

## 利用高温二维液相色谱对功能化聚烯烃进行表征

Anton GINZBURG, Tibor MACKO, Robert BRÜLL

**摘要** 二维液相色谱(2D-LC)提供了合成聚合物和生物聚合物分子异质性的不同方面的信息。聚烯烃材料的2D-LC分析需要高温,但聚烯烃的高温二维液相色谱(HT-2D-LC)分析条件却未见报道。通过高温相互作用液相色谱系统(根据分析物分子化学成分的差异进行分离)和体积排阻色谱(SEC)(根据分析物分子摩尔质量的不同进行分离)的联用,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的完整HT-2D-LC分离第一次得以实现。

功能化聚烯烃,例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA),是重要的商品化聚合物。根据共聚单体成分的不同,这些材料用于制作泡沫、胶片和热熔黏合剂。由于聚烯烃的通用性以及具有优良的机械性能、低廉的价格和易于获取的原材料<sup>[1]</sup>,其市场以每年5%~6%的速度增长。因此,功能化聚烯烃的表征成为聚烯烃研究中的重要领域<sup>[2]</sup>。

聚烯烃具有多项评价参数,例如化学组成、相对分子质量、功能、支化度、链段长度和立构规整度。综合表征这些参数间的相互分布,对于理解其催化性能以及优化合成与结构性质间关系是十分重要的。在功能化聚烯烃中,最重要的分布是相对分子质量分布(MMD)和化学成分分布(CCD),它们的相互关系被称为化学异质性。

许多分级技术已被应用于聚烯烃分析。高温体积排阻色谱(HT-SEC)方法已被用于测定MMD。体积排阻的分离方法是基于分子在溶液中的体积(流体力学体积)和它们被固定相孔隙排斥的程度。MMD和相应的平均摩尔质量可以通过绘制相对分子质量和洗脱体积的校准曲线获得,或利用摩尔质量在线检测器如光散射或黏度测量法获得。然而,一个高分子在溶液中的体积受它的分子结构的影响,如分支,并且化学成分也受所用溶剂的亲力的影响。这意味着不同化学成分的大分子可能具有相同的流体力学体积,在SEC分离中被共同洗脱。

结晶分级(CRYSTAF)和升温淋洗分级(TREF)技术通常用于确定半结晶烯烃共聚物的CCD值。这两种技术均利用了Flory的理论中单体成分和热馏分结晶间的关系<sup>[3]</sup>。TREF也可以通过与SEC联用来揭示整体的化学异质性<sup>[4,5]</sup>。这个过程可以通过离线<sup>[4]</sup>或在线<sup>[5]</sup>的方式实现。然而,整个方法仅限于良好的结晶样品,因此,单体含量较高的样本(质量分数>10%)不能使用以上方法分析。另一个缺点是TREF方法比较费时。

依据化学成分分离复杂的聚合物时,一般采用高效液相色谱(HPLC)技术。HPLC中的分离可以通过多种机理实现,包括吸附-解吸和沉淀-再溶解<sup>[6]</sup>。然而,HPLC迄今一直局限于在室温条件下溶解聚合物。作者的课题组开发了第一个高温相互作用高效液相色谱系统,可在高温条件下对功能化聚烯烃进行分离<sup>[7-9]</sup>。结果表明,在140 °C条件下,以硅胶为固定相,采用梯度非极性/极性溶剂为流动相,可根据EVA共聚物<sup>[7-9]</sup>、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物<sup>[8]</sup>和乙烯-丁基丙烯酸酯共聚物<sup>[8]</sup>化学成分的差异对它们进行有效的分离。为了表征化学异质性,即CCD值和MMD值的关系(SEC和相互作用HPLC串联),使用2D-LC分离是必要的。van der Horst等<sup>[10]</sup>详细讨论了采用HPLC-SEC或SEC-HPLC两种联用技术的优缺点。

目前,标准的2D-LC流程和设备仅限于在常温下分离样品<sup>[11]</sup>,因此不能用于表征半结晶聚烯烃。

### 作者简介

Mr. Ginzburg is a Ph.D. student; Dr. Macko is a Research Co-Worker; and Dr. Brüll is a Deputy Manager of the Analytical Department in the Department of Analytics, German Institute for Polymers, Schlossgartenstr. 6, 64289 Darmstadt, Germany; tel.: +49 6151 162035; fax: +49 6151 292855; e-mail: RBrüll@dki.tu-darmstadt.de. Mr. Ginzburg and Dr. Macko are also with the Dutch Polymer Institute, Eindhoven, The Netherlands. This project forms part of the Dutch Polymer Institute (DPI) project No. 642/643. The authors thank Mr. Alberto Ortin, Mr. Juan Sancho-Tello, and Dr. Benjamin Monrabal (Polymer Char, Valencia, Spain) for valuable discussions and technical support.

