

УДК 541.64:543.544

ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИИ ОЛИГОМЕРОВ НА ПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

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

Рассмотрена теория хроматографического поведения коротких цепей, моделируемых одним, двумя и тремя свободносочлененными жесткими участками («палками»). Получены коэффициенты распределения как функции длины жесткого участка, энергии взаимодействия полимер – адсорбент, ширины поры и толщины адсорбционного слоя. При отсутствии адсорбции на стенах пор коэффициент распределения олигомеров определяется отношением среднего спена молекулы к ширине поры. В области адсорбционной хроматографии зависимость удерживаемого объема от ММ олигомеров линейна. Степень связности олигомера с поверхностью поры существенно зависит от контурной длины, числа изломов и энергии взаимодействия. Получены выражения для коэффициентов распределения олигомеров с концевыми функциональными группами.

Олигомерами принято называть макромолекулы, занимающие по размеру область между мономерами и высокомолекулярными соединениями. Поскольку физические и физико-химические свойства олигомеров существенным образом зависят от их длины, процедура выделения и идентификации олигомеромологов имеет особое значение. Эффективный метод разделения олигомеров – хроматография. Так, например, в работе [1] с помощью флюидной хроматографии удалось разделить на отдельные гомологии молекулы ПС, содержащие до 40–50 звеньев, т. е. ~4 сегмента.

Теория ГПХ олигомеров, моделируемых одной или двумя свободносочлененными жесткими участками («палками»), попадающими в поры щелевидной формы, была построена Касасса [2]. Статистическая сумма Z_1 палочкообразной молекулы в поре отождествлялась с площадью поверхности, пробегаемой одним из концов палки при ее всевозможных расположениях внутри поры. Нетрудно видеть, что для палки длины l в щелевидной поре ширины D

$$Z_1 = 4\pi l^2 (D - 2l) + 2 \int_0^l 2\pi l(l+x) dx \quad (1)$$

Величину Z_1 сравнивали со статистической суммой \bar{Z}_1 той же молекулы в свободном объеме – слое ширины D

$$\bar{Z}_1 = 4\pi l^2 D \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) следует, что коэффициент распределения $K_d^{(1)}$ палочкообразной молекулы

$$K_d^{(1)} = Z_1 / \bar{Z}_1 = 1 - \frac{l}{2D} \quad (3)$$

Для коэффициента распределения двух одинаковых свободносочлененных палок в работе [2] получено

$$K_d^{(2)} = 1 - \frac{5l}{6D} \quad (4)$$

Формулы (3) и (4) относятся к случаю «широких» пор с $D > 2l$.

Проведя расчеты, аналогичные сделанным в работе [2], получили, что для трех свободносочлененных палок в щелевидной поре коэффициент распределения (при $D > 3l$)

$$K_d^{(3)} = 1 - \frac{53l}{48D} \quad (5)$$

Как известно [3], для гибких полимерных цепей в широких порах с $D \gg \gg (\bar{R}^2)^{\frac{1}{2}}$

$$K_d \approx 1 - A \frac{(\bar{R}^2)^{\frac{1}{2}}}{D}, \quad (6)$$

где \bar{R}^2 – среднеквадратичный радиус инерции цепи, а A – численный коэффициент, равный для пор щелевидной формы

$$A = 4/\sqrt{\pi} \approx 2,26 \quad (7)$$

Поскольку квадраты радиусов инерции одной, двух и трех свободно-сочлененных палок равны $\bar{R}_i^2 = b_i l^2$ с коэффициентами $b_1 = \frac{1}{12}$, $b_2 = \frac{5}{24}$,

$b_3 = \frac{13}{36}$, то для используемых моделей олигомеров в широких порах коэффициент распределения $K_d^{(i)}$ также можно записать в форме (6) с коэффициентами

$$A_1 = \sqrt{3} \approx 1,73, \quad A_2 = 2 \sqrt{\frac{5}{6}} \approx 1,82, \quad A_3 = \frac{53}{8\sqrt{13}} \approx 1,84 \quad (8)$$

Как видно, коэффициенты A_i зависят от числа палок, и, следовательно, для ГПХ олигомеров радиус инерции молекулы не является характерным параметром. Неуниверсальность радиуса инерции в хроматографии становится очевидной, если сравнить две частицы в виде сплошного и полого шаров. При одинаковых геометрических размерах коэффициенты распределения таких молекул будут одинаковы, хотя их радиусы инерции различны.

