

使用Arc™ HPLC系统、强溶剂兼容性试剂盒和示差折光(RI)检测器对聚苯乙烯-四氢呋喃溶液进行准确的分子量测定

Margaret Maziarz

Waters Corporation

摘要

实现准确、可重现的分子量测定对于聚合物的正确表征至关重要。本应用纪要介绍了使用Arc HPLC系统、强溶剂兼容性试剂盒和示差折光(RI)检测器准确测定聚苯乙烯分子量的方法。使用四氢呋喃(THF)溶剂制备窄分布分子量的聚苯乙烯标准溶液和样品。使用带有凝胶渗透色谱(GPC)选项的Empower™软件计算分子量。

优势

- Arc HPLC系统搭配强溶剂兼容性试剂盒，可准确测定聚苯乙烯的分子量并获得出色的重现性
- 在聚合物分析中使用Styragel HR色谱柱实现高分离度分离
- 使用带有GPC选项的Empower软件快速、简便地测定聚合物的分子量分布

简介

凝胶渗透色谱(GPC)是一种表征聚合物（包括分子量测定和分子量分布）的常用技术。GPC基于体积排阻色谱(

SEC)原理, 可根据溶液中分子的流体动力学半径进行分离¹。分子量较大的聚合物先洗脱, 分子量小的聚合物后洗脱。在聚合物行业中, 分子量分布可用于预测机械强度和弹性等聚合物特性²。聚合物的分子量通常以数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)、Z均分子量(Mz)和多分散性指数(PDI)表示。PDI是Mw/Mn的比值, 是分子量分布范围的量度。

虽然GPC是用于聚合物分析的强大工具, 但据报道, 准确定量分析分子量分布仍是一项主要挑战¹。大多数聚合物在UV下检测效果不佳, 通常使用的检测器包括示差折光(RI)和蒸发光散射(ELSD)等检测器。

本应用纪要介绍了使用Arc HPLC系统和强溶剂兼容性试剂盒对聚苯乙烯溶液进行准确分子量测定的方法。强溶剂兼容性试剂盒支持在Arc HPLC系统中使用强溶剂, 例如四氢呋喃(THF)和二甲基甲酰胺(DMF)³。本研究中使用一组用四氢呋喃溶剂制备的窄分布聚苯乙烯标准品进行了分子量校准。根据标准曲线定量聚苯乙烯样品, 确定分子量分布。GPC分析表明, 校准效果出色, 聚苯乙烯样品分子量测定结果准确。

实验

四氢呋喃, HPLC级, 无防腐剂, 购自Fisher Chemicals, 货号: T425-4。

用于APC的聚苯乙烯标准品, Ready Cal PS试剂盒 (P/N: [186007223](https://www.waters.com/nextgen/global/shop/standards--reagents/186007223-readycal-ps-kit-for-apc.html) <
<https://www.waters.com/nextgen/global/shop/standards--reagents/186007223-readycal-ps-kit-for-apc.html>>) : 包含一组 (三个) 窄分布标准品和未知样品:

- 黑色样品瓶瓶盖: 每瓶含2.25 mg聚苯乙烯, 分子量为66K、21.5K、4.92K和2.28K
- 蓝色样品瓶瓶盖: 每瓶含2.25 mg聚苯乙烯, 分子量为44.2K、15.7K、3.47K和1.25K
- 绿色样品瓶瓶盖: 每瓶含2.25 mg聚苯乙烯, 分子量为28K和9.13K
- 白色样品瓶瓶盖: 含2.25 mg聚苯乙烯样品, 分子量为34.8K, 标记为未知, 用于分子量确认

