

## 使用超高效聚合物色谱结合示差折光检测器对甲苯中的聚二甲基硅氧烷进行快速、高分辨率的分析

---

Richard Mendelsohn, Jennifer Gough

Waters Corporation

---

### 摘要

50多年来，体积排阻色谱(SEC)或凝胶渗透色谱(GPC)分析一直是一种常用的聚合物分析技术。这项技术在加强易用性方面获得了一些新进展，包括提供大量色谱柱、新的溶剂输送系统和更多的检测器选择。为承受现有UPLC™系统的较高压力，我们开发了一种新的SEC/GPC 色谱柱技术，即2013年开发的高速/高分辨率GPC系统。聚合物分子量(MW)分析凭着灵活的溶剂输送系统和低扩散检测器成为一项现代化技术。这种高速MW分析的示例用溶解在甲苯中的聚二甲基硅氧烷(PDMS)得到证明，分析时间缩短到15分钟，分析速度是传统SEC方法的四倍，表现出效率优势。

### 优势

- 分析速度 - ACQUITY™超高效聚合物色谱系统(APC™)可在15分钟内对PDMS进行SEC分析，相比耗时45–60分钟的传统SEC分离提速四倍<sup>1</sup>
- 降低成本 - 通过减少溶剂消耗和废液处理量来降低分析成本
- 系统灵活性 - 配备四元泵，使用户能够以等度或梯度模式在一组样品中分析使用不同有机溶剂的聚合物。APC XT色谱柱技术可快速更换溶剂且不会损坏色谱柱<sup>2、3</sup>

---

## 简介

聚二甲基硅氧烷(PDMS)又称二甲基聚硅氧烷或二甲基硅油，是一组通常被称作硅胶的聚合物<sup>4</sup>。PDMS是使用最广泛的硅胶基质有机聚合物，因为它拥有适合各种应用的特性<sup>5</sup>。PDMS具有出色的流动性，特别是流变学和热学特性<sup>6</sup>。大多数PDMS聚合物具有光学透明特性，它们通常为惰性、无毒且不易燃。使用这种聚合物制成的成品有很多，例如硅油、隐形眼镜、医疗器械和弹性体。PDMS聚合物也用于化妆品和食品领域，例如洗发水和食品包装。PDMS还用于电子、建筑和机械加工等材料科学应用<sup>7</sup>。

PDMS的MW分布可以为成品的加工和性能提供有意义的见解。SEC分析的第一步是将聚合物完全溶解在适当的流动相中。溶解聚合物最常用的溶剂是四氢呋喃(THF)，但并非所有硅氧烷聚合物都可溶于THF。此外，聚合物的折射率也可能非常接近该溶解溶剂的折射率，导致RI检测器响应较低。当THF导致等折射问题或溶解性能较差时，选择甲苯来溶解PDMS聚合物。

本应用的目的是评估APC系统在每次进样15分钟或更短时间内分析甲苯中PDMS的性能。传统SEC/GPC每次进样的分析时间通常为45–60分钟。与传统SEC应用相比，对PDMS进行更快、更高分辨率的SEC数据分析可以改善合成与加工及成品的工作流程。

---

## 实验

APC系统描述见图1。使用甲苯溶解聚苯乙烯(PS)标准品(表1)和PDMS样品(表2)。将四根色谱柱串联使用，形成表2中所述的SEC色谱柱组。



**系统组件**

**ACQUITY™ RI**  
(示差折光检测器)

**ACQUITY™ CM-S**  
(色谱柱管理器)

**ACQUITY™ p-FTN**  
(流通针式样品管理器)

**ACQUITY™ p-QSM**  
(四元溶剂管理器)

图1.APC系统以及系统内的各组件

第1组	第2组	第3组	第4组
668,000	380,000	109,000	190,000
37,600	63,000	18,300	5,970
9,100	10,700	1,050	726
530	2,630		

表1.PS标准品，在四个样品瓶中分组和制备。

色谱系统： ACQUITY超高效聚合物色谱系统

泵： 四元溶剂管理器

样品管理器温度： 20 °C

色谱柱管理器温度： 50 °C

色谱柱:	ACQUITY APC XT 450 Å 2.5 µm (4.6 x 150 mm), 200 Å、2.5 µm (4.6 x 75 mm), 125 Å、2.5 µm (4.6 x 75 mm), 45 Å、1.7 µm (4.6 x 150 mm)
柱温:	50 °C
溶剂:	甲苯
清洗溶剂:	甲苯
密封清洗液:	异丙醇
流速:	0.5 mL/min
样品制备:	PS标准品(3 mg/mL), 样品(5 mg/mL)
进样体积:	PS标准品(10 µL), 样品(40 µL)
检测器:	RI
检测器温度:	50 °C