В работе [4] было высказано предположение, что параметром, определяющим закономерности ГПХ, является средний спен \bar{s} молекулы, т. е. наибольшая проекция частицы на выделенную линию, усредненная по всем конформациям молекулы. В частности, для полимерных клубков $s = \frac{4}{\sqrt{\pi}} (\bar{R}^2)^{\frac{1}{2}}$ и, следовательно, в широких порах

$$K_d = 1 - \frac{\bar{s}}{D} \quad (9)$$

Формула (9) выполняется также для звездообразных гауссовых цепей [3] и для эллипсоидов [4].

Рассмотрим величину спена олигомеров, моделируемых свободносочлененными палками. Для одной и двух палок

$$\bar{s}_1 = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} l \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta} = \frac{l}{2} \quad (10)$$

$$\bar{s}_2 = \frac{\iint_0^{2\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 \int_0^{\pi/2} l \sin \theta_1 \left[\int_0^{\theta_1} \cos \theta_2 \sin \theta_2 d\theta_2 + \int_0^{\pi/2} \cos \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2 \right]}{\iint_0^{2\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 \int_0^{\pi/2} \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{\pi} \sin \theta_2 d\theta_2}$$

$$\frac{\left. + \int_{\pi/2}^{\pi} (\cos \theta_1 - \cos \theta_2) \sin \theta_2 d\theta_2 \right] d\theta_1}{6l} = \frac{5l}{6} \quad (11)$$

Аналогичным образом для трех и четырех палок можно получить

$$\bar{s}_3 = 53l/48 \approx 1,104l \quad (12)$$

$$\bar{s}_4 \approx 1,339l$$

Из сравнения выражений (3)–(5) с выражениями (10)–(12) видно, что при отсутствии адсорбции молекулы на стенках поры отношение среднего спена к ширине пор является универсальным параметром и для олигомеров.

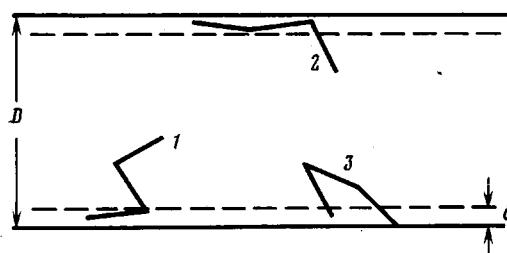


Рис. 1. Конформации олигомерной цепи из трех палок, адсорбирующихся с энергией $-\epsilon l$ (1) и $-2\epsilon l$ (2) в приповерхностном слое δ ; показана также конформация, не выигрывающая энергии адсорбции (3)

Формулу (9) можно записать в более общем виде, введя отношение поверхности пор к объему $\sigma = S/V = 2/D$

$$K_d = 1 - \frac{\bar{s}}{2} \sigma \quad (13)$$

Такое выражение для коэффициента распределения оказывается справедливым для пор различной формы — щелевидных, цилиндрических, сферических [3], а также для адсорбентов, моделируемых случайно пересекающимися сферами, хаотически распределенными в пространстве [5]. При этом величина $\bar{s}\sigma/2$ имеет смысл доли объема, эффективно недоступного для молекулы.

Эффективность хроматографического разделения олигомеров можно характеризовать разницей в объемах удерживания олигомер-гомологов, т. е. величиной

$$U = V_R(n-1) - V_R(n) \quad (14)$$

Из формул (3)–(5) следует, что $U \sim D^{-1}$, и, следовательно, в широких порах разделение олигомеров ухудшается. Можно показать, что для рассматриваемых моделей олигомеров максимум U достигается при $D=l$, т. е. на адсорбентах с размерами пор, сопоставимыми с размерами кунновского сегмента. Поскольку для большинства гибкоцепных полимеров $l \sim 10 \text{ \AA}$, то для разделения олигомеров в условиях эксклюзии следует использовать цеолиты или нуклеопоры.

