

高分子物理

# 第七章 高聚物的分子量、分子量分布及其测定

王勇

西南交通大学高分子材料研究所



## 学习目的

- 1、掌握各种平均相对分子质量的统计意义和表达式。
- 2、熟悉端基分析法、沸点升高与冰点下降法、膜渗透压法和粘度法测相对分子质量的基本原理、基本公式、测试方法、相对分子质量范围和所测相对分子质量为哪一种平均相对分子质量。
- 3、熟悉相对分子质量分布宽度的表示方法（多分散系数、分布宽度指数、微分分布曲线）
- 4、熟悉GPC的分离原理，实验方法，数据处理

# 第一节 高聚物相对分子质量的统计意义

## 一、平均分子量

**m**: 高聚物试样总质量       $M_i$ : 第*i*种分子的相对分子质量  
**n**: 总摩尔数       $n_i$ : 第*i*种分子的摩尔数  
**i**: 分子种类数       $m_i$ : 第*i*种分子的质量

$w_i$ : 第*i*种分子在整个试样中的质量分数

$N_i$ : 第*i*种分子在整个试样中的摩尔分数

$$\sum_i n_i = n \quad \sum_i m_i = m$$

$$\frac{n_i}{n} = N_i \quad \frac{m_i}{m} = w_i$$

$$\sum_i N_i = 1 \quad \sum_i w_i = 1 \quad m_i = n_i M_i$$



数均分子量——以数量为统计权重

$$\overline{M}_n = \frac{m}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i$$

重均分子量——以质量为统计权重

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \sum_i w_i M_i$$

Z均分子量——以Z值为统计权重，其中： $z_i = m_i M_i$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i z_i M_i}{\sum_i z_i} = \frac{\sum_i m_i M_i^2}{\sum_i m_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}$$



粘均分子量——用粘度法测得稀溶液平均相对分子质量

$$\overline{M}_v = \left( \sum_i w_i M_i^\alpha \right)^{1/\alpha}$$

$\alpha$  为公式  $[\eta] = KM^\alpha$  中的指数  $\alpha = 0.5 \sim 1$

迈耶霍夫公式:

$$\overline{M} = \frac{\sum_i m_i M_i^\beta}{\sum_i m_i M_i^{\beta-1}}$$

数均分子量:  $\beta = 0$ ; 重均分子量,  $\beta = 1$

Z均分子量:  $\beta = 2$ ; 粘均分子量,  $\beta = 0.8 \sim 1$

## 几种分子量之间的大小关系:

多分散试样:

$$\overline{M}_z > \overline{M}_w \geq \overline{M}_v > \overline{M}_n$$

单分散试样:

$$\overline{M}_z = \overline{M}_w = \overline{M}_v = \overline{M}_n$$

## 二、分子量分布宽度

表征高聚物多分散性的参数：

多分散系数： $d$        $\longleftarrow d = \overline{M}_w / \overline{M}_n$  (或  $\overline{M}_z / \overline{M}_w$ )

分布宽度指数： $\delta^2$

——指试样中各个分子量与平均分子量之间差值的平方平均值

$$\begin{cases} \delta_n^2 \equiv \left[ (M - \overline{M}_n)^2 \right]_n = \overline{M}_n^2 (d - 1) \\ \delta_w^2 \equiv \left[ (M - \overline{M}_w)^2 \right]_n = \overline{M}_w^2 (d - 1) \end{cases}$$

多分散试样， $d > 1$  或  $\delta_n^2 > 0$  ( $\delta_w^2 > 0$ )

单分散试样， $d = 1$  或  $\delta_n^2 = \delta_w^2 = 0$



## 合成高聚物中d的典型区间

高聚物	d
阴离子聚合“活性”聚合物	1.01~1.05
加成聚合物（双基终止）	1.5
加成聚合物（歧化终止）或缩聚物	2.0
高转化率烯类聚合物	2~5
自动加速生成的聚合物	5~10
配位聚合物	8~30
支化聚合物	20~50



