

УДК 541(183+64)

ХИМИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ ПОЛИ-*n*-НИТРОФЕНИЛАКРИЛАТА НА АМИНОПРОПИЛСИЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СИЛИКАГЕЛЯ И ПОРИСТОГО СТЕКЛА

© 1993 г. А. Е. Иванов, С. В. Белов, В. П. Зубов

Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина Российской академии наук
117871 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10

Поступила в редакцию 24.12.92 г.

Исследована химическая адсорбция поли-*n*-нитрофенилакрилата на аминопропилсиллильных производных макропористого стекла (средний диаметр пор 2000 Å, 210 мкмоль NH₂-групп/г носителя) и непористого сферического силикагеля (диаметр частиц 1.4 мкм, 38 мкмоль NH₂-групп/г носителя), протекающая за счет ацилирования аминогрупп активированными сложноэфирными группами полимера. При контакте носителей с раствором полимера происходит быстрое образование адсорбционного слоя, состоящего из макромолекул, присоединенных к носителю малым числом сегментов. Образовавшийся слой медленно заполняется новыми макромолекулами, происходит изменение конформаций адсорбированных цепей, сопровождающееся дальнейшим ацилированием аминопропилсиллильных групп. В условиях, наиболее близких к насыщению (время контакта 2 сут), количество адсорбированного полимера возрастает с увеличением его ММ. Найденные закономерности химической адсорбции поли-*n*-нитрофенилакрилата позволяют оценить особенности строения "диффузных" привитых фаз, полученных на его основе, и их эффективность в процессах разделения биополимеров.

Адсорбция полимеров на твердых поверхностях может происходить двумя принципиально различными путями: в результате обратимого взаимодействия достаточно большого числа сегментов макромолекулы с поверхностью и в результате необратимого связывания хотя бы одного сегмента с реакционноспособной группой, принадлежащей этой поверхности, например, при образовании между ними прочной ковалентной связи. Физическая адсорбция полимеров (первый путь) изучена весьма широко и подробно как теоретически, так и экспериментально. Химическая адсорбция (второй путь) существенно менее изучена и описана в основном в работах по получению привитых фаз различных хроматографических сорбентов [1 - 3].

В последние годы появились исследования химической адсорбции макромолекул, происходящей за счет связывания их концевых групп с комплементарными группами поверхности [4, 5]. Не менее интересным объектом изучения является химическая адсорбция макромолекул, содержащих реакционноспособные группы в мономерных звеньях. Такая реакция происходит, например, между поли-*n*-нитрофенилакрилатом (ПНФА) и аминопропилсиллильными производными кремнеземов. Нами было показано, что образующиеся при этом адсорбционные слои полимера могут быть использованы для получения широкого спектра "диффузных" привитых фаз сорбентов, предназначенных для хроматографии биополимеров [1]. В связи с этим изучение ме-

ханизма формирования адсорбционных слоев ПНФА и их структуры представляет самостоятельный интерес.

Адсорбция ПНФА на поверхности аминопропилсиллильных производных аэросила-175 (AC-NH₂) идет путем образования амидных связей между поверхностью носителя и макромолекулами полимера [6] (рис. 1). Аэросил обладает большой удельной поверхностью и поэтому удобен для изучения адсорбционных слоев методом ИК спектроскопии. В то же время его нерегулярная структура, включающая различные по размеру агломераты частиц аморфной двуокиси кремния, затрудняет исследование механизма адсорбции полимера. В настоящей работе в качестве сорбентов использовали аминопропилсиллированные кремнеземы: пористое стекло (МПС-NH₂), имеющее узкое и фиксированное распределение пор по размерам, и непористый мелкодисперсный силикагель "Monospher" (MS-NH₂), не образующий агломератов при суспендировании в растворителе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали макропористое стекло МПС-2000ВГХ со средним диаметром пор $2000 \pm 150 \text{ } \text{\AA}$, зернистостью 0.1 - 0.2 мм и удельной площадью поверхности $30 \text{ m}^2/\text{г}$ производства опытного завода ВНИИ НП (г. Нижний Новгород). Непористый сферический силикагель "Monospher" зернистостью $1.4 \pm 0.1 \text{ мкм}$ был лю-

безно предоставлен профессором К. Унгером (Университет им. Гутенберга, Майнц, ФРГ). Удельную площадь поверхности силикагеля "Monospher" ($2.2 \text{ м}^2/\text{г}$) вычисляли, исходя из предположения, что частицы силикагеля представляют собой идеальные сферы плотностью $1.9 \text{ г}/\text{см}^3$.

