

УДК 541.64:543.544

**К ТЕОРИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
ОЛИГОМЕРОВ ПО ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ**

Горбунов А. А., Скворцов А. М.

Получены простые аналитические выражения для коэффициентов распределенияmono- и бифункциональных макромолекул, адсорбирующихся своими концевыми группами на стенках щелевидных пор. Равновесное поведение безрещеточных гауссовых функциональных цепей описывается теми же закономерностями, что и поведение гибких решеточных молекул. Путем решения диффузионного уравнения с отражающими граничными условиями рассмотрено влияние адсорбции срединных звеньев на разделение по функциональности в критических условиях.

Как известно [1, 2], с помощью хроматографии можно разделять макромолекулы с концевыми функциональными группами по типу функциональности. Соответствующая теория была построена в работах [3, 4] для гибких модельных решеточных цепей и пор щелевидной формы. В решеточной модели радиус действия адсорбционных сил совпадал с размером сегмента цепи и равнялся постоянной решетки, которая полагалась равной единице. Если сорбционно-активными являются только функциональные группы, а взаимодействие остальных звеньев цепи с поверхностью поры сводится к стерическим ограничениям (потере энтропии), то строгие аналитические выражения для коэффициентов распределения нефункциональных, монофункциональных и бифункциональных молекул имеют вид [3]

$$\begin{aligned}
 K_d^{\text{a}} &= \frac{1}{D(D+1)} \sum_{k=1}^D \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \tau_k \right)^N \cdot \operatorname{ctg}^2 \frac{\tau_k}{2} \\
 K_d^{\text{M}} &= \frac{1}{(D+1)} \cdot \sum_{k=1}^D \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \tau_k \right)^N \cdot \left[\operatorname{ctg}^2 \frac{\tau_k}{2} + 4(q-1) \cos^2 \frac{\tau_k}{2} \right] \\
 K_d^{\text{6}} &= \frac{1}{(D+1)} \cdot \sum_{k=1}^D \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \tau_k \right)^N \cdot \left[\operatorname{ctg}^2 \frac{\tau_k}{2} + \right. \\
 &\quad \left. + 8(q-1) \cos \frac{3\tau_k}{2} \cos \frac{\tau_k}{2} + 4(q^2-1) \sin^2 \tau_k \right], \tag{1}
 \end{aligned}$$

где $\tau_k = k\pi/(D+1)$, $q = \exp(-\varepsilon_{\Phi}/kT)$, а суммирование ведется по нечетным $D \geq k \geq 1$. Для узких пор шириной $D \ll R$ ($R = (\bar{R}^2)^{1/2} = (N/6)^{1/2}$ — средний радиус инерции цепи в объеме раствора) при суммировании в выражениях (1) можно ограничиться первым членом и тогда

$$K_d^{\text{a}} \approx \frac{8}{\pi^2} \left(1 - \frac{\pi^2}{6D^2} \right)^N \approx \frac{8}{\pi^2} \exp \left(-\frac{\pi^2 R^2}{D^2} \right) \tag{2}$$

$$K_d^{\text{M}} \approx K_d^{\text{a}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\pi}{D} \right)^2 (q-1) \right] \tag{3}$$

$$K_d^{\text{6}} \approx K_d^{\text{a}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\pi}{D} \right)^2 (q-1) \right]^2 \tag{4}$$

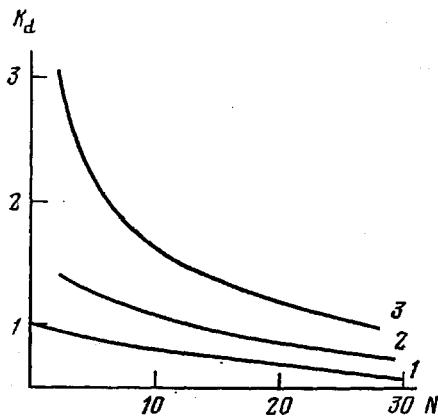


Рис. 1

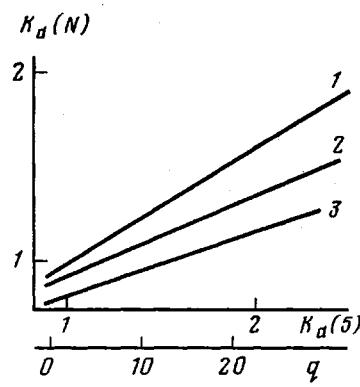


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения модельных решеточных нефункциональных (1), монофункциональных (2) и бифункциональных цепей (3) от числа звеньев ($D=10$, $\epsilon_F/kT=1.5$)

Рис. 2. Связь между коэффициентами распределения K_d (5) и K_d (N) монофункциональных решеточных цепей. $N=10$ (1), 20 (2) и 50 (3). $D=25$. Изменение K_d получено путем изменения статистического веса q адсорбирующейся функциональной группы

Таким образом, в узких порах зависимость K_d от ММ для функциональных цепей остается экспоненциальной, как и для нефункциональных.

