

УДК 541(64+18)

## АДСОРБЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ НА ПОРИСТОМ АДСОРБЕНТЕ

*Филатова Н.Н., Россина Д.Я., Евреинов В.В.,  
Энтелис С.Г.*

При адсорбции олигомеров из метилэтилкетона наиболее заметное изменение молекулярных параметров адсорбата в растворе и адсорбционном слое наблюдается для бифункционального олигомера. При этом в адсорбированную фазу переходят преимущественно низкомолекулярные фракции, обогащенные гидроксильными группами. Олигоэфириадипинат, не имеющий гидроксильных групп, практически не адсорбируется, и при хроматографировании на силикагеле не наблюдается деления по ММ. Величины коэффициента распределения  $K_d$ , рассчитанные из данных по адсорбции на силикагеле и хроматографировании в колонке, в одинаковом диапазоне концентраций удовлетворительно совпадают между собой.

Процесс адсорбционного хроматографического разделения (один из наиболее эффективных методов изучения распределения по типам функциональности (РТФ) олигомеров) определяется главным образом механизмом адсорбции макромолекул на неподвижной фазе. Исследования по выяснению основных закономерностей, происходящих при адсорбции олигомеров, необходимы для оптимизации режима фракционирования олигомеров по ММ и типам функциональности.

Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования по адсорбции из растворов разных классов полимеров, вопросы, посвященные связи химической структуры вещества, активности адсорбента и состава растворителей с параметрами хроматографического элюирования, остаются малоизученными. Литературные данные об изменении характера распределения по ММ в ходе адсорбции олигомеров с реакционноспособными функциональными группами практически отсутствуют.

Ранее было показано [1], что доминирующий фактор при адсорбции олигоэфириадипинатов из ряда органических растворителей — конкуренция макромолекул олигомера и растворителя за активные места на поверхности адсорбента, а степень адсорбции (предельная величина адсорбции) увеличивается с ростом функциональности. В то же время наибольшее отличие в сорбируемости молекул разной функциональности наблюдали в метилэтилкетоне (МЭК), выбранном основным компонентом элюентной смеси при фракционировании олигодиэтиленгликольадипинатов (ОДЭГА) по типам функциональности. В продолжение начатых исследований по адсорбции было целесообразно оценить характер распределения макромолекул полидисперсного олигомера между объемом раствора и поверхностью твердой фазы в ходе адсорбции, т. е. когда макромолекулы разных размеров и функциональности конкурируют за поверхность.

В настоящей статье приводятся данные по адсорбции олигоэфиров из МЭК на силикагеле и результаты изучения молекулярных параметров  $\bar{M}_n$  и  $f_n$  ОДЭГА в ходе адсорбции и после установления равновесия вдоль адсорбционной изотермы. Данные, полученные для растворов в МЭК, сопоставлены с результатами исследования адсорбции ОДЭГА в других растворителях: диоксане, этиловом спирте, хлороформе.

В работе использовали гидроксилсодержащие ОДЭГА различной ММ и функциональности: бесфункциональные (БСФ) ( $\bar{M}_n=510-710$ ,  $f_n=0,09-0,38$ ), монофункциональные (МФ) ( $\bar{M}_n=480-1220$ ,  $f_n=0,76-1,02$ ), бифункциональные (БФ) ( $\bar{M}_n=550-1090$ ,  $f_n=1,57-2,13$ ). Силикагель АСК применяли в качестве адсорбента. Влажность воздушно-сухого силикагеля 0,8–1,0 вес.%, размер частиц >0,315 мм, эффек-

тивный радиус пор 55 Å, удельная поверхность 267 мг/г (определен методом Бренеузра – Эметта – Тейлора по бензолу).

