

CHROMATOGRAPHISCHE ADSORPTIONSANALYSE VON ALKYL- BZW. ALKYL-ARYL-SILOXANEN

Von

J. NAGY und E. BRANDT-PETRIK

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

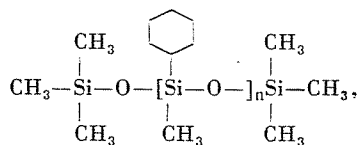
(Eingegangen am 17. August, 1966)

Einleitung

Dem Methyl-phenyl-silikonöl kommt in der Industrie, besonders in der Vakuumtechnik eine ständig wachsende Bedeutung zu, doch ist keine Erzeugungsmethode bekannt, die ein einheitliches Produkt liefern würde. Neueste Forschungen [1] haben es ermöglicht, nach dem Äquilibrationsverfahren mit 35%, durch indirekte heterofunktionelle Kondensation mit 65–70% Ausbeute ein einheitliches Olygomer zu erzeugen.

Bei der Herstellung der Silikone entsteht eine Serie verschiedener Olygomere, die sich wegen der geringen Siedepunktunterschiede durch Destillation nicht vollständig trennen lassen. Entsprechend sind weder die Zusammensetzung des Endprodukts noch die Anteile der einzelnen Polymere bekannt, auf die ungefähre Zusammensetzung vermag man also nur auf Grund physikalischer Konstanten, wie Viskosität, Brechzahl, Siedepunkt zu schließen. Deshalb schien es uns sowohl vom theoretischem als auch vom praktischem Gesichtspunkt aus wünschenswert, eine Methode zu entwickeln, die verlässlichere Informationen über die Zusammensetzung liefert.

Als Modell diente uns eine durch Vakuumdestillation (0.1 mm Hg) bei 160–200 °C überdestillierende Fraktion der Formel



in der n die Zahl der sich wiederholenden Einheiten bedeutet; ihre bei 25° gemessene Brechzahl betrug $n_D^{25} = 1,5050$.

Analysemethode

Gas-, Adsorptions- und Dünnschichtchromatographie erwiesen sich zur Untersuchung des Öls, d. h. zur Trennung der verschiedenen Komponenten als ungeeignet. Mehr schien die Adsorptionschromatographie zu versprechen,

trotzdem die Literatur von erfolgreichen Lösungen auf diesem Gebiet kaum zu berichten weiß. Die Ergebnisse BANISTERS bei der chromatographischen Trennung von Methylsilikonpolymeren [2] dienten uns allerdings als Ausgangspunkt.

Auswahl des Adsorbenten

Aktivkohle erwies sich in diesem Fall hinsichtlich der Selektivität, Aktivität und Kapazität als der beste Adsorbens, während Silikagel, Aluminiumoxyd

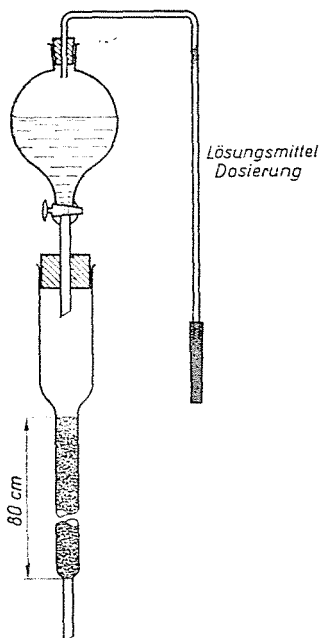


Abb. 1. Chromatographische Apparatur mit Speisekopf

und Stärke ungeeignet waren, weil es sich um hydrophile Stoffe handelt, an deren Oberfläche die hydrophoben Silikonöle nur sehr geringfügig adsorbiert werden. Die Korngröße der Aktivkohle beeinflusst die Trennung weitgehend. War die Säule mit Aktivkohle von zu kleiner Körnung (0,1 mm) gefüllt, mußte Gasdruck angesetzt werden, während bei zu großer Körnung die Strömung des Eluiermittels zu rasch war und somit die Trennwirkung der Säule nicht befriedigte. Für unsere Zwecke war ein Siebdurchfall von 0,32–0,6 mm der geeignetste; in einer mit ihm kompakt gefüllten Säule war die Elutionsgeschwindigkeit optimal. Die durch Sieben und Sedimentieren vom Staub befreite Aktivkohle wurde vor der Verwendung mit Methylalkohol behandelt, um die in organischen Lösungsmitteln löslichen Verunreinigungen zu extrahieren. Das Volumgewicht der so vorbereiteten Kohle betrug 0,44 g/ml.

