

УДК 541.64:539.199

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ КОЛЬЦЕВЫХ  
МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОРАХ**

*Горбунов А. А., Скворцов А. М.*

Построена теория, описывающая равновесные свойства гауссовых кольцевых макромолекул произвольной длины в порах щелевидной формы. Показано, что в области ГПХ коэффициенты распределения  $K_d$  кольцевых молекул несколько превышают  $K_d$  линейных цепей той же макромолекулярной массы и универсальная калибрация Бенуа приближенно выполняется. В критических условиях, отвечающих слабой адсорбции звеньев, для линейных цепей  $K_d=1$ , а для кольцевых молекул

$$K_d \approx 1 + \sqrt{\pi} \frac{R}{D}, \text{ поэтому использование «критической хроматографии»}$$

позволит эффективно разделять длинные кольцевые и линейные цепи. Получены скейлинговые соотношения для  $K_d$  кольцевых гауссовых цепей и цепей с объемными эффектами в узких порах.

Как известно [1, 2], в процессе синтеза полимеров могут возникать кольцевые молекулы — циклы. В природе существуют гигантские кольцевые макромолекулы — кольцевые ДНК [3, 4]. К настоящему времени синтезированы и длинные кольцевые полидиметилсиликсаны [5—7], содержащие до 1300 валентных связей, т. е. до  $N \approx 70$  сегментов Куна, что сопоставимо с числом сегментов в кольцевых ДНК. Оказалось, что гибкие кольцевые и линейные полимеры ведут себя похожим образом в целом ряде физических явлений. Так, например, коэффициенты диффузии, характеристические вязкости и радиусы инерции кольцевых и линейных полисилоксанов отличаются лишь коэффициентами, что согласуется с теоретическими предсказаниями [8, 9].

$$D^{(c)} / D^{(l)} \approx 1,19 \quad [\eta]^{(c)} / [\eta]^{(l)} \approx 0,67 \quad \bar{R}^2{}^{(c)} / \bar{R}^2{}^{(l)} \approx 0,53 \quad (1)$$

Разделение и анализ кольцевых полисилоксанов проводили в работах [5—7] методом ГПХ. Однако возможности хроматографических методов применительно к полимерам кольцевой структуры оставались невыясненными, поскольку закономерности взаимодействия кольцевых макромолекул с пористыми адсорбентами не были исследованы.

В настоящей работе мы рассмотрим равновесное поведение кольцевых молекул произвольной длины, способных попадать из раствора внутрь пор адсорбента. Мы получим строгие выражения для коэффициентов распределения  $K_d$  (отношения концентраций полимера в порах и в растворе) для свободносочлененной кольцевой цепи без объемных взаимодействий, рассмотрим распределение плотности звеньев линейных и кольцевых цепей внутри щелевидной поры и дадим простые формулы, описывающие свойства цепей в узких и широких порах.

**Случай ГПХ — отсутствие адсорбции.** Как известно, функция распределения по расстояниям между концами линейной гауссовой цепи равна

$$P_0 = \left( \frac{2\pi N b^2}{3} \right)^{-N/2} \exp \left[ -\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{2Nb^2/3} \right], \quad (2)$$

где  $x, y, z$  и  $x', y', z'$  — координаты концов цепи из  $N$  звеньев. Функция  $P_0$  является решением диффузионного уравнения

$$\frac{b^4}{6} \nabla^2 P + \frac{\partial P}{\partial N} = 0 \quad (3)$$

в неограниченном пространстве. Если гауссова цепь находится внутри щелевидной поры шириной  $D$ , то к уравнению (3) следует добавить граничные условия, описывающие взаимодействие цепи со стенками поры. В отсутствие адсорбции, когда это взаимодействие сводится к чисто стericеским ограничениям, граничное условие при  $z=0$  и  $z=D$  имеет вид [10]

$$P|_{z=0} = 0 \quad (4)$$

Условие «поглощения» (4) отвечает невозможности образования конформаций цепи, пересекающих стены поры.

