

УДК 541(64+183):539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБИОННЫХ СВОЙСТВ КОЛЬЦЕВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

© 1997 г. И. В. Благодатских*, А. В. Горшков**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 12.02.97 г.
Принята в печать 04.03.97 г.

Проведено экспериментальное исследование поведения кольцевых макромолекул в критической точке адсорбции и в ее окрестности. Из образцов полистирола, полученных конденсаций бифункциональных "живущих" цепей в сильно разбавленном растворе и содержащих циклические и линейные макромолекулы, выделены циклические фракции с $M \times 10^{-3} = 25, 77$ и 126 . Определены критические условия для линейного ПС на силикагелевых колонках с широкими и узкими порами. В критической области и вблизи нее, где наблюдаются слабые эксклюзионный и адсорбционный эффекты для линейных цепей, исследовано поведение макроциклов. Продемонстрировано селективное разделение линейных и циклических макромолекул одинакового размера в случае не слишком высоких ММ. Показано, что макроциклы удерживаются сильнее соответствующих линейных цепей, и обнаружен немонотонный характер зависимости коэффициента распределения от размера макроцикла. Экспериментальные данные сопоставлены с предсказаниями теории для гауссовых цепей и цепей с объемными взаимодействиями.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, связанные с адсорбцией макромолекул, играют важную роль в природе и современной технологии. Этим вопросам посвящено большое количество теоретических и экспериментальных работ [1–4]. Современные представления об адсорбции макромолекул как о фазовом переходе, происходящем в системе связанных в цепь мономеров [5, 6], лежат в основе метода критической хроматографии полимеров [7, 8].

Критический режим разделения соответствует условиям, при которых для однородных цепей, состоящих из химически тождественных звеньев, происходит точная компенсация энтропийных потерь и энергетического выигрыша для звена, сталкивающегося с поверхностью. Для однородных цепей потери энтропии и энергия адсорбции для всех звеньев одинаковы, и такая компенсация происходит при каждом столкновении звеньев с поверхностью независимо от их числа. Следовательно, критический режим наступает одновременно для макромолекул любой длины, что экспериментально проявляется в исчезновении разделения полимеров по размерам (или ММ) [7, 8].

Если в последовательности звеньев макромолекулы содержатся другие, "дефектные" звенья с отличной энергией адсорбции, то при столкновении с поверхностью "дефектов" условия компенсации нарушаются. Это приводит к зависимости адсорбционных свойств макромолекулы в критическом режиме как от числа указанных дефектов, так и от их расположения в последовательности цепи. В критическом режиме хроматографии появляется уникальная возможность определять простейшие типы первичной структуры макромолекул: число и тип концевых групп, состав сополимеров и т.п. Такие выводы были подтверждены в большом числе экспериментальных работ [8].

В критических условиях можно нарушить баланс энергии и энтропии за счет не только энергетической, но и энтропийной составляющей свободной энергии. Это имеет место в случае адсорбции циклических (или кольцевых) макромолекул. Соединение звеньев макромолекулы в кольцо приводит к тому, что потери энтропии звена при его столкновении с поверхностью оказываются другими (меньшими), чем для звеньев линейной цепи. Следовательно, адсорбционные свойства линейных и циклических полимеров в критических условиях качественно различаются, несмотря

на то, что они состоят из химически тождественных звеньев.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию адсорбционных свойств кольцевых макромолекул в критическом режиме. Для этого использовали специально полученные и выделенные образцы циклических полистиролов, имеющих разный размер. Краткое изложение полученных результатов содержится в публикациях [9, 10].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

Как показывает эксперимент, закономерности хроматографического разделения полимеров не только качественно, но и количественно описываются моделью адсорбции идеальной гауссовой цепи в щелеобразной поре [7, 8]. В большинстве случаев совпадение экспериментальных результатов и теоретических расчетов, в том числе и в критической области, настолько хорошее, что можно считать эту модель основой для объяснения закономерностей хроматографии полимеров. Для кольцевых макромолекул модель допускает точное аналитическое решение [11]. Как видно, для циклических макромолекул проявляются следующие закономерности.

1. Потери энтропии при столкновении звена кольцевой макромолекулы с поверхностью оказываются несколько меньшими, чем для звена линейной цепи. Поэтому энергия компенсации в критическом режиме оказывается избыточной и кольцевые макромолекулы должны в указанном режиме адсорбироваться.

2. Поскольку энтропия звена кольцевой макромолекулы зависит от ее размера, в критическом режиме разделение по размерам не исчезает, как в случае линейных молекул.

