

УДК 541.64:543.544

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

*Скворцов А. М., Горбунов А. А.*

Построена теория хроматографического разделения крупноблочных сополимеров по составу на пористых адсорбентах. Моделью полимерной цепи служит гауссова цепь, состоящая из двух блоков, взаимодействующих с поверхностью пор адсорбента с разной энергией. Адсорбент — щелевидная пора с гладкими и однородными стенками. Получены зависимости изменения конформационной свободной энергии сополимера, попавшего в пору, от процентного состава  $\xi$  «липкого» компонента, энергии взаимодействия «липкого» и «нелипкого» блоков и ширины поры. Показано, что, начиная с некоторого критического значения  $\xi_{kp}$ , блок-сополимеры предпочтительнее находиться внутри пор в адсорбированном состоянии — это позволяет делить их по составу. Из теории следует, что разделение гетерополимеров крупноблочного строения наиболее эффективно на узкопористых адсорбентах. Для разделения по составу предлагается использовать, наряду с градиентной хроматографией, колонки, содержащие смесь адсорбентов с разными размерами пор. Показано, что подбрав критические условия для одного из компонентов, можно делить двублочные сополимеры по длинам второго блока. Рассмотрена структура сополимеров, находящихся в порах адсорбента. Подробно обсуждаются рамки применимости теории и возможности деления сополимеров по «архитектуре».

Специфической чертой, отличающей полимеры от низкомолекулярных соединений, является их неоднородность по размерам (молекулярной массе), а в случае гетерополимеров — неоднородность и по составу входящих в макромолекулы компонент. От характера и степени этих неоднородностей существенно зависят структурные, физические и технологические характеристики полимерных материалов. Поэтому одной из важнейших задач физикохимии полимеров является разработка методов очистки и контроля синтезируемых макромолекул.

Для препаративного и аналитического разделения гомополимеров широко используется гель-проникающая хроматография, основанная на различии в вероятностях попадания макромолекул разной длины в поры адсорбента [1]. В то же время для исследования композиционной неоднородности — неоднородности по составу сополимеров или по микроструктуре (стереорегулярности) гомополимеров — метод ГПХ не применим, поскольку различная «первичная структура» полимерных цепей совместима с одинаковыми размерами образцов. В этом случае эффективным методом разделения может служить адсорбционная хроматография полимеров [2—6]. Однако теория адсорбции сополимеров до настоящего времени была не разработана.

Развивая аналитическую теорию [7] адсорбции гомополимеров в щелевидных порах, мы показали [8], что переход бесконечно длинной полимерной цепи из раствора (подвижной фазы) в ограниченное пространство пор адсорбента (неподвижную фазу) происходит скачкообразно, путем фазового перехода первого рода. При этом точка перехода — критическая энергия взаимодействия полимер — адсорбент, разделяющая гелевую и адсорбционную области в хроматографии — не зависит от раз-

меров пор и молекулярной массы полимера. (О соответствии теории экспериментальным данным см. работу [9].)

В настоящей работе мы применили модель гауссовой цепи в щелевидной поре для описания адсорбции изолированной макромолекулы двухблочного сополимера. Мы покажем, в частности, что критическая энергия в этом случае зависит от процентного содержания липкого, хорошо адсорбирующегося компонента и меняется при изменении размеров пор адсорбента, что позволяет делить макромолекулы блок-сополимеров по составу.

Мы рассмотрим также влияние состава сополимера, адсорбционной способности его компонент и размера пор адсорбента на структуру и термодинамические характеристики макромолекул сополимера в порах.

**Модель.** Рассматривали длинную полимерную цепь без объемных взаимодействий, состоящую из двух блоков *A* и *B* по  $N_A$  и  $N_B$  звеньев (сегментов) в каждом, на простой кубической решетке. Состав сополимера характеризовали долей звеньев типа *A*

$$\xi = N_A / (N_A + N_B) = N_A / N \quad (1)$$

Макромолекула может находиться либо в подвижной фазе (клубок в растворе), либо в неподвижной фазе внутри щелевидной поры шириной  $r$  ( $r$  выражена в единицах длины сегментов цепи). Предполагалось, что при переходе в неподвижную фазу макромолекула полностью размещается внутри порового пространства; цепи, частично вошедшие в поры и «свисающие» в раствор своим концами, не рассматривали. Объемы подвижной  $V_0$  и неподвижной  $V_p$  фаз полагали для определенности равными.

