

应用文集

采用 GPC/SEC 分析聚合物 能源与化工领域中应用

The Measure of Confidence



Agilent Technologies



安捷伦作为您值得信赖的全方位合作伙伴，将为您提供：

- 35 年来采用 GPC/SEC 鉴定和分离聚合物的行业领先解决方案
- 业内领先的色谱柱和校正标准品的完整套装
- 全系列的仪器和软件，实现准确的聚合物分析
- 每周 7 天，每天 24 小时的不间断全球技术支持
- 无可比拟的全球物流系统，确保重要备件准时交货

目录

前言

聚烯烃

高分子量聚烯烃

低分子量聚烯烃

沥青

高密度聚乙烯 — 重复性研究

瓜尔豆胶

工程聚合物

聚醚醚酮 (PEEK) — 管线

HFIP 中的聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) — 加工部件，管线

替代溶剂邻氯苯酚中的聚对苯二甲酸乙二醇酯

采用安捷伦 GPC/SEC 软件分析聚乙烯的支化度 — 塑料袋和容器

聚苯硫醚分析 — 高性能膜、毡制品和绝缘体

弹性体

合成橡胶

普通合成弹性体分析

聚二甲基硅氧烷

聚(苯乙烯/丁二烯)共聚物

3	低分子量树脂	19
4	低极性树脂	19
5	聚合物分析的理想选择	20
6	聚酯多元醇	21
7	酚醛树脂	22
7	聚己二酸酯	22
7	高分子量酚醛树脂	23
8	制备 GPC 分离环氧树脂低聚物	24
	高极性树脂	25
9	中等极性填料	25
10	广泛的溶剂兼容性	26
10	苯酚甲醛树脂	26
11	三聚氰胺树脂	27
	尼龙	28
12	GPC/SEC 系统配置	31
13	Agilent 1260 Infinity GPC/SEC 系统	31
14	Agilent 1260 Infinity 多检测器 GPC/SEC 系统	33
15	Agilent PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统	36
16	Agilent PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统	38
17		
18		



前言

原油或石油是有机高分子化工行业的主要原料。当前主要的化学制品来自石油的两类成分，即烯烃（如乙烯和丙烯）和芳香族化合物（如苯、甲苯和二甲苯）。

这些原料然后会被分解或聚合为更基础的聚合物产品，如聚乙烯、聚丙烯、合成橡胶、沥青和液态烃等。这类化合物每年的产量在百万吨，且在世界各地被使用。

通过使用凝胶渗透色谱/体积排阻色谱 (GPC/SEC) 液相色谱技术分析此类聚合物，可以揭示许多影响它们关键物理参数的信息，包括强度、脆性、熔融流动以及材料的加工性能。同样地，GPC/SEC 对于合成聚合物的公司也是一项非常重要的技术，它对于评价聚合物的分子量分布是必不可少的，这一特征决定了聚合物的许多物理性质。一般来说，增加分子量将提高聚合物的力学性能；而扩展分子量分布（多分散性）将降低聚合物的性能，却增加了加工的方便性。

工业中间体或预聚物可在一系列溶剂和温度条件下采用 GPC 进行分析。一些简单的聚合物如酚醛树脂，可以在接近室温的条件下采用常规的 GPC 系统进行表征，无需样品前处理。其它的，如工程聚合物，特别难于分析，因为它们通常很坚硬，难于溶解，因此需要侵蚀性溶剂、繁琐的样品前处理和高温条件。对于这些分析应用，一款高效、一体化 GPC 系统就显得必不可少。

安捷伦提供有全系列的 GPC 系统、色谱柱和标样，适用于需要 GPC 解决方案的每种聚合物。本文集列举了其中的一些解决方案，用于化工和能源公司重要目标聚合物的分析和表征。





聚烯烃

聚烯烃是一类由简单的烯烃聚合而成的聚合物的通称。烯烃的种类很多，从最简单的乙烯到逐渐复杂的 α -烯烃聚乙烯和聚丙烯是聚烯烃中人们最感兴趣的两个产品，是世界上产量最高的聚合物。

对聚烯烃的分析兴趣来自于其能够创造自定义属性的新材料、新型催化剂的开发以及实现聚合物生产质量控制的需要。

多数聚烯烃，通常含有超过10%的乙烯和聚丙烯单体，在很多溶剂中的溶解度很有限。这是因为这些材料的高结晶度使其具有高强度和高韧性的特点。高结晶度需要破坏所有的链间作用力才能溶解这些材料。我们可以使用一些溶剂，但是通常三氯苯这种有特殊气味的黏稠溶剂是最有效的。有些实验室也使用邻二氯苯，但是这些材料在该溶剂中的溶解度不是太好。



高分子量聚烯烃

聚烯烃包括从低分子量烃蜡到超高分子量的硬质塑料。聚烯烃的分子量分布与其物理性质如韧度、熔体粘度和结晶度直接相关。高分子量聚烯烃会表现出非常宽的分子量分布 (MWD)。对这类样品，因为可能会出现剪切降解，所以不能使用小孔径的小颗粒填料色谱柱，我们推荐您使用填充大孔径颗粒的 PLgel Olexis 色谱柱。

分析条件（图 1 和 2）

样品：	聚乙烯
色谱柱：	3 x PLgel Olexis, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6400)
洗脱液：	TCB + 0.015% BHT
进样量：	200 μ L
流速：	1.0 mL/min
柱温：	160 °C
仪器：	PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

色谱峰错位这种假象会出现在混合型色谱柱中，这源于不同孔体积填料搭配不匹配。错位会导致错误的形态信息和多分散性信息不准。避免错位是 PLgel Olexis 色谱柱设计纲要中不可分割的一部分。这些组分的精确混合保证了色谱柱提供稳定的分子量分布，提供 MWD 形状的真实反映。PLgel Olexis 是需要精确的多分散指数和形态信息研究的完美选择。

图 1 展示了使用 PLgel Olexis 色谱柱分析一系列聚烯烃样品的结果，覆盖了不同的分子量范围。峰形没有错位，这些众多样品的峰形显示出真正的分子量分布信息。

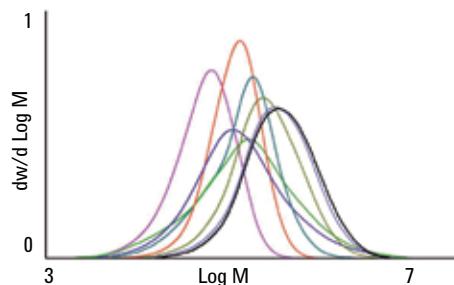


图 1. Agilent PLgel Olexis 分析揭示了一系列聚烯烃样品的分子量分布信息

拥有 PLgel Olexis 的准确分离能力，您可以确信不正常峰形是样品的真实反映的而不是假象；一些样品的不正常峰形是其形态的真实反映。这对反应机理和催化行为的研究非常重要（图 2）。

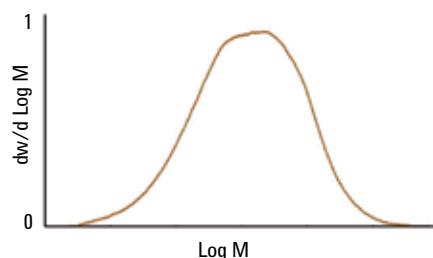


图 2. 使用 Agilent PLgel Olexis 能揭示采用多活性中心催化剂制造的宽分布材料峰形的真实变化

低分子量聚烯烃

为了优化分析，石油产品的多样性需要多种类型的 GPC 色谱柱。低分子量液态烃分析要求单一组分间的高分离度。如图 3 所示，在相当短的分析时间内，三个直链烃很容易地实现了基线分离。

分析条件

样品:	直链烃
色谱柱:	2 x PLgel 5 μm 100 \AA , 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6520)
洗脱液:	TCB
流速:	1.0 mL/min
柱温:	145 °C
仪器:	PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

峰鉴定

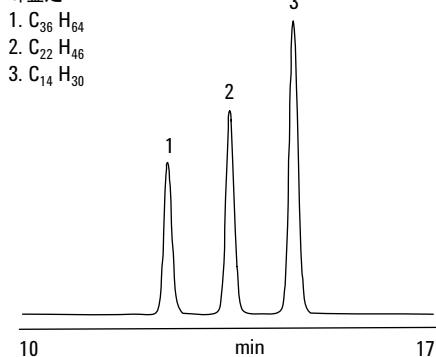


图 3. 在 Agilent PLgel 双色谱柱组合上直链烃的基线分离

图 4 展示了所选低分子量直链烃的分离

分析条件

样品:	直链烃
色谱柱:	2 x PLgel 3 μm 100 \AA , 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6320)
洗脱液:	TCB
流速:	0.8 mL/min
进样量:	20 μL
柱温:	145 °C
仪器:	PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

峰鉴定

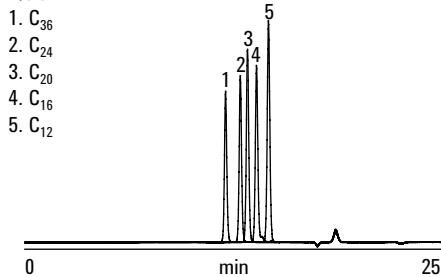


图 4. 低分子量烃的分离

PLgel 100 \AA 色谱柱的 GPC 排阻极限分子量为 4000 (相对于聚苯乙烯)。中间产品可以使用 PLgel MIXED-D 色谱柱进行分析，该色谱柱的线性分子量分离上限可高达约 40 万分子量。5 μm 粒径保持了高柱效，因此只需要较少的色谱柱，分析时间相对短。

图 5 展示了采用 PLgel 5 μm MIXED-D 色谱柱分析较低分子量烃蜡的色谱图。

分析条件

样品:	烃蜡
色谱柱:	2 x PLgel 5 μm MIXED-D, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6504)
洗脱液:	TCB
流速:	1.0 mL/min
进样量:	200 μL
柱温:	160 °C
仪器:	PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

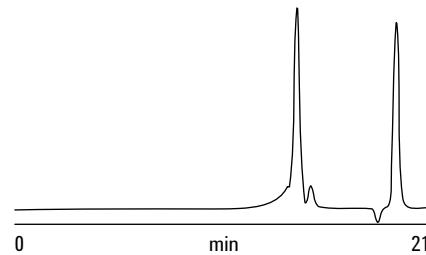


图 5. 低分子量蜡

沥青

图 6 展示了路面用沥青的分析。这种材料的分子量分布的信息对确定其加工性能和最终性能是非常宝贵的。

分析条件

色谱柱:	2 x PLgel 5 μm MIXED-D, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6504)
洗脱液:	THF
流速:	1.0 mL/min
柱温:	40 °C
检测器:	Agilent 1260 Infinity GPC/SEC 系统

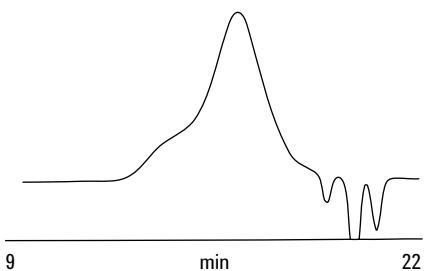


图 6. 采用 Agilent PLgel 5 μm MIXED-D 色谱柱快速分析沥青

高密度聚乙烯 — 重复性研究

使用 PL-SP 260VS 样品制备系统将商品化高密度聚乙烯 (HDPE) 制备到 2 mg/mL, 溶解温度 160 °C, 溶解时间两个小时。分别取 8 份母料溶液加到 PL-GPC 220 自动进样器的样品瓶中，并放置在 PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统自动进样器转盘上，热区温度为 160 °C, 暖区温度为 80 °C, 以避免样品降解（图 7）。

分析条件

色谱柱:	3 x PLgel 10 μm MIXED-B, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6100)
洗脱液:	TCB + 0.0125% BHT
流速:	1.0 mL/min
进样量:	200 μL
柱温:	160 °C
仪器:	PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

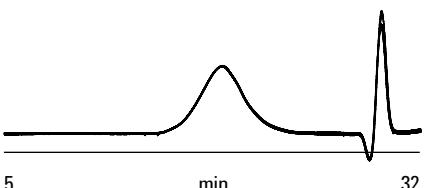


图 7. 八次 HDPE 连续进样所得原始数据的色谱图叠加图



使用下述的马克-霍温克参数，对聚苯乙烯标样校准数据进行分析，以获得聚丙烯分子量的平均值，如表 1 所示。

聚苯乙烯溶于 TCB¹, $K = 12.1 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0.707$

聚丙烯溶于 TCB², $K = 40.6 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0.725$

表 1. 几次 HDPE 进样结果的总结

进样次数	Mn	M _p	Mw
1	17289	76818	333851
2	16988	77434	335496
3	17428	77514	332616
4	17521	77052	335635
5	17348	76520	334212
6	17487	77728	333511
7	16898	77578	335642
8	17457	77288	334923
平均值	17302	77241	334485
标准偏差	220	387	1048
% 变化率	1.3	0.5	0.3

图 8 为连续八次进样 HDPE 样品计算得到的叠加分子量分布图，表明使用 PLgel 10 μm MIXED-B 色谱柱的 PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统具有出色的重复性。

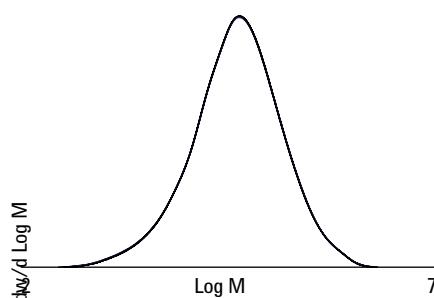


图 8. HDPE 连续八次进样的分子量叠加图

参考文献

1. H. Coll, D. K. Giddings. *J. Polym. Sci.* **8**, 89 (1970)
2. T. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, A. M. G. Brands. *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 3763 (1984)



瓜尔豆胶

工业级的瓜尔豆胶粉末及其衍生产品，用于油井压裂、油井增产和泥浆钻井。在油田行业，瓜尔豆胶作为一种表面活性剂、合成聚合物和变形剂，适用于所有水基和盐基钻井液的流变学要求。

