

АНАЛИЗ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЖИДКОСТИ ПФМС-5 МЕТОДОМ ВЭЖХ

**Г.Н. Туркельтауб[@], доцент, Е.А. Смирнова, студент,
Е.А. Чернышев*, чл.-корр. РАН**

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарина*

**Кафедра химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова,
Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru

Полиметилфенилсилоксановая жидкость ПФМС-5 применяется как высокотемпературный теплоноситель, рабочая жидкость в высоковакуумных насосах и является одной из самых высокотемпературных стационарных фаз в газовой хроматографии. Однако некоторые образцы имеют верхний температурный предел от 280 до 350°С.

Состав этой жидкости был изучен методом ВЭЖХ. Для идентификации был получен набор веществ, выделенных препаративной газовой хроматографией. Был использован ранее синтезированный продукт, состоящий из линейных полиметилфенилсилоксанов с числом атомов кремния от 3 до 120. С помощью детектора с диодной матрицей были получены Уф-спектры всех компонентов, представленных на хроматограмме. На основании полученных данных можно заключить, что жидкость состоит из полимергомологов с числом атомов кремния от 3 до 13. Помимо линейных олигосилоксанов в жидкости присутствуют метилфенилсилоксаны другого строения. Линейные метилфенилолигосилоксаны были идентифицированы.

Ключевые слова: ВЭЖХ, кремнийорганические соединения.

ANALYSIS OF POLYSILOXANE FLUID PFMS-5 BY HPLC

G.N. Turkeltaub[@], E.A. Smirnova, E.A. Chernyshev*

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru

Polymethylphenylsiloxane liquid PFMS-5 is used as a high temperature heat transfer fluid and a working fluid in the high-vacuum pumps. It is one of the most high-temperature stationary phases in gas chromatography. However, some samples have an upper temperature limit of 280 to 350°C. The composition of this fluid was studied by HPLC. For identification a set of compounds isolated by preparative gas chromatography was obtained. A previously synthesized product consisting of linear polymethylphenylsiloxanes with the number of silicon atoms from 3 to 120 was used. By using a diode array detector the UV-spectra of all the components in the obtained chromatogram were recorded. On the basis of these data it can be concluded that the liquid PFMS-5 consists of polymer homologues with the number of silicon atoms from 3 to 13. In addition to linear methylphenyloligosiloxanes methylphenylsiloxanes of other structure are present in the liquid. Linear methylphenyloligosiloxanes were identified

Keywords: HPLC, organosilicons.

Введение

Кремнийорганическая жидкость ПФМС-5 применяется как высокотемпературный теплоноситель, рабочая жидкость в высоковакуумных насосах и

высокотемпературная неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии [1, 2]. Однако некоторые образцы ПФМС-5 дают невоспроизводимые результаты. Это связано с физическими и химическими процессами, которые происходят с полимером при

нагревании его до высокой температуры (300–400°C) – такими, например, как испарение легких фракций и продуктов деструкции, а также образование сшитых полимеров [3]. Поэтому особенно важно контролировать состав жидкости, однако, согласно требованиям ГОСТа, оценка подобных продуктов проводится лишь на основе косвенных методов [4]. В связи с этим разработка методики анализа жидкости ПФМС-5 методом ВЭЖХ приобретает особенно большое значение.

Экспериментальная часть

Анализ проводился на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы «Gilson», снабженном УФ-спектрометром модели «Gilson 118 UV/Vis», детекция при длине волны 254 нм. Длина оптического пути ячейки 5 мм. Петлевой дозатор с объемом петли 20 мкл. Кроме того, был использован жидкостной хроматограф «Agilent 1100» фирмы «Agilent Technologies» с диодно-матричным детектором [5]. Анализируемые соединения растворялись в ацетонитриле. Концентрация образца в ацетонитриле составляла 0.2% вес.