Применили ряд растворителей: МЭК марки ч.д.а. фирмы «Reanal» без дополнительной очистки; диоксан для очистки пропускали через колонку, заполненную хроматографической окисью алюминия, затем перегоняли над натрием на ректификационной колонке с металлической насадкой; хлороформ марки х.ч.; этиловый спирт – ректификат. Опыты по адсорбции проводили в статических условиях в ампулах, равновесную концентрацию определяли весовым методом по ранее описанной методике [1]. В ходе адсорбционных измерений определяли  $\bar{M}_n$  методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [2]; содержание гидроксильных групп для определения эквивалентной молекулярной массы  $M_{экв}$  выражается как эквивалент гидроксила на 1 г полимера (его определяли методом ИК-спектроскопии в ТГФ [3]). Исследования ММР проводили на гель-хроматографе фирмы «Waters» со стирогелевыми колонками 2, 5, 10–10<sup>2</sup> Å при 298 К. Элюент – ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, концентрация анализируемых растворов 0,2–0,3 вес.%. Калибровочная зависимость объемов удерживания от ММ (рис. 1) получена с учетом содержания концевых гидроксильных групп, вносящих заметный вклад в наблюдаемые результаты [4]. При построении калибровочной зависимости использовали диэтиленгликоль и узкие фракции олигомеров различной степени полимеризации и функциональности.

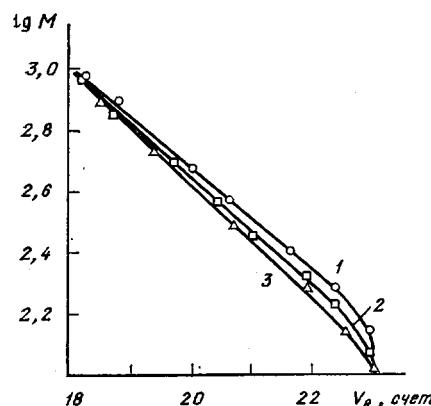


Рис. 1. Калибровочные зависимости удерживаемых объемов  $V_R$  БСФ (1), МФ (2) и БФ (3) ОДЭГА от  $lg M$

растворе после адсорбции. ММ адсорбционного слоя  $\bar{M}_{na}$  рассчитывали по уравнению [5]

$$\frac{1}{\bar{M}_{n_0}} = \frac{w_s}{\bar{M}_{ns}} + \frac{w_a}{\bar{M}_{na}},$$

где  $\bar{M}_{n_0}$  – ММ исходного образца до адсорбции;  $w_s$  и  $w_a$  – весовая доля полимера в растворе и в адсорбционном слое соответственно.

Изучение кинетики адсорбции показало, что молекулярные параметры системы меняются во времени  $\tau$  (табл. 1). Как видно из табл. 1, наиболее значительно изменение указанных величин для олигомера типа БФ. Так, ММ адсорбата в растворе увеличивается на ~30% в течение первого часа, затем падает и остается постоянной до 24 ч. В то же время изменения этих характеристик для БСФ олигомера не выходят за пределы ошибки эксперимента, так как адсорбция в МЭК незначительна. Ранее [1] было установлено, что при адсорбции в МЭК равновесная концентрация достигается практически через 6 ч. Наблюданное постоянство ММ в течение длительного контакта раствора олигомера с адсорбентом – дополнительное подтверждение установления равновесия в ходе адсорбционного эксперимента, так как для полидисперсного олигомера один только факт постоянства концентрации не является достаточным критерием равновесия в этих условиях. Так, в ряде работ было обнаружено заметное изменение ММ [6] и вязкости раствора [7] при контакте с адсорбентом уже после достижения равновесной концентрации раствора. Полидисперсность по ММ адсорбата из данных ГПХ (табл. 1) проявляет слабо выраженную тенденцию к уменьшению по сравнению с исходной. Рассчитанные из кинетических опытов  $\bar{M}_{na}$ , как видно из табл. 1, свидетельствуют о том, что в адсорбированную фазу переходят преимущественно низкомолекулярные фракции полимера, обогащенные гидроксильными группами.

Изменение ММ в ходе адсорбции исследовано в ряде работ, однако изучены главным образом высокомолекулярные соединения – ПВХ, ПММА, ПС, ПВА – и в основном при использовании непористых сорбентов. Было показано, что преимущественно адсорбируются высокомо-

Таблица 1

Изменение молекулярных характеристик ОДЭГА в ходе кинетических опытов по адсорбции из МЭК \*

