

УДК 541.64 : 547.315.3

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ

Скворцов А. М., Горбунов А. А.

Показано, что при определенных «критических» условиях, создаваемых в хроматографической колонке, гибкие полимерные цепи совершают фазовый переход первого рода, скачкообразным образом проникая из свободного объема подвижного элюента внутрь узких пор адсорбента. Рассмотрены экспериментальные данные по хроматографии образцов ПС в смешанном элюенте при разных температурах и получено, что ширина перехода стремится к нулю по мере увеличения ММ полистирола. Обсуждается правомерность использования в хроматографии понятий «подвижная и неподвижная фазы» с позиций теории фазовых переходов.

Как известно, метод жидкостной хроматографии полимеров основан на измерении времен пребывания макромолекулы в подвижной и неподвижной фазах. «Подвижной фазой» называют макромолекулы, находящиеся в свободном объеме раствора и движущиеся вместе с элюентом, а «неподвижной фазой» — растворитель и исследуемые молекулы вещества, попавшие внутрь пор. Выражения «подвижная и неподвижная фазы» общеприняты среди хроматографистов и обычно в них не вкладывается смысл понятия «фаза», используемый в термодинамике или физике фазовых переходов. «Фазой» в термодинамике принято называть состояние системы, которое характеризуется определенными значениями средней энергии, энтропии и т. д. При этом вероятности отклонений от средних значений носят характер флуктуаций [1]. В точке фазового перехода первого рода некоторому фиксированному значению внешних параметров отвечают два значения энергии и энтропии системы.

Цель настоящей работы — показать, что для хроматографии гибкоцепных полимеров на узкопористых адсорбентах понятия неподвижной и подвижной фаз имеют термодинамический смысл, и при определенных условиях в жидкостной хроматографии полимеров осуществляется фазовый переход первого рода.

Описание жидкостной хроматографии полимеров с точки зрения фазовых переходов впервые было предпринято в работе [2], где численно рассчитали равновесные характеристики решеточной модельной цепи в узкой щелевидной поре при различных энергиях взаимодействия — ε звеньев с поверхностью поры и показали, что вблизи определенной критической энергии $-\varepsilon_{cr}$ распределение по энергии цепи бимодально.

Настоящая работа базируется на общей теории хроматографии [3], использующей безрешеточную модель гибкой гауссовой цепи в щелевидной поре. Все поры считаются одинаковыми и характеризуются шириной $D=2d$, а макромолекулы — монодисперсными со средним радиусом инерции $R=(Nb^2/6)^{1/2}$; N — число звеньев; b — размер звена. Соотношение между R и d может быть произвольным. В дальнейшем будем называть длинными те макромолекулы, у которых $R \gg d$. Поры, удовлетворяющие этому условию, будем называть узкими. Для широких пор (коротких цепей) $d \gg R$.

Согласно теории [3], коэффициенты распределения K гибкоцепных макромолекул в общем случае описываются двумя безразмерными параметрами: отношением размеров макромолекулы и поры $g=R/d$ и отношением размеров поры к адсорбционной длине корреляции $\lambda=-d/H$. Адсорбционная длина корреляции H имеет размерность длины и характеризует отклонение системы от критических условий. Если адсорбционные силы притяжения звена к поверхности поры больше критического

уровня и соответственно $-e > -\varepsilon_{kp}$, то H положительно; если энергия адсорбции невелика, то H отрицательно [4]. Вблизи критических условий (критической энергии $-\varepsilon_{kp}$ или критической температуры T_{kp}) [5]

$$H \sim \frac{b}{\varepsilon_{kp} - e} \sim b(T - T_{kp})^{-1}$$

(энергетические величины выражены в единицах kT). Критические условия определяются как условия, при которых энтропийные потери цепи в поре точно компенсируются энергетическим выигрышем от адсорбции звеньев на стенах поры. Согласно теории [3] и экспериментальным данным [6], эти условия не зависят от ширины пор и длины цепей, если сорбционная активность поверхности пор разной ширины одинакова.