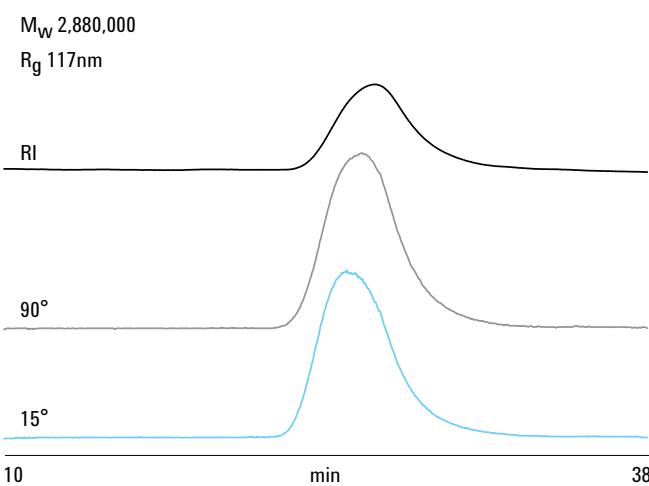


图 9. 采用配备 Agilent PL aquagel-OH 双柱组合的 Agilent 1260 Infinity 多检测器 GPC/SEC 系统，分析瓜尔豆胶的光散射和示差折光检测的色谱图。

高粘度的瓜尔豆胶可在石油钻井、地质钻井和湿式风钻应用中用做钻井辅料。

在此类应用中最好使用光散射检测器，因为如果使用传统示差折光检测器，则根据色谱柱校准得到的分子量常被显著低估。由于传统 GPC 校准物高分子量标样较难获得，因此光散射检测是最理想的选择。

分析条件

色谱柱： PL aquagel-OH 60 15 μm , 7.5 x 300 mm (部件号 PL1149-6260),
PL aquagel-OH 40 15 μm , 7.5 x 300 mm (部件号 PL1149-6240)

洗脱液： 0.2 M NaNO_3 , 0.01 M NaH_2PO_4 , pH 7

流速： 0.5 mL/min

仪器： Agilent 1260 Infinity 多检测器 GPC/SEC 系统

监测分子量的下降是非常重要的，因为它关系到增稠剂的性能。



工程聚合物

工程聚合物尤其难分析，它们一般很坚硬且难以溶解，常常需要侵蚀性溶剂和高温。它们仅在少数溶剂中有较小的溶解度。这是由于高分子量和/或高结晶度造成聚合物具有很高的强度和韧度。



分子量增加需要解开其分子链的缠绕才能溶解这些材料，而结晶度增加则需要断开任何可能存在的链间作用力。对于这类需要高温的应用，使用高性能的集成 GPC 系统是十分必要的，例如 PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统。

表 2. 分子量分布对工程聚合物性能的影响

	强度	韧度	脆度	熔体粘度	耐化学腐蚀性	溶解度
分子量增加	+	+	+	+	+	-
分布减小	+	+	-	+	+	+

聚醚醚酮 (PEEK) — 管线

聚醚醚酮 (PEEK) 于 1977 年由 ICI 开发，是新一代工程热塑性塑料中第一款具有耐化学腐蚀、高机械强度和高热稳定性的材料。这种材料的性能在温度高达 315 °C 时仍保持不变。PEEK 是一种骨架上具有两个醚和一个酮基团重复单元的可结晶聚合物材料，它的价格很高。对于许多应用，例如制造引擎上的活塞组件、电缆的绝缘材料和生产高性能的飞行器部件，这种价格是合理的，因为没有其它塑料能够提供相同的性能。PEEK 的工业性能使其 GPC 分析十分困难。PEEK 具有出色的耐化学腐蚀性，并且不受许多有机和无机化学品的影响，仅溶解在强或高浓度的无水氧化剂中。以前的 PEEK 分析方法在高温下使用三氯苯和苯酚的混合液。

在该分析中，PEEK 样品在少量 120 °C 的二氯乙酸中溶解两个小时。溶解后，样品用氯仿稀释至所需的浓度 (0.2% (w/v))，在滤除未溶解的物质后，进样到 GPC 系统在一定温度下进行分析。

PEEK 样品的洗脱曲线呈现宽峰分布，重均分子量为 70000 g/mol，多分散系数为 2.2。运行最后出现的大系统峰是由于制备样品时使用二氯乙酸造成的。

分析条件

样品:	聚醚醚酮 (PEEK)
色谱柱:	2 x PLgel 10 µm MIXED-B, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6100)
洗脱液:	80% 氯仿
	20% 二氯乙酸
流速:	1.0 mL/min
进样量:	200 µL
仪器:	PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

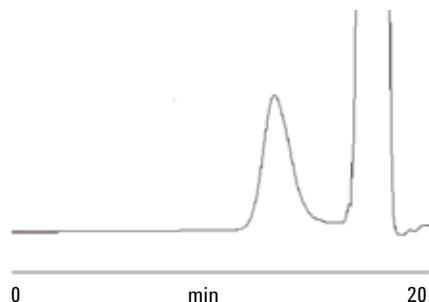


图 10. PEEK 样品的色谱图

HFIP 中的聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) — 加工部件, 管线

聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT 树脂) 因其突出的韧度和耐损伤性而广泛用于各种应用。但是，模制件生产过程中的机械和热应力作用会导致其发生降解，使有用的物理性质出现降低。

树脂的分子量分布是衡量降解开始和评估最终产品机械强度的关键指标。极性溶剂 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇 (HFIP) 是极性聚合物如聚酰胺和聚酯的优良溶剂，PBT 能溶于其中。分析在 HFIP 中进行，溶剂中加入 20 mM 三氟醋酸钠以防止聚集。分析采用了两根为 HFIP 应用特别设计的安捷伦 PL HFIPgel 色谱柱，柱温 40 °C。使用了配备示差折光和粘度检测器的 PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统。GPC 联用对分子量敏感的粘度计，可以使用普适校准方法根据流体动力学体积计算分子量，而计算结果不再依赖于生成色谱柱校准曲线的标样的种类。安捷伦聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 标样用于生成普适标准曲线。

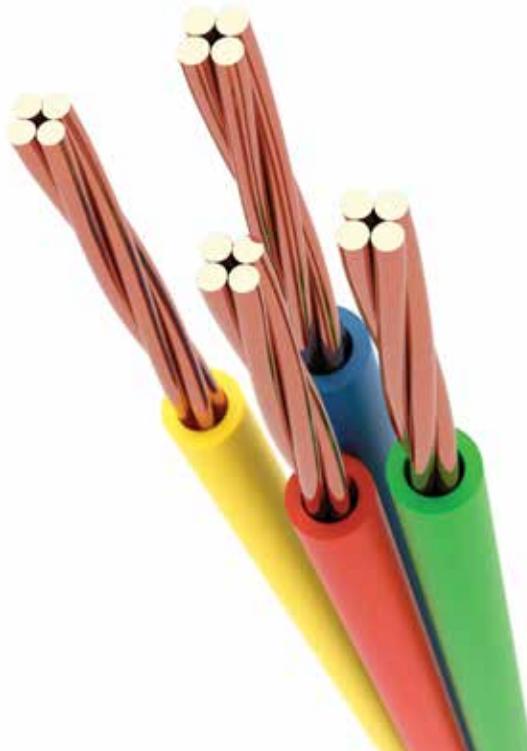


表 3 列出了样品模塑前后由 GPC/粘度检测器测定的平均分子量和特性粘度。很明显，分子量分布结果表明模塑后材料有所降解，并且其强度已不如原始材料。

分析条件

样品:	PBT 树脂
色谱柱:	2 x PL HFIPgel, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1114-6900HFIP)
洗脱液:	HFIP + 20 mM NaTFA
流速:	1.0 mL/min
进样量:	200 μ L
柱温:	40 °C
仪器:	PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统, 粘度检测器

表 3. PBT 树脂样品的平均分子量和特性粘度

	M _n /g mol ⁻¹	M _w /g mol ⁻¹	特性粘度/g ⁻¹
原生树脂	24400	48600	0.535
模制件	11200	24000	0.306

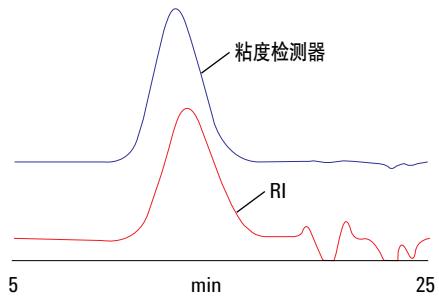


图 11. 模塑前原生 PBT 树脂的双检测器叠加色谱图

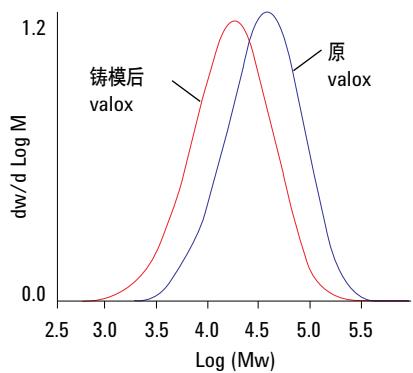


图 12. 两个样品的分子量分布

在替代溶剂邻氯苯酚中分析聚对苯二甲酸乙二醇酯

除 HFIP 外，PET 可以在替代溶剂邻氯苯酚中进行分析。这种溶剂粘度较大需要高温分析条件，而且是一种有害物质。样品要加热至 110 °C 并恒温 30 分钟才能溶解。聚合物在室温下呈溶液状态，但是洗脱液的高粘度意味着必须使用高温 GPC。本应用分析比较了三种不同特性粘度的 PET 样品，结果显示这些材料的差别很小。

分析条件

样品:	PET 树脂
色谱柱:	2 x PLgel 10 μ m MIXED-B, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6100)
洗脱液:	邻氯苯酚
流速:	1.0 mL/min
柱温:	100 °C
仪器:	PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

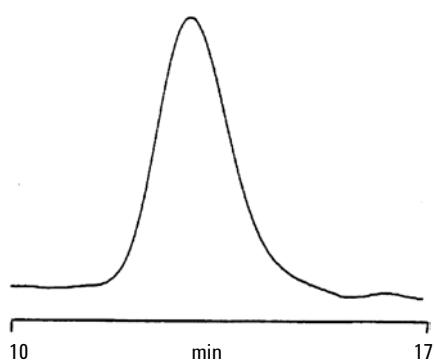


图 13. PET 样品的色谱图

峰鉴定

1. IV=0.72
2. IV=0.75
3. IV=0.84

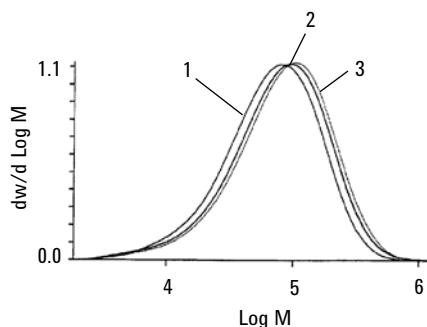


图 14. PET 样品的分子量分布

采用安捷伦 GPC/SEC 软件分析聚乙烯的支化度 — 塑料袋和容器

聚烯烃中长支链（长度超过 6 个碳原子）的存在极大影响了其物理性质，如熔体粘度和机械强度。聚烯烃中支链的分布取决于其聚合机理，生产经明确定义并表征了其分子量和支链分布的、有特殊应用的材料是烯烃行业的热点之一。

这里我们描述了采用配备 GPC/粘度检测器的 PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统，对三种聚乙烯样品进行的分析。其中两种样品的合成机理促进了支化形成，而第三种样品为标准的直链参比材料 NBS 1475。

该应用中采用了示差折光和粘度检测器，数据分析采用通用校准方法，由安捷伦 GPC/SEC 软件完成。聚苯乙烯标样用来生成普适校正曲线，无支链样品在支化度测定中用作直链模型。

图 15 展示了三个样品的分子量分布。黑色曲线为无支链样品。尽管有一些重叠，但样品的分子量明显不同。

图 16 展示了三个样品的马克-霍温克曲线。最上面的样品是无支链材料。其它两种样品在任何给定的分子量范围内，相比直链分子均具有较低的特性粘度，表明这两种样品中存在支链。这可以用支化率 g 表示，其定义如下（其中 ϵ 为常数）：

$$g = \left[\frac{\text{特性粘度 (支链)}}{\text{特性粘度 (直链)}} \right]^{1/\epsilon}$$

分析条件

样品:	聚乙烯
色谱柱:	3 x PLgel Olexis, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6400)
洗脱液:	TCB + 0.015% BHT
流速:	1.0 mL/min
进样量:	200 μ L
柱温:	160 °C
仪器:	PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

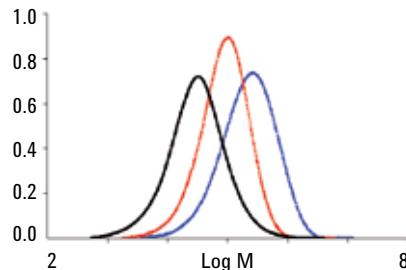


图 15. 三种聚乙烯样品的分子量分布曲线 — 黑色曲线为无支链样品

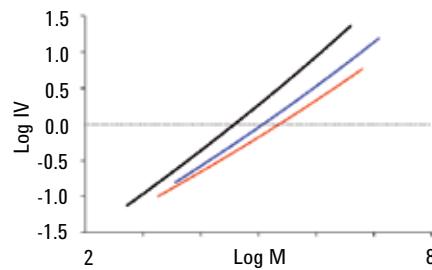


图 16. 三种聚乙烯样品的马克-霍温克图

无支链样品用作直链模型，因此可以计算 g 值（除了分散的高分子量端数据外）。其它两种样品均表现为 g 随着分子量升高而降低，说明随着分子量升高，分支数增加。根据这些计算的 g 值，可以得到每 1000 个碳原子中的分支数量或支链数量。这通过将数据带入数学模型拟合来实现。

安捷伦 GPC/SEC 软件提供了可用于此方法的一系列支化度模型。此例中使用了计算平均分支数的模型，并假定聚合物上的分支是随机分布的。图 17 和 18 分别为样品支化率 g 和支化数作为分子量的函数的曲线图。

