

利用APC替代高温GPC分析HFIP中的聚酰胺

Donald A. Trinite, Jennifer Gough

Waters Corporation

摘要

本应用简报展示了Waters ACQUITY超高效聚合物色谱(Advanced Polymer Chromatography™, APC)系统在聚酰胺GPC分析中的运用, 该分析使用HFIP, 与传统分离技术相比, 是一种更具可持续性的替代方法。

优势

- 针对可溶于HFIP的聚合物的高温凝胶渗透色谱(GPC)应用的替代分析方法
- 每个样品的分析时间为15 min, 而传统GPC的运行时间为45 min
- 与聚酰胺GPC相比, 能减少危险废物和有机溶剂消耗量
- APC等度溶剂管理器(ISM)系统多年来一直成功地与HFIP配合使用

简介

聚酰胺是我们日常生活中不可或缺的一部分, 尽管我们不容易看到它们如何发挥作用。尼龙6,6是一种聚酰胺商品, 以其六碳单体原料己二酸和六甲基二胺而得名。尼龙产品的两个例子是汽车零件和电线, 它们需要具有耐热和耐化学腐蚀性¹。由于聚酰胺的耐腐蚀性, 将该聚合物溶于有机溶剂中进行GPC分析具有挑战性。许多制造商使用

高温GPC (>100 °C)来确定这些尼龙聚合物的分子量分布，该分析通常使用间甲酚或N-甲基吡咯烷酮作为流动相^{2,3}。

另一种对难溶解的聚酰胺尼龙6,6进行GPC分析的方法是使用六氟异丙醇(HFIP)作为流动相。HFIP在室温下是一种粘性溶剂：20 °C时的粘度为1.65 cP。与四氢呋喃的粘度（25 °C时为0.48 cP）相比，以HFIP作为流动相时需要考虑液相色谱系统的操作参数，分析时间为45 min，需要使用数升非常昂贵的溶剂并产生危险废物⁴⁻⁷。

HFIP用作高压系统中的流动相，例如压力上限为15,000 psi的超高效聚合物色谱(APC)系统，为这一常规分析增加了新的优势。该低扩散系统具有专为保持Waters BEH小颗粒色谱柱的高分离度而设计的独特能力。可以设想使粘性流动相在高压下通过小颗粒色谱柱的挑战，并且需要一些额外的考虑来克服HFIP的物理限制。许多科学家发现UPLC在高效方法开发和加快分析时间方面的优势是一个强大的动力，他们在实验中使用HFIP取得成功并发表了结果⁸。

实验

本APC分析利用包含盐添加剂的HFIP流动相对各种聚酰胺进行体积排阻分离，仪器参数列于液相色谱条件表中。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。

液相色谱条件

系统：	配备ISM的ACQUITY超高效聚合物色谱(APC)系统
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：	2.00 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™: 900 Å, 450 Å (2.5 μ m, 4.6 \times 75 mm), P/N: 186007253 200 Å (2.5 μ m, 4.6 \times 150 mm), P/N: 186007005 125 Å (2.5 μ m, 4.6 \times 75mm), P/N: 186006998 45 Å (1.7 μ m, 4.6 \times 75mm), P/N: 186006993
检测器:	RI(50 °C)

色谱柱组装置

注意色谱柱组选择了五根色谱柱，这是一种创造性的解决方案，使通常只能容纳三根150 mm长色谱柱的空间可以容纳五根色谱柱。图1所示的色谱柱组示例中不包括涵盖3K–70K Da分子量范围的150 mm 200 Å色谱柱。柱温箱具有四个可追溯的eCord™连接。第五根色谱柱不会连接e-cord磁铁，因此在Empower™软件中不会被捕获，这根色谱柱有助于筛选未知样品的分子量范围。一旦确定范围，即可将色谱柱组优化为四根色谱柱。

此处所示为一个四色谱柱组示例图。为在所示的900 Å色谱柱（150 mm长）的空间中安装两根75 mm长的色谱柱，必须移除预柱过滤器，且接头的形状必须适合压入柱温箱中。将色谱柱组优化为四根色谱柱后，可以重新安装

预柱过滤器。



图1.ACQUITY APC XT色谱柱的四色谱柱配置示例

数据管理

仪器控制以及数据采集和处理均由Empower 3色谱数据系统FR5完成

结果与讨论

将色谱柱组和方法优化至每次进样15 min后，运行聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)校准标准品以确定图2中的分子量范围和相对校准曲线（图3）⁹。

