

УДК 678.13+678.744+678.746

**АМФОТЕРНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА
И СТЕРЕОИЗОМЕРНЫХ ЭТИЛЕН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

E. M. Васильева, P. K. Гавурина

В литературе имеется ряд сообщений [4—7] об амфотерных ионообменных смолах. Большинство из них относится к полимерным комплексонам на основе аминокарбоновых кислот, вводимых в полимер путем ряда химических превращений. Различная устойчивость комплексов, образуемых подобными смолами с ионами различных металлов, зависящая от природы сорбируемого иона, может облегчить разделение сложных смесей металлов на ионитах такого типа.

Наряду с этим несомненный интерес представляют амфотерные смолы на основе сополимеров ненасыщенных кислот и оснований, которые могут быть использованы для сорбции крупных органических ионов, в частности цвиттер-ионов (белков, аминокислот, протеинов), из-за близкого по природе характера сорбента и сорбата.

В данной работе приведены некоторые характеристики новых амфотерных ионообменных смол, полученных сополимеризацией 2-метил-5-винилпирдицина (МВП) с фумаровой (ФК) или малеиновой (МК) кислотами в присутствии спивающего агента.

Линейные сополимеры этого типа (МВП — МК, МВП — ФК) были недавно получены [8—10]; интересной особенностью их является существенное влияние пространственной конфигурации кислотного сомономера на свойства сополимеров (потенциометрическое и вискозиметрическое поведение, область нерастворимости и др.).

Нам представилось интересным проследить отмеченное выше влияние в случае спицых трехмерных сополимеров.

Результаты опытов и их обсуждение

Ионообменные смолы были получены сополимеризацией МВП и МК или ФК кислот в присутствии спивающего агента — дивинилбензола (СА); эти иониты обозначены соответственно как ММ и МФ. Состав полученных смол приведен в табл. 1.

Мольный состав сополимеров X, Y, Z для звеньев МВП, ФК (МК) и СА соответственно был определен по данным элементарного анализа на азот и кислород (по разности); исходя из состава было рассчитано теоретическое содержание активных групп и сопоставлено с найденным титрованием динамическим и статическим методами.

Подобно тому, как это наблюдалось для линейных сополимеров [10], различие между обоими типами смол (ММ и МФ) сказывается на их поведении в процессе сополимеризации. Содержание МК в смолах при изменении соотношения исходных мономеров колеблется в очень узких пределах

Таблица 1

Состав сополимеров ММ и МФ *

Условное обозначение образца сополимера	Элементарный состав сополимера, вес. %				Мольный состав сополимера				Теоретическая обменная емкость, мэ-экв/г				Обменная емкость (определенна динамическим методом), мэ-экв/г	
	C		H		N		O		по аминным группам		по карбоксильным группам			
	найдено	вычисленно	найдено	вычисленно	найдено	вычисленно	найдено	вычисленно	Х	Y	Z			
МФ-1	74,20	74,10	7,0	6,80	8,40	6,65	10,40	11,60	19,50	8,85	6,0	3,26	3,27	
МФ-3	71,70	71,50	7,15	6,44	6,65	6,46	14,50	15,70	27,30	15,70	4,75	4,53	4,16	
МФ-4	70,72	70,51	7,14	6,46	6,38	5,76	15,76	15,75	29,60	15,60	4,56	4,93	5,03	
МФ-6	70,79	70,65	6,44	6,30	5,68	6,30	17,09	17,09	32,20	18,80	4,07	5,35	4,30	
ММ-1	75,11	75,60	7,48	6,90	7,84	9,57	67,3	67,3	17,9	14,78	5,60	2,99	5,6	
ММ-2	75,26	75,81	6,90	6,82	7,61	10,0	65,3	65,3	19,5	15,20	5,43	3,12	3,12	
ММ-3	76,0	76,2	6,98	7,07	7,34	9,68	63,94	63,94	17,84	18,20	5,28	3,01	5,13	
ММ-4	74,8	75,08	7,0	6,73	6,74	11,46	58,0	58,0	21,6	20,40	4,78	3,59	4,80	
ММ-5	74,5	75,1	7,41	6,74	6,80	11,29	58,6	58,6	21,3	20,0	4,86	3,52	5,0	

* Приведенные в таблице смолы синтезированы в различных условиях.

(18—21,5 мол. %), тогда как содержание ФК удается повысить до 32,2 мол. %. Обращает на себя внимание зависимость содержания кислоты в смоле от содержания спивающего агента, более ярко выраженная для системы МФ (рис. 1).

Приведенные в табл. 1 результаты свидетельствуют о том, что при титровании аминных групп для обоих типов смол определяется 90—100% от теоретически рассчитанного количества (в зависимости от степени спивки и доступности ионогенных группировок); в случае же карбоксильных групп наблюдается резкое различие между смолами. В системе МВП—ФК—СА (смолы МФ) титруется также 90—100% теоретически рассчитанного, в то время как в сополимере МВП—МК—СА (смолы ММ) количество найденных карбоксильных групп не превышает 48—54% от рассчитанного.

