

ИММОБИЛИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ПОВЕРХНОСТИ НЕИОНОГЕННОГО СОРБЕНТА

© 2004 Ю.В. Шляхина, Н.Я. Мокшина, В.Ю. Хохлов, В.Ф. Селеменев, Г.В. Шаталов.

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 02.12.07

Определены спектральные и кислотно-основные характеристики N-винилпирролидона. Исследованы пути модификации сорбента Стиросорб винилпирролидоном. Проведена модификация Стиросорба под действием γ -излучения. Методом ИК-спектроскопии установлено наличие в модифицированном сорбенте Стиросорб лактамных циклов и их производных.

В настоящее время все большее внимание химиков направлено на поиск новых сорбентов, позволяющих селективно разделять смеси на компоненты. Наравне с синтезом новых сорбентов, проводят модификацию уже существующих. Под модификацией понимают процесс иммобилизации различных органических и неорганических реагентов на поверхности сорбента для придания ему новых свойств [1]. Поиск новых агентов модификации и подходящих условий процесса является актуальной задачей аналитической химии. Существуют практически неограниченные возможности для направленного изменения химико-аналитических свойств сорбентов посредством модификации их различными реагентами. В качестве твердой матрицы используют разнообразие сорбентов: полимеры линейного и сетчатого строения, ионообменники на основе стирола с дивинилбензолом, сефадексы, целлофан, активированный уголь и многие другие [2]. Модификацию сорбентов неорганическими реагентами проводят преимущественно путем сорбции или осаждения гидроксидов металлов, оксидов или солей металлов на их поверхности [3]. Для закрепления органических реагентов на поверхности матрицы используют ряд приемов. Один из них, синтетический, представляет собой ковалентную прививку модифицирующего реагента. Другим приемом является импрегнирование, или пропитка сорбента раствором модификатора [4]. Наиболее удобный способ заключается в иммобилизации на поверхности носителя реагента-модификатора посредством адсорбции, электростатического взаимодействия, обра-

зования водородных связей или других видов взаимодействий [5]. В настоящей работе проведена модификация неионогенного сорбента Стиросорб органическим реагентом N-винилпирролидон под действием γ -излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента применяли макропористый неионогенный сорбент типа МЭР – Стиросорб [6]. Выбор сорбента обусловлен тем, что сорбция крупных молекул лучше происходит в макропористых сорбентах, где происходит сверхэквивалентная сорбция [7]. Для подготовки сорбента к работе, навеску заливали ацетоном, выдерживали для набухания, затем отмывали дистиллированной водой. Отсутствие ацетона в образце контролировали спектрофотометрически. В качестве агента модификации применяли N-винилпирролидон (N-винилбутиролактam) – молекулярная масса 115,15., температура кипения 65-66°C. Модельные растворы готовили разбавлением 100% раствора N-винилпирролидона ($\rho = 1,0458 \text{ г/см}^3$). Измерения проводили в кварцевых кюветах $l = 1 \text{ см}$, на спектрофотометре СФ-26.

Для определения рК N-винилпирролидона применяли метод потенциометрического титрования одной навески в статических условиях. Для этого была составлена гальваническая цепь, состоящая из стеклянного электрода, обратимого к ионам водорода и хлорсеребряного электрода. Концентрация N-винилпирролидона 0,1 моль/л, титранта HCl 0,1 моль/л. Для количественных расчетов результатов потенциометрического титрования применяли уравнение Гендерсона – Хассельбаха

