

УДК 541.64:543.544

## ТЕОРИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ И КОЛЬЦЕВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Горбунов А. А., Скворцов А. М.

Построена теория хроматографического разделения гибкоцепных линейных и кольцевых макромолекул. Представлены хроматограммы, рассчитанные для полидисперсных кольцевых макромолекул и для их смеси с аналогичными линейными цепями при различных энергиях адсорбции звеньев на стенах поры. Получены аналитические выражения для коэффициентов распределения линейных и кольцевых молекул и для эффективности их разделения при различных хроматографических режимах. Для наилучшего разделения полидисперсных макромолекул по их топологии надо создать условия слабой адсорбции, промежуточные между режимами ГПХ и «критической» хроматографии.

Кольцевые макромолекулы, играющие важную роль в функционировании живых организмов [1, 2], стали в последние годы одним из объектов исследования полимерной химии и физики. В настоящее время разработаны методы синтеза гибкоцепных кольцевых ПДМС [3, 4] и ПС [5] с ММ, достигающими  $\sim 10^5$ . Разделение и анализ кольцевых и линейных цепей в работах [3–5] проводили методом ГПХ, т. е. при отсутствии адсорбционных взаимодействий полимера с пористым адсорбентом.

Из теории следует [6], что закономерности удерживания линейных и кольцевых цепей при ГПХ почти одинаковы и различия в удерживаемых объемах таких молекул при их одинаковой ММ невелики. В то же время в так называемых критических условиях, когда слабые силы притяжения полимерных звеньев к адсорбенту компенсируют энтропийные потери цепи, объемы удерживания линейных и кольцевых макромолекул существенно различны. Поэтому в работе [6] был сделан вывод о перспективности использования «критической» хроматографии для разделения полимеров по их топологии. Экспериментально разделение линейных и циклических олигоэтиленгликольдипинатов методом критической хроматографии осуществлено в работе [7].

В настоящей работе проведен полный анализ закономерностей хроматографического поведения линейных и кольцевых гибкоцепных полимеров при произвольной энергии адсорбции и исследованы условия их оптимального разделения.

Моделью будут служить гибкие гауссовые линейные и кольцевые цепи из  $N$  звеньев (сегментов длины  $b$ ) в щелевидной поре шириной  $D=2d$ . Для учета взаимодействия звеньев со стенками поры введем корреляционную длину  $H$ , связанную с энергией взаимодействия  $\varepsilon$  звено – адсорбент соотношением [8]

$$H \sim b(\varepsilon - \varepsilon_c)^{-1} \quad (1)$$

Формула (1) справедлива вблизи критической энергии  $\varepsilon_c$ ; при энергиях, существенно меньше критической, связь между  $H$  и  $\varepsilon$  более сложная [9].

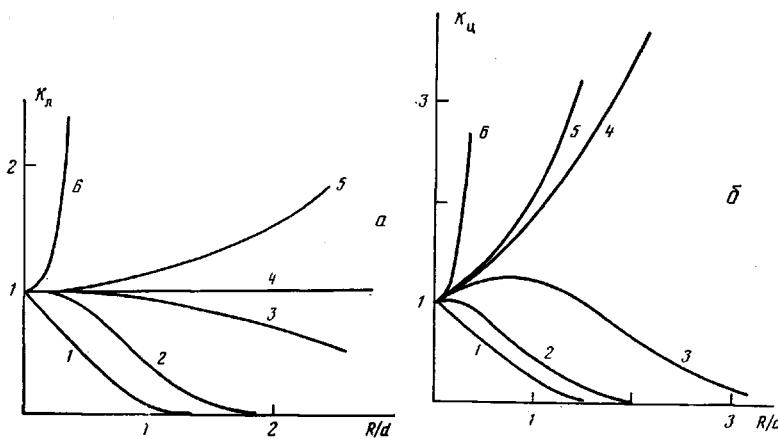


Рис. 1. Коэффициенты распределения гибких линейных (а) и кольцевых (б) макромолекул в зависимости от отношения радиуса инерции цепи  $R$  к полуширине поры  $d$  при значениях параметра адсорбционных взаимодействий  $\lambda=50$  (1); 3 (2); 0,1 (3); 0 (4); -0,1 (5) и -3 (6)

