

УДК 541.64:543.544

## АДСОРБЦИЯ И УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ЗАКОНЫ ХРОМАТОГРАФИИ ПОЛИМЕРОВ

Горбунов А. А., Скворцов А. М.

Установлены универсальные законы для хроматографии полимеров, справедливые при наличии любых адсорбционных взаимодействий и при любых соотношениях размеров макромолекулы и ширины пор адсорбента. Проведено сопоставление теории с экспериментальными данными по хроматографии полистиролов, полученными при варьировании состава бинарного растворителя, а также при изменении температуры, что позволило определить среднюю толщину приверхностных адсорбционных слоев, формирующихся внутри пор адсорбента.

Универсальные законы всегда имеют особую привлекательность, поскольку они позволяют в наиболее компактном и общем виде описать большую совокупность экспериментальных фактов. Цель настоящей работы — установление универсальных законов для хроматографии полимеров, справедливых при наличии любых адсорбционных взаимодействий и при любых соотношениях размеров макромолекул и пор.

**Универсальность в ГПХ полимеров.** В ГПХ полимеров универсальность иногда отождествляют с «универсальной калибровкой Бенуа» [1], согласно которой для данной колонки удерживаемый объем  $V_r$  является функцией только гидродинамического объема макромолекулы, пропорционального произведению характеристической вязкости раствора  $[\eta]$  на молекулярную массу макромолекулы  $M$ .

В более общем виде законы ГПХ полимеров были установлены Касасса [2] (калибровка Бенуа следует из них как частный случай). Согласно работам [2, 3], при наличии только стерических ограничений со стороны стенок поры коэффициент распределения  $K$  для гибкой гауссовой цепи в  $\theta$ -условиях определяется единственным безразмерным параметром  $g = R/d$  — отношением размеров макромолекулы (ее средним радиусом инерции  $R$ ) к полуширине поры  $d$ . Для пор щелевидной формы зависимость  $K$  от  $g$  имеет вид [2]

$$K_{\text{ГПХ}} \approx \begin{cases} 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} g & \text{при } g \ll 1 \\ \frac{8}{\pi^2} \exp \left[ - \left( \frac{\pi g}{2} \right)^2 \right] & \text{при } g \gg 1 \end{cases} \quad (1)$$

Хотя формулы (1) получены как асимптотики (первые члены соответствующих разложений по параметру  $g$ ), они хорошо аппроксимируют точную теоретическую зависимость.

Сопоставление с экспериментальными данными [4, 5] по хроматографии декстранов на эталонных пористых стеклах различного радиуса, проведенное в работах [6, 7], показало исключительно хорошее согласие с теорией Касасса.

Касасса показал также [3], что для пор различной геометрии (щель, цилиндр, сфера) «почти универсальной» является зависимость  $K$  от  $R\Sigma$ , где  $\Sigma = S/V = \alpha d^{-1}$  — удельная поверхность поры, т. е. отношение поверхности поры  $S$  к ее объему  $V$ . Для щели  $\alpha=1$ , для цилиндрической поры  $\alpha=2$ , а для сферической полости  $\alpha=3$ . Небольшие различия, т. е. отк-

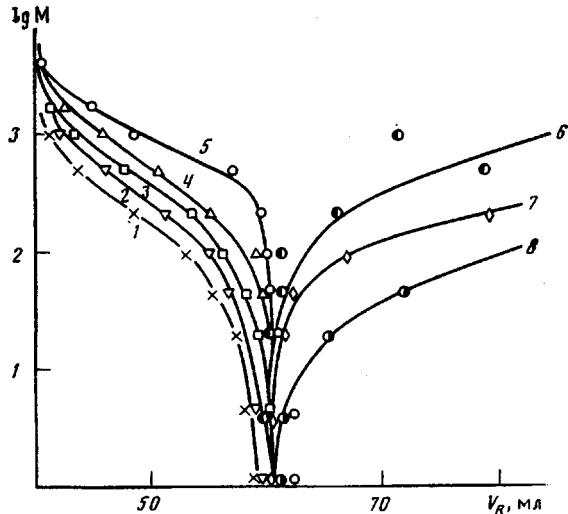


Рис. 1. Зависимость объемов удерживания  $V_R$  от логарифма молекулярной массы ПС стандартов при изменении состава бинарного элюента  $\text{CCl}_4-\text{CHCl}_3$ . Макропористые стекла,  $d \approx 12$  нм [9]. 1 – 100, 2 – 9, 3 – 7, 4 – 6, 5 – 5, 6 – 4,5; 7 – 4, 8 – 3%  $\text{CHCl}_3$