Взаимодействие звеньев полимерной цепи типов *A* и *B* с адсорбентом задавалось параметрами  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_B$ , характеризующими энергетические изменения при замене контактов растворитель – адсорбент на контакт полимер – адсорбент (энергетические величины здесь и далее выражены в единицах  $kT$ ).

Представим изменение конформационной свободной энергии  $N\Delta F$  цепи блок-сополимера, попавшей из объема раствора в пору адсорбента, в виде суммы изменения свободных энергий блоков *A* и *B*

$$N\Delta F(\varepsilon_A, \varepsilon_B, \xi, r) = N_A \Delta F_A + N_B \Delta F_B = N[\xi \Delta F_A + (1-\xi) \Delta F_B] \quad (2)$$

Тогда из определения критической точки как условия, при котором  $\Delta F = 0$  [8], следует выражение для критического состава сополимера

$$\xi_{kp} = (1 - \Delta F_A / \Delta F_B)^{-1} \quad (3)$$

Макромолекулы с процентным содержанием липкого компонента  $\xi > \xi_{kp}$  будут находиться в адсорбированном состоянии, а остальные цепи – в объеме раствора, в подвижной фазе.

Положим, например, энергию  $\varepsilon_B = 0$ , тогда блок *B* не адсорбируется и, согласно [7, 8], изменение его свободной энергии при попадании в щелевидную пору сводится к энтропийным потерям и равно (в расчете на сегмент)

$$-\Delta F_B = \Delta S_B / k \simeq -\frac{\pi^2}{6} r^{-2} \quad (4)$$

Пусть звенья *A*, наоборот, связываются с адсорбентом. Если энергия связывания  $-\varepsilon_A$  велика, то адсорбция будет практически необратима; если же энергия лишь немного выше критической ( $-\varepsilon_A > -\varepsilon_A^{kp}$ ), то, как показывают эксперименты [9], взаимодействие полимер – адсорбент протекает обратимым образом. В этом случае с адсорбентом связывается небольшая доля  $\theta_A$  звеньев блока *A* и изменение свободной энергии равно [7, 8]

$$-\Delta F_A \simeq -(\varepsilon_A - \varepsilon_A^{kp}) \frac{\partial \Delta F}{\partial \varepsilon_A} = -(\varepsilon_A - \varepsilon_A^{kp}) \theta_A \simeq -\frac{5}{3} (\varepsilon_A - \varepsilon_A^{kp}) r^{-1} \quad (5)$$

Используя (3) – (5), имеем

$$\xi_{kp} \simeq \left[ 1 - \frac{10}{\pi^2} (\varepsilon_A - \varepsilon_A^{kp}) r \right]^{-1} \quad (6)$$

Из формулы (6) следует, что по мере увеличения энергии связывания звеньев  $A$  с адсорбентом  $-\varepsilon_A$  величина  $\xi_{kp}$  стремится к нулю, т. е. малое число липких звеньев может удержать макромолекулу в адсорбированном состоянии в поре, если энергия сцепления этих звеньев с адсорбентом достаточно велика. Величина  $\xi_{kp}$  убывает с ростом  $r$ , т. е. при переходе к широкопористым адсорбентам. В широких порах могут адсорбироваться цепи с малым содержанием адсорбционно-активных групп даже при сравнительно небольшом выигрыше энергии, больше, однако, некоторой величины.

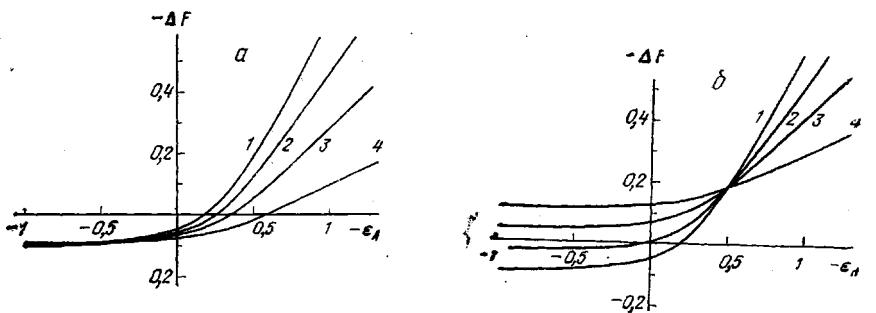


Рис. 1. Зависимость изменения конформационной свободной энергии, приходящейся на звено гетерополимера, от параметра взаимодействия звеньев типа  $A$  с адсорбентом;  $r=5$ ;  $\xi=1$  (1); 0,75 (2); 0,5 (3) и 0,25 (4);  $-\varepsilon_B=-0,5$  (а) и 0,5 (б)

