

УДК 541.64:543.544

АДСОРБЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ

Горбунов А. А., Скворцов А. М.

Рассмотрено влияние адсорбционных эффектов на хроматографическое поведение гибких гауссовых цепей в порах щелевидной формы. Проанализированы молекулярно-массовые зависимости коэффициента распределения и характерные особенности профиля плотности звеньев внутри пор при различных соотношениях размеров цепи и ширины пор адсорбента и при разных энергиях взаимодействия звено — адсорбент.

К настоящему времени экспериментально [1—4] и теоретически [5, 6] показано, что кроме случая ГПХ в хроматографии полимеров имеется обширная область условий (как правило, в смешанных растворителях), характеризующаяся наличием более, менее значительных сил притяжения (адсорбции) между звеньями цепи и поверхностью пористого адсорбента. Общая теория поведения гибкоцепных молекул в ограниченных объемах при произвольных энергиях взаимодействия звено — адсорбент и любых соотношениях размеров цепи (среднего радиуса инерций R) и ширины пор $D=2d$ построена в работе [7]. Как и в равновесной теории ГПХ полимеров, развитой в работах Касасса [8, 9], в работе [7] использовали модель гауссовой цепи в щелевидной поре и решали диффузионное уравнение

$$\nabla^2 P - \frac{6}{b^2} \cdot \frac{\partial P}{\partial N} = 0 \quad (1)$$

для вероятности $P(r, r')$ нахождения концов цепи в точках с координатами r и r' внутри поры.

В отличие от работ [8, 9] граничные условия на стенах пор в работе [7] задавались в виде

$$P^{-1} \frac{\partial P}{\partial z} \Big|_s = H^{-1} \quad (2)$$

Величина H характеризует короткодействующий адсорбционный потенциал вблизи стенок поры и связана с энергией адсорбции звена соотношением [10]

$$H \sim b(\varepsilon - \varepsilon_k)^{-1}, \quad (3)$$

где b — размер звена цепи; $-\varepsilon_k$ — критическая энергия взаимодействия звено — адсорбент, при которой начинается адсорбция бесконечно длинной цепи на плоской поверхности.

Из общего решения уравнения (1) и (2), полученного в работе [7], следует, что все равновесные характеристики цепи в порах зависят от двух безразмерных параметров R/d и $-d/H$, и поведение макромолекулы при различных значениях R , d и H можно разбить на пять характерных режимов (рис. 1). Это режим адсорбции (А), околокритические режимы в узких и широких порах (ОУ и ОШ) и два докритических режима (ДУ и ДШ). Границы областей на диаграмме рис. 1 до некоторой степени условны и отвечают более или менее плавному переходу от одного режима к другому. Приближенные выражения для коэффициентов распределения K в этих режимах приведены в таблице. Формулы для доли звеньев θ на стенах пор, изменение свободной энергии цепи ΔF , попавшей в пору, а также аналитические выражения и графики для профиля плотности $\mu(z)$ звеньев внутри поры во всех режимах имеются в работе [7].

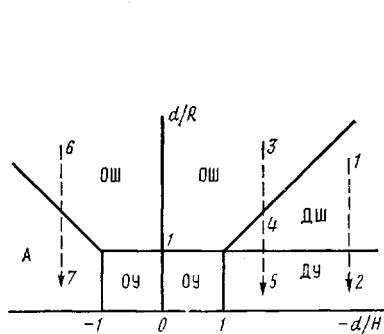


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма режимов поведения гибкой гауссовой цепи в щелевидной поре. Штриховые линии отвечают переходу из одного режима в другой при увеличении ММ цепи

Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения K гибкой гауссовой цепи от отношения радиуса инерции R к полуширине поры d при значениях отношения H/d : 50 (1); 3 (2); 0,1 (3); 0 (4); -0,1 (5) и -3 (6)

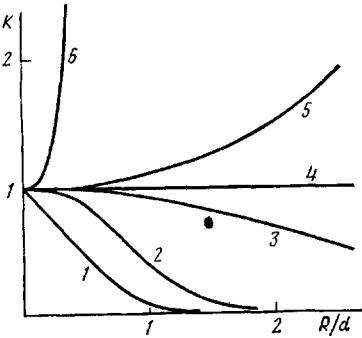


Рис. 2

Ниже мы проанализируем особенности каждого из режимов, рассмотрим молекулярно-массовые зависимости коэффициентов распределения при различных режимах и обсудим физический смысл параметра H , входящего в граничное условие (2).

