



УДК 547'128.004.12; 543.544

Анализ полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-4 методом ВЭЖХ

Туркельтауб Г.Н., Полякова В.С., Чернышев Е.А.

*Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова, Москва*

Поступила в редакцию 14.10.2011 г.

Аннотация

Полиметилфенилсилоксановая жидкость ПФМС-4 является одной из самых высокотемпературных стационарных фаз в газовой хроматографии. Однако разные образцы имеют верхний температурный предел от 280 до 350°C. Столь отличное поведение должно отражать различие в составе, что и было показано методом ВЭЖХ. Линейные метилфенилолигосилоксаны были идентифицированы.

Ключевые слова: ВЭЖХ, кремнийорганические соединения

The phenyl-substituted polysiloxane fluid PFMS-4 is one of the most thermal stable organosilicon stationary phases for gas chromatography. Different samples of fluid PFMS-4 have the temperature limits from 280 to 350°C. It was shown that the difference in behavior was a direct consequence of the composition of different samples. The difference of composition was founded by High Pressure Liquid Chromatography. The linear oligo(methylphenylsiloxan)s have been identified.

Keywords: HPLC, organosilicons

Введение

Кремнийорганическая жидкость ПФМС-4 применяется [1,2] как высокотемпературный теплоноситель, рабочая жидкость в высоковакуумных насосах и высокотемпературная неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии. Однако некоторые образцы дают невозпроизводимые результаты. Это связано с физическими и химическими процессами, которые происходят с полимером при нагревании его до высокой температуры (300 - 400°C). При нагревании происходит испарение легких фракций и продуктов деструкции, а также образование сшитых полимеров [3]. При этом особенно важно контролировать состав жидкости, однако согласно требованиям ГОСТа оценка данного продукта проводится на основе лишь косвенных методов [4]. Поэтому разработка методики анализа жидкости ПФМС-4 методом ВЭЖХ приобретает особенно большое значение.

Эксперимент

Анализ проводился на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы “Gilson”, в качестве детектора использовался спектрометр “Gilson 118 UV/Vis”, длина волны 254 нм.

Для идентификации были синтезированы и выделены методом препаративной газовой хроматографии индивидуальные линейные олигометилфенилсилоксаны $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, где $n = 1-4$; и метилфенилтетрасилоксан $[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_4$. Соответствие этих индивидуальных соединений приведенной формуле было подтверждено методами масс-спектрометрии и ЯМР. В работе использованы колонки 250x4,0 мм, заполненные сферисорбом ОДС 2, сепароном ОДС и зорбаксом ОДС. Размер частиц 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали 1,4-диоксан, ацетонитрил, метанол. Скорость потока 1.0 мл/мин.

Обсуждение результатов

Ранее было показано [5], что полиметилфенилсилоксановые жидкости содержат большое число изомеров, для разделения которых требуются колонки с высокой селективностью. В качестве такой колонки была выбрана колонка, заполненная сферисорбом ОДС 2.

Из хроматограммы жидкости ПФМС-4, полученной на этой колонке (рис. 1), видно хорошее разделение линейных олигометилфенилсилоксанов.