В работе использовались колонки 250×4 мм, заполненные сорбентами для жидкостной хроматографии: Spherisorb ODS 2, Separon SGX ODS, Hypersil ODS, LiChrospher RP select B и Zorbax ODS, размер частиц 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали 1,4-диоксан, ацетонитрил, метанол. Предварительный под-

бор условий осуществляли с применением метанола, 1,4-диоксан давал несколько худшее разделение. Лучшие результаты были получены с использованием ацетонитрила. Скорость потока 1.0 мл/мин.

В качестве стандартов был синтезирован ряд соединений, среди них – продукт каталитической перегруппировки (катализатор KOH) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_3$ и $(\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si})_2\text{O}$ (соотношение $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}:\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{0.5} = 50:2$) в присутствии ДМФА. Полученный продукт был фракционирован осаждением водой из 10% раствора в ацетоне на ряд фракций [6, 7].

Для идентификации были синтезированы и выделены методом препаративной газовой хроматографии индивидуальные линейные олигометилфенилсилоксаны $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, где $n=1-3$, и метилфенилтетрасилоксан $[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_4$; соответствие этих индивидуальных соединений данным формулам было подтверждено методами масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Результаты и их обсуждение

Полное элюирование всех компонентов жидкости ПФМС-5 было достигнуто на колонке с сорбентом LiChrospher RP select B (рис. 1). Надежность полученных результатов обеспечивалась использованием стандартов, представляющих собой набор фракций линейных полиметилфенилсилоксанов с числом атомов кремния от 3 до 120 [6, 7].

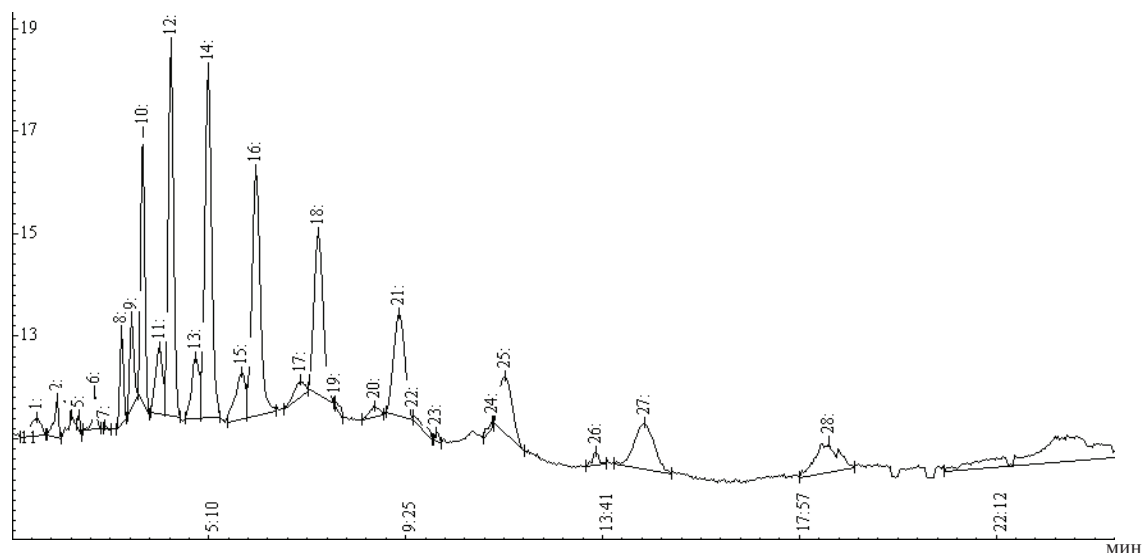


Рис. 1. Хроматограмма полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-5.

Колонка 250×4 мм, заполненная сорбентом LiChrospher RP select B. Пики под номерами 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 21, 25, 27, 28 соответствуют линейным полиметилфенилсилоксанам, отвечающим формуле $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_n\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$, где n увеличивается от 1 до 11.