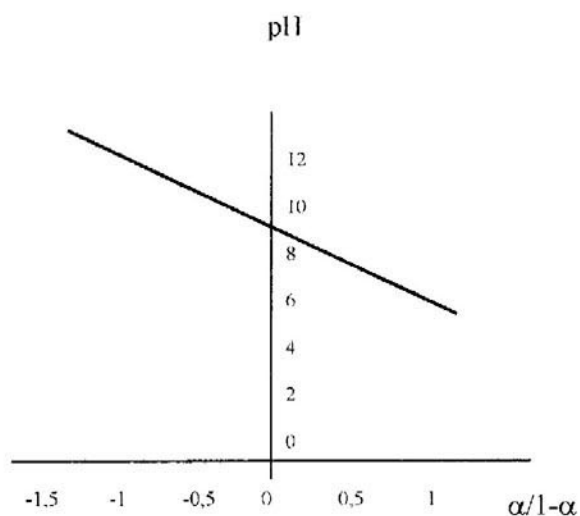
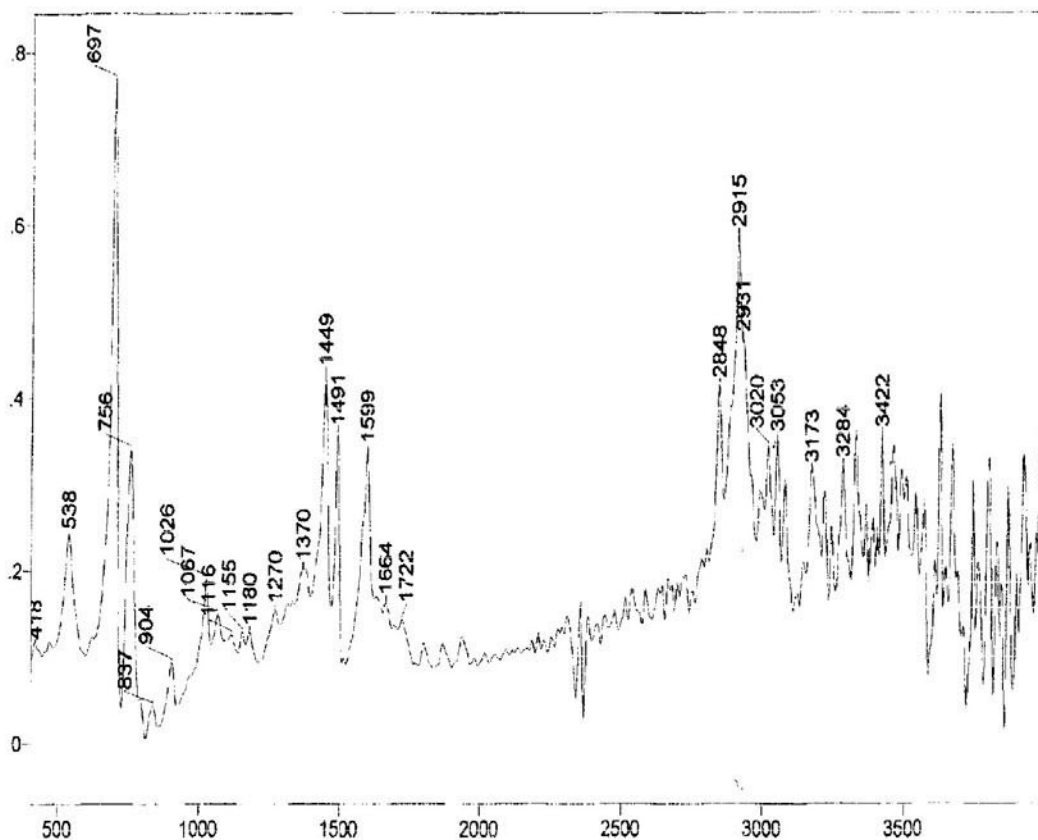


Рис. 1. Зависимость pH раствора от $\lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$.

$pH = pK - n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$, где pK - константа ионизации, α степень нейтрализации функциональных групп, равная отношению количества поглощенной кислоты к общей емкости N-винилпирролидона (рис. 1).

Иммобилизация N-винилпирролидона на поверхности сорбента.

