

文章编号:1674-2869(2011)05-0005-03

MALDI-TOF 质谱表征芳香环状聚酮低聚物及其组分分布

郭庆中,肖 颖,刘 闯

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:应用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS),以 1,8,9-蒽三酚为基质,无阳离子添加剂,对两种芳香环状聚酮低聚物的结构进行了确认,并研究了环状齐聚物不同聚合度组分的分布规律.实验结果表明,MALDI-TOF 质谱是分析环状聚酮低聚物准确、快速的工具,芳香环状聚酮低聚物组分分布可以用缩聚高分子环化理论(Jacobsen-Stockmayer Theory)进行解释.

关键词:芳香环状低聚物;MALDI-TOF 质谱;环状低聚物的组分分布

中图分类号:O631

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.05.002

0 引 言

芳香环状低聚物的合成是应现代航空、航天、机械等高科技领域对先进复合材料需求而发展起来的研究领域^[1-2],其中环状低聚物的合成与结构表征是关键.在结构表征方面,由于环状低聚物和线形产物的结构单元相同,所以常规的测试手段,如核磁、红外光谱、元素分析等难以直接用来确定其环状结构.基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)是上世纪 80 年代末发展起来的一种先进的软电离技术,它具有质量范围

宽、碎片少的优点,已被成功地应用于芳香环状聚酯、芳香环状聚醚以及芳香环状聚硫醚等芳香环状低聚物的结构表征中^[3-7].本工作采用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱,对合成的两种新型结构的芳香环状聚酮低聚物的结构进行了确认,并研究了低聚物中不同聚合度组分的分布规律.

1 实验部分

1.1 芳香环状低聚物样品的合成

芳香环状聚酮低聚物(**3a,3b**)在假高稀条件下,依据文献^[8]合成路线合成.反应方程式如下所示:

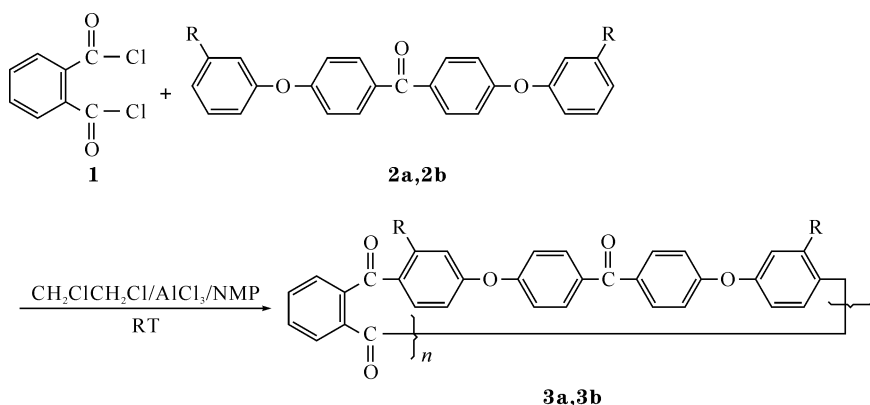


图 1 芳香环状聚酮低聚物的合成路线与结构

Fig. 1 Synthetic route and structures of cyclic (arylene ketone) oligomers

注:a: $\text{R}=\text{H}$; b: $\text{R}=\text{CH}_3$.

1.2 仪器与试剂

所用试剂均为分析纯,市售直接使用.质谱实

验在 BIFLEX 激光解吸电离飞行时间质谱仪 (Bruker 公司)上完成,以 1,8,9-蒽三酚为基质,

收稿日期:2010-12-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20904045);湖北省自然科学基金资助项目(2009CDB355)

作者简介:郭庆中(1977-),男,湖北英山人,副教授,博士.研究方向:功能高分子.

无阳离子添加剂, N₂ 激光源, 激光波长为 337 nm, 离子检测电压为 -4.75 kV, 基质、样品的质量比约为 20 : 1, 以正离子线性方式收集记录谱图。

2 结果与讨论

图 2 为环状低聚物 3a 的质谱图, 谱图清晰, 信噪比高, 碎片较少。从图中可以观测到 5 组峰, 主峰位于 m/z : 999.3, 1489.3, 1985.5, 2481.5, 2977.5, 分别对应于聚合度为 2 - 6 的环状齐聚物与质子的加合峰 $[M_n + H]^+$ 。激光质谱分析数据见表 1, 产物的分子量测定值与理论值相吻合, 表明合成的产物为环状齐聚物, 且产物环状低聚物中主要为环状二聚体和三聚体。