Тип образца	$\tau$ , ч	$\bar{M}_{ns}$	$\bar{M}_{na}$	[ОН] <sub>s</sub> , %	$\bar{M}_{ns}$	$(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_s$
		ИТЭК		ИК-спектры	ГПХ	
БФ	0	550	—	—	600	1,69
	0,08	710	196	3,1	650	1,60
	0,30	720	200	3,0	670	1,56
	1,00	700	210	4,06	690	1,56
	3,00	690	220	4,20	680	1,50
	24,00	660	260	4,16	640	1,52
МФ	0	480	—	—	510	1,56
	0,08	520	180	3,85	520	1,36
	0,17	520	195	3,65	510	1,39
	0,30	530	200	3,05	540	1,33
	24,00	490	380	3,25	520	1,37
БСФ	0	510	—	0,75	550	1,39
	0,25	510	520	—	550	1,39
	1,00	500	510	—	550	1,38
	3,00	520	500	—	550	1,38
	5,00	600	500	—	560	1,36
	24,00	500	500	—	550	1,36

\* Концентрация исходных растворов была постоянна и составляла 24 ммол/л.

Таблица 2

Максимальная адсорбция на силикагеле ОДЭГА из МЭК

Олигомер	$\bar{M}_n$	[ОН], %	$A_{\max}$ , ммоль	Олигомер	$\bar{M}_n$	[ОН], %	$A_{\max}$ , ммоль
БСФ	535	0,25	0	МФ	490	2,65	0,087
БСФ	510	0,75	0,320	МФ	480	3,60	0,138
МФ	950	1,60	0,049	МФ	1220	1,07	0,006
БФ	550	5,05	0,189	БФ	700	3,98	0,219
БФ	800	5,18	0,229	БФ	1090	2,45	0,047

лекулярные фракции, хотя и отмечалось, что в начале адсорбируется низкомолекулярная часть, которая в дальнейшем вытесняется фракцией с большей ММ. ММР в адсорбционном слое уже, чем исходного образца для ПВХ, ПВА и т. п. [8–10]. Подобный же вывод был сделан при исследовании на силикагеле адсорбции ПС в диапазоне ММ  $6 \cdot 10^2$ – $2 \cdot 10^6$  [11].

При изучении адсорбции олигомеров, имеющих концевые группы, до сих пор не уделяется достаточного внимания вопросу об одновременном влиянии ММ и функциональных групп на поведение молекул на границе раздела фаз [12, 13], лишь в нескольких работах показана зависимость величины адсорбируемости от наличия концевых гидроксильных групп [1, 10, 14, 15].

Нами была изучена адсорбция ОДЭГА, различающихся по функциональности и ММ из растворов в МЭК. На рис. 2 показаны изотермы адсорбции олигомеров в широком интервале концентраций. Приведенные кривые формально описываются уравнением Лэнгмюра. В качестве критерия адсорбируемости использовали максимальное значение поверхностной концентрации олигомера  $A_{\max}$ , соответствующее равновесию и выраженное в ммоль/г. По изотермам определяли константу адсорбционного равновесия  $K$  и  $A_{\max}$ . Экспериментальные данные обрабатывали по методу наименьших квадратов. Величина адсорбции, как следует из табл. 2, слабо зависит от ММ адсорбируемых цепей, в то же время имеет четко выраженную тенденцию к росту с увеличением содержания конце-

