

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 543.544

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленчук

Особенности растворов полимеров, как известно, определяются тем, что их высокомолекулярный компонент — макромолекулы — являются сложными автономными системами, от поведения и свойств которых зависят свойства раствора в целом. Это приводит к ряду аномалий по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ. В хроматографическом поведении растворов полимеров следует различать две стороны: общую, с растворами низкомолекулярных веществ и ту, которая связана с появлением определенных свойств макромолекул. Последняя приводит к закономерностям, не наблюдавшимся в хроматографии низкомолекулярных веществ. Это — зависимость удерживаемых объемов  $V_{эл}$  от конформационных изменений, происходящих с макромолекулами при попадании в поры сорбента, специфические зависимости  $V_{эл}$  от скорости элюирования, от концентрации раствора, его температуры, выбора растворителя.

Влияние на ход процесса конформационных изменений, происходящих с макромолекулами при их переходе из подвижной фазы в неподвижную. Существенное влияние на результаты, получаемые в гелевой хроматографии, оказывают конформационные изменения, происходящие с макромолекулами при их переходе из каналов подвижной фазы в поры сорбента. Зная вероятность этого перехода, легко рассчитать величину коэффициента распределения  $k_p$ , а следовательно и  $V_{эл}$  [1]

$$V_{эл} = V_0 + k_p V_n, \quad (1)$$

где  $V_0$  — количество растворителя, необходимое для вымывания из колонки макромолекул, для которых (из-за больших размеров) пространство пор сорбента полностью недоступно,  $V_n$  — объем всего пространства пор сорбента [2].

В работе [3] было получено следующее выражение для коэффициента распределения в стационарных условиях (т. е., когда раствор вещества введен в хроматографическую колонку, но последняя не промывается растворителем)

$$k_p^{ст} = \frac{\gamma}{\gamma'} \frac{V_{дост}}{V_n} \exp \left[ - \frac{\overline{\Delta \mu^0}}{RT} \right] \quad (2)$$

Здесь  $\gamma$  и  $\gamma'$  — коэффициенты активности макромолекул в подвижной и неподвижной фазах колонки,  $V_{дост}$  — часть пространства пор сорбента, доступная для макромолекул данного сорта,  $\overline{\Delta \mu^0}$  — среднее изменение стандартного значения химического потенциала макромолекул при их попадании в поры сорбента, являющееся следствием происходящих при этом с макромолекулами конформационных изменений.

Для гибкоцепных макромолекул выражение (2) упрощается. В этом случае все поры сорбента можно считать доступными для макромолекул ( $V_{дост} = V_n$ ) с вероятностью, определяемой экспоненциальным множителем в (2). Действительно, условие термодинамического равновесия должно записываться как

$$\overline{\mu^0} + RT \ln \gamma c = \overline{\mu^0'} + RT \ln \gamma' c',$$

откуда

$$k_p^{ст} = \frac{c'}{c} = \frac{\gamma}{\gamma'} \exp \left[ - \frac{\overline{\Delta \mu^0}}{RT} \right] \quad (3)$$

Здесь  $c$  и  $c'$  — концентрации полимера в подвижной и неподвижной фазах соответственно.

Вероятность  $\Phi$  изменения конформации макромолекулы при попадании в пору радиуса  $r$  связана с изменением ее энтропии  $\Delta S$

$$\Phi = \exp \left[ \frac{\Delta S}{k} \right], \quad (4)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана.

Используя среднее по всему пространству пор сорбента изменение энтропии  $\Delta S$ , получим выражение для вероятности доступности пор, совпадающее с экспоненциальным множителем в уравнениях (2) и (3)

$$\overline{\Phi} = \exp \left[ \frac{\overline{\Delta S}}{k} \right] = \exp \left[ \frac{\Delta S N_A}{R} \right] = \exp \left[ - \frac{\Delta \mu^0}{RT} \right]$$

Здесь  $R = kN_A$ , где  $N_A$  — число Авогадро.

Зная плотность функции распределения пор по размерам  $\psi(r)$ , можно более точно записать выражение для  $\Phi$  при каждом конкретном выборе сорбента

$$\overline{\Phi} = \int_0^\infty \Phi(r) \psi(r) dr = \int_0^\infty \exp \left[ - \frac{\Delta \mu^0(r)}{RT} \right] \psi(r) dr \quad (5)$$

Выражение для коэффициента распределения зашатается при этом следующим образом:

$$k_p^{\text{ст}} = \frac{\gamma}{\gamma'} \int_0^\infty \Phi(r) \psi(r) dr \quad (6)$$

Динамический коэффициент распределения  $k_p$  отличается от стационарного  $k_p^{\text{ст}}$  множителем  $\omega$ , который учитывает различие в величине, доступной для макромолекул части пространства пор в стационарных условиях  $V_{\text{дост}}$  и в условиях хроматографического эксперимента

$$k_p = \omega k_p^{\text{ст}} \quad (6a)$$

Для расчета  $\Phi$  можно воспользоваться одной из двух следующих схем, учитывающих конформационную статистику полимерных молекул.

