

УДК 541(64+183):543.544

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ  
И ДАВЛЕНИЯ НА АДсорбЦИЮ И ХРОМАТОГРАФИЮ  
ПОЛИСТИРОЛОВ НА МАКРОПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ***Исфедов П. П., Жмакина Т. П.*

Проведено детальное хроматографическое исследование основных закономерностей адсорбции и хроматографии узкодисперсных стандартов ПС на макропористых стеклах со средними радиусами пор  $r_p=125$  и  $550$  Å. Исследовалось изменение времен удерживания и дисперсии пиков ПС и низкомолекулярных веществ от доли хлороформа в смешанном элюенте ( $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ ) в зависимости от температуры и давления вблизи критического состава элюента. Показано, что ослабление энергетического взаимодействия звеньев ПС-цепей с матрицей сорбента происходит при избирательном или одновременном увеличении доли хлороформа, при понижении температуры колонки и при повышении давления. Найдена зависимость критической температуры  $T_{кр}$ , при которой  $\Delta G=0$  от молекулярной массы полимера. Температурный диапазон молекулярно-массовой зависимости  $T_{кр}$  расширяется с увеличением размера пор макропористых стекол. Показано, что вблизи переходной области дисперсии хроматографических пиков ПС зависят от  $K_d$ , от энергии взаимодействия звена и от молекулярной массы цепи полимера.

Применение хроматографической методики в тонкослойном [1] и в колоночном [2] вариантах для исследования адсорбции макромолекул ПС оказалось многообещающим, так как позволило изучить основные закономерности межфазного распределения макромолекул в разбавленных растворах в условиях различных энергетических взаимодействий звеньев полимерной цепи с поверхностью матрицы пористого сорбента (силикагеля). При этом было показано хорошее качественное соответствие в ходе зависимостей изменения свободной энергии  $\Delta G$  макромолекул при межфазном распределении от условий эксперимента с теоретическими зависимостями  $\Delta G$  от  $\epsilon$  энергии взаимодействия звеньев с сорбентом для цепей случайного блуждания [3].

В данной работе проведено детальное хроматографическое исследование основных закономерностей адсорбции и хроматографии узкодисперсных стандартов ПС с молекулярными массами 400, 2000, 5000, 10 300, 19 850, 51 000, 98 200, 173 000, 411 000, 867 000, 2 145 000, а также моделирующего мономерное звено ПС этилбензола и неполярных растворителей: *n*-пептана и  $\text{CCl}_4$  на макропористых стеклах (МПС) со средними радиусами пор  $r_p=125$  и  $r_p=550$  Å, имеющих узкое распределение пор [4] по размерам. Исследовали изменение времен удерживания  $t_R$  и дисперсии пиков  $\sigma^2$  ПС от доли  $\text{CHCl}_3$  в смешанном элюенте ( $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ ), от температуры и давления вблизи критического состава.

Хроматографию проводили в металлических колонках  $600 \times 4$  мм, заполненных фракциями МПС с размерами частиц 25–32 мкм, отмытых после кислотной обработки водой до нейтральной реакции и обезвоженных при  $250^\circ$ . Концентрация и количество вещества, вводимого в колонку, составляло 0,2 г/дл и 20 мкг, что обеспечивало отсутствие концентрационной зависимости  $t_R$  и  $\sigma$  ПС в адсорбционной области. Объемную скорость элюции поддерживали равной 50 мл/час. Регистрацию  $t_R$  и  $\sigma$  осуществляли с помощью спектрофотометрического детектора по показаниям самопишущего потенциометра. Абсолютная погрешность в определении  $t_R$  составляла 4 с, что соответствует относительной погрешности в определении  $t_R$  *n*-пептана менее 1%.

