

Zur Charakterisierung von Si-Polymeren durch flüssigchromatographische Verfahren in Kopplung mit MALDI-TOF-MS

Ralph-Peter Krüger^{1,*}, Helmut Much¹, Günter Schulz¹
und Eckhard Rikowski²

¹ Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), D-12205 Berlin, Germany

² GKSS-Forschungszentrum, Institut für Chemie, D-21502 Geesthacht, Germany

Zusammenfassung. Die Kopplung der drei flüssigchromatographischen Modi mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie ist zur Bestimmung der molekularen, funktionalen und chemischen Verteilungen von Si-Polymeren geeignet. Silsesquioxane und Siloxane dienen als Beispiele für diese Art der Strukturerkennung. Die substanzspezifische Konstruktion einer SEC-Eichkurve mit Hilfe der MALDI-MS wird gezeigt.

Characterization of Si Polymers by Liquid Chromatographic Methods in Coupling with MALDI-TOF-MS

Summary. The coupling of the three liquid chromatographic modes with MALDI-TOF mass spectrometry is suitable for the determination of the molecular, functional, and chemical heterogeneities of Si polymers. Silsesquioxanes and siloxanes serve as examples for this method of structure identification. The substance specific construction of the SEC calibration curve by means of MALDI-MS is shown.

Keywords. Si polymer characterization; LC/MALDI-TOF-MS.

Einleitung

Si-Polymere gewinnen bei vielfältigen Anwendungen stark an Bedeutung. Für die umfassende Charakterisierung derartiger Produkte sind moderne Methoden, die Monomere, Oligomere und Polymere zuverlässig erfassen, notwendig. Dazu werden Methodenkopplungen der MALDI-TOF-MS (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight Mass Spectrometry) mit verschiedenen Modi der Flüssigchromatographie angewendet. Ziel der Untersuchungen ist die Charakterisierung der Produkte hinsichtlich der Molmassemittelwerte und -verteilung, der Funktionalitätsverteilung, der chemischen Heterogenität und der Polymerarchitektur (Ketten, Verzweigungen, Cyclen, Dendriten u.s.w.), um Beiträge zur Aufklärung des Polymerbildungsprozesses, zur kinetischen

* Corresponding author

Charakterisierung und Modellierung, zur Korrelation der Struktur mit den Werkstoffeigenschaften sowie zum Abbauverhalten zu erbringen.

Klassische Methoden zur Bestimmung der Molmasse von Oligomeren und Polymeren liefern nur Mittelwerte; Nebenbestandteile werden dabei unzureichend charakterisiert. Molmasseverteilungen werden mit flüssigchromatographischen Arbeitsweisen bestimmt, die Identifizierung der getrennten Spezies geschieht erfolgreich mit spektroskopischen Methoden, unter denen die MALDI-MS eine besondere Rolle einnimmt. Zur Anwendung kommen die drei Modi der Flüssigchromatographie (SEC: Size Exclusion Chromatography, LAC: Liquid Adsorption Chromatography, LACCC: LAC at Critical Conditions). Für die Charakterisierung der chemischen Heterogenität von Polymeren (z.B. verschiedene Endgruppen) ist die LACCC die Methode der Wahl. In früheren Untersuchungen wurden die kritischen Bedingungen jeweils durch Messung der Abhängigkeit des Elutionsvolumens von der Molmasse in unterschiedlichen gemischten Phasen ermittelt: Übereinstimmung der Elutionsvolumina unabhängig von der Molmasse charakterisieren den kritische Punkt. Zur Bestimmung wurden mindestens 4 Modellpolymere mit unterschiedlicher Molmasse untersucht. Durch die Darstellung des Retentionsfaktors $k' = t - t_0 / t_0$ (t : Retentionszeit der Probe, t_0 : Retentionszeit des ausgeschlossenen Volumens (exclusion limit)) in Abhängigkeit vom Volumenbruch der gemischten mobilen Phase ist es aber möglich, auch schon aus 2 Proben mit unterschiedlicher Molmasse den kritischen Punkt aus den Schnittpunkten der gemessenen Funktionen zu erhalten [1]. Die Identifizierung der getrennten Spezies erfolgt über MALDI-MS, die als hochempfindliches und schnelles Analysenverfahren neben absoluten Molmassewerten Informationen über Oligomerenverteilung, Molmassemittelwerte, Monomereinheiten, Kettendefekte und Endgruppen liefert [2–9]. Die MALDI-MS eröffnet aber auch neue Möglichkeiten der substanzspezifischen Eichung der SEC, wenn keine strukturell gleichen Eichstandards zur Verfügung stehen. Aus dem chromatographischen Lauf werden hierzu einzelne engverteilte Fraktionen entnommen und über MALDI eine Zuordnung der Molmasse zum Elutionsvolumen vorgenommen. Zur MALDI-TOF-MS an Si-Polymeren sind erst wenige Arbeiten veröffentlicht; stellvertretend sei auf Untersuchungen an Polydimethylsiloxanen, Polymethylphenylsilanen und Carbosilandendrimeren hingewiesen [10–15].

Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden sollen Beispiele für die Charakterisierung von Si-Polymeren durch Anwendung der drei flüssigchromatographischen Modi in Kopplung mit MALDI-TOF-MS oder dieser spektroskopischen Methode alleine wiedergegeben werden.

