

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:678.13

ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ  
ДВУБЛОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПО СОСТАВУ

Горбунов А. А., Скворцов А. М.

Построена теория хроматографического разделения по составу двублочных сополимеров. Моделью сополимера служила гауссова цепь из двух блоков, взаимодействующих с поверхностью щелевидной поры с разной энергией. Получены зависимости коэффициентов распределения сополимеров разной длины и состава от энергий взаимодействия звеньев и ширины пор. Для узкопористых адсорбентов установлены критические условия для сополимеров и получены коэффициенты распределения в этих условиях.

Отличительная черта синтетических сополимеров – их неоднородность по ММ и по составу (содержанию компонент в сополимере). Характер и степень этих неоднородностей в значительной степени определяют структурные и технологические свойства полимерных материалов. Поэтому разработка методов анализа и контроля неоднородности сополимеров по составу и ММ – одна из важнейших задач физико-химии полимеров.

Для анализа распределения по размерам (определения ММ неоднородности) широко используют метод ГПХ. Однако для определения неоднородности сополимеров по составу или для разделения макромолекул по их стереорегулярности метод ГПХ, очевидно, неприменим, поскольку размеры молекул сополимера не связаны однозначно с составом. В этом случае эффективным методом разделения может служить адсорбционная хроматография [1, 2]. Широкому применению этого метода для анализа сополимеров мешало отсутствие разработанной теории.

Основы теории жидкостной хроматографии двублочных сополимеров были заложены в работе [3], где теоретически обоснована принципиальная возможность хроматографического разделения блок-сополимеров по составу и, в частности, показано существование критического состава сополимера, при котором начинается адсорбция цепи в порах адсорбента. Эти результаты получены в работе [3] на основе решеточной теории адсорбции бесконечно длинных гауссовых цепей в щелевидных порах [4, 5]. Цель настоящей работы – построение аналитической теории хроматографии двублочных сополимеров, справедливой при любых соотношениях размеров макромолекул и пор и при произвольных энергиях взаимодействия компонент сополимера с поверхностью адсорбента. Будем использовать безрешеточную модель гибкой гауссовой цепи в щелевидной поре. Математический аппарат и результаты общей теории хроматографии гомополимеров описаны в работах [6–8].

Рассматривали сополимер, состоящий из двух блоков А и В с  $N_A$  и  $N_B$  звеньями (сегментами) в каждом. Полное число звеньев в цепи равно  $N=N_A+N_B$ . Состав сополимера характеризовали долей звеньев  $\xi_A=N_A/N$  ( $\xi_B=1-\xi_A$ ). Считали, что оба блока одинаково гибкие и характеризуются длиной звена (сегмента)  $b=b_A=b_B$ .

Если  $R_A=(N_A b^2/6)^{1/2}$  и  $R_B=(N_B b^2/6)^{1/2}$  – средние радиусы инерции каждого из блоков, то размеры всей цепи составят

$$R^2=R_A^2+R_B^2 \quad (1)$$

(очевидно,  $R_A^2=R^2\xi_A$ ;  $R_B^2=R^2\xi_B$ ).

Адсорбционное взаимодействие звеньев полимерной цепи А и В с поверхностью пористого адсорбента в работе [3] задавали путем введения параметров  $-\varepsilon_A$  и  $-\varepsilon_B$ , характеризующих выигрыш свободной энергии при образовании контактов звеньев А и В с адсорбентом. Как показано в работах [6–8], более удобным параметром является адсорбционная длина корреляции

$$H \sim b (\varepsilon_{kp} - \varepsilon)^{-1}, \quad (2)$$

обратно пропорциональная отклонению энергии  $-\varepsilon$  от критического значения  $-\varepsilon_{kp}$ . величина  $H$  связана со средней толщиной поверхностного слоя, образованного адсорбированной макромолекулой. По мере приближения к критическим условиям, величина  $H$  растет, стремясь к бесконечности. При слабых силах притяжения (слаб-

бее, чем критические)  $H < 0$ , и чем меньше взаимодействие, тем меньше  $|H|$ . При полном отсутствии адсорбционных сил (в условиях ГПХ)  $-H \rightarrow 0$ . Подробное обсуждение смысла адсорбционной корреляционной длины содержится в работах [7, 8].

