

用凝胶色谱法测定聚 N-乙烯吡啶中 残留单体含量*

叶美玲 王建防** 施良和

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文用 GPC 方法测定了聚 N-乙烯吡啶中残留单体含量, 测定精确度约为 $\pm 2\%$, 聚合物中单体的最小检出量为 0.03% 。并且讨论了凝胶的孔径、溶剂纯度及不同检测器对结果的影响。

聚 N-乙烯吡啶是有机光导材料, 该聚合物中往往含有少量未聚合的单体。测定聚合物中残留单体常用气相色谱法^[1-3], 但样品制备较繁琐, 需将试样中聚合物除去, 以免堵塞色谱柱。采用凝胶色谱 (GPC) 法测定高聚物中残留单体含量是比较简单的方法。由于试样中的高分子和单体的分子尺寸相差悬殊, 故比较容易在色谱中得到满意的分离。将含有单体的高分子溶液直接注入凝胶色谱柱中, 得到二个峰, 先出现较宽的峰代表高分子的分子量分布, 后出现较窄的峰代表着残留单体。在给出色谱柱的情况下, 残留单体在一定的淋出体积时淋出, 容易鉴别。峰的高度(或面积)代表着残留单体含量。用单体标定给出色谱柱的单体峰高(或面积)和含量的标定曲线, 就可以得出单体的含量。本文介绍用凝胶色谱法测定乙烯吡啶聚合物中单体含量的结果, 研究了凝胶的孔径、溶剂纯度、检测器对测定结果的影响。

实 验 部 分

1. 仪器

使用本所自制 SN-01 型凝胶色谱仪^[4]。六通进样阀的定量管体积为 1 毫升。色谱柱采用内径为 $\phi 10$ 毫米, 1 米长的不锈钢管填充 NDG-1L 型多孔硅胶(透过极限 $M_p = 4 \times 10^4$, 理论塔板数 $N = 2500$ 块/米, 以甲苯测定)。级分标记器采用虹吸式, 1 级分数 = 2.3 毫升。用示差折光检测器或紫外吸收检测器 ($\lambda = 254\text{nm}$)^[5]。

2. 试样

聚 N-乙烯吡啶是用偶氮二异丁腈为引发剂在苯溶液中聚合, 以甲醇为沉淀剂。不同号数试样是代表不同的聚合时间及不同的沉淀次数。

* 1979 年 6 月 6 日收到。

** 山东大学化学系。

3. 淋洗剂

用四氢呋喃(分析纯)作淋洗剂,当使用紫外吸收检测器时,我们发现:四氢呋喃在波长 254nm 时有不同程度的紫外吸收。因此,需经紫外吸收检验,挑选透过率 $T > 20\%$ 的溶剂混合于 10 立升的贮液瓶中。实验时先开机淋洗,待基线走直后,收集溶剂,反复进行,直至在基线上不出现溶剂峰或出现较小的峰为止。然后,收集溶剂用于配制样品。这样可以消除由于溶剂微小的差别而产生某种“杂质峰”所造成的实验误差。

表 1 乙烯吡唑标定曲线的数据

$C \times 10^4$ (克/毫升)	峰宽 (毫米)	淋出体积 V_0 (级分数)	峰高 h (厘米)	平均峰高 (厘米)	标准偏差 σ	$\sigma\%$
0.4409	9	24.2	2.4 2.3 2.4	2.37	0.058	2.45
0.8043	9	24.2	4.3 4.4	4.35	0.071	1.63
1.1698	9	24.2	6.4 6.5	6.45	0.071	1.10
1.5216	9	24.2	8.4 8.5 8.5	8.47	0.058	0.68
1.9696	9	24.2	10.4 10.5	10.45	0.071	0.69

表 2 聚 N-乙烯吡唑中残留单体的百分含量

试样	$C \times 10^4$ (克/毫升)	单体峰高 (厘米)	单体淋出体积 (级分数)	峰宽 (厘米)	聚合物中单体 含量 $\times 10^4$ (克/毫升)	聚合物中单体 含量 (%)
77-p-1	4	9.3	24.2	9	1.65	4.13
77-p-2	5	3.2	24.2	9	0.57	1.14
77-p-3	10	1.1	24.2	9	0.20	0.20
77-p-4	4	6.0	24.2	9	1.07	2.68
77-p-5	5	5.8	24.2	9	1.04	2.08
$p \frac{6}{7} \frac{2,3}{4} \frac{1}{4}$	10	0.15	24.2	9	0.03	0.03
$p \frac{2,3}{7} \frac{2,3}{5} \frac{3}{4}$	9	0.8	24.2	9	0.15	0.16

