

UPC²/MS鉴定复杂低聚物材料

Baiba Cabovska和Michael O'Leary
沃特世公司(美国马萨诸塞州米尔福德)

应用优势

- 与GC相比, ACQUITY UPC²™可以分析具有更高分子量的热不稳定聚合物。
- ACQUITY UPC²能够分析极性和非极性聚合物。
- 超临界流体流动相和亚2 µm颗粒度固定相能缩短大分子量化合物的保留时间。
- 与正相LC相比, ACQUITY UPC²有毒溶剂使用量更少。
- MS能够为UV数据提供补充信息, 可用于单个低聚物的鉴定、杂质测定和配方分析。

沃特世解决方案

ACQUITY UPC², 配有PDA和ACQUITY® SQD

ACQUITY UPLC® HSS色谱柱

ACQUITY UPC² BEH色谱柱

Empower® 3 CDS

关键词

聚合物, UPC², 超临界流体, SFC,
聚苯乙烯, PMMA, 合相色谱, 低聚物

简介

最常见的聚合物分析是使用凝胶渗透色谱(GPC)来测定平均分子量和多分散性。然而, 当需要对各种低聚物进行高分离度分离以评估材料性能或了解聚合物结构时, 将用到其它分析技术¹⁻⁴。低分子量聚合物可以通过液相色谱(LC)、气相色谱(GC)和超临界流体色谱(SFC)进行分析。分离技术的选择通常根据溶解度、平均分子量和聚合物热稳定性而定。沃特世(Waters®)超高效合相色谱(UltraPerformance Convergence Chromatography™, UPC²®)是SFC技术的革新, 在复杂低聚物材料的分离中可提供多种优势。由于超临界二氧化碳与液体相比粘度较低, 因此能达到更高的流速, 从而实现比LC更短的分析时间。而合相色谱的操作温度比GC低, 可用于分析热不稳定材料。此外, 与GC相比, UPC²能分离出质量数更高的非挥发性低聚物。还有一个优势是可以使用亚2 µm颗粒色谱柱, 得到比传统SFC更高的理论塔板数和更好的分离度。当聚合物带有发色基团时, 则可使用UV检测。如果需要有关异构体分子量的信息, 可以使用质谱仪(MS)进行检测。UPC²可以与UV和MS检测器串联使用。

最简单的聚合物类型是加聚物。加聚物通过单体单元的顺序加和而形成, 不会丢失任何分子。缩聚聚合物由两种或多种不同单体发生缩聚反应形成, 在该反应中单个分子结合在一起并生成诸如水的副产物。在聚合反应中, 单个分子不仅能彼此直线结合, 还能形成支化异构体。由于聚合物可形成多种异构体, 因此它们的分离和鉴定会特别困难。此外, 在聚合条件下还会形成降解产物和副产物, 同样也需要对其进行鉴定。聚合物材料的性能会受到异构体和低聚物分布的影响。

在本应用纪要中, 我们研究了多种加聚物, 如聚苯乙烯(PS)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 以评估UPC²的分离范围。然后将得到的信息用于通过MS和UV检测分析的缩聚共聚物, 如双酚A甲醛缩聚聚合物(PBAA)和聚[(苯基缩水甘油基醚)-共-甲醛](PGEF)。

实验

样品制备

将所有聚合物样品溶解于四氢呋喃(THF)中，浓度为10 mg/mL。

UPC² 条件

系统:	配备PDA和ACQUITY SQD的ACQUITY UPC ²
流动相A:	CO ₂ (食品级)
流动相B:	0.3%氢氧化铵甲醇溶液
柱温:	60 °C
进样体积:	1.0 µL
MS电离模式:	ESI (+或-, 具体取决于样品)
MS扫描范围:	150 to 2000 m/z
毛细管电压:	1 kV
锥孔电压:	25 V
补偿溶剂:	0.3%氢氧化铵甲醇溶液
ABPR:	参见具体样品
流速:	参见具体样品
样品瓶:	12 x 32 mm透明玻璃螺纹颈口样品瓶，容积为2 mL
数据管理:	Empower 3 CDS