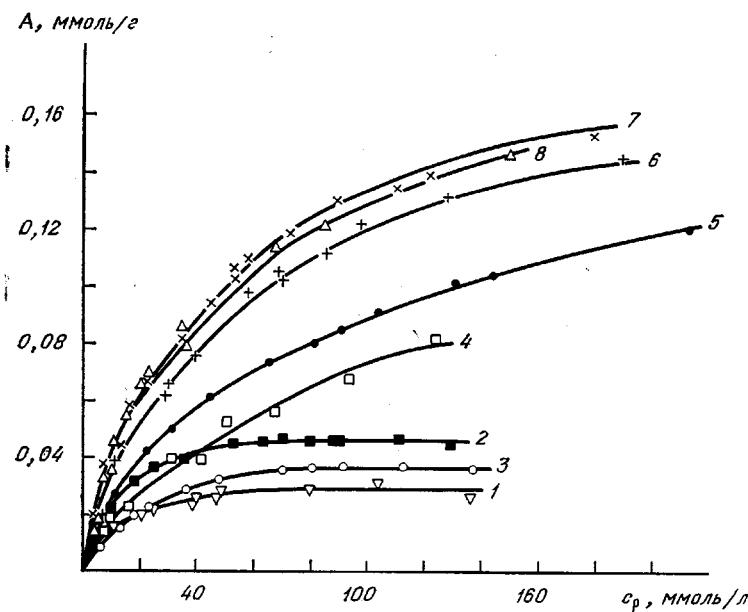


Рис. 2. Изотермы адсорбции ОДЭГА из растворов в МЭК на силикагеле:  
БСФ-510 (1), МФ-950 (2), БФ-1090 (3), МФ-490 (4), МФ-480 (5), БФ-700  
(6), БФ-550 (7), БФ-800 (8)

вых функциональных групп в цепи. Таким образом, анализ полученных результатов показал, что в растворах МЭК решающее влияние на  $A_{\max}$  оказывает содержание гидроксильных групп. Сравнение же изотерм адсорбции олигомеров близкой функциональности, но разной ММ свидетельствует о том, что изменение  $\bar{M}_n$  вносит малозаметный вклад в адсорбируемость олигоэфира в указанных условиях.

Кроме того, следует подчеркнуть, что ОДЭГА типа БСФ ( $\bar{M}_n=490$ ,  $f_n=0,09$ ) практически не адсорбируются из МЭК на силикагеле, т. е. опыты показывают, что за счет кислорода эфирных групп адсорбции не наблюдается. Аналогичный вывод был сделан в работах [16, 17]. Данные препаративного хроматографического фракционирования ОДЭГА ( $\bar{M}_n \sim 500$ ,  $f_n=0,22$  и 1,63) на силикагеле одним элюентом МЭК при 303 К (табл. 3) свидетельствуют о том, что в данных условиях нет деления по ММ, поэтому полидисперсность по ММ, определенная этим методом, близка к единице, т. е. значительно меньше истинного значения, определенного методом ГПХ (табл. 1). Таким образом, отсутствие фракционирования олигоэфиров по ММ и адсорбции образца типа БСФ из МЭК позволяет рассматривать условия адсорбции и хроматографирования в этом растворителе как близкие к критическим. В этом случае уменьшение конформационной энтропии макромолекулы при попадании в пору адсорбента компенсируется изменением ее полной энергии при взаимодействии сегментов макромолекулы с активным центром поры, при этом изменение свободной энергии  $\Delta F=0$ , для БСФ молекул независимо от их ММ и размера поры

Таблица 3

Результаты фракционирования ОДЭГА вблизи критических условий

Образец	$\bar{M}_n$	Количество фракций	Объем элюента, мл	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$M_w/M_n$ (ГПХ)
				(расчет)			
БСФ	510	20	155	590	590	1,00	1,39
БФ	550	30	270	640	640	1,00	1,69
БФ	980	22	320	850	1090	1,28	2,37
БФ	2240	18	280	2080	2700	1,30	2,81

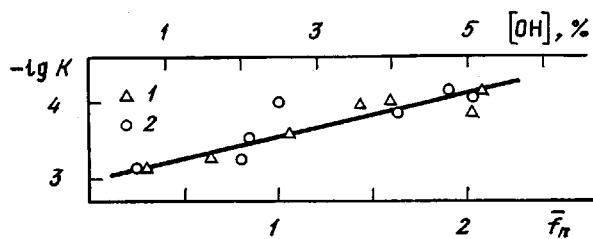


Рис. 3. Изменение свободной энергии системы  $-\ln K$  в процессе адсорбции ОДЭГА в зависимости от содержания концевых гидроксильных групп (1) и  $\bar{f}_n$  (2)

