

УДК 541(64+183):539.199

**О СООТВЕТСТВИИ ПОВЕДЕНИЯ РЕАЛЬНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ  
И ГАУССОВОЙ ЦЕПИ ПРИ АДСОРБЦИИ В ПОРАХ**

*Скворцов А. М., Беленъкий Б. Г., Ганкина Э. С.,  
Тениников М. Б.*

Проведено сопоставление результатов «машинных экспериментов» с модельными решеточными цепями в щелевидных порах и хроматографических экспериментах по адсорбции ПС на крупнопористом силикагеле. Показана применимость модели гауссовой цепи в щелевидной поре для качественного описания закономерностей адсорбции полимеров на пористых адсорбентах. Полученное соответствие реальных и модельных цепей позволяет заключить, что предсказанный теорией фазовый переход первого рода при адсорбции макромолекул на пористых адсорбентах действительно имеет место. Критическая энергия, отвечающая точке перехода, не зависит ни от молекулярной массы полимерной цепи, ни от размеров пор адсорбента. При этой энергии взаимодействия механизм хроматографического разделения меняется от молекулярно-ситового к адсорбционному. Предлагается использовать прямолинейную зависимость между измеряемым хроматографически изменением свободной энергии цепи —  $\Delta F$  (или логарифмом коэффициента распределения  $K_d$ ) и отношением  $M/D^2$  либо отношением  $\langle R^2 \rangle / D^2$  ( $M$ ,  $\langle R^2 \rangle$  — молекулярная масса и среднеквадратичный радиус инерции макромолекулярной цепи,  $D$  — средний размер пор адсорбента) для процедуры калибровки при хроматографии полимеров.

Важным разделом физической химии полимеров является исследование их поведения на границе раздела фаз (при адсорбции). При теоретическом анализе этих явлений в качестве модели полимерной цепи обычно используется гауссова цепь, а моделью адсорбента служит плоская однородная поверхность.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по адсорбции макромолекул и, в частности, установлены многие закономерности взаимодействия макромолекул в растворе с твердыми непористыми адсорбентами, подтверждающие применимость таких модельных представлений [1—4].

В то же время взаимодействие макромолекул с пористыми адсорбентами изучено гораздо слабее [5]. Теоретические исследования адсорбции полимеров в порах [6] основываются на модели гауссовой цепи в щелевидной поре с параллельными гладкими и однородными поверхностями. Взаимодействие полимер — адсорбент учитывается тем, что любое звено цепи, попавшее на верхнюю или нижнюю плоскости щели, приобретает энергию —  $\varepsilon$  (здесь и далее энергетические величины выражены в единицах  $kT$ ).

Такие модельные представления не отражают многих особенностей, свойственных реальным полимерам и адсорбентам, в частности, не учитывают неоднородностей поверхности, сложной формы пор сорбента и распределения по размерам этих пор, пренебрегают собственным объемом звеньев цепи, детальной структурой мономерной единицы и т. д. Поэтому представляется важным выяснить соответствие подобных моделей тем явлениям, которые наблюдаются в экспериментах с реальными полимерами, взаимодействующими с обычно используемыми пористыми адсорбентами.

Отметим, что теоретическое изучение модельных полимерных цепей (как правило, решеточных) в растворе и в аморфном состоянии оказалось чрезвычайно плодотворным. При этом часто удобным является постановка так называемых «машинных экспериментов», с помощью которых, не используя никаких дополнительных допущений или математических приближений, а фактически производя наблюдение за эволюцией модельной цепи, удается получить информацию о самых различных свойствах системы [7–14]. Оказалось, что простые решеточные модели качественно верно описывают поведение не только гомополимеров [8,9] и сополимеров [10, 11] в растворе, но и блочное состояние аморфных полимеров [12–14] (речь идет о соответствии качественных закономерностей – зависимости различных равновесных характеристик цепи от термодинамического качества растворителя, температуры, жесткости цепи, микроблочности, концентрации полимера и др.). Разумеется, и в случае сопоставления описанных выше упрощенных моделей с экспериментальными данными по адсорбции макромолекул можно говорить о соответствии лишь общих, качественных закономерностей. Любые теоретические расчеты каких-либо численных параметров (например, энергии взаимодействия полимер – адсорбент) или конформаций монозвеньев на поверхности адсорбента требуют рассмотрения конкретной системы полимер – адсорбент – растворитель и использования для этого методов конформационного анализа.

В настоящей работе мы ограничимся исследованием модели гауссовой цепи в щелевидной поре и покажем, что она, тем не менее, качественно верно описывает экспериментальные данные. Для этого мы использовали, с одной стороны, метод машинного эксперимента над модельной гибкой решеточной цепью (без объемных взаимодействий), находящейся в щелевидной поре, а с другой – метод хроматографии, позволяющий исследовать адсорбцию макромолекул в разбавленном растворе, т. е. по существу адсорбцию изолированной полимерной цепи.

