

УДК 541(64+24):543.544

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ХРОМАТОГРАФИИ

Горбунов А. А., Скворцов А. М.

Предложен способ оценки ММР, не требующий проведения предварительной калибровки по стандартам и основанный исключительно на использовании параметров снимаемой хроматограммы. Для этого использована теоретическая зависимость, связывающая наклон калибровочной кривой с коэффициентом распределения. Рассмотрено влияние адсорбционных эффектов на уширение хроматограмм. Предложен новый способ оценки приборного уширения, использующий вид хроматограмм вблизи критических условий.

Одна из важных характеристик полимеров — полидисперсность. Полное представление о полидисперсности дает ММР. Количественной характеристикой полидисперсности является дисперсия σ_m^2 (или стандартная ширина σ_m) функции ММР. Обычно в качестве параметра полидисперсности используют отношение различных моментов ММР, например величину $U = M_z/M_w$ [1]. Для не слишком широких ММР существует связь между параметрами U и σ_m [2]

$$U \approx 1 + (\sigma_m/M_w)^2 \quad (1)$$

Эффективный метод определения полидисперсности — ГПХ [3]. Обычная процедура определения полидисперсности методом ГПХ такова [2, 3]. Предварительно проводят калибровку с использованием стандартных узкодисперсных образцов (фракций) и получают калибровочную кривую, т. е. связь между ММ исследуемого полимера M и удерживаемым объемом $V_R = V_0 + V_p \cdot K$ (V_0 — свободный объем хроматографической колонки, V_p — объем пор сорбента, K — коэффициент распределения). Экспериментальную хроматограмму при необходимости корректируют, исключая эффекты «приборного уширения», не связанные с ММР образца. Затем, используя калибровку, пересчитывают хроматограмму, т. е. распределение по удерживаемому объему на функцию ММР, рассчитывают моменты этой функции и определяют параметр полидисперсности.

Неудобством описанной процедуры является необходимость предварительной калибровки и связанная с этим потребность в хорошо охарактеризованных узкодисперсных стандартах.

В настоящей работе предлагается способ оценки величины U , не требующий предварительной калибровки и основанный исключительно на использовании параметров хроматограммы.

Отметим прежде всего, что оценку параметра U можно сделать и без расчета функции ММР.

Пусть исследуемый полимер характеризуется $\bar{M} = M_w$ и стандартной шириной функции ММР σ_m , а соответствующая ему хроматограмма — средним значением V_R и шириной σ_V . Будем считать, что в пределах σ_V связь V_R с ММ можно аппроксимировать прямой линией. Тогда

$$\sigma_V \approx \left| \frac{\partial V_R}{\partial M} \right| \sigma_m \approx V_p \left| \frac{\partial K}{\partial \ln M} \right| \sigma_m / \bar{M}, \quad (2)$$

откуда следует

$$U \approx 1 + \left(|\Psi|^{-1} \frac{\sigma_v}{V_p} \right)^2 \quad (3)$$

Таким образом, для оценки полидисперсности достаточно знать ширину хроматограммы σ_v , объем пор V_p и величину

$$\Psi = \frac{\partial K}{\partial \ln M} \quad (4)$$

В хроматографии обычно используют калибровочную зависимость V_p от логарифма ММ, поэтому величина Ψ характеризует крутизну калибровочной кривой. Ниже мы покажем, что величину Ψ можно связать с коэффициентом распределения K и таким образом, согласно формуле (3), определить U , используя только параметры самой хроматограммы.

Случай ГПХ. Как известно [4], величина коэффициентов распределения гибких гауссовых цепей в области ГПХ в основном определяется значением параметра $g = R/d$, т. е. отношением среднего радиуса инерции макромолекулы $R = \left(\frac{b^2 M}{6 M_c} \right)^{\frac{1}{2}}$ к радиусу поры d (b – размер сегмента, M_c – его ММ). Зависимость K от формы пор адсорбента (щель, цилиндр, сфера) проявляется только в величине численных коэффициентов. В дальнейшем для определенности будем говорить о порах щелевидной формы. В работе [4] получены точные соотношения для $K(g)$, а также приближенные формулы

$$K \approx \begin{cases} 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} g & \text{при } d > R \\ \frac{8}{\pi^2} \exp \left[- \left(\frac{\pi g}{2} \right)^2 \right] & \text{при } d < R \end{cases} \quad (5)$$

Поскольку для гауссовых цепей

$$\Psi = \frac{\partial K}{\partial \ln M} = \frac{g}{2} \frac{\partial K}{\partial g}, \quad (6)$$

то из соотношений (4) – (6) следует

$$|\Psi| \approx \begin{cases} (1-K)/2 & \text{при } d > R \\ K \ln \left(\frac{8}{\pi^2 K} \right) & \text{при } d < R \end{cases} \quad (7)$$

