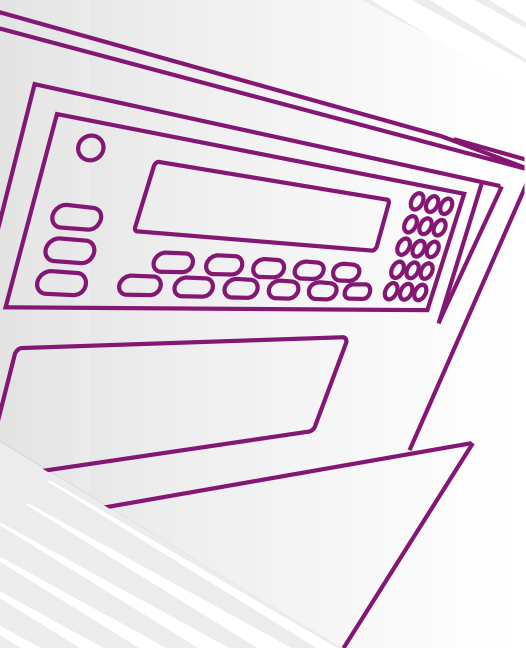




EcoSEC GPC系统应用数据集



EcoSEC® GPC Systems
Application Data Sheet

TOSOH BIOSCIENCE

目录

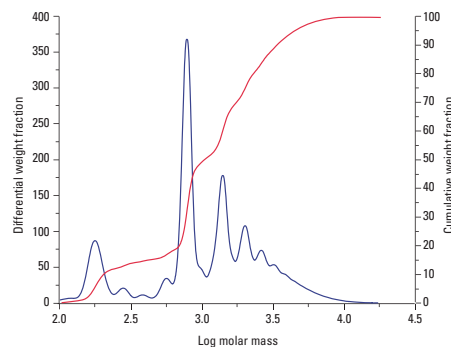
异氰酸酯改性聚氨酯预聚物的分子量测试	1
汽车部件的PC/ABS树脂的失效分析	2
聚羟丁酸	3
梯度共聚物	4
可再生聚合物	6
透明质酸的双检测分析	7
环保的尼龙分析方法	8
聚合物产品中的添加剂和填料	9
个人洗护用品中的聚合物	10
GPC在工业领域的应用	11
基于聚合物的药物治疗	12
甜菜果胶	14
质量控制程序	15
合成橡胶	16
光降解聚合物降解分析	17
单分子链聚合物纳米粒子	18
六氟异丙醇 (HFIP) 的再现性	19
改性聚氨酯预聚物分析	20
苯乙烯和异戊二烯嵌段共聚物的分析	21

EcoSEC GPC系统在1小时内完成异氰酸酯改性聚氨酯预聚物的分子量测试

异氰酸酯是高活性和高毒性的低分子量化合物。为了消除安全隐患，常常利用异氰酸酯的高活性先初步聚合成聚氨酯预聚物，然后再进行后面的聚合。使用带示差折光检测器的EcoSEC GPC系统，对含有54%聚氨酯预聚物，11.5%二甲亚砜（DMSO）和34.5%1,1,1,3,3-五氟丙烷的异氰酸酯改性聚氨酯预聚物（IMPP）进行SEC分析。较小死体积的EcoSEC GPC系统结合半微量TSKgel GPC色谱柱，可以在30分钟内完成IMPP样品的平均分子量和分子量分布测试。

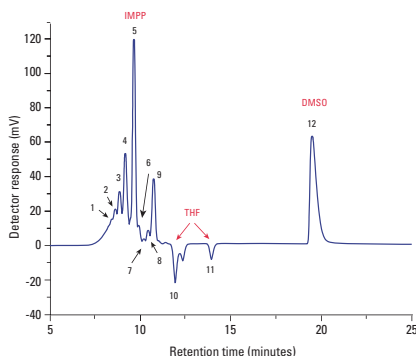
包括1,1,1,3,3-五氟丙烷，整个聚氨酯预聚物样品（从1号到9号峰）的多分散指数(PDI= M_w/M_n)为2.26。9个组分中每一组分的PDI分别从1.01到1.09。由此可以判断出，样品总体从分子量分布来讲是多分散的，但是对于IMPP样品中9个单一组分来讲，分子量分布是单分散的。按照0.3 mL/min的流速条件得到的IMPP样品分子量分布图，如图1所示。

图1. THF，0.3 mL/min流速条件下IMPP样品分子量分布的积分图和微分图



根据相对聚苯乙烯的校正曲线，计算得到IMPP样品的平均分子量和分子量分布。最开始在0.3 mL/min（TSKgel SuperH3000色谱柱建议的最低流速）条件下，进行IMPP样品的分析，总共需要45分钟。为了提高EcoSEC GPC系统的测试效率，将流速提高到0.6 mL/min（TSKgel SuperH3000色谱柱建议的最高流速）。从IMPP样品色谱图中可以观察到12个的峰，如图2所示。从1号到5号峰是IMPP中的聚氨酯预聚物组分，分子量范围从4,199到798 g/mol。6号到9号峰虽然每个峰的成分不太确定，但可以推断为聚氨酯预聚物、样品合成中未反应物质或1,1,1,3,3-五氟丙烷，分子量范围在551 - 178 g/mol。10号、11号和12号峰应该分别是溶解IMPP样品的THF和IMPP样品中残留的DMSO。

图2.35，0.6 mL/min，THF条件下用RI（蓝色）检测的IMPP样品色谱图



色谱柱：TSKgel SuperH3000, 3 μ m, 6.0 m ID \times 15 cm \times 2
 流动相：THF
 流速：0.6 mL/min
 检测器：RI (EcoSEC GPC system)
 温度：35 $^{\circ}$ C
 进样量：20 μ L
 样品：IMPP

用于汽车部件的PC/ABS树脂的失效分析：通过凝胶渗透色谱测试分子量

对于聚合物材料来说，分子量和分子量分布是决定力学、结构和溶液性质的重要因素。这些性质将影响聚合物材料的加工和使用性能^{1,2}。可以通过测试最终成品材料的分子量和分子量分布来判断材料聚合的成功和失败。当前汽车工业领域有一种非常热门的聚合物材料，聚碳酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（PC/ABS）热塑性树脂合金。使用带有双流路RI检测器和UV检测器的EcoSEC GPC系统，可以对PC/ABS汽车部件进行失效分析。即测试两种PC/ABS汽车部件材料的分子量和分子量分布，对比成功和失败材料的结果，从而进行失效分析。

利用GPC方法测定两种材料（成功和失败的PC/ABS）的平均分子量。成功的产品性能要优于合格品，失败的产品在生产和使用中，某些方面的性能不足。双检测器GPC系统提供了成功和失败PC/ABS汽车部件的两组比较数据：GPC谱图，相对聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布。

用RI和UV检测器监测到的成功和失败的PC/ABS的色谱图，如图3所示。成功的PC/ABS样品比失败的PC/ABS样品先洗脱出来。成功的PC/ABS较短的保留时间，表示其比失败的PC/ABS分子量要大。因此，仅从GPC谱图中就可以看出成功的和失败的PC/ABS样品的区别。

图3. 用RI（红）和UV（蓝）检测到的成功和失败的PC/ABS汽车部件的GPC谱图



表1列出了实验测得的相对聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布结果。成功的PC/ABS样品的数均、重均和z均分子量都明显大于失败的PC/ABS样品。两个样品的数均分子量差别较大，成功产品的数均分子量接近于失败产品的两倍。对于PC/ABS材料，平均分子量直接影响最终使用材料的硬度和熔融粘度。分子量较高的PC/ABS材料硬度要高于分子量低的。这也说明了为什么失败的PC/ABS在最终使用时材料失效，分子量越低，最终使用材料的强度越低。

表1. 成功和失败PC/ABS汽车部件的平均分子量和分子量分布

样品（检测方法）	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI_a
成功PC/ABS (RI)	$1.100 \times 10^4 \pm 335^b$	$5.199 \times 10^4 \pm 752$	$1.339 \times 10^5 \pm 3,072$	4.73 ± 0.08
成功PC/ABS (UV)	$1.123 \times 10^4 \pm 333$	$4.367 \times 10^4 \pm 402$	$1.063 \times 10^5 \pm 1,698$	3.89 ± 0.09
失败PC/ABS (RI)	$6,064 \pm 35$	$3.036 \times 10^4 \pm 260$	$1.259 \times 10^5 \pm 1,465$	5.01 ± 0.02
失败PC/ABS (UV)	$5,364 \pm 38$	$2.161 \times 10^4 \pm 120$	$9.635 \times 10^4 \pm 1,154$	4.03 ± 0.02

^a $PDI = M_w/M_n$; ^b 来自6次进样的标准偏差

将EcoSEC GPC系统用于汽车部件中使用的PC/ABS树脂的失效分析，可以通过GPC色谱图快速判断出成功的和失败的PC/ABS样品。这些区别也可以通过成功和失败的PC/ABS样品相对聚苯乙烯的平均分子量数据的差别来验证。

¹Striegel, A.M.; Yau, W.W.; Kirkland, J.J.; Bly, D.D. Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography 2nd ed; Wiley: New York, 2009.

²Mori, S.; Barth, H.G. Size Exclusion Chromatography; Springer: New York, 1999.

通过凝胶渗透色谱表征候选塑料：聚羟丁酸

在过去几十年环保塑料得到蓬勃发展。其中一种可以完全生物降解的塑料不是从石油产品制得，而是利用可再生资源制得的生物聚合物，即聚羟丁酸或PHB。PHB在商业产品中的应用，依赖于低成本工艺的发展，生产出来的生物降解塑料，其性能接近甚至优于石油来源的塑料材料。

一旦开发出一种PHB的生产工艺，就需要表征其产品的物理化学性质，因为材料性质，如分子量的细微差别，将影响生物降解塑料与石油塑料的性能差距。PHB的化学和热学性质可以通过很多方法分析。用带有双流路示差检测器的EcoSEC GPC系统测定两种不同工艺制得PHB聚合物产品（外购的和自制的）的平均分子量和分子量分布。

用RI检测器测得的外购和自制的PHB样品的GPC色谱图，如图4所示。外购的PHB样品（PHB A）比自制的PHB样品（PHB B）先洗脱出来。PHB A明显较短的保留时间显示出外购的PHB的分子尺寸要大于自制的PHB，因为GPC的洗脱顺序是按照分子尺寸越大的样品，孔容量越小，所以越早被洗脱出来。两个样品除了洗脱时间有差别之外，色谱峰的峰形也有明显的不同。

图4. 用RI检测到的外购PHB样品（PHB A）和自制PHB样品（PHB B）的GPC色谱图



表2中列出了通过聚苯乙烯标准品RI校正曲线计算得到的 M_n 、 M_w 和 M_z 的分子量数值。外购的PHB（PHB A）和自制的PHB（PHB B）的平均分子量结果与GPC色谱图所得到的信息是一致的。从表2中可以看到，PHB A的平均分子量明显要小于PHB B，外购的PHB样品，PHB A的多分散指数（ $PDI=8.744$ ），接近于自制的PHB样品PHB B（ $PDI=4.863$ ）的2倍。重要的是可以通过测试看到PHB在平均分子量和分子量分布上的差别，这将直接影响到塑料产品的热塑性和生物降解性。

