

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 12

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРISTЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ
НА ЭЛЮЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ
РАСТВОРИТЕЛЯХ

Б. Г. Беленъкий, М. Л. Дастан, Д. П. Добычин,
А. Н. Красовский, П. П. Нефедов

С использованием ИК-спектроскопии, элементного анализа и жидкостной хроматографии показано, что обработка пористых кремнеземов 11%-ным раствором триметилхлорсилана в толуоле приводит практически к полному метилированию их поверхности. Подобная модификация силикагеля с большой удельной поверхностью подавляет адсорбционные взаимодействия при хроматографии полистиролов в неполярных растворителях (тетрахлорметан).

При использовании пористых кремнеземов, таких как макропористые стекла или силикагели, в качестве носителей в колонках в гель-проникающей хроматографии полимеров в слабонаполярных или неполярных средах требуется либо добавление в элюент некоторых количеств полярных соединений [1] для подавления адсорбции, либо предварительная модификация сорбента [2]. В настоящее время известно, что с помощью кремнеорганических соединений можно создать на поверхности кремнезема химически устойчивые к термообработке и агрессивным средам покрытия [3, 4].

Разработанная нами методика химического модифицирования поверхности кремнеземов триметилхлорсиланом (TMХС) заключалась в том, что предварительно проведенный в *H*-форму сорбент (силикагель, макропористое стекло) обрабатывался в течение 20 час. при 20° 11%-ным раствором TMХС в толуоле. Для удаления растворителя (толуола) и полного протекания процесса гидролиза TMХС на поверхности сорбента образцы кремнеземов после химического модифицирования (гидрофобизации) помещали в термостат, разогревали до 150° и выдерживали при этой температуре 3 часа.

На примере пластинок из макропористого стекла (средний радиус пор 1100 Å, удельный объем пор 0,5 см³/г) толщиной 0,1 мм показано, что такой способ обработки обеспечивает для воды краевой угол смачивания $\theta=120\pm 5^\circ$ (для ртути на стекле $\theta=130^\circ$). На рис. 1 представлены ИК-спектры стеклянной мембранны до и после обработки их триметилхлорсиланом в толуольном растворе и газовой фазе. Видно, что для пластин, модифицированных в растворе (кривая 2), наблюдается более высокая интенсивность полос С—Н валентных колебаний CH₃-групп, привитых к поверхности (2965 см⁻¹), что свидетельствует о более полной замене поверхностных гидроксильных групп, чем в случае модификации их TMХС в газовой фазе.

В хроматографических экспериментах использовали фракцию силикагеля KCK 63—90 мкм со средним радиусом пор 45 Å, удельной поверхностью 350 м²/г и удельным объемом пор 0,9 см³/г [5]. Элементный анализ на содержание углерода и водорода показал, что степень покрытия KCK группами Si(CH₃)₃ составляет 75% всей поверхности, что соответствует плотной упаковке дисков площадью 42 Å [6]. (Вандерваальсовы размеры группы Si(CH₃)₃.)

Жидкостную хроматографию узкодисперсных полистиролов (фирма «Pressure Chemical») проводили при комнатной температуре в условиях отсутствия концентрационных эффектов на колонке с внутренним диаметром $d=8$ мм и длиной $L=1200$ мм, заполненной исходным KCK в ДМФА и на колонках с $d=2$ мм и $L=2000$ мм, заполненных исходным и модифицированным KCK в ТГФ и тетрахлорметане (TXM). На рис. 2 представлены зависимости коэффициента распределения K_d от молекулярной массы полистиролов для различных растворителей. Хорошее совпадение значений K_d для всех систем свидетельствует об идентичности механизма разделения полимеров. Кроме того, на модифицированном KCK в пределах погрешности опытов наблюдаются одинаковые значения и коэффициентов разделения K_s для пар полистиролов: $M_n=49\ 000$ и 600, в ТГФ $K_s=1,8$, в TXM — $K_s=1,7$, для пар полистиролов: $M_n=19\ 650$ и 2000, в ТГФ $K_s=0,7$ и в TXM $K_s=0,8$, что также убедительно доказывает отсутствие адсорбции.

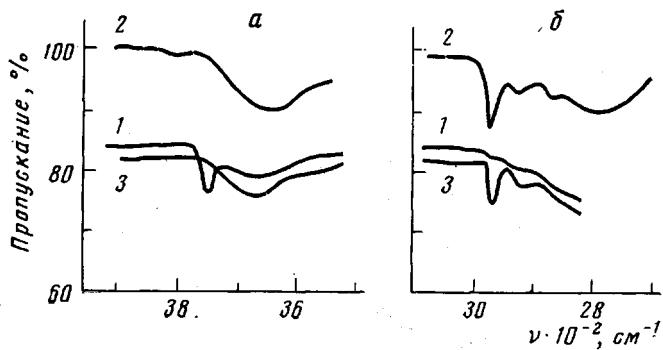


Рис. 1. ИК-спектры стеклянной пористой мембраны толщиной 100 мкм до (а) и после обработки (б) ТМС:

1 — исходное макропористое стекло после откачки при 460°, полоса 3750 см⁻¹ — свободные гидроксили; 2, 3 — макропористое стекло, обработанное ТМС в толуольном растворе и газовой фазе [2] соответственно с последующей откачкой при 360°

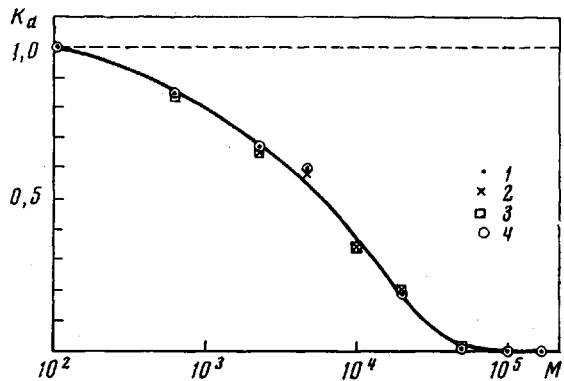


Рис. 2. Экспериментальная зависимость коэффициента распределения от молекулярной массы полистиролов:

1, 2 в ДМФ и ТГФ на исходном и 3, 4 в ТГФ на модифицированном КСК

В заключение следует отметить, что при хроматографии полипропиленгликоля (ППГ) в ДМФ на исходном КСК последние попадают на общую с полистиролами зависимость K_d от длины транс-цепи. Например, для полипропиленгликоля $M_n=3900$, $L_0=241$ Å, $K_d=0.4$, тогда как для полистирола $M_n=9600$, $L_0=244$ Å, $K_d=0.38$.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. S. P. Zhdanov, B. G. Belenky, P. P. Nefedov, J. Chromatogr., 77, 209, 1973.
2. M. Iwata, N. Tagata, T. Homma, Kogyo Kagaku Zasshi, 73, 764, 1970.
3. A. B. Киселев, Сб. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, МГУ, 1957, стр. 90.
4. Н. В. Суйковская, Химические методы получения тонких прозрачных пленок, «Химия», 1971.
5. B. G. Belenky, E. S. Gankina, J. Chromatogr., 53, 3, 1970.
6. И. Ю. Бабкин, В. С. Васильева, И. В. Драгалева, А. В. Киселев, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР, 129, 131, 1959.