

УДК 541.64:547(39 + 538.4)

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МАКРОПОРИСТОГО НИЗКООСНОВНОГО АНИОНИТА НА ОСНОВЕ АМИНИРОВАННОГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ

© 2017 г. Н. Р. Мейчик^{а,с,*}, Г. В. Веретенникова^{а,б}, Ю. И. Николаева^с,
О. Б. Светнёва^{а,б}, С. И. Степанов^{а,б}

^а Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

125047 Москва, Миусская пл., 9

^б Общество с ограниченной ответственностью “Редкоземельные элементы – РХТУ”

125373 Москва, бульвар Яна Райниса, д. 43, к. 1, пом. 2

^с Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова.

Биологический факультет

119899 Москва, Ленинские горы

*e-mail: meychik@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2017 г.

Принята в печать 13.07.2017 г.

Проведено потенциметрическое титрование слабоосновного анионита (степень сшивки 12–16%) в области рН от 2 до 12 и концентрации NaCl от 0.1 до 1.0 моль/л. Максимальная ионообменная способность ионита по HCl не зависит от ионной силы раствора и составляет 6.50 ± 0.12 ммоль/г сухой массы. Показано, что в исследуемом диапазоне концентраций фонового электролита и рН процесс кислотно-основного равновесия может быть адекватно описан уравнением Грегора. В анионите обнаружено два типа групп, константы ионизации которых отличаются на три порядка. Существование разных по природе аминогрупп подтверждено данными функционального анализа и установлено, что кислотность этих аминогрупп ослабляется с увеличением концентрации NaCl.

DOI: 10.7868/S2308113917060031

Исследование кислотно-основных свойств ионитов с различной структурой функциональных групп является важным этапом в изучении указанных полимеров, поскольку, с одной стороны, эти результаты служат подтверждением химической структуры функциональных групп ионообменника, а с другой, позволяют определить интервал рН, в котором данные группы ионизированы и способны участвовать в реакциях ионного обмена.

Информация о процессах кислотно-основного равновесия в анионитах ограничена [1–3]. В известных работах потенциметрические кривые анализируют в координатах $\text{pH} = f(\text{объем титранта})$, а для расчета констант ионизации используют уравнение Хендерсона–Хассельбаха. Однако в приведенных работах, как правило, не принимают во внимание тот факт, что слабоосновные аниониты содержат и первичные, и вторичные, и третичные аминогруппы (см., например, работу [1]).

Разработан новый способ синтеза макропористого анионита с высоким содержанием аминогрупп [4], в котором при изменении степени нейтрализации групп и ионной силы окружающего раствора мало изменяется конформация полимерных цепей и практически сохраняется без изменения степень набухания при ионизации аминогрупп. Однако кислотно-основные свойства вновь синтезированного анионита определены не были.

Цель настоящей работы – определение потенциметрическим методом констант ионизации аминогрупп в структуре нового анионита на основе аминированного сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анионит получали аминированием диэтилен-триамином сополимера нитрила акриловой кислоты с дивинилбензолом (12%) в Обществе с ограниченной ответственностью “Редкоземель-

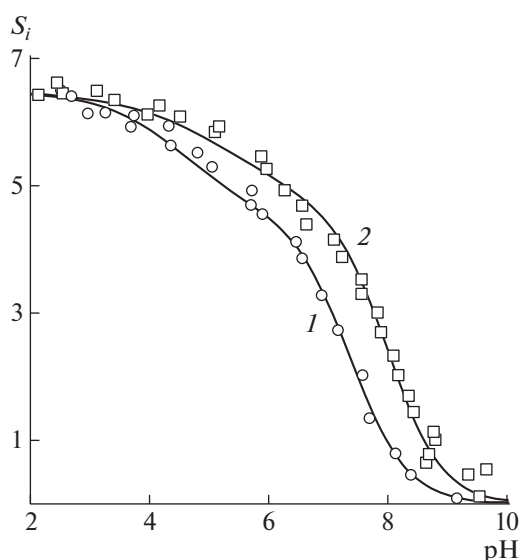


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования анионита при концентрации NaCl 0.1 (1) и 1.0 моль/л (2). Точки – эксперимент, кривые – расчет при экспериментальном pH_i и установленных значениях pK'_{aj} и n_j (таблица).

ные элементы–РХТУ” по методу, описанному в работе [4].