Аминопропилтриэтилосилан (марки АГМ-9) перегоняли в вакууме (110°C , 1 мм рт. ст.). *n*-Нитрофенилакрилат (НФА) получали по методике [7], т. пл. 54°C . ДМСО (х. ч.) (Реахим) и ацетон (VEB Chemische Werke Buna, Германия) использовали без дополнительной очистки. Бензол (х. ч.) перегоняли, $T_{\text{пп}} = 80^\circ\text{C}$.

Концентрацию аминогрупп в модифицированном стекле определяли по реакции с *o*-фталевым альдегидом, как описано в работе [8]. Концентрацию *n*-нитрофенола в растворах определяли спектрофотометрически ($\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ нм}$, $\epsilon = 11000 \text{ л}/\text{моль см}$ в ДМСО и $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ нм}$, $\epsilon = 15300 \text{ л}/\text{моль см}$ в водных растворах с $\text{pH} > 7$).

Аминопропилсилильные производные кремнеземов получали путем обработки 30 г носителя 2%-ным раствором аминопропилтриэтилосилана в 200 мл сухого толуола при $80 - 90^\circ\text{C}$ в течение 16 ч, после чего промывали пятикратными объемами толуола, ацетона, воды, ацетона и сушили 2 ч на воздухе и 2 ч в вакууме при 100°C . Химически модифицированные пористое стекло (МПС- NH_2) и "Monospher" (MS- NH_2) содержали привитые аминогруппы в количестве 210 мкмоль/г и 38 мкмоль/г соответственно.

ПНФА получали проведением радикальной полимеризации НФА в бензole при концентрации мономера 1 моль/л в токе аргона при 70°C (инициатор ДАК) в течение 20 ч. Полимер переосяздали из ацетона в метанол и характеризовали методом ГПХ.

В табл. 1 представлены результаты расчета хроматограмм фракций 1 - 3 выполненного по калибровке для стандартного полисульфона в хлороформе на колонках *m*-Bondagel E-125, 500, 1000, Linear ("Knauf", ФРГ). Гидродинамические объемы молекул ПНФА в условиях хроматографии (ДМАА с 0.05 M LiBr) равны гидродинамическим объемам $M[\eta]$, вычисленным по данным табл. 1.

Химическую адсорбцию ПНФА проводили путем выдерживания 1 - 3 мл раствора полимера в ДМСО с 0.1 г носителя при умеренном встряхивании в терmostатированном при 25°C реакторе. Количество полимера в растворе соответствовало трех - пятикратному молярному избытку сложноэфирных групп по отношению к количеству аминогрупп на поверхности носителей, что позволяло считать концентрацию полимера в растворе приблизительно постоянной.

Кинетику адсорбции изучали путем отбора проб носителя и супернатанта из реакционной смеси. Было установлено, что количество мономерных звеньев, химически связанных с поверх-

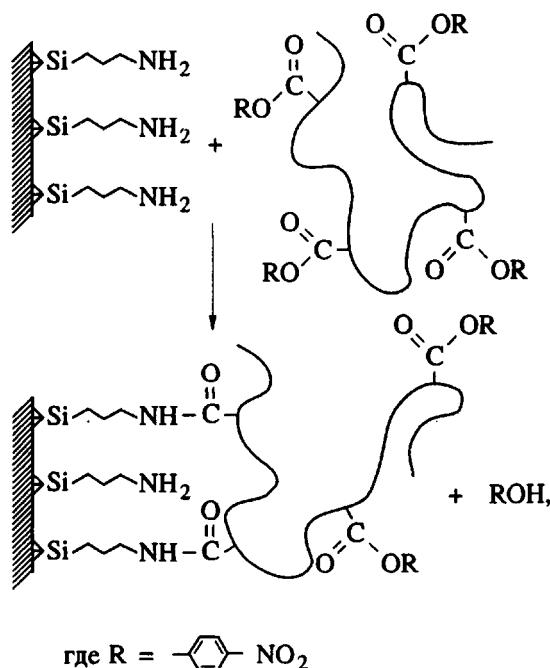


Рис. 1. Необратимая адсорбция ПНФА путем образования амидных связей с производными кремнеземов.