3. Коэффициент распределения K_d кольцевых молекул связан с их размером простым соотношением

$$K_d \approx a\sqrt{N}/D, \quad R > D$$

$$K_d \approx 1 + a\sqrt{N}/D, \quad R < D,$$

где N – число звеньев в цикле, R – размер цикла, а D – размер пор.

Таким образом, возможно полное разделение линейных и кольцевых макромолекул в критическом режиме. Качественно этот вывод подтверждается и экспериментально [12], по крайней мере для не слишком больших циклов. Однако диапа-

зон ММ, исследованных в работе [12] циклов, и степень их охарактеризованности были недостаточными для полной проверки предсказаний теории.

Для понимания ситуации в целом необходимо отметить следующее. Разделение линейных и кольцевых макромолекул обусловлено различием в логарифмически малых поправках к свободной энергии, которыми обычно пренебрегают. Для линейных гауссовых цепей эти поправки имеют простой вид, однако для линейных реальных цепей, в которых необходим учет столкновений звеньев друг с другом, они существенно зависят от топологии (или от фрактальной размерности [13]) пор адсорбента. Такая зависимость, по-видимому, не существенна для широких пор ($R < D$), когда можно рассматривать взаимодействие клубка со стенкой как с плоской поверхностью. Однако в узких порах ($R \geq D$), адсорбционные свойства становятся зависимыми от реальной геометрии пор [14]. Поэтому следует ожидать немонотонных зависимостей в адсорбционном и хроматографическом поведении макромолекул в узких порах.

Сказанное выше справедливо как для линейных, так и для циклических макромолекул. Отношение коэффициентов распределения линейных K_l и циклических K_c молекул в порах в критических условиях имеет вид [12]

$$K_l/K_c \propto N^{\gamma_p - \gamma_0 + d_p v_p - d_0 v_0},$$

где γ_p , v_p и γ_0 , v_0 – индексы, зависящие от размерности порового пространства d_p и межчастичного пространства d_0 соответственно.

При увеличении размера кольцевых молекул эффективная (фрактальная) размерность пор изменяется, следовательно, может меняться и характер зависимости коэффициента распределения от длины молекул.

Качественно можно ожидать, что в широких порах кольцевые макромолекулы (идеальные или реальные) в критическом режиме будут адсорбироваться сильнее, чем линейные с такой же ММ.

В то же время в узких порах следует ожидать немонотонных зависимостей удерживаемых объемов от ММ. В узких щелеобразных порах макромолекула представляется в виде двумерной цепи блобов, для которой вероятность циклизации концов выше, чем в трехмерном межчастичном пространстве. Следовательно, если при увеличении размера макромолекул эффективная топология пор близка к топологии двумерной щели, то кольцевые молекулы будут адсорбироваться

Характеристики исходных образцов и фракций

Образец*	M_w^{**}	M_w/M_n^{**}	M_z/M_w^{**}	Содержание циклов***, %	$(M_w)_c^{****}$
PS2648	67800	2.54	2.49	47	-
PS2648-1	29600	1.38	1.63	-	-
PS2648-111	20500	1.18	1.30	-	25000
PS2774	354500	3.39	2.33	29	-
PS2774-1	63700	1.22	1.25	-	76900
PS2829	395000	2.40	2.40	33	-
PS2829-1	105000	1.20	1.24	-	125900

* Обозначения образцов взяты из работы [16].

** По калибровке для линейного ПС.

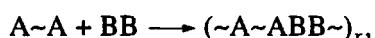
*** По площадям на хроматограммах.

**** Пересчет по формуле $M_c = 1.378 M_l^{0.988}$, полученной из соотношения для универсальной калибровки $[\eta]_c M_c = [\eta]_l M_l$ и уравнения Марка–Куна–Хаувинка из работы [16].

сильнее соответствующих линейных в критическом режиме. В узких цилиндрических порах, когда макромолекула представляется в виде одномерной цепи блобов, вероятность циклизации ее концов близка к нулю. Значит, если эффективная топология пор более соответствует топологии одномерного цилиндра, то кольцевым молекулам невыгодно находиться в порах в критическом режиме.

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЬЦЕВЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Образцы циклического полистирола были получены конденсацией предварительно синтезированных анионной полимеризацией "живых" цепей ПС с дигром-*n*-ксилолом в очень разбавленном растворе. Методика синтеза подробно описана в работе [15]. Общая схема данного процесса может быть представлена в виде



где $A \sim A$ – исходный макромономер, а BB – дигром-*n*-ксилол.