В этом случае решение уравнения (3) можно представить в двух эквивалентных формах [11]

$$P(D) = \left( \frac{2\pi Nb^2}{3} \right)^{-1/2} \exp \left[ -\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{2Nb^2/3} \right] \times \\ \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\frac{(2mD+z'-z)^2}{2Nb^2/3} \right] - \exp \left[ -\frac{(2mD-z'-z)^2}{2Nb^2/3} \right] \right\} \quad (5)$$

$$P(D) = \left( \frac{2\pi Nb^2 D}{3} \right)^{-1} \exp \left[ -\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{2Nb^2/3} \right] \times \\ \times \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left( -\frac{k^2 \pi^2 Nb^2}{6D^2} \right) \sin \frac{k\pi z}{D} \sin \frac{k\pi z'}{D} \quad (6)$$

Ряд (5) быстро сходится при  $Nb^2/6 \ll D^2$ , а разложение (6) более удобно при  $Nb^2/6 \gg D^2$ .

Положив  $x'=x$ ;  $y'=y$ ;  $z'=z$  в формулах (1), (5) и (6) имеем для кольцевых молекул в неограниченном пространстве

$$P_0^{(c)} = \left( \frac{2\pi Nb^2}{3} \right)^{-1/2}, \quad (7)$$

а вероятность того, что кольцевая макромолекула в щелевидной поре имеет одно определенное звено на расстоянии  $z$  от стены, равна

$$P^{(c)}(D, z) = \left( \frac{2\pi Nb^2}{3} \right)^{-1/2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\frac{6(mD)^2}{Nb^2} \right] - \right. \\ \left. - \exp \left[ -\frac{6(mD-z)^2}{Nb^2} \right] \right\} = \left( \frac{2\pi Nb^2 D}{3} \right)^{-1} \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{k^2 \pi^2 Nb^2}{6D^2} \right] \sin^2 \left( \frac{k\pi z}{D} \right). \quad (8)$$

Зная  $P_0^{(c)}$  и  $P^{(c)}(D, z)$ , нетрудно получить коэффициенты распределения, равные отношению статистических сумм цепи в поре и в свободном пространстве такого же объема

$$K_d = \int_0^D P(D, z) dz / \int_0^D P_0^{(c)} dz, \quad (9)$$

распределение плотности звеньев внутри поры

$$\rho(z) = NP(D, z) / \int_0^D P(D, z) dz \quad (10)$$

и долю звеньев  $\theta$ , попавших внутрь слоя  $\delta$  вблизи стенок поры ( $\delta \ll D$ ;  $\delta \ll (Nb^2/6)^{1/2}$ )

$$\theta = \frac{2}{N} \int_0^\delta \rho(z) dz \quad (11)$$

Подставляя выражения (7) и (8) в формулы (9)–(11) и вводя безразмерные параметры  $g = \left(\frac{Nb^2}{6D^2}\right)^{1/2}$ ,  $\xi = \frac{z}{D}$ ,  $\Delta = \frac{\delta}{D}$ , получаем

$$K_d^{(c)} = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\left( \frac{m}{g} \right)^2 \right] - \frac{g\sqrt{\pi}}{2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{m}{g} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{m-\Delta}{g} \right) \right] \right\} = \\ = 2g\sqrt{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \exp[-(k\pi g)^2] \quad (12)$$

$$\rho^{(c)}(\xi) = \frac{N}{D} [K_d^{(c)}]^{-1} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\left( \frac{m}{g} \right)^2 \right] - \exp \left[ -\left( \frac{m-\xi}{g} \right)^2 \right] \right\} = \\ = \frac{N4g\sqrt{\pi}}{D} [K_d^{(c)}]^{-1} \sum_{k=1}^{\infty} \exp[-(k\pi g)^2] \sin^2(k\pi\xi) \quad (13)$$

$$\theta^{(c)} = 2\Delta [K_d^{(c)}]^{-1} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\left( \frac{m}{g} \right)^2 \right] - \frac{g\sqrt{\pi}}{2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{m}{g} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{m-\Delta}{g} \right) \right] \right\} = \\ = 2\sqrt{\pi} \Delta g [K_d^{(c)}]^{-1} \sum_{k=1}^{\infty} \exp[-(k\pi g)^2] \left[ 1 - \frac{\sin(2k\pi\Delta)}{2k\pi\Delta} \right], \quad (14)$$

где  $\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \exp(-x^2) dx$ .

