



TOSOH

EcoSEC[®] 高温 GPC 系统



产品目录

高可靠性 * 高再现性 * 高稳定性

TOSOH BIOSCIENCE

GPC 样品分析系统



凭借设备齐全的实验室和经验丰富的 GPC 专家, TOSOH 公司利用 EcoSEC GPC 系统和 EcoSEC 高温 GPC 系统为用户提供全面的分析服务, 有助于您的团队对有机聚合物和水溶性聚合物进行深入的分析。

GPC 样品分析系统的功能 :

- 利用 GPC/RI 或 GPC/UV 测定峰位校准分子量
- 利用 GPC/RI/VISC 测定普适校准分子量
- 利用 GPC/RI/MALS 测定绝对分子量
- 利用 GPC/RI/MALS 测定聚合物尺寸(回转半径)
- 利用 GPC/RI/VISC 测定聚合物尺寸(测黏半径)
- 利用 GPC/RI/MALS/VISC 测定形态/结构(K、 α 值和 Mark-Houwink 曲线)
- 测定 dn/dc

欲了解 GPC 样品分析系统 / 价格的更多详情, 请联系我们 :

邮箱 : info@tosoh.com.cn

电话 : 021-3461-0856

TOSOH GPC 发展史

TOSOH 公司于 1971 年开发出 TSKgel 凝胶渗透色谱 (GPC) 柱, 并以此成为聚合物分析领域的行业先驱。自 1972 年推出首款 GPC 分析专用系统后, TOSOH 公司已开发了 7 代常温 GPC 系统和 2 代高温 GPC 系统。现在, 凭借其在 GPC 领域 40 多年产品开发和生产的成功经验, TOSOH 公司推出了第 3 代高温 GPC 系统: EcoSEC 高温 GPC 系统。

1972 : HLC-801 GPC 系统

- 首款常温 GPC 仪器
- 实现“一体化”概念



1977 : HLC-811 HT GPC 系统

- 首款高温 GPC 仪器



1982 : HLC-802A GPC 系统

- 双流路示差折光 (RI) 检测器
- 实现“稳定的 RI 基线”



1986 : HLC-8020 GPC 系统

- 温控泵系统
- 实现“高重现性”



1993 : HLC-8120 GPC 系统

- 首款半微量 GPC 柱
- 实现“半微量”概念



1998 : HLC-8121 HT GPC 系统

- 第 2 代高温 GPC 仪器



2008 : EcoSEC GPC 系统

- 第 7 代常温 GPC 仪器
- 面向全球发布的首款常温 GPC 仪器



2013 : EcoSEC 高温 GPC 系统

- 第 3 代高温 GPC 仪器
- 面向全球发布的首款高温 GPC 仪器



卓越性能

TOSOH 公司拥有 40 多年 GPC 领域的开发和应用经验,其最新推出的 EcoSEC 高温 GPC 系统具有令人满意的卓越性能。

该系统由经验丰富的 GPC 技术专家设计和制造、通过聚合物科学家的评价测试,并由专业团队提供完善的技术支持,使得客户可以放心地使用。



高温 GPC 分析,不仅要能提供可靠而重现性高的分析结果,还要求系统安全,易于操作。EcoSEC 高温 GPC 系统引入了 EcoSEC GPC 系统现有的成熟设计和技术:双泵系统、双流路 RI 检测器、大容量柱温箱、整体温控、自动进样器、样品溶解制备装置、安全保护措施、以及一体化设计,均由直观的软件进行控制和管理,从而实现其卓越性能。

新一代 EcoSEC 高温 GPC 系统具备以下特性:

- 可靠性
- 重现性
- 稳定性
- 安全性
- 一体化设计
- 易用性

系统设计



组件

说明

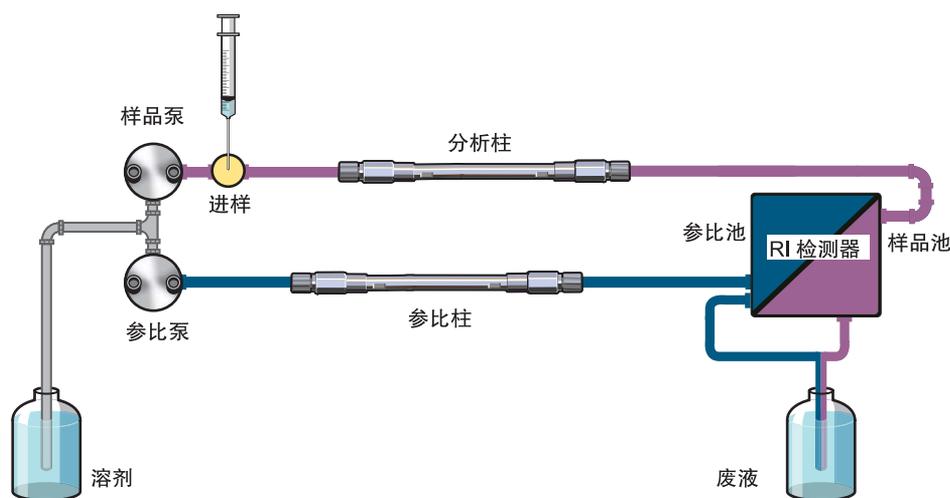
优点

组件	说明	优点
溶剂槽	保持恒温 40℃。	防止溶剂凝固。
控制面板	可直接手动控制系统和修改参数。	无需使用电脑软件,通过面板进行一系列操作,节省时间。
温控泵	泵头和溶剂管线保持恒温。	减少环境温度变化带来的影响,提高基线稳定性。从而实现稳定、准确的流量控制,提高分子量测定结果的重复性。
柱温箱	在 40 - 220℃保持柱温恒定。 可容纳 8 根 30cm 长的色谱柱。	恒定的柱温,可以确保的分子量测定结果的精确和重复性。
自动进样器	可搭载 24 个样品 在 40~220℃保持温度恒定	精确的进样量。 多种规格的进样环。 进样过程中门自动锁紧。
RI 检测器	双流路设计。 10 μL 检测池。	温度可控、基线稳定、响应灵敏、低噪音。 双流路 RI 检测器,提高的基线稳定性。
排空装置和脱气装置	脱气容量可调。 带温控的脱气装置和自动排空功能。	使用排空阀,可快速更换溶剂,免去溶剂置换及其他耗时的手动操作,节省时间。

性能 - 基线稳定性

TOSOH 公司在双泵双流路 GPC 系统设计方面拥有 40 多年的丰富经验。EcoSEC 高温 GPC 系统也采用了独特的双流路设计，配备了两套独立的输液泵。图 1 展示了样品泵和参比泵的流路图。样品泵将溶剂从溶剂瓶依次输送到：自动进样器、分析柱、RI 检测器的样品池，然后到废液瓶。同样，参比泵将溶剂从溶剂瓶依次输送到：参比柱、RI 检测器的参比池，然后到废液瓶。流路系统整体控温，以去除周围环境温度波动的影响。

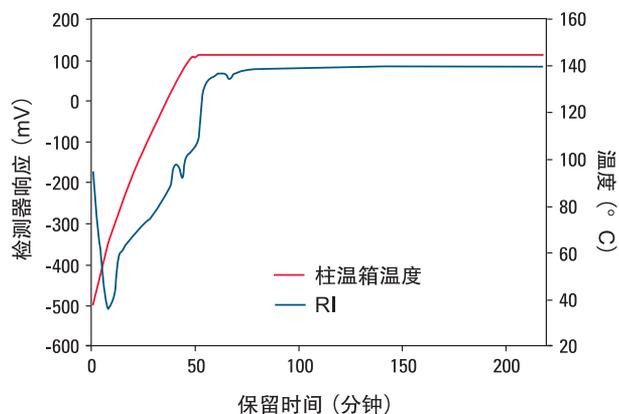
图 1：EcoSEC 高温 GPC 系统样品泵和参比泵的流路图。



对于 EcoSEC 高温 GPC 系统，当信号漂移小于或等于 3.0×10^{-7} RIU/h 时，视为 RI 基线稳定。将一组新的色谱柱安装在 EcoSEC 高温 GPC 系统内，启动系统并开始溶剂流动和温控，可以在 3 小时内达到 RI 基线稳定。

图 2 显示了 EcoSEC 高温 GPC 系统在邻二氯苯 (ODCB) 溶剂条件下从启动到基线平衡所需的时间。

图 2：EcoSEC 高温 GPC 系统平衡过程中的示差折光检测器信号



色谱柱： TSKgel GMHHR-H(S)HT2, 13 μ m,
7.8 mm ID \times 30 cm \times 2
流动相： 含 0.05% BHT 的 ODCB
流速： 1.0mL/min
检测器： RI(EcoSEC 高温 GPC 系统)
温度： 145 $^{\circ}$ C

性能 - 基线稳定性

先进的工艺设计、完善的温度控制和双流路 RI 检测器,使得系统即使在最严苛的溶剂和温度条件下,也能获得稳定的基线。图 3 显示了三种常用的高温 GPC 溶剂条件: 145°C 的三氯苯 (TCB)、145°C 的邻二氯苯 (ODCB) 和 210°C 的 1-氯萘 (1-CN), 所得到的 RI 基线。三种溶剂下的 RI 基线漂移均小于 1 mV/h。