4. 实验步骤及数据处理

GPC 曲线的响应值峰高(或峰面积)正比于浓度。我们采用“外标法”作为定量单体含量的方法,配制已知浓度的乙烯吡唑-四氢呋喃标准溶液,分别进样,得到不同浓度的单体峰。以峰高对浓度作图,得到乙烯吡唑单体的标定曲线(见图 1),数据列入表 1。以相同的操作条件,将聚 N-乙烯吡唑四氢呋喃溶液进行 GPC 测定,分别得到高分子峰及对称的单体峰(见图 2)。量取单体峰高,从标定曲线查得对应浓度即为聚合物中单体的含量,再除以聚合物试样浓度得聚合物中单体的百分含量,其结果列入表 2。

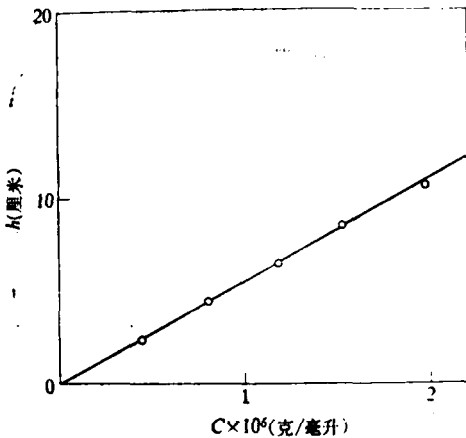


图 1 乙烯吡唑-四氢呋喃的标定曲线

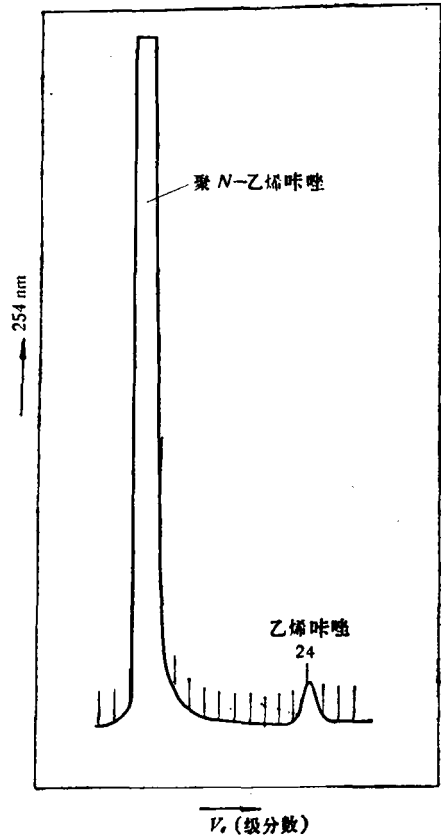


图 2 聚 N-乙烯吡唑的 GPC 曲线

结果与讨论

1. 色谱柱的选择

本工作主要目的是测定残留单体,所以希望高分子的峰能够远离单体的峰。在色谱柱中,柱的总容量由三部分组成:

$$V_T = V_0 + V_i + V_g$$

式中 V_T 是柱的总容量, V_0 是柱的粒间容量, V_i 是凝胶中孔的总容量, V_g 是凝胶的骨架容量。根据对紧密堆积的理论计算, V_0 约占 V_T 的 36%^[6]。 V_g 根据凝胶的孔度不同而异。一般如孔度为 60% 时,则 V_g 占 V_T 的 25%。所以在色谱柱中,超过凝胶透过极限的分子将在 V_0 处被淋出,也就是在 $0.36V_T$ 左右时被淋出,而乙烯吡唑单体将在 $V_0 + V_i$ 时被淋出,即在 $0.75V_T$ 左右时被淋出。所以单体和高分子分离的最远距离为 $0.39V_T$, 这种情况只有当凝胶的透过极限刚刚超过单体时可以实现。在本工作中用一米长的装填着多孔硅胶 NDG-1L 的色谱柱,透过极限为 $M = 4 \times 10^4$, 理论塔板数 $N = 2500$ 块/米, 可使聚 N-乙烯吡唑与单体得到分离,测定一个试样约一小时左右。曾试用 NDG-1L 到

NDG-5L 的混合胶(透过极限在 1.5×10^6 左右,塔板数 $N = 1823$ 块/米)装柱,聚合物和单体的分离明显的差。

2. 检测器选择对测定结果的影响

选用合适的检测器,可以提高检测灵敏度。我们曾用示差折光检测器或紫外吸收检测器比较,后者的灵敏度比前者高二个数量级以上。故对测定乙烯吡唑选用紫外吸收检测器较为理想。根据实验值计算,乙烯吡唑-四氢吡喃体系的最小检知浓度为 2×10^{-7} 克/毫升,聚 N-乙烯吡唑中残留单体最小检知含量为 0.03%。如果选用色谱纯四氢吡喃减少淋洗液的紫外吸收值,还可以提高其灵敏度。另外,仪器的测定精确度为 $\pm 2\%$ 。

