

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1980

УДК 541.64:543.544

ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ КОНЦЕВЫХ ГРУПП

Скворцов А. М., Жулина Е. Б., Горбунов А. А.

Построена строгая аналитическая теория хроматографического разделения линейных полимеров по типам функциональности для модельных решеточных цепей, способных адсорбироваться в щелевидных порах концевыми функционально-активными группами. Получены зависимости удерживаемого объема цепей от числа и энергии адсорбции функциональных групп, молекулярной массы цепи и размеров пор адсорбента. Показано, что для коротких цепей выигрыш энергии от адсорбции концевых групп может скомпенсировать энтропийные потери всей макромолекулы в поре адсорбента и сделать коэффициент распределения большие единицы. При этом молекулярно-массовая зависимость удерживаемого объема остается характерной для гелевой (молекулярно-сетевой) хроматографии. В качестве примера рассчитаны хроматограммы для смеси би-, моно- и бесфункциональных молекул, имеющих одинаковое гауссово распределение по молекулярным массам. Выяснено, что наличие больших энергий адсорбции концевых групп увеличивает различие в удерживаемых объемах молекул разной функциональности и улучшает их разделение. С другой стороны, рост молекулярной массы и наличие ММР приводит к сближению и перекрыванию хроматографических пиков. Показано, что наилучшее разделение молекул по функциональности происходит на адсорбентах с шириной пор порядка средних статистических размеров хроматографируемых молекул в растворе. Обсуждаются рамки применимости данной теории.

Наряду с молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, важной технологической характеристикой гомополимеров и олигомеров является их распределение по типам функциональности, т. е. распределение по числу функционально-активных групп в макромолекуле [1, 2]. Так, реакции синтеза полимеров поликонденсацией олигомеров протекают успешно только при наличии функциональных, реакционноспособных групп на обоих концах цепи, т. е. в бифункциональных цепях ($f=2$).

От природы и числа функциональных групп исходного сырья существенно зависят физико-химические и механические свойства полимерных материалов: адгезионные и прочностные свойства пленок, их проницаемость, плотность образующейся сетки спирального полимера, точка его гелеобразования. (Последние два свойства используются в качестве косвенных методов для оценок среднего числа функциональных групп в макромолекуле [3-7].)

Прямыми и эффективными методом определения функциональности полимеров служит хроматография. В работах [8-15] показано, что полимерные цепи, концевые группы которых специфически взаимодействуют с пористым адсорбентом, по-разному удерживаются хроматографической колонкой в зависимости от их функциональности.

В настоящей работе мы представим теорию хроматографического разделения линейных полимеров по числу концевых функционально-активных групп. Мы получим зависимость коэффициента распределения (или удерживаемого объема) от числа и энергии функциональных групп, раз-

меров пор адсорбента, молекулярной массы полимера. Рассмотрим влияние ММР на разделение, приведем рассчитанные нами хроматограммы для смеси би-, моно- и бесфункциональных модельных цепей и проанализируем оптимальные условия, необходимые для определения функциональности полимеров.

Модель и метод расчета. Моделью полимера служила цепь без объемных взаимодействий, состоящая из N звеньев (сегментов) на простой кубической решетке с равной вероятностью шагов по всем возможным направлениям, в том числе и назад, а моделью адсорбента являлась щелевидная пора с гладкими и однородными стенками. Ширина поры D выражалась в длинах постоянной решетки, принятых, как и длина звена цепи, за единицу. Взаимодействие со стенками поры всех звеньев цепи, кроме концевых, сводилось только к стерическим (пространственным) ограничениям, уменьшающим конформационный набор состояний цепи. Попав на поверхность поры, такие звенья теряли энтропию, но не меняли своей энергии. В то же время концевые, функционально-активные звенья при попадании на поверхность адсорбента выигрывали энергию адсорбции $-\varepsilon_\Phi$.

Бесфункциональная молекула имеет $\varepsilon_\Phi = 0$ и ведет себя как обычная цепь гомополимера в области молекулярно-сетевой (эксклюзационной) хроматографии. Если одна из концевых групп цепи могла взаимодействовать с поверхностью поры с энергией $-\varepsilon_\Phi > 0$, то такая цепь считалась монофункциональной ($f=1$), если же адсорбироваться могли обе концевые группы — бифункциональной ($f=2$).

В работе [16] получено строгое выражение для большой статистической суммы $\Xi(\mu, D)$ бесфункциональных модельных цепей в щелевидной поре.

