

УДК 541.64:543.544:532.73

ВЗАИМОСВЯЗЬ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ И ДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИСТИРОЛА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ХРОМАТОГРАФИИ НА ПОРИСТОМ И НЕПОРИСТОМ СИЛИКАТНЫХ СОРБЕНТАХ

© 1994 г. Е. В. Чубарова, В. В. Нестеров

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 26.08.92 г.

Проведено изучение влияния термодинамического качества растворителя (элюента) на характеристики удерживания и степень деструкции высокомолекулярного ПС в процессе эксклюзионной жидкостной хроматографии на макропористых стеклах и непористых стеклянных шариках при изменении скорости потока. Обнаруженные изменения объемов удерживания и степени деструкции макромолекул ПС при варьировании параметров эксперимента объясняны в рамках новой концепции. Согласно этой концепции, основными факторами, определяющими степень деструкции ПС в процессе эксклюзионной жидкостной хроматографии являются образование слоя повышенной концентрации (в пределе – квазигель) вблизи поверхности частиц сорбента и протекаемость пор сорбента. С позиций этой концепции объясняны и ранее опубликованные результаты по деструкции высокомолекулярного ПС в процессе эксклюзионной жидкостной хроматографии.

При переработке и эксплуатации полимеров чрезвычайно важна их механическая стабильность, поэтому способность полимеров к деструкции – предмет интенсивных исследований. Значительная часть таких исследований посвящена изучению деструкции полимеров в растворах в сдвиговых гидродинамических полях.

В потоке в разбавленном растворе, как показал Френкель [1], за счет действия гидродинамических сил происходит вращение и растяжение макромолекулярной цепи, причем максимум растягивающих сил приходится на центр цепи, и цепь разрушается в центре. В конденсированном состоянии (расплаве) макромолекулы образуют квазисетчатую структуру. Гидродинамические напряжения деформируют сетку, и, согласно Бюхе [2], разрыв макромолекул наиболее вероятен в середине участка между двумя соседними узлами (переплетениями) и случаен по длине цепи. Экспериментальные работы [3] подтверждают обе концепции. Однако было показано [4 - 6], что усложнение конфигурации гидродинамических полей может приводить к множественным разрывам отдельных макромолекул.

Степень разрушения макромолекул принято определять индексом деструкции $I = \bar{M}_{n0}/\bar{M}_n - 1$, где \bar{M}_{n0} и \bar{M}_n – среднечисленные молекулярные массы исходного и подвергшегося деструкции полимера.

Обычно считают [3, 7], что с увеличением скорости потока (и, следовательно, скорости сдвига) степень деструкции монотонно возрастает.

В работах [5, 6] были обнаружены отклонения от монотонности в скоростных зависимостях. Результаты большинства экспериментальных работ, обсуждаемых в работе [3], показывают, что степень деструкции полимеров выше в растворителях плохого для них термодинамического качества по сравнению с хорошими растворителями. Это является неожиданным, поскольку в плохих растворителях конформация макромолекул стремится к компактному непротекаемому клубку [8], и для разрушения цепи, казалось бы, необходимы дополнительные усилия для перевода макромолекул в транс-конформацию [9]. Однако в других работах [10 - 12] было показано, что с ухудшением качества растворителя деструкция может уменьшаться. При этом до сих пор нет единообразного объяснения всей совокупности экспериментальных данных.

Цель настоящей работы – исследование степени деструкции высокомолекулярного ПС в процессе эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) в плохом и хорошем растворителях на пористом и непористом силикатных сорбентах, а также установление возможного механизма деструкции.

Исследуемый образец ПС имел следующие молекулярные характеристики [5]: $\bar{M}_w = 1.12 \times 10^7$, $\bar{M}_n = 7.64 \times 10^6$. В качестве калибровочных стандартов использовали узкодисперсные ПС фирмы "Полимер лабораторис" (США) в диапазоне ММ от 8.3×10^5 до 12.25×10^6 . Сорбентами служили макропористые стеклянные частицы (МПС) со

средним диаметром пор 400 нм и средним диаметром частиц 15 мкм, а также непористые стеклянные шарики со средним диаметром 7.3 мкм.