Согласно литературным данным [1], полиметилфенилсилоксановые жидкости содержат значительное количество циклических соединений. Было необходимо убедиться, что предложенные условия обеспечивают разделение линейных и циклических метилфе-

нилсилоксанов. Однако на колонке с LiChrospher RP select B линейные олигометилфенилсилоксаны и метилфенилтетрасилоксан $[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_4$ разделить не удалось. Такое разделение было достигнуто на колонке, заполненной Spherisorb ODS 2 (рис. 2).

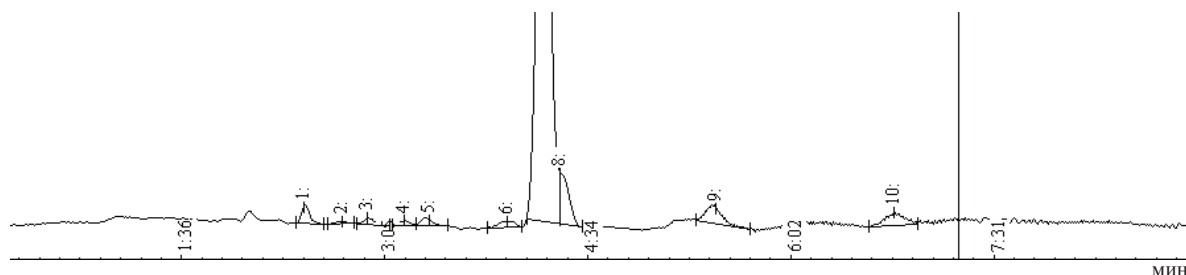


Рис. 2. Хроматограмма циклического метилфенилтетрасилоксана $[O(CH_3)(C_6H_5)Si]_4$. Колонка 250×4 мм, заполненная сорбентом Spherisorb ODS 2. Подвижная фаза – ацетонитрил.

Время удерживания циклического метилфенилтетрасилоксана $[O(CH_3)(C_6H_5)Si]_4$ составляет 4 мин 20 с (пик 7). Из хроматограммы (рис. 2) видно, что в образце этого соединения присутствует небольшое количество линейного олигометилфенилтрисилоксана, который элюируется со временем 3 мин 59 с (пик 6). Время удерживания следующего (пик 9) линейного олигометилфенилтетрасилоксана составляет 5 мин 07 с.

Изучение селективности колонок 250×4 мм, заполненных сорбентами Spherisorb ODS 2, Separon SGX ODS, Hypersil ODS, LiChrospher RP select B и Zorbax ODS, показало, что наибольшее число пиков на хроматограмме, располагающихся между пиками линейных олигосилоксанов, получено при использовании колонки, заполненной сорбентом Spherisorb ODS 2 (рис. 3, 4).