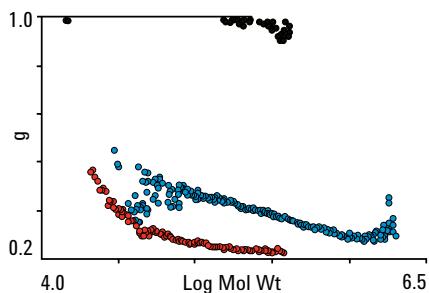


图 17. 三种聚乙烯样品支化率 g 的曲线 — 黑色曲线为未支化样品

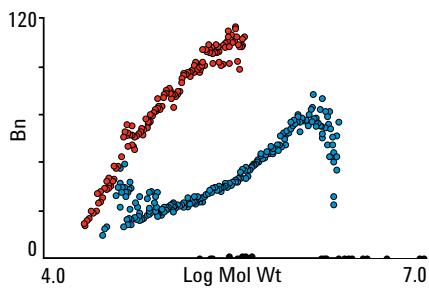


图 18. 三种聚乙烯样品支化数与分子量关系曲线 — 黑色曲线为未支化样品

结果显示，两种支化样品的分子量分布趋势与支链分布趋势不一致。分子量较小的样品，在任意给定的分子量部分支链数都更多。显然，同时获得样品分子量和支化分布信息，将使我们深入了解两种材料的可加工性和最终用途。

聚苯硫醚分析 — 高性能膜、毡制品和绝缘体

聚苯硫醚 (PPS) 是一种工程聚合物，具有由芳香环和硫原子交替依次连接而成的刚性骨架。由于具有高度的耐化学腐蚀性和耐热性，即使在高温下也非常坚硬，因此它常用作结构材料。PPS 具有多种用途，包括燃煤锅炉的过滤织物、造纸中用到的毡布、电绝缘材料，以及用来生产特种膜。PPS 自身是电绝缘的，但添加掺杂物后能使其变成半导体材料。

使用 GPC 分析 PPS 极为困难。其高度的化学和热稳定性意味着它只能溶于专门溶剂，如采用邻氯苯在约 200 °C 的高温下将它溶解。PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统可以在这样的高温下运行，并采用 PLgel 色谱柱填料对 PPS 进行分析。

分析条件

色谱柱:	3 x PLgel 10 μ m MIXED-B, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6100)
洗脱液:	邻氯苯
流速:	1.0 mL/min
柱温:	210 °C
检测器:	RI
仪器:	PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

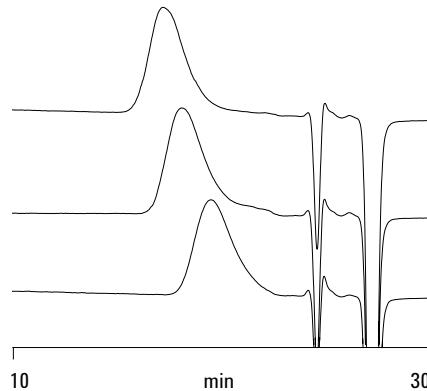
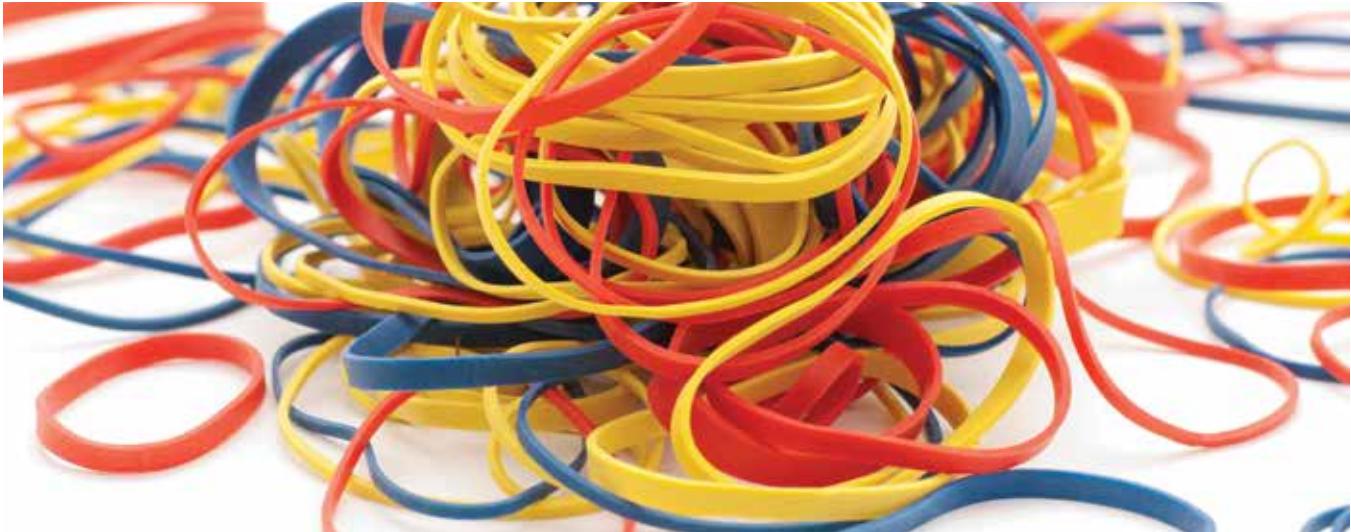


图 19. 三种聚苯硫醚样品的叠加色谱图



弹性体

弹性体是具有弹性的橡胶等聚合物的通称。弹性是指物体在外力下变形，但在去除外力后又可恢复原状的能力。

弹性体可以是需要固化的热固性材料，也可以是包含塑性和弹性成分的热塑性塑料，可以是天然的，也可以是合成的。热固性弹性体由通过交联作用连接的聚合链组成，通过固化反应如天然橡胶的硫化反应加工成形，形成一种疏松的晶格结构。这就使聚合链在变形时可以相对移动，但消除应力后会回到原位，使该材料的伸展具有可逆性。如果没有交联作用，外加应力会导致永久变形。热塑性弹性体的结构中包含塑性和弹性区域，链间有较弱的非共价相互作用，可提供物理交联点，在外力去除后可使材料恢复原状。



合成橡胶

聚丁二烯是世界上发明的第一个合成弹性体，已在诸多工业应用中大规模取代天然橡胶。

该分析中使用了两根 PLgel 5 μm MIXED-C 色谱柱，结果见图 20 和 21。将聚丁二烯溶于四氢呋喃，准确制备成浓度为 2 mg/mL 的样品溶液，无需进一步处理即可进样分析。为了进行光散射计算，采用了样品的平均 dn/dc 值。

根据粘度测定和光散射数据，生成了马克-霍温克（特性粘度的对数对分子量的对数）曲线（图 22）。马克-霍温克曲线上的弯曲可能是由于在不同分子量部分，聚合物出现一些结构变化。

分析条件

样品：聚丁二烯
色谱柱：2 x PLgel 5 μm MIXED-C, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6500)
洗脱液：THF
流速：1.0 mL/min
进样量：100 μL
仪器：Agilent 1260 多检测器 GPC/SEC 系统

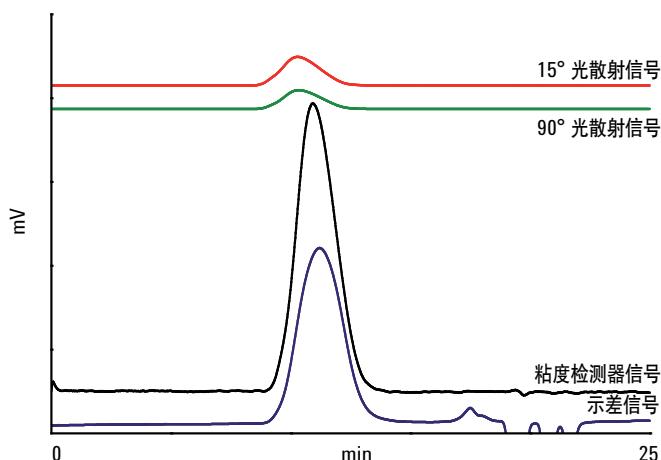


图 20. 聚丁二烯的三重检测展示了该类样品的典型数据

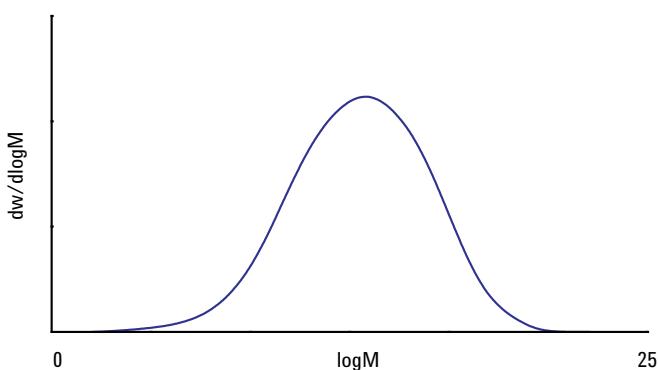


图 21. 聚丁二烯的分子量分布呈一个很宽的高斯峰形

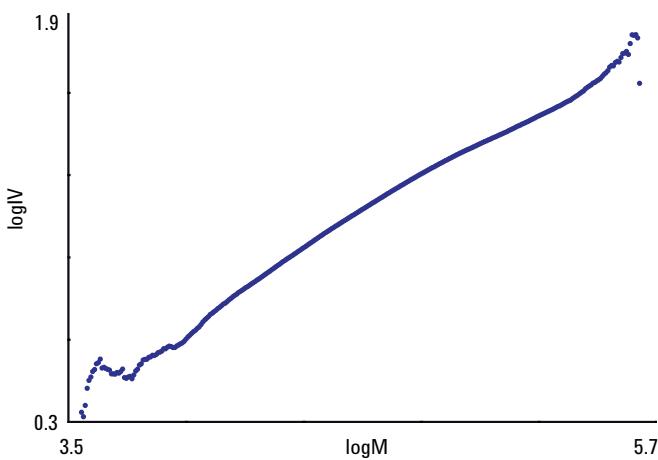


图 22. 聚丁二烯的马克-霍温克曲线，上面的弯曲可能是不同分子量部分出现一些结构变化造成的

普通合成弹性体分析

聚异戊二烯可以合成生产。同聚丁二烯和苯乙烯丁二烯共聚物一样，它也是一种通用的弹性体材料。聚丁二烯是一种合成橡胶，由1,3-丁二烯单体制得。它具有很高的耐磨性，可用于制造轮胎，并且由于它具有极高的电阻率，因此还用来涂覆电子组件。聚丁二烯在受压后具有80%回弹率，这是合成材料中受压恢复值最高的材料之一。

丁苯橡胶(SBR)是由苯乙烯和丁二烯的共聚物构成的合成橡胶。由于它具有良好的耐磨性，因此在与天然橡胶混合后广泛应用于汽车轮胎制造。

PLgel 10 μm MIXED-B色谱柱宽阔的分子量分析范围(分子量高达1000万)，使它非常适用于分析宽范围高分子量的弹性体(图23)。通常大多数弹性体的样品溶液在进样前要过滤，以除去不溶性的“凝胶组分”。

分析条件

色谱柱：3 x PLgel 10 μm MIXED-B, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6100)
洗脱液：THF
流速：1.0 mL/min
Loading: 0.2% w/v, 100 μL
进样量：200 μL
柱温：40 °C
仪器：PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

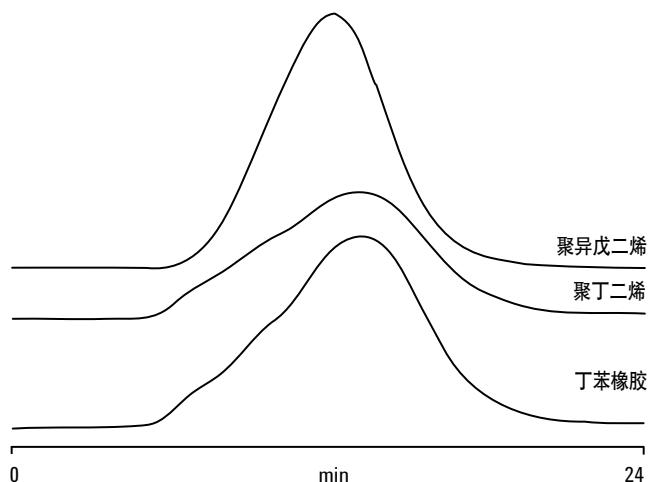


图 23. 具有多种峰形的三类合成橡胶的色谱图



己烷是丁基橡胶的一种优良溶剂，虽然它也可以被其它的溶剂色谱洗脱，如 THF。与其它用于 GPC 分析的更传统的溶剂如 THF 相比，己烷的极性很低。不管怎样，它可以成功用于 PLgel 色谱柱(图 24)。

分析条件

色谱柱：3 x PLgel 10 μm MIXED-B, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6100)
洗脱液：己烷
流速：1.0 mL/min
仪器：PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统

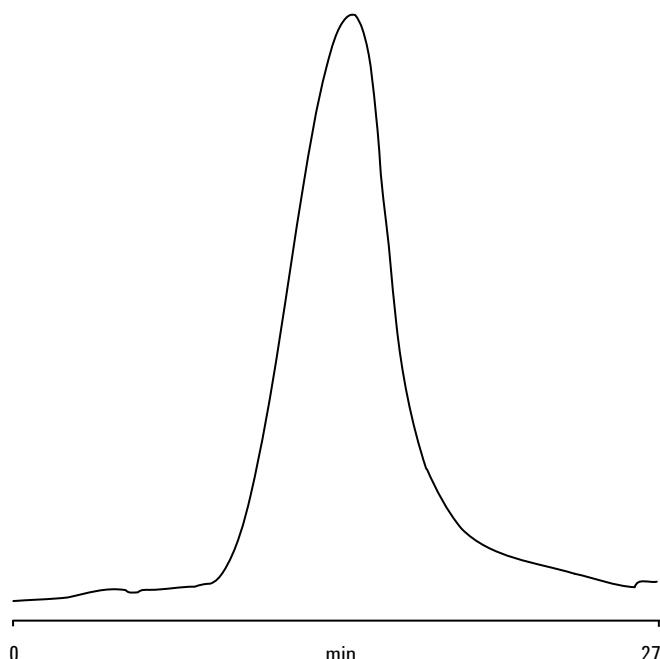


图 24. 用己烷洗脱的丁基橡胶色谱图，表明可以得到很好的峰形。

商品级的丁苯橡胶可能含有非常高分子量的组分，因此，为了成功实现 GPC 分离，必须尽可能减小样品浓度以避免粘性流效应。一些等级的 SBR 还会含有作为改性剂的低分子量矿物油(被称为充油级)，它可以从聚合物峰中被分离出来，从而可以采用安捷伦 ELSD 进行定量分析(图 25)。