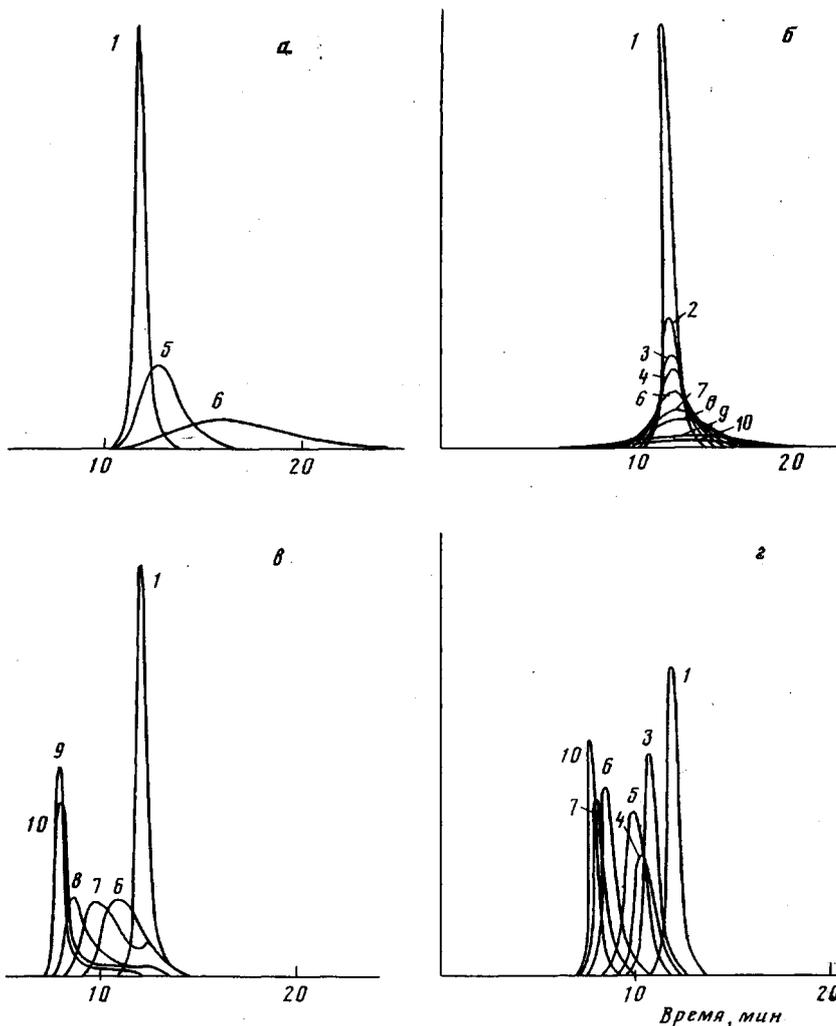


Рис. 1. Совмещенные хроматограммы этилбензола (1) и узкодисперсных стандартов ПС (2-10), полученные на колонке  $4 \times 600$  мм, упакованной МПС с  $r_p = 125$  А и  $25 < d_p < 32$  мкм при скорости элюции 50 мл/час (элюент — смесь  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ ):

$[\text{CHCl}_3] = 4,5$  (а, б); 5,0 (в) и 20,0 об. % (г); температура колонки 31 (а, в, г) и 30,4° (б);  $M_w = 400$  (2), 5000 (3), 10 300 (4), 19 850 (5), 51 000 (6), 98 200 (7), 173 000 (8), 411 000 (9) и 867 000 (10); детектор — УФ-спектрометр при  $\lambda = 260$  нм

Характер межфазного распределения определяет время выхода разбавленного полимерного раствора из колонки, порядок выхода полимергомологов и размывание хроматографических зон (рис. 1). В условиях, когда адсорбция макромолекул в порах предпочтительна ( $\Delta G < 0$ ), высокомолекулярные полимеры выходят позже низкомолекулярных, причем дисперсия пиков возрастает с увеличением коэффициента распределения и молекулярной массы (рис. 1, а). Вблизи критических условий ( $\Delta G \approx 0$ ) макромолекулы с равной вероятностью могут находиться в свободном растворе и в порах сорбента, поэтому элюционное поведение полимеров характеризуется почти равными временами удерживания, однако по-прежнему размывание усиливается с ростом молекулярной массы полимера (рис. 1, б). В области слабой (рис. 1, в) и сильной (рис. 1, г) эксклюзии порядок выхода полимергомологов становится обратным, размывание уже

