

УДК 541.64:543.544

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КРЕМНЕЗЕМНЫЕ СОРБЕНТЫ
ДЛЯ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ

*Артемова А. А., Виноградова Р. Г., Жильцова Н. Е.,
Киселев А. В., Никитин Ю. С., Хохлова Т. Д.*

Из промышленных образцов силикагелей и аэросилогелей (силохромов) составлен набор ненабухающих сорбентов — макромолекулярных сит с размерами пор от 30 до 2000 Å для гель-проникающей хроматографии полимеров. Исследована их пористая структура и хроматографические свойства. Показана возможность применения этих сорбентов для фракционирования и разделения полимеров с молекулярной массой от $1 \cdot 10^3$ до $2 \cdot 10^6$.

В настоящее время для разделения и фракционирования полимеров методом ГПХ применяют различные органические гели (на основе декстрагена, полиакриламида, полистирола, поливинилацетата и пр.) и неорганические сорбенты (на основе кремнезема) [1, 2]. По сравнению с органическими гелями, набухающими в элюенте, неорганические сорбенты обладают рядом преимуществ. Их можно использовать как в органических, так и в водных растворителях, на их пористую структуру и размер гранул не влияет природа элюента, давление, скорость потока, pH и пр. Гранулы характеризуются высокой механической прочностью и не подвергаются сжатию при высоких давлениях и скоростях потока в колонке. Эти сорбенты легко регенерировать. Основной недостаток неорганических сорбентов, заключающийся в их заметной адсорбционной активности, особенно по отношению к полярным веществам, можно устранить химическим модифицированием их поверхности [1, 2]. Из неорганических сорбентов в ГПХ наибольшее применение получили кремнеземные сорбенты: пористые стекла и силикагели. Свойства этих сорбентов и хроматография на них разных полимеров описаны в работах [3—15]. В СССР разработаны методы синтеза пористых стекол, силикагелей и аэросилогелей с разной структурой пор и показано, что ни по геометрической структуре, ни по селективности они не уступают зарубежным образцам [10—17]. Однако наборы сорбентов — макромолекулярных сит, необходимые для комплектации отечественных хроматографов для ГПХ, до сих пор не производятся. Поэтому в данной работе мы стремились получить такой набор из кремнеземных сорбентов, уже выпускаемых промышленностью, и рекомендовать его для применения в ГПХ.

Для исследования использовали образцы силикагелей и силохромов (силохром [18, 19] — промышленное название аэросилогеля [17]), из которых был составлен ряд сорбентов с размерами пор от 30 до 2000 Å. В табл. 1 приведены структурные характеристики этих сорбентов. Для их определения на кремнеземах были измерены изотермы адсорбции пара криптона на объемной адсорбционно-вакуумной установке при -196° и изотермы адсорбции и десорбции пара бензола на вакуумной установке с весами Мак-Бена — Бакра при 25° [20]. Из этих изотерм рассчитывали структурные характеристики пористых кремнеземов: общий объем пор v , удельную поверхность скелета, определенную по адсорбции криптона s_{kr} , и бензола s_{ben} , и удельную поверхность пленки адсорбата s' , образующейся к началу капиллярно-конденсационного

гистерезиса, средний диаметр пор $d_c = 4v/s_{C_6H_6}$, а также диаметр пор d_k , соответствующий максимуму на кривой распределения объемов пор по размерам, полученной из десорбционной ветви капиллярно-конденсационного гистерезиса.