表2. 外购的PHB样品（PHB A）和自制的PHB样品（PHB B）的平均分子量和多分散指数

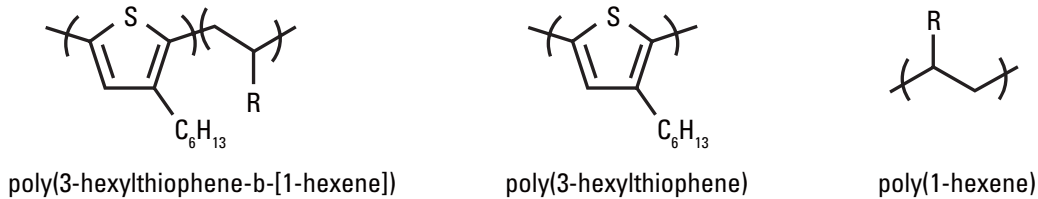
Sample	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI_a
PHB A	$8.22 \times 10^4 \pm 0.49^b \times 10^4$	$7.17 \times 10^5 \pm 0.01 \times 10^5$	$1.44 \times 10^6 \pm 0.01 \times 10^6$	8.74 ± 0.38
PHB B	$2.15 \times 10^5 \pm 0.14 \times 10^5$	$1.04 \times 10^6 \pm 0.01 \times 10^6$	$2.00 \times 10^6 \pm 0.01 \times 10^6$	4.86 ± 0.30

^a $PDI=M_w/M_n$; ^b 来自4次进样的标准偏差

利用EcoSEC GPC系统分析梯度共聚物

梯度序列共聚物是一种新型共聚物材料，由于具有与无规、交替、嵌段共聚物不同的性能，而引起越来越多的关注。与嵌段共聚物不同，不会在某一段突然发生变化，梯度序列共聚物在共聚单体从一种变成另一种时，显示出一个逐渐的变化。图5显示了一个由聚(3-己基噻吩)和聚(1-己烷)共聚得到的梯度共聚物：聚(3-己基噻吩-b-(1-己烷))的例子。

图5. 梯度共聚物的例子



在设计聚合物共混物时，表征 - 共轭梯度共聚物的平均分子量和分子量分布非常困难，因为分子量和分子量分布将影响共混物的相分离。用带有双流路示差检测器的EcoSEC GPC系统对聚(3-己基噻吩)和聚(1-己烷)的共聚物进行凝胶渗透色谱分析。配合使用TSKgel半微量GPC色谱柱，可以在15分钟内得到共聚物和单体的GPC谱图和平均分子量结果，实现快速可靠的共聚物分析。

图6-8分别是聚(3-己基噻吩-b-(1-己烷))共聚物和两个单体：聚(3-己基噻吩)，聚(1-己烷)的GPC谱图。聚(3-己基噻吩-b-(1-己烷))共聚物的谱图中显示出明显的双峰，而两种单体的谱图中都只有一个色谱峰。通过比较三个样品的RI检测器响应的洗脱时间，图6中较晚洗脱的组分的出峰时间和图7中聚(3-己基噻吩)单体的出峰时间是一致的。图6中较早洗脱的组分的出峰时间比图8中聚(1-己烷)单体的出峰时间要早。这显示出图6中这个稍早洗脱出来的组分应该是共聚物。共聚物比单体先洗脱出来，显示共聚物的分子尺寸要大于单体。

通过比较聚(3-己基噻吩-b-(1-己烷))共聚物和两个单体聚(3-己基噻吩)和聚(1-己烷)的GPC色谱图和平均分子量，可以知道在共聚物样品里含有聚(3-己基噻吩-b-(1-己烷))共聚物和过量的聚(3-己基噻吩)单体。

图6. RI (蓝) 和UV (红) 检测到的聚(3-己基噻吩-b-(1-己烷)) 共聚物GPC谱图

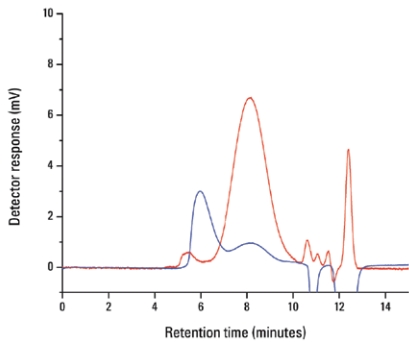


图7. RI (蓝) 和UV (红) 检测到的聚(3-己基噻吩) GPC谱图

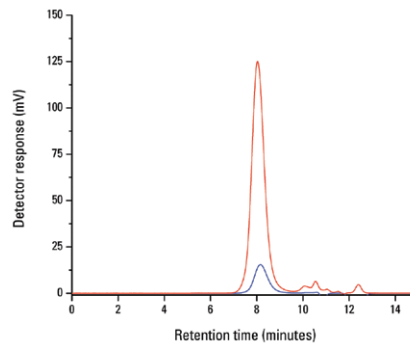
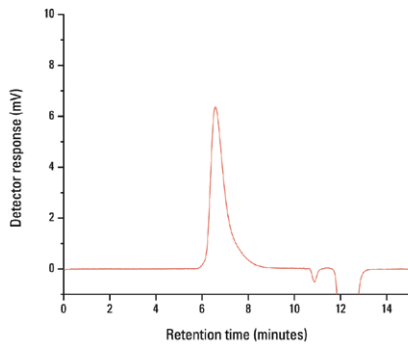


图8. RI (红) 检测到的聚(1-己烷) GPC谱图



色谱柱 : TSKgel SuperMultipore × 2 + TSKgel mixed bed x2
 流动相 : THF
 流速 : 0.35 mL/min
 检测器 : RI (EcoSEC GPC system)
 UV (EcoSEC GPC system @ 254 and 350 nm)
 温度 : 40 °C
 进样量 : 10 μL
 样品 : poly(3-hexylthiophene-b-[1-hexane])

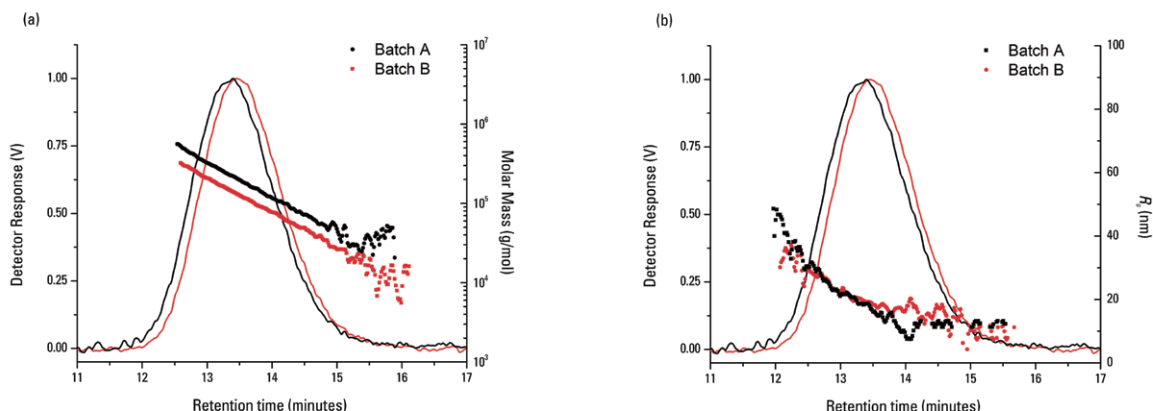
可再生聚合物

汽车、鞋类、地毯和家具领域的制造商不断追求销售更多可持续产品，因此可再生或生物基聚合物的需求将继续保持成倍的增长。其中引起关注的一类聚合物是热塑性聚氨酯或TPU。TPU是一种弹性体，在强度和手感方面与橡胶相似，同时具有耐磨、耐油，在低温仍保持良好弹性，较高的承载能力，粘性好，易涂画，良好的耐久性和抗冲击性等优异的性能。一个批次TPU材料的最终使用性能，比如拉伸强度、延展性、热传导性、耐化学药品、韧性等都与其大分子结构，如分子量、支化，交联程度和聚合物尺寸有关。使用EcoSEC GPC系统和多角度光散射检测器（MALS），对两个不同批次TPU样品的分子量进行测试。

如图9A所示，通过90度角检测到的光散射信号得到两个不同批次TPU样品的分子量分布，并标注在GPC谱图中。从图中可以看出样品A的绝对平均分子量（ 1.64×10^5 g/mol）要大于样品B（ 1.42×10^5 g/mol）。样品A和样品B的分子量分布都具有多分散性，并且如图9A所示分子量随着洗脱时间的延长而减小。另外，两个批次的分子量多分散性指数，PDI，显示样品的分子量分布都是PDI=1.6。

增加了MALS检测器的EcoSEC GPC系统可以同时得到聚合物尺寸的信息，均方回转半径 R_G 。两批TPU样品A和B的 $R_G=20$ nm。通过90度角检测到的光散射信号，得到均方回转半径的分布，并标注在GPC谱图中。均方回转半径的多分散分布指数可以用来表示样品尺寸的多分散性，这将会影响TPU的最终使用性能。如图9B所示，随着洗脱时间的延长，两个TPU样品的分子尺寸都在减小，且样品的分子尺寸具有多分散性。样品A的分子尺寸PDI数值（1.3）明显要高于样品B（1.1）。同时图9B也表示，TPU样品在GPC色谱柱中的洗脱行为完全符合尺寸排阻的机理，聚合物尺寸随着洗脱时间的延长而减小。

图9：热塑性聚氨酯



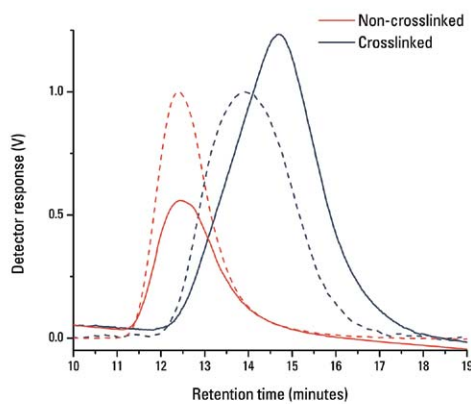
色谱柱： TSKgel GMHHR-H, mixed bed, 7.8 mm ID × 30 cm × 2
 流动相： DMF with 0.01% LiBr
 流速： 1.0 mL/min
 检测器： RI (EcoSEC GPC System), MALS (Wyatt DAWN® 8+)
 温度： 50 °C
 进样量： 100 μ L
 样品： thermoplastic polyurethanes

透明质酸的双检测分析

透明质酸或透明质烷是由D-葡萄糖醛酸及D-N-乙酰葡萄糖胺单元组成的线型多糖。透明质酸有两种形态，线型和交联型，广泛应用于化妆品、个人洗护产品、保健食品、医药产品和医疗设备。不同用途的透明质酸具有不同的结构，例如，根据使用目的不同，采用不同程度的交联。使用EcoSEC GPC系统和ViscoStar微分粘度检测器来测试交联和非交联透明质酸样品的平均分子量和分子量分布。除了平均分子量，双检测器还可以得到其他物理化学性质，如聚合物尺寸，构象和特性粘度。