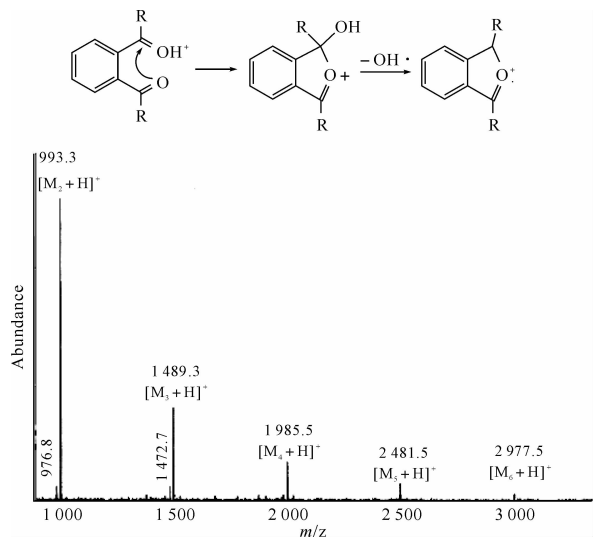


图 2 环状齐聚物 3a 的 MALDI - TOF MS 谱图
Fig.2 MALDI - TOF MS of cyclic (arylene ketone) oligomers 3a

注: 1,8,9-蒽三酚为基质。

图 3 为环状低聚物 3b 的质谱图, 质谱分析数据见表 1, 证实了合成的产物为环状齐聚物。在图 3 中, 可以观测到 5 组峰, 其中每组峰由两个峰组成。十个峰可以分为两组, 一组峰的谱峰位于 m/z : 1049.3, 1573.2, 2097.3, 2623.3, 3149.3; 另一组峰的谱峰位于 m/z : 1033.3, 1557.2, 2081.3, 2607.4, 3133.3。可知, 每组内两相邻的谱峰的差值为 534, 正好为环状齐聚物 3b 的结构单元的质量数。前一组峰对应于环状齐聚物与质子的加合峰 $[M_n + H]^+$, 后一组峰对应于环状齐聚物与质子的加合峰, 在电场的作用下, 失去氢氧自由基而形成苯并异呋喃结构^[2], 该组峰的形成机理为:

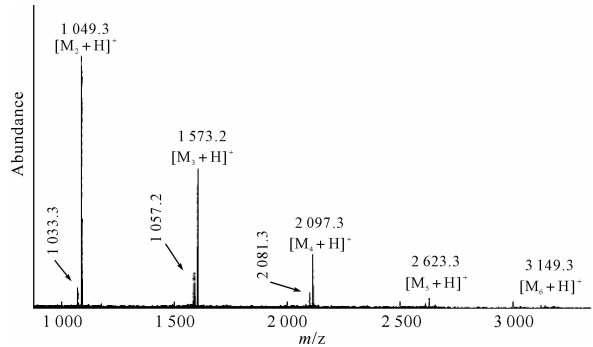


图 3 环状齐聚物 3b 的 MALDI - TOF MS 谱图
Fig.3 MALDI - TOF MS of cyclic (arylene ketone) oligomers 3b

注: 1,8,9-蒽三酚为基质。

表 1 芳香环状聚酮齐聚物的激光质谱分析结果
Table 1 MALDI - TOF - MS analysis results for cyclic (arylene ketone) oligomers

环状齐聚物	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	
3a	测量值	993.3	1 489.3	1 985.5	2 481.5	2 977.5
	理论值	994.0	1 490.5	1 987.0	2 483.6	2 979.1
	相对强度	100	42	22	13	6
3b	测量值	1 049.3	1 573.2	2 097.3	2 623.3	3 149.3
	理论值	1 050.1	1 574.7	2 099.2	2 623.9	3 147.4
	相对强度	100	61	28	14	6

根据缩聚高分子环化理论 (Jacoson - Stockmayer Theory)^[1], 当环张力很小时, 环状低聚物的分布遵循公式 $C_n = Bn^{-\gamma}\chi^n$, 式中 C_n 代表聚合度为 n 的环状低聚物的浓度, B 是一个与反应物和溶剂有关的常数, χ 代表已反应的末端基所占比率, 当反应程度很大时, χ 接近于 1。以 $\ln C_n$ 对 $\ln n$ 作图, 将得到一条直线, 斜率为 $-\gamma$, γ 可以反映产物的分布情况, γ 值越大, 说明越有利于生成小环化合物。

