

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ПОР И ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЕЙ НА ПАРАМЕТРЫ СИТОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИСТИРОЛОВ

Л. А. Григорьева, Т. И. Рябинина, Ю. А. Эльтеков

Молекулярно-ситовой эффект давно используется в адсорбционных процессах в хроматографии. Гелевая (или ситовая) хроматография практически целиком основана на этом эффекте. Сущность явления заключается в том, что время жизни частицы в порах твердого тела зависит главным образом от соотношения размеров частицы и поперечника пор. При этом для данного пористого тела чем меньше частица, тем больше время ее удерживания в порах. Отсюда следует, что для эффективного разделения и анализа макромолекул полимеров необходимы твердые сорбенты с весьма широкими порами, доступными практически для большинства макромолекул.

Как было показано в работах [1—3], одной из важных характеристик таких сорбентов следует считать поперечник и объем пор и распределение пор по размерам. В данной работе проведено исследование зависимости хроматографических параметров узких фракций полистиролов (ПС) от их молекулярного веса для силикагелей и силохромов с разным размером пор с целью оценки возможности применения отечественных пористых адсорбентов на основе кремнезема для хроматографии полимеров.

Экспериментальная часть

В качестве носителей для наполнения хроматографических колонок были использованы пористые кремнеземы, структурные характеристики которых приведены в табл. 1. Удельная поверхность была рассчитана методом Брунауэра — Эмметта —

Таблица 1

Структурные характеристики образцов кремнеземов

Кремнезем	$d, \text{ \AA}$	$s^*, \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$	$V_s, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$
Силикагель КСМ	30	520	0,3
Силикагель КСК-2	100	340	0,97
Силохром С-90	450	90	1,3
Силохром С-80	600	82	1,48
Силохром Г-25	1500	25	1,3
Силикагель МСА-1	1500	30	0,9

Таблица 2

Значения V_x и V_s для изученных кремнеземов

Кремнезем	$d, \text{ \AA}$	$V_s, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	$V_x, \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$	V_x/V_s
Силикагель КСМ	30	0,3	0,01	0,03
Силикагель КСК	100	0,97	0,9	0,93
Силохром С-80	600	1,48	1,30	0,90
Силикагель МСА	1500	0,9	(0,6)	0,67
Силохром Г-25	1500	1,3	(0,8)	0,62

* s — удельная поверхность.

Теллера по данным адсорбции паров азота (площадь, приходящаяся на одну молекулу азота в плотном монослое, равна $16,2 \text{ \AA}^2$); преимущественный диаметр пор d находили из кривой распределения объема пор по размерам. Распределение объема пор по размерам определяли для макропористых образцов ($d > 400 \text{ \AA}$) по данным ртутной порометрии, для силикагелей КСМ и КСК-2 — по данным адсорбции паров бензола с использованием уравнения Кельвина. Удельный объем пор V_s вычисляли по изотерме адсорбции паров вблизи насыщения и по данным ртутной порометрии.

Перед хроматографическим опытом образцы высушивали при 200° в течение 4 час.

Узкие фракции ПС были предоставлены французской фирмой Пешене. В качестве элюента были использованы толуол и в некоторых случаях CCl_4 .

В хроматографических опытах использовали стеклянные колонки $70 \times 1,0 \text{ см}$; скорость потока элюента 0,5 мл/мин; объем вводимой пробы 0,2 мл в виде 2%-ного раствора; детектор — интерферометр ИТР-2; объем кюветы детектора 1 мл; чувствительность детектора 10^{-5} г .

Результаты исследования

На рис. 1 приведены рассчитанные из хроматограмм кривые зависимости удерживаемого объема V_e от молекулярного веса фракций ПС и элюента (n -гептана) для кремнеземов с различной пористостью. Как видно из рисунка, разделительная способность адсорбента с одной и той же химической природой поверхности по отношению к ПС разного молекулярного веса зависит от пористой структуры изученных образцов. Так, при хроматографировании на узкопористом силикагеле КСМ фракции ПС, различающиеся по молекулярному весу на три порядка, выходят из