图 3: TCB, ODCB 及 1-CN 条件下 EcoSEC 高温 GPC 系统双流路示差折光检测器的基线漂移

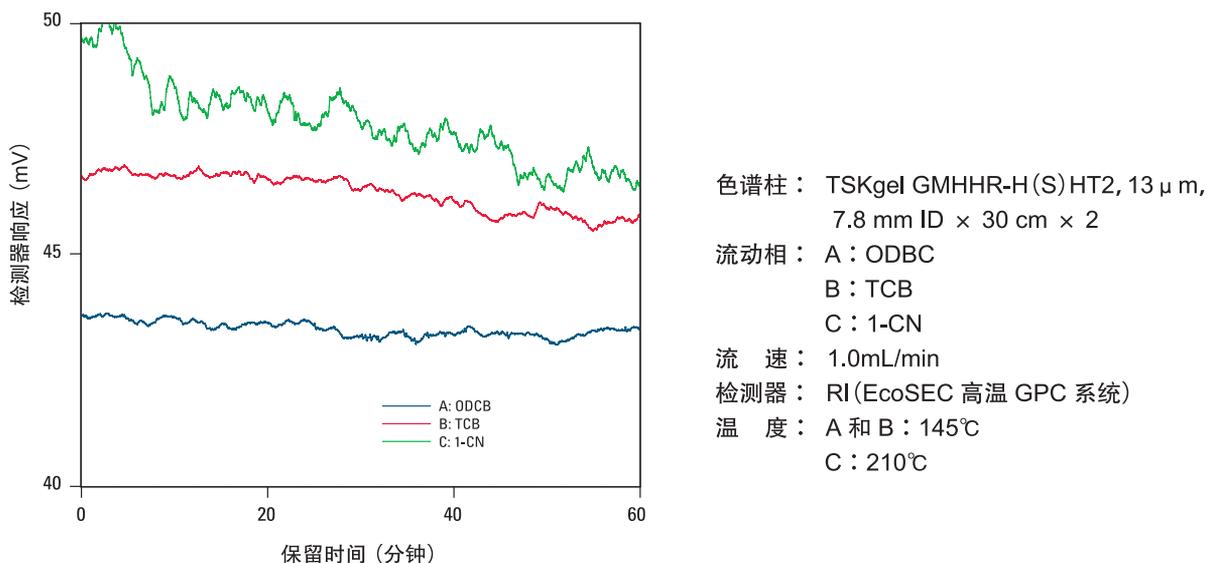


表 1 列出流动相为 145°C 的 ODCB、145°C 的 TCB、210°C 的 1-CN 及 40°C 的 THF 时,基线的漂移、波动和噪音,这也证明了 EcoSEC 高温 GPC 系统双流路 RI 检测器独特的基线稳定性。

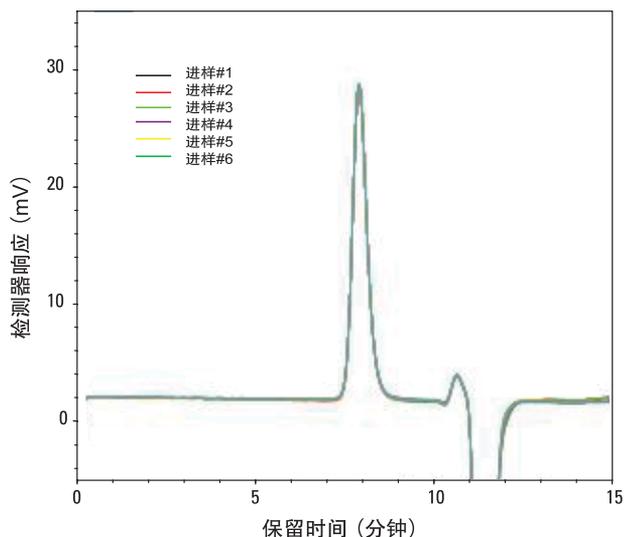
表 1: EcoSEC 高温 GPC 系统在 ODCB, TCB, 1-CN 及 THF 中的基线漂移、波动和噪音

溶剂 (温度)	漂移 (mV/h)	波动 (mV)	噪音 (mV)
ODCB (145°C)	-0.41	0.54	0.044
TCB (145°C)	-1.30	0.69	0.046
1-CN (210°C)	-0.91	1.61	0.098
THF (40°C)	-0.35	0.23	0.022

性能 - 重现性

即使环境条件发生变化, RI 检测器双流路设计和温控泵也能在所有温度下保证 EcoSEC 高温 GPC 系统流速精确, 从而得到重现性良好的样品测试结果。EcoSEC 高温 GPC 系统的日间及日内测试结果重现性如图 4 所示。

图 4 : EcoSEC 高温 GPC 系统的日内重现性 GPC 色谱图



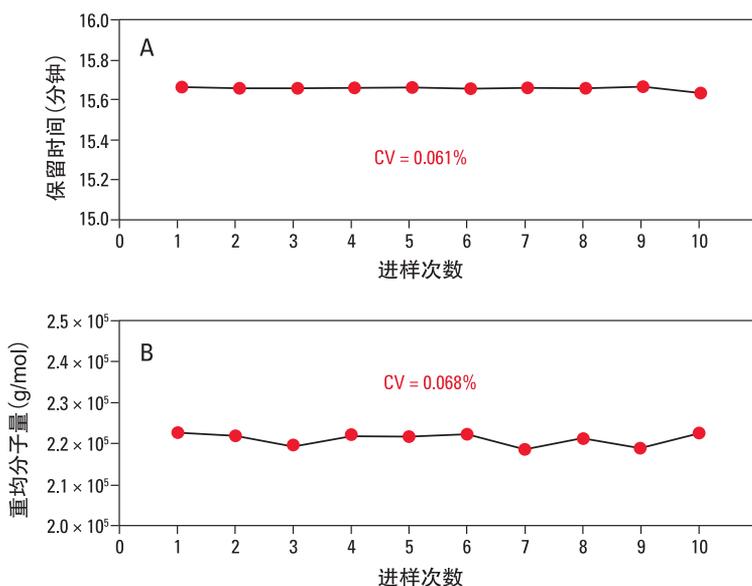
重现性(日内, n=6)
R . T . : CV 0.017%
面 积 : CV 0.42%