Для широких пор с $D \gg R$, используя приближение $\left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} \cos \tau_k\right)^N \approx \exp(-N\tau_k^2)$ и заменив в формулах (1) суммирование интегрированием, имеем

$$K_d^a \approx 1 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{R}{D} \quad (5)$$

$$K_d^m \approx K_d^a + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(q-1)}{RD} \quad (6)$$

$$K_d^b \approx K_d^a + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(q-1)}{RD} \left[1 + \frac{(q+1)}{4R^2} \right] \quad (7)$$

Как видно, в этом случае характер зависимости K_d от ММ для функциональных молекул отличается от аналогичной зависимости для обычных полимеров в области ГПХ (рис. 1).

Безрешеточные цепи, адсорбирующиеся только концевыми группами. Покажем теперь, что выражения (2)–(7) справедливы и для безрешеточных гауссовых цепей. Как известно [5], вероятность $P_N(r', r)$ прихода гауссовой цепи за N шагов в точку $r+dr$ из точки r' можно получить решением диффузионного уравнения

$$\frac{\partial P_N}{\partial N} = \frac{b^2}{6} \nabla^2 P_N \quad (8)$$

Для цепи, блуждающей между непроницаемыми (отталкивающими) стенками, граничные условия имеют вид

$$P_N(r)|_{s=0} = 0 \quad (9)$$

Для пор щелевидной формы решение уравнений (8) и (9) может быть записано в двух эквивалентных формах [6]

$$P(z', z) = \frac{2}{D} \sum_{k=1}^{\infty} \sin \frac{k\pi z'}{D} \sin \frac{k\pi z}{D} \exp \left(-\frac{k^2 \pi^2 R^2}{D^2} \right) \quad (10)$$

$$P(z', z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}R} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp\left[-\frac{(z-z'-2mD)^2}{4R^2}\right] - \exp\left[-\frac{(z+z'-2mD)^2}{4R^2}\right] \right\} \quad (11)$$

где z — координата, нормальная к стенкам поры. Формула (10) удобна для расчетов цепей с $R \gg D$, а разложение (11) удобнее при $D \gg R$. Зная величину $P(z', z)$, легко получить коэффициенты распределения для цепей разной функциональности. Так, для нефункциональных цепей

$$K_d^u = \frac{1}{D} \int_0^D \int_0^D P(z', z) dz' dz \quad (12)$$

Подставляя формулу (10) в выражение (12), получаем соотношение (2), справедливое в узких порах, а используя формулы (11) и (12), приходим к выражению (5), верному при $D \gg R$.

Нетрудно показать, что коэффициенты распределения (статистические суммы) моно- и бифункциональных цепей сводятся к статистическим суммам Z' и Z'' молекул, пришитых одним и двумя концами к стенкам поры. Действительно, статистическая сумма монофункциональной цепи в поре складывается из состояний цепи, пришитой одним концом к стенкам (эти состояния войдут с весом $q = \exp\left[-\frac{(\varepsilon_\Phi - \varepsilon)}{kT}\right]$), где ε — энергия взаимодействия нефункционального звена с адсорбентом), и статистической суммы непришитой цепи, уменьшенной на величину Z'

$$K_d^u = K_d^u + (q-1)Z' \quad (13)$$

Аналогичным образом для статистической суммы бифункциональной цепи в поре имеем

$$K_d^s = K_d^u + 2(q-1)Z' + (q-1)^2Z'' \quad (14)$$

Формулы (13) и (14) являются строгими и справедливы не только для гауссовых цепей, но, в частности, и для молекул с исключенным объемом.

