



Особенности поведения сшитого поливинилового спирта в водных растворах низкомолекулярных электролитов

Ковалева С.С., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Аннотация

Представлены результаты экспериментального изучения взаимодействия поливинилового спирта, сшитого эпихлоргидрином, с водными растворами KCl, KOH и HCl разных концентраций. Показано, что сшитый поливиниловый спирт по-разному набухает в растворах разных электролитов. Проанализированы возможные причины такого поведения. Отмечено, что механизм взаимодействия полимера с растворенным веществом зависит от природы этого вещества. На основании полученных результатов сделаны выводы о том, как природа электролита влияет на степень набухания полимера.

Введение

Поливиниловый спирт (ПВС) – это полимер общей формулы: $[-CH_2CH(OH)-]_n$. Он не может быть получен полимеризацией соответствующего мономера – винилового спирта, не существующего в свободном состоянии, однако ПВС легко получить другими способами [1]. Поливиниловый спирт хорошо растворим в воде. Чтобы получить набухающие, но не растворимые в воде гранулы ПВС, его полимерные молекулы сшивают поперечными связями.

Сшивка поливинилового спирта может быть осуществлена такими сшивающими агентами как: эпихлоргидрин (в щелочной среде); диальдегиды глутарового, янтарного, терефталевого или тиодиацетальальдегида (в кислой среде) и т.д. Также в качестве сшивающих агентов могут использоваться янтарная, малеиновая, полиакриловая кислоты и п-ксилендихлорид [2]. В нашем случае использовали ПВС, сшитый эпихлоргидрином. Такой полимер обладает высокой механической прочностью и устойчив к действию растворов кислот и щелочей.

В [3] приведена информация о том, что ПВС, сшитый эпихлоргидрином, по-разному набухает в растворах разных электролитов. Чтобы установить причину этого явления и механизм взаимодействия сшитого ПВС с растворенными веществами, в работе применены две методики, разработанные для изучения строения и свойств полимерных гелей: оптическая и колоночная. С их помощью получена информация о зависимости степени набухания полимера от природы и концентрации вещества в равновесном растворе, а также о составе набухшей гранулы ПВС. Сделано заключение о возможных механизмах взаимодействия между полимером и растворами низкомолекулярных электролитов (НМЭ) разной природы.

Экспериментальная часть

Информация о полимере.

Эксперименты проводили на ПВС марки 18/11, сшитым эписхлоргидрином по методике, описанной в работе [2]. В результате сшивки были получены прозрачные бесцветные гранулы, средний размер которых в воде составлял от 0,5 до 3,0 мм. Их механическая прочность и химическая устойчивость к растворам кислот и гидроксидов щелочных металлов таковы, что после проведения более сотни экспериментов в колонках гранулы не разрушились, а массы навесок не изменились.

Строение сшитого полимера, полученное на основании данных элементного анализа и результатов титрования, представлено на рис. 3.

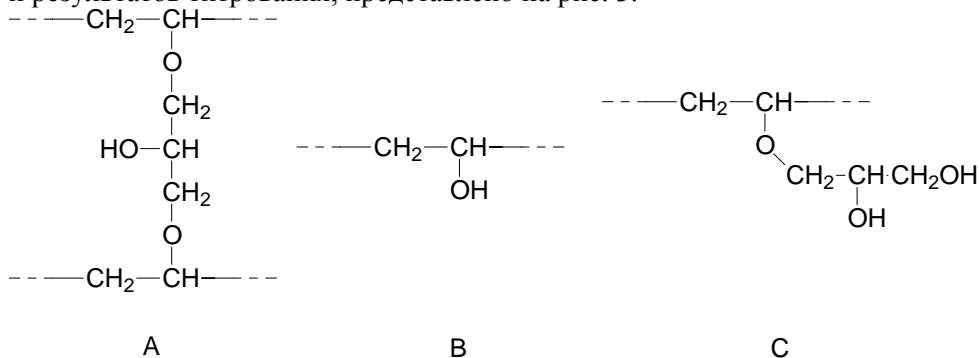


Рис. 1. Типы звеньев в сшитом ПВС.

Расчет показал, что процент сшивки (звенья типа А) составляет 19,3%, промежуточных звеньев типа В - 59,7 % и хвостовых звеньев типа С – 21,0 %. Молекулярная масса единичного фрагмента полимера, состоящего из указанного соотношения перечисленных звеньев, составляет 78,84 г. Этот фрагмент содержит 1,21 моль ОН-групп или 65 г полимера содержат 1 моль ОН-групп. Плотность такого сухого полимера, определенная пикнометрическим методом, равна 1,274 г/мл.

Методика изучения ПВС оптическим методом

Использование в работе оптического метода позволяет с высокой точностью определять изменение размера гранулы полимера при изменении концентрации внешнего раствора. Установка для проведения эксперимента (рис.2) состоит из ячейки, микроскопа, цифрового фотоаппарата, персонального компьютера (ПК) с поддержкой USB, соединительного шнура для передачи данных в реальном времени с фотоаппарата на жесткий диск ПК. В качестве источника света в приборе используется сверхъяркий красный светодиод, установленный под предметным столиком микроскопа. Программная часть состоит из двух приложений для ПК: программы для получения изображения с фотоаппарата и программы обсчета картинка, хранящейся в графическом файле.

