

实验 十一

GPC测定聚合物分子量及 分子量分布

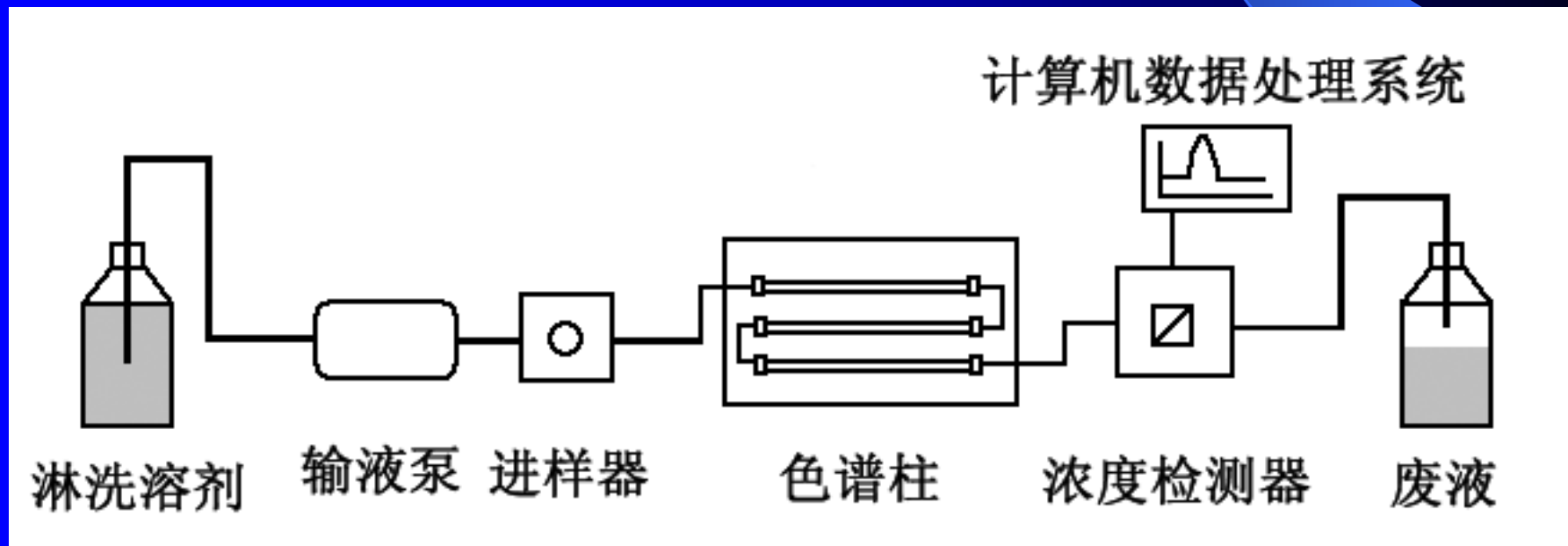
实验10 GPC测定聚合物分子量及分子量分布

一、基本原理

CPC是一种特殊的液相色谱，所用仪器实际上就是一台高效液相色谱（**HPLC**）仪，主要配置有输液泵、进样器、色谱柱、浓度检测器和计算机数据处理系统。

与**HPLC**最明显的差别在于二者所用色谱柱的种类（性质）不同：**HPLC**根据被分离物质中各种分子与色谱柱中的填料之间的亲和力不同而得到分离，GPC的分离则是体积排除机理起主要作用。

