

## СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПОПЕРЕЧНО СШИТОМ ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

© 2005 г. А. Н. Груздева, В. И. Горшков, А. Н. Гагарин, Н. Б. Ферапонтов

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

*E-mail: a.gagarch@phys.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Синтезирован гранулированный поперечно сшитый поливиниловый спирт. Исследована сорбция на нем некоторых электролитов из 0.6–6.0 н индивидуальных растворов. Показано, что электролиты сорбируются в значительных количествах, причем концентрация их в фазе сорбента выше, чем концентрация в растворе. Установлено, что различие в сорбции электролитов дает основание для проведения хроматографического разделения некоторых смесей электролитов.

Сверхэквивалентная сорбция электролитов ионообменными материалами достаточно хорошо исследована [1, 2]. Сорбция электролитов и их разделение на неионообменных материалах изучено несравненно слабее.

Для проверки предположения о возможности сорбции электролитов из растворов полимерами, содержащими неионообменные полярные группы, и суждения о селективности этого процесса был синтезирован поперечно сшитый эпихлоргидрином поливиниловый спирт (ПВС), содержащий только гидроксильные полярные группы. Для синтеза использовали известную методику [3, 4], отличия были только на последней стадии – получении гранулированного полимера.

После прибавления эпихлоргидрина к раствору поливинилового спирта с NaOH, полученную смесь при перемешивании выливали в реактор с вазелиновым маслом, нагревали до 70°C и выдерживали при этой температуре 3 ч, не прекращая перемешивания. Интенсивность перемешивания влияет на размер получаемых гранул. Чем она больше, тем меньше гранулы. Затем реакционную смесь охлаждали, отфильтровывали от вазелинового масла, промывали гексаном, заливали водой и оставляли на ночь. После этого полученные гранулы сшитого ПВС тщательно промывали несколько раз ацетоном и водой и высушивали над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Полученные зерна сухого полимера имели сферическую форму и размер 1–2 мм.

Плотность полученного сухого полимера, определенная пикнометрически, составила 1.04 гр/мл. Результаты элементного анализа состава полученного образца: С – 51.22, Н – 9.28, О – 36.50 мас. %.

Содержание OH-групп в образце (31.23 мас. %) определяли путем их ацетилирования известным избыточным количеством уксусного ангидрида в среде пиридина, последующим гидролизом из-

бытка уксусного ангидрида и титрованием образующейся уксусной кислоты раствором щелочи.

Сравнение ИК-спектров исходного ПВС и полученного образца показывает, что O–Ac-группы, имевшиеся в исходном ПВС, практически отсутствуют в поперечно сшитом ПВС, то есть все они гидролизуются под действием NaOH в процессе сшивания. Из этих данных следует, что полученный полимер имеет структуру, показанную на рис. 1.

Далее ~20 г сухого полимера после набухания в воде помещали в стеклянную колонну диаметром ~4 см, снабженную фильтрами внизу и сверху. Объем слоя набухшего в воде сорбента составлял 305 мл, т.е. полученный полимер хорошо набухал (набухшие в воде зерна имели размер до 4 мм). Общий объем колонны составлял 329 мл. Все эксперименты проводили с одной и той же порцией сорбента.

Сначала изучали сорбцию электролитов HCl, NaOH, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> из 0.6–6.0 н индивидуальных водных растворов. Для этого раствор электролита известной концентрации пропу-

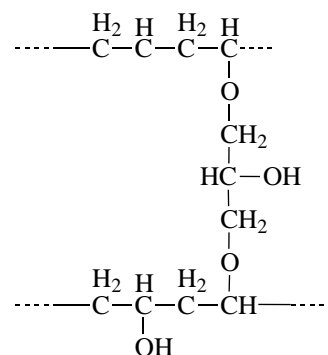


Рис. 1. Структура поперечно сшитого ПВС.