Экспериментальное доказательство применимости простой гауссовой модели для адсорбции полимеров открывает возможность использования и других результатов, полученных теоретически [15].

Модельная макромолекула представляла собой цепь случайных блужданий, без объемных взаимодействий, на простой кубической решетке, внутри пространства – щели, ограниченной двумя параллельными плоскостями. Высоту щели  $\Phi$  варьировали от  $\Phi=3$ , когда молекула могла блуждать, не касаясь поверхностей лишь в одном слое, до  $\Phi=10$ . Каждое звено имело шесть возможностей продолжения в объеме внутрищелевого пространства и четыре возможности на плоскостях – стенках поры. Вероятности шага по любому из возможных направлений были одинаковы; построение цепей осуществлялось аналогично [16]. Каждое звено цепи, попавшее на верхнюю или нижнюю поверхности щели и, следовательно, вытеснившее с нее молекулу растворителя, приобретало энергию  $-\varepsilon$ . После построения достаточно большого числа цепей, выбранных случайнным образом (число конформаций составляло  $\sim 10^4$ ), помимо проводили усреднение интересующих нас характеристик. Число звеньев (сегментов) в цепи меняли от  $N=40$  до  $N=200$ , что отвечало изменению молекулярных масс ПС в интервале  $10^4$ – $10^5$ .

Полученные результаты сравнивали с данными тонкослойной хроматографии [17, 18] узкодисперсных образцов ПС ( $M_w/M_n=1,1$ ) на силикагелях КСК (диаметр пор  $D=100 \text{ \AA}$ ) и силохром С-80 ( $D=500 \text{ \AA}$ ) в смешанном растворителе – циклогексан – бензол – ацетон с отношением объемов  $40:16:\gamma$  ( $\gamma$  – число об. долей ацетона). Отдельное звено модельной цепи отвечало статистическому сегменту Куна в молекуле ПС. Ширина щели  $\Phi$  соответствовала диаметру  $D$  пор силикагеля. Изменение объемной доли  $x=\gamma/(56+\gamma)$  ацетона – адсорбционно активного компонента – меняло энергию взаимодействия полимер – адсорбент и соответственно параметр  $-\varepsilon$ , представляющий изменение свободной энергии при замене связанных с поверхностью адсорбента молекул растворителя на звено модельной цепи. Отметим, что используемый смешанный растворитель являлся хорошим растворителем для ПС, и сравнительно небольшие изменения  $x$  не меняли заметным образом характеристической вязкости раствора, т. е. размеров цепи и, следовательно, слабо влияли на свободную энергию макромолекулы в подвижной фазе раствора.

Метод хроматографии позволяет непосредственно определять изменение свободной энергии  $\Delta F$  макромолекулы при адсорбции путем измерения отношения времени  $t_p$  пребывания полимерной цепи в адсорбированном состоянии (времени пребывания цепи в поре) к времени  $t_0$  нахождения ее в объеме раствора (в подвижной

фазе), поскольку согласно принципу Больцмана

$$t_p/t_0 = \exp(-\Delta F) \quad (1)$$

Очевидно,  $\Delta F$  складывается из изменения конформационной свободной энергии  $\Delta F$  и члена, связанного с изменением объема конфигурационного пространства при попадании макромолекулы в пору

$$\widetilde{\Delta F} = \Delta F - \ln(V_p/V_0), \quad (2)$$

где  $V_0$  и  $V_p$  – объемы межчастичного пространства (подвижной фазы) и пор адсорбента. Измерив независимо  $V_p/V_0$ , можно получить  $\Delta F = \Delta E - \Delta S/k$ , а затем из температурной зависимости  $\Delta F$  найти энергию адсорбции  $\Delta E$  и энтропийные потери  $\Delta S/k$  макромолекулы при ее «залезании» в поры сорбента. (Напомним, что в принятых нами обозначениях  $\Delta F$ ,  $\Delta E$  и  $\Delta S/k$  – безразмерные величины.)

В тонкослойной хроматографии измеряется относительная скорость движения полимера  $R_f = v/u$  в токе растворителя по слою адсорбента ( $v$  – скорость движения полимера,  $u$  – растворителя). Величина  $R_f$  связана с коэффициентом распределения  $K_d = \exp(-\Delta F)$  соотношением

$$R_f = (1 + K_d V_p/V_0)^{-1} \quad (3)$$

Отсюда экспериментально определяется величина  $\Delta F$ . Таким образом, для сравнения с экспериментом следует рассчитать изменение свободной энергии макромолекулы при попадании ее из объема растворителя в поры адсорбента. При этом мы будем обсуждать изменение только конформационной части свободной энергии  $\Delta F$ , исключив аддитивную постоянную  $V_p/V_0$ , задаваемую условиями эксперимента (пристойностью адсорбента и плотностью его упаковки).

