

接枝聚合物的全二维分析

Claudia Lohmann, Wolfgang Radke

Waters Corporation, PSS Polymer Standards Service GmbH

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

使用相同原料制成的两种接枝共聚物样品不一定相同，当聚合的发生条件不同时尤其如此。结构差异可能包括不同分子之间具有不同长度的侧链和主链或侧链分布。使用基于体积的分离技术，在分析物馏分的流体动力学体积差异足够大的情况下，可以实现这些馏分的分离。然而，聚合物虽然具有不同的结构，但可能具有相同的流体动力学体积，因此会发生共洗脱。使用二维(2D)分析方法，将基于化学的分离添加到基于体积的分离中，可以分离共洗脱馏分。

优势

接枝聚合物可通过全二维分析方法进行分析，使用WinGPC软件进行数据采集和处理。

简介

体积排阻色谱(SEC)是一种适用于分析简单聚合物的分析工具。它能够用于批次间比较和简单的筛选目的。如果不发生共洗脱，则可以获得可靠的分子量(MW)数据。基于SEC的分离原理，即按流体动力学体积进行分离，当两种化

合物的流体力学体积相同时，将会发生共洗脱。通常，通过使用多色谱柱组来提高色谱分离度并不能解决这个问题。但是，额外添加另一种基于结构特征的分离维度（例如通过化学方法分离）可以最终解决共洗脱的问题。化学方法分离可以通过允许重复单元、官能团和/或支链部分与填料表面的相互作用来实现，即通过亲和力差异来实现分离。通过改变流动相组分而引起梯度的相互作用强度变化，可实现样品组分的顺序洗脱。

将两个维度相结合可显著提升分离能力。此类组合为具有不同链长但具有多个官能团、不同接枝密度、不同嵌段长度等的复杂聚合物提供了一种优异的分​​离工具。所有这些结构和功能聚合物不再被视为简单的聚合物，因为它们可能不仅在分子量方面，而且在末端基团、官能度、化学组成、拓扑结构等方面都具有异质性。此外，在单一模式下从任一维度收集的信息都不足以描述复杂聚合物样品的组成。

在二维分离方法的第一维中使用梯度分离有利于上样。需要较高的上样量，以使在第二维转移和分离的馏分的分析物浓度不会过低而无法检测。如果需要MW信息，可以使用分子量参比物质校准第二(SEC)维度。

从仪器的角度来看，上述两个单独的分​​离维度通过8通阀连接，需要两个样品定量环。通过软件控制该阀在两个定量环之间来回切换。一旦第一个定量环充满了离开第一维色谱柱的洗脱液，即切换该阀。此时第二维泵将第一个定量环中的内容物冲到第二维色谱柱中。同时第一个定量环中的内容物按体积分离。填充一个定量环所需的时间必须与第二维分析的运行时间相匹配。第二个定量环中充满第一维色谱柱的洗脱液。在全二维色谱中，进样至第一维的全部样品量均在第二维中进行分析，并最终通过检测器。以ACQUITY™超高效聚合物色谱系统组件为例，图1展示了典型的仪器设置，其中第一维采用四元溶剂管理器机架，第二维采用等度溶剂管理器机架。