В качестве элюентов использовали ТГФ или смеси МЭК с метанолом (МеОН). Использовали спектрофотометрический детектор с длиной волны 210 нм (для элюентов МЭК : МеОН) и дифференциальный рефрактометр при ЭЖХ в ТГФ. Концентрация ПС в пробе во всех экспериментах не превышала 0.03% (г/дл).

Эксперименты по деструкции включали 25-кратное хроматографирование исходной пробы ПС в колонках с тем или иным сорбентом, сбор элюатов на выходе из колонок, концентрирование элюатов и повторный анализ их с помощью ЭЖХ в бездеструкционных условиях [5]. Молекулярные характеристики (и степень деструкции) рассчитывали из данных ЭЖХ с использованием калибровки, представленной на рис. 1 (кривая 1).

Полученная в ТГФ (хороший растворитель) с помощью узкодисперсных ПС-стандартов калибровка на рис. 1 (кривая 1) имеет линейный участок в области молекулярных масс $(2.0 - 12.0) \times 10^6$. Аналогичная калибровка в элюенте плохого термодинамического качества (смеси МЭК : МеОН = 89.0 : 11.0) представлена на этом же рисунке кривой 2. Для данного элюента [11] известны константы уравнения Марка–Хаувинка ($a = 0.5$, $k = 7.3 \times 10^{-2}$ дл/г), по которым можно рассчитать гипотетическую калибровочную кривую (кривая 3). На рис. 1 видно, что, начиная с $M = 4.0 \times 10^6$ и ниже, участок экспериментальной кривой 2 представляет параллельно смещенный в сторону больших объемов удерживания участок кривой 1, что вполне объясняется уменьшением гидродинамических размеров макромолекул с ухудшением качества растворителя. Несоответствие в области $M < 4.0 \times 10^6$ теоретической кривой 3 и экспериментальной кривой 2, когда реальное уменьшение размеров при ухудшении качества растворителя происходит в ~2 раза (а не в 4, как ожидалось [11]), можно было бы объяснить ошибкой в определении констант Марка–Хаувинка. Однако в области $M > 4.0 \times 10^6$ зависимость 3 принципиально не имеет места.

Для прояснения ситуации мы исследовали влияние ухудшения качества элюента при добавлении МеОН в смеси МЭК : МеОН на разделение ПС и низкомолекулярного репера (ТГФ). На рис. 2 представлены совмещенные хроматограммы образца ПС в ТГФ при последовательном ухудшении качества элюента. Видно, что с ухудшением качества элюента ухудшается разрешение, а в непосредственной близости к θ -условиям (θ -растворителем является смесь МЭК : МеОН в соотношении 88.7 : 11.3) пики ПС и ТГФ практически не разделяются. Ясно, что дело не в уменьшении гидродинамических размеров ПС, так как даже в θ -условиях размеры молекул ТГФ и ПС с

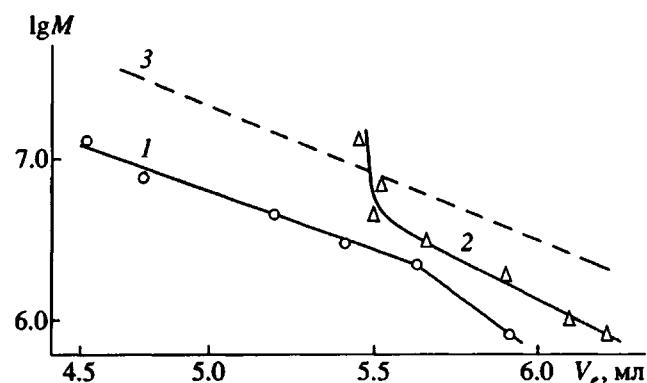


Рис. 1. Калибровочные зависимости для системы из двух колонок, упакованных МПС с диаметром пор 400 нм. 1 – элюент ТГФ; 2 – элюент – смесь МЭК : МеОН = 89.3 : 10.7; 3 – рассчитанная калибровочная зависимость для ПС в элюенте 2. Использовали следующие значения констант в уравнении Марка–Хаувинка: для ПС в элюенте 2: $a = 0.5$, $k = 7.3 \times 10^{-2}$ дл/г; для ПС в ТГФ: $a = 0.713$, $k = 1.25 \times 10^{-4}$ дл/г. Скорость потока 6.0 мл/ч.