图10显示了通过RI和VISC检测器得到的两个透明质酸样品的色谱图。从图中可以看出，交联的透明质酸样品的洗脱时间要长于非交联的透明质酸样品。两个样品洗脱时间的不同，表示交联的透明质酸样品的分子尺寸要比非交联样品小。

图10：使用RI（实线）和VISC（虚线）检测到非交联（红色）和交联（蓝色）透明质酸样品的GPC谱图



色谱柱： TSKgel GMPW_{xL}, 13 μm, 7.8 mm ID × 30 cm × 2
 流动相： H₂O with 0.1 mol/L NaNO₃ and 0.02% NaN₃
 流速： 1.0 mL/min
 检测器： RI (EcoSEC GPC System), VISC (Wyatt ViscoStar®)
 温度： 35 °C
 进样量： 250 μL
 样品： hyaluronic acid

表3中列出了通过双检测器和普适校正计算得到的透明质酸样品的平均分子量和多分散指数。加上微分粘度检测器，EcoSEC GPC系统能获得一些结构参数，可以对两个透明质酸样品进行比较，例如表3中的特性粘度和粘度半径。

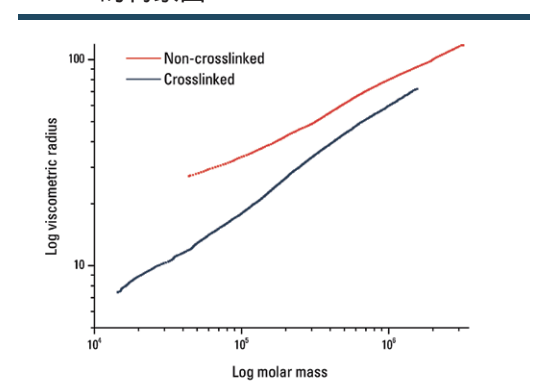
通过构象和分子量的关系，来确定两种透明质酸样品的结构差异，图11表示了粘度半径对分子量的关系。对于一定分子量的透明质酸样品，交联样品的粘度半径要小于非交联的。从测试结果可以看出，相比交联的样品，非交联的透明质酸样品具有较大的粘度半径和较高的特性粘度。这两点都说明非交联的透明质酸样品的分子链更伸展。

表3：透明质酸样品的平均分子量、多分散指数、粘度数据

Sample	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI^a	$[\eta]$ (mL/g)	R_{η} (nm)
Non-crosslinked	3.18×10^5	8.58×10^5	1.50×10^6	2.72	3,000	68
Crosslinked	7.22×10^4	2.14×10^5	4.96×10^5	2.97	500	25

^a $PDI = M_w/M_n$

图11：非交联（红）和交联（蓝）透明质酸的构象图



环保的尼龙分析方法

聚合物科学在各个方面都越来越重视环境保护，它不仅仅体现在开发更环保的产品和添加剂，还包括使用更环保更经济的合成及表征方法。聚酰胺，也叫做尼龙，是日常生活中经常使用到的一类聚合物材料，同时也带来大量的环境污染。³ 原生和再生尼龙的表征非常重要，因为回收利用会导致尼龙物理-机械性能的降低，并且形态的变化将导致最终使用性能的不同。使用EcoSEC GPC系统和半微量GPC色谱柱，在六氟异丙醇（HFIP）溶剂条件下测试尼龙的平均分子量和分子量分布，是一种环保且经济的表征方法。死体积较小的EcoSEC GPC系统搭配半微量GPC色谱柱，可以在保证分离度的前提下，大大减少溶剂消耗和缩短一半的分析时间。

通过GPC实验，可以从两方面对原生和再生尼龙样品进行比较：GPC谱图和相对聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）的平均分子量和分子量分布。图12是RI检测器得到的原生和再生尼龙样品的GPC谱图。从图中可以看到，原生尼龙样品在再生尼龙样品之后被洗脱出来。根据GPC的分离机理，不同组分的洗脱顺序是先大后小，原生尼龙样品的保留时间较长，这表示与再生材料相比，原生材料的分子尺寸更小。

图12：使用RI检测器得到的原生尼龙（红）和再生尼龙（蓝）的GPC谱图

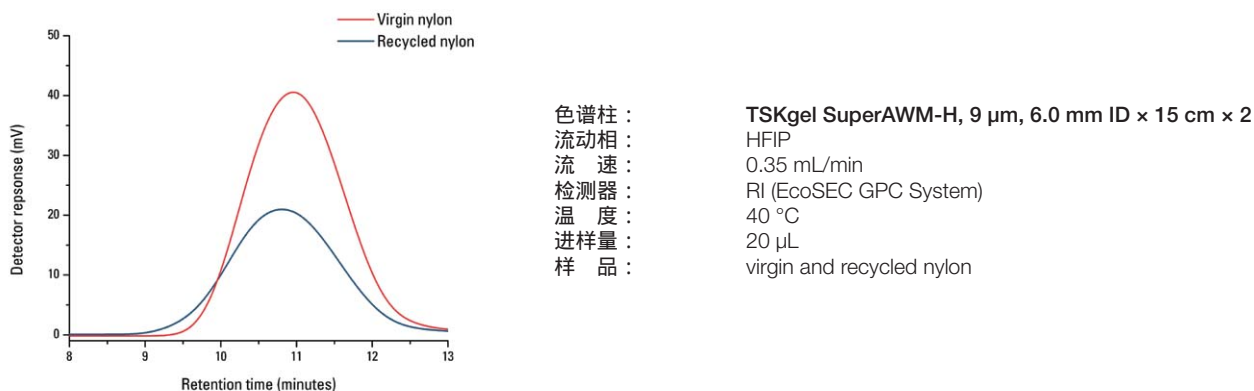


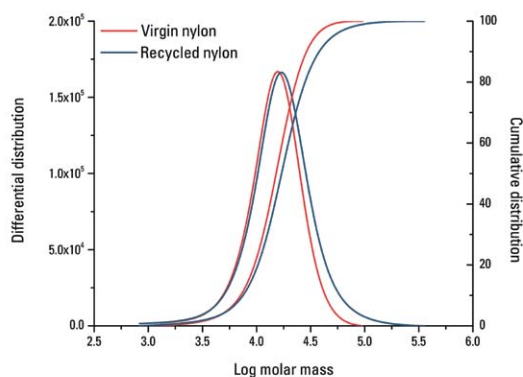
表4中列出了通过PMMA 标准品RI校正曲线计算得到的平均分子量和多分散指数PDI。原生尼龙材料和再生尼龙材料的平均分子量和分子量分布的比较，如图13所示，再生尼龙的平均分子量比原生尼龙大，且分子量分布宽。原生尼龙和再生尼龙的平均分子量和分子量分布略有差异，这样的差异大小既可以区分出两种材料，又不会影响到材料最终使用性能。

表4：通过RI测得的尼龙样品平均分子量和多分散指数

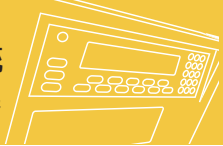
样品	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI ^a
原生尼龙	1.22×10^4 $\pm 46^b$	1.71×10^4 ± 75	2.29×10^4 ± 346	1.41 ± 0.01
再生尼龙	1.33×10^4 ± 438	2.17×10^4 ± 210	3.93×10^4 $\pm 1,105$	1.62 ± 0.05

^a PDI= M_w/M_n ; ^b 来自6次进样的标准偏差

图13：原生尼龙（红）和再生尼龙（蓝）的微分和积分分子量分布图



³Crespo, J.E; Parres, E.; Peydro, M.A.; Navarro, R. Polym. Eng. Sci. , 2013, 53, 679-688.



聚合物产品中的添加剂和填料

为了获得理想的最终使用性能，经常在聚合物产品中加入少量的添加剂和填料。最常见的就是通过加入添加剂和填料，改善不同弹性体的相容性，提高混合能力，加工性能和表面粘着力，挤出速度，改善外观和增强。聚合物产品的添加剂和填料种类非常广泛，其中一些很容易通过过滤等方式去除，但是有一些则需要通过GPC方法来分离。在分析聚合物的分子量和分子量分布时，需要将聚合物产品中的添加剂和填料分离出来，否则将会影响样品分子量和分子量分布的测试结果。

带有双流路RI检测器的EcoSEC GPC系统与多角度光散射检测器（MALS）联用，来分离并识别市售橡胶样品中的添加剂。图14是RI和MALS检测器得到的GPC谱图。RI检测器得到两个峰，而MALS检测器只得到一个峰。因为聚合物能被MALS和RI检测器同时检测到，由此判定较晚洗脱出来的组分应该是添加剂，它只能被RI检测器检测到。通常情况下，添加剂的分子量较小，超出了MALS检测器的检测限（~1,000 g/mol），同时因为具有较高的浓度，可以被浓度型检测器检测到。

图14：使用RI（蓝）和MALS（绿）得到的橡胶样品的GPC谱图。



橡胶样品和添加剂能够基线分离，因此可得到两个组分相对聚苯乙烯的平均分子量，以及橡胶样品的绝对分子量，如表5所示。橡胶样品的相对聚苯乙烯的平均分子量和绝对分子量的数值并不吻合，这是因为相对聚苯乙烯的分子量数值，会受样品和标准品的化学性质和结构的影响。双检测器的GPC系统可以确认添加剂，同时测试出市售样品中橡胶和添加剂的平均分子量。

表5：使用RI和MALS得到的橡胶样品和添加剂的平均分子量和多分散指数

样品 (检测方法)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI^a
橡胶 (RI)	$1.33 \times 10^5 \pm 0.02^b \times 10^5$	$3.10 \times 10^5 \pm 0.02 \times 10^5$	$4.80 \times 10^5 \pm 0.03 \times 10^5$	2.33 ± 0.01
添加剂 (RI)	455 ± 6	$1.06 \times 10^3 \pm 0.01 \times 10^3$	$2.42 \times 10^3 \pm 0.04 \times 10^3$	2.33 ± 0.02
橡胶 (MALS)	$3.98 \times 10^5 \pm 0.39 \times 10^5$	$7.34 \times 10^5 \pm 0.21 \times 10^5$	$1.08 \times 10^6 \pm 0.21 \times 10^5$	1.849 ± 0.126

^a $PDI = M_w/M_n$; ^b 来自4次进样的标准偏差

个人洗护用品中的聚合物

化妆品和个人洗护用品的配方中大量使用非离子型水溶性聚合物，羟乙基纤维素（HEC），因此制造商非常重视这类聚合物的表征。由纤维素衍生制得的HEC，因为具有增稠和消泡的作用，被广泛用于洗发水、沐浴液、淋浴啫喱和滴眼液。采用带有双流路RI检测器的EcoSEC GPC系统和半微量色谱柱，在水相条件下分析HEC纯品和个人洗护用品中的HEC。