Apparatur

Die Aktivkohle wurde in ein Glasrohr von 80 cm Länge und 1 cm innerem Durchmesser gefüllt, dessen untere Endung zu einer breiteren Kapillare ausgeformt war (Abb. 1). Auf dem oberen trichterartigen Ende der Säule saß ein mit Hahn versehener Speisekopf, in welchen das entsprechende Eluiermittel automatisch eingegeben wurde. Die von der Säule abfließenden Fraktionen wurden zu je 2 ml in den numerierten Epruvetten einer mit Tropfenzähler versehenen Fraktionsvorlage aufgefangen. Das Gewicht der einzelnen Epruvetten war bekannt.

Experimenteller Teil

Die Trennung von Lösemittel und Eluiermitteln verlief nach ausgeführten Versuchen verhältnismäßig gut, wenn eine 20%ige Lösung des Silikonöls in Methylalkohol auf die trockene Säule aufgebracht und wenn in die Säule sofort nach Adsorption der Lösung durch den Adsorbenten zwecks Entwicklung des Chromatogrammes 50 ml absoluten Alkohols eingebracht wurde. Die an der Kohle absorbierte Substanz ließ sich von der Säule mit Benzol quantitativ verdrängen.

Durch unmittelbare Messung der Brechzahl der in den einzelnen Vorlagen in gleichen Mengen (2 ml) aufgefangenen Lösungsanteile kann die prozentuale Verteilung der Stoffe nicht bestimmt werden, weil die verschiedenen Eluiermittel und die schon getrennten Polymere unterschiedliche Brechzahlen haben. Aus diesem Grunde ließen wir das Lösemittel verdampfen und bestimmten die in den Epruvetten zurückgebliebenen Stoffmengen auf gravimetrischem Wege. Die Flüchtigkeit des Silikonöls ist so gering, daß beim Verdampfen des Lösungsmittels kein Verlust zu befürchten war.

Die durch direktes Wägen der lösungsmittelfreien Fraktionen bestimmte prozentuale Gewichtsverteilung unseres Stoffes ist aus Abb. 2 ersichtlich. Der Trennungsgrad der einzelnen Komponenten wurde durch Bestimmung ihrer Brechzahlwerte ermittelt.

Im doppelten Diagramm sind auf der Abszisse in beiden Fällen die Milliliter des Ausflusses, auf der Ordinate hingegen unten die prozentuale Gewichtsverteilung der reinen Substanz, oben die Brechzahl jener Komponente aufgetragen, die an der betreffenden Stelle die Säule verließ. Die Summe der rückgewonnenen Substansteile zeigte, daß durch die benzolische Verdrängung die ganze Menge, jedenfalls aber 98% des zugeführten Silikonöls von der Säule heruntergelöst werden kann, d. h. daß selbst die Komponente mit dem höchsten Molgewicht nicht irreversibel adsorbiert wird.

Die Brechzahlkurve hat deshalb keinen kontinuierlichen Verlauf, weil die Brechzahl wegen der sehr geringen Stoffmenge in manchen Vorlagen nicht

bestimmbar war, wie dies schon an der Gewichtsverteilungskurve festgestellt werden kann. Anders beweist die ständige Zunahme der Brechzahlwerte der einzelnen Fraktionen den Erfolg der chromatographischen Trennung, wenn sich auch keine vollständige Trennung der Polymeren nach ihren Molgewichten erzielen läßt.