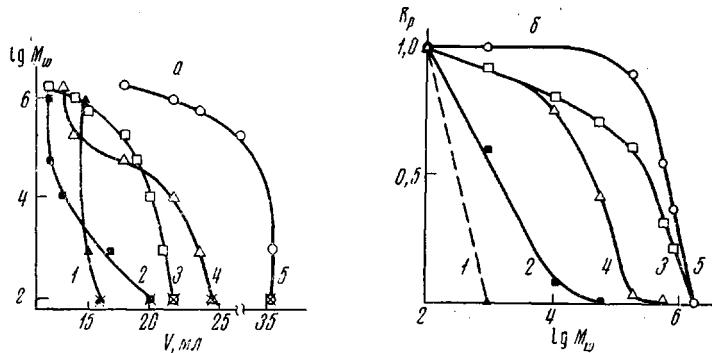


Рис. 1. Зависимость V_e (a) и K_p (б) от молекулярного веса ПС для силикагелей КСМ (1); КСК (2); МСА (3) и силохромов С-80 (4) и Г-25 (5). Кресты на кривых соответствуют n -гептану

колонны с одним и тем же удерживаемым объемом. Размеры макромолекул узких фракций ПС с молекулярными весами 900 и 875 000 таковы, что эти макромолекулы не могут проникнуть в узкие поры силикагеля КСМ. Молекулы n -гептана могут проникнуть в узкие поры силикагеля КСМ, но способны лишь частично вытеснить из пор молекулы толуола. Прочно адсорбированные на поверхности гидроксилированного силикагеля молекулы толуола не вытесняются молекулами n -гептана. Поэтому наблюдается весьма малое различие в удерживаемых объемах n -гептана и узких фракций ПС.

Силикатель КСК ($d = 100 \text{ \AA}$) позволяет разделить сравнительно низкомолекулярные полимеры с молекулярным весом до 10^4 . Фракции ПС с молекулярным весом от 10^4 и выше выходят из колонны за одно и то же время.

Силохром С-80 ($d = 600 \text{ \AA}$) повышает диапазон молекулярных весов разделяемых фракций еще на один порядок.

Макропористый силикагель МСА с диаметром пор 1500 \AA дает четкое разделение для фракций ПС от 10^3 до 10^6 .

Положение хроматографических пиков узких фракций ПС и n -гептана в некоторых случаях дает возможность оценить объем пор. Разница удерживаемых объемов для низкомолекулярного вещества и для фракций полимера, макромолекулы которого не проникают в поры твердого тела, в некоторых случаях соответствует объему пор, с учетом толщины адсорбционной пленки элюента. В табл. 2 приведено сопоставление найденных из хроматограмм значений общего объема пор в колонке V_x , определенного по разности удерживаемых объемов n -гептана и высокомолекулярной фракции полимера (ПС), с величинами V_s , рассчитанными из изотерм адсорбции или порограмм. Для узкопористых кремнеземов отношение V_x / V_s значительно меньше единицы. Причина этого была обсуждена выше. Для макропористых кремнеземов с $d = 1000 \text{ \AA}$ отношение V_x / V_s также становится значительно меньшим единицы. Поры этих кремнеземов доступны для макромолекул всех взятых фракций ПС вплоть до $M = 2 \cdot 10^6$. Для определения объема пор таких кремнеземов нужно было использовать фракции с более высоким значением M ($10^7 - 10^8$). К сожалению, мы не располагали такими фракциями.

Для более надежного определения молекулярного веса полимера методом си-гравийной хроматографии желательно иметь линейную или близкую к линейной зави-

симость V_e от $\lg M$ в большом интервале молекулярных весов для колонны данной длины и данного сечения. На практике часто возникает необходимость оценить молекулярный вес или молекулярно-весовое распределение (МВР) для сравнительно узкого интервала молекулярных весов. Например, в ряде случаев для ПС этот интервал часто охватывает значения M от 10^4 до 10^7 , в ряде случаев для полиоксиэтиленов от 10^2 до 10^5 и т. д. Поэтому для определенного интервала молекулярных весов следует использовать макропористые кремнеземы определенной структуры. Как следует из данных рис. 1, а, для анализа полимеров с M порядка 10^3 — 10^4 целесообразно набивать колонку силикагелями типа КСК с размером пор 100 \AA , для анализа высокомолекулярных полимеров ($M = 10^5$ — 10^7) следует использовать макропористые кремнеземы с диаметром пор выше 1000 \AA . Этот вывод подтверждается зависимостью коэффициента распределения K_p от молекулярного веса ПС (рис. 1, б). K_p рассчитывали из основного уравнения сотовой хроматографии [4]