MALDI-MS ohne Kopplung

Abbildung 1 zeigt das MALDI-Massenspektrum eines gemischt substituierten T_8 -Silsesquioxangemisches. Ein Dendrimer auf T_8 -Basis mit 24 Endgruppen wurde durch Hydrosilylierung von Allyl_8T_8 mit Trichlorsilan und nachfolgender Reaktion mit Allylmagnesiumbromid hergestellt. Auf diese Weise sollte ein G1-Dendrimer mit 24 Allylendgruppen synthetisiert werden. Im Spektrum ist auf

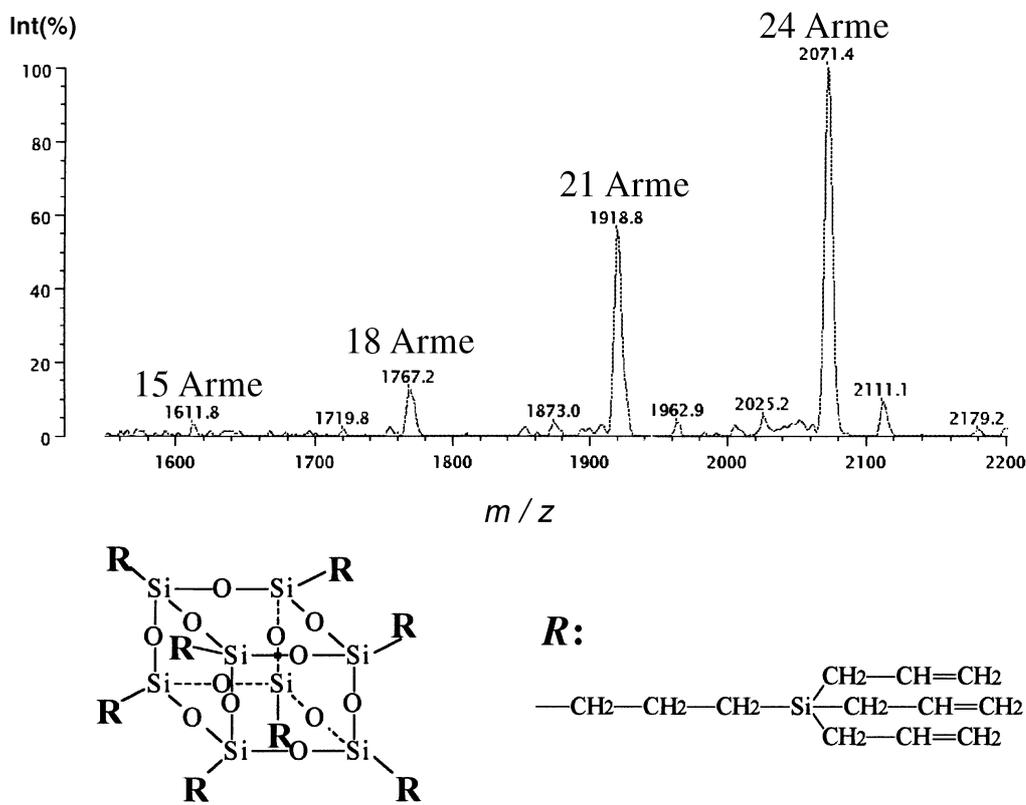
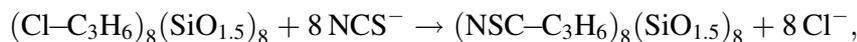


Abb. 1. MALDI-TOF-Massenspektrum eines Silsesquioxans angegebener Struktur (Lösungsmittel: *THF*, Matrix: 3- β -Indolacrylsäure/Silbertrifluoracetat, Ag-Addukte)

Grund der exakten Massebestimmung der am Würfel wirklich vorhandene Substitutionsgrad angezeigt.

Ein Beweis für die Selektivität der MALDI-MS ist im folgenden dargestellt. Silsesquioxane oder deren Gemische können u.a. durch Modifizierung eines vorhandenen Silsesquioxans hergestellt werden. Als Beispiel wird hier die nucleophile Substitution des Cl im $(\text{Cl}-\text{C}_3\text{H}_6)_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ durch NCS-Gruppen gezeigt [16]. Durch mehrfaches Ausführen dieser Substitutionsreaktion ist die Darstellung von $(\text{NCS}-\text{C}_3\text{H}_6)_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ aus $(\text{Cl}-\text{C}_3\text{H}_6)_8(\text{SiO}_{1.5})_8$ möglich. Bei der in dieser Weise durchgeführten Synthese eines Octasilsesquioxans konnte das Vorhandensein vieler Substitutionszustände nachgewiesen werden. Es erfolgte hier nicht nur die vollständige Umsetzung



sondern es entstand parallel ein Produktgemisch $(\text{NCS}-\text{C}_3\text{H}_6)_x(\text{Cl}-\text{C}_3\text{H}_6)_y(\text{SiO}_{1.5})_8$ bzw. $\text{A}_x\text{B}_y\text{T}_8$ mit $x+y=8$ (Abb. 2).

Die Produkte liegen als Na-Addukte vor (Lösungsmittel: *THF*, Matrix: 2,4,6-Trihydroxyacetophenon).