Вероятности пребывания макромолекул внутри пор адсорбента. Теория [3] позволяет рассчитать коэффициенты распределения K и, следовательно, вероятности $w = \frac{V_p K}{(V_0 + V_p K)}$ пребывания макромолекулы внутри пор в зависимости от параметра адсорбционных взаимодействий $\lambda = -d/H$ при любых $g = R/d$ (V_p и V_0 – объемы пор и межчастичного «свободного» пространства). Для простоты будем в дальнейшем полагать $V_p/V_0 = 1$.

На рис. 1 представлены зависимости $w(\lambda)$ при нескольких значениях g для узкопористых адсорбентов с $g > 1$ (рис. 1, а) и для адсорбентов с широкими порами $g < 1$ (рис. 1, б). Как видно из рис. 1, а, в случае узких пор изменение $w(\lambda)$ происходит симметричным образом. По мере удлинения цепи переход приобретает вид ступенек. В критической точке при $\lambda_{kp} = 0$ $w_{kp} = 1/2$, а в ее окрестностях $w \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\lambda g^2}{2} \right)$.

Слева от области перехода

$$w \approx \exp \left[- \left(1 - \frac{2}{\lambda} \right) \left(\frac{\pi g}{2} \right)^2 \right] \sim \exp(-\alpha N) \quad (1)$$

Таким образом, для «длинных» макромолекул, отталкивающихся или слабо притягивающихся к стенкам пор, вероятность попадания внутрь узких пор адсорбента экспоненциально стремится к нулю по мере увеличения ММ цепи. Соответственно в этой докритической области равновесным является состояние макромолекулы в свободном объеме.

Справа от перехода, в области сил притяжения, больших критического уровня

$$w \approx 1 - \frac{\lambda}{2} \exp(-g^2 \lambda^2), \quad (2)$$

и равновесным состоянием цепи является состояние внутри поры.

Определим ширину перехода $\Delta\lambda$ из условия

$$\Delta\lambda = \left(\frac{\partial w}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=\lambda_{kp}}^{-1} \quad (3)$$

Тогда имеем $\Delta\lambda = 4/g^2$ или $\Delta\varepsilon \sim bd/R^2 \sim M^{-1}$.

Таким образом, существенные изменения вероятности пребывания макромолекул в узких порах происходят в интервале изменения энергий взаимодействия (в интервале температур), ширина которого обратно пропорциональна ММ полимера.

Для широкопористых адсорбентов наблюдается иная зависимость $w(\lambda)$ (рис. 1, б). При $\lambda < \lambda_{kp}$ вероятность попадания «коротких» макромолекул в поры почти постоянна и описывается формулой

$$w \approx \frac{1}{2} [1 - \pi^{1/2} g + (2\lambda)^{-1}] \quad (4)$$

Существенные изменения w происходят в правой части графика при $-\lambda g > 1$, где выполняется формула (2).

Характер фазового перехода макромолекулы из свободного объема внутрь пор. При проникновении макромолекулы из свободного объема внутрь пор ее энергия меняется на величину $E_{ad} = N\theta(-\varepsilon)$, где $N\theta$ – число