$$V_e = V_0 + K_p \cdot V_x, \quad (1)$$

где V_0 — свободный объем, т. е. объем элюента в колонке между частицами адсорбента и подводящей к детектору трубкой. Из рис. 1, б видно, что зависимость K_p от $\lg M_w$ линейна в случае силикагеля КСК-2 ($d = 100 \text{ \AA}$), но в весьма ограниченной области. В случае силикагеля МСА-1 ($d = 1500 \text{ \AA}$) $K_p \approx 1$ в широком диапазоне M до 10^5 . Крутое линейное уменьшение значения K_p с ростом $\lg M_w$ наблюдается для высокомолекулярных фракций ПС. Отсюда следует, что для эффективного фракционирования полимера, характеризующегося размытым МВР, необходимо использовать набор хроматографических колонн, наполненных кремнеземами с размерами пор 1000 — 1500 , 400 — 700 и 100 — 300 \AA и со значительным объемом пор адсорбента на каждую колонну.

На рис. 2 приведены зависимости K_p от диаметра пор кремнезема для n -гептана и некоторых фракций ПС. Здесь важно отметить, что при сужении пор наибольшее относительное изменение в значениях K_p наблюдается для низкомолекулярных фракций вследствие того, что высокомолекулярные фракции ПС для кремнезема с диаметром пор 100 \AA выходят со свободным объемом. Напротив, при расширении пор большое изменение в значениях K_p обнаруживается у высокомолекулярных фракций. Зависимость K_p от диаметра пор кремнезема позволяет более четко выбрать оптимальный образец макропористого кремнезема для разделения полимеров в определенном интервале молекулярных весов.

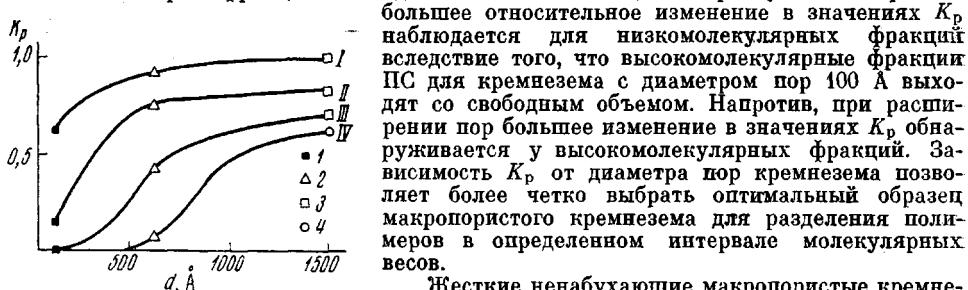


Рис. 2. Зависимость K_p для ПС с $M = 900$ (I); 11000 (II); 58000 (III) и 1800000 (IV) от диаметра пор КСК (I), С-80 (2); МСА (3) и Г-25 (4)

Жесткие ненабухающие макропористые кремнеземы, несущие на своей поверхности гидроксильные группы, способны вступать в специфическое взаимодействие с молекулами, обладающими функциональными группами или π -связями. Это взаимодействие приводит к «запаздыванию» и размыванию пиков на гелевых хроматограммах. Для устранения адсорбционных эффектов в гелевой хроматографии часто используют элюенты, препятствующие адсорбции макромолекул полимеров. Другим эффективным способом снижения адсорбционных взаимодействий на хроматограмме служит химическое модифицирование поверхности носителей. Кипячение адсорбента в бутаноле приводит к этирификации его поверхности [5]. Обработанный таким образом силикагель с диаметром пор 600 \AA слабо адсорбирует макромолекулы ПС из растворов в CCl_4 . Это приводит к тому, что на таком силикагеле фракции ПС элюируются четыреххлористым углеродом из колонки адсорбентом с такими же временами удерживания, как и толуолом (рис. 3). При этом размывание пиков при замене толуола четыреххлористым углеродом не наблюдается (табл. 3). Аналогичные результаты были получены нами на