ны. Это связано с тем, что длинная полимерная цепь, скрепленная с поверхностью малым числом звеньев, принимает практически ту же конформацию статистического клубка, что и цепь в растворе, вследствие чего энтропийные потери такой цепи незначительны и для их компенсации достаточно небольшой энергии связывания.

Соотношение (6), разумеется, является приближенным и имеет ограниченную область применимости. Для построения общей теории следует знать зависимость  $\Delta F$  от  $\varepsilon$  и  $r$  и пользоваться непосредственно формулой (3). В случае длинной гауссовой решеточной цепи в щелевидной поре величина  $\Delta F(\varepsilon, r)$  может быть рассчитана по строгой теории [7].

На рис. 1 представлен ход зависимости  $\Delta F$  от  $\varepsilon$  при  $r=5$  для цепи гомополимера (кривая 1).

Как показали численные расчеты, проведенные методом Монте-Карло [8], эта зависимость выполняется и для конечных цепей, если ширина щели  $r$  меньше  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  свободной цепи в объеме ( $\langle h^2 \rangle$  — средний квадрат расстояния между концами макромолекулы).

Рассмотрим теперь молекулу блок-сополимера, в которой звенья  $B$  отталкиваются от поверхности адсорбента ( $-\varepsilon_B=-0,5$ ), а  $-\varepsilon_A$  меняется. В этом случае изменение конформационной свободной энергии цепи будет зависеть не только от  $\varepsilon_A$ , но и от доли компонента  $A$  (рис. 1, а). Экспериментально изменение  $\varepsilon_A$  реализуется, например, путем создания разной концентрации десорбирующего агента. Из рис. 1, а видно, что критическая энергия адсорбции  $-\varepsilon_{A,kp}$ , т. е. место пересечения кривой  $\Delta F(\varepsilon_A)$  с осью абсцисс, определяется величиной  $\xi$  (при данной ширине пор  $r$ ), возрастая по мере убывания процента содержащегося в цепи «липкого» компонента.

Поэтому, влияя на адсорбционные свойства блока  $A$  путем создания вдоль хроматографической колонки или пластины градиента температуры или концентрации десорбирующего агента (последнее делается в градиентной хроматографии), можно разделить блок-сополимеры по составу.

Для каждой энергии  $-\varepsilon_A > -\varepsilon_{A,kp}$  имеется определенный, критический состав  $\xi_{kp}$  «липкого» компонента, такой, что сополимеры с  $\xi > \xi_{kp}$  при этой энергии адсорбированы в порах, а цепи с  $\xi < \xi_{kp}$  находятся в подвижной фазе. Разумеется, в действительности даже те цепи, которые отталкива-

ются от поверхности адсорбента, проникают в поры и частично задерживаются там, а адсорбирующиеся макромолекулы время от времени теряют контакт с адсорбентом и переходят в подвижную фазу. Поскольку, однако, вероятность пребывания цепи в порах пропорциональна  $\exp(-N\Delta F)$ , для достаточно длинных цепей эффект определяется знаком  $\Delta F$  и можно в первом приближении полагать, что цепи с  $\Delta F > 0$  в поры «не полезут», а цепи с  $\Delta F < 0$ , наоборот, из пор «не вылезут» [8].

Как уже говорилось, задание процентного состава  $\xi$  «липкого» компонента сополимера определяет величину критической энергии  $-\varepsilon_A^{kp}$ .

