

УДК 541.64:546.284

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА АДСОРБЦИЮ ОЛИГОМЕРОВ СИЛИКАГЕЛЕМ

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

Исследовано влияние растворителей на адсорбцию олигомеров близкой молекулярной массы и разной функциональности. Показано, что с ростом функциональности степень адсорбции увеличивается во всех растворителях. В метилэтилкетоне наблюдается наибольшая разница в адсорбируемости молекул разной функциональности, поэтому он используется в качестве основного компонента элюентной смеси при фракционировании олигодиэтиленгликольадипинатов по типам функциональности методом адсорбционной хроматографии.

Наиболее эффективным методом изучения распределения по типам функциональности для олигомеров с реакционноспособными функциональными группами является адсорбционная хроматография. При фракционировании в результате равновесной адсорбции функциональных групп и сегментов цепи макромолекулы разной молекулярной массы и функциональности, распределяясь между твердой фазой и раствором, элюируются в определенном порядке.

В литературе имеется значительное число работ по определению распределения по типам функциональности олигомеров разных классов. Однако явления, связанные с адсорбцией олигомеров на границе раздела жидкость — твердое тело, изучены недостаточно и подбор элюентов и их смесей до сих пор проводится эмпирически. Одним из путей подхода к рациональному подбору элюентов является изучение зависимости адсорбции в разных растворителях от молекулярной массы и от количества функциональных групп в олигомерной молекуле. Этому вопросу в настоящее время посвящено лишь несколько сообщений [1—3]. Влияние природы растворителей на адсорбцию полимеров рассмотрено в работах [4—7].

В данной статье исследована адсорбция из ряда органических растворителей на силикагеле серии гидроксилсодержащих олигодиэтиленгликольадипинатов (ОДЭГА) близкой молекулярной массы и разной функциональности.

Характеристика исследованных олигоэфиров приведена в табл. 1. В качестве растворителей использовали метилэтилкетон (МЭК) марки ч. д. а., хлороформ марки х. ч., этиловый спирт ректификат и диоксан. Для очистки диоксана пропускали через колонку, заполненную хроматографической окисью алюминия, и затем перегоняли над натрием на ректификационной колонке с металлической насадкой.

Силикагель марки АСК применяли в качестве адсорбента. Влажность воздушно-сухого силикагеля 0,8—1,0 вес.%, размеры частиц — большие 0,315 мм; размер пор $r_{\text{эфф}}=5,5$ нм; удельная поверхность $S_{\text{уд}}=267 \text{ м}^2/\text{г}$ (определенено методом Брунауэра — Эммета — Теллера по бензолу).

Адсорбционные опыты проводили в статических условиях в ампулах с притертыми пробками при 298 К. Количество силикагеля $V_{\text{SiO}_2} \approx 2 \text{ см}^3$. Количество адсорбента $m_a \approx 0,9—1,0 \text{ г}$ и объем исходного раствора $V_p = 10,77 \text{ см}^3$ во всех опытах постоянны. Ампулы встряхивали в момент смешения раствора олигоэфира с твердой фазой и перед отбором пробы. Концентрацию исходных растворов для изучения адсорбции

Таблица 1

Физико-химические свойства ОДЭГА

Олигомер	Строение	n_D^{20}	\bar{M}_n [8]*	[ОН] [9], %	\bar{f}_n
I	R ~ R	1,09	510	0,75	0,22
II	R ~ OH	1,11	480	3,60	1,01
III	HO ~ OH	1,17	700	5,18	2,13

* Определена методом измерения тепловых эффектов конденсации.

Таблица 2

Адсорбция ОДЭГА на силикагеле из разных растворителей

Олигомер	A_∞ , мг/г			
	диоксан	хлороформ	МЭК	этанол
I	5,2	73,7	16,3	1,2
II	18,9	93,6	66,2	45,5
III	36,1	124,3	183,4 *	143 *

* Расчетное значение.

выбирали таким образом, чтобы получить изотерму в широком диапазоне концентраций и значений предельной адсорбции. На основании исследования кинетики адсорбции в разных растворителях (рис. 1) установили, что равновесие достигается практически через 6 ч, поэтому время контакта раствора с адсорбентом выбрали одинаковым — 24 ч. Изменение концентрации олигомера определяли гравиметрически и в некоторых случаях интерферометрически. Специальными опытами показали, что для образцов различных функциональностей и молекулярной массы необходима своя калибровочная зависимость показаний интерферометра от концентрации раствора. Величину избыточной адсорбции рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(c_0 - c_p) V_p}{m_a},$$

где c_0 и c_p — концентрации исходного и равновесного раствора соответственно, мг/мл. Погрешность измерения $\sim 10\%$.

