

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 11

1965

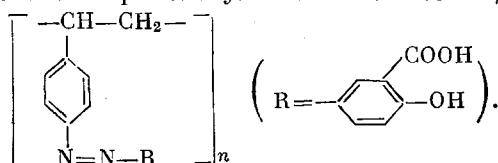
УДК 678.01 : 54+678.746

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ И ДРУГИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛАЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛИСТИРОЛАЗОКРЕЗОЛА И ПОЛИСТИРОЛАЗОФЕНОЛА

*В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, Е. Б. Бобок*

Полистиролазосалициловая кислота (ПСАСК) является одним из первых высокомолекулярных соединений, синтезированных с целью придания полистиролу комплексообразующих свойств [1—3], однако систематическому исследованию это вещество не подвергалось. Недавно в работах Романкевича с сотрудниками [4—8] были исследованы методы получения ПСАСК и приведены некоторые сведения о физико-химических свойствах этого полимера.

Элементарное звено макромолекулы ПСАСК имеет вид:



Это вещество, таким образом, является слабой двухосновной кислотой, способной образовывать (как и низкомолекулярная салициловая кислота) внутримOLEКУЛЯРНЫЕ соединения с ионами металлов.

Основной задачей настоящей работы явилось изучение кислотно-основных свойств ПСАСК. Для этого были исследованы кривые ее потенциометрического титрования, а также определены емкость, плотность, влажность и набухаемость.

Были проведены также предварительные опыты по исследованию поглощения этим веществом ионов меди из водных растворов. С целью получения сравнительных данных исследовались некоторые аналоги полистиролазосалициловой кислоты, содержащие в качестве азосоставляющих фенол (ПСАФ), *n*-крезол (ПСАК) и сульфосалициловую кислоту (ПСАССК).

### Экспериментальная часть

Синтез указанных полимеров осуществляли по схеме: полистирол → нитрополистирол → аминополистирол → полистиролдиазонийхлорид → ПСАСК (ПСАФ, ПСАК, ПСАССК).

Сополимер стирола с 2% дивинилбензола был получен по методике Ласкорина [10]. Нитрование сополимера проводили по методике, описанной в работе [9]. Содержание азота в полученном продукте достигает ~ 10,5%, т. е. на каждое кольцо бензола приходится примерно одна нитрогруппа.

Стадия восстановления нитрополистирола — одна из наиболее трудных [11]. Мы применили для этой цели губчатое олово и соляную кислоту [4]. Нитрополистирол предварительно подвергали набуханию в пиридине на протяжении 3 час., что несколько ускорило последующую стадию восстановления. Полученный полiamиностирол содержал ~ 15% азота, емкость 6,8 мг-экв/г.

Следующие стадии синтеза — diazotирование и сочетание — проводили по методике Романкевича, Синявского и Турбина [8].

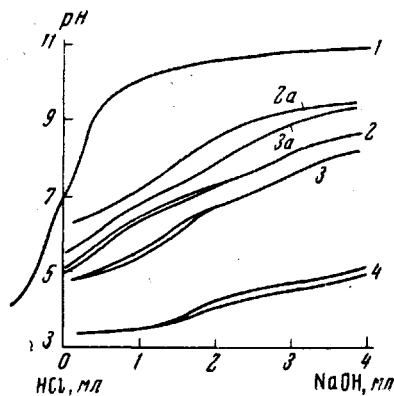
Полученные таким образом полимеры обрабатывали 8—10%-ной соляной кислотой для насыщения ионами водорода, отмывали от избытка ионов хлора и затем высушивали в течение 4 час. при 68°. Анализ по Дюма показал следующее содержание азота: ПСАСК — 10,7%, ПСАФ — 11,4%, ПСАК — 11,1%, ПСАССК — 9,8%. Для дальнейших исследований применяли фракции смол с величиной зерен в пределах 0,15—0,5 мм.

Таблица 1

**Физико-химические характеристики синтезированных катионитов**

Полимер	Влажность, %	Набухаемость $\text{Na}^+$ -формы, %		Плотность катионитов		ПОЕ, мг-экв/г	рК		
		в $\text{H}_2\text{O}$ , рН ~5,9	в растворе аммиака, Н ~10,6	набухших в воде	высущенных при				
					68°	105°			
ПСАСК	8,5	26	39	38	1,26	1,27	1,31	3,2	5,3 ± 0,1
ПСАФ	6,0	23	28	25	1,24	1,23	1,28	2,8	9,0 ± 0,2
ПСАК	5,0	17	26	21	1,34	1,27	1,22	2,1	8,3 ± 0,3

Влажность полученных веществ приведена в табл. 1. Для определения набухаемости была применена методика, рекомендованная в [12]. Предварительно вещества были переведены в натриевую форму обработкой их 0,5 н.  $\text{NaOH}$  с последующим промыванием и высушиванием при 105°. Набухаемость определяли в воде и в водных растворах аммиака ( $\text{pH} \approx 10,7$ ) и щелочи ( $\text{pH} \approx 10,6$ ). Результаты приведены в табл. 1.



