

УДК 541.183

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ НОРМАЛЬНЫХ СПИРТОВ НА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОМ КОМПЛЕКСЕ ХИТОЗАНА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Т.А. Котельникова, М.А. Смирнов, Е.П. Агеев

(кафедра физической химии; e-mail: tak@physch.chem.msu.su)

Изучен образец полиэлектролитного комплекса (ПЭК) хитозана и полиакриловой кислоты с соотношением числа молей аминогрупп хитозана и карбоксильных групп кислоты 2:1 с использованием в качестве сорбатов предельных одноатомных нормальных спиртов от метанола до пентанола-1. По отношению к гомологам от этанола до пентанола-1 ПЭК проявляет свойства слабоспецифического сорбента. В метаноле ПЭК набухает. На основании полученных результатов и представлении о ПЭК как неоднородном сорбенте обсуждается механизм сорбции спиртов.

Хитозан и его производные находят широкое применение в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, ветеринарии, парфюмерно-косметической промышленности, биотехнологии, целлюлозно-бумажном производстве и других областях [1, 2]. Полиэлектролитные комплексы хитозана и полиакриловой кислоты (ПЭК) представляют также интерес как материалы, используемые при решении задач, связанных с очисткой и разделением водно-органических сред методами диализа и первапорации. По данным первапорации [3], пленки на основе этих полимеров по отношению к водно-органическим средам не уступают традиционным мембранам по проницаемости, а по селективности превосходят их, поэтому информация о сорбционных свойствах ПЭК, их структуре и механизме взаимодействия с низкомолекулярными веществами представляет интерес и важна для целенаправленного поиска и синтеза полимеров с заданными свойствами.

В полиэлектролитных комплексах такой природы цепи макромолекул хитозана (ХТЗ) и полиакриловой кислоты (ПАК) связаны между собой солевыми мостиками, образованными аминогруппами ХТЗ и карбоксильными группами ПАК. Эти фрагменты структуры ПЭК чередуются с участками, на которых вследствие некомплементарности макромолекул ионные группы разобщены, и фрагменты того или другого полимера образуют петли или другие структурные дефекты, формирующие свободный объем [4]. При 50°C солевая группа дегидратирует и переходит в амидную.

В предыдущей работе [5] приведены закономерности сорбции и хроматографические характеристики

удерживания *n*-алканов и изопропанола на полиэлектролитных комплексах хитозана и полиакриловой кислоты с соотношением числа молей аминогрупп ХТЗ и карбоксильных групп ПАК 1:2 (образец ХТЗ-ПАК 1-2) и 2:1 (образец ХТЗ-ПАК 2-1). Из полученных данных следует, что ПЭК с большим содержанием хитозана ХТЗ-ПАК 2-1 имеет менее плотную надмолекулярную структуру, а следовательно, наиболее развитый свободный объем. Это соответствует результатам более ранних работ по хроматографии [6] и первапорации [3]. Объектом исследования в данной работе был полиэлектролит ХТЗ-ПАК 2-1 как наиболее перспективный мембранный материал. В [5] показано, что по отношению к изопропанолу ПЭК проявляют себя как слабоспецифические [7] сорбенты.

ПЭК хитозана и полиакриловой кислоты являются носителями таких групп атомов, которые могут быть центрами специфической сорбции [7]. Это карбоксильные группы, аминогруппы, полуацетальный и спиртовые гидроксилы, ацильная группа остаточных фрагментов хитина [8], поэтому в качестве молекулярных зондов использованы полярные сорбаты – предельные одноатомные первичные спирты C_1-C_5 .

При обработке данных опыта и обсуждении результатов авторы исходили из представлений о ПЭК как сорбенте геометрически и химически крайне неоднородном, на котором в зависимости от степени заполнения сорбатом может быть реализована та или иная статистическая комбинация различных видов сорбции.

Экспериментальная часть

ПЭК из раствора хитозана и полиакриловой кислоты в 3,5%-й водной муравьиной кислоте наносили

в виде тонкой пленки на зерна инертного носителя *Inerton Super* при непрерывном перемешивании и вакуумировании. Перед хроматографическими измерениями образец дополнительно кондиционировали в колонке при температуре опыта 50°C в токе гелия. Концентрация полимера в насадке хроматографической колонки составляла 8 мас.%, что соответствует толщине пленки <1 мкм. Опыты проводили на газовом хроматографе "Chrom 5" с детектором по теплопроводности, ток моста устанавливали равным 100 мА. Расход газа-носителя (гелия) поддерживали в интервале 3–4 см³/мин. В этом интервале значений расхода газа-носителя реализуется равновесный процесс сорбции [5].