Перед исследованием анионит стандартизовали в динамических условиях в цикле: 3% HCl–H₂O–10% NH₄OH–H₂O. Промывку водой на последней стадии проводили до исчезновения ионов NH₄⁺ в элюате колонки. Перед использованием анионит высушивали при температуре 65°C до постоянной массы.

Потенциметрическое титрование осуществляли методом отдельных навесок [5]. Сухие навески стандартизованного анионита по $0.05 \pm \pm 0.001$ г помещали в стеклянные колбы (объем 50 мл) с притертой пробкой и заливали 20 мл раствора NaOH или HCl различной концентрации, но с постоянной ионной силой, которую создавали добавлением соответствующих растворов хлористого натрия (фоновый электролит). Диапазон изменения концентраций кислоты или щелочи в исходных растворах составлял 0–10 или 0.1–0.5 ммоль/л соответственно, а концентрация NaCl – 0.1 или 1.0 моль/л. По истечении 48 ч образцы отделяли от равновесных растворов, в которых определяли pH с точностью ± 0.01 (pH Meter, Model 3320, фирма “Jenway”, Англия) и концентрацию кислоты или щелочи титрованием с индикатором бромтимоловым синим. Аналогичным образом устанавливали концентрацию кислоты или щелочи в исходных растворах. По изменению концентрации H⁺ или OH[–] в исходном и

равновесном растворах рассчитывали емкость анионита по HCl при pH_i по формуле

$$S_i = \frac{(C_o - C_i) \times V}{g},$$

где S_i – емкость анионита по HCl при соответствующем равновесном pH_i , ммоль/г сухой массы; C_o и C_i – исходная и соответствующая равновесная концентрации HCl в растворе, моль/л; V – объем раствора, мл; g – навеска образца, г.

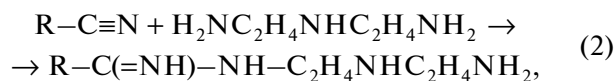
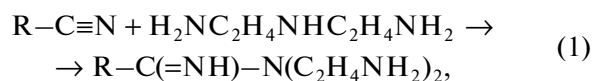
Содержание первичных аминогрупп в анионитах определяли методом неводного титрования в уксусной кислоте [6]. Навески сухих образцов анионита 0.020 ± 0.001 г заливали 10 мл раствора хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте концентрации 10 ммоль/л. По истечении двух суток образцы отделяли от раствора. До и после контакта с анионитом раствор титровали раствором бифталата калия в ледяной уксусной кислоте 10 ммоль/л в присутствии индикатора кристаллического фиолетового (гексаметилпарарозанилин хлористый).

Потенциметрическое титрование при каждом значении ионной силы раствора проводили дважды, а для каждой точки потенциметрической кривой 2–5 раз. Статистическую обработку результатов выполняли с помощью программ Microsoft Excel и IBM SPSS Statistics.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые потенциметрического титрования исследованного анионита, представленные зависимостью $S_i = f(pH_i)$, имеют полисигмоидный характер, что указывает на его полифункциональность (рис. 1). Вне зависимости от концентрации фонового электролита (C_{NaCl}) при $pH < 3.5$ значения емкости анионита в отношении H⁺ достигали максимального уровня (S^{max}) и составляли $6.50 \pm \pm 0.12$ ммоль/г сухой массы.

В соответствии со схемой реакции аминирования сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом, которая может протекать по двум направлениям



можно полагать, что в структуре анионита могут присутствовать все типы аминогрупп. Если реакция аминирования протекает в соответствии с реакцией (1), то соотношение содержания первичных аминогрупп к третичным составляет 2 : 1, а если в соответствии с реакцией (2), то 1 : 2.

Методом неводного титрования определено, что анионит содержит 4.5 ± 0.2 ммоль/г первичных аминогрупп S_{NH_2} . На основании полученных значений S_{NH_2} и S^{max} можно считать, что в анионите соотношение первичных аминогрупп к сумме вторичных и третичных составляет приблизительно 2 : 1, при этом содержание первых равно 4.5 ммоль/г, а содержание вторых – 2 ммоль/г (разность $S^{\text{max}} - S_{\text{NH}_2}$). Кроме того, можно полагать, что при аминировании сополимера протекает в основном реакция (1), так как в противном случае содержание вторичных аминогрупп было бы в 2 раза больше, чем первичных. Таким образом, можно считать, что в исследуемом анионите присутствуют первичные и третичные аминогруппы в соотношении 2 : 1.