## 第二节 高聚物分子量的测定方法

### ★ 一、粘度法

聚合物分子量测定方法中，**最常用**的方法！

原理：利用溶液的粘度与聚合物的分子量相关以测定分子量的一种相对方法

为什么是相对方法？

聚合物溶液的粘度受聚合物分子结构、形态以及聚合物在溶剂中的扩张程度等的影响

特点：设备简单、操作方便、数据处理简单、实验精度高；结合其它方法，还可以研究高分子在溶液中的尺寸、形态以及高分子与溶剂分子相互作用等



## 粘度？

牛顿定律的粘度表达式： $\sigma = \eta \xi$

$\eta$ ：其数值相当于流速梯度为 $1\text{秒}^{-1}$ 、面积为 $1\text{厘米}^2$ 时两层液体间的内摩擦力，称为液体的粘度

**牛顿流体**：粘度不随剪切力和剪切速率而改变的液体

**高分子稀溶液**为牛顿流体（理想状况）

**非牛顿流体**

粘度随剪切应力变化而变化

粘度与时间有关

.....

假塑性流体、  
胀塑性流体、  
.....

## 高分子溶液中表征聚合物粘度变化的参数

❖ 粘度比（相对粘度）： $\eta_r$

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

$\eta_r$  随溶液浓度的增加而增加

❖ 粘度相对增量（增比粘度）： $\eta_{sp}$

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

❖ 粘数（比浓粘度）：

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



❖ 对数粘度（比浓对数粘度）：  
——粘度比的自然对数与浓度之比

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

❖ 极限粘度（特性粘度）

无限稀释：  $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C}$

Mark-Houwink方程

粘均分子量

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

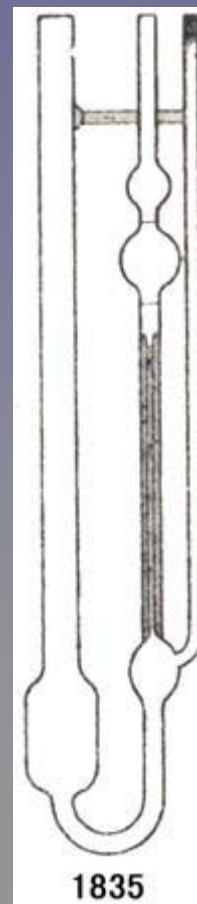
## 粘度的测定:

毛细管粘度计——测定液体在毛细管中的流出速度

毛细管粘度计 { 奥式粘度计  
乌式粘度计

旋转式粘度计——测定液体在同轴圆柱体间对转动的阻碍

落球式粘度计——测定圆球在液体中落下的速度



乌式粘度计 13

## 毛细管粘度计测定聚合物粘度

泊肃叶方程:

$$\eta = \frac{\pi P R^4 t}{8 l V}$$

当液体的流速较大时:

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

简化为: 
$$\frac{\eta}{\rho} = A t - \frac{B}{t}$$

$t$ 、 $t_0$  时刻: 
$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho(A t - B/t)}{\rho_0(A t_0 - B/t_0)}$$



乌式粘度计

稀溶液情况下:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0}$$

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

以  $\eta_{sp}/C$  和  $\ln \eta_r / C$  分别为纵坐标,  $C$  为横坐标作图, 得两条直线。分别外推至  $C = 0$  处, 其截距即  $[\eta]$

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

其中:  $\alpha = \frac{1+3\varepsilon}{2}$

$\varepsilon$ : 反映高分子与溶剂相互作用的参数



乌式粘度计

## 二、端基分析法

条件：线形高分子、化学结构明确、链端带有可分析基团（化学方法如滴定，物理方法如同位素测定）

$$\overline{M}_n = zm / n$$

待测端基数目  
必须事先可知！

**m**：试样质量；**z**：每条链上待测端基数目；  
**n**：被测端基摩尔数

应用：适用于**缩聚产物**的分子量测量  
对于烯类加聚物，需引入可分析基团封端





端基分析法所得分子量为数均分子量，分子量上限范围为：

$$\sim 2 \times 10^4$$

其它应用：

测定聚合物的支链数目，从而分析聚合过程中的链转移情况

结合其它测定  $\overline{M}_n$  的绝对方法获知  $\overline{M}_n$  利用该公式可求出 $z$ ，对于支化高分子，支链数目为 $z-1$

误差较大!