На рис. 1 приведены дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным диаметрам образцов кремнеземов, рассчитанные из изотерм адсорбции бензола. Из рисунка видно, что исследованные об-

Таблица 1

Структурные характеристики пористых кремнеземных сорбентов — силикагелей (образцы 1—5 и 8) и силохромов (образцы 6 и 7)

Образец, №	Промышленная марка	$s_{K\Gamma}$	$s_{C_6H_6}$	s'	$v, cm^3/g$	d_k	d_c
		m^2/g	m^2/g	m^2/g		\AA	\AA
1	KCM-5	795	730	140	0,36	30	20
2	KCC-3	540	600	355	0,78	60	52
3	KCK-2,5	395	430	255	0,90	95	84
4	KCK-2	335	355	305	1,15	120	130
5	KCK-1	117	123	—	0,79	280	260
6	C-80	109	113	90	1,36	600	480
7	CX-3	89	81	75	1,71	800	840
8	MCA-2500	17	13	12	0,60	2100	2400

Таблица 2

Молекулярные массы фракций ПС по данным фирмы Вотерс (США)

M_w	M_n	$M_{\Gamma\text{ПХ}}^*$	M_w	M_n	$M_{\Gamma\text{ПХ}}^*$
2 610 000	1 990 000	2 300 000	20 800	20 000	20 500
867 000	773 000	830 000	10 000	9600	9800
498 000	404 000	451 000	5000	4600	4800
200 000	193 000	196 000	4000	3400	3500
111 000	111 000	111 000	2100	1900	2000
33 000	36 000	34 500			

* Из данных ГПХ.

разцы являются однородно-пористыми. Силохромы (образцы 6 и 7) характеризуются заметно большими значениями объема пор по сравнению с силикагелями (образцы 1—5 и 8) (табл. 1). Силикагели 1—4 имеют высокую удельную поверхность (300 — $800 m^2/g$) и размеры пор от 30 до 120\AA . По структуре пор они принадлежат к мелкопористому, среднепористому и крупнопористому типам силикагелей, выпускаемых промышленностью. Силикагели 5 и 8 принадлежат к макропористым адсорбентам, для приготовления которых из обычных силикагелей применяется гидротермальная обработка [16]. Силохромы (образцы 6 и 7) также являются макропористыми адсорбентами. Их получают из аэросила — порошка высокодисперсной непористой двуокиси кремния [18, 19]; они менее прочны, чем силикагели. Из данных табл. 1 следует, что в крупнопористых и макропористых образцах кремнеземов с $d=120 \text{\AA}$ и $s=300 m^2/g$ практически отсутствуют тонкие поры, так как значения s' у этих образцов близки к s . С уменьшением размеров пор и с ростом s силикагелей (увеличением дисперсности кремнезема) значения удельной поверхности пленки адсорбата s' становятся намного меньше удельной поверхности скелета s , т. е. доля микропор увеличивается.

Результаты адсорбционного исследования показывают, что из промышленных силикагелей и силохромов может быть составлен набор однородно-

пористых сорбентов — макромолекулярных сит с размерами пор от 30 до 2000 Å, подобный зарубежным наборам пористых стекол и силикагелей (порасилов) для ГПХ полимеров [1, 2].

Хроматографические исследования проводили на отечественном, разработанном в СКБ АП АН СССР, жидкостном хроматографе ХЖ-1303 с рефрактометрическим детектором и хроматографическими колонками с размерами 120×0,8 и 60×0,4 см. В качестве элюента был взят толуол. Поли-