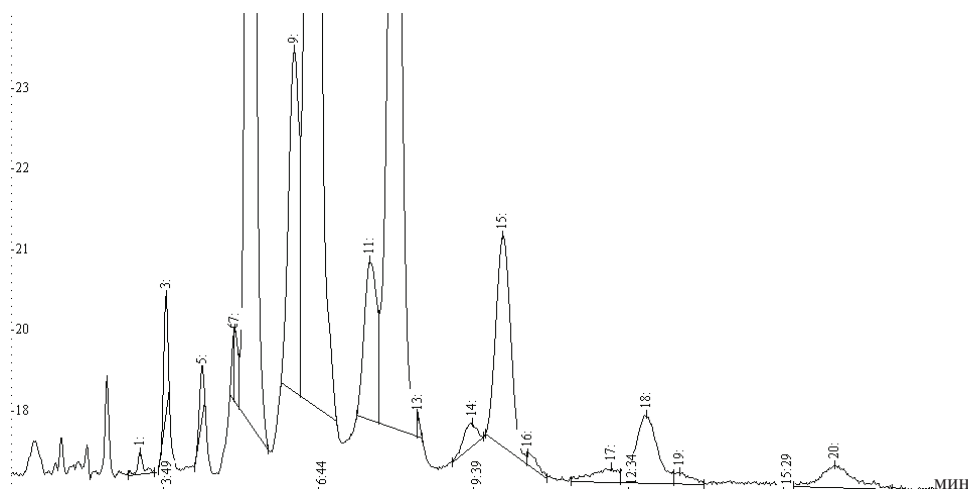


Рис. 3. Хроматограмма полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-5. Колонка 250×4 мм, заполненная сорбентом Spherisorb ODS 2. Подвижная фаза – метанол. Пики под номерами 3, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20 соответствуют линейным полиметилфенилсилоксанам, отвечающим формуле $(CH_3)(C_6H_5)_2Si[O(CH_3)(C_6H_5)Si]_nOSi(C_6H_5)_2(CH_3)$.

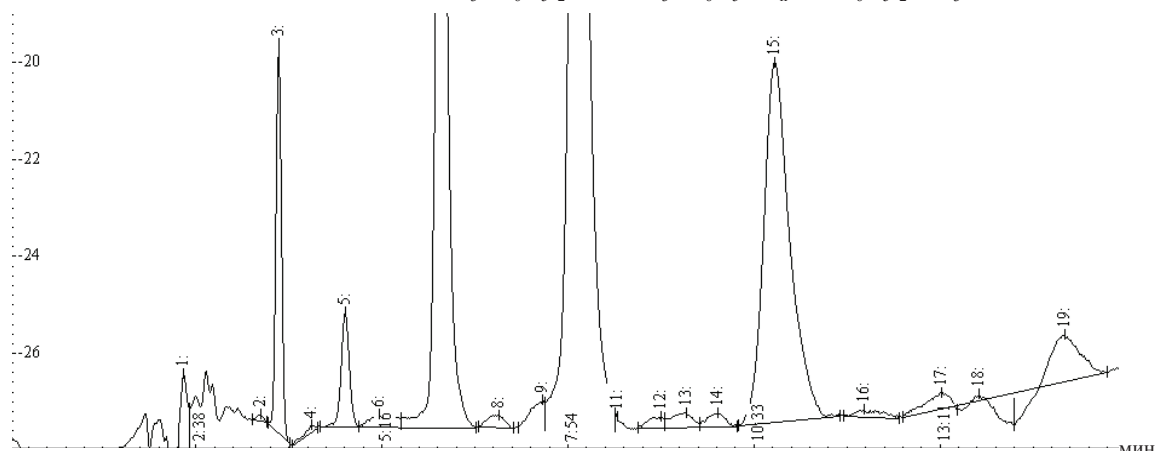


Рис. 4. Хроматограмма полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-5. Колонка 250×4 мм, заполненная сорбентом Spherisorb ODS 2. Подвижная фаза – ацетонитрил. Пики под номерами 3, 5, 7, 10, 15, 19 соответствуют линейным полиметилфенилсилоксанам, отвечающим формуле $(CH_3)(C_6H_5)_2Si[O(CH_3)(C_6H_5)Si]_nOSi(C_6H_5)_2(CH_3)$.

При анализе жидкости ПФМС-5 с использованием колонки, заполненной сорбентом Spherisorb ODS 2, между соседними пиками линейных олигометилфенилсилоксанов, помимо циклических, были найдены пики олигометилфенилсилоксанов другого строения. Из хроматограмм видно, что между пиками, которые соответствуют линейным олигосилоксанам,

выходят еще два пика при элюировании метанолом (рис. 3) и три пика при элюировании ацетонитрилом (рис. 4). Это показывает, что высокая эффективность и селективность колонки позволяет разделить олигометилфенилсилоксаны на отдельные изомеры. Стандартная смесь метилфенилолигосилоксанов представлена на рис. 5.