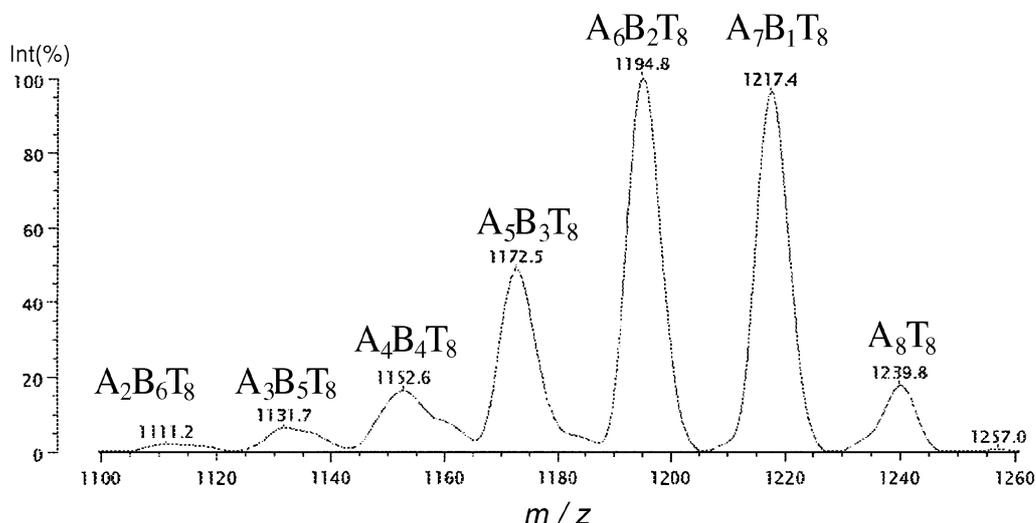


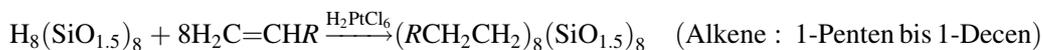
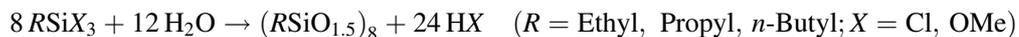
Abb. 2. MALDI-Nachweis verschiedener Substitutionszustände eines Silsesquioxans

Kopplung LACCC/MALDI-TOF-MS

Abbildung 3 zeigt das Chromatogramm eines Polydimethylsiloxans 1000 unter kritischen Bedingungen (mobile Phase 27.0% (v/v) Toluol und 73.0% (v/v) Isooctan). Aus den während des chromatographischen Laufs entnommenen kleinen Eluatmengen im jeweiligen Peakmaximum konnte mit der MALDI-TOF-MS die Identifizierung als cyclische ($RM=0$ Da) und lineare, OH-terminierte ($RM=18$ Da) Spezies vorgenommen werden (RM : Restmasse). Die Monomereinheit (ME) von 74 Da entspricht der angegebenen Grundstruktur. Im Peak 2 ist eine Unterverteilung zu erkennen, es handelt sich um noch vorhandene kleine Gehalte an Cyclen.

Kopplung SEC/MALDI

Octaalkylsilsesquioxane (Ethyl₈(SiO_{1.5})₈ bis Butyl₈(SiO_{1.5})₈) werden durch HCl-katalysierte Hydrolyse von Alkyltrichlor- bzw. Alkylmethoxysilanen in Methanol [17–19] oder durch vollständige Hydrosilylierung von Octahydridosilsesquioxanen [20, 21] mit den entsprechenden Alkenen dargestellt (Pentyl₈(SiO_{1.5})₈ bis Decyl₈(SiO_{1.5})₈):



Für das Octasilsesquioxan $R_8(SiO_{1.5})_8$ mit verschieden langen Alkylarmen wurde mittels MALDI-MS die genau für diese Substanzklasse geltende SEC-Eichkurve erstellt. Die Chromatogramme im SEC-Modus sind in Abb. 4 oben dargestellt. Beachtenswert ist, daß überraschenderweise neben den erwarteten Substanzen ein