重现性(日间, n=5)
R . T . : CV 0.047%
面 积 : CV 0.71%

色谱柱 : TSKgel GMHHR-H(S) HT2, 13 μ m,
7.8 mm ID \times 30 cm \times 2
流动相 : 含 0.05% BHT 的 ODCB
流 速 : 1.0mL/min
检测器 : RI (EcoSEC 高温 GPC 系统)
温 度 : 145 $^{\circ}$ C
进样量 : 300 μ L
样 品 : 聚苯乙烯 (F-20), 0.02%

EcoSEC 高温 GPC 系统先进的设计理念, 保证了保留时间 (图 5A) 和分子量测定结果 (图 5B) 良好的重现性。连续进样的保留时间和重均分子量 M_w 的变异系数均低于 1%。

图 5A 和 5B : A : 日内保留时间的重现性, B : 日内重均分子量的重现性



色谱柱 : TSKgel GMHHR-H(S) HT2, 13 μ m,
7.8 mm ID \times 30 cm \times 2
流动相 : 含 0.05% BHT 的 ODCB
流 速 : 1.0mL/min
检测器 : RI (EcoSEC 高温 GPC 系统)
温 度 : 145 $^{\circ}$ C
进样量 : 300 μ L
样 品 : 聚丙烯

性能评价 – 应用

聚苯硫醚

聚苯硫醚 (PPS) 具有较高的抗拉强度、良好的尺寸稳定性、阻燃性及在有机溶剂中较好的稳定性, 因此在聚合物工业领域得到很多关注。由于常温条件下 PPS 几乎不溶于有机溶剂, 大大增加了其高分子特性 (如分子量和分子量分布) 的表征难度。而这些高分子特性, 与聚合物材料加工和使用中的机械性能、尺寸稳定性和溶液特性有非常密切的关系。传统的 PPS 分析方法是红外光谱法和热分析法。PPS 在超高温 (> 200 °C) 条件下可溶于 1- 氯萘 (1-CN), 因此高温 GPC 也可以作为表征 PPS 特性的分析方法。但是 1-CN 长时间在高温状态下会发生氧化, 导致颜色加深 (琥珀色), 会增加检测 (如 RI) 的难度。EcoSEC 高温 GPC 系统具有独特的双流路示差折光检测器, 可以较好的解决这个问题, 在 1-CN 条件下对 PPS 进行 GPC 分析, 测定分子量和分子量分布。

通过比较 PPS 新样品和旧样品的 GPC 色谱图 (图 6) 及相对平均分子量 (表 2), 来进行失效分析。如图 6 所示, PPS 新样品的洗脱时间早于旧样品。由于 GPC 的洗脱机理是一种“反向筛分”, 分子量较大的样品由于体积排阻效应, 较早的从 GPC 色谱柱中洗脱出来。PPS 新样品的保留时间较短, 这表明新样品的分子量大于旧样品。PPS 新样品的数均分子量、重均分子量和 Z 均分子量及多分散指数 PDI 均大于旧样品, 测定结果如表 2 所示。从结果可以看出, 相对新样品旧样品的平均分子量降低约 20% 至 50%, PDI 减少约 25%, 通过这些现象可以确定, 该 PPS 样品制成的最终产品在使用过一段时间后, 将出现失效或不再符合质量标准。在使用 GPC/RI 方法进行 PPS 失效分析时, 首先可以通过 GPC/RI 色谱图直接观察到 PPS 新旧样品的区别, 然后再通过相对聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布的测试结果进行确认。

