

聚乙二醇 20 M 的辐射交联及其固定化 毛细色谱柱研究*

周应才 康星武** 郭 辉 李 华 汪秀英

(四川省原子核应用技术研究所, 成都)

摘要 从聚乙二醇 20 M (PEG 20 M) 的辐射交联基础研究入手, 利用所获得的结果移植到以其作固定相的毛细管柱的制备。从 PEG 20 M 的分子量测定、红外光谱及其辐解产物的分析中推出 PEG 20 M 的基本交联反应和它的凝胶化剂量、交联 G 值, 从而确定在不加任何添加剂的情况下, 制备性能优良的 PEG 20 M 毛细柱的最适工艺条件。

关键词 辐照交联, 聚乙二醇, 固定化, 毛细柱

聚乙二醇除可作低熔点($<60^{\circ}\text{C}$)的具有生物相容性的热收缩管, 用于血管等无缝吻合连接^[1]之外, 还广泛地用作织物上的增厚剂和整理剂以及色谱分析中的固定液。

在我们所见过关于交联 PEG 20 M 固定相的报道中, 都采用了添加引发剂的方法。为了不引入任何其它成分而达到辐射交联, 保持该固定相原有特性, 就有必要从 PEG 20 M 的辐射化学研究入手, 从辐射剂量、辐射气氛上加以考察, 为制备性能良好的毛细色谱柱提供完善的工艺条件。

实 验

(1) PEG 20 M, 荷兰产。经测定分子量为 2.8×10^4 , 熔点 $\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 辐照处理: 将样品装入玻璃安瓿瓶中, 分两种辐照气氛处理: ① $1 \times 10^{-5} \times 133.3 \text{ Pa}$ 下抽真空 2 h 封口; ② 充高纯氮(99.95%), 抽空充氮反复三次。然后在约 $3.7 \times 10^{15} \text{ Bq}$ 的 $^{60}\text{Co} \gamma$ 辐照场中, 以 $0.52 \times 10^4 \text{ Gy/h}$ 室温辐照至所需剂量。用酸硫酸亚铁法测定剂量。

(3) 分子量测定: 未辐照的和在凝胶化剂量前辐照的 PEG 20 M, 在水中能完全溶解。用乌氏粘度计在 $30.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 的水浴中测定经各剂量辐照试样的分子量。

(4) 凝胶和溶胶分数的测定: 被辐照后的样品, 在索氏抽提器中经热苯回流萃取 24 h, 然后将不溶部分在 100°C , $-640 \times 133.3 \text{ Pa}$ 下烘干恒重, 分别测出凝胶及溶胶含量。

(5) 红外光谱测定: 在 Nicolite MX-1 型富里叶变换红外光谱仪上, 对 PEG 20 M 辐照前后的红外光谱变化进行测定。

(6) 辐解气体产物分析用 SC-103 气相色谱仪, 分别用 $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 分子筛填充柱、TCD 和 PEG 20 M 毛细色谱柱、FID 对 PEG 20 M 的辐解气体产物进行分析鉴定。

* 中国科学院自然科学基金和四川省应用基础研究基金资助项目。本研究摘要曾在 1989 年 4 月在荷兰召开的第七届国际辐射加工会议上报告过。

** 现在中国科学院成都有机化学研究所。

(7) PEG 20 M 辐射交联毛细色谱柱制备根据上述实验结果, 选定在高纯 N_2 气氛中, 以 $3-4 \times 10^5 Gy$ 剂量处理按常法^[2]制成的 PEG 20 M 毛细管柱, 然后用二氯甲烷冲洗, 测定冲洗前后柱子 k' 的变化、柱效和耐温情况。结果获得了满意的毛细色谱柱。

结果和讨论

(1) 实验结果表明, 在高真空($1.33 \times 10^{-3} Pa$)和高纯 N_2 中, 辐照对 PEG 20 M 有相同的效应, 剂量对凝胶分数的影响趋向一致: 在 $5-15 \times 10^4 Gy$ 剂量范围内, PEG 20 M 仍溶于水, 但其分子量逐渐增大; 未辐照试样分子量 2.8×10^4 , $15 \times 10^4 Gy$ 时, 增高为 4.7×10^4 , 此时具有重复结构单元的 $[-OCH_2CH_2-]$ 的聚乙二醇, 由于射线引发形成主链自由基并复合成较大的线性分子, 从而使分子量增大, 但尚未达到交联——即形成三维网络结构的程度。