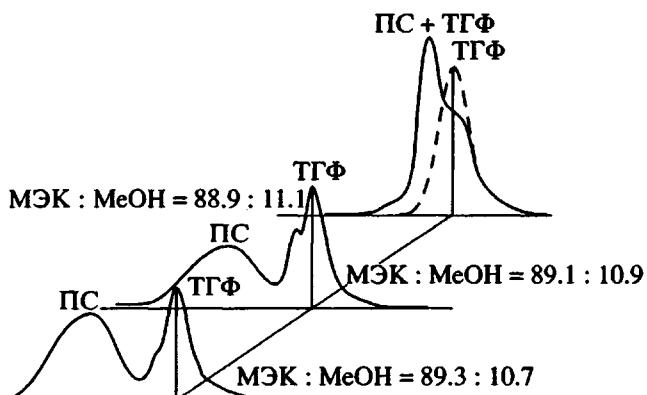


Рис. 2. Влияние термодинамического качества элюента на объемы удерживания ПС и низкомолекулярного репера (ТГФ). Колонки с МПС (400 нм), скорость потока 6.0 мл/ч.

$M = 10^7$ существенно различаются. Обнаруженное смещение пика ПС нельзя объяснить и чисто адсорбционным взаимодействием, поскольку при адсорбционной хроматографии полимеры всегда элюируются с объемами удерживания, большими объема удерживания низкомолекулярного неадсорбирующегося репера (ТГФ). Как будет показано, это смещение связано как с деструкцией макромолекул ПС, так и их специфическим "торможением" вблизи поверхности сорбента.

На рис. 3 представлены совмещенные хроматограммы смеси ПС и ТГФ и индивидуального пика ТГФ (штриховые кривые) в наихудшем по термодинамическому качеству элюенте при разных скоростях элюирования. С увеличением скорости

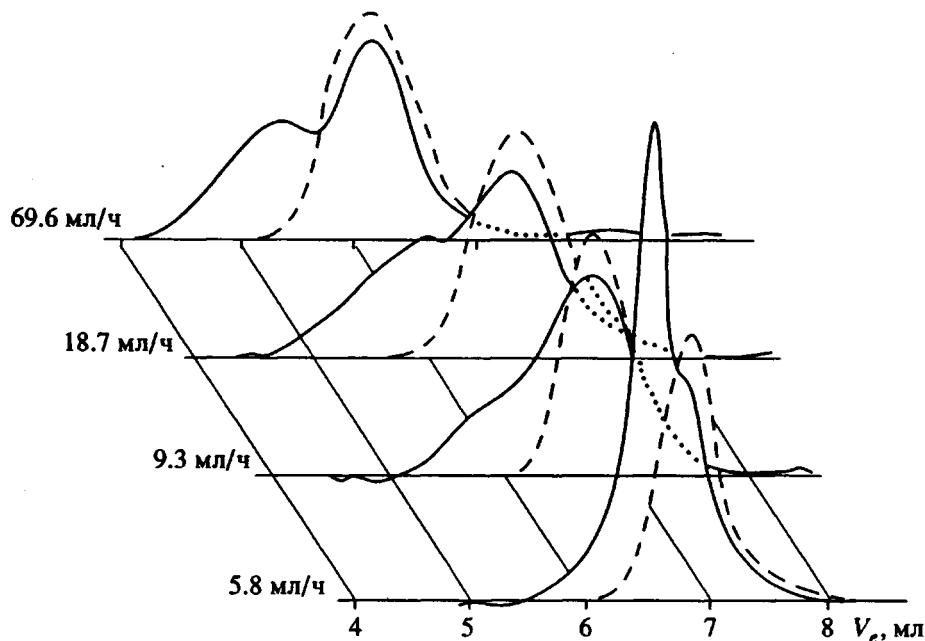


Рис. 3. Зависимость формы хроматограмм смеси ПС с низкомолекулярным репером (ТГФ) от скорости потока в наихудшем по качеству элюенте МЭК : MeOH = 88.9 : 11.1. Колонки с МПС 400 нм, концентрация ПС в пробе 0.03 г/дл. Штриховыми линиями нанесены индивидуальные хроматограммы ТГФ, полученные в тех же условиях.