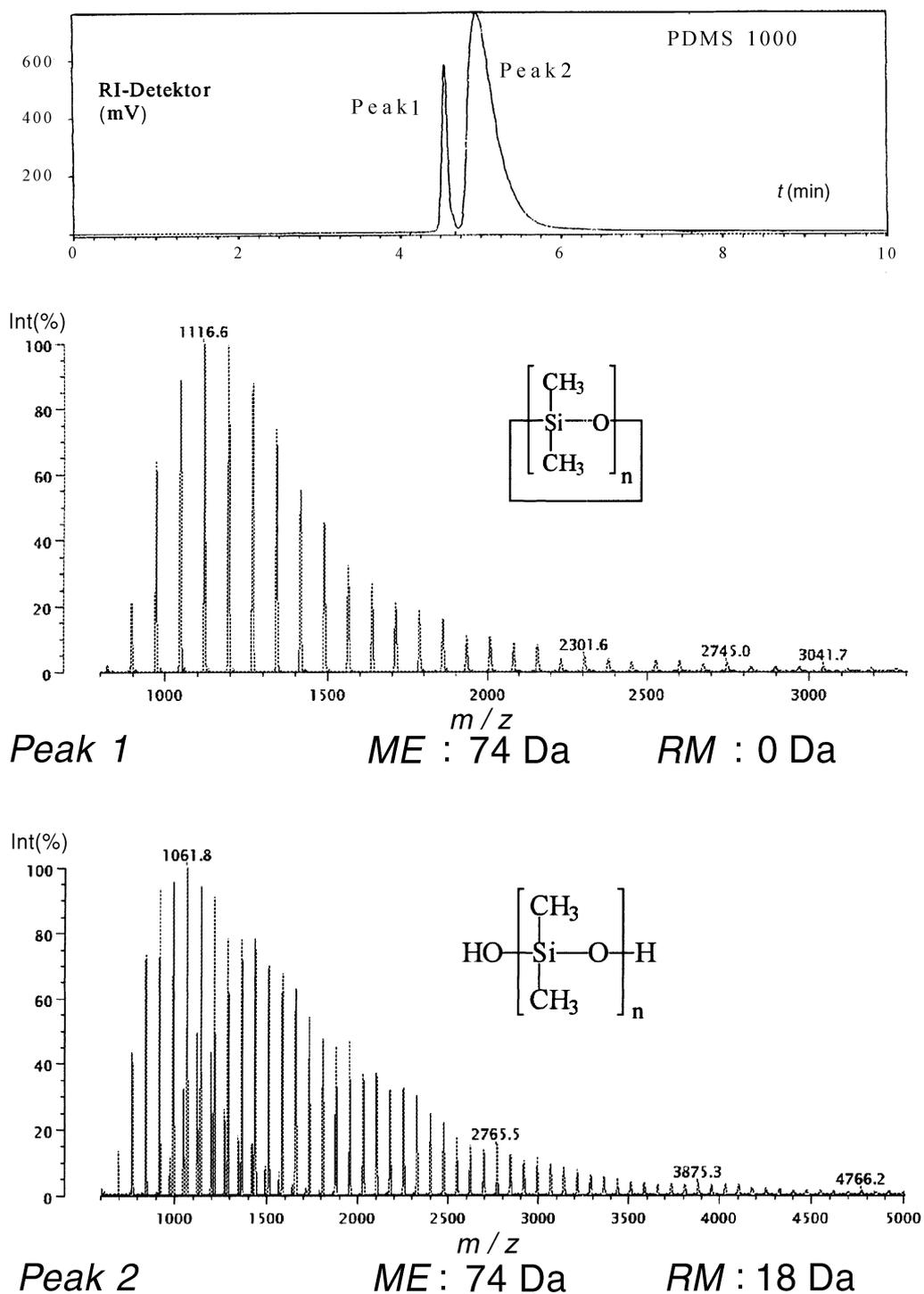
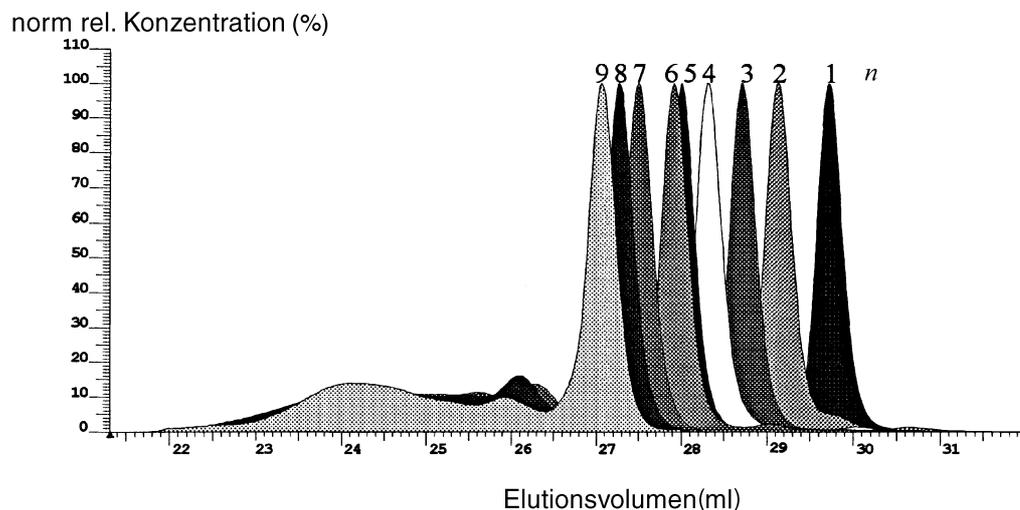


Abb. 3. Chromatogramm eines Polydimethylsiloxans unter kritischen Bedingungen und MALDI-Massenspektren der LACCC-Fractionen (Lösungsmittel: *THF*, Matrix: 2,4,6-Trihydroxyacetophenon, Dotierung mit LiCl)



R (siehe Darstellung in Abb. 1) = $-(\text{CH}_2)_n \text{CH}_3$ mit $n = 1$ bis 9

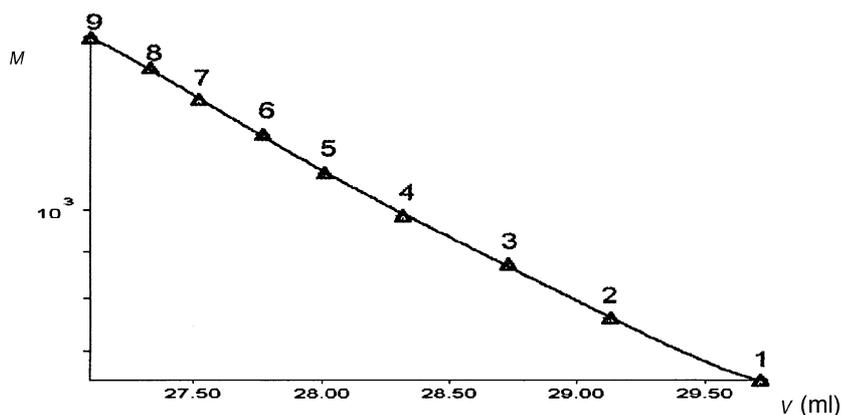


Abb. 4. Chromatogramme im SEC-Modus von neun verschiedenen substituierten Octasilsesquioxanen (oben) und die mittels MALDI-TOF-MS erstellte substanzspezifische SEC-Eichkurve ($n = 1$ bis 9)

großer Anteil höhermolekularer Verbindungen enthalten ist. Die gefundene SEC-Eichkurve ist unten eingetragen.

Gemische höherer Silsesquioxane konnten durch basenkatalysierte Käfigumlagerung von Octasilsesquioxanen synthetisiert werden [22].

Die MALDI-Untersuchung eines mittels Gerüstumlagerung hergestellten Gemisches aus T_8 - und T_{10} -Silsesquioxan (Octylarme) ergab, daß neben den erwarteten auch der T_{12} -Polyeder enthalten war (Abb. 5 oben). Diese Mischung wurde in der SEC getrennt (Abb. 5 unten); die Fraktionen wurden mit Hilfe der MALDI-MS untersucht.

