

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И ТЕОРЕТИЧЕСКИХ
КАЛИБРОВОЧНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ В ЭКСКЛЮЗИОННОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ НА МАКРОПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ*Виленчик Л. З., Жмакина Т. И., Беленчук Б. Г., Вензель Б. И.*

Экспериментальные и теоретические калибровочные зависимости в эксклюзионной хроматографии полимеров сопоставлены с учетом возможных искажений, которые вносятся в хроматографический эксперимент сложной структурой пор, их распределением по размерам и влиянием качества используемого растворителя. Получено хорошее соответствие экспериментальной зависимости коэффициента распределения от соотношения среднеквадратичных радиусов инерции макромолекул и среднего размера пор макропористых стекол в хлороформе с теоретической кривой Касассы для цилиндрической модели пор, которая из простых моделей наиболее близка к реальной.

Определение средних ММ и ММР полимеров является одной из основных задач эксклюзионной хроматографии (ЭХ). Для решения этой задачи хроматографическая система должна быть проакалибрована, т. е. для нее должна быть установлена связь времен удерживания t_R с ММ элюируемых макромолекул.

В основе интерпретации хроматографических данных в ММР лежит универсальная калибровочная зависимость Бенуа [1], связывающая гидродинамический размер макромолекул анализируемого образца $M[\eta]$ с коэффициентами их межфазного распределения $\langle K_d \rangle = \frac{t_R - t_0}{t_p - t_0}$, где t_0 и t_p — времена выхода из хроматографической колонки образцов, имеющих коэффициенты распределения 0 и 1 соответственно. Справедливость универсальной калибровки была многократно подтверждена различными авторами [2, 3]. Пределы ее выполнимости представляются в настоящее время достаточно изученными [3].

Из теоретических подходов, описывающих хроматографический процесс, наиболее общий характер имеет термодинамическая концепция, развитая Касассой [4, 5]. В ее основе лежит описание равновесного хроматографического процесса с точки зрения конформационных изменений, происходящих с макромолекулами при переходе из каналов подвижной фазы хроматографической колонки в поровое пространство сорбента. Рассмотрение проводится для бестелесной гауссовой цепи, находящейся в θ -условиях в порах простой геометрической формы (щелевидной, цилиндрической и сферической). При этом оказывается, что вероятность попадания макромолекул в поры сорбента целиком определяется отношением среднеквадратического размера полимерной цепи к радиусу поры. Результаты, полученные в работах [4, 5], представлены на рис. 1. Там же показаны экспериментальные данные, приведенные в работе [4]. Как видно из рисунка, удовлетворительного количественного согласия эксперимента и теории не наблюдается (модель щелевидных пор, обнаруживающая наиболее близкую к экспериментальным данным зависимость, представляется весьма далекой от реальной структуры пор используемых в хроматографии сорбентов). Этот вопрос обсуждался в ряде работ. В частности, в работе [5] высказывается, что модели пор [4, 5] далеки от истинной, рутинная порометрия занижает подлинные размеры пор, в теоретических расчетах не учитывается распределение по этим размерам и т. п.

В настоящей работе рассматривается возможность сопоставления экспериментальных и теоретических калибровочных зависимостей путем учета возможных искажений, которые вносятся в хроматографический эксперимент сложной структурой пор, их распределением по размерам и влиянием качества используемого растворителя. В результате удается получить хорошее соответствие экспериментальной зависимости коэффициентов распределения K_d от соотношения среднеквадратичных радиусов инерции макромолекул и среднего размера пор макропористых стекол в хлороформе с теоретической кривой [4] для цилиндрической модели пор, которая из простых моделей наиболее близка к реальной.