Адсорбционный режим. Для адсорбционной области А характерно наличие в профиле плотности двух пристеночных слоев с повышенной концентрацией звеньев. Плотность звеньев в этих слоях спадает экспоненциально

$$\mu(z)|_{z \approx 0} \approx 2 \frac{d}{H} \exp\left(-2 \frac{z}{H}\right) \quad (4)$$

и в середине поры практически равна нулю [7].

Из формулы (4) следует, что в адсорбционной области параметр H имеет смысл эффективной толщины адсорбционных слоев, образовавшихся на стенках поры. В широких порах эти два слоя создаются различными макромолекулами. В узких порах, возможно, одна и та же цепь будет частично переходить из слоя в слой, образуя «мостик» между стенками поры. Однако вероятность такого мостикообразования уменьшается с увеличением d и сил адсорбции (с уменьшением значений H) [11].

Коэффициент распределения K в режиме А экспоненциально зависит от отношения $(R/H)^2$ (таблица). Это позволяет в принципе определить экспериментально толщину H адсорбционных слоев, сформировавшихся в порах, используя метод адсорбционной хроматографии.

Очевидно, существование двух четко разграниченных слоев возможно только при соотношении $H \leq d$. Поэтому условие $H \approx d < R$ определяет границу области А в узких порах. В широких порах граница области А

Коэффициенты распределения для гибких гауссовых цепей при различных режимах хроматографии

Режим хроматографии	Узкопористые адсорбенты	Широкопористые адсорбенты
Докритический	$\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{d}{(d+ H)} \exp\left[-\left(\frac{\pi R}{2(d+ H)}\right)^2\right]$	$1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{R}{d} + \frac{ H }{d}$
Околокритический	$\left[1 + \frac{1}{45} \left(\frac{d}{H}\right)^2\right]^{-1} \exp\left[\frac{R^2}{dH} + \frac{R^2}{3H^2}\right]$	$1 + \frac{R^2}{dH} + \frac{2R^3}{3\sqrt{\pi}dH^2}$
Режим адсорбции		$2 \frac{H}{d} \exp\left(\frac{R^2}{H^2}\right)$

дается соотношением $H \approx R < d$, т. е. требованием, чтобы толщина адсорбционного слоя по крайней мере не превышала характерных размеров макромолекулы.

В области А величина H сравнительно мала и формулы для K и профиля плотности приводят практически к одинаковым результатам при любых соотношениях R и d (таблица). Это означает, что адсорбционный режим является единым для узкопористых и широкопористых адсорбентов.

Из таблицы следует, что в адсорбционной области изменение свободной энергии цепи $\Delta F = -\ln K$ при попадании внутрь поры составит $-\Delta F \sim \sim (R/H)^2 \sim N(\epsilon - \epsilon_k)^2$. В то же время при сильной адсорбции, сопровождающейся почти полным связыванием звеньев цепи с адсорбентом, $-\Delta F \sim \sim N(\epsilon - \epsilon_k)$ [6].

Таким образом, область А отвечает «умеренной адсорбции», когда толщина адсорбционного слоя H , сформированного макромолекулой (малая сравнительно с R и d), еще гораздо больше радиуса r действия адсорбционных сил. Границей между «умеренной» и «сильной» адсорбцией можно считать условие $H \approx r$ (на рис. 1 не показана).

При умеренной адсорбции установление равновесного распределения макромолекул между свободным объемом и порами существенно замедлено, а при сильной адсорбции связывание полимерной цепи с адсорбентом практически необратимо.

Околокритическая область. По мере уменьшения притяжения звеньев к поверхности поры, толщина адсорбционных пристеночных слоев возрастает, так что, в конце концов, в узких порах два четко разделенных слоя начнут сливаться. Эта ситуация отвечает переходу в околокритическую область ОУ. В этой области профиль плотности приобретает вид слабовогнутой кривой, плотность становится заметно больше нуля на всем сечении поры и не зависит от размеров (ММ) цепи. Вблизи стенок плотность меняется линейно

$$\mu(z)|_{z=0} \approx 1 + \frac{2}{3} \cdot \frac{d}{H} - 2 \frac{z}{H}, \quad (5)$$

а в середине поры равна $\mu(d) \approx 1 - (d/3H)$ [7]. Нетрудно видеть, что спадание плотности до предельного значения $\mu(d)$ происходит при $z \approx d/2$ независимо от величины H .