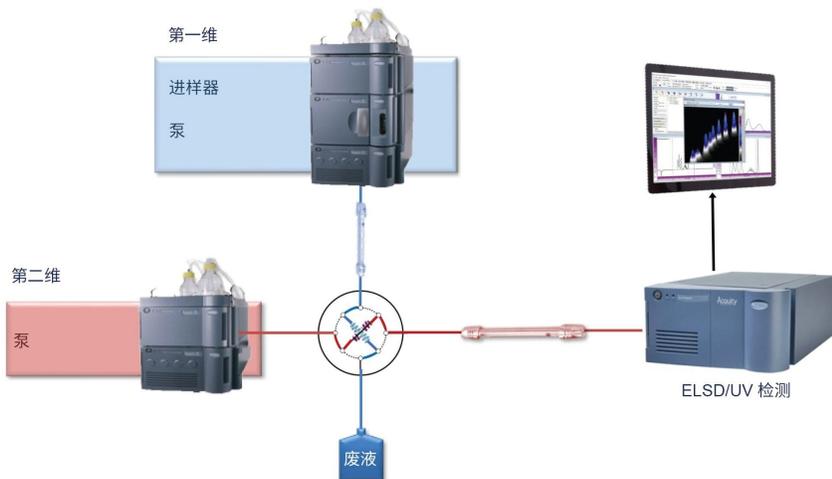


图1.用于2D应用的仪器设置。

图2显示了由Polymer Standards Service (PSS)提供的WinGPC的屏幕截图。每次将阀从一个定量环切换到另一个定量环时，都视为一次“进样”并标记为一份“样品”（灰色竖线，图2底部）。

对从第一维进入第二维的所有分离馏分积分。这可以通过WinGPC中的“快速分析”功能轻松实现自动化。对第二维色谱图积分后，软件将合并所有积分的第二维亚馏分并创建二维色谱图。因此，只需点击几下鼠标即可将原始数据转换为多色轮廓线图（如图5和6所示）。

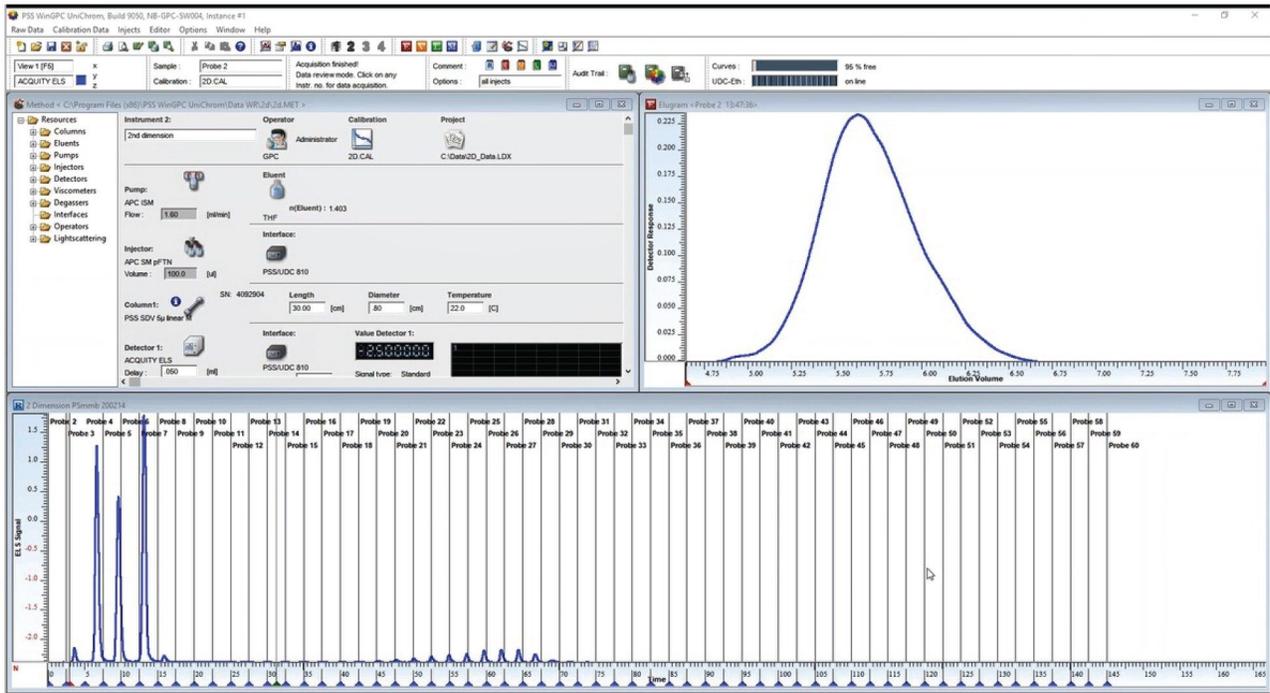


图2.PSS WinGPC单次进样的方法窗口（左上图）、原始数据窗口（底部图）和Elugram窗口（右上图）。

本应用简报的重点是两种接枝聚合物的分离。主链由聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)组成，侧链由聚苯乙烯(PS)组成。两种接枝聚合物在不同条件下合成，但使用的PMMA和聚苯乙烯原料以及相同的原料量均相同。