Для определения сорбционных свойств ПЭК был использован вариант равновесной нелинейной газовой хроматографии [9, 10].

В соответствии с [9, 10] для каждого сорбата записывали элюативные кривые во всем возможном интервале объема проб вплоть до проскока. Значения высоты пика в максимуме h приводили к стандартному загроулению сигнала катарометра (100) и строили кривые распределения h – τ , где τ – исправленное время удерживания сорбата, соответствующее максимуму пика (рис. 1). Для каждой точки на этой кривой рассчитывали концентрацию сорбата в полимере (a), равновесное давление (p) и соответствующую им изостерическую величину (V) по формулам:

$$p = quhRT/Vw, \quad a = qS_a/Mg, \quad V = \tau w/g,$$

где q – отклик детектора, определяемый как отношение массы сорбата к площади пика, записанного при стандартной скорости движения диаграммы (u) и стандартной степени загроуления сигнала детектора (100), S_a – площадь на диаграммной ленте между моментом выхода несорбирующегося газа и частью кривой распределения для данного значения h , M – молярная масса сорбата, g – масса полимера в колонке, R – универсальная газовая постоянная, T – температура опыта, w – расход газа-носителя, приведенный к условиям опыта по [11]. Результаты опыта представлены в виде изотерм $a(p)$, зависимостей $V(a)$. Для фиксированных значений a приведена зависимость $\ln V(n)$, где n – число атомов углерода в молекуле гомолога. Кроме того, по ширине пика на половине высоты l оценивали размытие элюативной кривой.

Обсуждение результатов

Все полученные в опыте элюативные кривые были размыты, асимметричны и положение максимума пика изменялось с увеличением объема пробы (рис. 1). Характер кривых распределения h – τ и зависимостей $V(a)$ (рис. 2) для этанола и более тяжелых

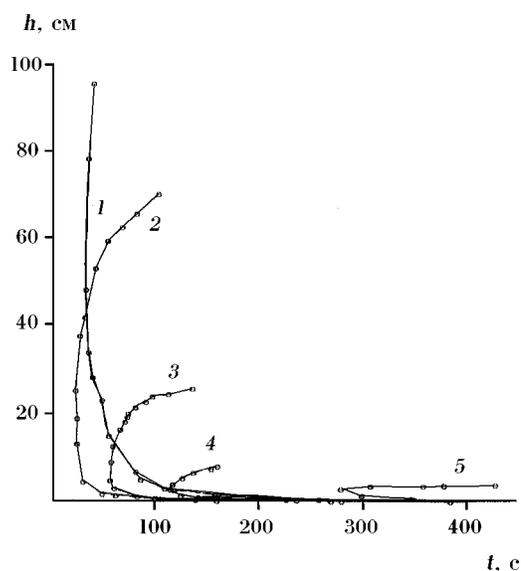


Рис. 1. Кривые распределения h – τ для метанола (1), этанола (2), пропанола-1 (3), бутанола-1 (4) и пентанола-1 (5) на ПЭК ХТЗ-ПАК 2-1 при 50°C

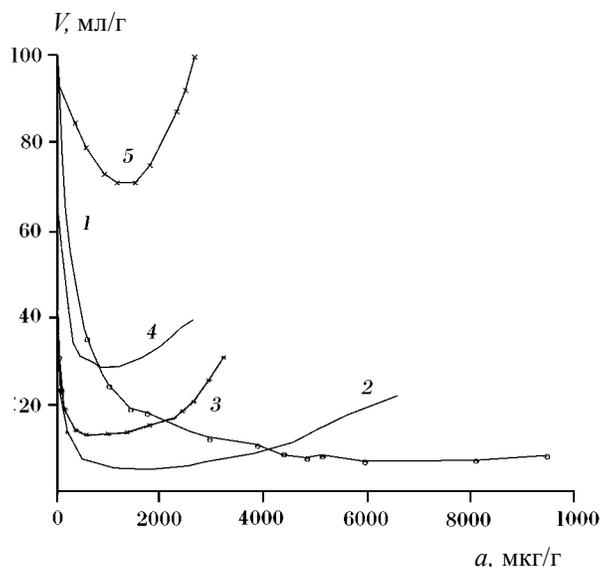


Рис. 2. Зависимость $V(a)$ для метанола (1), этанола (2), пропанола-1 (3), бутанола-1 (4) и пентанола-1 (5) на ПЭК ХТЗ-ПАК 2-1 при 50°C