图 6 : RI 检测到的 PPS 新旧样品 GPC 色谱图

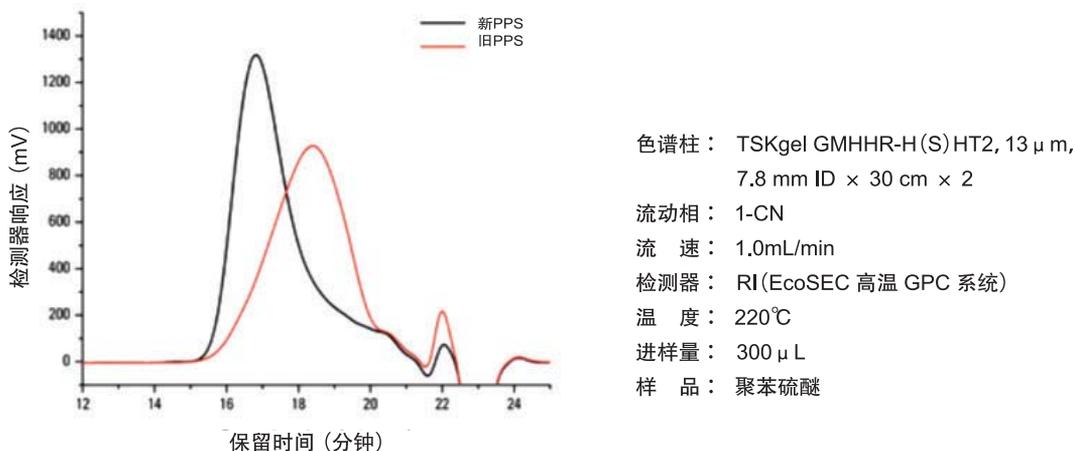


表 2 : 通过 GPC/RI 测得的 PPS 新旧样品的平均分子量和多分散指数

样品	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _z (g/mol)	PDI ^a
新PPS	5,790	3.91 × 10 ⁴	7.19 × 10 ⁴	6.74
旧PPS	3,176	1.62 × 10 ⁴	5.54 × 10 ⁴	5.10

^a PDI = M_w/M_n

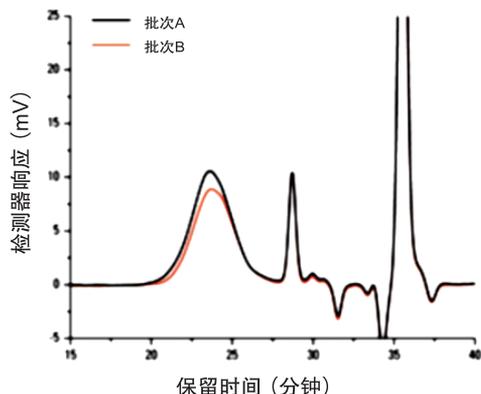
性能评价 – 应用

聚乙烯

聚乙烯是市场上最常见的塑料及商品化聚合物材料之一，是由乙烯单体聚合而成的合成树脂的总称。根据生产工艺的不同，聚乙烯可具有不同的结构和性能。聚乙烯可以通过改变平均分子量、共聚单体的类型和共聚单体的组成，对韧性、硬度及透明性等特性进行调整。商品化的大多数聚乙烯树脂可通过控制平均分子量、分子量分布和支化特性来合成。聚乙烯的平均分子量和分子量分布可通过使用 EcoSEC 高温 GPC 系统来测定。

对于不同批次的两个聚乙烯样品，高温 GPC 实验可以提供两种形式的对比。GPC 色谱图及相对聚苯乙烯的平均分子量和分子量分布。图 7 显示了 EcoSEC 高温 GPC 系统用 RI 检测器获得的两批聚乙烯的 GPC 色谱图。由于 GPC 的洗脱机理是一种“反向筛分”，即较小的样品的洗脱时间要长于较大的样品，所以批次 A 的聚合尺寸大于批次 B，而其 GPC 色谱图的保留时间要短于批次 B，这明显表明两个不同批次的聚乙烯的聚合尺寸不同。

图 7：RI 检测到的两批聚乙烯的 GPC 色谱图



色谱柱：TSKgel GMHHR-H(S)HT2, 13 μ m,
7.8 mm ID \times 30 cm \times 2
流动相：含 0.05% BHT 的 ODCB
流速：1.0 mL/min
检测器：RI (EcoSEC 高温 GPC 系统)
温度：135 $^{\circ}$ C
进样量：300 μ L
样品：聚乙烯

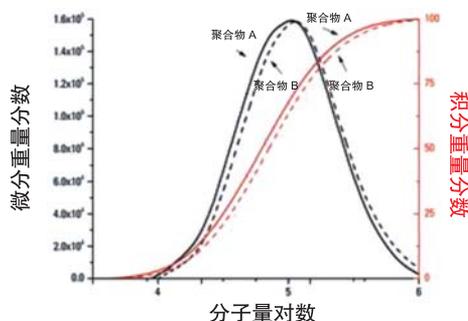
表 3 列出了通过聚苯乙烯 RI 校准曲线测定的平均分子量和多分散指数 PDI。图 8 对两批聚乙烯的平均分子量和分子量分布进行了对比，结果显示两批聚乙烯平均分子量和分子量分布之间的差值约为 10 至 15%。通过高温 GPC 测得的两批聚乙烯的平均分子量和分子量分布之间的差值足以将其区分开，然而由于两个批次的相似性，仍可制造出具有相同使用特性的商品化塑料。

表 3：通过 GPC/RI 测得的两批聚乙烯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	$4.48 \times 10^4 \pm 364^b$	$1.18 \times 10^5 \pm 790$	$2.95 \times 10^5 \pm 1,821$	2.64 ± 0.06
批次B	$3.66 \times 10^4 \pm 135$	$1.03 \times 10^5 \pm 124$	$2.64 \times 10^5 \pm 2,806$	2.80 ± 0.01