Коэффициенты распределения для линейных  $K_L$  и циклических  $K_u$  макромолекул получены в работах [9, 10] и могут быть представлены в виде

$$K_L = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\lambda^2}{\alpha_k^2(\lambda + \lambda^2 + \alpha_k^2)} \exp[-(\alpha_k g)^2] \quad (2)$$

$$K_u = \sqrt{\pi} g \sum_{k=1}^{\infty} \exp[-(\alpha_k g)^2], \quad (3)$$

где  $g=R/d$ ,  $\lambda=-d/H$ ,  $R=(Nb^2/6)^{1/2}$  — средний радиус инерции линейной цепи;  $\alpha_k$  — корни уравнения.

$$\alpha_k = \arctg(\lambda/\alpha_k) + \pi(k-1)/2$$

Приближенные выражения для  $K_L$  и  $K_u$  в узких и широких порах при различных режимах хроматографии приведены в таблице. Там же указаны границы режимов. Подробное обсуждение  $K_L$  и  $K_u$  при различных режимах содержится в работах [9, 10]. Для сопоставления на рис. 1 приве-

#### Коэффициенты распределения линейных $K_L$ и кольцевых $K_u$ макромолекул и эффективность их разделения $\omega$ при различных режимах хроматографии

Хроматографический режим	$K_L$	$K_u$	$\omega$
Адсорбционный ( $H \ll R; H \ll d$ )	$2 \frac{H}{d} \exp\left(\frac{R^2}{H^2}\right)$	$2 \sqrt{\pi} \frac{R}{d} \exp\left(\frac{R^2}{H^2}\right)$	$\frac{1}{2} \frac{H^2}{R^2}$
Околокритический, узкие поры ( $ H  \gg d; R \gg d$ )	$\exp\left(\frac{R^2}{dH}\right)$	$\sqrt{\pi} \frac{R}{d} \exp\left(\frac{R^2}{dH}\right)$	$\left( \left  1 + 2 \frac{R^2}{dH} \right  + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{R}{ H } \right)^{-1}$
Околокритический, широкие поры ( $ H  \gg R; R \ll d$ )	$1 + \frac{R^2}{dH}$	$1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{R}{d} + 2 \frac{R^2}{dH}$	$\frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{R}{H}}{\left( \frac{R}{ H } + \left  \frac{\sqrt{\pi}}{4} + 2 \frac{R}{H} \right  \right)}$
Докритический, узкие поры ( $-H \ll d \ll R$ )	$\frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\left(\frac{\pi}{2} \frac{R}{d+ H }\right)^2\right]$	$\sqrt{\pi} \frac{R}{d} \exp\left[-\left(\frac{\pi}{2} \frac{R}{d+ H }\right)^2\right]$	$2 \left( \frac{d+ H }{R} \right)^2$
Докритический, широкие поры ( $-H \ll R \ll d$ )	$1 - \frac{\left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} R -  H  \right)}{d}$	$1 - \frac{\left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} R -  H  \right)}{d}$	$\frac{4 - \pi}{4 + \pi}$