分析条件

色谱柱: 2 x PLgel 20 μm MiniMIX-A, 4.6 x 250 mm (部件号 PL1510-5200)
洗脱液: THF
流速: 0.3 mL/min
载样: 1 mg/mL, 100 μL
检测器: 蒸发光散射 (雾化温度 = 45 °C,
蒸发温度 = 90 °C,
气体流速 = 0.7 SLM)

充油丁苯橡胶

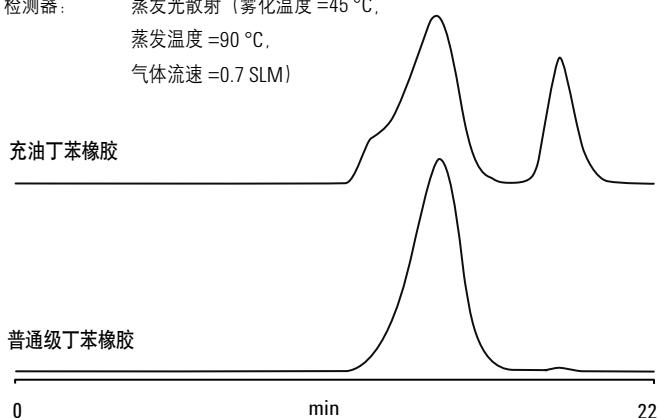


图 25. 两种丁苯橡胶的色谱图, 一种是充油的, 展示出含有低分子量添加剂

含油的 SBR 样品色谱图见图 26, 采用示差折光检测进行分析。为确保溶解完全, 将样品加热到 50 °C 并缓慢摇晃三个小时。推荐采用 0.5 μm 过滤器过滤, 以除去任何凝胶组分。PLgel MIXED-B 填料可以实现聚合物与油色谱峰的分离。

分析条件

色谱柱: 2 x PLgel 10 μm MIXED-B, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6100)
洗脱液: THF
流速: 1.0 mL/min
进样量: 100 μL
仪器: PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统

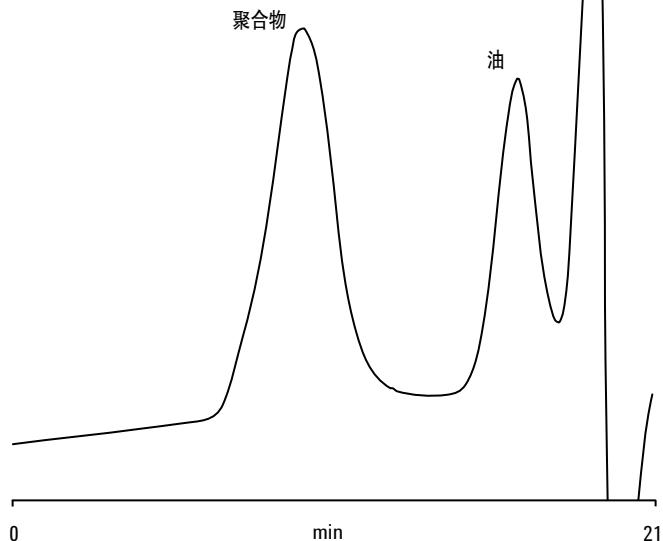


图 26. 充油丁苯橡胶的色谱图, 展示出其含有低分子量的油添加剂

聚二甲基硅氧烷

聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 是一种无毒的、不易燃的硅质聚合材料, 因其不寻常的流变特性而闻名。PDMS 由分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 的聚合链组成, 是一种黏弹性材料, 流动时间长或者温度高时, 其行为像液体, 而流动时间短或者温度低时, 其行为像橡胶。PDMS 有一系列牌号的产品, 从液体直到类似橡胶的半固体, 这取决于分子量的大小。它是一种应用广泛的材料, 可以在许多应用中发现它的身影, 如硅树脂填缝剂、润滑剂、阻尼流体和热传导液等。

采用 PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统对 PDMS 进行 GPC 分析。鉴于在许多最终应用中该材料粘度属性测量的重要性, 我们使用了 PL-GPC 50 粘度检测器和标准的示差折光检测器。结果见图 27 和 28。这种检测器组合也允许采用普适校正方法对材料进行分析, 可以给出准确的分子量信息, 不依赖于校准用标样的化学性质 (本例中采用了聚苯乙烯标样)。虽然 PDMS 溶于四氢呋喃, 但它们却具有相同的折光率, 因此, THF 不适合在该分析中使用, 而甲苯是更适合的溶剂。

分析条件

色谱柱: 2 x PolyPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6500)
洗脱液: 甲苯
流速: 1.0 mL/min
进样量: 100 μL
仪器: PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统, 粘度检测器

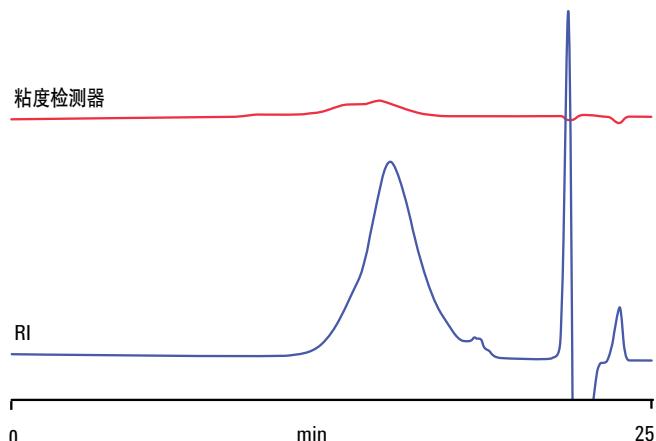


图 27. 聚二甲基硅氧烷示差折光和粘度检测器信号的叠加色谱图, 展示了典型的峰形

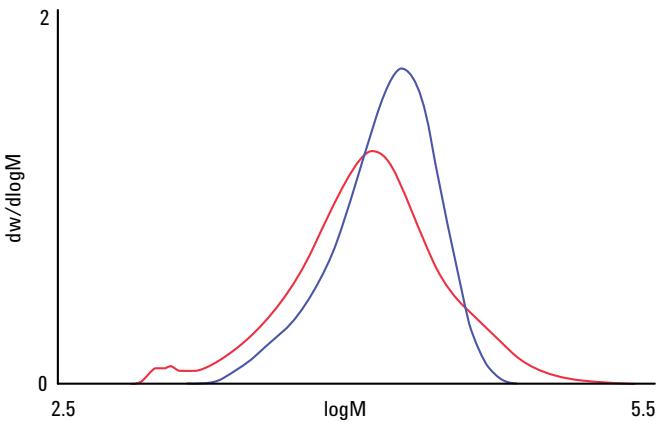


图 28. 具有不同性能特点的两个等级的聚二甲基硅氧烷的叠加分子量分布图

虽然分子量差异很大，但其马克 - 霍温克曲线（图 29）显示，这两种材料的结构非常相似，表明它们以分子量为函数的黏弹性行为将是相似的。

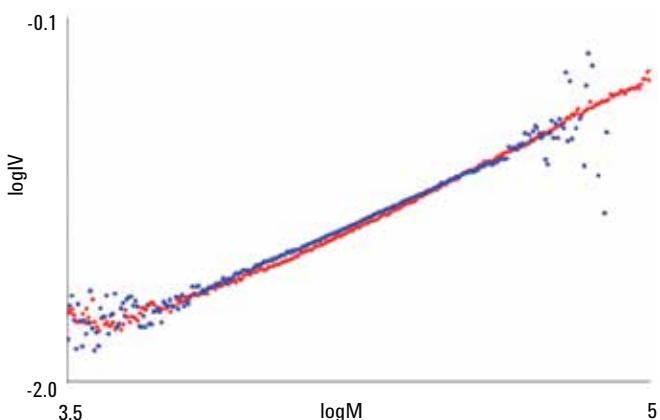


图 29. 计算的两个聚二甲基硅氧烷样品的马克-霍温克曲线，表明这两种材料的结构非常相似

聚(苯乙烯 / 丁二烯)共聚物

聚(苯乙烯/丁二烯)嵌段共聚物模拟了许多天然橡胶的性质，在诸多工业领域有着极为广泛的应用。它的特点来源于弹性的聚丁二烯网络环绕在坚硬的聚苯乙烯周围的结构，使其在很宽的温度范围内都具有良好的强度和柔韧性。该共聚物是一种热塑性弹性体，因此可以很容易用于产品注塑制造，或者混入已有产品中来提高其弹性或韧性。其分子量分布非常关键，因为任何均聚物的存在都会显著影响其最终性质。

这里介绍的分析中，我们观察到与预期共聚物相比，共存的均聚物会引起明显的差异（图 30 和 31）。

分析条件

色谱柱:	2 x PLgel 5 μ m MIXED-C, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6500)
校准标样:	聚苯乙烯 EasiVial
洗脱液:	THF (250 μ L/L BHT)
柱温:	40 °C
进样量:	100 μ L
仪器:	Agilent 1260 多检测器 GPC/SEC 系统

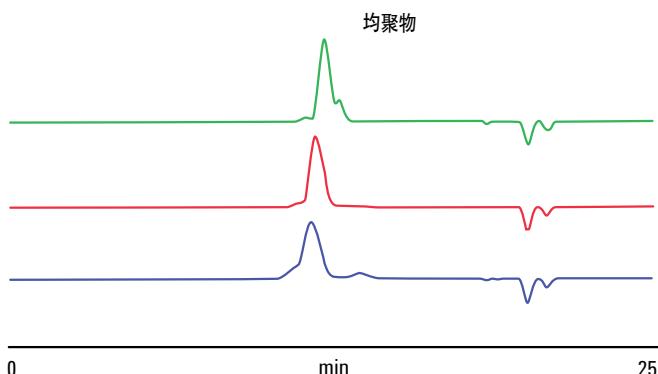


图 30. 丁苯橡胶的色谱图，表现出存在均聚物和共聚物

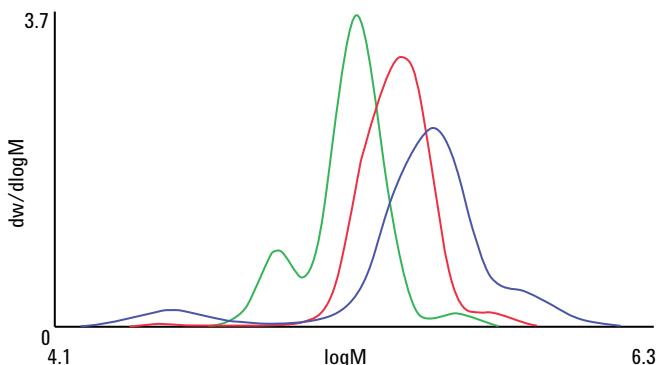


图 31. 丁苯橡胶样品的叠加分子量分布图，展现了样品间分子量分布的明显改变



低分子量树脂

树脂是指通过反应单体的聚合制造的材料，通常伴随着小分子的消除。这些合成方法可以得到的产物分子量偏低，分子量分布较宽，而且通常含有低聚物和相当多的未反应单体。这些聚合物的一个特点就是在聚合物和低聚物链的末端还存在反应基团，许多这种材料被作为预聚物，可以通过进一步反应制造新产品。

表征和了解树脂材料的分子量分布对于利用它们的性能非常重要。然而，通过缩聚反应生产的聚合物趋于具有更高的功能性，也包含反应基团，许多材料的分类就是通过其化学反应类型划分的，如聚氨酯，可具有多种不同的化学结构。由于在 GPC/SEC 色谱柱填料与材料之间存在发生相互作用的可能性，因此，使用 GPC/SEC 分析这些材料就非常具有挑战性。

低极性树脂

低极性树脂可以在聚苯乙烯/二乙烯基苯色谱柱上进行分析，采用典型的 GPC 溶剂，如 THF。

PlusPore 系列色谱柱专为高分离度 GPC 分析而设计。这些填料符合行业标准，是高度交联的聚苯乙烯/二乙烯基苯 (PS/DVB) 填料，具有最广泛的应用和溶剂兼容性。每一种都采用新型的聚合工艺制成，获得具有特定的、可控的孔结构，以实现最佳的 GPC 性能。

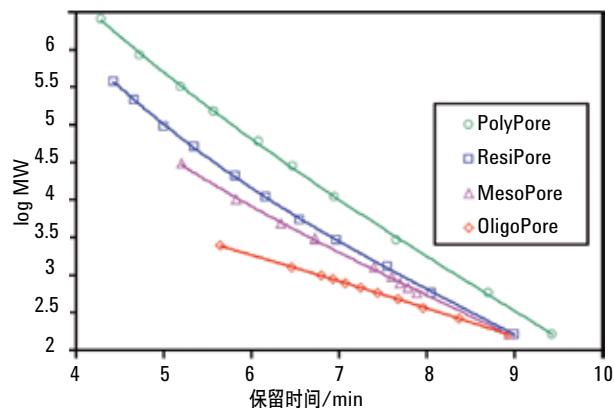


图 32. PlusPore 校准曲线展现了色谱柱的分离范围和接近线性的校准

聚合物分析的理想选择

树脂中低聚物的组成的检测具有重要的商业意义，需要在聚合物的质量控制中定量分析残余单体。理想的是，我们要分离出每个成分，实现特定目标成分的鉴定和定量分析。为了实现这一目标，需要使用更小粒径的填料来实现高分离度的分离。MesoPore色谱柱具有 25000 分子量的排阻极限，保证获得最低的柱效为 80000 塔板/米。典型应用的色谱图见图 33 至 37。

分析条件

样品： 异氰酸酯

色谱柱： 2 x MesoPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6325)

洗脱液： THF (含稳定剂)

