

УДК 541.183.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. В. КИСЕЛЕВ, Т. И. РЯБИНИНА, Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ

**ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ МАКРОПОРИСТЫХ
КРЕМНЕЗЕМОВ НА ХРОМАТОГРАФИЮ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНОВ***(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 IV 1971)*

Разделение олигомеров и полимеров методом жидкостной хроматографии на твердых адсорбентах может быть основано на двух эффектах: адсорбционном и диффузионном. В первом случае время удерживания определяется в основном энергиями адсорбционного взаимодействия макромолекул и молекул элюента с поверхностью твердого тела и между собой (адсорбционная жидкостная хроматография). Во втором случае время выхода вещества определяется в основном геометрическими и диффузионными параметрами макромолекул: для больших, свернутых в клубки макромолекул вероятность проникновения в поры адсорбента мала, и поэтому они выходят из хроматографической колонки раньше макромолекул меньших размеров и молекул элюента, проникающих в поры (ситовая или гель-хроматография).

По сравнению с набухающими органическими гелями (см. например, (1, 2)) применение жестких макропористых адсорбентов на основе кремнезема для жидкостной хроматографии макромолекул (3-6) обладает рядом преимуществ: возможностью многократной регенерации, устойчивостью структуры в разнообразных элюентах, в частности в сильно кислых средах, и при высоких температурах. Однако жесткие адсорбенты обладают и существенным недостатком — активные центры на их поверхности слишком сильно адсорбируют макромолекулы. Адсорбцию на поверхности жестких адсорбентов можно снизить, применяя элюент, молекулы которого специфически взаимодействуют с поверхностью адсорбента, или путем соответствующего химического модифицирования поверхности. В настоящей работе сделана попытка выявить влияние химического модифицирования поверхности на примере жидкостной хроматографии полиоксидиленов.

Экспериментальная часть

Хроматографические колонки были заполнены двумя образцами силихрома С-90 с удельной поверхностью $s = 90 \text{ м}^2/\text{г}$, эффективным диаметром пор $d = 450 \text{ Å}$ и объемом пор $v_p = 1,4 \text{ см}^3/\text{г}$ (7): исходным образцом с гидроксильрованной поверхностью и образцом с поверхностью, модифицированной привитыми органическими радикалами с концевыми аминными группами (это модифицирование было проведено в группе В. В. Стрелко в Институте физической химии АН УССР). Фракции полиоксидиленов (фирмы Шухарт) имели довольно узкое молекулярновесовое распределение. Средние молекулярные веса фракций M составляли 300, 400, 1000, 2000, 3000, 4000, 6000, 15 000 и 20 000. Опыты были проведены на жидкостном хроматографе ЖХ-1-69 ОКБА с пламенно-ионизационным детектором. Габариты колонки $50 \times 0,6 \text{ см}$, ее температура 30° , температура испарителя перед детектором 360° . Скорость потока элюента — диоксана составляла 12 мл/час. Объем пробы (10% раствора полимера в диоксане) изменялся от 1 до 10 мкл.

Для сравнения было проведено хроматографирование полистиролов разного молекулярного веса (от 900 до 1 800 000). В этом случае стеклянные колонки $70 \times 1,0$ см были заполнены двумя образцами силихрома Г 80 ($s = 80$ м²/г, $d = 600$ А, $v_p = 1,3$ см³/г): исходным образцом с гидроксильной поверхностью и образцом с поверхностью, модифицированной привитыми триметилсилильными группами. Средние молекулярные веса $\bar{M}$ фракций полистиролов (фирма Пешене Сен Гобен) составляли 900, 11 000, 58 000, 194 000, 564 000, 875 000 и 1 800 000. Скорость потока элюента — толуола составляла 30 мл/час, объем вводимой пробы (3% раствора полимера в толуоле) 0,2 мл, температура 22°, детектор — интерферометр ИТР-2.

На рис. 1 приведены хроматограммы полиоксиэтиленов на двух образцах силихромов. Из этих хроматограмм были получены значения времен удерживания V_e для разных фракций полиоксиэтиленов. На рис. 2А приведена зависимость времен удерживания фракций полиоксиэтиленов от $\bar{M}$ на двух кремнеземах с разным химическим строением поверхности. Химическое модифицирование поверхности кремнезема позволило наблюдать переход от преимущественно адсорбционной хроматографии на сильно адсорбирующем (полиоксиэтилены) образце с гидроксильной поверхностью (кривая 1) к преимущественно ситовой хроматографии на образце со значительно слабее адсорбирующей поверхностью, модифицированной прививкой аминных групп (кривая 2). Переход

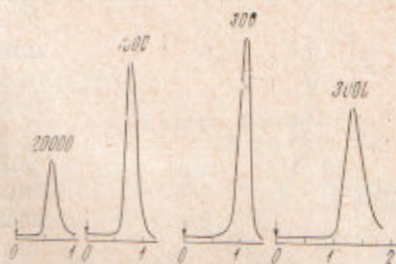


Рис. 1. Примеры хроматограмм полиоксиэтиленов на силихроме С-90 с гидроксильной (две правые) и аминированной (две левые) поверхностью. Элюент — диоксан. Остальные условия разделения указаны в тексте