Вычислим Z' и Z'' . Для этого поместим сначала один конец цепи внутрь приповерхностного слоя δ на расстояние $\lambda \ll D$ от какой-либо из стенок поры. Тогда

$$Z' = \frac{1}{D} \int_0^D dz \int_0^\delta G(\lambda, z) d\lambda, \quad (15)$$

где $G(\lambda, z) = P(\lambda, z) + P(D-\lambda, z)$ — вероятность пришитой цепи закончиться на расстоянии z от нижней плоскости. Используя формулы (10) и (11), легко записать $G(\lambda, z)$ в двух эквивалентных формах

$$G(\lambda, z) \approx \frac{4\pi\lambda}{D^2} \sum_{k=1}^{\infty} k \sin \frac{k\pi z}{D} \cdot \exp\left(-\frac{k^2\pi^2 R^2}{D^2}\right)$$

$$G(\lambda, z) \approx \frac{1}{V\pi} \frac{\lambda}{R^3} \sum_{m=-\infty}^{\infty} (z-2mD) \cdot \exp\left[-\frac{(z-2mD)^2}{4R^2}\right]$$

Их подстановка в формулу (15) дает для узких и широких пор соответственно

$$Z' \approx \frac{4\delta^2}{D^2} \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{k^2\pi^2 R^2}{D^2}\right) \quad (16)$$

$$Z' = \frac{\delta^2}{\sqrt{\pi} RD} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[- \left(\frac{mD}{R} \right)^2 \right] - \exp \left[- \left(\frac{(m-1/2)D}{R} \right)^2 \right] \right\} \approx \frac{\delta^2}{\sqrt{\pi} RD} \quad (17)$$

Аналогичным образом получается статистическая сумма для цепи, привитой двумя концами к стенкам поры

$$Z'' = \frac{1}{D} \int_0^\delta d\lambda \int_0^\delta G(\lambda, \lambda') d\lambda',$$

где $G(\lambda, \lambda') = P(\lambda, \lambda') + P(\lambda, D-\lambda') + P(D-\lambda, D-\lambda') + P(D-\lambda, \lambda')$

Для узких пор

$$Z'' = \frac{\pi^2 \delta^4}{D^4} \sum_{k=1}^{\infty} k^2 \cdot \exp \left[- \left(\frac{k\pi R}{D} \right)^2 \right] \cdot \{1 + (-1)^{k-1}\} \approx \frac{2\pi^2 \delta^4}{D^4} \cdot \exp \left(- \frac{\pi^2 R^2}{D^2} \right), \quad (18)$$

а для широких пор

$$Z'' \approx \frac{\delta^4}{4\sqrt{\pi} DR^3} \left\{ 1 - \frac{2D}{\delta} \cdot \exp \left[- \left(\frac{D}{2R} \right)^2 \right] \right\} \quad (19)$$

Подставляя выражения (16)–(19) в формулы (13), (14), имеем для цепей с $R \gg D$

$$K_d^m \approx \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp \left(- \frac{\pi^2 R^2}{D^2} \right) \left[1 + \frac{\pi^2 (q-1) (\delta/\sqrt{2})^2}{D^2} \right] \quad (20)$$

$$K_d^6 \approx \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp \left(- \frac{\pi^2 R^2}{D^2} \right) \left[1 + \frac{\pi^2 (q-1) (\delta/\sqrt{2})^2}{D^2} \right]^2, \quad (21)$$

а при $D \gg R$ (в широких порах)

$$K_d^m \approx 1 - \frac{4R}{\sqrt{\pi} D} \left[1 - \frac{(q-1)}{2} \left(\frac{\delta/\sqrt{2}}{R} \right)^2 \right] \quad (22)$$

$$K_d^6 \approx 1 - \frac{4R}{\sqrt{\pi} D} \left[1 - (q-1) \left(\frac{\delta/\sqrt{2}}{R} \right)^2 - \left(\frac{q-1}{2} \right)^2 \left(\frac{\delta/\sqrt{2}}{R} \right)^4 \right] \quad (23)$$

Из сопоставления соотношений (3)–(7) с формулами (20)–(23) видно, что коэффициенты распределения функциональных решеточных и безрешеточных модельных цепей различаются лишь тем, что в решеточной модели величина $\delta/\sqrt{2}$, характеризующая толщину пристеночного адсорбционного слоя, полагалась равной единице.