结果与讨论

在预备步骤中，分别在两个维度上单独运行分析物。图3显示了由梯度分析得到的叠加ELSD迹线。色谱图显示出接

枝共聚物样品a（红色迹线）和样品b（蓝色迹线）的多个峰。从图中可以看出，尽管两种接枝聚合物具有相同的总组成，但它们由不同的组分组成，产生了一些基线分离的峰。

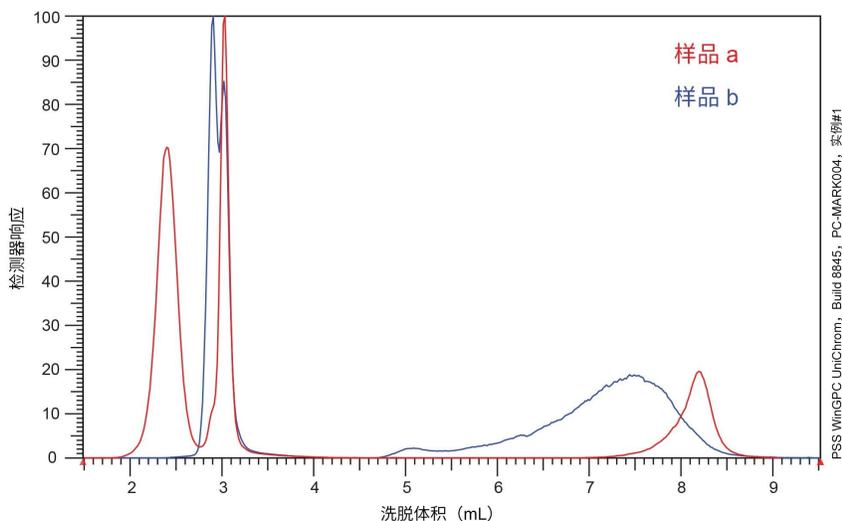


图3.基于化学性质以梯度法分析样品a（红色迹线）和样品b（蓝色迹线）所得到的叠加ELSD迹线。

图4展示了两种接枝聚合物的单一维度体积分离(SEC)色谱图。叠加的SEC迹线总共显示了三个不同的但未得到基线分离的峰。已知合成条件不同，可能仍然存在未反应的侧链或主链。从叠加迹线中可以观察到，各分离馏分的丰度不同，因此接枝聚合物样品的产物组成不同。在一维模式下执行的两种技术所得到的信息不足以可靠地表征这些聚合物。