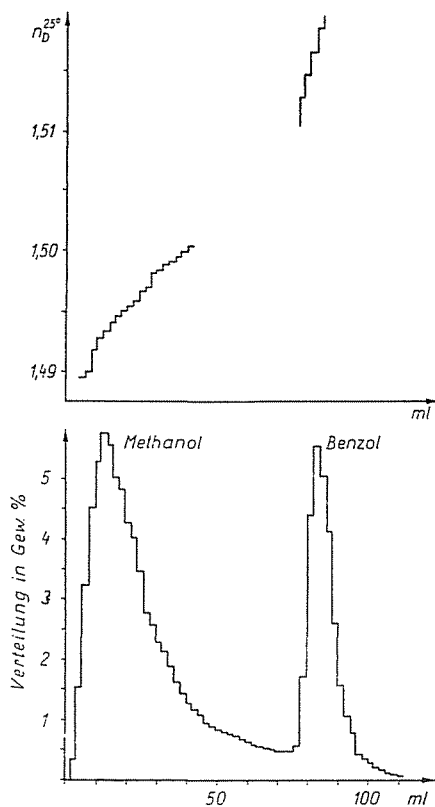


Abb. 2. Chromatogramm mit den entsprechenden Brechzahlen

Die beschriebene chromatographische Trennung wiederholten wir bei unverändertem Volumen, Eluiermittel und unveränderter Säulenbeschickung und Säulenbelastung reproduzierbar, um durch Molgewichtbestimmung die den einzelnen Brechzahlen zugehörigen Polymere zu identifizieren.

Bestimmung des Molgewichts

Da geringe Stoffmengen vorlagen, wurde das Molgewicht nach der Methode von Rast auf Grund der Gefrierpunktniedrigung bestimmt. 10–15 ml Silikonöl (mg_a) wurden im Röhrchen mit der 10–15fachen Menge durch Subli-

mation gereinigten Kampfers (mg_k) versetzt. Dann wurde das Röhrchen zuge-
lötet, sein Inhalt vorsichtig geschmolzen, in ein Silikonölbad getaucht und
mit Hilfe eines Thermometers der Schmelzpunkt bestimmt. Das Molgewicht
ergibt sich aus der Gleichung

$$M = \frac{1000 \cdot \Delta M \cdot mg_a}{\Delta G \cdot mg_k},$$

wo ΔM die molale Gefrierpunktserniedrigung des Kampfers und G die gemessene Gefrierpunktserniedrigung bezeichnet.

Tabelle 1

Physikalische Daten der homologen Reihe $(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)(C_6H_5)O]_nSi(CH_3)_3$

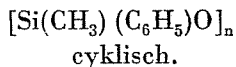
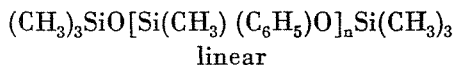
Poly- meres	Molekular- gewicht	Brechzahl	Si%	Wichte g/ml 250
1	298	1,4442	28,15	0,9089
2	434	1,4744	25,90	0,9763
3	570	1,4849	24,70	1,0120
4	706	1,4987	23,80	
5	842	1,5051	23,27	

In Tab. 1 sind die der Literatur [1] entnommenen physikalischen Daten der ersten drei Glieder der homologen Reihe von Methyl-phenyl-oligomere angegeben. Die Brechzahlwerte der Glieder 4 und 5 wurden aus der bekannten [3], für die Methyl-phenylhomologe Reihe in folgender Form gültigen Beziehung

$$n_D^{25} = 1,5385 - \frac{28,0974}{M}$$

errechnet.

Mit Hilfe der Brechzahlwerte und der gemessenen Molgewichte konnte festgestellt werden, daß das untersuchte Methyl-phenyl-Silikonöl außer den linearen auch cyclische Komponenten enthielt:



Die beiden Komponenten lassen sich durch Elution mit alkoholartigen Lösemitteln und durch benzolische oder acetonische Verdrängung gut trennen.

