

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.544

МЕТОД «НЕВИДИМОК» В ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ
И ГРАНИЦЫ ЕГО ПРИМЕНИМОСТИ

Горбунов А. А., Скворцов А. М.

Обсуждается случай, когда для одного из компонентов хроматографического сополимера созданы критические условия. Если в критических условиях находятся участки цепи со свободным концом, как, например, крайние блоки в трехблочных сополимерах или боковые прививки к хребту сополимера, то эти участки можно считать хроматографически «невидимыми». Тогда хроматографирование в критических условиях позволяет проводить разделение только по размерам «видимого» компонента. Для сополимеров произвольной структуры хроматографическая «невидимость» компонента, находящегося в критических условиях, реализуется только на узкопористых адсорбентах, ширина пор которых меньше размера отдельного блока сополимера.

К настоящему времени в хроматографии полимеров установлен фундаментальный факт существования так называемых критических условий, при которых проходит точная компенсация энтропийных потерь макромолекулы внутри поры и энталпийных эффектов, обусловленных адсорбцией звеньев цепи на стенках поры. В критических условиях изменение свободной энергии макромолекулы при переходе из объема раствора внутрь пор оказывается равным нулю (соответственно коэффициент распределения $K=1$) при любой длине молекулы и произвольной ширине пор. Эти положения, впервые обнаруженные в экспериментальных работах [1, 2], были подтверждены для различных полимеров и разных адсорбентов [3, 4] и теоретически обоснованы в работе [5]. Желая подчеркнуть, что при хроматографировании в критических условиях удерживаемые объемы макромолекул гомополимера любой ММ сравниваются с удерживаемым объемом молекул растворителя и, таким образом, становятся хроматографически неотличимы друг от друга и от растворителя, говорят, что макромолекулы стали «невидимыми».

Идея хроматографической «невидимости» была использована в работе [6] для построения теории разделения двублочных сополимеров по длиням только одного «видимого» блока, если сополимер помещен в условия, критические для другого «невидимого» блока. Такой метод «невидимок», до некоторой степени аналогичен известной методике [7] анализа сополимеров в светорассеянии, когда подбирают растворитель с показателем преломления, равным показателю преломления одной из компонент сополимера. В результате эта компонента становится оптически невидима, что позволяет измерить радиус инерции видимой компоненты. В работе [6] рассматривались только длинные двублочные сополимеры, с размерами блоков больше ширины пор, поэтому границы применимости метода «невидимок» при хроматографическом анализе сополимеров оставались невыясненными.

Цель настоящей работы установить, в каких случаях при хроматографировании в критических условиях цепь (или участок цепи) можно считать «невидимой». Как мы увидим ниже, для этого необходимо, чтобы «невидимая» часть цепи имела свободный конец, как, например, крайние блоки в трехблочном сополимере, боковые прививки к хребту и т. д. Но средний блок, хребет привитого сополимера, участки многоблочного (регулярного или статистического) сополимера в общем случае не могут считаться «невидимыми».

Линейные блок-сополимеры. Как известно, коэффициент распределения K равен отношению статистических сумм цепи внутри поры и в объеме раствора. Для щелевидной поры ширины D имеем

$$K = D^{-1} \int_0^D Z(x) dx, \quad (1)$$

где $Z(x)$ – статистическая сумма цепи, у которой один конец находится на расстоянии x от выделенной стенки поры. Функцию $Z(x)$, в свою очередь, можно пред-

ставить в виде

$$Z(x) = \int_0^D Z(x, x') dx', \quad (2)$$

где $Z(x, x')$ – статистическая сумма цепи, концы которой находятся на расстояниях x и x' от стенки.

В критических условиях функция $Z(x, x')$ для гибкой гауссовой цепи равна [8]

$$Z_{kp}(x, x') = D^{-1} \left\{ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos\left(\frac{\pi mx}{D}\right) \cos\left(\frac{\pi mx'}{D}\right) \exp\left[-\left(\frac{\pi m R}{D}\right)^2\right] \right\}, \quad (3)$$

где $R = (Nb^2/6)^{1/2}$ – средний радиус инерции свободной цепи из N звеньев длины b .