Используя метод [16], легко получить выражение для большой статистической суммы цепей, начинающихся в слое h_1 , а кончающихся в слое h_2 внутри поры адсорбента

$$\Xi(h_1|h_2, \mu, D) = \begin{cases} \frac{6}{t} \frac{\sin[(D-h_1+1)\Phi] \cdot \sin(h_2\Phi)}{\sin \Phi \cdot \sin[(D+1)\Phi]} & h_1 > h_2 \\ \frac{6}{t} \frac{\sin[(D-h_2+1)\Phi] \cdot \sin(h_1\Phi)}{\sin \Phi \cdot \sin[(D+1)\Phi]} & h_1 < h_2, \end{cases} \quad (1)$$

где $\cos \Phi = 3/t - 2$

$$t = \exp(\mu), \quad (2)$$

μ — химический потенциал системы.

Поскольку знаменатель в выражении (1) является полиномом и имеет D простых корней

$$t_k = 3/(2 + \cos \tau_k), \quad (3)$$

где

$$\tau_k = \pi k / (D+1); \quad k = 1, 2, \dots, D, \quad (4)$$

то выражение (1) можно разложить на простые дроби [17], т. е. представить в виде

$$\Xi(h_1|h_2, \mu, D) = \sum_{k=1}^D a_k (t_k - t)^{-1} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{k=1}^D \frac{a_k}{t_k} \left(\frac{t}{t_k} \right)^N, \quad (5)$$

где

$$a_k = \lim_{t \rightarrow t_k} (t_k - t) \cdot \Xi(h_1|h_2, \mu, D)$$

Помня, что

$$\Xi(h_1|h_2, \mu, D) = \sum_{N=0}^{\infty} z_N^{(0)} (h_1|h_2) t^N, \quad (6)$$

получим из сопоставления выражений (5) и (6), что статистическая сумма цепи из N звеньев имеет вид

$$z_N^{(0)}(h_1|h_2) = \sum_{k=1}^D \frac{a_k}{t_k^{N+1}} = \frac{2}{D+1} \sum_{k=1}^D \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \tau_k \right)^N \sin(h_1 \tau_k) \sin(h_2 \tau_k) \quad (7)$$

Теперь нетрудно написать выражения для статистической суммы бесфункциональной

$$\begin{aligned} z_N^{(0)}(D) &= D^{-1} \sum_{h_1=1}^D \sum_{h_2=1}^D z_N^{(0)}(h_1|h_2) = \\ &= \frac{2}{D(D+1)} \sum_{k=1}^D' \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \tau_k \right)^N \operatorname{ctg}^2(\tau_k/2), \end{aligned} \quad (8)$$

монофункциональной

$$\begin{aligned} z_N^{(1)}(\varepsilon_\Phi, D) &= D^{-1} \left[\sum_{h_1=2}^{D-1} \sum_{h_2=1}^D z_N^{(0)}(h_1|h_2) + \right. \\ &\quad \left. + q \sum_{h_2=1}^D z_N^{(0)}(1|h_2) + q \sum_{h_2=1}^D z_N^{(0)}(D|h_2) \right] = \\ &= \frac{2}{D(D+1)} \sum_{k=1}^D' \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \tau_k \right)^N [\operatorname{ctg}^2(\tau_k/2) + 4(q-1) \cos^2(\tau_k/2)] \end{aligned} \quad (9)$$

и бифункциональной

$$\begin{aligned} z_N^{(2)}(\varepsilon_\Phi, D) &= D^{-1} \left\{ \sum_{h_1=2}^{D-1} \sum_{h_2=2}^{D-1} z_N^{(0)}(h_1|h_2) + \right. \\ &\quad + 2q \sum_{h_2=2}^{D-1} z_N^{(0)}(1|h_2) + 2q \sum_{h_1=2}^{D-1} z_N^{(0)}(D|h_2) + \\ &\quad \left. + q^2 [z_N^{(0)}(1|D) + z_N^{(0)}(1|1) + z_N^{(0)}(D|D) + z_N^{(0)}(D|1)] \right\} = \\ &= \frac{2}{D(D+1)} \sum_{k=1}^D' \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \tau_k \right)^N \left[\operatorname{ctg}^2(\tau_k/2) + \right. \\ &\quad \left. + 4(q-1) \frac{\cos(3\tau_k/2)}{\sin(\tau_k/2)} + 4(q^2-1) \sin^2 \tau_k \right] \end{aligned} \quad (10)$$