Следует также подчеркнуть, что диэтилентриамин, используемый в синтезе исследуемого анионита и имеющий две первичные и одну вторичную аминогруппу, обладает свойством, которое отличает его от других аминов. Как правило, основность аминов возрастает в ряду первичные–вторичные–третичные, но в диэтилентриамине вторичная аминогруппа характеризуется меньшей основностью и нуклеофильностью ($pK_{a3} = 4.889$), чем первичные ($pK_{a2} 9.386$ и $pK_{a1} = 10.101$ [7]).

Изложенное выше позволяет разделить потенциометрическую кривую $S_i = f(\text{pH}_i)$ по оси ординат (рис. 1) на два участка (от 0 до 4.5 и от 4.5 до 6.5 ммоль/г сухой массы), которые будут отвечать ионизации разных типов аминогрупп, а по оси абсцисс установить определенные интервалы pH, в которых та или иная аминогруппа ионизируется.

На основании найденных в анионите содержаниями аминогрупп каждого типа (S^j , ммоль/г сухой массы) была определена степень диссоциации (α_i^j , j – тип группы) каждой аминогруппы при соответствующих значениях pH_i . Для первичной аминогруппы по формуле

$$\alpha_{i1} = S_i/4.5, \tag{3}$$

а для третичной аминогруппы – по уравнению

$$\alpha_{i2} = (S_i - 4.5)/2, \tag{4}$$

где S_i – ионообменная способность анионита по HCl при соответствующем равновесном pH_i .

Константы ионизации каждой из аминогрупп pK'_{aj} вычисляли по уравнению, предложенному Грегором для описания потенциометрического титрования полиэлектролитов (в основе последнего лежит уравнение Хендерсона–Хассельбаха [5]), имеющему следующий вид:

$$\text{pH}_i = pK'_a + n \lg(\alpha_i/(1 - \alpha_i)). \tag{5}$$

Здесь pK'_a – кажущаяся константа ионизации, так как для слабоосновных анионитов ее значение за-

висит от концентрации фонового электролита на значения кажущейся константы ионизации pK'_{aj} разных аминогрупп и параметра n_j при потенциометрическом титровании анионита

C_{NaCl} , моль/л	j	S^j	pK'_{aj}	n_j	r
0.1	NH ₂	4.5 ± 0.2	7.39 ± 0.02	1.13 ± 0.03	0.998
	NH	2.0 ± 0.2	4.53 ± 0.05	1.45 ± 0.18	0.980
1.0	NH ₂	4.5 ± 0.2	8.08 ± 0.08	0.95 ± 0.07	0.996
	NH	2.0 ± 0.2	5.68 ± 0.09	1.48 ± 0.28	0.979

висит от концентрации присутствующих в растворе ионов [8]; n – константа, зависящая от строения полимерной матрицы и природы противоиона [9].

Расчеты показали, что независимо от концентрации фонового электролита экспериментальные кривые с высокими коэффициентами корреляции линейризуются в координатах уравнения (5) для обоих типов аминогрупп (таблица).

С найденными значениями pK'_{aj} и n_j получены значения емкости анионита по HCl ($S_i^{\text{расчет}}$) при соответствующих pH_i по выражению [10]

$$S_i^{\text{расчет}} = \sum \frac{S^j}{1 + 10^{(pK'_{aj} - \text{pH}_i)n_j}}, \tag{6}$$

$S_i^{\text{расчет}}$ – рассчитанная ионообменная способность анионита при pH_i , ммоль/г сухой массы; S^j – количество аминогрупп j -го типа в ионите, ммоль/г сухой массы; pK'_{aj} и n_j параметры уравнения (5) для аминогруппы j -типа (таблица, рис. 1).

Оценку соответствия вычисленных и экспериментальных значений емкости анионита проводили методом регрессионного анализа $S_i^{\text{расчет}} = (S_i^{\text{эксп}})$ по уравнению

$$S_i^{\text{расчет}} = AS_i^{\text{эксп}} + B, \tag{7}$$

где $S_i^{\text{эксп}}$ – экспериментальные значения емкости ионита по HCl при соответствующих pH_i , A и B – коэффициенты регрессии.

Расчеты по уравнению (7) показали, что в предположении о существовании в анионите двух типов аминогрупп экспериментальные и вычисленные значения S_i полностью согласуются между собой, о чем свидетельствуют приведенные ниже значения коэффициентов A , B ($A \rightarrow 1$; $B \rightarrow 0$) и коэффициентов корреляции r^2 : $A = 0.988$, $B = 0.035$, $r^2 = 0.997$ и $A = 1.031$, $B = 0.004$, $r^2 = 0.986$ для концентрации NaCl 0.1 и 1.0 моль/л соответственно.