Для двухкомпонентного сополимера естественно ввести две корреляционные длины  $H_A$  и  $H_B$ .

Коэффициент распределения  $K_{AB}$  двублочного сополимера равен отношению статистических сумм сополимера внутри поры и в свободном объеме и может быть записан в виде

$$K_{AB} = \frac{1}{2d} \int_{-d}^d Z_A(x)Z_B(x) dx, \quad (3)$$

где  $Z_A(x)$  и  $Z_B(x)$  – статистические суммы цепей типа А или В, у которых один конец находится на расстоянии  $x$  от середины поры (ширина поры  $2d$ ). Выражение для статистической суммы  $Z(x)$  имеет вид [7]

$$Z(x) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2\lambda \cos(\alpha_m x/d) \sec(\alpha_m)}{\lambda(\lambda+1) + \alpha_m^2} \exp[-(\alpha_m g)^2], \quad (4)$$

где  $g = R/d$ ,  $\lambda = -d/H$ ,  $\alpha_m$  – корень характеристического уравнения

$$\alpha \operatorname{tg} \alpha = \lambda$$

Подставляя соотношение (4) в формулу (3) и проводя интегрирование, получаем общую формулу для коэффициента распределения двублочного сополимера

$$K_{AB} = \sum_{m,n} 4\lambda_A \lambda_B \frac{(\lambda_A - \lambda_B) \exp\{-[g_A(\alpha_A)_m^2 + g_B(\alpha_B)_n^2]\}}{[(\alpha_A)_m^2 - (\alpha_B)_n^2][\lambda_A(\lambda_A + 1) + (\alpha_A)_m^2]} \frac{1}{[\lambda_B(\lambda_B + 1) + (\alpha_B)_n^2]}, \quad (5)$$

где  $g_i = R_i/d$ ,  $\lambda_i = -d/H_i$ ,  $(\alpha_i)_m$  и  $(\alpha_i)_n$  – корни уравнения  $\alpha_i \operatorname{tg} \alpha_i = \lambda_i$  ( $i = A, B$ ).

Как видно из формулы (5), коэффициент распределения двублочного сополимера в общем случае зависит от четырех безразмерных параметров: отношений размеров блоков к ширине поры  $g_A$ ,  $g_B$  и отношений ширины поры к корреляционным длиnam адсорбции  $\lambda_A$ ,  $\lambda_B$ .

С учетом соотношений (1) можно выразить  $K_{AB}$  через размеры и состав сополимера

$$K_{AB} = \sum_{m,n=1}^{\infty} C_{m,n}(\lambda_A, \lambda_B) \exp\{-g^2[(\alpha_A)_m^2 \xi_A + (\alpha_B)_n^2 \xi_B]\}, \quad (6)$$

где  $C_{m,n}(\lambda_A, \lambda_B)$  – предэкспоненциальный множитель в формуле (5), а  $g = R/d$ .

Формулы (5), (6) являются строгими и позволяют рассчитать коэффициент распределения двублочного сополимера любого размера и состава при произвольных заданных взаимодействиях компонент с адсорбентом.

На рис. 1 приведены зависимости  $K_{AB}$  от  $g$  для нескольких значений  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$ , отвечающих эксклюзивному (a), смешанному (b) и адсорбционному (c) механизмам разделения.

При  $g \gg 1$ , т. е. для узкопористых адсорбентов (или для длинных цепей с  $R \gg d$ ) основной вклад в формулу (6) вносит первый член с  $m=n=1$  и

$$K_{AB} \approx C_{1,1}(\lambda_A, \lambda_B) \exp\{-g^2[(\alpha_A)_1^2 \xi_A + (\alpha_B)_1^2 \xi_B]\} \quad (7)$$

Используя асимптотические формулы для главных собственных чисел

$$\alpha_1^2 \approx \begin{cases} \left[ \frac{\pi}{2}(1-\lambda^{-1}) \right]^2 & \text{при } \lambda \gg 1 \\ \lambda \left( 1 - \frac{\lambda}{3} \right) & \text{при } |\lambda| \ll 1 \\ -\lambda^2[1+4 \exp(-4|\lambda|)] & \text{при } -\lambda \gg 1, \end{cases}$$

можно получить аналитические выражения для  $K_{AB}$  при различных режимах разделения (табл. 1).