1. Можно задаться моделью пористой среды, используемой в качестве сорбента в эксперименте и рассмотреть случайные блуждания сегментов макромолекул в одной из пор сорбента, при условии [4], что сегменты не соприкасаются с граничной поверхностью. Тогда, обозначая  $P_n(r) dr$  вероятность того, что  $n$ -ый шаг случайного блуждания (или, что то же,  $n$ -ый сегмент макромолекулярной цепочки) окажется внутри элемента объема, определенного векторами  $r$  и  $r + dr$ , а средний квадрат длины шага (или, что то же, квадрат длины сегмента) есть  $A^2$  и для линейных макромолекул связан с радиусом инерции соотношением  $R^2 = A^2 N / 6$ , где  $N$  — число шагов случайного блуждания, лежащих внутри данной поры (равное числу сегментов макромолекулы), случайные блуждания сегментов можно описать обобщенным диффузионным уравнением

$$\frac{\partial P_n(r)}{\partial n} = \frac{A^2}{6} \nabla^2 P_n(r) \quad (7)$$

Решая соответствующим образом [5] уравнение (7), получим долю всех конформаций макромолекулы, возможных внутри данной поры, от общего числа ее конформаций в каналах фазы. Это и будет искомая вероятность перехода, причем она окажется функцией радиуса инерции макромолекулы.

2. Узловым местом рассмотренной схемы является необходимость моделирования геометрии пор. Очевидно, что реальные пористые материалы, применяющиеся в хроматографии, не имеют пор правильной геометрической формы. Поэтому от решения уравнения (7) нельзя ожидать полного совпадения с экспериментом. В связи с этим для конкретных расчетов удобно пользоваться «эффективным хроматографическим размером» макромолекул  $\bar{a}$  [6], под которым следует понимать радиус эквивалентной сферы, моделирующей макромолекулу в хроматографическом процессе. Однако линейные гибкоцепные макромолекулы могут пребывать в бесконечно большом числе конформаций, размеры которых варьируются соответ-

ствующим образом [7]. Поэтому каждой такой макромолекуле следует сопоставить статистический ансамбль эквивалентных сфер с радиусами  $a$ , распределенными по закону

$$W(\bar{a}, a) da = 4\pi \left( \frac{2}{3} \pi \bar{a}^2 \right)^{-3/2} a^2 \exp \left[ -\frac{3a^2}{2\bar{a}^2} \right] da, \quad (8)$$

где  $\bar{a}$  — усредненный по всему ансамблю радиус эквивалентной сферы. По определению, каждой сфере из ансамбля (8) с достоверностью окажутся доступными по размерам все поры сорбента, радиусы которых не меньше радиуса данной сферы

а. Доля таких пор от общего числа есть  $\int_a^\infty \psi(r) dr$ .

Следовательно, в равновесных условиях общий объем пор, доступных по размерам макромолекуле, которой сопоставляется ансамбль (8) эквивалентных сфер со средним радиусом  $\bar{a}$ , есть

$$V_{\text{дост}}(\bar{a}) = V_\pi \left\{ \int_0^\infty da W(\bar{a}, a) \int_0^\infty \psi(r) dr \right\} \quad (9)$$

Размер  $\bar{a}$  эквивалентных сфер можно подбирать эмпирически [8], добиваясь согласования расчетных данных для  $V_{\text{дост}}$  с экспериментальными. Расчеты, выполненные в работе [8], показывают, что  $\bar{a} = 2(R^2)^{1/2}$ .

С другой стороны,  $\bar{a}$  можно определить, используя представления, развитые выше, потребовав совпадения рассчитанных в пунктах 1 и 2 долей доступных пор для макромолекул, характеризуемых радиусом инерции  $\bar{R}$  и эффективным размером  $\bar{a}$

$$\int_0^\infty \Phi(\bar{R}, r) \psi(r) dr = \int_0^\infty da W(\bar{a}, a) \int_0^\infty \psi(r) dr \quad (10)$$

Для каждого данного сорбента уравнение (10) определяет «эффективный хроматографический размер» макромолекул  $\bar{a}$  как функцию их радиуса  $\bar{R}$ .