Влияние структуры пор макропористых стекол на хроматографическое поведение макромолекул. Макропористые стекла получаются последовательной обработкой

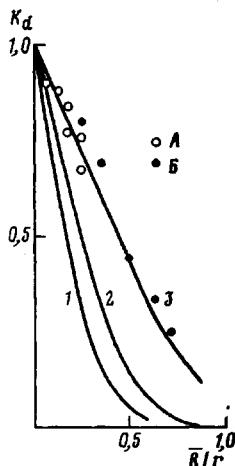


Рис. 1

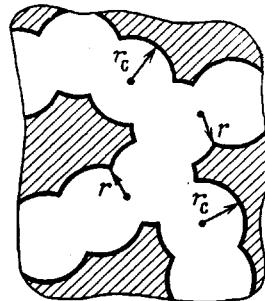


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения линейных гибкоцепных макромолекул от соотношения их размеров \bar{R} и размеров пор r сорбента в θ -условиях для моделей пор: 1 — сферические, 2 — цилиндрические, 3 — щелевидные [4]. А — экспериментальные данные для силикагеля с $\bar{r} = 90$ нм, Б — с $\bar{r} = 12$ нм

Рис. 2. Схематическое изучение порового пространства сорбента в модели случайно пересекающихся сфер [8]. Заштрихованные участки относятся к матрице сорбента, незаштрихованные — к его порам. r_c — радиус сферических пустот, образующихся в боросиликатных стеклах при их травлении, r — радиус входных отверстий пор, получающихся при случайному пересечении сфер радиуса r_c

натриевоборосиликатного стекла кислотой и щелочью до полного извлечения в раствор всех компонентов химически неустойчивой боратной фазы [6]. Поровое пространство таких стекол адекватно моделируется совокупностью частично пересекающихся сферических полостей [7] (рис. 2). Согласно работе [8], координационное число, т. е. число сфер, пересекающих данную, обычно имеет значение 4–5, а радиусы r отверстий, образующихся при пересечении сфер, соотносятся с радиусами r_c самих сфер в среднем как

$$r/r_c \approx 2/3 \quad (1)$$

Сложный расчет калибровочной зависимости для такой модели пор может быть существенно упрощен, если лежащую в основе модели сферу с четырьмя–пятью отверстиями заменить описанным около нее цилиндром со сплошными стенками. Такое упрощение должно мало повлиять на конечные результаты, поскольку некоторое увеличение объема пор при переходе от сфер к цилиндрам эквивалентно устранению части стерических ограничений, достигаемому в модели случайно пересекающихся сфер [8] за счет дополнительных отверстий в них.

Во всех предшествовавших работах при сравнении экспериментальных значений K_d с расчетными независимо от используемой модели в качестве радиуса поры бралось его значение, получаемое из данных ртутной порометрии, т. е. величина r [8]. Естественно, это занижало величины K_d , получаемые из теории, по сравнению с их экспериментальными значениями. Переход от r к r_c в соответствии с уравнением (1) должен устранил эту неточность.

Другая неточность, обычно допускаемая при интерпретации экспериментальных данных, связана с неучетом распределения по размерам пор сорбента. Дело в том, что наблюдаемый в эксперименте коэффициент распределения $\langle K_d(\bar{R}) \rangle$ является величиной, усредненной по всем порам сорбента. Его значение зависит от дифференциальной функции распределения пор по размерам $\psi(r_0)$. Поры каждого размера дают в $\langle K_d \rangle$ вклад, пропорциональный их доле $\psi(r_c) dr_c$ в сорбенте [9], т. е.

$$\langle K_d(\bar{R}) \rangle = \int_{r_1}^{r_2} K_d(\bar{R}/r_c) \psi(r_c) dr_c, \quad (2)$$

где r_1 и r_2 — размеры наименьшей и наибольшей поры соответственно. Ядро этого уравнения $K_d(\bar{R}/r_c)$ есть истинный коэффициент распределения макромолекулы с радиусом инерции \bar{R} в поре радиуса r_c . Именно его надо сравнивать с теоретическими зависимостями [4, 5].