Экспериментально разделение олигомеров обычно проводят, используя адсорбционную хроматографию. Рассмотрим равновесный коэффициент распределения адсорбирующихся олигомеров, моделируя их по-прежнему свободно соединенными палками в щелевидной поре. При построении такой теории будем рассматривать две модели — безрешеточную и решеточ-

вую, поскольку для гибких решеточных цепей имеется строгая теория [6], справедливая при любых энергиях адсорбции.

Пусть на каждой из стенок поры имеется приповерхностный адсорбционный слой ширины $\delta \ll D$, и предположим, что при попадании в этот слой всего жесткого, палочкообразного участка целиком приобретается энергия адсорбции $-\varepsilon l$. Если же в адсорбционный слой попадает лишь часть участка, то будем считать, что энергия жесткого участка остается равной нулю (рис. 1). В реальных системах условие полного погружения молекулы в слой зависит от ее толщины, однако в рассматриваемой модели мы пренебрегали собственной толщиной макромолекулы.

Нетрудно получить, что в этом случае коэффициенты распределения олигомерных цепей из одной, двух и трех палок, расположенных на простой кубической решетке, соответственно равны

$$K_d^{(1)}(\varepsilon) = 1 - \frac{l}{3d} + \frac{4\delta}{3D}(q-1) \quad (15)$$

$$K_d^{(2)}(\varepsilon) = 1 - \frac{11l}{18D} + \frac{4\delta}{9D}(q-1) + \frac{8\delta}{9D}(q^2-1) \quad (16)$$

$$K_d^{(3)}(\varepsilon) = 1 - \frac{23l}{27D} + \frac{11\delta}{27D}(q-1) + \frac{8\delta}{27D}(q^2-1) + \frac{16\delta}{27D}(q^3-1), \quad (17)$$

где $q = \exp(-\varepsilon l/kT)$.

Для безрешеточной модели

$$\tilde{K}_d^{(1)}(\varepsilon) = 1 - \frac{l}{2D} + \frac{\delta^2}{Dl}(q-1) \quad (18)$$

$$\tilde{K}_d^{(2)}(\varepsilon) = 1 - \frac{5l}{6D} + \frac{\delta^2}{Dl} \left(1 - \frac{\delta}{2l}\right)(q-1) + \frac{\delta^3}{2Dl^2}(q^2-1) \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \tilde{K}_d^{(3)}(\varepsilon) = 1 - \frac{53l}{48D} + \frac{\delta^2}{Dl} \left(1 - \frac{3\delta}{4l} + \frac{\delta^2}{4l^2}\right)(q-1) + \\ + \frac{\delta^3}{2Dl^2} \left(1 - \frac{\delta}{2l}\right)(q^2-1) + \frac{\delta^4}{4Dl^3}(q^3-1) \end{aligned} \quad (20)$$

Согласно теории [6] и экспериментальным данным [7, 8], для длинных гибких полимерных цепей имеется определенное «критическое» значение энергии адсорбции $-\varepsilon_c$, разделяющее молекулярно-сетевую и адсорбционную области хроматографии. В докритической области $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ коэффициент распределения меньше единицы и уменьшается с ростом ММ, в закритической, адсорбционной области (при $-\varepsilon > -\varepsilon_c$) $K_d > 1$ и растет с ММ. В критической точке

$$K_d(-\varepsilon_c) = 1 \quad (21)$$

независимо от длины цепи и ширины пор.

Для гибких цепей на простой кубической решетке величина критической энергии $-\varepsilon_c = \ln \frac{6}{5}$ [6]. Для бесконечно длинной решеточной цепи

с предпочтительной вероятностью шага вперед сравнительно с шагами в сторону и назад критическая энергия убывает по мере роста средней длины \bar{l} куновского сегмента

$$-\varepsilon_c = \ln \frac{(\bar{l}+1)(3\bar{l}+2)}{3\bar{l}(\bar{l}+1)+2} \approx \frac{2}{3\bar{l}} \quad (22)$$

Формула (22) получена способом, аналогичным использованному в работе [9] для самопересекающейся цепи на кубической решетке, когда первое звено цепи, попавшее в адсорбционный слой шириной $\delta=1$, не выигрывает энергии адсорбции.