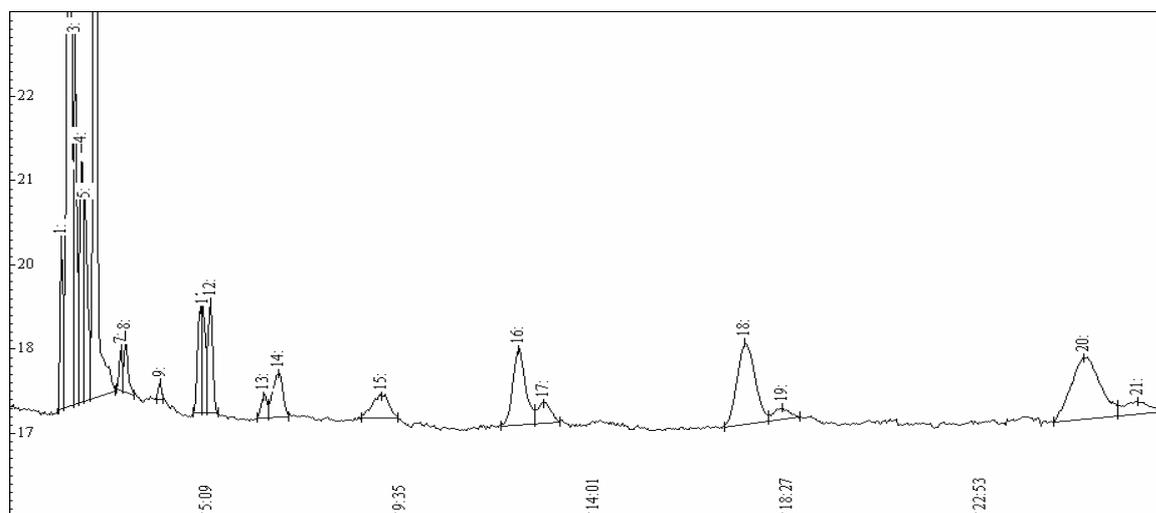


Рис. 1. Хроматограмма полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-4.
Подвижная фаза - ацетонитрил

По литературным данным [1], полиметилфенилсилоксановые жидкости содержат значительное количество циклических соединений. Было необходимо убедиться, что разработанные условия обеспечивают разделение линейных и циклических метилфенилсилоксанов.

Экспериментально установлено, что время удерживания линейных метилфенилтри- и тетра-силоксанов составляет соответственно 3 мин 50 с и 4 мин 57 с, а время удерживания циклического метилфенилтетрасилоксана равно 4 мин 20 с.

Однако из хроматограммы (рис. 1) видно, что группы пиков анализируемых веществ отстоят друг от друга на значительное расстояние. Кроме того высокая полярность подвижной фазы (ацетонитрила) значительно увеличивает время элюирования каждого следующего члена гомологического ряда, что не позволяет провести анализ всей жидкости в изократических условиях.

Это было устранено при использовании метанола в качестве подвижной фазы. Из полученной хроматограммы жидкости ПФМС-4 (рис. 2) видно, что сохраняется хорошее разделение при элюировании всех полимергомологов в изократическом режиме.

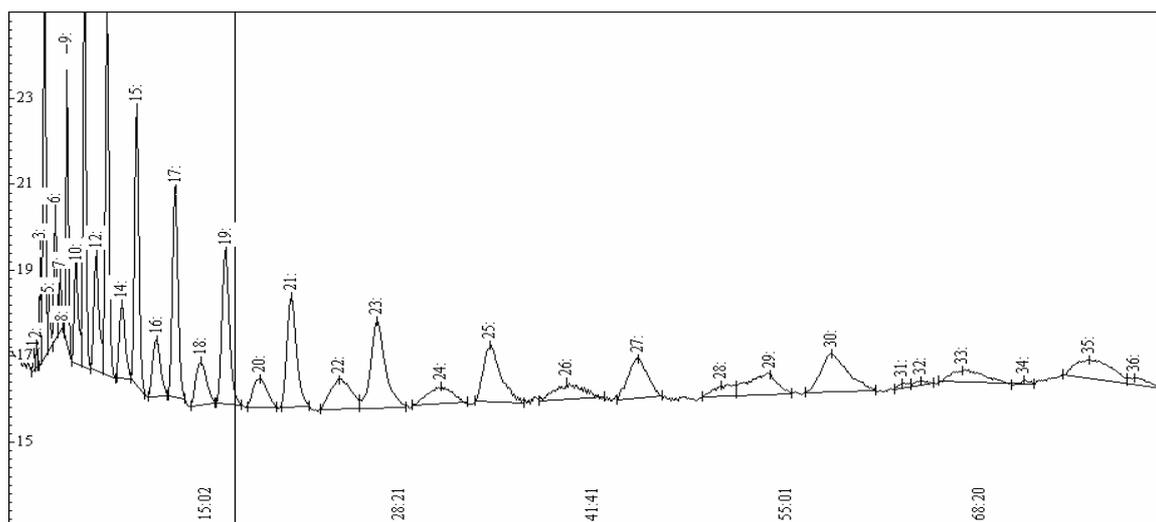


Рис. 2. Хроматограмма полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-4.
Подвижная фаза – метанол

