

## 冠醚聚硅氧烷弹性石英毛细柱交联方法的研究

吴采樱 王承明 程劲松 卢雪然

(武汉大学化学系, 430072)

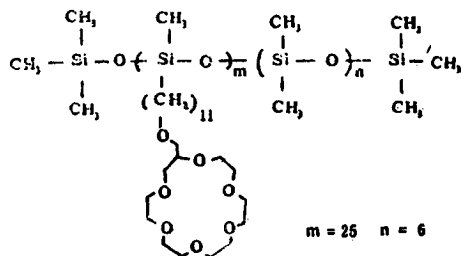
**〔摘要〕** 本文研究了冠醚聚硅氧烷作为石英毛细管柱固定液的交联方法, 优化交联条件, 并对交联方法进行了对比和讨论, 其中, 偶氮特丁烷作为交联引发剂交联效果优于过氧化二异丙苯引发剂, 其交联效率大于95%, 柱效高于4500块/米, 300℃时柱流失基线漂移量为 $2.7 \times 10^{-16}$  A酚油和二苯酮乙基取代混合物在交联柱上得到良好分离。最后, 还对冠醚聚硅氧烷的分离机理进行了初步探讨。

冠醚作为色谱固定液, 因其特殊的腔体结构和富电子环, 使得它对一些极性化合物具有特殊选择性<sup>(1, 2)</sup>。在气相色谱中, 小分子冠醚柱柱效不高, 高温易流失, 应用受到很大限制。近期文献报道, 冠醚高分子化<sup>(3-6)</sup>, 可以克服上述缺点, 得到较高柱效和热稳定性, 同时亦具有较好选择性的结果, 特别对于毛细管气相色谱, 因固定液用量少, 高分子冠醚具有很好的实用发展前景。

毛细柱固定液的交联, 使柱子具有耐高温, 抗溶剂冲洗, 液膜稳定, 寿命长等优点, 因此毛细柱固定液最好易于交联。特别是具有广泛使用价值的石英毛细柱, 对极性固定液一般难于涂渍和交联, 因而对于高分子冠醚石英毛细柱交联方法及其条件的研究具有较大理论和实际意义。

本工作是以自己合成的间隔基为十一的侧链冠醚聚硅氧烷(PSO-11-18C6)为固定液, 在弹性石英毛细柱上, 分别用过氧化二异丙苯(DCUP)和偶氮特丁烷(ATB)引发交联, 研究和比较不同条件和方法对柱性能的影响, 得到的交联柱具有较高柱效, 优良的热稳定性和分离选择性。

PSO-11-18C6的结构:



## 实验部分

(一) 仪器和试剂 Shimadzu GC-7A 色谱仪, 氢火焰检测器。

二氯甲烷、甲醇、正己烷等均为分析纯, 二次蒸馏水, DCUP。

(二) 柱子的制备 弹性石英毛细管空柱(武汉邮电科学院提供), 以10ml甲醇冲洗, 吹干, 250℃加热2h, 30℃静态涂渍0.5%自己合成的 PSO-11-18C6, 或含有一定量的DCUP 0.5% PSO-11-18C6 二氯甲烷溶液, N<sub>2</sub>吹干。前者280℃老化, 室温鼓泡通ATB蒸气2h, 硅橡胶封死柱端, 200℃保持1.5h, 通N<sub>2</sub>吹净。后者经涂渍后, 柱子封端, 150℃保持1h, 2℃/min程序升温至一定温度交联一定时间, 280℃老化。经交联后的柱子以10倍柱体积二氯甲烷慢速冲洗, 吹干, 280~300℃再老化。

\* 国家自然科学基金资助。

### 结果和讨论

(一) 交联方法和交联条件 作为交联引发剂, 要求它具有低的分解温度, 非极性和无活性产物。DCUP是一种广泛使用的引发剂, 在目前的过氧化物引发剂中, 其极性和活性效应最小。大量文献表明, 偶氮化合物ATB是极好的交联引发剂, 对极性到非极性固定液都能很好交联, 不改变柱极性, 也不增加柱活性。首篇<sup>(5)</sup>冠醚聚硅氧烷毛细柱的交联即使用ATB作为交联引发剂, 得到较高的热稳定性。但DCUP作为高分子冠醚的交联引发剂未见报道。作者试图以易于获得的DCUP作为冠醚聚硅氧烷的交联引发剂, 研究了不同条件对交联的影响, 并与ATB交联引发剂作了比较。结果见表1。