**Зависимость удерживаемых объемов от скорости элюирования.** Наблюдаемая в эксперименте зависимость удерживаемых объемов от скорости элюирования [9] обусловлена несколькими эффектами.

1. В работе [10] нами было показано, что вследствие малой диффузионной подвижности макромолекул ( $D \sim 10^{-5} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ ) вероятность их сорбции  $\lambda$  уменьшается с ростом скорости элюирования и

$$\lambda \sim \exp \left[ -\frac{u^2 r_k^2}{\zeta D^2} \right] \quad (11)$$

Здесь  $r_k$  — радиус каналов подвижной фазы,  $\zeta$  — параметр колонки. Это приводит к уменьшению коэффициента распределения [3] и, в соответствии с уравнением (1), величины удерживаемого объема  $V_{\text{эл}}$ .

2. Рост со скоростью элюирования поперечного и продольного локальных градиентов скорости потока в каждом из каналов подвижной фазы вследствие вязкости раствора и неоднородности упаковки хроматографической колонки, особенно проявляющейся при ее старении, приводит к тому, что макромолекулы испытывают деформацию под воздействием растягивающих и сжимающих сил вязкостного происхождения. Если известны градиенты скорости, эту деформацию можно оценить [11]. Как и предыдущий, этот эффект уменьшает вероятность сорбции макромолекул  $\lambda$ , так как число внешних пор сорбента, доступных для них, сокращается (поскольку размер  $\bar{a}$  эквивалентной сферы растет). Вместе с  $\lambda$  уменьшается и  $V_{\text{эл}}$ .

3. С увеличением скорости элюирования процесс становится более неравновесным [12, 13]. Это приводит к расширению хроматографических пиков, увеличению их асимметрии и, как следствие этого, к сдвигу максимума пика [13].

4. Известно, что при движении вязкого раствора по капиллярному каналу его скорость в осевой части канала выше, чем в пристеночной. Относительная соизмеримость размеров макромолекул и каналов подвижной фазы приводит к тому, что средняя скорость движения макромолекул по этим каналам выше средней скорости растворителя, так как макромолекулы (благодаря своим достаточно большим размерам) не могут попадать в самые медленные пристеночные области каналов [14]. Из этого же следует, что чем крупнее макромолекула, тем быстрее она движется вдоль канала. В работе [15] показано, что величина  $V_0$  из уравнения (1) следующим

образом зависит от размеров макромолекул и радиусов каналов  $r_k$

$$V_0 \approx V_{0k} \left(1 - \frac{a}{r_k}\right)^2, \quad (12)$$

где  $V_{0k}$  — суммарный объем каналов подвижной фазы хроматографической колонки.

**Концентрационные зависимости при гель-хроматографическом анализе полимеров.** Концентрационные зависимости, наблюдаемые при хроматографическом эксперименте, обусловлены несколькими эффектами.

Размеры макромолекул в растворах весьма чувствительны к концентрациям. Взаимное отталкивание макромолекул уменьшает их размеры, что хорошо описывается следующим уравнением [16]:

$$a = a_0 (1 - \chi_1 c - \chi_2 c^2), \quad (13)$$

где  $a_0$  — коэффициент набухания макромолекул в данном растворителе, а  $a$  — его значение с учетом концентрационного эффекта;  $\chi_1$  и  $\chi_2$  — функции вироильных коэффициентов и молекулярного веса полимера соответственно.

Уменьшение размеров элюируемых макромолекул приводит, в соответствии с уравнением (9), к увеличению доступной для них доли пространства пор сорбента и, как следствие этого, к возрастанию удерживаемых объемов.

В случае элюирования многокомпонентного раствора на протяжении всего времени, пока компоненты не разделились, макромолекулы разных компонентов вытесняют друг друга из тех частей каждой из фаз, в которых они находятся [17]. С одной стороны, имеет место взаимное термодинамическое вытеснение компонентов, вызванное их стремлением выравнять химические потенциалы, что в случае двухкомпонентного раствора может быть описано следующим уравнением:

$$k_{p_i} \approx \frac{V_{\text{дост}}}{V_{\Pi}} + \bar{V} A_{1,2} c_2 \frac{V_{1\text{дост}} + V_{2\text{дост}}}{V_{\Pi}} \quad (14)$$

Здесь  $\bar{V}$  — средний мольный объем растворителя,  $A_{1,2}$  — первый вироильный коэффициент второго компонента, концентрация которого в подвижной фазе —  $c_2$ ;  $k_{p_i}$  — коэффициент распределения первого компонента,  $V_{1\text{дост}}$  и  $V_{2\text{дост}}$  — объемы пор, доступные для первого и второго компонентов соответственно.