该文已获得American Laboratory/Labcompare再版许可。

本文介绍了一种作者课题组开发的HT-HPLC系统和SEC串联的分析方法,并将其应用于商业功能化聚烯烃的表征。

## 1 实验部分

### 1.1 聚合物和溶剂

1,2,4-三氯代苯(TCB)和环己酮(Merck, Darmstadt, Germany)用作流动相组分。聚合物样品的质量浓度为3 mg/mL,在140 °C条件下溶于TCB中;进样体积为200  $\mu$ L,在2D-LC系统下进行分析。

EVA共聚体物购自于Bayer (Leverkusen, Germany)。聚苯乙烯(PS)标准品的质均相对分子质量( $M_w$ )范围在0.687~2570 kg/mol (多分散指数为1.02~1.07),与之相同规格的聚醋酸乙烯酯(PVAc) ( $M_w=37$  kg/mol)均购自于Polymer Standards Service (Mainz, Germany)。

### 1.2 仪器设备

分离工作由一套高温二维色谱仪完成,由Polymer Char (Valencia, Spain)构建。该系统包括自动进样器、两个柱温箱、阀和两套泵(Agilent, Waldbronn, Germany)构成。一套二元梯度泵用于HPLC分析,一套等度泵用于SEC分离。图1是二维液相色谱仪的原理图,图2是该系统的实物照片。

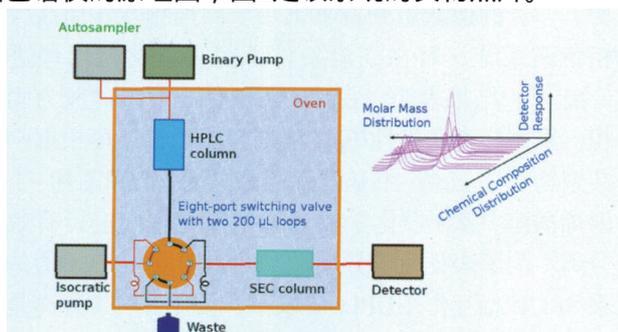


图1 HT-2D-LC示意图



图2 HT-2D-LC系统照片

第一维分离使用硅胶柱Nucleosil 500,各项参数为:柱尺寸250 mm  $\times$  4.5 mm i.d.,填料平均粒径为

5  $\mu$ m (MZ Analysentechnik, Mainz, Germany)。TCB和环己酮作为流动相,流速为0.1 mL/min。

第二维分离(SEC)采用PL Rapide H柱,150 mm  $\times$  7.5 mm i.d. (Polymer Laboratories, Church Stretton, U.K.),TCB作为流动相,流速为25 mL/min。该柱的标准曲线由在流速2.5 mL/min下分离的11种聚烯烃标准品绘制。自动进样器和柱温箱的温度均设定为140 °C。

HPLC柱和SEC柱通过电子控制8通阀(VICI Valco Instruments, Houston, TX)相连,并连接两个200  $\mu$ L定量环。从样品注入HPLC柱开始,8通阀每2 min切换一次,可以将200  $\mu$ L的流体从HPLC柱注入SEC柱。

一台蒸发光散射检测器(ELSD, model PL-ELS 1000, Polymer Laboratories)用于SEC分离物的检测。ELSD在140 °C的雾化温度及260 °C蒸发温度下运行,气体流速为1.5 L/min。

2D-LC系统由Polymer Char公司的软件控制,WinGPC (Polymer Standards Service)用于数据的采集和2D轮廓图的绘制。

## 2 结果与讨论

为了按照化学成分对商品化EVA进行分离,作者实验室<sup>[7]</sup>开发了吸附/溶解系统,该系统根据极性单体成分对EVA大分子进行分离。首先,极性共聚物在TCB流动相中完全吸附在硅胶上,然后根据其共聚单体比例的不同由梯度增加的环己酮洗脱下来<sup>[7]</sup>。制备5种物质的混合物,包括PVAc、聚乙烯(PE)、3种平均乙酸乙烯酯(VA)成分不同的EVA共聚物。图3和图4分别是SEC和HPLC谱图。