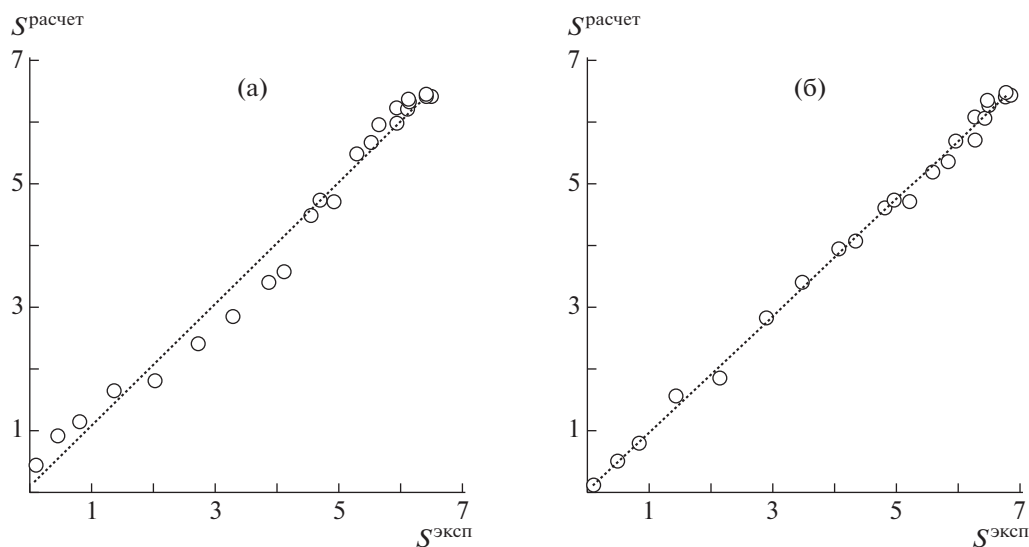


Рис. 2. Соответствие расчетных (прямые) и экспериментальных данных (точки) в предположении о существовании в структуре анионита одного (а) или двух типов аминогрупп (б).

На рис. 2 представлены данные о соответствии экспериментальных и расчетных значений емкости анионита при разных рН в предположении о том, что в анионите доминирует только одна аминогруппа (рис. 2а) или присутствуют два типа аминогрупп (рис. 2б). Сравнительный анализ показывает, что исследуемый анионит не является монофункциональным, поскольку в первом случае расчетные данные неудовлетворительно согласуются с экспериментальными.

В соответствии с полученными результатами увеличение концентрации фонового электролита от 0.1 до 1.0 моль/л приводит к возрастанию pK'_a обоих типов аминогрупп, т.е. ослабляются их кислотные свойства, а основные усиливаются (таблица). Известно, что величина pK'_a для слабоосновных катионитов зависит от концентрации фонового электролита [9, 10], но для слабоосновных анионитов такая зависимость получена впервые. Различие в значениях pK'_{aj} двух разных аминогрупп достигает трех единиц рН (таблица); это позволяет считать, что в реакции анионного обмена будут участвовать в основном первичные аминогруппы.

Работа выполнена в рамках Соглашения о предоставлении субсидии от 19.08.2015 г.

№ 14.579.21.0099 (идентификационный номер проекта RFMEF15791X0099) при финансировании Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каттаев Н.Т., Рамазанов А.Х. // Universum: Технические науки: электрон. науч. журн. 2016. № 7 (28). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3399>
2. Ергожин Е.Е., Халикова В.К., Мухитдинова Б.А // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1660.
3. Мейчик Н.Р., Лейкин Ю.А., Гейнрих И.А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2164.
4. Пат. 2 387 673 Россия // Б.И. 2010. № 12.
5. Лейкин Ю.А., Мейчик Н.Р., Соловьев В.К. // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 1420.
6. Мейчик Н.Р., Николаева Ю.И., Ермаков И.П. // Биохимия. 2009. Т. 74. С. 1145.
7. Справочник химика / Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия, 1971. Т. 2.
8. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. М.: БИНОМ, 2015.
9. Шатаева Л.А., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Е. Карбоксильные иониты в биологии. Л.: Наука, 1979.
10. Meychik N.R., Yermakov I.P. // Plant and Soil. 2001. V. 234. P. 181.