

聚四氟乙烯与醋酸乙烯酯的蒸气相共 辐照接枝制备色谱固定相

李卜森 朱新芳

(中国科学院上海原子核研究所)

摘要 采用辐射接枝共聚法在微粒聚四氟乙烯表面键合适当单体,已制得具有良好性能的新型气相色谱固定相^[1]。本文叙述用蒸气相共辐照接枝法制备微粒聚四氟乙烯-醋酸乙烯酯(PTFE-VAC)接枝物的工艺特点,对产物的色谱效果作了初步讨论。

关键词 聚四氟乙烯;醋酸乙烯酯;蒸气相共辐照;气相色谱固定相。

引 言

辐射接枝共聚法已广泛用于高聚物或其它材料的表面改性,制取某些具有特殊功能的新材料,对于一般化学方法难以处理的高性能聚合物,该方法尤显得简单有效。

选择具有惰性表面的耐高温聚合物或无机材料^[2],用辐射接枝法在该材料颗粒表面键合具有色谱选择性的物质薄层,可能制得一类长寿命的新型色谱固定相。六十年代出现的聚合物色谱固定相虽有良好机械强度、表面催化吸附活性小、低流失等优点,但整体起作用的小球结构导致传质速度缓慢,实际使用范围局限于 $C_1 \sim C_8$ 有机物和气体分析。七十年代发展了化学键合固定相,大大改善了传质阻力,提高了柱效能;但因载体等局限性,在气相色谱领域的应用面仍然不广。辐射接枝法提供了一个综合二者优点的途径,既可保持前者的物化特性,又有后者那种薄层结构。本实验室曾试用液相共辐照法制得粒状 PTFE-VAC 接枝物,初步证明具有良好的气相色谱选择性分离能力;由于操作温度无需象一般聚合物固定相那么高,可分析物质的范围相应扩大^[1]。

根据气相色谱固定相的一般要求选定接枝基体和单体之后,应着重考虑提高接枝均匀性,这是影响色谱柱效能的重要因素。现选用微粒状 PTFE 作为基体,由于堆积密集,强度又差,给工艺操作带来一些困难;单体 VAC 易挥发,自由基 G 值较高,容易均聚,这也是不利因素。所以,有必要选择恰当的辐射接枝方式,以适应粉末操作的特点,力求使接枝层均匀覆盖基体微粒整个表面。本工作选用蒸气相共辐照法制取 PTFE-VAC 接枝物,在工艺和色谱效果方面都获得一定成效。

材 料 与 方 法

基体 PTFE 粉料,一级品,筛取所需粒度,经真空干燥后备用。

单体 VAC,实验试剂级,使用前以常压蒸馏收集 72~73℃ 馏分。

准备 将 PTFE 微粒装入以 150 目铜网制成的样品袋中,称重后悬挂于底部贮有适量 VAC 单体(铅屏蔽)的辐照容器中。容器抽真空后恒温存放适当时间即可辐照。

辐照 辐照容器以水浴恒温,在不低于 10^4 rad/h 的剂量率下用 ^{60}Co 源 γ -射线进行共辐照接枝反应。

洗涤 辐照结束后即取出样品袋,浸泡于 95%乙醇(或醋酸乙酯)中,置于 60°C 水浴中过夜。换溶剂反复洗涤后,放入真空烘箱经 60°C 恒温干燥四小时以上。

接枝率测定 在微粒样品未漏失的情况下可连同样品袋称重,以辐照后的增重量与原有样品量计算接枝率;另取样品袋中不同位置的接枝物,用红外光谱法定量比较接枝均匀度。

色谱效果测试 将接枝物装入长 1 m、内径 3 mm 的不锈钢色谱柱中,程序升温至 240°C 老化 2 小时,然后在接近最佳线速的载气流条件下测定各批接枝物的柱效能,考察它们对不同试样的选择性分离能力。本文中色谱图例的操作条件:SC-7 型气相色谱仪,柱温 70°C ,载气 N_2 线速 5 cm/s,氢火焰检测器。

结果与讨论

1. 蒸气相共辐照的优点

用液相共辐照方式制取 PTFE-VAC 接枝物时,微粒状基体的真空脱气和大量均聚物的洗涤都比较麻烦;由于辐照时溶液中 VAC 均聚迅速,堆积状态的微粒样品外层与内层、上层与下层之间的单体浓度不一致,形成接枝不均匀的局面。如改用真空条件下的气相接枝,微粒基体表面能吸附单体蒸气分子,接枝反应过程中单体的渗透补充可望比液相接枝方式有所改善,有利于改进粉末接枝的均匀度。

