

使用超高效聚合物色谱进行SEC/GPC分析，快速区分具有不同含量再生料的工业聚酰胺齿轮

Donald A. Trinite, Jennifer Gough

Waters Corporation

摘要

本应用纪要介绍了使用Waters ACQUITY超高效聚合物色谱(APC)[™]系统对混合不同比例再生料的聚酰胺以六氟异丙醇(HFIP)作为溶剂进行体积排阻色谱(SEC)/凝胶渗透色谱(GPC)分析的优势。

优势

- 每个样品的分析时间为15 min，而传统GPC的运行时间为45 min
- 聚酰胺GPC分析方案，溶剂用量和产生的有害废物更少
- APC等度溶剂管理器(ISM)系统在使用包括HFIP在内的各种溶剂分析聚合物样品方面表现出色

简介

GPC是一种分析技术，用于表征添加回收（再生）料的聚合物。回收聚合物只有在性能类似于原始非回收聚合物的情况下才可以用作原材料。因此，必须保持聚合物的特性，例如摩尔质量分布、摩尔质量平均值和分散性，来保持最终产品的特性。这一点很重要，因为聚合物再加工可能会导致链长降解，并且导致特性与原始材料不同。

由于聚酰胺（如尼龙6,6）具有耐腐蚀性，将该聚合物溶于有机溶剂中进行GPC分析存在挑战¹。工业制造商使用高温(HT) GPC (>100 °C)来测定这些尼龙聚合物的分子量分布，通常使用邻二氯苯(ODCB)、三氯苯(TCB)、间甲酚或N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为流动相，搭配传统的苯乙烯二乙烯基苯(SDVB) GPC色谱柱进行分析。但该技术会消耗大量溶剂，产生高昂的有害废物处理成本，并且分析时间长达45分钟²⁻⁴。

本研究采用聚酰胺（如尼龙6,6）HT-GPC分析的替代方法，该方法使用HFIP流动相和APC系统。

实验

本研究所的APC分析使用含有盐添加剂的HFIP流动相对各种聚酰胺进行体积排阻分离（表1）。含有原始材料和不同比例再生料的聚酰胺齿轮样品购自位于列支敦斯登的Thyssenkrupp Presta AG。在闪烁瓶中用HFIP过夜溶解样品，浓度为1 mg/mL，然后转移到仪器样品瓶中。

LC实验条件

系统:	配备ISM的APC™
泵:	等度
流动相:	六氟异丙醇，含0.1%三氟乙酸钠(NaTFA)
清洗/清除:	六氟异丙醇
密封清洗液:	80/20水/异丙醇
密封清洗速率:	2 min间隔
流速:	0.45 mL/min
运行时间:	15 min

样品温度：	20 °C
注射器吸取速率：	自动
样品浓度：	1 mg/mL
进样体积：	20 μ L
柱温：	50 °C
色谱柱组：	ACQUITY APC XT™： 450 Å (2.5 μ m, 4.6 x 75 mm), P/N 186007253 125 Å (2.5 μ m, 4.6 x 75 mm), P/N 186006998 45 Å (1.7 μ m, 4.6 x 75 mm), P/N 186006993
检测器：	RI(50 °C)

数据管理

仪器控制以及数据采集、处理和报告均由Empower™ 3色谱数据系统完成。

结果与讨论

首先分析聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)校正标准品，在分析齿轮样品之前建立相对校正曲线（图1）⁷。最高分子量点在校正曲线的弯曲处，这是由于分离路径和色谱柱较短导致分离度较低，但这并不影响未知聚酰胺样品分析的质量，因为它们会在曲线的线性范围内洗脱。使用5阶曲线获得了理想的R²值，为0.9996（图1）。

