

## 五. 黏度法

溶液的黏度一方面与聚合物的分子量有关，却也同时决定于聚合物分子的结构、形态和在溶剂中的扩张程度，因此，黏度法是一种测定聚合物分子量的**相对方法**。

因为其仪器设备简单，操作方便，分子量适用范围大，实验精度也较高，所以黏度法是聚合物分子量测定方法中**最常用的一种**。

除了主要用来测定**黏均分子量**外，还可用于测定溶液中的大分子尺寸、形态、聚合物溶度参数、高分子支化程度等

### 1. 高分子溶液的黏度

黏度是流体间相互阻滞流动的性质，它是由于流体层之间存在着内部摩擦引起。

在一定温度下，给定流体的剪切应力 $\sigma$ 除以剪切速度等于常数，此常数称为**动态黏度**，或**绝对黏度**，通常简称为黏度，记为 $\eta$ 。

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

对于牛顿流体， $\eta$ 不随剪切应力或剪切速度而改变；对于高分子溶液， $\eta$ 经常随剪切应力或剪切速度而改变，属于非牛顿流体。

### 2. 高分子溶液黏度的特点

🔗高分子溶液属真溶液，在同样浓度 $c$ 下比低分子溶液及胶体溶液的黏度一般要大得多。

原因：

- ①高分子链既长又有柔顺性，在溶液中成无规线团而流动，分子内和分子间都不同程度存在链段的**相互缠结**和**内摩擦**。
- ②在线团中还包含一定量的溶剂分子(**束缚的溶剂分子**)，自由的溶剂分子数目相对减少了，相当于**体系浓度相对增大**。

🔗高分子溶液只有在**极稀的浓度**下，才视为基本上遵守**低分子溶液或理想溶液的流体力学定律**，当**浓度较大**时，**黏度随剪切速度增加而下降**，并逐步趋于某极限值。

原因：

- ①浓溶液中高分子线团相互缠结，形成缔合或空间网(物理交联)，大大阻碍了流动。但剪切速度增大会**破坏缠结**作用，所以黏度下降。
- ②在剪切速度增加时，高分子线团本身也会随流动方向**拉直或取向**，从而减小流动的内摩擦，黏度也随之下降。

$\eta$ 和 $\eta_0$ 分别表示溶液和溶剂的黏度， $c$ 表示溶液浓度

(1)**相对黏度**  $\eta_r$  (*relative viscosity*)

溶液黏度 $\eta$ 与同温度下纯溶剂黏度 $\eta_0$ 之比，表示溶液黏度相对于溶剂黏度的多少倍。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

无因次量

(2)**增比黏度**  $\eta_{sp}$  (*specific viscosity*, 黏度的相对增量)

溶液黏度相对于溶剂黏度所增加的分数，表示在溶剂黏度的基数上，溶液黏度增大的比数。

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

无因次量

(3)**比浓黏度**  $\eta_{sp}/c$  (黏数)

溶液增比黏度与浓度之比，表示高分子在浓度为 $c$ 的情况下对溶液的增比黏度的贡献，其数值随浓度而改变。

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_r - 1}{c}$$

$\text{cm}^3/\text{g}$ 。

(4)**对数比浓黏度** (对数黏数)

相对黏度的自然对数与溶液浓度之比，是高分子在浓度为 $c$ 的情况下对溶液黏度(对数相对黏度)的贡献的另一表示形式。

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = \frac{\ln(1 + \eta_{sp})}{c}$$

$\text{cm}^3/\text{g}$

**注意：以上黏度都不是溶液的黏度，而是黏度的增量。**

### 3. 黏度的几种表示方法

由于聚合物的分子量远大于溶剂，因此将聚合物溶于溶剂时，溶液的黏度将大于纯溶剂的黏度。

在**高分子溶液**中，感兴趣的不是液体的绝对黏度，而是当高分子进入溶液后所引起的**液体黏度的变化**。

可用多种方式来表示溶液黏度相对于溶剂黏度的变化。

(5)**特性黏数** (*intrinsic viscosity*, 极限黏数)

**定义**：特性黏数定义为溶液无限稀释时( $c \rightarrow 0$ )的比浓黏度或比浓对数黏度。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad \text{cm}^3/\text{g}$$

其值与**浓度无关**，不随浓度而变，在规定的温度及溶剂中，**决定于高分子的结构及分子量**，故常用来反映同类高分子分子量的大小。

### 4. MHS方程

Mark与Houwink于1938年提出了一个经验公式(Mark-Houwink方程)

$$[\eta] = KM^\alpha$$

$\alpha$ 与**K**值大小变化常有相反的变化趋势：

- 高分子链**刚性越大**，线团体积越**扩展**， $V_e$ 越大， $\alpha$ 值则要比柔性链的高分子**大**，但**K**值则较**小**。
- 分子量相当时，**支化链线团较紧密**， $V_e$ 减小，因而 **$\alpha$ 值较小**，但**K**值则较大。

