

На рисунке для ряда образцов проведено сопоставление экстраполяционных распределений $q(s)$ с распределениями, вычисленными по одному снимку по формулам (7), (11), (13). Расчеты на основе функций Шульца и Гаусса во всех случаях привели к хорошему согласию между рассчитанными и экстраполяционными кривыми $q(s)$, хотя совпадение между модельными распределениями и кривой $q^*(S^*, t)$ наблюдалось лишь в отдельных случаях. Наконец, когда модель (функция на основе распределения Бизли) не имела ничего общего с распределением $q^*(S^*, t)$, наблюдались заметные искажения формы рассчитанных кривых $q(s)$, хотя обращает на себя внимание тот факт, что разница между кривыми $q(s)$ гораздо меньше, чем между распределениями $q^*(S^*, t)$.

Таким образом, можно уточнить ранее высказанную мысль [2, 6] о том, что при учете диффузии по одному снимку несоответствие между модельной и реальной кривой $q^*(S^*, t)$ не играет роли. Да, действительно это несоответствие несущественно, если различия между $q^*(S^*, t)$ и моделью сравнительно невелики, однако при полном «отрыве» модели от реального распределения $q^*(S^*, t)$ учет диффузии по одному снимку приводит к искажению формы кривых $q(s)$. Разумеется, в реальных ситуациях вид седиментограмм, характер процесса получения полимера и пр. должны подсказывать тип модельной функции, которая даст возможность учсть диффузионное уширение распределений $q(s)$.

В заключение несколько замечаний. Формулы для $q(s)$ (7), (11), (13) обладают некоторыми преимуществами по сравнению с формулами для s (6), (10): лучше совпадение и отсутствие особенностей вначале распределений (малые s), проще алгоритм и быстрее расчет на ЭВМ и, наконец, последнее по порядку, но не по важности распределения $q^*(S^*, t)$ с заметным содержанием низкомолекулярных фракций (не отрывающиеся от мениска) можно исправлять на диффузию только при помощи уравнений (7), (11), (13) [6].

При расчетах, выполненных на ЭВМ «Нацири-К», использованы значения K , приведенные в работе [5].

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
7 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 421.
2. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А14, 2252, 1972; А17, 439, 1975.
3. H. Fujita, Biopolymers, 7, 59, 1969.
4. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965, стр. 39.
5. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Н. П. Никитина, Высокомолек. соед., А18, 778, 1976.
6. И. К. Некрасов, С. А. Овсянникова, ВИНИТИ, Деп. № 594-75, 1975.

УДК 541.64+543.544

О ЕДИНОМ МЕХАНИЗМЕ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ПОРИСТЫХ СОРБЕНТАХ

М. Б. Теников, П. П. Нефедов, М. А. Лазарева, С. Я. Френкель

На основе изучения элюционного поведения полимеромологов стирола на колонках с силикагелем при разных составах элюента и разных температурах, а также анализа теории адсорбции индивидуальных макромолекул выдвинута и экспериментально обоснована концепция о едином механизме адсорбционной и эксклюзионной жидкостной хроматографии полимеров на пористых сорбентах, согласно которой межфазное распределение макромолекул в условиях динамической сорбции определяется только степенью энергетического взаимодействия звеньев полимерной цепи с матрицей сорбента. Показано, что для полимерных цепей длиной >10 звеньев зависимость изменения свободной энергии при межфазном распределении от степени полимеризации является линейной. Экспериментально обнаружено, что при эксклюзионной хроматографии время (объем) удерживания пика является функцией изменения не только энтропии, как это считалось до настоящего времени, но и внутренней энергии полимерной молекулы. Экспериментально подтвержден вывод о том, что переход от адсорбции к эксклюзии носит характер фазового перехода.

Теоретическим и экспериментальным исследованиям межфазного распределения макромолекул в растворе, ограниченном поверхностью сорбента, посвящено в настоящее время большое число работ [1-5]. Экспериментально установлено, что измене-

ние параметров взаимодействия любого из компонентов системы полимер - сорбент - растворитель позволяет осуществлять как положительную, так и отрицательную адсорбцию макромолекул, а в жидкостной хроматографии менять порядок выхода полимергомологов из колонки.

В данной работе изучены особенности элюционного поведения макромолекул при жидкостной хроматографии на пористом сорбенте в области перехода от эксклюзии к адсорбции. Полученные результаты анализируются в свете современных теоретических представлений об адсорбции изолированных макромолекул [6, 7].

