

凝胶渗透色谱多孔硅胶吸附问题的研究*

杨亚君 贝建中 张兴华

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文以端基为羟基的聚二甲基硅氧烷为测试样品,甲苯为淋洗液,研究了凝胶色谱柱填料多孔硅胶的表面羟基含量等与吸附效应的关系。说明采用对硅胶进行表面处理和在淋洗液中加入吸附抑制剂的方法,不能避免吸附。建议采用端基封闭剂(如三甲基氯硅烷)处理聚合物的活性端基——羟基的方法,解决吸附问题。

多孔硅胶已广泛地作为凝胶渗透色谱(GPC)填料。它不仅适用于水溶液,经表面处理后又可应用于有机溶剂^[1]。但关于其表面羟基含量与吸附效应的关系,未见详细报道。

硅胶表面经化学处理后,仍有部分残余羟基,所以吸附现象较聚苯乙烯型胶严重^[2,3]。以极性溶剂为淋洗液时,一般吸附效应不明显。但在非极性溶剂中,特别是测定能与硅胶表面羟基形成氢键的聚合物,如端基为羟基的聚二甲基硅氧烷($\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$),吸附现象极为严重。为此,有些作者研究了表面处理剂及处理方法^[4-7],以期尽量减少硅胶表面的羟基。也有采用在淋洗液中加入抑制剂的方法^[8],使极性抑制剂优先被吸附而不再吸附样品,但只能测定非极性不带活性端基的聚合物。对于端羟基聚二甲基硅氧烷,一般采用聚苯乙烯凝胶测定^[9,10]。

本文以甲苯为淋洗液,讨论了多孔硅胶的表面羟基含量、溶剂的羟基含量和溶剂的极性以及被测样品的羟基含量与吸附效应的关系。比较了硅胶表面处理和吸附抑制剂等方法,提出了解决吸附的途径。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

- (1) 仪器: SN-01A 型凝胶渗透色谱仪(天津分析仪器厂出品)。
- (2) 多孔硅胶: 天津化学试剂二厂产品, NDG-L 系列, 平均孔径($\text{\AA}$)分别为: NDG-1L, 65; NDG-2L, 160; NDG-3L, 360; NDG-4L, 970; NDG-5L, 1700; NDG-6L, 2300。粒度均为120—160目。
- (3) 色谱柱: 色谱柱性能见表1。
- (4) 试剂: 甲苯化学纯,其余为分析纯。六甲基二硅氧烷(MM),自制,沸点100—

* 1979年12月12日收到。

表 1 GPC 色谱柱性能

柱 号	填 料	长 度 (厘米)	分 离 范 围 (PS 分子量)	柱 效 (塔板数)
1	NDG-1L ₁	75	$1 \times 10^3 - 2 \times 10^4$	2700
2	NDG-2L	100	$1 \times 10^3 - 1 \times 10^5$	2300
3	NDG-3L	100	$1 \times 10^4 - 2 \times 10^5$	2500
5	NDG-5L	100	$1 \times 10^3 - 2 \times 10^4$	1400
6	NDG-6L	100	$4 \times 10^3 - 5 \times 10^4$	800
1+2+3			$1 \times 10^3 - 2 \times 10^5$	6500

101℃. 三氯甲基硅烷, 以醇解法提纯, 经气相色谱鉴定. 六甲基二硅氮烷 (MM^{N}), 自制, 沸点 126—127℃.

2. 多孔硅胶的表面处理

(1) 文献方法^[11]: NDG-L 100 克加热至 80℃, 加入 MM^{N} 约 40 毫升和正庚烷溶液 100 毫升, 回流 6—8 小时, 滤去母液, 用干燥正庚烷及丙酮洗涤, 风干.

(2) 本文方法: NDG-L 硅胶 100 克真空加热 (150℃) 4 小时, 吸入 160 毫升 (含 MM^{N} 60 毫升) 的 MM^{N} 正庚烷溶液, 搅拌下回流 2 小时, 冷至室温. 回流、冷却反复操作, 共加热回流 24 小时. 后处理同上.

3. 端羟基聚二甲硅氧烷的制备与端基封闭处理

(1) $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{150}\text{H}$ 和 $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{70}\text{H}$ 两个聚合物按文献 [9] 制备, 分子量分布窄, $M_w/M_n \leq 1.1$.

(2) 聚合度 $n \leq 95$ 的 $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$ 由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 直接水解制得.

(3) 端基封闭处理: 在 3 毫升 50% 的聚合物甲苯溶液中加入 0.3 毫升 (0.003 克分子) 吡啶和 0.8 毫升 50% 三甲基氯硅烷 (约 0.003 克分子) 的甲苯溶液, 摇动片刻, 水洗, 静置分层. 以 4 倍甲苯重量的甲醇将聚合物沉淀.