Кривые потенциометрического титрования:

1 — раствор сравнения; 2 — ПСАФ (навеска 0,2 г); 2а — ПСАФ (0,1 г); 3 — ПСАК (0,2 г); 3а — ПСАК (0,1 г); 4 — ПСАСК (0,2 г)

рекомендованным Кунинным [14] и Салдадзе [13, стр. 89]. Навески веществ заливали 0,1 н.  $\text{NaOH}$ . Опыты показали, что достаточно выдерживать полимеры в этом растворе в течение суток. Емкости веществ, высущенных при 68 и 105°, оказались фактически одинаковыми. Средние значения ПОЕ приведены в табл. 1.

Кривые потенциометрического титрования веществ были получены по методикам, описанным Салдадзе [13, стр. 87]. В начале несколько навесок каждого ионита в водородной форме (по 0,1 или 0,2 г) были залиты 20 мл 1 н.  $\text{NaCl}$  и в таком состоянии оставлены на 1 час, после чего к ним были добавлены различные объемы 0,01 н.  $\text{NaOH}$  (от 0,1 до 4 мл).

Опыты показали, что трехчасового контакта ионитов с такими растворами практически достаточно для достижения равновесия. По истечении этого времени иониты отфильтровывали и в растворе при помощи стеклянного электрода (потенциометр ЛП-5) определяли величины  $\text{pH}$ . Параллельно для сравнения были измерены  $\text{pH}$  растворов такого же состава, но без прибавления навесок ионитов. На рисунке приведены результаты потенциометрического титрования.

На основании результатов этих опытов были рассчитаны относительные показатели констант кислотности (рК) синтезированных полимерных комплексообразователей. Для этого была применена формула Гендерсона — Гассельбаха [15] в простейшем варианте:

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha}. \quad (1)$$

Величины  $\alpha$  рассчитывали для каждой точки кривой по формуле:

$$\alpha = a / S_m,$$

Таблица 2

Сравнительные данные о поглощении ионов металлов катионитами в зависимости от pH среды

Полимер	Ме	рН	$N_0$ , мг-экв	$N_p$ , мг-экв	$\Delta N$ , мг-экв	Поглощено	
						мг-экв на 1 г смолы	в % к ПОЕ
ПСАССК *	H <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>	6,3	0,20	0,20	—	—	—
	H <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	5,3	0,26	0,25	0,01	0,1	3
	H <sup>+</sup> /Ni <sup>2+</sup>	4,5	0,21	0,13	0,08	0,8	27
	H <sup>+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	5,0	0,20	0,04	0,16	1,6	53
	H <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	5,1	0,20	0,07	0,13	1,3	43
	H <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	5,1	0,68	0,60	0,08	0,8	32
ПСАССК	Na <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	5,1	0,70	0,62	0,08	0,8	32
	H <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	5,1	0,472	0,406	0,066	0,33	10
	H <sup>+</sup> /Zn <sup>2+</sup>	7,0	0,720	0,660	0,060	0,30	10
	H <sup>+</sup> /Ni <sup>2+</sup>	7,0	0,700	0,660	0,040	0,20	6
	H <sup>+</sup> /Co <sup>2+</sup>	7,0	0,720	0,660	0,060	0,30	10
	H <sup>+</sup> /Mn <sup>2+</sup>	7,0	0,700	0,680	0,020	0,10	3
ПСАФ	H <sup>+</sup> /Mg <sup>2+</sup>	7,0	0,720	0,660	0,040	0,20	6
	Na <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	5,1	0,472	0,312	0,160	0,80	25
	Na <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	10,5	1,088	0,350	0,738	3,69	114
	H <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	5,2	0,472	0,468	0,004	0,02	1
	Na <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	5,2	0,472	0,464	0,008	0,04	1
	H <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	10,2	0,490	0,128	0,362	1,81	66
ПСАК	Na <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	10,5	0,490	0,082	0,408	2,04	74
	H <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	5,2	0,472	0,458	0,014	0,07	3
	Na <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	5,2	0,472	0,460	0,012	0,06	3
	H <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	10,5	0,490	0,116	0,374	1,87	88
	Na <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	10,5	0,490	0,104	0,386	1,93	96

\* Несшитая полистиролазосульфосалициловая кислота. Остальные сорбенты сплиты (2% ди-винилбензола).