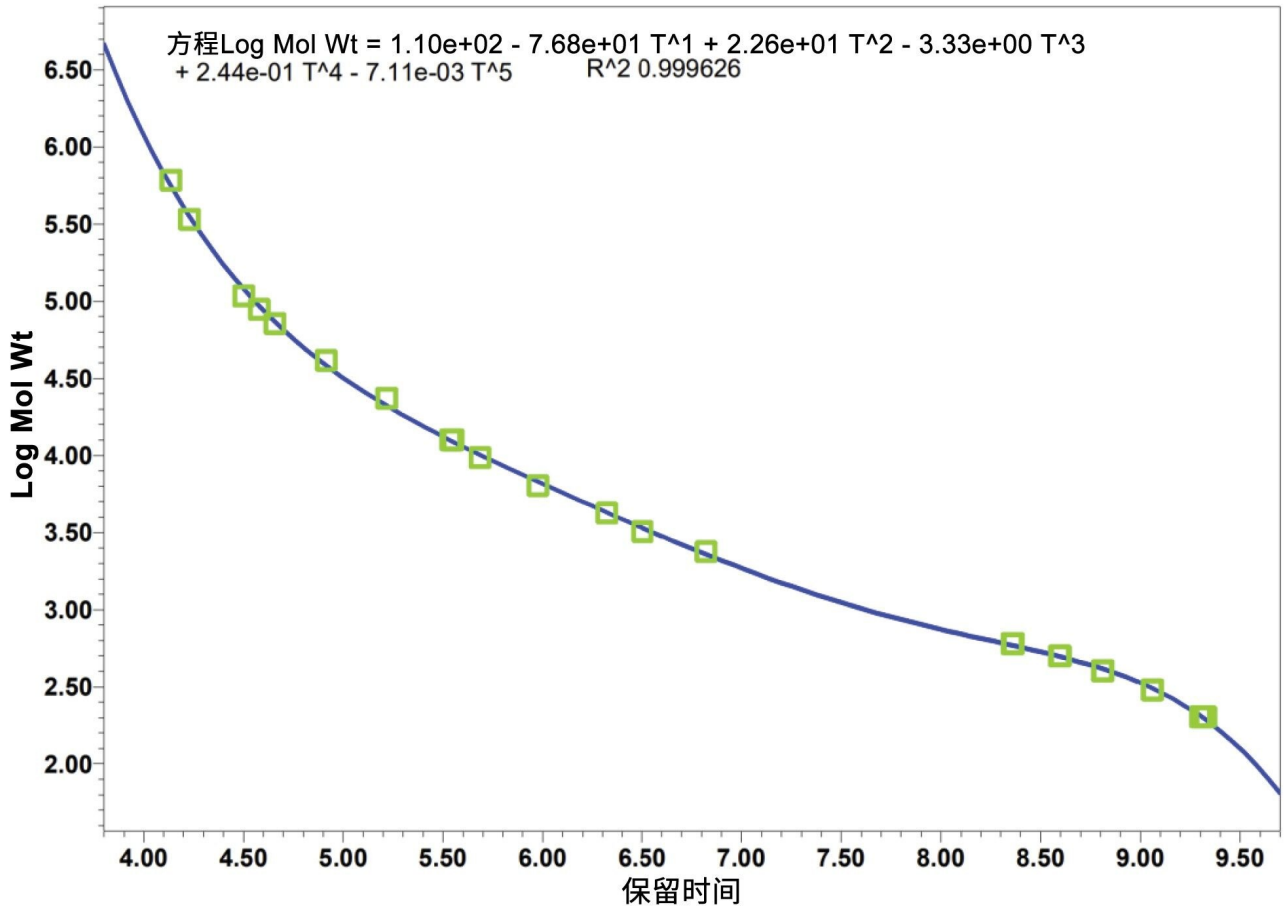


图1. Empower 计算出的 PMMA 校正曲线

使用相对校正 PMMA 标准曲线对未知聚酰胺齿轮样品进行积分和计算，并叠加以显示峰形和峰高的差异（图2）。样品的制备和进样方式相同。因此，峰的差异取决于添加的回收料的比率。添加的回收（再生）料越多，峰的保留时间越长，峰形变矮变宽。这种峰形变化表明，分子量更低且分子量分布更宽。聚合物分子量和分布的变化可能表明耐热性和耐冲击性更低，这通常以差示扫描量热仪(DSC)进行热分析来证实⁸。