Для сравнения в табл. 1 приведены также коэффициенты распределения  $K$  гомополимера [8]  $K = K_{AB}$  при  $\lambda_A = \lambda_B = \lambda$ .

Как известно [6–8], существуют при различных режимах хроматографии гомополимеров на узкопористых адсорбентах – докритический (ГПХ-подобный), адсорбционный и окколокритический.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, в отличие от гомополимеров, в хроматографии блок-

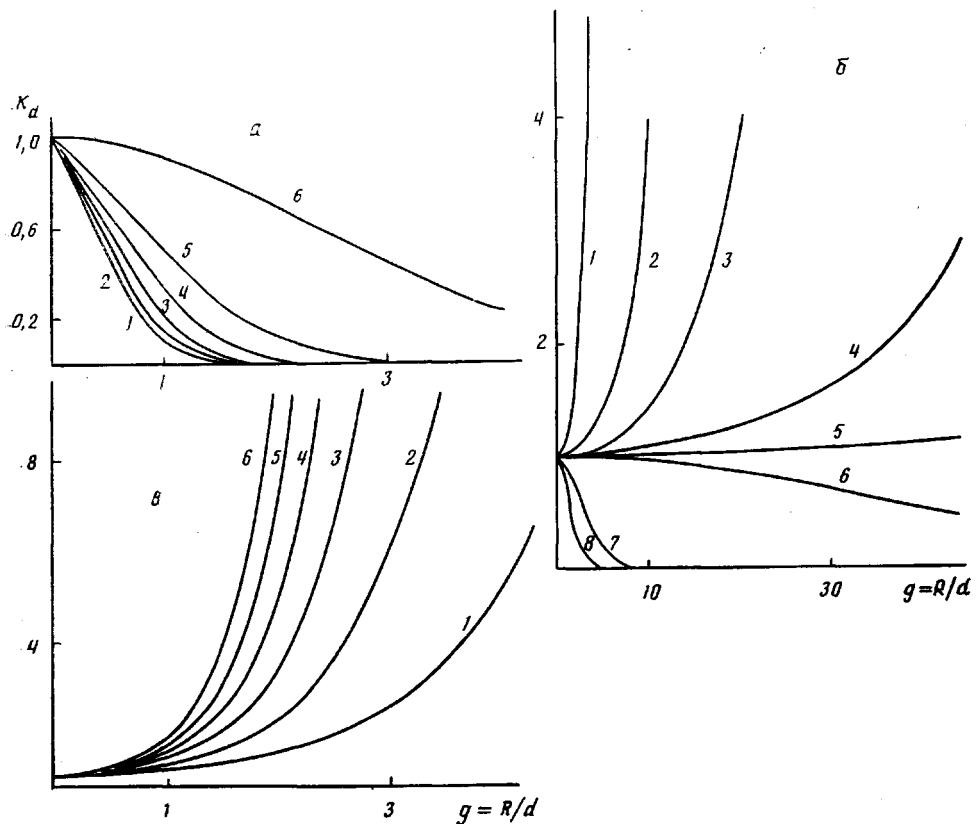


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения двублочных сополимеров  $K_{AB}$  от отношения радиуса инерции цепи к полуширице поры  $g=R/d$  при эксклюзионном (а), смешанном (б) и адсорбционном (в) механизмах хроматографии. Значения параметров  $\lambda_A$ ,  $\lambda_B$  адсорбционных взаимодействий звеньев типа А и В: 50; 0,1 в случае (а); 0,4; -0,1 в случае (б); -0,1; -0,5 в случае (в). Содержание  $\xi_A$  компонента А в двублочном сополимере в случаях (а) и (в): 0 (1); 0,2 (2); 0,4 (3); 0,6 (4); 0,8 (5) и 1,0 (6). В случае (б): 0 (1); 0,2 (2); 0,22 (3); 0,226 (4); 0,227 (5); 0,228 (6); 0,4 (7) и 1 (8)