流速： 1.0 mL/min

检测器： RI

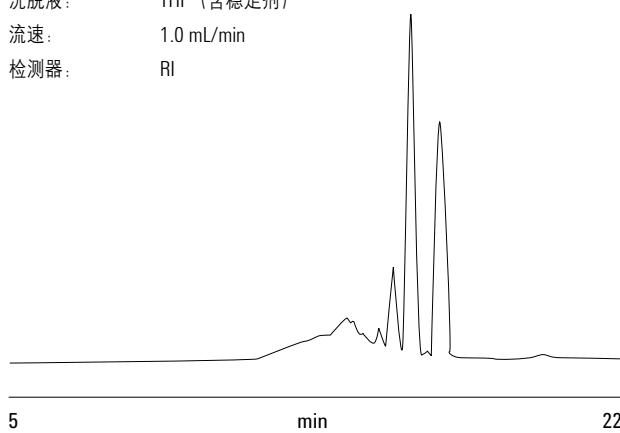


图 33. 异氰酸酯样品的色谱图，展示了聚合物与低聚物详情

分析条件

样品： 多元醇

色谱柱： 2 x MesoPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6325)

洗脱液： THF (含稳定剂)

流速： 1.0 mL/min

检测器： 紫外，240 nm

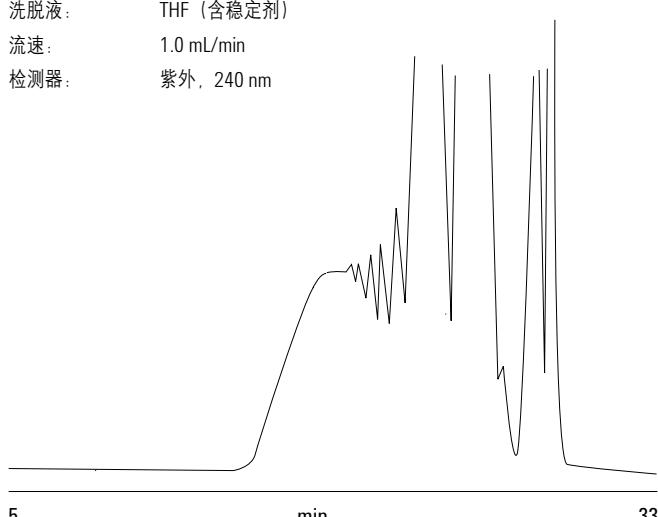


图 34. 多元醇样品的色谱图，展示了有大量的低聚物存在

分析条件

色谱柱： 2 x MesoPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6325)

洗脱液： THF

流速： 1.0 mL/min

进样量： 20 μL

检测器： RI

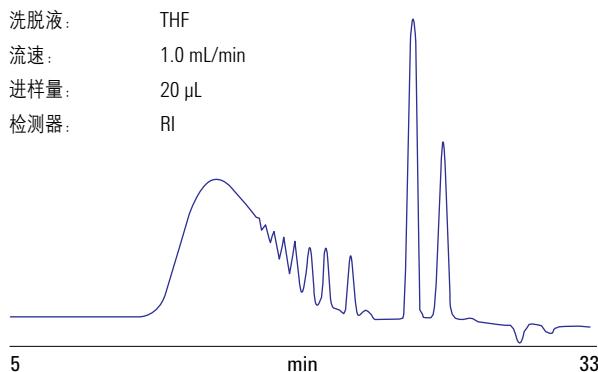


图 35. 含低聚物和残留单体的聚氨酯样品的色谱图

分析条件

色谱柱： 2 x MesoPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6325)

洗脱液： THF

流速： 1.0 mL/min

进样量： 20 μL

检测器： RI

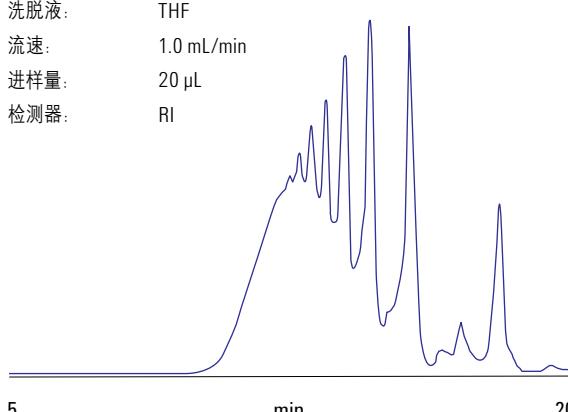


图 36. 环氧树脂样品的色谱图，表明主要为低聚物的分布

分析条件

色谱柱： 2 x MesoPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6325)

洗脱液： THF

流速： 1.0 mL/min

进样量： 20 μL

检测器： RI

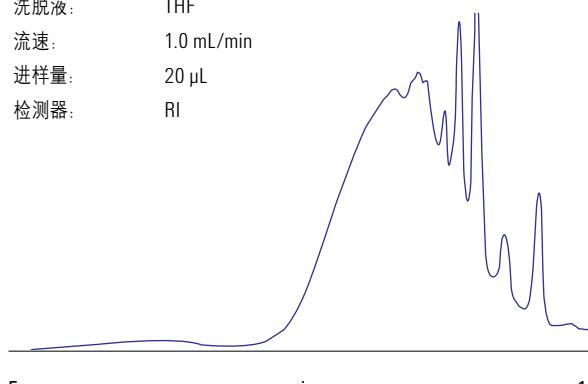


图 37. 具有复杂聚合物分布并含有低聚物的聚酰亚胺样品的色谱图

对于更高分子量的树脂，GPC 分析的一个主要目标就是确定其分子量分布，色谱柱也需要有更宽的分离范围。ResiPore 色谱柱即专为这类应用而设计，用于分析分子量不超过 400000 的材料。图 38 至 41 例举了典型应用的色谱图。

分析条件

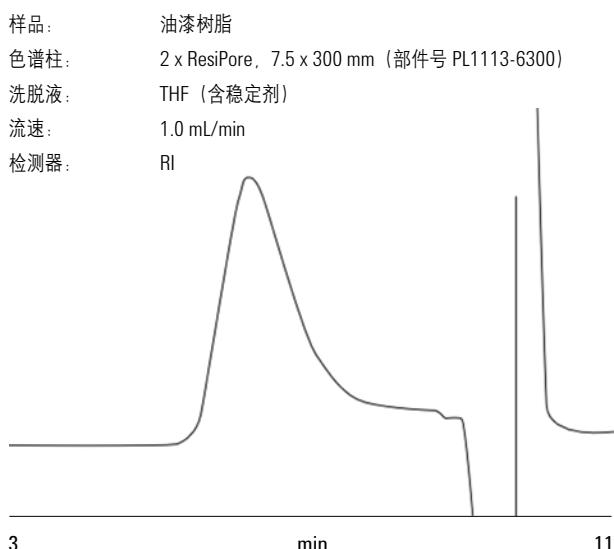


图 38. 油漆树脂样品的色谱图，表明聚合物中含有低分子量成分

分析条件

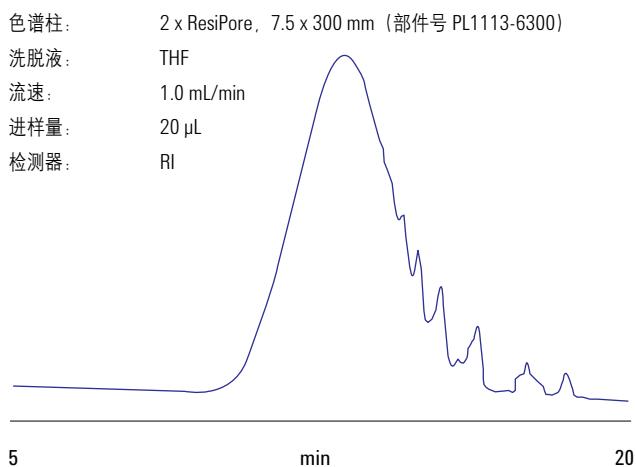


图 39. 含有一些低聚物的更高分子量环氧树脂样品的色谱图

分析条件

色谱柱：	2 x ResiPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6300)
洗脱液：	THF
流速：	1.0 mL/min
进样量：	20 μL
检测器：	紫外, 254 nm

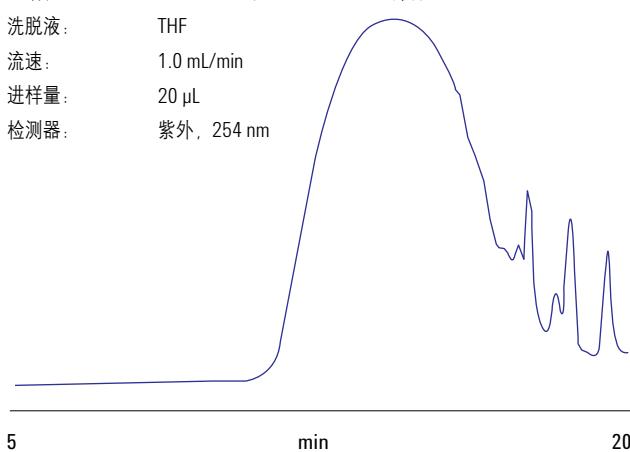


图 40. 具有宽分子量分布的醇酸树脂样品的色谱图

分析条件

色谱柱：	2 x ResiPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6300)
洗脱液：	THF
流速：	1.0 mL/min
进样量：	20 μL
检测器：	紫外, 254 nm

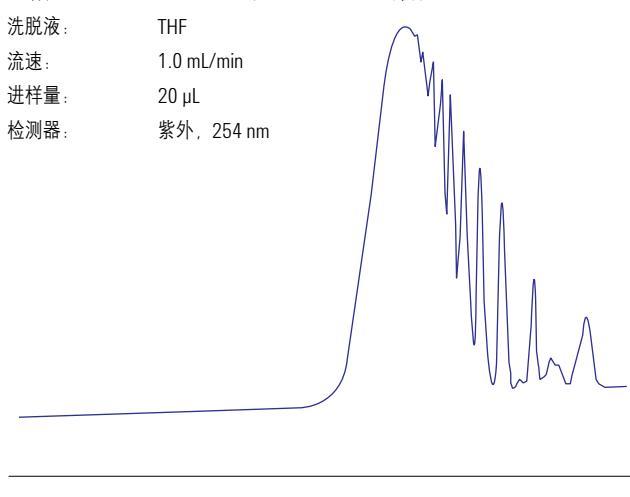


图 41. 聚酯样品的色谱图，展示了低聚物的详情

聚酯多元醇

该分离使用 MesoPore 色谱柱，展现了己二酸和丁二醇制备的多元醇样品中低聚物的分离。

分析条件

色谱柱：	2 x MesoPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6325)
洗脱液：	THF
流速：	1.0 mL/min
检测器：	紫外, 254 nm

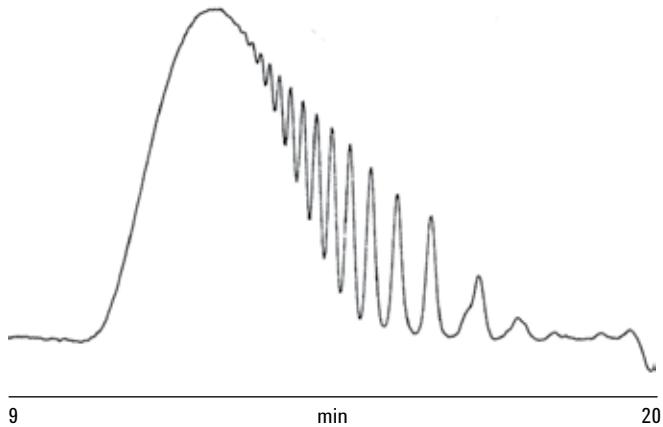


图 42. 聚酯多元醇样品的色谱图，它是一种具有紫外发色团的复杂材料

聚己二酸酯

二酸与二醇缩合生成聚酯，在此过程中消除了水。取决于所用的酸和醇，聚酯可拥有多种性质，包括不同的柔韧性和硬度、水解稳定性，以及耐溶剂、耐磨和耐冲击性，从而应用于不同领域。己二酸酯由二醇和己二酸缩合而得。饱和的聚己二酸酯可用作浇注弹性体，根据合成中所用二醇的不同，最终可以得到直链或支链聚酯。这些聚酯与异氰酸酯反应可生成带异氰酸酯残基的预聚物，它们是混合型聚氨酯（一类非常重要的商品材料）的前体。

图 44 展示了两种聚己二酸酯材料。这些高分离度 GPC 色谱柱可将聚合物分离为单独的低聚物，从而获取可用于鉴定和“指纹图谱标识”不同批次聚合物的特征峰形。

分析条件

样品:	聚己二酸酯
色谱柱:	2 x MesoPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6325)
洗脱液:	THF (稳定后)
流速:	1.0 mL/min
进样量:	20 μ L
检测器:	RI

酚醛树脂

苯酚-甲醛反应可以生成两种主要产品：

- (a) 线性酚醛树脂 — 酸性条件下
- (b) 热固性酚醛树脂 — 碱性条件下 (醛过量)

使用高效 MesoPore 色谱柱得到的色谱图清晰地展示了每个产品的低聚物详情。

分析条件

色谱柱:	2 x MesoPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6325)
洗脱液:	THF
流速:	1.0 mL/min
检测器:	紫外