预辐照的气相接枝更容易达到接枝均匀的要求,但初步试验表明:经 $5 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ rad 剂量预辐照的微粒 PTFE,对 VAC 的接枝率还达不到色谱固定相的要求,而这一剂量水平对辐射裂解型的 PTFE 说来,虽然降解程度不太严重,但对于长期在加温条件下工作的色谱固定相却是不可取的。

着重做了若干实验以观察和评价蒸气相共辐照方式制备 PTFE-VAC 微粒接枝物的效果。为了减小接枝深度和长时间辐照可能发生的真空泄漏,采用了高于 10^4 rad/h 的剂量率。实验结果显示 PTFE-VAC 的蒸气相共辐照接枝有几个长处:

能够获得较高接枝率,所需剂量较低。如:在 6×10^4 rad 剂量下,厚 0.03 mm 的 PTFE 车削薄膜接枝率达 200%左右,微粒 PTFE 接枝率也接近 20%。因此,制备色谱固定相的接枝反应可在低剂量下完成,十分有利于减少辐射损伤。

均聚物少。试验表明,微粒间隙中均聚物的量一般小于微粒上的接枝量。这就减轻了粉末洗涤的工作量;而微粒接枝物间隙中残存有均聚物时,将对色谱效果产生不利影响。

堆积状微粒样品内层和外层的接枝率差距不大。除了用红外光谱法测定不同层次样品的接枝率外,还用 PTFE 薄膜嵌入微粒样品袋中不同位置作接枝率的比较。结果表明,深度约 2 cm 的内层,接枝率与表层相差一般在 10%以内。这一偏差对色谱固定相而言还是允许的,但在辐照工艺设计上尚需加以改善。

蒸气相共辐照制得的 PTFE-VAC 接枝物与液相接枝的产品相比,色谱柱效能确有明显改善;此外,该方式操作简单,处理方便,省时省料,对于制备微粒接枝物色谱固定相这一特定工艺是合理的选择。

2. PTFE 微粒表面 VAC 蒸气吸附量的控制

待辐照样品在真空处理之后,PTFE 微粒表面吸附和微粒间隙中驻留的单体蒸气分子的数量,

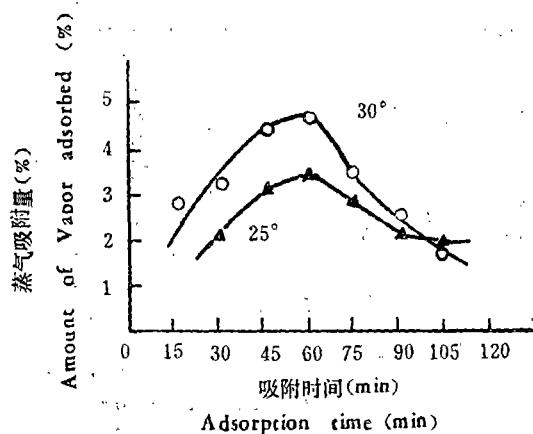


图1 PTFE微粒对VAC蒸气的吸附量与接触时间的关系

Fig. 1 Relation between the amount of VAC vapor Pre-adsorbed in microparticle PTFE and the time of Polymer-monomer Contact

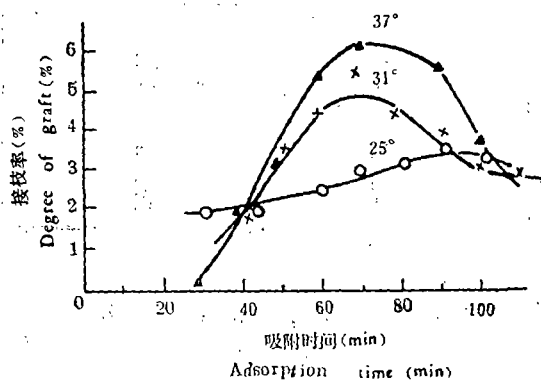


图2 予吸附时间对接枝率的影响

Fig. 2 Influence of time of pre-adsorption on degree of graft

直接影响辐射接枝速率,如不注意控制,往往出现接枝率重现性很差的情况,这是蒸气相共辐照工艺试验中一个突出的问题。

通过控制辐照前蒸气吸附的时间和温度,观察到蒸气吸附量的不断变化(图1)。由图可见,VAC蒸气吸附量随着蒸气与微粒接触时间的延续,很快达到峰值,随之又迅速下降。环境温度较低时,变化稍平缓。