сополимеров существуют также «смешанные» режимы, при которых  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$  имеют разные знаки и изменение состава сополимера приводит к инверсии порядка хроматографирования сополимеров по ММ. Соответственно, существует критический состав сополимера  $\xi_{kp}=(\xi_A)^{kp}$  при котором зависимость  $K_{AB}$  от  $g$  исчезает.

В работах [5–8] показано, что для гомополимеров критическое значение  $-\varepsilon_{kp}$  ( $\lambda_{kp}=0$ ) при котором  $K=1$ , не зависит от длины цепи и ширины пор. В критической точке изменение конформационной свободной энергии макромолекулы при переходе из объема раствора внутрь поры равно нулю ( $\Delta F_{kp}=0$ ).

Определим критические условия для блок-сополимера уравнением

$$\left( \frac{\Delta F_{AB}}{N} \right)_{N \rightarrow \infty} = - \left( \frac{\ln K_{AB}}{N} \right)_{N \rightarrow \infty} = 0 \quad (8)$$

Из формул (7) и (8) следует, что при  $g \gg 1$  в критических условиях выполняется уравнение

$$(\xi_A)^{kp} = \frac{(\alpha_B)_1^2}{(\alpha_B)_1^2 - (\alpha_A)_1^2}, \quad (9)$$

связывающее критический состав сополимера  $(\xi_A)^{kp}$  с главными собственными числами  $(\alpha_A)_1$  и  $(\alpha_B)_1$  и, следовательно, с параметрами адсорбционных взаимодействий  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$ .

В работе [3] критические условия для двублочных сополимеров изображались в виде семейства фазовых диаграмм, т. е. кривых раздела подвижной и неподвижной фаз в координатах  $\varepsilon_A$ – $\varepsilon_B$  для различных составов сополимера и пор разной ширины.

Из изложенной выше теории следует, что фазовые диаграммы имеют универсальный вид в координатах  $\lambda_A$ ,  $\lambda_B$  ( $\lambda_i \sim d(\varepsilon - \varepsilon_{kp})^i$   $i=A, B$ ). Такие универсальные фазовые диаграммы для двублочного сополимера представлены на рис. 2. Область, ограниченная какой-либо кривой и лежащая в левом нижнем углу, отвечает условиям, когда

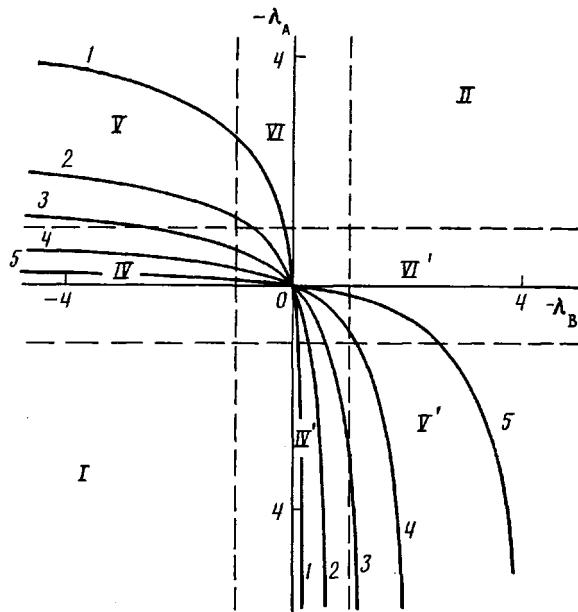


Рис. 2. Универсальные фазовые диаграммы для двублочных сополимеров в зависимости от обобщенных параметров взаимодействия звеньев А и В с адсорбентом при различном составе сополимера. Штриховой линией выделены области характерного поведения сополимеров. Обозначение областей соответствует табл. 1. Содержание  $\xi_A$  компонента А в двублочном сополимере: 0,1 (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4) и 0,9 (5)

макромолекулы не адсорбируются в порах и практически все время находятся в неподвижной фазе. Увеличение  $\lambda_A$  или  $\lambda_B$ , приводящее к пересечению кривых раздела, отвечает переходу к адсорбции сополимера в порах. На рис. 2 штриховой линией выделены области характерного асимптотического поведения хроматографических характеристик, перечисленные в табл. 1. Видно, что линии раздела пересекают несколько областей. Это означает, что критические условия могут быть реализованы при различных сочетаниях режимов хроматографии гомополимеров А и В.