结果与讨论

使用带亚2 µm颗粒度色谱柱的UPC²对多种分子量的聚苯乙烯和PMMA (图1) 进行评估。图2显示了三种不同聚苯乙烯的分离。所有PS-1000和PS-1300低聚物的分离都在2.5分钟内完成。但是，PS-2500仅实现了部分分离。随着分子量增大，聚合物的复杂程度也相应增加，以致无法达到基线分离。

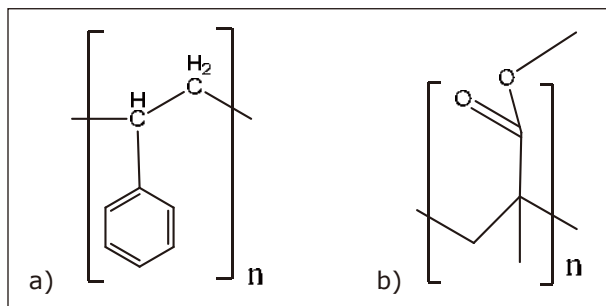


图1. a)聚苯乙烯和b)PMMA的结构。

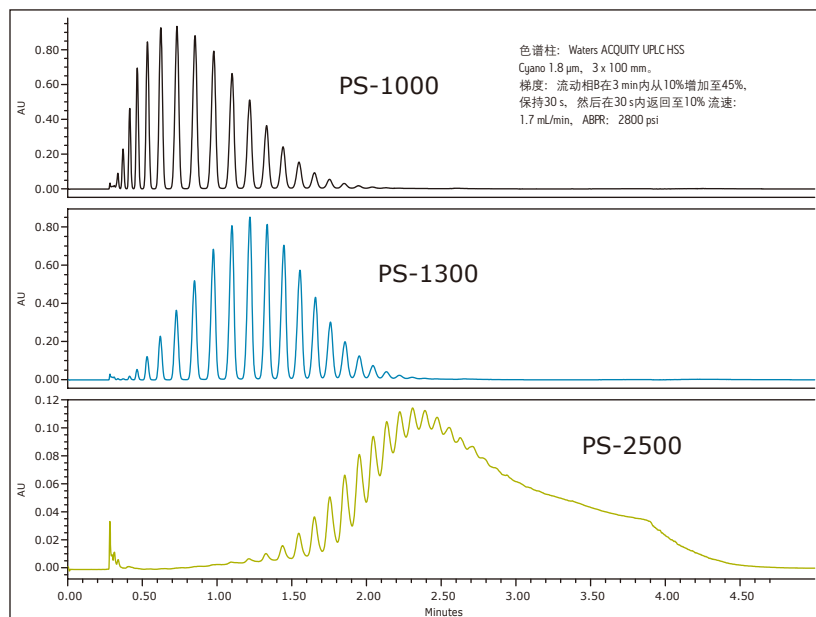


图2. 三种不同聚苯乙烯分离结果的UV色谱图。

如图3所示，与聚苯乙烯相比，PMMA低聚物可以在更高的质量数下得到分离。随着聚合物的平均分子量增加，完全洗脱所需的保留时间也相应增加。UPC²可以分析的聚合物分子量范围取决于样品在CO₂中的溶解度、聚合物种类和分析人员能接受的实现分离所需运行时间的长短。高分子量聚合物通常需要使用更高浓度的有机助溶剂来对色谱柱进行洗脱。但是，增加有机助溶剂的浓度也会导致反压的增加。要使反压保持在可接受的范围，则需要降低流速，而最终则会造成运行时间的延长。

