

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1968

УДК 678.01:53:661:728.8

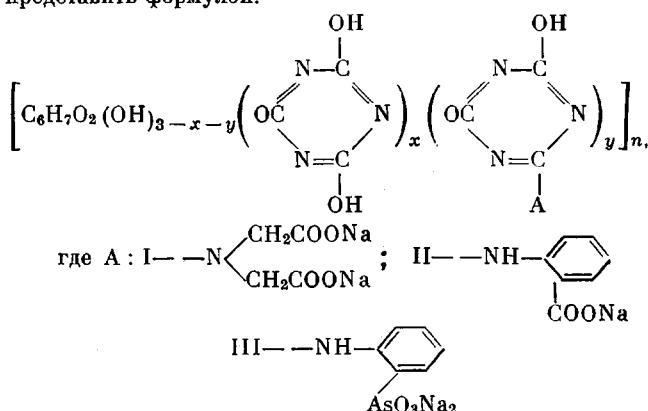
ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ И ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ГРУППИРОВКИ

*B. H. Толмачев, Л. В. Мирошник, Е. А. Чайкина,
Л. С. Гальбрайх*

Ранее был разработан метод синтеза производных цианурцеллюлозы, содержащих остатки иминодиуксусной кислоты — (N, N-дикарбоксиметиламино)триазинилцеллюлозы (I) и антракарбоновой кислоты — (N-2'-карбокси-фениламино)триазинилцеллюлозы (II) [1]. Полученные вещества представляют собой типичные слабокислотные иониты.

Настоящая работа посвящена более детальному исследованию ионообменных свойств производных цианурцеллюлозы, содержащих остатки иминодиуксусной, антракарбоновой и o-аминофениларсиновой кислот, а также привитых сополимеров целлюлозы, привитая цепь которых содержит элементарные звенья акриламидоксима и акрилгидроксамовой кислоты.

Производные целлюлозы, содержащие остатки o-аминофениларсиновой кислоты (N-2'-аминофениламино)триазинилцеллюлоза (III), — были синтезированы взаимодействием цианурцеллюлозы с o-аминофениларсиновой кислотой по методике, использованной для получения соединений I и II [1]. Химическое строение соединений I—III можно представить формулой:



Производные целлюлозы, содержащие амидоксимные и гидроксамокислые группы (IV), были получены взаимодействием привитого сополимера целлюлозы и полиакрилонитрила с гидроксиламином [2].

В табл. 1 приведена характеристика указанных выше производных целлюлозы, использованных для исследования их физико-химических свойств *.

* Для получения ионитов на основе целлюлозы, состав которых приведен в табл. 1, цианурцеллюлозу с содержанием хлора 4,5% (С. З. = 0,25) обрабатывали при 20° в течение 48 час. при pH = 6,0—6,5 водными растворами натриевых солей аминокислот — иминодиуксусной (соединение I), антракарбоновой (соединение II), o-аминофениларсиновой (соединение III). Соединение IV было получено обработкой привитого сополимера целлюлозы и полиакрилонитрила водным раствором гидроксиламина (pH = 6,5—6,7) при 100° в течение 6 час.

Для выяснения стабильности значений полной обменной емкости (ПОЕ) при регенерации соединений I—IV проводили определение их емкости на протяжении семи циклов. Было показано, что величина ПОЕ для соединений I—III имеет тенденцию к снижению, причем постоянная величина ПОЕ для всех образцов 0,25—0,35 мг-экв/г достигается примерно после четвертого цикла регенерации. Снижение величины ПОЕ связано, по-видимому,

с возможностью отщепления части ионогенных групп в результате омыления N-замещенных циануратов целлюлозы. Величина ПОЕ для соединения IV остается практически постоянной при многократной регенерации.

Таким образом, соединения I—III следует рассматривать как иониты однократного действия.

Для определения величин pK_a было проведено потенциометрическое титрование соединений I—IV по методике [3] в присутствии 0,01 н. раствора NaCl. Соединения I—IV предварительно были обработаны 0,1 н. раствором

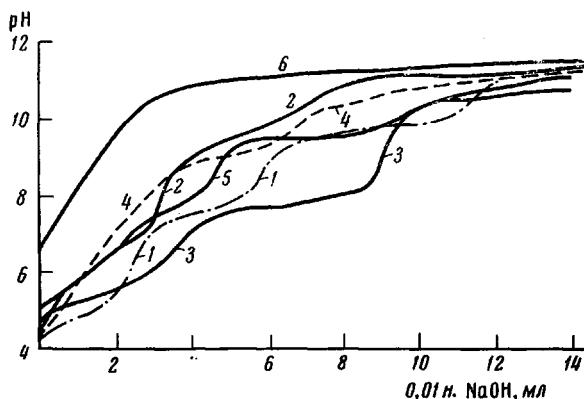


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования:
1—(N,N-дикарбоксиметиламино)триазинилцеллюлозы, 2—(N-2'-карбоксифениламино)триазинилцеллюлозы, 3—(N-2'-арсинофениламино)триазинилцеллюлозы, 4—привитого сополимера целлюлозы, 5—цианурата целлюлозы, 6—0,01 н. раствора NaCl

