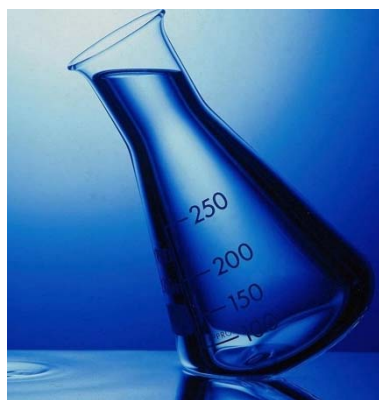
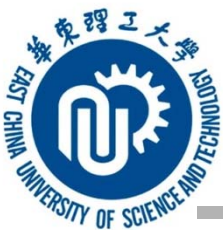




第三章

高分子的 溶液性质

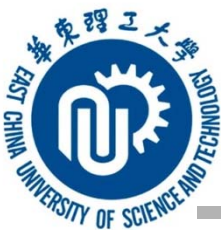




三、 聚合物分子量的测定

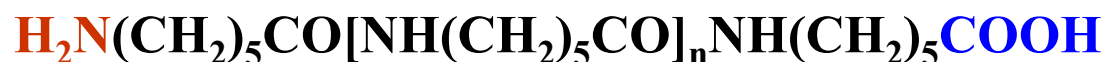
一. 端基分析法

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、端基分析法

1. 条件



化学结构明确，分子中有可供分析的端基

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_g ：测得的聚合物试样中端基的摩尔数

X_g ：每个高分子中所含被分析的末端基的数目



端基分析法

3. 测定范围

该法是测定分子量的绝对方法，测得的是数均分子量，测量上限为 3×10^4 。一般只适合于缩聚物。

$$M = \frac{W}{n} = \frac{\sum_i W_i}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{n} = \sum_i \frac{n_i}{n} M_i = \sum_i N_i M_i = \bar{M}_n$$



端基分析法

4. 其它用途

判断支链数目

这要与其它测定数均分子量的绝对方法相配合

5. 相对方法和绝对方法的含义

相对方法：需要用已知分子量的标准物质事先标定

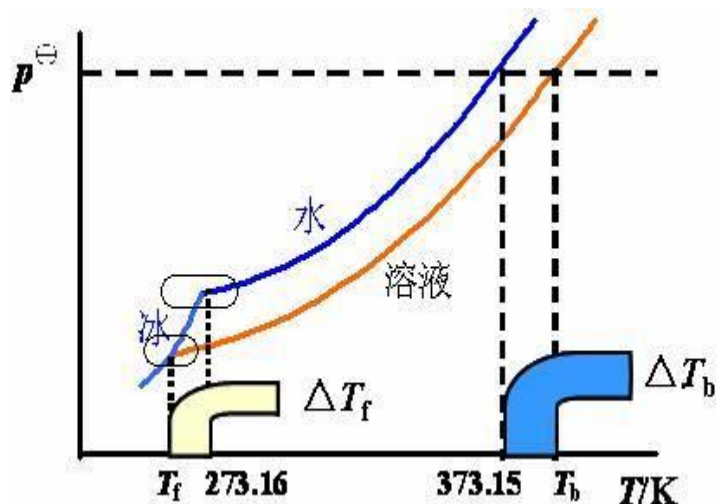
绝对方法：不需要用已知分子量的聚合物进行标定

2、沸点升高和冰点下降法

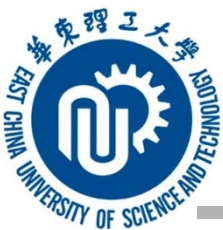
1. 基本原理

利用溶液的依数性

依数性：溶液的热力学性质只与溶液中溶质的分子数有关，与溶质分子的化学组成无关



溶剂中加入不挥发性溶质：
溶液的蒸汽压下降
溶液的沸点比纯溶剂的高
溶液的冰点比纯溶剂的低



沸点升高和冰点下降法

沸点升高值 ΔT_b 和冰点降低值 ΔT_f 的数值

都正比于溶质的摩尔数（溶液的浓度C），与溶质的分子量M成反比

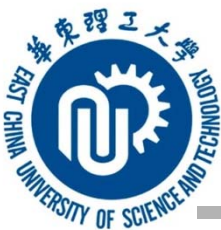
$$\Delta T_b = K_b \cdot \frac{C}{M}$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot \frac{C}{M}$$