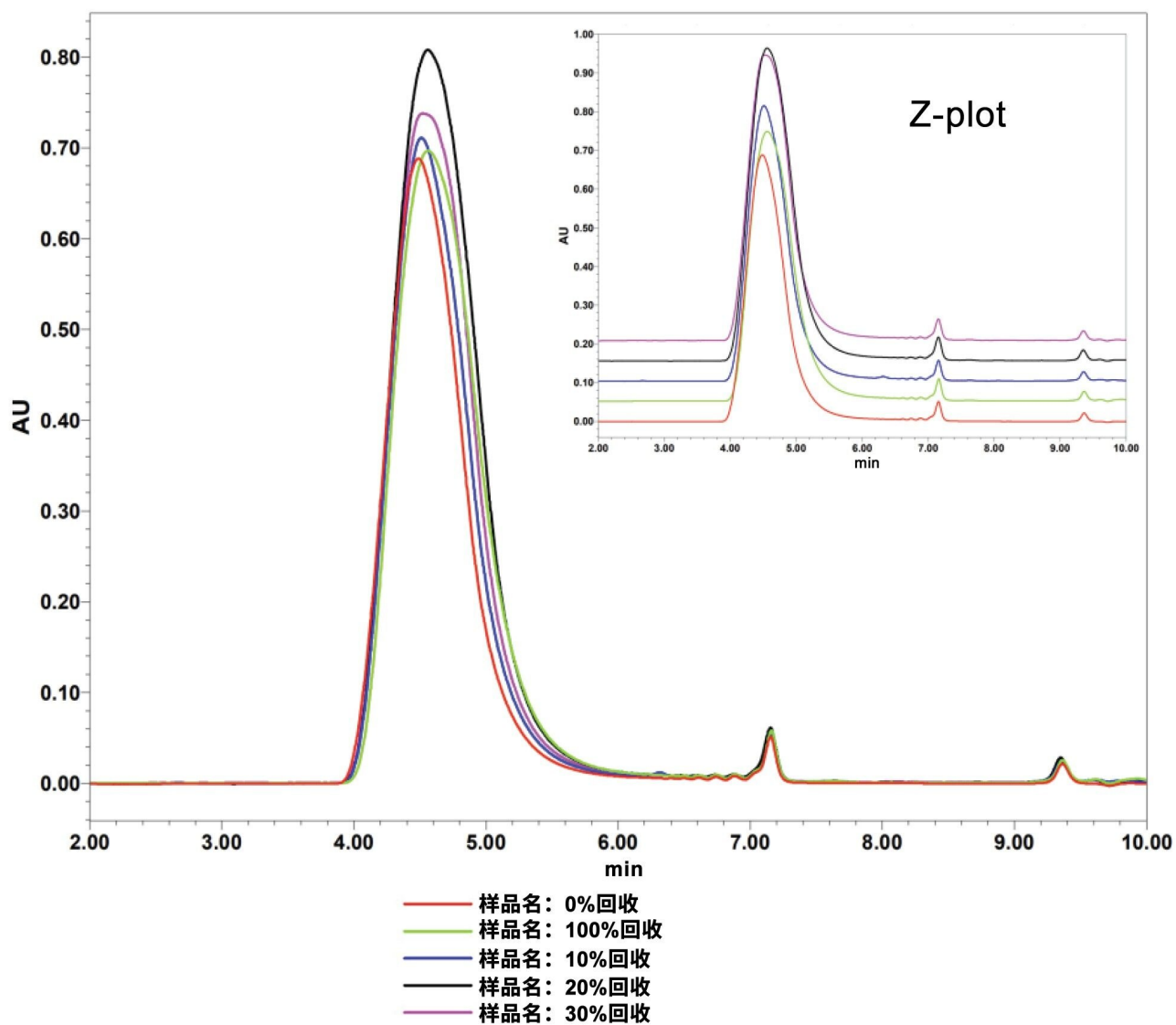


图2.分别添加0%~100%回收料至原始材料中的五个聚酰胺样品的Empower叠加色谱图以及z-plot插图。

尽管峰的叠加图在峰形方面似乎没有很大差异，但0%与100%峰的计算分子量差异为24%。与100%回收聚合物的97 kDa齿轮相比，回收尼龙含量为0%的齿轮，最大峰(MP)分子量为127 kDa。表4中的峰值差异还包括重均值(Mw)、数均值(Mn)、z均值和多分散指数(PDI)。每种值的变化都会影响聚合物强度、熔体流动性和柔韧性等特性。