элюирования как бы улучшается разделение ТГФ и ПС, при этом часть полимера остается в колонке, что хорошо видно по уменьшению вклада полимерного пика в общую (с ТГФ) хромато-

Таблица 1. Зависимость от скорости элюирования объемов удерживания ПС и репера (ТГФ) в МЭК : MeOH (88.9 : 11.1) на колонках с МПС и шариками*

u , мл/ч	V_u^{TGF} , мл	V_u^{PS} , мл
МПС 400 нм		
5.8	6.17	5.27
9.3	5.93	4.88
18.7	5.80	4.52
37.1	5.59	4.38
69.6	5.27	4.35
Стеклянные шарики		
3.8	1.45	1.34
5.6	1.36	1.23
9.2	1.35	1.20
14.0	1.32	1.20
18.5	1.29	1.18
27.8	1.28	1.18
36.8	1.25	1.18
46.5	1.26	1.20

* Измерение объемов удерживания проводили по началу соответствующего пика.

грамму. Если считать, что при скорости потока $u = 5.8$ мл/ч площадь под хроматограммой ПС + ТГФ соответствует 100%-ному выходу, то при $u = 9.3$ мл/ч выход составляет 83%, при $u = 18.7$ мл/ч – 98% и при $u = 69.6$ мл/ч – 91%, т.е. выход полимера немонотонно зависит от скорости потока. Во время эксперимента проводилось прямое измерение объемных скоростей элюирования, что позволило рассчитать точные объемы удерживания ПС и ТГФ (табл. 1). Для удобства объемы удерживания рассчитывали и сравнивали по началу выхода полимерного пика V_u^{PS} и пика ТГФ (V_u^{TGF}). Из табл. 1 видно, что с увеличением скорости объемы удерживания уменьшаются как для ПС, так и для ТГФ приблизительно одинаково. Конечно, трансформирование полимерного пика может быть связано с дополнительной деструкцией макромолекул в плохом растворителе при увеличении скорости потока (табл. 2). Однако уменьшение объемов удерживания ТГФ указывает на блокирование части доступного объема пор иммобилизованными макромолекулами ПС. Причем это блокирование оказалось необратимым, так как полимер не удалось впоследствии вымыть из колонок даже при длительном прокачивании их хорошим растворителем (ТГФ).

На рис. 4 представлены совмещенные хроматограммы ПС при разных скоростях элюирования в бинарном элюенте лучшего (по сравнению с рис. 3) термодинамического качества. Именно в этом элюенте была получена калибровочная