---

## 表2.液相色谱条件

图2中的APC色谱柱选择工具可用来在进入实验室之前开始方法开发和订购耗材。将溶剂、柱温、流速和色谱柱组输入工具中，并使用预测的背压5644 psi和洗脱时间11分钟来规划仪器方法。洗脱曲线的线性有助于构建正确的色谱柱组。

## 数据管理

仪器控制（APC和RI检测器）以及数据采集和处理均由Empower™ 3色谱数据系统(FR5)完成。

---

## 结果与讨论

完成四组PS标准品分析的校准后，根据Empower 3 GPC选项中的处理数据创建了标准曲线（图3和4）。<sup>7</sup>。

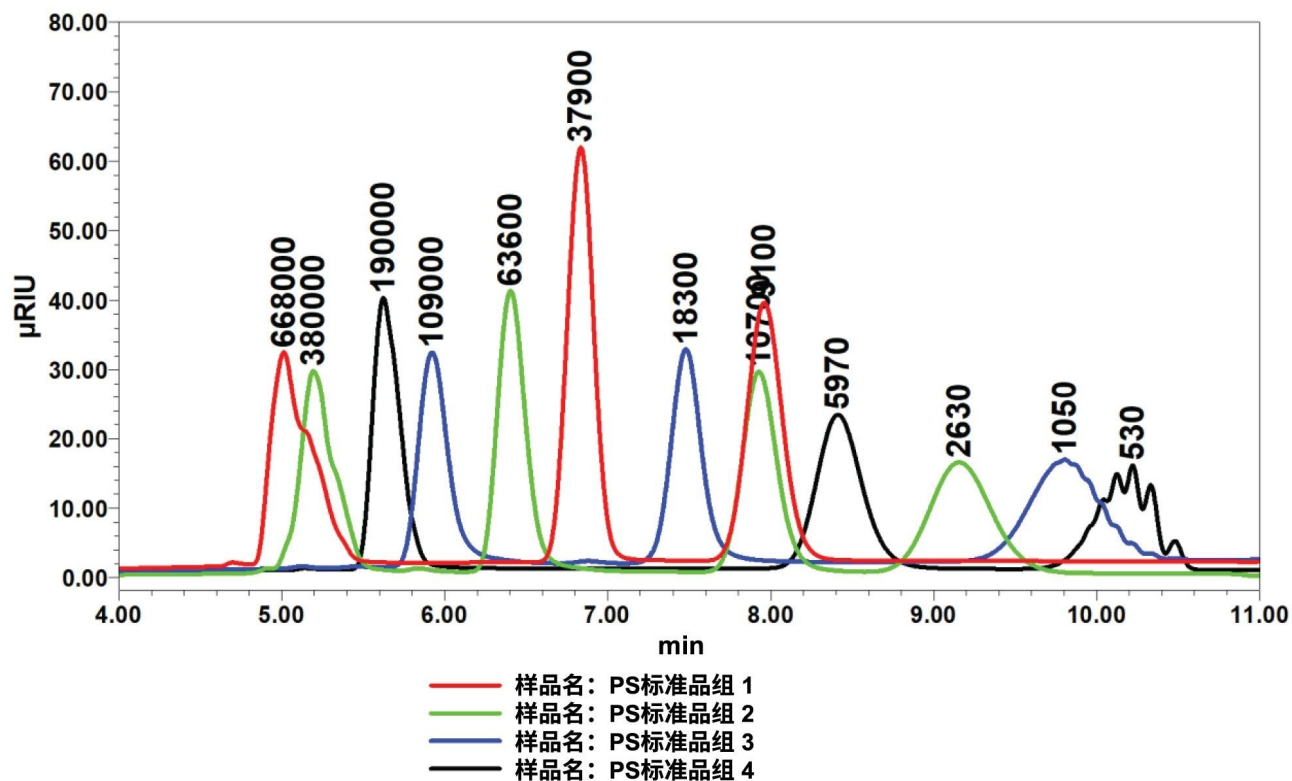


图3.四组PS标准品的叠加水平图，图中注释了保留时间和峰值分子量。

使用Empower软件对PS标准品进行积分生成的标准曲线见图4。然后对PDMS实验样品进行积分，得到相对于PS标准曲线的峰值。

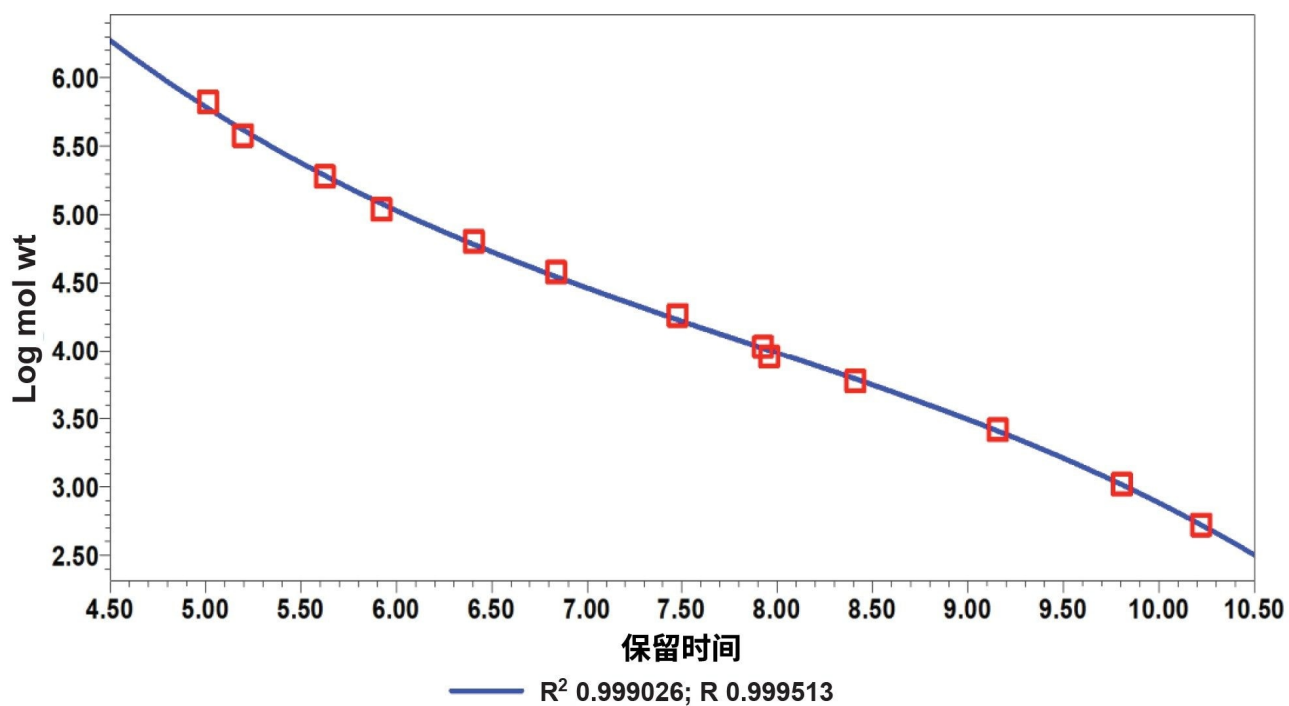
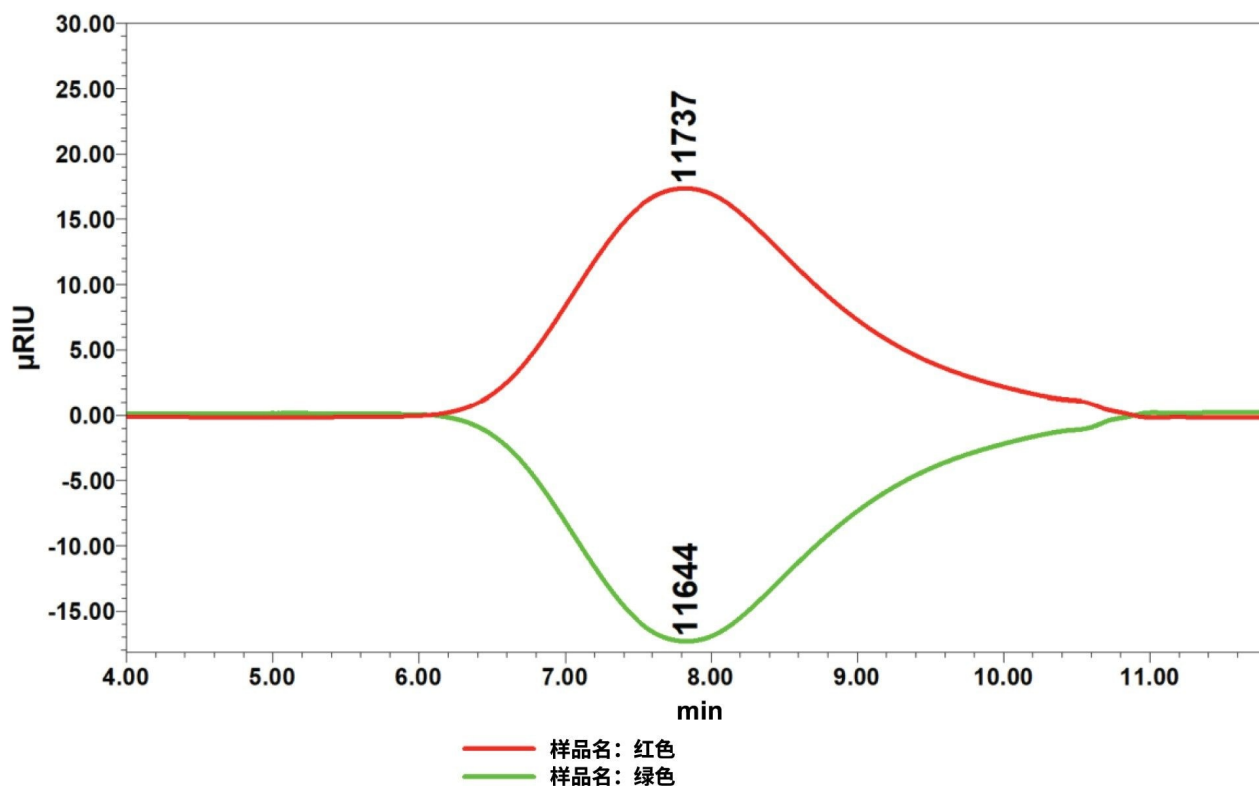


