

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

ОБЩАЯ УНИВЕРСАЛЬНАЯ КАЛИБРОВКА В ЭКСКЛЮЗИОННОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ

Виленчик Л. З., Жмакина Т. П., Беленъкий Б. Г.

На основе учета распределения по размерам пор в различных ненабухающих сорбентах с жесткой структурой пор построена универсальная калибровочная зависимость коэффициентов межфазного распределения макромолекул от соотношения их размеров и радиусов пор сорбента. Эта зависимость является общей для всех сорбентов с подобной структурой пор и позволяет рассчитывать калибровки сорбентов по данным ртутной порометрии или распределение пор в сорбенте по данным хроматографических калибровочных экспериментов.

Калибровочные зависимости в эксклюзионной хроматографии полимеров [1–4] всегда привязывают к конкретным хроматографическим системам (колонкам, пластинкам), классам полимеров и определенному растворителю. Универсальная зависимость Бенуа [5, 6] позволяет расширить сферу применения калибровки, найденной на данном сорбенте для одного полимера, на любые другие полимеры и растворители [7]. Однако и она не дает возможности проводить количественное сравнение результатов, полученных на колонках, заполненных различными, хотя и идентичными по своему классу сорбентами (например, на макропористых стеклах или силикагелях, отличающихся распределениями по размеру пор).

В работах Касасса [8] была впервые предпринята попытка построения калибровочной зависимости, общей для различных хроматографических систем. В качестве калибровочной функции предлагалось рассматривать не удерживаемые объемы V_R , а коэффициенты распределения макромолекул между подвижной и неподвижной фазами хроматографической системы K_d . При этом на роль аргумента этой функции выдвигалось отношение среднеквадратичного радиуса инерции макромолекул $(R^2)^{1/2}$ и среднего радиуса пор сорбента \bar{r} .

Однако $(R^2)^{1/2}$ не является универсальным параметром в эксклюзионной хроматографии полимеров, а среднего размера пор \bar{r} недостаточно ни для точного предсказания результатов хроматографического эксперимента, ни для характеристики макропористых сорбентов, имеющих, как правило, достаточно широкие распределения по размерам пор $\psi(r)$.

Чтобы построить общую для различных сорбентов и макромолекул калибровочную зависимость, надо учитывать соответствующие распределения $\psi_i(r)$, а в качестве универсального калибровочного параметра использовать отношение R/r , где $R(M[\eta])^{1/2}$ – величина, близкая к радиусу эквивалентной гидродинамической сферы макромолекулы, а r – радиус пор сорбента (M – молекулярная масса, $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимера). Тогда для i -го сорбента можно записать

$$\langle K_{d,i}(R) \rangle = \int K_d(R/r) \psi_i(r) dr \quad (1)$$

В левой части уравнения (1) стоит коэффициент распределения, наблюдаемый в хроматографическом эксперименте на сорбенте с распределением пор $\psi_i(r)$. Это величина, усредненная по всем порам сорбента. Каждому размеру пор r отвечает значение коэффициента распределения $K_d(R/r)$, которое надо найти, решая уравнение (1). Функция $K_d(R/r)$ является искомой общей универсальной калибровочной зависимостью.

Чтобы уменьшить погрешности, идущие как из хроматографических, так и из порометрических данных, надо получить зависимость (1) для нескольких различных сорбентов (рис. 1) и искать функцию $K_d(R/r)$ из условия минимума величины

$$\sum_i \left[\langle K_{d,i}(R) \rangle - \int K_d(R/r) \psi_i(r) dr \right]^2 = e(R) \quad (2)$$

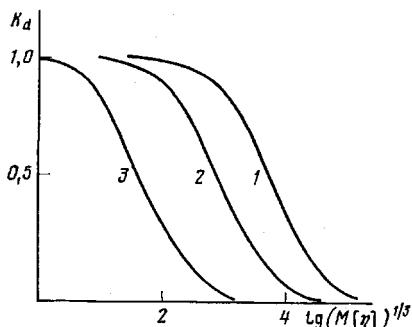


Рис. 1

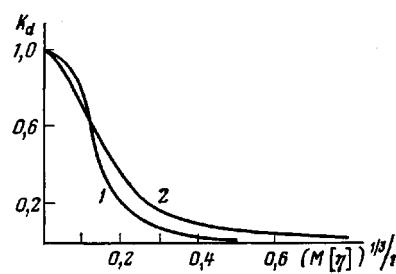


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости коэффициента распределения от размера макромолекул $R=(M[\eta])^{1/3}$, полученные в хорошем растворителе (ТГФ) на колонках с макропористыми стеклами со средними радиусами пор $\bar{r}=12,5$ (1), 22,5 (2) и с силикагелем КСС-3 с $\bar{r}=3$ нм (3)

Рис. 2. Коэффициент распределения как функция отношения размеров макромолекул и радиусов пор сорбента: 1 – экспериментальная кривая, дающая значение K_d , усредненное по всем порам сорбента; 2 – общая для всех жестких сорбентов расчетная кривая, полученная минимизацией функции (2) и дающая значение K_d для каждого фиксированного размера пор (универсальная калибровочная зависимость)

Решение этой задачи представлено на рис. 2. В качестве сорбентов использовались силикагель КСС-3 и макропористые стекла.

