

## 使用超高效聚合物色谱（APC）系统对低分子量聚合物进行快速高分辨率分析

Mia Summers和Michael O'Leary

沃特世公司（美国马萨诸塞州米尔福德）

### 应用优势

- 既能对聚合物进行快速表征又不会降低性能水平
- 与常规GPC分析相比，可提高对低分子量低聚物的分辨率
- 与常规GPC分析相比，可提高校准水平并由此对低分子量低聚物进行更准确的测定
- 可对聚合物进行快速监测，从而能提早发现产品开发过程中出现的变化

### 沃特世提供的解决方案

ACQUITY® 超高效聚合物色谱（APC™）系统

ACQUITY APC XT色谱柱

沃特世聚合物标准品

带有GPC选项的Empower® 3色谱数据软件

### 关键词

聚合物、SEC、GPC、APC、聚合物表征、低分子量聚合物、低聚物、环氧树脂

### 引言

凝胶渗透色谱（GPC）是一种广泛认可并行之有效的聚合物表征方法。然而，尽管使用此技术可获得大量信息，但这类分析本身仍存在缺陷。色谱柱通常填充苯乙烯-二乙烯基苯，同时需要进行适当老化并应在低背压下运行以确保其长期稳定。填充颗粒通常较大（ $\geq 5 \mu\text{m}$ ），分辨率一般会因此而受影响。填充较小颗粒（ $< 5 \mu\text{m}$ ）的色谱柱已投放市场，并能提高GPC分离速度，但分离速度会因色谱柱本身的最大工作压力偏低而受限。此外，常规GPC仪器的系统体积较大，这需要较大直径的色谱柱以减缓可能导致分辨率降低的系统峰展宽。沃特世ACQUITY超高效聚合物色谱（APC）系统与亚 $3 \mu\text{m}$ 杂化颗粒色谱柱相结合，可增强系统稳定性并能在更高压力下确保流速准确性。此外，APC系统的总体扩散度低，能显著提升分辨率，在分析低分子量低聚物时尤为明显。提高分离低分子量低聚物的分辨率并缩短运行时间能对聚合物工艺开发进行快速监测，提早检测出新的聚合物类型并从总体上加快聚合物新产品的上市进程。

这篇应用纪要将基于ACQUITY APC系统的分离与基于常规GPC的分离进行了比较。本文将会说明使用一种采用亚 $3 \mu\text{m}$ 杂化颗粒技术色谱柱的低扩散系统能加快分析速度，提高分辨率并有助于对低分子量低聚物进行校正。综合使用这些技术能够更稳定、更精确地测定低分子量聚合物样品的分子量参数。提早识别某种聚合物所出现的甚至比较细微的改变都能明显加快化学和生物材料应用中聚合物的开发速度。

## 实验

### Alliance® GPC系统条件

检测器: 2414 RI (示差折光检测器)  
 RI流通池: 35 °C  
 流动相: THF  
 流速: 1 mL/min  
 色谱柱: Styragel 4e, 2和0.5,  
 7.8 x 300 mm (3根串联)  
 柱温: 35 °C  
 样品稀释剂: THF  
 进样量: 20 µL

### ACQUITY APC系统条件

检测器: ACQUITY RI  
 (示差折光检测器)  
 RI流通池: 35 °C  
 流动相: THF  
 流速: 1 mL/min  
 色谱柱: ACQUITY APC XT 200 Å柱和  
 两根45 Å柱, 4.6 x 150 mm  
 (3根柱串联)  
 柱温: 35 °C  
 样品稀释剂: THF  
 进样量: 20 µL

## 数据管理

Empower 3色谱数据软件

## 样品

1 mg/mL的沃特世聚苯乙烯标准品 (100K、10K和1K)

环氧树脂 (2 mg/mL)

## 结果与讨论

为了使用SEC对聚合物进行适当表征, 重要的是要使用适当的标准品生成一条校准曲线以确定当前所用色谱柱的分离范围。使用常规GPC分析标准品和样品相当耗时, 运行时间可长达1小时 (或更长)。由于样品所产生的数据将与经校准的标准品进行比较以确定分子量, 因此标准品分析结果的准确度对获得关于聚合物样品的准确结果而言具有至关重要的作用。除了GPC本身的运行时间较长之外, 常规GPC系统的额外柱体积较大也会导致峰展宽, 从而降低分辨率并由此降低校准数据点的准确度。与常规GPC系统相比, ACQUITY APC系统的扩散度更低, 因此产生的峰展宽就更少, 并且窄分布标准品的色谱峰也明显更清晰, 如图1所示。此外, 低扩散性APC系统与支持更高流速和背压的稳定的亚3 µm APC色谱柱技术相结合也能提高对1K聚苯乙烯标准品的分辨率, 并使分析时间缩短至原来的1/5。

