

第4章 分子量与分子量分布

Molecular Weight Molecular Weight Distribution

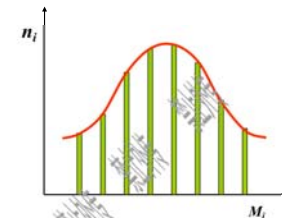
聚合物分子量的特点

- 分子量、分子量分布是高分子材料最基本的结构参数之一
- 通过分子量、分子量分布可研究机理（聚合反应、老化裂解、结构与性能）。
- 高分子材料的许多性能与分子量、分子量分布有关：优良性能（抗张、冲击、高弹性）是分子量大带来的，但分子量太大则影响加工性能（流变性能、溶液性能、加工性能）。
- 所以既要考虑使用性能，又要考虑加工性能，我们必须对分子量、分子量分布予以控制。

聚合物分子量的统计意义

- 聚合物分子量比低分子大几个数量级，一般在 $10^3 \sim 10^7$ 之间；
- 除了有限的几种蛋白质高分子外，聚合物分子量是不均一的，具有**多分散性**；
- 聚合物的分子量描述需给出**分子量的统计平均值**和**分子量分布**。

高聚物分子量的多分散 Polydispersity



4.1 聚合物分子量的统计意义

- 数均分子量
Number average molecular weight
- 重均分子量
Weight average molecular weight
- Z均分子量
z-average molecular weight
- 粘均分子量
Viscosity-average molecular weight

4.1 聚合物分子量的统计意义

假设聚合物试样的总质量为 m ，总物质的量为 n ，不同分子量分子的种类用 i 表示。第 i 种分子的分子量为 M_i ，物质的量为 n_i ，质量为 m_i ，在整个试样中所占的摩尔分数为 x_i ，质量分数为 w_i ，则有：

$$\begin{aligned} \sum n_i &= n, & \sum m_i &= m \\ \frac{n_i}{n} &= x_i, & \frac{m_i}{m} &= w_i \\ \sum x_i &= 1, & \sum w_i &= 1 \end{aligned}$$

4.1.2 统计平均分子量

1、**数均分子量**：按数量的统计平均分子量

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i M_i$$

2、**重均分子量**：按重量的统计平均分子量
 $m_i = n_i M_i$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i} = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i$$

4.1.2 统计平均分子量

3、**Z均分子量**：按Z量的统计平均分子量

$$Z_i = m_i M_i$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} Z_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} Z_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}$$

4.1.2 统计平均分子量

迈耶霍夫平均分子量统一表达式:

$$N=0, \quad \bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \bar{M}_n, \quad \bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^{N+1}}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^N}$$

$$N=1, \quad \bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} = \bar{M}_w$$

$$N=2, \quad \bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2} = \bar{M}_z$$

4.1.2 统计平均分子量

4、粘均分子量: 用稀溶液粘度法测得的平均分子量

$$\bar{M}_\eta = \left[\sum w_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha}$$

α 为Mark-Houwink方程中的参数,

当 $\alpha=1$ 时, $\bar{M}_\eta = \bar{M}_w$

当 $\alpha=-1$ 时, $\bar{M}_\eta = \bar{M}_n$

通常的数值在0.5~1.0之间, 因此

$$\bar{M}_w > \bar{M}_\eta > \bar{M}_n$$

4.1.2 统计平均分子量

(1) 数均分子量 $\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum x_i M_i$

(2) 重均分子量 $\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \sum w_i M_i$

(3) Z均分子量 $\bar{M}_z = \frac{\sum z_i M_i}{\sum z_i} = \frac{\sum m_i M_i^2}{\sum m_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$

(4) 粘均分子量 $\bar{M}_\eta = \left[\sum w_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha}$

各种分子量的关系 $\bar{M}_z \geq \bar{M}_w \geq \bar{M}_\eta \geq \bar{M}_n$

Example1:

n_i	10	10	10
$M_i (\times 10^4)$	30	20	10

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{10 \times 30 + 10 \times 20 + 10 \times 10}{10 + 10 + 10} \times 10^4 = 20 \times 10^4$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{10 \times 30^2 + 10 \times 20^2 + 10 \times 10^2}{10 \times 30 + 10 \times 20 + 10 \times 10} \times 10^4 = 23.3 \times 10^4$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{10 \times 30^3 + 10 \times 20^3 + 10 \times 10^3}{10 \times 30^2 + 10 \times 20^2 + 10 \times 10^2} \times 10^4 = 25.7 \times 10^4$$