ностью носителя, соответствует количеству *n*-нитрофенола, выделившегося в раствор, так как адсорбция *n*-нитрофенола в условиях эксперимента незначительна. Для измерения количества *n*-нитрофенола, выделившегося при адсорбции, отбирали 10 мкл супернатанта, разбавляли до 1 мл и определяли концентрацию *n*-нитрофенола в полученном растворе спектрофотометрически.

Для определения количества сложноэфирных групп, локализованных на "петлях" и "хвостах" химически адсорбированных макромолекул $c_{\text{адс}}$, из реакционной смеси отбирали пробы носителя (~5 мг), которые после промывки 50-кратным объемом ДМСО, ацетоном, сушили под вакуумом и взвешивания подвергали аминолизу концентрированным водным раствором аммиака (1 мл) в течение 2 сут, после чего определяли концентрацию *n*-нитрофенола в растворе, как описано выше, и рассчитывали исходное содержание сложноэфирных групп на носителе.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПНФА

Фракция, №	$M_w \times 10^{-2}$	M_w/M_n	[η], дл/г
1	630	2.34	0.64
2	462	3.40	0.50
3	30	1.32	0.07

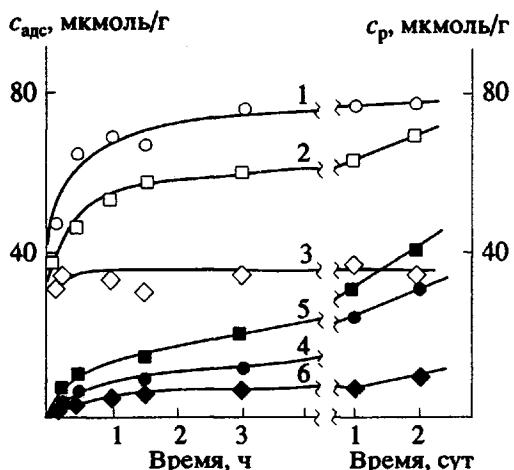


Рис. 2. Кинетика накопления сложноэфирных групп (1 - 3) в адсорбционном слое и выделения *n*-нитрофенола (4 - 6) при химической адсорбции ПНФА: 1, 4 - образец 1; 2 - 5 - фракция 2, 3, 6 - фракция 3 (по табл. 1).

Измерение распределения частиц силикагеля "Monospher" по размерам проводили методом автокорреляционной лазерной спектроскопии на приборе "Coulter № 4" ("Coulter Electronics", Франция). Средний диаметр частиц равен 1.4 мкм, что совпадает с паспортными данными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретическая оценка среднего времени сорбции ПНФА

При адсорбции полимеров на поверхности частиц стекла с открытыми порами весьма существенным является отношение гидродинамического радиуса полимерного клубка к среднему эффективному радиусу пор носителя R_h/R_p . Например, для растворов линейного ПС в 2-фтортолуоле при $R_h/R_p = 0.4$ коэффициент поступательной диффузии полимера в порах уменьшается более чем в 3 раза по сравнению с его значением в растворе [9]. Оценим возможный вклад диффузии в общую кинетику химической адсорбции ПНФА.

Для макромолекулы, имеющей $M = 63000$ и $[\eta] = 0.64$ дL/g (табл. 1, фракция 1), коэффициент поступательной диффузии составит по уравнению Цветкова и Кленина [10]

$$D_0 = \frac{A_0 T}{\eta_0 (M [\eta])^{1/3}} = 2.9 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$$

и гидродинамический радиус по формуле Стокса-Эйнштейна

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_0} = 8 \times 10^{-7} \text{ см или } 8 \text{ нм.}$$

Воспользуемся поправкой на диффузию в порах, теоретически рассчитанной в работе [9]

для линейных цепей и хорошо совпадающей с экспериментом. Для $R_h/R_p = 0.08$ поправка составит 1.35 и, следовательно, $D_p = 2.15 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

При диффузии в сферическую частицу радиусом 0.01 см среднее время сорбции t_1 составит

$$t_1 = \frac{R^2}{15D_p} = 31 \text{ с,}$$

т.е. величину в несколько раз меньшую, чем самое короткое время контакта раствора ПНФА с МПС-NH₂ (2 мин), заданное в настоящей работе. Для макромолекул с меньшим R_h (фракции 2, 3) среднее время сорбции будет еще меньше. Можно ожидать, следовательно, что лимитирующей стадией адсорбции ПНФА из разбавленных растворов на поверхности МПС-NH₂ является формирование хемосорбционного слоя, а не диффузия полимера в порах (рис. 2).