## 5. 特性黏数 $[\eta]$ 与高分子线团尺寸的关系

低分子溶液或胶体溶液遵守爱因斯坦(Einstein)黏度定律。相对黏度 $\eta_r$ 和增比黏度 $\eta_{sp}$ 依赖于溶质在溶液中的体积分数。

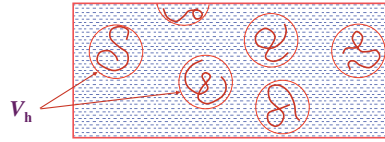
有：

$$\eta_r = 1 + 2.5\psi_2 \text{ 或 } \eta_{sp} = 2.5\psi_2$$

$$\psi_2 = V_2 / (V_1 + V_2)$$

因为大分子在溶液中呈线团状，其中含有大量的束缚的溶剂，从而使有效的体积分数 $\psi_2'$ 值增大，因此 $\eta_{sp}$ 随浓度的增加而加速增大，浓度越大时，这种效应越明显。

如果浓度很低，溶解的分子链以线团形式分散在溶剂中，包容溶液的线团体积称为流体力学体积 $V_h$ (hydrodynamic volume)



$$\text{有效的体积分数 } \psi_2' = \frac{V_h}{V_2 + V_1} > \frac{V_2}{V_2 + V_1} = \psi_2$$

$$\eta_{sp} = 2.5\psi_2' \rightarrow \frac{\eta_{sp}}{c} \sim \frac{\psi_2'}{c} \rightarrow [\eta] \sim \frac{\psi_2'}{c} \sim \frac{V_h}{M}$$

特性黏数测定高分子在溶液中的一维扩张因子 $a$ ：

$$[\eta] \sim \frac{V_h}{M} \rightarrow [\eta] = \phi \left( \frac{h^2}{M} \right)^{3/2} / \overline{M} = \phi \left( \frac{h_0^2}{M} \right)^{3/2} a^3 \overline{M}^{-1/2}$$

$$a = \sqrt{\frac{h^2}{h_0^2}} = \sqrt{\frac{S^2}{S_0^2}}$$

10-27

$\phi$ 称为Flory常数， $2.0 \sim 2.8 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

在 $\theta$ 溶剂中， $a=1$

$$[\eta]_\theta = \phi \left( \frac{h_0^2}{M} \right)^{3/2} \overline{M}^{-1/2} = K_\theta \overline{M}^{1/2}$$

$$\rightarrow a^3 = [\eta] / [\eta]_\theta$$

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

10

$$[\eta] = \phi \left( \frac{h_0^2}{M} \right)^{3/2} a^3 \overline{M}^{-1/2}$$

$$= \phi \left( n l^2 / M \right)^{3/2} a^3 \overline{M}^{-1/2}$$

$$\sim \phi a^3 \overline{M}^{-1/2}$$

$$\text{良溶剂中 } a \sim n^{0.1} \rightarrow [\eta] \sim \overline{M}^{0.8}$$

$$\theta \text{ 溶剂中 } a = 1 \rightarrow [\eta] \sim \overline{M}^{0.5}$$

固定溶剂、温度，特性黏度只反映分子量的影响

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

13

### (4) 聚电解质溶液的黏度

#### ➤ 非极性溶剂

性质如非聚电解质溶液(如聚丙烯酸溶解在二氧六环中)。

#### ➤ 水

电离，静电排斥作用导致分子链扩张。

溶液浓度愈低，电离度愈大，线团的扩张愈严重，溶液的黏度随着浓度降低而急剧增加。

在较高浓度范围内，黏度随着浓度增加而增加，与非聚电解质的情况相同。

黏度法测定聚电解质的分子量，最好在非极性溶剂中进行

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

16

## 6. 特性黏数的影响因素

### (1) 溶剂对 $[\eta]$ 的影响

➤ 良溶剂中，溶剂化使大分子线团疏松扩展， $V_h$ 增大，密度减小，末端距增大， $[\eta]$ 较大，反映为 $K$ 较小， $\alpha$ 值较大。实验证明，良溶剂中的 $\alpha$ 值多数在0.6~0.8之间。

➤ 加入不良溶剂或沉淀剂，线团逐渐紧缩， $V_h$ 减小， $[\eta]$ 较小，反映为 $K$ 增大， $\alpha$ 逐渐减小。到接近沉淀点时， $\alpha$ 值总是接近于0.5。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

11

## 7. 测分子量基本原理

当溶剂和温度一定时，分子结构相同的聚合物相对分子量与特性黏数符合MHS方程

$$[\eta] = KM^\alpha$$

$K$ 、 $\alpha$ 与聚合物的结构、溶剂、温度有关，同时还与分子量的范围有关。在一定的分子量范围内， $K$ 、 $\alpha$ 是与分子量无关的常数。

只要知道了 $K$ 、 $\alpha$ ，就可以根据测得的 $[\eta]$ 计算试样的相对分子量 $M_n$ (粘均分子量)。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

17

### (2) 温度对 $[\eta]$ 的影响

➤ 良溶剂中， $[\eta]$ 对温度依赖性较小，略随温度上升而减小。  
➤ 不良溶剂中，热运动将使卷曲的高分子线团舒展， $[\eta]$ 随温度上升而显著增加；在温度下降到接近 $\theta$ 温度时， $[\eta]$ 急剧下降。

### (3) 支化的影响

支化使链段在空间的排布更为紧密，在溶液中的尺寸小于同分子量的线型分子，其流体力学体积以及与之相关联的 $[\eta]$ 都要减小。这一特性可以作为测定分子支化度的依据。

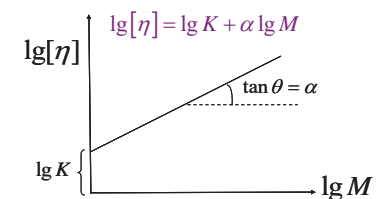
2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