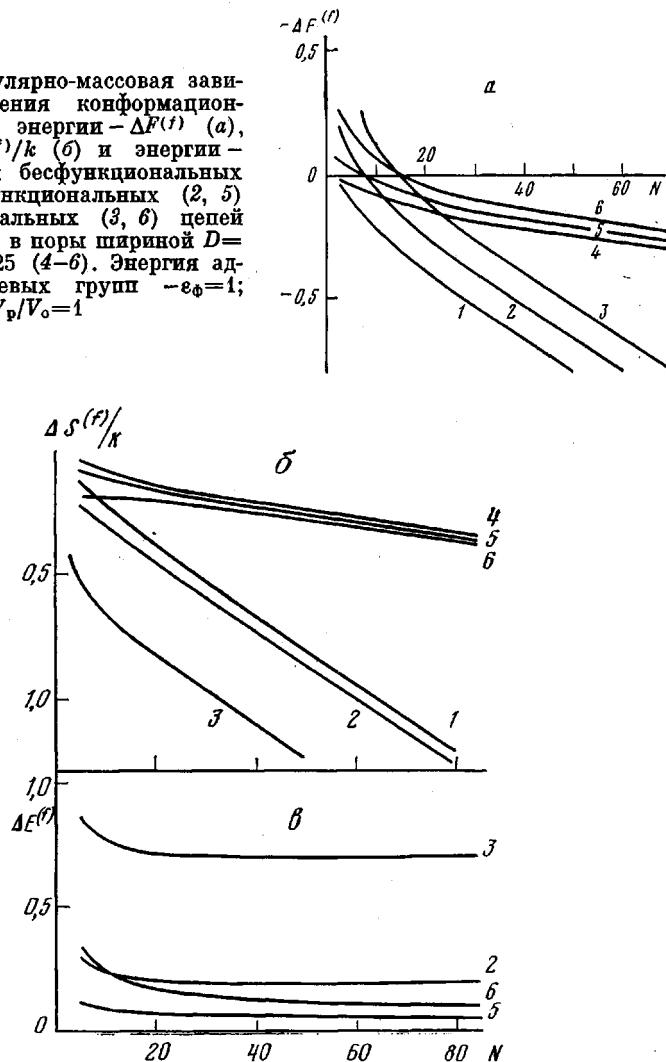
цепей конечной длины. Здесь $\sum_{k=1}^D'$ означает суммирование по нечетным k в интервале $1 \leq k \leq D$, а $q = \exp(-\varepsilon_\Phi)$.

Конформационная свободная энергия цепей в поре $\Delta F^{(f)}$ получается логарифмированием выражений (8) – (10)

$$-\Delta F^{(f)} = \ln z_N^{(f)}(D, \varepsilon_\Phi) \quad (11)$$

Отсчет свободной энергии производился от состояния цепи в свободном, неограниченном объеме, причем для простоты мы полагали внутренний объем пор равным объему раствора, т. е. объему подвижной фазы ($V_p/V_o=1$).

Рис. 1. Молекулярно-массовая зависимость изменения конформационной свободной энергии $-\Delta F^{(f)}$ (а), энтропии $\Delta S^{(f)}/k$ (б) и энергии $\Delta E^{(f)}$ (в) для бесфункциональных (1, 4), монофункциональных (2, 5) и бифункциональных (3, 6) цепей для попадания в поры шириной $D = -10$ (1–3) и 25 (4–6). Энергия адсорбции концевых групп $-\varepsilon_\Phi = 1$; $V_p/V_o = 1$



Зная свободную энергию системы, легко вычислить ее энергию

$$\Delta E^{(f)} = \varepsilon_\Phi \frac{\partial \Delta F^{(f)}}{\partial \varepsilon_\Phi}, \quad (12)$$

а затем и энтропию

$$\frac{\Delta S^{(f)}}{k} = \Delta E^{(f)} - \Delta F^{(f)} \quad (13)$$

(энергетические величины всюду выражены в единицах kT).

На рис. 1, а представлена молекулярно-массовая зависимость конформационной свободной энергии $\Delta F^{(f)}N$ цепей различной функциональности.