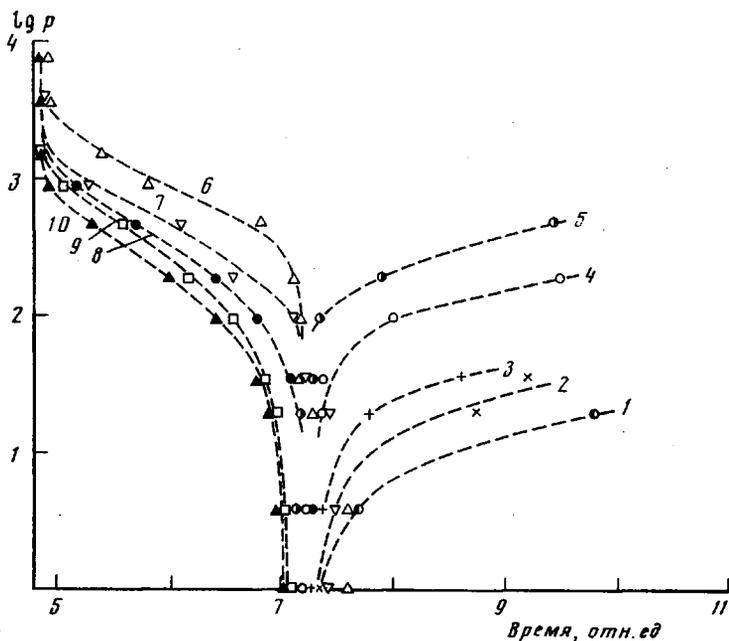


Рис. 2. Зависимости времени удерживания стандартов ПС от логарифма их степеней полимеризации  $p$ , полученные на колонке  $4 \times 600$  мм, упакованной МПС с  $r_p = 125$  А, при постоянной температуре колонки  $31,0^\circ$  и при различном составе смешанного элюента ( $\text{CHCl}_3 : \text{CCl}_4$ )

$[\text{CHCl}_3] = 1$  (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 4,5 (5), 5 (6), 6 (7), 7 (8), 9, 12, 20 (9), 100 об.% (10)

слабо зависит от молекулярной массы, но весьма чувствительно к энергии взаимодействия звеньев полимерной цепи с матрицей сорбента  $\epsilon$ .

Как видно из рис. 2—4, любые изменения условий хроматографического эксперимента: доли хлороформа в элюенте, температуры или давления в колонке, приводят к изменению  $\epsilon$  и соответственно  $t_R$ . Ослабление энергетического взаимодействия звеньев с сорбентом и связанное с ним увеличение  $\Delta G$  в изученной системе растворитель — полимер-сорбент происходит при избирательном или одновременном увеличении доли хлороформа, понижении температуры опыта, повышении давления. Варьирование давления в колонке осуществляли изменением диаметра маленького участка капилляра, соединяющего колонку и детектор. Из рис. 2 и 3 следует, что для макромолекул разных молекулярных масс переход от адсорбции к эксклюзии происходит в узкой области критических условий, которым соответствуют критическая температура, состав растворителя и давление. Хроматографически этот переход проявляется в изменении порядка выхода полимергомологов из колонки. Энергетическая непрерывность перехода при плавном изменении условий еще раз подтверждает факт, что механизм межфазного распределения, равно как и механизм хроматографического разделения, при адсорбции и эксклюзии един и зависит только от степени энергетического взаимодействия звеньев со стенками пор [1, 2].