Erwartungsgemäß zeigten sich in Fraktion 5 (Hauptfraktion) die niedermolekularsten Silsesquioxane (T_8 und T_{10}). Fraktion 4 enthielt die drei schon mittels

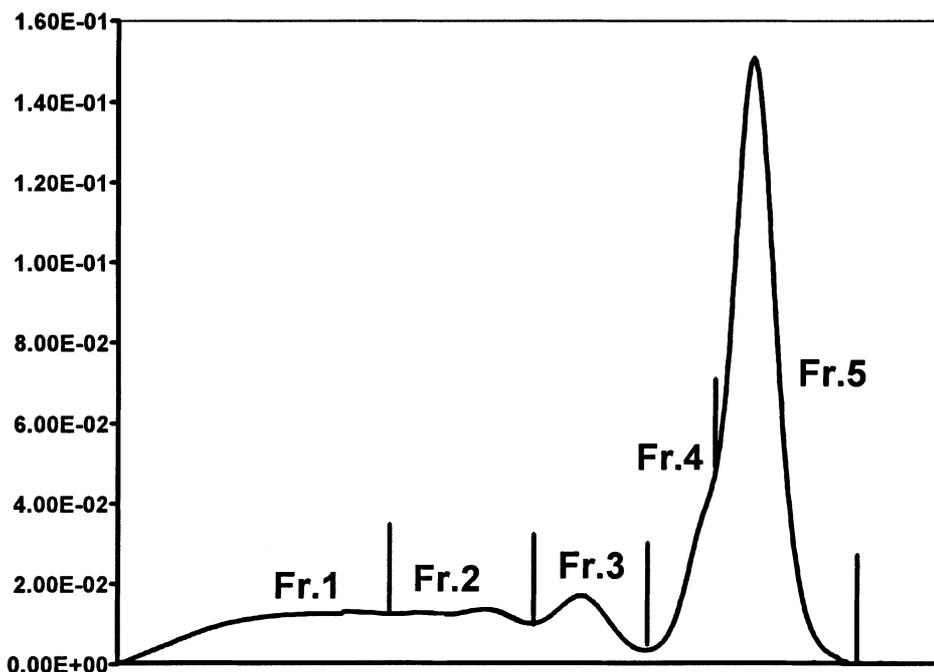
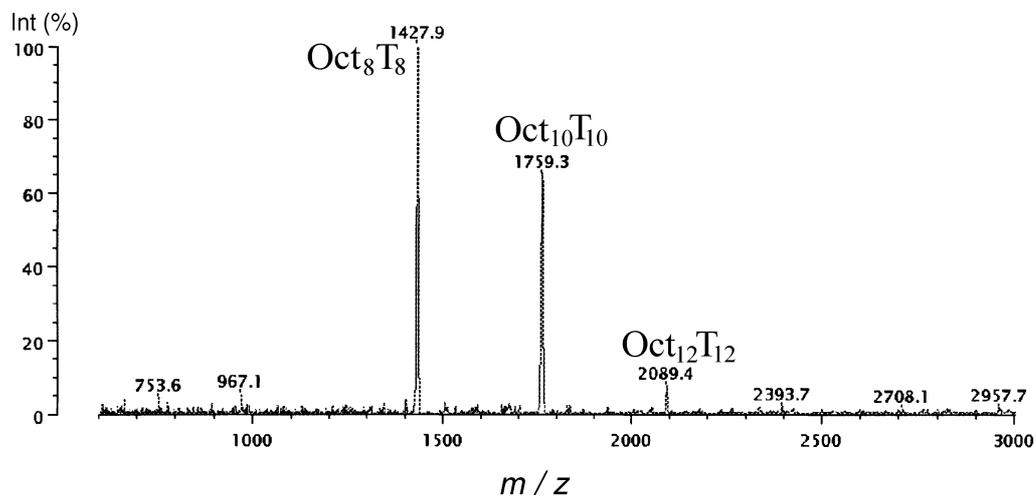


Abb. 5. MALDI-TOF-Massenspektrum eines Oct_8T_8 - und $\text{Oct}_{10}\text{T}_{10}$ -Silsesquioxangemisches (oben, Na-Addukte) und dessen SEC-Fraktionierung

MALDI-MS ohne SEC-Trennung nachgewiesenen Polyedergrößen. In den höhermolekularen Fraktionen konnten überraschend mit MALDI-MS deutlich größere Silsesquioxane nachgewiesen werden (bis $\geq \text{T}_{36}$, siehe Abb. 6).

Diese Methodenkopplung erlaubt es, auch SEC-Eichkurven von hyperverzweigten Si-Polymeren zu erstellen.