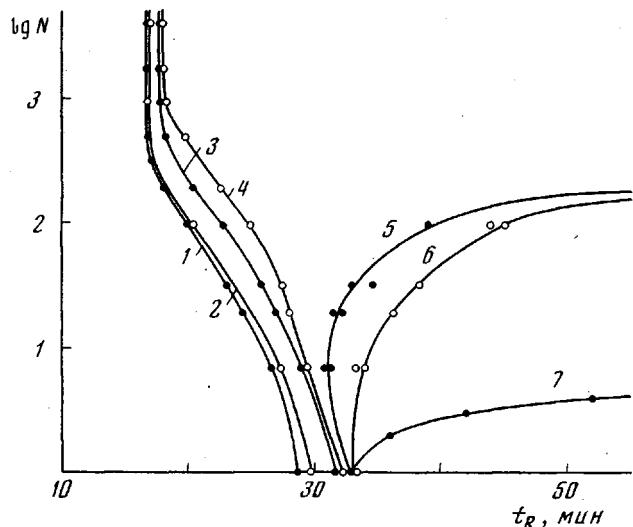


Рис. 1. Влияние степени полимеризации на время удерживания ПС при 30° и разном объемном составе смешанного элюента:
1 — 100; 2 — 20; 3 — 7,5; 4 — 5,9; 5 — 5,5; 6 — 5,0% ХФ; 7 — 100% ТХМ

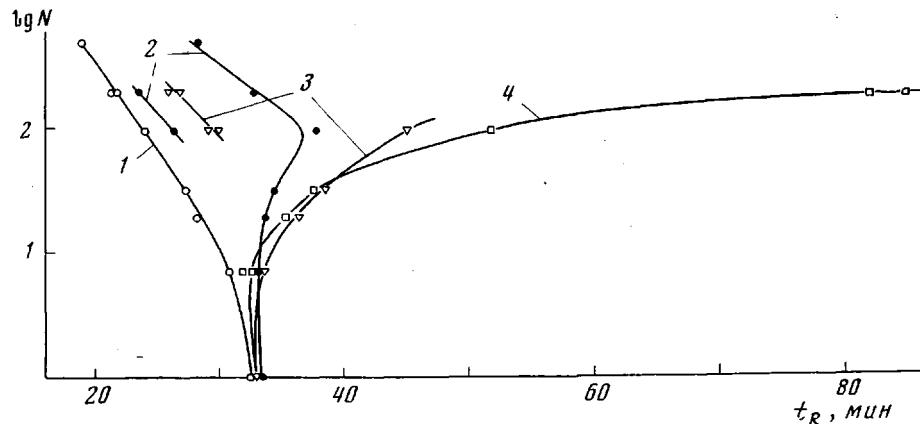


Рис. 2. Влияние степени полимеризации на время удерживания ПС тетрахлорметаном с 5,5% хлороформа при 12 (1), 20 (2), 30 (3) и 40° (4); элюент тетрахлорметан+5,5% хлороформа

На рис. 1 и 2 показаны полученные нами экспериментальные зависимости времени удерживания t_R от логарифма степени полимеризации N для узкодисперсных ПС фирмы «Pressure Chemical» при переменном составе элюента (рис. 1) и при изменении температуры (рис. 2). Эксперимент проводили на колонке длиной 600 мм и внутренним диаметром 4 мм при скорости элюента 17 мл/час. Колонка была упакована силикагелем КСК с размером частиц 63–90 мкм, удельным объемом пор 0,9 см³/г, удельной поверхностью 350 м²/г и средним диаметром пор 100 Å. Из рис. 1 видно, что при температуре колонки 30° и уменьшении доли полярного компонента — хлороформа (ХФ) от 100 до 5,9% увеличивается время удерживания всех полимергомологов стирола, и в том числе неполярного компонента — тетрахлорметана (ТХМ) (точки на оси абсцисс). При этом порядок выхода полимергомологов из колонки не меняется, а значения коэффициентов распределения, рассчитанные из кривых, соот-

всегда соответствующих каждому составу от 100 до 7%, совпадают для всех полимергомологов в пределах погрешности эксперимента и хорошо согласуются с результатами работы [8]. Однако уже при составе 5,9% ХФ совпадение нарушается, причем существенно увеличиваются коэффициенты распределения больших молекул вблизи порога исключения, в том числе и тех, которые при других условиях исключаются из пор. В этих условиях наблюдается эксклюзационный вариант жидкостной хроматографии полимеров.