нения от универсальности, имеют место лишь в узких порах. Универсальная зависимость  $K$  от  $R$  в широких порах сохраняется и для полидисперсных адсорбентов [7].

В дальнейшем в основном будет рассматриваться случай широкопористых адсорбентов с  $d > R$ , поскольку именно эти условия обычно реализуются в хроматографических экспериментах. Соответственно универсальным законом в ГПХ будет называться соотношение (1) при  $g \ll 1$ .

**Универсальность в хроматографии полимеров при наличии адсорбции.** Случай широкопористых адсорбентов. К настоящему времени экспериментально [8, 9] и теоретически [10] установлено, что ГПХ является частным случаем общего механизма хроматографии полимеров. Изменение условий (смена адсорбента или растворителя, варьирование температуры, pH и т. п.), приводящее к появлению сил адсорбции, влечет за собой изменение закономерностей хроматографии. При этом до определенных «критических условий» порядок выхода полимергомологов сохраняется, а затем меняется на противоположный. На рис. 1 в качестве примера приведены экспериментальные зависимости удерживаемых объемов  $V_R$  от  $\lg M$  для ПС стандартов в бинарном растворителе различного состава [8]. Аналогичный вид имеют зависимости, полученные для ПС при различных температурах [9], для ПЭГ при разных ММ [11], для ряда олигомеров в смешанных растворителях [12].

Интересно установить обобщенные параметры, т. е. найти координаты, позволяющие описать веер экспериментальных данных рис. 1 единой зависимостью.

Для учета влияния адсорбционных эффектов на коэффициент распределения макромолекул Давкинс и Хэминг [13] предложили записать  $K$  в виде произведения

$$K = K_{\text{ГПХ}} K_a, \quad (2)$$

где  $K_{\text{ГПХ}}$  – дается формулой (1), а  $K_a$  – не зависит от  $R$  и  $d$  и определяется только энергией взаимодействия звено – адсорбент.

В отличие от этого, Бакаш [14] предположил, что

$$K = K_{\text{ГПХ}} + K_a + K_r, \quad (3)$$

где  $K_a$  и  $K_r$  – коэффициенты распределения, заимствованные из адсорбционной и распределительной хроматографии низкомолекулярных соединений. В обоих случаях «полимерный эффект» содержится только в члене

$K_{\text{ГПХ}}$  и, следовательно, зависимость  $K$  от  $R/d$  должна быть как в ГПХ. Анализ показывает, однако, что экспериментальные данные работ [8–12] противоречат предположениям (2) и (3).

В то же время, согласно общей теории хроматографии [15] для широкопористых адсорбентов, (при  $g < 1$ ) коэффициент распределения является функцией двух безразмерных параметров:  $g = R/d$  и  $\Gamma = -R/H$  и имеет вид

$$K \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} g + \frac{g}{\Gamma} [1 - Y(\Gamma)], \quad (4)$$

где функция  $Y$  выражается через известный интеграл вероятности и равна

$$Y(\Gamma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\Gamma}^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (5)$$