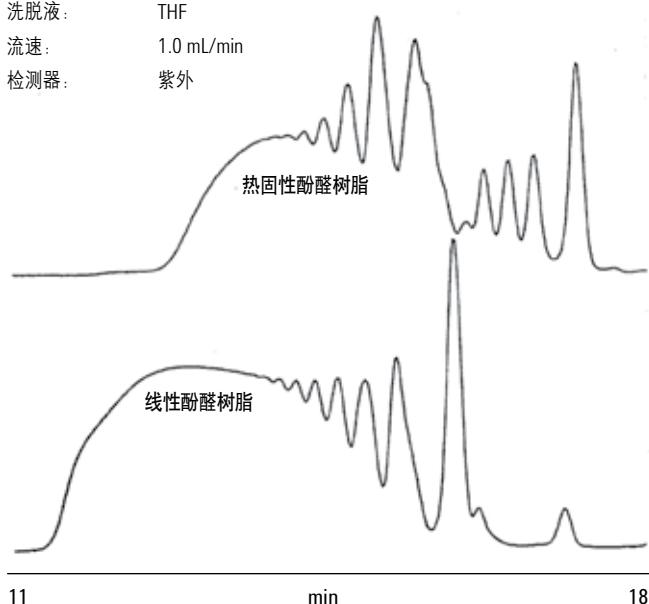


图 43. 两个酚醛树脂样品的叠加色谱图，展示了不同合成条件造成的差异

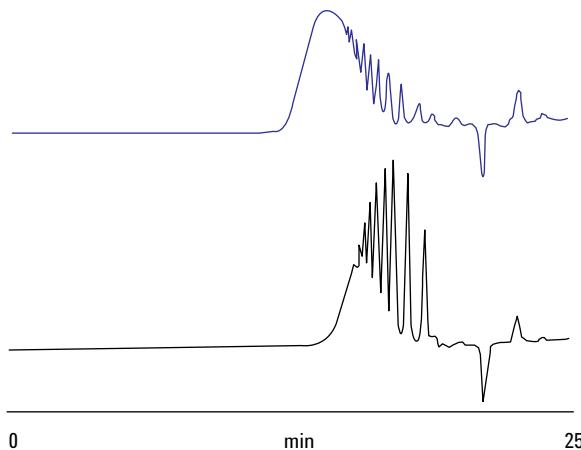


图 44. 聚己二酸酯样品的叠加色谱图，清晰展示了两批样品的差异



高分子量酚醛树脂

“酚醛树脂”是指一类通过酚和醛反应得到的热固性树脂。酚醛树脂是最早开发的合成聚合物，即 1907 年的 Bakelite，它具有许多有益的机械和物理性质。酚醛树脂的应用包括电绝缘材料、模塑、层压板和粘合剂。由于酚醛树脂相对低的成本和良好的性质，它们是热固性聚合物中生产量最大的。酚醛树脂最关键的特征就是其分子量分布和低聚物“指纹图谱”，它们均对树脂最终的使用性能有显著的影响。

在本例中，使用高分离度 GPC 色谱柱是有优势的，因为它们可以优化低聚物的分离，并提供低聚物样品组成的详细信息。这些酚醛树脂是非极性的，因此可以使用 PS/DVB 色谱柱用 THF 洗脱分析。使用 ResiPore 色谱柱组合分析了四种不同等级的酚醛树脂。这种色谱柱填料具有小粒径 ($3 \mu\text{m}$) 和优化的孔径分布，在目标分子量范围内可获得良好的分离度。

各酚醛树脂样品的色谱分离见图 45。不同的分子量分布见图 46。该图清晰地展示了分子量分布和低聚物相对含量的显著区别。

分析条件

色谱柱： 2 x ResiPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6300)

(连续进样 10 次 10 mg/mL 的典型样品溶液来平衡色谱柱)

洗脱液： THF (用 250 $\mu\text{L/L}$ BHT 稳定)

流速： 1.0 mL/min

进样量： 20 μm

检测器： RI

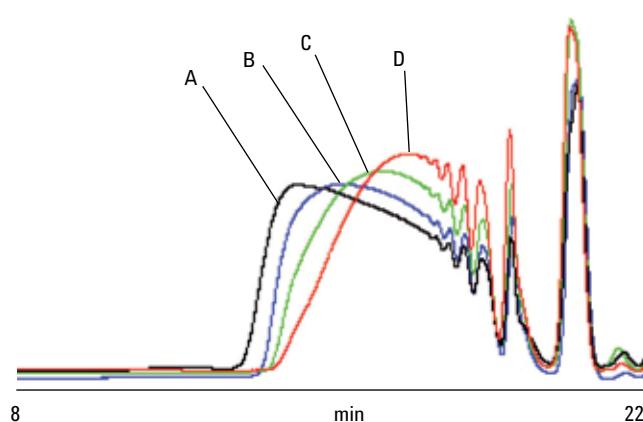


图 45. 四种酚醛树脂样品的叠加 GPC 色谱图，展示了洗脱行为的差异

分析条件

色谱柱： 2 x ResiPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6300)

(连续进样 10 次 10 mg/mL 的典型样品溶液来平衡色谱柱)

洗脱液： THF (含 250 $\mu\text{L/L}$ BHT 稳定剂)

流速： 1.0 mL/min

进样量： 20 μm

检测器： RI

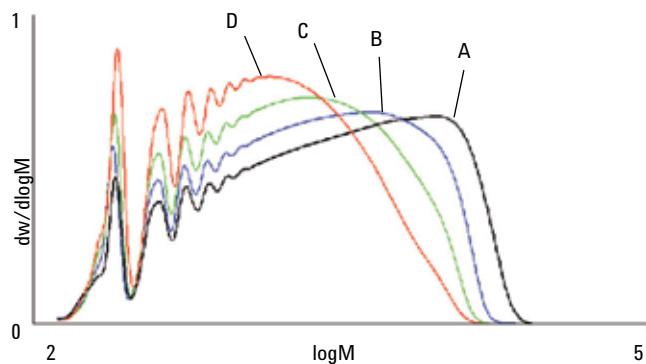


图 46. 四种酚醛树脂样品 GPC 分析的叠加分子量分布图— 它们含有相同的低聚物，但总体分子量有很大的差异



制备 GPC 分离环氧树脂低聚物

可以根据体积排阻原理，采用制备 GPC 来分离得到样品中单独的组分。通过按比例放大分析型分离，可使用制备 GPC 分离得到大量的单独成分，用于将来的进一步研究。安捷伦已经开发了 OligoPore 制备 GPC 色谱柱，非常适用于从低聚物混合物及复杂基质中分离制备单独的低聚物。本应用说明了 OligoPore 制备柱在环氧树脂低聚物分级中的应用。图 47 展示了环氧树脂低聚物的基本结构。商品化环氧树脂，Epikote 828，由两个主要的环氧树脂低聚物 ($n=0$ 和 $n=1$)，以及少量单环氧和双环氧水合物构成。

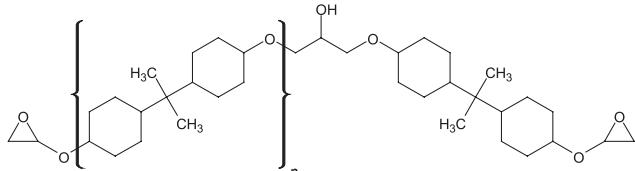


图 47. Epikote 828 环氧树脂低聚物的基本结构

分析型

首先，Epikote 828 在 OligoPore 柱上最佳的载样量在分析柱上进行了优化。图 48 展示了浓度为 0.5% - 2.0% (w/v) 时的分析色谱图。这些色谱图表明，Epikote 828 可以在 2.0% (w/v) 的浓度下进行分析，分离度无严重损失。

分析条件

样品:	Epikote 828, 0.5-2.0% (w/v)
色谱柱:	2 x OligoPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6520)
洗脱液:	THF
流速:	1.0 mL/min
进样量:	100 μ L
检测器:	紫外

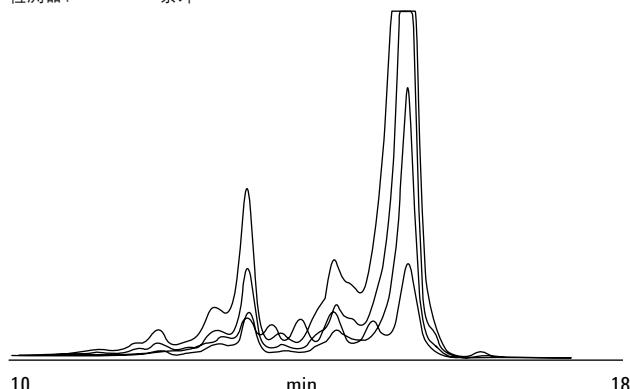


图 48. Epikote 环氧树脂样品不同载样量时的叠加色谱图

制备型

采用 OligoPore 制备柱从树脂中分离并纯化这两种低聚物。制备 GPC 系统配置了一个 2 mL 的定量环、两根 OligoPore 25 x 300 mm 色谱柱，以及 10.0 mL/min 的流速，约 10 倍于分析型分离。从色谱柱出来的液流分为两路，一路约 0.5 mL/min 流向紫外检测器，其余的流向馏分收集器。环氧树脂样品进样的浓度是 1.0% (w/v)。图 49 展示了在制备柱上分离 Epikote 828 的色谱图，表明分离度良好。样品重新运行制备，收集两种低聚物 ($n=0$ 和 $n=1$)。然后这些组分在两根 OligoPore 分析柱上进行分析。

图 50 展示了浓度 2.0% (w/v) 的 Epikote 828 的原始分析色谱图，以及从 OligoPore 制备 GPC 色谱柱上收集的 $n=0$ 和 $n=1$ 低聚物的叠加分析色谱图。

分析条件

样品:	Epikote 828, 1.0% (w/v)
色谱柱:	2 x OligoPore, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1113-6520)
洗脱液:	THF
流速:	10.0 mL/min, 约 9.5 mL/min 用于组分收集 0.5 mL/min 进入检测器
进样量:	2 mL
检测器:	紫外

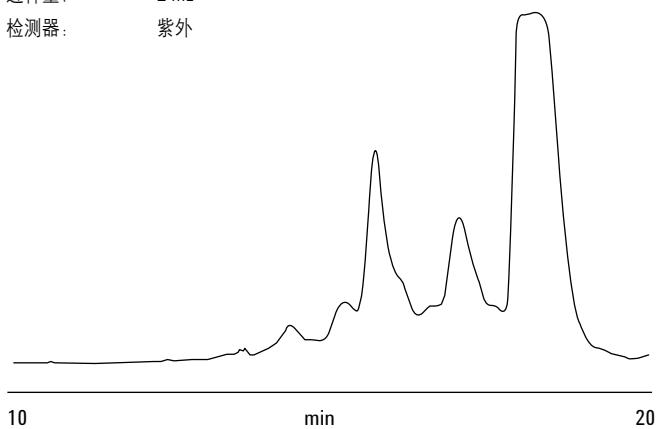


图 49. Epikote 828 样品在制备型色谱柱上得到的色谱图，表明低聚物可以被分离

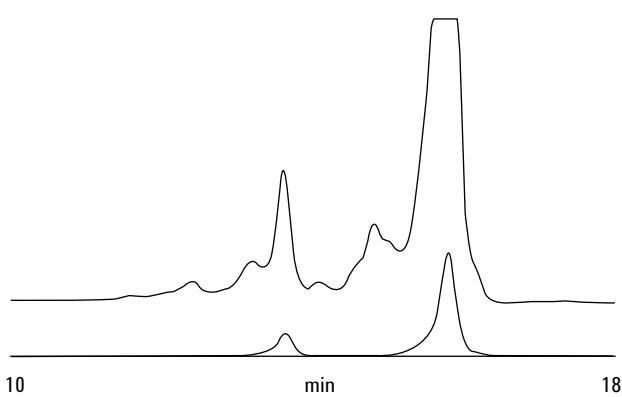


图 50. Epikote 828 样品（顶部）和两个分离的组分样品（底部）的叠加色谱图，展示了通过制备 GPC 的组分分离

高极性树脂

由于聚合物分析对溶解度的要求越来越高，用做 GPC 洗脱液的溶剂选择变得愈加多样化。极性有机溶剂通常是最佳的选择（见表 4）。但是，这些溶剂通常具有较高的粘度，需要在高温下操作以改善分离度，并降低色谱柱的操作压力。

GPC 填料与这些溶剂的兼容性在现代聚合物体系的高效分离中变得越来越重要。溶剂的改变应不影响色谱柱的性能，柱床要有高度的化学和物理稳定性。

表 4. 不同种类聚合物的溶解性和洗脱液选择

聚合物类型	溶剂
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物 (ABS)	DMF
纤维素	DMSO/DMAC
聚丙烯酸酯	DMF/DMAC
聚丙烯腈	DMF
聚环氧乙烷	DMF
聚氨酯	DMF/DMAC
聚乙烯吡咯烷酮	DMF/DMAC

中等极性填料

PolarGel 色谱柱填有大孔共聚物填料，具有均衡极性的表面，包括疏水和亲水成分。由于颗粒表面的极性中等，介于非极性的 PLgel 和高极性的 PL aquagel-OH 填料之间，PolarGel 是分析不溶于水，并且因高极性而与苯乙烯 / 二乙烯基苯有相互作用的高极性聚合物的理想选择。

PolarGel 色谱柱在许多用典型有机 GPC 色谱柱分析效果不理想的应用中运行良好。PolarGel 填料在一系列溶剂中的低溶胀表明了该填料的稳定性，见图 51。

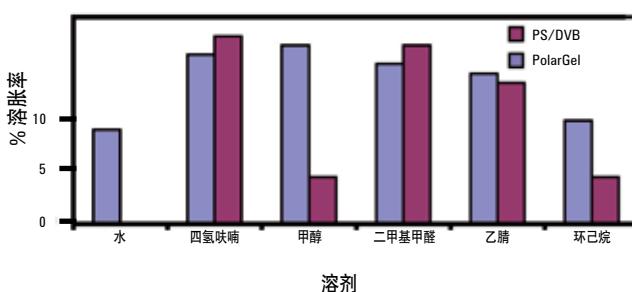


图 51. PolarGel 和 PS/DVB 填料的溶胀数据，表明安捷伦 PolarGel 具有低溶胀率



广泛的溶剂兼容性

由于 PolarGel 色谱柱结合了中等表面极性、低溶胀和高机械稳定性等优点，它们可使用很多种高极性的溶剂，如水、二甲基甲酰胺 (DMF) 和二甲基乙酰胺 (DMAc)，以及相对低极性的溶剂，如 THF，见图 52。PolarGel-L 色谱柱为混合柱床色谱柱，由多种填料组分经精心混合制成，针对低分子量聚合物有宽分析范围，使它们适用于分子量高达约 30000 g/mol 聚合物（水中的聚乙二醇/聚氧乙烯）的多种应用。

分析条件

样品：	EasiVial PEG/PEO 和 PMMA 标样 (4 mL 样品瓶)
色谱柱：	2 x PolarGel-L, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1117-6830)
洗脱液：	水、丙酮、DMF、DMAc、THF
流速：	1.0 mL/min
进样量：	100 µL
检测器：	PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统, RI