С другой стороны, присутствие макромолекул в подвижной фазе уменьшает ее эффективный объем  $V_{\text{дост}}^{\text{эфф}}$  на величину исключенного объема растворенных макромолекул, что, увеличивая отношение количества макромолекул в неподвижной и подвижной фазах, действует в том же направлении, как и первый эффект, уменьшающий скорость движения зоны вещества  $v$  вдоль колонки

$$v = \frac{u}{1 + \frac{V_{\Pi}}{V_{\text{дост}}^{\text{эфф}}} k_p}$$

Специфической особенностью полимерных растворов является очень сложная концентрационная зависимость диффузионной подвижности макромолекул [7]

$$D = D_0 (1 + k_D c) \quad (15)$$

Параметр  $k_D$  в зависимости от значений вироильных коэффициентов, молекулярного веса и величины взаимодействия макромолекул в данной системе полимер — растворитель может принимать различные положительные и отрицательные значения. По имеющимся данным, коэффициенты диффузии уменьшаются с ростом концентрации в низкомолекулярной области [18—20] и растут в высокомолекулярной [7]. Такая особенность растворов полимеров приводит с ростом концентрации к некоторому увеличению степени неравновесности хроматографического процесса для макромолекул малых размеров. Этим можно объяснить наблюдаемое с ростом концентрации [21] расширение хроматографического пика, появление у него низкомолекулярного «хвоста» и, как следствие этого, увеличение его асимметрии и сдвиг максимума в сторону больших  $V_{\text{эл}}$ .

**Влияние на ход процесса температуры раствора и выбора растворителя.** К температуре раствора очень чувствительны размеры макромолекул.

Их поведение достаточно хорошо описывается уравнением [22]

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{\eta}, \quad (16)$$

где  $a$  — коэффициент набухания макромолекул;  $\psi_1$  — энтропийный параметр;  $C_m$  — константа, характеризующая данный ряд полимергомологов и не зависящая от молекулярного веса полимера  $M$ ;  $\theta$  — так называемая «идеальная» температура, при которой химический потенциал взаимодействия полимер — растворитель обращается в нуль. Чувствительность размеров макромолекул к температуре раствора, естественно, оказывается на величине удерживаемых объемов, при гель-проникающей хроматографии. А именно, удерживаемые объемы должны возрастать при уменьшении размеров макромолекул и уменьшаться при их увеличении с изменением температуры. Таким образом, наблюдавшаяся температурная зависимость удерживаемых объемов [23] является результатом наложения нескольких факторов: активированного характера сорбции макромолекул, изменения их размеров, а также объемного расширения сорбента и растворителя с возрастанием температуры.

Немаловажную роль при гель-проникающей хроматографии играет, во-первых, выбор растворителя. Прежде всего он должен обеспечить отсутствие приводящего к адсорбции взаимодействия макромолекул с матрицей сорбента. Во-вторых, выбор растворителя существенно предопределяет размеры макромолекул, а в случае использования набухающих сорбентов (гелей) задает и размеры пор в них. В-третьих, определенную роль играет вязкость растворителя. С ее увеличением уменьшается диффузионная подвижность макромолекул, и процесс в большей степени отклоняется от равновесного, вследствие чего хроматографические пики становятся более размытыми и асимметричными.

#### Выводы

1. Конформационные изменения, происходящие с макромолекулами при попадании в поры сорбента, паряду с зависимостью размеров макромолекул от скорости элюции, ее градиентов, концентрации раствора, его температуры и выбора растворителя определяют основные специфические особенности хроматографирования полимеров.