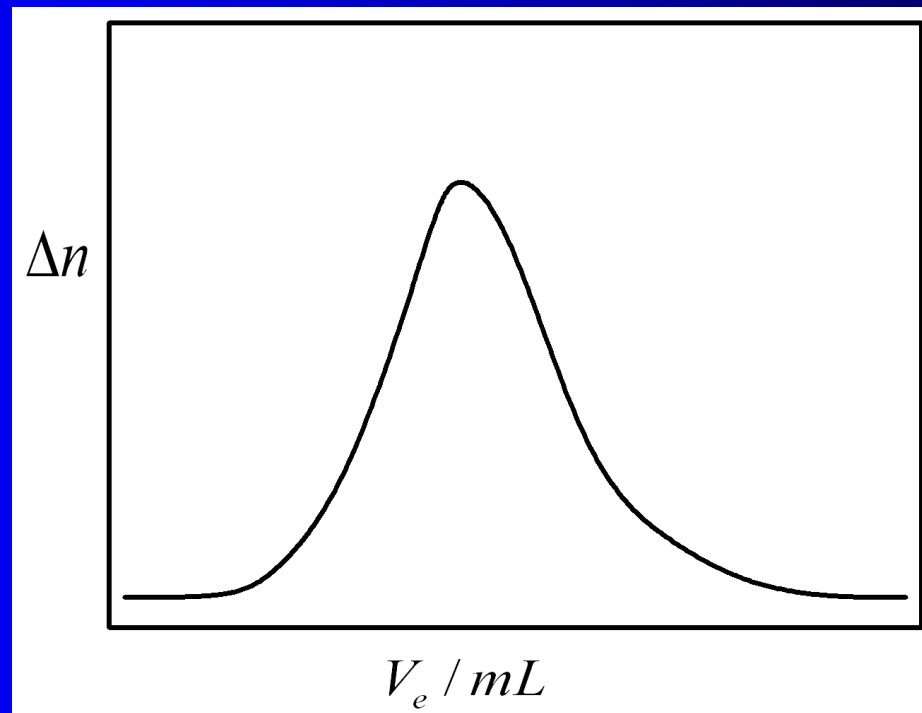
GPC色谱柱装填的是多孔性凝胶（如最常用的高度交联聚苯乙烯凝胶）或多孔微球（如多孔硅胶和多孔玻璃球），它们的孔径大小有一定的分布，并与待分离的聚合物分子尺寸可相比拟。**GPC**仪工作流程图如下所示。



当被分析的样品通过输液泵随着流动相以恒定的流量进入色谱柱后，体积比凝胶孔穴尺寸大的高分子不能渗透到凝胶孔穴中而受到排斥，只能从凝胶粒间流过，最先流出色谱柱，即其淋出体积（或时间）最小；中等体积的高分子可以渗透到凝胶的一些大孔中而不能进入小孔，比体积大的高分子流出色谱柱的时间稍后、淋出体积稍大；体积比凝胶孔穴尺寸小得多的高分子能全部渗透到凝胶孔穴中，最后流出色谱柱、淋出体积最大。

因此，聚合物的淋出体积与高分子的体积即分子量的大小有关，分子量越大，淋出体积越小。分离后的高分子按分子量从大到小被连续的淋洗出色谱柱并进入浓度检测器。

浓度检测器不断检测淋洗液中高分子级分的浓度。常用的浓度检测器为示差折光仪，其浓度响应是淋洗液的折光指数与纯溶剂（淋洗溶剂）的折光指数之差，由于在稀溶液范围内，与溶液浓度成正比，所以直接反映了淋洗液的浓度即各级分的含量，下图是典型的GPC谱图。