### 三、沸点升高或冰点降低

测定的每一种效应都是由溶液中溶质的数目所决定

——利用稀溶液的依数性测定溶质分子量的方法，是经典的物理化学方法。

**原理：**溶液沸点的升高及冰点的降低与溶质（如高分子）分子量及其在溶液中的浓度有关。

$$\begin{cases} \Delta T_b = K_b \frac{C}{M_n} \\ \Delta T_f = K_f \frac{C}{M_n} \end{cases}$$

**注：**对于高分子稀溶液，只有在无限稀的情况下才符合理想溶液规律，因此必须在多个浓度下测  $\Delta T_b$ （沸点升高值）或  $\Delta T_f$ （冰点下降值），然后以  $\Delta T / c$  对  $c$  作图，外推到  $c \rightarrow 0$  时的值来计算相对分子质量



## 溶剂的选择原则:

沸点升高法——溶剂具有较大的  $K_b$

且沸点较低，以防聚合物降解

冰点降低法——溶剂具有较大的  $K_f$

且高聚物在溶剂的凝固温度以上溶解性好

分子量测量范围:  $\sim 3 \times 10^4$

所测分子量为  
数均分子量

## 四、膜渗透压法

渗透压:  $\Pi$

渗透压的产生是由于溶液的蒸汽压的降低

高分子溶液与纯溶剂被半透膜隔开时，由于膜两边的化学位不等，纯溶剂会向高分子溶液渗透，当渗透达到平衡时，纯溶剂的化学位应与溶液中溶剂的化学位相等，即：

$$\begin{aligned}\mu_1^0(T, P) &= \mu_1(T, P + \Pi) = \mu_1(T, P) + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T \cdot \Pi \\ &= \mu_1(T, P) + \bar{V}_1 \cdot \Pi\end{aligned}$$

$$\text{或 } \Delta\mu_1 = \Pi \bar{V}_1$$

小分子溶液:

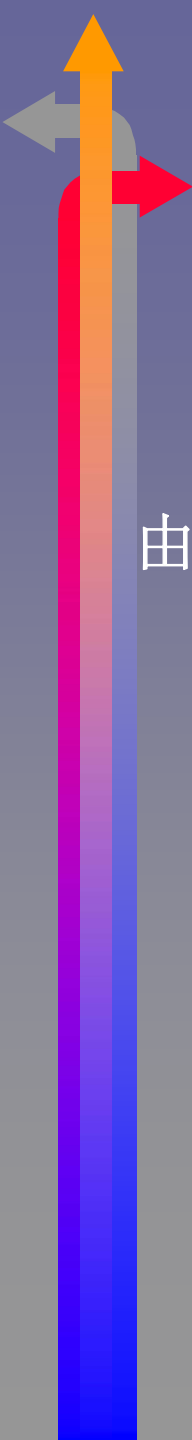
$$\Pi = RT \frac{n_2}{V_1 n_1} = RT \frac{c}{M}$$

$n_1$ : 溶剂摩尔数;  $n_2$ : 溶质摩尔数

高分子稀溶液:

由Flory-Huggins理论, 从 $\Delta\mu_1$ 的表达式可得

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\mu_1 = \left[ \frac{\partial(\Delta F_m)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = RT \left[ \ln \phi_1 + \left( 1 - \frac{1}{x} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right] \\ \Delta\mu_1 = \Pi \bar{V}_1 \\ \phi_2 = c / \rho_2 \quad \rho_2 = M / x \bar{V}_1 \quad \rho_2: \text{高聚物的密度} \end{array} \right.$$



$$\frac{\Pi}{c} = RT \left[ \frac{1}{\overline{M}_n} + \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \frac{c}{\overline{V}_1 \rho_2^2} + \frac{1}{3} \frac{c^2}{\rho_2^3 \overline{V}_1} + \dots \right]$$

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

聚合物溶液渗透  
压的维利方程式

由于 $c^2$ 项很小，可忽略，则：

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

其中：

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



$A_2$  的物理意义:

看作高分子链段与链段之间以及高分子与溶剂分子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。

第二维里系数  $A_2$  表征高分子与溶剂相互作用程度的大小

- 良溶剂:  $\chi_1 < 1/2, A_2 > 0$       高分子线团伸展
- $\theta$  溶剂:  $\chi_1 = 1/2, A_2 = 0$       高分子链处于无扰状态
- 劣溶剂:  $\chi_1 > 1/2, A_2 < 0$       高分子链紧缩