На рис. 1 приведена зависимость $|\Psi|$ от K (штриховые линии – расчет по формулам (7), а сплошные – по точным формулам для $K(g)$ [4]). Для сравнения приведены зависимости для щелевидных и цилиндрических пор. Видно, что общий характер зависимости $\Psi(K)$ сохраняется для пор различной формы (максимальное различие не превышает 15%) и для щелевидных пор хорошо описывается формулами (7). Из проведенного рассмотрения следует, что для оценки параметра полидисперсности достаточно иметь гель-хроматограмму, знать параметры хроматографической колонки V_0 и V_p и воспользоваться формулой (7).

Согласно рис. 1, для данного образца максимального расширения хроматограммы в условиях ГПХ можно достичь при использовании адсорбентов с шириной пор $2d \approx \pi R$, когда коэффициент распределения становится равен

$$K = \frac{8}{\pi^2} e^{-1} \approx 0,3$$

Определение полидисперсности в условиях слабой адсорбции звеньев на стенах пор. Выше был рассмотрен случай, когда изменение коэффициента распределения связано с изменением ММ полимера или с вариацией ширины пор адсорбента. Рассмотрим теперь ситуацию, когда адсор-

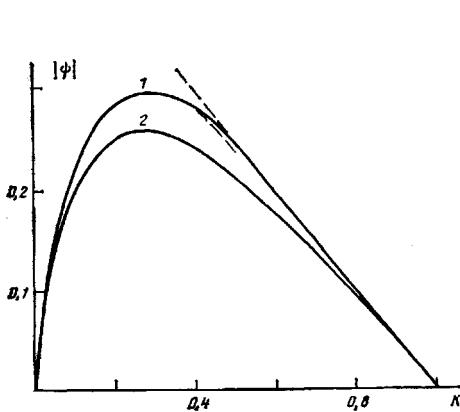


Рис. 1

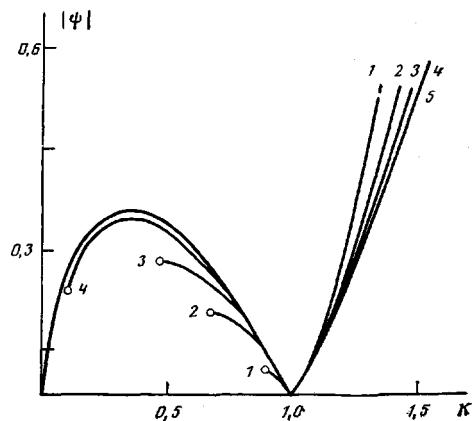


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины $|\Psi|$, характеризующей ширину хроматограммы, от коэффициента распределения K в условиях ГПХ для щелевидных (1) и цилиндрических пор (2). Изменение K вызвано изменением параметра $g=R/d$. Приближенные зависимости, вычисленные по формуле (7), показаны штриховой линией
Рис. 2. Зависимость величины $|\Psi|$ от коэффициента распределения K в условиях, когда увеличение K вызвано ростом адсорбционных взаимодействий звеньев со стенками поры. $g=R/d=0,1$ (1); $0,3$ (2); $0,5$ (3); 1 (4) и 10 (5). Светлыми точками отмечены наименьшие значения K_{\min} , отвечающие условиям ГПХ, т. е. подавленной адсорбции

бент и полимерный образец фиксированы, а взаимодействие полимер — адсорбент меняется, и между звеньями цепи и поверхностью пор начинают действовать небольшие силы притяжения (адсорбции). Такие условия экспериментально реализуются либо при ухудшении термодинамического качества растворителя, либо в смешанных растворителях [5—8]. Меняя состав растворителя или температуру, можно в широких пределах варьировать коэффициент распределения при фиксированной ММ образца.

Теоретическое описание влияния адсорбционных эффектов на хроматографию полимеров содержится в работе [9].

Показано, что в общем случае коэффициент распределения зависит от двух параметров $g=R/d$ и $\lambda=-d/H$ и равен

$$K = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\lambda}{\alpha_n^2(\lambda^2 + \lambda + \alpha_n^2)} \exp[-(g\alpha_n)^2], \quad (8)$$

где α_n — корни характеристического уравнения; $\alpha \cdot \operatorname{tg} \alpha = \lambda$; H — корреляционная длина, характеризующая адсорбционные взаимодействия звено — поверхность поры [9]. В случае ГПХ $H=0$ и формулы (8) переходят в известные соотношения (5).