图4.14种PS标准品的标准曲线，图中报告了 $R$ 值和 $R^2$ 值。

由于聚合物( $RI=1.39-1.41$ )与甲苯( $RI=1.497$ )流动相之间的折射率差异为负，PDMS实验样品的色谱图显示为负峰，但可以在检测器控制台中通过 $RI$ 极性反转将峰值视为正值。两次单独进样的峰数据非常接近（图5）。



	样品名	RT	峰面积	峰高	Mn (Da)	MP (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mz + 1 (Da)	多分散性
1	红色	7.821	2127632	17492	4667	11737	12460	21910	32846	2.670
2	绿色	7.828	2124757	17445	4610	11644	12296	21515	31922	2.667

图5.正极性和负极性检测器设置下的RI结果。

图6中显示了两个具有相似MP值的PDMS结果：A和B均在50K峰值平均分子量(MP)范围内。这对MW的多分散指数(PDI)有低(4.383)有高(9.187)。低PDI示例的峰较窄，高PDI色谱图的峰较宽且有肩峰，超出了色谱柱组分离能力的排阻限。PDI的差异是预测成品流动性、灵活性和耐用性的重要信息<sup>8</sup>。MP和PDI只是Empower 3 GPC选项中报告的众多标准计算的其中两个。

APC系统的分子量范围为200–2M Da，与传统GPC相比，低于20K MP的低聚物区域得到了高度分离（图7）<sup>9</sup>。

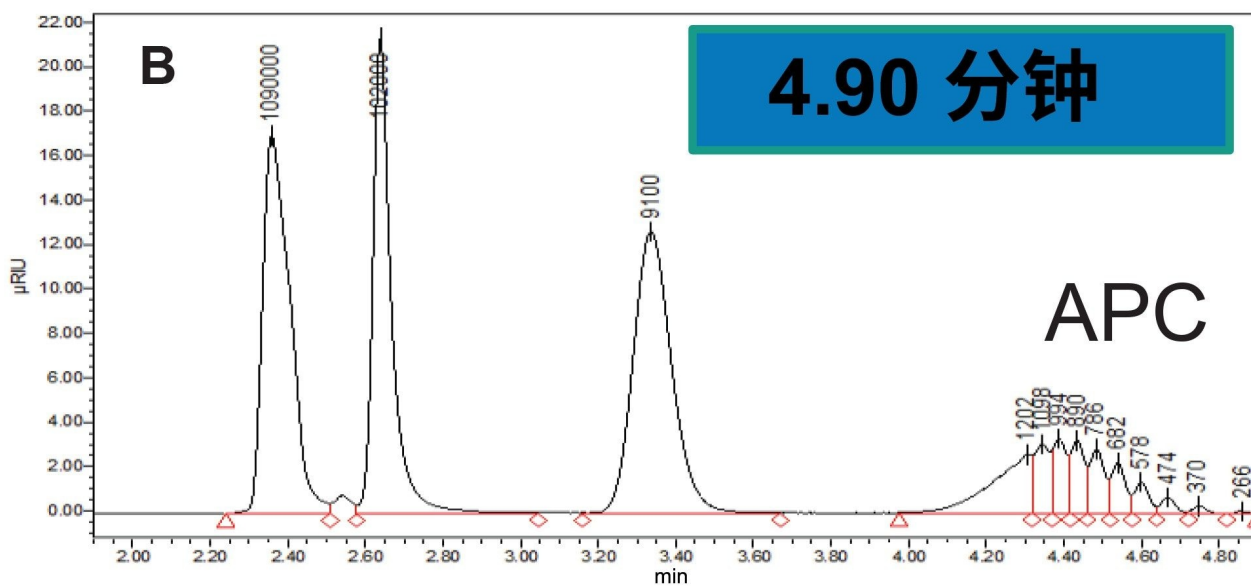
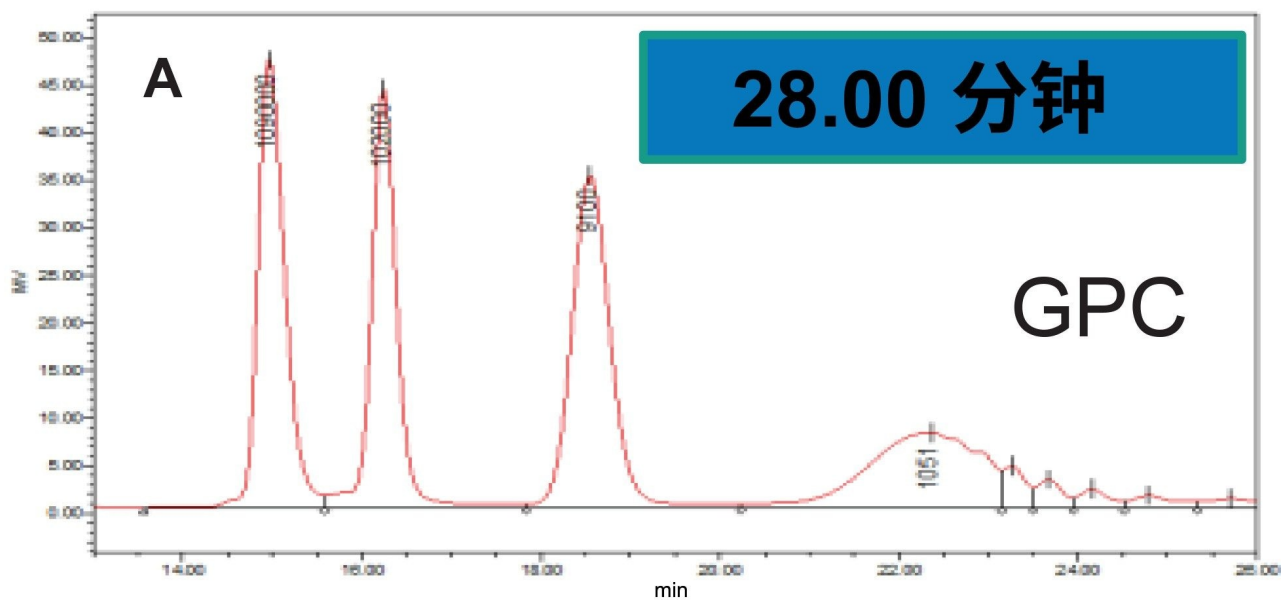