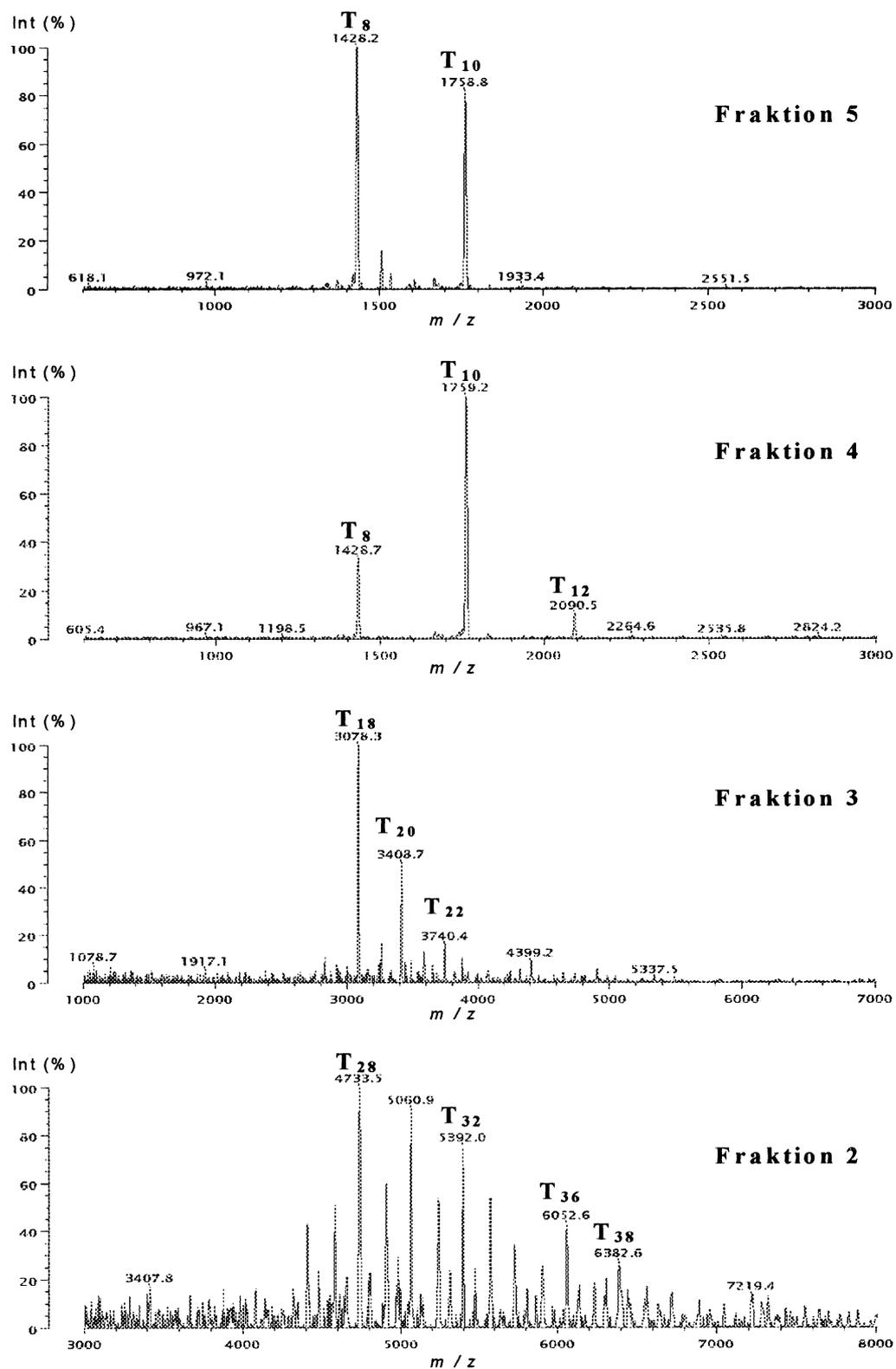


Abb. 6. MALDI-Spektren der SEC-Fractionen aus Abb. 5

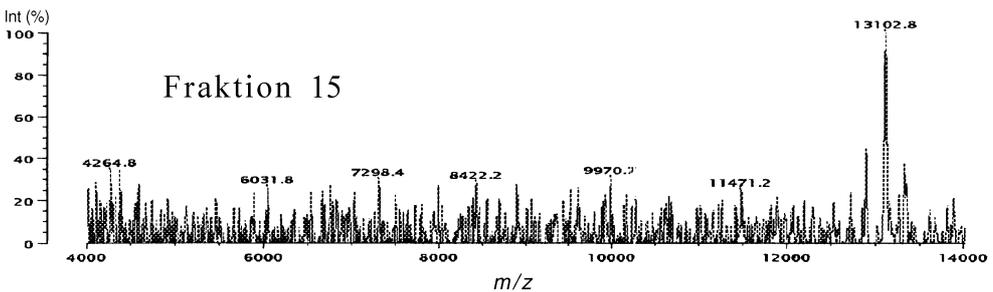
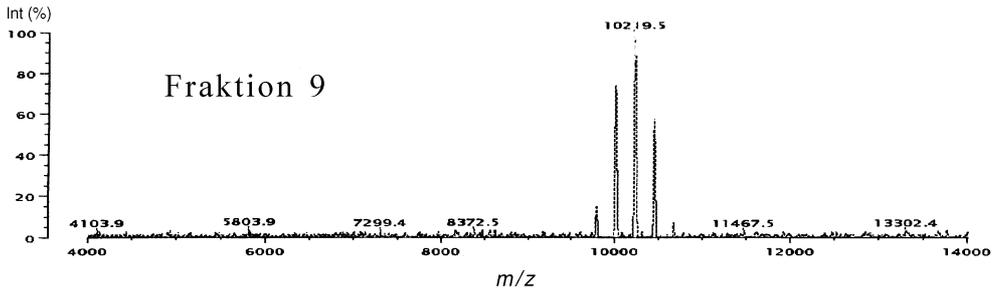
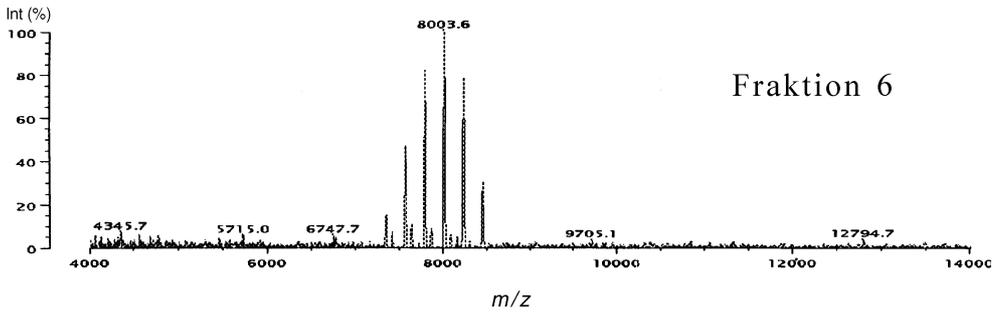
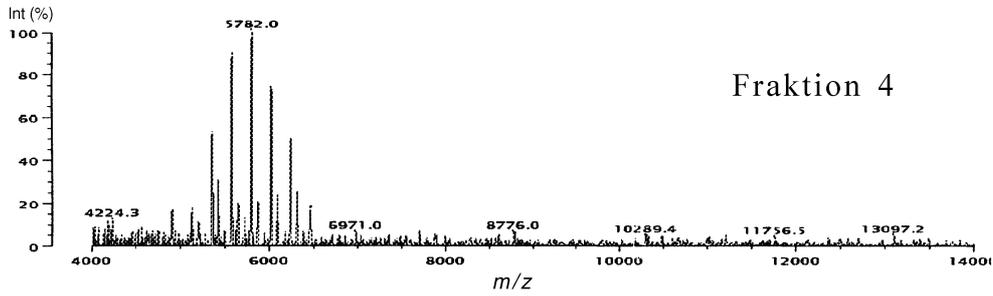
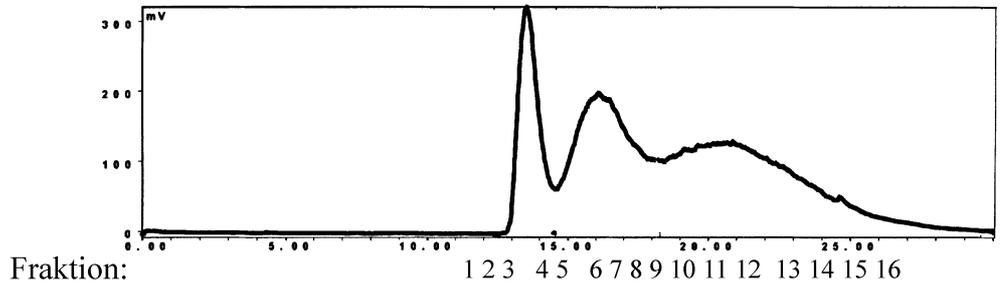