Количественная характеристика межфазного распределения  $\Delta G$  определялась по формуле  $\Delta G = kT \ln K_d$ , где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура, хроматографический коэффициент распределения  $K_d = (t_R - t_m) / (t_p - t_m)$ , где  $t_m$  — объем межчастичного пространства ( $t_R$  ПС = 2 145 000 в чистом  $\text{CHCl}_3$ ) и  $t_p$  — время удерживания  $n$ -пептана при соответствующих температурах и давлении.

Наибольший интерес представляют зависимости  $\Delta G/kT$  от температуры, которые можно получить только с использованием колоночной хроматографии [2]. Из рис. 5 видно, что большинство ранее обнаруженных закономерностей [1—3] адсорбции ПС на силикагелях выполняются и на

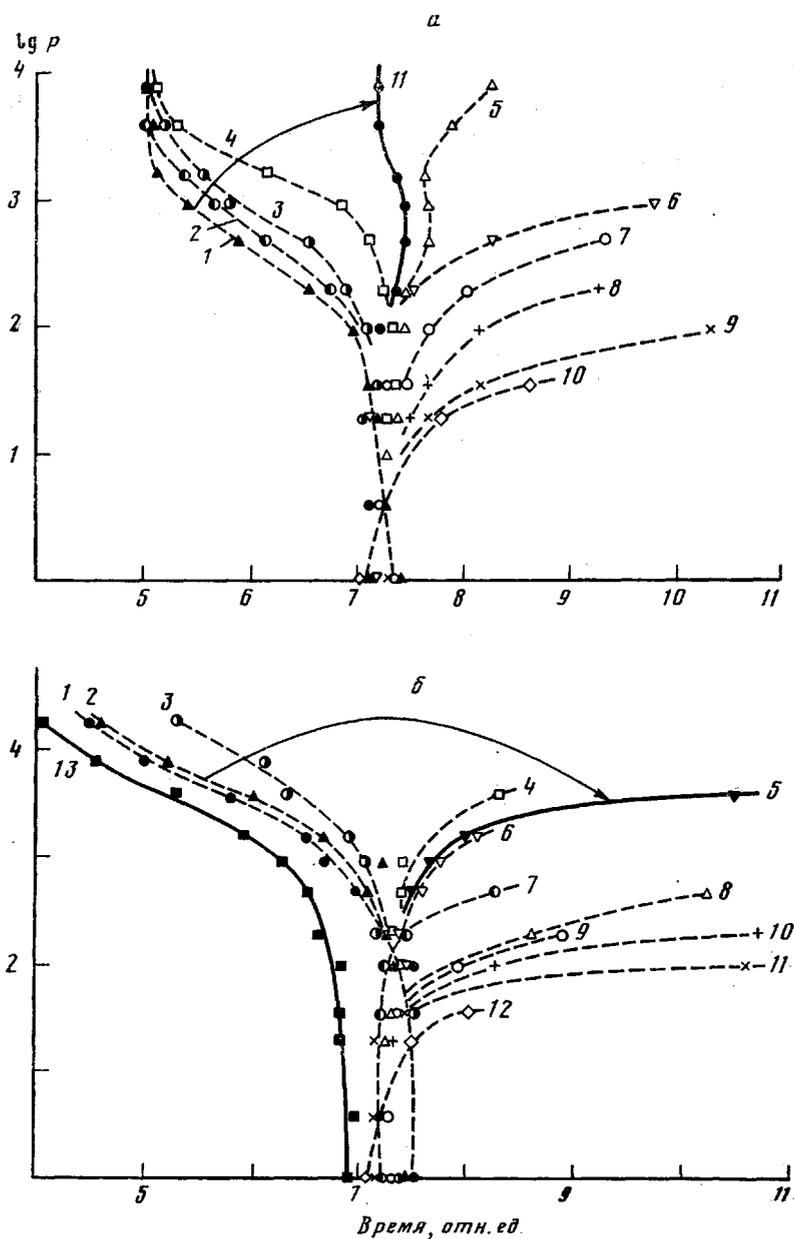


Рис. 3. Зависимость времени удерживания узкодисперсных стандартов ПС от логарифма степени полимеризации  $p$  последних, полученная при использовании смешанного элюента постоянного состава, содержащего 4,5 об. %  $\text{CHCl}_3$  и при варьировании (понижении) температуры колонки, упакованной МПС с  $r_p=125$  (а) и  $550 \text{ \AA}$  (б):