Из формул (12)–(14) следуют приближенные выражения для узких (большие  $g$ ) и широких пор (малые  $g$ ) (табл. 1). Для сравнения там же приведены выражения для коэффициентов распределения, плотности звеньев и доли контактирующих со стенками пор звеньев линейных цепей.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициентов распределения линейных и кольцевых молекул от величины  $g$  в условиях ГПХ, а на рис. 2 показано распределение плотности звеньев кольцевой цепи внутри поры при нескольких значениях  $g$ . Как видно из рис. 2 и табл. 1, в узких порах профиль плотности у линейных и кольцевых молекул совпадает. В широких порах распределение звеньев линейной цепи имеет вид

$$\rho(\xi) = \frac{N}{D} \frac{1 - F\left(\frac{\xi}{g}\right) - F\left(\frac{1-\xi}{g}\right)}{1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sigma}, \quad (15)$$

где

$$F(x) = \int_0^1 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{t}} \right) \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{1-t}} \right) \right\} dt, \quad (16)$$

а распределение плотности для кольцевой цепи описывается аналогичной формулой в табл. 1. В обоих случаях звенья преимущественно располагаются в центральной части поры, образуя область постоянной плотности

Таблица I

Зависимости коэффициентов распределения, плотности звеньев и доли звеньев на стенах щелевидной поры для линейных и кольцевых макромолекул в области ГПХ (без адсорбции) от параметров  $g = (Nb^2/6D^2)^{1/2}$ ,  $\xi = x/D$  и  $\Delta = \delta/D$

Тип макро-молекул	Пара-метры	Значения параметров	
		широкие поры	узкие поры
		$(Nb^2/6D^2)^{1/2} \ll D$	$(Nb^2/6D^2)^{1/2} \gg D$
Линейные	$K_d$	$1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} g$	$\frac{8}{\pi^2} \exp[-(\pi g)^2]$
	$\rho$	$\frac{N}{D} \frac{1 - F(\xi/g) - F(1 - \xi/g)}{1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} g}$ $(F(x) \text{ формула (16)})$	$\frac{N}{D} 2 \sin^2(\pi \xi)$
	$\theta$	$\frac{2}{3} \frac{\Delta}{1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} g} \left(\frac{\Delta}{g}\right)^2$	$\frac{4}{3} \pi^2 \Delta^3$
Кольцевые	$K_d$	$1 - \sqrt{\pi} g$	$2 g \exp[-(\pi g)^2]$
	$\rho$	$\frac{N}{D} \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\xi}{g}\right)^2\right] - \exp\left[-\left(\frac{1-\xi}{g}\right)^2\right]}{1 - \sqrt{\pi} g}$	$\frac{N}{D} 2 \sin^2(\pi \xi)$
	$\theta$	$\frac{2}{3} \frac{\Delta}{1 - \sqrt{\pi} g} \left(\frac{\Delta}{g}\right)^2$	$\frac{4}{3} \pi^2 \Delta^3$

(рис. 2). Величина плотности в средней части поры в обоих случаях равна  $\rho \approx \frac{N}{D}(K_d)^{-1}$ . Вблизи стенок имеется слой пониженной концентрации толщиной порядка радиуса инерции цепи. Плотность звеньев в этом слое имеет вид  $\rho(\xi) \approx \frac{N}{D} \left(\frac{\xi}{g}\right)^2 (K_d)^{-1}$ , т. е. квадратична по расстоянию от стенки.