Образцы сорбента массой = 0,3 г. насыщали N-винилпирролидоном в статических и динамических условиях. Для этого образцы замачивали в растворе N-винилпирролидона с концентрацией 9 моль/л в течение 48 часов (статические условия) и пропускали раствор N-винилпирролидона (0,9 моль/л) через колонку ($d=1$ см), содержащую 1 г сорбента, со скоростью 2 мл/мин и 1 мл/мин (динамические условия). Процесс проводили при $25^{\circ}C$



Absorbance / Wavenumber (cm-1)

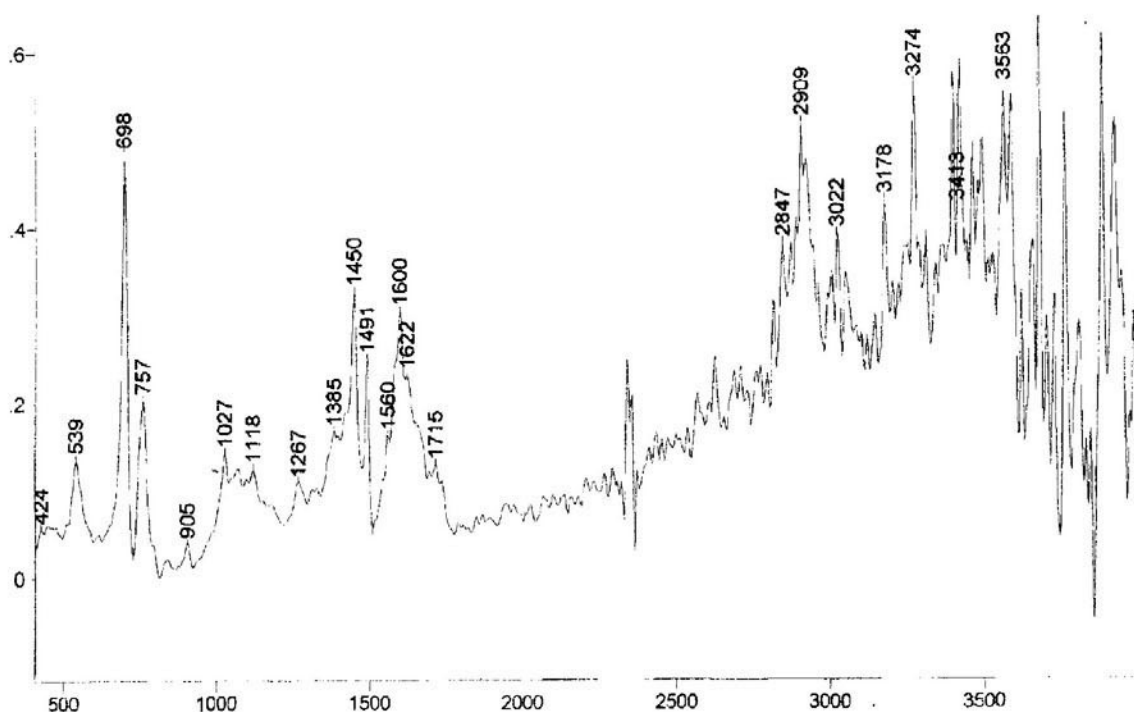
File # 1 : 0

03.06.03 13:57 Res= 3.9cm-1

None X=None Width=None Area=None Qty=None

Рис. 2. ИК-спектр облученного Стиросорба (доза γ -облучения 100000 рад)..

pH	10	9	8	7	6	5	4	3
λ_{max} , нм	228	229	230	232	233	235	236	237



Absorbance / Wavenumber (cm-1)

File # 1 : 3

03.06.03 16:24 Res= 3.9cm-1

2909 X=2909.43 Width=1 Area=0 Qty=0

Рис. 3. ИК-спектр облученного Стиросорба (доза γ -облучения 250000 рад).

и 60°C. Количество поглощенного реагента контролировали спектрофотометрически.

