

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1972

УДК 541.64:543.544:539.199

### О ВЛИЯНИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ МАКРОМОЛЕКУЛ ГОМОПОЛИМЕРОВ НА ЭЛЮЦИОННЫЕ ОБЪЕМЫ ПРИ ГЕЛЕВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Б. Г. Беленский, Л. З. Виленчик, П. П. Нефедов,  
К. Б. Цариков*

В гелевой хроматографии полимеров [1—3] большое значение придается установлению универсальной (общей для всех типов макромолекул) зависимости элюционных объемов от некоторых гидродинамических характеристик полимерных молекул в растворе [4—6]. В ранних исследованиях [7, 8] предпринимались попытки связать элюционные объемы с пористой структурой адсорбента, параметрами хроматографической колонки, размерами и диффузионной подвижностью макромолекул. При

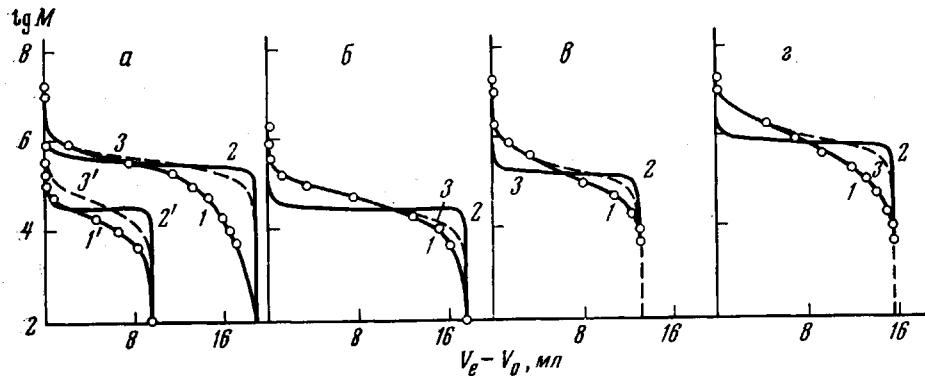


Рис. 1. Экспериментальные значения удерживаемых объемов ( $1, 1'$ ), вычисленных по методу де-Бриза ( $2, 2'$ ) и по методу авторов статьи ( $3, 3'$ ), для полистиролов в толуоле на пористых стеклах 1000 ( $1-3$ ) и 130 ( $1'-3'$ ) (а); 250 (б); 700 (в) и 1600 Å (г)

этом предполагалось, что все полимерные молекулы одного молекулярного веса занимают в растворе наиболее вероятную конформацию, характеризуемую средним эффективным размером. Применение ненабухающих неорганических сорбентов в гелевой хроматографии полимеров значительно упрощает исследование, так как для этих сорбентов можно независимым методом экспериментально определить распределение объемов пор по радиусам их входных отверстий. Де-Бриз [7], используя распределение пор в сорбенте по размерам  $\phi(r')$ , эффективный размер макромолекул и параметры колонки, предложил рассчитывать значения удерживаемого объема, соответствующие данным полимерным молекулам, по формуле

$$v_e = v_0 + v_r^{\text{acc}} ; \quad v_{(r)}^{\text{acc}} = \int_r^{\infty} \phi(r') dr', \quad (1)$$

где  $v_0$  — объем между частицами сорбента в колонке,  $r$  — радиус минимального входного отверстия поры, доступной для макромолекул.

Мы исследовали возможность получения такой зависимости элюционных объемов на пористых стеклах с узким распределением пор со средним диаметром 130, 250, 700, 1000, 1600 Å для полистиролов узкого молекулярно-весового распределения ( $M_w / M_n < 1,1$ ) в диапазоне молекулярных весов от  $16 \cdot 10^6$  до  $5 \cdot 10^3$  и стирола [9].

Однако при определении удерживаемого объема по формуле (1) наблюдаются, как это видно из рис. 1, значительные расхождения теоретических кривых с экспериментальными. Эти расхождения могут быть истолкованы как следствие распределения макромолекул в растворе по размерам [10]

$$W(\bar{a}, r) = \frac{3}{2\pi\bar{a}^2} \left( \frac{3}{2\pi\bar{a}^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3r^2}{2\bar{a}^2} \right\} \quad (2)$$

Важно отметить, что распределения (2) достаточно широкие, значительно превышающие по дисперсии распределения пор в таких сорбентах, как пористое стекло

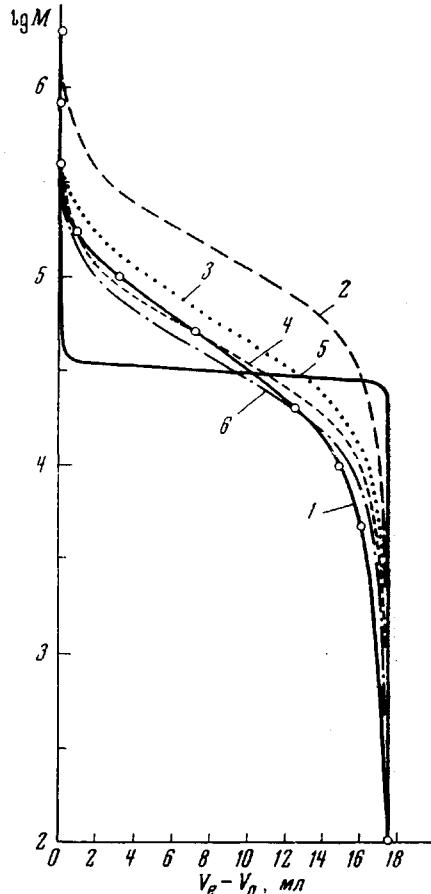


Рис. 2. Интегральное распределение пор по размерам для пористого стекла 250 Å (1) и распределение по размерам для полистиролов молекулярного веса 50 000 (2), 97 200 (3), 171 000 (4) при  $\bar{a} = 178$  Å; (2); 132 Å (3) и 87 Å (4)