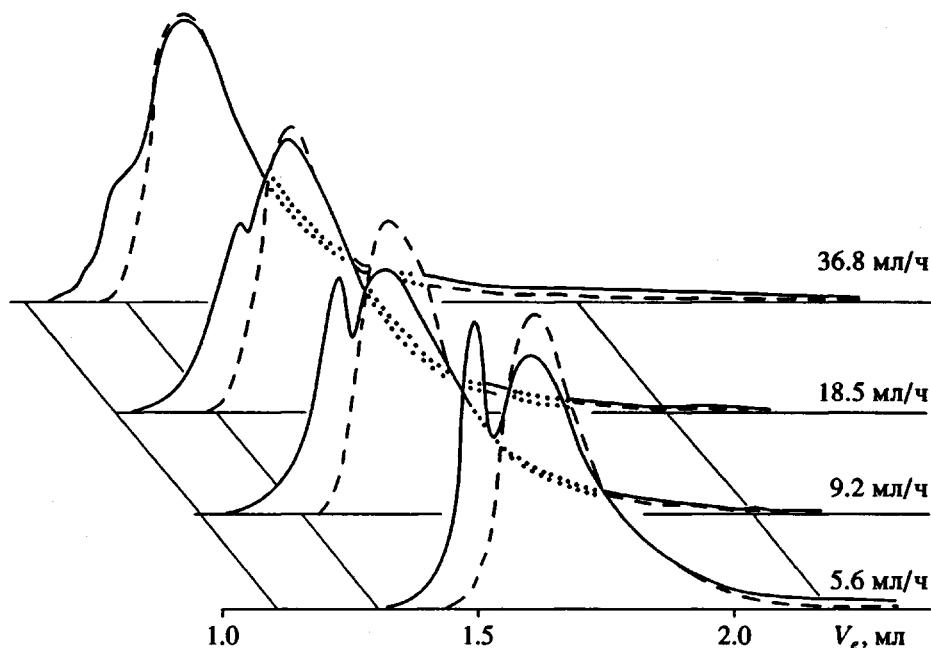


Рис. 4. Зависимость формы хроматограмм смеси ПС с низкомолекулярным репером (ТГФ) в элюенте МЭК : MeOH = 89.3 : 10.7 от скорости потока. Остальные условия те же, что и на рис. 3.

зависимость 2 на рис. 1. Расчеты, проведенные по аналогии с рис. 3, дают выход полимера $\approx 100\%$ при всех скоростях элюирования. С увеличением скорости потока трансформирование полимерной части хроматограмм связано главным образом со смещением соответствующего пика в сторону больших объемов удерживания. Полученные результаты хорошо коррелируют с экспериментальными данными работы [13].

На рис. 5 представлены совмещенные хроматограммы ПС на колонке, упакованной шариками, в элюенте, наиболее близком по качеству к θ -растворителю. С увеличением скорости наблюдается ухудшение разделения пиков ТГФ и ПС. Уменьшение высоты пика ПС со скоростью следует связать с задержкой в колонке части полимера, а также с деструкцией, так как высота пика, соответствующего положению низкомолекулярного компонента, несколько увеличивается. Расчетные (по аналогии с ранее описанной процедурой для колонок с МПС) значения объемов удерживания ПС и ТГФ приведены в табл. 1. Видно, что с увеличением скорости, как и в случае пористого сорбента, объемы элюирования уменьшаются, причем почти одинаково для ПС и ТГФ. Вновь, как и для рис. 4, рассчитанные из соотношения площадей под хроматограммами выходы полимера при разных скоростях составляли $\sim 100\%$.

На рис. 6 приведены совмещенные хроматограммы смеси ПС- α -дихлорбензол на той же колонке, упакованной непористыми стеклянными

шариками в хорошем растворителе (ТГФ). Хотя с ростом скорости разделение полимерного и низкомолекулярного пиков улучшается, полимер при этом элюируется с объемами удерживания, превышающими таковые для α -дихлорбензола. Так как элюент – ТГФ, то адсорбция ПС не может иметь места, а налицо специфическое торможение (удерживание) полимера на поверхности сорбента. Последний эффект существенно возрастает с повышением скорости потока. Аналогичная картина наблюдалась нами при хроматографии на пористых сорбентах, но только в тех случаях, когда размер пор сорбента был меньше размера макромолекул ПС [5].

Таблица 2. Индексы деструкции ПС, полученные при хроматографии на колонках с разными сорбентами в разных элюентах при разных скоростях элюирования

Сорбент	<i>i</i> , мл/ч	Элюент*	<i>I</i>
МПС (400 нм)	5.9	ТГФ	0
	19.4	ТГФ	1.30
	5.8	МЭК : MeOH	1.90
	18.7	МЭК : MeOH	3.26
Стеклянные шарики	5.7	ТГФ	0.32
	19.2	ТГФ	1.47
	5.6	МЭК : MeOH	0.24
	18.5	МЭК : MeOH	0.66

* Состав МЭК : MeOH = 88.9 : 11.1.