图15是用RI检测器得到的HEC纯品和洗护用品中的HEC色谱图。HEC纯品的GPC谱图显示出单一组分，而洗护用品中的HEC，在与纯品相同的位置出现的是双峰，同时在谱图的低分子量区域显示还有另外两个组分。洗护用品的谱图中，HEC区域显示的双峰可能是因为产品中含有两种完全不同的聚合物组分，也可能是产品中的HEC具有两个不同分子尺寸（分子量）分布，且分子量较低的组分浓度要高于分子量较高的组分。洗护用品的色谱图中最后洗脱出来的是产品中的两个附加组分，其分子尺寸要远远小于产品中主要的聚合物组分。

图15：HEC纯品（红）和个人洗护用品中的HEC（蓝）的GPC谱图



表6中列出了用RI测得的HEC纯品和洗护用品中的HEC相对聚环氧乙烷和聚乙二醇的平均分子量。对洗护用品在HEC区域的两个组分的平均分子量进行整体计算和单个分别计算，发现与HEC纯品的平均分子量都是不一样的。相应的HEC纯品的分子量分布为PDI=9.82，而洗护用品中的HEC分别为PDI=12.64（整体），PDI=2.27和1.59（单个）。

表6：HEC纯品和洗护用品中的HEC的平均分子量和分子量分布

样品	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI^a
HEC纯品	$1.50 \times 10^5 \pm 0.04^b \times 10^5$	$1.47 \times 10^6 \pm 0.01 \times 10^6$	$5.93 \times 10^6 \pm 0.01 \times 10^6$	9.82 ± 0.20
洗护用品中的 HEC（整体）	$4.67 \times 10^4 \pm 0.01 \times 10^4$	$5.89 \times 10^5 \pm 0.02 \times 10^5$	$2.78 \times 10^6 \pm 0.06 \times 10^6$	12.61 ± 0.03
洗护用品中的 HEC（单个）	$5.21 \times 10^5 \pm 0.06 \times 10^5$ $2.69 \times 10^4 \pm 0.07 \times 10^4$	$1.12 \times 10^6 \pm 0.04 \times 10^6$ $4.32 \times 10^4 \pm 0.09 \times 10^4$	$2.47 \times 10^5 \pm 0.16 \times 10^5$ $6.38 \times 10^4 \pm 0.01 \times 10^4$	2.29 ± 0.01 1.61 ± 0.23

^a PDI= M_w/M_n ; ^b 来自4次进样的标准偏差

GPC在工业领域的应用

在聚合物和塑料工业中，一个基本的要素就是要能够采用经济且高效的方法来区分聚合物。目前多采用GPC方法，按照分子量或溶剂中的流体动力学体积（尺寸）来区分聚合物，因为GPC是一种快速、可靠，重复性好的聚合物表征方法。大多数开发和制造聚合物产品的厂商都相当重视GPC分析。EcoSEC GPC系统的应用可以贯穿整个聚合物和塑料工业，例如，用来检测不同批次产品之间的差异，监控反应过程，测定不同合成路线得到的产品在平均分子量方面的差异，以及区分化学组成相同但是最终使用性能不同的聚合物。

图16-18是EcoSEC GPC系统在聚合物和塑料工业中的一些应用。图16比较了两个不同批次以PMMA为基体的成型树脂的GPC谱图，这种材料可以被用于汽车、家用电器和电子产品。从谱图中可以看出两个批次的分子尺寸是不同的，批次A比批次B保留时间短，其聚合物分子尺寸要大一些。GPC谱图的明显不同，导致两个批次在聚甲基丙烯酸甲酯的平均分子量数值相差大约10%，如表7所示。批次A和批次B在平均分子量上的差异或许会，也或许不会影响聚合物材料的最终使用性能，因为两个批次的多分散指数PDI基本保持一致。

图16：两个不同批次以PMMA为基体的成型树脂的GPC谱图

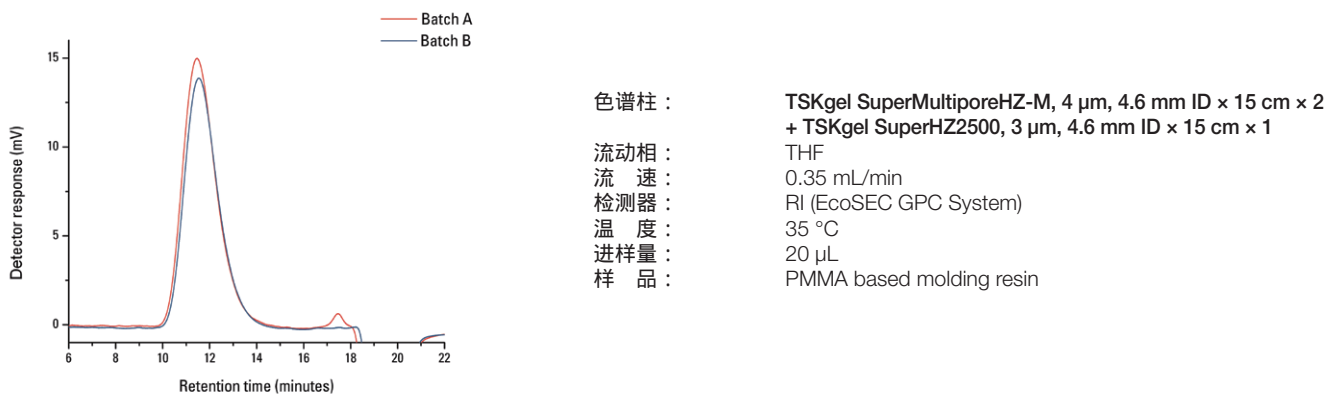


表7：两个不同批次以PMMA为基体的成型树脂的平均分子量和多分散指数

样品	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI^a
批次A	$6.59 \times 10^4 \pm 0.15^b \times 10^4$	$1.38 \times 10^5 \pm 0.02 \times 10^5$	$2.24 \times 10^5 \pm 0.03 \times 10^5$	2.11 ± 0.02
批次B	$5.90 \times 10^4 \pm 0.10 \times 10^4$	$1.24 \times 10^5 \pm 0.01 \times 10^5$	$2.02 \times 10^5 \pm 0.03 \times 10^5$	2.11 ± 0.03

^a PDI= M_w/M_n ; ^b 来自4次进样的标准偏差

采用EcoSEC GPC系统监控反应过程的例子，如图17所示，将反应过程中相隔30分钟收集到的试样谱图进行叠加。因为每个试样的GPC谱图是不一样的，可以通过和反应中的不同阶段得到的已知GPC谱图进行对比，来判断正在进行的反应过程是否正确。通常情况下，随着反应的进行，两个独立的组分（如阶段1的GPC谱图中明显的双峰），在最终产品中将会聚成为一个组分（如阶段2的GPC谱图中两个峰明显靠近）。

图17：反应过程中相隔30分钟收集的试样的GPC谱图

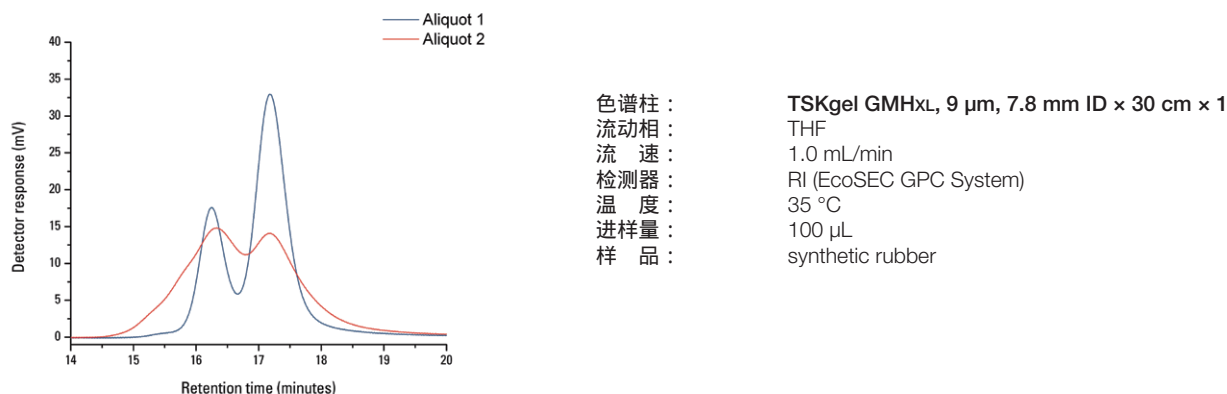


图18是用EcoSEC GPC系统来区分不同合成路线得到的，化学组成相同而最终使用性能不同的聚合物。三种聚酰亚胺样品在GPC谱图中显示出不同的保留时间，因此平均分子量（表8）也不一样。这三个聚酰亚胺样品的化学组成是相同的，但是由于其平均分子量和分子量分布不同，导致它们的最终使用性能也不一样。

图18：化学组成相同而最终使用性能不同的聚合物的GPC谱图

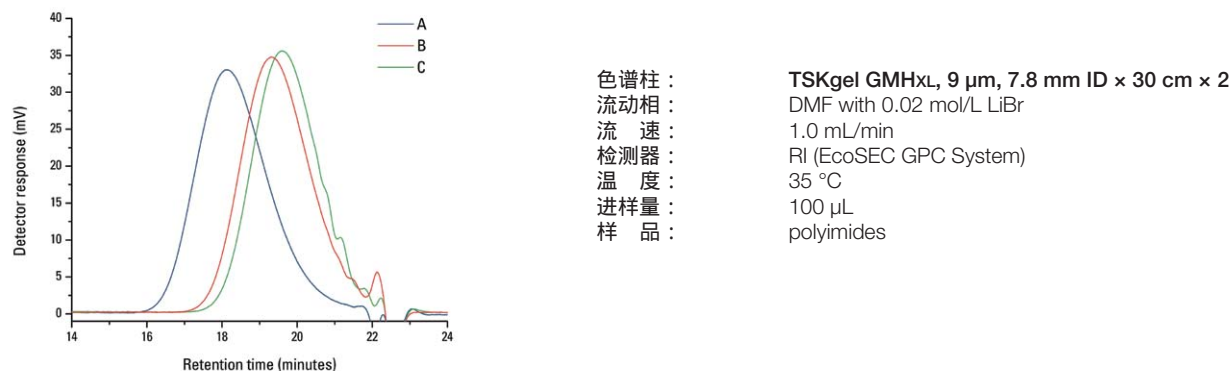


表8：化学组成相同而最终使用性能不同的聚合物的平均分子量和多分散指数

样品	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI^a
A	$3.98 \times 10^4 \pm 0.01^b \times 10^4$	$6.47 \times 10^4 \pm 0.01 \times 10^4$	$8.98 \times 10^4 \pm 0.01 \times 10^4$	1.62 ± 0.02
B	$1.86 \times 10^4 \pm 0.01 \times 10^4$	$2.87 \times 10^4 \pm 0.01 \times 10^4$	$3.95 \times 10^4 \pm 0.01 \times 10^4$	1.54 ± 0.01
C	$1.53 \times 10^4 \pm 0.01 \times 10^4$	$2.34 \times 10^4 \pm 0.01 \times 10^4$	$3.20 \times 10^4 \pm 0.01 \times 10^4$	1.52 ± 0.01