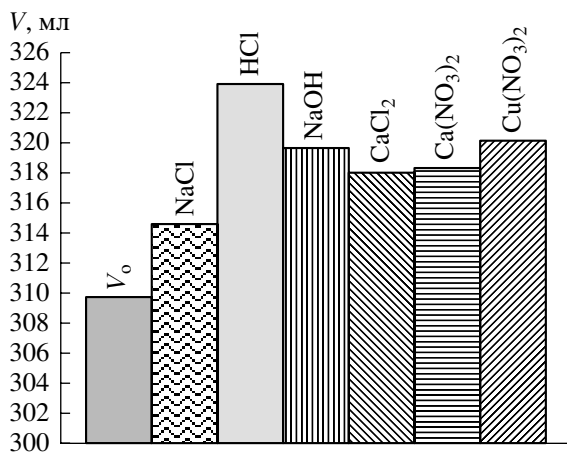


Рис. 2. Среднее значение объемов, соответствующих положению фронта на выходной кривой в сравнении с  $V_0$  – общим объемом воды в колонне при равновесии сорбента с водой.

скаки через колонну снизу вверх с небольшой скоростью (2–4 мл/мин). Направление пропускания выбирали таким, чтобы уменьшить объем пограничных зон (раствор, имеющий большую плотность, должен находиться в колонне снизу). Выходящий раствор собирали в мерную посуду. После того, как концентрация выходящего раствора становилась равной концентрации входящего, т.е. сорбент приходил в равновесие с раствором, процесс прекращали.

Далее проводили процесс десорбции электролита водой. Для этого воду пропускали через колонну сверху вниз, выходящий раствор также собирали и анализировали. По результатам анализов определяли положение фронта сорбции или десорбции электролита на выходной кривой (зависимости концентрации  $c$  от объема вышедшего раствора)

$$V^* = V_k(c_{\text{исх}} - c_k)/c_{\text{исх}} - \text{для прямого опыта,}$$

$$V^* = V_k c_k / c_{\text{исх}} - \text{для обратного,}$$

где  $V_k$  – объем отобранного раствора,  $c_{\text{исх}}$  – концентрация исходного раствора,  $c_k$  – концентрация

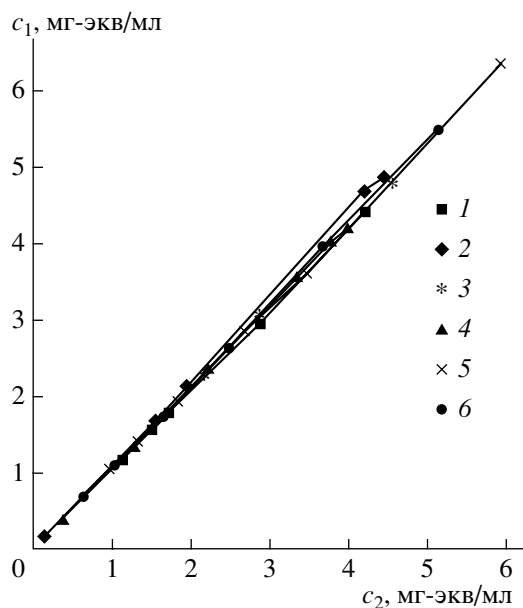


Рис. 3. Зависимость концентрации электролита во внутреннем растворе ( $c_1$ ) от его концентрации во внешнем ( $c_2$ ): 1 – NaCl, 2 – HCl, 3 – NaOH, 4 – CaCl<sub>2</sub>, 5 – Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 – Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

отобранного раствора в колбе. Опыты по сорбции и десорбции давали практически одинаковые результаты. Из этих результатов определяли количество сорбированного электролита ( $V^*c_{\text{исх}}$ ).

Изучение взаимодействия растворов электролитов с зернами шитого ПВС показало, что для каждого электролита величина  $V^*$  практически не зависит от концентрации раствора.