图7A和7B.GPC (A)与APC (B)分析四氢呋喃中校准标准品的PS混合物的色谱图比较，图中注释了峰值分子量和总柱体积的洗脱时间。

低分子量校准标准品以及低于20K和2K的PDMS样品的色谱图见图7-图9。制造商报告称，PS标准品的PDI值非常接近1，这个值近乎完美。20K MP PDMS样品的PDI非常大，为17，这与分子量的广泛分布有关：因此峰非常宽。2K MP PDMS峰的PDI为1.7，大于PS标准品的值，但与20K MP峰相比分布非常窄。以下示例显示了配备APC XT



色谱柱的APC系统的性能范围。

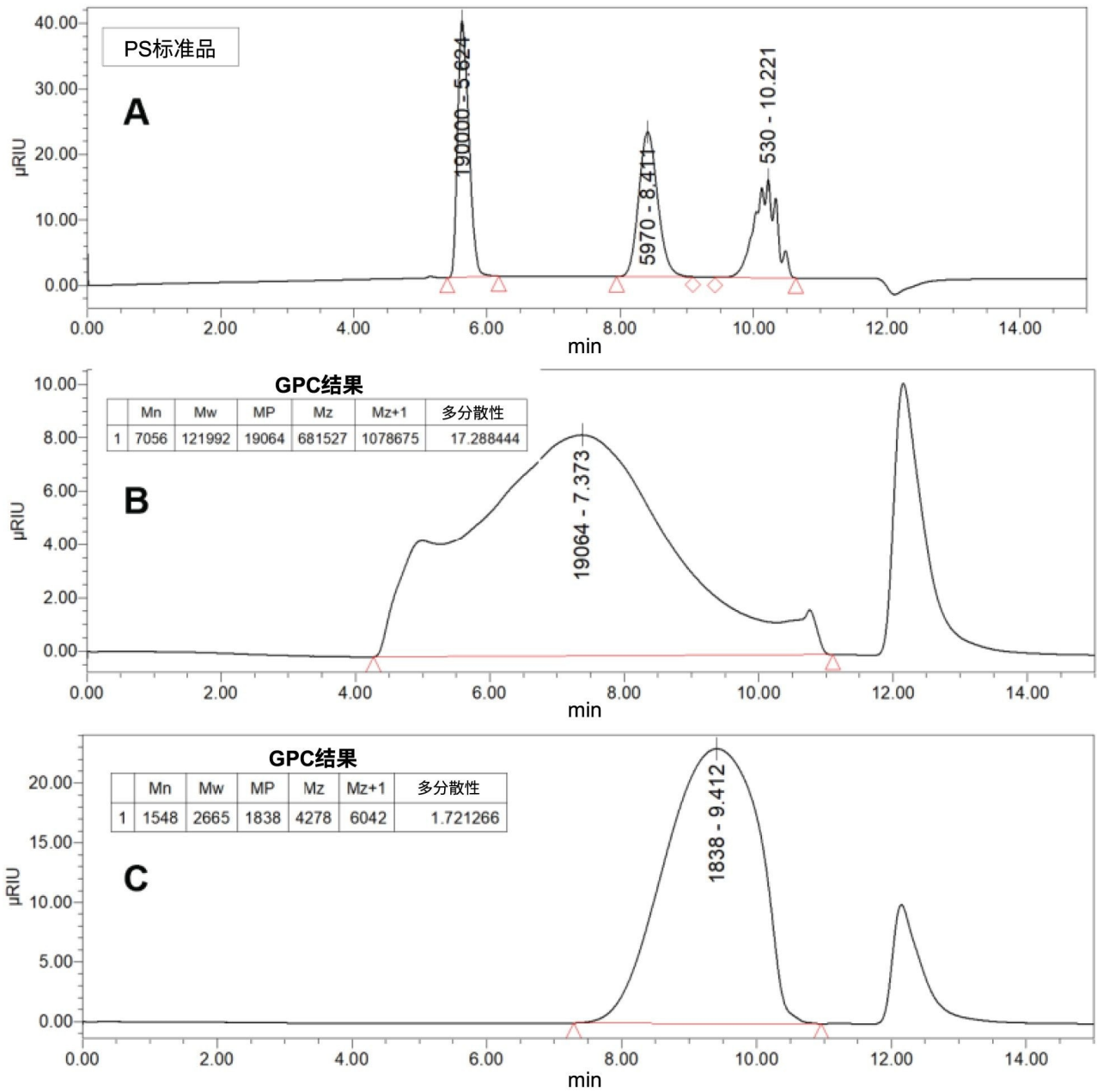


图8. 色谱图A、B和C为APC低分子量范围示例。

---

## 结论

甲苯中PDMS分析的结果成功说明了APC系统、XT色谱柱和Empower 3软件的快速和高分辨率优势。小体积APC系统和小孔/高强度硅胶颗粒APC XT色谱柱使样品分析不到15分钟即可完成，只需使用一组样品、一组色谱柱，且标准曲线的R<sup>2</sup>值> 0.999。