Процесс подчиняется обычным для поликонденсации закономерностям. Продукты реакции представляют собой смесь линейных макромолекул разной степени полимеризации x и циклических макромолекул. ММ макромономера можно точно контролировать, следовательно, контролировать размер образующихся циклов.

Весовая функция распределения по x для линейных продуктов поликонденсации имеет вид

$$W_x = xp^{(x-1)} / (1-p)^2 \quad (1)$$

(наиболее вероятное распределение),

где p – степень завершенности реакции, равная степени конверсии функциональных групп.

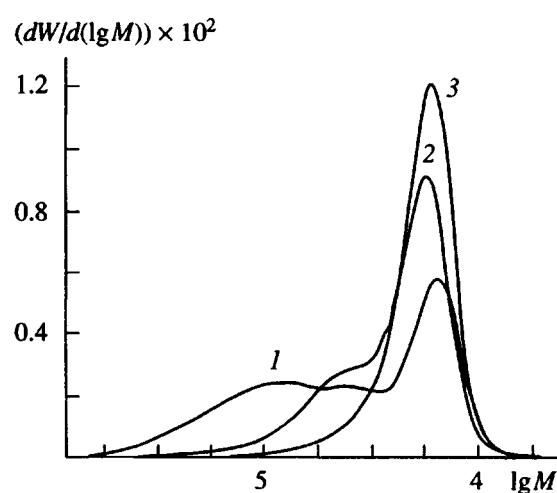


Рис. 1. Молекулярно-массовые распределения исходного образца PS2648 (1) и его фракций PS2648-1 (2) и PS2648-111 (3). Условия анализа: две колонки U-Styragel Linear, УФ-детектор 260 нм, $T = 30^\circ\text{C}$, 1 мл/мин.

Полученные нами характеристики исследуемых образцов приведены в таблице. Вид кривых ММР представлен на рис. 1. Из вида кривых ММР следует, что в продуктах реакции присутствуют наряду с кольцевыми макромолекулами, соответствующими линейному предшественнику, также и макромолекулы с удвоенной, утроенной и т.д. ММ. По оценкам, проведенным в работе [16], минимальная степень завершенности реакции в продуктах данной серии модельных образцов составляет величину 0.73. Следовательно, в соответствии с формулой (1), в них может содержаться также до 7% исходного преполимера. Разделить линейные и циклические макромолекулы одинаковой ММ в режиме эксклюзии не представляется возможным.

Известно, что разрешение в хроматографии определяется соотношением

$$Q = (t_c - t_l)/H,$$

где t_c и t_l – время удерживания циклов и линейных молекул, H – ширина пиков. Полному разделению соответствует условие $Q > 1$. Из универсальных калибровочных соотношений в эксклюзионном режиме $\lg([η]M) = A + Bt$ при $M_c = M_l$ следует, что $(t_c - t_l) = \lg([η]_c/[η]_l)B$. Так как отношение величин характеристической вязкости для линейных и кольцевых макромолекул $[η]_c/[η]_l$, составляет ~ 0.7 , а коэффициент B для используемой хроматографической системы равен -0.805 , то $t_c - t_l = 0.12$. Учитывая ширину пика ПС-стандарта $H = 0.7$, получим коэффициент разделения $Q = 0.17$, что много меньше необходимого условия полного разделения.

Для решения поставленной в работе задачи (изучения адсорбционных свойств циклических макромолекул) необходимо было препаративно выделить кольцевые макромолекулы из продуктов реакции поликонденсации. По причинам, изложенным выше, эксклюзионная хроматография не подходит для этого.

В работе [15] для выделения циклических макромолекул применяли процедуру дробного осаждения. Фракционирование, основанное на растворимости, не является селективным по отношению к макроциклам в их смеси с линейными молекулами. Различия в ММ линейного и циклического полимеров позволяют последовательно осадить более высокомолекулярные линейные фракции и получить фракцию, состоящую в основном из циклов. Целевые фракции не содержали, по данным эксклюзионной хроматогра-

фии, линейных примесей, однако, как мы показали выше, этим методом нельзя достоверно оценить присутствие примесей линейных преполимеров.

Поскольку в нашем распоряжении имелись образцы реакционных смесей в очень ограниченных количествах (от 1.30 до 0.25 г), мы применили для выделения циклических фракций процедуру фракционирования путем распределения между двумя жидкими фазами. Как и в работе [15], была использована система бензол–метанол, но целевую фракцию выделяли на первом шаге в виде разбавленной верхней фазы.

Осадитель (метанол) добавляли до сильного помутнения и начала интенсивного выделения капель. Контроль осаждения вели по массе фракций, стремясь получить фракцию, соответствующую относительной площади пика макроцикла на хроматограмме исходного полимера, а также по виду их кривых ММР.