Очевидно, для бесфункциональных цепей попадание в поры адсорбента термодинамически невыгодно при любых значениях N и D . Напомним, что мы рассматриваем случай, когда изменения свободной энергии таких цепей сводятся только к их энтропийным потерям в порах. В работах [18, 19] показано, что вероятность попадания длинной макромолекулы гомополимера в пору определяется соотношением размеров молекулы и пор адсорбента

$$\Delta F^{(0)} \sim N/D^2 \sim \bar{R}_N^{-2}/D^2 \quad (14)$$

(\bar{R}_N^{-2} – средний квадрат радиуса инерции цепи из N звеньев). Это соотношение лежит в основе гель-хроматографии полимеров и показывает возможность разделения полимеров по молекулярной массе. Чем уже пора, тем больше энтропийные потери цепи при переходе из подвижной в неподвижную фазу (рис. 1, a; кривые 1 и 4). Для рассматриваемых конечных цепей разной функциональности в щелевидных порах соотношение (14) имеет вид

$$\Delta F^{(f)} = N \ln \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \tau_1 \right) + A^{(f)} = \frac{\pi^2}{6} \frac{N}{(D+1)^2} + A^{(f)}, \quad (15)$$

где

$$A^{(f)} = \begin{cases} \ln \left[\frac{2}{D(D+1)} \operatorname{ctg}^2(\tau_1/2) \right] & \text{для } f = 0 \\ \ln \left\{ \frac{2}{D(D+1)} [\operatorname{ctg}^2(\tau_1/2) + 4(q-1) \cos^2(\tau_1/2)] \right\} & \text{для } f = 1 \\ \ln \left\{ \frac{2}{D(D+1)} \left[\operatorname{ctg}^2(\tau_1/2) + 4(q-1) \frac{\cos(3\tau_1/2)}{\sin(\tau_1/2)} + \right. \right. \\ \left. \left. + 4(q^2-1) \sin^2 \tau_1 \right] \right\} & \text{для } f = 2 \end{cases} \quad (16)$$

Сопоставление выражения (15) с результатами точного расчета по формуле (11) (рис. 1, a) показывает, что выход на линейную асимптотическую зависимость осуществляется уже при $N \geq 10-20$, так что заметные отклонения от линейности наблюдаются только в олигомерной области и тем больше, чем выше функциональность цепи.

Из формул (15), (16) и рис. 1, a следует, что наличие в цепи концевых, функционально-активных групп смещает свободную энергию цепи по оси ординат, так что появляется область молекулярных масс, для которых $-\Delta F^{(f)} > 0$, и пребывание макромолекулы внутри пор адсорбента оказывается выгоднее, чем в объеме раствора.

На рис. 2 представлена зависимость конформационной свободной энергии цепи в поре от энергии адсорбции концевых групп $-\varepsilon_f$ для цепей разной функциональности и разной молекулярной массы. При $\varepsilon_f = 0$ величина $\Delta F^{(f)}$, очевидно, определяется только длиной цепи и шириной поры (15), (16). Наличие энергии адсорбции концевых групп уменьшает невыгодность попадания цепи в поры адсорбента и если величина $-\varepsilon_f$ достаточно велика, то $-\Delta F^{(f)}$ становится больше нуля и коэффициент распределения $K_d > 1$.

Чем выше функциональность цепи и больше энергия $-\varepsilon_f$, тем шире область молекулярных масс, для которых $K_d > 1$.

Пользуясь уравнениями (15) и (16), нетрудно показать, что для монофункциональных цепей $K_d > 1$ при

$$N \leq \frac{6D^2}{\pi^2} \ln \left[\frac{8}{\pi^2} \left(1 - \frac{\pi^2}{4D^2} \right) \left(1 + \frac{\pi^2(q-1)}{D^2} \right) \right] \quad (17)$$