通过渗透压测定高分子溶液的  $\theta$  温度



某些情况下:  $A_3 \neq 0$

$\Pi/c$  对  $c$  作图不成线性而向上弯曲, 溶剂越良弯曲程度越大, 此时改用下式:

$$\left(\frac{\Pi}{c}\right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{M_n}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{\Gamma_2}{2} c\right)$$

渗透压法所得分子量为: 数均分子量  
分子量测定范围:  $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$

渗透计的设计原则 (略)

渗透压法测分子量的特点 (略)



## 各种平均相对分子质量的测量方法比较:

方法名称	适用范围	相对分子质量意义	方法类型
粘度法	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	粘均	相对法
端基分析法	$3 \times 10^4$ 以下	数均	绝对法
冰点降低法	$5 \times 10^3$ 以下	数均	相对法
沸点升高法	$3 \times 10^4$ 以下	数均	相对法
气相渗透法	$3 \times 10^4$ 以下	数均	相对法
膜渗透法	$2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	数均	绝对法
光散射法	$5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$	重均	绝对法
超速离心沉降速度法	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	各种平均	绝对法
超速离心沉降平衡法	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	重均、数均	绝对法
凝胶色谱法	$1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$	各种平均	相对法



## 第三节 分子量分布的表示方法

### 一、研究分子量分布的意义

为什么？

对实际生产加工有何意义？

塑料、橡胶、纤维等对分子量分布有何要求？

分子量分布的定义：

分子量分布是指聚合物试样中各个级分的含量和分子量的关系

## 二、分子量分布宽度的表示方法

1、多分散系数： $d$  
$$d = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

2、分布宽度指数： $\sigma_n^2$   $\sigma_w^2$

$$\sigma_n^2 \equiv \left[ \left( M - \overline{M}_n \right)^2 \right]_n = \overline{M}_n^2 (d - 1)$$

$$\sigma_w^2 \equiv \left[ \left( M - \overline{M}_w \right)^2 \right]_n = \overline{M}_w^2 (d - 1)$$

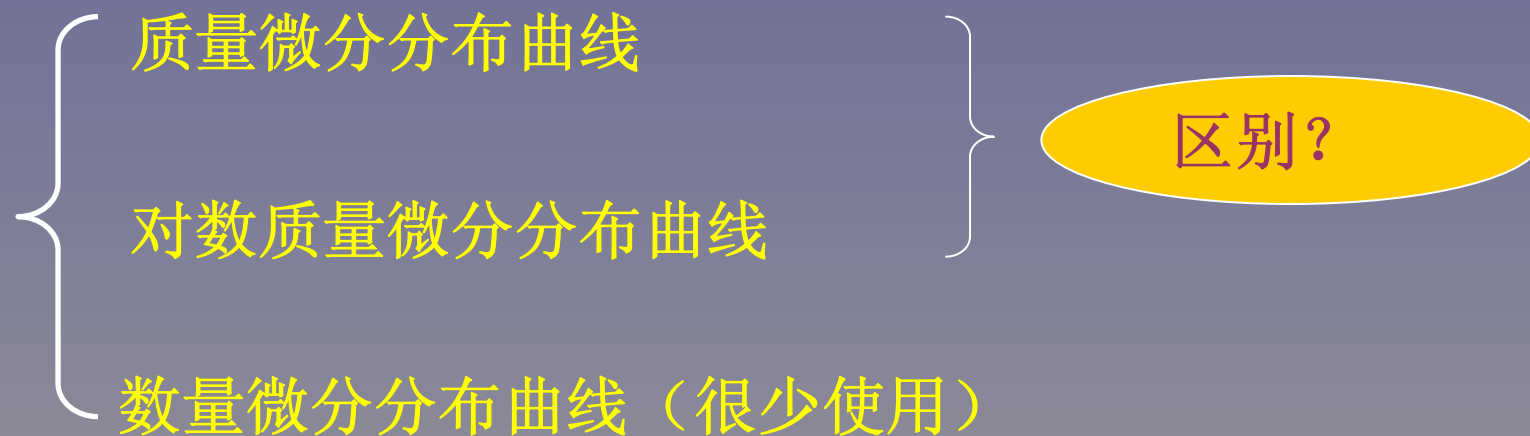
多分散试样： $d > 1$  或  $\sigma_n > 0$  ( $\sigma_w > 0$ )