Как видно из рис. 1, зависимости коэффициентов распределения кольцевых и линейных цепей от параметра  $g \approx Nb^2/6D$  имеют похожий вид. В широких порах  $K_d$  линейно падает с ростом  $g$ , и начальные наклоны  $K_d(g)$  для кольцевых и линейных цепей отличаются в  $\pi/4 \approx 0,79$  раз.

На рис. 3 (левая часть) показана зависимость от  $\lg N$  удерживаемого объема  $V_R = V_0 + V_p K_d$  кольцевых и линейных цепей в условиях ГПХ. Аналогичные зависимости были получены экспериментально [12]. Таким образом, теоретически показана возможность использования ГПХ для фракционирования кольцевых макромолекул по ММ и для разделения линейных и кольцевых полимеров. Поскольку, однако, в условиях ГПХ поведение кольцевых молекул качественно подобно поведению линейных цепей, идентификация хроматографических пиков при разделении кольцевых и линейных полимеров будет затруднительна, тем более, что полимеры всегда полидисперсы.

Бенуа с соавт. [13] предположили, что поведение полимеров в ГПХ определяется величиной произведения характеристической вязкости  $[\eta]$  на их молекулярную массу  $M$ . Касасса и Тагами [14] показали, что существование такой универсальной калибровки, т. е. общей связи между

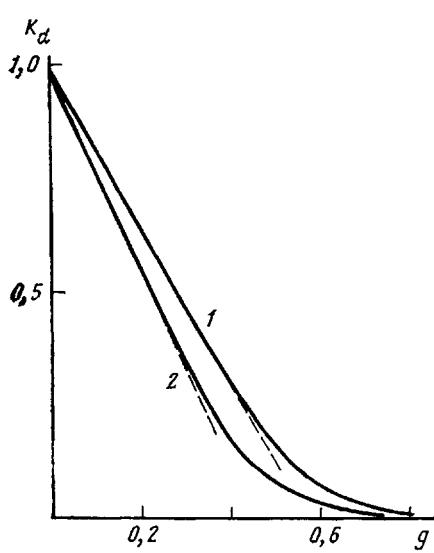


Рис. 1

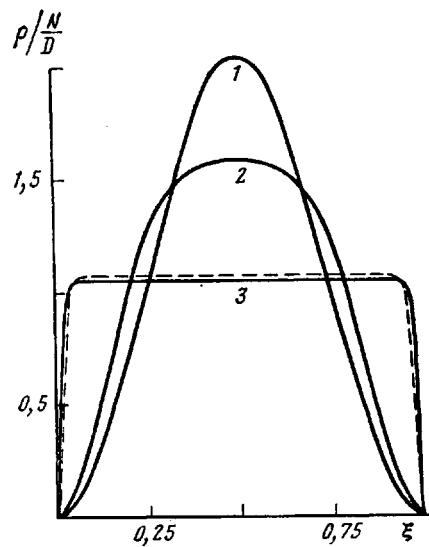


Рис. 2

Рис. 1. Коэффициенты распределения кольцевых (1) и линейных макромолекул (2) в зависимости от параметра  $g = (Nb^2/6D^2)^{1/2}$  в условиях ГПХ

Рис. 2 Распределение плотности звеньев кольцевых цепей в щелевидной поре в условиях ГПХ при  $g=0,02$  (1),  $0,2$  (2) и больше  $0,4$  (3). Штриховая линия – линейные цепи при  $g \geq 0,4$ . Для кривых 1 и 2 плотность линейных цепей совпадает с кольцевыми