На рис. 1 представлены молекулярно-массовые зависимости изменения конформационной свободной энергии цепи –  $\Delta F$  для модельных гауссовых цепей в щелях разного размера и для ПС на силикагеле. Видно, что закономерности поведения модельных цепей, полученные в «машинальном эксперименте», качественно подобны поведению реальных макромолекул (см. также [17–19]). Рассмотрим эти закономерности подробнее. Из рис. 1, а, б следует, что при изменении величины  $-\varepsilon$  наблюдаются две области зависимости  $-\Delta F$  от молекулярной массы полимера  $M$ , отличающиеся разным наклоном. Нижняя область, где наклон  $-\Delta F$  отрицателен, соответствует увеличению свободной энергии цепи с ростом ее молекулярной массы – попадание макромолекулы в поры адсорбента невыгодно. Такое поведение макромолекул остается не только при энергетической невыгодности ( $-\varepsilon < 0$ ) или безразличности ( $-\varepsilon = 0$ ) контакта полимер – адсорбент, но и при наличии сил притяжения к поверхности, если только они невелики, меньше некоторого «критического» уровня ( $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ ).

По мере роста сил отталкивания от поверхности адсорбента наклон  $-\Delta F$  от  $M$  возрастает. Имеется, однако, предельное значение этого наклона (отмеченное пунктиром) при  $-\varepsilon \rightarrow -\infty$  (когда попадание любого звена цепи на поверхность сорбента запрещено). Существование предельного наклона связано с тем, что задание больших сил отталкивания от поверхности поры эквивалентно введению пор несколько меньшего диаметра с энергетически безразличной поверхностью ( $\varepsilon = 0$ ) [20]. В этой области полимерная цепь взаимодействует с поверхностью лишь своей периферией и при короткодействующем характере адсорбционных сил изменение  $-\Delta F$  в основном связано с энтропийными потерями.

Область изменения энергии взаимодействия  $-\varepsilon$  (или состава растворителя), в которой наклон  $-\Delta F$  от  $M$  отрицателен, будем называть областью молекулярно-сетевой хроматографии, или просто молекулярно-сетевой областью.

В области энергий больше критической (верхняя часть рис. 1) наклон  $-\Delta F$  от  $M$ , тангенс угла которого пропорционален  $-\varepsilon$ , неограниченно растет с повышением  $-\varepsilon$ . Эту область будем считать (по определению) областью адсорбционной хроматографии макромолекул. Как показано в [6, 15], при этих энергиях взаимодействия цепь выкладывается на поверхности адсорбента частью своих звеньев, всегда пропорциональной молекулярной массе полимера.