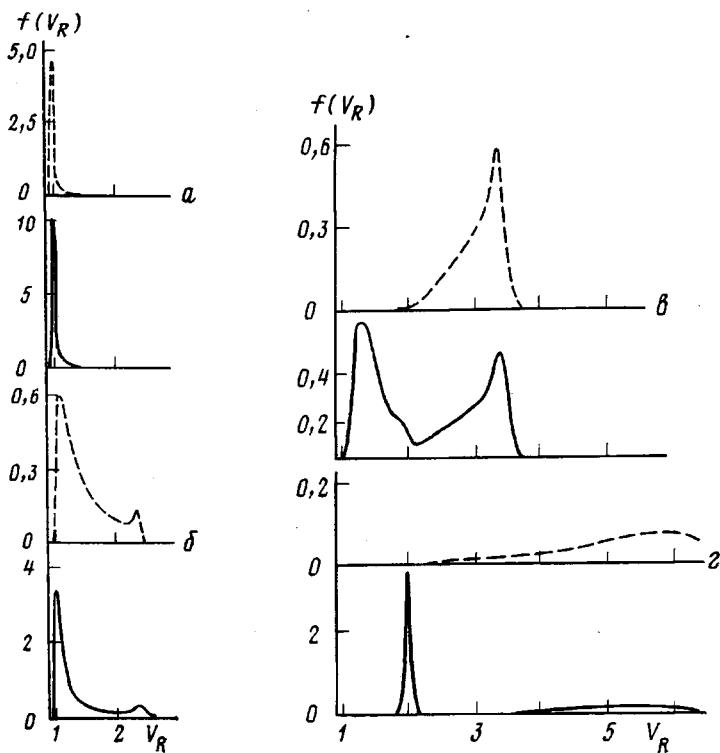


Рис. 2. Хроматограммы, рассчитанные для полидисперсных гауссовых кольцевых цепей (штриховые линии) и для их смеси с аналогичными линейными цепями (сплошные) при  $\lambda=1$  (а); 0,33 (б); 0,1 (в) и 0 (г).  
 $R/d=3$ ;  $M_w/M_n=1,25$ ;  $V_0=V_p=1$

дены зависимости  $K_{\text{л}}$  и  $K_{\text{в}}$  от  $R/d$  при одинаковых значениях  $\lambda$ , т. е. при одинаковой адсорбционной способности их звеньев.

Интересно рассмотреть картину поведения кольцевых макромолекул при их хроматографировании. Для этого, как обычно, считали, что объем удерживания  $V_R=V_0+V_pK$  (объемы подвижной  $V_0$  и неподвижной  $V_p$  фаз приняли одинаковыми и равными единице) и по формулам (2) и (3) рассчитывали вид хроматограмм для рассматриваемой модели.

На рис. 2 штриховой линией изображены такие хроматограммы для полидисперсных кольцевых цепей при  $R/d=3$  и нескольких значениях параметра адсорбции  $\lambda=-d/H$ . Сплошными линиями показаны хроматограммы, рассчитанные для смеси равного количества линейных и кольцевых молекул с одинаковым  $\bar{M}$  и одинаковой полидисперсностью. Полидисперсность задавали в виде гауссовой функции с  $M_w/M_n=1,25$ .

Для имитации экспериментальных условий при расчете хроматограмм задавали также «приборное уширение» путем введения ширины хроматографической зоны  $\sigma_j=\alpha V_j$  ( $\alpha=0,02$ ) для каждого  $j$ -го компонента.

Обращает на себя внимание специфический вид хроматограмм кольцевых молекул. В области ГПХ ( $\lambda=1$ ) хроматограммы узкие и, как обычно, симметричные. По мере увеличения сил притяжения (адсорбции) хроматографический пик сдвигается вправо и располагается дальше величины  $V_c=V_0+V_p$  (рис. 2, б, в). Следовательно, коэффициент распределения превышает единицу. В то же время вид хроматограмм необычен: сначала они имеют весьма причудливую форму с двумя пиками (рис. 2, б), хотя ММР задавали в виде обычной гауссовой функции. Затем хроматограммы становятся асимметричными (рис. 2, в), но характер асимметрии противоположен тому, который имели бы линейные цепи при  $K>1$ . Все эти аномалии имеют место при  $\lambda>0$ , т. е. в докритической области, где звенья слабо сорбируются. У линейных цепей при этом коэффициент распределения остается меньше единицы, а порядок выхода по ММ сохраняется таким же, как в ГПХ (рис. 1, 2).

Для объяснения особенностей хроматограмм кольцевых цепей обратимся к рис. 1, б.