Подставив выражение (3) в выражение (2) и (1), нетрудно убедиться, что в критических условиях при любых R и D для всех x

$$Z_{kp}(x) = 1 \quad (4)$$

и, следовательно,

$$K_{kp} = 1 \quad (5)$$

Рассмотрим теперь двублочный сополимер АВ и введем для блоков А и В соответствующие статистические суммы $Z_A(x)$ и $Z_B(x)$. Тогда для коэффициента распределения K_{AB} сополимера будем иметь

$$K_{AB} = D^{-1} \int_0^D Z_A(x) Z_B(x) dx \quad (6)$$

Если для блока В заданы критические условия, то, согласно формуле (4) $Z_B(x)|_{kp}=1$, и коэффициент распределения сополимера строго равен коэффициенту распределения другого блока А

$$(K_{AB})_{kp A} = D^{-1} \int_0^D Z_A(x) dx = K_A \quad (7)$$

Итак, в двублочном сополимере блок В, для которого созданы критические условия, становится хроматографически «невидимым». Формула (7) и, следовательно, метод «невидимок» для двублочных сополимеров справедливы при любых размерах макромолекул и пор и любом составе сополимера.

Для трехблочного сополимера B_1AB_2 коэффициент распределения можно записать в виде

$$K_{B_1AB_2} = D^{-1} \int_0^D \int_0^D Z_{B_1}(x) Z_A(x, x') Z_{B_2}(x') dx dx' \quad (8)$$

Если критические условия заданы для крайних блоков B_1 и B_2 , то, используя формулу (4), имеем

$$(K_{B_1AB_2})_{kp B} = D^{-1} \int_0^D \int_0^D Z_A(x, x') dx dx' = K_A \quad (9)$$

и, следовательно, метод «невидимок» также является строгим.

Если же критические условия заданы для среднего блока А, то $Z_A(x, x')|_{kp}$ дается формулой (3). В случае, когда размеры блока А больше размеров поры (при $R_A > D/\pi$), в формуле (3) достаточно ограничиться первым членом и $Z_A(x, x')|_{kp} \approx D^{-1}$. Тогда для коэффициента распределения сополимера имеем

$$(K_{B_1AB_2})_{kp A} \approx K_{B_1} K_{B_2}, \quad (10)$$

в которой фигурируют лишь характеристики «видимых» блоков B_1 и B_2 .

Пусть размеры блоков B_1 и B_2 также больше размеров поры. Как известно [5], для коэффициентов распределения цепей из N_i звеньев в узких порах справедливо соотношение

$$K_i \approx C_i \exp(C_2 N_i), \quad (11)$$

где C_1 и C_2 – параметры, не зависящие от количества звеньев. Поэтому для узко-пористых адсорбентов коэффициент распределения трехблочного сополимера определяется только суммарной длиной $N_B = N_{B_1} + N_{B_2}$ видимой компоненты В и не зависит

сит от соотношения длин блоков B_1 и B_2

$$(K_{B_1 B_2})_{kp\ A} \approx C_1^2 \exp(C_2 N_B) = C_1 K_{B_1 + B_2} \quad (12)$$

Аналогичным образом для многоблочного сополимера $A_1 B_1 A_2 B_2 \dots AB$ при задании критических условий для А компоненты, имеем

$$(K_m)_{kp\ A} \approx K_{B_1} K_{B_2} \dots K_{B_n} \quad (13)$$

в случае, когда размеры «невидимых» блоков $A_2 \dots A_n$ больше D . Если и размеры всех «видимых» блоков B_i превышают размеры пор, то

$$(K_m)_{kp\ A} \approx C_1^{n-1} K_{B_1 + B_2 + \dots + B_n} \quad (14)$$

и хроматографическое разделение таких сополимеров определяется только суммарной длиной видимой компоненты $N_B = N_{B_1} + N_{B_2} + \dots + N_{B_n}$.

Отметим, что при одной и той же величине N_B коэффициент распределения сополимеров с разным числом n блоков B_i будет, вообще говоря, различным, что открывает принципиальную возможность использования метода «невидимок» для разделения сополимеров по «архитектуре».

Формулу (13) можно использовать и в случае статистических сополимеров с малым содержанием «видимой» компоненты В.

Для привитых гребнеобразных сополимеров метод «невидимок» позволяет проводить разделение по длине хребта, если критические условия созданы для привитой компоненты сополимера. Для модели гауссовых цепей этот вариант метода «невидимок» является строгим при любых (узких и широких) порах. В альтернативной ситуации, когда критические условия заданы для звеньев остова, хроматографическая «невидимость» этих звеньев строго выполняется лишь в узких порах. В этих условиях коэффициенты распределения гребнеобразных сополимеров даются формулами (13), (14), как и в случае линейных сополимеров. Хроматографическое разделение гребнеобразных молекул будет при этом происходить по ММ всей привитой части сополимера.