样品描述

标准品溶液

向每个样品瓶中加入1.5 mL四氢呋喃, 静置数小时使其溶解, 制得聚苯乙烯窄分布标准品和样品。浓度为1.5 mg/mL。

方法条件

系统:	Arc HPLC系统, 配备四元溶剂管理器(QSM)、流通针式(FTN)和强溶剂兼容性试剂盒 (P/N: 715009279)
流动相:	四氢呋喃
分离:	等度
流速:	1.0 mL/min
色谱柱:	所有色谱柱(7.8 × 300 mm, 5 μm)均使用随附的接管 (P/N: WAT084080) 串联连接。 <ol style="list-style-type: none">1. Styragel™ HR 4, 10,000 Å, 分子量范围 : 5,000~600,000, P/N: WAT0442252. Styragel HR 2, 500 Å, 分子量范围 : 500~20,000, P/N: WAT0442373. Styragel HR 1, 100 Å, 分子量范围 : 100~5,000, P/N: WAT044234
柱温:	35 °C
检测:	示差折光检测器(RI) <ul style="list-style-type: none">· 采样速率: 10 pts/s· 极性: 正离子· 流通池温度: 35 °C
进样体积:	50 μL
样品瓶:	LCMS最大回收样品瓶, 容积2

mL, P/N: 600000670CV

样品温度: 15 °C

清洗溶剂: 样品/灌注清洗液: 四氢呋喃
洗针液: 异丙醇

数据管理

色谱软件: Empower 3 Feature Release 5 Service Release 5 (FR5 SR5)。GPC选项用于数据处理与报告。

结果与讨论

为确保聚合物的正确表征，重要的是使用适当的标准品建立标准曲线，建立一组测试色谱柱的分离。本研究选择了一组三根色谱柱，以覆盖聚苯乙烯窄分布标准品的分子范围。此外，还选择了不同孔隙率的色谱柱，以提供足够的分离度，从而准确测定分子量。色谱柱使用连接管路，从最大孔径开始串联连接，以尽可能降低反压。由于示差折光检测器的响应可能受洗脱液组分变化的影响，因此未使用梯度洗脱¹。运行溶于THF溶剂中的标准品溶液和样品溶液，使用THF作为流动相进行等度分离。该方法可成功分离聚苯乙烯窄分布标准品，并支持样品分析（图1）。

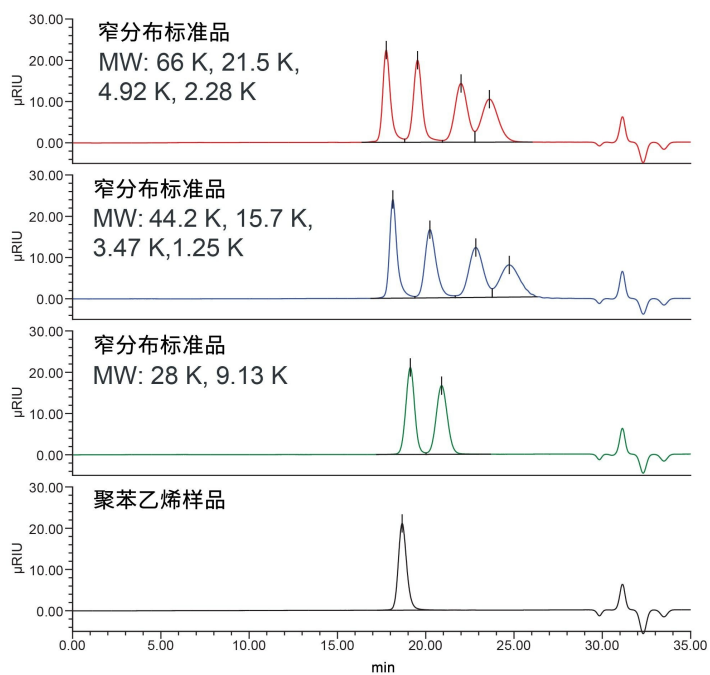


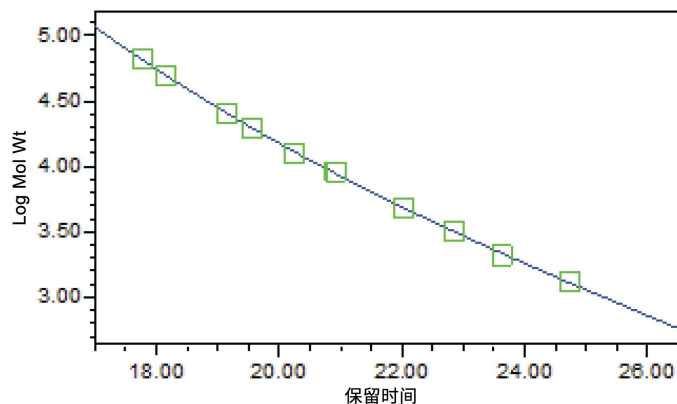
图1.使用Arc HPLC系统、强溶剂兼容性试剂盒和RI检测器分析聚苯乙烯标准品和样品溶液获得的色谱分离结果。