溶液的浓度C常以千克溶剂中所含溶质的克数表示

K_b 和 K_f （度/重量摩尔浓度）：

分别是溶剂的沸点升高常数和冰点降低常数



沸点升高和冰点下降法

K_b 和 K_f ：用已知分子量的化合物来订定

或用热力学关系式来计算：

$$K_b = \frac{RT_b^2}{1000\Delta H_v}$$

$$K_f = \frac{RT_f^2}{1000\Delta H_f}$$

T_b 和 T_f ：溶剂的沸点和冰点

ΔH_v 和 ΔH_f ：每克溶剂的蒸发热和熔融热



计算过程中要特别注意
单位换算，若C以g/ml
为单位，则

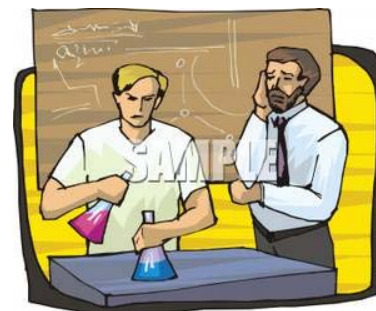
$$K_b = \frac{RT_b^2}{\rho \cdot \Delta H_v}$$

$$K_f = \frac{RT_f^2}{\rho \cdot \Delta H_f}$$

沸点升高和冰点下降法

2. 方法

高分子溶液的热力学性质与理想溶液的偏差很大，只有在无限稀释的情况下才符合理想溶液的规律



- 在各种浓度下测定 ΔT_b 和 ΔT_f
- 然后以 $\Delta T/C$ ($\Delta T_b/C$ 或 $\Delta T_f/C$) 对 C 作图并外推
- 根据 $\Delta T/C$ 在 $C \rightarrow 0$ 时的外推值计算分子量

$$(\Delta T/C)_{C \rightarrow 0} = K/M$$

沸点升高和冰点下降法

3. 测定范围

□ 既是相对方法，也是绝对方法

□ 数均分子量

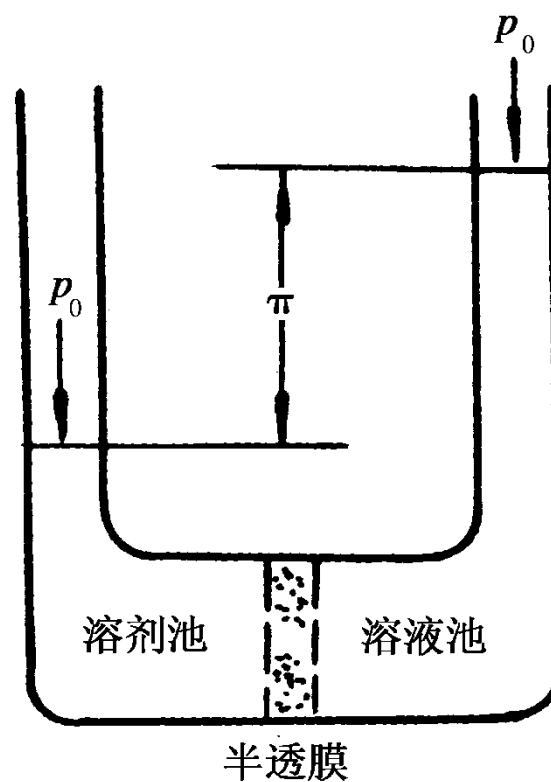
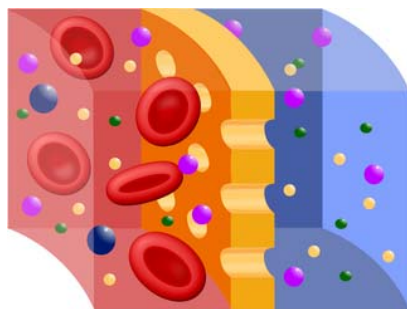
□ 上限为 10^4



3、膜渗透压法

1. 渗透压 (Π)

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



膜渗透压法

2. 基本原理

Vant' Hoff 方程 (理想溶液)

$$\Pi = RT \cdot \frac{C}{M}$$

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

C: 溶液浓度 (g/cm^3)

M: 溶质的分子量



膜渗透压法

高分子溶液不是理想溶液，渗透压和浓度的比值 Π/C （量纲是厘米）与浓度有关，通常采用维利展开式

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

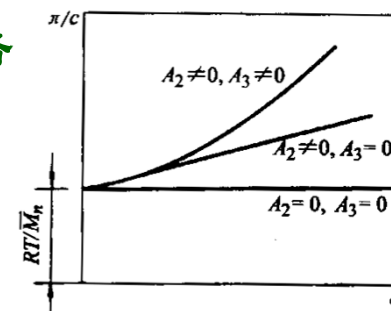


A_2 、 A_3 ：第二、第三维利系数，表示与理想溶液的偏差

稀溶液： C^2 项及更高次的系数很小，可忽略

简化为

$$\frac{\Pi}{C} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 C \right)$$





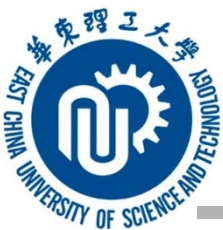
膜渗透压法

3. 第二维利系数

根据Flory-Huggins的晶格模型，推出

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

物理意义：可把它看作高分子链段与链段之间以及高分子与溶剂之间相互作用的一种量度，它与溶剂化作用和高分子在溶液里的形态有密切关系



膜渗透压法

根据Flory 和Krigbaum的稀溶液理论

$$\frac{1}{2} - \chi_1 = \psi_1 - K_1 = \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)$$

