

Аналогичный подход успешно используется при исследовании разбавленных растворов (ультрацентрифугирование, вискозиметрия, гель-проникающая хроматография и т. д.), когда макромолекулы практически не взаимодействуют между собой.

Охтинское
Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
7 VII 1978

ON THE DETERMINATION OF CORRELATION BETWEEN POLYMERS PROPERTIES AND THEIR MOLECULAR-WEIGHT DISTRIBUTION

Platonov M. P., Frenkel' S. Ya.

Summary

The general approach has been considered that let strictly determine a correlation between MWD and either property of a polydisperse polymer. The physical sense of the approach means the polymer simulated with a discrete system consisting of a fractions set, moreover each of the fraction possesses the one-place value of the property. For the transition from MWD to value of polymer property it is necessary and sufficiently to employ the dependence between the value of property and molecular weight of polymer fraction and also to use the type of averaging for values of fraction properties taking into account their weight part.

УДК 541.64:543.544

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОЛИГОСТИРОЛОВ НА КОЛОНКАХ С СИЛИКАГЕЛЕМ

Теников М. Б., Нефедов П. П.

Приведена методика адсорбционной жидкостной хроматографии высокого разрешения и ее применение для разделения олигомеров стирола по молекулярным массам и определения термодинамических параметров процесса адсорбции – дифференциальной теплоты и энтропии.

Жидкостная адсорбционная хроматография является эффективным методом анализа и фракционирования смесей низкомолекулярных веществ [1]. В полимерной химии ведущая роль в решении подобного рода задач принадлежит методу эксклюзационной (гель-проникающей) хроматографии [1]. Исследователей интересует все большее число параметров полимеров, и все ощущаемое становится ограничения, накладываемые принципом, лежащим в основе механизма разделения – метод эксклюзационной хроматографии «чувствителен» к свойствам полимеров, так или иначе влияющим на их средний размер в растворе. Сочетание методов жидкостной адсорбционной и эксклюзационной хроматографии «идеальное» как с точки зрения методической, так и с точки зрения механизма процесса [2], обеспечит расширение возможностей жидкостной хроматографии в химии и физикохимии полимеров. Поэтому исследование возможностей жидкостной адсорбционной хроматографии в анализе полимеров представляет актуальную задачу, важным этапом на пути решения которой является анализ олигомеров.

Жидкостную адсорбционную хроматографию сравнительно давно используют для определения ММР и типа функциональности олигомеров [3–13]. Однако по эффективности разделения по молекулярным массам этот метод значительно уступает пока (за исключением тонкослойного варианта метода [11]) эксклюзационной жидкостной [14] и газовой адсорбционной хроматографии [15]. В то же время получение дискретного спектра ММ данным методом важно не только для анализа компонентного состава, но и для количественных оценок физико-химических параметров адсорбции индивидуальных полимергомологов.

Целью настоящей работы является выяснение на примере олигостиролов принципиальных возможностей адсорбционной жидкостной хроматографии для определения спектра ММ и на его основе термодинамических параметров адсорбции олигомеров на пористых адсорбентах.

Эксперимент проводили на лабораторной установке, включающей в себя в качестве детектора УФ-спектрофотометр «СФД-2» ($\lambda=270 \text{ нм}$) с микрокюветой объемом 15 $\mu\text{л}$ и насос высокого давления «МС-В-300» фирмы «Микротехника» (ЧССР), модифицированный таким образом, чтобы обеспечить высокую стабильность работы в диапазоне давления до 300 ат.

В разное время для работы использовали две колонки. Стеклянную колонку № 1 диаметром 4 и длиной 600 мм с фракцией адсорбента размером 60–90 $\mu\text{м}$ применяли ранее для высокополимеров [2]. Металлическая колонка № 2 таких же размеров была заполнена фракцией 15–20 $\mu\text{м}$. На колонках изучали элюционное поведение полистирольных стандартов: ПС-1 ($M_n=600$, анионная полимеризация, фирма «Pressure Chemical» (США)) и ПС-2 ($M_n=400$, термическая полимеризация, фирма «BASF» (ФРГ)), а также стирола, n -гептана и этилбензола марки х.ч. Адсорбент — силикагель КСК с диаметром пор $\sim 100 \text{ \AA}$, удельной поверхностью 350 $\text{m}^2/\text{г}$ и удельной пористостью $\sim 0,9 \text{ см}^3/\text{г}$ [16], предварительно высушенный при 400° в течение 3 час., упаковывали в колонки «сухим» способом с использованием вибрационного устройства [17]. Термостатирование колонок осуществляли с помощью ультратермостата в диапазоне 14–100° ($\pm 0,1^\circ$).

В качестве растворителя для исследованных образцов и элюента использовали CCl_4 и хлороформ марки х.ч., высушенные цеолитом NaX .

В зависимости от объемной скорости подачи элюента, которую варьировали в процессе работы в пределах 4,6–64 $\text{мл}/\text{час}$, давление в стеклянной колонке не превышало 10 ат, а в металлической — меняли от 100 до 300 ат.

Удерживаемые объемы V_R определяли двумя способами: с помощью термостатируемого капельного расходомера и по предварительно откалиброванной производительности насоса. При сравнении этих методов была определена скорость испарения элюента в капельнице E , которая для хлороформа оказалась равной 0,0050 $\text{мл}/\text{мин}$. Это значение хорошо согласуется с $E=0,0055 \text{ мл}/\text{мин}$, полученным в работе [18].