Nach unserer Erfahrung adsorbiert die Kohle die linearen Olygomere in erheblich geringerem Maße als die cyklischen Derivate. Die Spitze I der Abb. 3 enthält die linearen Homologe, die Spitze II hauptsächlich die cyklischen Komponenten.

Die gemessenen Brechzahlwerte der linearen Homologe und die obige Beziehung beweisen, daß die linearen Homologe einander in der Reihenfolge der wachsenden Molgewichte folgen. Die Reihenfolge wurde zusätzlich durch effektive Molgewichtsbestimmungen kontrolliert. Die Ergebnisse bestätigen ebenfalls den obigen Befund. Das durchschnittliche Molgewicht der Spitze I betrug nach unserer Bestimmung 635.

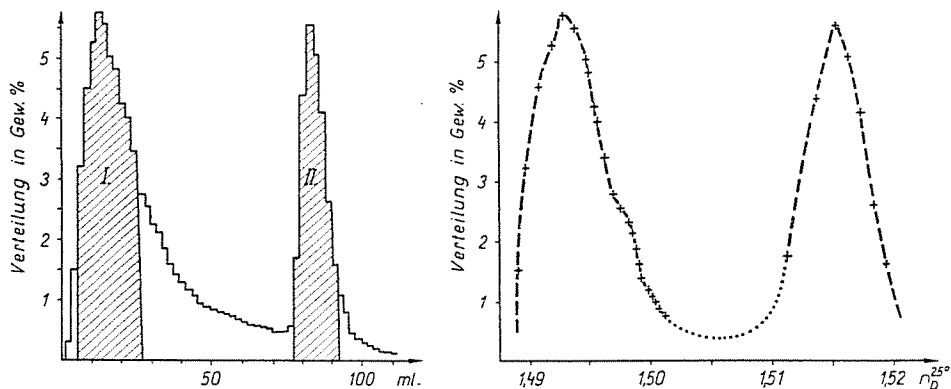


Abb. 3. Trennung nach linearen (I) und cyklischen (II) Komponenten

Ausführliche Molgewichtsbestimmungen zeigten, daß Olygomere von kleineren Molgewichten ($n = 2,3$) im Öl nur mit einigen Prozenten vertreten sind. Sie werden von der Kohlenfüllung weniger stark adsorbiert und erscheinen schon in der ersten Fraktion gemeinsam mit dem Lösungsmittel. Die große Mehrheit der Spitze I besteht aus linearen Olygomeren von $n = 3, 4, 5$.

Die Anwesenheit cyklischer Olygomeren in der Spitze II wurde einerseits durch die hohen Brechzahlwerte, andererseits durch effektive Molgewichtsbestimmung bewiesen. Es wurde festgestellt, daß die Spitze II des Chromatogramms cyklische Trimere und Tetramere enthält. Ihre Molgewichte sind weit niedriger, als dies auf Grund der Beziehung zwischen Brechzahl und Molekulargewicht der linearen Homologe zu erwarten wäre.

Weiterhin wurde festgestellt, daß bei der Elution das Molekulargewicht ständig zunimmt, solange die Ablösung der linearen Olygomere anhält, beim Eintritt des Verdrängungsmittels jedoch auf den für die cyklischen Komponenten kennzeichnenden Wert fällt. Das der Spitze II entsprechende lösungsmittelfreie Produkt enthielt außerdem in den Küvetten auch eine kristalline

Phase, ein Umstand, der ebenfalls von der Anwesenheit cyclischer Derivate zeugt.

Der größte Teil der cyclischen Fraktion besteht aus einer öligen Phase. Einige Modifikationen der cyclischen Produkte befinden sich nämlich in flüssigem Aggregatzustand, der die kristallinen Modifikationen in Lösung hält.