где  $a$  — количество мг-экв NaOH в растворе, соответствующем данной точке кривой титрования,  $S_m'$  — емкость данной навески ионита. Средние значения найденных таким образом величин рК приведены в табл. 1.

В заключение были проведены эксперименты по обмену ионов водорода и натрия на ионы меди и некоторых других металлов в зависимости от pH среды. Для этого навески ионитов (по 0,1 или 0,2 г) в водородной или натриевой формах были залиты водяными растворами солей металлов (рН ~ 4–7), содержащими  $N_0$  мг-экв ионов в данном объеме раствора. В некоторых опытах использовали аммиачные растворы сульфата меди той же концентрации (рН ~ 10–11).

Через трое суток определяли количество ионов металлов в равновесных растворах ( $N_p$ , мг-экв) и по разности  $\Delta N$  определяли поглощение этих ионов в расчете на 1 г ионита. Используя найденные ранее значения ПОЕ, рассчитывали степень поглощения данного иона (в %) навеской ионита. Исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 2.

### Обсуждение результатов

Из табл. 1 видно, что влажность полимеров и их набухаемость увеличиваются в ряду: ПСАК < ПСАФ ≪ ПСАСК. Заметное отличие этих свойств у салицилатного производного, по сравнению с другими полимерами, по-видимому, связано с наличием у ПСАСК карбоксильных групп, склонных к сольватации. Как видно из табл. 1, набухаемость всех полимеров заметно повышается при увеличении pH среды, что связано с ионизацией кислотных групп (—COOH и —OH). Это приводит к некоторому разрыхлению пространственной структуры макромолекул (эффект растягивания заряженных участков макромолекулы) и к дополнительным возможностям гидратации ионогенных участков полимеров.

Эти обстоятельства отражаются на плотности полимеров. Как видно из табл. 1, плотности трех образцов полимеров в общем мало отличаются друг от друга. Можно отметить, что плотность набухших образцов катионитов изменяется противоположно изменению их влажности или набу-

хаемости. По-видимому, здесь решающую роль играет различное содержание воды в этих катионитах. Плотность катионитов, высушившихся при 105°, изменяется в ряду: ПСАК < ПСАФ < ПСАСК. В данном случае решающее значение имеют различия в плотности упаковки звеньев макромолекул.

Остановимся далее на результатах исследования кислотных свойств синтезированных катионитов. Емкость этих веществ лежит в пределах 2–3 мг-экв/г, т. е. близка к наблюдаемой для обычных катионитов [13]. Интересно, что повторное высушивание катионитов при 105° практически не сказывается на величинах ПОЕ. Как видно из табл. 1, показатели констант кислотности ( $pK$ ) для катионитов ПСАСК, ПСАФ и ПСАК соответственно равны  $5,3 \pm 0,1$ ;  $9,0 \pm 0,2$ ;  $8,3 \pm 0,3$ . Величина  $pK_1$  для катионита ПСАСК, равная 5,3, соответствует диссоциации карбоксильной группы. Как известно из литературы [16], для низкомолекулярной салициловой кислоты  $pK_1 = 2,97$ , т. е. она является (на первой ступени) более сильной, чем ее высокомолекулярный аналог.

На основании экспериментов, проведенных при высоких  $pH$ , величины  $pK_2$  для второй ступени диссоциации ПСАСК (т. е. для диссоциации по группам  $-\text{OH}$ ) примерно равны 11,0–11,5. Низкомолекулярная салициловая кислота имеет  $pK_2 = 13,4$ , т. е. она более слабая на второй ступени, чем ее высокомолекулярный аналог. Смолы ПСАК и ПСАФ имеют несколько большую кислотность, чем фенол и *n*-крезол (для которых  $pK$  соответственно равны 9,89 и 10,17 [16]).

Наблюдаемые отличия в кислотности изученных катионитов и соответствующих им низкомолекулярных веществ связаны, естественно, с полимерной природой ионообменников [15]. Однако необходимо иметь в виду, что для полученных полимеров ПСАСК, ПСАК и ПСАФ салициловая кислота, крезол и фенол не являются полными аналогами. Необходимо сопоставить кислотность полимеров с кислотностью низкомолекулярных азокрасителей. Эти эксперименты нами будут проведены позже.