Данные равновесного титрования хорошо согласуются с определенными динамическим методом и с расчетными данными. В качестве примера на рис. 2 приведены кривые потенциометрического титрования двух образцов смол ММ и МФ, близких по составу. Видно, что в случае сополимера ММ-5 определяется 50% карбоксильных групп (от рассчитанного).

Найденные результаты совпадают с результатами, полученными для линейных сополимеров [8—10], в которых также определялось лишь около половины карбоксильных групп у сополимеров МВП—МК. Очевидно, подобно линейным полимерам, в спищих продуктах сохраняется *цис*-конфигурация исходной мономерной кислоты, вследствие чего при ионизации первичных кислотных групп в образующемся кислом малеатном анионе возникает весьма прочная внутренняя водородная связь; кроме того, второй протон находится в электроста-

тическом поле, создаваемом неподеленной электронной парой пиридиновых остатков, окружающих этот протон. Поэтому удаление протона вторичного карбоксила весьма затруднительно.

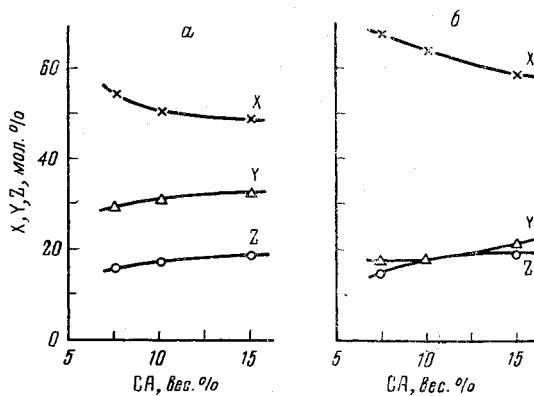


Рис. 1. Зависимость величин X, Y, Z в смоле от содержания СА в реакционной смеси: а — для смол МФ; б — для смол ММ

Различия между смолами ММ и МФ проявляются также в их способности к набуханию в водных растворах. В табл. 2 суммированы данные о набухании смол в зависимости от pH среды.

Набухаемость смол МФ в кислой и щелочной областях примерно одинакова, минимальна в нейтральной и близкой к ней областях и понижается с увеличением степени сшивки. Отличительной особенностью смол ММ является значительно большая набухаемость их при низких pH, нежели при высоких, а также большая набухаемость по сравнению со смолами МФ того же состава. Эти данные говорят о меньшей жесткости, о рыхлости макроскелета смол ММ. Большая рыхлость сополимера МВП — МК — СА, по-видимому, связана с меньшей активностью радикалов малеиновой кислоты, вследствие чего они обрывают растущие цепи и, кроме того, блокируя винильные группы сшивавшего агента, уменьшают число сшивок. Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что, несмотря на более высокое содержание СА (см. табл. 1), смолы ММ набухают сильнее (ср. ММ-1 и МФ-1, ММ-3 и МФ-3).

Полученные результаты по набухаемости сшитых сополимеров находятся в хорошем соответствии с данными потенциометрического титрования их, а также с ранее полученными данными о проведении линейных сополимеров в водных средах [8—10]. Вискозиметрические и потенциометрические исследования линейных сополимеров показали, что сополимеры МВП — МК имеют в кислой области высокую степень ионизации пиридиновых звеньев и в силу этого характеризуются распрямленностью цепей и высокой вязкостью растворов. В противоположность этому, на щелочной стороне в результате ряда специфических взаимодействий степень ионизации мала, цепи свернуты в клубки и вязкость растворов во много раз ниже.

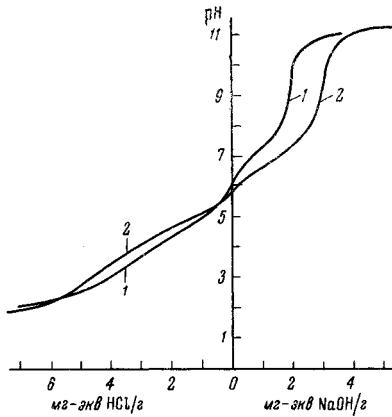


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования смол ММ и МФ: 1 — смола ММ-5, 2 — смола МФ-1

Таблица 2

Набухаемость смол ММ и МФ в водных растворах в зависимости от pH среды

Образец	Коэффициент набухания (весовой) при pH				Образец	Коэффициент набухания (весовой) при pH			
	1,05	3	6	2		1,05	3	6	12
ММ-1	17,20	2,06	2,0	7,58	МФ-1	3,71	2,26	1,76	3,28
ММ-2	13,20	2,08	1,84	6,20	МФ-3	2,13	1,97	1,17	2,56
ММ-3	6,60	1,95	1,20	3,56	МФ-4	3,47	1,86	1,69	3,29
ММ-4	8,60	1,79	1,28	4,16	МФ-6	2,38	1,57	1,34	2,30
ММ-5	5,75	1,66	1,08	3,20					

Для линейных сополимеров МВП — ФК отмеченные особенности отсутствуют и максимумы вязкостей на кислой и щелочной сторонах мало отличаются друг от друга.

