

VYUŽITÍ KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFIE PRO STUDIUM CHEMICKÉ A MOLEKULÁRNÍ STRUKTURY VYBRANÝCH LAKAŘSKÝCH PRYSKYŘIC

UTILIZATION OF HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY FOR STUDY OF CHEMICAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF SELECTED LACQUER RESINS

KADLECOVÁ M.¹, PODZIMEK Š.^{1,2}

1 Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Studentská 95, 53210 Pardubice, st27128@student.upce.cz

2 Synpo a.s., S.K. Neumanna 1316, 532 07, Pardubice

Souhrn

Cílem práce je charakterizace vybraných nových i tradičních pojiv s využitím různých technik kapalinové chromatografie. Jedná se o užití vysokoúčinné kapalinové chromatografie ve spojení s hmotnostní detekcí (LC-MS, Liquid Chromatography-Mass Spectrometry) a gelové permeační chromatografie (GPC, Gel Permeation Chromatography) k analýze polyglycidolu a epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A.

Summary

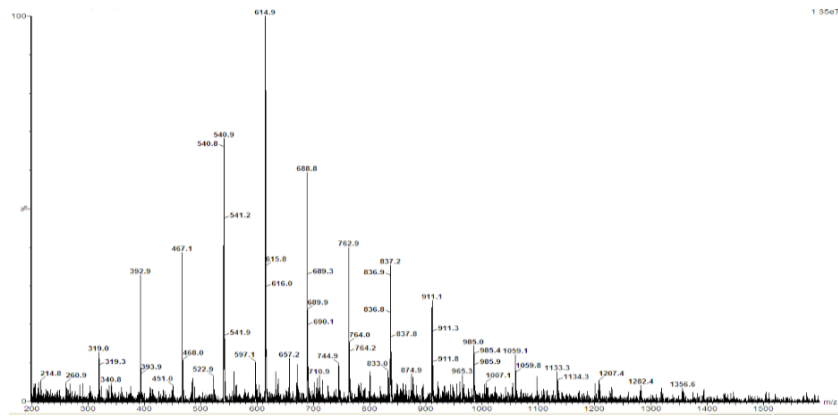
The aim of this work is the characterization of selected new and traditional binders using various techniques of liquid chromatography. High performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry (LC-MS) and gel permeation chromatography (GPC) were used to analyze polyglycidol and epoxy resins based on bisphenol A.

1 Úvod

Polyglycidol je poměrně nový materiál, mezi jehož hlavní výhody využití patří zejména jeho vysoká funkčnost a s tím související velmi dobrá reaktivita. Z toho důvodu byla studována jeho struktura ve spojení s možným využitím v lakařských aplikacích. Přítomnost velkého počtu hydroxylových funkčních skupin umožňuje další úpravy, kterými lze cíleně měnit vlastnosti materiálu [1-3]. Dalším charakterizovaným materiálem byly epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A. Jedná se o tradiční materiály, ale není mnoho informací o jejich analýze pomocí LC-MS. Práce je zaměřena na identifikaci hlavních i vedlejších komponent [4,5].

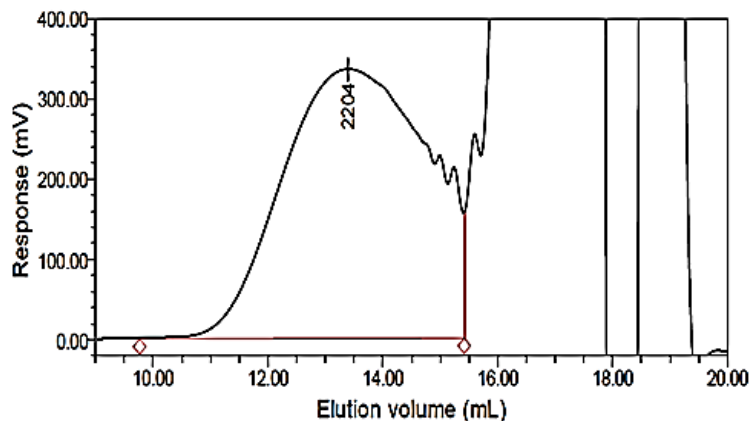
2 Výsledky a diskuze

Jako první byla provedena analýza polyglycidolu pomocí hmotnostního spektrometru (viz. Obr. 1), kdy byly vybrány vhodné ionizační podmínky, za kterých byl následně materiál podroben LC-MS.