Отобранные гранулы полимера (обычно 5 штук), находящиеся в равновесии с водой, помещали каждую в свою ячейку и заливали водой. Затем планшет с ячейками накрывали покровным стеклом и устанавливали на предметном столике микроскопа так, чтобы изображение измеряемой гранулы находилось в центре экрана цифрового фотоаппарата. Точность измерения зависит от качества изображения (резкости, выдержки и яркости), которые устанавливали вручную. Полученный снимок сохраняли на жестком диске ПК. Объем гранулы определяли с помощью установленной в ПК программы. Его вычисляли на основании измерения площади изображения гранулы на дисплее цифрового фотоаппарата.

После окончания измерений из ячеек удаляли воду и заливали гранулы раствором электролита известной концентрации. Выдерживали гранулы в растворе в течение 10 минут (этого времени достаточно для установления равновесия между гранулой и раствором исследуемого электролита) и затем проводили новые измерения. Для сопоставления результатов, полученных на гранулах разного исходного размера, пользовались их

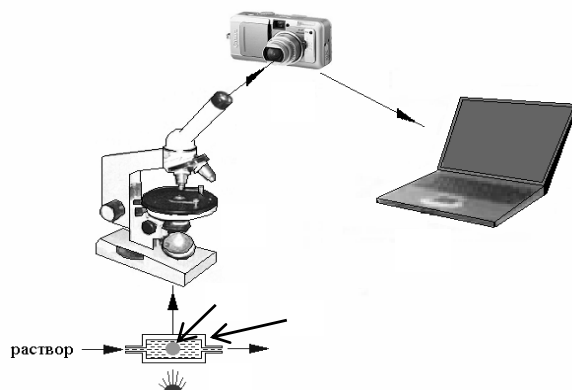


Рис. 2. Схема прибора: 1 - источник света; 2 – ячейка; 3 – гранула; 4 – микроскоп; 5 – цифровой фотоаппарат; 6 – компьютер.

относительными объемами. Для этого каждое измеренное значение объема гранулы в соответствующем растворе электролита относили к объему этой же гранулы в воде

$$V_{\text{отн.}} = V_i / V_o \quad (1)$$

где: V_i -объем гранулы в растворе i -ой концентрации; V_o -объем гранулы в воде.

Получаемые значения не зависят от исходных размеров гранул, и их можно сравнивать между собой. Результаты расчетов заносили в таблицы и на их основании строили графики.

Скорость и степень набухания ПВС в воде.

Кинетику набухания ПВС в воде исследовали оптическим методом. Пять гранул обезвоженного ПВС помещали в ячейки и заливали водой. Регистрацию размеров гранул проводили через пять секунд. Результаты измерений представлены на рис. 3. На их основании посчитано, что объем каждой гранулы увеличился от 15,0 до 15,4 раза, или в среднем в 15,2 раза. В этом случае коэффициент набухания $k=15,2$. При этом набухающая в воде гранула ПВС содержит около 40 моль H_2O /моль OH -групп.

$$k = V_o / V_{\text{dry}} \quad (2)$$

где V_{dry} – объем сухой гранулы. Время, за которое сухая гранула набухает до такого состояния, равно 150 мин.

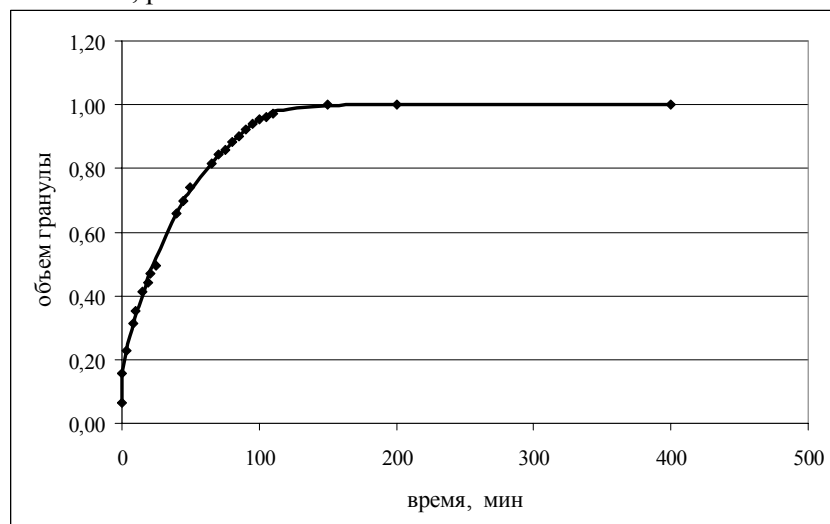


Рис.3. Кинетика набухания сухой гранулы ПВС в воде.

По этой же методике для гранул, диаметр которых изменялся в пределах от 300 до 1000 мкм, было определено время, за которое гранула, перенесенная из одного раствора (или воды) в другой раствор приходила в состояние равновесия. Это время составляло менее

десяти минут, поэтому во всех последующих экспериментах гранулы перед измерением выдерживали в растворах по 10 минут.

Методика изучения набухания ПВС колоночным методом.

Подготовка полимера к работе.