Объем подвижной фазы V_m хроматографической системы определяли по удерживаемому объему $V_{R,411\,000}$ полистирольного стандарта с $M_n=411\,000$ фирмы «Waters» (США) в хлороформе ($V_m=V_{R,411\,000}=3,19 \pm 0,08 \text{ мл}$). Максимальная погрешность в определении V_R не превышала $\pm 0,08 \text{ мл}$.

Ввод пробы осуществляли краном-микродозатором объемом 0,15 мл . Количество вещества в пробе не превышало 1 мг .

В описанных условиях, как видно из рис. 1, хроматограмма олигостирола «расщепляется» на пики, соответствующие индивидуальным полимеромологам. При этом уменьшение температуры приводит к увеличению удерживаемых объемов и улучшению разделения. С увеличением температуры уменьшается время анализа всего образца, однако разрешение в низкомолекулярной области ухудшается. Программирование температуры позволяет получать хорошее разделение во всем диапазоне ММ образца. Из сопоставления рис. 1, а и б видно, что уменьшение диаметра зерна силикагеля повышает эффективность колонки, однако, как и на крупном зерне, высокое разрешение, наблюдаемое при низких температурах для низших гомомологов, достигается за счет больших времен удерживания остальных полимеромологов.

Данный метод позволяет проводить эффективное препаративное выделение индивидуальных полимеромологов. На рис. 2 приведены тонкослойные хроматограммы отобранных в процессе анализа фракций (рис. 1, а). В центральной части пластиноч хроматографировались выделенные фракции, а по краям — исходный образец ПС-1. Все фракции дают четкие индивидуальные пятна, что позволяет предположить их высокую гомогенность в рамках чувствительности и разрешения метода тонкослойной хроматографии. Полученные результаты противоречат предложению Снайдера [1] о нечувствительности метода жидкостной адсорбционной хроматографии (в указанной работе использован термин «твердо-жидкостная хроматография») к спектру молекулярных масс в ряду гомологов.

Количественные измерения проводили на колонке № 2 с мелкой фракцией силикагеля. Непосредственно измеряемой величиной является удерживаемый объем V_R , разность $V_R - V_m$ характеризует время пребывания растворенного вещества в поровом пространстве колонки. Если эту разность поделить на объем межчастичного пространства колонки (объем «подвижной фазы») V_{mc} ($V_{mc} = V_m - V_{com}$, где V_{com} — объем подводящих коммуникаций, в наших условиях $V_{com} \approx 1,1 \text{ мл}$), получаем величину K_0 , характеризующую относительную вероятность пребывания растворенного вещества в поровом пространстве по отношению к внешнему (межчастичному) объему; термодинамически это означает, что $K_0 = \exp(-\Delta G/RT)$ (R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура), где ΔG — изменение термодинамического потенциала, или дифференциальная мольная работа, совершаемая в системе адсорбент — адсорбтив — элюент при переходе моля растворенного вещества из внешнего (свободного) объема в поровое пространство адсорбента. (Строго говоря, указанным термодинамическим и вероятностным смыслом обладает не величина K_0 ,

а пропорциональная ей величина $\frac{V_{mc}}{V_p} K_0$ (V_p — объем порового пространства в ко-