Для полимера PS2648 применили двухступенчатую процедуру, разделив полученную фракцию PS2648-1 снова на две фракции – PS2648-111 и PS2648-112. Кривые ММР полученных фракций приведены на рис. 1 вместе с ММР исходного образца. Характеристики других образцов даны в таблице. Как видно, ММР фракций не вполне симметричны, а полученные для них значения полидисперсности несколько выше опубликованных для их линейных предшественников [16], следовательно, фракции должны содержать некоторое количество линейных макромолекул той же ММ (для образца PS2774-1, вероятно, также и удвоенного). Однако эксклюзионным методом эти примеси количественно не определяются.

РЕАЛИЗАЦИЯ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Критические условия были реализованы на колонках с силикагелем в смешанном растворителе, состоящем из циклогексана и ТГФ. Набор образцов кольцевых молекул в довольно узком диапазоне ММ (таблица) не позволил подробно исследовать переход от режима широких пор к узким.

Для исследования были выбраны две колонки с порами разного размера. На колонке Lichrosphere 500 с размером пор порядка 500 Å реализуется режим широких пор, размер которых много больше размера исследуемых макроциклов. На колонке Resolve-silica с размером пор 90 Å реали-

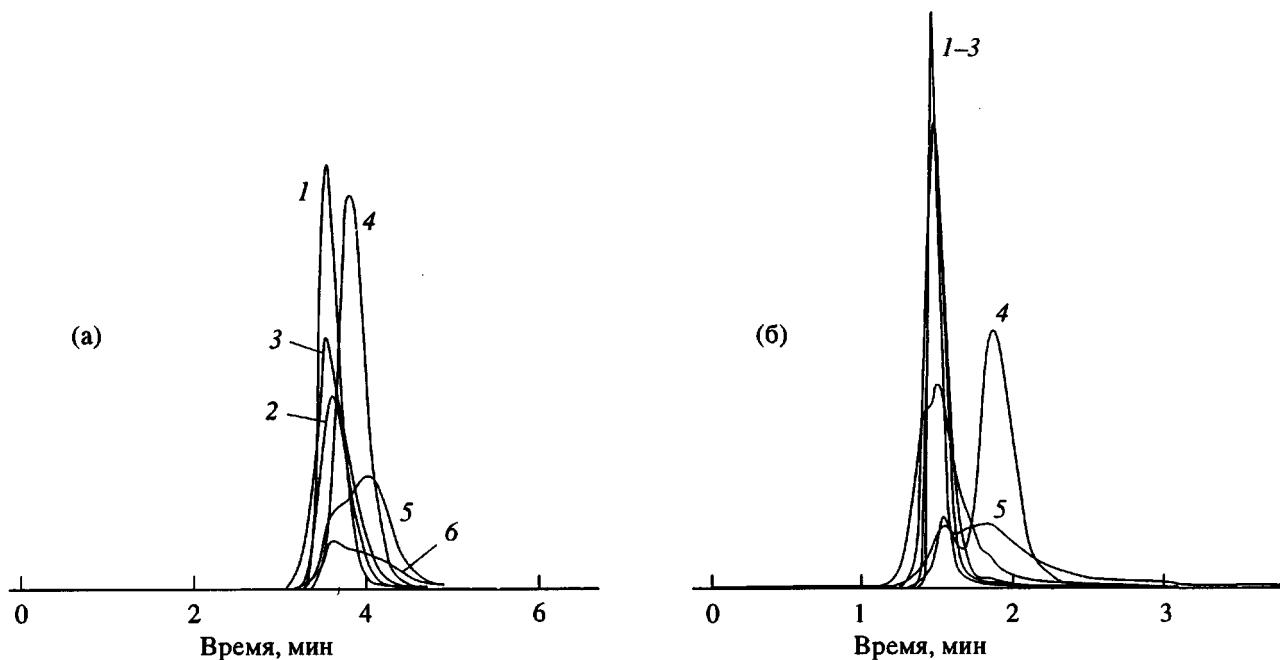


Рис. 2. Хроматограммы линейных ПС (1–3) и циклических фракций PS2648-111 (4), PS2774-1 (5), PS2829-1 (6) в критических условиях. Элюент 15% ТГФ в циклогексане. а: колонка Lichrosphere Si500, $T = 31^\circ\text{C}$, $M \times 10^{-3} = 20.5$ (1), 68.0 (2) и 127.0 (3). б – колонка Resolve, $T = 23^\circ\text{C}$. 1–3 – ММ от 2200 до 68 000.