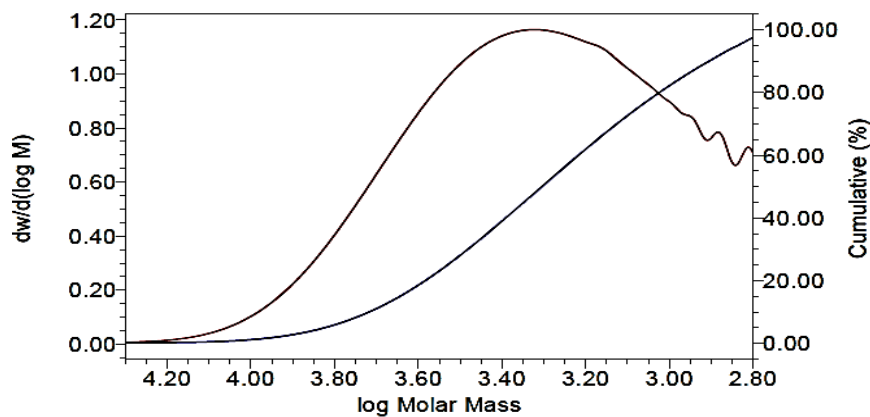


Obrázek 1: MS spektrum polyglycidolu v módu pozitivní elektrospray ionizace.

V hmotnostním spektru lze identifikovat jednotlivé oligomery do polymeračního stupně dvacet s vrcholem distribuce při polymeračním stupni osm. Následná LC-MS analýza byla provedena v módu HILIC [6], kde došlo k částečné separaci do polymeračního stupně jedenáct, ale ve srovnání s předchozí analýzou tato technika neposkytla žádné výhody. Třetím krokem bylo využití derivatizace polyglycidolu fenylisokyanátem za vzniku uretanů [7] a následná analýza pomocí gelové permeační chromatografie. Na Obr. 2 je uveden chromatogram derivatizovaného polyglycidolu s využitím refraktometrického detektoru a na Obr. 3 je znázorněna diferenciální a integrální distribuční křivka derivatizovaného polyglycidolu.



Obrázek 2: Chromatogram derivatizovaného polyglycidolu.



Obrázek 3: Diferenciální a integrální distribuční křivka.

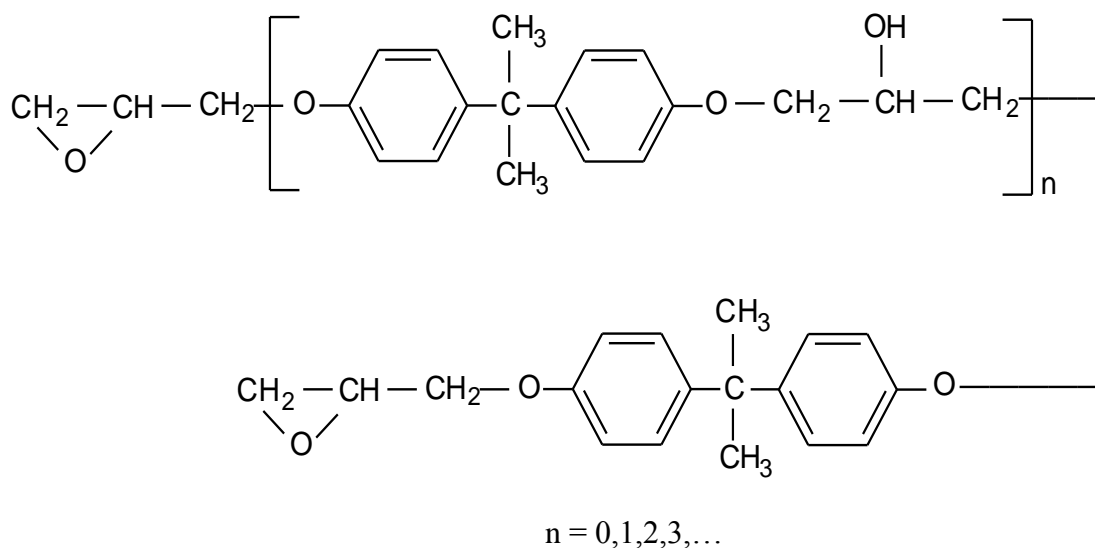
V Tab. 1 jsou uvedeny příslušné průměry molární hmotnosti: M_n -číselný, M_w -hmotnostní a z -průměr. Bylo provedeno pět stanovení pro pět různých derivatizací.