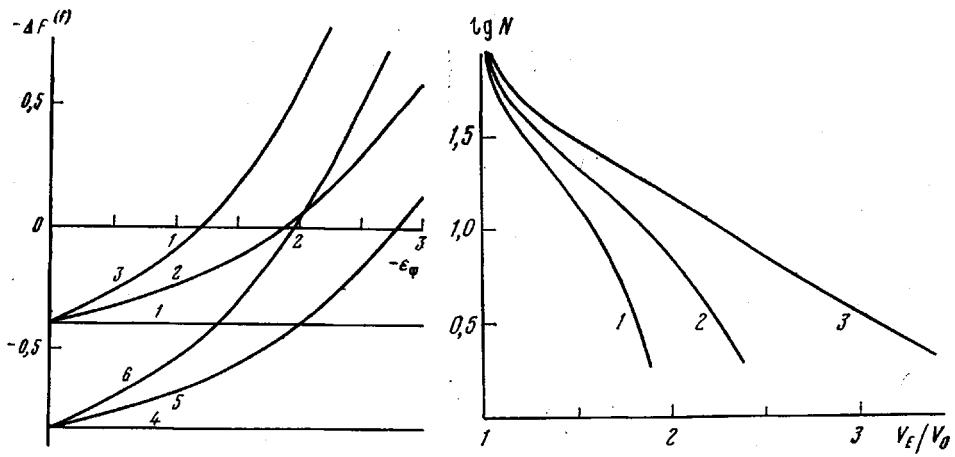


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость конформационной свободной энергии бесфункциональных (1, 4), монофункциональных (2, 5) и бифункциональных (3, 6) цепей от энергии адсорбции концевых групп в поре шириной $D=10$. Число звеньев в цепи $N=20$ (1–3) и 50 (4–6)

Рис. 3. Связь между удерживаемым объемом и молекулярной массой бесфункциональных (1), монофункциональных (2) и бифункциональных (3) цепей при энергии адсорбции концевых групп $-εₜ=1$. Ширина поры $D=5$; $V_p/V_0=1$

Из уравнений (15) и (16) следует также, что энергетический выигрыш не зависит от длины цепи и для монофункциональных цепей равен

$$\Delta E^{(1)} \approx ε q \frac{\pi^2}{D^2} [1 + \pi^2 (q-1)/D^2]^{-1} \quad (18)$$

(рис. 1, б), а энтропийные потери растут примерно линейно с увеличением N и максимальны для бифункциональных цепей (рис. 1, в). На рис. 3 изображена связь между удерживаемыми объемами

$$V_E^{(j)} = V_0 + V_p K_d^{(j)} = V_0 + V_p \exp(-\Delta F^{(j)}) \quad (19)$$

и молекулярными массами (числами звеньев) молекул разной функциональности при $-εₜ=1$. Как видно из рисунка, наличие адсорбирующихся концевых групп увеличивает удерживаемый объем цепей, однако молекулярно-массовая зависимость $V_E^{(j)}$ остается характерной для гелевой (молекулярно-ситовой) хроматографии и, следовательно, адсорбция концевых групп не меняет молекулярно-ситового механизма разделения функциональных полимеров по их массе. По мере увеличения длины цепи различие между удерживаемыми объемами функционально-активных и бесфункциональных цепей уменьшается.

На рис. 4, а показано, как изменяется разница удерживаемых объемов $\Delta V^{(j)} = V_E^{(j)} - V_E^{(j-1)}$ моно- и бесфункциональных цепей $\Delta V^{(1)}$ и би- и монофункциональных $\Delta V^{(2)}$ в зависимости от длины цепи. Видно, что хорошего разделения по функциональности можно ожидать только в олигомерной области. При больших энергиях адсорбции концевых групп $-εₜ$ различие в удерживаемых объемах $\Delta V^{(j)}$ увеличивается, однако при этом будет происходить сильное связывание функционально-активных групп с адсорбентом и характер хроматографического процесса может стать необратимым. Это обстоятельство, не учитываемое в настоящей теории, определяет предел эффективности метода.

Возникает вопрос, нельзя ли, меняя адсорбент, подобрать ширину пор такой, чтобы разделение молекул данной молекулярной массы по функциональности концевых групп (при фиксированной энергии этих групп) происходило наилучшим образом, т. е. разница удерживаемых объемов $\Delta V^{(f)}$ оказалась максимальной. Используя для нахождения оптимальной ширины пор D^* условие

$$\frac{\partial \Delta V^{(f)}}{\partial D} \Big|_{D=D^*} = 0 \quad (20)$$

и пользуясь выражениями (8) — (10), можно рассчитать величину D^* для любых значений f, N, ε_ϕ . Анализ показывает, что D^* растет с увеличением