Перед изучением свойств полимера проводили его соответствующую предварительную обработку. Порцию гранул полимера помещали в стакан, заливали водой и выдерживали около 30 минут до полного набухания при периодическом перемешивании стеклянной палочкой. Затем эту суспензию загружали в стеклянную колонку. Чтобы отмыть полимер от мономеров и других органических соединений, через колонку с остановками пропускали ацетон (5–10 объемов/объем полимера). Затем отмывали полимер от ацетона водой и выгружали на фильтровальную бумагу. Сушили на воздухе при 298 К. Воздушно-сухой полимер рассеивали на отдельные фракции с помощью набора сит. Отобранные для дальнейшей работы гранулы сушили до обезвоженного состояния. Для этого их помещали в бюксы и ставили в эксикаторы над P_2O_5 . Критерием того, что полимер высох, служило постоянство масс навесок в течение 2-3 месяцев. Кроме того, наличие воды в СПЭ проверяли с помощью элементного анализа. Пикнометрическим методом (в гексане) определяли объем сухой навески, и вычисляли плотность исследуемого полимера.

Подготовка колонки к работе

Для выполнения экспериментальной части работы использовали отградуированные по объему ионообменные колонки, изображенные на рис. 4. Они выполнены из стекла, что дает возможность наблюдать во время работы за состоянием слоя полимера и измерять его объем. Для предотвращения уноса гранул колонка сверху и снизу снабжена фильтрующими перегородками. Подводящий и отводящий капилляры легко отсоединялись, а колонки были снабжены колпачками, которые препятствовали вытеканию раствора при взвешивании. Для того чтобы определить объем колонки, вначале взвешивали пустую сухую колонку и определяли ее массу M_k , затем колонку полностью заполняли водой и снова взвешивали. Определяли массу колонки с водой M' . По разнице масс находили объем колонки V_k , считая, что плотность воды $\rho_w=1,00 \text{ г/см}^3$, а точность взвешивания 10^{-2} г .

$$M' - M_k = \rho_w V_k \quad (3)$$

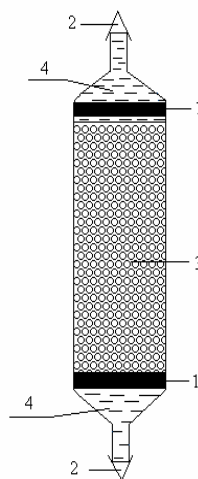


Рис. 4. Лабораторная стеклянная колонка: 1 – стеклянные фильтры; 2 – колпачки; 3 – полимер в растворе; 4 – раствор.

Методика определения количеств растворенного вещества и воды в колонке.

В чистую пустую колонку помещали навеску высушенного до обезвоженного состояния полимера M_R . Заливали дистиллированной водой и выдерживали до полного набухания при периодическом пропускании воды. После этого из колонки удаляли пузырьки воздуха. Эта операция необходима для последующих расчетов, так как в дальнейшем все измерения проводили при постоянстве объема системы полимер – раствор, то есть при

отсутствии воздуха в колонке. После заполнения колонку взвешивали и рассчитывали массу находящейся в ней воды:

$$M_w = M_\Sigma - M_k - M_R \quad (4)$$

Здесь M_Σ - масса колонки с полимером и водой; M_w - масса воды в колонке, заполненной полимером и водой. В аналогичных экспериментах с растворами таким способом находили $M_{\text{ср}}$ (общую массу растворителя и растворенного вещества в колонке).

Считая, что плотность воды ρ_w равна 1 г/см^3 , вычисляли объем, занимаемый сухим полимером (то есть полимером без воды) в колонке V_R :

$$V_R = V_k - V_w \quad (5)$$

где: $V_w = M_w / \rho_w$ - свободный объем или объем колонки, не занятый полимером.

После того, как основные параметры колонки определены, проводили серию экспериментов с растворами выбранного вещества. Для этого готовили набор растворов этого вещества разных концентраций. Каждый раствор пропускали через колонку и тем самым приводили полимер в равновесие с этим раствором ("прямой опыт"), а затем промывали колонку водой ("обратный опыт"). Количество пропускаемой жидкости в 3-5 раз превышало объем колонки. Каждый раз после проведения эксперимента колонку перетряхивали, взвешивали и измеряли насыпной объем слоя полимера V_b . Кроме того, известно, что для некоторых полимеров объем, занимаемый раствором в колонке V_s , изменяется при изменении концентрации раствора [4]. Поэтому, чтобы установить связь между концентрацией раствора и тем объемом, который он занимает в колонке, каждый раз фильтрат собирали в мерные колбы и анализировали. По уравнениям (6) и (7) определяли объем, который занимал в колонке пропускаемый раствор - V_s .

$$V_s = \frac{(V_m c_i - V_m c_m)}{c_i} \quad (\text{в прямом опыте}) \quad (6)$$

$$V_s = \frac{V_m c_m}{c_i} \quad (\text{в обратном опыте}) \quad (7)$$

где: V_m - объем колбы; c_m - концентрация в колбе; c_i - концентрация исходного раствора. Как прямой, так и обратный, опыты должны давать одинаковые значения величины V_s , поэтому при расчетах эти два значения усредняли. Получив средние значения величины V_s для разных концентраций одного и того же вещества, строили график зависимости изменения объема раствора от концентрации этого раствора.

Кроме того, по результатам анализов для каждой концентрации вычисляли количество исследуемого вещества в колонке Q_i :

$$Q_i = V_m c_m \quad (8)$$

Результаты анализов заносили в таблицы и на их основании строили графики, иллюстрирующие зависимость количества вещества и раствора в колонке от концентрации.