коэффициентом распределения и параметром  $[\eta]M$ , приближенно следует из равновесной теории ГПХ для линейных и звездообразных макромолекул. Поскольку для кольцевых молекул  $[\eta]^{(c)} \approx 0,6[\eta]^{(l)}$ , а характеристическая вязкость линейных полимеров  $[\eta]^{(l)} = \Phi(R^{(l)})^2/M$ , где  $\Phi$  – константа, не зависящая от природы полимера, то можно выразить коэффициент распределения через параметр  $g' = \left(\frac{[\eta]M}{\Phi}\right)^{1/2} / D$  и сравнить зависимости  $K_d(g')$  для кольцевых и линейных макромолекул. Оказалось, что эти

Таблица 2

Зависимости коэффициентов распределения, плотности звеньев и доли звеньев на стенах щелевидной поры для линейных и кольцевых макромолекул в критических условиях (при слабой адсорбции) от параметров

$$g = (Nb^2/6D^2)^{1/2}, \quad x/D \text{ и } \Delta = \delta/D$$

Тип макромолекул	Параметры	Значения параметров	
		широкие поры	
		$(Nb^2/6)^{1/2} \ll D$	$(Nb^2/6)^{1/2} \gg D$
Линейные	$\tilde{\rho}$	$\frac{1}{N/D}$ $2\Delta$	$\frac{1}{N/D}$ $2\Delta$
Кольцевые	$\tilde{\rho}$	$1 + \sqrt{\pi}g$	$2\sqrt{\pi}g$
		$N \frac{1 + \exp\left[-\left(\frac{\xi}{g}\right)^2\right] + \exp\left[-\left(\frac{1-\xi}{g}\right)^2\right]}{D}$	$N/D$
	$\tilde{\theta}$	$\frac{4\Delta}{1 + \sqrt{\pi}g}$	$2\Delta$

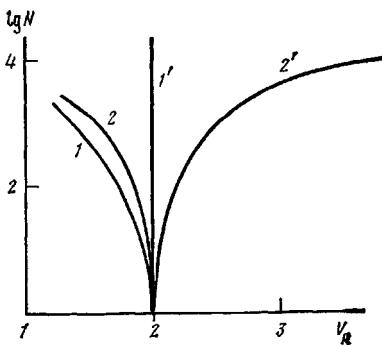


Рис. 3. Молекулярно-массовая зависимость удерживаемого объема линейных (1, 1') и кольцевых (2, 2') макромолекул в условиях ГПХ (1, 2) и в критических условиях (1', 2'). Ширина щелевидной поры  $D=50$ ;  $V_0=V_p=1$

зависимости весьма близки друг к другу. Поэтому можно полагать, что калибровка Бенуа приближенно выполняется и для кольцевых макромолекул.

**Условия критической хроматографии.** Рассмотрим теперь поведение линейных и кольцевых макромолекул в критических условиях, соответствующих переходу от эксклюзии к адсорбции. Требуемые для этого энергии адсорбции невелики и, как показывает эксперимент, не приводят к необратимым эффектам. Согласно [15], критическим условиям взаимодействия полимера с поверхностью отвечают «стражающие» граничные условия

$$\left. \frac{\partial P}{\partial z} \right|_{\pm} = 0 \quad (17)$$

В этом случае решение уравнения (3) для линейной цепи имеет вид [16]

$$\begin{aligned} P(D) = & \left( \frac{2\pi Nb^2}{3} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{2Nb^2/3} \right] \times \\ & \times \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\frac{(2mD+z'-z)^2}{2Nb^2/3} \right] + \exp \left[ -\frac{(2mD-z'-z)^2}{2Nb^2/3} \right] \right\} = \\ = & \left( \frac{2\pi Nb^2 D}{3} \right)^{-1} \exp \left[ -\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{2Nb^2/3} \right] \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{k^2 \pi^2 Nb^2}{6D^2} \right] \times \\ & \times \cos \left( \frac{k\pi z}{D} \right) \cos \left( \frac{k\pi z'}{D} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

Пользуясь формулами (9)–(11), можно показать, что коэффициенты распределения линейных цепей в критических условиях равны единице, независимо от длины цепи и ширины поры, а плотность звеньев внутри поры постоянна (табл. 2).