单分散试样： $d = 1$  或  $\sigma_n = \sigma_w = 0$



3、图解表示：

4、微分分布曲线：



## 第四节 基于相平衡的分级方法（了解）

### 测定聚合物分子量分布的方法比较

方法		类别	需要时间	优缺点
基于溶解度的方法	沉淀分级法	直接法	1个月	慢、繁，但可用于制备分级
	溶解分级法	直接法	1周	慢、繁，但可用于制备分级
	梯度淋洗法	直接法	2~3天	较快，仪器也不复杂
基于高分子在溶液中体积不同	凝胶色谱法	间接法	几十分钟	快速，灵敏度高，用样量少，重现性好，适用范围广
基于分子运动的方法	沉降平衡法	直接法	几小时	直接，时间短
	沉降速度法	直接法	几小时	直接，时间短

## 一、高分子溶液的相分离

相分离的起始条件称为临界共溶点，存在三个临界参数：

$$\phi_{2c} \quad \chi_{1c} \quad T_c$$

高分子溶液发生相分离的临界条件：

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial\phi_2} \right)_{T,P} = 0 \\ \left( \frac{\partial^2(\Delta\mu_1)}{\partial\phi_2^2} \right)_{T,P} = 0 \end{array} \right.$$

利用稀溶液理论的化学位变化  $\Delta\mu_1$  求得临界参数如下：



临界浓度:  $\phi_{2c}$

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

对高分子而言:  $x \gg 1$ , 则有:  $\phi_{2c} = \frac{1}{\sqrt{x}}$

临界  $\chi_{1c}$  值:

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} + x^{-1/2} + \frac{1}{2x}$$

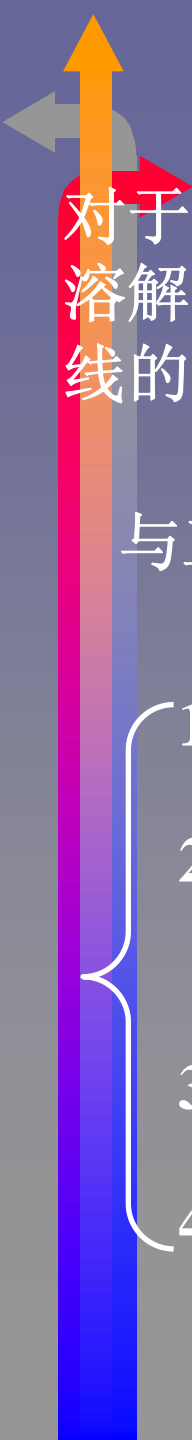
当  $M \rightarrow \infty$  时,  $\chi_{1c} \rightarrow 0.5$

临界共溶温度  $T_c$  :

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left[ 1 + \frac{1}{\psi} \left( x^{-1/2} - \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$M \rightarrow \infty \quad T_c = \theta$$

$\theta$  温度也是分子量趋于无穷时  
聚合物的临界共溶温度



对于非极性体系， $T_c$ 位于相图曲线的上端，称上临界共溶温度，溶解性随温度的提高而提高；但对于极性体系， $T_c$ 位于相图曲线的下端，称下临界共溶温度，溶解性随温度提高而降低。

与三个临界参数相应的分级方法有几种：

1. 挥发溶剂，即提高浓度的方法
2. 加沉淀剂，即增加 $\chi_1$ 值的方法，称沉淀分级（或反之为溶解分级）
3. 降温法
4. 梯度淋洗法（柱上溶解分级）结合了沉淀分级和降温分级两种方法，有更好的分级效果



## 二、高分子在两相中的分配

相分离时，溶剂和高分子分别在稀相和浓相的化学位相等，即

溶剂：  $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1'$

高分子：  $\Delta\mu_2 = \Delta\mu_2'$

根据稀溶液化学位变化有：

$$\ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right)(1 - \varphi_1) + \chi_1(1 - \varphi_1)^2 = \ln \varphi_1' + \left(1 - \frac{1}{x}\right)(1 - \varphi_1') + \chi_1(1 - \varphi_1')^2$$

$$\ln \varphi_2 + (1 - x)\varphi_1 + x\chi_1\varphi_1^2 = \ln \varphi_2' + (1 - x)\varphi_2' + x\chi_1\varphi_1'^2$$

$$\frac{\ln \varphi_2'}{\ln \varphi_2} = x \left[ 2\chi_1(\varphi_1 - \varphi_1') - \ln \frac{\varphi_1}{\varphi_1'} \right]$$