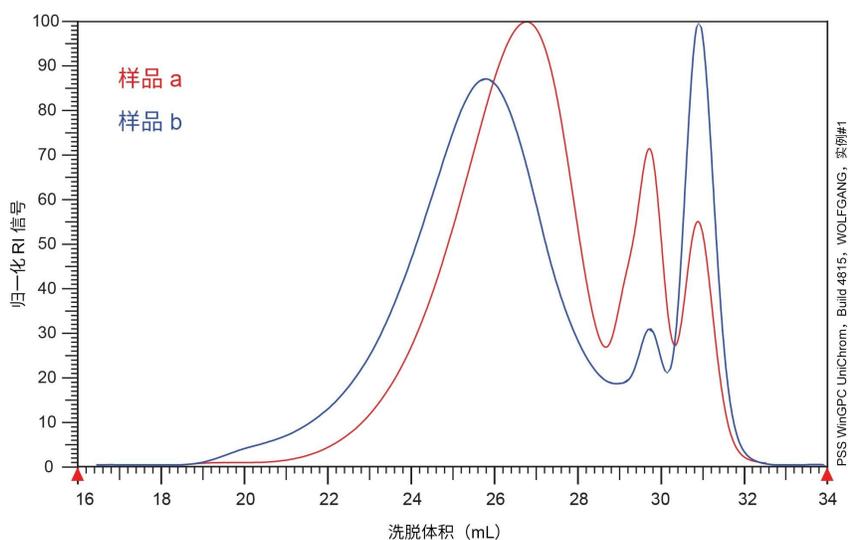


图4.基于体积分离所得到的接枝聚合物样品a（红色迹线）和b（蓝色迹线）的RI/色谱图。

接下来的步骤是将两种单独的分离（基于化学性质和体积）结合为一个整体的二维或2D分析方法，以获得其他信息。图5和图6显示了接枝聚合物a和b的轮廓线图。图5中的聚合物样品a表现出三个主峰。在顶部洗脱的馏分，即y轴上约7 mL处，对应于未接枝的主链，即纯PMMA。左下角的馏分是目标聚合物或接枝聚合物。在接枝聚合物馏分旁边，存在一个由未反应的侧链组成的单独馏分。与图3相比，这两种馏分彼此分离。

尽管单独的一维SEC迹线看起来相似，但样品b的2D结果与样品a存在很大差异。在图6的色谱图的上半部分，很大一部分接枝聚合物具有不同的接枝密度，表现为沿y轴延伸。轮廓线图还揭示了在y轴上3 mL的第一维洗脱体积周围存在未反应的侧链，这一结果也存在于样品a中。比较两个样品的轮廓线图明显可以看出，尽管使用相同量的相同析出物，但是不同的合成策略仍会产生两种截然不同的产品组成。