实例1 已知各级分的数量 (分子数或摩尔数)

例设: 一种高聚物有300个大分子, 其中100个的分子量为 10^4 , 100个的分子量为 10^5 , 100个的分子量为 10^6 , 计算各种平均分子量如下:

$$\bar{M}_n = \frac{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6}{100 + 100 + 100} = 3.7 \times 10^5$$

$$\bar{M}_w = \frac{100 \times (10^4)^2 + 100 \times (10^5)^2 + 100 \times (10^6)^2}{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6} = 9.1 \times 10^5$$

$$\bar{M}_z = \frac{100 \times (10^4)^3 + 100 \times (10^5)^3 + 100 \times (10^6)^3}{100 \times (10^4)^2 + 100 \times (10^5)^2 + 100 \times (10^6)^2} = 9.9 \times 10^5$$

$$\bar{M}_\eta = \left[\frac{100 \times (10^4)^{0.5+1} + 100 \times (10^5)^{0.5+1} + 100 \times (10^6)^{0.5+1}}{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6} \right]^{1/0.5} = 8.7 \times 10^5$$

实例2 已知各级分的重量 (质量)

一个聚合物样品由分子量为1万、3万和10万三种单分散组分组成, 每种组分的质量相等。求数均分子量和重均分子量。

解: $\because W_i = N_i \cdot M_i$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \sum w_i M_i$$

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots + N_n M_n}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum w_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}}$$

$$\bar{M}_n = 2. \times 10^4 \text{ g/mol (Da, 道尔顿)}$$

$$\bar{M}_w = 4.7 \times 10^4 \text{ g/mol (Da, 道尔顿)}$$

4.1.3 分子量分布宽度

□ 分布宽度指数 (Polydispersity index): 是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。

$$\sigma_n^2 = \frac{[\sum (M - \bar{M}_n)^2]_n}{\sum n_i} = \bar{M}_n \bar{M}_w - \bar{M}_n^2 = \bar{M}_n^2 (\bar{M}_w / \bar{M}_n - 1)$$

$$\sigma_w^2 = \frac{[\sum (M - \bar{M}_w)^2]_w}{\sum w_i} = \bar{M}_w^2 - \bar{M}_w^2 = \bar{M}_w^2 (\bar{M}_z / \bar{M}_w - 1)$$

试样是均一的, 则 $\sigma_n^2 = 0, \bar{M}_w = \bar{M}_n$;

试样是不均一的, 则 $\sigma_n^2 > 0$; 并且不均一程度越大, 则数值 σ_n^2 越大。

4.1.3 分子量分布宽度

□ 多分散性系数 Polydispersity coefficient (α): 描述聚合物试样相对分子量的多分散程度。

$$\alpha = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (\text{或 } \alpha = \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w})$$

α 越大, 说明分子量越分散

$\alpha = 1$, 说明分子量呈单分散 (一样大)

($\alpha = 1.03 \sim 1.05$ 近似为单分散)

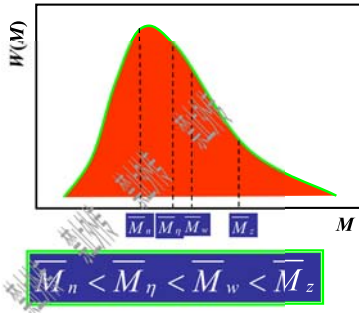
□ 缩聚产物 $\alpha = 2$ 左右

□ 自由基产物 $\alpha = 3 \sim 5$

□ 有支化 $\alpha = 2.5 \sim 3.0$ (PE)

4.1.3 分子量分布宽度

对于多分散试样



4.1.3 分子量分布宽度

分子量分布的连续函数表示

$$\int_0^{\infty} n(M) dM = n \quad n(M) \text{ 为聚合物分子量按物质的量的分布函数}$$

$$\int_0^{\infty} m(M) dM = m \quad m(M) \text{ 为聚合物分子量按质量的分布函数}$$

$$\int_0^{\infty} x(M) dM = 1 \quad x(M) \text{ 为聚合物分子量按摩尔分数的分布函数, 或称归一化数量分布函数。}$$

$$\int_0^{\infty} w(M) dM = 1 \quad w(M) \text{ 为聚合物分子量按质量分数的分布函数, 或称归一化质量分布函数。}$$