а: 1 — 15,0; 2 — 23,0; 3 — 26,1; 4 — 29,5; 5 — 30,4; 6 — 31,5; 7 — 32,0; 8 — 36,0; 9 — 42,0; 10 — 47,0; 11 — 31,5°; б: 1 — 7,5; 2 — 15,2; 3 — 18,5; 4 — 21,0; 5 — 20,0; 6 — 23,5; 7 — 26,0; 8 — 31,5; 9 — 32,2; 10 — 35,1; 11 — 41,7; 12 — 47,5°; 13 —  $\text{CHCl}_3$  при 20°. Стрелкой указано обратное повышение температуры

МПС. Это относится к существованию двух областей межфазного распределения макромолекул, характеризующихся положительным ( $\Delta G > 0$ , эксклюзия) или отрицательным ( $\Delta G < 0$ , адсорбция) изменением свободной энергии. Эксперимент также показал, что критические условия перехода от адсорбции к эксклюзии для МПС ( $r_p=125 \text{ \AA}$  и  $U=550 \text{ \AA}$ ) близки. Зависимости  $\Delta G=f(T)$  для МПС с  $r_p=550 \text{ \AA}$  имеют более пологий наклон, чем для МПС с  $r_p=125 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с теорией [3].

Полученные результаты, однако, нельзя рассматривать как еще одну иллюстрацию, подтверждающую известные выводы теории и эксперимента. Количественный анализ полученных результатов позволил нам выявить ряд существенных отличий наблюдаемых процессов адсорбции и хроматографии от изученных ранее [1-3].

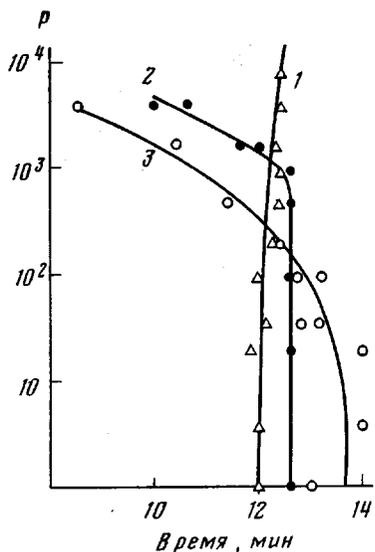


Рис. 4. Зависимость времени удерживания узкодисперсных стандартов ПС от степени полимеризации  $r_p$ , полученная при постоянном составе элюента (4,5 об. %  $\text{CHCl}_3$ ) и давлении 12,5 (1), 55 (2) и 200 атм (3) в колонке, упакованной МПС с  $r_p=125 \text{ \AA}$  при  $31^\circ$ . Ввод пробы осуществляли методом остановки потока

Это относится, в первую очередь, к зависимости критической температуры  $T_{кр}$  (рис. 5), при которой  $\Delta G=0$ , от молекулярной массы полимера. Критические условия ( $\Delta G=0$ ) обращения межфазного распределения ПС разных молекулярных масс на МПС, отличающихся значениями  $r_p$ , приведены ниже.

$M_w$	2000	5000	10 300	19 850	51 000	173 000
$T_{кр}, \text{ К при}$						
$r_p=125 \text{ \AA}$	307,6	305,2	303,4	303,4	303,4	303,4
$r_p=550 \text{ \AA}$	313,2	309,5	301,0	298,6	297,0	293,2

Видно, что чем выше молекулярная масса, тем при более низких температурах наблюдается переход из адсорбционной в эксклюзионную область. На МПС с  $r_p=125 \text{ \AA}$  диапазон зависимости  $T_{кр}$  ограничен самыми низкомолекулярными ПС и, начиная с  $M_w=10 300$ , величина  $T_{кр}$  становится постоянной и равной 303,4 К. Межфазное распределение на МПС с  $r_p=550 \text{ \AA}$  характеризуется плавной зависимостью  $T_{кр}$  во всем исследованном диапазоне молекулярных масс. К сожалению, на данном этапе теория адсорбции и хроматографии объяснения данного факта не дает.