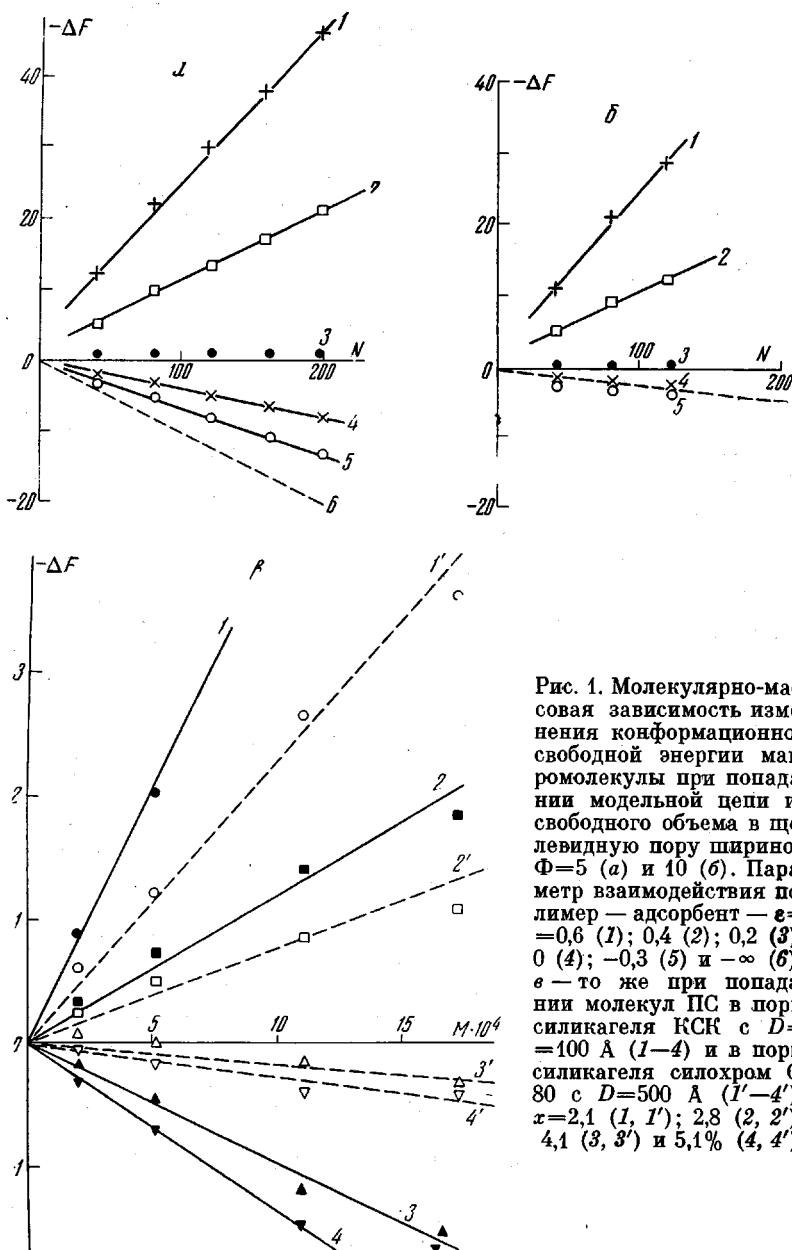


Рис. 1. Молекулярно-массовая зависимость изменения конформационной свободной энергии макромолекулы при попадании модельной цепи из свободного объема в щелевидную пору шириной  $\Phi=5$  (а) и  $10$  (б). Параметр взаимодействия полимер — адсорбент —  $\varepsilon = -0,6$  (1);  $0,4$  (2);  $0,2$  (3);  $0$  (4);  $-0,3$  (5) и  $-\infty$  (6);  $\varepsilon$  — то же при попадании молекул ПС в поры силикагеля КСК с  $D = 100 \text{ \AA}$  (1—4) и в поры силикагеля силохром С-80 с  $D = 500 \text{ \AA}$  (1'—4');  $x = 2,1$  (1, 1');  $2,8$  (2, 2');  $4,1$  (3, 3') и  $5,1\%$  (4, 4')

Принципиальный интерес представляет экспериментальное нахождение критической энергии  $-\varepsilon = -\varepsilon_c$ , при которой исчезает молекулярно-массовая зависимость изменения конфигурационной свободной энергии, и сама величина  $-\Delta F$  обращается в ноль. В критических условиях энергетический выигрыш от контакта полимера с поверхностью поры в точности компенсирует энтропийные потери цепи. Для рассмотренных модельных цепей  $-\varepsilon_c = \ln 6/5 \approx 0,182$  и не зависит от ширины щели [6]. В хроматографических экспериментах [17, 18] на силикагеле с  $D \approx 100 \text{ \AA}$  критические условия реализовались при объемной доле ацетона  $x_c \approx 0,030$ . Практически такое же значение  $x_c$  соответствовало критическим условиям на широкопористом силикагеле с  $D \approx 500 \text{ \AA}$  (рис. 1, в). С другой стороны, при адсорбции на узкопористом силикагеле ( $D \approx 30 \text{ \AA}$ ) для достижения критических условий требовалось меньшее количество ацетона, т. е.

задание большей энергии взаимодействия полимер – адсорбент [17, 18]. По-видимому, это связано с влиянием собственного объема цепи и соответственно с большими энтропийными потерями в узких порах, для компенсации которых требуются большие значения  $-\varepsilon$ . Изменение критической энергии с изменением размера пор адсорбента (в области узких пор, соизмеримых с толщиной цепи) позволяет заключить, что адсорбция происходит в объеме пор адсорбента и не сводится лишь к поверхностным явлениям (мы предполагаем, разумеется, полную химическую идентичность адсорбентов с разными размерами пор). Подчеркнем, что прямая пропорциональность между изменением свободной энергии и молекулярной массой полимера непосредственно свидетельствует о том, что макромолекула попадает в поры адсорбента целиком, поскольку в случае частичного «залезания» цепи в поры наклон  $-\Delta F$  от  $M$  зависел бы от длины цепи.