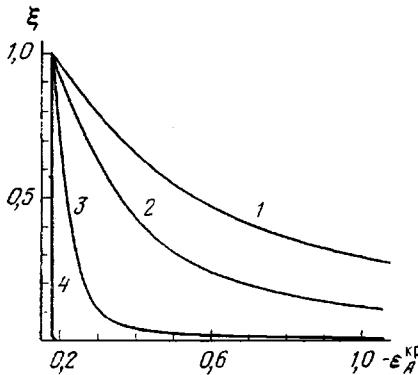


Рис. 2

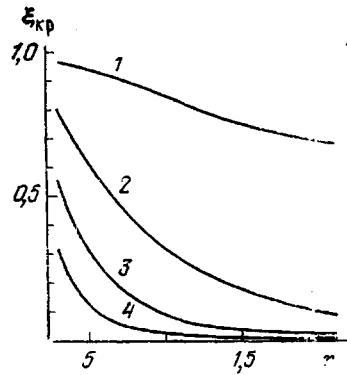


Рис. 3

Рис. 2. Связь между критической энергией адсорбции и составом «липких» звеньев типа A при  $-\varepsilon_B = -0,5$ ;  $r = 3$  (1), 5 (2), 20 (3) и  $\infty$  (4)

Рис. 3. Зависимость критического состава звеньев типа A от ширины пор адсорбента при  $-\varepsilon_B = -0,5$  и  $-\varepsilon_A = 0,2$  (1); 0,3 (2); 0,5 (3) и 1,0 (4)

Связь между  $\xi$  и  $-\varepsilon_A^{kp}$  представлена на рис. 2. Блок-сополимеры, обладающие составом, лежащим ниже кривой раздела, не адсорбируются при энергиях  $-\varepsilon_A < -\varepsilon_A^{kp}$  и находятся в подвижной фазе. Увеличив либо энергию притяжения  $-\varepsilon_A$ , либо процент липких звеньев выше уровня кривой раздела, можно перевести макромолекулу сополимера в адсорбированное состояние.

Как видно из рис. 2, разделение блок-сополимеров по составу лучше всего проводить на пористых адсорбентах, поскольку в случае плоской адсорбирующей поверхности ( $r = \infty$ ) полимерные цепи любого состава либо находятся в объеме раствора (при  $-\varepsilon_A < -\varepsilon_A^{kp}$ ), либо связаны с поверхностью адсорбента (при  $-\varepsilon_A > -\varepsilon_A^{kp}$ ) (для решеточной модельной цепи гомополимера  $-\varepsilon_A^{kp} = \ln 6/5 \approx 0,182$  [8]). Соответственно на плоских адсорбентах разделение крупноблочных сополимеров оказывается возможным только при ( $-\varepsilon_A > -\varepsilon_A^{kp}$ ), т. е. по чисто адсорбционному механизму, когда цепи с любым составом в той или иной степени адсорбированы (такая же ситуация сохранится и в случае широкопористых адсорбентов, размеры пор которых превышают размеры исследуемых макромолекул). В отличие от этого разделение блок-сополимеров на пористых адсорбентах связано с наличием критической энергии или критического состава, так что цепи с составом  $\xi < \xi_{kp}$  оказываются в молекулярно-сетевой области, а цепи с  $\xi > \xi_{kp}$  попадают в адсорбционную область.

Из рис. 2 следует, что наиболее тонкого фракционирования сополимеров можно добиться на узкопористых адсорбентах. Однако требуемые для адсорбции значения  $-\varepsilon_A^{kp}$  оказываются при этом довольно большими, что может привести к необратимой адсорбции или сильному замедлению кинетики процесса разделения. Поэтому для функционирования, по-видимому, наиболее удобны адсорбенты с диаметром пор  $\sim 100-200 \text{ \AA}$ , превышающим размеры сегмента цепи примерно на порядок. В этом случае требуе-

мая критическая энергия лежит в области небольших энергий, близких к критической энергии  $-\varepsilon_{\text{c}r}$  гомополимера, где процесс адсорбции обратим [9].