Для интерпретации хроматографических данных обычно требуется знание зависимости среднего коэффициента распределения от ММ полимера

$$\langle K_d \rangle = f(M) \quad (3)$$

Чтобы получить эту величину, достаточно подставить в правую часть уравнения (1) общую универсальную калибровку $K_d(R/r)$ и функцию распределения пор по размерам в сорбенте $\psi_i(r)$, а в левой части уравнения (1) сделать замену переменной R на M

$$R = K_\eta M^{(a+1)/3}, \quad (4)$$

где K_η и a – константы в уравнении Марка – Куна, определенные в используемом растворителе при температуре эксперимента

$$[\eta] = K_\eta M^a \quad (5)$$

Таким образом, с помощью общей универсальной калибровочной зависимости и порометрии сорбента можно с точностью до «шубы» растворителя [9] и порометрических данных получать калибровки различных хроматографических систем без постановки специальных калибровочных экспериментов, требующих наличия хорошо охарактеризованных полимерных стандартов. Одновременно открывается возможность сравнения хроматографических данных, полученных в разных хроматографических системах.

В заключение отметим, что общая универсальная калибровочная зависимость успешно применялась нами ранее для проведения хроматографической порометрии [10] и подбора сорбентов с линейной по $\lg M$ калибровочной зависимостью [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Moor J. J. Polymer Sci. A-2, 1964, v. 2, № 2, p. 835.
2. Meyerhoff G., Jovanovic S. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 6, p. 495.
3. Cazes J. J. Chem. Educ., 1966, v. 43, № 7, p. A567; v. 43, № 8, p. A625.
4. Cantow M., Porter R., Johnson J. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 5, № 6, p. 1391.
5. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Deccer D., Zilloz J. J. Chem. Phys., 1966, v. 63, № 11, p. 1507.
6. Grubisic Z., Rempp P., Benoit H. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 9, p. 753.
7. Otocka E. P., Hellman M. Y. Polymer Letters, 1974, v. 12, № 2, p. 331.
8. Casassa E. J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 9, p. 773.
9. Теников М. Б., Несторов В. В., Ананьев Т. Д. Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 3, с. 301.
10. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 2, с. 381.
11. Виленчик Л. З., Куренбин О. И., Жмакина Т. П., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2801.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29.III.1982

THE GENERAL AND UNIVERSAL CALIBRATION FOR EXCLUSION
CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS

Vilenchik L. Z., Zhmakina T. N., Belen'kit B. G.

Summary

The pore size distribution of various non-swelling sorbents with rigid pore structure having been taken into account, the universal calibration dependence for coefficients of interphase distribution of macromolecules on the ratio between their size and pore radii of the sorbent has been drawn. This dependence is general for all sorbents with similar pore structure and makes it possible to construct calibration curves for sorbents relying on the data of mercury porometry either to stipulate the pore size distribution from the data on chromatographic calibration experiments.

УДК 541.64:539.199

МЕТОД РАСЧЕТА СРЕДНЕГО ЗНАЧЕНИЯ РАДИУСА ИНЕРЦИИ
ХАОТИЧЕСКИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Коган С. И., Гандельсман М. И., Будтов В. П.

Предложен оригинальный аналитический метод расчета среднеквадратичного радиуса инерции хаотически разветвленных макромолекул, учитывающий распределение плотности сегментов внутри клубка и позволяющий учесть реальную технологию (историю) получения таких разветвленных макромолекул. Применение преобразования Фурье существенно упростило расчеты, в результате которых было получено выражение для среднего значения радиуса инерции хаотически разветвленной цепи, определяемое только длинами и средними моментами инерции ветвей цепи.

Одна из характерных особенностей полимера – существование функции распределения по размерам при заданной молекулярной массе M .

Для разветвленных цепей при заданном значении M функция распределения по размерам является следствием как большого числа конформаций цепи, когда меняется пространственное расположение элементов цепи без изменения стереохимического расположения атомов, так и наличием набора конфигураций, когда возможно изменение пространственного расположения атомов при различном их стереохимическом расположении. В качестве примеров конфигураций разветвленной макромолекулы можно указать на различные точки присоединения ветвей, различные их длины и т. д. Если усреднить функцию распределения по размерам для реальной разветвленной цепи по всему конформационному набору, то определяемые этой функцией средние размеры разветвленной цепи окажутся зависящими только от конфигурационных параметров. Именно о такой постановке задачи будет идти речь в данной статье.

Описание модели. Ранее [1, 2] была предложена модель хаотически разветвленной макромолекулы, отражающая в отличие от хорошо известных моделей [3–5] реальный процесс ее образования во времени и позволяющая рассчитывать на ЭВМ размеры таких макромолекул¹. Однако у упомянутой модели имеется ряд недостатков, связанных, с одной стороны, с применением ЭВМ для использования модели, а с другой стороны, с выбранным законом роста разветвленных цепей во времени, согласно которому новые ветви обязательно «выражают» на всех ветвях, «выросших» ранее². В рамках применения моделей [2–5] невозможно произвести полный перебор всех различных конфигураций макромолекулы с заданной величиной M , заданным числом точек ветвления и длинами ветвей. Практически полностью выпадают из рассмотрения сильно сжатые, т. е. имеющие малые размеры, макромолекулы, в силу чего величины среднеквадратичного радиуса инерции, полученные усреднением по ансамблю макромолекул с всевозможными конфигурациями, имеют для этих моделей завышенные значения.

В этой работе предложен оригинальный аналитический метод расчета среднего значения среднеквадратичного радиуса инерции хаотически разветвленных макро-

¹ На основе предложенной модели были рассчитаны не только средние размеры макромолекул, но и распределения по размерам при заданной величине M [2].

² В отличие от работы [6] мы будем называть ветвями участки между узлом ветвления и свободным концом цепи, тем самым сохранив память об истории образования ветви.