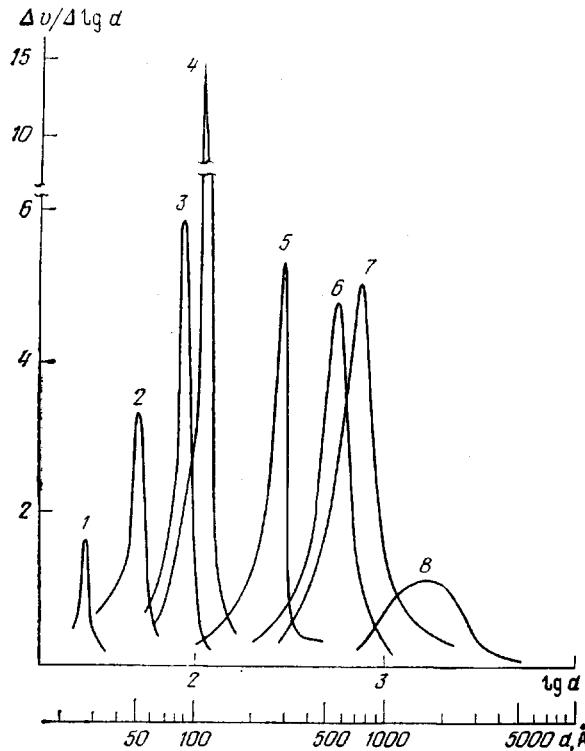


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения объемов пор по эффективным диаметрам кремнеземных сорбентов. Здесь и на рис. 2 и 6, а номера у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

мерными стандартами служили узкие фракции ПС фирмы Вотерс (США). Молекулярные массы этих фракций приведены в табл. 2.

На рис. 2 приведены кривые зависимости удерживаемого объема узких фракций ПС от их молекулярной массы. Из этих калибровочных кривых видно, что на исследованных кремнеземных сорбентах можно фракционировать образцы ПС в широком интервале молекулярных масс — от нескольких тысяч до миллионов. Силикагели с размерами пор до 120 Å (образцы 1–4), по-видимому, целесообразно применять для фракционирования методом ГПХ олигомеров с $M \sim 1000$ –30 000. Необходимы детальные испытания этих доступных дешевых промышленных сорбентов для оценки возможности разделения и фракционирования олигомеров, что особенно важно из-за отсутствия отечественных макромолекулярных сит типа стирагелей и порагелей, эффективно разделяющих олигомеры [1, 2, 21]. Макропористый силикагель 5 с $d_p=280$ Å пригоден для фракционирования образцов полистирола с $M=10^4$ – $2 \cdot 10^5$. Пример такой хроматограммы смеси трех фракций ПС с величинами $M=4800$, 34 000 и 17 100 на колонке с макропористым силикагелем 5 приведен на рис. 3, из которого видно хорошее разделение всех трех фракций на этом силикагеле. Увеличение

же диаметра пор до ~ 2000 Å (образец 8) позволяет фракционировать полимеры с M до $2 \cdot 10^6$ (рис. 2).

Применяя составные колонки, заполненные сорбентами с разным диаметром пор, можно в одном опыте фракционировать или определять ММР полистиролов, сильно отличающихся по ММ. При этом важно так подобрать сорбенты, чтобы получать линейные калибровочные кривые в широком диапазоне ММ полимера.

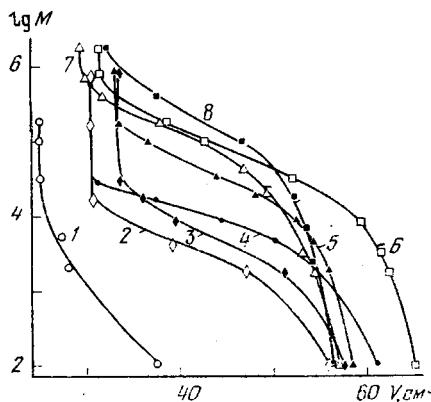


Рис. 2

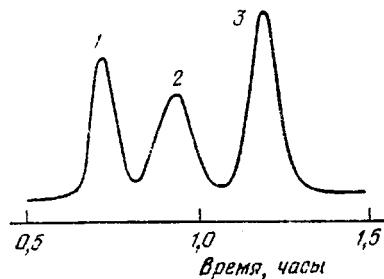


Рис. 3

Рис. 2. Калибровочные кривые зависимости удерживаемых объемов фракций ПС от их молекулярной массы для хроматографических колонок с кремнеземными сорбентами

Элюент — толуол, скорость потока $45 \text{ см}^3/\text{час}$, размер колонки $120 \times 0,8 \text{ см}$, размер частиц сорбента $80-160 \text{ мкм}$