样品名	保留时间 (min)	Mn (g/mole)	Mw (g/mole)	MP (g/mole)	Mz (g/mole)	多分散性
0% 回收	4.487	36342	148999	125645	332214	4.10
10% 回收	4.511	33732	130976	115642	280346	3.88
20% 回收	4.561	31911	119856	98296	271789	3.76
30% 回收	4.519	33527	126655	112612	280864	3.78
100% 回收	4.564	30971	111982	97290	239448	3.62

表1.0%~100%回收聚酰胺齿轮样品的GPC样品结果

与HT和HPLC系统相比，APC系统配备在高压下运行的ACQUITY APC XT™色谱柱组，可在15分钟内实现聚酰胺的HFIP体积排阻分离。除了能在高压下运行外，APC XT色谱柱还可以抵抗溶剂溶胀。与HT GPC相比，选择APC的优势在于可节省三倍的时间和六倍的溶剂消耗量。溶剂消耗量更少意味着产生的有害废物更少，这有助于提高可持续性（表3）⁹。

系统	流动相	运行温度 °C	流速 (mL/min)	分析时间 (min)	溶剂 mL/分析	色谱柱填料
HT	ODCB	145	1	45	45	SDVB
GPC	HFIP	50	0.5	45	22.5	SDVB
APC	HFIP	50	0.5	15	7.5	BEH

表2.HT GPC、传统GPC和APC的总分析时间和溶剂用量对比

结论

上述实验的结果表明，APC能够区分含有不同比例再生料（本研究视为回收料）的聚酰胺齿轮样品，这些样品用HFIP溶解，校正曲线的R²为0.9996。

该分析方法提供结果的速度是传统GPC方法的三倍，每次进样的分析时间仅为15 min。运行时间的缩短使每次进样所用的HFIP溶剂不到7 mL，而传统GPC在每次进样时需要使用超过22 mL的溶剂。

本文所述的分析方法可以提高实验室样品通量，提供更具可持续性、成本效益更高的分离选择，可用作高温GPC的替代方法。

参考资料

1. Palmer, Robert J. (2001). "Polyamides, Plastics". *Polyamides, Plastics. Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (4th ed.). John Wiley & Sons, Inc. doi:10.1002/0471440264.pst251.
2. [Beginners Guide to Size Exclusion Chromatography <https://www.waters.com/nextgen/global/education/primers/beginners-guide-to-size-exclusion-chromatography.html>](https://www.waters.com/nextgen/global/education/primers/beginners-guide-to-size-exclusion-chromatography.html) .
3. Wudy, Katrin & Drummer, Dietmar. (2018). Aging effects of Polyamide 12 in Selective Laser Sintering: Molecular Weight Distribution and Thermal Properties. *Additive Manufacturing* .25.10.1016/j.addma.2018.11.007.
4. Chen, An-Liu & Wei, Kuan-liang & Jeng, Ru-Jong & Lin, Jiang-Jen & Dai, Shenghong. (2010). Well-Defined Polyamide Synthesis from Diisocyanates and Diacids Involving Hindered Carbodiimide Intermediates. *Macromolecules*.44.10.1021/ma1022378.
5. [APC System Chemical Compatibility Guide. <https://www.waters.com/waters/support.htm?lid=135084097&lcid=135084096&type=USRM>](https://www.waters.com/waters/support.htm?lid=135084097&lcid=135084096&type=USRM)
6. Christian Wold, Elena Uliyanchenko (LCGC Europe), Ultra-High Size-Exclusion Separations of Engineering Plastics: Challenges and Opportunities, https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/lcgc_ulyanchenko_engineering_plastics_with_uhpsec.pdf <
https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/lcgc_ulyanchenko_engineering_plastics_with_uhpsec.pdf> .
7. Don Trinite, Waters Corp., 1360 N. Wood Dale Rd., Suite C, Wood Dale IL 60191.
8. Browne J., TA Instruments Application of Polyamides Containing Recyclates, New Castle, DE, December 2022.

9. Richard Mendelsohn, Jennifer Gough, 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.沃特世应用纪要.2022. [720007658ZH](#).

特色产品

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

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

[ACQUITY UPLC RI检测器 <https://www.waters.com/134726507>](https://www.waters.com/134726507)

720007824ZH, 2022年12月

© 2023 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](#)