假设  $\chi_1$  与聚合物分子量和浓度无关，则定义两相分配系数  $\sigma$

$$\sigma = 2\chi_1(\varphi_1 - \varphi_1') - \ln \frac{\varphi_1'}{\varphi_1}$$

则高分子在浓稀两相中的分配比例为：

分级的理论基础

$$\varphi_2' / \varphi_2 = e^{x\sigma}$$

$\chi$  越大（即分子量越大），聚合物在浓相中的比例越大。

$\sigma$  越大（即  $\chi_1$  越大，可以通过加入沉淀剂或降温来实现），浓、稀相比越大。

$$\chi_1 = \frac{Z\Delta\varepsilon_{12}}{KT}$$



高分子在稀相和浓相中的质量分数：

$$f = \frac{w_2}{w_2 + w_2'} = \frac{1}{1 + \text{Re}^{x\sigma}}$$

$$f' = \frac{w_2'}{w_2 + w_2'} = 1 - f = \frac{\text{Re}^{x\sigma}}{1 + \text{Re}^{x\sigma}}$$

$$\frac{f'}{f} = \text{Re}^{x\sigma}$$

分级的理论基础



### 三、分级实验方法

溶液浓度的选择: **0.01g/ml**

逐步降温法:

逐步沉淀法:

柱上溶解分级:

梯度淋洗法:

分子量由大到小逐步分级

分子量由小到大逐步分级

分子量由小到大逐步分级

## 四、数据处理

### ➤ 作图法（习惯法或中点法）

假定每一级分的分子量分布对称于其平均分子量，相邻两个级分的分子量分布没有重叠，因此第*i*个级分的累计质量分数

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

以  $I_i$  对  $M_i$  作图，并视为连续分布，就得积分质量分布曲线。再通过图解微分求出曲线各点的斜率，然后对  $M$  作图，就得微分质量分布曲线。

计算平均分子量用十点法，即在积分质量分布曲线上读取

$I = 5\%、15\%、25\%、...、95\%$  等十个点的  $M_i$  值，用下式计算：

$$\overline{M}_w = 0.1 \sum_{i=1}^{10} \overline{M}_i \quad \overline{M}_n = \frac{10}{\sum_{i=1}^{10} \frac{1}{M_i}}$$



董函数法:

假定实验数据复合董函数

$$I(M) = 1 - \exp(-yM^z)$$

有:

$$\lg \lg \frac{1}{1 - I(M)} = \lg \frac{y}{2.303} + z \lg M$$

作图从直线截距和斜率分别求出 $y$ 和 $z$ 两个参数

利用:  $W(M) = yz \exp(-yM^z) M^{z-1}$

以 $W(M)$ 对  $M$  作图得微分分布曲线, 再利用前述的董函数各式  
求出 $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$  和 $\overline{M}_z$ 。