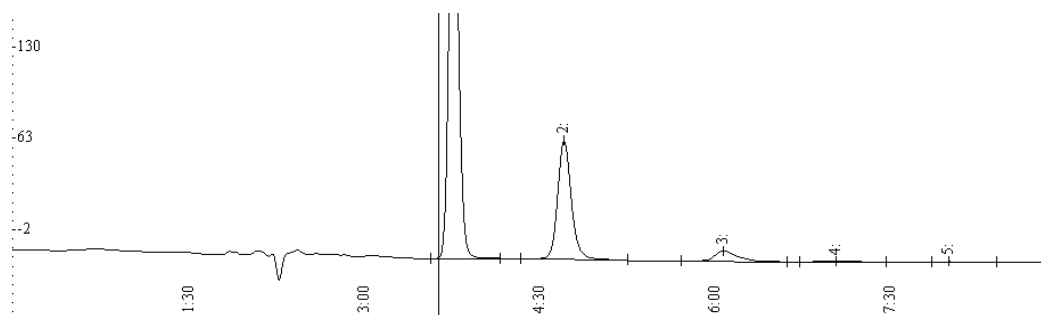


Рис. 5. Хроматограмма стандартной смеси олигометилфенилсилоксанов, отвечающих формуле $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_n\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$, где соединение с $n = 1$ соответствует пику 1, $n = 2$ — пику 2, $n = 3$ — пику 3. Объем пробы 0.6 мкл. Колонка 250×4 мм, заполненная сорбентом Spherisorb ODS 2. Подвижная фаза — ацетонитрил.

Используя детектор с диодной матрицей, нам удалось показать, что все компоненты представляют собой олигометилфенилсилоксаны (см. рис. 6а, б), которые можно отнести к нескольким рядам полимергомологов. УФ-спектры линейных олигометилфенилсилоксанов отличаются от остальных и могут

быть надежно идентифицированы. Результаты анализа позволили подтвердить, что пики соединений, концентрация которых значительно превосходила концентрацию всех остальных (см. рис. 5), действительно относятся к пикам линейных олигометилфенилсилоксанов гомологического ряда.

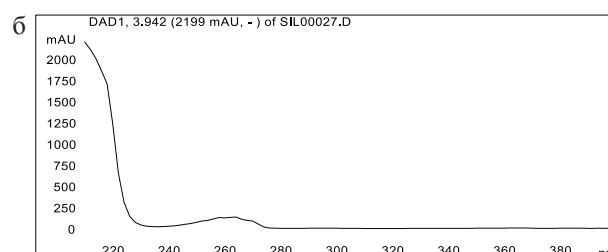
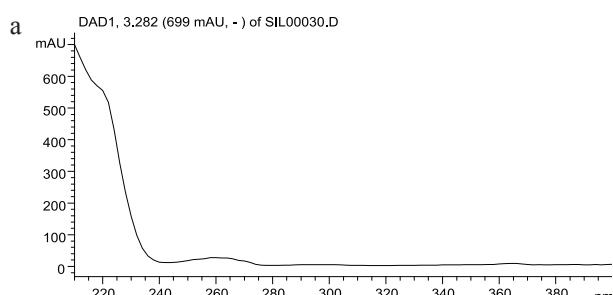


Рис. 6. УФ-спектры (а) линейных метилфенилсилоксанов $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_n\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$, где $n = 1, 2, 3$ (см. рис. 5); (б) метилфенилциклотетрасилоксана $[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_4$.

На основе полученных результатов были построены графики зависимости логарифма фактора емкости от числа атомов кремния (номера члена гомологического ряда) в соединениях, принадлежащих четырем гомологическим рядам, один из которых представляют линейные олигометилфенилсилоксаны (рис. 7).

Для идентификации компонентов жидкости ПФМС-5 мы располагали компонентами, соответствующими первым членам гомологического ряда, которые удалось выделить методом препаративной газовой хроматографии, поскольку сделать вывод о строении метилфенилсилоксанов на основании УФ-спектра невозможно.