HCl с целью перевода их в H-форму. Кривые потенциометрического титрования, приведенные на рис. 1, имеют несколько точек перегиба, соответствующих нейтрализации различных кислотных функциональных групп, содержащихся в полученных соединениях. В состав соединений I—III, как

Таблица I
Характеристика соединений I—IV

Соединение	Содержание азота, %	Содержание натрия, %	Полная обменная емкость, мг-экв/г *	Количество остатков аминокислот на 100 элементарных звеньев макромолекулы целлюлозы
I	7,65	4,8	2,2	25
II	7,80	2,4	2,0	25
III	7,02	4,4	1,6	22
Привитой сополимер целлюлозы IV	15,50	—	3,6 **	—

* Определено для I—III по 0,1 н. NaOH (продукты переведены в H-форму).

** Содержание привитого компонента — 140%; степень превращения нитрильных групп в аминодексимные (α) и гидроксамовокислые (β) — 100%; $\alpha:\beta = 7:3$.

показано выше, входят триазиновые циклы, в которых атомы хлора замещены на остатки аминокислот, а также триазиновые циклы, содержащие диссоциирующие OH-группы, в связи с чем затрудняется отнесение точек перегиба на кривых титрования.

Для выяснения порядка последовательной нейтрализации различных типов кислотных групп были изучены кривые потенциометрического титрования низкомолекулярных аналогов: иминодиуксусной (V), антракарбоновой (VI) и *o*-аминофениларсиновой (VIII) кислот, а также кривая потенциометрического титрования цианурата целлюлозы (VIII) (цианурцеллюлоза,

атомы хлора в которой омылены в условиях, аналогичных условиям синтеза соединений I—III).

На основании этих кривых титрования методом полунейтрализации были определены приближенные значения pK_a как для указанных низкомолекулярных соединений, так и для цианурата целлюлозы (табл. 2). Расчет проводили по уравнению Гендерсона — Гассельбаха [4]:

$$pH = pK_a + n \lg \frac{a}{1-a}, \quad (1)$$

где a — степень нейтрализации, n — эмпирический коэффициент.

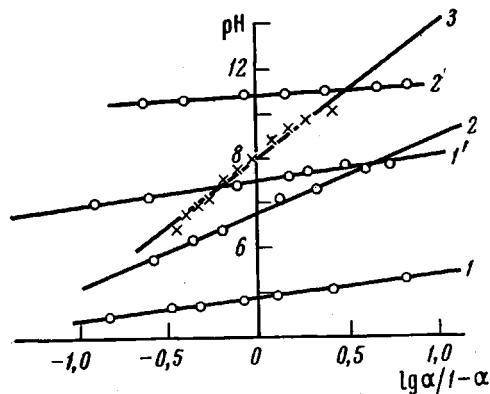


Рис. 2. Проверка выполнимости уравнения Гендерсона — Гассельбаха:
1 и 1' — VIII; 2 и 2' — I; 3 — IV

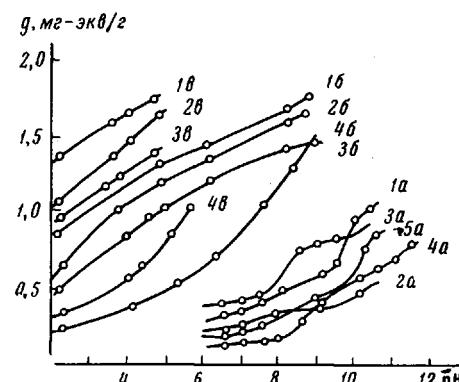


Рис. 3. Зависимость емкости соединений I—IV, найденной по щелочи (a), ионам Cu^{2+} (b) и Fe^{3+} (c) от pH среды. Номера кривых см. на рис. 1.

На рис. 2 приведены зависимости $pH = f\left(\lg \frac{a}{1-a}\right)$, для двух ступеней диссоциации цианурата целлюлозы (кривые 1 и 1'), на основании которых были найдены значения $n_1 = 0,64$ и $n_2 = 3,3$. Как видно из этого рисунка, уравнение (1) выполняется удовлетворительно.

Найденные величины pK_a для указанных выше аминокислот и для цианурата целлюлозы дали возможность отнести наблюдаемые перегибы на кривых титрования (рис. 1) к нейтрализации кислотных групп остатков иминодуксусной, антраниловой и *o*-аминофениларсиновой кислот или к нейтрализации OH-групп триазиновых циклов.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 2, только для соединения I на первой и второй ступенях нейтрализации происходит раздельное титрование кислотных групп. Поэтому для этого соединения по уравнению (1) были рассчитаны величины pK_1 и pK_2 .

На рис. 2 (кривые 2 и 2') приведены зависимости $pH = f\left(\lg \frac{a}{1-a}\right)$,

на основании которых найдены значения $n_1 = 2,1$ и $n_2 = 1,88$. В этом случае уравнение (1) также выполняется удовлетворительно.