Для всех характерных областей, где существуют критические условия, получены приближенные формулы, связывающие критические значения состава и параметров адсорбционного взаимодействия (табл. 2). В этой же таблице приведены значения коэффициента распределения сополимера в критических условиях. Интересно, что критический коэффициент распределения сополимера близок к единице лишь в области III, когда оба значения  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$  невелики по абсолютной величине. В других областях  $(K_{AB})^{kp} < 1$ , а  $(\Delta F_{AB})^{kp} > 0$ . При сильно отличающихся адсорбционных взаимодействиях компонент величина  $(K_{AB})^{kp}$  оказывается даже близкой к нулю. (Для гомополимеров  $(K)^{kp} = 1$ .) Различие между  $K_{kp}$  и  $(K_{AB})^{kp}$  связано с предэкспоненциальным множителем в выражениях для коэффициента распределения (табл. 1 и формула (7)). В случае сополимеров этот множитель не всегда обращается в единицу одновременно с экспонентой.

Как известно [3], задав критические условия для одной из компонент, можно делить сополимер по длинам другого блока. Действительно, из формул табл. 1 следует, что  $(K_{AB})_{\lambda_A=0} = K_B$  и  $(K_{AB})_{\lambda_B=0} = K_A$ . Это означает, что блок, для которого заданы критические условия, становится «хроматографически невидимым».

Таким образом, из теории вытекают две основные стратегии использования адсорбционных взаимодействий при хроматографическом анализе, выделении и фракционировании блок-сополимеров. Первая из них связана с использованием узкопористых адсорбентов и основана на различии критических условий для сополимеров с разными составами. Пользуясь фазовыми диаграммами (рис. 2), можно найти наилучшие условия для выделения в изокритическом режиме сополимеров с узким заданным интервалом составов, либо подобрать подходящие параметры градиентной программы для фракционирования сополимеров по составу. При этом необходимо знать размеры пор и предварительно исследовать для чистых гомополимеров А и В зависимости параметров адсорбционного взаимодействия от условий хроматографирования (температуры, состава смешанного растворителя и т. д.). Примеры определения параметров адсорбционного взаимодействия путем сравнения экспериментальных хроматографических данных с теорией содержатся в работах [9–11]. Использование зависимостей критических условий от состава дает возможность делить сополимеры по составу независимо от ММ.

Другой простой путь заключается в использовании метода «невидимок», позволяющего делить сополимеры только по данным «видимого» блока, независимо от

Таблица 1

Коэффициенты распределения двублочного сополимера  $K_{AB}$  и гомополимера.  
Значения  $K$  относятся к хроматографии на узкопористых адсорбентах