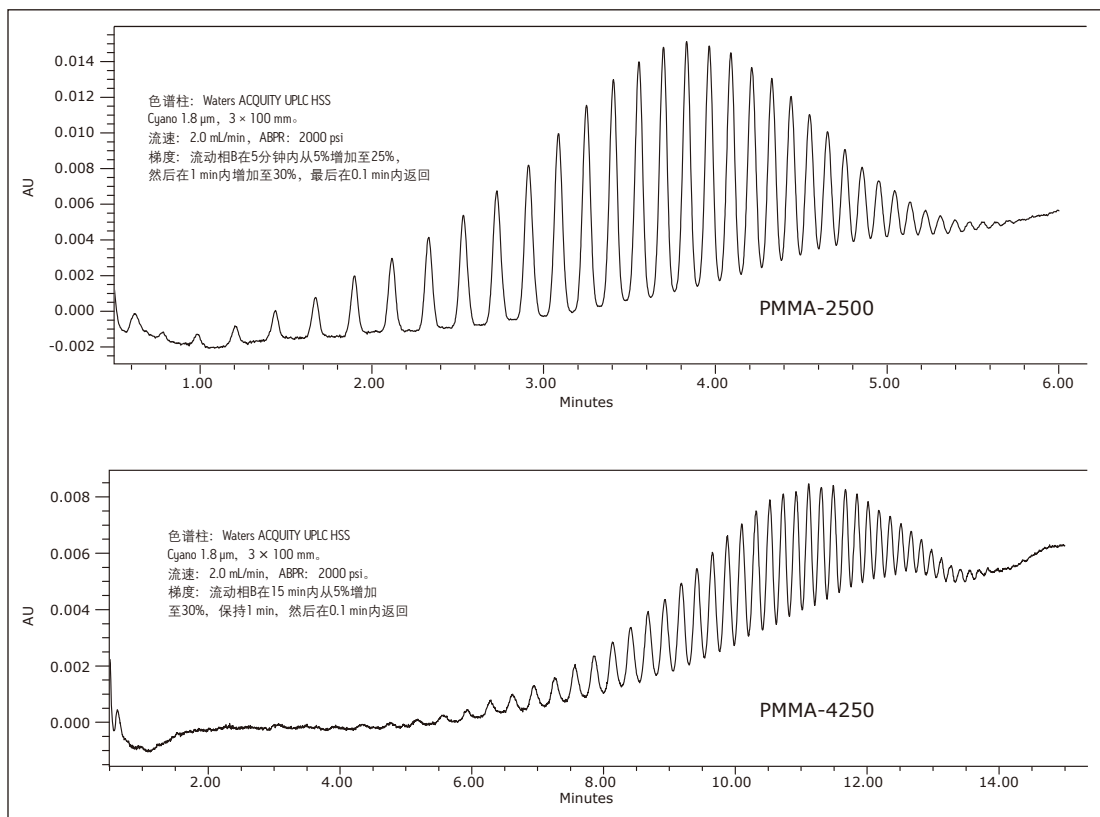


图3. PMMA分离的UV色谱图。

案例研究1

UPC²在聚合物分析中的作用将在以下两个案例研究中得到体现。

第一个案例涉及对双酚A甲醛缩聚共聚物(PBAA)的分析，如图4所示。该共聚物通过将聚双酚A加成到甲醛上而形成，在此过程中会生成水。对PBAA进行分析，观察到预期的二聚体、三聚体以及之后的低聚物峰。然而，在保留时间0.7 min处观察到m/z 227的明显峰形(图5)。聚合物的初始化合物为双酚A和甲醛。m/z 227 (ESI-)对应的是双酚A分子离子[M-H]⁻。