В заключение рассмотрим результаты исследования поглощения катионитами ионов металлов (табл. 2). Как видно из табл. 2, при низких значениях  $pH$  катиониты ПСАК и ПСАФ поглощают ионы меди незначительно, что связано с малой кислотностью этих ионитов. Полимер ПСАСК при  $pH \sim 5$  (в натриевой форме) поглощает до 25% ионов меди. Это не удивительно, так как для первой ступени диссоциации этого вещества  $pK_1 = 5,3$  и карбоксильные группы могут принять участие в связывании ионов меди. Другие ионы металлов поглощаются в кислой среде хуже.

Полимер ПСАССК, содержащий сульфогруппы, даже в водородной форме заметно лучше поглощает ионы тяжелых металлов. В кислой области в этом процессе участвуют сульфогруппы и отчасти карбоксильные группы.

Все катиониты хорошо поглощают ионы металлов в щелочных средах, где создаются для этого благоприятные условия (диссоциация всех кислотных групп). Процесс поглощения идет сравнительно быстро. Интересно, что в одном из случаев поглощение ионов меди несколько превышает величину ПОЕ. Это может объясняться, например, участием в комплексообразовании азогрупп, либо другими причинами. Однако эти вопросы требуют специального исследования.

### Выводы

1. На основе полистирола (сшитого 2% дивинилбензола) синтезированы азопроизводные сульфосалициловой (ПСАССК) и салициловой (ПСАСК) кислот, *n*-крезола (ПСАК) и фенола (ПСАФ). Емкости этих веществ соответственно равны 3,0; 3,2; 2,1 и 2,8 мг-экв/г.

2. Определены показатели констант кислотности. Для ПСАСК  $pK_1 = 5,3 \pm 0,1$ ;  $pK_2 \approx 11,5$ ; для ПСАК  $pK = 8,3 \pm 0,3$  и для ПСАФ  $pK = 9,0 \pm 0,2$ .

3. Исследовано поглощение ряда ионов металлов синтезированными катионитами в зависимости от pH среды. В аммиачных растворах ( $\text{pH} \sim 10$ ) поглощение ионов металлов идет быстро и в значительной степени.

Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
21 XII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Skogseid, Норвежск. пат. 73344; Chem. Abstrs., 42, 7791, 1948.
2. А. А. Берлин, И. Г. Матвеева, Успехи химии, 29, 277, 1960.
3. В. В. Родз, Е. Г. Рухадзе, А. И. Терентьев, Успехи химии, 32, 1488, 1963.
4. М. Я. Романкевич, В. Г. Синявский, М. П. Цыганкова, Укр. химич. ж., 28, 1096, 1962.
5. В. Г. Синявский, А. И. Турбина, М. Я. Романкевич, Пласт. массы, 1963, № 8, 63.
6. В. Г. Синявский, А. И. Турбина, М. Я. Романкевич, Укр. химич. ж., 29, 736, 1963.
7. В. Г. Синявский, А. И. Турбина, М. Я. Романкевич, Доповіді АН УРСР, 1962, 1622.
8. В. Г. Синявский, А. И. Турбина, М. Я. Романкевич, там же, 1963, 613.
9. R. Davies, J. Kennedy, E. L. Lane, J. L. Willans, J. Appl. Chem., 9, 368, 1959.
10. Б. Н. Ласкорин, П. Г. Иоанисиани, И. Л. Алексеева, Г. Н. Никульская, К. Ф. Перелыгина, Ж. прикл. химии, 34, 881, 1961.
11. А. Б. Пашков, М. И. Иткина, С. М. Симанчук, Сб.: Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, 1960, стр. 57.
12. Р. Гриффисбах, Теория и практика ионного обмена, Изд. иностр. лит., 1963, стр. 457.
13. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, М., 1960, стр. 103.
14. S. Fisher, R. Kunin, J. Phys. Chem. 60, 1030, 1956.
15. Ф. Гельферих, Иониты, Изд. иностр. лит., 1962, стр. 81.
16. Справочник химика, Госхимиздат, М., 1952.

---

### THE ACID AND OTHER PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF POLYSTYRENEAZOSALICYLICACID, POLYSTYRENEAZOCRESOL AND POLYSTYRENEAZOPHENOL

*V. N. Tolmachev, B. M. Kolesnikova, E. B. Bobok*

#### S u m m a r y

Polystyreneazosalicylicacid (PSASA), polystyreneazocresol (PSAC) and polystyreneazophenol (PSAP) have been synthesized from polystyrene crosslinked with 2% divinylbenzene. The capacities of these substances are 3.2, 2.1 and 2.8 mg·eq/g, respectively. The pK's of as determined by potentiometric titration are  $5.3 \pm 0.1$  (PSASA),  $8.3 \pm 0.3$  (PSAC) and  $9.0 \pm 0.2$  (PSAP). These cation exchangers are good absorbents of copper ions in ammonia solution.