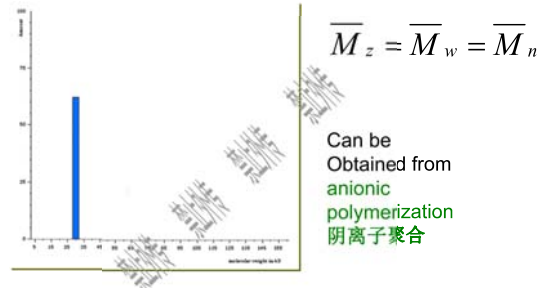
4.1.4 分子量与分子量分布对性能的影响

高聚物性质与分子量及其分布的关系

- 拉伸强度和冲击强度 (Tensile and impact strength)
 - 与样品中低分子量部分有较大关系
- 溶液粘度和熔体的低切流动性能 (Solution viscosity and low shear melt flow)
 - 与样品中中分子量部分有较大关系
- 熔体强度与弹性
 - 与样品中高分子量部分有较大关系

4.1.3 分子量分布宽度

Monodispersity 单分散



4.1.4 分子量与分子量分布对性能的影响

- 聚合物的分子量和分子量分布对使用性能, 加工性能有很大影响。如机械强度、韧性以及成型加工过程。
- 分子量太低, 材料的机械强度和韧性都很差, 没有应用价值。分子量太高, 熔体粘度增加, 给加工成型造成困难。所以聚合物的分子量在一定的范围内才比较合适。
- 聚合物的分子量和分子量分布又作为加工过程中各种工艺条件选择的依据, 如加工温度、成型压力等

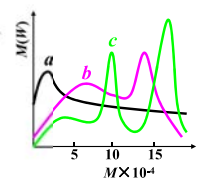
4.1.4 分子量与分子量分布对性能的影响

聚丙烯腈试样的纺丝性能
(三种 M_w 相同的试样)

样品a: 可纺性很差;

样品b: 有所改善;

样品c: 由于分子量15~20万的大分子所占的比例较大, 可纺性很好。



4.2 聚合物分子量的测定

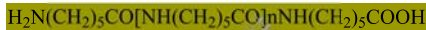
- 化学方法 Chemical method
 - 端基分析法
- 热力学方法 Thermodynamics method
 - 沸点升高, 冰点降低, 蒸气压下降, 渗透压法
- 光学方法 Optical method
 - 光散射法
- 动力学方法 Dynamic method
 - 粘度法, 超速离心沉淀及扩散法
- 其它方法 Other method
 - 电子显微镜, 凝胶渗透色谱法

类型	方法	适用范围	分子量意义	类型
化学法	端基分析法	3×10^4 以下	数均 \bar{M}_n	等价
热力学法	冰点降低法	5×10^5 以下	数均 \bar{M}_n	绝对
	沸点升高法	3×10^4 以下	数均 \bar{M}_n	绝对
	气相渗透法	3×10^4 以下	数均 \bar{M}_n	绝对
	膜渗透法	$2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	数均 \bar{M}_n	绝对
光学法	光散射法	$1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$	重均 \bar{M}_w	绝对
动力学法	超速离心沉降平衡法	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	\bar{M}_w, \bar{M}_z	相对
	粘度法	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	粘均 \bar{M}_v	相对
色谱法	凝胶渗透色谱法 (GPC)	$1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$	各种平均	相对

4.2.1 端基分析法

原理：线型聚合物的化学结构明确，而且分子链端带有可供定量化学分析的基团，则测定链端基团的数目，就可确定已知重量样品中的大分子链数目。

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：

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N} \quad \text{或} \quad \frac{\text{试样所含被测的端基摩尔当量数}}{\text{每个分子链所含被测定的基团数}} = \frac{N_t}{x}$$