Рис. 3. Хроматограмма смеси фракций ПС с $M = 171\,000$ (1), $34\,000$ (2) и 4800 (3) на колонке с силикагелем КСК-1 (образец 5) с размерами пор 280 Å. Условия опыта те же, что и на рис. 2

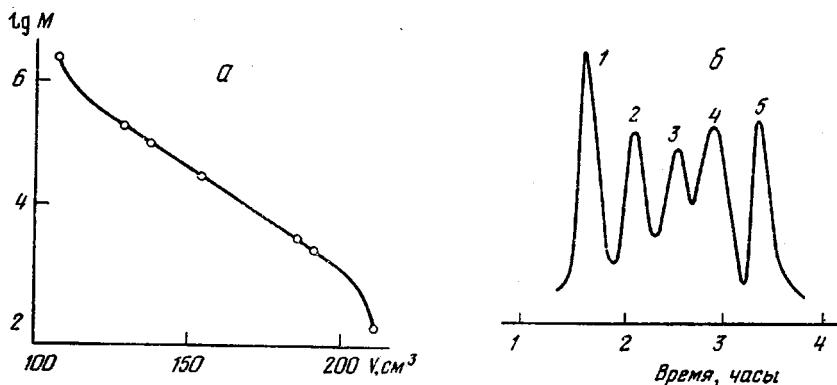


Рис. 4. Калибровочная кривая зависимости удерживаемых объемов фракций ПС от ММ (а) и хроматограмма смеси фракций ПС с $M = 2,3 \cdot 10^6$ (1), $111\,000$ (2), $20\,500$ (3) и 3550 (4) (5 — о-дихлорбензол) на четырех составных колонках с кремнеземными сорбентами (б)

Колонки заполнены силикагелями КСК-2 (образец 4) и КСК-1 (образец 5) с размерами пор $d_k = 120$ и 280 Å, силохромом СХ-3 (образец 7) с $d_k = 800$ Å и силикагелем МСА-2500 (образец 8) с $d_k = 2100$ Å. Элюент — толуол, скорость потока $75 \text{ см}^3/\text{час}$, размер колонок $120 \times 0,8 \text{ см}$

брать сорбенты, чтобы получать линейные калибровочные кривые в широком диапазоне ММ полимера.

Из рис. 4 видно, что для четырех последовательно соединенных колонок, заполненных разными сорбентами (образцы 4, 5, 7 и 8) с диаметрами пор 120 , 280 , 800 и 2100 Å соответственно, наблюдается близкая к линей-

ной зависимость величины удерживаемого объема фракций ПС от логарифма их ММ в интервале $M \sim 10^3 - 10^6$. На этих четырех колонках осуществлено разделение смеси фракций ПС с величинами $M = 2,3 \cdot 10^6$, 111 000, 20 500 и 3500. Из рис. 4, б видно, что эти фракции довольно хорошо разделяются.

Для увеличения скорости анализа целесообразно использовать хроматографические колонки меньшей длины, заполненные сорбентами с малыми диаметрами зерен (менее 50 мкм). Так, применение двух колонок размером $60 \times 0,4$ см, заполненных силохромом с $d_k = 800$ Å (образец 7) и силикагелем с $d_k = 280$ Å (образец 5) с частицами диаметром 25–50 мкм, позволило разделить смесь из четырех фракций с $M = 2,3 \cdot 10^6$, 196 000, 34 500 и 3500 за 25 мин. (рис. 5), т. е. время анализа в этом случае уменьшилось в 8 раз по сравнению со временем анализа на больших колонках с более крупными частицами. Еще большей эффективности в ГПХ достигают, согласно [22], при использовании серии последовательно соединенных колонок размером $10 \times 0,8$ см, заполненных частицами сорбента диаметром около 6 мкм, что, однако, требует применения хроматографов высокого давления, специальных способов подготовки сорбентов и аппаратуры для получения эффективных колонок.