第二维利系数可表示为

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

在良溶剂中： $\chi_1 < 1/2$, $A_2 > 0$, $T > \theta$

不良溶剂中： $\chi_1 > 1/2$, $A_2 < 0$, $T < \theta$

在 θ - 溶剂中： $\chi_1 = 1/2$, $A_2 = 0$, $T = \theta$

膜渗透压法

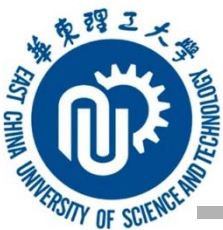
4. 测试方法

- 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 Π
- 以 Π/C 对 C 作图得一直线
- 将直线外推至 $C=0$ 处得直线截距 $(\Pi/C)_{C \rightarrow 0}$ ，可求出分子量 M

$$\left(\frac{\Pi}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT}{M_n}$$

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





膜渗透压法

5. 测定范围

- 数均分子量
- 绝对方法
- 一般的测定范围： $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$
- 分子量太大， Π 值太小，测量误差太大
分子量太小，容易透过渗透膜



膜渗透压法

6. 其它应用

测定 θ 温度和相互作用参数 χ_1

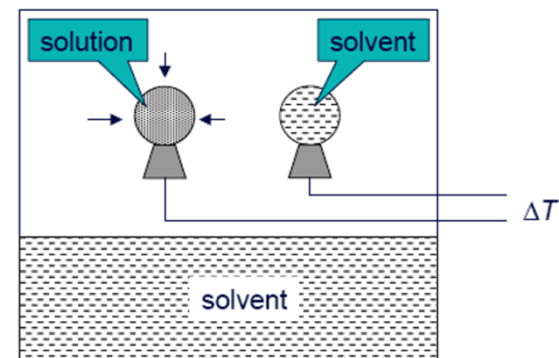
- 测定一系列不同温度下高分子溶液的第二维利系数 A_2
- 用 A_2 对 T 作图，得一曲线
- 此曲线与 $A_2 = 0$ 直线的交点对应的温度即是 θ 温度
- 由测得的 A_2 和式

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

算出该温度下的 χ_1

4、蒸汽压渗透法 (VPO)

Vapor Pressure Osmometer



1. 简单原理

对于理想溶液，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





蒸汽压渗透法 (VPO)

2. 测定范围

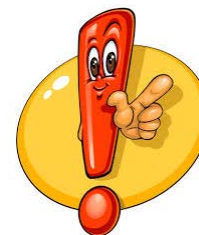
□ 相对方法：仪器常数通常采用已知分子量的试样进行标定

□ 测定的分子量范围依赖于温差的测定精度：

(1) 一般测定上限为： 3×10^4

(2) 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

总结



□ 以上方法测定的是**数均分子量**

□ 除端基分析法外，其它都是基于稀溶液的**依数性质**

1. 溶质有**缔合作用**：表观分子量 $>$ 真实分子量

电离作用：表观分子量 $<$ 真实分子量

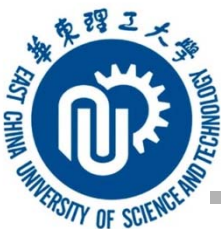
2. 数均分子量对于质点的数目很敏感



高分子试样中混有小分子杂质，如少量的水分或溶剂：所得分子量将大大偏低

课堂讨论





课堂讨论

1. 端基分析法适合测定下列哪个聚合物中的分子量？为什么？

A 聚乙烯 B 尼龙

2. 冰点降低法和沸点升高法测得的是什么分子量？

3. 简述膜渗透压法测定分子量的原理和方法。

4. 膜渗透压法测定分子量的范围是什么？为什么？

5. 一聚合物的分子量约1000 000，最适合的方法？

6. 膜渗透压法测定相互作用参数 χ_1 的方法

7. 蒸汽压渗透法测得是什么分子量

8. 用端基法测量尼龙的分子量时，样品没有烘干，分子量偏高还是偏低？

9. 利用依数性测分子量：样品发生缔合或离解对分子量测定结果的影响。

10. 膜渗透压法测分子量：分子间和分子内氢键对测量结果分别有什么影响？