15

## 8. $K$ 、 $\alpha$ 的确定

$K$ 、 $\alpha$ 的确定通常用一组不同分子量的窄分布的聚合物样品，在确定的溶剂和温度下，用绝对方法分别测得样品的 $M$ ，用黏度法测定对应的 $[\eta]$ 。



$K$ 值与体系性质有关，随聚合物分子量的增加而略减小，随温度增加而略下降。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

18

$\alpha$  值反映高分子在溶液中的形态，一般为 **0.5~1.0**，取决于温度、高分子和溶剂的性质。与扩张因子  $a$  相似，可描述分子链在溶剂中形态，**溶剂越良，链越伸展， $\alpha$ 、 $a$  越大。**

#### (1) 线型柔性链大分子

- 良溶剂，线团松懈， $\alpha$  在 **0.8~1.0**， $a > 1$ 。溶剂溶解能力降低， $\alpha$  值逐渐减小。
- $\theta$  溶剂，高分子线团自由卷曲， $\alpha = 0.5$ ， $a = 1$ 。
- 不良溶剂， $\alpha < 0.5$ ， $a < 1$ 。

#### (2) 硬棒状刚性高分子， $1 < \alpha \leq 2$

**注意：** $K$ 、 $\alpha$  值只能在一定的温度，一定的聚合物/溶剂对，一定分子量范围内是常数

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

19

#### (3) Kraemer方程

若  $\eta_{sp} < 1$ ， $\ln \eta_r$  可按Taylor级数展开：

$$\ln \eta_r = \ln(1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \frac{\eta_{sp}^2}{2} + \frac{\eta_{sp}^3}{3} + \dots$$

略去高次项，并将Huggins方程代入上式：

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + \left(k - \frac{1}{2}\right)[\eta]^2 c + \left(\frac{1}{3} - k\right)[\eta]^3 c^2 + \dots$$

如果： $k = \frac{1}{3}$ ，且令： $\beta = \frac{1}{2} - k$ ，则上式变成**Kraemer方程**

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 c$$

2017/4/26

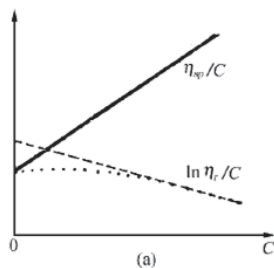
高分子课程教学 授课：陈涛

22

若  $k > 1/3$ ， $\ln \eta_r/c$  对  $c$  的图不呈线性，当浓度较高时，曲线将向下弯曲。

曲线切线的斜率  $\beta > 1/2 - k$ ，即  $k + \beta > 1/2$ ，此切线与  $\eta_{sp}/c$  相交在  $c > 0$  处，两者的截距不相等

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \left(\frac{1}{2} - k\right)[\eta]^2 c - \left(k - \frac{1}{3}\right)[\eta]^3 c^2$$



(a)

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

25

## 9. $[\eta]$ 的测定

### (1) 浓度对黏度的影响

$[\eta]$  为  $\eta_{sp}/c$  或  $\ln \eta_r/c$  在  $c \rightarrow 0$  时的外推值，经验方程：

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{[\eta]}{1 - k[\eta]c}$$

$k$  为常数。当溶液浓度很稀时， $k[\eta]c \ll 1$ ，可以展开：

$$\frac{1}{1 - k[\eta]c} = 1 + k[\eta]c + (k[\eta]c)^2 + \dots$$

略去高次项，得近似式： $\frac{1}{1 - k[\eta]c} = 1 + k[\eta]c$

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

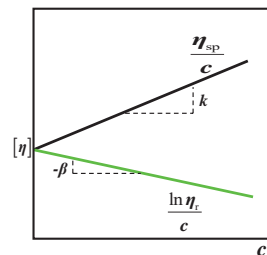
20

Huggins方程和Kraemer方程两方程有**共同的截距 $[\eta]$** ，

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c$$

大多数高分子稀溶液的黏度与浓度的关系式均符合上述方程，

且： $k + \beta = \frac{1}{2}$



2017/4/26

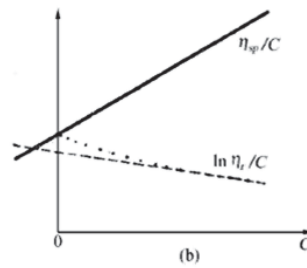
高分子课程教学 授课：陈涛

23

$k < 1/3$ ， $\ln \eta_r/c$  图也不呈线性，在较高的浓度范围，曲线将向上弯曲。

曲线切线的斜率  $\beta < 1/2 - k$ ，即  $k + \beta < 1/2$ ，此切线与  $\eta_{sp}/c$  线相交在  $c < 0$  处。

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \left(\frac{1}{2} - k\right)[\eta]^2 c + \left(\frac{1}{3} - k\right)[\eta]^3 c^2$$



(b)

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

26

### (2) Huggins方程

将上式代回到式  $\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{[\eta]}{1 - k[\eta]c}$  得**Huggins方程**

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c$$

是一个关于浓度的**线性方程**，大多数聚合物在较稀的浓度范围内的溶液黏度与浓度的关系都符合上式。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