SEC分离显示了多个谱峰,但由于不同化学组分的大分子共洗脱,因而无法分辨化合物的数目(图3)。不同化合物大分子的MMD值在单独的HPLC图(图4)中也无法获取。

为了研究化学异质性的相互关系,HT-HPLC必须和SEC串联。HT-HPLC和HT-SEC的在线串联通过2D-LC得以实现。两种分离模式间的在线连接需要经过8通阀的切换,该8通阀连接着两个完全相同的200- $\mu$ L定量环,其一用于存储第一维的组分,之后注入第二维。当第一维的组分注入第二维的同时,另一个定量环收集第二维的下一个馏分。ELSD检测器监测着SEC柱馏分的浓度,并且根据所得数据作出等高线图。图5显示了2D-LC分离混合物的等高线图,其中y轴表示各化学组分的分离,x轴表示SEC的各馏分。

可以看出,不同样品根据极性的增加先后流

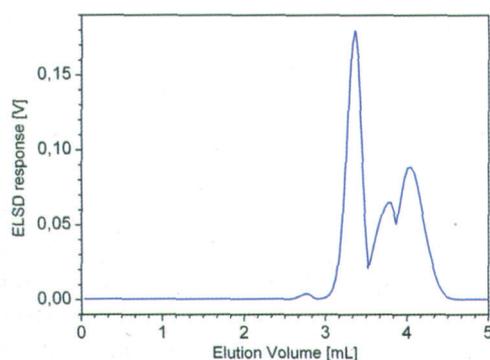


图3 SEC分离5种聚合物混合物的色谱图: PE ( $M_w = 1.18 \text{ kg/mol}$ )、PVAc ( $M_w = 37 \text{ kg/mol}$ )和EVAs (VA含量(用质量分数表示)分别为19%、45%和80%)。实验条件在正文中阐述。

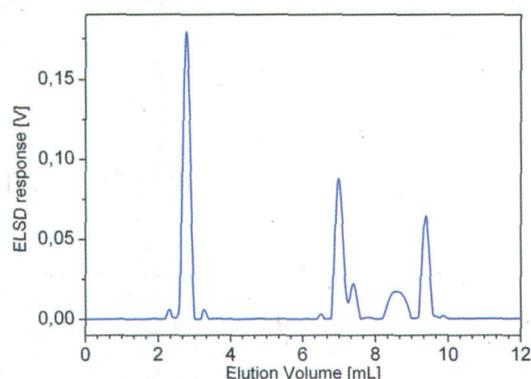


图4 HPLC分离5种聚合物混合物的色谱图: PE ( $M_w = 1.18 \text{ kg/mol}$ )、PVAc ( $M_w = 37 \text{ kg/mol}$ )和EVAs (VA含量(用质量分数表示)分别为19%、45%和80%)。实验条件在正文中阐述。

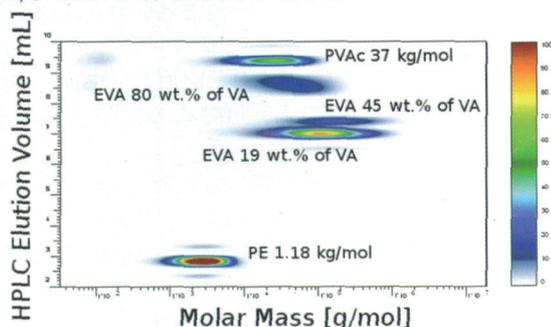


图5 HT-2D-LC分离5种聚合物的混合物: PE ( $M_w = 1.18 \text{ kg/mol}$ )、PVAc ( $M_w = 37 \text{ kg/mol}$ )和EVAs (VA含量(用质量分数表示)分别为19%、45%和80%)。实验条件在正文中阐述。

出。第一个洗脱的化合物聚乙烯在SEC分离中的死体积(不保留组分的洗脱体积)之前流出,第二个组分在TCB-环己酮混合梯度流动相的6.2 mL和12.2 mL之间流出。样品的洗脱顺序根据其极性的增加(例如VA的

比例)排列先后。因此可以辨识各EVA共聚物。最后流出的组分极性是最强的,如聚醋酸乙烯酯。根据摩尔质量的分布和极性的分布均可观察到。

### 3 结论

采用HT-2D-LC分离EVA共聚物得以首次实现。相互作用的分离基础是非极性溶剂中的极性共聚单体先吸附在硅胶上,随后增加极性流动相使之从硅胶上洗脱下来。HPLC系统依据样品的极性,如化学成分的不同对其进行分离。经HPLC分离的每一个馏分再利用SEC柱进行分离。为保证所有聚合物分析成分均在溶液中溶解,两种色谱分离均在140 °C下运行。等高线图同时反映了商品化共聚物在化学组成和摩尔质量上的分布。通过一个完整的2D-LC分析,这两种分布可在相对较短的时间——5 h内同时获得,其中还包括样品的预处理。此外,对共聚物、均聚物及其他组分可以分离并可视化。虽然二维液相色谱在实验上的要求高于其他色谱技术,但其完整的分析为聚合物材料提供了新的定性信息,结果也非常简单直观。

