

УДК 541.64.539.199:543.544

О ВОЗМОЖНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ПО ДЛИНЕ ЛУЧЕЙ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ С КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ МЕТОДОМ КРИТИЧЕСКОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹

© 2006 г. А. В. Горшков, И. Г. Роздина, Н. Н. Филатова, В. В. Евреинов

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 19.05.2005 г.
Принята в печать 27.09.2005 г.

Рассмотрены возможности метода критической хроматографии макромолекул для определения распределения по длине лучей разветвленных звездообразных макромолекул. Показано, что в критическом режиме разделения объемы удерживания макромолекул с концевыми адсорбирующими группами отражают также распределение по длине лучей. На примере олигомеров окиси пропиленена с концевыми группами OH, полученных на основе глицерина, установлено соответствие модели разделения гауссовых звездообразных цепей по экспериментальным данным.

ВВЕДЕНИЕ

Разветвленные звездообразные простые полиэфиры (ППО, ПЭО и их сополимеры) играют важную роль в производстве ПУ. Обычно такие макромолекулы получают полимеризацией на многоосновных спиртах. Однако (в силу протекания побочных реакций) наряду с целевой функциональностью, определяемой функциональностью исходного спирта, образуются “дефектные” макромолекулы с функциональностью, меньше целевой [1]. Например, для полимеризации ППО на глицерине из-за присутствующей в реакционной смеси остаточной воды получаются также линейные бифункциональные макромолекулы, доля которых резко возрастает с увеличением ММ полимера и при $M_n > 4 \times 10^3$ достигает 15% от доли трифункциональных макромолекул. Это обстоятельство мешает воспроизведому синтезу полимеров с целевой функциональностью и приводит к ухудшению свойств конечного продукта, получаемого на их основе.

Для исследования распределения по типам функциональности и его контроля в процессе синтеза в настоящее время широко применяется метод критической хроматографии [2, 3]. Проводя разделение в условиях, близких к критической точке адсорбции соответствующего гомополимера, и используя в качестве адсорбента нормальный или модифицированный группами NH₂ силикагель, удается полностью разделять разветвленные звездообразные макромолекулы ППО по числу концевых групп OH в диапазоне 0–8 [4], что вполне достаточно для практических целей.

Вместе с тем возможности критической хроматографии шире, чем определение числа концевых групп: в силу связанности концевых групп цепью метод потенциально способен “увидеть” и их расположение (место) в цепи. Для звездообразных макромолекул, имеющих или одинаковую ММ или одинаковый размер, это, в частности, означает возможность их разделения по длине лучей. В критическом режиме в широких порах $R \ll D$ (R – размер клубка, D – размер пор адсорбента) взаимодействие макромолекулы с поверхностью зависит не только от общего числа адсорбирующихся концевых групп, но и от их корреляционной функции, характеризующей расстояние между концами лучей макромолекулы.

В настоящей работе исследуются закономерности разделения в критическом режиме разветв-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН в рамках программы “Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов” (регистрационный номер 10002-251/ОХНМ-02/129-121/010604-419).

E-mail: evreinov@polymer.chph.ras.ru (Евреинов Виктор Викторович).

ленных олигомеров ППО, полученных на основе глицерина. Моделирование процесса хроматографии гауссовой цепью, адсорбирующейся в щелеобразной поре, сравнивается с результатами эксперимента.