21

$k$ 和 $\beta$ 与高聚物溶液的性质有关。

➢ 良溶剂中， $k < 0.5$ ，一般在0.25~0.35之间。

➢  $\theta$  溶剂中， $k$  大约为0.5~0.7。

$k + \beta = \frac{1}{2}$  没有具体的物理意义。

对于线型柔性链高聚物**良溶剂**体系，一般有  $k + \beta = \frac{1}{2}$ ，在**不良溶剂中不成立**。

若分子链有支化，往往  $k + \beta > 1/2$ ，且随支化度的增加而增大。因此，对于同一体系，可用  $k + \beta$  之值来判断**支化度的大小**。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

24

## 注意

如果两方程**不相交于一点**，则有两个截距，出现这种情况时，宁可**选择Huggins方程的截距**计算分子量。

因为在推导**Kraemer方程**时应用了**两次近似**处理，而推导Huggins方程时只用了一次近似处理。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

27

## 10. 乌氏黏度计

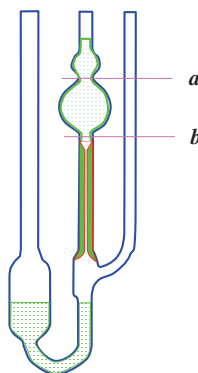
### (1) 测试原理

假定液体在毛细管中的流动是层流，则：

$$[\eta] = \frac{\pi h g R^4 \rho t}{8 l V} = \frac{m \rho V}{8 \pi l t}$$

液体受到的外力用于克服液体流动时所需克服的粘滞阻力部分

液体受到的外力转化为流出毛细管液体的动能部分



2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

28

## 11. 测定范围

### 相对方法：

黏度不仅分子量有关，也决定于聚合物分子的结构、形态和溶剂中的扩张程度，须在确定条件下，用一系列分子量已知的标样事先订定黏度与分子量的关系，才能根据 $[\eta]$ - $M$ 关系由黏度计算聚合物分子量。

### 粘均分子量

测试范围为： $3 \times 10^4 \sim 10^6$

分子量很低(如 $M < 3 \times 10^4$ )，偏离无规线团， $[\eta]$ - $M$ 关系发生改变；

分子量太高(如 $M > 10^6$ )，测定精确度降低， $K$ 、 $\alpha$ 值也可能发生变化；

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

31

## 13. 其它用途

(1) 测定扩张因子  $[\eta] / [\eta]_0 = a^3$

(2) 测定 $K_0$ 与相互作用参数 $\chi_1$

Stockmayer-Fixman方程

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K_0 + \frac{1}{2} \Phi B M^{1/2} \quad B = \frac{1 - 2\chi_1}{\rho_2^2 \bar{V}_1 N}$$

$$\Phi = 2.0 \times 10^{23} \sim 2.8 \times 10^{23}$$

以 $[\eta]/M^{1/2}$ 对 $M^{1/2}$ 作图，截距 $K_0$ ，由斜率求 $B$ ，再求得 $\chi_1$

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

34

令仪器常数： $A = \frac{\pi g h R^4}{8 l V}$   $B = \frac{m V}{8 \pi l}$

则： $[\eta] = A \rho t - \frac{B \rho}{t}$

$$\eta_r = \frac{[\eta]}{\eta_0} = \frac{A \rho t - \frac{B \rho}{t}}{A \rho_0 - \frac{B \rho_0}{t_0}} = \frac{\rho (A t - \frac{B}{t})}{\rho_0 (A t_0 - \frac{B}{t_0})} \quad A, B \text{ 可由两个已知黏度的液体进行标定}$$

选择合适的黏度计，使时间 $t_0 > 100s$ ，则 $t \gg 1/t$  (或 $t_0 \gg 1/t_0$ )，另外，由于是稀溶液， $\rho \approx \rho_0$ ，则：

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad \eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - 1$$

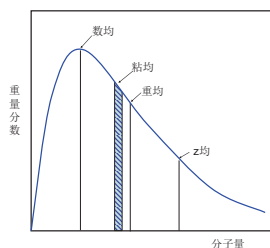
2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

29

### 粘均分子量的统计意义

$$\begin{aligned} \bar{M}_\eta &= \left( \frac{[\eta]}{K} \right)^{1/\alpha} = \left( \frac{\sum W_i [\eta]_i}{K} \right)^{1/\alpha} \\ &= \left( \frac{\sum W_i K M_i^\alpha}{K} \right)^{1/\alpha} = \left( \sum W_i M_i^\alpha \right)^{1/\alpha} \\ &= \left( \frac{\sum N_i M_i M_i^\alpha}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha} = \left( \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha} \end{aligned}$$



$$\alpha = -1 \longrightarrow \bar{M}_n \quad \alpha = 1 \longrightarrow \bar{M}_w$$

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

32

### (3) 测定无扰尺寸 $A$ 与无扰均方末端距

只要测得 $K_0$ 就可以计算出无扰尺寸 $\bar{h}_0^2$

$\theta$ 溶剂中

$$[\eta]_0 = \Phi \left( \bar{h}_0^2 / \bar{M} \right)^{3/2} \bar{M}^{1/2} = K_0 \bar{M}^{1/2}$$

$$K_0 = \Phi \left[ \left( \frac{\bar{h}_0^2}{\bar{M}} \right)^{1/2} \right]^3 = \Phi (A)^3$$