表1 交联条件和相应结果

柱号	柱尺寸 (m×mm i.d.)	引发剂	交联温度 (°C)	交联时间 (h)	柱效 (n/m)	交联度 (%)
1	7×0.24	5% DCUP	220	3	3530	90.0
2	13.5×0.24	5% DCUP	220	3	3550	89.0
3	16×0.24	5% DCUP	220	2	3620	70.0
4	11×0.24	10% DCUP	220	3	3440	80.0
5	9×0.24	5% DCUP	200	3	3710	70.0
6	15×0.24	ATB	200	1.5	4930	97.0
7	14×0.24	ATB	200	1.5	4710	95.2

注: 柱效, 交联度是在120°C, 载汽线速度11~15cm/s, 以苯测得。

表1表明, DCUP引发交联该固定液的交联度兼顾柱效最佳条件为: 5% DCUP用量, 220°C交联3h。交联温度下降和交联时间缩短都将减少交联度。作为PSO-11-18C6固定液的交联引发剂, ATB虽比DCUP更好, 但DCUP也能达到柱效和交联度均较满意的结果。尤其DCUP便宜易得, 因而在不易得到ATB时, 可以用DCUP作为该固定液的交联引发剂。

#### (二) 不同交联方法对柱性能的影响

表2看出, 经DCUP或ATB引发交联的柱子, 各项性能指标均可达到良好结果。但经DCUP引发交联的柱子性能略逊于

表2 PSO-11-18C6交联柱性能

柱号	交联引发剂	柱尺寸 (m×mm i.d.)	液膜厚度 (μm)	k'苯	柱效 (n/m)	拖尾因子
1	DCUP	7×0.24	0.30	3.54	3530	1.1
2	DCUP	13.5×0.24	0.30	3.71	3780	1.1
3	ATB	15×0.24	0.30	3.85	4930	1.1
4	ATB	9.5×0.24	0.30	4.58	4860	1.1
5	ATB	14×0.24	0.30	4.34	4710	1.1

ATB交联柱。可能原因是: ATF是通过鼓泡以蒸气进入柱内, 并均匀渗透于固定液膜层, 且其分解产物是易挥发的氮气、异丁烷和异丁烯等气体<sup>(7,8)</sup>, 它们对固定相均无作用, 也易于除去, 对液膜均一性不会引起破坏。而DCUP是随固定液一并进入柱子; 交联过程中DCUP的热分解产物为苯乙酮和2-羟基-2-苯基-正丙烷<sup>(9,10)</sup>, 它们极易残留于固定液中, 对液膜可能造成损坏; 同时DCUP在聚硅氧烷中溶解能力低, 易使交联后液膜不规则<sup>(8)</sup>, 致使柱效和交联效率比ATB低。

(三) 交联柱相变温度和热稳定性 经DCUP或ATB引发交联的柱子, 其相变温度和热稳定性见表3。表3表明, 相变温度DCUP交联柱略低于ATB交联柱, 300°C时

表3 交联柱性能参数

交联引发剂	相变温度(°C)	300°C时基线漂移量(10 <sup>-18</sup> A)
ATB	136	2.7
DCUP	127	5.6

基线漂移量DCUP交联柱为ATB交联柱的两倍左右, 热稳定性稍差。可能主要因为DCUP热分解产物的残留所致。

#### (四) 柱子的选择性和极性

表4表明, 两种交联柱的平均极性相近, 各项选择性见表4, 图1和图2表明酚

表4 交联柱麦氏常数表

交联引发剂	苯	1-正丁醇	戊酮-2	硝基丙烷	吡啶	平均极性
ATB	304	229	141	252	218	229
DCUP	255	263	138	254	224	227

油和二苯酮乙基取代异构体混合物在冠醚柱上分离良好。

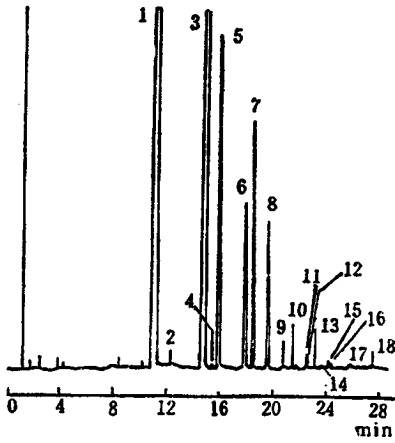


图 1 乙基取代二苯酮异构体分离图

柱子15m×0.24mmi.dPSO-11-18C6(ATB交联)

Tc: 140℃  $\xrightarrow{4^\circ/\text{min}}$  260℃

峰号1.二苯酮, 2.邻乙基二苯酮, 3.间乙基二苯酮, 4.对乙基二苯酮, 5,7,8,9.异侧二乙基二苯酮, 6,10,11,12,13,14.三乙基二苯酮, 15,16,17,18.四乙基二苯酮。