Набухание ПВС в растворах КСl.

Оптическим методом было изучено влияние концентрации раствора КСl на степень набухания гранул ПВС, сшитого эписхлоргидрином (20% масс.). Концентрации и активности воды в приготовленных растворах проведены в табл. 1.

Таблица 1. Концентрации и активности воды в растворах КСl, использованных в оптическом методе.

№ р-ра	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Конц., н	0	0,17	0,339	0,678	1,017	1,356	1,695	2,034	2,712	3,39
a_w	1	0,944	0,989	0,978	0,967	0,955	0,943	0,931	0,905	0,877

Эксперименты проводили по методике, описанной выше. Результаты расчетов представлены на рис. 5. Видно, что степень набухания гранул ПВС плавно уменьшается с ростом концентрации раствора КСl.

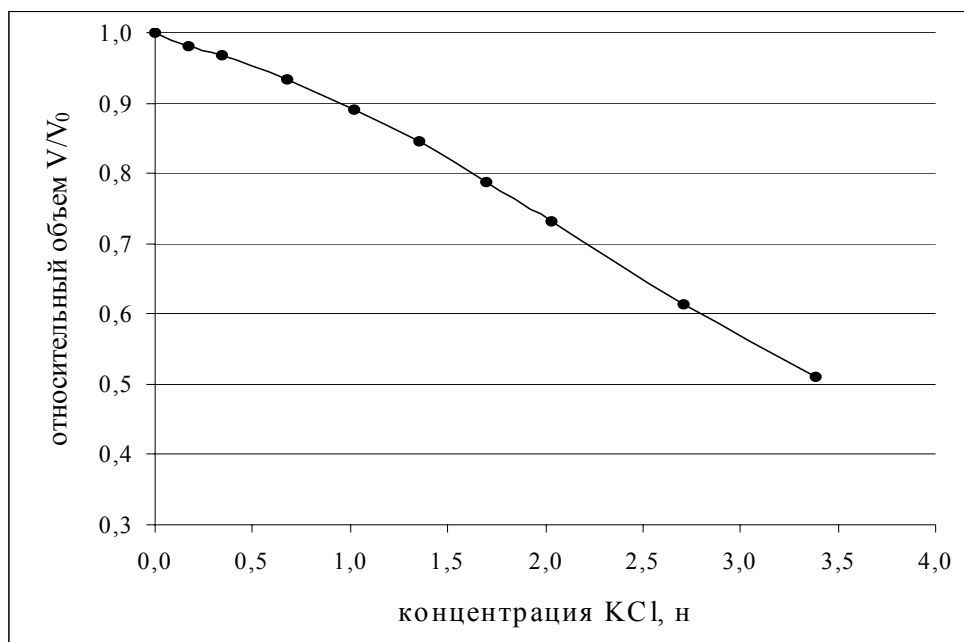


Рис. 5. Зависимость степени набухания гранул ПВС от концентрации раствора КСl.

Для того чтобы определить концентрацию раствора КСl внутри гранулы при заданной концентрации внешнего раствора, в работе был применен колоночный метод. Данные о колонках приведены в таблице 2.

Таблица 2. Основные параметры ионообменных колонок.

№ колонки	Объем колонки (V _к), мл	Объем полимера (V _Р), мл	Свободный объем колонки (V _в), мл	Масса ПВС (m _г), г	Кол-во ОН-групп (E), моль
1	174,0	6,98	167,0	8,90	0,137
2	182,8	7,06	175,7	9,00	0,138

Результаты, полученные при проведении экспериментов по колоночной методике, представлены в табл. 3, а также на рис. 6.

Таблица 3. Влияние концентрации раствора КСl на объем раствора в колонке V_с.

Конц. р-ра, н	0,39	0,49	0,53	0,94	1,45	1,64	1,94	2,05	2,30	2,57	2,79	2,83
a _w	0,980	0,984	0,983	0,969	0,952	0,945	0,938	0,930	0,921	0,917	0,909	0,908
Колонка I, V _с , мл		165	167	168	170	162	168	165	170	160		168
Колонка II, V _с , мл	170	175	170	175	175	170			170	175	170	170
Средние значения объемов V _с : колонка I V _{ср.} =163±2; колонка II V _{ср.} =172±1.												

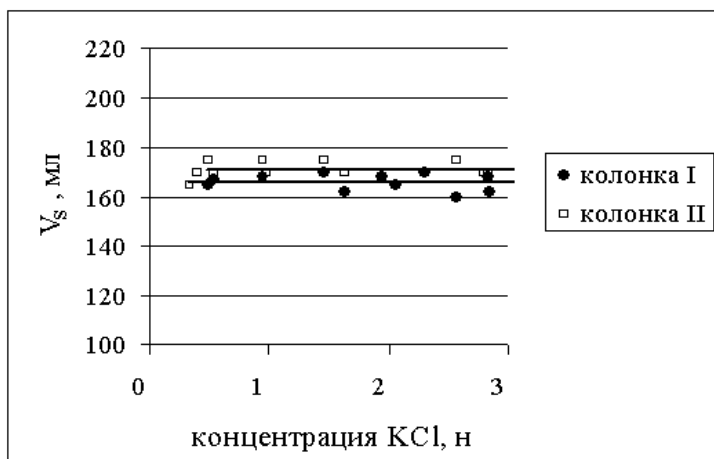


Рис. 6 .Влияние концентрации раствора KCl на объем V_s , который тот занимает в колонке.