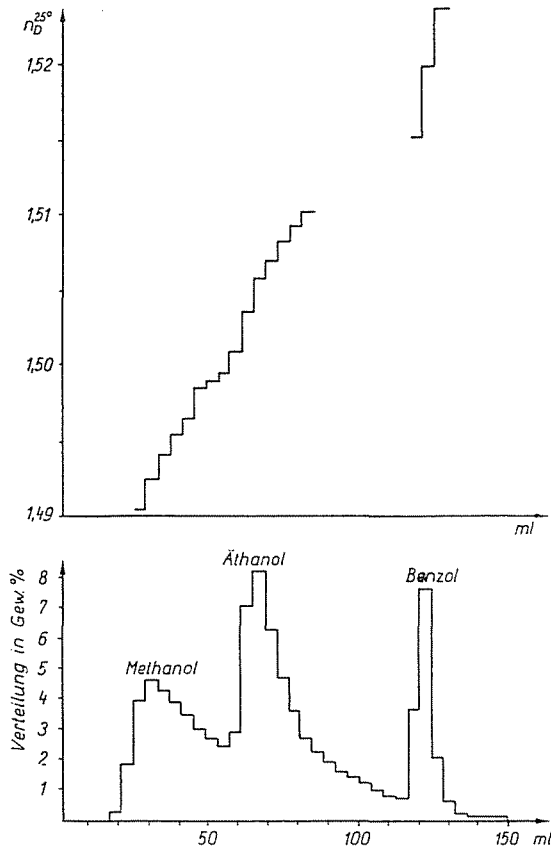


Abb. 4. Chromatogramm bei Anwendung mehrerer Eluiermittel

Wie bekannt, geht dieser metastabile Zustand erst nach mehrwöchentlichem Stehen teilweise in die kristallinische Phase über [4].

Durch Integrierung der Fläche unter den Spitzen in Abb. 3. erhält man für die linearen Homologe einen Anteil von 73%, für die cyclischen einen solchen von 27%.

Im weiteren versuchten wir die linearen Homologe weiter zu selektieren, indem wir die Säule bei unveränderter Beschickung und mit unverändertem Durchmesser aufs Doppelte verlängerten. Die Elution erfolgte in der nunmehr

1,6 m langen Säule mit verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen. Verhältnismäßig gute Ergebnisse erzielten wir durch intermediäre Anwendung von Äthylalkohol (Abb. 4); die Einführung des neuen Eluiermittels ließ die Brechzahlwerte sprunghaft anwachsen.

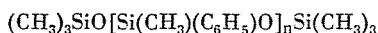
Durch Alkohole mit wachsender Kohlenstoffzahl, d. h. durch Methyl-, Äthyl-, n-Butylalkohol läßt sich eine selektivere Elution und Trennung der linearen Komponenten, durch Aceton und Benzol hingegen eine Desorption der cyclischen Polymere erreichen.

Die Trennung durch Lösungsmittelgemische (wie z. B. durch Methanol-Äthanol oder durch Methanol-Benzol) war bei weitem nicht so gut wie die durch reine Lösungsmittel, gleichviel ob ihre Zusammensetzung kontinuierlich oder sprunghaft geändert wurde.

Wir danken Fräulein Zs. Fekete und Frau Cs. Ricsóy für ihre Mitarbeit bei den Versuchen.

Zusammenfassung

Das Methyl-phenyl-silikonöl enthält außer linearen Olygomeren



auch cyclische Komponenten $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}]_n$. Sie können voneinander durch Elution mit Methanol und durch Verdrängung mit Benzol gut getrennt werden. Die Adsorption der linearen Glieder durch Aktivkohle wächst mit zunehmendem Molekulargewicht. Durch Elution mit höheren Alkoholen läßt sich die Selektivität der Trennung nach einzelnen Olygomeren erhöhen.

Literatur

1. NAGY, J.—PÁLOSSY, K.—GÁBOR, T.: Per. Polytech.
2. BANNISTER, D. W.: An. Chemistry 1451 (1954).
3. NAGY, J.—GÁBOR, T.—PÁLOSSY, K.: J. Metallorg. Chem.
4. Gmelins Handbuch der Chemie. Organische Siliziumverbindungen 1958.
5. VÁMOS, E.: Kromatográfia, Budapest, 1959.

Dr. József NAGY
Edit BRANDT-PETRIK

} Budapest XI. Gellért tér 4. Ungarn