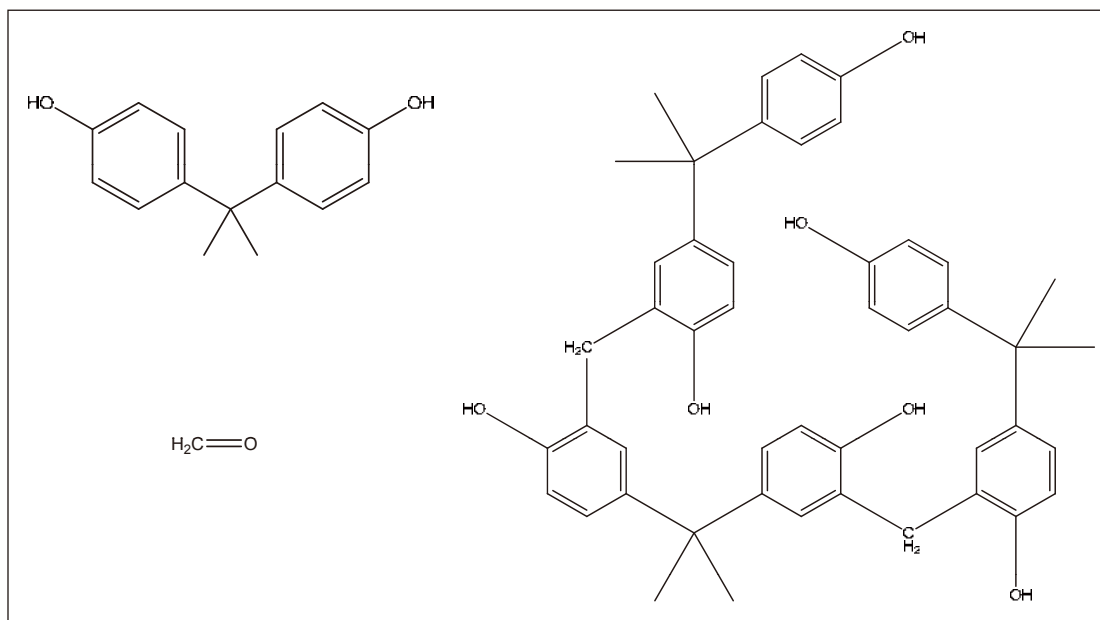


图4. 双酚A、甲醛和它们三聚体共聚物的结构。

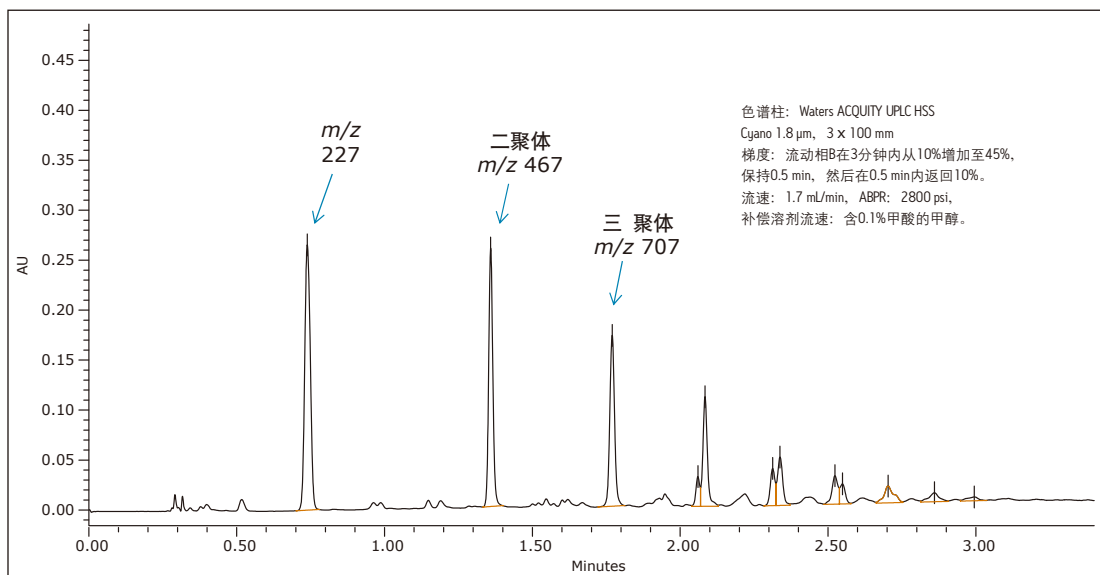


图5. PBAA分离。

使用确证标准品通过UV和MS检测对未反应的双酚A进行确证(图6)。双酚A标准品的保留时间与聚合物样品中的未知峰相一致。而且，双酚A的MS谱图也与目标峰的谱图匹配。而甲酸加合物同样出现在质谱图中，也为此提供了额外的佐证。