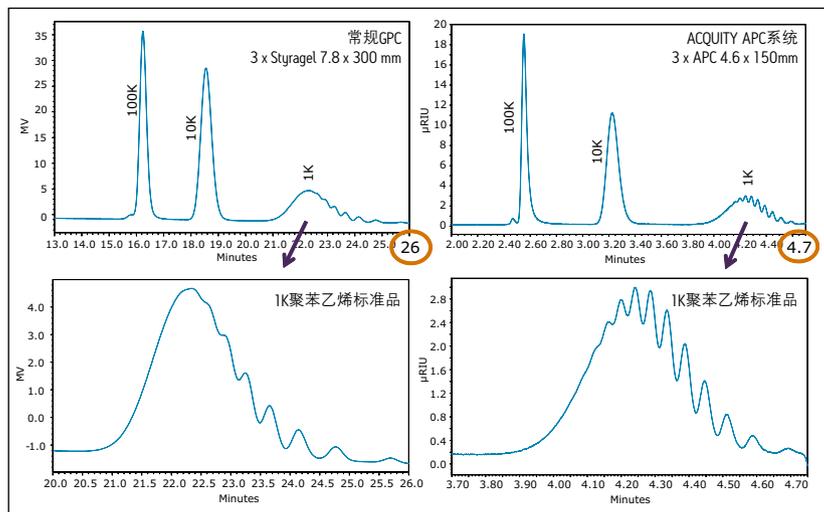


图1. 比较在常规GPC系统和ACQUITY APC系统中分析聚苯乙烯标准品 ( $M_p$ : 100K、10K和1K) 的运行时间和分辨率

使用APC系统所提高的分辨率为确定1K聚苯乙烯标准品分子量增添了更多可识别的色谱峰。如图2所示，通过使用标准品供应商提供的数值或根据外部方法得出的标准品测定值而确定的分子量信息，更多的数据点由此可被添加到校准曲线上，从而为根据这条曲线所计算出的样品结果增加了可信度。