Tabulka 1: Průměry molární hmotnosti.

Analýza č.	M_n	M_w	M_z
1	1670	2690	4280
2	1680	2740	4470
3	1710	2810	4570
4	1690	2750	4450
5	1630	2640	4560
Průměr ± SD	1680 ± 30	2730 ± 60	4470 ± 120

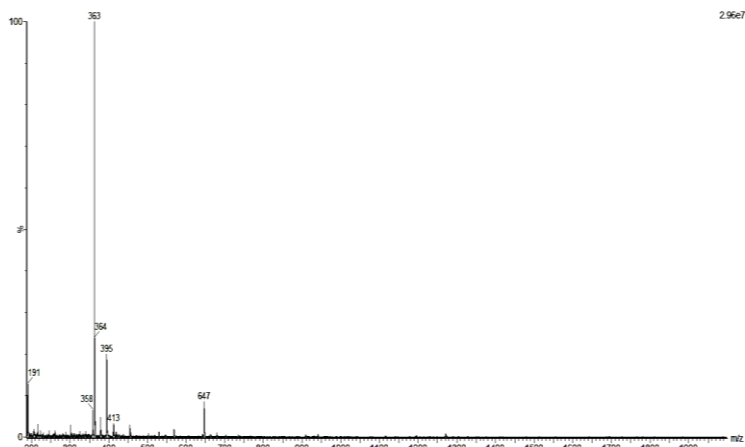
Z výsledků je patrné, že derivatizace je dobře reprodukovatelná. Z dat získaných pomocí gelové permeační chromatografie byl vypočten vrchol distribuce při polymeračním stupni jedenáct. Z předchozích analýz a příslušných dat vyplývá, že se jedná o oligomer s polymeračním stupněm v řádech jednotek až několik desítek s vrcholem distribuce přibližně při polymeračním stupni deset.

Dalším úkolem byla charakterizace epoxidových pryskyřice na bázi bisfenolu A, jejichž struktura je znázorněna na Obr. 4.

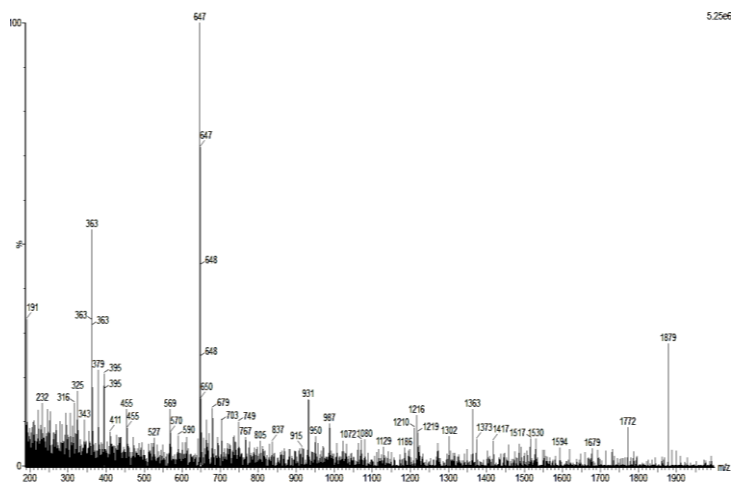


Obrázek 4: Struktura epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A.

K analýze byly využity techniky MS, LC-MS a kapalinové chromatografie ve spojení s detektorem diodového pole (DAD, Diode Array Detector). Nejprve byla provedena analýza pomocí hmotnostního spektrometru a byly vybrány vhodné ionizační podmínky. Na Obr. 5 A je znázorněno spektrum získané za takových ionizačních podmínek, kdy má větší intenzitu monomer diglycidyletheru bisfenolu A (DGEBA) a na Obr. 5 B za podmínek, kdy více ionizuje dimer a trimer DGEBA.