Характеристическую вязкость растворов ОДЭГА определяли при 25° в вискозиметре Уббелоде. Ошибка измерения $[\eta]$ не превышала 1%.

Изотермы адсорбции ОДЭГА на силикагеле из растворителей различной природы в большинстве случаев характеризуются наличием относительно крутого начального участка и четко выраженной зоны плато (рис. 2). В этаноле из-за ограниченной растворимости бифункционального олигомера не достигается предельная адсорбция. Полученные кривые формально описываются уравнением Лэнгмюра, и, действительно, наблюдается удовлетворительное спрямление в координатах $A^{-1} \rightarrow C_p^{-1}$ во всем исследованном диапазоне концентраций (рис. 3). С ростом среднечисленной функциональности \bar{f}_n значение предельной адсорбции ОДЭГА увеличивается во всех растворителях (табл. 2). Как видно из рис. 2 и табл. 2, адсорбционная способность олигомеров одинаковой функциональности изменяется в разных растворителях по-разному. Так, A_∞ бифункционального олигомера растет в ряду диоксан < хлороформ < этанол < МЭК, монофункционального — в ряду диоксан < МЭК < этанол < хлороформ и бесфункционального — в ряду этанол < диоксан < МЭК < хлороформ.

На величину адсорбции полимера из раствора растворитель может влиять как через взаимодействия растворитель — полимер и растворитель — адсорбент, так и через конкуренцию между молекулами растворителя и полимера за активные места на поверхности адсорбента.

В связи с отсутствием в настоящее время количественных методов оценки сложных явлений, происходящих в процессе адсорбции, нами была сделана попытка проанализировать полученные данные с учетом каждого из взаимодействий.

За меру взаимодействия олигомерных полиэфиров с растворителями были приняты значения характеристической вязкости $[\eta]$ соответствующих растворов. Это, вообще говоря, справедливо лишь в случае применимости к ним основных положений гидродинамической теории растворов полимеров, что принимается рядом авторов [10–13]. Рост значений $[\eta]$, представленных в табл. 3, в ряду этанол < ацетон < МЭК < диоксан < ТГФ < хлороформ свидетельствует об увеличении в той же последо-

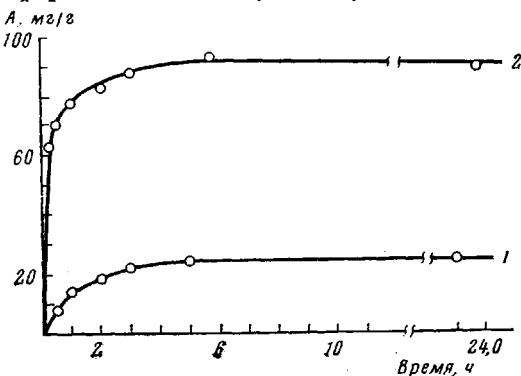


Рис. 1. Кинетика адсорбции ОДЭГА: 1 — бифункциональный олигомер из МЭК, 2 — монофункциональный олигомер из хлороформа

вательности сродства растворителей к ОДЭГА. Интересно, что указанный порядок, с одной стороны, практически не меняется для олигомеров разной функциональности, а с другой — в одном и том же растворителе $[\eta]$ растет с числом гидроксильов в молекуле олигомера. Последнее явление было подробно изучено в МЭК. В табл. 3 приведены среднеквадратичные размеры молекул олигомеров $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$, полученные из вискозиметрических данных. Как видно, они почти в 3 раза меньше среднего диаметра пор, и, следовательно, наблюдаемое запределивание адсорбции не может быть связано с недоступностью пор адсорбента.

Сравнивая данные по адсорбции и вязкости (табл. 2 и 3), можно видеть, что порядок изменения предельной адсорбции в ряду растворителей не соответствует таковому для характеристической вязкости. Например, судя по наибольшей величине $[\eta]$ для хлороформа, адсорбция из этого растворителя должна быть минимальной, что не подтвердилось экспериментом. Из рис. 4, где показана зависимость A_∞ от $[\eta]$, вопреки предполагаемому уменьшению адсорбции виден рост ее с увеличением характеристической вязкости раствора. Следовательно, изменение сродства растворителя к олигомеру не является в нашем случае доминирующим фактором.