^a $PDI = M_w/M_n$; ^b 来自4次进样的标准偏差

基于聚合物的药物治疗

作为一种针对重大人类疾病的非常有前景的治疗策略，基于聚合物的药物和基因传递系统大约30年前开始出现在实验室研究中。因为和低分子药物相比，聚合物材料具有较大的分子量，可以用来解决药物传递的问题，与药物结合后可以提高这些药物的效果并改变它们的生物利用度。⁴ 合成聚合物在治疗中的应用持续增长，随之而来，表征这些聚合物平均分子量和分子量分布的需求也在增长。因为平均分子量和分子量分布的不同将影响治疗方面，比如体外结合活性和生物降解。设计一种有效的聚合物治疗方案必须要严格控制聚合物的平均分子量和分子量分布，通常用GPC方法来表征。

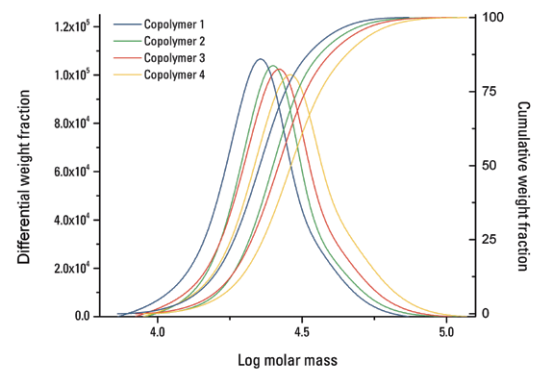
采用EcoSEC GPC系统对用于药物和基因传递系统的4种嵌段共聚物的平均分子量和分子量分布进行测定。表9列出了相对聚苯乙烯的平均分子量， M_n ， M_w 和 M_z 。4种嵌段共聚物的平均分子量的差异，足以影响其在体内的药物治疗功能。例如，聚合物的分子量会影响合成聚合物在体内的生物降解，因此生产出的聚合物要有较低的分子量，使其具有不同的生物效应。除了平均分子量，分子量分布也会影响治疗的效果。图19中比较了4种嵌段共聚物的分子量分布。

表9：在药物治疗中使用的4种嵌段共聚物的平均分子量和多分散指数

样品	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI^a
共聚物1	2.09×10^4 $\pm 0.01^b \times 10^4$	2.38×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	2.70×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	1.13 ± 0.01
共聚物2	2.38×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	2.64×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	2.93×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	1.11 ± 0.01
共聚物3	2.48×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	2.81×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	3.22×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	1.14 ± 0.01
共聚物4	2.74×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	3.10×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	3.55×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	1.14 ± 0.01

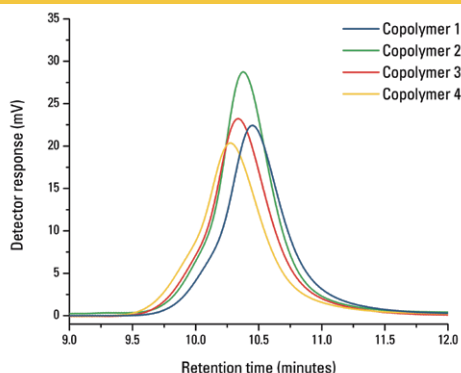
^a $PDI = M_w/M_n$; ^b 来自4次进样的标准偏差

图19：在药物治疗中使用的4种嵌段共聚物的分子量分布微分和积分对比图



如图20所示，通过比较药物治疗中使用的4种嵌段共聚物的GPC谱图，可以看到它们的差异。GPC谱图中保留时间的不同，意味着这些嵌段共聚物的聚合物尺寸是不同的。大的组分因为在色谱柱中的孔容量小，因此在色谱柱中比小的组分先洗脱出来。药物治疗中聚合物尺寸的不同，将显著影响它们在生物系统中的表现。

图20：在药物治疗中使用的4种嵌段共聚物的GPC谱图



色谱柱： TSKgel SuperHZ4000, 3 μ m, 4.6 mm ID \times 15 cm + TSKgel SuperHZ3000, 3 μ m, 4.6 mm ID \times 15 cm + TSKgel SuperHZ2000, 3 μ m, 4.6 mm ID \times 15 cm
 流动相： THF
 流速： 0.35 mL/min
 检测器： RI (EcoSEC GPC System)
 温度： 35 $^{\circ}$ C
 进样量： 10 μ L
 样品： block copolymer

⁴Kabanov, A.V.; Okano, T. Challenges in Polymer Therapeutics. In *Polymer Drugs in the Clinical Stage: Advantages and Prospects*, Volume 519; Maeda, H.; Kabanov, A.V.; Kataoka, K., Okano, T. eds.; Academic Press: New York, 2003; pp 1-20.

甜菜果胶

美国农业部农业研究局[†]东部地区研究中心乳制品和功能性食品研究组的成员对甜菜果胶 (SBP) 的表征感兴趣, 因为这种表征有可能用于生产工业产品, 例如在食品体系中作为一种乳化剂。利用带有一个内部双流路RI检测器和UV检测器的EcoSEC GPC系统, 再加上多角度光散射检测器 (MALS)、准弹性光散射检测器 (QELS) 以及微分粘度检测器 (VISC) 对SBP进行分析。

实验结果如表10所示。测定SBP的重均分子量约为 1.1×10^6 g/mol, 而且测出的值在四个浓度型检测器 (UV @ 310、278及250 nm, 以及RI) 之间的差异不到7%。将外部检测器引入到EcoSEC GPC系统, 就可以用与校准物无关的方式来测定SBP的绝对分子量, 还可以测定样品的几个尺寸参数 (R_G 和 R_H) 和特性粘度, 同样如表10所示。

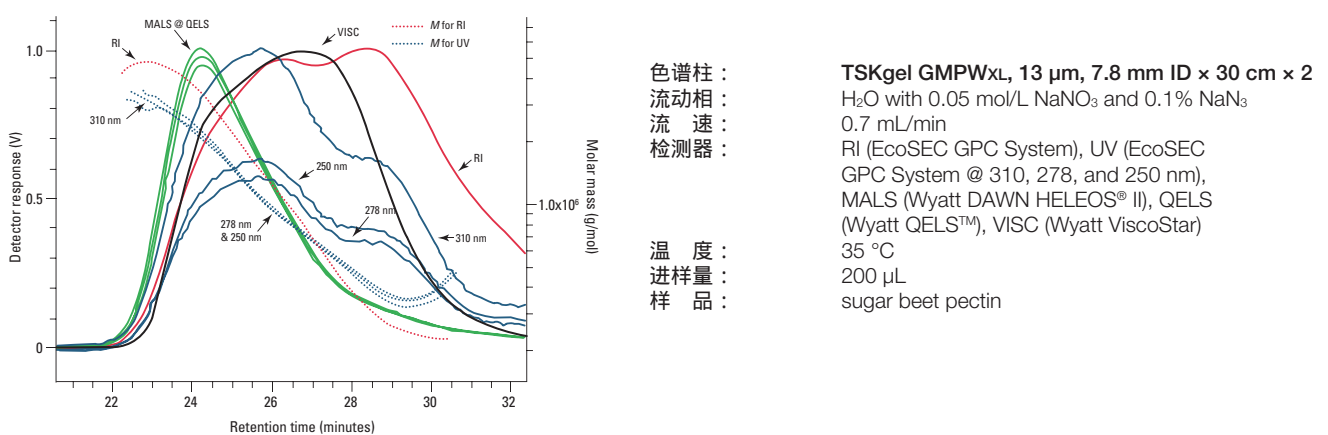
表1.测量SBP的平均分子量、 R_G 、 R_H , 以及特性粘度

	Detection Method			
	RI	UV @ 250 nm	UV @ 278 nm	UV @ 310 nm
M_w (g/mol) ^a	$1.098 \times 10^6 \pm 0.003^b \times 10^6$	$1.097 \times 10^6 \pm 0.004 \times 10^6$	$1.147 \times 10^6 \pm 0.004 \times 10^6$	$1.187 \times 10^6 \pm 0.002 \times 10^6$
$R_{G,z}$ (nm) ^a	43 ± 1	43 ± 1	45 ± 1	42 ± 1
$R_{H,z}$ (nm) ^c	53 ± 1	43 ± 1	43 ± 1	44 ± 1
$[\eta]_w$ (dL/g)	3.5 ± 0.1	3.4 ± 0.1	3.5 ± 0.1	3.5 ± 0.1

^a利用MALS; ^b标准偏差; ^c利用QELS

图21所示为单个检测器监测到的SBP的色谱图。四个浓度型检测器得到的SBP的谱图中显示出明显的双峰分布。SBP的分子量分布的多分散性的证据如图21所示, SBP的分子量随着洗脱体积增加而以数量级下降。同样应注意的是, 如果将四个浓度型检测器得到的分子量分布进行对比, 可以看出在洗脱体积较小时SBP的分子量较大, 而在洗脱体积较大时SBP的分子量较小, 这一点在RI检测器上比UV检测器上的结果更为明显。各种检测方法之间在分子量上的区别表明, 较大分子量的颗粒中结合的具有紫外吸收的组分, 与较小分子量的颗粒相比要少一些。

图21: 甜菜果胶的GPC谱图



[†]Fishman, M. L.; Chau, H. K.; Qi, P. X.; Hotchkiss Jr., A. T.; Yadav, M. P. Carbohydr. Polym. 2013, 92, (2), 2257-2266.

[†]本出版物中提及商品名称或商品的目的仅为提供特定信息, 并不意味着美国农业部的推荐或认可。

质量控制程序

GPC的最常见的应用之一，是利用已知分子量和化学结构的聚苯乙烯标准品的出峰时间作出校正曲线，通过校正曲线测得样品的平均分子量和分子量分布，从而对产品质量进行控制。在制造聚合物产品时，需要区分不同批次的产品是“良”还是“差”，因为不同批次产品的平均分子量和分子量分布的差异，可能会影响聚合物产品的最终使用性能（如拉伸强度、延展性、脆性等）。目前相当多的EcoSEC GPC系统被用在质量控制实验室，通过监控平均分子量和GPC谱图，来判断某一批次的产品是“良”还是“差”。

图22展示了如何通过EcoSEC GPC系统来区分同一聚合物产品的两个批次。标记为“良”的是最终使用性能符合或优于标准的批次，而标记为“差”的则是在相同的使用目的下，性能低于标准的批次。从RI和UV检测到的“良”和“差”批次样品的GPC谱图中，可以看出两种样品具有明显差异。“良”批次样品比“差”批次的保留时间短，因此“良”批次的样品聚合尺寸比“差”批次更大。同时，从表11中列出的“良”和“差”批次样品的平均分子量和多分散指数（PDI）中也可以看出，这两个批次的聚合物有明显差异。“良”批次比“差”批次样品的具有更大的平均分子量 M_n 、 M_w 和 M_z 。从GPC谱图和平均分子量得到的信息，能充分说明“良”批次和“差”批次产品的差异。