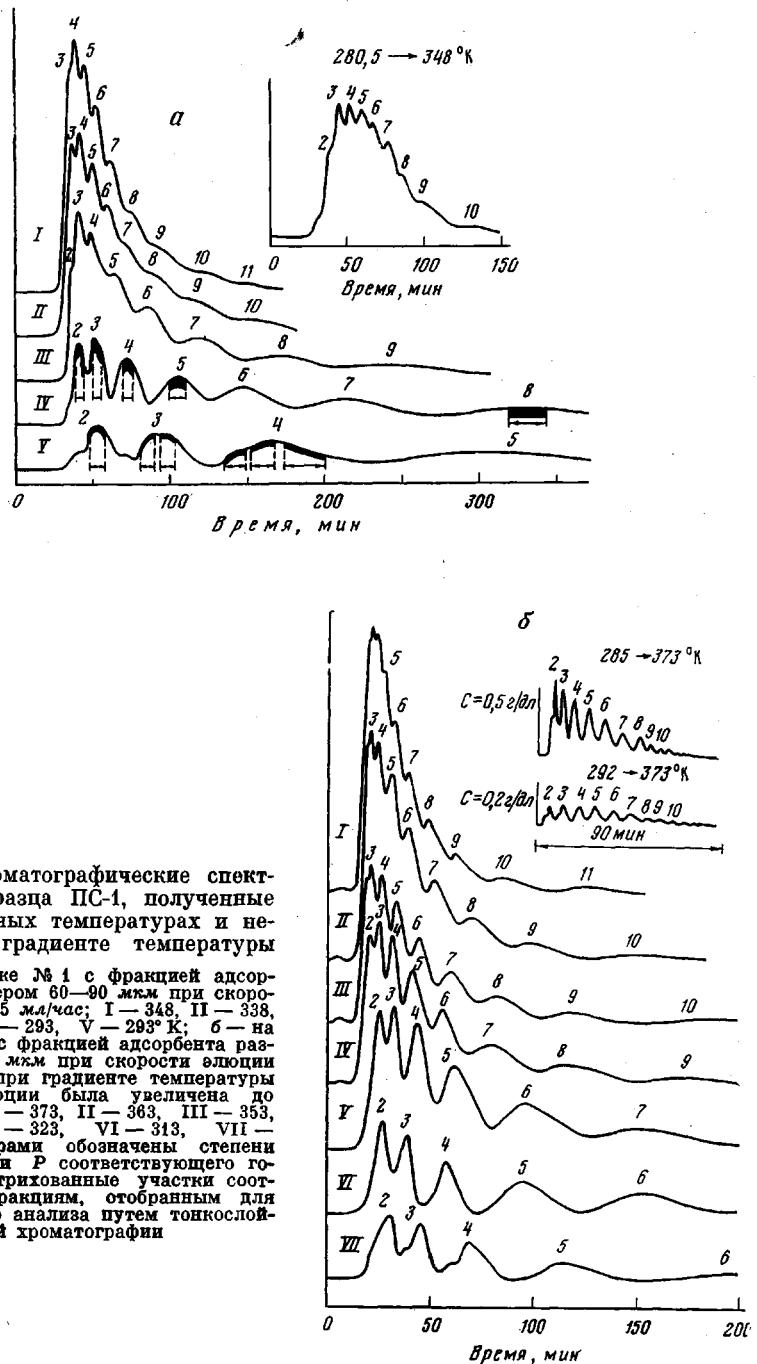


Рис. 1. Хроматографические спектры ММ образца ПС-1, полученные при различных температурах и непрерывном градиенте температуры

а — на колонке № 1 с фракцией адсорбента с размером 60—90 мкм при скорости элюции 15 мл/час; I — 348, II — 338, III — 313, IV — 293, V — 293°К; б — на колонке № 2 с фракцией адсорбента размером 15—20 мкм при скорости элюции 18,3 мл/час (при градиенте температуры скорость элюции была увеличена до 41 мл/час); I — 373, II — 363, III — 353, IV — 343, V — 323, VI — 313, VII — 303°К. Цифрами обозначены степени полимеризации Р соответствующего гомолога. Заштрихованные участки соответствуют фракциям, отобранным для последующего анализа путем тонкослойной хроматографии

лонке), но, так как V_{mc}/V_p — постоянная, то мы ее не учитываем, тем более, что величина V_p не является столь же определенной и легко измеряемой, как V_m . Таким образом, величина ΔG определена нами с точностью до аддитивной постоянной.)

Введенная таким образом величина K_0 отличается по связи с параметрами удерживания от аналогичной величины коэффициента емкости [1]; это обстоятельство будет обсуждено в заключительной части статьи.

Независимость объемов удерживания от количества вещества в пробе и скорости элюции — условия линейности и равновесности данного хроматографического процесса — иллюстрируются рис. 3, а и табл. 1. Заметим, что в наших условиях степень заполнения порового пространства в адсорбенте определяется из расчета одной молекулы на две и более поры, это обстоятельство наглядно демонстрирует известное

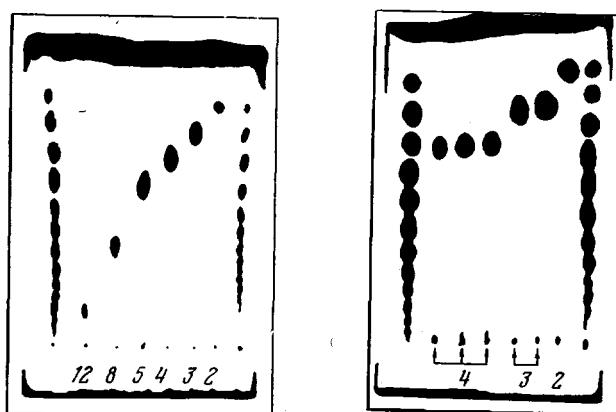


Рис. 2. Контактные фотографии тонкослойной хроматограммы фракций образца ПС-1

С краев пластиночек хроматографировали исходный образец ПС-1 [11, 22, 23]. Цифры соответствуют степени полимеризации Р выделенных гомологов (см. рис. 1, а)

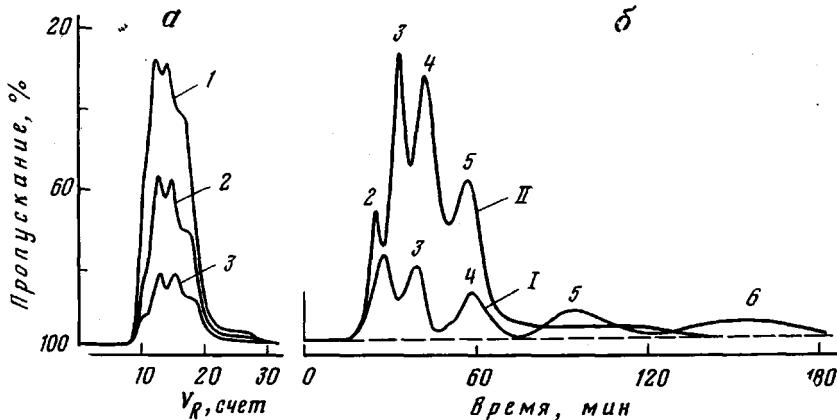


Рис. 3. Совмещенные хроматограммы ПС-2 (а), ПС-1 и ПС-2 (б), полученные на колонке № 2 при скорости элюции 18,3 мл/час

а: концентрация образца в пробе, мг/мл: 1 — 7,40; 2 — 2,13; 3 — 0,73; температура 50° С; б: I — ПС-1; II — ПС-2

преимущество хроматографической методики исследования адсорбции — возможность работы при очень малых степенях заполнения ($\theta = 10^{-3} - 10^{-4}$).