Идентификацию линейных олигометилфенилсилоксанов проводили с помощью графиков зависимости (рис. 3) логарифма фактора емкости от числа атомов кремния (номера члена гомологического ряда). Для построения графика зависимости использовались индивидуальные линейные олигометилфенилсилоксаны.

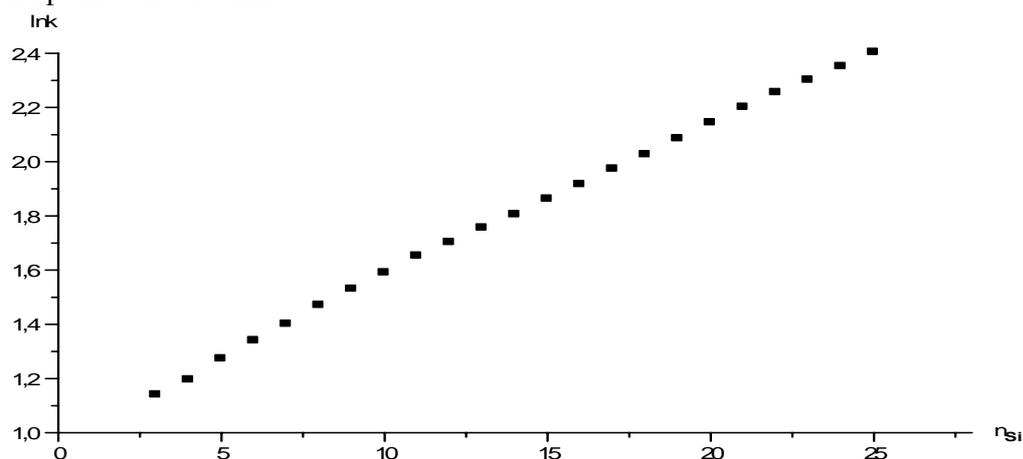


Рис. 3. Зависимость коэффициента емкости k от номера члена гомологического ряда n_{Si}

На рис.2 линейным олигосилоксанам соответствуют пикам с нечетными номерами. Можно предположить, что пикам с четными номерами принадлежат

циclosилоксанам. Действительно пику с номером 4 соответствует метилфенилциклотетрасилоксан. Однако пытаться построить вторую прямую на рис.3 лишь по одной точке не представляется возможным.

Таким образом, подобраны условия и предложена методика анализа полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-4.

Список литературы

- 1.Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. и др. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985, С. 1-264.
- 2.Физико-химические и эксплуатационные свойства полиметилфенилсилоксановых жидкостей. Выпуск 3. - Под ред. И.И.Скороходова. М.: Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, 1979, С. 1-72.
- 3.Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. Л.: Наука, 1987, С. 1-207.
- 4.ГОСТ 15866-70. Жидкость кремнийорганическая ПФМС-4. М.: Издательство стандартов, 1989, С. 1-9.
- 5.Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. Анализ полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-6 методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 3. С. 305-312.

Туркельтауб Георгий Николаевич – д.х.н., доцент, Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В.Ломоносова. Москва

Полякова Вероника Сергеевна – студентка, Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В.Ломоносова, Москва

Чернышев Евгений Андреевич– д.х.н., чл.-корр. РАН, проф., Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В.Ломоносова, Москва

Turkeltaub Georgii N. – Doctor in Chemistry, docent, M.V.Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology (MITChT), Moscow, e-mail: turkeltaubgn@mail.ru

Polykova Veronika S. – M.V.Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology (MITChT), Moscow

Chernychev Evgenii A. – professor, corresponding member RAS, Doctor in Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology (MITChT), Moscow