图22：通过RI（红色）和UV（蓝色）检测的“良”和“差”批次的GPC谱图

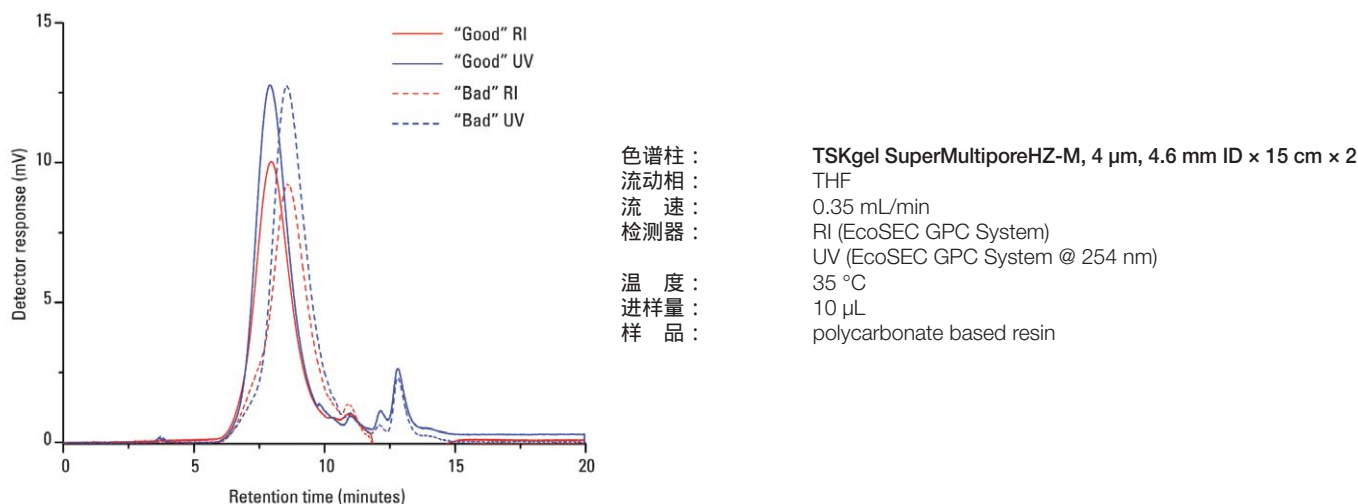


表11：“良”和“差”批次的平均分子量和多分散指数

样品（检测方法）	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI ^a
“良”（RI）	$1.100 \times 10^4 \pm 335^b$	$5.199 \times 10^4 \pm 752$	$1.339 \times 10^5 \pm 3,072$	4.73 ± 0.08
“良”（UV）	$1.123 \times 10^4 \pm 333$	$4.367 \times 10^4 \pm 402$	$1.064 \times 10^5 \pm 1,698$	3.89 ± 0.09
“差”（RI）	$6,064 \pm 35$	$3.036 \times 10^4 \pm 260$	$1.259 \times 10^5 \pm 1,465$	5.01 ± 0.02
“差”（UV）	$5,364 \pm 38$	$2.162 \times 10^4 \pm 120$	$9.635 \times 10^4 \pm 1,154$	4.03 ± 0.02

^a PDI= M_w/M_n ; ^b 来自6次进样的标准偏差

合成橡胶

天然和合成橡胶是一种用途广泛的材料，被用在生活和工业各个领域，如服装、汽车、玩具、武器等。合成橡胶目前占全世界所有橡胶消耗量的75%。正是因为合成橡胶及其产品巨大的消耗量，使得掌握其物理化学性质，如平均分子量、分子量分布以及与聚合尺寸有关的信息，显得越来越重要。因为这些性质将直接影响产品的最终使用性能。采用带有双流路RI检测器的EcoSEC GPC系统，加上多角度光散射检测器（MALS）和微分粘度检测器（VISC），通过三检测方法对合成橡胶的平均分子量进行表征：（1）相对聚苯乙烯的校正曲线（RI）；（2）绝对分子量（MALS）；（3）普适校正曲线（VISC）。

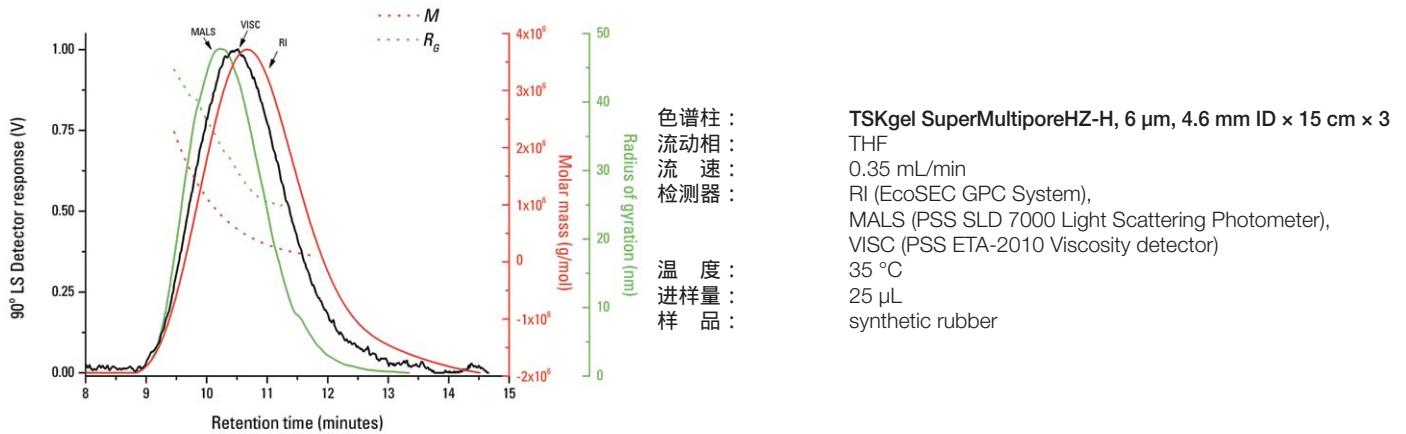
表12列出了三种检测方法得到的平均分子量。通常情况下，三种方法得到的平均分子量和分子量分布的数值是不一样的。相对标准品得到的分子量，将受到标准品和未知样品化学特性和结构的影响。光散射检测的分子量数值，理论上是不受溶剂和温度条件影响的绝对分子量。粘度检测的普适校正虽然与样品化学特性和结构无关，但要受到溶剂和温度条件影响。通过三检测联用，可以测定样品的均方回转半径， $R_G=33 \pm 1$ nm。图23是由各个检测器得到的合成橡胶GPC谱图。图23给出了合成橡胶的平均分子量和尺寸多分散性信息，从图中还可以看出平均分子量和均方回转半径 R_G 随着洗脱体积的增加而减小。

表12：通过RI、MALS和VISC得到合成橡胶的平均分子量和多分散指数

Detection Method	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI^a
RI	$1.185 \times 10^5 \pm 0.006^b \times 10^5$	$4.265 \times 10^5 \pm 0.031 \times 10^5$	$7.657 \times 10^5 \pm 0.024 \times 10^5$	3.60 ± 0.04
MALS	$1.327 \times 10^5 \pm 0.329 \times 10^5$	$4.800 \times 10^5 \pm 0.609 \times 10^5$	$9.387 \times 10^5 \pm 0.441 \times 10^5$	3.62 ± 0.18
VISC	$1.082 \times 10^5 \pm 0.341 \times 10^5$	$4.285 \times 10^5 \pm 0.337 \times 10^5$	$9.094 \times 10^5 \pm 0.521 \times 10^5$	3.96 ± 0.15

^a $PDI=M_w/M_n$; ^b 来自6次进样的标准偏差

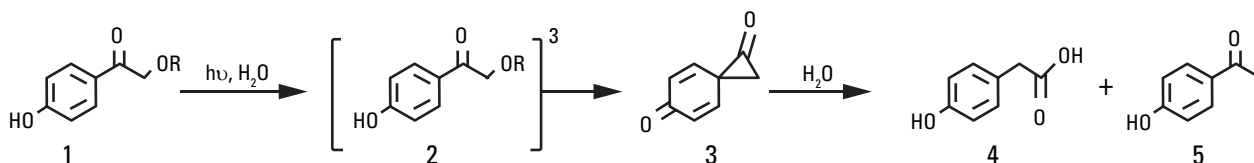
图23：合成橡胶的GPC谱图



光降解聚合物降解分析

由于需要既能光降解又能生物降解的聚合物，阿克伦大学的Abraham Joy博士和他的同事开发了一种基于烷氧基苯甲酰甲基光敏成分的聚碳酸酯材料。⁶ 这种新型聚合物机械性能牢固，可生物降解，而且在无光照条件下能在高温保持稳定，可应用于缓控释药物的设计、眼植入剂以及皮肤贴片。在光辐射条件下，光敏部分经过Favorski型重排，产生两个主要产品，即苯乙酸衍生物和还原的苯乙酮（图24）。⁷

图24：羟基苯甲酰甲基酯的光重排机理

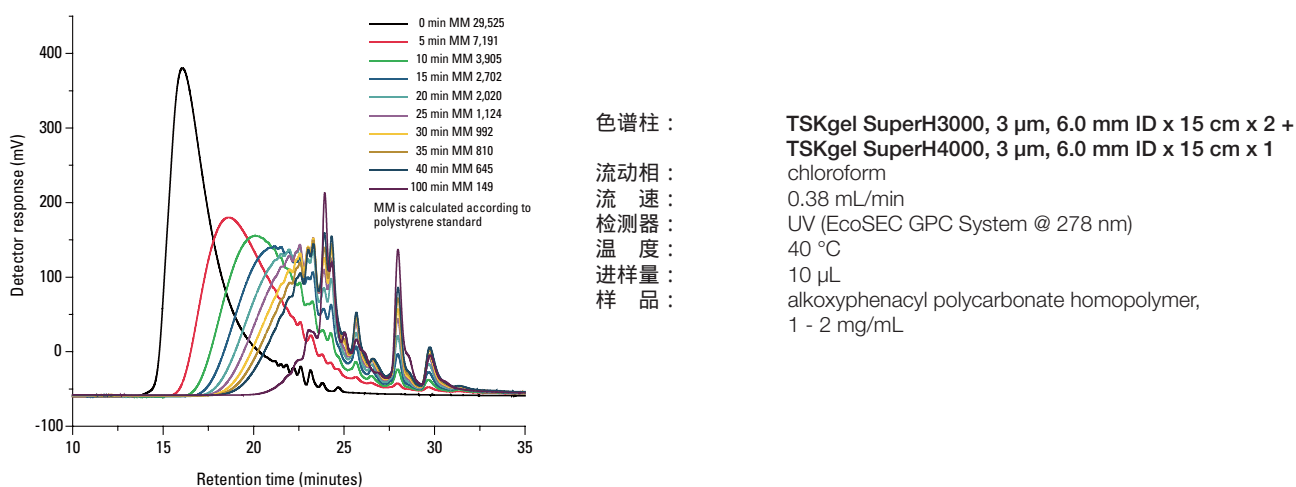


采用EcoSEC GPC系统测定含有烷氧基苯甲酰甲基的聚碳酸酯均聚物、5% PEG共聚物以及10% PEG共聚物的相对聚苯乙烯的平均分子量 (M_n 和 M_w) 以及多分散指数 (PDI)，结果如表13所示。5% PEG和10% PEG共聚物的PDI比均聚物的PDI小，因为两个PEG共聚物纯化了两次，而均聚物只纯化了一次。

表13：均聚物和共聚物的平均分子量和分子量分布

组成	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
均聚物	1.29×10^4	2.95×10^4	2.3
5% PEG	2.27×10^4	2.63×10^4	1.2
10% PEG	8,810	1.04×10^4	1.2

利用300nm的Rayonet紫外光化学反应器，通过照射氯仿溶剂里的聚合物样品，对均聚物和共聚物的光降解过程进行研究。从图25的GPC跟踪情况，可以看出降解与时间有关，5分钟的照射就可以让平均分子量减少75%。随后的分析表明（在此没有显示数据），三种聚合物具有相似的降解情况。

图25：GPC跟踪情况显示含有烷氧基苯甲酰甲基的聚碳酸酯均聚物的分子量 (M_w) 随照射时间的延长而减小

⁶Sun, S.; Chamsaz, E. A.; Joy, A. *Macro Lett.*, **2012**, 1 (10), 1184–1188.