По мере усиления адсорбционных взаимодействий между звеньями цепи и стенками поры коэффициент распределения растет, но сначала остается меньше единицы, так что порядок выхода компонент по ММ сохраняется аналогичным порядку выхода в ГПХ. Эту область условий будем называть докритической. Ее границей для узких пор является условие $-H < d$ (при $K < 1$ корреляционная длина H отрицательна), а для широких пор условие $-H > R$.

Если и далее увеличивать адсорбционные взаимодействия, то это приведет к тому, что коэффициент распределения станет близким к единице. Область $K \approx 1$ будем называть окологритической. Для узких пор она определяется условием $-H > d$, а для широких пор условием $-H > R$.

В самой критической точке $K_{kp}=1$, а $H_{kp}^{-1}=0$. В этих условиях все цепи независимо от их ММ выходят с одинаковым удерживаемым объемом, что неоднократно наблюдалось экспериментально [5, 7, 8]. При $K > 1$ порядок выхода компонент по ММ изменяется на противоположный, а величина H становится положительной. Если, однако, $H > d$ и соответст-

венно $K \geq 1$, то общие закономерности, характерные для оклокритической области, сохраняются. При дальнейшем увеличении адсорбции величина H убывает, а коэффициент распределения становится заметно >1 . Из-за медленного установления равновесия эти условия неудобны для хроматографии полимеров.

Рассмотрим сначала общие соотношения.

Используя формулы (6) и (8), имеем

$$\psi(\lambda, g) = -(\lambda g)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp[-(g\alpha_n)^2]}{(\lambda^2 + \lambda + \alpha_n^2)}, \quad (9)$$

что позволяет, зная λ и g , по формулам (3), (4) и (9) определить параметр полидисперсности U .

Как и в случае ГПХ, удобно рассмотреть зависимость ψ от K . Будем считать величину g постоянной и станем увеличивать коэффициент распределения путем увеличения H (экспериментально это достигается вариацией внешних условий: сменой состава смешанного элюента, температурой, pH и т. д.). Зависимость $\psi(K)$, построенная по формулам (8) и (9), изображена на рис. 2 для нескольких значений g . Светлыми точками отмечены наименьшие значения коэффициентов распределения K_{\min} , которые можно реализовать при данной величине $g=R/d$. Эти значения K_{\min} отвечают условиям полного подавления адсорбционных эффектов, т. е. условию ГПХ. Кривая, на которую ложатся эти точки, очевидно, совпадают с кривой рис. 1. Если величины g и K известны, то по рис. 2 можно оценить, насколько экспериментальные условия далеки от условий ГПХ. Как видно, в общем случае ψ является функцией не только K , но и g , т. е. зависит от соотношения размеров цепи и поры.

Согласно рис. 2, при $g > 1$, т. е. для узкопористых адсорбентов (или достаточно длинных макромолекул) ψ определяется фактически лишь величиной K (рис. 2, кривая 5). В этом случае для получения параметра полидисперсности U достаточно знать только σ_U и K , аналогично тому, как это делалось в предыдущем разделе для ГПХ.

Поскольку изменение K на рис. 2 достигается вариацией адсорбционной способности звеньев цепи при постоянстве средних размеров макромолекулы и неизменности ММР, немонотонность в поведении $\psi(K)$ означает немонотонность изменения ширины хроматограмм при изменении элюента или температуры. Причина такой немонотонности лежит в следующем. На узкопористых адсорбентах $d < R$ в условиях ГПХ коэффициенты распределения малы (левая часть рис. 2). Фактически макромолекулы выходят почти на пределе исключения, вследствие чего ширина хроматограмм невелика. С другой стороны, в докритической области, согласно результатам работы [9], влияние адсорбции звеньев на стенках узкой поры проявляется как эффективное расширение поры на величину $|H|$.

$$K \approx \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{d}{d+|H|} \right) \exp \left[- \left(\frac{\pi}{2} \frac{R}{d+|H|} \right)^2 \right] \quad (10)$$

Соответственно макромолекулы сходят с предела исключения, и хроматограмма расширяется по мере роста K . В этой области

$$|\psi| \approx K \ln \left(\frac{8}{\pi^2 K} \right), \quad (11)$$

так что $|\psi|$ растет с увеличением K .

При дальнейшем увеличении сил адсорбции и связанным с этим переходом в оклокритическую область коэффициент распределения становится равным

$$K \approx \exp(-\lambda g^2) = \exp \left(-\frac{R^2}{dH} \right) \quad (12)$$

и, следовательно

$$|\psi| \approx K \ln K \quad (13)$$

При $K \leq 1$ величина $|\psi|$, а следовательно, и ширина хроматограммы убывает с ростом K .

В самой критической точке (при $K_{kp}=1$) ширина хроматографических пиков, как уже говорилось, перестает зависеть от ММР образца и определяется только приборным уширением.

