

以六氟异丙醇（HFIP）和间甲酚作为溶剂采用 Agilent PLgel 色谱柱对尼龙进行 GPC/SEC 分析

应用报告

材料测试与研究

作者

Greg Saunders
安捷伦科技有限公司

引言

采用 GPC/SEC LC 技术对聚合物进行的分析可以揭示影响聚合物关键物理性质的信息，如强度、脆度、熔体流动及处理材料的难易程度。因此，GPC/SEC 对于各种合成聚合物来说都是一项非常重要的技术。然而，对许多聚合体系而言，分析溶剂的选择是一个复杂的过程。许多聚合物只溶解于少数几种溶剂，而溶剂的选择又决定了分析条件的选择。既能溶解聚合物又符合 HPLC 标准的大多数溶剂都是很独特的，而且从健康与安全的角度考虑，这些溶剂常常难以处理和使用。

尼龙是一种得到广泛应用的聚酰胺，通常用于纺织品。尼龙的分析是聚合物分析的一个典型例子。尽管尼龙无处不在，但能够溶解聚酰胺并且适用于 GPC/SEC 分子量分布表征的溶剂少之又少。1,1,1,3,3,3-六氟-2-异丙醇（HFIP）和间甲酚是其中两种符合以上条件溶剂。这两种溶剂都能溶解聚酰胺，但作为 GPC/SEC 分析的溶剂则各有优缺点。



Agilent Technologies

六氟异丙醇

六氟异丙醇 (HFIP) 是一种黏稠的、具有刺激性气味的无色液体。它是溶解聚酰胺和酯类的理想溶剂，可用于分析尼龙。通常情况下，可以在洗脱液中添加少量的三氟醋酸钠以减少样品的聚集。HFIP 虽然有一定的黏度但其沸点很低，通常需要在 40 °C 条件下进行分析以减少色谱柱的背压。HFIP 还是一种高极性的溶剂，会使混合柱床色谱柱得到的校正曲线变得非线性。因此，安捷伦研发了一种用于该溶剂的特殊的色谱柱——PL HFIPgel 色谱柱，它具有不受溶剂影响的多孔性结构。本研究以 HFIP 为溶剂对两个尼龙样品进行分析。

材料与方法

采用聚甲基丙烯酸甲酯标准品对系统进行校正，图 1 所列均为相对分子量。两个样品均配制成能够完全溶解于洗脱液 HFIP + 0.02 M NaTFAc，浓度为 0.1% (w/v) 的溶液。