W——试样的质量； N——聚合物的物质的量

4.2.2 沸点升高和冰点下降

原理：在溶剂中加入不挥发性溶质后，溶液的蒸汽压下降，导致溶液的沸点高于纯溶剂，冰点低于纯溶剂，这些性质的改变值都正比于溶液中溶质分子的数目。

$$\Delta T_b = K_b c/M$$

$$\Delta T_f = K_f c/M$$

式中：

ΔT_b ——沸点的升高值

ΔT_f ——冰点的降低值；

c——溶液的质量分数(常以每千克溶剂中含溶质的克数来表示)；

M——溶质的相对摩尔质量；

K_b 、 K_f ——溶剂的沸点升高常数和冰点降低常数，是溶剂的特性常数。

4.2.1 端基分析法

□ 试样的相对摩尔质量越大，单位重量聚合物所含的端基数就越小，测定的准确度就越差。可分析的分子量不可太大，否则误差太大，上限为 3×10^4 左右。

□ 对缩聚物的分子量分析应用广泛。

□ 对于多分散聚合物试样，用端基分析法测得的平均分子量是聚合物试样的数均分子量：

$$M = W/N = \sum W_i / \sum N_i = \sum N_i M_i / \sum N_i = \bar{M}_n$$

4.2.2 沸点升高和冰点下降

□ 对于小分子的稀溶液，可直接计算溶质的分子量。但高分子溶液的热力学性质和理想溶液偏差很大，所以需要在各种浓度下测定 ΔT_b 和 ΔT_f ，然后以 $\Delta T/c$ 对c作图，并外推至c=0，从无限稀释的情况下的 $\Delta T/c$ 值计算聚合物的分子量，即：

$$\left(\frac{\Delta T}{c}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{K}{M}$$

□ 用沸点升高法或冰点降低法测定的是聚合物的数均分子量。

4.2.3 渗透压法

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[\frac{1}{M} + A_2 c \right]$$

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

□ 由于渗透压法测得的实验数据均涉及到分子的数目，故测得的分子量为数均分子量。

□ 渗透计主要有：Zimm-Meyerson型渗透计，Knauer型渗透计。

□ 半透膜的选择

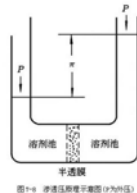


图1-9 渗透压测定示意图(以水为溶剂)

4.2.3 渗透压法

该方法特点：

适用分子量范围较广 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$

□ 是绝对方法，得到的是数均分子量

□ 可以得到 A_2 和 Z_1

□ A_2 的物理意义：表明高分子溶液与理想溶液的偏离程度。它与 Z_1 一样来表征高分子链段之间以及链段与溶剂分子间的相互作用。

$$A_2 = \frac{1 - \lambda_1}{2 \bar{V}_1 \rho_1^2}$$

4.2.4 粘度法

相对粘度 $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ 溶液的粘度
纯溶剂的粘度

增比粘度 $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{c} = \eta_r - 1$

比浓粘度与比浓对数粘度 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 与 $\frac{\ln \eta_r}{c}$

特性粘数 $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$

4.2.4 粘度法

(1) 特性粘数与分子量的关系

Mark-Houwink方程：
$$[\eta] = K \bar{M}^\alpha$$

K值：粘度常数，在一定的分子量范围内可视为常数，随温度增加而略有下降；

α 值：反映高分子在溶液中的形态，它取决于温度、高分子和溶剂的性质。 α 值一般为0.5~1.0。

(1)线型柔性链大分子在良溶剂中时，线团松懈， α 接近在0.8~1.0；在 θ 溶剂中，高分子线团紧缩， α 为0.5；如溶剂溶解能力较弱， α 值逐渐减小。(2)硬棒状的刚性高分子链， $1 < \alpha \leq 2$

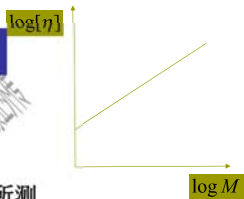
4.2.4 粘度法

对于一定的高分子-溶剂体系，在一定温度和分子量范围内， K 和 a 值为常数

$$\lg [\eta] = \lg K + a \lg M$$

斜率为 a

截距为 $\lg K \rightarrow K$



- 对于多分散的试样，粘度法所得的分子量也是一种统计平均值。称为粘均分子量，用 M_η 表示。 $M_\eta = \left[\sum w_i M_i^\alpha \right]^{1/\alpha}$

4.2.4 粘度法

特性粘度的测定

在测定高分子的特性粘度时，以毛细管粘度计最为方便。

常用的毛细管粘度计有两种：奥氏粘度计和乌氏粘度计。

假定液体流动时没有湍流发生，将牛顿粘性流动定律应用于液体在毛细管中的流动，得到Poiseuille定律：

经动能校正：

$$\eta = \frac{\pi PR^4 t}{8lV}$$

$$\eta = \frac{\pi ghR^4 \rho t}{8lV} - m$$

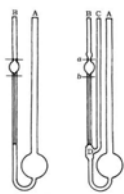


图 7-18 毛细管粘度计

式中： ρ ——液体的密度；
 h ——毛细管液柱高；
 m ——与仪器的几何形状有关的常数，其值接近于4。

$$\frac{\eta}{\rho} = At - \frac{B}{t}$$

特性粘数 $[\eta]$ 的确定：

增比粘度同浓度之间具有如下经验关系：

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

解得：

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

当 $k[\eta]c \ll 1$ 时，对右端分母做级数展开，略去高次项：

$$(1 - k[\eta]\eta_{sp})^{-1} \approx 1 + k[\eta]\eta_{sp}$$

得到： $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c$ (Huggins方程)