зуется режим узких пор, размер которых меньше размера макроциклов.

Критические условия определяли, изменяя состав элюента при постоянной температуре. Затем точно фиксировали критическую точку, изменяя температуру колонки при постоянном составе элюента, в котором наблюдался переход от эксклюзионного режима разделения к адсорбционному. Найденные таким образом критические условия – 15 об. % ТГФ при 31°C на колонке Lichrosphere Si500 и 15 об. % ТГФ при 23°C на колонке Resolve-silica.

В этих условиях на обеих колонках деление по ММ линейных ПС-стандартов исчезает вплоть до $M = 33 \times 10^4$ в широких порах и до $M = 7 \times 10^4$ в узких порах, что свидетельствует о достижении системой критических условий. (Выбор верхних границ ММ связан с соображениями соизмеримости ширины критической области и точности регулирования условий в колонке.)

Ширина критической области, в которой закономерности адсорбции такие же, как и в самой критической точке, зависит от размеров макромолекулы и пор. В режиме $R < D$ эта ширина много больше, чем в режиме $R > D$. На узких порах реализация критических условий связана с большими экспериментальными трудностями и прак-

тически недостижима для достаточно длинных молекул ($R > 2D$).

Пример хроматограмм в критической точке на широкопористой колонке приведен на рис. 2а и на узкопористой колонке – на рис. 2б. Для сравнения здесь же показаны хроматограммы циклических образцов. Переход от эксклюзионного режима разделения к адсорбционному с изменением температуры иллюстрируют рис. 3, где показаны зависимости коэффициента распределения от размера макромолекул.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ

Как было отмечено при теоретическом рассмотрении адсорбционного поведения макроциклов, вопрос о термодинамическом качестве растворителя, в котором реализуются критические условия, может оказаться принципиальным.

Если объемные взаимодействия звеньев существенны, можно ожидать различного поведения макромолекул в критической области в идеальном и в хорошем растворителе, поскольку логарифмически малые поправки к свободной энергии, существенные в критической области, зависят от геометрии пор.