无扰尺寸 $A$

无扰均方末端距 $\bar{h}_0^2$

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

35

### (2) 测试方法（稀释法）

不同浓度溶液一般采用稀释法配制。

### (3) 溶液浓度的选择

上述两个方程只适用于稀溶液体系，浓度太高时，图的线性不好，外推结果不可靠；如果溶液太稀，溶液的流出时间与溶液的流出时间很接近，试样精度很差。

恰当的浓度是使 $\eta_r$ 在1.2~2.0之间。

当试样的分子量较小时，要满足这一条件必须增高浓度，从而使溶液与溶剂的密度差增大，此时必须作密度校正。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

30

## 12. 一点法

有时在生产过程中，需要快速测定相对分子量；或者要测定大量同品种的试样，可以使用简化的实验：

在一个浓度下测定黏数，直接算出 $[\eta]$ 值，称为一点法。

一点法常用的计算公式有两个，每个都有自己的前提条件。

①如果： $k = \frac{1}{3}$ ；且 $k + \beta = \frac{1}{2}$ ，则  $[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c}$

②令 $\frac{k}{\beta} = r$  (包含了①的条件)，且 $r$ 值与分子量无关，则：

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + r \ln \eta_r}{(1 + r)c}$$

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

33

### (4) 测定支化度

定义支化因子  $g = \frac{(s^2)_B}{(s^2)_L}$

$$[\eta] = \Phi (\bar{h}^2)^{3/2} / \bar{M} = \Phi (6s^2)^{3/2} / \bar{M}$$

$$g^{3/2} = [\eta]_B / [\eta]_L < 1 \quad \text{高度支化}$$

$$g^{1/2} = [\eta]_B / [\eta]_L < 1 \quad \text{轻度支化}$$

支化度越大， $g$ 越小

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

36



## 课堂讨论



2017/4/26

高分子课程教学 授课:陈涛

37

- 1、什么是相对黏度？增比黏度？比浓黏度？比浓对数黏度？
- 2、什么是特性粘数？浓度对特性粘数有什么影响？
- 3、影响特性粘数的因素有哪些？
- 4、如何订定 $K$ 、 $\alpha$ 值？
- 5、在手册中查阅、选用 $K$ 、 $\alpha$ 值时应注意什么问题？
- 6、为什么说粘度法是测定分子量的相对方法？
- 7、溶液的原始浓度对测得的粘均分子量有何影响？如何选择溶液的浓度？
- 8、一点法的使用条件是什么？什么情况下使用？

2017/4/26

高分子课程教学 授课:陈涛

38

## 六. 凝胶渗透色谱法(GPC)

1964年, J. C. Moore在前人研究的基础上发表了第一篇有关凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, 简称GPC)测定高聚物分子量分布的重要文章, 从而使高聚物分子量分布的测试技术取得重大突破。

GPC法的主要优点是: 操作简便、测定周期短, 数据可靠、重现性好, 能连续测定, 易于自动化。

GPC作为一种快速的分子量分布测定方法已广泛地应用于高分子、生物、有机等科学领域。

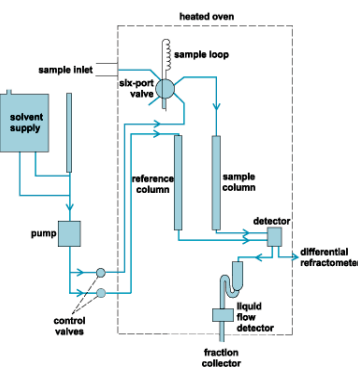
2017/4/26

高分子课程教学 授课:陈涛

39

### 1.仪器组成

凝胶色谱仪有输液系统、进样器、色谱柱、浓度检测器、分子量检测器等组成。



### 2.淋出体积

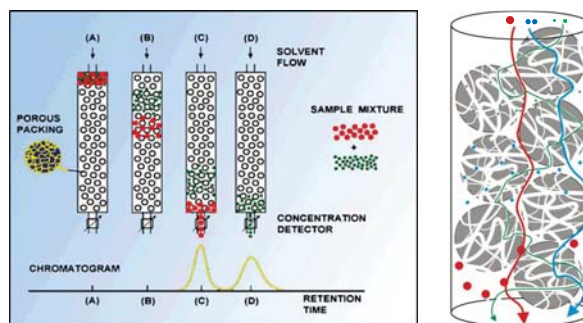
从试样进柱到被淋洗出来, 所接收到的淋出液体积称为该试样的淋出体积。

2017/4/26

高分子课程教学 授课:陈涛

40

### 3.分离机理



2017/4/26

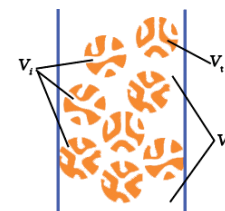
高分子课程教学 授课:陈涛

41

分离的核心部件是一根装有多孔性载体的色谱柱, 最先被采用的载体是苯乙烯和二乙烯苯共聚的交联聚苯乙烯凝胶。

假定色谱柱的总体积为 $V_g$ , 包括载体的骨架体积 $V_t$ , 载体内部的孔洞体积(所有孔的体积之和) $V_i$ 和载体的粒间体积 $V_0$ , 即:

$$V_g = V_0 + V_i + V_t$$



$V_0$ 和 $V_i$ 构成柱内的空间, 因溶剂分子体积很小, 可以充满柱内的全部空间,  $V_0$ 中溶剂为流动相,  $V_i$ 中的溶剂为固定相。

2017/4/26

高分子课程教学 授课:陈涛

42

用 $V_e$ 表示高分子溶质的淋出体积(此处非扩张体积, 注意区别):