(2) 在 $15 \times 10^4 Gy$ 剂量以上, 随着剂量的增大, 凝胶分数相应增大。在 $6.0 \times 10^4 Gy$ 时, 可达 70% 凝胶含量。

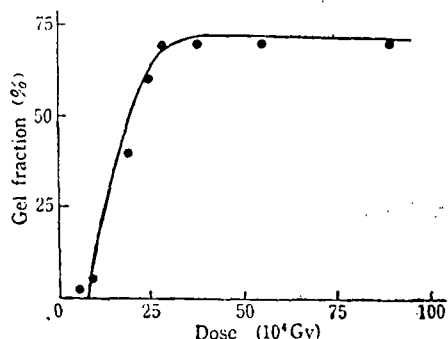


Fig 1. Variation of gel fraction with dose

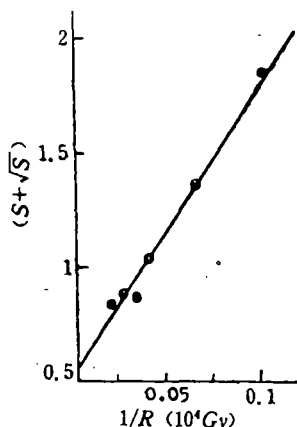


Fig 2. Soluble fraction versus dose

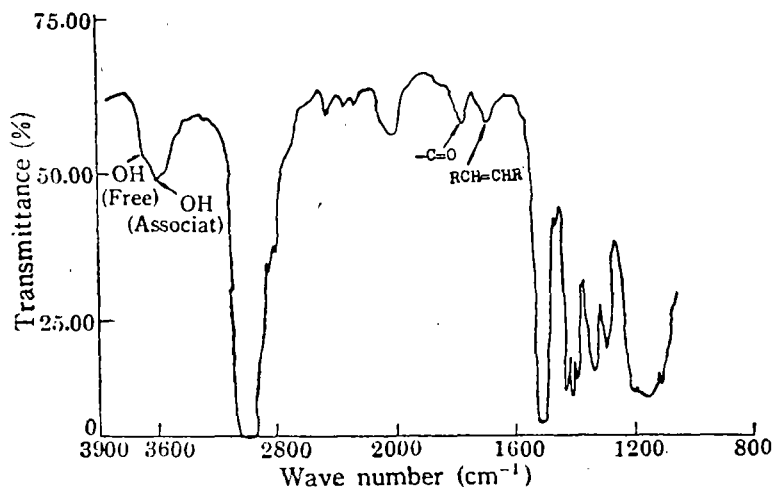


Fig 3. Infrared spectra for the sample irradiated by $50 \times 10^4 Gy$ of dose

根据实验数据分别作出图 1 和图 2, 由此可以求得 PEG 20 M 的凝胶点剂量(R_g)是 $7.8 \times 10^4 Gy$, 及 PEG 20 M 的裂解度与交联度之比, 即 Charlesby-Pinne 关系式中的 P_0/q_0 为 0.54。计算

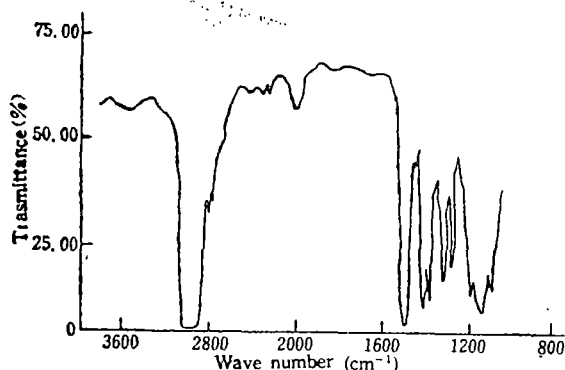


Fig 4. IR spectra of unirradiated PEG 20M.