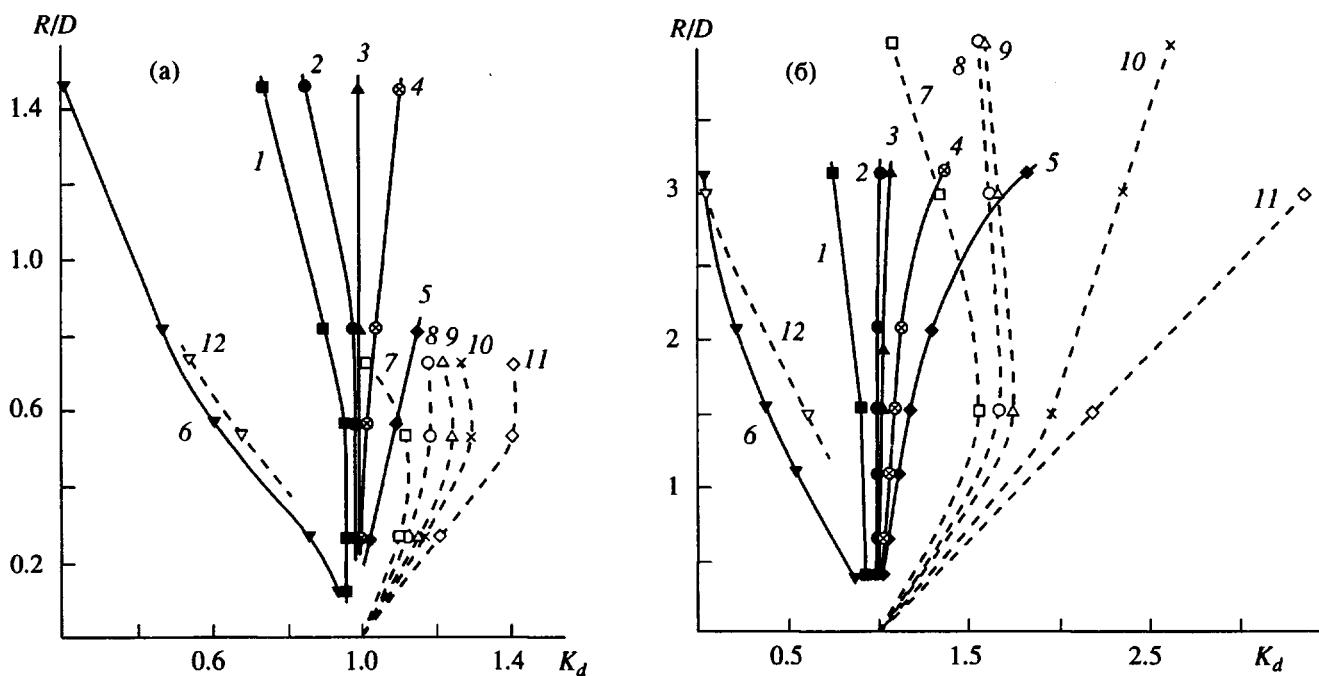


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения линейных (1–6) и кольцевых макромолекул (7–12) от соотношений размеров молекул R и пор D при изменении температуры вблизи критической точки (1–5, 7–11) (элюент – 15 об. % ТГФ в циклогексане) и в эксклюзационном режиме (6, 12). а: $T = 35$ (1, 7), 33 (2, 8), 31 (3, 9), 30 (4, 10), 28 (5, 11) и 20°C, 27% ТГФ (6, 12); колонка Lichrosphere Si500. б: $T = 25$ (1, 7), 23 (2, 8), 22 (3, 9), 20 (4, 10), 18 (5, 11) и 20°C, 24% ТГФ (6, 12); колонка Resolve.

В нашем случае элюент состоит из идеального растворителя (θ -температура для ПС в циклогексане 34°C) и хорошего растворителя, поэтому за-

ранее неясно, каково термодинамическое качество данной смеси.

Для оценки термодинамического качества смеси критического состава было проведено исследование раствора стандартного ПС фирмы "Merck" с $M_w = 12.7 \times 10^4$ методом упругого рассеяния света. Из концентрационной зависимости обратного избыточного рассеяния под углом 90° получены эффективные значения $M_w = 10.2 \times 10^4$ и $A_2 = 2.7 \times 10^{-4}$. (Эти величины следует рассматривать как эффективные, так как они рассчитаны с использованием аддитивного, а не измеренного значения инкремента показателя преломления и без определения поправок на селективную сорбцию [17].) Тем не менее положительное значение A_2 , совпадающее по порядку величины с характерными для растворов полимеров в хороших растворителях, позволяет считать, что использованный нами смешанный растворитель является хорошим для ПС.

Следовательно, столкновения звеньев друг с другом существенны и следует ожидать немонотонных зависимостей для кольцевых макромолекул в узких порах.

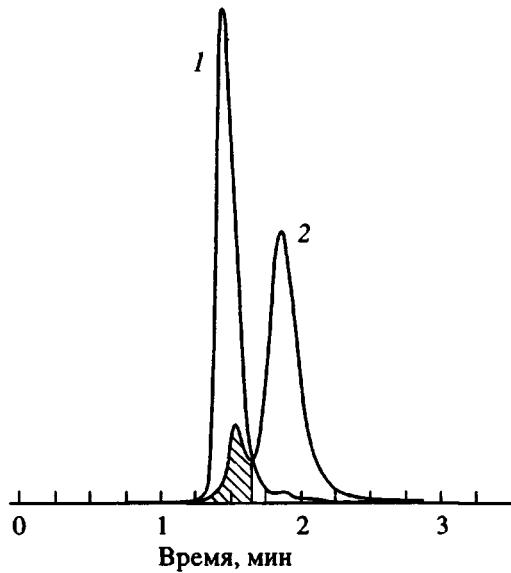


Рис. 4. Пример полного разделения линейных макромолекул с $M = 20.5 \times 10^3$ (1) и кольцевых фракций PS2648-111 (2). Заштрихованная область – линейные предшественники.

**ПОВЕДЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ
МАКРОМОЛЕКУЛ
ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ
АДСОРБЦИИ**

Поведение макроциклов изучали на обеих колонках в критической области (в смысле отсутствия деления по молекулярным массам для линейных молекул), а также вблизи нее, где наблюдался слабый эксклюзионный и слабый адсорбционный эффект для линейного полистирола. Эксклюзионному режиму соответствуют температуры 33 и 35°C на широкопористой колонке и 25°C на узкопористой колонке, адсорбционному – температуры 28 и 30°C на широких порах и 18 и 20°C на узких. Для сравнения исследовано поведение циклических образцов в эксклюзионной области на данных колонках при использовании более сильного элюента (Lichrosphere – 27% ТГФ при 20°C; Resolve-silica – 24% ТГФ при 20°C). Эти данные приведены на рис. 3 в координатах коэффициент распределения K_d – относительный размер макромолекул R/D , где $R = AN^{3/5}$ – скейлинговое выражение для размера линейной макромолекулы (расстояния между концами цепи) в хорошем растворителе, A – размер статистического сегмента (порядка 10 Å), N – число сегментов, D – диаметр пор.