Задача нахождения $K_d(\bar{R}/r_c)$ из уравнения (2) является, вообще говоря, некорректной [10, 11]. Однако в некоторых случаях наличие дополнительной информации о решении позволяет сделать задачу условно корректной, в частности если решение ищется на множестве монотонно убывающих ограниченных функций [12]. Очевид-

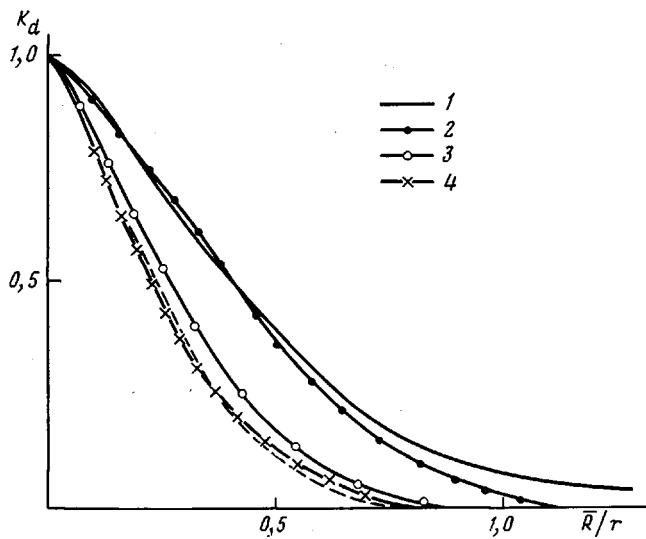


Рис. 3. Сравнение экспериментальных зависимостей $K_d(\bar{R}/r)$, полученных для ПС в хлороформе при 31° на макропористых стеклах со средним радиусом пор 11 нм с теоретической зависимостью [4] для цилиндрической модели пор. Пояснения в тексте

что, что коэффициент распределения K_d в условиях идеальной ЭХ должен удовлетворять этим требованиям (рис. 1). Обозначим $\bar{R}/r_c = x$. Будем аппроксимировать решение кубическим сплайном [13] на отрезке $[0, x_{\max}]$. Разобьем его на N интервалов

$$0 = x_0 < x_1 \dots < x_N = x_{\max}$$

В j -том интервале решение имеет вид

$$S_j(x) = \sum_{i=0}^3 A_{ij} x^i$$

Здесь на $4N$ неизвестных A_{ij} должно быть наложено $3(N-1)$ ограничений, выражающих непрерывность решения его первой и второй производных на границах интервалов. Из физических соображений потребуем также, чтобы

$$S_1(0) = 1, \quad S_N(x_{\max}) = S'_N(x_{\max}) = 0$$

Последние условия означают, что x_{\max} должно быть выбрано достаточно большим (независимость решения от x_{\max} в этом случае проверяется в расчетах). Указанные соотношения уменьшают число неизвестных до N . При этом решение представится в виде

$$K_d(x) = \sum_{k=1}^N y_k P(x) + Q(x),$$

где P и Q – известные кубические полиномы. Неизвестные y_k определяются из условия минимума функционала F

$$F = \left[\int_{R_1}^{R_2} [\langle K_d(\bar{R}) \rangle - \int_{r_1}^{r_2} \left(\sum_{k=1}^N y_k P(\bar{R}/r_c) + Q(\bar{R}/r_c) \right) \psi(r_c) dr_c d\bar{R}]^2 \right]$$

Влияние качества растворителя на величину коэффициента распределения. При сравнении экспериментальных значений $\langle K_d(\bar{R}/r) \rangle$ с расчетными следует также принимать во внимание, что растворители, обычно используемые в хроматографии, не являются идеальными (т. е. θ -растворителями). Поэтому, сопоставляя теоретические и экспериментальные значения K_d , в последние надо внести поправку, учитывающую изменение размеров макромолекул при переходе к θ -условиям. Это можно сделать следующим образом. На основании универсальной калибровки Бенуа, не зависящей от типа макромолекул и качества растворителя [14], построенной для данной хроматографической системы

$$K_d = f \left(\frac{(M[\eta])^{1/4}}{r} \right) \quad (3)$$

$$[\eta] = \Phi \frac{R^3}{6^{-\eta} \cdot M} \quad (4)$$

находим зависимость

$$K_d = \varphi(\bar{R}/r) \quad (5)$$

в θ -растворителе, для которого константа Флори $\Phi = 2,86 \cdot 10^{23}$ л/моль [15].