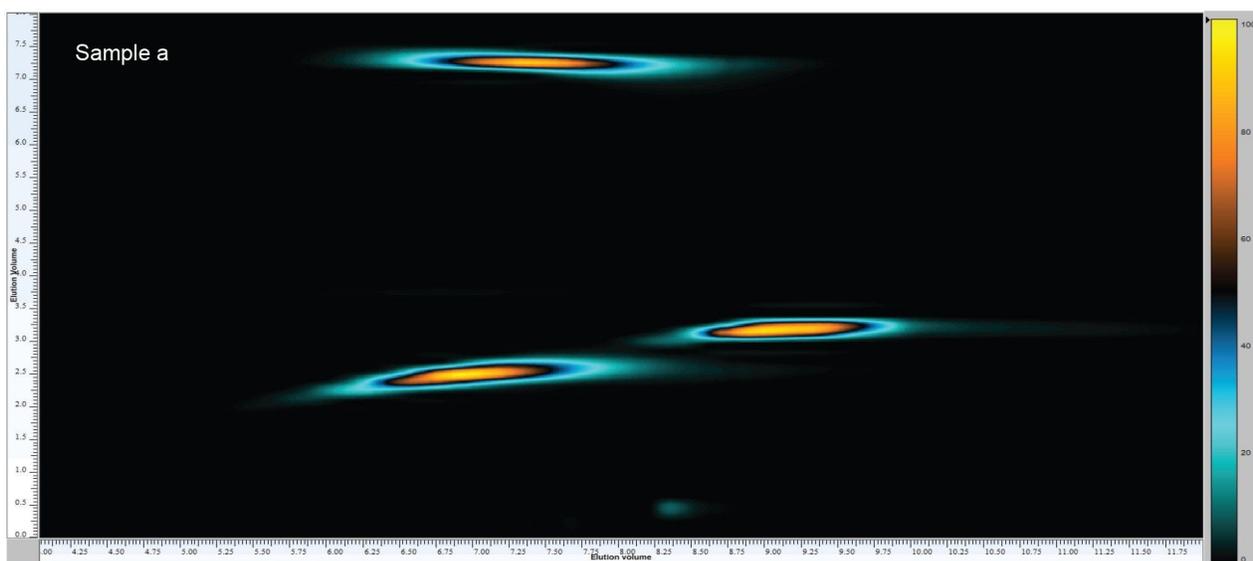


图5. 聚合物样品a的轮廓线图。

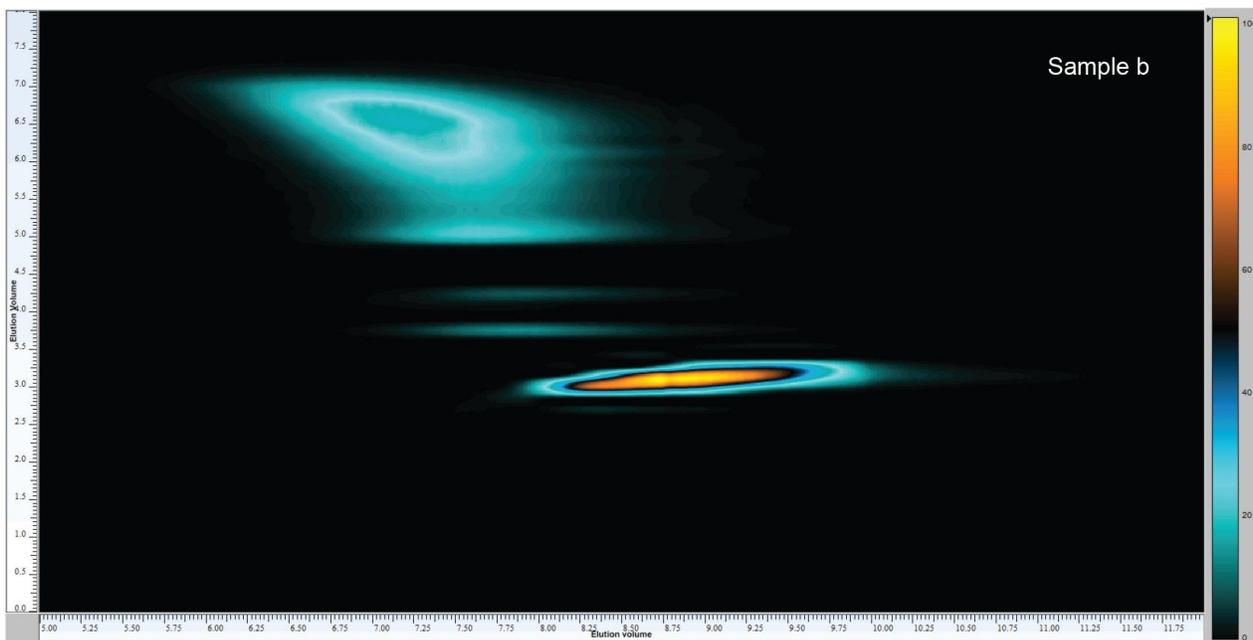


图6. 聚合物样品b的轮廓线图。

从1D迁移至2D分离提高了分离度，此外，对于二维色谱图的每个峰，还可以获得其他信息，例如馏分相对于标准品的MW。MW确定过程与一维SEC测量的过程非常相似。在设置2D测量之前，必须使用合适的校准标准品校正第二维。对于接枝共聚物，进样多个聚苯乙烯标准品以覆盖第二维色谱柱的完整分离范围。对于窄分布PMMA标准品，重复相同的操作。以接枝聚合物A为例，在轮廓线图中圈出了要确定MW的目标馏分（图7）。圈出的馏分也用于确定每种分离馏分的体积百分比。可以将不同校准曲线分配给被圈中的馏分，说明相关化学组成的差异。使用WinGPC计算相应的MW数值。对于样品a和样品b，使用网格确定的馏分的数值结果分别显示在表1和表2中。样品a的分离馏分的MW范围约为3,000 Da至90,000 Da。样品b的MW范围约为3,000 Da至54,000 Da。