^a PDI= M_w/M_n

图 8：两批聚乙烯的积分和微分重量分布的叠图



性能评价 – 应用

聚噻吩

导电聚合物，如聚噻吩，由于其导电性和有机发光性能在工业上的应用，在过去的几十年里研究者们对其进行了深入的研究。目前聚噻吩在电子工业、储能电池、光致变色器件和非线性光学器件的产品开发中已得到广泛应用。对导电聚合物合成的高度关注促进了其表征方法的需求。为测定中间产物和最终导电聚合物的特性，采用的方法有 FT-IR、NMR、GPC 及显微镜。因为一些导电聚合物的溶解度有限，因此需要使用高温 GPC 来测定平均分子量和分子量分布。与其他聚合物一样，导电聚合物的平均分子量和分子量分布对聚合物的最终使用特性起着重要作用。

使用 EcoSEC 高温 GPC 系统来测定与聚噻吩相似的两种导电聚合物的平均分子量和分子量分布。表 4 列出了相对聚苯乙烯的平均分子量 M_n 、 M_w 和 M_z 。两种导电聚合物平均分子量之间的差异足以影响聚合物的导电性，从而改变其最终用途。除平均分子量外，分子量分布也会影响导电聚合物的各种特性。图 9 对两种导电聚合物的分子量分布进行了比较，结果显示聚合物 A 的分子量分布明显大于聚合物 B。

通过对比两种导电聚合物的 GPC 色谱图 (图 10) 可以看出两者之间的差异。由于 GPC 的洗脱机理是一种“反向筛分”，较大的样品会比较小样品更早地洗脱出来，所以两种导电聚合物在 GPC 色谱图中的保留时间的不同，显示了两种聚合物分子量的差异。根据 GPC 色谱图，聚合物 A 的聚合分子尺寸明显大于聚合物 B。

表 4：通过 GPC/RI 测得的两种导电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)
聚合物 A	2.58×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$	6.51×10^4 $\pm 0.02 \times 10^4$	1.34×10^5 $\pm 0.03 \times 10^5$
聚合物 B	9.39×10^3 $\pm 0.01^a \times 10^3$	1.26×10^4 $\pm 0.04 \times 10^4$	1.60×10^4 $\pm 0.01 \times 10^4$

^a两次进样的标准偏差

图 9：两种导电聚合物样品的积分和微分重量分布的叠图

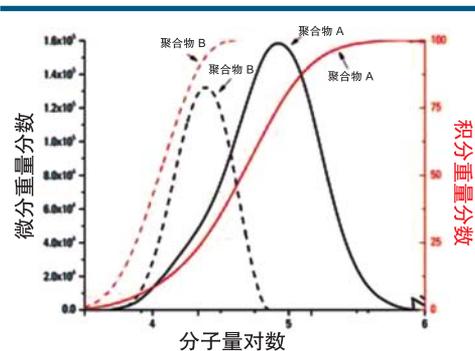
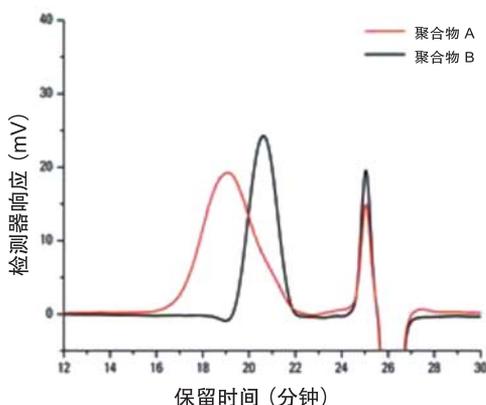


图 10：RI 检测到的两种导电聚合物的 GPC 色谱图



色谱柱：TSKgel GMHHR-H(S)HT2, 13 μ m,
7.8 mm ID \times 30 cm \times 2

流动相：TCB

流速：1.0 mL/min

检测器：RI (EcoSEC 高温 GPC 系统)

温度：135 $^{\circ}$ C

进样量：300 μ L

样品：聚噻吩

性能评价 – 应用

超高分子量聚合物

高温 GPC 是一种常见且重要的表征聚烯烃特性的分析技术。由于那些含乙烯和聚丙烯单体超过 10% 的聚烯烃比较难溶解（其高结晶性会产生较高的强度和韧性），很难对其进行 GPC 分析。对大多数聚烯烃，除了较难溶解外，通过 GPC 进行分析时，超高分子量聚乙烯（UHMMPE）等高分子量聚烯烃还表现出其自身的特征。高分子量聚乙烯为长链聚合物，其分子量大于 2×10^6 g/mol。在进行 GPC 分析时，分子量大于 100 万的聚合物在色谱柱内流动，会因与填料间发生的剪切作用而引起降解，这一点已得到验证。当通过高温 GPC 分析 UHMMPE 样品，为了获得准确的平均分子量和分子量分布结果，减少降解，最好选择大粒径（大孔径）的 GPC 色谱柱。

使用具有双流路示差折光检测器的 EcoSEC 高温 GPC 系统，以及 13 μ m 和 30 μ m 的 TSKgel 高温 GPC 柱，测定 UHMMPE 的平均分子量和分子量分布。图 11 显示了使用两组色谱柱测得的 GPC 色谱图。GPC 色谱图的峰形随柱子的不同而不同。用 13 μ m 高温 GPC 柱得到的色谱图在高分子区域（该区域容易因剪切作用引起降解）有一个肩峰，而用 30 μ m 高温 GPC 柱得到的色谱图则没有。