- 若高分子的体积大于任何空洞的尺寸, 不能进入任何空洞, 则只能在载体的粒间流过,  $V_e = V_0$ ;
- 若高分子的体积远远小于所有空洞的尺寸, 它在柱中活动的空间与溶剂分子相同,  $V_e = V_0 + V_i$ ;
- 若高分子的体积是中等, 且孔的尺寸不等, 则高分子可进入较大的孔, 而不能进入较小的孔。即除了可扩散到所有的粒间体积外, 还可进入载体的部分空洞, 在柱中活动的空间增大了, 因此 $V_0 < V_e < V_0 + V_i$

2017/4/26

高分子课程教学 授课:陈涛

43

用 $K_{GPC}$ 表示孔体积 $V_i$ 中可以被溶质分子进入的部分 $V_i'$ 与 $V_i$ 之比, 称为分配系数, 则:

$$V_e = V_0 + V_i' = V_0 + K_{GPC} V_i \quad K_{GPC} = \frac{V_e - V_0}{V_i}$$

对于特别大的溶质分子:

$$V_e = V_0 \quad K_{GPC} = 0$$

对于特别小的溶质分子:

$$V_e = V_0 + V_i \quad K_{GPC} = 1$$

对于中等的溶质分子:

$$V_0 < V_e < V_0 + V_i \quad 0 < K_{GPC} < 1$$

2017/4/26

高分子课程教学 授课:陈涛

44

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, 就逐渐地按其体积大小进行了分离。

分子量愈大, 体积大越大, 停留时间越短, 先被淋洗出来, 其淋出体积愈小。溶质分子的体积越小, 其淋出体积越大。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。



2017/4/26

高分子课程教学 授课:陈涛

45

这种解释**不考虑**溶质和载体之间的**吸附效应**以及溶质在流动相和固定相之间的**分配效应**，其淋出体积仅由溶质分子和载体的孔尺寸决定，分离完全是由体积排除效应所致，故称为**体积排除机理**。

因此，又称——体积排除色谱(Size exclusion chromatography, 简称SEC)。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

46

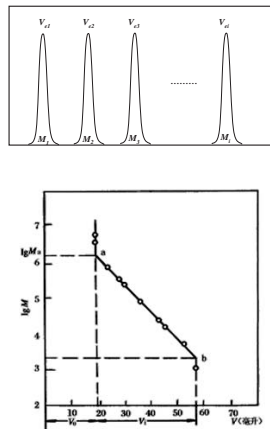
#### 4. 标定曲线

作一系列(单分散)标准样品的GPC谱图，可测得不同分子量样品的淋出体积。

以 $\lg M$ 对 $V_e$ 作图，得到斜率为负的一段直线称为分子量-淋出体积**标定曲线/校正曲线**，方程：

$$\ln M = A - BV_e$$

根据分子量-淋出体积标定曲线，即可由 $V_e$ 值求出溶质的分子量 $M$ ，此法称为间接法。



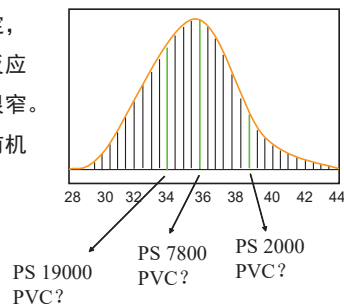
2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

49

#### 5. 普适标定曲线

标定曲线一般是用PS标定，这是PS可用阴离子聚合反应制备，产物分子量分布很窄。而且常温下能溶于多种有机溶剂，易于分级。



分子量相同的不同高分子，其分子尺寸是否一定相同？

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

52

为测定聚合物的分子量分布，不仅需要把它按照分子量的大小分离开来，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的浓度。只要选择与溶液浓度有线性关系的某种物理性质，即可通过这种物理性质的测量以测定溶液的浓度。

因为在稀溶液的范围，溶液折光指数与纯溶剂折光指数之差  $\Delta n$  与溶液浓度  $c$  成正比，所以常用的方法是用示差折光仪测定淋出液折光指数与纯溶剂折光指数之差  $\Delta n$ ，以表征溶液的浓度。

2017/4/26

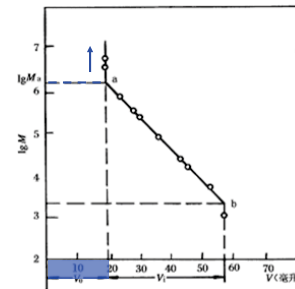
高分子课程教学 授课：陈涛

47

$\lg M \sim V_e$  关系只在一段范围内呈直线。

当  $M > M_a$ ，直线向上翘，与纵轴平行，此时淋出体积与分子量无关，淋出体积就是载体的粒间体积  $V_0$ 。

$M > M_a$  的分子全部不能进入孔中，而只能从粒间流过，故有相同的  $V_e$ ，意味着对  $M > M_a$  的溶质没有分离作用， $M_a$  称为该载体的**渗透极限**。 $V_0$  值即是根据这一原理测定的。



2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

50

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。因此，**用PS得到的标定曲线，常常不合适其它聚合物**，只能参考。

因此要知道所研究的聚合物的分子量，还必须用该种聚合物的标样来标定分子量-淋出体积标定曲线。

由于大多数聚合物还不能用阴离子聚合反应来得到，须要用分级法制备标样。

一般来说，标样的  $M_w/M_n < 1.1$ ，有些标样的  $M_w/M_n$  可低至 1.03。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