令： $\beta = \frac{1}{2} - k$ ，当 $k = \frac{1}{2}$

，或三次项及其以后各项可忽略时有：

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

测定一系列不同浓度的溶液及纯

溶剂的流出时间，可计算出—系列对应于不同浓度的

和 η_r ，以 $\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)$ 和 $\left(\frac{\ln \eta_r}{c}\right)$ 分别对 c 做图，在纵坐标有一共同截距，其数值即为特性粘数 $[\eta]$ 。

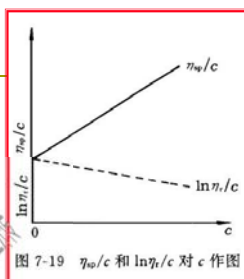


图 7-19 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 对 c 作图

4.2.4 粘度法

特性粘度的测定

粘度测定原理：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

t 溶液流出时间

t_0 纯溶剂流出时间

通常用的测定液体粘度的方法主要有三类

毛细管粘度计—测液体在毛细管里的流动速度

落球式粘度计—圆球在液体中落下的速度

旋转式粘度计—液体在同轴圆柱间对转动的阻碍

4.2.4 粘度法

- 测定纯溶剂的流出时间 t_0 和各种浓度的溶液的流出时间 t ，

- 求出各种浓度的 η_r 、 η_{sp} 、 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 之值，

- 以 η_{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。

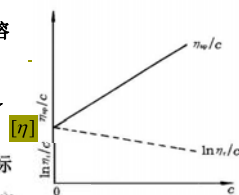


图 7-19 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 对 c 作图

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

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

- 分别外推至 $c=0$ 处，其截距就是特性粘度 $[\eta]$ 。

用粘度法得到的是粘均分子量
该方法的优点：设备简单，操作便利，测定和数据处理周期短，又有相当好的实验精确度。

若 $\eta_{sp} < 1$ ，有如下展开：

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

将 $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]\eta_{sp}$ 代入上式，消去 η_{sp} 得：

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

Light scattering of polymer solution

高分子溶液的光散射

- 散射光的强度及其与散射角和溶液浓度的依赖性
与溶质的分子量、形状、尺寸有关

- 溶液浓度

✓大：有外干涉

✓小：无外干涉

- 粒子大小

✓大 ($> \lambda/20$)：有内干涉

✓小 ($<< \lambda/20$)：无内干涉

Light scattering of small particle, dilute solution

小粒子、稀溶液的光散射

根据光的电磁波理论和涨落理论，若入射光是垂直偏振光，可导出每单位体积溶液中溶质的散射光强

溶剂的折光率 n ，溶液的折光率增量 $\frac{\partial n}{\partial c}$ ，溶液浓度 c ，散射角 θ

$$I = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 r^2} n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \frac{kTcI_0}{\partial \pi / \partial c} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta}$$

入射光在真空中的波长 λ ，散射点至检测器的距离 r ，溶液渗透压对浓度的偏导 $\frac{\partial \pi}{\partial c}$

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[\frac{1}{M} + A_2c + \dots \right]$$

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = RT \left[\frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \right]$$

$$I = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 r^2} n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \frac{cI_0}{M + 2A_2c} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta}$$

Rayleigh因子 $R_\theta = r^2 \frac{I}{I_0} = \frac{4\pi^2}{\lambda^4} n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \frac{c}{M + 2A_2c} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta}$

光学常数与溶液浓度、散射角、溶质分子量无关

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

光学常数与溶液浓度、散射角、溶质分子量无关

$$R_\theta = \frac{Kc}{M + 2A_2c} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta}$$

Rayleigh因子

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

作 $\frac{Kc}{2R_{90}} - c$ 图，可求得 M, A_2

光散射法测定的是 M_w

$$(R_{90})_{c \rightarrow 0} = \sum_i Kc_i M_i = Kc \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i}$$

$$= Kc \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = Kc \bar{M}_w$$

Light scattering of large particle, dilute solution

大粒子、稀溶液的光散射

有内干涉时

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

$$P(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2 d^2}{3\lambda^2} R_g^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