Параметр  $H$  имеет размерность длины и носит название адсорбционной длины корреляции. Величина  $H^{-1}$  характеризует отклонение системы от «критических условий». Если  $-\epsilon_c$  – критическая энергия взаимодействия звено – адсорбент, а  $b$  – размер звена (сегмента) цепи, то согласно работе [16]

$$H \sim b (\epsilon_c - \epsilon)^{-1} \sim b (T - T_c)^{-1} \quad (6)$$

При  $-\epsilon > -\epsilon_c$  силы адсорбции велики и достаточно длинная макромолекула выкладывается на стенках поры, образуя множество петель, чередующихся с участками цепи, непосредственно лежащими на поверхности. В этом случае параметр  $H$  положителен и имеет смысл средней толщины адсорбционного приповерхностного слоя [15]. Естественно, что чем больше силы адсорбционного взаимодействия, тем меньше  $H$ . Вблизи «критических условий»  $H$  велико (стремится к бесконечности). С другой стороны, при  $-\epsilon < -\epsilon_c$ , т. е. при слабых силах притяжения звеньев полимера к поверхности, корреляционная длина  $H$  отрицательна, и чем меньше адсорбционное взаимодействие, тем меньше  $|H|$ . В условиях ГПХ (при полном подавлении адсорбционных сил)  $|H| \rightarrow 0$ . Физический смысл корреляционной длины  $H$  в области  $-\epsilon < -\epsilon_c$  связан с характером распределения звеньев цепи внутри поры [15].

Вернемся к обсуждению формулы (4). В отсутствие адсорбционных эффектов (при  $|H| \rightarrow 0$ ) формула (4) переходит в выражение (1) и, следовательно, включает в себя условия ГПХ, как частный случай. Адсорбционные эффекты описываются последним членом в формуле (4) и, вообще говоря, зависят от двух параметров:  $g = R/d$  и  $\Gamma = -R/H$ . Из формул (1) и (4) нетрудно, однако, получить, что

$$(K - K_{\text{ГПХ}})(1 - K_{\text{ГПХ}})^{-1} \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Gamma^{-1} [1 - Y(\Gamma)] \quad (7)$$

Таким образом, для широкопористых адсорбентов экспериментально измеряемая в хроматографии величина  $Q = (K - K_{\text{ГПХ}})/(1 - K_{\text{ГПХ}})$  должна быть функцией только одного безразмерного параметра  $\Gamma = -R/H$  – отношения размера макромолекулы к адсорбционной длине корреляции.

Асимптотики функции  $Q(\Gamma)$  имеют вид

$$Q(\Gamma) \approx \begin{cases} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Gamma^{-1} & \text{при } \Gamma \gg 1 \\ 1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \Gamma & \text{при } |\Gamma| \ll 1 \\ \sqrt{\pi} |\Gamma|^{-1} \cdot \left[ \exp(\Gamma^2) - \frac{1}{2} \right] & \text{при } -\Gamma \gg 1 \end{cases} \quad (8)$$

Зависимость  $Q(\Gamma)$ , т. е. формулу (7), естественно назвать универсальным законом хроматографии полимеров при наличии адсорбционных взаимодействий.

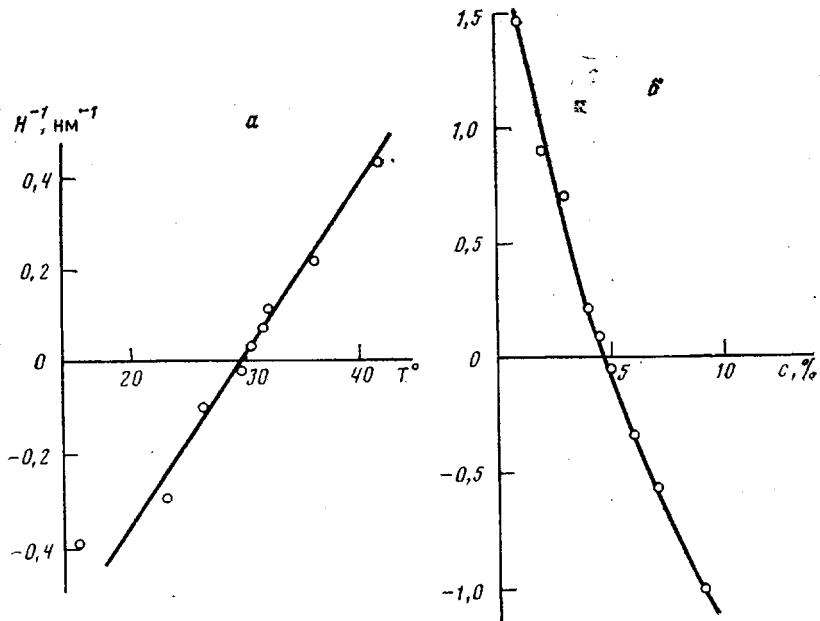


Рис. 2. Зависимость обратной адсорбционной корреляционной длины  $H^{-1}$  от температуры (а) и от состава бинарного элюента (б) для ПС на макропористых стеклах