На основании полученных данных можно заключить, что жидкость ПФМС-5 состоит из полимергомологов с числом атомов кремния от 3 до 13. Помимо линейных олигосилоксанов, в жидкости присутствуют метилфенилсилоксаны другого строения.

Список литературы:

1. Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. [и др.] Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985. 264 с.
2. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 1. С. 46–49.
3. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термиче-

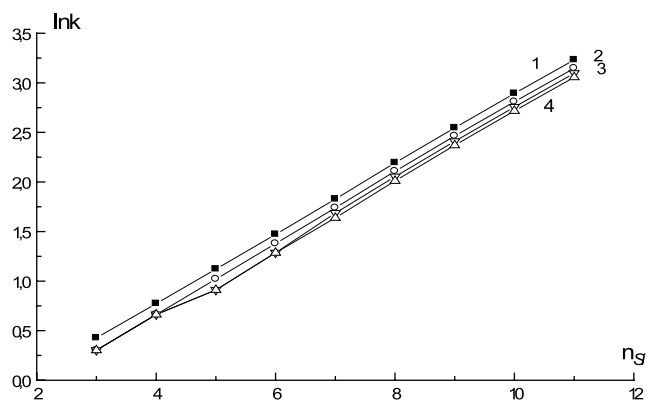


Рис. 7. Зависимость логарифма коэффициента емкости k от номера члена гомологического ряда n_{Si} для жидкости ПФМС-5. Колонка 250×4 мм, заполненная Spherisorb ODS 2. Подвижная фаза – ацетонитрил. 1 – линейные олигометилфенилсилоксаны; 2–4 – олигометилфенилсилоксаны, строение которых неизвестно.

ская и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. Л.: Наука, 1987. 207 с.

4. ГОСТ 15866-70. Жидкость кремнийорганическая ПФМС-4. М.: Издательство стандартов, 1989. 9 с.

5. Хубер Л. Применение диодно-матричного детектирования в ВЭЖХ. М.: Мир, 1993. 96 с.

6. Туркельтауб Г.Н., Иванов П.В., Кузнецова А.Г., Попова Н.А., Чернышев Е.А. // Высокомолекул. соединения. 1998. Т. 60. № 5. С. 891–896.

7. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Сорбционные и хроматограф. процессы. 2005. Т. 5. Вып. 3. С. 305–312.

References:

1. Sobolevskij M.V., Skorokhodov I.I., Grinevich K.P. [etc.] Oligoorganosiloxanes. Svojstva, poluchenie, primeneniye (Oligoorganosiloxanes. Properties, production, application). М.: Khimiya, 1985. 264 p.

2. Turkel'taub G.N., Chernyshev E.A. // Vestnik MITKHT (Fine Chem. Tech.). 2008. V. 3. № 1. P. 46–49.

3. Kharitonov N.P., Ostrovskij V.V. Termicheskaya i termookislitel'naya destrukciya poliorganosiloksanov (Thermal and thermo-oxidative degradation of polyorganosiloxanes). L.: Nauka, 1987. 207 p.

4. GOST 15866-70. Zhidkost' kremnijorganicheskaya PFMS-4 (Liquid silicone PFMS-4). М.: Izdatel'stvo standartov, 1989. 9 p.

5. Khuber L. Primeneniye diodno-matrichnogo detektirovaniya v VEZhKh (The use of diode array detection in HPLC). М.: Mir, 1993. 96 p.

6. Turkel'taub G.N., Ivanov P.V., Kuznecova A.G., Popova N.A., Chernyshev E.A. // Vysokomolekul. soedineniya (Polymer Science). 1998. V. 60. № 5. P. 891–896.

7. Turkel'taub G.N., Chernyshev E.A. // Sorption and chromatographic processes. 2005. V. 5. Ed. 3. P. 305–312.