Проведенный нами анализ показал, что величина энергии отталкивания  $\varepsilon_B$  звеньев  $B$  сopolимера от поверхности пор адсорбента слабо сказывается на зависимости  $\xi_{\text{cr}}$  от  $\varepsilon_A^{\text{cr}}$ . Поэтому, хотя экспериментально добавление

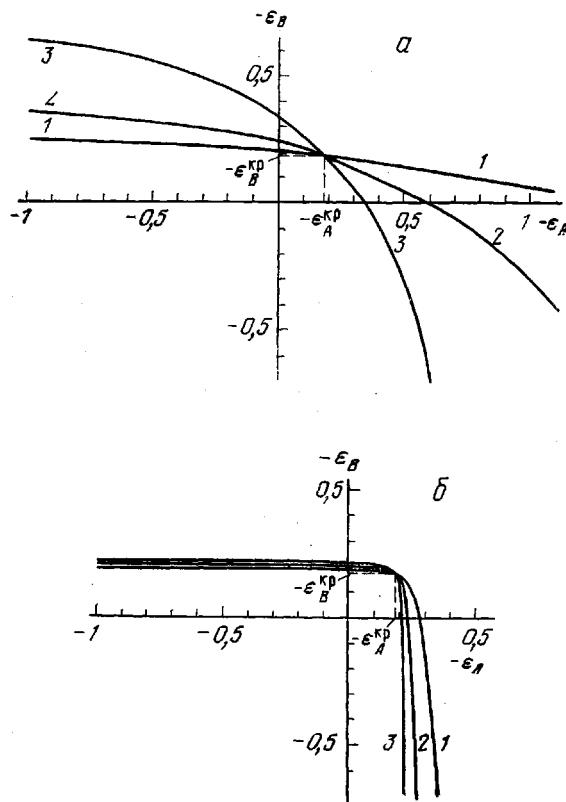


Рис. 4. Диаграмма раздела подвижной и неподвижной фаз в зависимости от энергий взаимодействий звеньев  $A$  и  $B$  с адсорбентом при  $r=3$  (α) и  $20$  (β);  $\xi=0,1$  (1);  $0,25$  (2) и  $0,5$  (3)

десорбирующем агенте меняет величины  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_B$  одновременно, достаточно рассматривать лишь влияние этих добавок на энергию связи «липкого» компонента с адсорбентом.

Рассмотрим зависимость критического состава  $\xi_{\text{cr}}$  от размера пор  $r$  адсорбента при разных значениях энергии связывания «липкого» компонента  $-\varepsilon_A$  и фиксированной величине  $-\varepsilon_B=0,5$  (рис. 3).

Из рис. 3 следует новый способ разделения блок-сополимеров по составу, насколько нам известно, пока не используемый экспериментально. Он состоит в хроматографировании блок-сополимеров на колонках с меняющимся вдоль них размером пор (в простейшем случае половина колонки набита узкопористым адсорбентом, а вторая половина — широкопористым). Тогда при одном и том же составе растворителя вдоль колонки произойдет разделение сополимера по составу: в начале колонки, в узких порах, задержатся блок-сополимеры с большим содержанием «липкого» компонента; остальные цепи, обединенные этим компонентом, пойдут дальше и затем на адсорбенте с широкими порами разделятся снова, так что образуются три

фракции сополимеров с разным составом. Отметим, что точно такое же разделение произойдет и в том случае, когда частицы адсорбентов с узкими и широкими порами произвольным образом перемешаны внутри хроматографической колонки. Как видно из рис. 3, при больших энергиях связывания ( $-\varepsilon_A \approx 1$ ) такое разделение наиболее эффективно проводить на узких порах, если же энергия сцепления полимер — адсорбент невелика ( $-\varepsilon_A \approx 0,2$ ), то можно использовать широкопористые адсорбенты.

Рассмотрим теперь случай, когда компонент *B* сополимера является липким ( $-\varepsilon_B = 0,5$ ), а энергия взаимодействия звеньев *A* с адсорбентом меняется (рис. 1, б). Экспериментально это соответствует сополимерам, у которых один блок состоит из хорошо адсорбирующегося компонента, а компоненты, образующие другой блок, разные: либо тоже адсорбирующиеся, либо, наоборот, «нелипкие» вплоть до полной «несовместимости с адсорбентом» ( $-\varepsilon_A \rightarrow -\infty$ ). Как видно из рис. 1, б, при достаточно большом содержании адсорбирующегося компонента *B* ( $1 - \xi \geq 0,3$ ) макромолекула сополимера независимо от адсорбционных свойств второго блока оказывается адсорбированной в порах даже при бесконечно больших силах отталкивания звеньев *A* от адсорбента (левая часть графика). Таким образом, если энергия сцепления («липкость») одного компонента с адсорбентом не меняется при вариации внешних условий, то изменением энергии отталкивания второго компонента («нелипкого») можно добиться вымывания из пор только блок-сополимеров с малым процентным содержанием «липких» групп. Поэтому для эффективного разделения сополимеров по составу необходим подбор условий, позволяющих влиять на сильно адсорбируемые группы гетерополимера.