Видно, что в отличие от линейных цепей для циклических макромолекул характерна немонотонная зависимость  $K_n$  от  $R/d$ . Максимум  $K_n$  появляется в окологритической области при

$$(R/d)_{\max} \approx \begin{cases} \left(\frac{1}{2} \frac{|H|}{d}\right)^{\frac{1}{2}} & \text{при } R \gg d, |H| \gg d \\ \frac{\sqrt{\pi}}{8} |H|/d & \text{при } R \ll d, |H| \gg R \end{cases} \quad (4)$$

и высота этого максимума равна соответственно

$$(K_n)_{\max} \approx \begin{cases} \left(\frac{\pi}{2e} |H|/d\right)^{\frac{1}{2}} & \\ 1 + \frac{\pi}{32} |H|/d & \end{cases} \quad (5)$$

Немонотонный характер зависимости  $K_n$  от  $R$ , а значит и от  $M$ , приводит к тому, что отдельные фракции кольцевых макромолекул в хроматограмме перемешиваются и перестают располагаться в порядке убывания их ММ, как это характерно для линейных цепей в докритической области. В результате появляется бимодальность хроматограмм и их аномальная асимметрия (рис. 2, б, в).

Можно в известной степени считать, что при слабой адсорбции звеньев короткие кольцевые цепи ведут себя, как при адсорбционной хроматографии, а поведение достаточно длинных кольцевых молекул при тех же условиях аналогично ГПХ. Математически это отражается в появлении предэкспоненциального множителя у  $K_n$  в узких порах — (таблица и результаты работ [6, 10]); физические причины этого обсуждались в работе [11].

Рассмотрим теперь хроматограммы для смеси линейных и кольцевых полидисперсных цепей (рис. 2, сплошные линии). Видно, что при их разделении имеются некоторые оптимальные условия (рис. 2, в).

Для количественных оценок введем величину

$$W = \frac{1}{2} \frac{(V_2 - V_1)}{(\sigma_v)_2 + (\sigma_v)_1}, \quad (6)$$

характеризующую качество разделения двух компонент в хроматографии [12]. Здесь  $V_i$  — удерживаемые объемы компонент ( $i=1, 2$ ), т. е. положения максимумов хроматографических пиков линейных и кольцевых молекул, а  $(\sigma_v)_i$  — их дисперсии.

Ширину хроматографических пиков  $\sigma_v$  можно условно разделить на приборное уширение и уширение, связанное с полидисперсностью образца (ММР-уширение). В высокоэффективной хроматографии приборное уширение обычно невелико, поэтому в дальнейшем его рассматривать не будем. ММР-уширение, согласно работе [13], имеет вид

$$(\sigma_v)_i \approx V_p \gamma_i |\psi|_i, \quad (7)$$

где  $\gamma_i = (\sigma_m/M)$  — относительная ширина ММР молекул данного типа, а

$$\psi = \frac{\partial K}{\partial \ln M} = \frac{g}{2} \frac{\partial K}{\partial g}$$

Для смеси линейных и кольцевых макромолекул с равными  $M$  и  $\sigma_m$  формула (6) приобретает вид

$$W = \gamma^{-1} \frac{1}{2} \frac{K_n - K_l}{|\psi|_n + |\psi|_l} = \frac{\omega}{\gamma} \quad (8)$$

Критерием «хорошего» разделения будем считать условие  $W \geq 1$ . Тогда, согласно формуле (8), величина  $\omega$  будет численно равна максимальной полидисперсности, при которой еще можно хорошо отделить линейные молекулы от кольцевых.

Приближенные выражения для  $\omega$  при различных хроматографических режимах приведены в таблице. В области ГПХ или при небольших отклонениях от нее (докритический режим) эффективность разделения невелика. Для широкопористых адсорбентов  $\omega \approx \frac{4-\pi}{4+\pi} \approx 0,12$  независимо от конкретных размеров цепи и поры, а для узкопористых  $\omega \approx 2(d/R)^2$ , что тоже существенно меньше единицы.

