

## 多检测凝胶渗透色谱法在聚合物分析中的优势

作者: **Stephen Ball**, 马尔文仪器纳米颗粒及分子表征, 产品营销经理

由于使用方便、应用广泛,过去几十年来,凝胶渗透色谱法 (GPC) 已成为聚合物开发工作中可靠而又不可分割的一部分,为产品性能的开发和控制提供了分子量分布数据支持。传统上,凝胶渗透色谱法只采用单个折射指数 (RI) 检测仪来测量聚合物浓度,但是,有些 GPC 系统还提供包括光散射法、粘度法和紫外线法等在内的多种检测方法可供选择。这就提出了一个问题:使用多检测法有哪些潜在益处?这种收集多种数据集的方法又具有哪些优势?

本文中,来自马尔文仪器纳米颗粒和分子表征部门的产品营销经理 **Stephen Ball** 将重点介绍多检测 GPC 对快速发展的聚合物行业所作出的贡献,并着重考察它所具备的优势。

### 利用 GPC 对聚合物进行分析

聚合物的分子链长短各异,短的只是少数几个单体的重复,长的可以非常长,但一般会集中在某个尺寸范围,使绝大多数商用材料的分子量形成一种正态分布或高斯分布的分布曲线。曲线的形状和中心点可以通过控制生产中的工艺步骤——主要是使聚合物的聚合温度和反应物浓度等状态发生变化来进行调节。

对平均分子量和分子量分布进行控制十分重要,因为这些参数会影响聚合物的各种性质,比如拉伸强度、耐久性、柔韧性、阻隔性能、耐热性、耐化学品性能以及加工性能等。GPC 是一种有效的方法,不仅可以满足分子量分布信息所需的相关需求,而且可以应用于从聚合物研发的起始阶段直至最终产品质量控制的全过程。

我们可以将 GPC 的整个过程看成由两个相对独立的阶段组成,即样品分离和对分离后获得的不同分子量的部分进行分析。样品分离过程是 GPC 技术测量整个样品不同分子量部分的前提,但是各部分究竟能收集到多少信息取决于选用什么样的检测仪,并最终会影响实验效率。在过去,常规的做法是采用单个折射指数 (RI) 检测仪 (或紫外线检测仪) 对各部分的浓度进行测量,但新的检测仪技术的出现为人们提供了收集更多数据、获得更深认识的机会。

### 单检测 GPC

在色谱系统上使用单检测仪时,通常采用一台折射指数检测仪 (RI),少数情况下也会采用 UV 检测仪。RI 数据和 UV 吸收光谱都可以反映聚合物浓度读数,因此收集到的数据结果可用于计算原样本中洗脱部分的含量。

保留体积通过校准曲线折算成分子量，并根据该浓度数据生成分子量分布曲线。通过 GPC 系统运行一套已知标准，并记录下它们的保留体积作为分子量的函数，这样就产生出一条校准曲线，从而使新样本数据可与之进行对比，形成新的分子量分布曲线。

上述方法有一个很重要的局限，即它要求样本与标准品的结构或密度非常接近。如果不能满足这一条件，生成的分子量分布曲线就会不准确。如果是对特定的已知聚合物进行分析，那还不会构成大的问题，因为合适的标准很容易找到，所采用的校准方法也是已知的，并且可以给出适度准确的估算。然而，如果不太清楚适用哪一套标准，校准曲线法的局限就变得非常明显。不同聚合物所具有的保留体积相对于聚合物分子链结构而言是确定的，如果校准所采用的标准不合适，那么任何相关数据都会受到影响——有可能会出现较为明显的实质性误差，但误差大小未必可以量化。

单检测 GPC 的上述这些局限性产生的影响越来越显著。一些精准规定的产品如“智能”材料和其它一些需要全面深入了解其结构的高性能聚合物已经无法用单个的检测仪来表征。另外一点也很重要，那就是：缺乏适当的标准品这一问题也越来越突出，因为聚合物种类和结构的发展程度远远超过那些由传统标准品（如聚苯乙烯标准品）就能很好适应的检测方法。

### 多检测 GPC 的推出

现代 GPC 系统通常在 RI 检测仪的基础上另外配置 3 个附加检测仪，包括基于粘度检测仪、光散射检测仪，以及那些能够在单个或多个 UV 波长范围内进行测量的仪器。这些检测仪提供相异而又互补的信息，它们互相支撑、补充，共同构建出聚合物性能和结构的详细图景。

粘度计可用于收集各种粘度参数，尤其是与聚合物分子密度成反比的特性粘度(IV)。测量时，将溶液泵送过毛细管桥，对毛细管间的压力差进行测量，即可生成特性粘度值。应用流体流量标准方程，从这些数据和体积流量算出特性粘度，然后就可采用一种叫做“通用校准”的技术测出最终的分子量。粘度计的这种确定分子量的方式，克服了依赖传统校准方法的实验的不准确性；不过与此同时，光散射技术同样也是测量分子量的一种强大的补充技术。