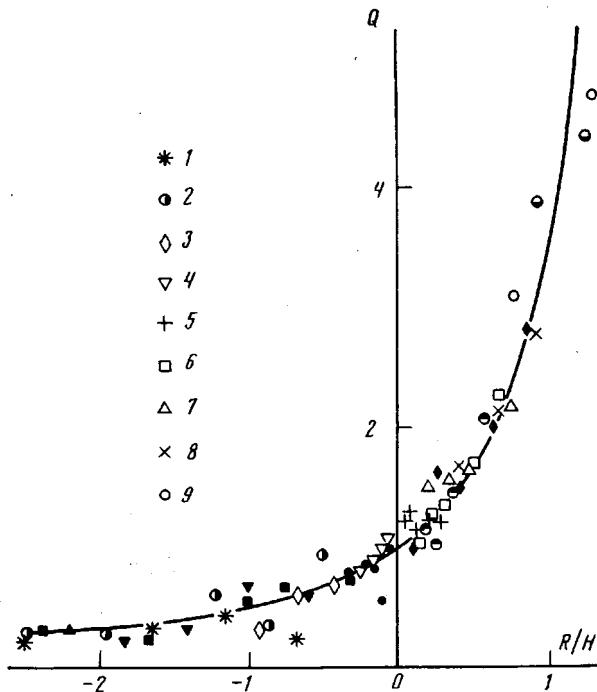


Рис. 3. Экспериментальные данные рис. 1 и данные работы [9] в универсальных координатах. Сплошная линия – расчет по формуле (7). Данные работы [9] получены в смешанном элюенте  $\text{CCl}_4-\text{CHCl}_3$  (94,5/5,5) при 15 (1); 23 (2); 26,1 (3); 29,5 (4); 30,4 (5); 31 (6); 32 (7); 36 (8) и 42° (9)

**Сопоставление с экспериментом.** По экспериментальным данным рис. 1 и результатам работ [8, 9] рассчитывалась величина  $Q$  для каждого состава растворителя (каждой температуры) при данной ММ образца  $M$ , т. е. при заданном  $R$ . Переход от  $M$  к среднему радиусу инерции  $R$  для молекул ПС производился по формуле  $R \approx 0,03M^{1/2}$  (нм), справедливой для идеальных растворителей. Затем для данного состава элюента (или данной

температуры) наилучшим образом подбиралось значение  $H$  — одно и то же для любых  $R$ .

Таким способом была получена зависимость  $H^{-1}$  от состава элюента (рис. 2, б) и температуры (рис. 2, а).

На рис. 3 экспериментальные данные рис. 1 и работ [8, 9] представлены в координатах  $Q$  от  $(-\Gamma)$ . Сплошная линия — теоретическая формула (7). Видно, что несмотря на некоторый разброс, экспериментальные данные для всех ПС при разных составах элюента и разных температурах ложатся на единую зависимость.

Как уже говорилось выше, величина  $H$  (при  $H>0$ ) характеризует среднюю толщину приповерхностного адсорбционного слоя внутри пор адсорбента. Из рис. 2, а видно, что температурные изменения позволяют сформировать адсорбционный слой толщиной до 2,5 нм, причем с увеличением температуры толщина слоя уменьшается. Изменение состава растворителя (уменьшение концентрации  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) приводит к толщине слоя  $\sim 0,7$  нм (рис. 2, б). Таким образом, метод хроматографии позволяет оценивать толщины адсорбционных полимерных слоев внутри пор.