散射因子 $P(\theta)$ ，均方旋转半径 R_g

对高斯链 (无规线团)

$$R_g^2 = \frac{1}{6} \bar{h}^2$$

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

测定不同浓度稀溶液在不同散射角的Rayleigh因子，将实验点外推至 $\theta \rightarrow 0, c \rightarrow 0$ ，即可求得 M_w, A_2, R_g 。

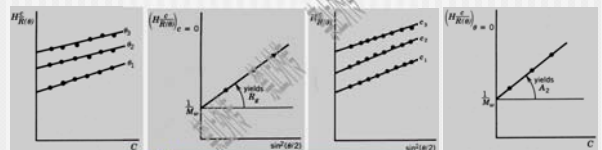
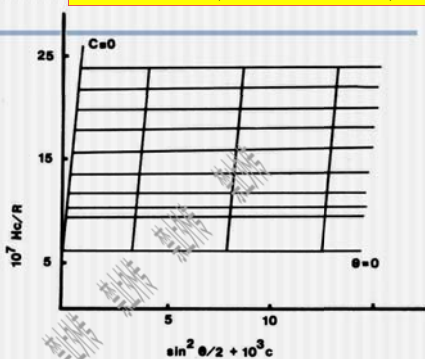


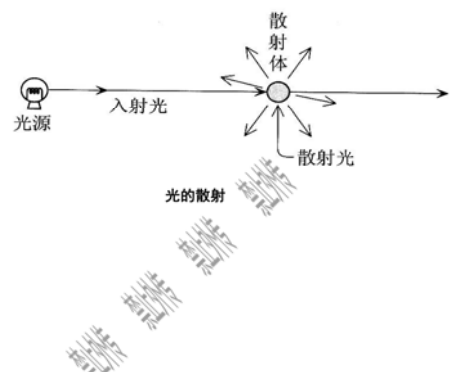
Illustration of a light-scattering calculation

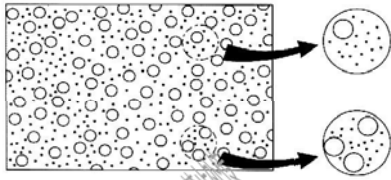
Zimm plot

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



2-5 光散射法





浓度涨落引起的局部不均匀性

高分子溶液的散射光强度远比溶剂的散射光强度大的多。散射光强度与溶剂浓度有关，与溶质相对分子质量有关。

➤ 对于高分子溶液，利用瑞利 (Rayleigh) 公式并考虑到浓度的影响，其光散射的基本公式为：

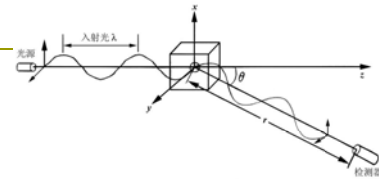
$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left[1 + \frac{8\pi^2}{9} \frac{\bar{h}^2}{\lambda'^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right] + 2A_2c$$

式中： θ —— 散射角，为入射光与散射光之间的夹角
 R_θ —— 瑞利比，定义为 $\frac{r^2 I(\theta)}{I_0}$

其中 r 为检测点到散射体的距离， I_0 为入射光强度， $I(\theta)$ 为散射光强度；

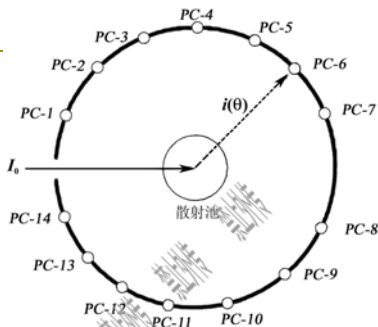
c —— 溶液的浓度 M —— 分子量
 \bar{h}^2 —— 均方末端距 λ' —— 空气中光的波长
 A_2 —— 第二维利系数 K —— 常数

由于右式包含两个变量，即 c 和 θ ，只有当 c 和 θ 都等于零时才能求出分子量，同时还可从斜率求得均方末端距和 A_2 。

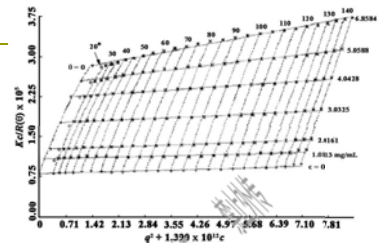


$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda'^2} \bar{h}^2 R_g^2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + \dots \right] + 2A_2c$$