Несомненно, важное значение имеет взаимодействие растворителя непосредственно с поверхностью адсорбента, т. е. адсорбция самого растворителя, что можно оценить по табличным значениям удельной энергии адсорбции ε_0 на силикагеле исследуемых растворителей по отношению к пентану

Раство-	ритель	гексан	хлоро-	ТГФ	МЭК	ацетон	диоксан	этанол	этилен-
		-	форм						гликоль
ε_0			0,31	0,35	0,39	0,43	0,43	0,68	0,85

Корреляционный параметр ε_0 в теории адсорбционной хроматографии Снайдера характеризует удельную энергию взаимодействия раство-

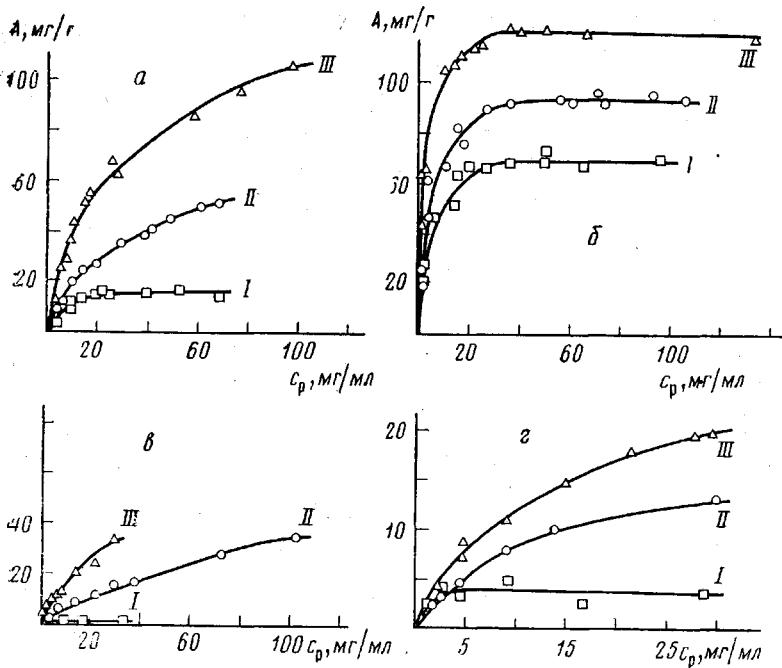


Рис. 2. Изотермы адсорбции ОДЭГА I, II и III из МЭК (а), хлороформа (б), этанола (в), диоксана (г)

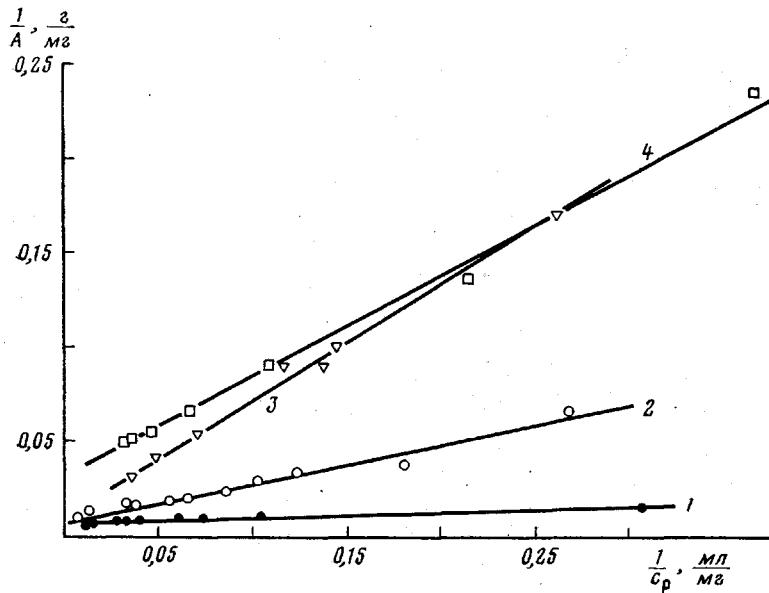


Рис. 3. Спрямление в координатах уравнения Лэнгмюра для образца III в хлороформе (1), МЭК (2), этиловом спирте (3) и диоксане (4)

рителя с адсорбентом [14]. Следовало ожидать что увеличение адсорбируемости растворителя будет подавлять адсорбцию олигомера из соответствующего раствора. Изучение связи предельной величины адсорбции с ϵ_0 (рис. 5) показало, что A_∞ бесфункционального образца с ростом ϵ_0 падает, а для олигоэфиров, содержащих гидроксильные группы, наблюдается сложная зависимость.