**Фазовая диаграмма.** Выше мы рассмотрели разделение блок-сополимеров на пористых адсорбентах при каком-либо фиксированном значении энергии одного компонента *B* и вариации адсорбционных свойств звеньев типа *A*. Зададим теперь величины  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_B$  любыми и рассмотрим условия адсорбции макромолекулы блок-сополимера при произвольном изменении этих энергий. На рис. 4 представлены кривые раздела неподвижной, адсорбированной, и подвижной фаз для блок-сополимеров различного состава на узко- и широкопористых адсорбентах. Область диаграммы, лежащая в левом нижнем углу, отвечает условиям, когда макромолекулы не адсорбируются в порах и находятся в подвижной фазе. Любое изменение условий, при котором происходит пересечение кривых раздела фаз, приводит к адсорбции. Увеличивая энергию  $-\varepsilon_A$ , мы адсорбируем один блок *A*, увеличивая  $-\varepsilon_B$ , — блок *B*; в области, где величины  $-\varepsilon_A$  и  $-\varepsilon_B$  положительны, адсорбированы оба блока одновременно.

Сравнивая фазовые диаграммы рис. 4, легко видеть, что линии раздела, относящиеся к сополимерам различного состава, в случае узкопористых адсорбентов сильно различаются, а для широких пор близки друг к другу. В точке  $-\varepsilon_A = -\varepsilon_B = -\varepsilon_0^{\text{кр}}$  все кривые пересекаются и, следовательно, при этих условиях разделение по составу невозможно.

Поскольку в критической точке свободная энергия цепи при попадании в поры адсорбента не меняется и макромолекула в этих условиях «не чувствует пор» [8], то задав критические условия для одного из блоков сополимера, например *B*, можно производить деление блок-сополимера по молекулярной массе (точнее, длине) только блока *A*, как если бы он был изолированным, и при этом использовать обычную гель-проникающую хроматографию. Аналогичным образом можно делить цепи по длине блока *B*. Процентный состав сополимеров, разделенных в критических условиях, будет, конечно, различным.

Построенная фазовая диаграмма (ее сечения по оси абсцисс представлены на рис. 2) дает возможность заранее выбрать условия, при которых процесс разделения блок-сополимеров окажется наиболее эффективным.

**Структура макромолекул блок-сополимера в порах адсорбента.** В качестве характеристики структуры блок-сополимера, находящегося внутри

поры, рассмотрим долю звеньев, связанных с адсорбентом

$$\theta = \theta_A + \theta_B = \frac{\partial \Delta F}{\partial \varepsilon_A} + \frac{\partial \Delta F}{\partial \varepsilon_B} \quad (7)$$

На рис. 5, а представлена зависимость  $\theta$  от  $-\varepsilon_A$  для разного состава  $\xi$ . Поскольку звенья компонента  $B$  не адсорбируются ( $-\varepsilon_B = -0,5$ ), величина  $\theta$  практически совпадает с  $\theta_A$ . По мере увеличения энергии связывания  $-\varepsilon_A$  доля сорбированных звеньев стремится к предельной величине  $\xi$ , соответствующей полному связыванию всех звеньев типа  $A$  (предельная