Обсудим некоторые экспериментальные данные, касающиеся поведения монофункциональных полимерных цепей. В работе [7] хроматографически исследовали поведение молекул полизопрена с концевыми гидроксильными группами, адсорбирующими на поверхности пористого силикагеля. Удерживаемый объем V^m таких молекул менялся, варьируя состав растворителя. Удерживаемый объем V^m при смене растворителя не менялся. Это свидетельствовало о том, что нефункциональные звенья макромолекулы не адсорбировались на поверхности пор. Поэтому даже сильное связывание растворителя с адсорбентом, приводящее к образованию пристеночного тонкого слоя («шубы растворителя») практически не изменяло удерживаемого объема V^m . В то же время добавление сорбционно-активной компоненты растворителя существенно меняло статистический вес q функциональной группы, связывающейся с поверхностью адсорбента, что и приводило к изменению V^m .

Запишем выражение для удерживаемого объема монофункциональных цепей из N и N_0 звеньев

$$V^m(N, q) = V_0 + V_p K_d^m(N, q), \quad V^m(N_0, q) = V_0 + V_p K_d^m(N_0, q),$$

где V_0 – объем подвижной фазы, а V_p – объем пор и, пользуясь соотношением (13), исключим величину q из этих уравнений. Тогда

$$V^m(N, q) = V^m(N) - V^m(N_0) \cdot \frac{Z'(N)}{Z'(N_0)} + V^m(N_0, q) \cdot \frac{Z'(N)}{Z'(N_0)}$$

Из формулы (17) нетрудно видеть, что в широких порах

$$\frac{Z'(N)}{Z'(N_0)} \approx \frac{R(N_0)}{R(N)} = \left(\frac{N_0}{N} \right)^{\nu_2}$$

Таким образом, если адсорбируются только концевые группы монофункциональных цепей, то при изменении состава растворителя между удерживаемыми объемами молекул разной длины должна существовать линейная зависимость (рис. 2), причем наклон этой зависимости в достаточно широких порах не зависит от D и определяется только отношением ММ образцов $(N_0/N)^{\nu_2}$. Экспериментальные зависимости $V^m(N)$ от $V^m(N \approx 30)$, полученные в работе [7], действительно представляли собой прямые линии и их наклон не зависел от D .

В работе [7] полученные прямолинейные зависимости экстраполировали до их взаимного пересечения (в пределах ошибки получилась одна точка пересечения для трех значений N); точка пересечения отождествлялась с объемом подвижной фазы V_0 . Тем самым предлагался новый метод определения величины V_0 .

Если, однако, отождествлять неподвижную фазу с объемом пор, как это обычно делается [5], то вышеупомянутая процедура экстраполяции является некорректной. Действительно, зависимость V^m от N и q определена только при $q \geq 0$ (рис. 2) и даже в случае полного запрета попадания концевой группы макромолекулы на стенки пор (при $q=0$) удерживаемый объем цепи V^m не сводится к объему V_0 , а равен

$$V^m(N, q=0) = V_0 + V_p [K_d^m(N) - Z']$$

В работе [7] предполагалось также, что при переходе монофункциональной молекулы из подвижной фазы в неподвижную изменение ее энтропии определяется только длиной цепи независимо от энергии адсорбции концевой группы, а изменение энталпии молекулы, напротив, зависит от энергии контакта функциональной группы с адсорбентом, но не от длины цепи. Для проверки этих представлений рассчитали, используя строгие формулы (1), величины $\frac{\Delta H}{kT} = \frac{\partial \ln K_d}{\partial \ln q}$ и $\frac{\Delta S}{k} = \frac{\Delta H}{kT} + \ln K_d$ для

решеточной цепи, попадающей в щелевидную пору (рис. 3, 4). Видно, что по крайней мере для широких пор с $D > R$ величина ΔH растет с ростом N . С другой стороны, величина ΔS меняется при изменении q , т. е. статистического веса контакта концевой группы.

Безрешеточные функциональные цепи, адсорбирующиеся срединными звеньями. Коснемся теперь вопроса о влиянии адсорбции срединных, нефункциональных звеньев на разделение макромолекул по функциональности. В работе [4], базирующейся на использовании решеточной модели полимерной цепи, было показано, что наилучшее разделение по функциональности будет происходить при так называемых критических условиях, когда энтропийные потери каждого звена, попавшего на поверхность поры, компенсируются его энергетическим выигрышем от адсорбции. Как известно [8], в этих условиях границу раздела можно рассматривать, как «отражающую» поверхность и записать граничные условия в виде

$$\partial P_N / \partial z|_s = 0 \quad (24)$$

Решение диффузионного уравнения [8] с граничными условиями [24] имеет вид [6]

$$P_c(z', z) = \frac{1}{D} \left[1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \cos \frac{k\pi z'}{D} \cdot \cos \frac{k\pi z}{D} \cdot \exp \left(-\frac{k^2 \pi^2 R^2}{D^2} \right) \right] \quad (25)$$

$$P_c(z', z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}R} \cdot \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left\{ \exp \left[-\frac{(z-z'-2mD)^2}{4R^2} \right] + \exp \left[-\frac{(z+z'-2mD)^2}{4R^2} \right] \right\} \quad (26)$$