Кинетика химической адсорбции ПНФА

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что концентрация сложноэфирных групп, локализованных на "петлях" и "хвостах" химически адсорбированных макромолекул $c_{\text{адс}}$ быстро (за ~2 мин) достигает значения, составляющего не менее 0.5 от предельного, и далее возрастает в течение 1 - 2 ч. Отметим, что реакция ацилирования *n*-алкиламинов сложноэфирными группами ПНФА в растворе происходит очень быстро и наблюдаемая константа скорости реакции второго порядка составляет величину не менее 10^3 л/моль см [6]. Быстрый рост $c_{\text{адс}}$ в начале реакции связан, таким образом, как с быстрой диффузией в поры стекла, так и с быстрым химическим "заякориванием" макромолекул.

Выделение *n*-нитрофенола в раствор c_p происходит гораздо медленнее по сравнению с накоплением сложноэфирных групп и занимает весьма продолжительное время (более 2 сут). Отношение $c_{\text{адс}}/c_p$ для времени контакта 2 - 5 мин, равное ~10, позволяет сделать предположение, что химически связывается с носителем лишь незначительное число звеньев адсорбированной макромолекулы. Продолжительное выделение *n*-нитрофенола в раствор и характер зависимостей $c_{\text{адс}}$ и c_p от времени (рис. 2) можно объяснить тем, что химически связанные с поверхностью МПС-NH₂ макромолекулы продолжают образовывать новые амидные связи с носителем за счет конформационной подвижности и сближения своих сегментов с аминопропилсилильными группами поверхности. Одновременно с этим происходит химическая адсорбция новых макромолекул из раствора.

Таким образом, полученные кинетические зависимости являются следствием наложения двух одновременно протекающих процессов: в результате первого из них количество звеньев, образую-

щих "петли" и "хвосты", уменьшается, в результате второго увеличивается, а общее количество химически адсорбированного полимера ($c_{\text{адс}} + c_p$) медленно возрастает. Следствием взаимной компенсации двух процессов является малое изменение $c_{\text{адс}}$ для времен контакта, больших 2 ч. Эти выводы согласуются с приведенными в работе [6] результатами элементного анализа, указывающими на рост содержания углерода в носителях при длительных временах контакта AC-NH_2 с раствором ПНФА.

Для лучшего понимания роли адсорбции новых макромолекул на поздних стадиях процесса были проведены дополнительные эксперименты. Пробы МПС- NH_2 после контакта с раствором ПНФА в течение 10 мин отбирали из реакционной смеси, промывали их ДМСО и помещали в чистый ДМСО. В этих условиях выделения *n*-нитрофенола в раствор не наблюдалось в течение суток, несмотря на высокое значение $c_{\text{адс}}$. Это позволяет предположить, что адсорбированные макромолекулы переориентируются на поверхности носителя и далее участвуют в реакции ацилирования в основном под влиянием транспорта новых макромолекул, адсорбируемых из раствора. Самопроизвольное перераспределение сегментов и более полное ацилирование аминогрупп не происходит, видимо, из-за отсутствия между сегментами и поверхностью носителя сильного и дальнодействующего притяжения, характерного, например, для полиэлектролитов [11].

О влиянии ММ полимера на процесс адсорбции ПНФА можно судить на основании сравнения кинетических данных, приведенных на рис. 2 для различных фракций полимера. При продолжительности реакции 1 сут общее количество адсорбированного полимера ($c_{\text{адс}} + c_p$) возрастает с увеличением его ММ и составляет 115 мкмоль/г для образца 1, 105 мкмоль/г для образца 2 и 50 мкмоль/г для образца 3. Из рис. 2 видно, что содержание сложноэфирных групп в сегментах адсорбированных молекул ПНФА ($c_{\text{адс}}$) также возрастает с увеличением ММ полимера. Поскольку $c_{\text{адс}}/(c_{\text{адс}} + c_p) = 0.6 - 0.8$, можно заключить, что значительная мольная доля "петель" и "хвостов" присутствует в адсорбционных слоях всех изученных фракций ПНФА.