Для выявления способности полученных ионообменных смол к сорбции тяжелых металлов было проведено сравнение их по активности в реакции ионного обмена по отношению к различным ионам в водных растворах их солей. С этой целью навеску воздушно-сухого ионита ($\sim 0,1$ г) заливали 100 мл 0,01 M забуференного раствора хлорида металла и оставляли при периодическом встряхивании до установления равновесия. Концентрацию начального и конечного растворов определяли методом комплексометрического титрования; по разности этих концентраций определяли количество поглотившегося иона. Полученные данные суммированы в табл. 3.

Таблица 3

Сорбция катионов металлов из 0,01 M растворов

Образец смолы	Количество сорбированного металла, мг-экв/г									
	pH = 6					pH = 10				
	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
ММ-3	0,94	0,84	0,52	—	—	—	—	—	—	—
ММ-4	0,65	0,25	0,25	—	—	—	—	—	—	—
МФ-1	2,72	1,67	2,57	0,68	0,49	0,74	0	0	2,17	0,21
МФ-4	3,85	2,34	2,62	0,72	0,76	1,41	0	0	2,48	0,18
МФ-6	1,64	1,04	1,48	0,72	0,60	0,94	0	0	1,85	0

Сорбция ионов металлов при pH = 6 определяется в основном образованием комплексов ионов с пиридиновыми звеньями и степенью устойчивости этих комплексов. Однако, несмотря на большее содержание МВП в ММ-1 и ММ-5 (по сравнению со смолами МФ (табл. 1), металла ими сорбируется меньше.

По-видимому, вследствие ионизации первичной карбоксильной группы МК при pH = 6 (для мономерной МК $pK_{a_1} = 2$, $pK_{a_2} = 6,23$ [11]; в сополимере они несколько возрастают, но, вероятно, pK_{a_1} остается менее 6 и ионизируется при условии $pK < pH$) имеет место образование кислого малеатного аниона с ориентацией пиридиновых звеньев вокруг него. Вследствие этого образование комплекса с металлом затрудняется. Для линейных сополимеров МВП — МК, по сравнению с МВП — ФК близкого состава, имеем в этой области pH характерную, значительно более широкую область нерастворимости вследствие скрученности макромолекул и коагуляции их из раствора [10].

Таким образом, и в сорбционных свойствах между смолами ММ и МФ наблюдаются существенные различия.

Выводы

1. Синтезированы и изучены амфотерные ионообменные смолы на основе сополимеров 2-метил-5-винилпиридина и стереоизомерных кислот: фумаровой (смолы МФ) и малеиновой (смолы ММ).

2. Сопоставление двух типов смол (ММ и МФ) показало, что они сильно отличаются друг от друга по ряду показателей: по полимеризационному поведению сомономеров, по поведению при потенциометрическом титровании, по набухаемости в водных растворах, по сорбции катионов. Отмеченные различия хорошо согласуются с отличительными особенностями линейных сополимеров 2-метил-5-винилпиридина с малеиновой и фумаровой кислотами.

3. Синтезированные смолы обладают суммарной обменной емкостью 8,4—9,4 мг-экв/г, способны к сорбции катионов тяжелых металлов. Сорбционные свойства смол МФ выражены сильнее, чем смол ММ.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
29 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wolf, R. Hering, Chem. Technik, **11**, 661, 1958.
2. G. Manecke, H. Heller, Makromolek. Chem., **55**, 51, 1962.
3. G. Manecke, H. Heller, Makromolek. Chem., **59**, 106, 1963.
4. E. Blasius, G. Olbrich, Z. analyt. Chem., **151**, 81, 1956.
5. E. Blasius, J. Bock, J. Chromatogr., **14**, 244, 1964.
6. Е. Б. Тростянская, Г. З. Нифедова, Высокомолек. соед., **5**, 49, 1963.
7. G. Manecke, J. Danhäuser, H. Heller, A. Grohman, P. Lergs, Angew. Chemie, **75**, 378, 1963.
8. В. С. Лебедев, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., **6**, 1161, 1964.
9. В. С. Лебедев, Н. Н. Логинова, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., **6**, 1174, 1964.
10. В. С. Лебедев, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., **6**, 1353, 1964.
11. П. Каррер, Курс органической химии. Госхимиздат, Л., 1960, стр. 346.

AMPHOTERIC ION EXCHANGE RESINS BASED ON COPOLYMERS OF 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE AND STEREOISOMERS OF ETHYLENE-1,2,-DICARBOXYLIC ACIDS

E. M. Vasil'eva, R. K. Gavurina

Summary

It were prepared and characterized the amphoteric ion exchange resins based on the copolymers of 2-methyl-5-vinylpyridine and stereoisomeric dicarboxylic acids — maleic and fumaric. The steric configuration of the acid comonomer was shown to considerably affect the behaviour of the polymers obtained: potentiometric properties swelling capacity in water solution, sorbtion properties.