Рис. 3. Зависимость  $\lg M$  от  $v_e$  для стекла 250 Å: 1 — экспериментальная; 2 — теоретические кривые, рассчитанные по формуле (3) с эффективным радиусом  $\bar{a} = 1; 1,7; 2; 2,2 (\bar{R}^2)^{1/2}$ . Кривая 5 рассчитана по данным работы [7]. 6 — по уравнению (1)

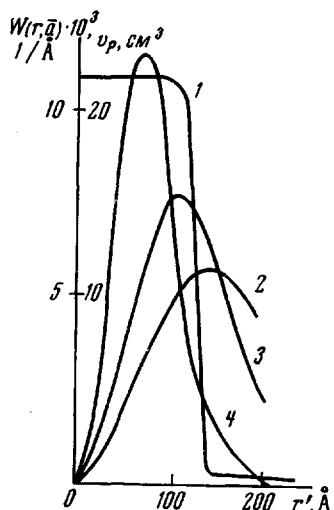


Рис. 2

Рис. 3

ло (рис. 2). Если учесть наряду с распределением пор в сорбенте и распределение макромолекул по размерам в соответствии с формулой

$$v_e = v_0 + \int_0^\infty dr W(\bar{a}, r) \int_r^\infty \phi(r') dr', \quad (3)$$

где  $\bar{a}$  — средний эффективный радиус макромолекул [11],  $W(\bar{a}, r)$  — функция, описывающая распределение макромолекул по этому радиусу, то можно получить монотонную зависимость элюционных объемов от размеров макромолекул, которая близка к наблюдаемой в эксперименте. На рис. 3 показаны теоретические калибровочные кривые, полученные для различных значений  $\bar{a}$ . Как видно, наилучшее соответствие экспериментальной и теоретической кривой наблюдается при  $\bar{a} = 2(\bar{R}^2)^{1/2}$ , и, следовательно, эффективный радиус макромолекул при гелевой хроматографии близок к удвоенному радиусу инерции макромолекул. Этот радиусложен в основу теоретического расчета элюционных кривых для серии пористых стекол [9], показанных на рис. 1. Несмотря на хорошее общее соответствие экспериментальных и теоретических кривых, в низкомолекулярной области наблюдается некоторое расхождение между ними, которое, по-видимому, связано с тем, что не

весь формально доступный объем пор (по данным порометрии) разрешен для хроматографируемых макромолекул.

#### Выводы

1. Проведен расчет доступного объема пор сорбента с учетом как порометрических данных, так и равновесного статистического распределения макромолекул по размерам.

2. Показано, что учет последнего фактора улучшает соответствие между расчетными и экспериментальными значениями элюционных объемов на колонках с пористыми стеклами для набора полистиролов узкого распределения в толуоле.

3. Найдено, что при расчете доступного объема пор сорбента необходимо использовать эффективный радиус макромолекул, равный двум ее среднеквадратичным радиусам инерции.

Институт  
высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 VII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Moore, J. Polymer Sci., A2, 835, 1964.
2. H. Determann, Cel Chromatography, N. Y., 1968.
3. Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик, Д. Д. Новиков, Новое в методах исследования полимеров, гл. 11, изд-во «Мир», 1968.
4. H. Benoit, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Decker, Zilliox, J. Chem. Phys., 63, 1507, 1966.
5. J. V. Dawkins, J. Macromolec. Sci., B2, 623, 1968.
6. K. A. Boni, F. A. Sliemers, P. B. Stickney, J. Polymer Sci., A2, 1567, 1968.
7. A. J. de-Vries, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
8. W. W. You, J. Malone, J. Polymer Sci., B5, 663, 1967.
9. С. П. Жданов, Е. В. Коромальди, Р. Г. Виноградова, М. Б. Ганицкий и др., J. Chromatogr., 53, 77, 1970.
10. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
11. J. R. Cantow, J. F. Johnson, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2835, 1967.

---

#### ON THE INFLUENCE OF THE SIZE DISTRIBUTION OF HOMOPOLYMERS MACROMOLECULES ON THE ELUTION VOLUMES IN GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

**B. G. Belen'kit, L. Z. Vilenchik, P. P. Nefedov,  
K. B. Tsarakov**

#### Summary

The accessible volume of sorbent pores has been calculated taking into consideration both the porometric data and the equilibrium statistical size distribution of macromolecules. Taking account of the latter factor improves the agreement between calculated and experimental values of the elution volumes for a series of polystyrenes with a narrow distribution, separated on columns filled with porous glass beads using toluene as an eluent. When calculating the accessible volume of sorbent pores, it is necessary to use the apparent radius of macromolecules equal to two of its mean-square-root radii of gyration.

---