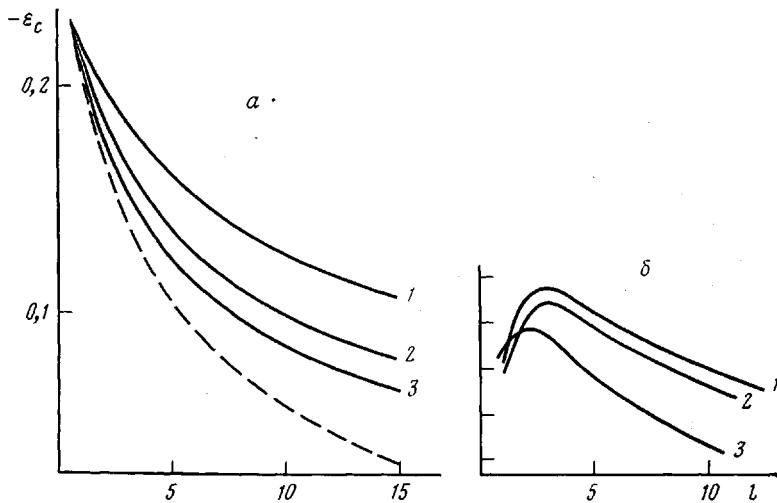


Рис. 2. Зависимость критической энергии адсорбции от длины жесткого участка в решеточной (а) и в безрешеточной (б) моделях. Число жестких палок в молекуле указано на рисунке. Штриховая линия – расчет по формуле (22) для бесконечно длинной решеточной цепи

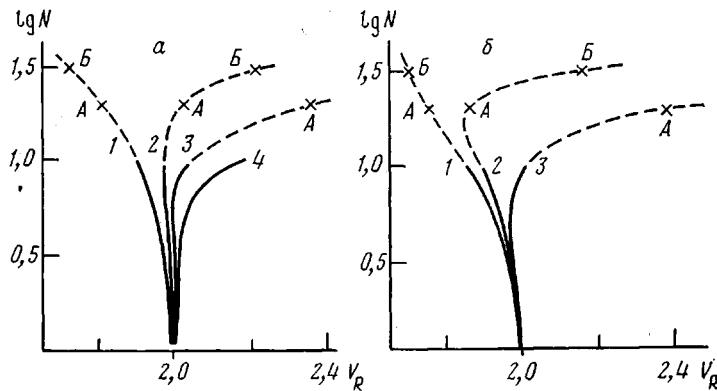


Рис. 3. Зависимость удерживаемого объема от логарифма длины олигомерной цепи в решеточной (а) и в безрешеточной (б) моделях. Энергии адсорбции $-\varepsilon=0$ (1), 0,1 (2), 0,15 (3) и 0,2 (4) (а); 0,2 (1), 0,3 (2) и 0,4 (3) (б). Сплошные линии – палочкообразные молекулы длиной $l \leq 10$. Отмечены значения V_R для молекул, состоящих из двух (A) и трех (B) палок длиной $l=10$. Ширина поры $D=30$, толщина адсорбционного слоя $\delta=1$; $V_0=V_p=1$

Определим критическую энергию олигомерных цепей из условия (21). Тогда для решеточной модели олигомеров из формул (15), (16) следует, что для молекул палочкообразной формы

$$-\varepsilon_c^{(1)} = \frac{1}{l} \ln \left(1 + \frac{l}{4\delta} \right) \quad (23)$$

а для цепей, состоящих из двух палок,

$$-\varepsilon_c^{(2)} = \frac{1}{l} \ln \left\{ \frac{1}{4} \left[\left(25 + 11 \frac{l}{\delta} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] \right\} \quad (24)$$

В случае безрешеточной модели соответствующие выражения имеют вид

$$\begin{aligned} -\varepsilon_c^{(1)} &= \frac{1}{l} \ln \left(1 + \frac{l^2}{2\delta^2} \right) \\ -\varepsilon_c^{(2)} &= \frac{1}{l} \ln \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{l}{\delta} \right)^2 + \frac{5l^3}{3\delta^3} \right]^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{l}{\delta} - \frac{1}{2} \right) \right\} \end{aligned}$$

На рис. 2 показана критическая энергия олигомерных цепей, моделируемых одной, двумя и тремя полками в зависимости от длины жесткого участка (палки). Пунктиром представлена зависимость (22) для длинных полужестких цепей. Как видно, в отличие от гибких цепей, критическая энергия полужестких молекул зависит от их длины (числа сегментов). При одной и той же термодинамической жесткости критическая энергия короткой молекулы всегда оказывается выше, чем для длинной цепи. Поэтому если задать небольшую энергию адсорбции, то хроматография коротких цепей будет идти по молекулярно-сетевому механизму, в то время как разделение длинных молекул той же жесткости будет происходить по адсорбционному механизму.