Видно, что в исследованном интервале концентраций объем колонки, занимаемый раствором KCl, в пределах ошибки не изменяется (см. рис. 6). Следовательно, вне зависимости от степени набухания гранулы, концентрация раствора внутри нее такая же, как и снаружи. Кроме того, объем, занимаемый раствором V_s , во всем исследованном интервале концентраций мало отличается от свободного объема каждой из колонок V_w . Оставшиеся приблизительно 4 мл (эта величина близка к доверительному интервалу), вероятно, занимает вода, непосредственно окружающая ОН-группы полимера. С учетом масс навесок полимера она составляет $1,6 \pm 0,5$ моль H_2O /моль R-ОН групп. Подчеркнем, что в пределах ошибки эксперимента эта величина постоянна и не меняется при изменении концентрации раствора KCl.

Для того, чтобы определить удельное количество хлорида калия, находящегося внутри набухших гранул полимера $\bar{q}_i^{K^+}$, воспользуемся уравнениями (9-12).

$$\bar{q}_i^{K^+} = \frac{\bar{Q}_i^{K^+}}{E} \quad (9)$$

$$\bar{Q}_i^{K^+} = Q_i^{K^+} - V_e c_i \quad (10)$$

$$V_e = V_k - V_g \quad (11)$$

$$V_g = kV_R V_{отн.} \quad (12)$$

где: $\bar{q}_i^{K^+}$ – удельное количество ионов K^+ в грануле (моль K^+ /моль RОН групп); $\bar{Q}_i^{K^+}$ – количество соответствующих ионов или молекул в растворе полимера (находящихся внутри гранул, моль); E – общее количество RОН групп в колонке (моль); V_e – часть объема колонки, не занятая набухшими гранулами (мл); V_g – суммарный объем набухших гранул, он же суммарный объем раствора полимера (мл). Результаты расчета представлены на рис. 7.

Видно, что в области больших концентраций величина $\bar{q}_i^{K^+}$ близка к единице.



Рис. 7. Влияние концентрации внешнего раствора на удельное количество КС1 в растворе полимера.

Набухание ПВС в растворах КОН.

Иная картина наблюдается при изучении оптическим методом набухания ПВС в растворах КОН (рис. 8). Как видно из рисунка, при увеличении концентрации объем гранул сначала увеличивается и только потом, при более высоких концентрациях начинает уменьшаться. Объяснить такое поведение можно, если вспомнить, что в щелочных растворах спиртовые группы способны к диссоциации, а степень гидратации диссоциированных групп выше, чем недиссоциированных. В растворах КОН значение величины рН изменяется от 7 до 14. При этом растет число диссоциированных групп, что и является причиной увеличения степени набухания гранул.

Однако рост концентрации раствора одновременно сопровождается уменьшением активности воды, а это, в свою очередь, приводит к уменьшению степени набухания гранул. Одновременное протекание этих двух альтернативных, с точки зрения влияния на набухание, процессов приводит к тому, что на начальном участке наблюдается увеличение степени набухания полимера, которое проходит через максимум, а затем, при дальнейшем росте концентрации, преобладающим становится влияние активности воды, в результате чего степень набухания начинает снижаться.

Для количественного описания распределения гидроксида калия между фазами, были проведены опыты в колонках. Установлено (см. таблицу 4), что в области малых концентраций (до 1,0 н.) концентрация ионов калия внутри гранул несколько выше, чем во внешнем растворе. Очевидно, что это связано с диссоциацией КОН групп. Однако необходимое для этого количество КОН невелико (около 5-и мг-экв), поэтому при более высоких концентрациях внешнего раствора вклад такого количества электролита мало заметен и не превышает ошибки эксперимента. Концентрации растворов КС1 и КОН, находящихся внутри гранул $\bar{c}_j^{\text{КОН}}$, вычисляли по уравнению (13):

$$\bar{c}_j = \frac{\bar{Q}_i}{V_{g_i} - V_R} \quad (13)$$

Результаты расчетов представлены в таблице 4.

Использование в работе оптического метода позволило установить, что при одинаковых концентрациях растворов КС1 и КОН количество гидроксида калия внутри гранулы всегда больше, чем количество хлористого калия (см. рис. 9), но это связано не с различием в концентрациях, а с различной степенью набухания гранул ПВС в исследуемых растворах.