无规线团构象高分子的光散射公式



14角度同时测定



Zimm作图法的例子

SBS in CH

熊晓鹏, 高分子学报, 2011, (1): 76-80

光散射法

- 光散射法是绝对方法，分子量测定范围是1万~1000万。光散射法测得的是重均分子量。
- 近代发展起来的激光小角光散射仪已经可以做到无须对角度和浓度外推。由于激光的准直性好，可以在非常小的角度上测定，从而无须对角度外推，因此也称为小角激光光散射 (small angle laser light scattering, SALLS)；另一方面由于激光的高强度，可以用很稀的溶液测定，从而无须对浓度外推。使光散射的测定成为快速且精度很高的方法。

上光散射法通过测定高分子的平均散射光光强得到重均分子量

、回转半径 R_g 以及第二维利系数 A_2 ，是将溶液中的高分子看作静止不动、各向同性，并且该法的散射光与入射光频率相同，因此这种散射称为弹性散射，也叫静态光散射 (static light scattering, SLS)。

其实，高分子粒子一直在以一定的速度做布朗运动，使各个方向的散射光在一定距离相互干涉或叠加，导致散射光光强或频率变化，称为多普勒位移 (Doppler shift)，并且位移大小与散射粒子运动速度相关。位移频率 $\Delta\omega$ 约 $10^5 \sim 10^7$ Hz，比入射光频率 ω_0 (约 $10^{14} \sim 10^{15}$ Hz) 小得多，所以称这种散射为准弹性散射。准弹性散射反映了分子的运动情况，因此也叫动态光散射 (dynamic light scattering, DLS)。

二者**相同点**在于：它们都是入射光照射粒子并诱导粒子或高分子的电子成为振荡偶极子、产生强迫振动作为二次光源发出散射光。

二者**区别**在于：静态光散射检测各个角度下粒子或高分子的时间平均散射光强，并通过Zimm图或其他数据处理方法得到 $\langle R_g^2 \rangle$ 和 A_2 等参数；而动态光散射测得的信号为瞬时散射光强，即散射光强随着时间的涨落，因此得到粒子弛豫快慢的信息，利用快速光子相关仪检测散射光频率增宽，可在一定的条件下得到粒子或高分子的扩散系数及其分布、流体力学半径及其分布等数据。

57

4.3 聚合物分子量分布的测定方法

- 利用聚合物**溶解度的分子量依赖性**，将试样分成分子量不同的级分，从而得到试样的分子量分布，如**沉淀分级**、**溶解分级**
- 利用聚合物在**溶液中的分子运动性质**，得到分子量分布，如**超速离心沉降速度法**
- 利用**高分子尺寸的不同**，得到分子量分布，如**凝胶渗透色谱法**、**电子显微镜法**

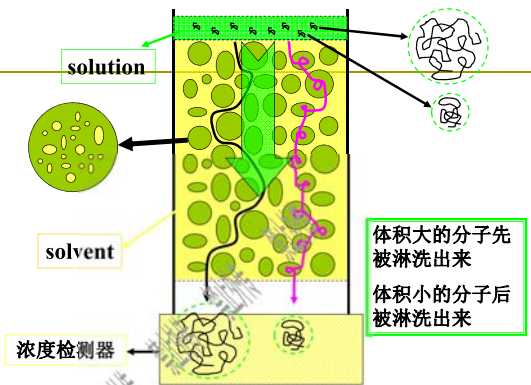
凝胶渗透色谱(GPC)

Gel Permeation Chromatography

- 一种新型的液体色谱，1964年，J. C. Moore首先研究成功。
- 不仅可用于小分子物质的分离与鉴定，而且可作为用来分析化学性质相同但分子体积不同的高分子同系物。
- 可以快速、自动测定高聚物的平均分子量及分子量分布。现阶段，已经成为最为重要的测定聚合物的分子量与分子量分布的方法。

凝胶渗透色谱(GPC)

Gel Permeation Chromatography



凝胶渗透色谱(GPC)

(1) 测定原理

- 淋出体积：自试样进入色谱柱到淋洗出来，所接收到的淋出液的体积，称为该试样的淋出体积 V_e 。
- 当仪器与实验条件确定后，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。**

分子量越小，分子的体积越小，在流动过程中，不仅会从载体间较大空隙通过，还会从载体内部的小孔通过，经过的路程长；而体积大的大分子量的分子只能从载体间的空隙通过，经过的路程短，所以最大的分子会最先被淋洗出来。