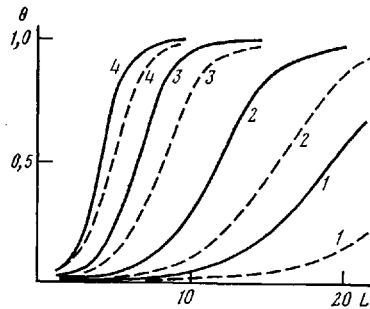


Рис. 4

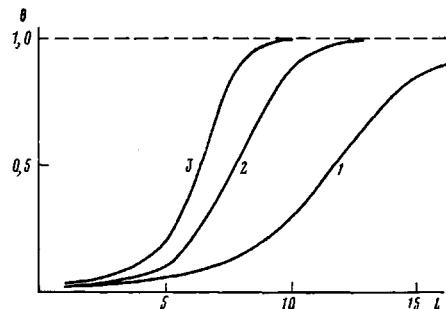


Рис. 5

Рис. 4. Средняя доля звеньев, находящихся в адсорбционном слое $\delta=1$ поры $D=100$ в зависимости от контурной длины олигомерной цепи. Энергия адсорбции $-\varepsilon=0,4$ (1), $0,6$ (2), $1,0$ (3) и $1,5$ (4). Сплошные линии – палочкообразные молекулы, штриховые – цепь, состоящая из двух палок

Рис. 5. Зависимость доли связанных звеньев от длины жесткого участка в цепях из одной (1), двух (2) и трех (3) свободносоединененных палок. Энергия адсорбции звена $-\varepsilon=0,6$. Ширина поры $D=100$, толщина адсорбционного слоя $\delta=1$

Ширина области критических энергий $\varepsilon_c^{(1)} - \varepsilon_c^{(\infty)}$ убывает по мере перехода к гибким цепям (с уменьшением l) и с увеличением толщины адсорбционного приповерхностного слоя (с ростом δ).

Обычно получаемые в хроматографических экспериментах зависимости принято представлять в полулогарифмических координатах $V_R - \lg M$. На рис. 3 изображен подобный график для решеточных и безрешеточных моделей олигомеров в щелевидной поре шириной $D=30$ при $\delta=1$ и нескольких значениях энергии адсорбции $-\varepsilon$. Молекулы длиной $l \leq 10$ считались палочкоподобными. Значения V_R для цепей, состоящих из двух и трех свободносоединененных палок длиной $l=10$, отмечены точками A и B . Из рис. 3 видно, как по мере увеличения энергии адсорбции звеньев олигомерных молекул совершается переход от ГПХ (левая часть графика) к адсорбционной хроматографии (правая часть). Видно также проявление области критических энергий, когда при фиксированной энергии адсорбции по мере роста длины цепи происходит переход от одного механизма хроматографии к другому. Подобные немонотонные зависимости наблюдались экспериментально [8], но до настоящего времени не имели объяснения.

Внутри поры (в неподвижной фазе) молекулы олигомера часть времени пребывают в связанном состоянии, находясь в контакте с адсорбционными центрами внутренней поверхности пор. Средняя доля θ звеньев цепи, связанных с поверхностью поры, определяет среднюю энергию адсорбции

$$E = \varepsilon N \theta = \frac{\partial \ln K_d}{\partial \ln \varepsilon} \quad (25)$$

На рис. 4 показана зависимость $\bar{\theta}$ от контурной длины молекул олигомера, рассчитанная по формулам (18), (19) для безрешеточной модели при нескольких значениях энергии адсорбции звена $-\varepsilon$. Сплошные линии отвечают палочкообразным олигомерам, пунктир — цепям, состоящим из двух свободносочлененных палок. Как видно, даже при большой энергии адсорбции $-\varepsilon \sim 1$ короткие молекулы находятся в порах преимущественно в десорбированном состоянии, в то время как длинные жесткие цепи почти всегда связаны с поверхностью. Видно также, что появление излома в жесткой цепи олигомера заметно уменьшает долю связанных звеньев.