4. 羟基含量的分析

多孔硅胶的羟基含量系用改进的气相色谱法测定^[12].

5. 聚二甲硅氧烷分子量的测定

以乌氏粘度计, 于 25℃ 测定聚合物甲苯溶液粘度, 以 $[\eta] = 2.43 \times 10^{-3} M^{0.84}$ ^[13] 计算分子量.

结 果 与 讨 论

1. 多孔硅胶表面羟基含量对吸附的影响

图 1 指出, 对于强极性试剂丙酮, 除羟基含量较低的硅胶, 其流出曲线 (图 1b) 峰形对称无拖尾外, 其它的流出曲线 V_r 后移, 拖尾变长, 说明硅胶的羟基含量增高, 吸附作用越大.

为了减少硅胶的羟基, 通常采用表面处理的方法, 但表 2 指出, 硅胶的平均孔径越小, 其表面羟基越不易处理. NDG-1L 经反复处理后, 仍含有 1.41 个 $\text{OH}/100 \text{ \AA}$, 对丙酮还有明显的吸附作用 (图 1c). 曾以多种方法, 如真空处理法^[5]等, 都无效. 孔径大于 $160 \text{ \AA}$ (即 NDG-2L 以上) 者, 表面羟基较易处理, 但仅能达到对丙酮不吸附程度 (图 1d).

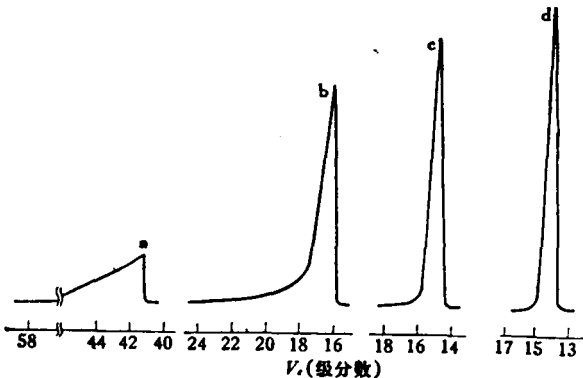


图 1 丙酮在不同羟基含量多孔硅胶中的 GPC 图
羟基含量 (OH 个数/100 Å²): a 3.50; b 2.96; c 1.41; d 1.05

表 2 硅胶 NDG-L 的羟基含量

硅 胶	表 面 处 理	比表面积 (米²/克)	羟 基 含 量	
			(%)	个数/100 Å²
NDG-1	未处理	294	3.57	4.30
NDG-1L ₁	商品,按文献[11]处理	176	1.74	3.50
NDG-1L ₂	NDG-1L ₁ 按文献[11]重新处理	176	1.47	2.96
NDG-1L ₃	NDG-1L ₁ 按本文方法处理	176	0.70	1.41
NDG-2L	商品按本文方法处理	37	0.11	1.05
NDG-5L	商品按本文方法处理	43	0.13	1.07

2. 溶剂的极性和羟基与吸附的关系

一些常用溶剂在 NDG-1L₂ 硅胶中的 GPC 流出曲线示于图 2。对非极性溶剂,因无吸附,故 V_e 相同,峰无拖尾,但极性溶剂的 V_e 及峰形差异甚大。硅胶对极性试剂的吸附依下列顺序增加:

四氢呋喃 < 丙酮 < 吡啶 < 乙醇 < 二甲基甲酰胺 < 甲醇

由此可见,(1)试剂的极性增大,峰尖后移,拖尾变长。(2)试剂的羟基对吸附有更大的影响。如甲醇极性($\mu = 1.66D$)比丙酮($\mu = 2.76D$)小,但由于甲醇的羟基能与硅胶表