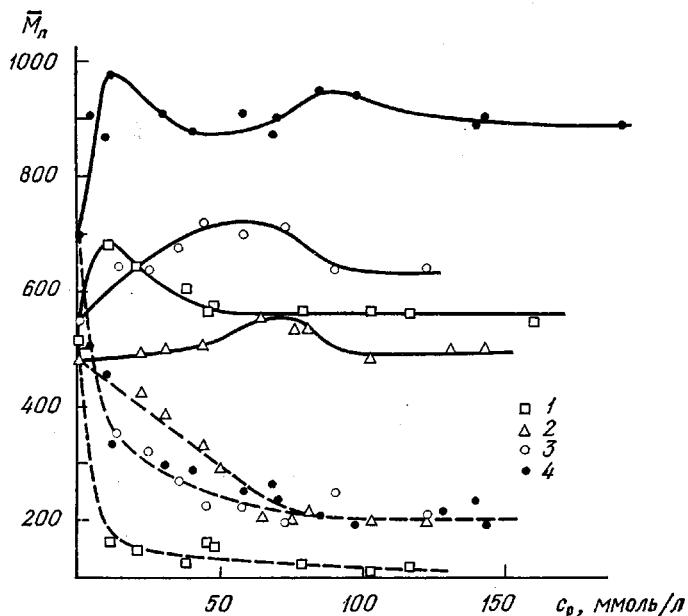


Рис. 4. Изменение  $\bar{M}_n$  олигомера в адсорбате (сплошные линии) и в адсорбционном слое (штриховые линии) в ходе адсорбционной изотермы для БСФ-510 (1), МФ-480 (2), БФ-550 (3), БФ-700 (4) из растворов в МЭК

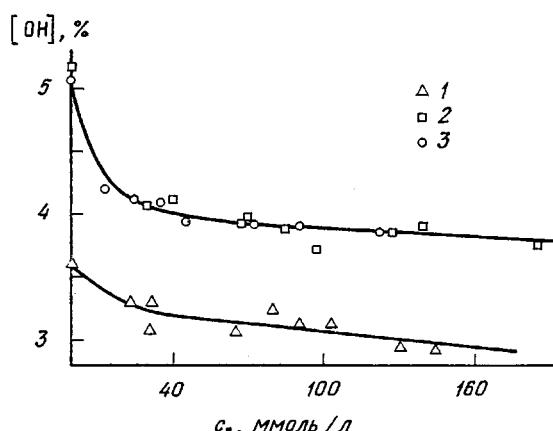


Рис. 5. Изменение концентрации концевых гидроксильных групп адсорбата для МФ-480 (1), БФ-550 (2) и БФ-700 (3), сорбируемых из растворов в МЭК

Таблица 4

## Изменение молекулярных параметров при адсорбции ОДЭГА из раствора

Растворитель	Образец	$\bar{M}_n$	$c_p$ , ммоль/л	$\bar{M}_{ns}$	[OH] <sub>s</sub> , %
Диоксан	БСФ	510	21,4	670	0,50
			33,4	470	1,20
			80,7	640	0,90
	МФ	490	16,5	710	2,80
			33,9	610	3,00
			45,3	440	3,10
			81,7	370	2,80
	БФ	700	9,6	1060	4,90
			16,5	1000	4,50
			41,5	1000	4,40
			80,4	820	4,30
			116,2	820	4,00
Этанол	БСФ	510	16,6	530	—
			18,0	560	—
			33,7	560	—
			63,5	480	—
	МФ	490	15,3	350	—
			30,8	370	—
			60,8	450	—
			146,9	480	—
	БФ	700	9,7	600	—
			16,3	625	—
			33,7	700	—
			78,0	670	—
Хлороформ	БСФ	510	26,9	360	0,95
			45,0	330	0,85
			96,7	390	0,65
	МФ	490	8,6	430	3,05
			24,3	520	2,70
			54,3	470	3,65
			72,9	290	2,70
	БФ	700	4,8	190	4,65
			10,9	230	4,65
			27,6	200	4,25
			76,7	670	3,90
			121,2	620	3,65

Примечание. Значения [OH]<sub>s</sub> для БСФ, МФ и БФ составляют соответственно 0,75; 2,65; 3,98%.

$K_d=1$  [18], что означает равенство концентраций макромолекул в поре и растворе, т. е. макромолекула «не чувствует» поры.

На рис. 3 приведена зависимость логарифма константы адсорбции от содержания концевых гидроксильных групп в цепи олигомера. Ход этой зависимости свидетельствует о том, что в первую очередь адсорбируется олигоэфир типа БФ.