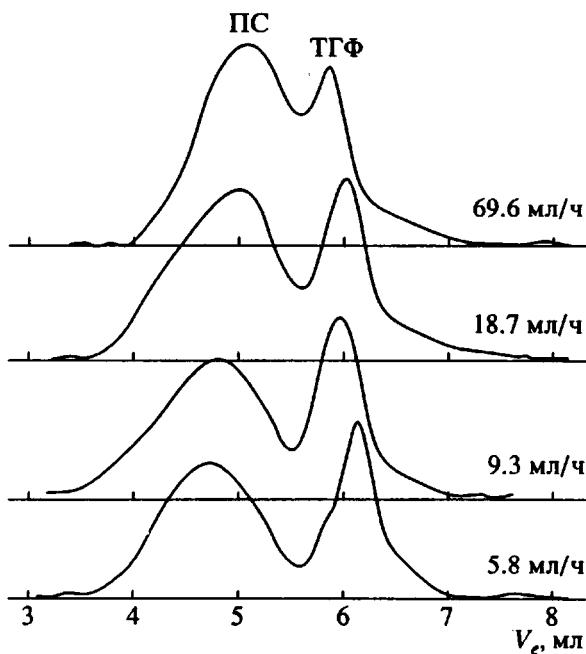


Рис. 5. Зависимость формы хроматограмм смеси ПС с низкомолекулярным реагентом (ТГФ) в элюенте МЭК : MeOH = 88.9 : 11.1 на колонке со стеклянными шариками от скорости потока. Остальные условия те же, что и на рис. 3.

В табл. 2 представлены рассчитанные из хроматограмм некоторых элюатов соответствующие индексы деструкции. Здесь же для сравнения приведены полученные ранее [5] величины индексов деструкции при использовании в качестве элюента ТГФ. Из данных табл. 2 видно, что при хроматографии на пористом сорбенте в θ -элюенте степень деструкции ПС гораздо выше, чем при хроматографии на непористых шариках. В ТГФ соответствующие степени деструкции сравнимы по величине. Далее, при хроматографии на пористом сорбенте деструкции выше в θ -элюенте, чем в ТГФ, а при хроматографии на непористых шариках – наоборот.

Все эти сложные и на первый взгляд противоречивые экспериментальные результаты можно попытаться объяснить с точки зрения уже предложенного нами ранее механизма деструкции полимерных цепей в процессе ЭЖХ [6]. Согласно такому механизму, при наличии в хроматографической колонке потока, несущего дозу растворенного полимера, на поверхности частиц сорбента образуется слой макромолекул, концентрация в котором значительно превосходит концентрацию полимера в исходной, введенной в колонку зоне. В определенных условиях это приводит к перепутыванию макромолекулярных цепей, так что приповерхностный слой может представлять собой квазигель (без химических межцепных сшивок). Далее механизм предполагает обязательное наличие протекаемости пор (по

крайней мере части из них) в процессе ЭЖХ, что до сих пор является дискуссионной проблемой. Новое в нашем подходе заключается в том, что мы используем совокупность этих двух феноменов для объяснения механизма деструкции высокополимеров в процессе ЭЖХ.

Явление неоднородного пространственного распределения концентраций макромолекул (или мицелл) в неоднородных гидродинамических полях связано с изменением их конформаций под воздействием деформирующего скоростного поля. Было показано, что результирующее изменение энтропии (за счет сдвиговой деформации макромолекул) должно приводить к диффузии макромолекул в области с минимальным уровнем напряжения. В частности, в ЭЖХ макромолекулы концентрируются вблизи поверхности частиц сорбента [14 - 16], а при течении полимерных растворов в длинных и узких капиллярах макромолекулы вытесняются в центр капилляра [17 - 20].

Если концентрирование макромолекул вблизи поверхности имеет место, то концентрационный слой будет находиться под воздействием огибающего частицу сорбента потока элюента, стремящегося оторвать слой от поверхности частицы, и порового потока, стремящегося втянуть его в поры. Тормозящая поверхность частиц сорбента препятствует свободному распутыванию цепей [21], т.е. разрушение цепей происходит за счет отрыва увлекаемых потоком свободных концов макромолекул в граничащих с потоком областях концентрационного слоя (в межчастичном пространстве за счет огибающего частицы сорбента потока и на входе в пору за счет порового потока). Можно ожидать, что деструктирующее действие поверхности будет наибольшим, когда размеры макромолекул будут сравнимы или меньше размеров пор.

Рассмотрим кратко с точки зрения новой концепции экспериментальные данные по деструкции высокополимеров в процессе ЭЖХ, полученные нами ранее [5, 6] и в настоящей работе.