Количественный расчет на основании экспериментальных данных проводили по стандартной методике [19]. Величину

$$\ln K_0 = (-\Delta G/RT) = \ln [(V_R - V_m)/V_{mc}] \quad (1)$$

рассчитывали при различных температурах колонки для каждого полимер-гомолога, после чего определяли значения дифференциальной теплоты q и энтропии ΔS ад-

Таблица 1

Значение коэффициента K_0 для гомологов ПС-2 при разных
скоростях элюции U_{el}
(Температура колонки 50° С)

Пик, №	Значения K_0 при скоростях элюции U_{el} , мл/час				
	64,0	41,1	18,3	9,1	4,6
1	1,86	1,82	1,78	1,86	1,92
2	2,68	2,62	2,60	2,65	2,70
3	3,36	3,40	3,40	3,45	3,43
4	4,30	4,25	4,31	4,37	4,40

Таблица 2

Значения коэффициентов и среднеквадратичных отклонений [19]
для полученных на образце ПС-1 зависимостей

$$\ln \frac{V_R - V_m}{V_{mc}} = -\frac{\Delta G}{RT} = a + b \frac{1}{T}; \quad a = \frac{\Delta S}{R} \text{ и } b = \frac{q}{R}$$

Гомолог, №	<i>a</i>	σ_a	<i>b</i>	σ_b	σ_0
2	-2,49	0,12	950	39	0,011
3	-4,33	0,28	1778	91	0,035
4	-4,97	0,29	2121	96	0,055
5	-6,49	0,36	2755	122	0,070
6	-8,12	0,40	3436	135	0,077
7	-8,85	0,12	3808	41	0,021
8	-9,74	0,14	4245	52	0,009
9	-11,47	0,88	4997	315	0,055
10	-8,60	-	4054	-	-

Таблица 3

Значения коэффициентов и среднеквадратичных отклонений зависимостей

$$q/R = a_q + b_q P; \quad \Delta S/R = a_s + b_s P \quad \text{и} \quad q/R = a + b \frac{\Delta S}{R}$$

Зависимости	Коэффициенты				
	<i>a</i>	σ_a	<i>b</i>	σ_b	σ_0
$q(P)$	-26	116	552	19	126
$\Delta S(P)$	-0,43	0,37	-1,25	0,06	0,40
$q(\Delta S)$	-84	100	-442	13	105

Таблица 4

Параметры уравнения прямых на рис. 5

$$-\Delta G/R = q/RT + \Delta S/R = a_G + b_G P; \quad a_G = a_q + a_s \text{ и } b_G = b_q + b_s$$

<i>T, °K</i>	<i>a_G</i>	<i>b_G</i>	<i>T, °K</i>	<i>a_G</i>	<i>b_G</i>
303	-0,22	0,569	353	-0,20	0,311
313	-0,21	0,511	363	-0,20	0,268
323	-0,21	0,456	373	-0,20	0,227
343	-0,21	0,356			

сорбции. Полученные зависимости представлены на рис. 4; значения стандартных отклонений при линейной аппроксимации представлены в табл. 2-4. Рис. 5 получен суперпозицией рис. 4 ($-\Delta G/RT = g/RT + \Delta S/R$, точки соответствуют непосредственному расчету по формуле (1)). На рис. 4 представлены также соответствующие величины для *n*-гентана, стирола и этилбензола (последний представляет собой аналог мономерного звена полистирола).

Из рис. 4, 5 и табл. 2 следует, что прямолинейная аппроксимация соответствующих зависимостей приемлема вплоть до степени полимеризации *P*=9. Подобные линейные соотношения между термодинамическими функциями и числом мономеров в цепи * хорошо известны для гомологического ряда насыщенных углеводородов (*n*-алканов) [15] и используются, в частности, для идентификации гомологов.

Важными выводами, вытекающими из анализа зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от *P* (прохождение этой зависимости через начало координат и

* Стого говоря, именно наличие зависимостей, подобных представленным на рис. 4, позволяет предполагать существование адсорбционного взаимодействия полимера с адсорбентом, а механизм хроматографии — адсорбционным.

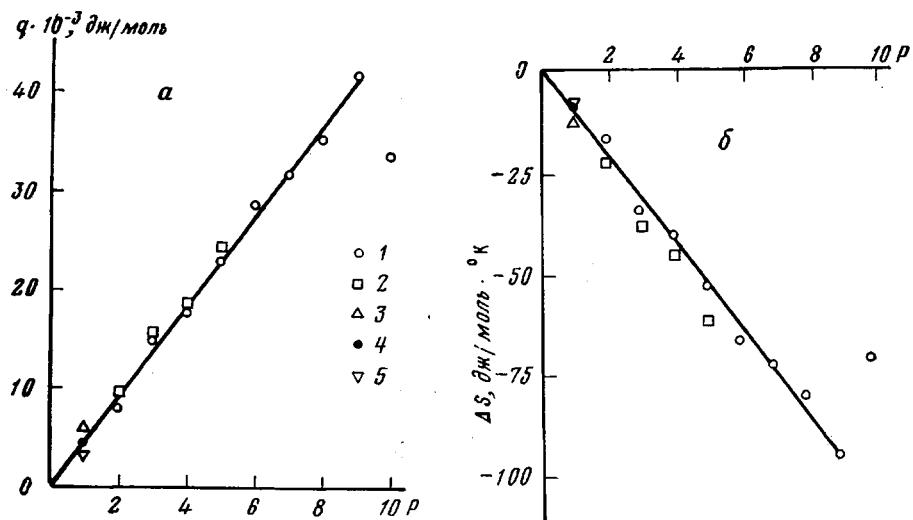


Рис. 4. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции q (а) и дифференциальной энтропии адсорбции ΔS (б) от степени полимеризации P для ПС-1 (1), ПС-2 (2), стирола (3), этилбензола (4) и *n*-гептана (5)