В противоположном случае (в режиме адсорбционной хроматографии) и коэффициенты распределения и ширины хроматографических пиков становятся очень большими, причем ширина пиков растет быстрее, чем расстояние между ними. В результате  $\omega \approx 1/(H/R)^2 \ll 1$  и, следовательно, разделение малоэффективно (адсорбционный режим невыгоден и по причинам медленной скорости).

В критических условиях (при  $\lambda=0$ , т. е. при  $|H| \rightarrow \infty$ )  $\omega \approx 1$  и поэтому должно достигаться хорошее разделение при любой ширине пор адсорбента и любых  $R$  (рис. 2, г).

Обратимся, однако, к условиям (4), которые соответствуют максимуму зависимости  $K_n$  от  $R/d$  и рассмотрим величину  $\omega$  в этом случае. Подставив (4) в формулы таблицы для окколитической области, получим

$$\omega \approx \begin{cases} \sqrt{\pi g} & \text{при } g \gg 1 \\ \frac{3}{2} & \text{при } g \ll 1 \end{cases}$$

т. е. в этом случае разделение лучше, чем в критических условиях. Анализ показал, что условия (4) являются действительно оптимальными для разделения. В условиях наилучшего разделения

$$\left. \begin{aligned} K_n &\approx e^{-\frac{g}{2}} \approx 0,6 \\ K_n &\approx (\pi/e)^{\frac{1}{2}} R/d \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

для узкопористых адсорбентов с  $d < \bar{R}$  и

$$\left. \begin{aligned} K_n &\approx 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{8} \frac{R}{d} \\ K_n &\approx 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{R}{d} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

для широкопористых адсорбентов ( $d > \bar{R}$ ).

В заключение сформулируем некоторые практические рекомендации по разделению линейных и кольцевых гибкоцепных полимеров. Оценки показывают, что экспериментально, по-видимому, лучше использовать адсорбенты с шириной пор, соизмеримой с размерами исследуемых макромолекул. Целесообразно сначала подобрать для линейных цепей смесь растворителей или интервал температур, при которых достигаются критические условия. Область между условиями ГПХ и критическими условиями следует рассматривать, как рабочую и в ней найти ситуацию, отвечающую условиям (9) и (10).

Представляет интерес экспериментальная проверка особенностей хроматограмм кольцевых макромолекул (рис. 2) и теоретических зависимостей, приведенных на рис. 1 и в таблице.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грагеров А. И., Миркин С. М. // Молекуляр. биология. 1980. Т. 14. № 1. С. 8.
2. Франк-Каменецкий М. Д. Самая главная молекула. М., 1983.
3. Dodgson K., Semlyen J. A. // Polymer. 1977. V. 18. № 12. P. 1265.
4. Edwards C. J. C., Stepto R. F. T., Semlyen J. A. // Polymer. 1980. V. 21. № 7. P. 781.

5. Roovers J., Toporowski P. M. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 6. P. 843.
6. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2062.
7. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энгелис С. Г. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 3. С. 632.
8. Eisenriegler E., Kremer K., Binder K. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 6296.
9. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2170.
10. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2447.
11. Скворцов А. М., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1686.
12. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979.
13. Горбунов А. А., Скворцов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 920.

Ленинградский химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
14.X.1985

## THEORY OF CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF LINEAR AND RING MACROMOLECULES

Gorbunov A. A., Skvortsov A. M.

### Summary

The theory of chromatographic separation of flexible linear and ring macromolecules is proposed. The chromatograms calculated for polymolecular ring macromolecules and their mixture with analogous linear chains for various energies of units adsorption on pore walls are presented. The analytical expressions for coefficients of distribution of linear and ring molecules and for efficiency of their separation are derived for various chromatographic regimes. The best separation of polymolecular macromolecules towards their topology is shown to be achieved in conditions of weak adsorption intermediate between the regimes of GPC and «critical» chromatography.