гомологов одинаков: при малых объемах пробы и степенях заполнения сорбента сорбатом имеет место наиболее сильное удерживание, так как полярные молекулы спиртов диффундируют в доступные им полости свободного объема и сорбируются на наиболее активных специфических центрах. С увеличением концентрации сорбата в полимере (a) в процесс сорбции включаются менее активные сорбционные центры, как гидрофильные, так и гидрофобные, и так как концентрация высокоспецифических центров очень мала, наблюдается резкое падение значений V

(рис. 2). С дальнейшим увеличением давления пара сорбата в газовой фазе все большая часть его молекул сорбируется на участках полимера, уже занятых сорбированными молекулами, т.е. начинает быстро увеличиваться вклад полимолекулярной сорбции. На изотермах этому соответствует перегиб (рис. 3). При этом за счет роста вклада сил взаимодействия сорбат–сорбат в удерживание низкомолекулярного вещества полимером уменьшение значений V замедляется и сменяется далее их ростом (рис. 2). Таким образом, заполнение полиэлектролитного комплекса спиртами этанол–пентанол-1 в результате его химической и геометрической неоднородности [12] происходит неравномерно с образованием в местах повышенного адсорбционного потенциала изолированных полимолекулярных слоев.

Для всех гомологов первичных предельных одноатомных спиртов, кроме метанола, выполняется один и тот же механизм сорбции, так как зависимость $\ln V(n)$ всегда линейна. Так, для значений a , равных 1000 и 2500 мкг/г, эти прямые описываются уравнениями $\ln V = 0,1158656 + 0,8244191n$ и $\ln V = -0,0386895 + 0,9172899n$, значения коэффициентов корреляции составляют 0,9990511 и 0,9998984.

Изотермы сорбции (рис. 3) этих гомологов имеют слабовыраженный S-образный характер и обращены выпуклостью в начальной области к оси сорбции. S-образный характер изотерм соответствует многослойной адсорбции на поверхности слабоспецифических сорбентов [13]. В [14] показано, что такой вид изотерм характерен для сорбции “плохих” растворителей на частично кристаллических полимерах, когда механизм сорбции с увеличением количества сорбированного вещества меняется.

Взаимное расположение изотерм сорбции и кривых $V(a)$, а также ход кривой $\ln V(n)$, указывают на корреляцию удерживания спиртов этанол–пентанол-1 полиэлектролитным комплексом с такими характеристиками, как молярная масса и температура кипения вещества. Корреляция удерживания с полярностью не наблюдается, т.е. сильнее сорбируется более тяжелый, а не более полярный гомолог. ПЭК по отношению к этим сорбатам проявляет себя как слабоспецифический сорбент, и основной вклад во взаимодействие спиртов с полимером дают неспецифические силы притяжения [7]. Следовательно, при формировании элементов надмолекулярной структуры большая часть специфических сорбционных центров оказывается ориентированной внутрь этих элементов и не участвует в процессе сорбции.

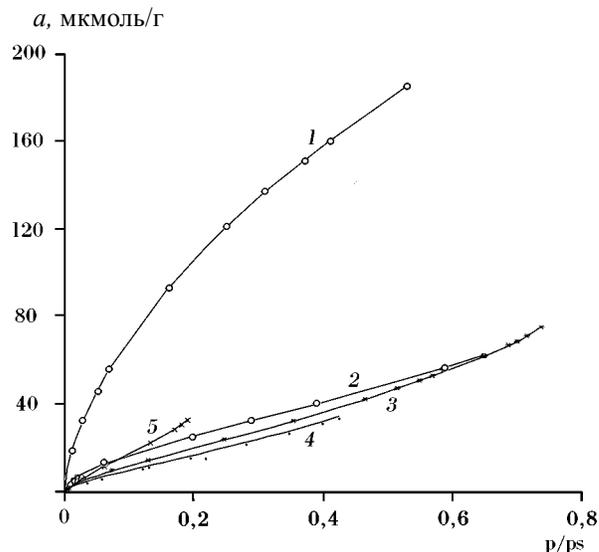


Рис. 3. Изотермы сорбции метанола (1), этанола (2), пропанола-1 (3), бутанола-1 (4) и пентанола-1 (5) на ПЭК ХТЗ-ПАК 2-1 при 50°C