Из рис. 3 можно видеть, что в истинной эксклюзионной области, когда эффективное взаимодействие звеньев с поверхностью соответствует отталкиванию, макроциклы ведут себя аналогично линейным цепям, т.е. деление осуществляется только по размерам. K_d циклов несколько превышают значения K_d для соответствующих по ММ линейных цепей, что согласуется с несколько меньшим размером циклов.

В то же время в критической точке коэффициенты распределения циклов превышают единицу как в узких, так и в широких порах. Кроме того, имеется зависимость K_d от ММ, что согласуется с качественными теоретическими оценками. На рис. 2б видно, что при хроматографии в критических условиях циклические макромолекулы полностью отделяются от линейных на узких порах; на широких порах разделение менее выражено; это связано с уменьшением вероятности столкновения клубка со стенкой.

Характерно, что в выбранной области ММ в отличие от предсказаний теории для гауссовых клубков в узких порах наблюдается уменьшение K_d с ростом ММ. Подобный ход кривых наблюдается как в слабом эксклюзионном режиме (25°C), так и в слабом адсорбционном режиме (20 и 22°C). В широких порах в критической области зависимость K_d от размера макроцикла не монотонна, как и в слабом эксклюзионном или

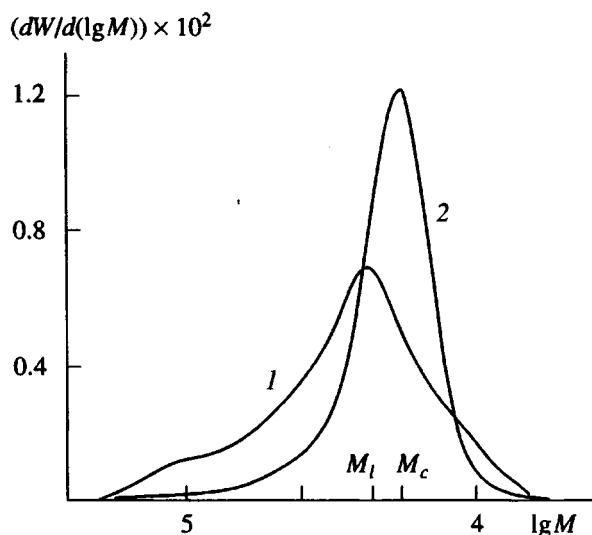


Рис. 5. ММР фракций, собранных из элюата критической хроматограммы образца PS2648-111. 1 – линейные макромолекулы, соответствующие заштрихованной области на рис. 4; 2 – кольцевые молекулы. Условия анализа: две колонки U-Styragel Linear, УФ-детектор 260 нм, $T = 30^\circ\text{C}$, 1 мл/мин.

адсорбционном режимах (температура от 28 до 35°C).

Качественная картина поведения макроциклов на обеих колонках соответствует предположению о немонотонности адсорбционных зависимостей макроциклов в хорошем растворителе. Наиболее правдоподобное объяснение этой немонотонности изменения K_d с ростом ММ заключается в роли объемных взаимодействий в критической точке. При увеличении относительного размера макромолекул изменяется эффективная размерность порового пространства. Следовательно, меняется вклад логарифмически малых поправок, что и должно приводить к наблюдаемому немонотонному характеру изменения коэффициентов распределения.

Отношение R/D , соответствующее максимуму K_d , для двух колонок оказалось неодинаковым. Возможно, это связано с неоднородностью пор по размерам и по структуре, так что эффективный размер пор у широкопористой колонки оказывается меньше обозначенных 500 Å. Максимальные значения K_d в критической точке на узких порах выше, чем на широких, что обеспечивает лучшую возможность разделения линейных и циклических макромолекул в ограниченном диапазоне ММ. Увеличение ММ приводит к уширению хроматограмм одновременно с уменьшением коэффициентов удерживания, поэтому эффективность разделения уменьшается с повышением ММ.