Макромолекулы с функциональными группами и разветвленные цепи. Важным частным случаем метода «невидимок» является анализ функционально-активных полимеров в условиях критической хроматографии. Обычно имеют дело сmono- и бифункциональными молекулами, у которых одно или два концевых звена отличаются по своим адсорбционным свойствам от остальных, нефункциональных звеньев. Вопросы хроматографического разделения таких функциональных молекул в критических условиях всесторонне рассмотрены в монографии [9] и работах [8, 10], поэтому ниже мы обсудим только рамки применимости метода «невидимок» для этих систем.

При задании критических условий обычные, нефункциональные звенья становятся «невидимыми», и для бесфункциональных макромолекул $K_{kp}=1$ независимо от ширины пор, а коэффициент распределения монофункциональной цепи совпадает с коэффициентом распределения отдельной функциональной группы и равен [10]

$$K_{1kp} = 1 + \frac{2\delta}{D}(q-1), \quad (15)$$

где δ – толщина пристеночного слоя, попадание в который приводит к выигрышу энергии $-\varepsilon_f$ для функционального, и $-\varepsilon_{kp}$ для нефункционального звеньев, а $q = \exp[-(\varepsilon_f - \varepsilon_{kp})/kT]$. Отметим, что если функциональная группа является единственной, то независимо от ее расположения в полимерной молекуле (на конце или в средней части) коэффициент распределения цепидается формулой (15). Таким образом, в критических условиях нефункциональные звенья в монофункциональных молекулах можно считать «невидимыми» при любой ширине пор.

Для бифункциональных молекул в узких порах, согласно работе [10], $K_2 \approx K_1^2$. Аналогичным образом, в работе [9] получено, что для молекул имеющих S функциональных групп

$$K_S \approx K_{1kp}^S, \quad (16)$$

если расстояние между такими группами больше размера поры.

В широких порах (при $D > R$) коэффициент распределения бифункциональных молекул в критических условиях равен [8]

$$K_{2kp} = K_{1kp}^2 + \left[\frac{2(q-1)\delta}{D} \right] \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{D}{R} - 1 \right) \quad (17)$$

Поскольку K_{2kp} становится зависящим от размера цепи R , в этом случае макромолекулу нельзя считать «невидимой». Таким образом, применимость метода «невидимок» для бифункциональных и многофункциональных молекул ограничена случаем узкопористых адсорбентов, т. е. случаем достаточно длинных цепей.

Представляется перспективным применение метода «невидимок» для исследования и анализа разветвленных гомополимеров. Как отмечалось в работе [9],

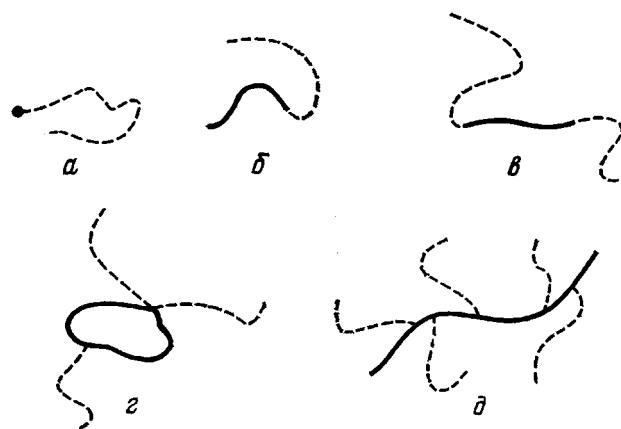


Рис. 1. Типы макромолекул, для которых метод «невидимок» является строгим в любых порах. Здесь и на рис. 2 пунктиром показаны «невидимые» компоненты, находящиеся в критических условиях

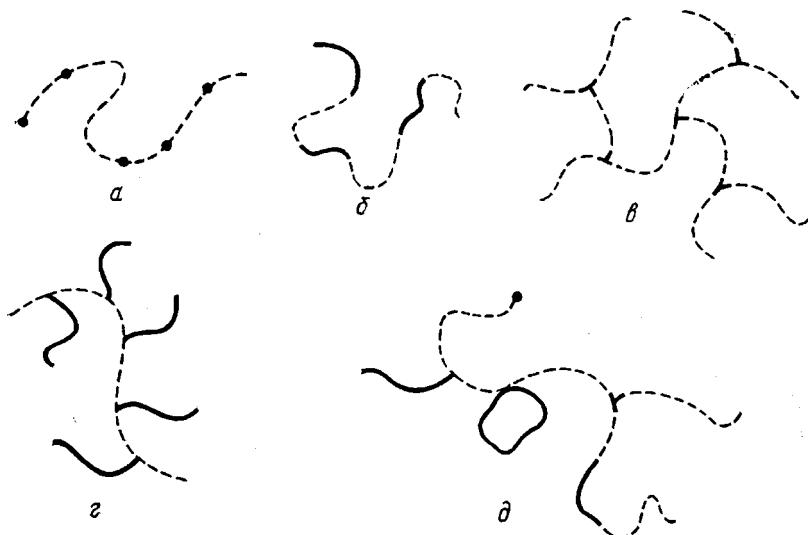


Рис. 2. Типы макромолекул, для которых метод «невидимок» строго применим только на узкопористых адсорбентах