В элюенте хорошего термодинамического качества образовавшийся слой является протекаемым для растворителя, что способствует полному вымыванию полимера из колонок. Наличие очень больших пор уменьшает возможность образования слоя, поэтому на таких порах деструкция минимальна. Наличие пор, сравнимых по размеру с макромолекулами, и, особенно, меньших размеров, – усугубляет процесс деструкции [5, 6]. На непористом сорбенте образование концентрационного слоя приводит к наблюдаемому сильнейшему эффекту торможения (рис. 6). Однако деструкционное действие тормозящей непористой поверхности при сравнимых объемных скоростях элюирования всегда ниже, чем пористой поверхности, поэтому степень деструкции на непористых сорбентах ниже, чем на пористых с размерами пор, сравнимыми (или меньшими) по

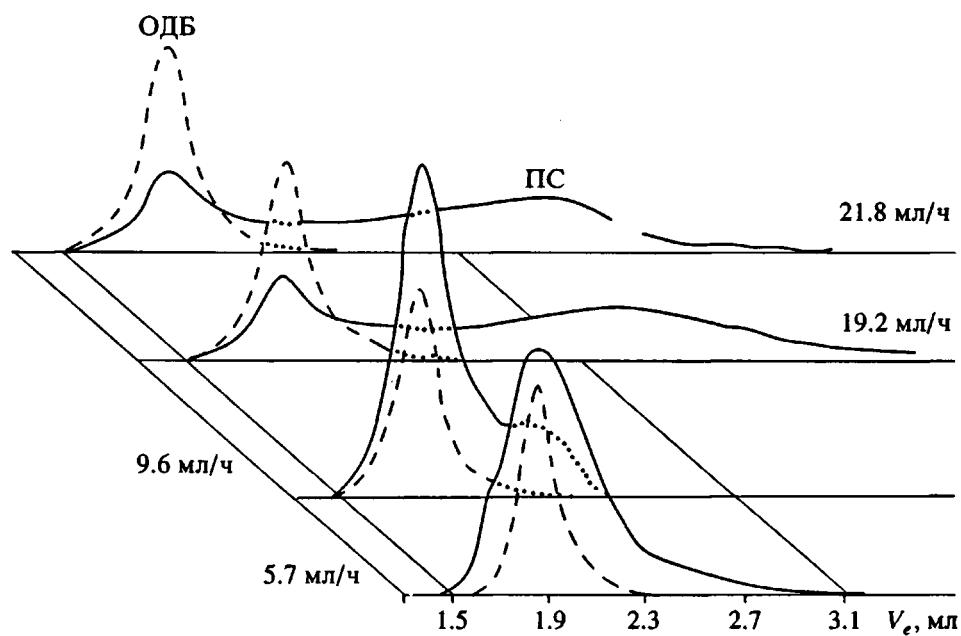


Рис. 6. Зависимость формы хроматограмм смеси ПС с низкомолекулярным репером (*o*-дихлорбензол) в ТГФ на колонке со стеклянными шариками от скорости потока. Штриховыми линиями нанесены индивидуальные хроматограммы *o*-дихлорбензола, полученные в тех же условиях. Остальные условия те же, что и на рис. 3.

размерам с макромолекулами, и близка к таковой на сорбенте с размерами пор, превышающими размеры макромолекул [5].

С ухудшением качества растворителя макромолекулы приобретают форму плотного клубка, теряют способность менять конформацию и склонны к образованию ассоциатов [8]. В этом случае на поверхности частиц сорбента легко образуется концентрационный слой, который, как и в случае хорошего растворителя, находясь под воздействием потока, огибающего частицы сорбента, и порового потока, частично разрушается. Отличительной особенностью является то, что вследствие заторможенности конформаций макромолекул в плохом растворителе оторванная часть слоя не распутывается, а хроматографируется в виде ассоциатов, что и показывает калибровочная зависимость 2 на рис. 1.

При приближении к θ -условиям образующийся на поверхности частиц сорбента слой становится непротекаемым. Его разрушение приводит, в частности, к фактическому закупориванию части пор фрагментами этого слоя (рис. 3). В пользу такого объяснения свидетельствует приблизительно одинаковая потеря доступного объема как для ПС, так и для низкомолекулярного компонента (табл. 1). Фрагменты слоя, движущиеся с поровым потоком, имеют размеры, соизмеримые с размерами пор. Именно поэтому деструкция на пористом сорбенте в плохом растворителе выше, чем на шариках, и выше, чем в хорошем растворителе на том же пористом сорбенте (табл. 2).