Для кольцевых молекул в критических условиях

$$\begin{aligned} P^{(c)}(D, z) = & \left( \frac{2\pi Nb^2}{3} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\frac{6(mD)^2}{Nb^2} \right] + \exp \left[ -\frac{6(mD-z)^2}{Nb^2} \right] \right\} = \\ = & \left( \frac{2\pi Nb^2 D}{3} \right)^{-1} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{k^2 \pi^2 Nb^2}{6D^2} \right] \cdot \cos^2 \left( \frac{k\pi z}{D} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Подставляя выражения (18) и (19) в формулы (9)–(11), получаем

$$\begin{aligned} K_d^{(c)} = & \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\left( \frac{m}{g} \right)^2 \right] + \frac{g\sqrt{\pi}}{2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{m}{g} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{m-1}{g} \right) \right] \right\} = \\ = & 2\sqrt{\pi} g \sum_{k=0}^{\infty} \exp[-(k\pi g)^2] \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}^{(c)}(\xi) &= \frac{N}{D} [\tilde{K}_d^{(c)}]^{-1} \cdot \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[ -\left( \frac{m}{g} \right)^2 \right] + \exp \left[ -\left( \frac{m-\xi}{g} \right)^2 \right] \right\} = \\ &= \frac{N}{D} 2\sqrt{\pi} g [\tilde{K}_d^{(c)}]^{-1} \cdot \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp[-(k\pi g)^2] \cos^2(k\pi\xi)\end{aligned}\quad (21)$$

$$\theta^{(c)} = \frac{2\delta}{N} \tilde{\rho}^{(c)}(0) \quad (22)$$

Как видно из формулы (20) и табл. 2, в критических условиях коэффициент распределения кольцевых молекул зависит от параметра  $g = \left( \frac{Nb^2}{6D^2} \right)^{1/2} = \sqrt{2} \frac{R^{(c)}}{D}$ , возрастая по мере роста  $R^{(c)}/D$  (рис. 4).

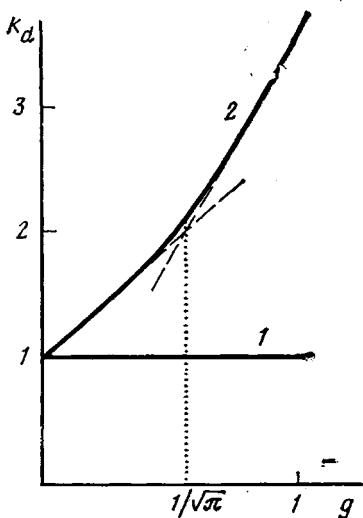


Рис. 4

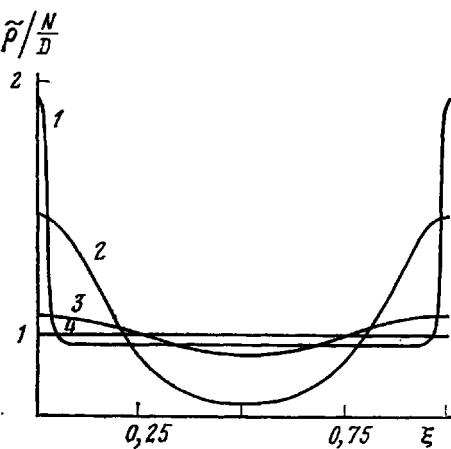


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения линейных (1) и кольцевых (2) макромолекул в критических условиях от параметра  $g$

Рис. 5. Плотность звеньев кольцевых макромолекул внутри щелевидной поры в критических условиях при  $g=0,02$  (1),  $0,2$  (2),  $0,5$  (3) и  $\geq 0,7$  (4). Плотность звеньев линейных цепей при любых  $g$  совпадает с кривой 4

Интересно распределение плотности звеньев кольцевых цепей в порах при критических условиях (рис. 5). В узких порах с  $D \ll R^{(c)}$  плотность практически постоянна, как и для линейных цепей. Однако в более широких порах равномерность распределения звеньев в поре нарушается и вблизи каждой из стенок поры образуется слой повышенной концентрации. Толщина этого слоя  $\sim R^{(c)}$ , а плотность вблизи стенок вдвое больше плотности в средней части поры.