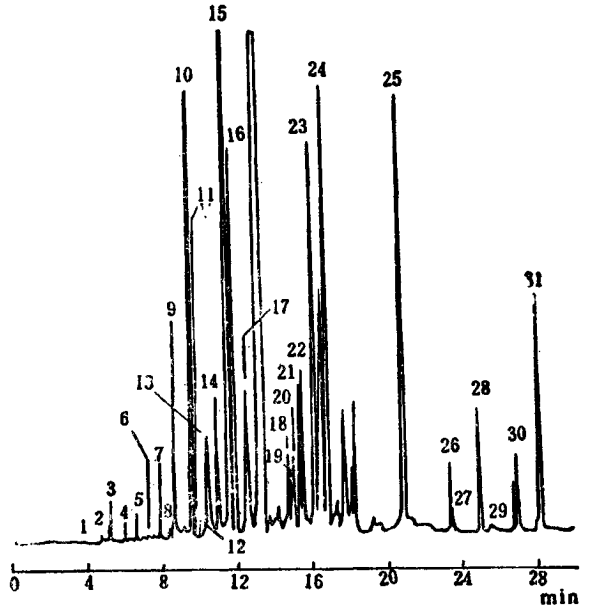


图 2 酚油的色谱分离图

柱子: PSO-11-18C6(15m×0.24mmi.d.,ATB交联)

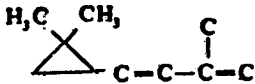
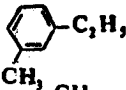
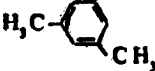
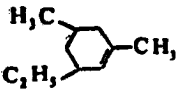
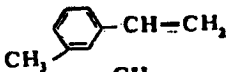
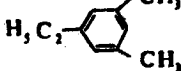
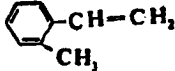
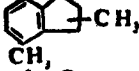

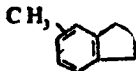

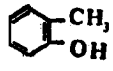
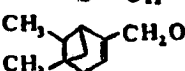

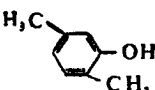
Tc: 50  $\xrightarrow{3^\circ/\text{min}}$  140℃

峰号见表 5。

表 5

酚油组成序号对照表

序 号	名 称	结 构
1	1,3,5-环庚三烯	<chem>C1=CC=CC=C1</chem>
2	1,2-二甲苯	<chem>Cc1ccccc1C</chem>
3	1,3-二甲苯	<chem>Cc1cccc(C)c1</chem>
4	3,6,6-三甲基双环(3.1.1)庚-2-烯	<chem>CC1(C)C=CC2(C)CC12</chem>
5	苯乙烯	<chem>C=Cc1ccccc1</chem>
6	双环(3,1,1)-6,6-二甲基-2-甲叉基庚烷	<chem>CC1(C)CC2(C)CC12</chem>

序 号	名 称	结 构
7	1,1-二甲基-2-(3-甲基1,3-丁二烯) 环丙烷	
8	间甲乙苯	
10	1,3,5-三甲苯	
11	1,4-二甲苯-4-乙基环己烯	
13	3-甲基-1-乙烯基苯	
16	1,3-二甲苯-5-乙基苯	
15	1-乙烯基-2-甲基苯	
18, 19, 20, 21	2,3-二氢化-甲基-1-H-引唎异构体	
22	7-甲基苯并呋喃	
23, 24	2,3-二氢化-甲基-1-H-引唎异构体	
25	萘	
26	2-甲基苯酚	
28	双环(3,1,1)-6,6-二甲基-2-醛基庚-2-烯	
30	4-甲基苯酚	
31	2,5-二甲苯酚	

(五) 分离机理初探 在中等极性OV-1701柱上<sup>(2)</sup>, 下列化合物流出顺序依次为: 正癸烷, 1,3-丁二醇, 正十一烷, 辛醇-1,

正十二烷。而与OV-1701 极性相近的PSO-11-18C<sub>6</sub>柱上, 辛醇-1和1,3-丁二醇均在十二烷后流出<sup>(3)</sup>, 表明醇与 PSO-11-18C<sub>6</sub> 固定

相具有强的氢键力。

Carbowax-20M与醇也具有强的氢键力, 根据我们工作<sup>(3)</sup>, 尽管PSO-11-18C6的平均极性小于Carbowax-20M, 但醇同系物碳数对 $\lg k'_R$ 的直线斜率却大于Carbowax-20M, 这可能是冠醚聚硅氧烷中冠醚环上电子云密度大, 对醇同系物的选择分离更有利。