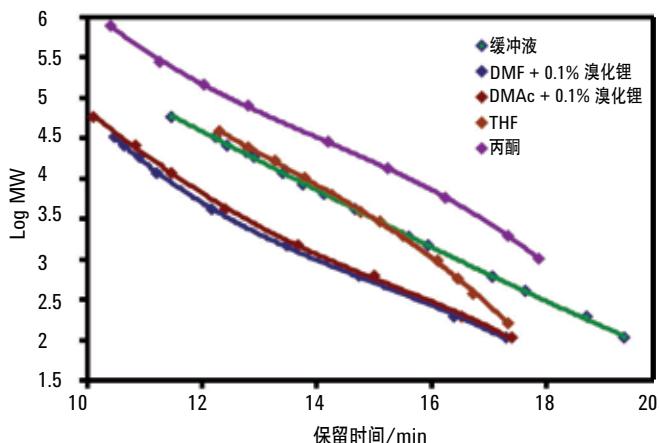


图 52. 安捷伦 PolarGel-L 在不同溶剂中的校准曲线，表明在宽极性范围的溶剂里可获得近似线性的校准

苯酚-甲醛树脂

苯酚 - 甲醛 (P-F) 树脂是热塑性材料，由过量的苯酚在酸性催化条件下与甲醛反应制得。P-F 树脂常用做清漆和其它表面处理产品的前体。

分析了两类苯酚 - 甲醛树脂，以表明其可能的分子量差异。将样品以 0.2% (w/v) 浓度溶于 DMF 中，加入 0.1% 的溴化锂来减少样品的聚集，无需进一步处理即可进样分析。分析结果见叠加色谱图和分子量分布图。

分析条件

色谱柱：	2 x PolarGel-M, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1117-6800)
洗脱液：	DMF + 0.1% 溴化锂
流速：	1.0 mL/min
进样量：	100 µL
柱温：	50 °C
仪器：	PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统, RI

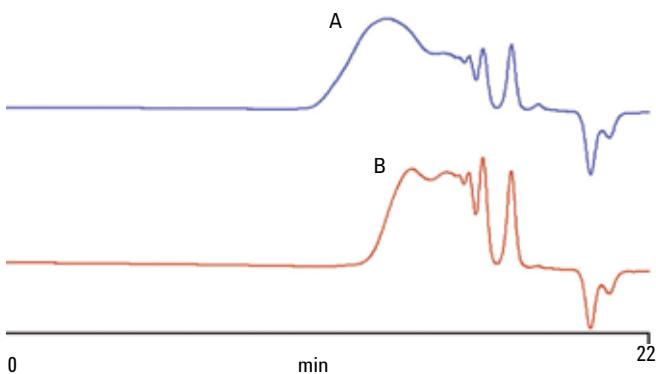


图 53. 安捷伦 PolarGel-M 揭示了两种苯酚-甲醛树脂的组成，两种材料有明显的差异

分析条件

色谱柱: 2 x PolarGel-M, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1117-6800)
洗脱液: DMF + 0.1% 溴化锂
流速: 1.0 mL/min
进样量: 100 μ L
柱温: 50 °C
仪器: PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统, RI

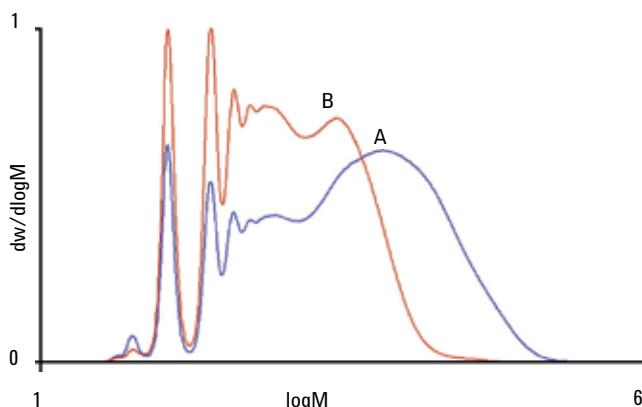


图 54. 两种苯酚-甲醛树脂的叠加分子量分布图, 表明存在相同的低聚物

三聚氰胺树脂

三聚氰胺树脂是耐用的热固性塑料, 由三聚氰胺与甲醛通过缩聚反应制得。它们在家庭中很常见, 多用于制造层压板、价廉的家具, 以及用于制造厨房餐具和食品包装。三聚氰胺树脂的分子量分布决定了其最终的许多性质, 并因此决定了其用途。了解三聚氰胺树脂样品分子量分布的细微差异是至关重要的。

分别采用配备了两根 PolarGel-L (7.5 x 300 mm) 色谱柱组合的常规凝胶渗透色谱和 PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统, 考察了两个不同三聚氰胺样品的分子量分布。样品在包含 0.1% 溴化锂的极性有机溶剂 DMAc 中进行分析。

分析条件

样品: 两个三聚氰胺树脂样品
色谱柱: 2 x PolarGel-L, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1117-6830)
洗脱液: DMSO + 0.1% 溴化锂
流速: 1.0 mL/min
柱温: 50 °C
仪器: PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统, RI

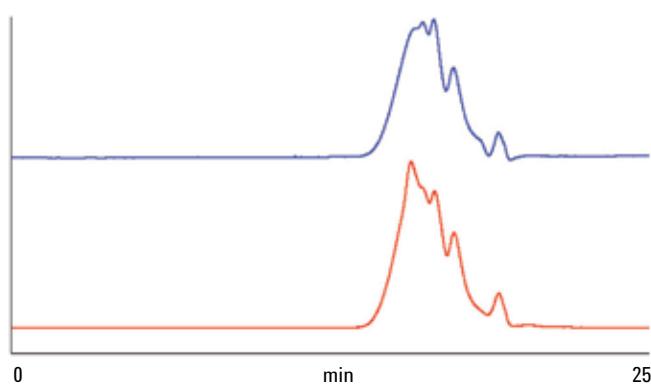


图 55. 两个三聚氰胺样品的色谱图, 表现出明显的差异

分析条件

样品:	两个三聚氰胺树酯样品
色谱柱:	2 x PolarGel-L, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1117-6830)
洗脱液:	DMSO + 0.1% 溴化锂
流速:	1.0 mL/min
柱温:	50 °C
仪器:	PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统, RI

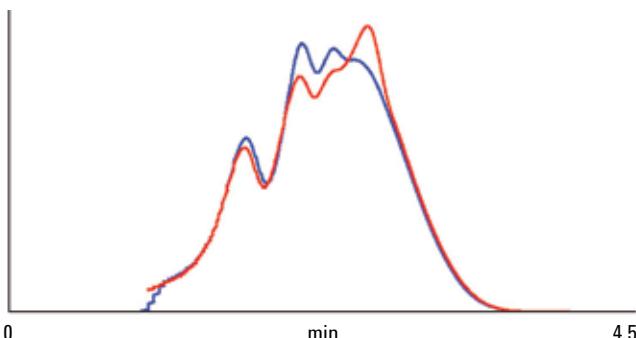


图 56. 两个三聚氰胺树脂样品的叠加分子量分布图，分布有明显不同

在 PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统上对这两个三聚氰胺树脂样品进行常规凝胶渗透色谱分析，结果清晰地表明它们具有大不相同的分子量分布，并存在不同比例的多种低聚物。



尼龙

对于许多聚合物体系，用于分析的溶剂选择非常复杂。许多聚合物仅溶于少数溶剂，溶剂的选择决定了分析的运行条件。许多需要的溶剂按照 HPLC 的标准衡量是少见的，并且时常不易掌控，从健康和安全的角度考虑，其使用也不理想。

尼龙的分析就是这样一个实例，它是很普通的一种聚酰胺，应用广泛，大多用在纺织品上。除了尼龙众所周知的性质，能够溶解该聚酰胺并进行 GPC/SEC 分子量分布测定的溶剂非常少。两种这类溶剂是 1,1,1,3,3,3-六氟-2-异丙醇 (HFIP) 和间甲酚。两者均可用于溶解聚酰胺，在 GPC/SEC 分析中用作溶剂也各有优缺点。

HFIP

HFIP 是一种无色的、有刺激性气味、粘性较大的液体。它是聚酰胺和聚酯的良好溶剂，可用于分析尼龙。通常，将少量三氟醋酸钠加到洗脱液中以减少样品聚集。HFIP 粘度大，但沸点低，因此分析时常在 40 °C 时进行，以降低色谱柱的背压。HFIP 还具有高极性，会导致混合柱床色谱柱校准呈非线性。因此，安捷伦针对这种溶剂的使用生产了专用的 PL HFIPgel 色谱柱，具有不受这种溶剂影响的多孔结构。本文展示了两种尼龙样品采用 HFIP 进行的洗脱分析。

使用聚甲基丙烯酸甲酯标样对该系统进行校准，所有分子量的数值都是相对该标样的相对值（图 57）。两个样品均制成浓度 0.1% w/v 的溶液，发现它们均完全溶于洗脱液 (HFIP + 0.02 M NaTFAc) 中。

分析条件

色谱柱： 2 x PL HFIPgel, 4.6 x 250 mm, 9 μm (部件号 PL1515-5900HFIP)
 校准物： 安捷伦聚甲基丙烯酸甲酯窄范围标样
 洗脱液： HFIP + 0.02 M NaTFAc
 样品浓度： 0.1% w/v
 进样量： 100 μL
 流速： 0.3 mL/min
 柱温： 40 °C
 柱压： 30 bar
 检测器： DRI

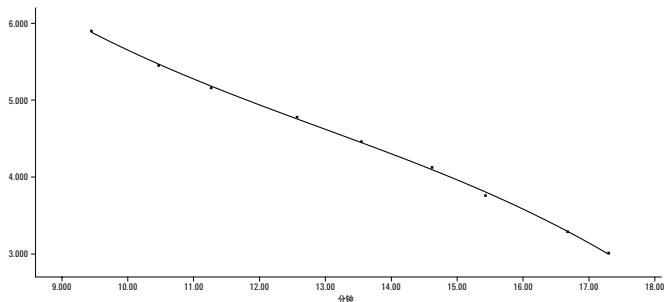


图 57. 使用聚甲基丙烯酸甲酯窄范围标样校准安捷伦 PL HFIPgel 色谱柱

图 58 展示了两个样品均在 PL HFIPgel 色谱柱填料分析范围内 (2000000 到 500) 洗脱。样品 2 显示出最高的分子量。计算某样品平均分子量的一个实例见表 5。

表 5. 以 HFIP 作为溶剂分析尼龙得到的分子量

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

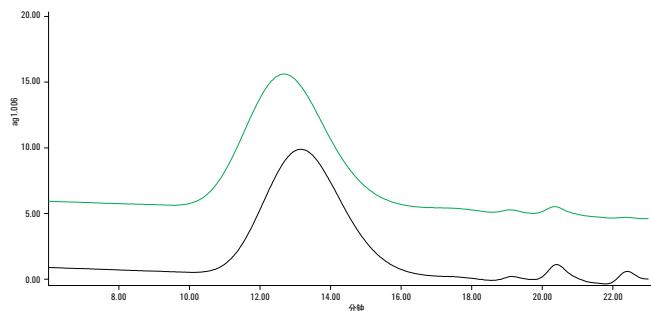


图 58. 在两根安捷伦 PL HFIPgel 9 μm 色谱柱组合上采用 HFIP 溶剂洗脱分析两个尼龙样品的原始数据色谱图

样品间存在的任何差异或相似性在图 59 中的分子量分布图中会进一步显示出来。

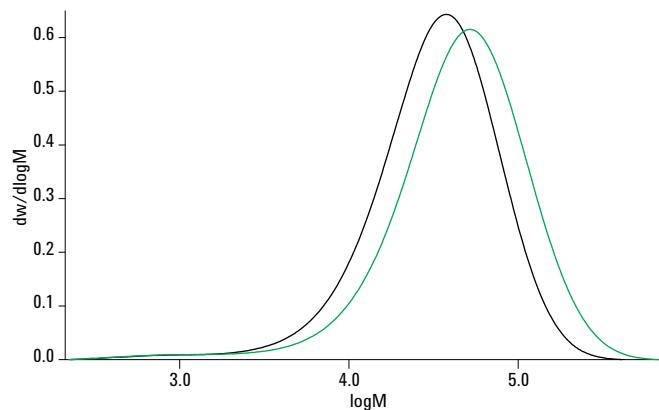


图 59. 采用两根安捷伦 PL HFIPgel 9 μm 色谱柱分析两个尼龙样品得到的叠加分子量分布图

间甲酚

间甲酚是一种甲基酚类化合物，可以很好地溶解多种聚合物，包括聚酰胺如尼龙。它具有刺激性的“樟脑丸”样芳香气味，但与HFIP相比，它相对易于安全操控。但是，它的粘度极高，需要在高温下运行，以降低色谱柱背压。

使用聚苯乙烯标样对该系统进行校准，从而所有分子量值均为相对于该标样的相对值。仅需两次进样分析，使用安捷伦 EasiCal 校准物即可获得 10 个点的校准（图 60）。将样品制备成浓度为 0.2% w/v 的溶液，发现样品可完全溶于间甲酚中。

作为溶解过程的一部分，溶解样品过夜，进样前温热样品溶液，保证样品全部溶解。

分析条件

色谱柱:	2 x PLgel 10 μm MIXED-B, 7.5 x 300 mm (部件号 PL1110-6100)
校准物:	安捷伦 EasiCal PS-1 (聚苯乙烯) (部件号 PL2010-0501)
洗脱液:	m-Cresol
进样量:	200 μL
流速:	1.0 mL/min
柱温:	100 °C
柱压:	55 bar
检测器:	DRI

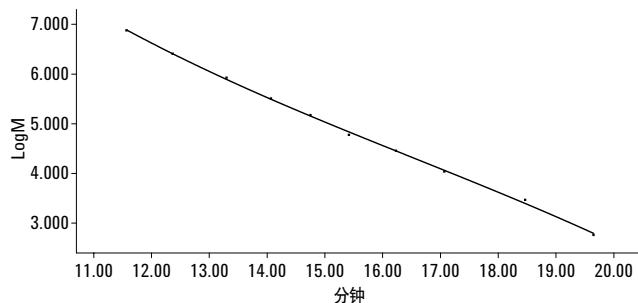


图 60. 采用安捷伦 EasiCal PS-1 标样校准安捷伦 PLgel 10 μm MIXED-B 色谱柱

图 61 展示了尼龙样品的重复进样。在分布图的前部明显出现了一个高分子量的肩峰。表 6 和图 62 展示了每次进样后计算的平均分子量，通过比较图 62 上的叠加分子量分布图，表明分析具有良好的重复性。