МОДЕЛЬ РАЗДЕЛЕНИЯ

К настоящему времени показано, что модель адсорбции гауссовой цепи (или цепи случайных блужданий) в щелеобразной поре, дополненная корреляционными соотношениями, позволяющими связать энергию адсорбции с химическим строением цепи и функциональной группы [3], достаточно хорошо соответствует большинству экспериментальных данных. В рамках такой одномерной модели коэффициент разделения K_d для разветвленной цепи с тремя лучами представляется в виде

$$\begin{aligned} K_d &= \frac{1}{D} \int_0^D Z_N(x_1, x_2, x_3, x_4) dx_i = \\ &= \frac{1}{D} \int_0^D Z_{L_1}(x_1, x) Z_{L_2}(x_2, x) Z_{L_3}(x_3, x) dx_i \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $Z_{L_i}(x_i, x)$ – статистическая сумма линейной цепи степени полимеризации (длиной) L_i с фиксированным положением концевой группы x_i и общего центра x – узла разветвления, в котором “сходятся” все три луча. В широких порах $R \ll D$ выражение (1) упрощается: достаточно лишь рассмотреть положение центра в половине пространства поры, а интегрирование по положениям концевых групп распространить до бесконечности:

$$K_d = \frac{2}{D} \int_0^{D/2} dx \left(\prod_{i=1}^3 \int_0^\infty Z_{L_i}(x_i, x) dx_i \right) \quad (2)$$

В критических условиях статистическая сумма $Z_{L_i}(x_i, x)$ вблизи адсорбционной поверхности элементарно выражается через статистические суммы в неограниченном пространстве двух гауссовых цепей с размером звена a , одна из которых

начинается в точке x_i , а другая – в ее зеркальном изображении в адсорбционной плоскости $-x_i$ [5]:

$$Z_{L_i}(x_i, x) = \sqrt{\frac{3}{2\pi a^2 L_i}} \left(\exp\left(\frac{3(x-x_i)^2}{2a^2 L_i}\right) + \exp\left(\frac{3(x+x_i)^2}{2a^2 L_i}\right) \right) \quad (3)$$

Интегрирование выражения (2) с учетом уравнения (3) приводит к очевидному результату $K_d = 1$ для однородной звездообразной макромолекулы в критической точке независимо от ее ММ (или размера). При этом предполагается, что узел разветвления не вносит никакого вклада в энергию взаимодействия, что, вообще говоря, неверно (по крайней мере энтропийно срединный “разветвленный” мономер всегда отличается от остальных мономеров цепи). Однако, если вклад незначителен (меньше kT), то такое различие хроматографически невидимо, однородные разветвленные макромолекулы в критическом режиме аналогичны линейным, и для них также “исчезает” разделение по размерам.

Если на концах макромолекулы имеются адсорбирующиеся функциональные группы, то в выражении (2) данный факт необходимо учесть введением больцмановского множителя $e^{\Delta\epsilon(x_i)}$, где $\Delta\epsilon(x_i)$ – разность энергии взаимодействия функциональной группы и звеньев цепи:

$$K_d = \frac{2}{D} \int_0^{D/2} dx \left(\prod_{i=1}^3 \int_0^\infty Z_{L_i}(x_i, x) e^{\Delta\epsilon(x_i)} dx_i \right) \quad (4)$$

В общем случае необходимо учитывать, что концевые группы для разных лучей могут различаться по энергии взаимодействия с поверхностью, однако для простоты будем считать, что они идентичны, и функция $\Delta\epsilon(x_i)$ одинакова. В большинстве экспериментальных ситуаций различия во взаимодействии концевой группы и звена имеют локальный характер и проявляются только вблизи поверхности, так что больцмановский фактор можно представить в следующем виде [6]:

$$\begin{aligned} e^{\Delta\epsilon(x_i)} &\approx 1 + \beta \delta(x_i) \\ \beta &= a(e^{\Delta\epsilon} - 1) = a\sigma \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\Delta\epsilon$ – разность энергии взаимодействия при замене контакта звено–поверхность на контакт