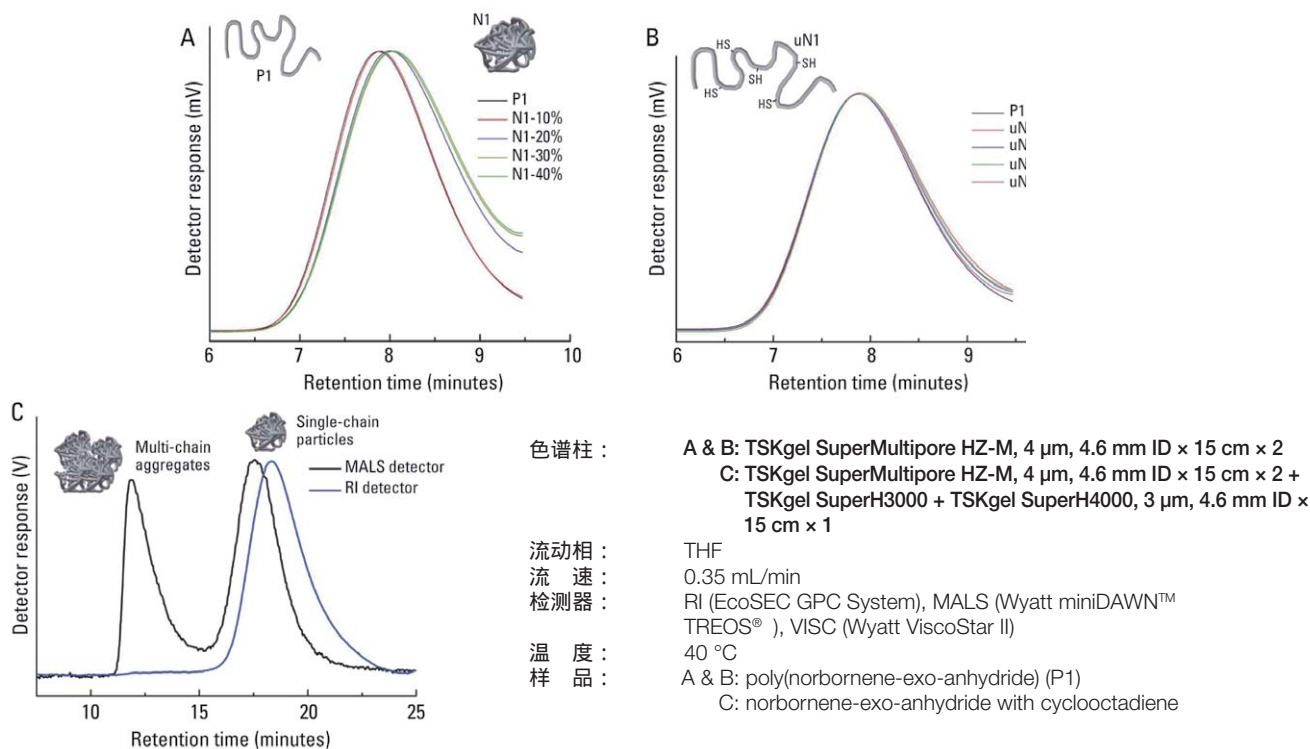
⁷Givens, R. S.; Heger, D.; Hellrung, B.; Kamdzhilov, Y.; Mac, M.; Conrad, P. G.; Cope, E.; Lee, J. I.; Mata-Segreda, J. F.; Schowen, R. L.; Wirz, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3307-3309.

单分子链聚合物纳米粒子

新罕布什尔大学Erik Berda博士的研究小组正在研究单分子链聚合物纳米粒子 (SCNPs) 的制备和表征, 这种纳米粒子通过分子内二硫键交联的形成和裂解, 可以在卷曲的分子链和粒子之间进行双向的转换。Berda博士的研究小组在他们的初始研究中, 使用第三代Grubbs催化剂作为一种引发剂, 通过ROMP合成了聚(降冰片烯-外型-酸酐) (P1), 并通过改变双官能团交联剂的加入量, 对纳米粒子 (N1) 结构中分子链的折叠程度进行控制。采用带有双流路RI检测器的EcoSEC GPC系统, 通过相对聚苯乙烯的平均分子量, 对卷曲分子链到纳米粒子的转换进行表征。图26A是P1和经过不同程度分子内交联形成的N1的GPC谱图。正如所预期的那样, 随着分子内交联程度的增加, GPC的保留时间也在增长, 这是由于分子链的折叠造成流体动力学体积的减小。一旦通过保留时间确认链的折叠已经达到SCNP, 随即引入二硫苏糖醇, 以展开N1中折叠的链, 使其还原到初始构象。从粒子到卷曲分子链的转变, 如图26B所示, 也可通过GPC保留时间的缩短, 流体动力学体积的增大来证明。

Berda博士的研究小组为了完善他们的初始研究, 合成了第二种聚合物, 即带环辛二烯 (COD) 的降冰片烯-外型-酸酐 (P2), 并用三检测器的GPC对其进行表征。实验采用带有双流路RI的EcoSEC GPC系统, 加上多角度光散射器 (MALS) 和微分粘度检测器 (VISC) 对P2进行分析。在测定单链和多链之间的差异方面, 三检测器的GPC系统显示出明显的优势。加入稍稍过量的交联剂, 使得分子内交联反应更加充分, 图26C是RI和MALS检测到的GPC谱图。从图中可以看到RI检测到的是单峰, 对应的是单链粒子。而MALS检测到的是强度几乎相等的双峰, 较晚洗脱的峰对应的是单链粒子, 较早洗脱的峰则对应多链聚集集体粒子。多链聚集集体粒子的浓度非常低, 因此不能被RI检测到。由此可以得出结论, 对于这类特殊样品的分析, 仅仅采用单检测器无法揭示出较大的聚集体的存在。

图26：单分子链聚合物纳米粒子



⁸Tuten, B.T.; Chao, D.; Lyon C.K.; Berda, E.B. Polym. Chem. 2012, 3, 3068-3071.

六氟异丙醇 (HFIP) 的再现性

阿克伦大学的Li Jia博士和他的同事正在研究不同的合成路线，以得到具有交替嵌段结构的多肽。为了研究不同合成路线带来的分子量分布的细微差异，对实验数据的重复性要去极高。采用EcoSEC GPC系统和TSKgel混合床色谱柱，在六氟异丙醇 (HFIP) 流动相条件下，对Jia博士的一组嵌段poly- β -alkylalanoids样品进行分析，可以在15分钟内完成实验，并得到重复性良好的分子量分布 (MMD) 数据。

如表14所示，与之前在HFIP条件下测试聚酰胺得到的结果相比，标准偏差降低10倍。⁹多分散指数 (PDI) 相对标准偏差的范围在0.1%到0.5%之间，可以在三位有效数字内报告PDI。EcoSEC GPC系统的高精度，确保可以对聚合反应进行详细研究。

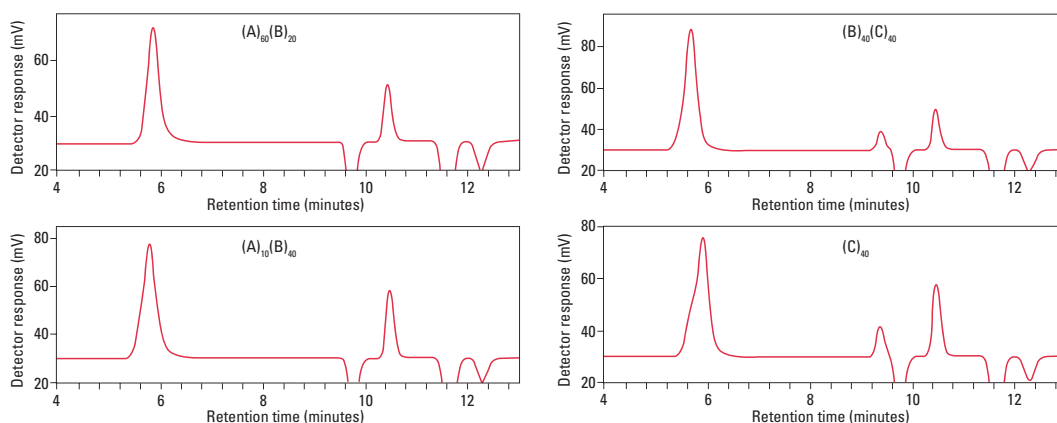
表14：三次进样结果的平均值及相对标准偏差

样品 ^a	M_n^b (g/mol)		M_w^b (g/mol)		PDI ^b	
	平均值	相对标准偏差	平均值	相对标准偏差	平均值	相对标准偏差
(A) ₁₀ (B) ₄₀	$2.65 \times 10^4 \pm 10$	0.04%	$3.03 \times 10^4 \pm 30$	0.11%	1.14 ± 0.01	0.09%
(A) ₆₀ (B) ₂₀	$3.33 \times 10^4 \pm 170$	0.52%	$4.07 \times 10^4 \pm 28$	0.07%	1.22 ± 0.01	0.50%
(A) ₄₀ (B) ₄₀	$4.87 \times 10^4 \pm 220$	0.45%	$6.09 \times 10^4 \pm 160$	0.26%	1.25 ± 0.01	0.10%
(C) ₄₀	$3.01 \times 10^4 \pm 50$	0.18%	$3.64 \times 10^4 \pm 140$	0.37%	1.21 ± 0.01	0.39%

^a嵌段的长度由Jia博士通过其他方法测出。嵌段A、B和C的化学组成由L.Jia发表。

^b分子量数据由PMMA校正曲线得到。表中所给的平均分子量为每个样品三次连续进样结果的平均值。基于嵌段长度，MMD明显高于预估值。

采用EcoSEC GPC系统和两根TSKgel GMHHR - M, 5 μ m, 4.6mm ID \times 15cm的色谱柱，对4个poly- β -alkylalanoids样品进行测试，得到的谱图如图27所示。样品峰显示有略微的拖尾，基线没有漂移，这样可以获得普通GPC系统不能得到的高精度数据。除(C)₄₀以外，所有样品均显示出几乎对称的、窄分布的色谱峰，洗脱时间约6分钟。(C)₄₀中色谱肩峰表示样品中含有的另一种高分子量聚合物组分。