# ★ 第五节 凝胶色谱法测分子量

## 一、基本原理

体积排除机理（体积排除色谱法）

淋出体积？

一定条件下，溶质的淋出体积与其分子量有关，分子量越大，其淋出体积越小。

多分散试样，试样按分子量从大到小的顺序分级

载体骨架体积

几种体积之分： $V_t = V_0 + V_i + V_g$

色谱柱总体积

载体的粒间体积

载体孔洞体积之和



高分子的体积很大，淋出体积为  $V_e = V_0$

高分子的体积很小，淋出体积为  $V_e = V_0 + V_i$

中等大小的高分子，淋出体积  $V_0 < V_e < V_0 + V_i$

$$V_e = V_0 + KV_i$$

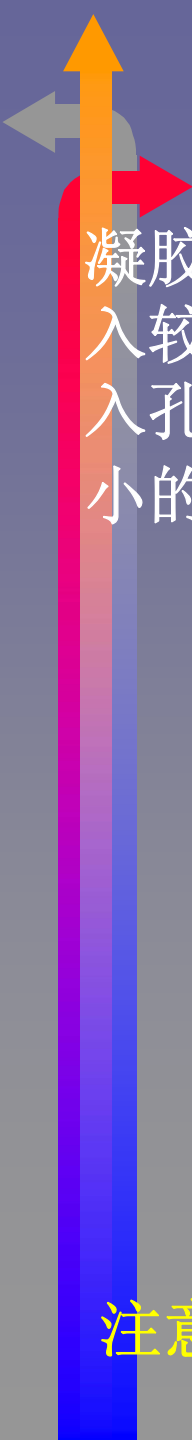
**K**为分配系数

特别大的分子: **K=0**

特别小的分子: **K=1**

中等分子 : **1>K>0**





总之，当试样随淋洗溶剂进入柱子后，溶质分子即向多孔性凝胶的内部孔洞扩散。**较小**的分子除了能进入大的孔外，还能进入较小的孔，而较大的分子只能进入较大的孔，甚至完全不能进入孔洞而先被淋洗出来。因而尺寸大的分子先被淋洗出来，尺寸小的分子较晚被淋洗出来，分子尺寸按**从大到小**的次序进行分离

各级分含量和分子量的测定

淋出液的浓度

直接法和间接法

间接法测级分分子量

分子量—淋出体积标定曲线

载体分离范围？

注意：标定曲线只对分子量在 $M_a$ 和 $M_b$ 之间的溶质适用。



## 二、仪器

(略)

## 三、载体和色谱柱

### 1、对载体的要求？

{ 分离范围越大越好！  
其它要求

### 2、色谱柱分离效率的表示：

❖ 单位柱长理论塔板数 $N$ ：

$$N = \frac{16}{L} \left( \frac{V_e}{\omega} \right)^2$$



❖ 由色谱峰半高宽  $\omega_{1/2}$  计算柱效

$$N = \frac{5.54}{L} \left( \frac{V_e}{\omega_{1/2}} \right)^2$$

❖ 等效理论塔板高度(HETP):

$$HETP = \frac{1}{N} = \frac{L}{16} \left( \frac{\omega}{V_e} \right)^2 = \frac{L}{5.54} \left( \frac{\omega_{1/2}}{V_e} \right)^2$$

### 3、色谱柱的分辨率

$$R = 2 \left( \frac{V_{e2} - V_{e1}}{\omega_1 + \omega_2} \right) / \lg \frac{M_1}{M_2}$$

是色谱柱的柱效和分离能力的综合量度



## 四、实验

### ➤ 溶剂的选择

溶解性好，能溶解多种聚合物

溶剂应与检测器匹配

溶剂与被测试样折光指数差值大

溶质和溶剂的特征吸收差别较大

溶剂沸点、溶点的要求

粘度小减少流动阻力

## 校准曲线

GPC得到的原始曲线是淋洗体积  $V_e$  与仪器响应值（常用示差折光检测器，其响应值为  $\Delta n$ ）的关系。 $\Delta n$  经归一化后得到质量分数：

$$w_i = \frac{\Delta n_i}{\sum \Delta n_i}$$

$V_e$  还必须转换成分子量才能称为分布曲线。根据分离机理

$$\lg M = A - BV_e$$

利用一组已知分子量的标样测得  $V_e$ ，以  $\lg M$  对  $V_e$  作图得校准曲线，直线的两头的拐弯是因为分子量太大的部分被完全排斥而分子量太小的部分完全“渗透”导致。

阴离子聚合PS为标样

## 普适校准曲线

不同高分子尽管分子量相同，但体积不一定相同，用一种高分子测得的校准曲线不能用于其它高分子。因而必须找到**分子量与体积**的关系

高分子**流体力学体积**  $[\eta] \cdot M$  相同，淋洗体积相同，以  $[\eta] \cdot M$  对  $V_e$  作的曲线就称为普适校准曲线。从一种聚合物的分子量可以利用下式计算另一种聚合物的分子量。

$$\left. \begin{aligned} [\eta]_1 \cdot M_1 &= [\eta]_2 \cdot M_2 \\ [\eta]_1 &= K_1 M_1^{\alpha_1} \\ [\eta]_2 &= K_2 M_2^{\alpha_2} \end{aligned} \right\} \longrightarrow \lg M_2 = \frac{1+\alpha_1}{1+\alpha_2} \lg M_1 + \frac{1}{1+\alpha_2} \lg \frac{K_1}{K_2}$$