Выражения (25) и (26) эквивалентны, однако разложение (25) удобнее использовать при $R > D$, а формулу (26) при $D > R$. Подставляя эти

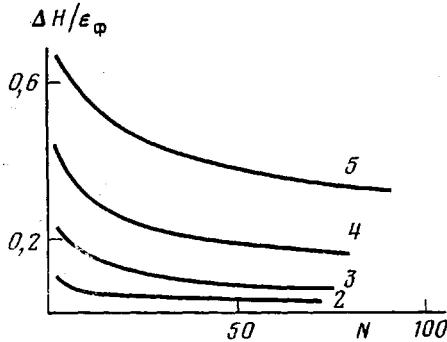


Рис. 3

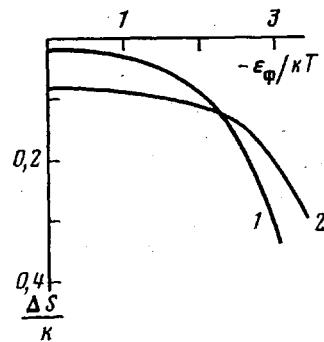


Рис. 4

Рис. 3. Изменение теплоты адсорбции модельной монофункциональной решеточной цепи из N звеньев при попадании в щелевидную пору ($D=100$). Цифры у кривых соответствуют энергии адсорбции концевой функциональной группы

Рис. 4. Изменение энтропии монофункциональной решеточной цепи из $N=10$ (1) и 100 звеньев (2) при попадании внутрь поры ($D=100$) в зависимости от энергии адсорбции концевой группы

выражения в формулу (12), получаем, что в критических условиях для нефункциональных цепей

$$K_d^a = 1$$

независимо от длины цепи и ширины поры.

Пользуясь формулами (15), (25) и (26), нетрудно получить также выражение для статистической суммы цепи, пришитой одним концом, в случае и узких и широких пор

$$Z_c' = \frac{2\delta}{D}$$

Для цепи, пришитой двумя концами, статистическая сумма имеет вид при $R \gg D$

$$Z_c'' \approx \frac{4\delta^2}{D^2} \left\{ 1 + 2 \exp \left[- \left(\frac{2\pi R}{D} \right)^2 \right] \right\},$$

а при $D \gg R$

$$Z_c'' \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\delta^2}{DR} \left\{ 1 + 2 \exp \left[- \left(\frac{D}{2R} \right)^2 \right] \right\}$$

Подставляя полученные выражения для Z_c' и Z_c'' в формулы (13) и (14), получаем, что коэффициент распределения монофункциональных молекул в критических условиях равен

$$K_d^m = 1 + \frac{2(q-1)\delta}{D}, \quad (27)$$

а коэффициент распределения бифункциональных цепей в узких порах

имеет вид

$$\tilde{K}_d^{\delta} \approx 1 + \frac{4(q-1)\delta}{D} + \left[\frac{2(q-1)\delta}{D} \right]^2 \left\{ 1 + 2 \exp \left[- \left(\frac{2\pi R}{D} \right)^2 \right] \right\} \approx (\tilde{K}_d^*)^2, \quad (28)$$

в то время, как в широких порах

$$\tilde{K}_d^{\delta} \approx 1 + \frac{4(q-1)\delta}{D} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(q-1)^2 \delta^2}{DR} \quad (29)$$

Формулы (27) и (28) были получены ранее [4] для модели решеточных цепей (при $\delta=1$). Там же отмечалось, что при переходе к широкопористым адсорбентам зависимость \tilde{K}_d^{δ} от D (формула (28)) начинает заметно отклоняться от результатов точного расчета, проведенного матричным методом. Полученная выше формула (29) устраняет эти отклонения.