蒸气吸附量在短时间内的迅速变化,对蒸气相共辐照的接枝速率产生了显著影响。同样几只辐照样品真空处理完毕待辐照时,静置不同的“予吸附”时间,然后同时辐照,其接枝率也发生相应的变化(图2)。图中曲线变化的趋势与(图1)较相象,表明接枝率对蒸气吸附量有依赖关系。

PTFE材料表面不存在单体浸润、溶胀过程,表面吸附量也是有限的。蒸气吸附量的上述变化,除了物理吸附过程外,真空处理后一段时间内堆积的微粒基体内层与外部温度不均衡也是一个原因。随着时间的延续,温度逐步均衡,蒸气的吸附、脱附趋于平衡,此时辐照,接枝速率也相应稳定。从缩短实验周期、提高接枝率角度出发,在蒸气吸附量达高峰时辐照,则要求严格控制辐照前的“予吸附”时间和温度,否则不能获得预期的重复结果。此外,适当提高辐照时的环境温度,接枝率相应增高,可根据工艺要求加以选择和控制。

3. PTFE-VAC接枝物色谱行为的初步讨论

PTFE-VAC接枝微粒作为气相色谱固定相的若干试验已取得较好结果。用蒸气相共辐照方式制备的产物,对“难分离物质对”正丙醇-叔丁醇的分离度($R=3.0$),超过了在最佳线速下相比较的具有特征分离能力的PorapakQ固定相($R=1.8$),而且分离同一样品的操作温度可比后者低 100°C ,显示了不同于一般聚合物固定相的特殊性能。

为了考察产物的色谱行为机制、弄清是否聚醋酸乙烯酯涂复在微粒表面起着“固定液”作用,曾分别将PTFE微粒、用VAC均聚物涂渍的PTFE微粒、PTFE-VAC接枝微粒分别作色谱性能的测试和比较。(图3)、(图4)和(图5)展示了三者在相同操作条件下各自分离正丙醇-叔丙醇、苯-环己烷物质对的色谱图。

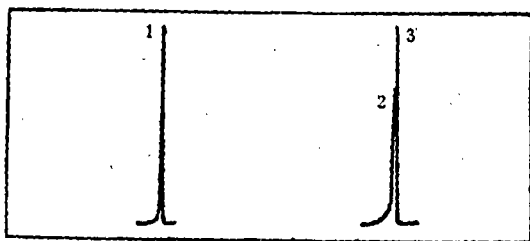


图 3 色谱柱填充材料: PTFE 微粒
Fig. 3 Packing materials of Columns: microparticle PTFE

1. 苯 + 环己烷 benzene + cyclohexane
2. 叔丁醇 + 正丁醇 tert-butylalcohol + n-butylalcohol
3. 正丙醇 propanol-1

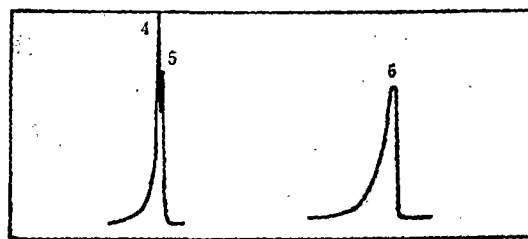


图 4 色谱柱填充材料: VAC 均聚物涂渍的 PTFE 微粒
Fig. 4 Packing materials of Columns: Spreading VAC homopolymers on microparticle PTFE

4. 苯 benzene
5. 环己烷 cyclohexane
6. 正丙醇 + 叔丁醇 + 正丁醇 propanol-1 + tert-butylalcohol + n-butylalcohol