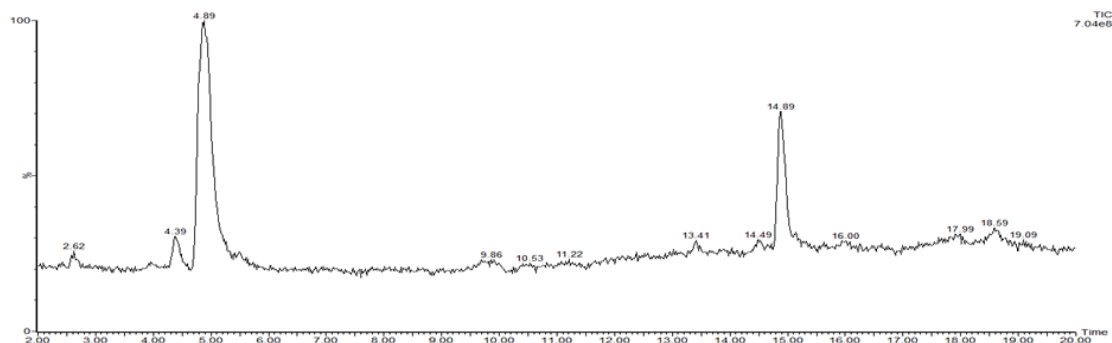


Obrázek 5 A: MS spektrum epoxidové pryskyřice za optimálních ionizačních podmínek pro monomer diglycidyletheru bisfenolu A.

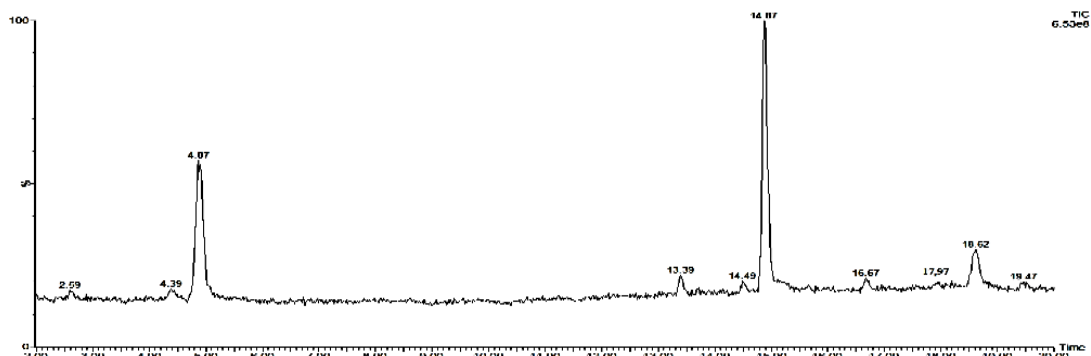


Obrázek 5 B: MS spektrum epoxidové pryskyřice za optimálních ionizačních podmínek pro dimer a trimer diglycidyletheru bisfenolu A.

Za těchto ionizačních podmínek byla následně provedena LC-MS analýza. Získané chromatogramy epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu A CHS-EPOXY 530 jsou uvedeny na Obr. 6 A a 6 B.

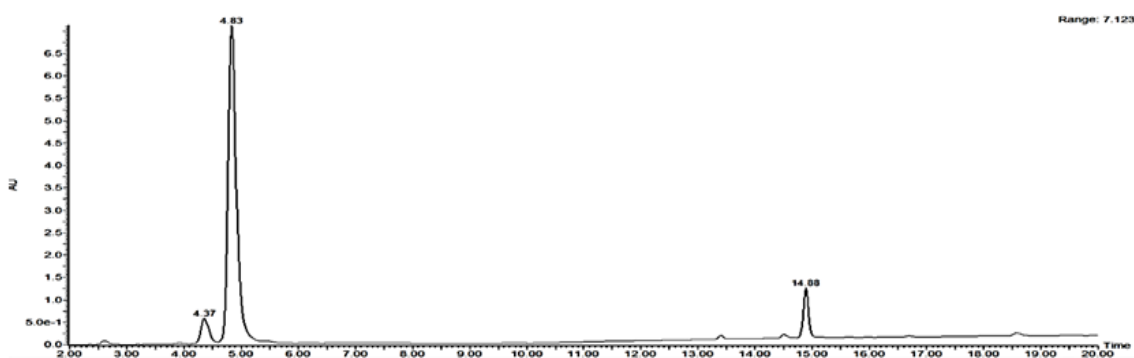


Obrázek 6 A: LC-MS chromatogram epoxidové pryskyřice za optimálních ionizačních podmínek pro monomer diglycidyletheru bisfenolu A.



Obrázek 6 B: LC-MS chromatogram epoxidové pryskyřice za optimálních ionizačních podmínek pro dimer a trimer diglycidyletheru bisfenolu A.

Pro porovnání je na Obr. 7 uvedena i analýza pořízená pomocí detektoru diodového pole.