光散射检测器无需预估或推断即可对分子量进行测量，不需要经过色谱柱校准就能独立生成绝对分子量和分子量分布数据。使用光散射检测仪测量时，大分子受到激光的照射，对入射光线在各个方向的散射光密度进行测量。在溶液浓度已知的情况下，使用 Zimm-Rayleigh-Debye 方程，即可直接从记录下来的光密度数据计算出大分子的分子量。

第三类也是最后一类常用的检测仪采用紫外光谱法来测量浓度。很明显，这种方法只有当样品含有对紫外线辐射有反应的化学基团和化学键时才有用，但对很多具有商业价值的聚合物材料来说确实如此。简单的 **UV** 检测仪只能检测一种波长，因此在洗脱样品中只能提供一种成分的浓度值。另一方面，光电二极管阵列（**PDA**）可以同时测量所有紫外光波长下的吸收率。检测仪因此可以将所考察的大分子组成的变化绘制成分子量的函数。

上述这些检测仪本身都各具优势，但只有在彼此结合使用的情况下，它们才能全面应对如今聚合物行业绝大多数的检测要求。

### 采用多检测 **GPC**，实现信息流最大化

多检测 **GPC** 系统可用于聚合物的各种分析或开发用途，而对聚合物的研发尤其具有价值——多检测法可以使实验效率最大化，并且可提供加深对聚合物结构的了解。不同检测仪的组合可以带来不同的优势，因此优化检测仪的选择就十分重要。

例如，粘度计可用于生成适用于所有聚合物类型的通用校准曲线（见图 2）。由于通用校准曲线所采用的标准品不需要与未知样本的分子结构一致，因此这种方法相对于单独采用 **RI** 检测仪的传统校准方法来说是一大进步。通用校准曲线是 **GPC** 系统独有的，但不针对特定的聚合物，曲线一旦建立，将适用于所有被检测的聚合物。这意味着任何样本的分子量都可以通过 **IV** 和浓度的测量获得，而不需要另行估算。

**RI** 和 **IV** 两种方法形成极好的互补，两种方法的结合大大改善了单 **RI** 检测法的弊端。不过，采取补充更多检测仪的方法会获得更高的效率。在三检测仪系统中采用了光散射法来实现绝对分子量的测量，而不需要任何色谱柱校准；同时也为获得详细的分子结构信息提供了机会。

分子量对聚合物的性能产生的影响最为显著，不过其它一些参数同样也会对聚合物的行为产生强烈影响。确定聚合物的构象、支化和聚集等结构特征，对于准确描绘出有助于精确控制聚合物性能的内部结构十分关键。图 3 显示的是采用三检测仪数据生成的 **Mark-Houwink** 曲线，由此而得到聚合物的结构性信息。该曲线突出了作为分子量函数的聚合物密度的变化，可用于捕捉与聚合物结构特征相关的重要信息，比如支化和分子链的刚性程度等。

在开发多组分材料如共聚物时，可以通过增加**UV**或**PDA**检测仪使三检测法得到进一步改进。它们可以更清楚地呈现聚合物形成过程中单体的含量变化，以及在成品材料中单体分布与分子量之间的函数关系。这些信息为开发人员提供了进一步的支持，帮助他们对聚合反应进行微调，从而生产出性能最优的聚合物材料。

### **展望未来**

那些没有固定标准品的应用是多检测 GPC 最大的用武之地，但除此以外，这种检测方法所获得的额外认知对任何新型聚合物的开发都具有极大的优势，即可以对聚合物生产所采用的聚合工艺进行优化。如今，很多聚合物开发项目已经不能仅仅依靠单检测 GPC 的方法来支撑了。

多检测、三检测或四检测 GPC 为聚合物结构和物理性能提供了全面的分析方法，这对业界开发出先进的聚合物，从而带领行业继续向前发展并满足全球可持续发展和性能的要求，具有至关重要的意义。

图表:

图 1: 粘度检测仪。



图 2: 为给定的 GPC 系统制定通用校准曲线，意味着任何聚合物的分子量都可以通过粘度计和 RI 数据得到可靠的确定。

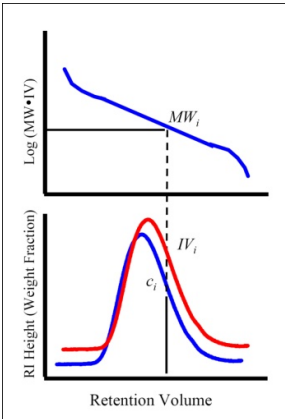


图 3: 特性粘度相对于绝对分子量的 Mark-Houwink 曲线揭示了聚合物的结构信息，在对聚合物进行性能定制时会非常有用。