Более низкие индексы деструкции на шариках в плохом растворителе, чем в хорошем, объясняются большей плотностью слоя в плохом растворителе.

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что на степень деструкции высокомолекулярного ПС в процессе ЭЖХ влияние качества растворителя не является однозначным, а связано с наличием пор в сорбенте. Предложенный нами механизм деструкции позволяет единообразно объяснить экспериментальные факты данного исследования и полученные нами ранее [5, 6], а также литературные данные [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frenkel J. // Acta Physicochimica. U.R.S.S. 1944. V. 19. P. 51.
2. Bueche F. // J. Appl. Polym. Sci. 1960. V. 4. P. 101.
3. Porter R.S., Casale A. // Polym. Eng. Sci. 1985. V. 25. P. 129.
4. Muller H.G., Klein J., Rottlof A. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. S. 529.
5. Chubarova E.V., Nesterov V.V. // J. Liq. Chromatogr. 1990. V. 13. P. 1825.
6. Чубарова Е.В., Сударева Н.Н., Клепарник К., Янча Й., Нестеров В.В. // Матер. межотраслевого семинара по теории и практике жидкостной хроматографии. Уфа, 1990. С. 30.
7. Giddings J.C. // Advances in Chromatography. 1982. V. 20. P. 217.
8. Gaessley W.W. // Advances Polymer Sci. 1974. V. 16. P. 3.

9. He T. // Makromol. Chem. 1987. V. 188. S. 2489.
10. Harrington R.E., Zimm B.H. // J. Phys. Chemistry. 1965. V. 69. P. 161.
11. Soltes L., Berek D., Mikulášova D. // Colloid Polymer Sci. 1980. V. 258. P. 702.
12. Нестеров В.В., Чубарова Е.В., Беленъкий Б.Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 653.
13. Cheng W., Hollis D. // J. Chromatogr. 1987. V. 408. P. 9.
14. Aubert J.H., Tirrell M. // J. Liq. Chromatogr. 1983. V. 6 (S-2). P. 219.
15. Tejero R., Soria V., Campos A., Figueruelo J.E., Abad C. // J. Liq. Chromatogr. 1986. V. 9. P. 711.
16. Barboza M., Rangel C., Mena B. // J. Rheology. 1979. V. 23. P. 281.
17. Metzner A.B., Cohen Y., Rangel-Nafaile C. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1979. V. 5. P. 449.
18. Shafer R.H., Laiken N., Zimm B.H. // Biophys. Chem. 1974. V. 2. P. 180.
19. Kozicki W., Pasary S.N., Rao A.R.K., Tiw C. // Chem. Eng. Sci. 1970. V. 25. P. 41.
20. Aubert J.H., Tirrell M. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1980. V. 22. № 1. P. 82.
21. MacArthur A., Stephens H.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 1561.
22. McIntyre D., Shih A.L., Savora J., Seeger R., MacArthur A. // Size Exclusion Chromatogr. ACS Symposium Series. V. 245. P. 227. Am. Chem. Soc., Washington. D. C. 1984.

Degradation of High-Molecular-Mass Polystyrene during Chromatography on Porous and Nonporous Silicate Beads. Correlations with Solvent Quality

E. V. Chubarova and V. V. Nesterov

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – The effect of thermodynamic quality of the solvent (eluent) on retention and degradation of high-molecular-mass PS during size-exclusion liquid chromatography on macroporous and nonporous glass beads was studied at different flow rates. The variation of retention volume and degradation of the macromolecules of PS under different experimental conditions was interpreted within the framework of a new concept. According to this concept, the degradation of PS during size-exclusion chromatography is predominantly controlled by the formation of the layer with increased polymer concentration (quasigel, in the limit) at the surface of the particles and draining ability of the carrier. Previously reported data on the degradation of high-molecular-mass PS during size-exclusion liquid chromatography were interpreted in terms of this concept.