通过对环状齐聚物 3a 和 3b 的谱峰的分布及强度进行分析, 可以得到聚合度为 n 的组分在产物中的质量百分数 W , 根据如下公式: $C_n = m \cdot W\% / Mr \cdot n \cdot V$, 其中, m 为生成环状产物的总质量, Mr 为重复单元的摩尔质量, V 为反应体系溶剂的体积, 就可以求出各组分的浓度 C_n , 以此对环状齐聚物 3a 和 3b 的分析结果列于表 2。以 $\ln C_n$ 对 $\ln n$ 作图, 在误差范围内, 得到很好的线性关系 (图 4), 在误差范围内 J - S 理论相符, 所得的 γ 值分别为 2.78 和 2.63。 γ 值大于 J - S 理论的预测值 2.5, 这是由于成环反应在“假高稀”条件下进行, 反应体系中单体的浓度极低 ($< 10^{-4}$ mol/L), 这样将以牺牲大环化合物的产率为代价来提高小环化合物的产率。

表 2 芳香环状聚酮低聚物组分的含量与浓度
Table 2 The content data of cyclic
(arylene ketone) oligomers

n	芳香环状聚酮低聚物			
	3a		3b	
	W(%) ^a	10 ⁴ Cn ^b	W(%) ^a	10 ⁴ Cn ^b
2	52.63	53.05	46.51	43.52
3	22.10	14.85	28.37	18.04
4	11.58	5.83	13.02	6.21
5	6.84	2.75	6.51	2.49
6	3.16	1.07	2.79	0.89

注:a. 环状齐聚物中各组分的质量分数; b. 单位: mol · L⁻¹.

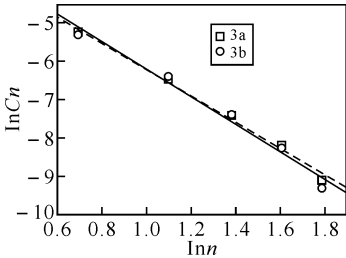


图 4 芳香环状聚酮低聚物的 lnC_n 对 lnn 的曲线
Fig. 4 Plot of lnC_n against lnn of cyclic
(arylene ketone) oligomers

综上所述,采用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱,以 1,8,9-蒽三酚为基质,对两种芳香环状聚酮低聚物的结构进行了确认,实验结果表明,MALDI-TOF 质谱是分析环状聚酮低聚物准确、快速的工具,且芳香环状聚酮低聚物组分分布可以用缩聚高分子环化理论(Jacson - Stockmayer Theory)进行解释.

参考文献:

[1] Brunelle D J, Boden E P, Shannon T G. Remarkably selective formation of macrocyclic aromatic carbonates -

versatile new intermediates for the synthesis of aromatic polycarbonates [J]. J Am Chem Soc, 1990, 112(6): 2399 - 2402.

[2] Wang Y F, Chan K P, Hay A S. Novel aromatic macrocyclic oligomers: Intermediates for the preparation of high - performance polymers [J]. Reactive & Functional Polymers, 1996, 30: 205 - 227.

[3] Jiang H Y, Chen T L, Xu J P. Efficient synthesis and facile polymerization of some cyclic bisphenol o - phthalates [J]. Macromolecular Rapid Communications, 1997, 18(5): 401 - 409.

[4] Zolotukhin M G, Colquhoun H M, Sestiaa L G, et al. Formation of crystalline macrocyclic phases during electrophilic precipitation - polycondensation synthesis of poly (arylene ether ketone) s [J]. Polymer, 2004, 45: 783 - 790.

[5] Wang Y F, Hay A S. A facile synthesis and the polymerization of macrocyclic 1, 4 - phenylene sulfide (PPs) oligomers [J]. Macromolecules, 1996,29(14): 5050 - 5053.

[6] Xie D H, Gibson H W. A 40 - membered cyclic arylene ether sulfone from bisphenol - A: improved synthesis and properties [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1996, 197(7): 2133 - 2148.

[7] Liang Z A, Chen K, Meng Y Z, et al. Synthesis and ring - opening polymerization of macrocyclic aromatic sulfide oligomers [J]. Polymer International, 2004, 53(11): 1845 - 1850.

[8] Guo Q Z, Wang H H, Wu J Y, et al. Synthesis and ring - opening polymerization of macrocyclic aryl ketone oligomers [J]. Polym Adv Technol, 2010, 21: 290 - 295.

Characterization of cyclic(arylene ketone) oligomers by Matrix – assisted Laser Desorption Ionization Time-of-flight Mass Spectrometry

GUO Qing - zhong , XIAO Ying , LIU Chuang

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The structure and the distribution of two kinds of cyclic(arylene ketone) oligomers were successfully characterized by matrix - assisted laser desorption ionization time - of - flight mass spectrometry (MALDI TOF MS) technique. The results indicated that MALDI-TOF MS was a rapid and accurate means to analyze cyclic (arylene ketone) oligomers and the distribution of cyclic(arylene ketone) oligomers could be accorded with Jacoson - Stockmayer theory well.

Key words: cyclic(arylene ketone) oligomers; MALDI - TOF MS; distribution of cyclic arylene oligomers

本文编辑:张瑞