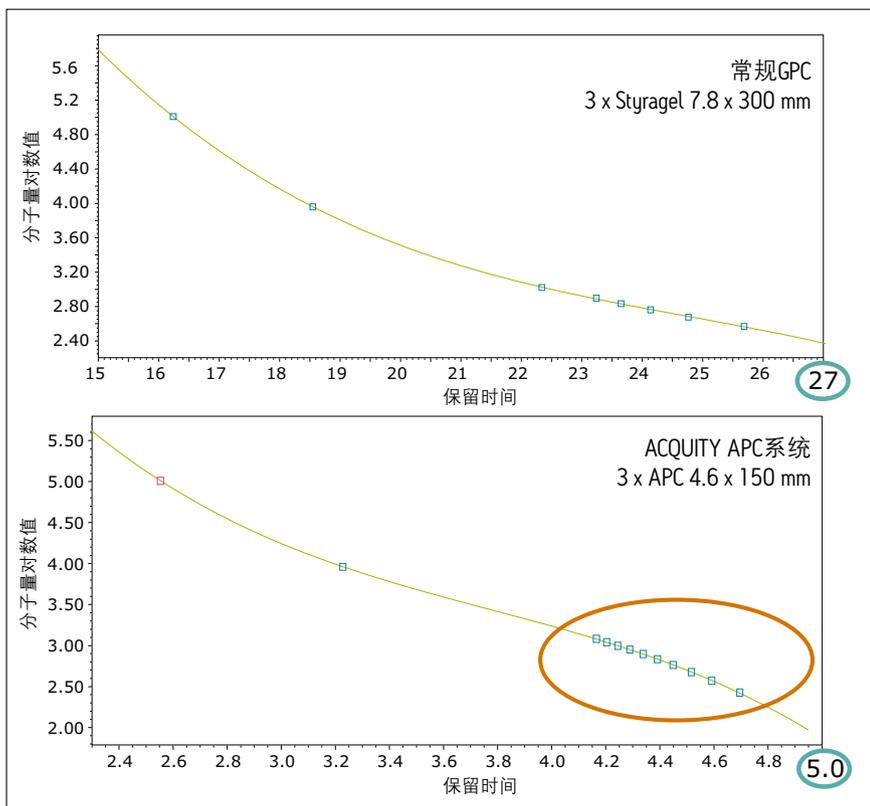


图2. 使用ACQUITY APC系统时，因对1K低分子量标准品的分辨率提高而在校准曲线上得出关于聚苯乙烯标准品（100K、10K和1K）的更多数据点

一般说来，需要运行一系列标准品以得出用来生成校准曲线的数据点。使用常规GPC时，平衡、配制并分析每种标准品可能需要数小时至数天的时间。因此，通常不进行校准并根据原有校准曲线确定分析结果。ACQUITY APC系统因其系统滞留体积低而使平衡速度明显加快，并且因在更高流速下使用更小的颗粒而使运行时间明显缩短。运行时间的缩短使得平衡和校准操作可在一小时内轻松完成。最后，得益于分辨率的提高，可能只需要配制并进样检测更少的标准品，就能获得一条可用来进行校准的稳定曲线。

分析样品时，校准操作的稳定性提高使得对低分子量低聚物的分子量测定具有更高的可信度。图3显示出一份环氧树脂样品相对于用聚苯乙烯标准品校准的分析结果。该结果表明使用三根ACQUITY APC XT 4.6 x 150 mm串联柱可在不到5分钟的运行时间内分辨出不同低聚物。

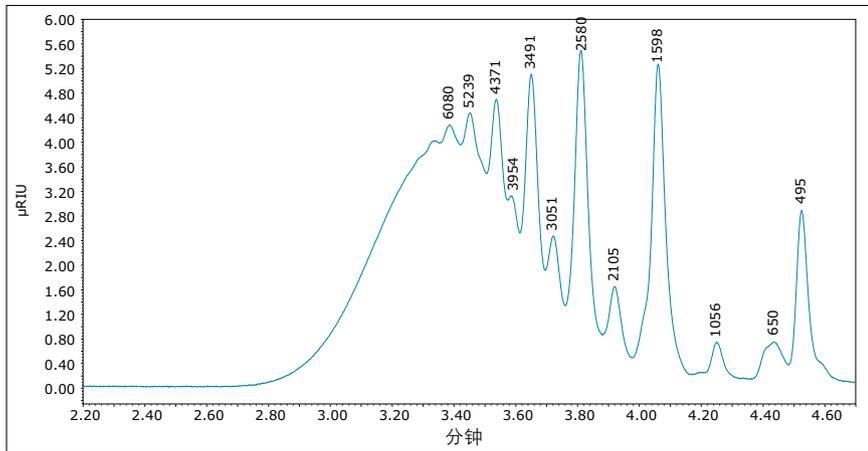


图3. 使用配有ACQUITY RI检测器的三根ACQUITY APC XT 4.6 x 150 mm串联柱对溶于四氢呋喃的一份环氧树脂样品进行分析。低分子量低聚物（显示为峰尖分子量）可在不到5分钟的时间内被分辨开来。

APC可缩短运行时间的特点有助于在工艺开发过程中进行反应监测。分辨率提高能够促进对合成应用或降解研究中可能出现的聚合物改变进行更快速的鉴别。通过监测各种分子量而早发现工艺改变有助于更好地了解聚合物及其预期属性，从而可促进新型聚合物的开发并加快产品上市进程。

## 结论

由于超高效聚合物色谱系统的扩散度更低并能承受更高的背压以允许使用更小的杂化颗粒，因此该系统明显优于常规GPC系统。通过与最新的色谱柱技术相结合，APC系统与常规GPC相比也提高了对低分子量低聚物的分辨率。APC在性能方面的优点包括校准结果更可靠，这对生成用于聚合物表征的准确测定值而言是必不可少的。低分子量聚合物检测速度和分辨率的同时提高可在开发过程中实现对聚合物的快速且可靠的表征，从而促进对新型聚合物进行密切的上市跟踪。

# Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

Waters、ACQUITY和Empower是沃特世公司的注册商标。Advanced Polymer Chromatography、APC和The Science of What's Possible是沃特世公司的商标。

沃特世中国有限公司  
沃特世科技（上海）有限公司

北京：010-5209 3866  
上海：021-6156 2666  
广州：020-2829 6555  
成都：028-6554 5999  
香港：852-2964 1800

©2013年 沃特世公司。印制于中国。  
2013年3月 720004630ZH AG-PDF

免费售后服务热线：800(400) 820 2676  
[www.waters.com](http://www.waters.com)