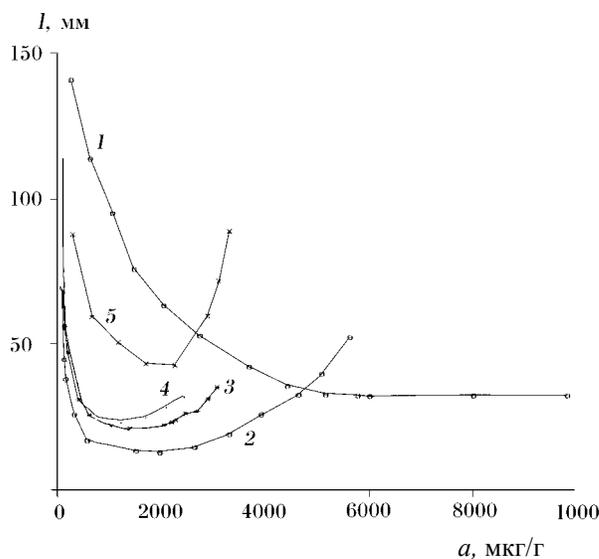


Рис. 4. Зависимость $l(a)$ для элюативных кривых метанола (1), этанола (2), пропанола-1 (3), бутанола-1 (4) и пентанола-1 (5) на ПЭК ХТЗ-ПАК 2-1 при 50°C

Для метанола все эти соотношения выглядят совершенно иначе. При малой степени заполнения метанол удерживается сильнее других спиртов (рис. 1, 2), вероятно, за счет того, что его молекулы, диффундируя в полости благодаря небольшим размерам, недоступны молекулам других гомологов и могут сорбироваться на наиболее специфических центрах. С увеличением значения a уменьшается удерживание метанола, связанное с включением в процесс

* Картина получается более наглядной, если изотермы сорбции представить в координатах a (мкг/г) – p (мм рт. ст.).

сорбции менее активных сорбционных центров, а далее значение V практически не изменяется (рис. 2). Величина $\ln V$ для метанола не укладывается в линейную зависимость $\ln V(n)$, а гораздо выше расчетной. Так, для значений a , равных 1000 и 2500 мкг/г значение V , определенное из опыта составляет 3,23 и 2,85, а рассчитанное по $\ln V(n)$ – всего 0,94 и 0,89. Изотерма метанола сильно выпукла к оси концентраций, а в зависимости $V(a)$ нет подъема, указывающего на насыщение полимера низкомолекулярным веществом. Проскока не наблюдалось даже для очень больших объемов проб, и размытие элюативных кривых было наиболее

значительным (рис. 4). Это связано с тем, что в местах первичной сорбции происходит накопление метанола, и он начинает активно влиять на структуру полимера, раздвигая полимерные цепи и создавая новые сорбционные центры, поэтому несмотря на увеличение концентрации метанола в полимере, механизм его сорбции с некоторого момента остается неизменным, и остаются практически постоянными значения V . Перестает меняться форма пика, размытие l достигает минимального значения и также остается постоянным. Полученные результаты означают, что в метаноле, как и в воде, ПЭК будет сильно набухать.

Работа выполнена в рамках Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ, проект НШ №1275. 2003. 3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана. Материалы VI Междунар. конф. М., 1999. С. 245.
2. Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана. Материалы VII Междунар. конф. М., 2001. С. 398.
3. Агеев Е.П., Котова С.Л., Скоринова Е.Н. и др. // Высокомолекулярное соединение. А. 1996. **39**. С. 323.
4. Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Усп. хим. 1982. **51**. С. 1447.
5. Котельникова Т.А., Смирнов М.А., Агеев Е.П. // ЖФХ. 2003. **77**. С. 1
6. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 315.
7. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М., 1979. С. 25.
8. Вихорева Г.А., Горбачева И.Н. // Химические волокна. 1994. №5. С. 37.
9. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1998. **39**. С. 245.
10. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. // Высокомолекулярное соединение. Сер. А. 2002. **44**. С. 1433.
11. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978. С. 10, 170.
12. Ключев А.Е., Гребенников С.Ф. // ЖФХ. 1996. **70**. С. 2053.
13. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М., 1993. С. 182.
14. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.

Поступила в редакцию 09.01.03

REGULARITY OF THE SATURATED MONOATOMIC NORMAL ALCOHOLS SORPTION ON THE POLYELECTROLYTIC COMPLEX OF CHITOSAN AND POLYACRYLIC ACID ON EVIDENCE DERIVED FROM GAS CHROMATOGRAPHY

T.A. Kotelnikova, M.A. Smirnov, E.P. Ageev

(Division of Physical Chemistry)

The Polyelectrolyte complex of the chitosan and the polyacrylic acid (PEC) with the correlation of the number of the moles of the aminogroups of the chitosan and the carboxygroups of the polyacrylic acid 2:1 was study with the utilization of the utmost monoatomic normal alcohols from the ethanol to the pentanol-1 as the sorbates. PEC shows the properties of the small specificity sorbent. These sorbates interact with the polymer in accordance of the mechanism of the local sorption with the formation on the points of the high potential the isolate polylayers. The methanol for PEC is the superficial active substance.