Обобщая полученный в работе материал по адсорбции олигомеров из разных растворителей и по исследованию взаимодействий раствори-

тель — олигомер и растворитель — поверхность силикагеля, можно сделать вывод о том, что наблюдаемая на опыте адсорбция олигомеров из раствора в действительности является результатом совокупности конкурирующих друг с другом факторов — адсорбции олигомера и растворителя на одних и тех же активных местах на поверхности и взаимодействия растворитель — олигомер, снижающего термодинамическую активность последнего в растворе. С этих позиций для многих из наблюдавших явлений может быть дана качественная трактовка. Например, незначительную адсорбцию бесфункционального ОДЭГА из этанола («плохой» растворитель) можно объяснить тем, что олигомер не способен вытес-

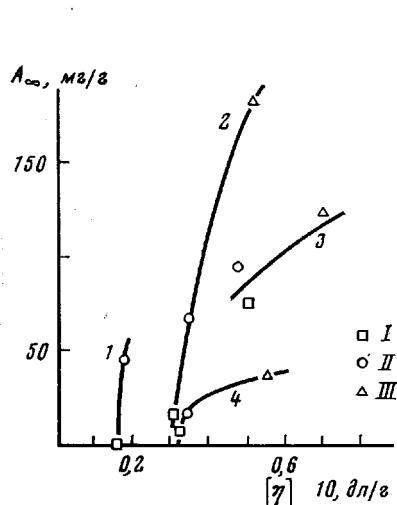


Рис. 4. Связь величины предельной адсорбции ОДЭГА I, II и III с характеристической вязкостью раствора: 1 — этанол, 2 — МЭК, 3 — хлороформ, 4 — диоксан

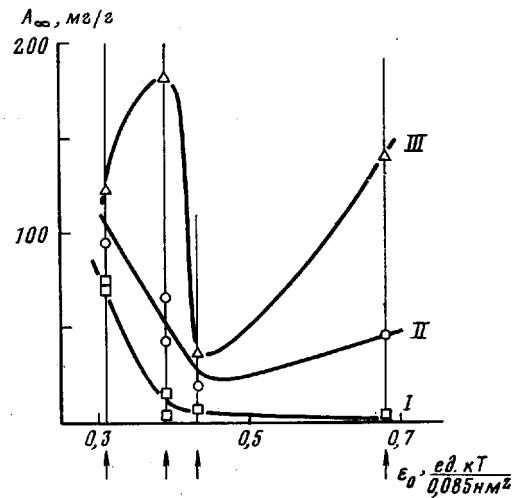


Рис. 5. Связь предельной величины адсорбции ОДЭГА с удельной энергией адсорбции растворителя на силикагеле. Стрелки в направлении слева направо соответствуют хлороформу, МЭК, диоксану, этанолу

нить сильноудерживаемый растворитель с поверхности силикагеля. Даже в случае бифункционального олигомера, величина A_∞ в этаноле меньше, чем в МЭК (табл. 3), «лучшем» растворителе. Высокая растворимость олигомера в хлороформе не препятствует его умеренной адсорбции, так как средство хлороформа к адсорбенту мало. ОДЭГА слабо адсорбируется из диоксана, что объясняется, по-видимому, хорошей растворимостью олигомера и высоким средством диоксана к поверхности силикагеля.

Наибольшая разница в величине A_∞ олигоэфирадипинатов различной функциональности отмечается при адсорбции из растворов в МЭК. Особо следует подчеркнуть, что строго бесфункциональный образец в МЭК практически не адсорбируется. Это связано с тем, что в этом растворителе энергия взаимодействия сегмента цепи с поверхностью близка к критической [15], тогда величина предельной адсорбции A_∞ будет зависеть главным образом от содержания концевых функциональных групп.

При адсорбции олигомеров, содержащих концевые группы, очень важным обстоятельством является проявление различия между адсорбируемостью концевых групп и цепи. Это различие играет решающую роль при фракционировании олигомеров по функциональности. Для оптимального разделения по функциональности важно подобрать такой растворитель (при данном адсорбенте), чтобы адсорбируемость цепи олигомеров заданной степени полимеризации была минимальной, и адсорбция осуществлялась бы только по концевым группам.