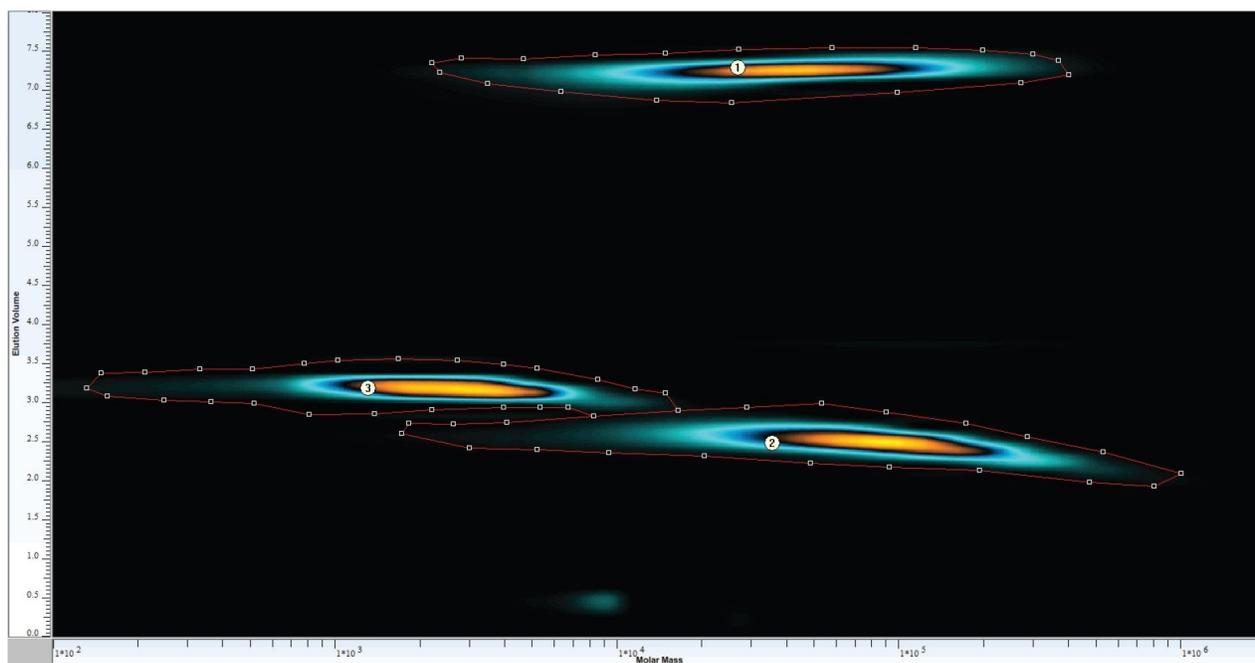


图7.样品a的轮廓线图，包含用于确定MW的MW轴。

峰	体积 [%]	Mn [Da]	Mw [Da]
1	30.4	1,520	2,850
2	36.7	36,030	89,510
3	30.71	20,700	49,676

表1. 样品a的馏分的分子量和体积百分比。

峰	体积 [%]	Mn [Da]	Mw [Da]
1	40.76	2,240	2,850
2	54.15	23,540	53,920
3	1.04	11,770	20,075
4	1.46	10,460	19,830

表2. 样品b的馏分的分子量和体积百分比。

结论

通过添加第二个色谱维度，可以将在一维色谱图中未分离或仅部分分离的两种接枝聚合物的共洗脱馏分完全分离。

在使用合适的窄分布标准品校准第二维后，可以计算轮廓线图上单独组分的MW信息。样品a分离馏分的MW范围约为3,000 Da至90,000 Da。样品b的MW范围约为3,000 Da至54,000 Da。

通过从一维SEC切换到二维分析，改善了新型复杂聚合物的组成和结构表征。

采用2D LC × SEC方法后，色谱分离得到显著改善，确保分析结果的完全可信，并且无需进行昂贵且耗时的样品重新分析。

致谢

1. Claudia Lohmann - 沃特世公司。
2. Wolfgang Radke - PSS Polymer Standards Service.

720007590ZH, 2022年4月

© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#) [隐私](#) [商标](#) [网站地图](#) [招聘](#) [Cookie](#) [Cookie](#) [设置](#)

沪 ICP 备06003546号-2

京公网安备 31011502007476号