求得其交联G值为2.2。

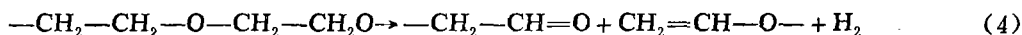
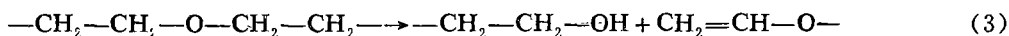
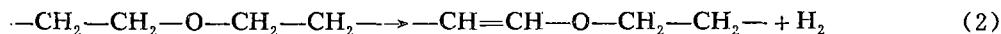
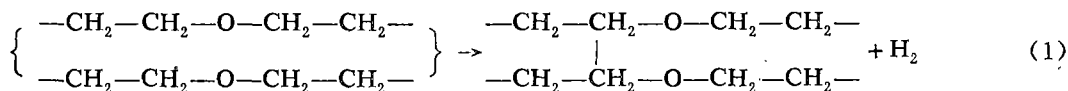
(3) 从红外光谱图3、4中,可以观察到PEG 20M经辐照后,游离的(3490 cm^{-1})和缔合的(3560 cm^{-1})OH基增加;在波数 1721 cm^{-1} 处,有酰基团(—C=O)的强吸收峰出现;同时在 1650 cm^{-1} 处 $\text{R}_1\text{CH=CHR}_2$ 的吸收存在。该结果与文献[3]的实验情形相一致。

(4) 通过色谱分析,测定了PEG20M的辐解气体产物。其中 H_2 大约占95%以上,其次甲烷含量较高,还观察到乙烯、乙醚、乙醇等产物色谱峰及某些未知组分(见表1)。

Tab 1. The results determined on a radiolytic gases of PEG 20M by chromatograph

Component	H_2	CH_4	C_2H_2	Uncertain	Ether	Uncertain	Uncertain	Uncertain	Uncertain	Alcohol
Content(%)	95.5	3.10	-0.15	—	0.200	0.400	0.100	0.100	0.500	0.400

由红外光谱和气体分析结果,可以将PEG 20M的辐射化学反应推定为以下四个反应^[3]:



反应(1)产生了交联和 H_2 。反应(2)产生了乙烯基和 H_2 。反应(3)发生了裂解反应,有羟基、乙烯基形成。因此在气体分析中出现醇的低分子物,而红外谱图中辐照后的PEG 20M有游离和缔合OH增大。反应(4)仍为裂解反应,有醛基出现和 H_2 的形成。但由于辐照是在高真空或高纯 N_2 下完成,所以交联反应占主要地位。

(5) 由PEG 20M研究结果,遂在以高纯 N_2 为辐射介质,以 $3 \times 10^5\text{ Gy}$ 的辐射剂量,对以PEG 20M为固定相的 $20\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 的毛细柱进行 γ 辐照交联处理,再用二氯甲烷冲洗柱子,测定冲洗前后柱容量因子 k' 的变化情况,求得其交联度值为70%左右。制成了抗溶剂、耐热性高、柱效稳定的交联PEG-20M固定相毛细色谱柱(见表2)。

Tab 2. The behavior of crosslinked PEG 20M capillary column

Irradiated dose ($\times 10^4\text{ Gy}$)	k'		N theory		Crosslinking degree (%)
	Before rinse	After rinse	Before rinse	After rinse	
30	2.30	1.64	2100	2200	71

参 考 文 献

- [1] Hou ching yang and J. Silverman, Radiat. Phys. Chem., 25 (1--3). 375 (1985).
[2] 周应才, 袁必槐, 汪秀英, 徐培书, 核技术, 6, 49 (1986).
[3] H. Fischer, K. H. Hellwege, U. Jonhnsen and W. Langbein, Makromol. Chem., 91, 107 (1966).

(稿件收到日期: 1989 年 11 月 3 日)

RADIATION CROSSLINKING OF PEG20M AND ITS APPLICATION IN IMMOBILIZATION OF CHROMATOGRAPHIC CAPILLARY COLUMN OF PEG20M

Zhou Yingcai, Kan Xingwu*, Gao Hei, Li Hua and Wang Xuying

(Sichuan Province Institute of Applied Nuclear Technology)

ABSTRACT The results which have obtained accorting to basic studies of irradiated crosslinking of PEG 20M were transplanted to pregaration of capillary column of PEG 20M. The elementary crosslinking reactions of PEG 20M have been deduced from the determination of the molecular weight, IR, radiolytic products as well as gel dose and crosslinking G value. Accordingly, the good technical conditions of making capillary column of PEG 20M were found without any additives.

KEY WORDS Polyethylene glycol, Irradiated crosslinking, Immobilization, Capillary column

*(Chendu institute of organic Chemistry Academia Sinica)