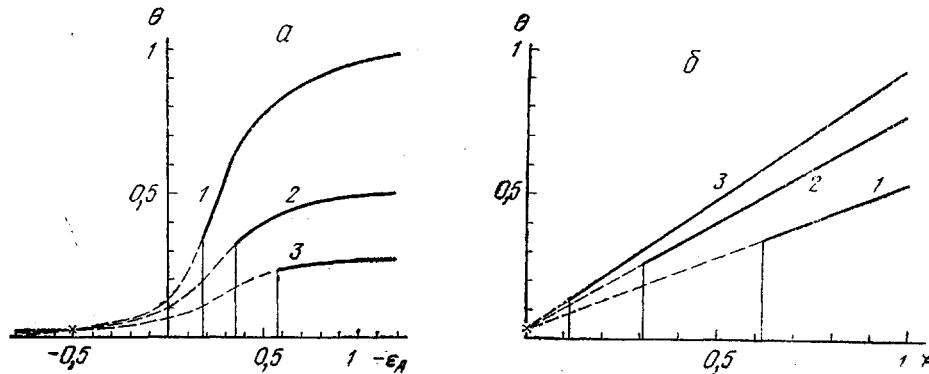


Рис. 5. Степень связанности макромолекулы сополимера с поверхностью щелевидной поры шириной  $r=5$  в зависимости от энергии контакта звеньев  $A$  с адсорбентом (а) и от содержания этих звеньев (б) при  $-\varepsilon_B = -0,5$   
а:  $\xi = 1,0$  (1); 0,5 (2) и 0,25 (3); б:  $-\varepsilon_A = -0,3$  (1); 0,5 (2) и 1,0 (3)

величина  $\theta$  оказывается несколько больше  $\xi$  из-за случайного попадания на поверхность поры «несорбирующихся» звеньев  $B$ ). При уменьшении энергии связывания  $-\varepsilon_A$  величина  $\theta$  убывает, а при достижении критического значения  $-\varepsilon_A^{kp}$  скачком обращается в ноль. Это отвечает условиям, когда энтропийные потери макромолекулы в поре превышают энергетический выигрыш при адсорбции. Скачкообразное изменение  $\theta$  и связанное с этим выделение скрытой теплоты адсорбции отражают фазовый характер перехода макромолекулы в адсорбированное состояние из объема раствора (подробное обсуждение этого вопроса см. в работе [8]).

На рис. 5, б показана доля связанных звеньев в зависимости от состава  $\xi$  блок-сополимера. Степень связанности растет по мере возрастания содержания «липкого» компонента  $\xi$ , а при его уменьшении ниже  $\xi_{kp}$  скачкообразно падает до нуля, что фактически и обусловливает возможность разделения блок-сополимеров по составу. Из рисунка видно, что все зависимости исходят из одной точки  $\theta_0$ , отмеченной на оси ординат крестиком. Величина  $\theta_0$  представляет собой степень связанности гомополимера, состоящего из несорбирующихся звеньев с  $-\varepsilon_0 = -0,5$  и помещенного в щелевидную пору. Для гомополимера, находящегося в поре и не имеющего возможности покинуть ее, степень связанности меняется плавно при изменении энергии  $\varepsilon_0$  и соответствует кривой 1 на рис. 5, а, продолжающейся в область, отмеченную пунктиром.

В заключение сформулируем ограничения и рамки применимости данной теории. Построенная выше теория относится к гауссовым цепям и, следовательно, описывает лишь макромолекулы в тета-растворителе. Мы полагаем, однако, что качественно закономерности сохраняются и в хороших для обоих компонентов растворителях. Отметим, что в растворе несовместимые сополимеры ведут себя как цепи гомополимеров в хорошем растворителе [10].

В рассмотренной модели термодинамическая жесткость обоих блоков полагалась одинаковой. Будучи изолированными друг от друга, блоки сополимера описывались фактически одной и той же зависимостью  $\Delta F(\varepsilon, r)$  (рис. 1, кривая 1). Для блоков с разной жесткостью это будет уже не так. Поэтому для описания гетерополимеров с разной жесткостью компонентов надо знать зависимость  $\Delta F$  от жесткости. Соответствующая теория построена нами совместно с Жулиной.

В основе теории лежит также допущение об аддитивности изменения конформационной свободной энергии макромолекулы гетерополимера (2) и предположение о пропорциональности свободной энергии каждого блока числу его звеньев (сегментов). Поэтому разделение сополимеров по составу определяется только соотношением «липких» звеньев  $\xi$  (и, разумеется, энергиями  $\varepsilon_A$  и  $\varepsilon_B$ ) и не зависит от молекулярной массы всей цепи, что согласуется с экспериментальными данными [4–6].

Наблюдаемая в тонкослойной хроматографии при разделении сополимеров по составу независимость от молекулярной массы подтверждает постулируемое нами предположение о попадании в поры адсорбента всей макромолекулы блок-сополимера в целом. В случае частичного попадания цепи в пору только своей «липкой» частью, когда «нелипкий» блок остался бы «свисающим» из поры в раствор, хроматографическое разделение существенно зависело бы от длины «липкого», адсорбирующегося блока. Возможно, при больших энергиях адсорбции (значительно больше критической энергии) это действительно будет происходить, однако процесс адсорбции станет практически необратимым.