Abb. 7. Chromatogramm eines PDMS-Standard-Gemisches nahe dem kritischen Punkt und MALDI-Spektren ausgewählter LAC-Fractionen

Kopplung LAC/MALDI

Unsere früheren Untersuchungen an siliciumorganischen Polymeren haben gezeigt, daß im Adsorptionsmodus in Gemischen nahe den kritischen Bedingungen bzw. im LAC-Modus eine Auftrennung in isokratischer Elution bis hin zu hohen Molmassen möglich ist. Abbildung 7 zeigt oben das LAC-Chromatogramm einer Mischung aus drei verschiedenen Polydimethylsiloxan-Standards (mobile Phase: 45.0% (v/v) THF und 55.0% (v/v) Methanol). An der Zeitachse ist die Zuordnung der Fraktionen angegeben, die off-line mit der sehr empfindlichen MALDI-TOF-Massenspektrometrie gemessen wurden. Beispielhaft sind nachfolgend vier MALDI-Spektren von an unterschiedlichen Stellen des Chromatogramms entnommenen Fraktionen zu sehen.

Die engere Verteilung mit steigender Molmasse im LAC-Modus ist deutlich erkennbar; die Selektivität nimmt im Gegensatz zum SEC-Mechanismus merklich zu (siehe Abb. 8). Dies resultiert aus den verschiedenen Anstiegen der SEC- und LAC-Eichkurven im höhermolekularen Bereich und erklärt, daß im LAC-Modus die höheren Molmassen mit verbesserter Auflösung bestimmt werden können ($\Delta V_1 < \Delta V_2$).

Die Leistungsfähigkeit der LAC sei noch an einem weiteren Silsesquioxanbeispiel gezeigt. Abbildung 9 (links) zeigt die Chromatogramme (SEC-Modus)

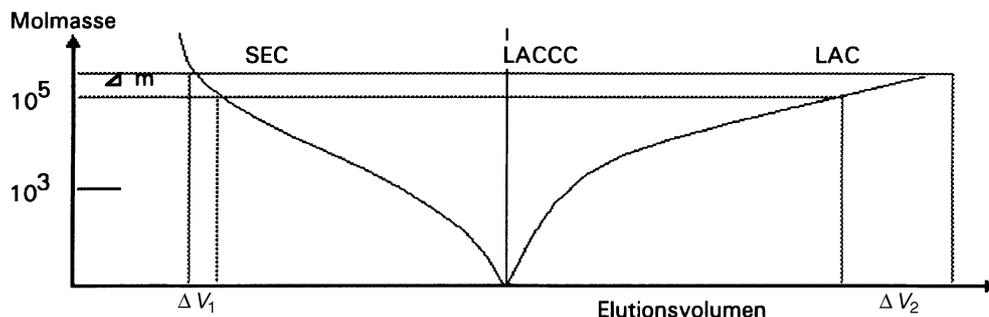


Abb. 8. Schematische Darstellung des Elutionsverhaltens von Polymeren in den drei LC-Modi

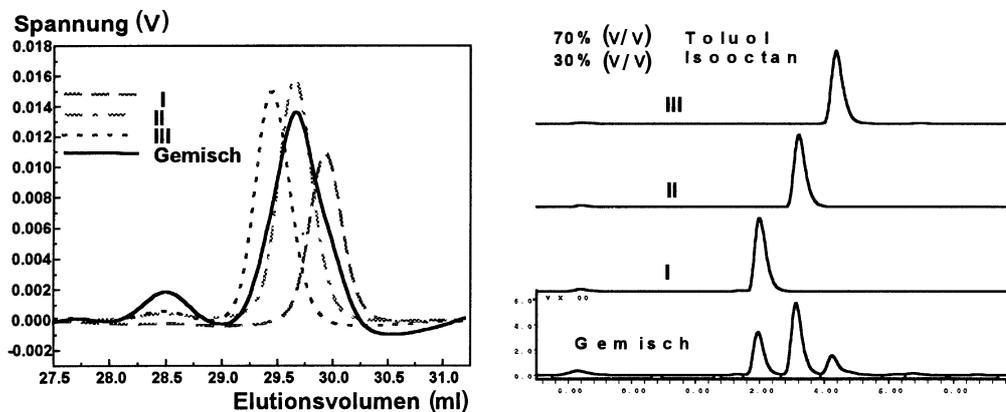


Abb. 9. SEC-(links) und LAC-Chromatogramme eines Silsesquioxangemisches und der Einzelkomponenten