В широких порах переход из адсорбционной области А в околокритическую ОШ происходит при $H \gg R$. В области ОШ, как и в узких порах, плотность звеньев вблизи стенок меняется линейно

$$\mu(z)|_{z=0} \approx \left(1 + \frac{R^2}{dH}\right)^{-1} \left(1 + \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{R}{H} - 2 \frac{z}{H}\right), \quad (6)$$

а, начиная с расстояний $z \approx 2R$, становится постоянной и равной

$$\mu(d) \approx \left(1 + \frac{R^2}{dH}\right)^{-1}$$

Таким образом, в околокритических режимах ОУ и ОШ толщина пристеночных адсорбционных слоев перестает быть связана с параметром H .

Коэффициент распределения во всей околокритической области в первом приближении можно считать одинаковым (таблица) и равным

$$K \approx 1 + \frac{R}{dH} \quad (7)$$

Изменение свободной энергии в режимах ОУ и ОШ является малой величиной $\Delta F \approx 0$, но пропорциональной молекулярной массе цепи и (как и при сильной адсорбции) пропорциональной энергии адсорбции звена

$$-\Delta F \sim N \frac{b}{d} (\epsilon - \epsilon_k)$$

Формула (7) позволяет, зная ширину пор, оценить величину H экспериментально, используя хроматографию в окологритических условиях.

Окологритическая область включает в себя критические условия ($H^{-1}=0$), для которых из таблицы и данных работы [7] следуют результаты: постоянство плотности звеньев на всем сечении поры ($\mu_k(z)=1$) и $K=1$, т. е. равенство свободных энергий для макромолекул в порах и в неограниченном пространстве ($\Delta F_k=0$). Эти особенности выполняются для макромолекул любых размеров и пор любой ширины [3, 8].

Силам адсорбции меньше критического уровня соответствуют отрицательные значения параметра H . В этом случае плотность звеньев вблизи стенок оказывается меньше, чем в середине поры, и величина K становится меньше единицы. Тем не менее все зависимости, характерные для окологритической области, сохраняют свой вид, пока выполняется условие $|H|>d$ в узких порах или $|H|>R$ — в широких. При нарушении какого-либо из этих неравенств наступают качественные изменения в характере поведения макромолекулы, связанные с переходом в «докритический режим».

Докритическая область. В докритической области адсорбционное взаимодействие невелико и не может заметно конкурировать с энтропийными потерями цепи внутри поры. Поэтому плотность звеньев у стенок становится существенно меньше, чем в середине поры.

Обсуждение докритической области удобно начать с предельного случая полного отсутствия адсорбции ($H=0$). Для узких пор из таблицы и результатов работы [7] следует

$$K \approx \frac{8}{\pi^2} \exp \left[- \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{R}{d} \right)^2 \right] \quad (8)$$

$$\mu(z)|_{z=0} \approx \frac{\pi^2}{2} (z/d)^2,$$

а для широких пор

$$K \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{R}{d} \quad (9)$$

$$\mu(z)|_{z=0} \approx (2K)^{-1} (z/R)^2$$

Формулы (8) и (9) хорошо известны [8, 9] и являются основой теории ГПХ полимеров. Рассмотрим обобщение этих формул на случай слабых адсорбционных взаимодействий.

Коэффициент распределения в режиме ДУ имеет вид (таблица)

$$K \sim \exp \left(- \left[\frac{\pi R}{2(d+|H|)} \right]^2 \right), \quad (10)$$

что можно трактовать, как эффективное увеличение ширины пор на величину H . Такой эффект отмечался ранее в работе [12] при анализе поведения бесконечно длинной репеточной модельной цепи в щелевидных и цилиндрических порах.

Профиль плотности в режиме ДУ не зависит от N и имеет куполообразный вид с максимумом в середине поры [7]. Вблизи стенок поры $\mu(z)|_{z=0} \sim (z+|H|)^2$, из чего можно заключить, что величина H в режиме ДУ имеет смысл расстояния за стенкой поры, на котором плотность звеньев обратилась бы в нуль, если ее продолжить вне поры.