在本案例中，MS为聚合反应中未参与反应的初始物质提供了有价值的信息。此分析方法可用于反应监测，以确保初始物质的完全利用。

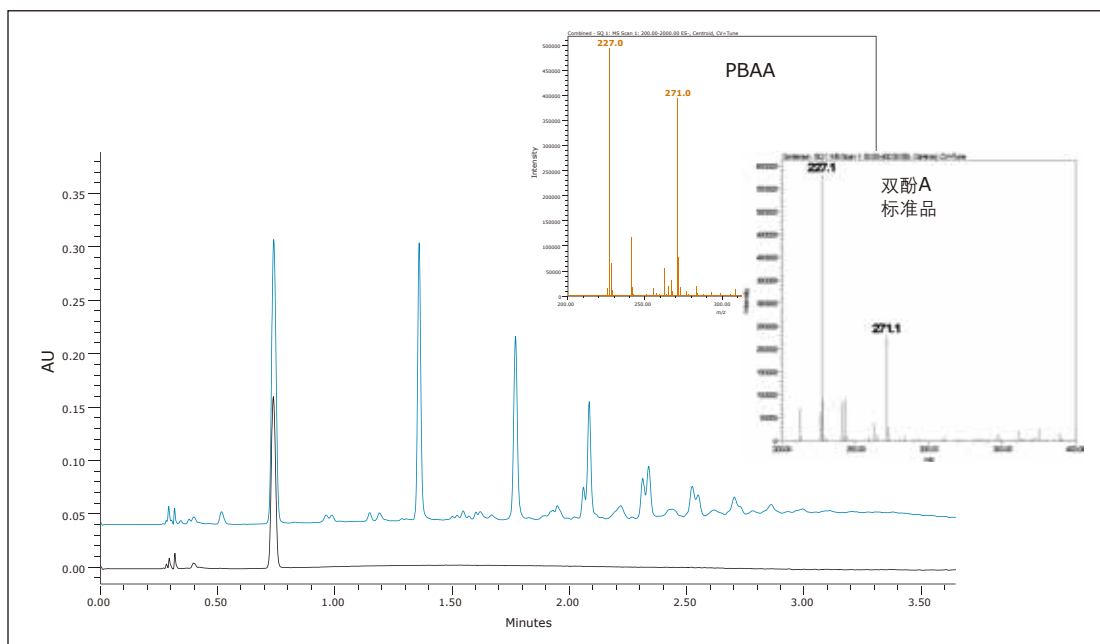


图6. 在保留时间0.7 min处 m/z 227的确证。黑色UV峰图为0.1 mg/mL双酚A标准品，蓝色UV峰图为含有未反应双酚A的聚合物样品。

案例研究2

第二个案例涉及对聚[(苯基缩水甘油基醚)-共-甲醛]的分析(图7)。如图8所示,二聚体的各个异构体轻松实现分离。根据起始分子的结构,下一个单元与之结合的可能位置有三个。对于二聚体而言,这意味着样品中可能会存在六种不同的异构体,但只观察到了三种。对于三聚体和之后的低聚物而言,可能的结构则呈指数级增长。本次分离中,一共分离出了七种三聚体。