Область параметров $\lambda_A$ и $\lambda_B$	Приближенные формулы для коэффициентов распределения	
	$K_{AB}$	$K$
I — докритическая для блоков A и B $\lambda_A, \lambda_B \gg 1$	$\frac{8}{\pi^2} \frac{\exp \left\{ -\frac{\pi^2}{4} \left[ \left( \frac{g_A}{1+\lambda_A^{-1}} \right)^2 + \left( \frac{g_B}{1+\lambda_B^{-1}} \right)^2 \right] \right\}}{\left[ 1 + \frac{1}{2} (\lambda_A^{-1} + \lambda_B^{-1}) \right]}$	$\frac{8}{\pi^2} \frac{\exp \left\{ -\frac{\pi^2}{4} \left( \frac{g}{1+\lambda^{-1}} \right)^2 \right\}}{(1 + \lambda^{-1})}$
II — адсорбционная для A и B $-\lambda_A, -\lambda_B \gg 1$	$\frac{4}{( \lambda_A  +  \lambda_B )} \exp [(g_A \lambda_A)^2 + (g_B \lambda_B)^2]$	$\frac{2}{ \lambda } \exp (g^2 \lambda^2)$
III — околовкритическая для A и B $ \lambda_A ,  \lambda_B  \ll 1$	$\exp [-(g_A^2 \lambda_A + g_B^2 \lambda_B)]$	$\exp (-g^2 \lambda)$
IV — A — околовкритическая, B — докритическая $ \lambda_A  \ll 1, \lambda_B \gg 1$	$\frac{8}{\pi^2} \exp \left\{ - \left[ g_A^2 \lambda_A + g_B \frac{\pi^2}{4(1+\lambda_B^{-1})} \right] \right\}$	—
V — A — адсорбционная, B — докритическая $-\lambda_A \gg 1, \lambda_B \gg 1$	$4  \lambda_A^{-1}  ( \lambda_A^{-1}  + \lambda_B^{-1}) \times \\ \times \exp \left[ g_A^2 \lambda_A^2 - g_B^2 \frac{\pi^2}{4 + \lambda_B^{-1}} \right]$	—
VI — A — адсорбционная, B — околовкритическая $-\lambda_A \gg 1,  \lambda_B  \ll 1$	$\frac{2}{ \lambda_A } \exp [(g_A \lambda_A)^2 - g_B^2 \lambda_B]$	—

Таблица 2

Критические условия для двублочных сополимеров при различных сочетаниях параметров адсорбционного взаимодействия компонент с адсорбентом

Область параметров $\lambda_A$ и $\lambda_B$ *	$(\xi_A)^{kp}$	$(K_{AB})^{kp}$
III	$\frac{\lambda_B}{\lambda_B +  \lambda_A }$	1
IV	$1 - \frac{4}{\pi^2}  \lambda_A $	$8/\pi^2$
V	$\left( \frac{\pi}{2\lambda_A} \right)^2 \left[ 1 - \left( \frac{\pi}{2\lambda_A} \right)^2 \right]$	$\frac{4}{ \lambda_A } ( \lambda_A ^{-1} + \lambda_B^{-1})$
VI	$\frac{\lambda_B}{\lambda_A^2 + \lambda_B}$	$\frac{2}{ \lambda_A }$

\* Обозначения областей и их границы приведены в табл. 1.

содержания другого «невидимого» компонента. Для двублочных сополимеров этот метод применим при любых размерах пор адсорбента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Inagaki H.* // Advances Polymer Sci. 1977. V. 24. P. 189.
2. *Беленький Б. Г., Виленчик Л. З.* Хроматография полимеров. Л., 1978.
3. *Скворцов А. М., Горбунов А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 339.
4. *Di Marzio E. A., Rubin R.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 9. P. 4318.
5. *Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М.* // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 816.
6. *Skvortsov A. M., Gorbunov A. A.* // J. Chromatogr. 1986. V. 358. № 1. P. 77.
7. *Горбунов А. А., Скворцов А. М.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2170.
8. *Горбунов А. А., Скворцов А. М.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2453.
9. *Энтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И.* Реакционноспособные олигомеры. М., 1985.
10. *Горбунов А. А., Соловьев Л. Я., Пасечник В. А., Лукьянов А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1859.
11. *Горбунов А. А., Скворцов А. М.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 2. С. 396.

Ленинградский химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
17.II 1987

#### THEORY OF CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF TWO-BLOCK COPOLYMERS ACCORDING TO COMPOSITION

Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.

##### Summary

The theory of chromatographic separation of two-block copolymers according to composition has been derived for the freely jointed chain consisting of two blocks interacting with the surface of the split-like pore with various energy. The dependences of coefficients of distribution of copolymers of various length and composition on energies of units interaction and on the pores width were obtained. For narrow-porous adsorbents the critical conditions for copolymers were found and coefficients of distribution for these conditions were determined.