На рис. 2 показаны средние значения  $V^*$  для разных электролитов и величина объема колонны за вычетом объема сухого сорбента. Видно, что во всех случаях  $V^*$  превышает объем колонны свободный от полимера, что возможно только в том случае, если в колонне имеются области с более высокой концентрацией электролита. Объем межзеренного пространства (в слое плотно упакованных зерен) в колоннах ранее неоднократно изучался. Для зерен сферической формы он со-

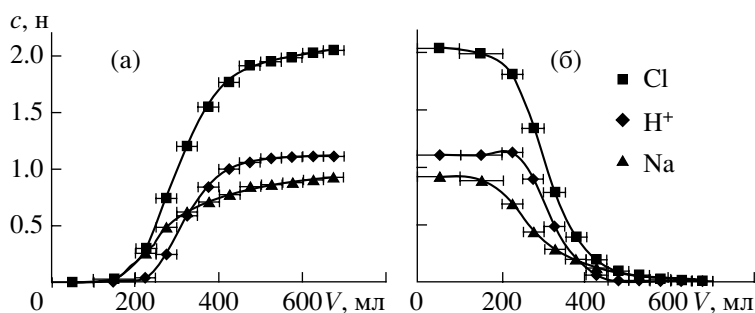


Рис. 4. Разделение 2.0 н смеси NaCl и HCl: а – фронтальное разделение, б – разделение при вытеснении водой.

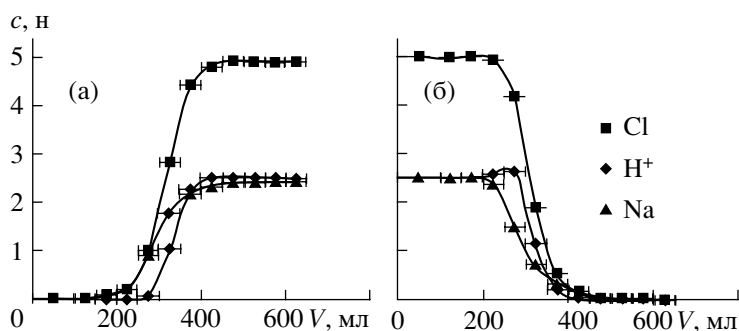


Рис. 5. Разделение 5.0 н смеси NaCl и HCl: а – фронтальное разделение; б – разделение при вытеснении водой.

ставляет  $\sim 0.40$  от объема слоя. Используя для доли свободного объема эту величину, можно рассчитать количество электролита, находящегося в зернах сорбента при равновесии. Во всех случаях оно оказывалось ббльшим, чем то количество, которое находилось бы в набухшем ионите, если бы электролит в нем имел ту же концентрацию, что и во внешнем растворе (рис. 3). Это подтверждает то, что во всех случаях имеет место сорбция электролита сорбентом.

Для установления селективности сорбции были проведены эксперименты по сорбции смеси двух электролитов и их вытеснению водой. В этих опытах проводился фракционный отбор и анализ проб. Некоторые результаты приведены на рис. 4, 5.

Полученные данные показывают заметную селективную сорбцию смесей HCl и NaCl; небольшой разделительный эффект в случае NaCl и CaCl<sub>2</sub> и отсутствие разделения для CaCl<sub>2</sub> и Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Полу-

ченные результаты качественно соответствуют данным по сорбции индивидуальных электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований – БРФФИ (код проекта № 02-03-81004) и НШ № 1275.2003.3.

Авторы выражают благодарность Т.Ю. Груздевой (ОАО “Полимерсинтез”, г. Владимир) за проведение анализов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 129.
2. Ion Exchanges (Editor Konrad Dorfner). De Gruyter. Berlin. N.-Y. 1992. P. 74, 659.
3. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. // Биорганическая химия. 1979. Т. 5. № 5. С. 757.
4. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. // Так же. 1979. Т. 5. № 11. С. 1728.