Привитие N-винилпирролидона к матрице проводили путем воздействия разных доз γ -излучения на полученные образцы (доза излучения составила 10000 рад ... 1000000 рад). Источником γ -излучения явился изотоп ^{60}Co . Структуру полученных образцов анализировали методом ИК-спектроскопии на ИК Фурье-спектрометре "ИНТРА ЛЮМ

ФТ-02". Интерпретацию спектров проводили на основе данных, приведенных в работах [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

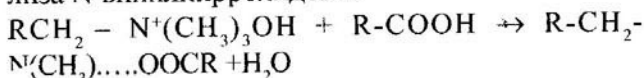
Для количественного определения N-винилпирролидона были определены его спектральные характеристики. Максимум поглощения составил 230 нм, молярный коэффициент поглощения равен $\epsilon = 17620$. Стандартное отклонение 0,03. Изу-

чено влияние рН на положение спектрального максимума N-винилпирролидона (см. табл.1). Экспериментально установлено, что при уменьшении рН λ_{max} N-винилпирролидона незначительно смещается в длинноволновую область.

Методом потенциометрического титрования [8] (см. рис.1) установлена кажущаяся константа ионизации N-винилпирролидона, которая составила 8,25, что свидетельствует о слабоосновной природе N-винилпирролидона.

Процесс иммобилизации N-винилпирролидона на поверхности матрицы проводили в статических и динамических условиях. Поглощение N-винилпирролидона в динамических условиях не происходит ни при нормальной, ни при повышенной температуре. Об этом свидетельствуют данные спектрофотометрического определения выходных растворов. Вероятно, при динамическом ходе процесса, выбранная скорость не позволяет молекулам N-винилпирролидона закрепиться на поверхности матрицы. При проведении процесса в статических условиях, на поверхности матрицы сорбировалось от 32% до 41% от общего количества N-винилпирролидона в насыщенном растворе. Затем полученные образцы облучали. При облучении образцов Стиросорба возможно протекание различных процессов [9]. Полученные и исходные образцы анализировали методом ИК-спектроскопии. (см. рис.2, рис.3). Облучение остатков N-винилпирролидона приводит к образованию различных радикалов: N^{\cdot} , $\text{H}_2\text{O}_2^{\cdot}$, HO_2^{\cdot} , различные азотсодержащие остатки. В матрице Стиросорба тоже происходит образование радикалов. Реакции между радикалами происходят очень быстро, механизм радикальных реакций установить сложно [9]. Возможно, что при модификации образцов имеет

место образование водородных связей между продуктами радиолиза матрицы с продуктами радиолиза N-винилпирролидона:



В ИК-спектрах образцов модифицированного Стиросорба появляются максимумы поглощения, характерные для полос амид 1, амид 2, амид 3, амид 4 [9]. Это свидетельствует о прошедшей модификации Стиросорба. Можно предположить, что полученный сорбент позволит более селективно разделять органические вещества благодаря комплексообразующей способности N-винилпирролидона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саввин С.Б., Михайлова А.В. // Ж. Аналитической химии. 1996. т.51. № 1. - с.49 -56.
2. Li K., Liu F., Pong W., Acta Sci. Nat. Univ. Pekinesis/РЖХ. 1992. № 28.с. 202.
3. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. // Успехи химии. 1997. т.66. № 7.с.702.
4. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев. Наукова думка. 1991. 257 с.
5. Островская В.М. // Ж. Аналитической химии. 1977. т.32.с. 1820.
6. Даванков В.А., Рогожин С.В., Цюрюпа М.П. / Ж. Физической химии.-1974.т.48.№ 12.с. 2964.
7. Шостенко Ю.В., Игнатов Ю.И., Губина Т.И. // Химико-фармацевтический журнал. 1967. т.1. №10. С.49.
8. Казыцина Л.А., Кулетская Н.Б. Применение УФ., ИК., ЯМР – и масспектроскопии в органической химии. М.Изд-во МГУ.1979. 240 с.
9. Тулунов П.Е. Стойкость ионообменных материалов. М. Химия. 1984. 232 с.