Характерное влияние вблизи переходной области  $T$  и соответственно  $\epsilon$  на вид зависимости  $\sigma$  от коэффициента распределения (рис. 6) позволяет сделать вывод о том, что размывание в колонке контролируется кинетическими затруднениями межфазного распределения и связано с  $\epsilon$ . В эксклюзионной области вне зависимости от молекулярной массы максимальную дисперсию имеют пики ПС, выходящие с  $K_d=0,5$ . Наименее размываются пики высокомолекулярных ПС, выходящие с пределом исключения, и олигостиролов (этилбензол). Отметим, что с повышением температуры дисперсия пика этилбензола уменьшается. С уменьшением температуры и доли хлороформа в предкритической области наблюдается не только смещение диапазона селективности в сторону больших молекулярных масс (рис. 2, 3), что практически важно, но и резкое усиление размывания, приводящего в критической области к значительному росту  $\sigma$  с увеличением молекулярной массы при равных  $K_d$  (рис. 6).

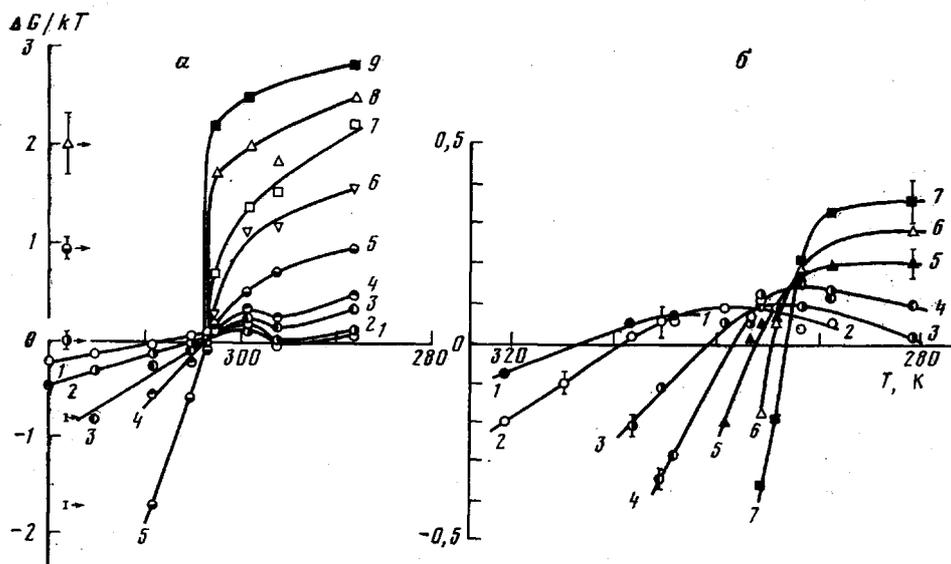


Рис. 5. Зависимость изменения свободной энергии при межфазном распределении стандартов ПС с  $M=2000$  (1), 5000 (2), 10 300 (3), 19 850 (4), 51 000 (5), 98 200 (6), 173 000 (7), 411 000 (8) и 867 000 (9) от температуры, полученная при постоянном содержании хлороформа (4,5 об.%) в смешанном элюенте для МПС с  $r_p=125$  (а) и 550 Å (б). Вертикальные отрезки указывают на погрешность определения  $\Delta G/kT$  в зависимости от величин последних