В данной работе исследованы ММР олигомеров не только в процессе адсорбции, но и вдоль адсорбционной изотермы, а именно равновесные  $\bar{M}_n$  и  $M_{ns}$  олигомера, оставшегося в объеме раствора и перешедшего на поверхность твердой фазы. На рис. 4 приведены зависимости  $\bar{M}_{ns}$  и  $\bar{M}_n$  от равновесной концентрации, а на рис. 5 — зависимость концентрации гидроксильных групп от равновесной концентрации олигомера в растворе  $c_p$  (растворитель МЭК). Полученные результаты показывают, что в ходе адсорбционной изотермы, как и в кинетических опытах,  $\bar{M}_{ns}$  адсорбата увеличивается и  $\bar{M}_n$  уменьшается в адсорбционном слое. В то же время содержание гидроксильных групп в молекуле ОДЭГА в растворе умень-

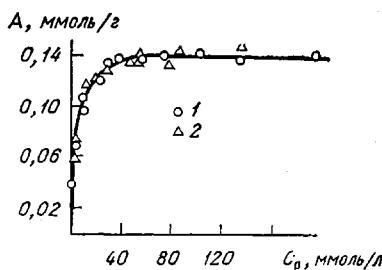


Рис. 6

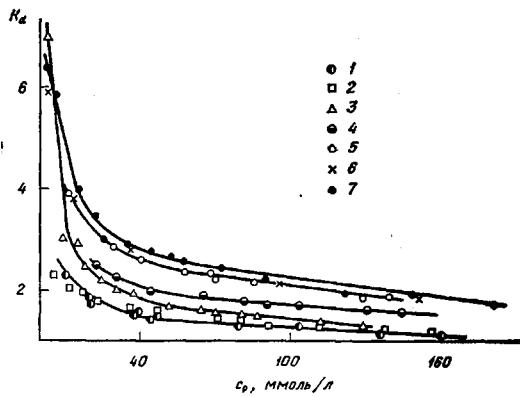


Рис. 7

Рис. 6. Изотермы адсорбции ОДЭГА из растворов хлороформа на силикагеле для образцов БСФ-510 с  $[ОН]=0,75\%$  (1) и БФ-700 с  $[ОН]=4,06\%$  (2)

Рис. 7. Зависимость коэффициента разделения от равновесной концентрации раствора (растворитель МЭК) для БСФ-510 (1), МФ-950 (2), БФ-1090 (3), МФ-490 (4), МФ-480 (5), БФ-550 (6), БФ-700 (7)

шается. Следовательно, часть гидроксильных групп связывается поверхностью адсорбента.

При сопоставлении молекулярных параметров  $\bar{M}_{n_s}$  и концентрации гидроксилов в растворе после адсорбции из других растворителей (табл. 4) видно, что при адсорбции из МЭК в поведении молекул наблюдается ряд отличительных черт. Так, из раствора в хлороформе на поверхность адсорбента переходят высокомолекулярные фракции, имеющие меньшее по сравнению с исходным количеством гидроксильных групп. Подобное поведение согласуется с ходом изотерм адсорбции БСФ и БФ олигомеров (рис. 6), так как максимальная степень адсорбции для этих образцов практически одинакова, т. е. не зависит от функциональности. В этаноле из-за сильной конкуренции с полимером самого растворителя (удельная энергия адсорбции убывает в ряду этиловый спирт  $>$  диоксан  $>$  хлороформ) за активные места на поверхности адсорбента величина адсорбции ОДЭГА мала [1].

Изменение молекулярных параметров в результате адсорбции показывает, что раствор над адсорбентом обогащается молекулами с ММ, меньшей, чем в исходном растворе. В диоксане концентрационная зависимость  $\bar{M}_{n_s}$ , имеет вид, аналогичный соответствующей зависимости, полученной из МЭК, однако содержание гидроксильных групп в адсорбате растет в отличие от МЭК. Это, по-видимому, можно объяснить следующим: диоксан, по всей вероятности, модифицирует поверхность силикагеля таким образом, что на ней легче может адсорбироваться низкомолекулярная фракция полимера, обдененная гидроксилами. Следовательно, можно сделать вывод о том, что из серии рассмотренных растворителей только в МЭК создаются условия, близкие к критическим, когда в результате изменения свободной энергии из жидкой фазы на твердую поверхность адсорбента переходят предпочтительно фракции олигомера, обогащенные гидроксильными группами, т. е. адсорбция идет в основном по концевым функциональным группам.