des T₈-, T₁₀- und T₁₂-Polyeders (**I** bis **III**, Chlorpropylarme) sowie des Gemisches, in welchem keine Auftrennung der einzelnen Spezies mehr erfolgt. Die LAC ist im Gegensatz dazu in der Lage, im gleichen Gemisch die Einzelkomponenten anzuzeigen (Abb. 9, rechts). Der Vergleich der Einzelchromatogramme in beiden Abbildungen läßt erwartungsgemäß die unterschiedliche Elutionsreihenfolge erkennen.

Experimentelles

Die MALDI-TOF-MS-Messungen wurden an einem Kratos Kompact MALDI III-Instrument (Shimadzu) unter Verwendung eines Stickstofflasers ($\lambda = 337$ nm) durchgeführt (Polarität positiv, Beschleunigungsspannung 20 kV, Reflektron-Modus). 0.5 μ l der Probenlösung (1 mg/ml) und 0.5 μ l der Matrixlösung (25 mg/ml) wurden auf einem Deckgläschen gemischt und dann auf den Probenträger aufgebracht. In einigen angegebenen Fällen wurde dotiert. Vor der Messung wurde das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch abgedampft.

Die SEC-Messungen erfolgten an einem Flüssigchromatographen 1090 (Hewlett Packard) mit einem RI-Detektor Optilab DSP (Wyatt Technology). Als stationäre Phase diente ein Styrol-Divinylbenzol-Gel, als mobile Phase Toluol (Fluß 1 ml/min, injizierte Menge 100 μ l, drei 5 μ m-SDV-Säulen (PSS Mainz, je 300 \times 8 mm, 10⁵, 1000 und 100 Å)).

Die LACCC-Messungen wurden mit einem Marathon Probengeber (Jasco), einer Pumpe 880-PU (Jasco) und einem RI-Detektor Typ 7511 (ERC) durchgeführt (Macherey-Nagel-Säule Nucleosil 100 Å, 5 μ m, 200 \times 4 mm, Fluß: 0.5 ml/min).

Die LAC-Messungen erfolgten mit der genannten Gerätekombination (Detektor: ELSD Sedex 45 (ERC), Säulen: Nucleosil 300 Å, C-18 und Nucleosil 1000 Å, C-18).

Dank

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Arbeiten sowie Dr. *Frey* (Freiburg), Prof. *Marsmann* (Paderborn), Prof. *Schnabel* und Herrn *Just* (beide Berlin), die an den Arbeiten der hier gezeigten Beispiele beteiligt waren, für die Zusammenarbeit sowie *CI Laging* und *CI Wittke* (beide Berlin) für experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- [1] Krüger R-P, Much H, Schulz G (1995) InCom Düsseldorf 20.–24. 3. 1995
- [2] Hillenkamp F, Karas M, Beavis RC, Chait BT (1991) Anal Chem **63**: 1193 A
- [3] Karas M, Bahr U, Deppe A, Stahl B, Hillenkamp F (1992) Makromol Chem, Macromol Symp **61**: 397
- [4] Krüger R-P (1995) GIT Fachz Lab **39**: 189
- [5] Krüger R-P, Much H, Schulz G (1996) Int J Polymer Analysis & Characterization **2**: 221
- [6] Krüger R-P, Much H, Schulz G (1996) GIT Fachz Lab **40**: 398
- [7] Trathnigg B, Maier B, Schulz G, Krüger R-P, Just U (1996) Macromol Symp **110**: 231
- [8] Krüger R-P, Much H, Schulz G, Wachsen O (1996) Macromol Symp **110**: 155
- [9] Wachsen O, Reichert KH, Krüger R-P, Much H, Schulz G (1997) Polymer Degradation and Stability **55**: 225
- [10] Montaudo G, Montaudo MS, Puglisi C, Samperi F, Sepulchre M (1996) Macromol Chem Phys **197**: 2615
- [11] Wu Z, Biemann K (1997) Int J Mass Spectrom Ion Proc **165/166**: 349
- [12] Lorenz K, Mülhaupt R, Frey H, Rapp U, Mayer-Posner FJ (1995) Macromol **28**: 6657

- [13] Sheiko SS, Eckert G, Ignat'eva G, Muzafarov AM, Spickermann J, Räder HJ, Möller M (1996) *Macromol Rapid Commun* **17**: 283
- [14] Tang X, Dreifuss PA, Vertes A (1995) *Rapid Commun Mass Spectrom* **9**: 1141
- [15] Williams JB, Gusev I, Hercules DM (1996) *Macromol* **29**: 8144
- [16] Dittmar U, Hendan BJ, Flörke U, Marsmann HC (1995) *J Organomet Chem* **489**: 185
- [17] Olsson K (1958) *Ark Kemi* **13**: 367
- [18] Olsson K, Grönwall C (1961) *Ark Kemi* **17**: 529
- [19] Olsson K, Axen C (1964) *Ark Kemi* **22**: 237
- [20] Herren D, Bürgy H, Calzaferri G (1991) *Helv Chem Acta* **74**: 24
- [21] Calzaferri G, Herren D, Imhof R (1991) *Helv Chim Acta* **74**: 1278
- [22] Rikowski E, Marsmann HC (1997) *Polyhedron* **16**: 3357

Received June 12, 1998. Accepted (revised) September 24, 1998