聚苯乙烯校准和样品分析

使用Empower软件的GPC选项进行数据分析并生成报告⁴。GPC标准曲线通过分析一组窄分布聚苯乙烯标准品生成。利用各标准品的峰位分子量(Mp)绘制分子量与保留时间的关系曲线。采用三阶拟合方法，拟合曲线能够良好地描述分子量(Mp)的对数与保留时间之间的关系，相关系数(R^2)大于0.9997 (图2)。

Empower 3
标准曲线
样品组ID: 1189
结果组ID: 1269

GPC标准曲线图



标准曲线ID 1275; R² 0.99971; 顺序3;

方程 $\text{Log Mol Wt} = 1.75e+01 - 1.27e+00 T^1$

$+ 4.05e-02 T^2 - 5.09e-04 T^3$

图2.使用聚苯乙烯窄分布标准品生成的GPC标准曲线。

根据标准曲线定量聚苯乙烯样品，计算出分子量信息。GPC测量结果包括峰均分子量(M_p)、重均摩尔质量(M_w)、数均摩尔质量(M_n)和摩尔质量分布的多分散性(图3)。样品溶液六次重复进样获得的相对标准偏差(RSD)范围为0.20%~0.67%。此外，将计算出的分子量与 M_p 、 M_w 和 M_n 的目标值(分别为34,500、34,000和33,200 (Da))进行比较。结果显示，分子量测定的准确度分别为100.6%、100.0%和98.9%。此外，Empower GPC选项中的分布图可显示聚合物样品的分子量信息。图中显示了分子量分布情况(图4)，有助于正确、准确地表征聚合物。

Empower 3	GPC_Mw_峰数据
结果组ID: 1269	标准曲线ID: 1275
处理通道说明: W2414 RI	

名称: 绿色1

	样品名称	名称	保留时间	MP (Da)	MP (Da)	MP (Da)	MP (Da)	多分散性
1	白色瓶盖: 1.5 mg/mL	绿色1	18.678	34909	34050	32882	35046	1.04
2	白色瓶盖: 1.5 mg/mL	绿色1	18.681	34738	34060	32970	35009	1.03
3	白色瓶盖: 1.5 mg/mL	绿色1	18.681	34722	33990	32722	34959	1.04
4	白色瓶盖: 1.5 mg/mL	绿色1	18.683	34676	34100	33162	34985	1.03
5	白色瓶盖: 1.5 mg/mL	绿色1	18.685	34645	33966	32826	34916	1.03
6	白色瓶盖: 1.5 mg/mL	绿色1	18.686	34620	33813	32510	34845	1.04
平均值			18.682	34701	33997	32842	34960	1.0
标准差			0.003	68.89	102.37	220.74	71.43	0.00
%RSD			0.02	0.20	0.30	0.67	0.20	0.41