Адсорбция на пористых и непористых носителях. Изотермы адсорбции

Известно, что при физической адсорбции полимеров на количество адсорбированного вещества наиболее сильно влияют удельная площадь поверхности адсорбента, наличие или отсутствие пор в его частицах, и концентрация полимера в растворе [12]. Зависимости $c_{\text{адс}}$ от концентрации раствора полимера показаны на рис. 3. Данные получены после выдерживания раствора полимера с носителем в течение 2 сут, т.е. в условиях, наиболее близких к насыщению. Поэтому с неко-

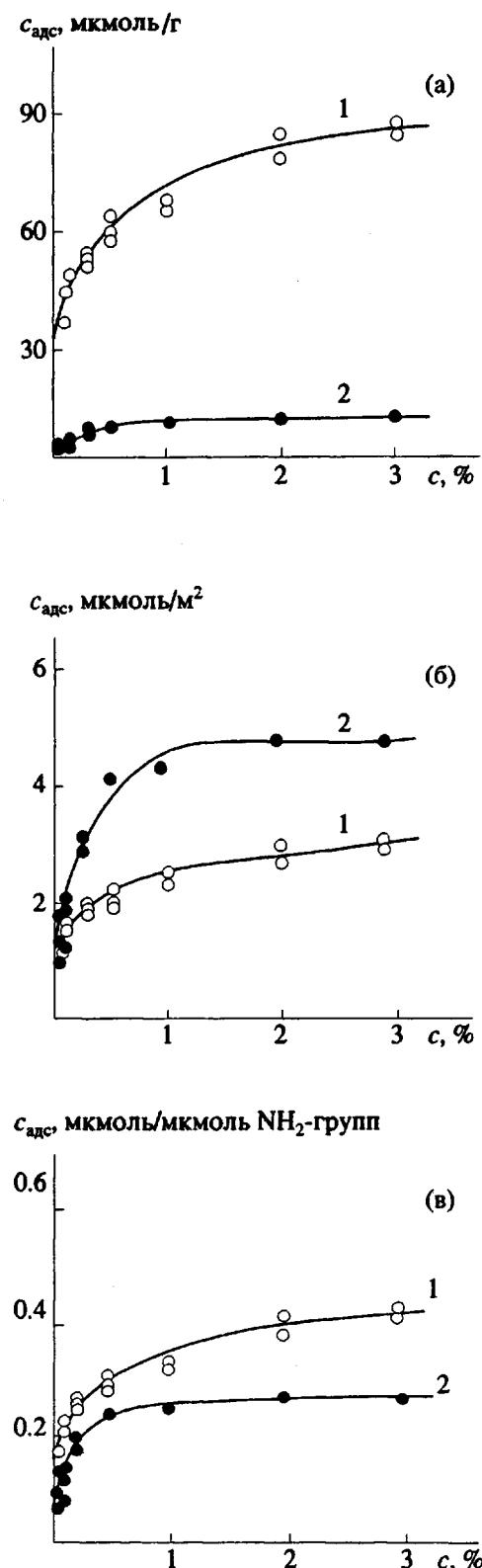


Рис. 3. Изотермы химической адсорбции ПНФА на МПС- NH_2 (1) и МС- NH_2 (2) в различных координатах. По оси абсцисс: а – мкмоль сложноэфирных групп/г носителя, б – мкмоль сложноэфирных групп/м² поверхности носителя, в – мкмоль сложноэфирных групп/мкмоль NH_2 -групп носителя.

торым приближением можно рассматривать полученные зависимости как изотермы адсорбции.

Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что рост концентрации раствора ПНФА ведет к увеличению $c_{\text{адс}}$. Наличие четко выраженного начального участка на изотерме адсорбции обычно отмечается при обратимой адсорбции полимеров, слабо взаимодействующих с поверхностью. При необратимой адсорбции полимера, образующего плотный, непроницаемый слой, можно ожидать получения высокоаффинной изотермы, параллельной оси абсцисс, практически без начального участка. В связи с этим наблюдаемый характер изотермы для необратимой адсорбции ПНФА можно объяснить частичной проницаемостью адсорбционного слоя, что хорошо согласуется с данными по кинетике адсорбции. Образующийся в первый момент реакции слой адсорбированного полимера обладает исключенным объемом и создает стерические затруднения для транспорта новых макромолекул к поверхности носителя. Для их преодоления необходим градиент концентрации полимера между этой поверхностью и раствором. С увеличением концентрации раствора ПНФА градиент соответственно увеличивается и насыщение достигается при более высокой концентрации раствора.