Таблица 3

Значения ширины пиков для ПС и n -гептана (адсорбент — бутоксисиликагель)

Элюент	Молекулярные веса фракций ПС						n -гептан
	$1,8 \cdot 10^6$	$5,6 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^2$	
Ширина пиков, м.л.							
Толуол	7	6	6	6	7	7	4
CCl_4	5	5	5	4	5	5	5

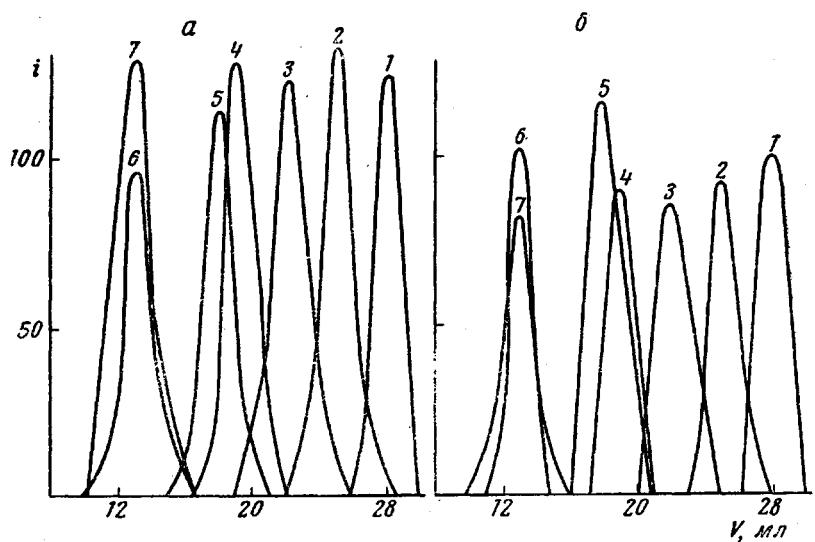


Рис. 3. Хроматограммы *n*-гептана (1) и ПС с $M = 900$ (2); 11 000 (3); 58 000 (4); 194 000 (5); 564 000 (6) и 1 800 000 (7) на бутоксисиликагеле с элюентами: толуол (а) и CCl_4 (б)

кремнеземах, модифицированных хлорсиланами. Таким образом, химическое модификация поверхности силикагелей улучшает хроматографические свойства этих адсорбентов, снижая их адсорбционную активность и остаточную неоднородность поверхности.

Выводы

- При комнатной температуре изучена жидкостная ситовая хроматография (ЖСХ) *n*-гептана и узких фракций полистиролов в токе элюента — толуола на пористых кремнеземах. Определены удерживаемые объемы и коэффициенты распределения для полистиролов разного молекулярного веса.
- Эффективность разделения полимеров методом ЖСХ определяется размерами и объемом пор, а также диапазоном молекулярных весов разделяемых полимеров.
- Химическое модификация поверхности кремнезема делает хроматографические пики более симметричными и узкими.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
5 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

- H. W. Kohlschutter, K. Unger, K. Vogel, Makromolek. Chem., 93, 1, 1966.
- A. J. de Vries, M. le Page, R. Beau, C. L. Guillemin, Analyt. Chem., 39, 935, 1967.
- M. J. P. Cantow, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., 5, 2835, 1967.
- Г. Детерман, Гель-хроматография, изд-во «Мир», 1970.
- C. C. Ballard, E. G. Brige, R. K. Iller, D. S. St. John, J. R. McWhorter, J. Phys. Chem., 65, 20, 1961.

INFLUENCE OF THE PORE SIZE AND CHEMICAL NATURE OF SILICA GELS SURFACE ON THE PARAMETERS OF GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY OF POLYSTYRENES

L. A. Grigor'eva, T. I. Ryabtseva, Yu. A. El'tekov

Summary

The liquid sieve chromatography of narrow fractions of polystyrene and *n*-heptane on porous silicas using toluene as eluent has been investigated. The dependences of the retention volume of polymer and of the distribution coefficient on molecular weight have been found for each silica. From the chromatograms the values of the pore volume accessible to *n*-heptane molecules under experimental conditions have been determined. Chemical modification of silica surface makes chromatographic peaks narrower and more symmetric.