图3.分析聚苯乙烯宽分子量样品的分子量分布。六次重复进样。

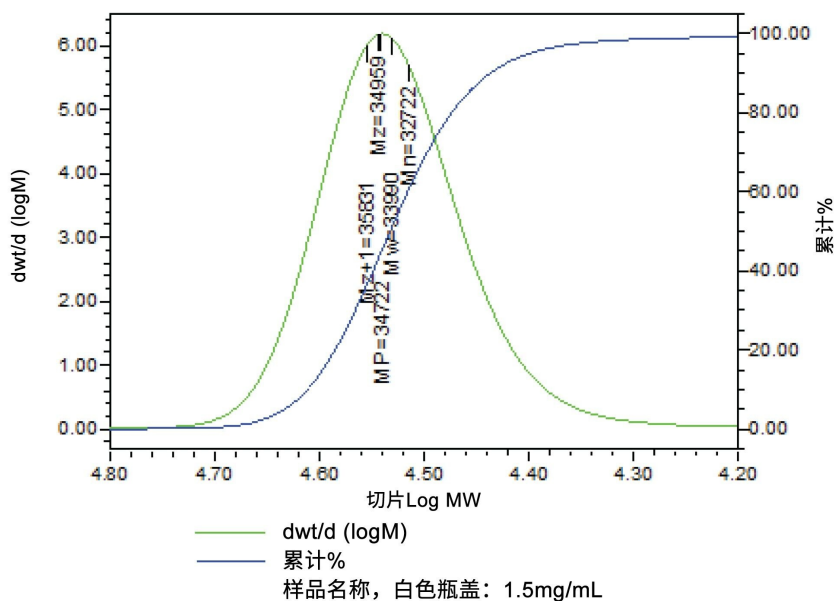


图4.聚苯乙烯样品的分子量分布图。

日间性能

该方法的日间性能可确保在相同分析中生成一致的结果，这对于准确表征聚合物至关重要。为了验证性能，我们在不同日期分析了聚苯乙烯标准品和样品，以评估标准曲线和分子量测定的准确性。在研究的这些天中，该方法在分子量测定方面表现出了出色的校准效果和准确性。

溶液	参数	第1天 (初始)	第3天	第5天
聚苯乙烯标准品	线性, R ²	0.99970	0.99971	0.99970
聚苯乙烯样品 • 计算平均分子量 • 测量准确度	MP (Da)	▪ 34646 ▪ 100.4%	▪ 34701 ▪ 100.6%	▪ 34684 ▪ 100.5%
	Mw (Da)	▪ 34039 ▪ 100.1%	▪ 33997 ▪ 100.0%	▪ 33991 ▪ 100.0%
	Mn (Da)	▪ 32888 ▪ 99.1%	▪ 32842 ▪ 98.9%	▪ 32796 ▪ 98.8%

表1.聚苯乙烯分析（包括标准曲线和样品分析）的日间性能。样品的目标分子量： $M_p = 34,000 Da$ ， $M_w = 34,000 Da$ ， $M_n = 33,200 Da$ 。

结论

本研究使用Arc HPLC系统和强溶剂兼容性试剂盒分析了一组窄分布聚苯乙烯标准品和聚苯乙烯样品，并使用带有GPC选项的Empower软件进行数据处理。该方法在聚苯乙烯溶液分析中展示出优异的重现性和准确的分子量测定结果。Empower软件GPC选项可实现快速的数据分析，从而有效表征聚合物的分子量测定和分子量分布。

参考资料

1. Knol WC, Pirok BW, Peters RAHDetection Challenges in Quantitative Polymer Analysis by Liquid Chromatography.*Journal of Separation Science*, July 2020.
2. Walsh D, Schinski DA, Schneider RA, Guironnet D. General route to design polymer molecular weight distributions through flow chemistry.*Nature Communications*, 2020.

3. Arc HPLC QSM-FTN强溶剂兼容性试剂盒产品解决方案, 715009279ZH <

<https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/715009279v00.pdf> .

4. Empower GPC Software Getting Started Guide, Waters Corporation User Guide, 71500031303. <

<https://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/71500031303ra.pdf>>

特色产品

Arc HPLC系统 <<https://www.waters.com/nextgen/global/products/chromatography/chromatography-systems/arc-hplc-system.html>>

ACQUITY UPLC示差折光检测器 <<https://www.waters.com/134726507>>

Empower色谱数据系统 <<https://www.waters.com/10190669>>

720008301ZH, 2024年4月



© 2024 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私策略](#) [商标](#) [招聘](#) [法律和隐私声明](#) [危险化学品生产经营许可证](#) [Cookie](#) [Cookie设置](#)

沪ICP备06003546号-2 京公网安备 31011502007476号