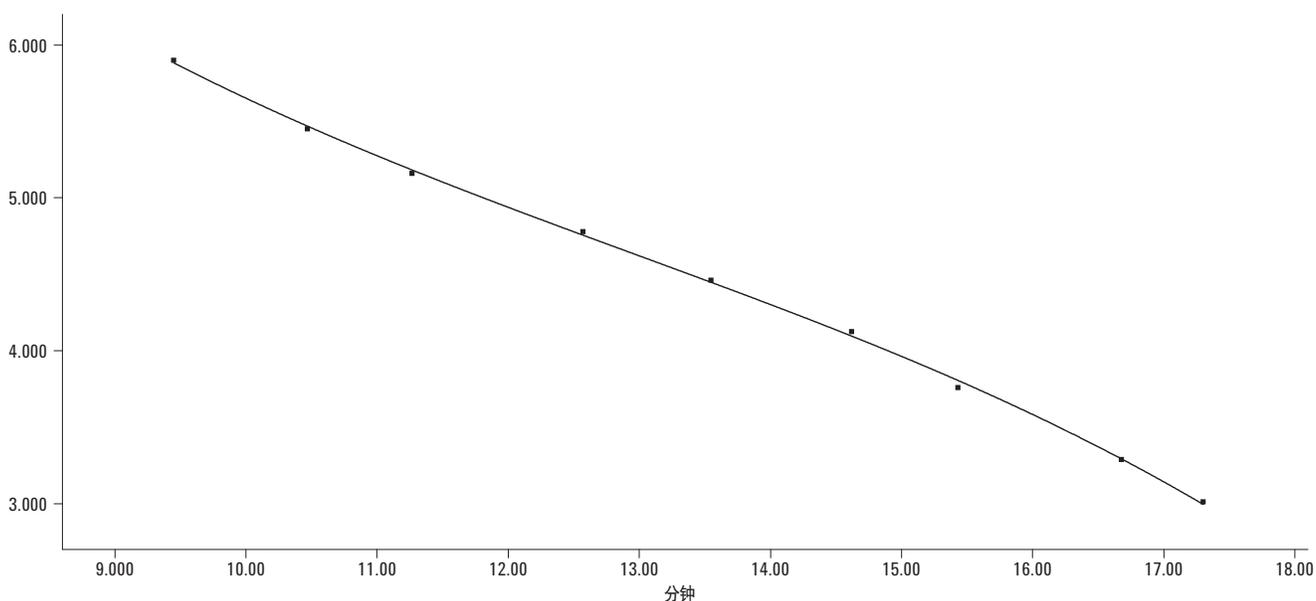


图 1. 利用聚甲基丙烯酸甲酯窄分布标准品对 Agilent PL HFIPgel 色谱柱进行校正

条件

色谱柱: 2 根 Agilent PL HFIPgel 色谱柱, 4.6 × 250 mm, 9 μm
(部件号 PL1515-5900HFIP)