Так как хлороформ и тетрахлорметан являются хорошими растворителями для ПС, то наблюдаемое на рис. 1 различие во временах удерживания при изменении

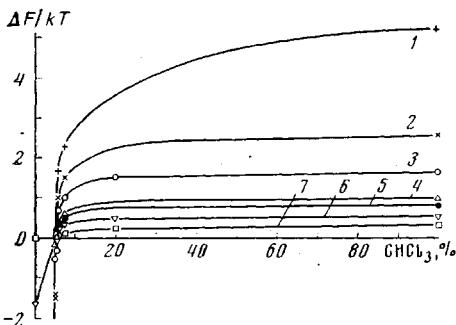


Рис. 3

Рис. 3. Изменение свободной энергии при 30° в зависимости от состава элюента для ПС с $N=481$ (1), 120 (2), 96 (3), 32 (4), 19 (5), 7 (6); 7 — ТХМ

Рис. 4. Зависимость изменения свободной энергии от степени полимеризации ПС при 30° (1-4, 6, 7, 9); 20 (5) и 40° (8) и разном составе элюента:
1 — 100; 2 — 20; 3 — 7,5; 4 — 5,9; 5, 6, 8 — 5,5; 7 — 5,0% ХФ; 9 — 100% ТХМ

состава элюента не может быть объяснено ни уменьшением размеров макромолекул в растворе, ни изменением только их энтропии [2].

Переход от эксклюзии к адсорбции происходит при изменении состава элюента всего на 0,4% и уже при концентрации хлороформа <5,5% наблюдается адсорбционный вариант жидкостной хроматографии. Изменение времени удерживания происходит резко и тем значительнее, чем выше N . Наконец, в чистом тетрахлорметане образец ПС с $M_n=600$ делится на отдельные полимергомологии.

Аналогичный резкий переход происходит при повышении температуры колонки от 12 до 30° при постоянном составе элюента. Как видно из рис. 2, условиям перехода отвечает критическая температура 20° и критический состав 5,5% хлороформа. В этих условиях наблюдается нестабильность результатов и сильные флуктуации в значениях t_R , намного превосходящие погрешность эксперимента, причем, чем выше N , тем флуктуации сильнее. Это обстоятельство отражено на рис. 2 и 4 наличием неоднозначности в соответствующих зависимостях (пары кривых 2 и 3 на рис. 2 и 5 на рис. 4 отвечают различным сериям экспериментов при одинаковых условиях).

Полученные данные могут быть интерпретированы с использованием теории адсорбции макромолекул [1, 6]. Основные выводы теории можно сформулировать в следующих положениях: 1) тип межфазного распределения макромолекул определяется только энергией взаимодействия звеньев полимерной цепи с матрицей сорбента ε : полное изменение свободной энергии макромолекулы в зависимости от ε может быть как положительно (эксклюзия), так и отрицательно (адсорбция); 2) энергия взаимодействия $\varepsilon_{kp} < 0$, при которой $\Delta F = 0$ является критической энергией перехода; 3) переход от адсорбции к эксклюзии и, наоборот, при изменении ε является для достаточно длинных цепей (степень полимеризации $N \rightarrow \infty$) фазовым переходом; 4) при $\varepsilon > \varepsilon_{kp}$ ($\Delta F > 0$) число звеньев полимерной цепи, взаимодействующих с поверхностью сорбента n , не зависит от N и определяется только величиной ε .

Из теории и проведенного эксперимента можно сделать вывод, что в основе эксклюзионной и адсорбционной хроматографии макромолекул лежит единый механизм, определяемый только степенью энергетического взаимодействия звеньев цепи с матрицей сорбента. При этом энергетической областью эксклюзионной хроматографии является интервал $\varepsilon > \varepsilon_{kp}$ ($\Delta F > 0$), а областью адсорбционной хроматографии — $\varepsilon < \varepsilon_{kp}$ ($\Delta F < 0$).