## 平均分子量的计算

定义法：由于GPC的级分数很多（大于20），可以直接代入定义式计算，即：

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i H_i M_i}{\sum_i H_i} \quad \overline{M}_n = \left( \sum_i \frac{w_i}{M_i} \right)^{-1} = \frac{\sum_i H_i}{\sum_i \frac{H_i}{M_i}}$$

$H_i$  为检测器的响应值

适用于任何形状的GPC谱图

函数适应法（略）



## 思考题:

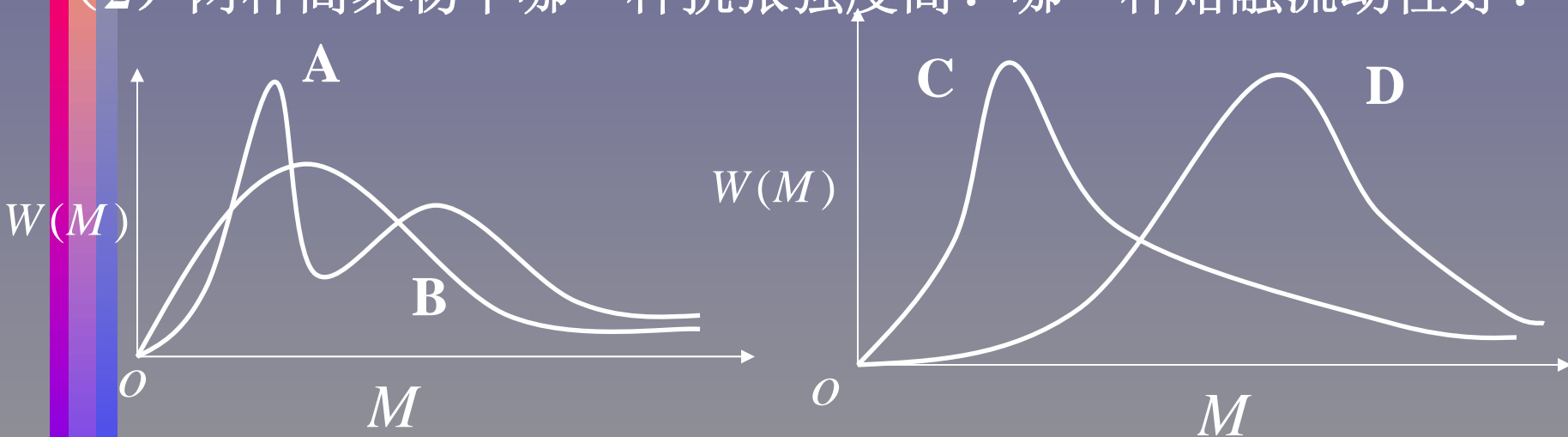
1. 试从以下角度思考相对分子质量对聚合物性能的影响：  
(柔顺性、机械性能、粘度、熔点、溶解速率、结晶速率、 $T_g$ 和 $T_f$ )
2. 由相同单位合成的支化高分子与线形高分子具有相同的相对分子质量时，试比较在同样溶剂中支化高分子与线形高分子特性粘数的大小，并解释原因。
3. 如果分子以如下形状表示，特性粘数与高分子的相对分子质量是什么关系：  
(1) 一个紧密球； (2) 在  $\theta$  溶剂中的自由穿透无轨线团；  
(3) 在  $\theta$  溶剂中的不透性线团



4、现有两种  $\overline{M}_w$  相同,  $\overline{M}_n$  和  $\overline{M}_z$  也彼此相同的聚合物样品, 寄至测试中心测定分子量分布, 因工作上的疏忽, 寄回的是两张没有注明样品标号的GPC质量微分分布曲线, 如图所示。

(1) 请分析说明上述两种样品符合哪一张谱图?

(2) 两种高聚物中哪一种抗张强度高? 哪一种熔融流动性好?



5、简述高聚物的相对分子质量和相对分子质量分布对物理机械性能和加工成型的影响。