«возможность анализа таких систем определяется влиянием узла разветвления на хроматографическое поведение макромолекул». Как правило, звенья содержащие точки ветвления, отличаются химически от остальных звеньев цепи. Поэтому можно думать, что их адсорбционные свойства будут также различны. В этом случае метод критической хроматографии можно использовать для разделения макромолекул по числу точек ветвления, причем в узких порах цепь станет «невидимой», и разделение будет происходить независимо от ММ цепи и описываться формулой (16).

Кольцевые макромолекулы и макроциклы. Из теории хроматографии кольцевых макромолекул [11] следует, что в критических условиях коэффициент распределения макроциклов равен

$$K_{\text{кр}} \approx \begin{cases} 2\sqrt{\pi} \frac{R}{D} & \text{при } R \gg D \\ 1 + \sqrt{\pi} \frac{R}{D} & \text{при } R \ll D \end{cases} \quad (18)$$

Таким образом, даже совершенно однородные циклические макромолекулы, будучи помещенными в критические условия, не являются «невидимыми» ни в узких, ни в широких порах. Поэтому, пользуясь методом «невидимок», можно отделять линейные полидисперсные цепи от кольцевых макромолекул (подробнее о разделении кольцевых цепей сказано в работе [12]).

Если часть цепи образует макроциклы, а другая линейна, то в критических условиях линейная часть станет «невидимой» и разделение будет происходить только по размерам циклической части макромолекулы. Метод «невидимок» для такой системы является строгим и перспективен для обнаружения и выделения частично зациклизованных макромолекул с внутримолекулярными сшивками.

Итак, метод «невидимок» в хроматографии полимеров является совершенно строгим для ряда полимерных систем, в которых содержится один сплошной «видимый» участок цепи. К таким системам, в частности, относятся монофункциональные макромолекулы, двублочные сополимеры, трехблочные сополимеры, в которых исследуется средний блок, частично циклизованные макромолекулы и привитые гребнеобразные сополимеры с «невидимыми» прививками (рис. 1). В таких системах метод «невидимок» удобнее всего реализовывать, используя широкопористые адсорбенты.

Для других систем – сополимеров с несколькими видимыми участками, соединенными «невидимыми» вставками (рис. 2), метод «невидимок» строго выполняется лишь при использовании узкопористых адсорбентов, когда размеры пор меньше размеров всех блоков, для которых созданы критические условия. Для реализации метода «невидимок» в таких системах важно иметь узкопористые адсорбенты с однородной поверхностью пор и уметь подбирать условия, которые являлись бы критическими для одного из компонентов сополимера и в то же время не приводили бы к сильной адсорбции другого, «видимого» компонента. Этого можно достичь выбором подходящего элюента, вариацией температуры и модификацией поверхности адсорбента.

Авторы благодарны А. В. Горшкову, В. В. Евреинову и М. Б. Тенникову за полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тенников М. Б., Нефедов П. П., Лазарева М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 657.
2. Скворцов А. М., Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Тенников М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 678.
3. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 11. С. 2665.
4. Горбунов А. А., Соловьев А. Я., Пасечник В. А., Лукъянов А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1859.
5. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2453.
6. Скворцов А. М., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 339.
7. Leng M., Benoit H. // J. Chim. Phys. 1962. V. 59. Р. 929.
8. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 949.
9. Энгелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985.
10. Скворцов А. М., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2641.
11. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2447.
12. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 926.

Ленинградский химико-фармацевтический
институт

Поступила в редакцию:
11. XII. 1986.

«INVISIBLES» METHOD IN CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS AND BOUNDARIES OF ITS APPLICABILITY

Gorbulov A. A., Skvortsov A. M.

Summary

The case of creation of critical conditions for one of the components of a copolymer subjected to chromatography is discussed. If the chain fragments having the free end (border blocks in triblock copolymers of side grafted fragments) are in critical conditions they are «invisible» for chromatography. In this case the chromatography in critical conditions permits to perform separation only according to dimensions of «visible» component. For copolymers of the arbitrary structure the chromatographic «invisibility» of the component being in critical conditions is realized only on narrow-porous adsorbents for which the pores width is lesser than the size of the particular block of a copolymer.