Строго критические условия могут быть определены только для длинных однородных молекул. Тогда попадание БСФ олигомера (однородной макромолекулы) в пору сопровождается двумя следствиями:  $\Delta F=0$  и  $\Delta F$  не зависит от длины макромолекулы. Поскольку с физической точки зрения второе следствие более фундаментально и имеет более яркое экспериментальное проявление (переход от эксклюзионного к адсорбционному механизму разделения в хроматографии полимеров), представляется естественным определять критические условия для бифункциональных макромолекул как условия, в которых пропадает зависимость  $\Delta F$  от ММ. При

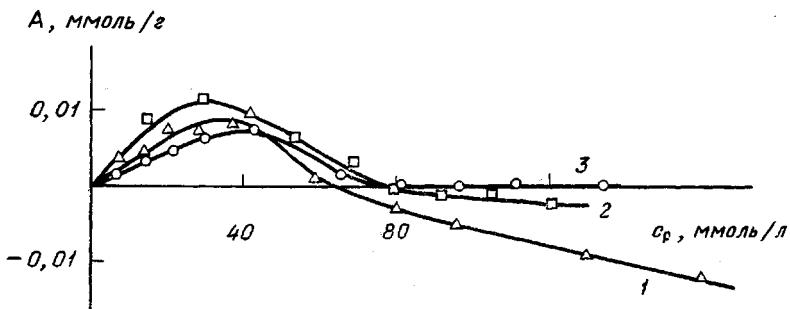


Рис. 8. Изотермы адсорбции ОДЭГА из растворов в МЭК на силикагеле образцов БСФ-710 с  $[\text{ОН}] = 0,8\%$  (1), БСФ-660 с  $[\text{ОН}] = 0,7\%$  (2) и МФ-1220 с  $[\text{ОН}] = 1,1\%$  (3)

в этом  $\Delta F \neq 0$  и  $K_d > 1$  для функциональных молекул в критических условиях, определенных для БСФ молекул.

Большой интерес представляет связь результатов, полученных при адсорбции макромолекул из раствора на твердую адсорбирующую поверхность в статических условиях, с данными хроматографического разделения полимера в колонках. Коэффициент распределения  $K_d$  между фазами хроматографической системы рассчитывали из отношения концентрации вещества в подвижной фазе к концентрации в неподвижной фазе хроматографической колонки по данным адсорбции ОДЭГА из МЭК на поверхность силикагеля

$$K_d = \frac{c_0 - c_p \left(1 - \frac{V_n}{V_0}\right)}{c_p \frac{V_n}{V_0}}$$

где  $c_0$  и  $c_p$  — исходная и равновесная концентрации олигомера в растворе, ммоль/л;  $V_0$  — объем взятого раствора, см<sup>3</sup>;  $V_n$  — объем пор (см<sup>3</sup>), равный количеству адсорбента (г), умноженному на удельную пористость силикагеля, равную 1,2 г/см.

Концентрационная зависимость величины  $K_d$  приведена на рис. 7. Эту зависимость можно разбить на три участка. Резкое уменьшение  $K_d$  можно объяснить, по-видимому, энергетической неоднородностью поверхности силикагеля, т. е. в разбавленных растворах молекулы адсорбируются в первую очередь на наиболее активных центрах. При этом необходимо отметить, что падение  $K_d$  не связано с концентрационными эффектами в растворе полимера, так как ранее показано [19], что МЭК — исключительный растворитель, в котором вплоть до концентрации 20 вес.% не наблюдается структурирования раствора даже БФ-олигомера. При более высоких концентрациях ( $>80$  ммоль/л) величина  $K_d$  линейно уменьшается и достигает постоянного значения в области концентраций  $>200$  ммоль/л, т. е. этот участок отвечает большей степени заполнения поверхности, а следовательно, замедлению роста адсорбции. В середине лежит переходная область, характеризующаяся уменьшением значений  $K_d$  от 3 до 1,5.