хорошая корреляция с этилбензolem как аналогом мономера (рис. 4), являются следующие: а) олигомеры ПС-1 в данных условиях адсорбируются всей цепью (для $P \leq 9$); б) в масштабе размера полимерной цепочки до $P=9$ взаимодействие энергетически «однородно» и составляет примерно 4,6 кДж/моль на одно звено; в) концевая бутильная группа, присутствующая в полимере ПС-1 [14], не реагирует с адсорбентом по крайней мере «на фоне» взаимодействия ароматических ядер. Отсюда вытекает практически важное следствие: при использовании указанной зависимости для идентификации полимергомологов следует учитывать, что степень полимеризации P в нашем случае равна числу взаимодействующих с поверхностью адсорбента звеньев и не включает в себя невзаимодействующие единицы, что особенно важно при сравнении с данными эксклюзионной жидкостной хроматографии. Так ранее [11, 20, 21] на основании данных хроматографического анализа рассматриваемого здесь образца ПС-1 был сделан вывод о том, что в образце отсутствует димер ($P=2$), т. е. спектр ММ начинается с $P=3$; на самом деле спектр начинается с димера, но присутствие на конце бутильной группы существенно увеличивает его размер и соответственно уменьшает удерживаемый объем в эксклюзионной жидкостной хроматографии. С другой стороны, очевидно, что для надежного определения наличия невзаимодействующих концевых групп необходимо использование двух методов — жидкостной адсорбционной и эксклюзионной хроматографии.

Примечательно, что в нашем случае, как и в газовой адсорбционной хроматографии [15], имеется прямолинейная зависимость между дифференциальной теплотой и энтропией адсорбции (рис. 6) (адсорбционный аналог «правила Барклэя — Батлера» [22]).

На рис. 4 обращает на себя внимание существенное отклонение от общей зависимости гомолога с $P=10$, что проявляется в резком уменьшении его дифференциальной теплоты и энтропии адсорбции (хотя на зависимостях рис. 5 и 6 это не столь заметно). Конечно, делать на основе этого факта какие-либо выводы нельзя, так как для данного гомолога в нашем распоряжении имеются всего две экспериментальные точки ($T=363$ и 373°K). В то же время поведение гомологов со степенью полимеризации вблизи $P=10$ представляет большой интерес с точки зрения механизма адсорбции, так как в этой области значений P следует ожидать ослабления «жесткости» полимера, обусловленной близкодействием (длина статистического сегмента Куна для ПС имеет порядок $P=8$ [23]), и проявления собственной конформационной энтропии в характере адсорбции полимера (например, в довольно резком падении доли связанных с поверхностью адсорбента сегментов полимера, которое отмечено в работе [24] при исследовании адсорбции ПММА на аэросиле).

В газово-адсорбционном физико-химическом анализе величина дифференциальной теплоты адсорбции играет очень важную роль [15], тогда как дифференциальная энтропия адсорбции является менее информативным параметром. В жидкостной хроматографии, особенно при анализе таких сложных объектов, как молекулы полимеров, дифференциальная энтропия адсорбции становится не менее важным параметром, чем теплота. Интересен в этой связи анализ образцов ПС-1 и ПС-2. На рис. 3, б приведены совмещенные хроматограммы образцов ПС-1 и ПС-2, сопоставление которых

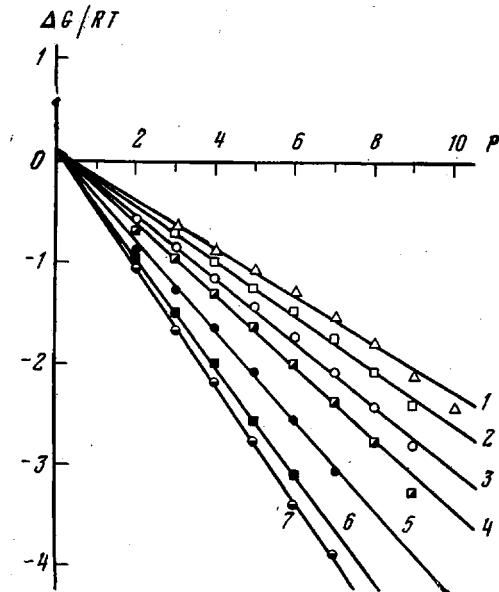


Рис. 5

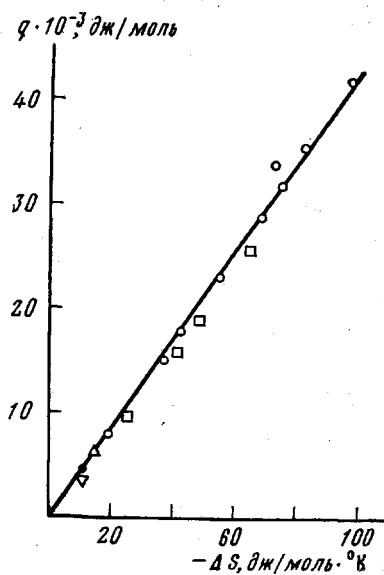


Рис. 6

Рис. 5. Экспериментальные (точки) и аппроксимированные (прямые, см. табл. 2, графа б) зависимости $\frac{\Delta G}{RT} = \frac{q}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$ от степени полимеризации P для образца ПС-1 при различных температурах: 1-373, 2-363, 3-353, 4-343, 5-323, 6-313, 7-303° К