На рис. 3 (правая часть) показана связь между удерживаемым объемом и числом звеньев (ММ) линейных и кольцевых молекул в критических условиях. Видно, что в отличие от метода ГПХ, используя критическую хроматографию, можно эффективно разделять полидисперсные по ММ линейные и кольцевые полимеры, причем в этом случае идентификация пиков не представляет сложности.

**Скейлинговые соотношения для коэффициентов распределения макромолекул в узких порах.** В настоящем разделе мы рассмотрим, используя теорию скейлинга, коэффициенты распределения макромолекул, попадающих внутрь щелевидной (двумерной) или цилиндрической (одномерной) поры. Как обычно в скейлинговом подходе, предполагают, что

цепи длинные ( $R \gg D$ ); зависимости ищут в виде степенных функций, а численные коэффициенты опускают.

Пусть  $Z$ ,  $Z_2$  и  $Z_1$  – статистические суммы макромолекулы в растворе, щели и в цилиндрической поре, а  $R$ ,  $R_2$  и  $R_1$  – характерные размеры макромолекул в этих состояниях. Согласно [17], статистическая сумма гауссовой кольцевой молекулы в растворе дается выражением  $Z^{(c)} \sim Z^{(l)}/R^3$ .

Аналогично можно написать для кольцевых цепей в порах  $Z_2^{(c)} \sim Z_2^{(l)}/R_2^2 D$ ,

$$Z_1^{(c)} \sim \frac{Z_1^{(l)}}{R_1 D}.$$

Изменение свободной энергии гауссовых линейных цепей, у которых  $R=R_0 \approx bN^{\gamma}$ ,  $R_2 \sim R_1 \sim R$ , при попадании в поры в отсутствие адсорбции сводится к энтропийным потерям и равно  $\Delta F \sim (R_0/D)^2$ . Следовательно,

$$K_d \sim \exp[-cN(b/D)^2] \quad (23)$$

Строгое рассмотрение линейных гауссовых цепей [14] показывает, что соотношение (23) действительно выполняется для пор щелевидной, цилиндрической и сферической формы, причем соответствующие коэффициенты с порядка единицы.

Для гауссовых кольцевых цепей имеем

$$K_d^{(c)}|_{\text{щ}} \sim N^{\gamma/2} \frac{b}{D} K_d^{(l)} \quad K_d^{(c)}|_{\text{п}} \sim N \left( \frac{b}{D} \right)^2 K_d^{(l)} \quad (24)$$

В критических условиях  $K_d^{(l)}=1$ , и в формулах (24) остаются только предэкспоненциальные множители. Таким образом, коэффициенты распределения кольцевых гауссовых цепей в узких порах определяются не только соотношением размеров цепи и поры, но и характером ограничений порового пространства – размерностью поры.

Для цепей с объемными эффектами (в хорошем растворителе)  $R=R_F \approx bN^{\gamma/3}$ , а их размеры в щелевидной и цилиндрической порах в отсутствие адсорбции равны [17]  $R_2 \sim R_F (R_F/D)^{\gamma/3}$ ,  $R_1 \sim R_F (R_F/D)^{\gamma/3}$ . Согласно теории скейлинга, энтропийные потери линейной цепи с объемными эффектами в порах имеют вид  $\Delta F \sim (R_F/D)^{\gamma/3}$  и, следовательно,  $K_d^{(l)} \sim \exp[-cN(b/D)^{\gamma/3}]$ .