Экспериментальные данные, полученные в работе [16] для ПС фирмы «Вотерс» в хлороформе при температуре анализа 31° на макропористых стеклах со средним радиусом пор 11 нм, были обработаны в соответствии с уравнениями (1) – (5). Размер пор, фигурирующий в экспериментальных данных, был исправлен в соответствии с уравнением (1), с помощью формулы (2) было учтено распределение по размерам пор и, наконец, калибровка была пересчитана к θ -условиям по уравнениям (3) – (5). При этом в качестве функции $\psi(r_c)$ в уравнении (2) использовалась дифференциальная функция распределения пор по размерам, полученная по данным ртутной порометрии и затем скорректированная с помощью соотношения (1). На рис. 3 представлены зависимости $K_d(\bar{R}/r)$: экспериментальная (кривая 1), исправленная в соответствии с решением уравнения (2) относительно ядра (кривая 2) (в качестве переменной интегрирования в выражении (2) r использовались значения радиусов пор из данных ртутной порометрии), коррекция размера пор в соответствии с уравнением (1) (кривая 3), зависимость, соответствующая формуле (5) для θ -растворителя (кривая 4). Штриховой линией показано решение Касассы [4, 5] для цилиндрической модели пор.

Хорошее соответствие полученных в данной работе экспериментальных данных с теоретической зависимостью, следующей из термодинамической концепции, свидетельствует о том, что моделирование макромолекулы гауссовой цепью в ЭХ дает результаты, количественно сопоставляемые с экспериментальными при использовании достаточно простой геометрической модели порового пространства сорбента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Decker D., Zulloix J. G. J. chim. phys. et phys. biol., 1966, v. 63, № 11–12, p. 1507.
2. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. В кн.: Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978, с. 110.
3. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. В кн.: Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979, т. 84.
4. Casassa E. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 9, p. 773; Sep. Sci., 1971, v. 6, № 2, p. 305; Casassa E., Sagami I. Macromolecules, 1969, v. 2, № 1, p. 14.
5. Casassa E. Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 182.
6. Жданов С. П. Докл. АН СССР, 1952, т. 82, № 2, с. 281.
7. Вензель Б. И., Жданов С. П., Коромальди Е. В. Коллоидн. ж., 1975, т. 37, с. 1053.
8. Вензель Б. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: Ин-т химии силикатов АН СССР, 1979.
9. Виленчик Л. З., Куценко О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 2, с. 38.
10. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 286 с.
11. Тихонов А. Н. В кн.: Современные проблемы математической физики и вычислительной математики. М.: Наука, 1982, с. 292.
12. Гончарский А. В., Ягода А. Г. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 4, с. 771.
13. Альберг Дж., Нильсон Э., Уолш Дж. Теория сплайнов и ее приложения. М.: Мир, 1972. 378 с.
14. Otocka E. P., Hellmann M. J. Polymer Letters, 1974, v. 12, № 5, p. 331.
15. Цвектко В. И., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.
16. Нефедов П. П., Жмакина Т. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 276.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.II.1983COMPARISON OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL CALIBRATION
DEPENDENCES IN EXCLUSION CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS
ON MACROPOROUS GLASSES

Vilenchik L. Z., Zhmakina T. P., Belen'kii B. G., Venzel' B. I.

Summary

Experimental and theoretical calibration dependences in exclusion chromatography of polymers are compared taking into account possible distortions related with complicated structure of pores, their size distribution and effect of quality of a solvent. The good coincidence of experimental dependence of coefficients of distribution on the ratio of mean-square radii of gyration of macromolecules and average size of pores of macroporous glasses in chloroform with theoretical curve of Kasassa for the cylinder model of pores one of the simple models being the most close to reality is obtained.