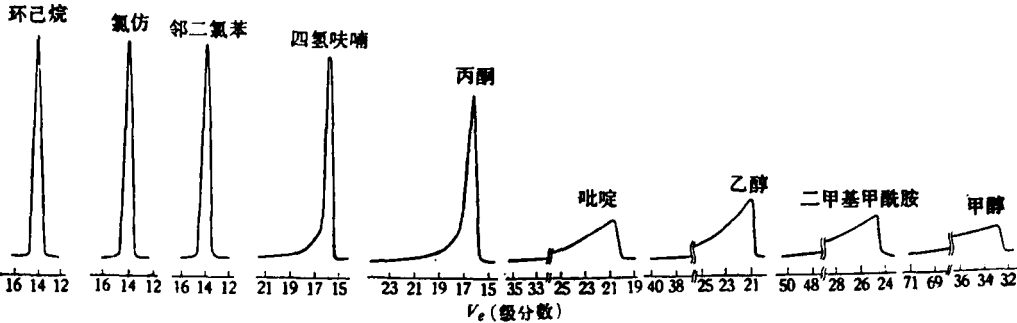


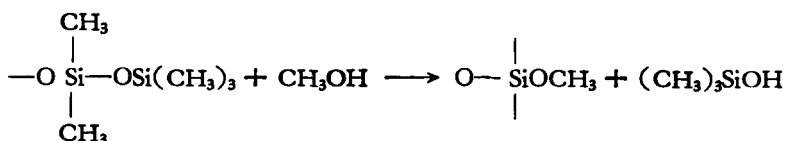
图 2 不同溶剂的流出曲线

面羟基形成氢键,故吸附现象更为严重。

在甲苯中加入少量甲醇,使甲醇优先被吸附,则抑制对样品的吸附。在实验中,当甲醇浓度为 0.3% 时,吸附现象基本被消除。但尚存在两个问题:(1) 记录仪的基线漂移,可能是甲醇挥发,淋洗液浓度改变所致,(2) 经甲苯-甲醇混合溶剂间断淋洗三个月后,由原来不吸附丙酮又变为吸附。该硅胶在淋洗前后的元素分析数据如下:

	C (%)	C 克原子 100 克硅胶	H (%)	H 克原子 100 克硅胶	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 克分子 100 克硅胶
淋洗前	2.59	0.216	0.70	0.70	0.074
淋洗后	1.85	0.154	0.45	0.45	0.051

可以看出,淋洗后硅胶表面上的 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 减少了 0.02 克分子/100 克硅胶,可能是与甲醇发生了交换反应



而 $\equiv\text{SiOCH}_3$ 又被溶剂中的微量水水解,硅胶的羟基含量增高,吸附作用增大。

3. 聚合物样品的羟基含量与吸附的关系

为比较聚硅氧烷的羟基含量对吸附的影响,采用孔径最大的 NDG-6L 硅胶 (6# 柱),使它们不在分离范围内,结果示于图 3。羟基含量越高,吸附作用越大。H— $\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$ 与 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (MD₃M) 相比,峰尖后移,拖尾严重,而 MD₃M 无吸附。图 4 是以羟基含量高的 NDG-1L₁ 硅胶 (1# 柱)测定的结果。可以清楚地看出,有无惰性端基封闭的区别。由于羟基的严重吸附作用,导致面目全非,聚合物竟在小分子 MM 之后流出。而端基封闭后, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 的流出曲线为泊松(Poisson)分布,与样品分子量的窄分布情况相一致。羟基含量少的 NDG-5L 硅胶(图 5),对丙酮已无吸附,但 $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$ 仍有拖尾,而且 V_r 后移,与 MM 不能分离。但羟基封闭以后,可明显地分为两个峰。以上说明,即使孔径较大,并将表面羟基含量处理到最低限度的硅胶,如不对端羟基聚二甲基硅氧烷进行端基封闭处理,也不能测定该聚合物的分子量分布。还应指出,如果使用 NDG-1L 硅胶,即使以四氢呋喃为淋洗液,也难以完全避免硅胶对带有羟基的聚合物的吸附。

上述结果表明,常用的两种减少吸附的方法,即硅胶表面处理和加入吸附抑制剂,都不能解决在非极性溶剂中,以硅胶色谱柱测定含羟基(或羧基等)的聚合物分子量及其分布问题,采用将聚合物活性端基封闭的办法是行之有效的。在端基封闭过程中,由于吡啶

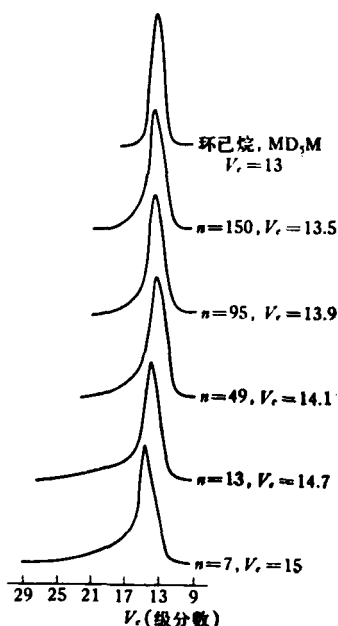
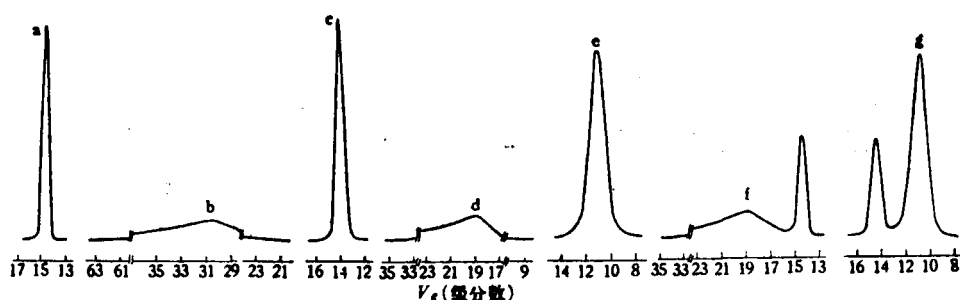