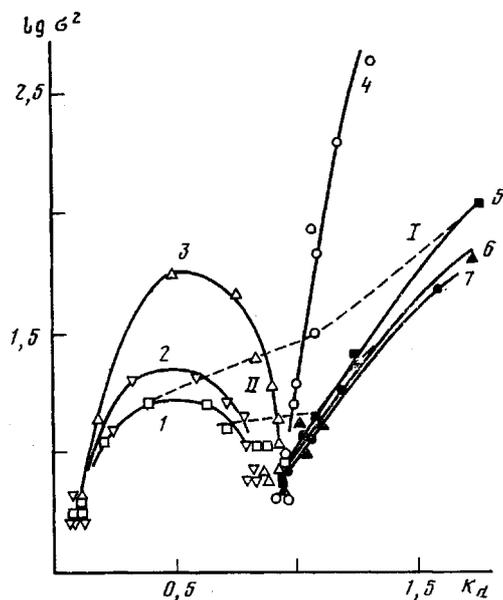


Рис. 6. Зависимость логарифма дисперсий хроматографических пиков от коэффициентов распределения узкодисперсных стандартов ПС и этилбензола, полученная при 15,0 (I), 26,1 (2), 29,5 (3), 30,4 (4), 32,0 (5), 36,0 (6), 47,0° (7) на колонке  $4 \times 600$  мм, упакованной МПС с  $25 < d_p < 32$  мкм и  $r_p=125$  Å. Скорость элюции 50 мл/час. Пунктиром соединены точки, соответствующие молекулярным массам 51 000 (I) и 10 300 (II)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что природа межфазного распределения макромолекул более сложна, чем представлялось до сих пор [1—3]. По-видимому, при интерпретации экспериментальных данных и построении теории необходимо учитывать не только изменение химического потенциала макромолекул, но и растворителя (смеси раство-

рителей), а также зависимость его не только от температуры, но и от давления. Наблюдаемое экспериментально отличие  $\sigma$  пиков, выходящих при равных  $K_d$  (рис. 1, б) указывает на то, что размывание определяется как средним временем пребывания в неподвижной фазе, так и скоростью межфазного обмена макромолекул, которая через коэффициент диффузии контролируется молекулярной массой.

В заключение авторы благодарят А. Е. Русакова за помощь в обработке экспериментальных данных, а также С. Я. Френкеля, Б. Г. Беленького и М. Б. Тенникова за полезное обсуждение.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6 VIII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, М. Б. Тенников, Л. З. Виленчик, Докл. АН СССР, 231, 1147, 1976.
2. М. Б. Тенников, П. П. Неведов, М. А. Лазарева, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А19, 657, 1977.
3. А. М. Скворцов, Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, М. Б. Тенников, Высокомолек. соед., А20, 673, 1978.
4. S. P. Zdanov, B. G. Belenkii, P. P. Nefedov, E. V. Koromaldi, M. A. Lazareva, J. Chromatogr., 77, 149, 1973.

---

#### INFLUENCE OF TEMPERATURE, SOLVENT COMPOSITION AND PRESSURE ON ADSORPTION AND CHROMATOGRAPHY OF POLYSTYRENES ON MACROPOROUS GLASSES

*Nefedov P. P., Zhmakina T. P.*

#### Summary

The main regularities of adsorption and chromatography of narrow-disperse PS standards on macroporous glasses with the average radii of pores  $r_p=125$  and 550 Å have been studied in details. The dependence of retention times and dispersion of maxima of PS and low-molecular substances on the chloroform content in mixed eluent ( $\text{CHCl}_3:\text{CCl}_4$ ) at various temperature and pressure close to the critical composition of eluent was studied. The weakening of the energetic interaction of units of PS chains with sorbent matrix at the selective or simultaneous increase of chloroform content, at lowering of the temperature of a column and at enhancing of the pressure was shown. The dependence of critical temperature (corresponding to  $\Delta G=0$ ) on the molecular mass of a polymer was found. The temperature range of molecular-mass dependence of  $T_{cr}$  expands with increasing of the size of pores of macroporous glasses. The dependence of the dispersion of chromatographic maxima of PS on  $K_d$ , on the energy of interaction of a unit and on molecular mass of a polymer is shown.