Известно, что статистические суммы самонепересекающихся линейных и кольцевых цепей в неограниченном пространстве равны  $Z \sim \mu^N N^\gamma$ ;  $Z^{(c)} \sim \mu^N / V$ , где  $V$  – объем макромолекулы (в трехмерном пространстве  $\gamma = 1/6$ ,  $V \sim R_F^3$ ; на плоскости  $\gamma = 1/3$ ,  $V \sim R^2$ ). Что для кольцевых молекул в щелевидных и цилиндрических порах  $Z_2^{(c)} \sim \frac{[\mu_2(D)]^N}{R_2^2 D}$ ,  $Z_1^{(c)} \sim \frac{[\mu_1(D)]^N}{R_1 D^2}$ ,

а молекулярно-массовая зависимость статистической суммы линейных цепей в порах такая же, как в объеме. Тогда для коэффициентов распределения кольцевых молекул с объемными эффектами будут справедливы выражения

$$K_d^{(c)}|_{\text{щ}} \sim \left( \frac{R_F}{D} \right)^{\gamma/3} K_d^{(l)}, \quad K_d^{(c)}|_{\text{п}} \sim \left( \frac{R_F}{D} \right)^{\gamma/3} K_d^{(l)}.$$

В критических условиях конформационные статистические суммы линейной цепи в объеме и в порах уравниваются и  $K_d^{(c)}|_{\text{щ}} \sim N^{3/10}$ ,  $K_d^{(c)}|_{\text{п}} \sim N^{4/5}$ .

Существенная зависимость величины  $K_d$  для длинных кольцевых макромолекул в критических условиях от формы пор может быть использована в критической хроматографии для исследования структуры пористых адсорбентов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 877.
2. Jacobson H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 12, p. 1600.
3. Fiers W., Sinsheimer R. L. J. Molec. Biol., 1962, v. 5, № 4, p. 408.
4. Грагеров А. И., Миркин С. М. Молек. биол., 1980, т. 14, № 1, с. 8.
5. Dodgson K., Semlyen J. A. Polymer, 1977, v. 18, № 12, p. 1265.
6. Dodgson K., Simpson D., Semlyen J. A. Polymer, 1978, v. 19, № 11, p. 1285.
7. Edwards C. J. C., Stepto R. F. T., Semlyen J. A. Polymer, 1980, v. 21, № 7, p. 781.
8. Zimm B. H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 12, p. 1301.
9. Bloomfield V., Zimm B. H. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, № 44, p. 315.
10. Di Marzio E. A. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, № 6, p. 2101.
11. Dolan A. K., Edwards S. F. Proc. Roy. Soc. London, 1974, v. 337, № 1611, p. 509.
12. Semlyen J. A., Wright P. V. In: Chromatography of Synthetic and Biological Polymers / Ed. by Epton R. Chichester: Pergamon Press, 1977, v. 1, p. 316.
13. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Decker D., Zilloix J. G. J. Chim. Phys., 1966, v. 63, № 11-12, p. 1507.
14. Casassa E. F., Tagami Y. Macromolecules, 1969, v. 2, № 1, p. 14.
15. De Gennes P. G. Repts Progr. Phys., 1969, v. 32, № 1, p. 187.
16. Carslow H. S., Jager J. S. Conduction of Heat in Solids. Oxford: Clarendon Press, 1959.
17. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

Ленинградский химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
7.II.1983

## REGULARITIES OF BEHAVIOUR OF RING MACROMOLECULES IN PORES

Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.

### Summary

The theory describing the equilibrium properties of Gaussian ring macromolecules of arbitrary length in split pores is derived. In the GPC region the coefficients of distribution  $K_d$  of ring molecules are slightly higher, than  $K_d$  of linear chains of the same molecular mass, and the universal calibration of Benoit is approximately valid. In critical conditions corresponding to weak adsorption of units for linear chains  $K_d=1$ , while for ring molecules  $K_d=1+\gamma\pi R/D$ . Therefore the usage of «critical chromatography» permits to separate effectively long ring and linear chains. The scaling expressions for  $K_d$  of ring Gaussian chains and chains with volume effects in narrow pores are obtained.