Сравнение рис. 1, а и б показывает, что в молекулярно-ситовой области зависимость  $-\Delta F$  от  $M$  ослабляется по мере перехода от узкопористых адсорбентов к широкопористым. Отметим, что для плоской адсорбционной поверхности ( $\Phi = \infty$ ) величина  $-\Delta F$  практически не зависит от длины цепи и энергии взаимодействия и близка к нулю [16, 20]. В области адсорбции при энергиях взаимодействия, близких к критической, наклон  $-\Delta F$  от  $M$  зависит от размера пор, а при больших энергиях определяется только величиной  $-\varepsilon$ . Для значений  $-\varepsilon$ , близких к  $-\varepsilon_c$  (при слабой адсорбции), попадание макромолекулы в пору оказывается тем выгоднее, чем меньше размер поры [6, 15]. Этот эффект экспериментально наблюдали при адсорбционной хроматографии ПС [17]. Подчеркнем, что в то время как молекулярно-ситовая (эксклюзионная) хроматография реализуется во всей области значений  $-\varepsilon < -\varepsilon_c$ , адсорбционная хроматография эффективна лишь вблизи критической точки  $-\varepsilon \gg -\varepsilon_c$ , поскольку при больших энергиях  $-\varepsilon$  процесс адсорбции становится практически необратимым.

Рассмотрим зависимость  $-\Delta F$  от  $-\varepsilon$  или соответственно от объемной доли ацетона  $x$ . На рис. 2 отчетливо видна критическая точка, в которой все кривые пересекаются с осью абсцисс. В области слева от нее (определенной нами выше как молекулярно-ситовой) проигрыш свободной энергии цепи возрастает по мере увеличения энергии отталкивания от поверхности адсорбента, стремясь, однако, в отличие от адсорбционной области к некоторому предельному значению (ср. рис. 1, а). Это приводит к тому, что зависимость  $-\Delta F$  от  $-\varepsilon$  наиболее существенна при приближении к критической области.

Как следует из рис. 2, во всей молекулярно-ситовой области термодинамически наиболее выгодным является состояние полимера в межчастичном пространстве, т. е. в объеме раствора, и попадание макромолекулы в пору следует рассматривать как флуктуацию тем менее вероятную, чем длиннее цепь и уже пора; при этом вероятность попадания макромолекулы в пору зависит от характерного параметра – отношения размера цепи к размеру поры. Например, для длинных цепей в щелевидных порах при  $\varepsilon=0$  [6]

$$-\Delta F = \Delta S/k = N \ln \left[ 2/3 + \frac{1}{3} \cos(\pi/\Phi) \right] \simeq -\frac{\pi^2 N}{6\Phi^2} \quad (4)$$

Поскольку для длинных гауссовых цепей среднеквадратичный радиус инерции  $\langle R^2 \rangle$  пропорционален числу звеньев  $N$ , то при анализе зависимости  $-\Delta F$  от размеров пор можно также использовать соотношение [21–23]

$$-\Delta F \sim \langle R^2 \rangle / \Phi^2 \sim \langle R^2 \rangle / D^2 \quad (5)$$

Соотношения (4), (5) могут быть использованы в качестве так называемых калибровочных зависимостей, связывающих параметры полиме-

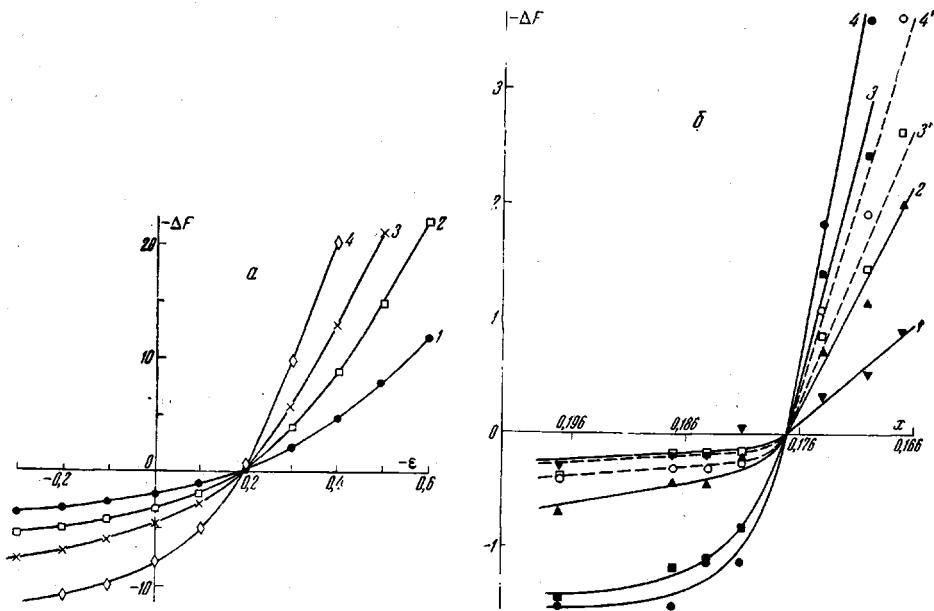


Рис. 2. Зависимость изменения конформационной свободной энергии макромолекулы при попадании в пору:

*a* — от параметра взаимодействия  $-\varepsilon$  полимер — адсорбент для модельных цепей в щели шириной  $\Phi=5$  с числом звеньев в цепи  $N=40$  (1); 80 (2); 120 (3); 200 (4); *b* — от объемной доли  $x$  ацетона для молекул ПС в порах силикагеля К<sub>10</sub>С<sub>8</sub>К ( $D=100 \text{ \AA}$ ) (1—4) и силикагеля силоксана С-80 ( $D=500 \text{ \AA}$ ) (3', 4') для молекул ПС с  $M_w \cdot 10^{-4}=1.98$  (1); 5,1 (2); 11,1 (3, 3'); 17,3 (4, 4')

ра (молекулярную массу, размеры) с определяемым хроматографически изменением свободной энергии; при этом из проведенного выше рассмотрения механизма взаимодействия макромолекул с пористым адсорбентом следует, что:

1) независимо от типа хроматографии (молекулярно-ситовая или адсорбционная), т. е. при любом фиксированном значении энергии взаимодействия полимер — адсорбент, существует линейная зависимость между изменением конформационной свободной энергии  $-\Delta F$  и молекулярной массой  $M$  полимера [19]  $-\Delta F = \mu(\varepsilon, D)M$ . Наклон этой зависимости в общем случае определяется величиной  $-\varepsilon$  и размерами пор адсорбента  $D$ . Такую зависимость можно использовать как калибровочную;

2) в молекулярно-ситовой области при  $-\varepsilon < 0$  наклон калибровочной зависимости практически не зависит от  $-\varepsilon$ , если только размеры пор адсорбента не слишком малы

$$-\Delta F \approx \mu(D)M \sim M/D^2 \sim \langle R^2 \rangle / D^2, \quad (6)$$

где  $\mu$  — изменение свободной энергии на единицу массы цепи (линейная связь  $M$  и  $\langle R^2 \rangle$ , разумеется, имеет место лишь в  $\theta$ -условиях, в то время как пропорциональность  $\Delta F$  и  $M$  справедлива практически всегда).

На рис. 3, *a* представлена калибровочная зависимость, т. е. связь  $-\Delta F$  с  $N/\Phi^2 = 6\langle R^2 \rangle/\Phi^2$  для модельных цепей разной степени полимеризации, адсорбирующихся в «щелях» разной ширины при  $-\varepsilon=0$  и 0,1. Как видно из рисунка, эта калибровочная зависимость является универсальной в том смысле, что она описывает единым образом поведение макромолекул различных размеров на адсорбентах разной пористости. Подобные же прямолинейные зависимости имеют место и для образцов ПС на макропористых стеклах (рис. 3, *b*, *v*);

3) в адсорбционной области при больших энергиях взаимодействия полимер — адсорбент ( $-\varepsilon \gg -\varepsilon_c$ ) упомянутая калибровочная зависимость сла-