图27：poly- β -alkylalanoids样品

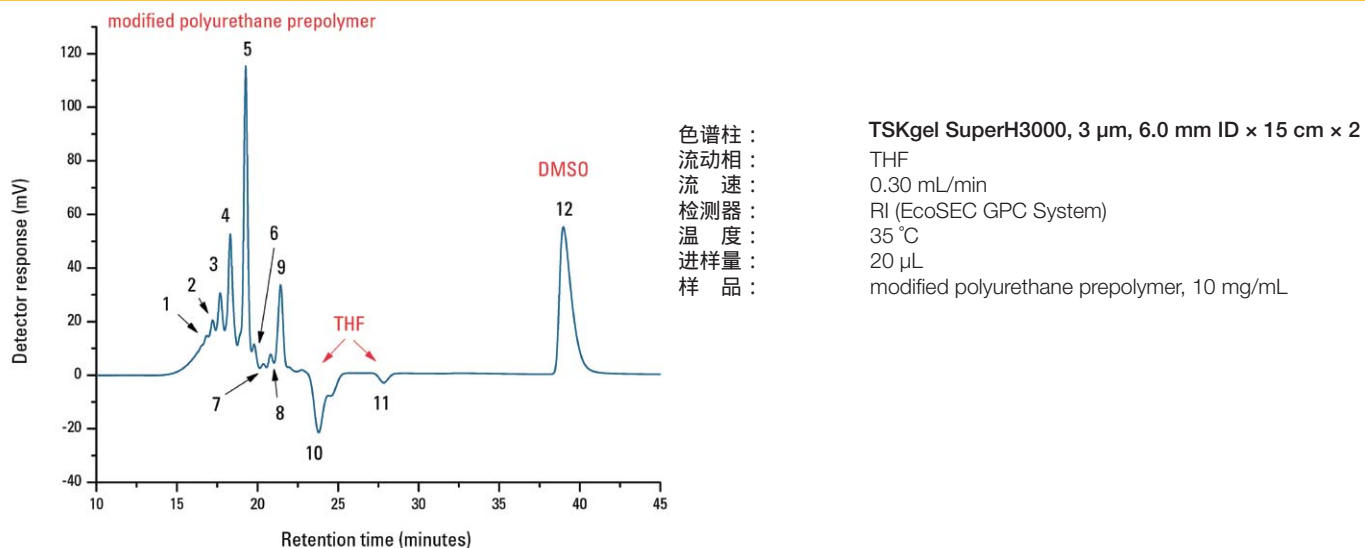
色谱柱： TSKgel GMHHR-M, 5 μ m, 4.6 mm ID \times 15 cm \times 2 packed in HFIP
 流动相： HFIP containing 5 mmol/L sodium trifluoroacetate
 流速： 0.35 mL/min
 检测器： RI (EcoSEC GPC System)
 温度： 40 $^{\circ}$ C
 进样量： 10 μ L
 样品： selection of poly- β -alkylalanoid samples

⁹Robert, E. C.; Bruessau, R.; Dubois, J.; Jacques, B.; Meijerink, N.; Nguyen, T. O.; Niehaus, D. E.; Tobisch, W. A. Pure Appl. Chem. 2004, 76, 2009–2025.

改性聚氨酯预聚物分析

采用EcoSEC GPC系统分析带有残余DMSO（二甲基亚砜）的异氰酸酯改性聚氨酯预聚物。如图28所示，通过GPC分离样品得到十个色谱正峰和两个色谱负峰。前九个色谱峰对应于改性聚氨酯预聚物的组分，而两个色谱负峰表示溶剂THF。残留于样品中的DMSO带来最后一个色谱峰，因为是在色谱柱的柱体积之后洗脱出来，这应该属于非SEC机制的保留。

图28：改性聚氨酯预聚物样品



通过相对聚苯乙烯的校正曲线得到样品的平均分子量 M_n 、 M_w 和 M_z ，如表15所示。研究发现，该样品的重均分子量 M_w 范围为4199至178 g/mol。整个样品（色谱峰1到9）的多分散指数（PDI）为2.26，如表15所示。而聚氨酯预聚物的单个组分的PDI值是从1.01至1.09。从PDI值可以得出结论，从总体来说样品的分子量是多分散性的，但样品内九个组分中每个组分的分子量实际上是单分散的。

表15：0.3 mL/min THF 条件下改性聚氨酯预聚物的平均分子量和多分散指数

Peak	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI ^a
1	4,199 ± 46 ^b	4,606 ± 67	5,214 ± 109	1.09 ± 0.01
2	2,643 ± 19	2,655 ± 18	2,667 ± 18	1.01 ± 0.01
3	2,011 ± 16	2,024 ± 16	2,038 ± 16	1.01 ± 0.01
4	1,387 ± 10	1,403 ± 10	1,418 ± 10	1.01 ± 0.01
5	798 ± 4	808 ± 5	817 ± 5	1.01 ± 0.01
6	551 ± 9	554 ± 9	557 ± 9	1.01 ± 0.01
7	391 ± 9	394 ± 9	397 ± 10	1.01 ± 0.01
8	278 ± 3	280 ± 3	282 ± 3	1.01 ± 0.01
9	178 ± 1	181 ± 1	183 ± 1	1.01 ± 0.01
All	676 ± 9	1,531 ± 31	2,873 ± 83	2.26 ± 0.02

^a PDI= M_w/M_n ; ^b 来自6次进样的标准偏差

苯乙烯和异戊二烯嵌段共聚物的分析

来自位于美国诺克斯维尔的田纳西州大学化学系的Jimmy Mays博士带领的研究小组正在进行氟化和磺化嵌段共聚物的本体形态的合成和表征。通过阴离子聚合，再通过氟化和磺化，合成了界限分明的磺化聚苯乙烯-b-氟化聚异戊二烯 (sPS-b-fPI) 嵌段共聚物，如图29所示。采用EcoSEC GPC系统和TSKgel SuperMultiporeHZ色谱柱对sPS-b-fPI及其前聚物 (PS-b-PI) 的数均分子量 (M_n) 以及多分散指数 (PDI) 进行测试，结果如表18所示。EcoSEC GPC系统，可以在10分钟内完成sPS-b-fPI的分析，并能获得良好的分辨率。

图29：磺化聚苯乙烯-b-氟化聚异戊二烯 (sPS-b-fPI) 的结构

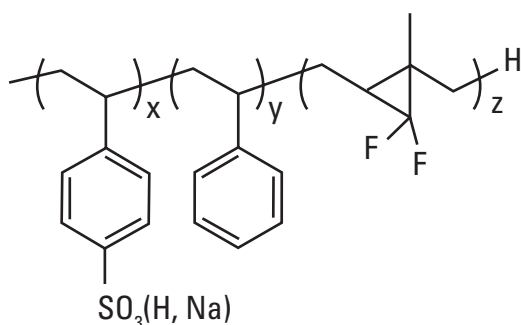
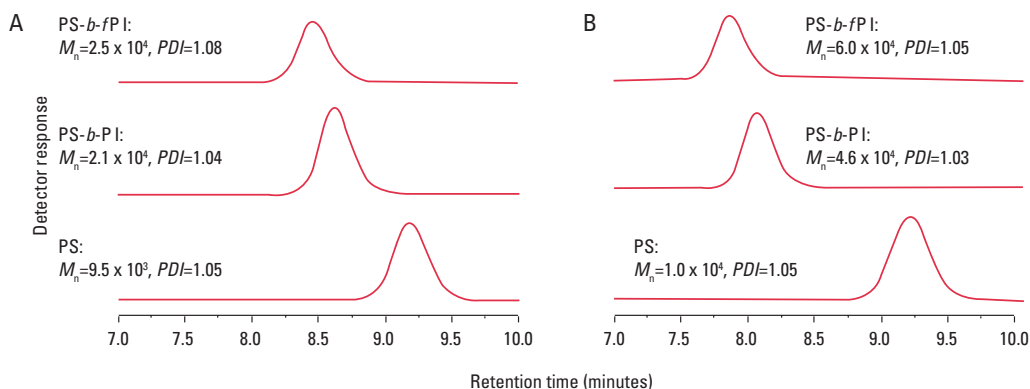


表16：sPS-b-fPI及其前聚物 (PS-b-PI) 的数均分子量 M_n 和多分散指数 (PDI)

Series ^a	PS-b-PI		sPS-b-fPI	
	M_n (g/mol)	PDI	M_n (g/mol)	PDI
1	2.1×10^4	1.04	2.5×10^4	1.08
2	4.6×10^4	1.03	6.0×10^4	1.05

^aseries 1 in acid form; series 2 in Na form

图30：磺化聚苯乙烯-b-氟化聚异戊二烯前聚物样品



色谱柱： TSKgel SuperMultiporeHZ-M, 4 μ m, 4.6 mm ID x 15 cm
 流动相： THF
 流速： 0.35 mL/min
 检测器： RI (EcoSEC GPC System)
 温度： 35 $^{\circ}$ C
 进样量： 20 μ L
 样品： A. series 1, table 13 B. series 2, table 13

¹⁰Wang, X.; Hong, K.; Baskaran, D.; Goswami, M.; Sumpter, B.; Mays, J. *Soft Matter*, **2011**, 7, 7960.



TOSOH

TOSOH CORPORATION BIOSCIENCE DIVISION

Address: Shiba-Koen First Bldg. 3-8-2 Shiba,
Minato-Ku, Tokyo 105-8623, Japan
TEL: +81-3-5427-5180 FAX: +81-3-5427-5220
E-mail: hlc@tosoh.co.jp
Website: www.separations.asia.tosohbioscience.com

TOSOH BIOSCIENCE LLC

Address: 3604 Horizon Drive, Suite 100 King of Prussia, PA 19406, USA
TEL: +1- 484-805-1219 FAX: +1-610-272-3028
E-mail: info.tbl@tosoh.com
Website: www.tosohbioscience.com

TOSOH BIOSCIENCE GmbH

Address: Zettachring 6, 70567 Stuttgart, Germany
TEL: +49-711-13257-0 FAX: +49-711-13257-89
E-mail: Info.sep.eu@tosohbioscience.com
Website: www.tosohbioscience.com

TOSOH ASIA PTE. LTD

Address: 63 Market Street #10-03 Singapore 048942
TEL: +65-6226-5106 FAX: +65-6226-5215
E-mail: Info.tsas@tosoh.com
Website: www.separations.asia.tosohbioscience.com

东曹（上海）生物科技有限公司

地址：上海市虹梅路1801号A区凯科国际大厦10楼01室
电话：+86-21-3461-0856 传真：+86-21-3461-0858
电邮：info@tosoh.com.cn
网址：www.separations.asia.tosohbioscience.com

HLC、TSK-GEL、TSKgel、BioAssist、EcoSEC、Enantio、Enviropak、TOYOPEARL、TOYOPEARL MegaCap、ToyoScreen、TOYOPEARLPAK 和 TOYOPAK 均是 TOSOH 公司的注册商标。

未经 TOSOH 公司书面同意，本产品目录中的内容不得全部或部分使用或复制。

产品目录的内容可能会随时发生更改，恕不另行通知。

TOSOH 公司版权所有