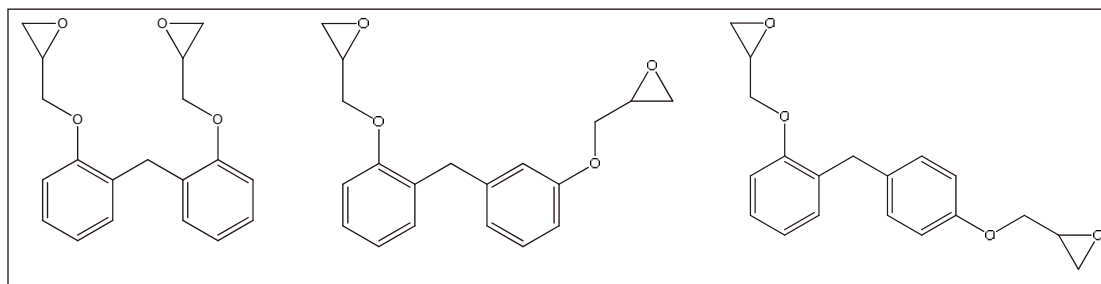


图7. PGF2二聚体的典型结构。

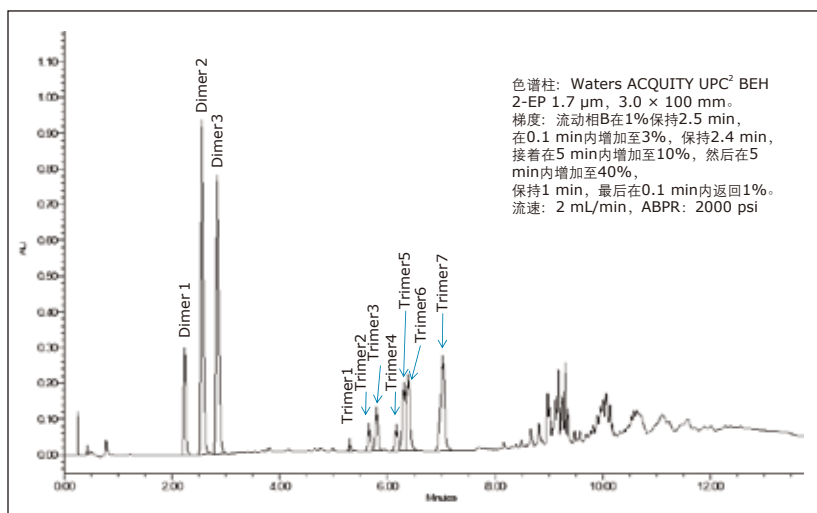


图8. PGF2共聚物分离的UV色谱图。

当查看同一分离的总离子色谱图(TIC)时(图9)，在二聚体和三聚体之间观察到额外的峰。观察到的离子簇的 m/z 比率为404和402。这些质量数可能源于苯基缩水甘油基醚结构的改变，可能是其丢失了一条缩水甘油基醚链抑或醚环发生了开环(图10)。之后包含所述降解单元的低聚物也出现在三聚体和四聚体之间。

由于这些降解异构体在样品中的浓度远低于二聚体和三聚体，因此会被UV检测器忽略。

在本案例中，配备MS检测器的UPC²提供了有关聚合物样品中存在的异构体的详细信息。关于样品中降解产物的数据有助于调整聚合反应条件，防止缩水甘油基醚链的丢失或改变。如有需要，分析人员可以将单个异构体分离出来，并通过结构鉴定方法(如NMR)进行分析以确定键的确切位置。