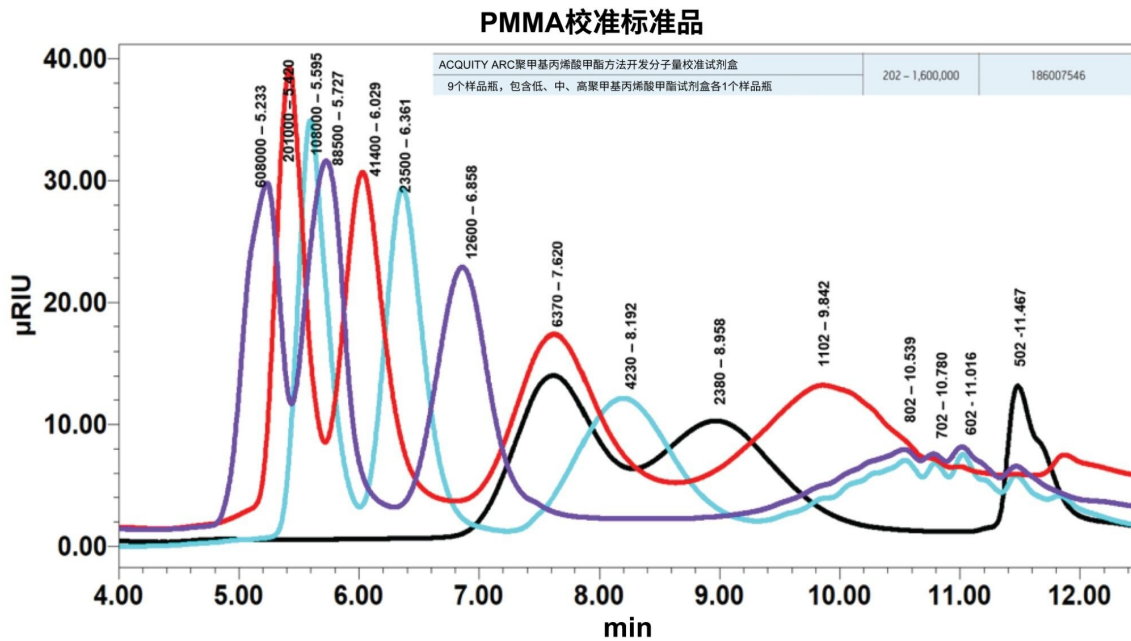


图2. PMMA校准标准品的叠加色谱图

最高分子量点在校准曲线的弯曲处，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 R^2 值0.998453（图3）。