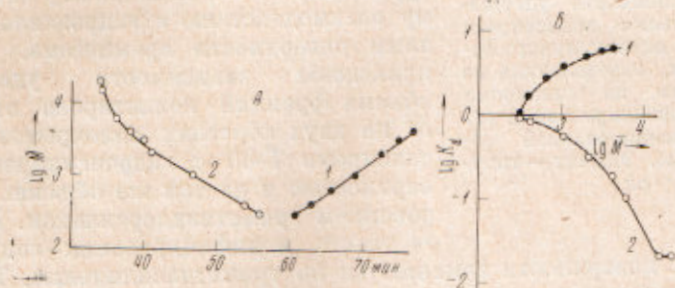


Рис. 2. Зависимости времени удерживания (А) и коэффициента распределения (В) фракций полиоксиэтилена от среднего молекулярного веса фракций на силихроме С-90 с гидроксильной (1) и аминированной (2) поверхностью. Элюент — диоксан

к ситовой хроматографии значительно сокращает время анализа и меняет порядок выхода фракций полимера в зависимости от их молекулярного веса.

Относительный коэффициент распределения для случая преимущественно адсорбционной хроматографии (на гидроксильном силихроме) был вычислен по формуле

$$K = V_e' / V_0' \quad (1)$$

где V_e' — исправленный удерживаемый объем полимера с данным $\bar{M}$, а V_0' — исправленный удерживаемый объем для наиболее низкомолекулярной фракции полимера с $\bar{M} = 300$.

Относительный коэффициент распределения для случая преимущественно ситовой хроматографии (на аминированном силохроме) вычислялся по формуле ⁽⁸⁾

$$K = (V_e - V_0)/V_i, \quad (2)$$

где $V_0 = 6,7$ мл — свободный объем элюента в колонке, а значение $V_i = 4,8$ мл было вычислено из хроматограмм, как разность между значением

$V_e = 11,6$ мл для наиболее низкомолекулярной фракции полимера с $M = 300$ и значением $V_e = 6,8$ мл для наиболее высокомолекулярной фракции с $M = 20\,000$.

На рис. 2Б приведена зависимость коэффициента распределения K фракций полиоксизетилена от их среднего молекулярного веса на образцах силохрома с гидроксильной (кривая 1) и аминированной (кривая 2) поверхностью. С увеличением молекулярного веса полимера константа распределения для гидроксильной поверхности увеличивается в соответствии с увеличением адсорбции макромолекул полиоксизетилена на поверхности адсорбента. В результате аминирования поверхности константа распределения с увеличением молекулярного веса полимера уменьшается, т. е. происходит переход к преимущественно ситовой хроматографии.

Для сравнения были сделаны опыты с полимером, не содержащим функциональных групп, способных к сильному специфическому взаимодействию с гидроксильными группами поверхности кремнезема. На рис. 3 приведены зависимости удерживаемого объема фракций полистирола от величины M на двух образцах силохромов: исходном силохроме Г-80 с гидроксильной поверхностью и на том же образце, модифицированном триметилхлорсиланом. В результате такого модифицирования гидроксильные

Рис. 3. Зависимость удерживаемого объема полистирола от среднего молекулярного веса фракции, определенная из хроматограмм на силохроме Г-80 с гидроксильной (1) и триметилхлорсилановой (2) поверхностью. Элюент — толуол

группы на поверхности заменяются на триметилсилильные. Такое модифицирование поверхности кремнезема практически не изменяет характера взаимодействия поверхности с полистиролом. Действительно, взаимодействие гидроксильной поверхности силохрома с макромолекулами полистирола, в отличие от ее взаимодействия с макромолекулами полиоксизетилена, представляет собой в основном неспецифическое дисперсионное взаимодействие. Это взаимодействие более слабое по сравнению со специфическим взаимодействием гидроксильной поверхности с молекулами элюента — толуола. Модифицирование такой поверхности триметилсилильными группами не меняет характера взаимодействия полимера с поверхностью: энергия взаимодействия в результате такого модифицирования уменьшается как для полимера, так и для элюента, и взаимодействие остается неспецифическим. Поэтому величины удерживаемых объемов полистирола на исходном образце силохрома с гидроксильной поверхностью и на образце с поверхностью, модифицированной прививкой триметилхлорсилильных групп, для полимеров одного и того же молекулярного веса остаются практически неизменными.

Таким образом, химическое модифицирование поверхности макропористых адсорбентов в некоторых случаях позволяет изменить характер

взаимодействия поверхности с полимером и перейти от преимущественно адсорбционной к преимущественно ситовой хроматографии.

Авторы выражают благодарность В. В. Стрелко за аминирование силихрома, а Я. И. Яшину и И. И. Фролову за предоставление жидкостного хроматографа.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. C. Feist, C. F. Southerland, H. Tarcow, J. Appl. Polymer Sci., **11**, 149 (1967). ² M. Joustra, B. Söderqvist, L. Fischer, J. Chromatogr., **28**, 21 (1967). ³ А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Е. К. Богачева, Колл. журн., **26**, 4, 458 (1964). ⁴ M. J. P. Cantow, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., **8**, 486 (1967). ⁵ Е. К. Богачева, А. В. Киселев и др., Высокомолек. соед., **10A**, 3, 574 (1968). ⁶ A. V. Kiselev, T. D. Khokhlova, Yu. A. Eltekov, V Intern. Symposium on Separation Methods: Column Chromatography, Aarau, 1970, p. 424. ⁷ Н. К. Бебрис, Е. Я. Гненко и др., Нефтехимия, **10**, 773 (1970). ⁸ P. Flodin, J. Chromatogr., **5**, 163 (1961).