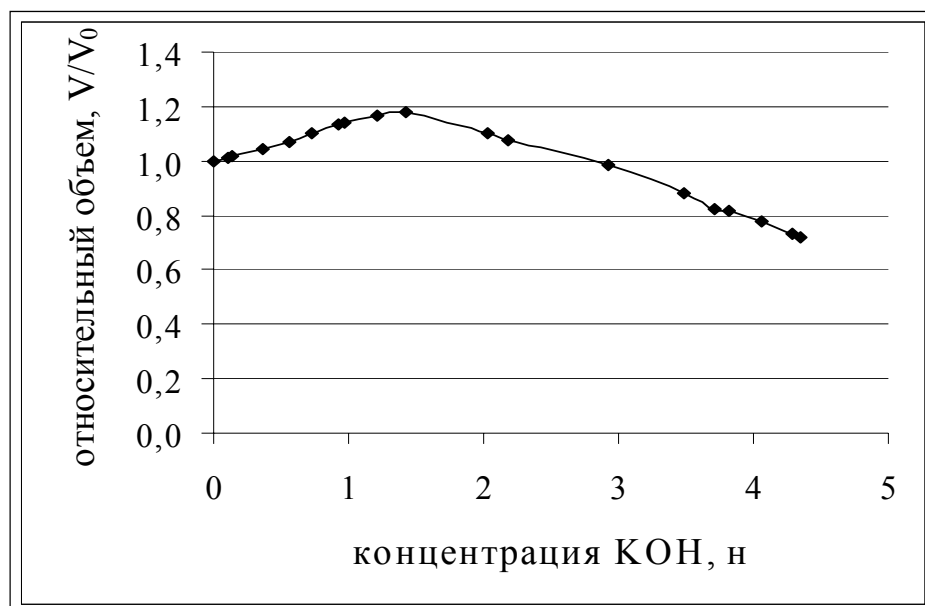


Рис. 8. Зависимость степени набухания гранул ПВС от концентрации раствора KOH.

Таблица 4. Основные результаты колоночных экспериментов с растворами KOH

Конц. р-ра, n	0,10	0,14	0,56	0,97	1,20	1,43	2,03	2,92	3,82
Колонка I, V _s , мл	209	197	180	168	163	173	158	164	166
Колонка II, V _s , мл	217	217	180	176	177	175	177	172	175
Колонка I, Q, мг-экв	20,9	27,6	100,8	163,0	195,6	233,1	351,2	478,8	634,1
Колонка II, Q, мг-экв	21,7	30,4	100,8	170,7	212,4	253,1	359,3	502,2	668,5
\bar{c}_j KOH	0,14	0,18	0,58	0,97	1,20	1,45	2,05	2,90	3,78

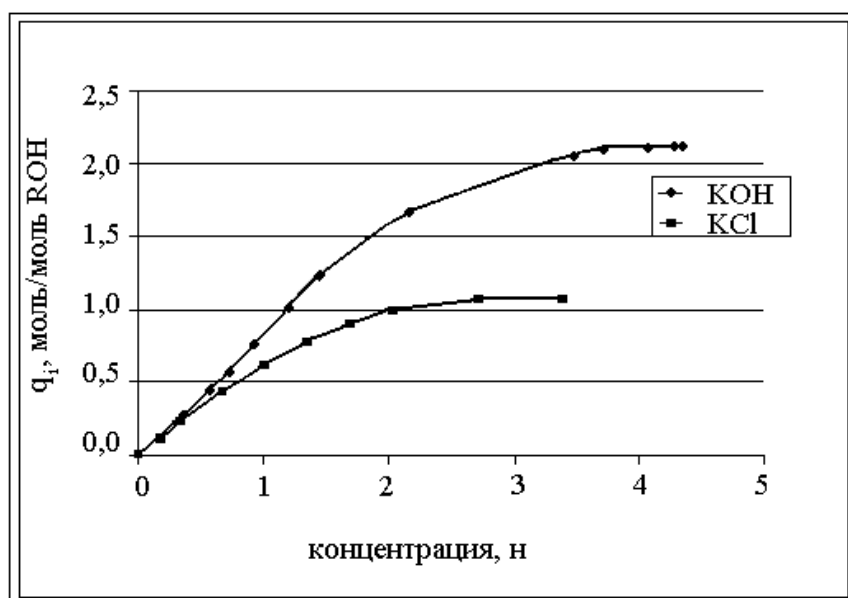


Рис. 9. Влияние природы электролита на его количество внутри гранулы ПВС.

Набухание ПВС в растворах соляной кислоты.

Изучение оптическим методом степени набухания гранул ПВС в водных растворах HCl показало, что в этих растворах степень набухания гранул увеличивается с ростом концентрации кислоты (см. рис. 10).

Известно, что в водных растворах полимеров спиртовые группы, расположенные рядом, могут образовывать водородные связи. Если эти группы привиты к разным полимерным цепям, то такие связи выполняют функцию сшивки, что, конечно, уменьшает степень набухания полимера. В кислых растворах эти связи рвутся, поэтому с ростом концентрации кислоты их количество уменьшается. Это, в свою очередь, приводит к увеличению степени набухания.

Для количественной оценки влияния концентрации HCl на степень набухания полимера были проведены эксперименты колоночным методом. С их помощью установлено, что в растворах HCl количество кислоты в гранулах увеличивается с ростом концентрации внешнего раствора, причем это увеличение связано не только с увеличением объема гранул, но и с большей, чем во внешнем растворе концентрацией кислоты. Концентрации растворов используемых в колоночных экспериментах и полученные результаты представлены в таблице 5.

То, что концентрация соляной кислоты в гранулах выше, чем во внешнем растворе, становится очевидным, если сравнить значения V_S , приведенные в таблице 5, со значениями величин свободных объемов V_W для каждой из колонок, приведенными в таблице 2 и на рис. 11.