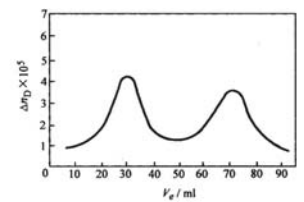
53

纵坐标： $\Delta n \propto c$  淋出液；

横坐标： $V_e$ ，分子尺寸大小，所以GPC谱图反映的是**试样分子量分布**。

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

级分的分子量测定，有直接法和间接法。直接法是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。

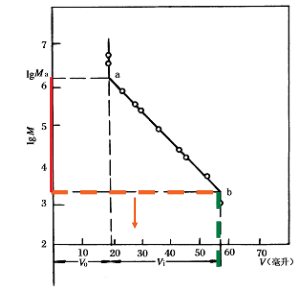


2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

48

$M < M_b$  时，直线向下弯曲，即当溶质的分子量小于  $M_b$  时，其淋出体积已经接近  $V_0 + V_i$ 。用一种小分子液体作为溶质，其淋出体积可看作是  $V_0 + V_i$ ，由此可测定  $V_0 + V_i$  值。



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大于  $M_a$  和  $M_b$  小于的试样的分子量。 $(M_a - M_b)$  称为载体的**渗透极限范围**，其值大小**决定于载体的孔径及其分布**。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

51

符合上述要求的PS标样不难得到。但是，要制备窄分布的而且被仔细表征的其它聚合物的试样并非易事。

能否用一个分子结构参数作为**普适标定参数**以代替分子量，用这一参数求出的标定曲线作为**普适标定曲线**，确定所有聚合物试样的分子量？

凝胶渗透色谱的原理是尺寸分离，**同一淋出体积对应的应是同一线团尺寸**，即同一流体力学体积或扩张体积。因此有可能将分子的**流体力学体积**作为**普适标定参数**。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

54

Einstein粘度公式:  $[\eta] = 2.5\tilde{N} \cdot \frac{V_h}{M}$

$V_h$  是溶质分子的流体力学体积, 与 $[\eta]M$ 成正比, 可用作分子尺寸大小的量度。因此,  $[\eta]M$  有希望作为一个理想的普适标定参数。

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

MH方程

$$[\eta] = KM^\alpha$$

$$\longrightarrow [\eta]M = KM^{\alpha+1}$$

2017/4/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

55

这一普适性仍有很多实验得到意外的结果, 一些效应会破坏普适标定关系。

- ①若使不良溶剂, 溶质与溶剂的亲合力小于溶质与载体的亲和力, 导致溶质在固定相与流动相之间的分配效应, 使实际淋出体积大于由体积排除效应所决定的淋出体积;
- ②若溶剂极性小于载体极性, 导致载体对溶质的吸附效应, 使淋出体积增大;
- ③若溶质和载体的相容性不好, 产生载体对溶质的部分排除效应, 使淋出体积减小。

普适标定关系成立与否决定于溶质、溶剂、载体等的化学性质以及温度。

2017/4/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

58

例: 25℃, THF体系中

$$\text{PS: } K_A = 1.60 \times 10^{-4}, \quad \alpha_A = 0.706$$

$$\text{PVC: } K_B = 1.50 \times 10^{-4}, \quad \alpha_B = 0.77$$

$$\begin{aligned} \lg M_B &= \frac{1+\alpha_A}{1+\alpha_B} \lg M_A + \frac{1}{1+\alpha_B} \lg \frac{K_A}{K_B} \\ &= 0.01584 + 0.9638 \lg M_A \end{aligned}$$

$$\text{代入PS校正曲线} \quad \lg M_A = 7.809 - 0.1746V_e$$

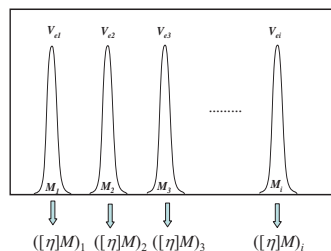
$$\text{得到PVC校正曲线} \quad \lg M_B = 7.542 - 0.1638V_e$$

2017/4/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

61

计算各个PS标准样品淋出体积对应的流体力学体积



以 $[\eta]M$ 对 $V_e$ 作图得到普适标定方程

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

2017/4/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

56

## 6. 普适标定曲线与标定曲线之间的转化

普适标定曲线虽然具有普适性, 但使用起来并不方便, 因为从淋出体积无法直接得到分子量。

假定已经证明, 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, 则对于给定的淋出体积:

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

根据MH方程有:

$$[\eta]_A M_A = k_A M_A^{\alpha_A+1} = [\eta]_B M_B = k_B M_B^{\alpha_B+1}$$

2017/4/26

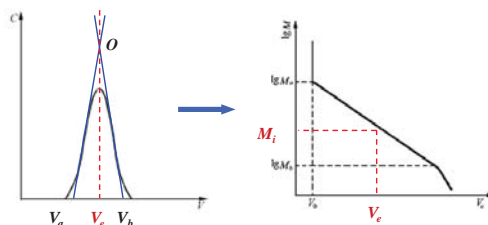
高分子课程教学 授课: 陈涛

59

## 7. 数据处理 (自学)

(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。



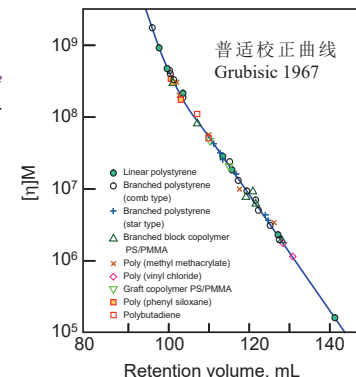
2017/4/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