图 3 $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$ 在 NDG-6L 中的流出曲线

图 4 不同聚合物在 NDG-1L₁ 中的流出曲线

a MM; b $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$; c MD_3M ; d $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{150}\text{H}$;
e $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{150}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; f d + MM; g e + MM

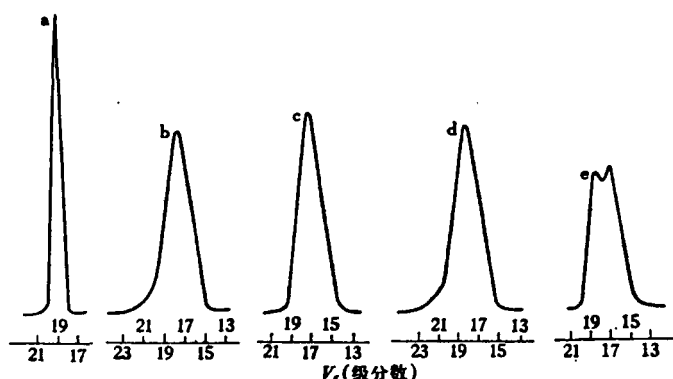


图 5 不同聚合物在 NDG-5L 中的流出曲线

a MM; b $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{710}\text{H}$; c $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{710}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$;
d b + MM; e c + MM

的存在,中和了生成的盐酸,可避免发生聚合物间的羟基缩合反应。从它们的 GPC 图的泊松分布即可说明。此外采用粘度法测定了 $\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{150}\text{H}$ 在端基封闭处理前后的分子量,分别为 1.10×10^4 和 1.12×10^4 ,进一步说明在处理过程中没有发生分子间的缩聚反应。

本方法已应用于实验室中,以 1[#]、2[#]、3[#] 三根柱子串联(柱效 6500),在甲苯中测定端羟基聚二甲基硅氧烷等聚合物的分子量及其分布,同时还可以鉴别其是否含有能与硅胶形成氢键的活性基团——羟基等。

致谢:本工作得到黄寿苓、柴志宽等同志的热情指教。夏永侠、徐东鹏同志测定多孔硅胶表面羟基含量;沈慧苗同志测定硅胶的比表面积;曲冠芝、李铁生、石宝琴同志测定硅胶的碳、氢含量。朴爱植同志提供了低分子量羟基硅油。在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院化学研究所,凝胶渗透色谱法简介,(未发表)。
- [2] William, A. D. and Robert, J. L., *J. Chromatogr. Sci.*, 11, 114(1973)。

- [3] Cazes, J., *J. Chem. Educ.*, A625(1966).
- [4] Pryde, A., *J. Chromatogr., Sci.*, 12, 486 (1974).
- [5] Cooper, A. R. and Johuson, F. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1487(1969).
- [6] Unger, K. and Ringe, P., *J. Chromatogr. Sci.*, 9, 463(1971).
- [7] 中国科学院吉林应用化学研究所, 石油化工, 3, 280(1976)。
- [8] Zhdanov, S. P., Belenkii, B. G., Nefedov, P. P., et al., *J. Chromatogr.*, 77, 149(1973).
- [9] Lee, C. L. and Johannson, O. K., *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, 14(3), 729(1976).
- [10] Holle, H. J. and Lehnert, B. R., *Eur. Polym. J.*, 11(9), 663(1975).
- [11] 中国科学院化学研究所, 多孔硅胶表面处理(未发表工作)。
- [12] 中国科学院化学研究所五室四组, 分析化学, 3(5), 372(1975)。
- [13] Takimoto, H. H., Forbes, O. T. and Laudenslager, R. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, 153(1961).

STUDIES ON THE ADSORPTION PROBLEMS OF POROUS SILICA GELS FOR GPC

Yang Yajun, Bei Jianzong and Zhang Xinghua

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The relationship between the content of hydroxyl groups on the surface of porous silica gels used as packings for GPC and the adsorption effects was investigated. Toluene was used as eluent and hydroxyl-end blocked polydimethylsiloxane as polymer sample. By modifying the porous silica gels with hexamethyldisilazane or by adding a small amount of a suppressant to the solvent carrier to reduced the adsorpting of polymers onto the surface of gels, was found to be unsatisfactory. An effective method for suppressing the adsorption by blocking the hydroxyl groups on the ends of polymer chains with trimethylchlorosilane has been proposed.