $P(\theta)$  与高分子的尺寸和散射角  $\theta$  有关,  $P(\theta) \leq 1$

将散射因子引入光散射公式:

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \cdot \frac{1}{P(\theta)} + 2A_2c$$

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

39

### (3) $R_\theta$ 的测定

利用一种瑞利因子已被精确测定过的纯液体作为参比标准,

$$R_\theta = r^2 \cdot \frac{I_\theta}{I_0} \Rightarrow \frac{r^2}{I_0} = \frac{R_\theta}{I_0} = \frac{R_{90(\text{Ref})}}{I_{90(\text{Ref})}} \Rightarrow R_\theta = \frac{I_\theta}{I_{90(\text{Ref})}} R_{90(\text{Ref})}$$

这样, 只要在相同的条件下测得溶液的散射光强  $I_\theta$  和  $90^\circ$  时参比物的散射光强  $I_{90(\text{Ref})}$ , 即可根据上式计算出溶液  $R_\theta$  的值, 并不需要直接测定  $r$  和  $I_0$ 。

常用参比物, 如苯:

$$\lambda = 4358 \text{ \AA}, R_{90(\text{苯})} = 4.84 \times 10^{-5} \text{ 厘米}^{-1}$$

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

42

### (5) 数据处理

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \cdot \left( 1 + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2c$$

$$\text{令: } Y = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta} \cdot \frac{Kc}{R_\theta}$$

$$\text{则: } Y = \frac{1}{M} \cdot \left( 1 + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2c$$

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} (Y)_{\theta \rightarrow 0} &= \frac{1}{M} + 2A_2c \\ (Y)_{c \rightarrow 0} &= \frac{1}{M} + \frac{8\pi^2}{9M} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \\ (Y)_{\theta \rightarrow 0, c \rightarrow 0} &= \frac{1}{M} \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

2017/4/18

高分子课程教学 授课: 陈涛

45

## (6) 四步作图法

$$Y = \frac{1}{M} \cdot \left( 1 + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2 c$$

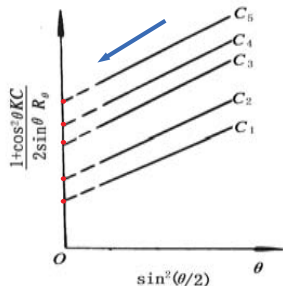
(A) 选定一个  $c$  值, 作  $Y$

对  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$  的图。

每一个  $c$  值, 可得一条直线。

将每条直线外推至  $\theta=0$  处,

得一系列  $(Y)_{\theta \rightarrow 0}$  的值。



(B) 将  $(Y)_{\theta \rightarrow 0}$  值对  $c$

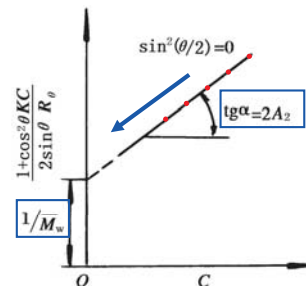
作图, 得一直线,

此直线方程

$$(Y)_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{M} + 2A_2 c$$

直线的截距为  $\frac{1}{M}$  ;

斜率为  $2A_2$



$$Y = \frac{1}{M} \cdot \left( 1 + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2 c$$

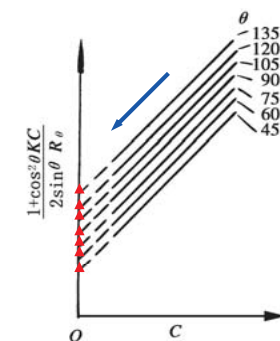
(C) 固定一个  $\theta$  值, 作  $Y$  对

$c$  的图, 每一个  $\theta$  值, 可得

一条直线, 将每条直线外

推至  $c=0$  处, 可得一系列

$(Y)_{c \rightarrow 0}$  的值。



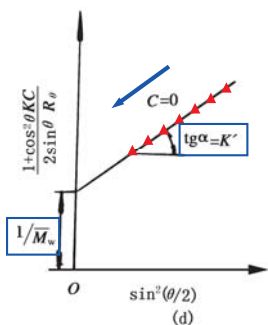
(D) 将  $(Y)_{c \rightarrow 0}$  值对  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$  作

图, 得一直线, 此直线方程

$$(Y)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M} + \frac{8\pi^2}{9M} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

直线的截距为  $\frac{1}{M}$  ;

斜率为  $\frac{8\pi^2 \overline{h^2}}{9M(\lambda')^2}$ 。



## (7) Zimm作图法

采用Zimm作图法可将上述四张图合并成一张。

纵坐标仍旧是  $Y$ ,

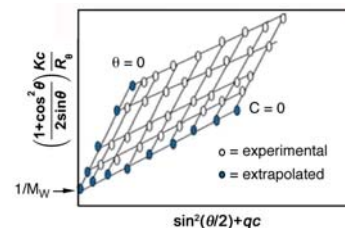
横坐标是  $\sin^2 \frac{\theta}{2} + qc$ ,

$q$  是任取的常数,

一般取100或1000,

使图形展开成为清晰的格子,

$q$  值对计算结果没有影响。



实验测定一系列不同浓度溶液在不同散射角时的瑞利系数  $R_\theta$

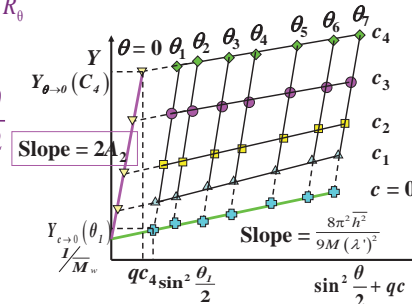
$$Y = \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta} \right) \frac{Kc}{R_\theta}$$

(1) 求  $Y_{c \rightarrow 0}$

(2)  $Y_{c \rightarrow 0} \sim \sin^2 \frac{\theta}{2}$

(3) 求  $Y_{\theta \rightarrow 0}$

(4)  $Y_{\theta \rightarrow 0} \sim c$



## (8) 测定范围

测定重均分子量的绝对方法, 为宽角光散射法, 测定范围为  $10^4 \sim 10^7$  之间。

当分子量较低时, 由于灰尘和杂质干扰, 可靠程度较差;

当分子量较高时, 作图误差大, 测量精确度降低。

## (9) 其它用途

可以用来测定第二维利系数  $A_2$  和均方旋转半径  $\square$  (或均方末端距  $\square$ )

## 课堂讨论



- 1、什么是小粒子溶液? 什么是大粒子溶液?
- 2、光散射测定的是什么分子量? 测量范围是多少?
- 3、光散射可以测得哪些物理量?
- 4、如何利用光散射法测定第二维利系数?
- 5、如何用光散射法测定分子尺寸?
- 6、什么是Zimm作图法? 如何进行?