В работе [10] методом адсорбционной хроматографии была экспериментально измерена температурная зависимость свободной энергии олигомерных молекул ПС в порах силикагеля, что позволило определить теплоту адсорбции олигомеромолов стирола. Оказалось, что в пределах ошибок величина \bar{E} линейно зависела от числа звеньев цепи N вплоть до $N=10$, а соответственно степень сорбции $\bar{\theta}$ оказывалась постоянной для олигомеров любой длины от 1 до 10. Это противоречит характеру зависимости рис. 4 и представляется нам непонятным.

На рис. 5 приведена зависимость доли связанных звеньев от длины палочкообразного участка в цепях, состоящих из одной, двух и трех палок. Ширина поры $D=100$, энергия адсорбции $-\varepsilon=0,6$. При такой энергии величина $\bar{\theta}$ для бесконечно длинных цепей равнялась бы единице при всех значениях l . Как видно из рис. 5, для олигомеров с длиной жесткого участка $l>10$ выход на предельное значение $\bar{\theta}=1$ фактически достигается уже в цепях, состоящих из трех палок. В отличие от этого короткие гибкие цепи находятся в порах в основном в несвязанном состоянии.

Как известно [11], с помощью хроматографии удается разделять макромолекулы с концевыми функциональными группами по типам функциональности. Теория хроматографического разделения по функциональности гибких решеточных цепей построена в работе [12].

Рассмотрим поведение жестких функциональных олигомеров, моделируемых одной или двумя свободносочлененными палками. Как и прежде, будем приписывать энергию $-\varepsilon l$ жесткому палочкообразному участку, целиком лежащему внутри адсорбционного слоя δ (рис. 1), а функциональной группе на конце такого участка — энергию $-\varepsilon_\Phi$. Участкам, выходящим хотя бы частично за пределы адсорбционного слоя, никакая энергия не приписывается. Тогда для безрешеточной модели нефункциональных, монофункциональных и бифункциональных палочкообразных молекул коэффициент распределения

$$\begin{aligned} K_1^{(B)} &= 1 - \frac{l}{2D} + \frac{\delta^2}{Dl}(q\varphi - 1) \\ K_1^{(M)} &= 1 - \frac{l}{2D} + \frac{\delta^2}{Dl}(q\varphi - 1) \\ K_1^{(6)} &= 1 - \frac{l}{2D} + \frac{\delta^2}{Dl}(q\varphi^2 - 1), \end{aligned} \tag{26}$$

а для цепей, моделируемых двумя свободносочлененными палками

$$\begin{aligned} K_2^{(B)} &= 1 - \frac{5l}{6D} + \frac{\delta^2}{Dl} \left(1 - \frac{\delta}{2l} \right) (q-1) + \frac{\delta^3}{2Dl^2} (q^2-1) \\ K_2^{(M)} &= 1 - \frac{5l}{6D} + \frac{\delta^2}{Dl} \left(1 - \frac{\delta}{2l} \right) \left[\frac{(q-1)+(q\varphi-1)}{2} \right] + \frac{\delta^3}{2Dl^2} (q^2\varphi-1) \\ K_2^{(6)} &= 1 - \frac{5l}{6D} + \frac{\delta^2}{Dl} \left(1 - \frac{\delta}{2l} \right) (q\varphi-1) + \frac{\delta^3}{2Dl^2} (q^2\varphi^2-1) \end{aligned} \tag{27}$$