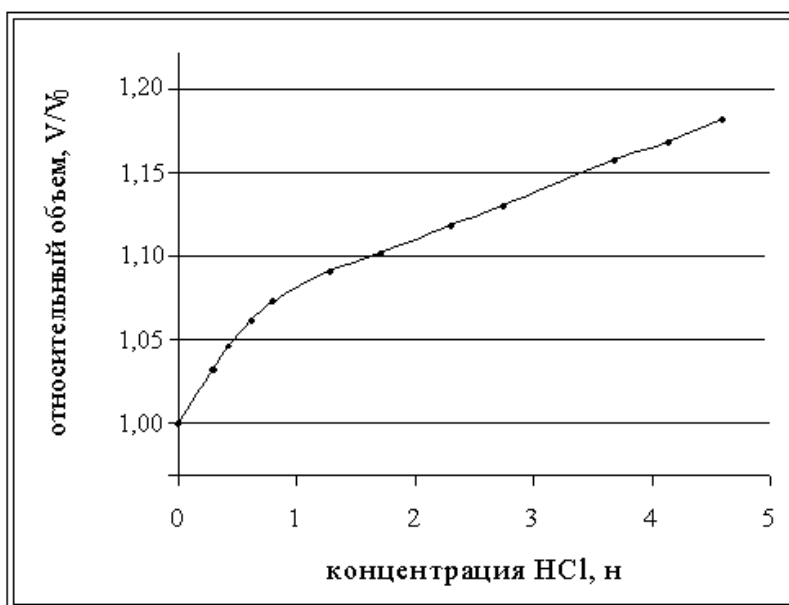


Рис. 10. Зависимость степени набухания гранул ПВС от концентрации раствора HCl, полученная оптическим методом.

Величины V_S получают путем деления общего количества электролита в колонке Q_i на концентрацию пропускаемого раствора c_i . При работе с соляной кислотой получаемые значения V_S всегда больше, чем свободные объемы колонок V_W , что возможно только в том случае, когда часть объема колонки занимает раствор, в котором концентрация выше, чем в пропускаемом растворе.

Таким образом, на основании представленного материала можно заключить, что в результате проведенных исследований изучено влияние природы и концентрации трех электролитов на степень набухания сшитого ПВС.

Таблица 5. Основные результаты экспериментов с растворами HCl.

Конц. р-ра, c_i , н	0,10	0,49	0,98	1,03	1,68	1,82	2,06	2,59	3,14	3,66	4,59
Колонка I, V_s , мл	168	167	171	169	170	171	173	169	171	170	170
Колонка II, V_s , мл	175	174	185	180	186	174	182	179	180	182	182
Колонка I q , мг-экв	16,8	81,8	167,5	174,0	285,6	311,2	356,7	437,7	536,9	622,2	780,3
Колонка II, q , мг-экв	17,5	85,2	181,3	185,4	312,4	316,6	374,9	463,6	565,2	666,1	835,4
c_j HCl	0,11	0,52	1,04	1,09	1,78	1,93	2,19	2,75	3,33	3,89	4,87

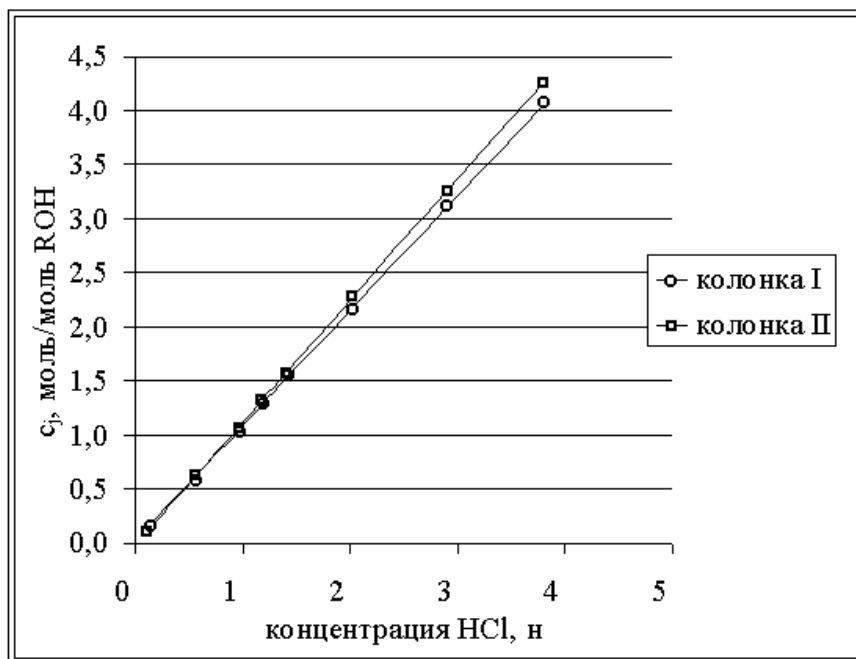


Рис. 11. Влияние концентрации HCl во внешнем растворе на концентрацию электролита внутри гранулы.

Результаты и обсуждение

Оптическим методом изучено влияние концентрации растворов KCl, KOH и HCl на степень набухания шитого ПВС. Установлено, что в растворах KCl степень набухания гранул всегда меньше, чем в воде. Кроме того, она плавно уменьшается с ростом концентрации раствора (см. рис.5). Объяснить такое поведение полимера можно влиянием активности воды, которая уменьшается с ростом концентрации раствора.