Температурную зависимость  $H^{-1}$  (рис. 2, а) можно во всем исследованном интервале аппроксимировать соотношением

$$H^{-1} \approx 11,4 \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right) \text{ нм}^{-1} \quad (9)$$

с  $T_c \approx 303$  К. Насколько нам известно, это первое экспериментальное подтверждение соотношения (6) де Жена.

Зависимость  $H^{-1}$  от состава растворителя (рис. 2, б) нелинейна и может быть аппроксимирована прямой только в узком интервале вблизи критического значения состава  $c_{kp} \approx 4,7$ .

**Случай узкопористых адсорбентов.** В случае узкопористых адсорбентов с  $d \ll R$  изменение свободной энергии макромолекулы при переходе из объема раствора в пору адсорбента пропорционально длине цепи  $\Delta F = -\ln K \sim N$ . Согласно общей теории [15], при  $g \ll 1$

$$\ln K \approx (\alpha_1 g)^2, \quad (10)$$

где  $\alpha_1$  — первый корень характеристического уравнения

$$\alpha \operatorname{tg} \alpha = \lambda, \quad (11)$$

а  $\lambda = -d/H$ . Комбинируя формулы (1) и (10), имеем

$$\ln K / \ln K_{\text{гpx}} \approx \left( \frac{2}{\pi} \alpha_1 \right)^2 \quad (12)$$

Таким образом, для узкопористых адсорбентов (или для достаточно длинных макромолекул с  $R > d$ ) величина  $\Phi = \ln K / \ln K_{\text{гpx}}$  должна быть функцией одного безразмерного параметра  $\lambda$  — отношения размера поры к адсорбционной длине корреляции.

Асимптотики  $\Phi(\lambda)$  имеют вид

$$\Phi(\lambda) \approx \begin{cases} (1 - \lambda^{-1})^2 & \text{при } \lambda \gg 1 \\ \frac{4}{\pi^2} \lambda \left( 1 - \frac{\lambda}{3} + \dots \right) & \text{при } |\lambda| \ll 1 \\ - \left( \frac{2\lambda}{\pi} \right)^2 [1 + 4 \exp(-4\lambda)] & \text{при } -\lambda \gg 1 \end{cases}$$

Зависимость  $\Phi(\lambda)$ , т. е. формулу (12) естественно назвать универсальным законом хроматографии для узкопористых адсорбентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Grubisic Z., Rempp P., Benoit H. // J. Polymer Sci. B. 1967. V. 5. № 9. P. 753.
2. Casassa E. F. // J. Polymer Sci. B. 1967. V. 5. № 9. P. 773.
3. Casassa E. F., Tagami Y. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 1. P. 14.

4. Haller W. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 1. P. 83.
5. Basedow A. M., Ebert K. H., Ederer H. J., Fossag H. // J. Chromatogr. 1980. V. 192. № 2. P. 259.
6. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1137.
7. Горбунов А. А., Соловьева Л. Я., Пасечник В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 967.
8. Теников М. Б., Нефедов П. П., Лазарева М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 657.
9. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. М., 1979.
10. Скворцов А. М., Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Теников М. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 3. С. 678.
11. Горбунов А. А., Соловьева Л. Я., Пасечник В. А., Лукъянов А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1859.
12. Энгелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985.
13. Dawkins J. V., Hemming M. // Makromolek. Chem. 1975. B. 176. № 6. S. 1795.
14. Bakos D., Bleha T., Ozima A., Berek D. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23. № 8. P. 2233.
15. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2170.
16. De Gennes P. G. // Rept. Progr. Phys. 1969. V. 32. № 1. P. 187.

Ленинградский химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
12.VI.1986

## ADSORPTION AND UNIVERSAL LAWS OF CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS

Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.

### Summary

The universal laws for chromatography of polymers are formulated being valid for any adsorptive interactions and any ratios of macromolecule dimensions and size of adsorbent pores. The theory is compared with experimental data on chromatography of polystyrenes obtained for various compositions of the binary solvent and various temperatures. From this comparison the average thickness of the surface adsorptive layers formed inside the adsorbent pores has been determined.