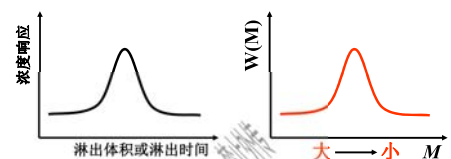
凝胶渗透色谱(GPC)

(2) 体积排除机理

- 溶质分子的体积越小，其淋出体积越大。这种解释不考虑溶质与载体间的吸附效应以及溶质在流动相和固定相中的分配效应，其淋出体积仅仅由溶质分子的尺寸和载体的孔径尺寸决定，分离完全是由于体积排除效应所致，所以GPC又被称为**体积排除色谱**(SEC, Size Exclusion Chromatography)

凝胶渗透色谱(GPC)

(3) GPC曲线



淋出体积代表了分子量的大小— M ；

浓度响应代表了含量— $W(M)$

GPC曲线就是聚合物的分子量分布曲线

凝胶渗透色谱(GPC)

凝胶渗透色谱图和校正曲线

所谓校正曲线就是用一组已知分子量的单分散标准样品，在相同测试条件下作一系列GPC色谱图(图8-40)，以它们的峰值位置的淋出体积 V_e 对 $\ln M_e$ 作图得到的曲线。

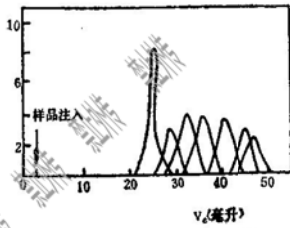


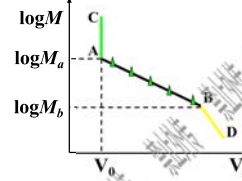
图 8-40 标准试样的 GPC 色谱图

凝胶渗透色谱(GPC)

分子量-淋出体积标定曲线

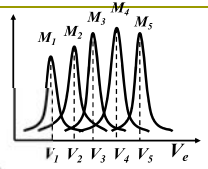
一般而言，分子量与淋出体积间具有如下关系：

$$\log M = A - BV_e$$



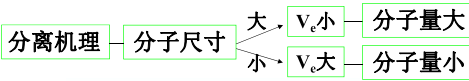
当分子量大于 M_a 时，曲线如何？
当分子量小于 M_b 时，曲线如何？

色谱柱的分离范围：
 $M_b \sim M_a$
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。



凝胶渗透色谱(GPC)

(4) 普适校正曲线



不同的高分子，分子量相同，其分子尺寸是否一定相同？



GPC实验确定分子量及其分布时，必须采用结构相同的、已知分子量的、单分散的试样作为标样，从而得到其校正曲线。

能否用一种标样得到的校正曲线来确定所有聚合物试样的分子量？

凝胶渗透色谱(GPC)

普适校正曲线

- 根据GPC的分离机理，将校正曲线的纵坐标换成与分子尺寸有关的参数，即可获得适合于各种高聚物的普适校正曲线。
- 由弗洛利的特性粘数理论知道， $[\eta]M$ 即为溶液中高分子的流体力学体积。
- 以 $\lg [\eta]M$ 对 V_e 作图，对不同的聚合物试样所得的校正曲线是重合的，称为普适校正曲线。

凝胶渗透色谱(GPC)

普适校正曲线

Flory's theory

$$[\eta] \propto \frac{(h^2)^{3/2}}{M}$$

$$[\eta] \propto \frac{V_e}{M_e} \rightarrow [\eta]M \propto V_e$$

$$\ln M[\eta] = A - BV_e$$

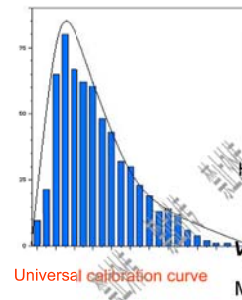
$$V_h \propto [\eta]M$$

$$\lg M_A = \frac{1+\alpha_B}{1+\alpha_A} \lg M_B + \frac{1}{1+\alpha_A} \lg \frac{K_B}{K_A}$$

凝胶渗透色谱(GPC)

实验数据的处理

用GPC法不仅可得到分子量分布，也可以从GPC色谱图得到试样的平均分子量和多分散系数。



Weight fraction
质量分数

$$w_i = \frac{H_i}{\sum H_i}$$

$$\overline{M_w} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum H_i M_i}{\sum H_i}$$

$$\overline{M_n} = \frac{\sum H_i}{\sum \left(\frac{H_i}{M_i}\right)}$$