функциональная группа поверхность, a – масштабный фактор, имеющий размерность длины и по порядку величины совпадающий с размером звена макромолекулы. Поскольку в критической точке энергия взаимодействия звена крайне незначительна ($\sim kT$), с хорошей точностью $\Delta\epsilon$ можно отождествить с энергией адсорбции собственно функциональной группы, “вырезанной” из цепи. Величина $\Delta\epsilon$ может быть экспериментально определена из хроматограмм в критических условиях низкомолекулярного аналога, имеющего химическое строение, близкое функциональной группе. С учетом фактора (5) для коэффициента распределения получаем

$$K_d = \frac{2}{D} \int_0^{D/2} dx \left(\prod_{i=1}^3 \int_{-\infty}^{\infty} Z_{L_i}(x_i, x) (1 + a\sigma\delta(x_i)) dx_i \right) \quad (6)$$

Интегрирование (6) дает точные выражения для коэффициента распределения в критических условиях в широких порах:

$$K_d = 1 + \frac{6a\sigma}{D} + \frac{2a\sigma^2}{D} \sum_{i < j = 1}^3 \sqrt{\frac{6}{\pi(L_i + L_j)}} + \frac{2a\sigma^3}{D} \sqrt{\frac{6}{\pi(L_1 L_2 + L_1 L_3 + L_2 L_3)}} \quad (7)$$

Физический смысл уравнения (7) очевиден: оно описывает взаимодействие с поверхностями однородной цепи, дополненное одно-, двух- и трехчастичным взаимодействием концевых групп. Как следует из выражения (7), коэффициент K_d явным образом зависит от длины лучей. Таким образом, звездообразные макромолекулы, имеющие одинаковую функциональность, но разную длину лучей, в критическом режиме должны разделяться.

Если размер клубка становится больше размера поры (точнее, размер всех лучей больше размера поры), то корреляции в расположении концевых групп разрушаются, зависимость адсорбционных свойств от размера макромолекулы и длины лучей исчезает и определяется только их числом:

$$K_d = \left(1 + \frac{2a\sigma}{D} \right)^3 \quad (8)$$

В реальной ситуации, однако, наиболее часто встречается случай, когда часть лучей имеет размер, меньший размера поры, а часть – больший. При этом выражения (7) и (8) применимы лишь для оценок, а для более точного представления о характере разделения необходимо использовать простейший численный расчет K_d , например, в рамках модели адсорбции цепи случайных блужданий [7]. Коэффициент распределения для звездообразной макромолекулы с концевыми группами в данном случае запишется в виде

$$K_d = \frac{1}{D} \sum_{k=1}^D (\langle k | W^{L_1-1} | U \rangle) (\langle k | W^{L_2-1} | U \rangle) \times \times (\langle k | W^{L_3-1} | U \rangle) \quad (9)$$

В формуле (9) W – переходная матрица, описывающая блуждание цепи по слоям k в пространстве поры:

$$W = \begin{bmatrix} 2/3e^\epsilon & 1/6e^\epsilon & 0 & 0 & \dots & \dots \\ 1/6 & 2/3 & 1/6 & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 1/6 & 2/3 & 1/6 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & 0 & 1/6 & 2/3 & 1/6 \\ \dots & \dots & 0 & 0 & 1/6e^\epsilon & 2/3e^\epsilon \end{bmatrix}_{D \times D},$$

вектор $|U\rangle$ – стартовый вектор начального звена, содержащего функциональную группу

$$|U\rangle = \begin{pmatrix} e^{\Delta\epsilon} \\ 1 \\ \dots \\ e^{\Delta\epsilon} \end{pmatrix},$$

где $\Delta\epsilon$ – энергия взаимодействия функциональной группы, а $\langle k |$ – строка, все компоненты которой равны нулю, за исключением k -го, равного единице. С помощью формулы (9) могут быть рассчитаны K_d звездообразных макромолекул при любых энергиях взаимодействия звеньев и функциональных групп, при любых соотношениях размеров лучей и размеров поры. В критическом режиме в рамках рассматриваемой модели блужданий по кубической решетке энергия взаимодействия звеньев с поверхностью $\epsilon = \epsilon_c = \ln(6/5)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценим в соответствии с уравнением (7) масштаб различия в коэффициентах удерживания звездообразных макромолекул, имеющих одинаковую степень полимеризации, но разный размер лучей. Имея в виду сопоставление с экспериментом, примем суммарную степень полимеризации разветвленной макромолекулы $L_1 + L_2 + L_3 = 48$, размер звена $a = 10 \text{ \AA}$ и размер пор $D = 100 \text{ \AA}$. Исходя из хроматограмм в критических условиях для низкомолекулярного аналога концевой группы (моноосновного спирта), можно оценить, в соответствии с формулой (5), параметр $\sigma = 3.26$.