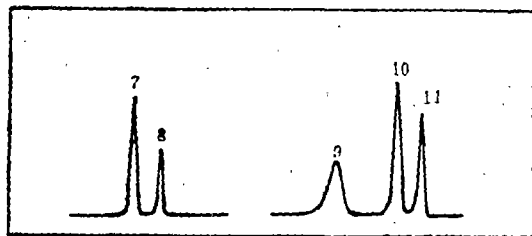


图 5 色谱柱填充材料: PTFE-VAC 接枝物
Fig. 5 Packing materials of Columns: PTFE-VAC grafting

7. 苯 benzene
8. 环己烷 cyclohexane
9. 正丁醇 n-butylalcohol
10. 正丙醇 propanol-1
11. 叔丁醇 tert-butylalcohol

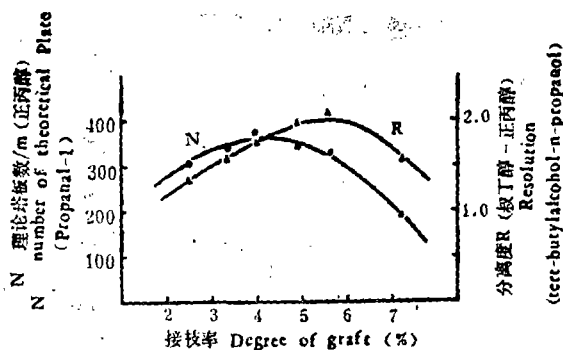


图 6 接枝率对柱效能和分离度的影响
Fig. 6 Influence of degree of graft on Column efficiency and resolution

由(图 3)可见,单一的 PTFE 微粒对醇略微分离、峰形拖尾;苯-环己烷不分离、迅速流出。

(图 4)是按 100:5 的配比在 PTFE 微粒上涂渍 VAC 均聚物作为固定相的色谱结果。该柱对醇没有分离能力,而且拖尾严重;苯-环己烷则略微分离、峰形拖尾;苯峰后流出,表现为弱极性。

(图 5)是 PTFE-VAC 接枝产物装柱进行色谱试验的谱图。接枝物对上述两对混合物都有很高的选择性分离能力、峰形良好;极性稍强的组分后流出,可视为一种极性固定相。

三种试验结果表明:PTFE 微粒没有明显的色谱作用,它的非极性表面上的缺陷使极性样品峰拖尾;聚醋酸乙烯酯本身也不具备色谱固定液的一般功能,反而起着吸附拖尾的消极作用;只有二者的键合体——PTFE-VAC 接枝物,才能产生良好的色谱效果。

进一步的实验表明,不同接枝率的 PTFE-VAC 产物,其色谱效果有差别。(图 6)显示了这

种变动关系。由图可见,柱效能和分离度随着接枝率的提高而增值,接枝率达5%左右可获得最佳效果;接枝率继续增加时,柱效能和分离度两项指标反而迅速下降。

曾用扫描电镜观察接枝前后的基体微粒,但无法看到PTFE微小质点表面的形态有何变化。按微粒的比表面积估算,5%的VAC接枝率仅能形成厚度为几个毫微米的微薄接枝层。这一层具有色谱功能的VAC接枝短链,其性质已有别于分子量较高的聚醋酸乙烯酯。它作为PTFE的侧链,使PTFE的非极性表面转变为极性表面;它本身的极性基团的作用力在PTFE主链的调节下得到强化,使色谱选择性增加;而对于过短或过长的接枝链,PTFE主链的影响太强或太弱,均不利于色谱效能。这一类接枝物的表面结构及其色谱机制,可能类似于色谱技术中的化学键合固定相,还有待作专门的研究。

本工作得到我所曲世新、马以正等同志和源组同志的帮助,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 李卜森、朱新芳,第四次全国色谱学术报告会文集,246(1983).
- [2] Kosaka et al, U. S. Patent, 4,045,353(1977).
- [3] A. J. Restaino, W. N. Reed, J. Polymer Sci., 36,499(1959).

(1984年4月27日收到)

PREPARATION OF GRAFT COPOLYMER PTFE-VAC AS GC STATIONARY PHASE BY MUTUAL IRRADIATION TECHNIQUE IN MONOMER VAPOR PHASE

Li Busen Zhu Xinfang

(Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT A new GC stationary phase with good performance is acquired when choosed monomer is bonded to the surface of PTFE micro-particles by radiation-induced graft copolymerization.

In this paper, the features of the process of graft copolymerization in monomer vapor for the preparation of PTFE-VAC stationary phase have been described. Mechanism of GC effect on the copolymer has been discussed generally.

REY WORDS PTFE; VAC; Stationary phase of GC; Mutual irradiation in monomer vapor.