Интересно было сопоставить значения  $K_d$ , определенные из данных по адсорбции с  $K_d^{xp}$ , найденных из опытов по хроматографированию ОДЭГА в том же диапазоне концентраций (40–60 ммоль/л). Величину  $K_d^{xp}$  находили следующим образом:

$$K_d^{xp} = \frac{V_r - V_0}{V_s},$$

где  $V_r$  — удерживаемый объем,  $V_0$  — мертвый объем,  $V_s$  — объем подвижной фазы.

Полученные расчетные значения  $K_d^{xp} = 2,1\text{--}2,6$  для БФ ( $M_n = 550$ ,  $f_n = 1,63$ ) и  $K_d^{xp} = 1,4\text{--}1,8$  для БСФ ( $M_n = 510$ ,  $f_n = 0,22$ ) удовлетворительно совпадают со значениями, полученными из данных по адсорбции (рис. 7).

Получив зависимость  $K_d$  от концентрации раствора, можно попытаться объяснить уменьшение степени адсорбции с ростом концентрации ОДЭГА, имеющих незначительное количество гидроксильных групп в цепи (рис. 8), а также концентрационные изменения молекулярных параметров в процессе адсорбции. Из рис. 8 видно, что на первом участке происходит незначительная адсорбция ввиду больших величин  $K_d$  и ухода из раствора молекул с гидроксильными группами. Затем, когда наиболее активные центры заняты, происходит уменьшение адсорбции до нуля. При этом необходимо отметить существенную роль в механизме адсорбции степени доступности пор адсорбента для макромолекул [15]. В приведенном случае отношение размера пор и молекул олигомеров  $\frac{r_p}{r_m} \sim 2-3$  [19], поэтому

му уменьшение адсорбции не следует объяснять недоступностью порового пространства.

Таким образом, проведенные исследования по адсорбции ОДЭГА на силикагеле показали, что из серии рассмотренных растворителей только в МЭК создаются условия, близкие к критическим.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Филатова Н. Н., Россина Д. Я., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1646.
2. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2574.
3. Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Казанский К. С., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 18, с. 1793.
4. Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 202.
5. Felter R. E., Ray L. N. J. Colloid Interface Sci., 1970, v. 32, № 2, p. 349.
6. Linden Ch. Vander, R. van Leeput. J. Colloid Interface Sci., 1978, v. 67, № 1, p. 48.
7. Frisch H. L., Hellman M. Y., Lundberg J. L. J. Polymer Sci., 1959, v. 38, № 2, p. 441.
8. Felter R. E. J. Polymer Sci. C, 1971, v. 34, № 1, p. 227.
9. Киселев А. В., Эльтеков Ю. А., Богачева В. А. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, № 4, с. 458.
10. Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1178.
11. Linden Ch. Vander. J. Colloid Interface Sci., 1978, v. 67, № 1, p. 27.
12. Hoeve C. A. G. J. Polymer Sci. C, 1971, v. 34, № 1, p. 1.
13. Несторов А. Е., Липатов Ю. С., Осинина Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 4, с. 277.
14. Цветковский И. Б., Валуев В. И., Шляхтер Р. А. Коллоидн. ж., 1980, т. 62, № 1, с. 100.
15. Ганкина Э. С., Вальчихина М. Д., Беленький В. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1170.
16. Mills A. K., Hockey J. A. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1975, v. 71, p. 1, № 12, p. 2384.
17. Ash S. G. Colloid Sci. L.: The Chem. Soc., 1973, v. 1, p. 103.
18. Горшков А. В., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 521.
19. Филатова Н. Н., Россина Д. Я., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1014.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22.I.1981

#### ADSORPTION OF OLIGOMERS WITH FUNCTIONAL GROUPS ON POROUS ADSORBENT

*Filatova N. N., Rossina D. Ya., Yevreinov V. V., Entelis S. G.*

#### Summary

During adsorption of oligopolyesters from methyl-ethyl ketone solution the most significant change of molecular parameters of adsorbate in solution and in adsorption layer is observed for bifunctional oligomer. Presumably the low-molecular fractions enriched by hydroxyl groups transit into the adsorbed phase. Oligoesteradipinate without hydroxyl groups practically is not adsorbed, and during its chromatographic analysis on silica gel no separation according MM is observed. The values of coefficient of distribution  $K_d$  calculated from the data about adsorption on silica gel and chromatographic analysis in column in the same range of concentrations satisfactory coincide.