Рассмотрим макромолекулы с длиной лучей (указана в скобках) $L_1, L_2, L_3 = (16, 16, 16) (2, 23, 23) (2, 2, 44)$. Тогда для соответствующих коэффициентов распределения по уравнению (7) получаем

$$K_d(16, 16, 16) = 5.0$$

$$K_d(2, 23, 23) = 5.1$$

$$K_d(2, 2, 44) = 6.3$$

При тех же условиях (для сравнения) в узких порах $K_d \approx 4.5$. Таким образом, в зависимости от длины лучей значения K_d , а, следовательно, и объемы удерживания для макромолекул одинаковой массы могут заметно различаться. Это различие наиболее существенно, когда имеется два коротких и один длинный луч. Сравнивая $K_d(2, 23, 23)$ и $K_d(2, 2, 44)$, легко заметить, что макромолекулы близки к линейным и отличаются только положением короткого луча в цепи. Для них различие в адсорбционных свойствах связано, по существу, с местом узла разветвления в цепи. Это отражает тот общий факт, что критическая хроматография дает возможность определения не только числа функциональных групп в макромолекуле, но и их места в цепи.

Рассмотрим другой предельный случай, когда разветвленные макромолекулы с разной длиной лучей имеют одинаковый размер (радиус инерции). Данный случай особенно интересен, поскольку его можно реализовать экспериментально, разделив предварительно макромолекулы в

эксклюзионном режиме и отобрав узкие фракции фиксированного размера. С учетом известного соотношения между радиусом инерции линейных S_l^2 и звездообразных S^2 макромолекул [6]

$$S^2 = (3f - 2)/f^2 S_l^2 \quad (10)$$

(f – число лучей) примерно одинаковый радиус инерции будут иметь макромолекулы следующих структур: $L_1, L_2, L_3 = (16, 16, 16) (2, 18, 18) (2, 2, 36)$. Оценка коэффициентов распределения по уравнению (7) дает

$$K_d(16, 16, 16) = 5.0$$

$$K_d(2, 18, 18) = 5.4$$

$$K_d(2, 2, 36) = 6.5$$

Как видно, в этом случае различие становится еще более заметным и вполне достаточным, чтобы его можно было “увидеть” экспериментально при существующей эффективности современных хроматографических систем.

Таким образом, можно сформулировать общий подход, позволяющий исследовать “тонкую структуру” разветвленных макромолекул методом двумерной (2D) хроматографии. На первом этапе разделение необходимо осуществить в эксклюзионном режиме и выделить фракции разветвленных макромолекул, имеющие одинаковый размер. На втором этапе фракции разделяются в критическом режиме, и получаемая хроматограмма должна в основном отражать распределение макромолекул фиксированного размера по длине лучей. Такое исследование возможно в настоящее время на стандартных 2D-системах.

Представленная выше простейшая картина в действительности осложнена наличие в исследуемых макромолекулах ММР. Даже в случае 2D-хроматографии фракции, выделенные в эксклюзионном режиме, содержат достаточно большой набор макромолекул разного размера. Чтобы рассмотреть влияние ММР, необходимо смоделировать процесс хроматографического разделения, задав разные функции ММР.