Соответствующие формулы для решеточной модели имеют вид

$$\begin{aligned}
 K_1^{(a)} &= 1 - \frac{l}{3d} + \frac{4\delta}{3D}(q-1) \\
 K_1^{(u)} &= 1 - \frac{l}{3d} + \frac{4\delta}{3D}(q\varphi-1) \\
 K_1^{(6)} &= 1 - \frac{l}{3d} + \frac{4\delta}{3D}(q\varphi^2-1) \\
 K_2^{(a)} &= 1 - \frac{11l}{18D} + \frac{4\delta}{9D}(q-1) + \frac{8\delta}{9D}(q^2-1) \\
 K_2^{(u)} &= 1 - \frac{11l}{18D} + \frac{2\delta}{9D}[(q-1)+(q\varphi-1)] + \frac{8\delta}{9D}(q^2\varphi-1) \\
 K_2^{(6)} &= 1 - \frac{11l}{18D} + \frac{4\delta}{9D}(q\varphi-1) + \frac{8\delta}{9D}(q^2\varphi^2-1),
 \end{aligned} \tag{28}$$

где $\varphi = \exp [-(\varepsilon_\phi - \varepsilon)/kT]$.

На рис. 6 показана зависимость удерживаемого объема палочкообразных олигомеров разной функциональности от ММ, рассчитанная по формулам (26) для случая, когда сорбционно-активными являются только концевые, функциональные группы ($\varepsilon=0$, $-\varepsilon_\phi=1,1$). Как видно, адсорбция концевых групп может сделать величину K_d олигомерной молекулы

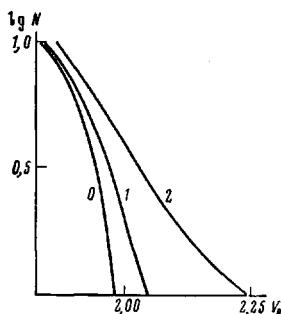


Рис. 6. Зависимость удерживаемого объема от логарифма длины палочкообразной молекулы олигомера. Число концевых функциональных групп указано на рисунке. Энергия адсорбции функциональных групп $-\varepsilon_\phi = -1,1$, ширина поры $D = 30$, толщина адсорбционного слоя $\delta = 1$, $V_0 = V_p = 1$

больше единицы ($V_r > V_0 + V_p$), однако по мере роста длины цепи удерживаемые объемы функциональных олигомеров убывают и приближаются к значению V_r для нефункциональных молекул. Из рис. 6 видно также, что функциональные олигомеры легче разделять по ММ (длиnam), чем нефункциональные.

В заключение отметим, что рассмотренные закономерности поведения молекул, моделируемых небольшим числом свободносочлененных палок, могут описывать не только олигомеры, но и хроматографию достаточно длинных жесткоцепных полимеров, в частности полимеров, способных к образованию жидкких кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klesper von Ernst. Angew. Chemie, 1978, v. 90, № 10, p. 785.
2. Casassa E. F. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 1, p. 381.
3. Casassa E. F., Tagami Y. Macromolecules, 1969, B. 2, № 1, S. 14.
4. Casassa E. F. Macromolecules, 1976, B. 9, № 1, S. 182.
5. Doi M. J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 2, 1975, v. 71, № 4, p. 1720.
6. Di Marzio E. A., Rubin R. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 9, p. 4318.
7. Скворцов А. М., Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Теников М. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 678.
8. Теников М. Б., Нефедов П. П., Лазарева М. А., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 657.
9. Birshtein T. M., Zhulina E. B., Skvortsov A. M. Biopolymers, 1979, v. 18, № 5, p. 1171.
10. Теников М. Б., Нефедов П. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 461.
11. Энтелис С. Г., Ереинов В. В., Кузаваев А. И. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973.
12. Скворцов А. М., Жулина Е. Б., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 820.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
19.VI.1982

A THEORY OF CHROMATOGRAPHY OF OLIGOMERS ON POROUS ADSORBENTS

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

Summary

A theory of chromatographic behaviour of short chains that are modeled by one, two or three freely-joint rigid rods is presented. Distribution coefficients have been derived as functions of the length of the rigid fragment, polymer – adsorbent interaction energy, pore size and thickness of adsorptive layer. When there is no adsorption on pore walls the oligomer distribution coefficient is determined by the ratio of the mean spin of the molecule to the pore size. In the region of adsorption chromatography the dependence of retention volume on the MM of oligomers is non-monotonous. The degree of «binding» of oligomer to the pore surface depends significantly on the contour length, the number of inflexions and energy of interaction. Distribution coefficients for oligomers with functional end groups have been stipulated.