表 5 列出了用两种高温 GPC 柱测得的 UHMMPE 相对聚苯乙烯的平均分子量。用 13 μ m 的 GPC 柱测得的平均分子量明显小于用 30 μ m 的 GPC 柱测得的平均分子量。由于 z 均分子量有两个数量级，在 30 μ m 的 GPC 柱上进行分析时，高分子量区域的样品降解更为普遍。通过高温 GPC 柱测得的 UHMMPE 分子量分布表明它是一种分布很宽的聚合物。由于大粒径和大孔径可以降低 UHMMPE 的降解量，使用 30 μ m 的高温 GPC 柱能更准确地测得相对聚苯乙烯的平均分子量。

图 11：13 μ m 和 30 μ m TSKgel 高温 GPC 柱 RI 检测到的 UHMMPE 样品 GPC 色谱图



表 5：13 μ m 和 30 μ m TSKgel 高温 GPC 柱 RI 测得的 UHMMPE 样品平均分子量和多分散指数

柱 (颗粒尺寸)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	PDI ^a
13 μ m	2.23×10^4	5.76×10^5	4.41×10^6	25.75
30 μ m	9.21×10^4	7.74×10^6	2.55×10^8	84.07

^a PDI= M_w/M_n

性能软件

EcoSEC 高温 GPC 系统工作站软件

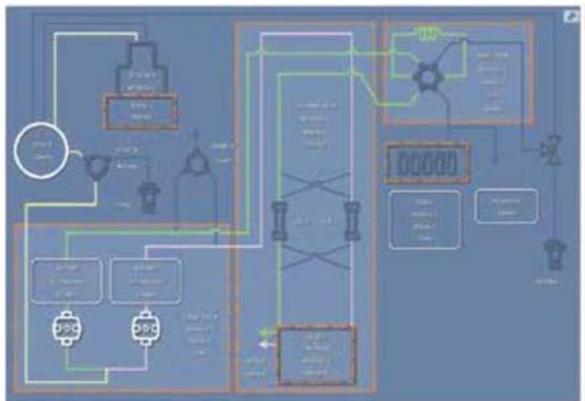
- 针对 EcoSEC 高温 GPC 系统开发的专用软件, 可以方便地进行系统控制和数据处理
- 可同时控制 2 台 EcoSEC 高温 GPC 系统
- 出色的数据处理和报告生成
- 数据处理功能完善; 可分析来自两个检测器的数据
- 通过定时器可设定系统自动启动和关机

软件功能包括:

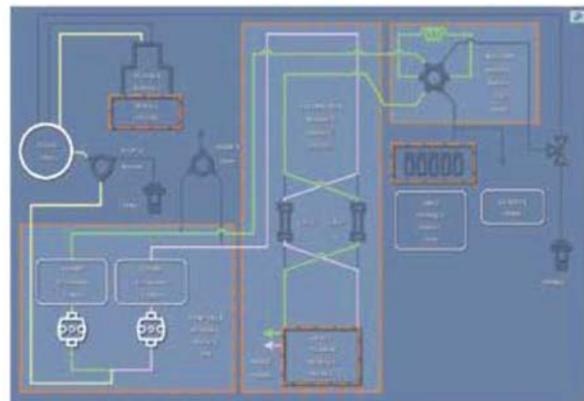
流路图

- 直观界面, 可轻松地设定和修改各单元的运行条件

标准流路

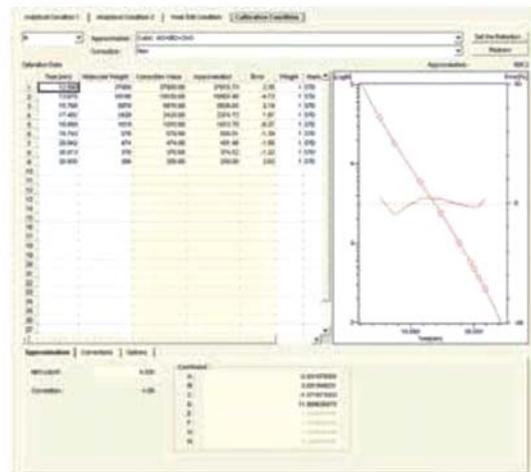


带柱切换阀的流路



方法

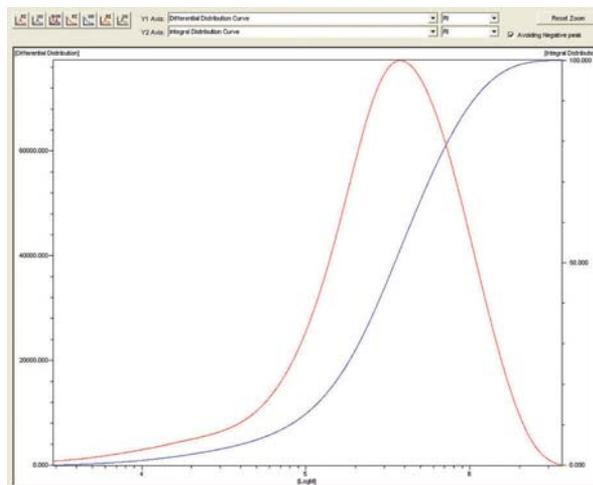
- 包括基线操作在内, 所有数据采集和峰积分的参数均保存在方法模板中
- 轻松点击一下, 就可以在不同校准曲线之间进行切换