Эти предположения согласуются с данными работы [3], посвященной изучению химической адсорбции ПС с реакционноспособными тиольными концевыми группами, образующими ковалентные связи с атомами золота, напыленного на стеклянную пластинку: увеличение количества адсорбированного полимера происходило с повышением его концентрации в растворе до 1 мг/мл.

Относительно малую величину адсорбции ПНФА (0.6 мг/м² для фракции 1) по сравнению с известными из литературы данными для обратимой сорбции полимеров (несколько мг/м² [12]) можно объяснить тем, что химически адсорбированные макромолекулы имеют меньше возможностей для переориентации сегментов и достижения более компактной структуры вследствие исключения из этого процесса звеньев, химически связанных с поверхностью. На это же указывают результаты, полученные в работе [13], в которой авторы рассматривают теоретическую модель необратимой адсорбции полимеров.

Для оценки влияния площади поверхности носителя и его пористости на $c_{\text{адс}}$ были получены изотермы адсорбции на непористом силикагеле "Monospher", модифицированном аминопропилтриэтоксисиланом (MS-NH₂).

Сравнение изотерм для МПС-NH₂ и MS-NH₂ показывает, что $c_{\text{адс}}$ для MS-NH₂, выраженная в микромолях сложноэфирных групп на грамм носителя, в ~8 раз меньше соответствующей величины для МПС-NH₂ (рис. 3а), что объясняется ме-

нее развитой поверхностью непористого силикагеля (см. экспериментальную часть). В связи с этим интересно сравнить концентрационные зависимости $c_{\text{адс}}$, выраженные в микромолях сложноэфирных групп на м² поверхности носителя (рис. 3б). Как следует из рисунка, адсорбция ПНФА в указанных единицах выше для MS-NH₂, что может быть связано с более высоким удельным содержанием аминогрупп на этом носителе (17 против 7 мкмоль/м² для МПС-NH₂). На рис. 3в показаны те же изотермы в координатах, позволяющих учесть разницу в удельном содержании аминогрупп. Различие между изотермами в последнем случае становится минимальным.

Изложенные данные свидетельствуют о том, что величина химической адсорбции ПНФА пропорциональна удельной площади поверхности носителя и удельному содержанию аминогрупп на его поверхности. Тот факт, что изотермы адсорбции ПНФА на МПС-NH₂ и MS-NH₂ наиболее близки в координатах рис. 3в, позволяет сделать вывод об отсутствии принципиальных различий между механизмами адсорбции на макропористом МПС-NH₂ и непористом MS-NH₂. Вместе с тем для высоких концентраций (свыше 10 мг/мл) раствора полимера некоторое влияние пористой структуры МПС-NH₂ на $c_{\text{адс}}$ проявляется в отсутствии выраженного плато на изотерме. Для более низких концентраций изотермы располагаются ближе друг к другу (рис. 3в), что согласуется с выводом о незначительной роли диффузии полимера в поры стекла, сделанным на основании расчета для разбавленных растворов полимера.

Суммируя изложенные выше экспериментальные данные, можно отметить их общее качественное соответствие существующим теориям необратимой адсорбции полимеров [13, 14]. В указанных работах авторы рассматривают последовательную адсорбцию *n* макромолекул, первые из которых закрепляются на незаселенной поверхности, а последующие вынуждены преодолевать растущее противодействие исключенного объема макромолекул, адсорбированных ранее. Математический анализ этой модели показывает, что изменение концентрационного профиля сегментов за счет адсорбции новых цепей и их взаимная переориентация в адсорбционном слое наиболее вероятны для незаряженных полимеров, испытывающих слабое притяжение поверхности. Эти полимеры образуют рыхлые адсорбционные слои с протяженными "петлями" и "хвостами". К таким полимерам относится и изученный в настоящей работе ПНФА, для которого длительное уравновешивание адсорбционного слоя и накопление в нем новых сегментов было установлено по выделению в раствор *n*-нитрофенола и накоплению сложноэфирных групп, а проницаемость слоя следует из формы изотерм. Значительная молярная доля "петель" и "хвостов",

характерная для адсорбционных слоев ПНФА. также хорошо согласуется с моделями [13, 14].