冠醚聚硅氧烷中冠醚环上的高电子云密度受到环腔大小的限制, 当分析芳烃类化合物时, 将在Carbowax-20M和PSO-11-18C6两柱上分别得到的保留指数作图(图3), 其中大部分芳烃所对应的点均在一直线上, 表明两种固定液对这些芳烃化合物的作用力基本相同。但分子直径较大的蒽、菲、三苯甲烷(如菲, 分子尺寸为 $0.904\text{nm} \times 0.616\text{nm}$ )的点偏离直线而表现为它们的保留指数在该冠醚柱上明显低于Carbowax-20M。说明这些大分子化合物不能较好地与冠环的大小相适应(18C6直径为 $0.26\text{—}0.32\text{nm}$ )<sup>(11)</sup>, 以致减弱了环腔内电负性基团对它们的作用力, 导致其保留值随碳数的增值低于Carbowax-20M柱上所得结果。

## 结 语

冠醚聚硅氧烷作为色谱固定液, 因可通过改变冠醚杂原子种类和比例, 环腔大小, 冠醚环连接基体(如芳基), 间隔基长短和侧基取代量, 从而调节该类柱子的选择性。因而冠醚聚硅氧烷是一类具有发展前途的固定液。通过交联方法及其条件对固定液性能影响的研究, 得到最佳交联方案, 为此类固定液性能优化提供理论和实验依据。

## 参 考 文 献

- (1) 李如松, 色潜, 4(5), 304(1986).
- (2) Jia Yong Gao, Fu Ruonong, and Huang Zaifu, J. Chromatogr., 469, 153(1989).
- (3) Wu Caiying, Wang Chengming, Zeng Zaorui and Lu Xueran, Anal. Chem., 1990, 62, 933—971.
- (4) Wu Caiying, Li Hongyan, Chen Yuanyin

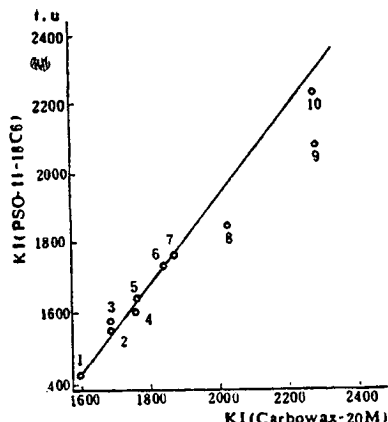


图3 芳香烃化合物在Carbowax-20M和PSO-11-18C6两柱上保留指数图

柱温:  $1.0^\circ\text{C}$

序号: 1. 苯, 2.  $\alpha$ -甲基苯, 3.  $\beta$ -甲基苯, 4. 联苯, 5. 二甲苯, 6. 二苯乙烷, 7. 蒽, 8. 葑, 9. 菲, 10. 三苯甲烷。

and Lu Xueran, J. Chromatogr., 5/4, 279—286(1990).

- (5) J. M. Bayona, B. J. Tarbet, et al., Intern. J. Environ. Anal. Chem., 23, 279(1987).
- (6) C. A. Rouse, A. C. Finlirson, et al., Anal. Chem., 60, 901(1938).
- (7) 吴采樱、曾昭蓉、岳卫华, 分析化学, 4, 310(1990).
- (8) B. W. Wright, P. A. Poaden and M.L. Lee, J. Chromatogr., 248, 17(1982).
- (9) M. Kanazashi, Bull. Electrotechn. Lab., 27, 175(1963).
- (10) W. J. Bobear, in M. Morton(Editor) Rubber Technology, Van Nostrand-Reinhold, New York, P.371, 1973.
- (11) 黄枢、谢明贵、化学通报, 2, 44(1979).

(收稿日期: 1990年2月26日)

Studies on the Crosslinking Methods of the Crown Ether Stationary Phase on Fused Silica Capillary Columns  
Wu Caiying, Wang Chengming, Cheng Jingsong and Lu Xueran Department of Chemistry, Wuhan University, 430072

Two crosslinking methods of the crown ether polysiloxane stationary phase on fused silica capillary columns were studied, and their chromatographic performances were evaluated. It is demonstrated that the columns crosslinked with ATB as an initiator were better than those with DCUP in column efficiency, crosslinkage and thermal stability. The columns coated with the crown ether polysiloxane and then cured with ATB can separate the phenol-oil and ethyl substituted diphenylketone isomers. And satisfactory results have been obtained. Finally, the separation mechanism on the column is also discussed.