Таблица 3

Характеристическая вязкость растворов и размеры молекул ОДЭГА

Растворитель	[η], дл/г			$\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$, нм*		
	I	II	III	I	II	III
Этанол	0,016	0,018	—	1,17	1,20	—
Ацетон	0,026	0,027	0,044	1,42	1,49	1,96
МЭК	0,031	0,033	0,053	1,52	1,56	2,10
Диоксан	0,032	0,033	0,056	1,54	1,56	2,15
Тетрагидрофуран	0,034	0,037	0,056	1,58	1,59	2,15
Хлороформ	0,051	0,048	0,071	1,84	1,76	2,34

* $\Phi = 2,87 \cdot 10^{21}$ [10].

Как было сказано выше, наибольшая разница в адсорбируемости молекул разной функциональности наблюдается в МЭК, поэтому он является наиболее удобным элюентом в смеси с гексаном, практически не удерживаемым силикагелем. Этанол обладает наибольшим средством к поверхности силикагеля и используется в качестве третьего компонента элюентной смеси для полного вымывания олигомера из хроматографической колонки. Указанные растворители успешно применяются при фракционировании ОДЭГА по типам функциональности. Таким образом, данные, полученные в настоящей работе, уже сегодня могут быть использованы для рационального подбора элюентов при определении распределения по типам функциональности олигомеров [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузаве А. И., Суслова Е. М., Энтелис С. Г. Адсорбционная хроматография олигомеров по типам функциональности.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1178.
2. Ганкина Э. С., Беленький Б. Г. Закономерности тонкослойной хроматографии олигомеров.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1170.
3. Цветковский И. Б., Валуев В. И., Шляхтер Р. А. Адсорбция олигобутадиенов на силикагеле в четыреххлористом углероде.— Коллоидн. ж., 1977, т. 39, № 5, с. 998.
4. Howard G. J., McConnel P. Adsorption of Polymers at the Solution — Solid Interface.— J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 9, p. 2974.
5. Cole D., Howard G. J. Adsorption of Polymers at the Solution — Solid Interface.— J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 6, p. 993.
6. Howard G. J., Woods S. J. Adsorption of Polymers at the Solution — Solid Interface.— J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 6, p. 1023.
7. Ash S. G. Adsorption of Polymers at the Solution — Solid Interface.— Colloid Sci., 1973, v. 1, p. 103.
8. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Энтелис С. Г. Термоэлектрический метод измерения молекулярных весов по величине температурного максимума.— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2754.
9. Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Казанский К. С., Энтелис С. Г. Исследование гомо- и сополимеров окисей этилена и пропилена методом ИК-спектроскопии.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1793.
10. Rossi C., Perico A. Intrinsic Viscosity of Short Chains.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, № 3, p. 1223.
11. Нестров А. Е., Липатов Ю. С., Осинина Л. А. Диффузия и вязкость олигомеров диэтиленгликольадипината.— Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 4, с. 277.
12. Шаболдин В. П., Крашенинников А. И., Демешев В. Н. Свойства низкомолекулярных полимеров и их растворов.— Успехи химии, 1976, т. 45, вып. 1, с. 160.
13. Bianchi U., Peterlin A. Intrinsic Viscosity of Polymer of Low Molecular Weight.— J. Polymer Sci. A-2, v. 6, № 10, p. 1759.
14. Snyder L. R. Principles of Adsorption Chromatography. N. Y.: M. Dekker, 1968, p. 73.
15. Беленький Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. Л.: Химия, 1978, с. 59.
16. Филатова Н. Н., Россина Д. Я., Евреинов В. В., Энтелис С. Г. Распределение по типам функциональности олигоэфирадипинатов.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2367.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2.VI.1980

**INFLUENCE OF SOLVENTS ON ADSORPTION OF OLIGOMERS
BY SILICA GEL**

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

Summary

The influence of solvents on the adsorption of oligomers of close molecular mass and various functionality has been studied. An increase of the adsorption degree with increasing of functionality is shown for all solvents. The most pronounced difference in adsorption capacity of molecules of various functionality is observed in methylethyl ketone, therefore it is used as a main component of eluent mixture during fractionation of oligodiethyleneglycoladipinates towards the functionality types by adsorption chromatography method.