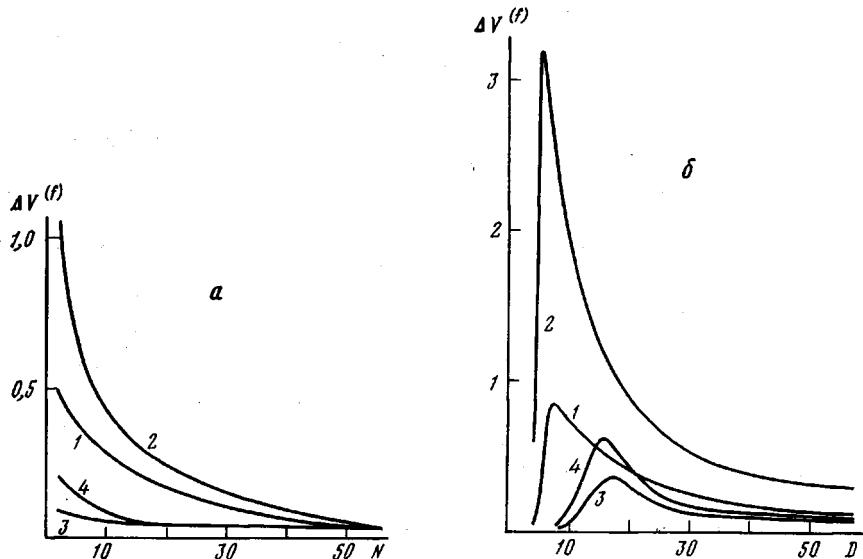


Рис. 4. Изменение разницы между удерживаемыми объемами моно- и бесфункциональных цепей (1, 3) и би- и монофункциональных молекул (2, 4) в зависимости от их длины (а) и от ширины пор адсорбента (б):

а — $D=5$ (1, 2) и 25 (3, 4); $-\varepsilon_\phi=1$; $V_p/V_0=1$; б — $N=50$ (1, 2) и 200 (3, 4)

молекулярной массы как

$$D^* \approx \pi \sqrt{N/6} = \pi \sqrt{R_N^2} \quad (21)$$

и слабо зависит от энергии функциональных групп $-\varepsilon_\phi$. На рис. 4, б представлена зависимость $\Delta V^{(f)}$ от D для двух значений $N=50$ и 200 при энергии адсорбции концевых групп $-\varepsilon_\phi=3$. Как видно из рисунка, для каждой длины цепи действительно существует некоторая ширина пор, при которой деление по функциональности будет происходить наиболее полно. При этом оптимальная ширина пор D^* оказывается примерно одинаковой как для разделения моно- и бесфункциональных цепей, так и для отделения бифункциональных молекул от монофункциональных.

Рассмотренные выше закономерности хроматографического разделения по функциональности относились к молекулам фиксированной молекулярной массы. В то же время в эксперименте всегда имеется некоторое ММР, которое может затруднить определение функциональности вплоть до полной невозможности разделения вследствие перекрывания хроматографических пиков.

Как известно, хроматографическая система преобразует распределение по молекулярной массе $\rho(M)$ в распределение по удерживаемым объемам $\rho(V_z)$. Зная молекулярно-массовую зависимость свободной энергии, и, следовательно, удерживаемого объема для цепей различной функциональ-

ности ((8)–(10)), нетрудно рассчитать вид хроматограмм при любом ММР образцов.

Для примера мы рассмотрели образец, состоящий из молекул разной функциональности ($f=0, 1, 2$), первоначально смешанных в равной пропорции и имеющих одинаковое гауссово распределение по молекулярным массам (числу сегментов)

$$\rho(N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\sigma^2}}, \quad (22)$$

и рассчитали хроматограммы для случаев $N=30$; $\sigma=6$ и $\bar{N}=100$; $\sigma=20$ при различных энергиях адсорбции концевых групп от $-\varepsilon_\Phi=1$ до $-\varepsilon_\Phi=3$ и нескольких ширинах пор адсорбента $D=4, 10$ и 30 (рис. 5, а–г). Как видно,

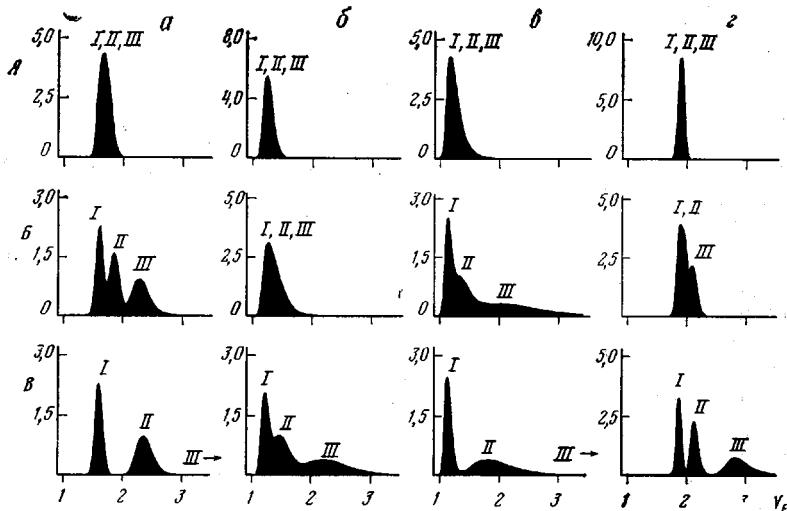


Рис. 5. Вид хроматограмм для бесфункциональных (I), монофункциональных (II) и бифункциональных (III) модельных цепей, первоначально смешанных в равной пропорции и имеющих одинаковое гауссово распределение по молекулярным массам:

а — $D=10$, $\bar{N}=30$, $\sigma=6$; б — $D=10$, $\bar{N}=100$, $\sigma=20$; в — $D=4$, $\bar{N}=30$, $\sigma=6$; г — $D=30$, $\bar{N}=30$, $\sigma=6$. $-\varepsilon_\Phi=1$ (А), 2 (Б) и 3 (В). Приборное уширение полагалось равным $\sigma_E=0,02$ V_E ; $\bar{M}_w/M_n \approx 1 + (\sigma/\bar{N})^2 \approx 1,04$

в случае сравнительно небольших энергий адсорбции концевых групп (рис. 5, а и б) отчетливо выраженные пики на хроматограммах наблюдаются только для олигомеров с $\bar{N}=30$. Для длинных цепей ($\bar{N}=100$) разделения по функциональности не происходит и наблюдается лишь один расширяющийся пик. Для разделения высокомолекулярных образцов необходимо наличие большой энергии адсорбции, что может привести к замедленной и даже необратимой кинетике процесса. Наименьшие значения удерживаемых объемов в пределах каждого пика имеют цепи с большой молекулярной массой, так что порядок выхода макромолекул соответствует гелевой (молекулярно-ситовой) хроматографии независимо от энергии адсорбции концевых групп и типа функциональности.

Зависимость качества разделения от ширины пор адсорбента иллюстрируется рис. 5(а, в, г). Видно, что на адсорбенте с «оптимальной» шириной пор $D^*=10$ происходит хорошее разделение макромолекул с $\bar{N}=30$ по функциональности: хроматографические пики далеко отстоят друг от друга и хорошо разрешены (рис. 5, а). На узкопористом адсорбенте с $D < D^*$ разделение значительно хуже, особенно для пиков, соответствующих моно- и бесфункциональным молекулам (рис. 5, в). В случае широких пор $D > D^*$ пики на хроматограмме оказываются расположены очень

близко друг к другу и эффективность разделения также хуже, чем для пор «оптимальных» размеров (рис. 5, г).

Если за меру эффективности разделения принять величину $\Delta V_{\sigma}^{(t)} = V_{\sigma}^{(t)}(\bar{N} + \sigma) - V_{\sigma}^{(t-1)}(\bar{N} - \sigma)$, характеризующую расстояние между крыльями пиков, то характер зависимости $\Delta V_{\sigma}^{(t)}$ от N , D и $-\varepsilon_{\phi}$ оказывается аналогичен поведению $\Delta V^{(t)}$ (рис. 4). В частности, остается в силе условие (21), отвечающее оптимальным размерам пор.

Обсудим теперь соотношение рассмотренной нами модели и реальных систем. Обычно при определении функциональности говорят о разделении по функциональности олигомеров. Так, например, в работах [14, 15] интервал исследованных молекулярных масс олигобутадиенов составлял $\sim 10^3 - 5 \cdot 10^3$. Если, однако, учесть небольшую молекулярную массу звена $M_0 = 50$ и большую гибкость таких цепей (куновский сегмент $A \approx 14 \text{ \AA}$ содержит примерно два звена), то окажется, что исследуемые образцы содержали от 20 до 100 сегментов и с этой точки зрения представляли собой достаточно большие макромолекулярные клубки. Такие гибкие и достаточно длинные цепи, по-видимому, можно описывать рассматриваемой моделью, детали и погрешности, вносимые решеточной моделью, являются не слишком существенными.

Как уже говорилось, ширина пор в модельных расчетах измерялась в длинах сегментов. Если принять указанный размер сегмента $A \approx 14 \text{ \AA}$, то исследованному в работах [14, 15] интервалу молекулярных масс отвечает оптимальная ширина пор адсорбента $D^* \approx 70 - 150 \text{ \AA}$.

Говоря об оптимальной ширине пор, мы имеем в виду разделение по функциональности молекул одинаковой молекулярной массы. Разумеется, пользуясь формулами (8) – (10), можно рассчитать хроматограммы (и вообще любые термодинамические величины) для произвольного соотношения длин и ММР молекул в анализируемых образцах.