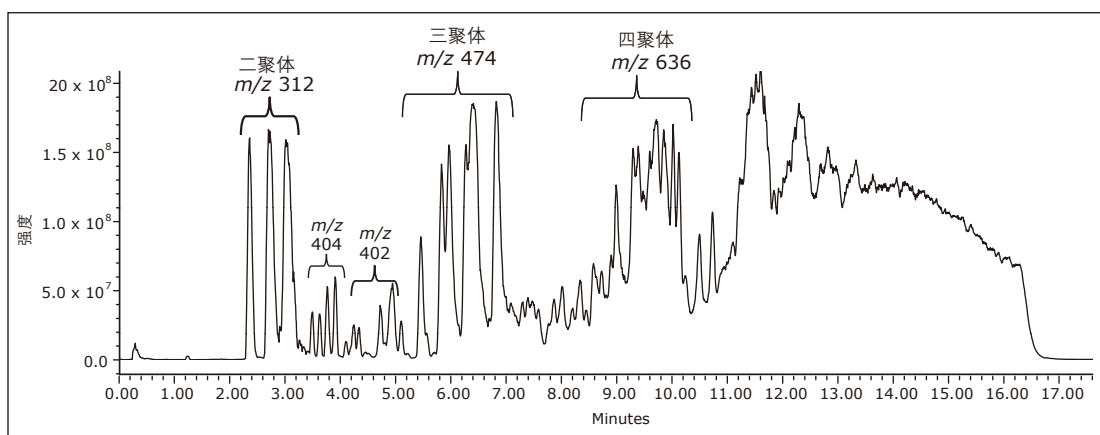


图9. PGF共聚物分离的总离子色谱图。

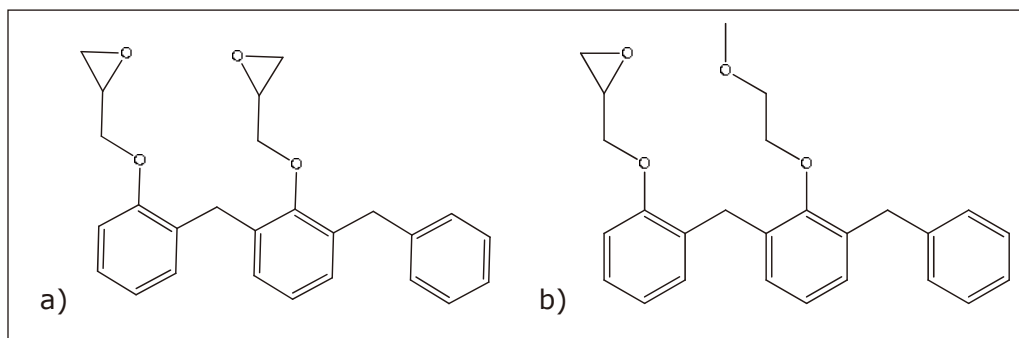


图10. a) m/z 404和b) m/z 402的建议结构。

结论

UPC²/MS是用于鉴定复杂低聚物材料的强大工具。广泛的选择性范围有利于相似化合物的分离，如低聚物的异构体。其它优势还包括适用于极性和非极性聚合物、更低的分析温度和比GC更大的质量数范围。与LC相比，超临界流体流动相的使用可缩短大分子量化合物的保留时间。附加的MS检测能为UV数据提供补充信息，可用于反应监测、单个低聚物的鉴定、杂质测定和配方分析。

参考文献

1. Ibanez E, Senorans FJ. Tuning of mobile and stationary phase polarity for the separation of polar compounds by SFC. *J Biochem Biophys Methods*. 2000; 43: 25-43.
2. Hoffman BJ, Taylor LT, Rumbelow S, Goff L, Pinkston JD. Separation of derivatized alcohol ethoxylates and propoxylates by low temperature packed column supercritical fluid chromatography using ultraviolet absorbance detection. *J Chromatogr A*. 2004; 1034: 2007-212.
3. Hanton SD. Mass Spectrometry of Polymers and Polymer Surfaces. *Chem Rev*. 2001; 101: 527-569.
4. Takahashi K. Polymer analysis by supercritical fluid chromatography. *J Bioscience Bioeng*. In press, available online 5 March 2013.

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

Waters, UPC², UPLC, ACQUITY UPLC和The Science of What's Possible是沃特世公司的注册商标。UltraPerformance Convergence Chromatography是沃特世公司的商标。其他所有商标均归各自的拥有者所有。

© 2013 沃特世公司。印制于中国。
2013年7月 720004759ZH AG-PDF

沃特世科技(上海)有限公司
北京: 010 - 5209 3866
上海: 021 - 6156 2666
广州: 020 - 2829 6555
成都: 028 - 6554 5999

沃特斯中国有限公司
香港: 852 - 2964 1800

免费售后服务热线: 800 (400) 820 2676
www.waters.com