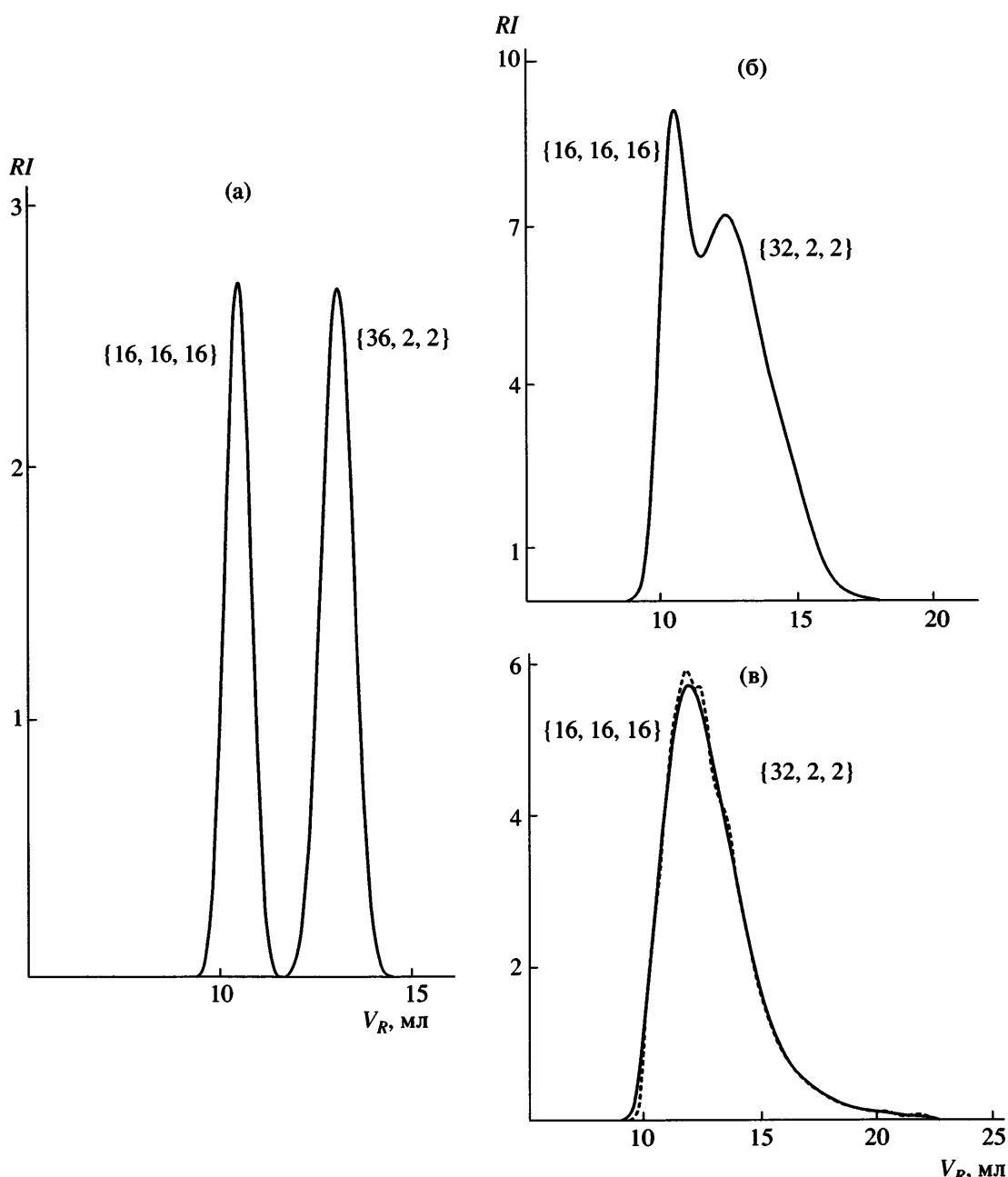


Рис. 1. Моделирование разделения макромолекул структуры $\{L_1, L_2, L_3\}$: а – индивидуальные макромолекулы, б – макромолекулы с узким MMP ($r_w/r_n = 1.1$), в – макромолекулы с широким MMP ($r_w/r_n = 2.0$). Параметры колонки $V_0 \approx V_p = 1.75$, эффективность $N = 1000$ (сплошная линия) и 4000 (штриховая).