### 参考文献:

- [1] Kaminsky W. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 459 - 66.
- [2] Yanjarappa M J, Sivaram S. *Progress Polym Sci*, 2002, 27: 1347.
- [3] Flory P J. *J Chem Phys*, 1949, 17: 223 - 40.
- [4] Wild L. *Adv Polym Sci*, 1991, 98: 1.
- [5] Ortin A, Monrabal B, Sancho-Tello J. *Macromol Symp*, 2007, 257: 13 - 28.
- [6] Pasch H, Trathnigg B. *HPLC of Polymers*; Springer: Berlin, 1997.
- [7] Albrecht A, Brüll R, Macko T, Pasch H. *Macromolecules*, 2007, 40: 5545 - 51.
- [8] Albrecht A, Brüll R, Macko T, Sinha P, Pasch H. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209: 1909 - 19.
- [9] Albrecht A, Brüll R, Macko T, Malz F, Pasch H. *Macromol Chem Phys*, 2009, 210: 1319 - 30.
- [10] van der Horst A, Schoenmakers P J. *J Chromatogr A*, 2003, 1000: 693 - 709.
- [11] Cohen S A, Schure M R, Eds. *Multidimensional Liquid Chromatography: Theory and Applications in Industrial Chemistry and the Life Sciences*. New York, NY: Wiley & Sons, 2008.

## Characterization of Functionalized Polyolefins by High-Temperature Two-Dimensional Liquid Chromatography

Anton GINZBURG, Tibor MACKO, and Robert BRÜLL

Two-dimensional liquid chromatography (2D-LC) provides information on the different aspects of molecular heterogeneity of synthetic and biological polymers. The 2D-LC of polyolefin materials, however, requires the use of elevated temperatures. The conditions for high-temperature 2D-LC (HT-2D-LC) of polyolefins have not yet been published. By coupling the high-temperature interactive liquid chromatography system (in which the molecules are distinguished with respect to chemical composition) with size exclusion chromatography (SEC) (where the molecules are separated according to the differences in molar masses), comprehensive HT-2D-LC separation of ethylene-vinyl acetate copolymers was performed for the first time.

### 新闻动态

#### 卫生部：中国现有2314种食品添加剂均有检测法

据卫生部网站消息，近日，有媒体报道称“食品添加剂六成无法检测”，引起社会关注。卫生部有关部门负责人表示，该说法不够准确，和实际情况也是有出入的。目前，中国现有的2314种食品添加剂均有相应的检测方法，对食品添加剂在食品中残留量的检测管理与发达国家基本一致。

食品添加剂的检测包括对产品质量检测和对其在食品中残留量的检测。对食品添加剂产品质量检测而言，现有2314种食品添加剂均有相应的检测方法，有资质和能力的检测单位均可开展相应的检测工作，满足食品添加剂生产经营或食品安全监管工作的需要。

对食品中食品添加剂残留的检测而言，中国做法与相关国际组织和发达国家的通常做法相同：对于规定了具体使用范围和范围的食品添加剂，如防腐剂、着色剂、甜味剂、抗氧化剂等，都制定了相应的检测方法的标准；对于来自天然植物或按生产工艺需要适量使用的食品添加剂，如天然色素、增稠剂等，食品中本身就可能存在，食品安全风险较低，无需区别添加或天然存在的情况，通常不制定检测方法。

一直以来，食品添加剂标准(包括使用标准和产品标准)的制定是食品安全工作的重要内容。卫生部2011年5月新修订的《食品添加剂使用标准》(GB2760-2011)中包括食品添加剂、食品用加工助剂、胶母糖基础剂和食品用香料共2314种，并规定了使用范围、用量和使用原则。这些食品添加剂品种在国内外广泛使用，并经过了国际食品添加剂联合专家委员会(JECFA)安全性评估。

在《食品添加剂使用标准》(GB2760-2011)规定的防腐剂、着色剂、甜味剂等332个常用品种中，274个已有产品标准(包括质量要求和检验方法)，覆盖率达82.5%。目前，卫生部正在继续加紧依法制修订食品添加剂产品标准。中国地方基层食品添加剂检测的能力建设亟待加强，有关部门在十二五规划中已作出安排，以不断增强检测机构的装备水平和人员队伍素质，不断加强包括对食品添加剂检测在内的食品安全监管之技术支撑。

卫生部表示一向欢迎和尊重社会各界发挥监督作用，希望社会各界继续关心和支持标准工作，并提出建设性意见，共同为提高食品安全标准工作水平而努力。