Рис. 6. Зависимость между дифференциальной теплотой q и дифференциальной энтропией ΔS адсорбции для олигомеров стирола и низкомолекулярных веществ (обозначения те же, что на рис. 4)

обнаруживает заметное различие в низкомолекулярной части спектра ММ, причем, если судить по объемам удерживания (или величине K_0), то получается, что гомологи образца ПС-2 слабее взаимодействуют с адсорбентом (величина K_0 меньше). Однако из рис. 4 видно, что дифференциальные теплоты адсорбции гомологов образца ПС-2 близки и даже превышают соответствующие значения для ПС-1; в то же время значения дифференциальной энтропии адсорбции для гомологов ПС-2 существенно ниже, чем для ПС-1 (рис. 4, б), что и приводит в итоге к уменьшению значения K_0^* . Для выяснения конкретных причин такого различия необходим дополнительный анализ. Весьма вероятно, что в основе этого факта лежит различие в способах получения образцов (напомним, что ПС-1 получен анионной, а ПС-2 термической полимеризацией), и здесь важно подчеркнуть, что описанный нами метод адсорбционной жидкостной хроматографии, позволяющий выделять гомологи в чистом виде, может способствовать успешному решению подобного рода задач с привлечением дополнительных методов анализа.

Как уже отмечено, в настоящей работе не ставилось целью изучение оптимальных условий разделения, но полученные результаты (рис. 1) показывают, что использование температурного градиента в данных условиях дает хорошие результаты, подтверждая, в частности, известное положение о равномерности разделения гомологов в линейном градиенте температуры (программирование температуры) [25]. При этом возникает практический вопрос — можно ли обходиться одним программированием температуры, не проводя многочисленных изотермических экспериментов **. Хотя мы не проводили соответствующих расчетов, опыт газовой адсорбционной и распределительной хроматографии [25] подсказывает возможность использования

* Рассмотрение данного вопроса предсторегает, в частности, от выводов, основанных лишь на сопоставлении коэффициентов распределения (или величин R_f в тонкослойной хроматографии [11, 20, 21]) анализируемых веществ и «стандартов», что весьма существенно с точки зрения практического использования адсорбционной жидкостной хроматографии олигомеров и полимеров.

** При этом поступающий в колонку растворитель должен иметь температуру, равную температуре колонки. Для CCl_4 это особенно важно из-за его низкой теплопроводности.

такой методики по крайней мере для предварительных исследований, не требующих высокой точности, например для идентификации полимергомологов. Действительно, в общем случае произвольного временного градиента температуры $T(t)$ имеем

$$K_0 = \int_0^{t_R} K_0(T(t)) \frac{dT(t)}{dt} dt / \int_0^{t_R} \frac{dT(t)}{dt} dt,$$

где $\tilde{K}_0 = \ln[(V_R - V_m)/V_{mc}]$ – экспериментально измеряемая величина для данного гомолога. Предполагая справедливой линейную зависимость $\ln K_0$ от $1/T$, можно решить данное интегральное уравнение (используя технику ЭВМ) относительно q и ΔS либо по двум различным градиентам температуры, либо предполагая универсальной линейную зависимость между q и ΔS (рис. 6) для определенного класса систем адсорбент – адсорбтив – элюент [15].

Не вызывает сомнений эффективность применения и других известных методов улучшения разрешения – подвижного теплового поля (стационарная и нестационарная хроматография) [25], градиента растворителя (элюента), использование предварительной колонки или набора колонок и т. д. [1].

Высокое разрешение, обеспечиваемое условиями хроматографии, и точное значение очередности выхода из колонки олигомергомологов открывают возможность использования высокоеффективной адсорбционной жидкостной хроматографии для прямого анализа ММР олигомеров, используя принципы, ранее примененные при эксклюзионной жидкостной хроматографии [26] в ММР-анализе. В простейшем случае ММР олигомера можно определить как отношение площадей пиков отдельных олигомергомологов (см., например, рис. 2) к полной площади всех пиков.

В заключение мы обсудим вопрос о связи непосредственно измеряемых хроматографических параметров удерживания с основным термодинамическим параметром адсорбции – равновесным коэффициентом распределения (коэффициентом Генри на линейном участке изотермы адсорбции). Как уже отмечено, принятное здесь определение приведенного удерживаемого объема отличается от используемого в газовой адсорбционной хроматографии [25, 27] и распространенного на адсорбционную жидкостную хроматографию [1, 5] величиной объема удерживания V_0 «неадсорбирующегося компонента», который в газовой адсорбционной хроматографии определяется как объем компонента, свободно проникающего в поровое пространство адсорбента (как, впрочем, и адсорбтив) и для которого $q=0$ (например, «метченая» проба газа-носителя или элюента [1]). Таким образом, V_0 представляет собой полный объем хроматографической системы за вычетом объема матрицы адсорбента. Несмотря на это, считается, что коэффициент Генри для такого компонента равен нулю [27]. И хотя очевидно, что подобное определение приведенного объема соответствует не константе Генри, а величине $\Gamma/v_a C_p$, где Γ – полный (на всю поверхность раздела) гибсовский избыток, v_a – объем адсорбционного слоя, а C_p – равновесная концентрация газа (раствора) вне этого слоя, это обстоятельство полностью игнорируется в обширной литературе по данному вопросу. На самом деле концентрация адсорбата в объеме адсорбционного слоя C_a представляет собой сумму C_p и избыточной (гибсовской) величины Γ/v_a , т. е. $C_a = C_p + \Gamma/v_a$, поэтому константа Генри $K = \partial C_a / \partial C_p = 1 + (\Gamma/v_a C_p) \geq 1$ при неотрицательной адсорбции ($\Gamma \geq 0$). При сильной адсорбции, когда $C_p \ll \Gamma/v_a$, указанное обстоятельство не играет роли. Адсорбция из растворов значительно слабее, чем из газовой фазы из-за конкуренции растворителя (более сильной, чем газа-носителя), поэтому распространение такого метода определения приведенного удерживаемого объема и соответственно константы равновесия K на адсорбционную жидкостную хроматографию [1, 5] совершенно неправильно.