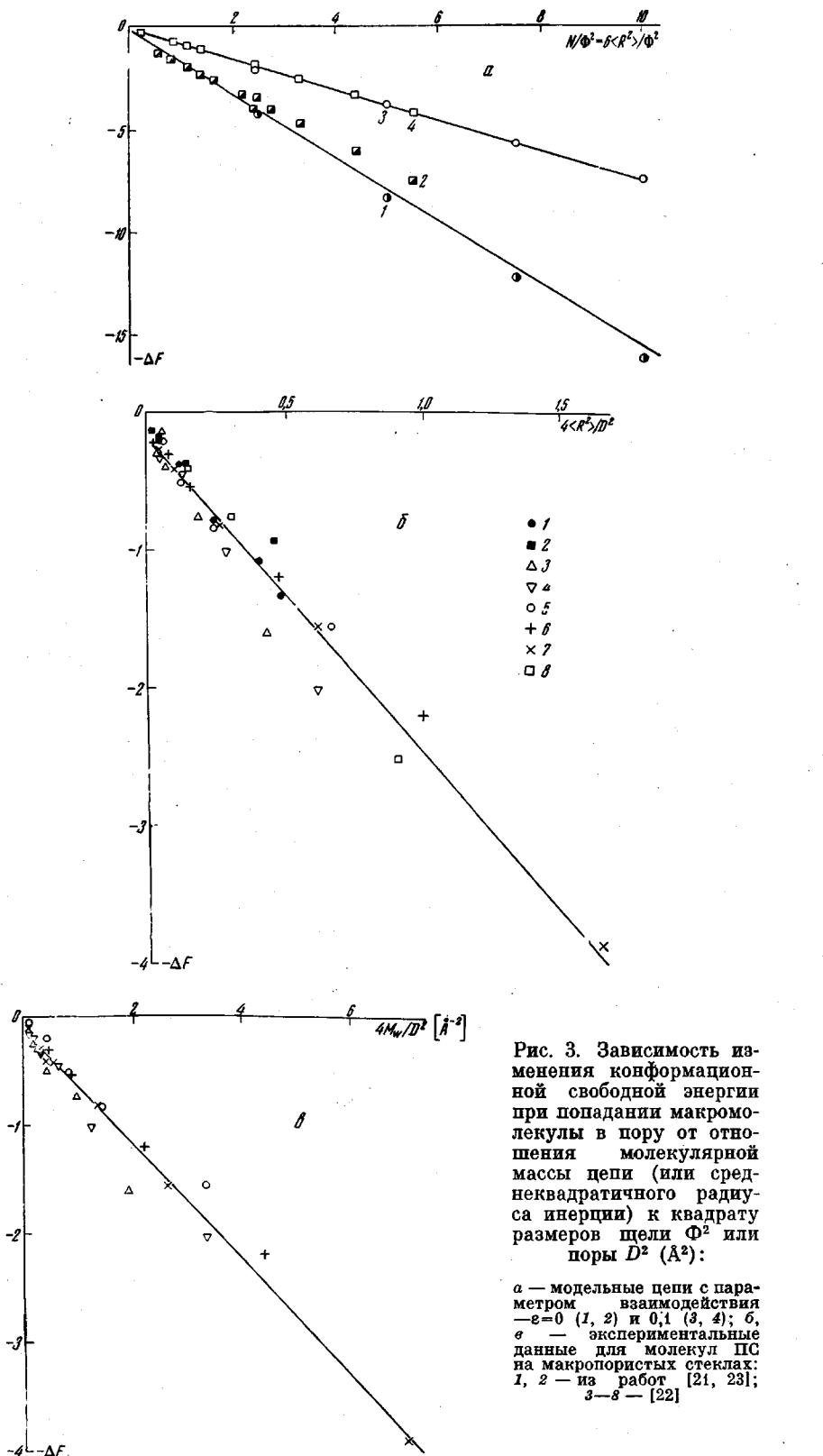


Рис. 3. Зависимость изменения конформационной свободной энергии при попадании макромолекулы в пору от отношения молекулярной массы цепи (или среднеквадратичного радиуса инерции) к квадрату размеров щели  $\Phi^2$  или поры  $D^2$  ( $\text{\AA}^2$ ):

*a* — модельные цепи с параметром взаимодействия  $-\varepsilon = 0$  (1, 2) и  $0.1$  (3, 4); *б*, *в* — экспериментальные данные для молекул ПС на макропористых стеклах:  
1, 2 — из работ [21, 23];  
3—8 — [22]

бо чувствительна к размерам пор адсорбента, и ее наклон практически полностью определяется величиной  $-\varepsilon$ :  $-\Delta F \approx \mu(\varepsilon)M$ . В этой области, однако, адсорбция становится практически необратимой, что исключает применимость метода хроматографии;

4) вблизи критической энергии ( $-\varepsilon \approx -\varepsilon_c$ ), разделяющей молекулярно-ситовую и адсорбционную области  $-\Delta F \approx \mu(\varepsilon, D)M$  при этом  $\mu(\varepsilon, D)|_{\varepsilon \leq \varepsilon_c} \approx -\mu(\varepsilon, D)|_{\varepsilon > \varepsilon_c}$  (рис. 2). В области  $-\varepsilon > -\varepsilon_c$  адсорбционная хроматография наиболее эффективна. В самой критической точке  $\mu(\varepsilon_c, D) = 0$  и хроматографическое разделение невозможно.

В заключение коснемся вопроса о характере перехода макромолекулы из свободного объема (подвижной фазы) в поры адсорбента (неподвижную фазу). Как видно из рис. 2, в отличие от молекулярно-ситовой области в области адсорбции нахождение полимерной цепи внутри пор выгоднее, чем в объеме подвижной фазы ( $-\Delta F > 0$ ) и эта выгода растет с повышением молекулярной массы полимера  $M$ . Соответственно термодинамически более вероятным является адсорбированное состояние макромолекулы, а ее присутствие в объеме раствора следует рассматривать как флуктуацию. Чем длиннее цепь, тем вероятнее ее нахождение в порах адсорбента независимо от размера пор (мы не рассматриваем влияния собственного объема цепи, так как наши модельные цепи были «бестелесны»). В действительности собственный объем полимерной цепи кладет предел проникновению в слишком узкие поры из-за стерических ограничений; размер таких «запрещенных» пор, по-видимому, порядка толщины цепи.