В проведенных нами расчетах энергия функционально-активных групп полагалась фиксированной. В то же время экспериментально разделение обычно проводят, используя градиентную хроматографию, т. е. меняя состав элюента, а следовательно, и энергию адсорбции концевых групп. Поэтому представленную теорию следует сопоставлять с экспериментом, когда смена элюента происходит скачкообразно (вообще говоря, нетрудно построить теорию, учитывающую изменение $-\varepsilon_{\phi}$ во времени по любому закону).

Построенная выше теория описывает поведение полимерных цепей, у которых адсорбироваться способны только концевые, функционально-активные группы. Взаимодействие с адсорбентом остальных звеньев макромолекулы сводилось к чисто стерическим ограничениям. Учет адсорбционных взаимодействий нефункциональных звеньев представляет собой отдельную задачу теории.

Авторы благодарны А. И. Кузаву и И. Б. Цветковскому за полезные консультации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров, под ред. В. А. Кабанова, «Советская энциклопедия», т. 2, 1972, стр. 460; т. 3, 1977, стр. 808.
2. С. Г. Энгелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузаву, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 201.
3. R. A. H. Strecker, D. M. French, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1697, 1968.
4. D. M. French, A. H. Strecker, J. Macromol. Sci., A5, 893, 1971.
5. A. J. DiMilo, D. E. Johnson, J. Macromol. Sci., A3, 1419, 1969.
6. В. И. Валуев, Р. А. Шлахтер, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A14, 2291, 1972.

7. В. В. Евреинов, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A20, 2146, 1978.
8. В. В. Евреинов, В. И. Гербич, Л. И. Сарынина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 829, 1970.
9. R. D. Law, J. Polymer Sci., 9, A-1, 589, 1971.
10. A. H. Muenker, D. E. Hudson, J. Macromolec. Sci., A3, 1465, 1969.
11. А. И. Кудаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A12, 1033, 1970.
12. А. И. Кудаев, В сб. Гель-проникающая хроматография, Черноголовка, 1974, стр. 35; В. В. Евреинов, там же, стр. 61; Р. А. Шляхтер, В. И. Валуев, там же, стр. 73.
13. А. И. Кудаев, Г. А. Миронцева, О. М. Ольхова, С. Г. Энгелис, Ж. физ. химии, 18, 1235, 1974.
14. В. И. Валуев, И. Б. Цветковский, Р. А. Шляхтер, Карбоцепные полимеры, «Наука», 204, 1977.
15. И. Б. Цветковский, В. И. Валуев, О. А. Таужнянская, Р. А. Шляхтер, Высокомолек. соед., B19, 6455, 1977.
16. E. A. DiMarzio, R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 55, 4318, 1971.
17. В. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложения, гл. II, Изд-во иностр. лит., 1952.
18. E. Casassa, J. Polymer Sci., B5, 773, 1967; Macromolecules, 9, 182, 1975.
19. А. М. Скворцов, Б. Г. Беленъкий, Э. С. Ганкина, М. Б. Тениников, Высокомолек. соед., A20, 678, 1978.

A THEORY OF CHROMATOGRAPHIC FRACTIONATION OF POLYMERS ACCORDING TO FUNCTIONALITY OF END GROUPS

Skvortsov A. M., Zhulina Ye. B., Gorbunov A. A.

Summary

The strict analytical theory of chromatographic fractionation of polymers according to the types of functionality has been developed for model lattice chains that can be adsorbed in chink-like pores by functionally active end groups. The dependences of the kept volume of chains on the number of the functional groups and their adsorption energy, on molecular mass of chain and on size of adsorbent pore were obtained. It was shown that for short chains the energy gain from absorption of end groups can compensate the entropy losses of the all macromolecule in a pore of adsorbent and can make the coefficient of distribution exceeding unit. Moreover, the molecular mass dependence of the kept volume stayes to be typical for gel (molecular sieve-like) chromatography. As an example, chromatograms were calculated for the mixtures of bi-, mono and non functional molecules having the same Gaussian distribution with molecular masses. It was ascertained that the high value of absorption energy of end groups rises the difference in the kept volumes of the molecules of various functionality and improves their fractionation. On the other hand, the grow of molecular mass and presence of MMD leads to a rapprochement and to overlapping of chromatographic peaks. It was shown that the best fractionation of molecules according to functionality happens on the adsorbents with the pore width of the same order as average statistical sizes of chromatographed molecules in solution. The frameworks of applicability of the theory are discussed.