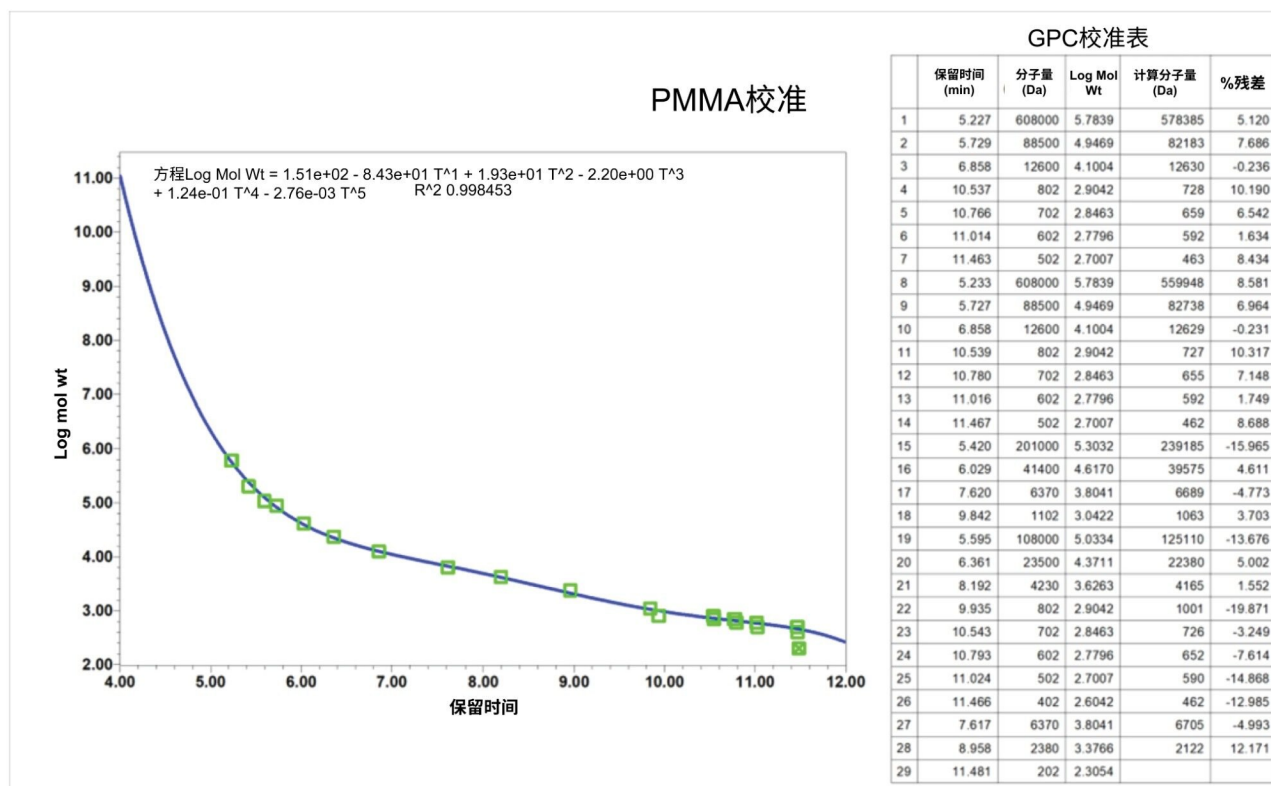


图3. Empower计算出的PMMA校准曲线

使用相对校准PMMA标准曲线对未知聚酰胺样品进行积分和计算（图4）。

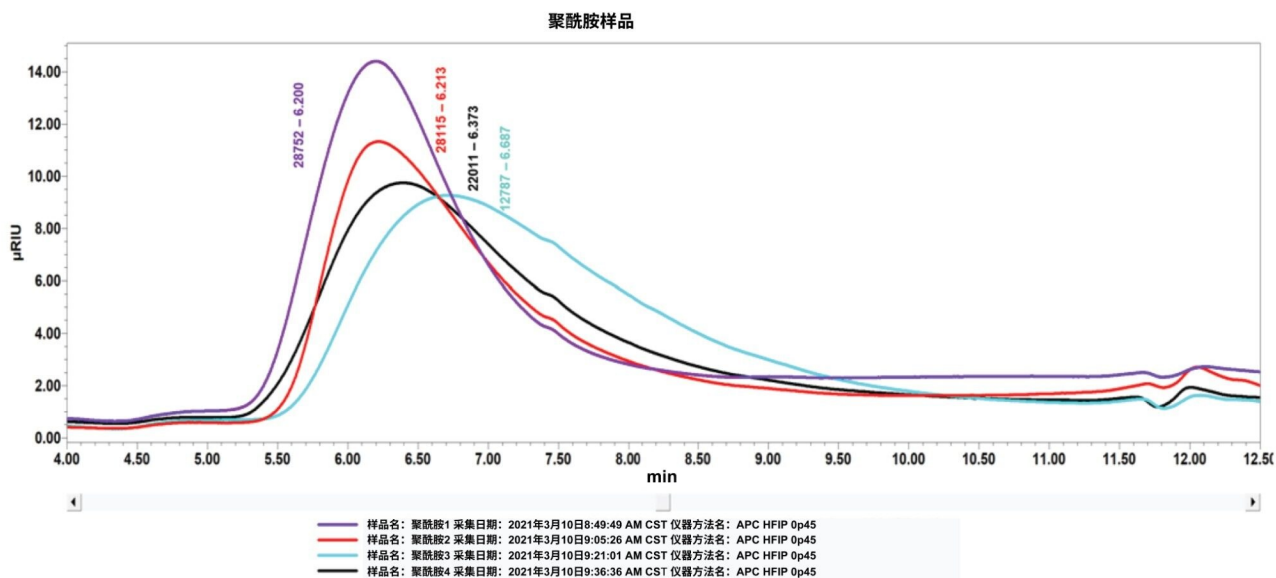


图4.四个未知聚合物样品的Empower 3叠加色谱图，峰分子量范围为128K~288K。

结论

所述实验的结果证明，APC能够分析溶于HFIP中的聚酰胺，校准曲线的 R^2 值为0.9985。

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¹⁰。

总而言之，本文所述的该方法有可能提高实验室样品通量，提供更具可持续性、成本效益高的分离选择，可用作高温GPC的替代方法。

参考资料

- 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.](#)
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> .](#)
6. Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Hexafluoro-2-propanol> <<https://en.wikipedia.org/wiki/Hexafluoro-2-propanol>>
7. [Sigma Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/US/en/substance/111333hexafluoro2propanol16804920661?context=product> .](#)
8. 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>](#)
9. Don Trinite, Waters Corp.,1360 N. Wood Dale Rd., Suite C, Wood Dale IL 60191.
10. 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)

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

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

720007703ZH, 2022年8月

© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.

[使用条款](#)

[隐私](#)

[商标](#)

[网站地图](#)

[招聘](#)

[Cookie](#)

[Cookie](#)

[设置](#)