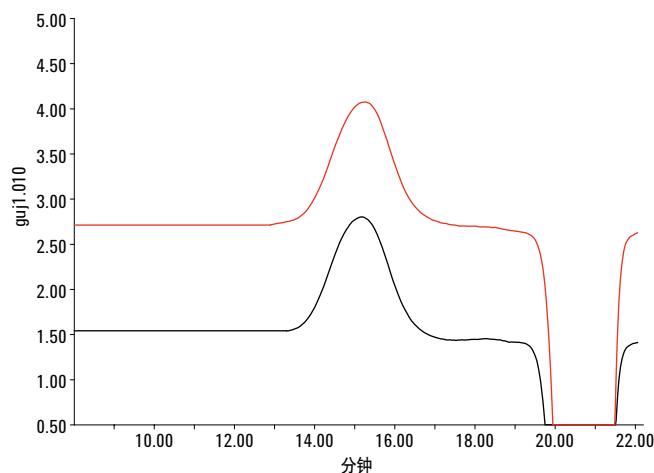


图 61. 在两根安捷伦 PLgel 10 μm MIXED-B 色谱柱组合上采用间甲酚为溶剂分析尼龙样品得到的原始数据色谱图

表 6. 采用间甲酚为溶剂进样分析尼龙样品得到的分子量特征

Mz+1	1,509,517
Mz	506,837
Mw	151,806
Mp	91,715
Mn	75,874
Mv	131,838
多分散系数	2.001
峰面积	28,822

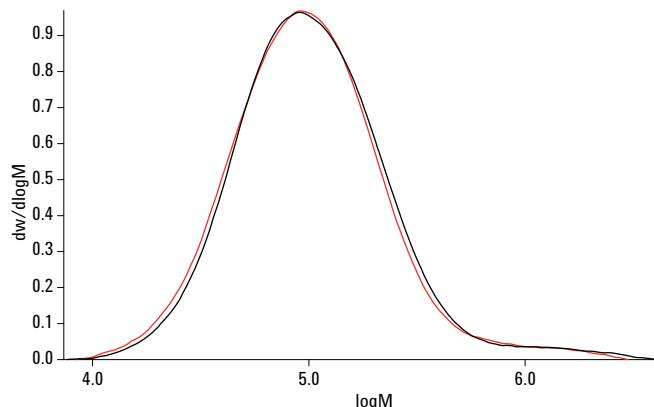


图 62. 在两根安捷伦 PLgel 10 μm MIXED-B 色谱柱上采用间甲酚为溶剂分析尼龙样品得到的叠加分子量分布图

GPC/SEC 系统配置

下面的表格(7 – 15)将帮助您为您的应用选择合适的分析系统。它们会告诉您哪些部件是必需的，哪些是可选的。

Agilent 1260 Infinity GPC/SEC 系统

表 7. 应用需要的样品输送模块，用于 Agilent 1260 Infinity GPC/SEC 系统

应用	样品输送模块				
	G1310B	G1322A	G1316A	G1329B	
天然及合成橡胶	如阿拉伯胶、聚丁二烯、聚硅氧烷、聚丁二烯、聚异戊二烯、SBR、硅树脂、丁基橡胶、PDMS	✓	✓	✓	✓
聚酯和聚酰胺	如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、聚酰胺、尼龙、聚己二酸酯	✓	✓	✓	✓
树脂	如环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸酯聚合物、酚醛塑料、P-F、线性酚醛清漆、三聚氰胺	✓	✓	✓	✓
乙烯基聚合物	如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈	✓	✓	✓	✓
蜡类	如棕榈蜡、石蜡	✓	✓	✓	✓
紫外吸收聚合物	如聚苯乙烯、聚苯乙烯丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丁二烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸	✓	✓	✓	✓

符号说明

✓ 必需

✓ 可选

表 8. 应用需要的检测器和软件, 用于 Agilent 1260 Infinity GPC/SEC 系统



应用	检测器		控制、采集和分析软件	
	G1362A 1260 Infinity 示差折光 检测器	G1314F 1260 Infinity 可变波长 检测器, 或者 G1365D 1260 Infinity 多波长检测器	G7850AA 安捷伦 GPC/SEC 软件	G7854AA 安捷伦 GPC/SEC 仪器驱动程序
天然及合成橡胶	包括 8 μL 流通池和 LAN 接口	用于单波长或多波长分析	专用于 GPC 计算的单独软件	提供仪器控制和数据采集
聚酯和聚酰胺	如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、聚酰胺、尼龙	✓	✓	✓
树脂	如环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸酯聚合物、酚醛塑料	✓	✓	✓
乙烯基聚合物	如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈	✓	✓	✓
蜡类	如蜂蜡、棕榈蜡、石蜡	✓	✓	✓
紫外吸收聚合物	如聚苯乙烯、聚苯乙烯丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丁二烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸	✓*	✓*	✓

* 至少需要一款检测器 (1260 Infinity 示差折光检测器、1260 Infinity 可变波长检测器, 或者 1260 Infinity 多波长检测器), 谨供您选择。

符号说明

✓ 必需

✓ 可选

Agilent 1260 Infinity 多检测器 GPC/SEC 系统

表 9. 应用需要的样品输送模块, 用于 Agilent 1260 Infinity 多检测器 GPC/SEC 系统



样品输送模块				
	G1310B	G1322A	G1316A	G1329B
	1260 Infinity 等度泵	1260 Infinity 标准型 脱气机*	1260 Infinity 柱温箱*	1260 Infinity 标准型自动 进样器, 或者
				G1328C
				1260 Infinity 手动进样器
应用				
天然及合成橡胶	如阿拉伯胶、聚丁二烯、 聚硅氧烷、聚丁二烯、 聚异戊二烯、SBR、硅树脂	✓	✓	✓
聚酯和聚酰胺	如聚对苯二甲酸乙二醇酯、 聚乳酸、聚酰胺、尼龙	✓	✓	✓
树脂	如环氧树脂、聚氨酯、 丙烯酸酯聚合物、酚醛塑料	✓	✓	✓
乙烯基聚合物	如聚苯乙烯、聚氯乙烯、 聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、 聚丙烯腈	✓	✓	✓
蜡类	如蜂蜡、棕榈蜡、石蜡	✓	✓	✓
紫外吸收聚合物	如聚苯乙烯、聚苯乙烯丙 烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、 聚丁二烯、聚碳酸酯、 聚丙烯酸	✓	✓	✓

* 高度推荐

符号说明

✓ 必需

✓ 可选

表 10. 应用需要的检测器, 用于 Agilent 1260 Infinity 多检测器 GPC/SEC 系统



应用		G7800A 1260 Infinity 多检测器套件	G7801A 1260 Infinity MDS 示差折光检测器	G7802A 1260 Infinity MDS 粘度检测器	G7803A 1260 Infinity MDS 双角度光散射检测器	G1314F 1260 Infinity 可变波长检测器, 或者 G1365D 1260 Infinity 多波长检测器
天然及合成橡胶	如阿拉伯胶、聚丁二烯、聚硅氧烷、聚丁二烯、聚异戊二烯、SBR、硅树脂	✓	✓	✓	✓	
聚酯和聚酰胺	如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、聚酰胺、尼龙	✓	✓	✓	✓	
树脂	如环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸酯聚合物、酚醛塑料	✓	✓			
乙烯基聚合物	如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈	✓	✓	✓	✓	
蜡类	如蜂蜡、棕榈蜡、石蜡	✓	✓	✓		
紫外吸收聚合物	如聚苯乙烯、聚苯乙烯丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丁二烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸	✓	✓*	✓*	✓	✓**

* 至少需要一款检测器 (1260 Infinity MDS 示差折光检测器, 或者 1260 Infinity MDS 粘度计), 谨供您选择

** 只有缺少 1260 Infinity MDS 示差折光检测器时才需要

符号说明

✓ 必需

✓ 可选

表 11. 应用需要的软件, 用于 Agilent 1260 Infinity 多检测器 GPC/SEC 系统



控制、采集和分析软件			
应用	G7850AA 安捷伦 GPC/SEC 软件	G7852AA 安捷伦 GPC/SEC 多检测器升级*	G7854AA 安捷伦 GPC/SEC 仪器驱动程序
天然及合成橡胶 如阿拉伯胶、聚丁二烯、聚硅氧烷、聚丁二烯、聚异戊二烯、SBR、硅树脂	✓	✓	✓
聚酯和聚酰胺 如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、聚酰胺、尼龙	✓	✓	✓
树脂 如环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸酯聚合物、酚醛塑料	✓		✓
乙烯基聚合物 如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈	✓	✓	✓
蜡类 如蜂蜡、棕榈蜡、石蜡	✓		✓
紫外吸收聚合物 如聚苯乙烯、聚苯乙烯丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丁二烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸	✓		✓

* 假如选择了 1260 Infinity MDS 粘度计和/或 1260 Infinity MDS 双角度光散射检测器时需要

符号说明

✓ 必需

✓ 可选

Agilent PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

表 12. 应用需要的样品输送模块、软件、样品前处理和检测器，用于 Agilent PL-GPC 220 高温系统



应用	样品输送模块		附加检测器	
	G7820A	G7821A	G7822A	
聚酰胺	如聚酰胺、尼龙	✓	✓	✓
聚烯烃	如聚乙烯、聚丙烯、 乙烯-降冰片烯共聚物	✓	✓	✓
蜡类	如聚乙烯蜡	✓	✓	✓
EVA 共聚物	如醋酸乙烯酯-乙烯共聚物	✓	✓	✓
PBT/ PET	聚对苯二甲酸丁二醇酯、 聚对苯二甲酸乙二醇酯	✓	✓	✓
PPS	聚苯硫醚	✓	✓	✓
直链烃	C _n H _{2n+2}	✓		
PEEK	聚醚醚酮	✓	✓	✓

符号说明

- ✓ 必需
- ✗ 可选

Agilent PL-GPC 220 高温 GPC/SEC 系统

表 13. 应用需要的样品输送模块、软件、样品前处理和检测器，用于 Agilent PL-GPC 220 高温系统



应用	控制、采集和分析软件			样品前处理
	G7850AA	G7852AA	G7825A	
	安捷伦 GPC/SEC 软件 安捷伦 GPC/SEC 多检测器升级*	安捷伦 GPC/SEC 多检测器 GPC 计算的安捷伦 GPC/SEC 软件	PL DataStream 需要多达四个数据通道的数据采集 (A/D 转换器)	
聚酰胺	如聚酰胺、尼龙	✓	✓	✓
聚烯烃	如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-降冰片烯共聚物	✓	✓	✓
蜡类	如聚乙烯蜡	✓	✓	✓
EVA 共聚物	如醋酸乙烯酯-乙烯共聚物	✓	✓	✓
PBT/ PET	聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯	✓	✓	✓
PPS	聚苯硫醚	✓	✓	✓
直链烃	C _n H _{2n+2}	✓	✓	✓
PEEK	聚醚醚酮	✓	✓	✓

* 假如选择了 PL-GPC 220 粘度计和/或 PL-GPC 220 双角度光散射检测器时需要

符号说明
✓ 必需
✓ 可选

Agilent PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统

表 14. 应用需要的样品输送模块, 用于 Agilent PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统



样品输送模块			
	G7810A	G7810A#011	G7813A
	PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统	配备脱气机的 PL-GPC 50*	PL-GPC 50 自动进样器
	完整的基本系统包括泵、进样阀、柱温箱和 RI 检测器	带有增加的内置脱气机。 不能反向安装	56 个样品瓶位置。可分割样品盘 分别适用于 2 mL 和 4 mL 样品瓶
应用			
天然及合成橡胶	如阿拉伯胶、聚丁二烯、 聚硅氧烷、聚丁二烯、 聚异戊二烯、SBR、硅树脂	✓	✓
聚酯和聚酰胺	如聚对苯二甲酸乙二醇酯、 聚乳酸、聚酰胺、尼龙	✓	✓
树脂	如环氧树脂、聚氨酯、 丙烯酸酯聚合物、酚醛塑料	✓	✓
乙烯基聚合物	如聚苯乙烯、聚氯乙烯、 聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、 聚丙烯腈	✓	✓
蜡类	如蜂蜡、棕榈蜡、石蜡	✓	✓

* 高度推荐

符号说明

✓ 必需

✓ 可选

表 15. 应用需要的检测器和软件, 用于 Agilent PL-GPC 50 一体化 GPC/SEC 系统



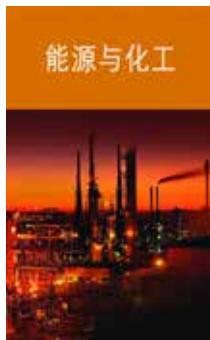
应用	附加检测器		控制、采集和分析软件		
	G7811A	G7812A	G7850AA	G7852AA	G7854AA
天然及合成橡胶	PL-GPC 50 粘度检测器 粘度计, 用于进行通用校准安装在 PL-GPC 50 单元内	PL-GPC 50 双角度光散射检测器 双角度光散射检测器, 15° 和 90°, 可获得绝对分子量。 安装在 PL-GPC 50 单元内			
聚酯和聚酰胺	如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乳酸、聚酰胺、尼龙	✓	✓	✓	✓
树脂	如环氧树脂、聚氨酯、丙烯酸酯聚合物、酚醛塑料			✓	✓
乙烯基聚合物	如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈	✓	✓	✓	✓
蜡类	如蜂蜡、棕榈蜡、石蜡			✓	✓

* 假如选择了 PL-GPC 50 粘度计和/或 PL-GPC 50 双角度光散射检测器时需要

符号说明

✓ 必需

✗ 可选



能源与化工

安捷伦的能源与化工解决方案

满足世界日益增长的能源需求极具挑战性。我们提供技术、预配置的解决方案和应用，提高您实验室的品质、安全性和收益，同时满足业界最严格的质量要求。

如需了解更多信息，请访问 www.agilent.com/chem/cn

如需了解更多信息

如需了解更多信息：

www.agilent.com/chem/GPCresources

在线购买：

www.agilent.com/chem/store

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus:cn

安捷伦客户服务中心：

免费专线：800-820-3278

400-820-3278（手机用户）

联系我们：

customer-cn@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/quote:cn

本资料中的信息如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2013

2013年6月1日, 中国印刷

5991-2517CHCN



Agilent Technologies