В широких порах (режим ДШ) слабые адсорбционные взаимодействия проявляются в коэффициенте распределения, как эффективное уменьшение размеров цепи

$$K \approx 1 - \frac{\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} R - |H| \right)}{d} \quad (11)$$

Плотность звеньев в широких порах имеет плато в середине [7], а вблизи стенок поры меняется по закону

$$\mu(z)|_{z=0} \sim 2 \left(\frac{z}{2} + |H| \right)^2 - |H|^2$$

Поэтому в области ДШ параметр H также можно по аналогии с областью ДУ связать с фиктивным расстоянием за стенкой поры, на котором плотность звеньев обратилась бы в нуль.

Коэффициент распределения. На рис. 2 приведены зависимости коэффициента распределения K от отношения R/d при нескольких значениях H/d . Кривая 1, отвечающая ГПХ, описывается формулами (8) и (9) и хорошо известна. Переходу от зависимости (9) к (8) соответствует движение по кривым 1→2 на диаграмме рис. 1 из области ДШ к ДУ. Кривая 4 на рис. 2 отвечает условиям «критической хроматографии» и также обсуждалась ранее [3, 6]. Кривые 3 и 5 соответствуют окологритическим режимам. Кривая 6 иллюстрирует переход из ОШ в адсорбционный режим А по кривым 6→7 на диаграмме рис. 1.

Интересным представляется поведение K в докритической области (при слабой адсорбции) (рис. 2, кривая 2). Этой кривой соответствует перемещение на диаграмме рис. 1 по кривой 3→4→5. Видно, что увеличение R/d ведет к последовательному переходу через область ОШ→ДШ→ДУ.

В соответствии с этим на кривой 2 рис. 2 имеются три участка: квадратичная зависимость (формула (7)), линейная (формула (11)) и экспоненциальная (формула (10)).

Экспериментально наиболее просто, по-видимому, получить линейный участок этой зависимости. В этом случае использование формулы (11) позволит определить параметр H для исследуемой системы.

В заключение рассмотрим вопрос о связи параметра H с энергией адсорбции ε в решеточной модели гауссовой цепи. Для длинных решеточных цепей с $R \gg d$ в работе [12] была предложена эмпирическая формула, хорошо описывающая изменение свободной энергии цепи в режиме ДУ

$$\Delta F \approx \pi^2 R^2 / d_{\text{eff}}^2, \quad (12)$$

где

$$d_{\text{eff}} = d + l_0 \left[\frac{1 - \exp(-\varepsilon_k)}{\exp(\varepsilon) - \exp(-\varepsilon_k)} \right], \quad (13)$$

l_0 — постоянная решетки, совпадающая с размером b звена гауссовой цепи, а $-\varepsilon_k$ — критическая энергия.

Из сопоставления формул (12) и (13) с формулой (10) видно, что второе слагаемое в уравнении (13) представляет собой параметр H для решеточной гауссовой модельной цепи. Разложив $\exp(\varepsilon)$ в окрестности критической точки и использовав выражение (3), приходим к выражению (10).

Представляет интерес проверить экспериментально описанные выше закономерности хроматографии полимеров при наличии адсорбции звеньев на стенах пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нefедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1979.
2. Теников М. Б., Нefедов П. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 461.
3. Скворцов А. М., Беленький Е. Г., Ганкина Э. С., Теников М. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 30, с. 678.
4. Campos A., Soria V., Figueruelo J. E. Macromol. Chem., 1979, v. 180, № 10, p. 1961.
5. Скворцов А. М., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2641.
6. Горбунов А. А., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1137.
7. Горбунов А. А., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 10, с. 2170.
8. Casassa E. F., Tagami Y. Macromolecules, 1969, v. 2, № 1, p. 14.
9. Casassa E. F. Macromolecules, 1976, v. 6, № 1, p. 182.

10. *De Gennes P. G.* Rept Progr. Phys., 1969, v. 32, № 1, p. 187.
11. *Di Marzio E. A., Rubin R. J.* J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 9, p. 4318.
12. *Gorbunov A. A., Zhulina E. B., Skvortsov A. M.* Polymer, 1982, v. 23, № 8, p. 1133.

Ленинградский химико-фармацевтический
институт

Поступила в редакцию
22.IV.1985

ADSORPTIONAL EFFECTS IN CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS
Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.

S u m m a r y

Adsorptional effects in the chromatographic behaviour of flexible Gaussian chains in split-like pores are discussed. The molecular-mass dependences of the coefficient of distribution and characteristic features of the profile of the units density inside pores are analysed for various ratios of chain dimensions and pore width and various energies of the unit - adsorbent interaction.