62

实验证明, 用 $[\eta]M$ 对 $V_e$ 作图, 不同高聚物试样所得的校准曲线是重合的。

由PS得到的  $[\eta]M \sim V_e$  标定曲线应该适用于各种不同的聚合物。



2017/4/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

57

$$\text{上式可改写为: } M_B = \left( \frac{k_A M_A^{\alpha_A+1}}{k_B} \right)^{\frac{1}{\alpha_B+1}}$$

$$\lg M_B = \frac{1+\alpha_A}{1+\alpha_B} \lg M_A + \frac{1}{1+\alpha_B} \lg \frac{k_A}{k_B}$$

$$\begin{aligned} \xrightarrow{\lg M_A = A - B'V_e} \lg M_B &= \frac{1}{1+\alpha_A} \lg \frac{k_A}{k_B} + \frac{1+\alpha_A}{1+\alpha_B} A - \frac{1+\alpha_A}{1+\alpha_B} B'V_e \\ &= A' - B'V_e \end{aligned}$$

若 $k_A$ 、 $\alpha_A$ 、 $k_B$ 、 $\alpha_B$ 已知, 即可由A的 $M-V_e$ 标定曲线求得聚合物B的 $M-V_e$ 标定曲线, 即从PS标样作出的 $M-V_e$ 校正曲线, 可以换算成各种聚合物的校正曲线。

2017/4/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

60

## (2) 多分散试样

### A. 函数法

根据实验GPC谱图, 选择能表示这种曲线的函数, 作为分子量分布函数, 再根据此函数求试样的各种平均分子量。

### B. 曲线分割法

如果实验得到的是不对称的谱图, 或出现多峰, 则不能用函数法。

2017/4/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

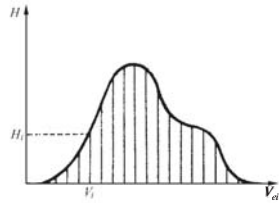
61

2017/4/26

高分子课程教学 授课: 陈涛

63

在GPC淋洗曲线的基线确定以后，将淋洗曲线切割成宽度相等的 $n$ 个条块。这相当于把整个样品分成个级分，每个级分的溶液体积相等而浓度和分子量不等，用 $V_{ei}$ 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 $M_i$ 。



2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

64

## 8.GPC的其它应用(自学)

### (1) GPC与小角激光光散射联用

把相对法变成绝对法，不用标样直接测定试样的各种平均分子量，并可作扩展效应的校准与改正。

### (2) GPC与粘度或分子量测定相结合：

可研究高聚物的长链支化度。

### (3) 多重检测器GPC：

可用来测定共聚物和高分子共混物的组成分布。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

67

### 1、GPC的分离机理是什么？

### 2、叙述GPC是如何分离聚合物的？

### 3、如何得到GPC的标定曲线？

### 4、GPC一般用什么溶剂？对标样有什么要求？所用标样一般是什么？

### 5、什么是GPC的普适标定曲线？什么是普适标定参数？

### 6、如何将GPC的标定曲线转化成普适标定曲线？

### 7、如何将GPC的淋洗曲线转换成分子量分布曲线？

### 8、支化对分子量测定结果有何影响？

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

70

令 $H_i$ 为其浓度响应，由于各级分的体积相等，因此其浓度与重量成正比。而响应 $H_i$ 与浓度成正比。

$$W_i = KH_i$$

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{KH_i}{\sum (KH_i)} = \frac{H_i}{\sum H_i}$$

$$N_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{\frac{W_i}{M_i}}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\frac{KH_i}{M_i}}{\sum \frac{KH_i}{M_i}} = \frac{\frac{H_i}{M_i}}{\sum \frac{H_i}{M_i}}$$

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

65

### (4) GPC与自动粘度计联用：

可直接测定淋出液中每个级分的极限粘数，利用普适标定关系求得级分的分子量及Mark-Houwink常数。

### (5) 循环GPC：

可在不增加柱长与柱压的条件下令待测试样的溶液在GPC柱中多次淋洗，以提高柱子的分辨率。

### (6) 制备GPC标样：

色谱柱具有很大的容量，采用较大的流速和进样量，按级分逐一收集被分离开来的试样，以制备少量的标准样品。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

68

由 $N_i$ 、 $w_i$ 和 $M_i$ 可以求得聚合物试样的 $M_n$ 、 $M_w$ ：

$$\overline{M}_n = \sum_i N_i M_i = \sum_i \left( \frac{\frac{H_i}{M_i}}{\sum_i \frac{H_i}{M_i}} \right) \cdot M_i = \sum_i \frac{H_i}{\sum_i \frac{H_i}{M_i}} = \frac{\sum_i H_i}{\sum_i \frac{H_i}{M_i}}$$

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i H_i M_i}{\sum_i H_i}$$

计算各级分的质量分数 $w_i$ 并以每个级分的累计质量分数 $I(M_i)$

对 $M_i$ 作图，可得聚合物试样的分子量积分质量分布曲线。

求积分质量分布曲线上的斜率可得分子量微分质量分布曲线。

2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

66

## 课堂讨论



2017/4/26

高分子课程教学 授课：陈涛

69