使用传统GPC色谱柱时，处理易碎凝胶填充和溶剂更换的压力限制可能就需要一天的时间，还有可能损坏柱床。APC系统的分析速度相比传统SEC提速四倍，并能获得优质数据，特别是在低分子量范围内，这一点通过PS校准标准品在APC系统中的十个低分子量峰与GPC系统中的六个峰对比得到证明。

在甲苯中分析PDMS样品可加快周转时间，每天只需不到一小时即可利用标准曲线获得可靠数据，并通过使用内部分析而非外包实验室来保护企业知识产权。UPLC仪器、色谱柱和软件的组合是一种经济高效的选择，可降低溶剂用量和废液处理成本、节省样品分析成本并提高样品通量。

---

## 参考资料

1. CRO利用超高效体积排阻色谱改进高级聚合物表征, [720005566ZH](https://www.waters.com/waters/library.htm?cid=134724426&lid=134888044) <  
<https://www.waters.com/waters/library.htm?cid=134724426&lid=134888044>> , 2016.
2. M. Summers, J. Shia, K.J. Fountain, 超高效聚合物色谱(APC)系统在聚合物体积排阻分析时的溶剂灵活性, 2013.沃特世应用纪要, [720004628ZH](https://www.waters.com/waters/library.htm?cid=134724426&lid=134888044), 2013.
3. ACQUITY APC: 引入p-QSM技术, 助力更精密繁复的研究.  
<https://videos.waters.com/detail/video/6098455761001/acquity-apc:-increase-the-sophistication-of-your-research-by-adding-p-qsm-technology> <  
<https://videos.waters.com/detail/video/6098455761001/acquity-apc:-increase-the-sophistication-of-your-research-by-adding-p-qsm-technology>> .
4. " <<http://www.ecetoc.org/jacc-reports>> Linear Polydimethylsiloxanes" <<http://www.ecetoc.org/jacc-reports>> Joint Assessment of Commodity Chemicals, September 1994 (Report No.26) ISSN <  
[https://en.wikipedia.org/wiki/ISSN\\_\(identifier\)](https://en.wikipedia.org/wiki/ISSN_(identifier))> 0773-6339 <  
<https://www.worldcat.org/search?fq=x0:jrn&q=n2:0773-6339>> -26.

5. Wolf, M.P., G.B. Salieb-Beugelaar, and P. Hunziker, PDMS with Designer Functionalities-Properties, Modifications Strategies, and Applications.*Progress in Polymer Science*, 2018.83: p. 97–134  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.001> <  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.001>> .
6. Polymer Properties Database, 2015–2021, <https://polymerdatabase.com/home.html> <  
<https://polymerdatabase.com/home.html>> .
7. Ensuring Quality Through Compliance, Waters Brochures, 72000522EN <  
<https://www.waters.com/waters/library.htm?cid=511436&lid=134830333>> , 2015.
8. Suresh Seethapathy, Tadeusz Górecki, Applications of Polydimethylsiloxane in Analytical Chemistry: A review, *Analytica Chimica Acta*, Volume 750, 2012, Pages 48–62, ISSN 0003–2670,  
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.004> <<https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.004>> .
9. Janco, M., Alexander, J.N., IV, Bouvier, E.S.P. and Morrison, D. (2013), Ultra-High Performance Size-Exclusion Chromatography of Synthetic Polymers.*J. Sep. Science*, 36: 2718–2727.  
<https://doi.org/10.1002/jssc.201300444> <<https://doi.org/10.1002/jssc.201300444>> .

---

## 特色产品

ACQUITY超高效聚合物色谱系统 <<https://www.waters.com/134724426>>

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

ACQUITY UPLC RI 检测器 <<https://www.waters.com/134726507>>

720007658ZH, 2022年6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