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости $\Delta F/kT$ от энергии взаимодействия (в нашем случае от состава элюента). Значения ординат определяли по

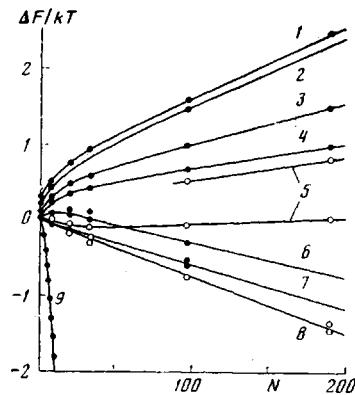


Рис. 4

формуле

$$\Delta F/kT = -\ln K_d = -\ln \frac{t_R-t_0}{t_p-t_0}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, K_d — коэффициент межфазного распределения, t_0 — время удерживания ПС с $N=3900$ в чистом хлороформе, t_p — время удерживания тетрахлорметана в элюенте, содержащем $>5,5\%$ хлороформа. При этом пренебрегаем вкладом теплоты смещения, который на порядок меньше вклада изменения энтропии при «деформации» самих макромолекул (в поре) [9].

Из рис. 3 видно, что, как и предсказывает теория [1, 7], экспериментальные кривые пересекают ось абсцисс в очень узком энергетическом интервале (экспериментальный диапазон состава элюента $<0,4\%$, температурный интервал ниже 10°). Поскольку в данном случае мы имеем дело с типичной малой системой [10], причем малой она является только в одном измерении (толщина поверхностного слоя), при анализе резких изменений термодинамических характеристик системы следует пользоваться не критерием Эренфельста, а либо критериями Хилла [10], либо обобщенным критерием Ди-Марцио [11]. Используя эти критерии, принимая во внимание возникновение гигантских флуктуаций вблизи переходной области, а также пользуясь наиболее современными представлениями теории фазовых переходов [12], мы неизбежно приходим к выводу, что в узком диапазоне состава элюента и температуры система претерпевает фазовый переход.

Из рис. 4, на котором приведены зависимости изменения свободной энергии макромолекул от степени полимеризации в условиях отрицательной и положительной адсорбции, видно, что молекулярно-массовые зависимости изменения свободной энергии носят линейный характер, за исключением диапазона вблизи $\Delta F=0$. Подобный вид зависимостей в области эксклюзии указывает на аддитивный вклад в изменение свободной энергии макромолекулы ΔF при попадании ее в поры сорбента не только энтропийного члена, как это считалось до настоящего времени [12], но и изменение внутренней энергии за счет взаимодействия полимерной молекулы с поверхностью поры.

Что касается времени удерживания неполярного тетрахлорметана, являющегося неполярным компонентом, то увеличение t_R указывает на возможность существования вблизи поверхности полимолекулярного слоя прочно адсорбированных молекул хлороформа. Толщина этого слоя, определенная как отношение его объема к площади поверхности сорбента, достигает в чистом хлороформе 8 Å. По этой причине, как следует из формулы (1) и рис. 1, при неправильном выборе t_0 можно получить в элюенте с большей в отрицательные значения K_d . И, наконец, проведенное исследование позволяет дать термодинамическое толкование универсальной калибровки Бенуа [3], как условия равенства изменения свободной энергии для макромолекул, алюрируемых из колонки с одним и тем же временем (объемом) удерживания в термодинамически хороших полярных элюентах [13, 14], в которых наличие адсорбированного слоя из молекул элюента на внутренней поверхности пор экранирует взаимодействие макромолекул с поверхностью независимо от различия в их химическом строении.

Институт высокомолекулярных
соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Di-Marzio, R. G. Rubin, J. Chem. Phys., 55, 4318, 1971.
2. E. Casassa, J. Polymer Sci., B5, 773, 1967.
3. Yu. A. Eltekov, A. S. Nazauskay, J. Chromatogr., 116, 99, 1976.
4. Б. Г. Беленький, В кн. Успехи хроматографии, «Наука», 1972, стр. 134.
5. А. В. Киселев, Там же, стр. 33.
6. A. Silberberg, J. Chem. Phys., 48, 2835, 1968.
7. G. L. McCracken, Polymer Preprints, 11, 1246, 1970.
8. Б. Г. Беленький, М. Л. Дастан, Д. П. Добычин, А. Н. Красовский, П. П. Нефедов, Высокомолек. соед., A17, 2811, 1975.
9. D. J. Meier, J. Phys. Chem., 71, 1861, 1967.
10. T. Hill, В кн. Thermodynamics of small systems, New York — Amsterdam, 1963.
11. E. A. Di-Marzio, J. Appl. Phys., 45, 4143, 1974.
12. Г. Стенли, В кн. Фазовые переходы и критические явления, «Мир», 1973.
13. Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polymer Sci., B5, 753, 1967.
14. Z. Grubisic, L. Reibel, G. Spach, Compt. Rend., C264, 1960, 1967.