Пример полного разделения линейных и циклических макромолекул в критической точке приведен на рис. 4, где показаны хроматограммы образцов линейного и циклического полистирола близкой ММ ($M_w = 20.5 \times 10^3$ и 25.0×10^3 соответственно) и приблизительно одинакового размера, которые не могут быть разделены в эксклюзионном режиме. Коэффициент разрешения для этих образцов приблизительно равен единице. Хроматограмма образца PS2648-111 показывает, что он состоит из двух фракций: наряду с циклическими молекулами в нем содержится около 12% линейных макромолекул, несмотря на то, что по результатам фракционирования этот образец казался однородным. Подтверждением разделения данного образца по топологии служат результаты анализа фракций, собранных из элюата при хроматографировании в критических условиях (рис. 4, заштрихованная область). Кривые MMP этих фракций, рассчитанные по калибровке для линейных ПС, приведены на рис. 5. Различие в положениях максимумов кривых MMP соответствует различию в размерах молекул линейного предшественника и макроцикла, согласно известным [16] уравнениям Марка–Хаувинка и универсальной калибровке Бенуа. Так как расчетное и экспериментальное положение максимумов практически совпадают, отсюда следует, что фракция I содержит в основном линейный полимер, не отделенный при фракционировании от макроциклов. Наличие линейных макромолекул в циклических образцах следует иметь в виду при интерпретации экспериментальных данных.

Полученные результаты показывают, что адсорбционные свойства циклических макромолекул в критической области в целом соответствуют существующим теоретическим представлениям. По крайней мере в широких порах кольцевые молекулы адсорбируются сильнее линейных, имеющих тот же размер, и их адсорбционные свойства зависят от размера.

Кольцевые макромолекулы не слишком высокой ММ могут быть с достаточной селективностью отделены от линейных методом хроматографии в критических условиях, в том числе и препартивно. Последнее обстоятельство имеет практическое значение в связи с развитием в последние годы методов синтеза кольцевых макромолекул.

Установление конкретных пределов по ММ для успешного разделения линейных и циклических макромолекул требует проведения дополнительных исследований на серии модельных образцов в более широком диапазоне ММ. Для высокомолекулярных полимеров в узких порах полное разделение линейных и циклических макромолекул маловероятно в силу наблюдающихся немонотонных зависимостей, которые связаны с изменением эффективной размерности пор при увеличении размеров макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frisch L., Simha R., Eirich F.R. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 365.
2. DiMarzio E.A., McCrackin F.L. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 539.
3. Rubin R.J. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 2392.
4. Lepin Y., Gaille A. // Canad. J. Phys. 1978. V. 56. № 6. P. 403.
5. De Gennes P. // Reports Prog. Phys. 1969. V. 32. № 1. P. 87.
6. Eisenriegler E., Kremer K., Binder K. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 6296.
7. Горбунов А.А., Скворцов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1137.
8. Entelis S.G., Evreinov V.V., Gorshkov A.V. // Advances in Polymer Science. New York: Springer, 1986. V. 76.
9. Благодатских И.В., Горшков А.В., Канева А.Р. // Тез. докл. Междунар. (4-й национальный) симп. по адсорбции и жидкостной хроматографии макромолекул. М., 1994. С. 19.
10. Blagodatskikh I.V., Gorshkov A.V. // 19th Intern. Symp. on Column Liquid Chromatography and Related Techniques. HPLC'95. Innsbruck, 1995. Abstrs of Papers II, P536/2. P. 282.
11. Горбунов А.А., Скворцов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2062.
12. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Горшков А.В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 282. С. 159.
13. Mandelbrot B.B. Fractals: Form, Chance and Dimension. San Francisko: Freeman, 1982.
14. Горбунов А.А., Скворцов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1686.
15. Hild G., Strazielle C., Rempp P. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. P. 21.
16. Lutz P., McKenna G.B., Rempp P., Strazielle C. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1986. V. 7. P. 599.
17. Strazielle C. // Light Scattering from Polymer Solutions / Ed. by Huglin M.B., New York: Acad. Press, 1972. P. 633.

A Study of the Adsorption Properties of Ring-Shaped Macromolecules in the Critical Region

I. V. Blagodatskikh* and A. V. Gorshkov**

* *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

** *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginaya 4, Moscow, 117977 Russia*

The behavior of ring-shaped macromolecules at the adsorption critical point and in its vicinity was studied experimentally. The cyclic fractions with molecular masses 25 000, 77 000, and 126 000 were isolated from polystyrene samples obtained by the condensation of bifunctional living chains under high dilution and composed of cyclic and linear macromolecules. The critical conditions for linear polystyrene were determined using silica gel columns with wide and narrow pores. In the critical region and in its vicinity, where weak exclusion and adsorption effects are observed, the behavior of macrocycles was studied. Selective separation of linear and cyclic macromolecules of the same size was achieved when molecular masses were too high. It is shown that the macrocycles are more strongly retained than the corresponding linear chains, and the dependences of the distribution coefficients on the size of macrocycles are nonmonotonic. Experimental data are compared with the theoretical predictions for the Gaussian coils and the coils with volume interactions.