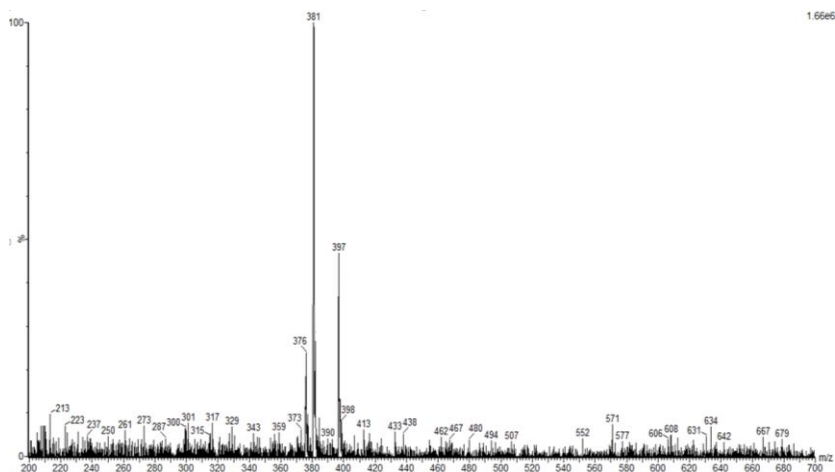
Obrázek 7: UV chromatogram epoxidové pryskyřice.

Poměry m/z odpovídající jednotlivým analyzovaným n -merům a nejčastější adukty, které je možné pozorovat ve spektrech, jsou uvedeny v Tab. 2.

Tabulka 2: Poměry m/z odpovídající jednotlivým n -merům a nejčastější adukty, které je možno pozorovat ve spektrech.

n-mer	m/z			
	M	$[M + \text{NH}_4]^+$	$[M + \text{Na}]^+$	$[M + \text{K}]^+$
Monomer ($n = 0$)	340	358	363	379
Dimer ($n = 1$)	624	642	647	663
Trimer ($n = 2$)	908	926	931	947
Tetramer ($n = 3$)	1192	1210	1215	1231

Na Obr. 6 A a B odpovídají těmto n -merům DGEBA píky s retenčními časy: 4,89 min pro monomer, 14,87 min pro dimer, 18,62 pro trimer. Po přiblížení je viditelný i tetramer s retenčním časem 24,23 min. Na Obr. 6 A se před monomerem eluuje neznámý pík s retenčním časem 2,62 min, jehož hmotnostní spektrum je znázorněno na Obr. 8.



Obrázek 8: MS spektrum neznámého píku s retenčním časem 2,62 min.

Ve spektru lze pozorovat amonné, sodné a draselné adukty, odpovídající hmota neznámého píku je rovna 358. Monomer má příslušný poměr $m/z = 340$. Diference od monomeru je tedy +18, což je charakteristické pro otevření epoxidového kruhu vodou. Analogicky toto můžeme pozorovat i u dimeru a neznámého píku s $t_r = 13,39$ min a také u trimeru a neznámého píku s $t_r = 16,67$ min na Obr. 6 B. Identifikace ostatních minoritních píků je součástí současného výzkumu.

3 Závěr

GPC po derivatizaci umožňuje charakterizaci molekulárně hmotnostní distribuce polyglycidolu. LC-MS lze použít k detailní identifikaci hlavních i vedlejších komponent epoxidových pryskyřic na bázi bisfenolu A.

LITERATURA

1. Dworak A., Slomkowski S., Basinka T. Gosecka M., Walach W., Trzebicka B.: *Polimery* 58, 641–649 (2013).
2. Dworak A., Baran G., Trzebicka B., Walach W.: *Reactive & Functional Polymers* 42, 31–36 (1999).
3. Hans M., Keul H., Moeller M.: *Polymer* 50, 1103–1108 (2009).
4. Fuchslueger U., Rissler K., Stephan H., Grether H. J., Grasserbauer M.: *Journal of Applied Polymer Science* 72, 913–925, 1999.
5. Shiono S., Karino I., Ishimura A., Enomoto J.: *J. of Chromatography* 193, 243–253, 1980.
6. Nováková L., Douša M. a kolektiv: *Moderní HPLC separace v teorii a praxi I.*, Praha (2013).
7. Blau K., Halket J. M.: *Handbook of Derivates for Chromatography 2*, John Wiley & Sons (1993).