校准物: 安捷伦聚甲基丙烯酸甲酯窄分布标准品

洗脱液: HFIP + 0.02 M NaTFAc

样品浓度: 0.1% w/v

进样体积: 100 μL

流速: 0.3 mL/min

温度: 40 °C

压力: 30 bar

检测器: DRI

结果与讨论

图 2 显示了两种样品在 PL HFIPgel 色谱柱分离范围内（从 500 到 200 万）的洗脱结果。样品 2 显示出最高分子量。

表 1 所示为计算得到的其中一个样品的分子量平均值。

表 1. 以 HFIP 为溶剂进行分析得到的尼龙分子量特性

Mz+1	106545
Mz	71804
Mw	44081
Mp	37402
Mn	19962
Mv	40638
分散度	2.208
峰面积	317647

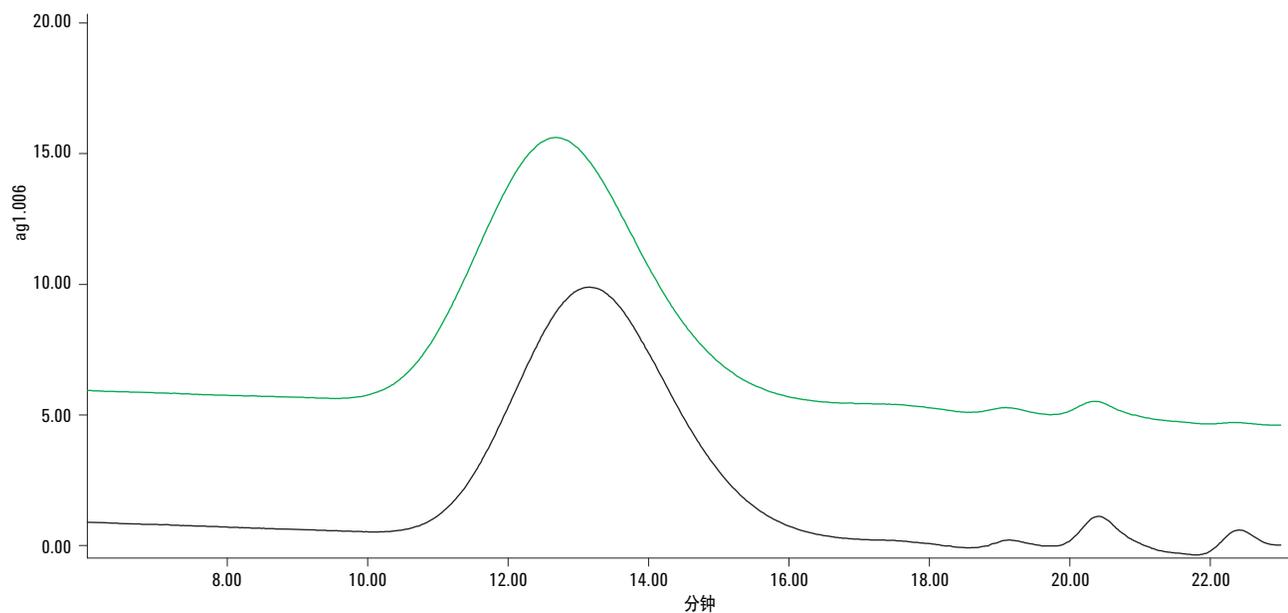


图 2. 以 HFIP 为溶剂采用 2 根 Agilent PL HFIPgel 9 μm 色谱柱对 2 种尼龙样品进行分析得到的原始色谱图

图 3 为分子量分布叠加图，进一步显示了两个样品间的异同点。

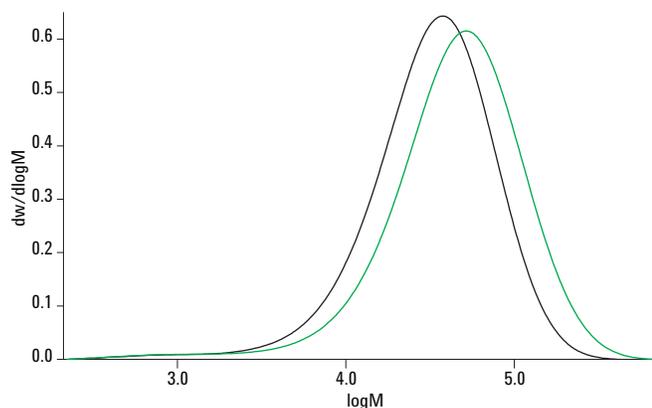


图 3. 采用 2 根 Agilent PL HFIPgel 9 μm 色谱柱对两个尼龙样品进行分析得到的分子量分布叠加图

间甲酚

间甲酚属于甲基苯酚类化合物，对聚合物具有极佳的溶解性，包括尼龙之类的聚酰胺。它具有类似樟脑丸的刺激性气味，与 HFIP 相比，间甲酚更安全些。然而，它粘度很高，在分析过程中需要升高温度以降低色谱柱的背压。

材料与方法

采用聚苯乙烯标准品对系统进行校正，涉及的所有分子量均为相对分子量。使用安捷伦 EasiCal 标准品只需两次进样就可获得包含 10 个点的校正曲线（图 4）。所制备样品浓度为 0.2% (w/v)，其能完全溶解于所选择的洗脱液——间甲酚里。样品制备好并过夜，为了确保样品完全溶解，进样前溶液需缓慢加热。

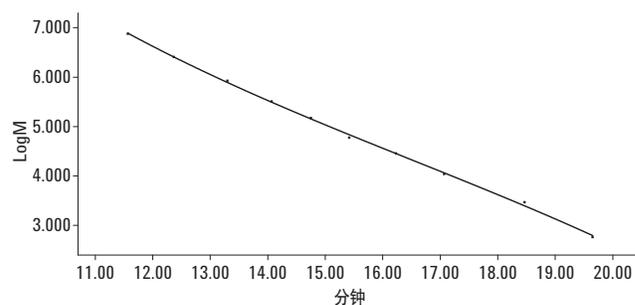


图 4. 采用安捷伦 EasiCal PS-1 标准品对 Agilent PLgel 10 μm MIXED-B 色谱柱进行校正

条件

色谱柱:	2 根 Agilent PLgel 10 μm MIXED-B, 7.5 \times 300 mm (部件号: PL1110-6100)
标准品:	安捷伦 EasiCal PS-1 (聚苯乙烯) (部件号: PL2010-0501)
洗脱液:	间甲酚
进样体积:	200 μL
流速:	1.0 mL/min
温度:	100 $^{\circ}\text{C}$
压力:	55 bar
检测器:	DRI