2. Учет этих закономерностей открывает возможность использования гелевой хроматографии в качестве нового метода исследования свойств полимеров.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Rorath, Pure, Appl. Chem., 6, 233, 1963.
2. Ю. А. Чизаджев, В. С. Маркин, М. Р. Тарасевич, Ю. Г. Чирков, Макрокинетика процессов в пористых средах, изд-во «Мир», 1971.
3. Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., A13, 2173, 1971.
4. E. A. DiMarsio, J. Chem. Phys., 42, 2101, 1965.
5. E. F. Cassasa, J. Polymer Sci., B5, 773, 1967.
6. H. Cantow, J. Johnson, Polymer, 8, 48, 1967.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
8. Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик, П. П. Недедов, К. Б. Цараков, Высокомолек. соед., A14, 1227, 1972.
9. W. Yau, C. Malone, J. Polymer Sci., B5, 663, 1967.
10. Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., A13, 1943, 1971.
11. R. Takserman-Kroser, Bull. Acad. Polymer Sci. Ser. Math. Astron. Phys., 12, 561, 1964.
12. W. Yau, C. Malone, S. Fleming, J. Polymer Sci., B6, 803, 1968.
13. Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленький, J. Chromatogr., 56, 13, 87, 1971.
14. K. Pedersen, Arch. Biochem. and Biophys., Suppl., 1, 157, 1962.
15. P. Flodin, J. Chromatogr., 5, 103, 1961.
16. Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 748, 1961.
17. C. Guttmann, E. DiMarsio, Macromolecules, 3, 131, 681, 1970.
18. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 29, 640, 1959.
19. G. Meyerhoff, G. Schulz, Makromolek. Chem., 7, 294, 1952.
20. W. Scholtan, Makromolek. Chem., 7, 209, 1952.
21. A. Hamelec, S. Balke, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1381, 1969.
22. P. Flory, Statistical Mechanics of Chain Molecules, 1969.
23. H. Dellweg, M. Iohn, G. Treneel, J. Chromatogr., 57, 89, 1971.

# SPECIFIC FEATURES OF THE CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS

L. Z. Vilenchik, B. G. Belen'kii

## Summary

The influence of the peculiarities of macromolecules on the results of a chromatographic experiment have been studied. The dependence of the size of macromolecules on the elution rate, its gradient, the solution temperature and concentration, the choice of solvent leads to a corresponding change in the number of accessible pores, the distribution coefficients and retention volumes. The results obtained are in qualitative agreement with the experimental data available.

УДК 541.64:539.107

## О МЕТОДИКЕ ОЦЕНКИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ ПОЛИБУТЕНА-1

B. P. Popov

Известная методика определения степени изотактичности полибутина-1 основана на измерении в ИК-спектре полимера отношения оптических плотностей в максимумах полос 1221 (полоса стереорегулярности) и  $1150 \text{ см}^{-1}$  (внутренний стандарт толщины). Методика разработана для стабильной гексагональной модификации-1 и поэтому предусматривает предшествующий анализу перевод образца полибутина в эту модификацию путем выдерживания его в течение 3 недель при комнатной температуре или 16 час. при  $60^\circ$  в инертной атмосфере [1].

Представляется возможным на два порядка сократить время, необходимое для определения изотактичности полибутина, путем ускоренного перевода исследуемого образца полимера в модификацию-1. С этой целью пленку полимера перед анализом подвергают одноосной вытяжке на 25—35%. При этом весь полимер в процессе растяжения переходит в гексагональную модификацию.

Изложенное выше подтверждается результатами спектрального исследования образцов полибутина-1, синтезированных в присутствии катализитической системы  $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Результаты исследования представлены в таблице. Как видно, отношение оптических плотностей полос 1221 и  $1150 \text{ см}^{-1}$  ( $D_{1221}/D_{1150}$ ) в спектрах образцов полибутина, различным способом переведенных в гексагональную модификацию, не зависит от способа перевода.

### Зависимость величины $D_{1221}/D_{1150}$ от способа препарирования образцов полибутина

Опыт, №	Способ препарирования образца	$D_{1221}/D_{1150}$	Изотактичность, %
1	Отпрессованная пленка полибутина, свежеприготовленный образец	$3,18 \pm 0,19$	52
2	Пленка, выдержанная при комнатной температуре 30 дней	$3,79 \pm 0,12$	66
3	Пленка, выдержанная при $60^\circ$ 16 час.	$3,8 \pm 0,07$	66
4	Пленка, растянутая на 25—35%	$3,8 \pm 0,11$	66
5	Пленка опыта 2, растянутая на 25—35%	$3,8 \pm 0,11$	66

Величина  $D_{1221}/D_{1150}$  для образцов полибутина, в которых завершились фазовые переходы, не изменяется в результате растяжения (таблица, опыт 5). Это доказывает, что отношение  $D_{1221}/D_{1150}$  изменяется только в результате фазовых переходов, сопровождающих ориентационную вытяжку, а не под влиянием фактора ориентации. Таким образом, одноосное растяжение образца полибутина позволяет в сотни раз сократить время, необходимое для определения степени его изотактичности.

Спектральные исследования проводили на спектрофотометре UR-10. Пленки толщиной 100—200  $\mu\text{m}$  прессовали при  $170^\circ$  и давлении 150  $\text{kG}/\text{cm}^2$ .