Таким образом, вопрос «что отнимать от V_R », становится принципиальным, так как от значения этой величины зависят термодинамические параметры адсорбции, определяемые через логарифм величины K и его производную по обратной температуре. Если бы можно было надежно определять v_a , то данный вопрос решился бы легко; однако для пористых адсорбентов физический смысл понятия адсорбционного слоя как части объема пор справедливо ставится под сомнение [28, 29]. К приходим в этих работах аргументам против понятия адсорбционного слоя в пористой среде необходимо добавить следующий: при малых коэффициентах Генри и низких средних концентрациях в порах большие среднеквадратичные флуктуации среднего числа частиц-молекул в индивидуальной поре или соответствующие им флуктуации объема поры при заданном числе частиц в ней делают принципиально невозможными макроскопические измерения локализации этих частиц внутри поры.

В качестве V_0 мы приняли измеряемую экспериментально величину V_m , т. е. за объем адсорбционного слоя мы приняли весь объем пор [29]. В общем случае, когда можно говорить об адсорбционном слое (большие концентрации, большие коэффициенты Генри, большие размеры пор или непористый адсорбент), определение V_0 целесообразно проводить либо исходя из условий наилучшей линейной аппроксимации

$$\ln \frac{V_R - V_0}{V_{mc}}$$
 зависимости от $1/T$ для каждого гомолога данного ряда (предпо-

ложение о независимости изостерической теплоты адсорбции от температуры в достаточно узком интервале температур представляется наиболее разумным априорным предположением по сравнению с линейностью зависимости между q и P или между $\Delta G/RT$ и P), либо исходя из условия равенства теплот адсорбции, рассчитанных из зависимости $\ln K$ от $1/T$, с измеренными калориметрически (с учетом соотношений [29]). Определяемая при этом толщина адсорбционного слоя (положение поверхности раздела Гиббса) будет, строго говоря, относиться к данной методике эксперимента.

Нами был произведен расчет по первому способу, который дал для V_0 значение $3.5 \pm 0.5 \text{ мл}$, что хорошо согласуется с использованным нами значением 3.19 мл . На корректность выбранного значения V_0 (или V_m) указывает также факт наличия общей точки (при $P=0$) на рис. 5 и его интерпретация с точки зрения механизма адсорбции. В связи с этим важно отметить следующее обстоятельство. Принятое в настоящее время в газовой адсорбционной хроматографии (и в адсорбционной жидкостной [1]) определение величины приведенного удерживаемого объема $V_R^* = (V_R - V_0)$, где V_0 – удерживаемый объем неадсорбирующегося компонента ($q=0$), не позволяет проводить экстраполяцию этих зависимостей, представленных на рис. 4 и 5 к $P=0$. По смыслу P – это число адсорбирующихся (взаимодействующих с поверхностью адсорбента) звеньев в цепи, и при $P=0$ дифференциальная теплота адсорбции также должна обращаться в нуль, но при этом $V_R \rightarrow V_0$, $K_0 \rightarrow 0$ и $\ln K_0 \rightarrow \infty$; при нашем способе определения $V_R^* = (V_R - V_m)$ этого не происходит, что позволяет проводить указанную экстраполяцию: если при $P \rightarrow 0$, $q \rightarrow 0$ (рис. 4, a), то либо мы имеем дело с полимерологами без концевых функциональных групп, либо присутствующие функциональные группы не взаимодействуют с адсорбентом. Присутствие взаимодействующих с поверхностью концевых функциональных групп влечет за собой условие $q \rightarrow q_0$ при $P \rightarrow 0$. Это обстоятельство представляет практический интерес как методика определения взаимодействующих с поверхностью концевых функциональных групп.

Таким образом, принятое определение коэффициента емкости порового пространства адсорбента в отличие от коэффициента емкости адсорбционного слоя трактует адсорбцию в порах как процесс объемного заполнения.

Существенным является также то обстоятельство, что подобный подход к интерпретации экспериментальных хроматографических данных согласуется с развитой нами ранее концепцией энергетически единого механизма жидкостной хроматографии полимеров на пористых адсорбентах [2, 30], распространяя ее на олигомеры, так как рассматривает процесс межфазного распределения полимеров и олигомеров с единых позиций как в эксклюзионной, так и адсорбционной хроматографии. В данном случае это единство проявляется в общем определении константы сорбционного равновесия $K = \partial C_p / \partial C_r$, где C_p – концентрация вещества в поровом пространстве сорбента. В этой связи нам представляется не вполне состоятельной предпринятая в работах [11, 20, 21] попытка экспериментального доказательства существования «критической» энергии при адсорбции олигомеров (в том числе функциональных), так как представленный экспериментальный материал не дает достаточно убедительного обоснования выводам, сделанным из его анализа, и выдвинутым теоретическим предположениям; кроме того, существование такой энергии вряд ли можно доказать путем качественных аналогий, основанных на собранных вместе результатах различных экспериментов.