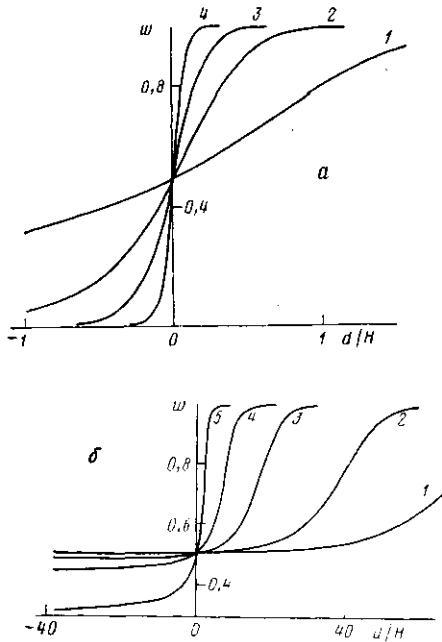


Рис. 1

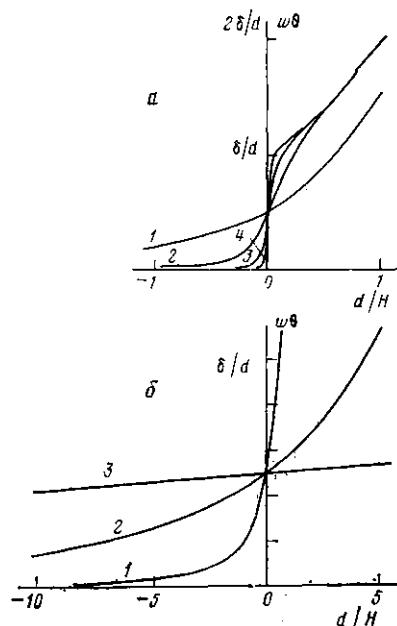


Рис. 2

Рис. 1. Вероятность w пребывания гибкой гауссовой цепи внутри щелевидной поры в зависимости от параметра адсорбционных взаимодействий d/H для узкопористых (а) и широкопористых адсорбентов (б) ($V_p/V_0=1$). а: $R/d=1$ (1), 2 (2), 3 (3) и 5 (4); б: $R/d=0,05$ (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,5 (4) и 1 (5)

Рис. 2. Зависимость средней доли адсорбировавшихся звеньев $w\theta$ от параметра адсорбционных взаимодействий d/H для гибкой гауссовой цепи, способной переходить из свободного объема в узкие (а) и широкие поры (б) ($V_p/V_0=1$). а: $R/d=1$ (1), 3 (2), 5 (3) и 10 (4); б: $R/d=1$ (1), 0,1 (2) и 0,01 (3)

звеньев, вступивших в адсорбционный контакт с поверхностью поры. Если $w=w(g, \lambda)$ — вероятность проникновения цепи внутрь поры, то средняя энергия молекулы в хроматографической колонке равна

$$\bar{E}=wE_{\text{адс}}=N\theta(-e)w \quad (5)$$

Рассмотрим, как меняется средняя энергия макромолекулы по мере увеличения сил адсорбции. Предполагается, что адсорбционные взаимодействия звеньев с поверхностью пористого адсорбента носят короткодействующий характер и осуществляются при попадании звеньев внутрь слоя δ вблизи каждой из стенок поры [3].

Рассмотрим сначала случай узких пор. Как известно [2, 3] если цепь «заперта» внутри поры и не может переходить в свободный объем, то при изменении адсорбционных взаимодействий все равновесные характеристики такой цепи меняются плавно. В окрестности критической точки для адсорбированных звеньев θ не имеет никаких особенностей и равна [3]

$$\theta_{\text{кр}} \approx \frac{\delta}{d} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{d}{H} \right) \quad (6)$$

Поэтому для цепей, способных переходить в свободный объем и обратно, изменение средней энергии \bar{E} при вариации адсорбционных взаимодействий будет определяться в первую очередь изменением вероятности w . Вследствие этого при $g \gg 1$ плавная смена элюента или медленное изменение температуры приведут в окрестностях критической точки к резкому, скачкообразному изменению средней энергии системы, аналогично рис. 1, а, и ширина перехода будет порядка M^{-1} .

На рис. 2 приведена зависимость средней доли звеньев $w\theta=\bar{E}/N(-e)$, адсорбировавшихся на стенах пор, от параметра адсорбционных взаимодействий $-\lambda=d/H$, рассчитанная по теории [3] для гибких гауссовых це-

ней при нескольких значениях $g=R/d$. Как видно из рис. 2 а, для узкопористых адсорбентов по мере удлинения цепи (при увеличении g) переход обостряется, и для предельно длинных макромолекул (при $g \gg 1$) имеется скачок $w\theta$ от нуля до величины $\frac{E}{N(-\varepsilon_{kp})} = \delta/d$. Наличие в критической точке такого скачка, а соответственно и скачка в энергии системы, свидетельствует о выделении скрытой теплоты адсорбции и означает наличие фазового перехода первого рода.

В отличие от этого, для широкопористых адсорбентов (при $g < 1$) вероятность w проникновения в поры в окрестностях критической точки меняется слабо (рис. 1, б). Поскольку для макромолекул, «запертых» внутри поры, доля звеньев, адсорбированных на стенках широкой поры, по-прежнему меняется плавно и вблизи критической точки не имеет особенностей [3]

$$\theta_{kp} \approx \frac{\delta}{d} \left(1 + \frac{R^2}{dH} \right)^{-1} \left(1 + \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \frac{R}{H} \right),$$

зависимость $w\theta$ от λ в этом случае оказывается плавной и не содержит особенностей в критической точке (рис. 2, б).