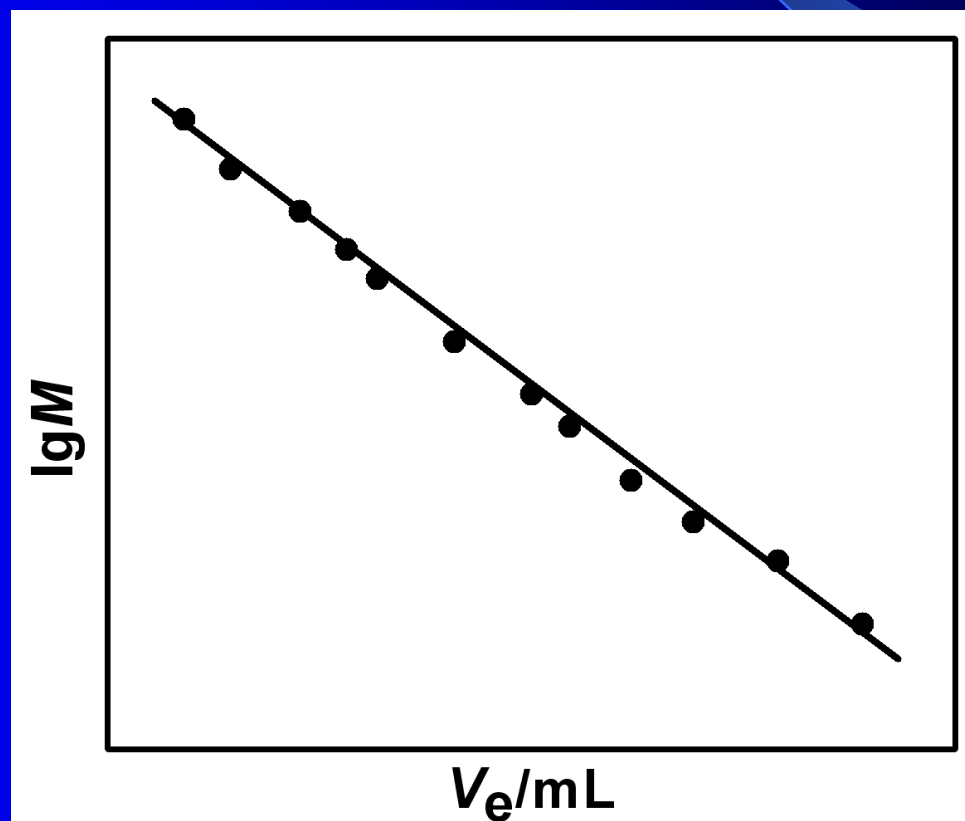
图中纵坐标相当于淋洗液的浓度，横坐标淋出体积 V_e 表征着高分子尺寸的大小。

如果把图中的横坐标 V_e 转换成分子量 M 就成了分子量分布曲线。为了将 V_e 转换成 M ，要借助GPC校正曲线。实验证明在多孔填料的渗透极限范围内 V_e 和 M 有如下关系：

$$\lg M = A - BV_e$$

式中 A 、 B 为与聚合物、溶剂、温度、填料及仪器有关的常数。

用一组已知分子量的单分散性聚合物标准试样，在与未知试样相同的测试条件下得到一系列GPC谱图，以它们的峰值位置的 V_e 对 $\lg M$ 作图，可得如图3-6的直线，即GPC校正曲线：



有了校正曲线，即可根据 V_e 读得相应的分子量。一种聚合物的GPC校正曲线不能用于另一种聚合物，因而用GPC测定某种聚合物的分子量时，需先用该种聚合物的标样测定校正曲线。但是除了聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等少数聚合物的标样以外，大多数的聚合物的标样不易获得，多数时候只能借用聚苯乙烯的校正曲线，因此测得的分子量 M 值有误差，只具有相对意义。

用GPC方法不但可以得到分子量分布，还可以根据GPC谱图求算平均分子量和多分散系数，特别是当今的GPC仪都配有数据处理系统，可与GPC谱图同时给出各种平均分子量和多分散系数，无须人工处理。

二、主要药品与仪器

THF（流动相）

1000 ml

聚合物样品（如PS）

10mg

样品瓶

注射器（1ml）

流动相脱气系统

样品过滤头



Waters-Breeze GPC 仪

三、实验步骤

(1) THF（流动相）的脱气

THF过滤、真空脱气后，加入到流动相瓶中。

(2) 样品配制

将10mg聚合物样品溶于1ml THF中，过滤后置于样品瓶中。

(3) 用进样器取20 μ l，从GPC仪的进样口注入。

(4) 在电脑数据系统的窗口上观察GPC曲线，处理数据。