Важно подчеркнуть, что проведенные хроматографические эксперименты продемонстрировали обратимый характер перехода макромолекул из объема раствора в поры адсорбента и обратно как в гелевой, так и в адсорбционной области. При этом средние размеры полимерных цепей существенно превосходили размеры пор (средний радиус инерции исследованных ПС достигал 300 Å). Обратимый характер попадания больших макромолекул в узкие поры в области адсорбции, где вероятность пребывания в поре растет с молекулярной массой цепи, свидетельствует об отсутствии серьезных кинетических ограничений этого процесса по крайней мере для энергий взаимодействия, близких к критической. Как видно из рис. 2, б, понижение свободной энергии в адсорбционной области составляло всего  $\sim 10^{-3} \text{ ед.кТ}$  в расчете на звено цепи. Задание больших энергий адсорбционных взаимодействий сделало бы адсорбцию длинных макромолекул необратимой. Для бесконечно длинной макромолекулы термодинамическая вероятность попадания в поры адсорбента  $w \sim \exp(-\Delta F)$  оказывается равна нулю во всей молекулярно-ситовой области (формула (4)) и единице — в адсорбционной. Такой скачкообразный переход между состояниями системы характерен для фазовых переходов. Строгое доказательство наличия фазового перехода первого рода для модельной гауссовой цепи при адсорбции в щелевидной поре (излом в свободной энергии, наличие скрытой теплоты перехода, бимодальность функции распределения по энергии) содержится в работе [15]. Соответствие в поведении реальных и модельных цепей, показанное в настоящей работе. (ср. рис. 1 и 2), позволяет заключить, что фазовый переход первого рода происходит и при адсорбции ПС на пористом силикагеле.

Авторы благодарны Т. М. Бирштейну за полезные замечания и советы.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Макромолекулы на границе фаз, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1971.
2. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
3. Сб. Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1976.

4. R. R. Stromberg, In «Interface conversion for polymer coatings», New York — Elsevier, 1968.
  5. Б. Г. Беленький, Докторская диссертация, Москва, Институт биоорганической химии, 1975.
  6. E. A. Di Marzio, R. I. Rubin, J. Chem. Phys., 55, 4318, 1971.
  7. A. I. Medalia, in coll., Surface and Colloid Sci., ed. Matzevic, N. Y., 1971.
  8. F. L. Mc Crackin, I. Mazur, C. M. Guttman, Macromolecules, 6, 859, 1973.
  9. T. M. Birshtein, A. M. Skvortsov, A. A. Sariban, Macromolecules, 10, 202, 1977.
  10. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., А17, 2558, 1975.
  11. А. А. Сарiban, А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., А19, 1728, 1977.
  12. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., А19, 63, 1977.
  13. E. De Vos, A. Bellemans, Macromolecules, 8, 651, 1975.
  14. А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, А. А. Сарiban, Высокомолек. соед., А19, 1014, 1977.
  15. А. М. Скворцов, А. А. Горбунов, Е. Б. Жулина, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., А20, № 4, 1978.
  16. А. М. Скворцов, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., А18, 2479, 1976.
  17. Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, М. Б. Теников, Л. З. Виленчик, Докл. АН ССР, 231, 1147, 1976.
  18. B. G. Belen'kit, E. S. Gankina, M. B. Tennikov, L. Z. Vilenchik, J. Chromatogr. (in print).
  19. М. Б. Теников, П. П. Нефедов, М. А. Лазарева, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А19, 657, 1977.
  20. E. A. Di Marzio, F. L. McCrackin, J. Chem. Phys., 43, 539, 1965.
  21. E. Casassa, J. Polymer Sci., B5, 773, 1967.
  22. Л. З. Виленчик, Б. Г. Беленький, М. Л. Александров, Л. С. Рейфман, В. А. Чубаров, Ж. физ. химии, 48, 2086, 1974.
  23. E. Casassa, Macromolecules, 9, 182, 1975.
- 

**ON THE CONFORMITY BETWEEN THE BEHAVIOR OF A REAL  
MACROMOLECULE AND THE GAUSSIAN CHAIN DURING  
ADSORPTION IN PORES**

*Skvortsov A. M., Belen'kit B. G., Gankina E. S.,  
Tennikov M. B.*

**S u m m a r y**

The results of the computer simulation studies of model lattice chain in slot-like pores have been compared with those of the chromatographic studies of polystyrene adsorption on large-pored silica gel. The model of a Gaussian chain in a slot-like pore has been proved applicable for qualitative description of polymer adsorption on porous adsorbents. The observed conformity between real and model chains suggests that the first-order phase transition predicted by the theory actually takes place during adsorption of macromolecules on porous adsorbents. The critical energy corresponding to the transition point depends neither on the molecular mass of polymeric chain nor on the pore size of adsorbent. With this interaction energy the mechanism of chromatographic separation varies from the molecular-sieve- to the adsorption type.