结果与讨论

图 5 显示了一个尼龙样品重复进样的分析结果。从分布图的主要部分可以非常清楚的看到一个高分子量物质的肩峰。

表 2 和图 6 显示了每次进样后计算得到的平均分子量，图 6 通过比较分子量分布叠加图表明该方法具有良好的重现性。

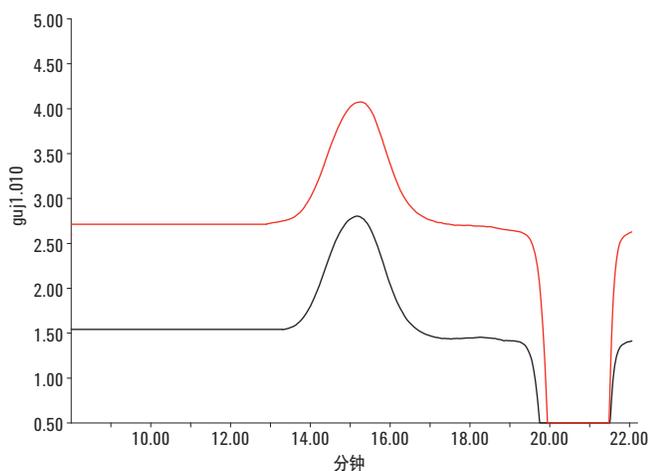


图 5. 以间甲酚为溶剂采用 2 根 Agilent PLgel 10 μ m MIXED-B 色谱柱分析尼龙样品得到的原始色谱图

表 2. 以间甲酚为溶剂进行进样分析得到的尼龙分子量特性

Mz+1	1509517
Mz	506837
Mw	151806
Mp	91715
Mn	75874
Mv	131838
分散度	2.001
峰面积	28822

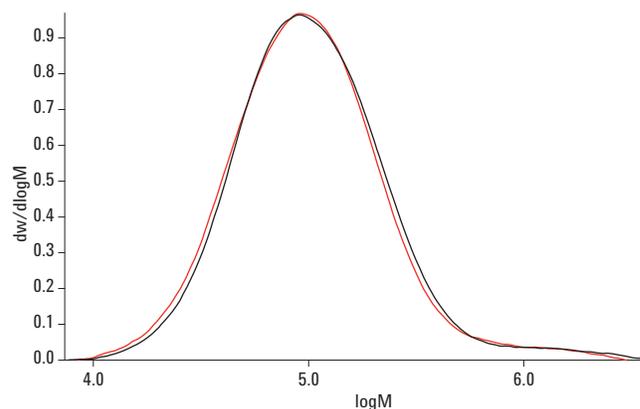


图 6. 以间甲酚为溶剂采用 2 根 Agilent PLgel 10 μ m MIXED-B 色谱柱分析尼龙样品所得的分子量分布叠加图

结论

尼龙是一种常见的材料，但采用 GPC/SEC 对其进行分析时则要求使用特殊的溶剂，如 HFIP 和间甲酚，实验中对这两种溶剂都有特殊的要求。本应用研究表明，由于可供选择的溶剂种类很少，因此即使对最常见的聚合物进行 GPC/SEC 分析都非常困难。然而，随着安捷伦所提供的适用于 GPC/SEC 的色谱柱、标准品及仪器的范围不断地扩大，使得上述两种应用研究操作起来就如常规实验一样简单。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2012

2012 年 5 月 10 日，中国印刷

5991-0485CHCN