Сопоставление с экспериментом. Как уже указывалось, для определения характера фазового перехода в жидкостной хроматографии полимеров надо установить зависимость средней энергии макромолекулы от внешних условий — температуры или состава элюента. Согласно формулам (5) и (6), для узкопористых адсорбентов эта зависимость определяется характером поведения вероятности $w(\lambda)$. Экспериментальные зависимости коэффициентов распределения ПС различной ММ от температуры в смешанном элюенте четыреххлористый углерод : хлороформ = 55 : 45 на макропористых стеклах с диаметром пор $2d = 12$ нм [6] позволяют построить зависимость вероятности попадания молекул ПС внутрь пор от температуры (рис. 3).

Хотя имеющихся экспериментальных данных недостаточно для детального сопоставления с теоретическими предсказаниями, общий характер рис. 1 и 3 весьма схож. Для молекул ПС с небольшой ММ адсорбент можно считать широкопористым, и в этом случае зависимость $w(T)$ остается почти постоянной при $T < T_{kp}$ (рис. 1, б). Для больших ММ, когда размеры макромолекул становятся сопоставимы с диаметром пор (средний радиус инерции макромолекулы ПС можно оценить по формуле $R \approx 0,03 M^{1/2}$ нм), зависимость $w(T)$ становится скачкообразной (рис. 1, а).

На рис. 4 показана зависимость ширины перехода $\Delta T = (dw/dT)^{-1}$ от обратной ММ образцов ПС, определенная в окрестности перехода $T_{kp} \approx 30^\circ$. Видно, что ширина перехода стремится к нулю по мере увеличения ММ полистирола в согласии с теорией. Это дает основание считать, что критические условия ($T_{kp} \approx 30^\circ$) являются точкой (серединой) фазового перехода первого рода при хроматографировании длинных макромолекул ПС на макропористых стеклах.

К настоящему времени теоретически [3] и экспериментально [6–8] установлено, что при изменении состава смешанного элюента, варьировании температуры, pH раствора и т. п. до определенного «критического» уровня порядок выхода полимер-гомологов сохраняется, как в условиях ГПХ, а выше критического уровня меняется на противоположный и становится таким, как в адсорбционной хроматографии. Критические условия определяются системой полимер — адсорбент — элюент и не зависят ни от ММ полимера, ни от ширины пор.

Проведенный выше анализ показал, что в случае узкопористых адсорбентов с $d < R$ критические условия являются точкой фазового перехода первого рода.

Как известно, жидкостная хроматография имеет дело с чрезвычайно разбавленными растворами, поэтому такой фазовый переход можно рассматривать как переход, происходящий с одной макромолекулой, и применять понятие «фаза» в докритической области к макромолекуле, «пывающей» вместе с элюентом, а в послекритической области — к макромолекуле, находящейся в узких порах адсорбента. В самой точке фазового пе-

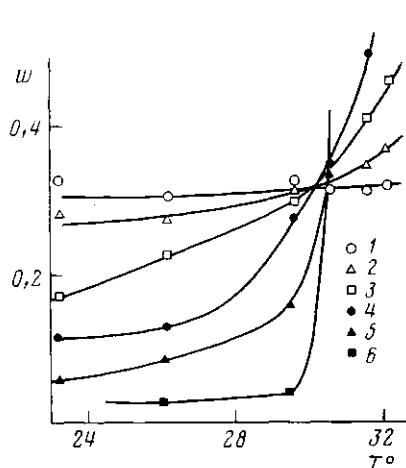


Рис. 3

Рис. 3. Вероятность пребывания внутри пор макромолекул ПС в зависимости от температуры по данным [6]. Элюент – четыреххлористый углерод : хлороформ = 55 : 45. Адсорбент – макропористые стекла с диаметром пор $2d = 12$ нм; $V_0/V_p = -0,3$; $M \cdot 10^3 = 10$ (1), 20 (2), 50 (3), 94,8 (4), 164 (5) и 414 (6)

Рис. 4. Зависимость ширины перехода от обратной молекулярной массы ПС в смешанном элюенте четыреххлористый углерод : хлороформ = 55 : 45 при $T_{kp} \approx 30^\circ$ на макропористых стеклах