Несколько иначе ведет себя ПВС в растворах КОН (см. рис. 8). Сначала степень набухания полимера увеличивается, затем проходит через максимум и после этого уменьшается. Увеличение степени набухания полимера объясняется тем, что в щелочных растворах R-ОН группы способны к диссоциации, а степень гидратируемости диссоциированных групп выше, чем у недиссоциированных. Количество диссоциированных групп увеличивается при увеличении рН внешнего раствора. Одновременно, на степень набухания влияет и активность воды, которая уменьшается с ростом концентрации раствора. Совместное влияние этих двух факторов и является причиной такого поведения полимера. В области малых концентраций основной вклад в набухание полимера вносит диссоциация спиртовых групп. После достижения рН=14 влияние этого вклада снижается, и решающим становится снижение активности воды.

Еще один вариант влияния природы электролита на набухание ПВС можно наблюдать при изучении равновесия с растворами HCl. Результаты, полученные оптическим методом, представлены на рис. 10. Хорошо видно, что степень набухания гранул, в этом случае, всегда больше единицы. Сравнивая этот результат с предыдущими, можно видеть, что и в этом случае имеет место взаимодействие полимера с электролитом. То, что степень набухания растет с увеличением концентрации, говорит о взаимодействии кислоты с полимером и чем выше ее концентрация, тем сильнее это взаимодействие. Увеличение степени набухания, в этом случае, очевидно, связано с разрывом кислотой водородных связей между соседними гидроксильными группами полимера, что и приводит к увеличению объема полимерного каркаса.

При изучении перечисленных выше систем колоночным методом, было установлено, что вне зависимости от концентрации раствора KCl, объем колонки, который он занимает, не меняется. То есть, несмотря на изменение объема гранул, часть объема колонки, занимаемая раствором KCl, постоянна во всем интервале изученных концентраций. Если считать, что объем самого полимера постоянен, то из полученных результатов следует, что концентрация раствора влияет на степень набухания гранулы (ее размер), но при этом концентрация раствора внутри гранулы не отличается от концентрации снаружи. Кроме того, эти эксперименты показали, что часть объема колонки занимает вода. Ее количество незначительно (одна-две молекулы воды на одну ОН-группу полимера) и здесь не было отмечено количественных изменений при изменении концентрации внешнего раствора. Вероятно это вода, входящая в гидратную оболочку ОН-групп.

Результаты, полученные при изучении равновесия с растворами KCl колоночным методом говорят о том, что если отсутствует химическое взаимодействие между ПВС и растворенным электролитом, то набухшая гранула ПВС представляет собой смешанный раствор, состоящий из воды, полимера, и электролита, проникшего из внешнего раствора, причем концентрация раствора электролита внутри гранулы не отличается от концентрации снаружи, а соотношение полимер-электролит увеличивается с ростом концентрации внешнего раствора.

В растворах КОН гранулы ПВС набухали сильнее, чем в растворах KCl, но при равных концентрациях равновесных растворов количество Q_{KOH} в колонках мало отличалось от количеств Q_{KCl} . Заметные различия наблюдались только в области малых концентраций. Вероятно, это связано с тем, что небольшое количество КОН необходимо для обеспечения диссоциации спиртовых групп. Но, так как концентрация раствора внутри гранулы не отличалась от внешней, то вклад этого количества при средних и больших концентрациях не был замечен.

Иная картина наблюдалась при изучении равновесия ПВС-HCl. В этом случае концентрация HCl внутри гранул всегда была больше концентрации снаружи. Увеличение концентрации HCl в гранулах связано, вероятно, с тем, что при разрыве водородного мостика между соседними ОН-группами, между ними фиксируется молекула HCl, которая препятствует восстановлению водородной связи. Эти молекулы кислоты подобно молекулам воды в растворах KCl или молекулам КОН в растворах гидроксида калия ассоциированы с полимером. Их присутствие изменяет структуру полимерной сетки, а результаты этих изменений наблюдаются в эксперименте.

Выводы

1. Изучено влияние природы и концентрации растворов КС1, КОН и НС1 на степень набухания сшитого ПВС.

2. Показано, что в растворах КС1 электролит не взаимодействует с полимером, и степень набухания последнего уменьшается при увеличении концентрации раствора. Такое поведение объясняется влиянием на набухание активности воды.

3. В растворах КОН, под влиянием рН среды, происходит частичная диссоциация спиртовых групп полимера. В результате изменяется степень набухания ПВС и происходит незначительная сорбция КОН.

4. В растворах НС1 степень набухания ПВС растет с увеличением концентрации раствора. Это связано с разрывом водородных связей между соседними ОН-группами. Количество таких разорванных связей увеличивается при увеличении концентрации кислоты.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 05-03-32297 и РИ - 112/001/056

Список литературы

1. Ушаков С.Н., Поливиниловый спирт и его производные. М.Л.: Изд. АН СССР. Том 1. 1960. 552 с.

2. Ямсков И.А., Буданов М.В., Даванков В.А. Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов. //Биоорг. химия. 1979. Т. 5. №11. С. 1728-1734.

3. Груздева А.Н., Гагарин А.Н., Горшков В.И., Ферапонтов Н.Б. Сорбционное разделение электролитов на поперечно сшитом поливиниловом спирте. //Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. №7. С. 1325-1327.

4. Троров Х.Т. Равновесия между моноионными формами ионитов и растворами простых электролитов// Дисс... канд. хим. наук. М., МГУ, 1994.