采用反应热裂解 GC/MS 分析聚乳酸中的成核剂苯基膦酸锌 (PPA-Zn)

[背景] 聚乳酸（PLA）是一种可生物降解的塑料，可由生物质合成，具有易于加工和良好的生物相容性等特点。为了合成具有耐热性和抗冲击性的PLA，需要对PLA进行结晶化，为此通常使用晶体成核剂，例如苯基膦酸锌（PPA-Zn）。人们对PPA-Zn的定量分析很感兴趣，其目的在于评估添加的成核剂用量是否合适，以及评估PPA-Zn中所含锌的环境影响。另一方面，PPA-Zn中极性很强的膦酸配体不适用于GC/MS分析，但已知含有此类极性基团的化合物可以通过GC/MS与反应热裂解GC/MS联用进行分析，该反应热裂解GC/MS涉及使用氢氧化四甲基铵（TMAH）进行水解和甲基化。因此，本文利用该方法开发了一种定量分析PLA中PPA-Zn的方法。

[方法] 测定使用多功能热裂解器直接连接GC进样口的热裂解（Py-）GC/MS系统，样品制备方法为将PPA-Zn添加到PLA中。首先，为了研究样品的热性能，测定释放气体（EGA）-MS（Fig. 1）。二甲基苯基膦酸酯（DMPP）是由PPA-Zn的反应热裂解生成的（Fig. 2）。因此，将10 µL TMAH甲醇溶液（25 wt%）加入到0.1 mg样品中，用于Py-GC/MS测定（一段法）。接下来，从Fig. 1的结果可以看出，PLA在400 °C以下发生热裂解，而PPA-Zn在500 °C以下未发生热裂解。因此，决定先对PLA进行热裂解以降低背景，然后再对PPA-Zn进行反应热裂解（两段法）。在两段法中，样品以20 °C/min的速率从200 °C加热至400 °C，然后取出盛有残渣的烧杯，加入3 µL TMAH溶液，最后进行热裂解GC/MS测定。

[结果]Fig. 2 显示采用一段法反应热裂解时 PLA（含 PPA-Zn）的热解图。在一段法中，观察到 PLA 的热解产物（乙酸甲酯等），并在保留时间约为 10.6 分处检测到 DMPP 的尖锐峰。使用该峰通过标准加入法对 PPA-Zn 进行定量，定量结果的重现性为 RSD 7.8 %。Fig. 3 显示采用两段法反应热裂解时 PLA（含 PPA-Zn）的热解图。由于 PLA 在加热过程中分解，整个热解图的背景信号降低，DMPP 成为主峰。使用该峰通过标准加入法进行定量，得到RSD 4.1 %的良好重现性结果。

这些结果表明，两段法能够提高定量准确度并减少反应试剂的用量。此外，反应试剂用量的减少也有助于减少设备污染。

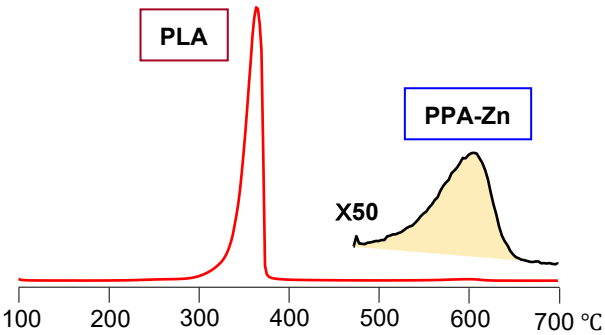

Fig. 1 含PPA-Zn的PLA的EGA曲线

热解炉温度: 100 – 700 °C, GC柱箱温度: 300 °C, EGA管: UA-DTM-2.5N, 载气流量He, : 1 mL/min (He), Sample amount :0.1 mg

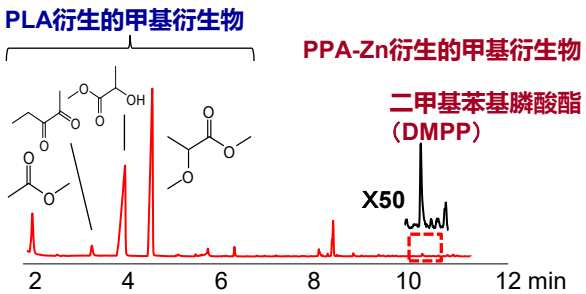

Fig. 2 含PPA-Zn的PLA的反应热裂解(一段法)的热解图

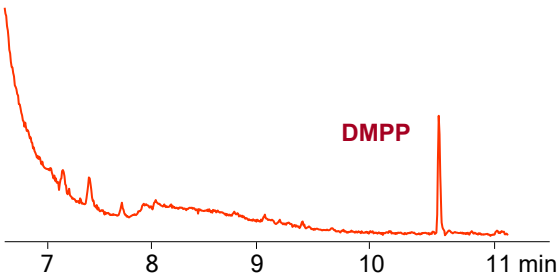

Fig. 3 含PPA-Zn的PLA的反应热裂解（两段法）的热解图（第二段）

Fig. 2 以及 3 的分析条件: 裂解炉温度: 500 ºC, GC进样口温度:300 ºC, 分离色谱柱: UA⁺-5(5 %联苯95 %二甲基硅氧烷, *L*=30 m, i.d.=0.25 mm, df = 0.25 µm), GC柱箱温度: 40 (2 min) – 320ºC (20 ºC /min), 载气流量: 1 mL/min (He), 样品量: 0.1 mg

1) K. Matsui *et al.*, *Anal. Sci.* 41 (2025) 1817–1823.

Keywords： Thermally assisted Hydrolysis and Methylation, THM, 聚乳酸, 成核剂

使用产品： 多功能热裂解器, 免放空GC/MS适配器, 样品杯LF , UADTM-2.5N , UA⁺-5

应用领域： 高分子材料分析

关联的技术笔记：

如有任何查询，请通过传真或官网上的查询栏来进行查询。

研究开发・制造 **Frontier Laboratories Ltd.**
Tel: +81-24-935-5100 Fax: +81-24-935-5102
www.frontier-lab.com/cn

®: Frontier Laboratories Ltd. 的登录商标