При $K \geq 1$ и $H > d$ (т. е. в околокритической области по другую сторону от критической точки) формулы (12) и (13) остаются справедливыми, и, таким образом, ширина хроматограмм снова начинает возрастать.

При дальнейшем увеличении K и переходе в области адсорбции ширина хроматограмм растет, причем тем более резко, чем меньше величина $g=R/d$ (правая часть рис. 2).

В области $K < 1$ максимально широкие хроматограммы с $\psi_{max}=e^{-1}$ будут, согласно формулам (11) и (13), в докритической области при

$$K = e^{-1} \approx 0,37 \quad (14)$$

Из условия (14) следует возможность оценки полидисперсности полимеров, удобная при проведении серийных анализов. Варьируя состав растворителя (или температуру), надо найти условия, при которых ширина станет экстремальной σ_v^* . При этих условиях

$$U \approx 1 + \left(\frac{\sigma_v^*}{V_p} e \right)^2 \quad (15)$$

Найденные условия и формула (15) сохраняются справедливыми для всех молекул, размеры которых превосходят диаметр пор.

Рассмотрим теперь ситуацию с широкопористыми адсорбентами. Будем считать адсорбент широкопористым, если радиус пор превышает характерный размер макромолекулы ($d > R$). В области ГПХ коэффициент распределения дается формулой (3), а ψ — формулой (7). Согласно теории [9], при переходе в докритическую область коэффициент распределения меняется так, как если бы размеры макромолекулы уменьшились на величину $|H|$

$$K \approx 1 - \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} R - |H| \right) / d \quad (16)$$

Соответственно

$$|\psi| \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{R}{d} \quad (17)$$

и не зависит от H . Следовательно, в широких порах адсорбционные эффекты сначала не меняют ширины хроматограмм.

При дальнейшем увеличении K и переходе в околокритическую область $K \leq 1$ выполняются соотношения [9]

$$K \approx 1 + \lambda g^2 = 1 + \frac{R^2}{dH} \quad (18)$$

$$\psi \approx 1 - K \quad (19)$$

Это означает, что ширина хроматограмм начинает линейно убывать с ростом K и обращается в нуль в критической точке. При переходе за критическую точку (при $K \geq 1$) формулы (18) и (19) остаются справедливыми и, следовательно, ширина хроматограмм линейно растет с K .

Линейный характер уширения хроматограмм в околокритической области позволяет определить приборное уширение только из хроматографических данных путем экстраполяции ширины пика к критическим условиям.

Обсудим некоторые особенности и ограничения предлагаемого метода. Его идея состоит в замене экспериментальной калибровочной кривой $V_R(\ln M)$ на теоретическую зависимость $\psi(K)$, связывающую паклон калибровочной кривой с коэффициентом распределения (рис. 1, 2). При этом моделью макромолекулы служит гауссова цепь и предполагается, что используемый адсорбент однороден как по ширине пор, так и по их форме; последнее, впрочем, менее важно (рис. 1). Применимость модели

гауссовой цепи для описания коэффициентов распределения макромолекул в ГПХ неоднократно подтверждалась экспериментально [2–4]. Можно думать, что она окажется адекватной и при слабой адсорбции. Из-за приближенного характера формулы (2) и упрощенности используемых моделей полимера и адсорбента предлагаемый метод вряд ли окажется более точным, чем прежние методы определения полидисперсности. Однако вследствие своей простоты он может быть полезен при экспресс-анализах, при исследовании новых полимеров, для которых отсутствуют стандарты, при сравнительной оценке образцов и т. п. Если связь между размерами и ММ макромолекул известна, то изложенный метод может быть применен и для получения формы ММР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
2. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979.
3. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М., 1978.
4. Casassa E. F., Tagami Y. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 1. P. 14.
5. Теников М. Б., Нефедов П. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 461.
6. Campos A., Soria V., Figueruelo J. E. // Macromol. Chem. 1979. V. 180. № 10. P. 1961.
7. Цветковский И. Б. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1777.
8. Цветковский И. Б., Шляхтер Р. А. // Журн. анализ. химии. 1982. Т. 37. № 7. С. 1270.
9. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2453.

Ленинградский химико-фармацевтический
институт

Поступила в редакцию
14.X.1985.

DETERMINATION OF POLYMOLECULARITY OF POLYMERS FOR VARIOUS REGIMES OF CHROMATOGRAPHY

Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.

S u m m a r y

The method of evaluation of polymolecularity of polymers is proposed not demanding the preliminary calibration on standards and using only the parameters of obtained chromatogram and the theoretical dependence of the slop of the calibration curve on the distribution coefficient. The influence of adsorptional effects on widening of chromatograms is discussed. The new method of evaluation of the instrument widening is proposed using the form of chromatograms near the critical conditions.