Особенности хроматографического поведения палочкообразных молекул с концевыми группами. Влияние адсорбции срединных, нефункциональных звеньев на разделение функционально-активных палочкообразных олигомеров обсуждалось в работах [9, 10]. Авторы этих работ пре-небрегали энтропийными потерями олигомера в поре и записывали коэффициенты распределения монофункциональной ($i=1$) и бифункциональной ($i=2$) жесткой молекулы в виде

$$K_d^i = \exp [-(\varepsilon l + i\varepsilon_{\phi})/kT],$$

где l – длина палки (или число нефункциональных звеньев). Далее в работе [9] постулировалось, что в критических условиях коэффициент распределения палочкообразных функциональных молекул не зависит от l и D и равен

$$K_d^2 = (\tilde{K}_d^1)^2 = \exp (-2\varepsilon_{\phi}/kT)$$

Недавно [11] была построена более детальная теория адсорбции олигомеров, моделируемых одной, двумя и тремя жесткими палками одинаковой длины. Для моно- и бифункциональных палочкообразных олигомеров, попадающих в щелевидные поры, коэффициенты распределения оказались равны

$$K_d^i = 1 - \frac{l}{2D} + \frac{\delta^2}{2l} \left\{ \exp \left[- \frac{\varepsilon l + i(\varepsilon_{\phi} - \varepsilon)}{kT} \right] - 1 \right\},$$

где δ – по-прежнему толщина пристеночного адсорбционного слоя. Если определить критические условия из соотношения

$$K_d^0(\varepsilon_c) = 1,$$

то

$$-\varepsilon_c l / kT = \ln \left(1 + \frac{l^2}{2\delta^2} \right)$$

и в критических условиях

$$K_d^i \approx 1 + \frac{l}{2D} \left\{ \exp \left[- \frac{i(\varepsilon_{\phi} - \varepsilon)}{kT} \right] - 1 \right\}$$

Таким образом, в отличие от предсказаний работ [9, 10] коэффициенты распределения палочкообразных олигомеров с функциональными группами оказались зависящими от l и D даже в критических условиях.

Итак, к настоящему времени, с одной стороны, получены выражения для коэффициентов распределения функциональных молекул, моделируемых гибкими решеточными или безрешеточными цепями произвольной длины. В этих моделях размеры сегмента цепи совпадают с толщиной адсорбционного слоя (в безрешеточной модели толщина δ может быть больше сегмента). При этом величина δ , т. е. расстояние, на которое распространяется взаимодействие адсорбент – звено, полагается одинаковым для функциональных и нефункциональных звеньев. С другой стороны, имеются формулы для олигомеров, моделируемых небольшим числом жест-

ких палок. Поскольку в этом случае длины палочкообразных участков произвольны, размер сегмента может значительно превосходить толщину адсорбционного слоя. Видимо, именно эта ситуация отвечает большинству экспериментально исследуемых систем. Поэтому одной из дальнейших задач является построение теории, описывающей поведение достаточно длинных функциональных цепей произвольной жесткости.

Другая задача — установление связи между величинами ε_f и ε , характеризующими энергию адсорбции функциональных и нефункциональных звеньев, и параметрами, определяющими взаимодействие полимер — адсорбент в эксперименте.

Авторы благодарны Е. Б. Жулиной за полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энгелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 201.
2. Шлехтер Р. А., Валуев В. И., Цветковский И. Б. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1981, т. 26, № 3, с. 319.
3. Скворцов А. М., Жулина Е. Б., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 820.
4. Скворцов А. М., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2641.
5. Casassa E. F., Tagami Y. Macromolecules, 1969, v. 2, № 1, p. 14.
6. Carslow H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. Oxford: Clarendon Press, 1959.
7. Цветковский И. Б. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 6, с. 1409.
8. de Gennes P. G. Rept. Progr. Phys., 1969, v. 32, № 1, s. 187.
9. Ганкина Э. С., Вальчихина М. Д., Беленький Б. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1170.
10. Беленький Б. Г., Ганкина Э. С., Згоник В. Н., Краснова Т. П., Меленевская Е. Ю., Нефедов П. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 574.
11. Жулина Е. Б., Горбунов А. А., Скворцов А. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 915.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27.VII.1982

TO THE THEORY OF CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF OLIGOMERS ACCORDING TO THEIR FUNCTIONALITY

Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.

Summary

The simple analytical expressions for coefficients of distribution of mono- and bi-functional macromolecules adsorbed by their end groups on the walls of split-like pores are derived. The equilibrium behaviour of non-lattice Gaussian functional chains is shown to be described by the same regularities as the behaviour of flexible lattice molecules. The influence of adsorption of middle units on the separation according to functionality in critical conditions is studied by solution of diffusional equation with reflecting boundary conditions.