В теории, вообще говоря, не фигурирует число блоков и, хотя выше мы говорили только о двублочном сополимере, выводы теории можно было бы распространить и на многоблочные гетерополимеры. Однако пропорциональность свободной энергии блока числу звеньев в нем справедлива лишь при достаточно большой длине отдельного блока сравнительно с шириной пор адсорбента. Следовательно, теория описывает крупноблочные сополимеры на относительно узкопористых адсорбентах. Именно поэтому в рамках представленной теории невозможно разделение сополимеров по «архитектуре», например отделение двублочных от трехблочных того же состава, хотя экспериментально оно реализуется методами тонкослойной хроматографии [4, 6].

Пусть внутри поры находится двухблочный сополимер  $AB$ . Разрежем блок  $B$  пополам и сделаем трехблочный сополимер  $B^*$  и  $AB^*$ . В рамках построенной теории энтропийные потери цепи в поре останутся неизменны, поскольку для звеньев типа  $B$  они пропорциональны их полному числу  $N_B$  (4). С другой стороны, очевидно, что суммарная потеря энтропии для двух коротких блоков  $B^*$  ( $N_{B^*}=N_B$  [2]) в поре меньше, чем для длинного блока  $B$ . Это различие, конечно, будет выражено тем слабее, чем уже пора. Поэтому разделение сополимеров по «архитектуре» принципиально возможно только на достаточно широкопористых адсорбентах, размеры которых сравнимы с длинами отдельных блоков.

Авторы благодарны Т. М. Бирштейн за полезные замечания.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
3 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Molau, Characterization of Macromolecular Structure, ed. D. McIntire, Washington, 1968, p. 245.
2. H. Inagaki, H. Matsuda, F. Kamiyama, Macromolecules, 1, 520, 1968.
3. T. Kotaka, J. L. White, Macromolecules, 7, 106, 1974.
4. T. Kotaka, T. Uda, T. Furuda-Tanaka, H. Inagaki, Makromolek. Chem. 176, 1273, 1975.
5. H. Inagaki, T. Kotaka, T. I. Min, Pure Appl. Chem. 46, 61, 1976.
6. B. G. Belen'kii, E. S. Gankina, J. Chromatogr., 53, 3, 1970; 141, 13, 1977.
7. E. A. Di Marzio R. Rubin, J. Chem. Phys., 55, 4318, 1971.

8. A. M. Скворцов, А. А. Горбунов, Е. Б. Жулина, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 420, 816, 1978.
  9. A. M. Скворцов, Б. Г. Беленъкий, Э. С. Ганкина, М. В. Теников, Высокомолек. соед., 420, 678, 1978.
  10. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., А17, 2558, 1975.
- 

## REGULARITIES IN THE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF BLOCK-COPOLYMERS ON POROUS ADSORBENTS

*Skvortsov A. M., Gorbunov A. A.*

### Summary

The theory of the chromatographic separation of large block-copolymers based on their composition has been elaborated on porous adsorbents. A model of polymeric chain is the Gaussian chain consisting of two blocks interacting with the surface of adsorbent pores with different energy. Adsorbent is a slot-like pore with smooth and homogeneous walls. The relationships have been obtained between the conformational free energy of copolymer got in a slot, and the percentage composition  $\xi$  of the «adhesive» component, the interaction energy of the «adhesive» and «nonadhesive» blocks and the slot width. It has been found that beginning from a certain critical value of  $\xi$ , the block-copolymers prefer to be within the pores in the adsorbed state, it makes possible to separate them according to their composition. It follows from the theory that the separation of the large-block structure copolymers is the most effective as carried out on narrow-pore adsorbents. For the composition separation, it is suggested to use along with the gradient chromatography, the columns containing a mixture of adsorbents with various pore dimensions. It is shown that selecting the critical conditions for one of the components, it is possible to separate two-block copolymers according to the lengths of the second block. The structure of copolymers being in the adsorbent pores is considered. The framework of using the theory and the possibility to separate copolymers according to «architecture» is in detail discussed.

---