3. 溶剂纯度对测定结果的影响

用紫外检测器时,为了使溶剂的吸收尽可能小,溶剂的纯度应为色谱纯。如果用分析纯时,由于不同批号的四氢吡喃紫外吸收值有差异,会造成标定曲线改变。因此,在更换另一批溶剂时需要重新标定。

4. 单体的定性问题

凝胶色谱的分离基础基于溶液中分子的尺寸大小,因此高聚物和单体的分离比其他分离方法有效和完全,但是在试样制备过程中溶剂等小分子化合物如果去除不尽,将干扰单体的定量。因此,试样中的其它低分子量杂质应尽可能除去。由于乙烯吡唑单体的沸点较高,在 15 毫米汞柱的减压情况下,沸点在 $170-180^\circ\text{C}$ 左右,在 1 毫米汞柱的减压下,沸点仍在 140°C ,而试样的制备过程中接触过的溶剂如苯、氯代苯、甲醇的沸点均低于单体的沸点,试样测试前都经 50°C 真空干燥,溶剂几乎除尽。为了进一步证明溶剂不会干扰实验结果,分别对溶剂作了 GPC 测定,其结果列入表 3。从表 3 可以看出,虽然上述溶

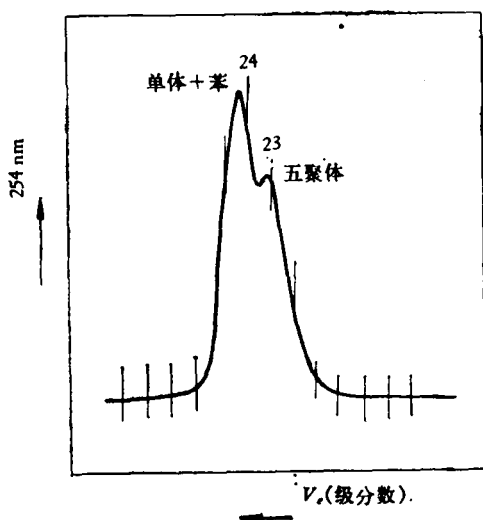


图 3 乙烯吡唑、乙烯吡唑五聚体及苯混合物 GPC 曲线

峰 I 乙烯吡唑五聚体
峰 II 乙烯吡唑+苯

剂,其结果列入表 3。从表 3 可以看出,虽然上述溶

表 3 乙烯吡唑、五聚体、有机溶剂的淋出体积及紫外吸收响应值

试 样	浓度(克/毫升)	峰高 (厘米)	淋出体积(级分数)
乙烯吡唑	1.596×10^{-6}	9.6	24.2
乙烯吡唑	2.2×10^{-5}	64.5	24.8
乙烯吡唑五聚体			23
氯代苯	1.594×10^{-6}	0	—
氯代苯	2.14×10^{-5}	61.1	25.2
苯	2.08×10^{-5}	59.2	25.2
甲醇	1.8×10^{-4}	0.1	25

剂与乙烯吡唑单体的淋出体积很接近,不能分开,但溶剂与乙烯吡唑对紫外吸收的响应值差别极大,故谱图中的单体峰高不受上述有机溶剂的干扰。

关于低聚体问题,溶液聚合的聚 N-乙烯吡唑不产生二三聚体^[7],为了试验所选凝胶的分离能力,以单体与五聚体混合进样,结果能分出(见图 3),因此,谱图中的单体峰不包含低聚体。

致谢:本工作所用的乙烯吡唑样品由本所陈德文、李桂芳、白凤莲等同志提供,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Stevens, M. P. "Characterization and Analysis of Polymers by Gas Chromatography" Dekker, New York, (1969).
- [2] Zilio-Grandi, F. Sassu, G. M. and Callegaro, P., *Anal. Chem.* 41(13), 1847(1969).
- [3] Crompton, T. R. "Chemical Analysis of Additives in Plastics" 2d ed. Oxford, Pergamon, 296 (1977).
- [4] 中国科学院化学研究所凝胶色谱研制组,化学通报,1976(6),332.
- [5] 上海分析仪器厂 150 型多用途高速液相层析仪试制小组,分析仪器,1976(4),61.
- [6] Ouano, A. C. and Barker, J. A., *Separation Sci.* 8(6), 673(1973).
- [7] Higashimura, T. Matsuda, T. and Okamura, S., *J. Polymer Sci. A-1* 8, 483(1970).

THE DETERMINATION OF RESIDUAL MONOMERS IN POLY-N-VINYLCARBAZOLE BY GPC

Ye Meiling, Wang Jianfang and Shi Lianghe

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A GPC method for the determination of residual monomers in poly-N-vinylcarbazole is described. The precision of the determination, expressed as average relative standard deviation, is about $\pm 2\%$. The minimum detectable quantity of monomer in poly-N-vinylcarbazole is 0.03%. The effects of gel permeation limit, purity of solvent, and different kinds of detectors on the experimental results were discussed.