Результаты хроматографического и адсорбционно-структурного исследования промышленных кремнеземных адсорбентов позволили нам найти зависимость между размерами наиболее распространенных пор адсорбента и ММ макромолекул ПС, проникающих в эти поры. Из значений удерживаемых объемов были рассчитаны коэффициенты распределения $K_m = (V_s - V)/v_{\text{пор}}$, где V — удерживаемый объем фракции ПС данной молекулярной массы, V_s — удерживаемый объем стирола, $v_{\text{пор}}$ — объем пор кремнезема в хроматографической колонке, рассчитанный по разности удерживаемых объемов молекул стирола, свободно проникающих в поры сорбента, и макромолекул фракции полистирола с $M = 2,3 \cdot 10^6$, не входящих в его поры. Коэффициент распределения K_m определяет долю пор кремнезема в хроматографической колонке, доступных для проникновения клубков полимера данной ММ. На рис. 6, а приведены зависимости коэффициента распределения K_m от молекулярной массы фракций ПС на семи образцах кремнеземных сорбентов с размерами пор от 60 до 2100 Å. Величина $K_m = 0,5$ приблизительно соответствует молекулярной массе ПС, наиболее селективно фракционирующемуся на кремнеземе с данными размерами пор. Поэтому была построена зависимость ММ полимера, соответствующего значению $K_m = 0,5$, от диаметра наиболее распространенных пор кремнезема d_k . Из рис. 6, б видно, что в логарифмических координатах наблюдается линейная зависимость между ММ и d_k . Эта зависимость позволяет легко выбрать кремнеземный сорбент, наиболее пригодный для конкретной задачи фракционирования или определения ММР полистирола.

Таким образом, используя исследованные в данной работе промышленные кремнеземные сорбенты — силикагели и силохромы, можно получить набор макромолекулярных сит, пригодный для фракционирования и опре-

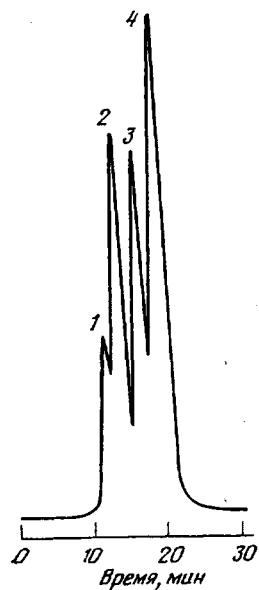


Рис. 5. Хроматограмма смеси фракций ПС с $M = 2,3 \cdot 10^6$ (1), 196 000 (2), 34 000 (3) и 3500 (4) на двух колонках, заполненных силикагелем КСК-1 (образец 5) и силохромом СХ-3 (образец 7)

Элюент — толуол, скорость потока 35 см³/час, размер колонок 60 × 0,4 см, размер частиц сорбента 25–50 мкм

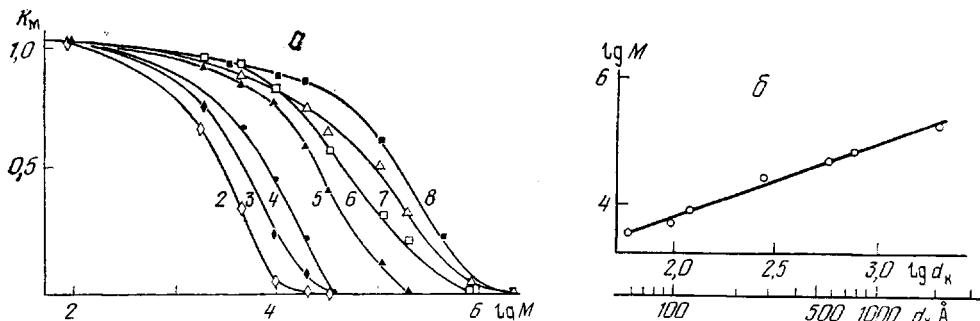


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения K_M от средней молекулярной массы M фракций ПС на кремнеземных сорбентах (а) и ММ полистирола, соответствующего $K_M=0,5$, от диаметра пор кремнеземных сорбентов d_K (б)