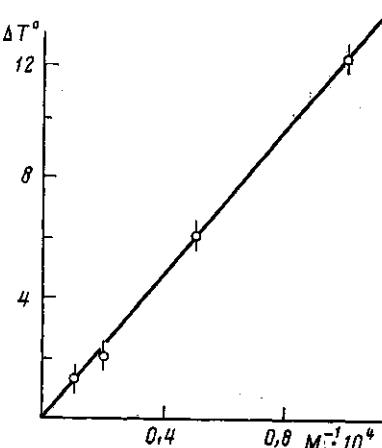


Рис. 4

рехода оба состояния макромолекулы внутри поры и в растворе элюента сосуществуют с примерно равной вероятностью, причем по мере роста ММ полимерной цепи ни одно из этих состояний не исчезает.

В последние годы в физике полимеров понятия «фаза» и «фазовый переход» широко используют для описания внутримолекулярных превращений, претерпеваемых изолированной макромолекулой. В качестве примера сошлемся на переход клубок – глобула [9], где понятие «глобулярная фаза» прилагается к определенному состоянию изолированной цепи, а коллапс макромолекулы трактуется как фазовый переход. Условием употребления этих терминов является требование достаточно большой ММ полимерной цепи (строго говоря, бесконечной).

Резкость фазовых переходов в жидкостной хроматографии полимеров определяется не длиной макромолекулы, а соотношением между размерами цепи и поры, т. е. величиной $g = R/d$. При $g \gg 1$ характерные особенности фазового перехода первого рода в критической точке отчетливо проявляются и для сравнительно небольших ММ [2]. В отличие от этого, при $g \ll \ll 1$ особенности в критической точке отсутствуют даже для очень длинных макромолекул, так что адсорбция гауссовых цепей, «плавающих» над плоской поверхностью, осуществляется нефазовым образом. В то же время адсорбция гауссовой цепи, пришитой к плоскости своим одним звеном, происходит путем фазового перехода второго рода [10].

Хотя выше мы ограничились рассмотрением модели гибкой гауссовой цепи в щелевидных порах, для жидкостной хроматографии полимеров при $g \gg 1$ характер фазового перехода сохранится для макромолекул с объемными эффектами (в хорошем растворителе) и для пор произвольной формы [11].

Как известно, в случае фазовых переходов первого рода возможно существование метастабильных «перегретых» и «переохлажденных» состояний. Это может проявиться в жидкостной хроматографии полимеров в виде петель на зависимостях коэффициентов распределения от внешних условий (температуры, pH, состава элюента и т. д.). Наличие таких петель обычно связано с появлением зародышей новой фазы. Подробное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящей статьи, однако интересно было бы попытаться экспериментально наблюдать такие состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ландау Л. Д., Либшиц Е. М.* Статистическая физика. М., 1964.
2. *Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 816.
3. *Горбунов А. А., Скворцов А. М.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2170.
4. *Горбунов А. А., Скворцов А. М.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2453.
5. *De Gennes P. G.* // Rept. Progr. Phys. 1969. V. 32. № 1. Р. 187.
6. *Жмакина Т.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1983.
7. *Горбунов А. А., Соловьева Л. Я., Пасечник В. А., Лукьянов А. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1859.
8. *Энгелес С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. В.* Реакционноспособные олигомеры. М., 1983.
9. *Либшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
10. *Eisenriegler E., Kremer K., Binder K.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. Р. 6296.
11. *Бирштейн Т. М.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1828.

Ленинградский химико-фармацевтический
институт

Поступила в редакцию
14.XII.1987

PHASE TRANSITIONS IN LIQUID CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS

Skvortsov A. M., Gorbunov A. A.

Summary

For certain «critical» conditions created in a chromatographic column the first-kind phase transition of flexible polymer chains is shown to proceed with jump-like permeation of polymer chains from the free volume of the mobile eluent into the narrow pores of an adsorbent. Experimental data on chromatography of PS samples in the mixed eluent at various temperatures are described. The transition width is shown to trend to zero with increase of MM of PS. The validity of the usage in chromatography of «mobile and immobile phases» concepts is discussed from the viewpoint of the theory of phase transitions.