Несмотря на ограниченность выбора хроматографической системы адсорбент – адсорбат – элюент, достигнутое в данных условиях высокое разрешение является принципиально важным обстоятельством, открывающим новые возможности эффективного использования адсорбционной жидкостной хроматографии для определения ММР олигомеров и физико-химических исследований в области адсорбции олигомеров на уровне индивидуальных полимеромологов. На этом качественно более высоком уровне хроматографического эксперимента важнейшей задачей становится идентификация и интерпретация дискретного спектра ММ. Успешное решение этой задачи, как следует из настоящей работы, может быть получено только на основе количественного физико-химического анализа.

Учитывая, что в качестве адсорбента использован отечественный промышленный силикагель КСК, данную методику можно рекомендовать для аналитических и промышленных работ как в лабораторных условиях, так и в промышленности.

Авторы благодарят М. А. Лазареву и Т. П. Жмакину за помощь при постановке эксперимента, Э. С. Ганкину и М. Д. Вальчихину за анализ отобранных фракций с помощью тонкослойной хроматографии, Б. Г. Белеяльского, К. К. Калнишича и С. Я. Френкеля за полезное обсуждение и критические замечания.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Современное состояние жидкостной хроматографии, под ред. Дж. Кирклэнда, «Мир», 1974.
2. М. В. Теников, П. П. Нefедов, М. А. Лазарева, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A19, 657, 1977.
3. А. Н. Генкин, Т. П. Насонова, И. Я. Поддубный, Р. А. Шляхтер, Высокомолек. соед., 4, 1088, 1962.
4. В. И. Валуев, Н. П. Апухтина, Л. В. Мозжухина, Л. П. Москевич, Е. П. Пискарева, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Высокомолек. соед., A9, 1871, 1967.
5. А. В. Киселев, Т. И. Рабинина, Ю. А. Эльтеков, Докл. АН СССР, 200, 1132, 1971.
6. А. И. Кузаев, С. Г. Энтегис, Сб. Макромолекулы на границе раздела фаз, «Наука думка», 1971, стр. 73.
7. А. И. Кузаев, Е. Н. Суслова, С. Г. Энтегис, Высокомолек. соед., A15, 1178, 1973.
8. А. И. Кузаев, Сб. Гель-проникающая хроматография, ИХФ АН СССР, 1974, стр. 35.
9. В. С. Радугин, С. М. Батурина, А. И. Кузаев, С. Г. Энтегис, Там же, стр. 82.
10. А. И. Кузаев, Г. А. Миронцева, О. М. Ольхова, С. Г. Энтегис, Ж. физ. химии, 48, 1235, 1974.
11. В. G. Belen'kii, E. S. Gankina, J. Chromatogr., 141, 13, 1977.
12. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. Н. Тризна, Т. С. Дмитриева, Высокомолек. соед., A17, 2609, 1975.
13. В. И. Валуев, И. Б. Цветковский, Р. А. Шляхтер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, «Наука», 1976.
14. W. Heitz, J. Chromatogr., 83, 223, 1973.
15. Физико-химическое применение газовой хроматографии, «Химия», 1973, стр. 14.
16. Б. Г. Беленький, В кн. Успехи хроматографии, «Наука», 1972.
17. П. П. Нefедов, Кандидатская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1974.
18. W. W. Yau, S. W. Fleming, J. Appl. Polymer. Sci., 12, 2111, 1968.
19. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под ред. А. В. Киселева и В. П. Древингта, МГУ, 1973, стр. 361.
20. Э. С. Ганкина, М. Д. Вальчихина, Б. Г. Беленький, Высокомолек. соед., A18, 1170, 1976.
21. В. G. Belen'kii, M. D. Valchikhina, I. A. Vakhtina, E. S. Gankina, O. G. Tarakanov, J. Chromatogr., 129, 115, 1976.
22. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, «Мир», 1972, стр. 61.
23. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, «Наука», 1964, стр. 286.
24. К. Р. Калининьш, А. Н. Красовский, Б. Г. Беленький, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., A18, 2304, 1976.
25. К. А. Гольберг, М. С. Вигдергауз, Курс газовой хроматографии, «Химия», 1974, стр. 143.
26. П. П. Нefедов, Т. П. Краснова, О. И. Курёнин, М. А. Лазарева, Б. Г. Беленький, В сб. Анализ мономеров, полимеров, промежуточных продуктов и сопутствующих веществ, Саратовский гос. ун-т, 1977, стр. 86.
27. Курс физической химии, под ред. Я. И. Герасимова, т. 1, Госхимиздат, 1963, стр. 551.
28. М. М. Дубинин, Успехи химии, 46, 1929, 1977.
29. Э. Флад, В кн. Межфазовая граница газ – твердое тело, «Мир», 1970, стр. 18.
30. А. М. Скворцов, Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, М. В. Теников, Высокомолек. соед., A20, 678, 1978.

HIGH-EFFECTIVE ADSORPTIVE LIQUID CHROMOTOGRAPHY OF OLIGOSTYRENES ON SILICA GEL COLUMNS

Tennikov M. B., Nefyodov P. P.

Summary

The high-effective adsorptive liquid chromatography method is proposed, and its application to the separation of styrene oligomers on molecular masses and to determination of thermodynamical parameters of sorption – the differential heat and the entropy, is also described.