деления методом ГПХ молекулярно-массового распределения полимеров в широком диапазоне молекулярных масс.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
СКБ аналитического приборостроения
АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1978

Литература

1. Современное состояние жидкостной хроматографии, под ред. Дж. Киркленда, «Мир», 1974.
2. С. Перри, Р. Амос, П. Брюэр, Практическое руководство по жидкостной хроматографии, «Мир», 1974.
3. M. J. R. Cantow, J. F. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1854, 1967.
4. A. J. de Vries, M. Le Page, R. Beau, C. L. Guillemin, Analyt. Chem., 39, 935, 1967.
5. M. Le Page, R. Beau, A. J. de Vries, J. Polymer Sci., C21, 119, 1968.
6. E. M. Barral, J. H. J. Gain, J. Polymer Sci., C 21, 253, 1968.
7. D. Berek, J. Novak, Z. Grubisic-Gallot, H. Benoit, J. Chromatogr., 53, 55, 1970.
8. A. Gourdenne, N. Hoduc, H. Daoust, J. Chromatogr., 74, 225, 1972.
9. J. J. Kirkland, J. Chromatogr. Sci., 10, 593, 1972.
10. С. П. Жданов, Сб. Строение стекла, «Наука», 1965, стр. 162.
11. С. П. Жданов, Сб. Стеклообразное состояние, «Наука», 1971, стр. 306.
12. S. P. Zhidanov, B. G. Belen'kij, P. P. Nefedov, E. V. Koromaldi, M. A. Kuznetsova, J. Chromatogr., 77, 149, 1973.
13. S. P. Zhidanov, E. V. Koromaldi, R. G. Vinogradova, M. B. Ganetskij, O. M. Golynko, N. E. Zhiltsova, B. G. Belen'kij, L. Z. Vilenchik, P. P. Nefedov, J. Chromatogr., 53, 77, 1970.
14. В. Г. Беленъкий, П. П. Нефедов, Высокомолек. соед., А15, 1658, 1972.
15. Yu. A. Eltekov, A. S. Nazansky, J. Chromatogr., 116, 99, 1976.
16. Н. В. Аксинская, В. Е. Безногова, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Ж. физ. химии, 36, 2277, 1962; 38, 488, 1964.
17. Н. К. Бебрис, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Коллоидн. ж., 29, 326, 1967.
18. Н. К. Бебрис, Е. Я. Гиенко, Г. Е. Зайцева, А. В. Киселев, Г. Л. Кустова, Б. А. Липкинд, Ю. С. Никитин, Я. И. Яшин, Нефтехимия, 10, 773, 1970.
19. N. K. Bebris, A. V. Kiselev, V. Ya. Mokeev, Yu. S. Nikitin, Ya. I. Yashin, Chromatographia, 4, 92, 1971.
20. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга, Изд-во МГУ, 1973.
21. J. M. Pacco, J. Chromatogr., 55, 99, 1971.
22. J. J. Kirkland, J. Chromatogr., 125, 231, 1976.

INDUSTRIAL SILICIC SORBENTS FOR GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS

Artemova A. A., Vinogradova R. G., Zhil'tsova N. E.,
Kiselev A. V., Nikitin Yu. S., Khokhlova T. D.

Summary

A set of nonswelling sorbents – macromolecular sieves with pore dimensions from 30 to 2000 Å for gel permeation chromatography of polymers is composed of the industrial specimens of silica gels and aerosilica gels (silochromes). Their porous structure and chromatographic properties are investigated. A possibility is shown to use these sorbents for fractionation and separation of polymers with molecular weight from $1 \cdot 10^3$ to $2 \cdot 10^6$.