性能软件

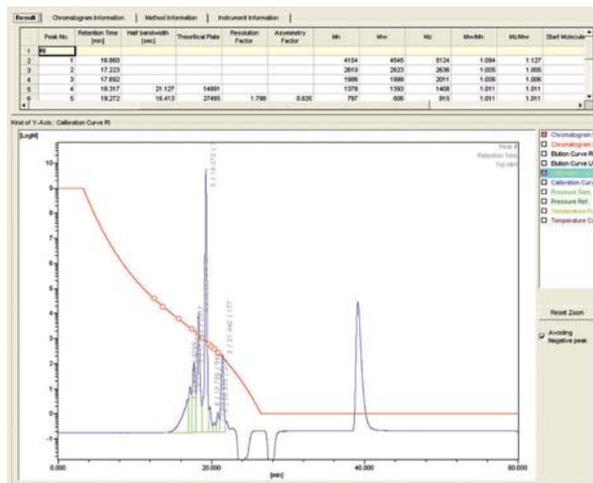
专门针对 GPC 的定量计算

- Mn、Mw 及 Mz 平均分子量
- 分子量积分和微分曲线绘制
- 多分散指数 (PDI) 值



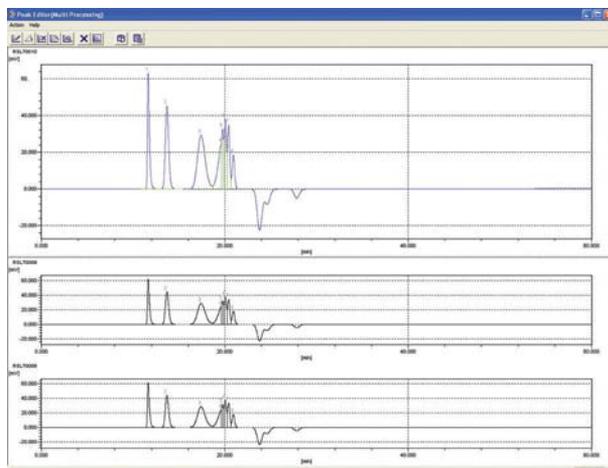
数据管理和报告生成

- 可查看色谱图、洗脱曲线、流速、压力和温度
- 可存储大量内置报告
- 完全定制化报告格式
- 轻松地将数据以文本文件或 PDF 文件导出



峰编辑和多重处理功能

- 完善的色谱峰编辑功能, 用鼠标就可以进行基线设定和分峰
- 自动峰编辑功能
- 通过多重处理功能, 可自动将色谱峰检测和积分条件应用到同一样品的多个色谱图; 对相似的色谱图采用相同的方式处理, 提高数据重现性。



扩展性能的附件

样品前处理系统

- 样品震荡器 10 - 100 RPM
- 样品载量 24 瓶
- 铝板加热
- 40 - 220°C



柱切换阀

- 在两组色谱柱之间轻松切换
- 安装在柱温箱上方
- 手动切换
- 位置可由软件识别



外接光散射检测器

- Wyatt 技术公司提供的 DAWN® HELEOS™ II 和 DAWN 8 +
- 集成加热传输线
- 绝对平均分子量和回转半径
- 40 - 210°C





TOSOH

TOSOH CORPORATION BIOSCIENCE DIVISION

地址：Shiba-Koen First Bldg. 3-8-2 Shiba,
Minato-Ku, Tokyo 105-8623, Japan
电话：+81-3-5427-5180 传真：+81-3-5427-5220
邮箱：hlc@tosoh.co.jp
网址：www.separations.asia.tosohbioscience.com

TOSOH BIOSCIENCE LLC

地址：156Keystone Drive, Montgomeryville, PA 18936, USA
电话：+1-215-283-5000 传真：+1-215-283-5035
邮箱：sales&marketing.sep@tosohbioscience.com
网址：www.tosohbioscience.com

TOSOH BIOSCIENCE GmbH

地址：Im Leuschnerpark 4, 64347 Griesheim
电话：+49(0)6155-7043700 传真：+49(0)6155-8357900
邮箱：info.tbg@tosoh.com
网址：www.tosohbioscience.com

东曹（上海）生物科技有限公司

地址：上海市徐汇区宜山路1289号B座301室, 200233
电话：+86-21-3461-0856 传真：+86-21-3461-0858
邮箱：info@tosoh.com.cn
网址：www.separations.asia.tosohbioscience.com

HLC、TSKgel、BioAssist、EcoSEC、Enantio、Enviroapak、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变更，恕不另行通知。

TOSOH 公司版权所有