Результаты настоящей работы позволяют построить качественную модель реакции гибкой макромолекулы, содержащей реакционноспособные группы, с комплементарными функциональными группами, закрепленными на твердой поверхности. На первый взгляд, наиболее вероятным представляется образование очень плотных адсорбционных слоев с высокими степенями превращения комплементарных групп – сложноэфирных и аминных. В действительности “распластывание” цепи, ковалентно связанной с поверхностью малым числом звеньев и не испытывающей к ней сильного притяжения, может не происходить из-за необходимости изменения ее конформации на статистически менее вероятную.

Именно такая структура хемосорбированного слоя позволяет использовать его в качестве “диффузной” привитой фазы кремнеземных сорбентов, предназначенных для фракционирования сложных смесей белков и других биополимеров. Экранирование поверхности твердого носителя за счет исключенного объема “петель” и “хвостов” позволяет получать сорбенты с очень низкой неспецифической сорбционной емкостью. В то же время иммобилизация специфических лигандов на указанных гибких сегментах дает возможность увеличить скорость взаимного узнавания сорбента и сорбата по сравнению с традиционными носителями [1].

Авторы благодарят К. Унгера (Университет им. Гутенберга, Майнц, ФРГ) за предоставленный силикагель “Monospher” и В.В. Гурьянову

(НПО “Пластмассы”) за помощь в определении молекулярно-массовых характеристик полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zubov V.P., Ivanov A.E., Saburov V.V. // *Adv. Polym. Sci.* 1992. V. 104. P. 135.
2. Alpert A. // *J. Chromatogr.* 1983. V. 266. P. 23.
3. Kurganov A., Kuzmenko O., Davankov V.A., Eray B., Unger K.K., Trudinger U. // *J. Chromatogr.* 1990. V. 506. P. 391.
4. Stouffer J.M., McCarthy T.J. // *Macromolecules.* 1988. V. 21. No. 5. P. 1204.
5. Kolb B.U., Patton P.A., McCarthy T.J. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. No. 2. P. 366.
6. Иванов А.Е., Белов С.В., Скловский М.Д., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 289.
7. Лебедев Н.И., Андрианова А.В. // Журн. общ. химии. 1955. Т. 25. С. 258.
8. Иванов А.Е., Жигис Л.С., Чеховских Е.А., Решетов П.Д., Зубов В.П. // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. С. 1527.
9. Yihong G., Langley K.H., Karasz F.E. // *Macromolecules.* 1990. V. 23. No. 7. P. 2022.
10. Цветков В.Н., Кленин С.И. // Докл. СССР. 1953. Т. 88. № 1. С. 49.
11. Einarson M., Aksberg R., Odberg L., Berg J.C. // *Colloids Surf.* 1991. V. 53. P. 183.
12. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Парфит Г., Рочестер К. М.: Мир, 1986. С. 184.
13. Barford W., Ball R.C., Nex C.M.M. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1986. V. 82. P. 3233.
14. Barford W., Ball R.C. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1987. V. 83. No. 8. P. 2515.

Chemical Adsorption of Poly(*p*-Nitrophenyl Acrylate) on Aminopropylsilyl Derivatives of Silica Gel and Porous Glass

A. E. Ivanov, S. V. Belov, and V. P. Zubov

Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 16/10 ul. Miklukho-Maklaya, Moscow, 117871 Russia

Abstract – This paper studies the chemical adsorption of poly(*p*-nitrophenyl acrylate) on the aminopropylsilyl derivatives of macroporous glass (with the mean pore diameter of 2000 Å and 210 µmol NH₂-group/g of the carrier) and nonporous spherical silica gel (with the particle diameter of 1.4 µm and 38 µmol NH₂-group/g of the carrier), proceeding due to the acylation of aminogroups by activated esters of the polymer. The contact of the carrier and the polymer solution results in the rapid formation of an adsorbed layer consisting of macromolecules anchoring the carrier by a small number of their segments. This layer is slowly filled with new macromolecules, and the conformations of the previously adsorbed chains change, which is accompanied by further acylation of aminopropylsilyl groups. In the conditions approaching saturation (with the contact time of 2 days), the amount of adsorbed polymer increases with the growth of its molecular weight (MW). The ascertained mechanisms of the chemical adsorption of poly(*p*-nitrophenyl acrylate) make it possible to estimate the structural features of the diffuse grafted phases and their efficiency in the processes of biopolymer isolation.