Будем считать, что числовые функции MMP разных лучей одинаковы и описываются распределением

$$P_r = \frac{1}{(\alpha - 1)! \omega^\alpha} r^{(\alpha - 1)} e^{r/\omega},$$

задаваемым двумя параметрами – средней длиной луча $r_n = \alpha \omega$ и шириной MMP $r_w/r_n = (\alpha + 1)/\alpha$.

Предполагается, что функции MMP лучей независимы, т.е. общую функцию распределения можно представить следующим образом:

$$P_r = P_r(1)P_r(2)P_r(3)$$

Такое предположение соответствует предположению о равной реакционной способности стартовых гидроксильных групп, что обычно имеет

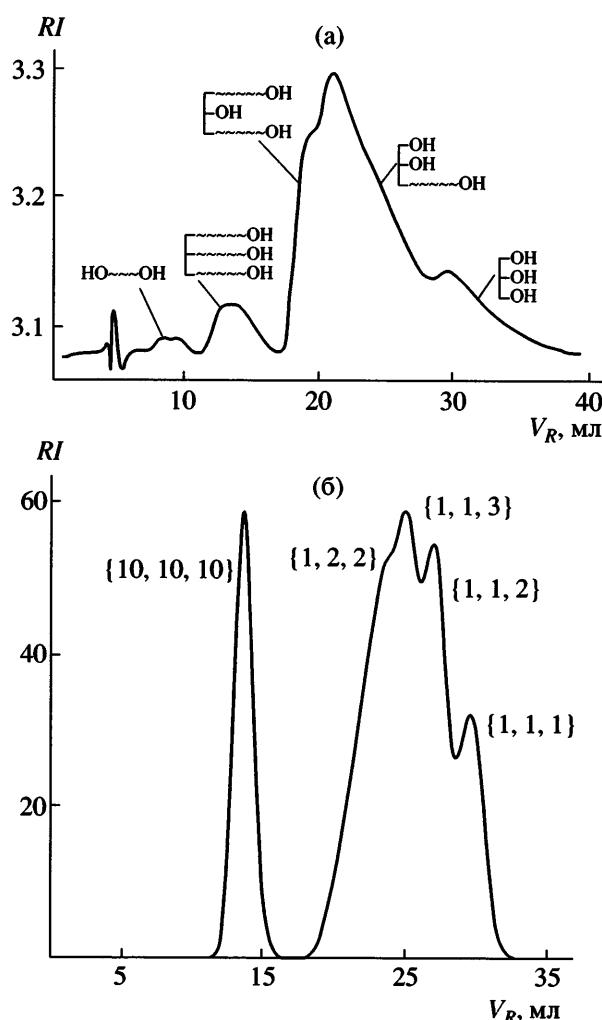


Рис. 2. Сопоставление экспериментальной (а) и модельной хроматограмм (б) для разветвленного ППО с $M_n = 510$. Критический режим: колонка Zorbax Sil, растворитель этилацетат – МЭК (93:7 об. %).

место на практике. Чтобы получить макромолекулы с существенно разной длиной лучей (с различными функциями MMP), необходимо применять специальные методы синтеза.

Эффективность хроматографической системы (число теоретических тарелок) принималось равным $N_{\text{eff}} = 100-4000$, что типично для колонок с размером частиц 5–10 мкм. Для разной длины лучей по формулам (7) или (9) рассчитывали коэффициенты распределения индивидуальных макромолекул, а профиль теоретической хроматограммы получался суммированием гауссианов индивидуальных макромолекул, взятых с весом, пропорциональным их весовой доле.

Результаты расчетов показывают, что в целом разделение отражает изложенную выше качественную картину: для коротких цепей разветвленных олигомеров существует сильная зависимость объемов удерживания как от MM, так и от их конкретной длины лучей, однако по мере увеличения MM эта зависимость полностью исчезает при $R \sim D$.

Экспериментальные данные, полученные в критических условиях (о нахождении критических условий для ППО см. работу [4]), в целом также соответствуют предлагаемой модели разделения.

Рассмотрим возможность разделения макромолекул, имеющих структуры типа {16, 16, 16} и {36, 2, 2} в критическом режиме с учетом MMP, предполагая возможность экспериментального получения таких структур. Моделирование по формуле (7) приводит к хроматограммам, изображенным на рис. 1.

Для индивидуальных макромолекул в критическом режиме такие макромолекулы полностью разделяются даже на колонках, имеющих небольшую эффективность $N_{\text{eff}} = 1000$ (рис. 1а). Учет функции MMP “размывает” хроматограмму. Как видно из рис. 1б, при узкой функции MMP $r_w/r_n = 1.1$ разделение таких структур также вполне осуществимо. Однако при задании более реалистической ширины функции MMP $r_w/r_n = 2.0$ разделение пропадает (рис. 1в).

Рассмотрим, с чем связана ширина пика разветвленных макромолекул на рис. 1б и 1в. Увеличивая эффективность хроматографической системы до $N_{\text{eff}} = 4000$ легко заметить, что вид хроматограммы при этом практически не изменяется. Данный факт свидетельствует о том, что форма пика в основном отражает характер распределения по длине лучей, а не эффективность системы. При необходимости, решая обратную задачу, из формы пика можно извлечь информацию и о характере распределения по длине лучей разветвленных макромолекул.

В рамках такой модели находит объяснение и другой интересный факт. Уже давно было замечено, что хроматограммы очень коротких разветвленных макромолекул имеют весьма сложный вид (рис. 2а). Как следует из проведенного моделирования, этот сложный вид связан исключи-

чительно с тем, что в начальный момент рост цепи происходит только на одном или на двух гидроксильных группах глицерина. В начальный момент в образце присутствуют макромолекулы с разной длиной очень коротких лучей. Определяя энергию адсорбции концевых групп из хроматографических данных для чистого глицерина, удается получить не только качественное, но и близкое количественное соответствие модели с наблюдаемой картиной разделения коротких макромолекул (рис. 2б). Следует отметить, что, строго говоря, гауссова модель или модель случайных блужданий не адекватна для представления столь коротких цепей. Тем не менее, согласие получается достаточно хорошим, что позволяет использовать эту модель для рассмотрения других, более сложных задач.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что метод критической хроматографии в дополнение к решению проблемы РТФ позволяет исследовать тонкую структуру разветвленных макромолекул. Разделение таких

макромолекул в критическом режиме качественно и количественно соответствует простейшей модели адсорбции гауссовой цепи или цепи случайных блужданий даже для очень коротких макромолекул олигомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузав А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
2. Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 3. С. 632.
3. Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 76. P. 129.
4. Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 490.
5. Eisenriegler E., Kremer K., Binder K. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 6296.
6. Гросберг А.Ю., Хохолов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
7. DiMarzio E.A., Rubin R. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 9. P. 4318.

On the Feasibility of Separation of Star Macromolecules with Terminal Groups According to their Arm Lengths by Critical Chromatography

A. V. Gorshkov, I. G. Rozdina, N. N. Filatova, and V. V. Evreinov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The potential of critical chromatography is considered for determination of the arm length distribution of branched star macromolecules. In the critical regime of separation, the retention volumes of macromolecules containing adsorbable terminal groups are shown to reflect the distribution of the macromolecules according to their arm lengths. By the example of OH-terminated propylene oxide oligomers produced on the basis of glycerol, it is established that the model of separation of starlike Gaussian chains matches the experimental data.