Так как для соединений II—IV наблюдаемые перегибы связаны с одновременным титрованием двух или более кислотных групп, то по методу полунейтрализации была дана приближенная оценка средних значений pK_a .

Из данных, приведенных на рис. 2 (кривая 3), видно, что уравнение (1) для соединения IV выполняется недостаточно удовлетворительно.

Кривые потенциометрического титрования были использованы для определения емкости (g) соединений I—IV при различных значениях pH. Как видно из данных, приведенных на рис. 3, соединения I—IV являются ти-

Таблица 2

Значения pK_a соединений I — VIII

Соединение	Интервал pH	pK_a	Титруемые кислотные группы
I	4,3—6,5	$4,42 \pm 0,04$	1-я COOH-группа остатка имидоикусной кислоты
	6,5—8,5	$7,38 \pm 0,04$	1-я OH-группа триазинового цикла
	8,5—10,5	9,6	Оставшиеся COOH-и OH-группы
II	4,3—8,4	6,2	COOH-группа остатка антрацениловой кислоты и OH-группа триазинового цикла
	8,4—10,5	9,5	COOH-группа остатка антрацениловой кислоты и OH-группа триазинового цикла
III	4,7—6,7	5,8	OH-группа остатка <i>o</i> -аминофениларсиновой кислоты и OH-группа триазинового цикла
IV	6,7—9,3	7,9	OH-группа триазинового цикла
	4,2—9,5	$8,0 \pm 0,05$	OH-группы
V	2,5—9,5	2,5	1-я COOH-группа
V	5,5—10,5	9,8	2-я COOH-группа
VI	3,3—7,5	4,9	COOH-группа
VII	2,8—5,5	3,5	1-я OH-группа
	5,5—9,5	8,5	2-я OH-группа
VIII	5,0—8,5	$6,82 \pm 0,05$	2-я OH-группа
	8,5—10,0	$9,37 \pm 0,04$	

Таблица 3

Поглощепе ионов металлов (g) соединениями I—IV, мг-экв/г

Соль	pH	I		II		III		IV	
		g	ПОЕ	g	ПОЕ	g	ПОЕ	g	ПОЕ
CoCl ₂	5,4	0,81	1,3	1,1	1,8	0,50	1,4	0,55	3,6
CaCl ₂	6,2	0,50	1,3	0,86	1,8	0,36	1,4	0,25	3,6
NiCl ₂	5,7	0,43	1,3	0,54	1,8	0,44	1,4	0,24	3,6
MnCl ₂	5,8	0,24	1,3	0,54	1,8	0,20	1,4	0	3,6
CuCl ₂	4,0	0,76	1,3	1,12	1,8	0,41	1,4	1,50	3,6
ZnCl ₂	6,0	0,53	1,3	0,69	1,8	0,23	1,4	0,26	3,6
FeCl ₂	1,9	1,20	1,3	1,84	1,8	1,60	1,4	2,80	3,6
CdCl ₂	4,8	0,30	1,3	0,64	1,8	0,25	1,4	0,29	3,6
CuCl ₂	4,0	1,10 0,58	2,2 0,42	1,0 2,0		0,92 0,40	1,6	1,50 1,44	3,6
FeCl ₃ *	1,9	1,70 0,66	2,2 0,52	1,80 0,42		1,20 0,42	1,6	2,80 2,61	3,6

* Числитель — емкость по поглощению, знаменатель — по вытеснению.

личными полифункциональными ионообменниками. Резкое возрастание емкости наблюдается при $pH > 7 \div 8$, а при больших значениях pH величина g стремится к ПОЕ.

Было исследовано поглощепе ионов металлов соединениями I—IV при $pH < 7$ из 0,1 н. растворов солей FeCl₃, CuCl₂, CoCl₂, NiCl₂, ZnCl₂, CaCl₂, CdCl₂ и MnCl₂. Как видно из табл. 3, наибольшее поглощепе наблюдается для ионов Fe³⁺, Cu²⁺, Co²⁺, а наименьшее — для ионов Mn²⁺.

Была также исследована в статических условиях зависимость от рН среды емкости поглощения соединениями I—IV ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} . Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что поглощение ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} заметно возрастает при увеличении рН среды, приближаясь при больших значениях рН к величинам ПОЕ.

Учитывая относительно малую кислотность изучаемых сорбентов и возможность в этом случае явлений гидролиза солевых форм [5], представляло интерес сопоставить их поглотительную способность по отношению к ионам металлов, найденную двумя способами: 1) по изменению концентрации ионов металлов в исходном растворе, находящемся в контакте с сорбентом, и 2) по результатам вытеснения поглощенных ионов металлов из сорбентов с помощью 0,1 н. HCl . Перед вытеснением сорбенты тщательно промывали водой. Из табл. 3 видно, что для соединений I—III емкость поглощения ионов металлов, найденная по первому методу, примерно в два раза для ионов Cu^{2+} и в три раза для ионов Fe^{3+} больше значений, полученных по второму методу. Это связано, по-видимому, с постепенным гидролизом солевых форм сорбентов в процессе промывки их водой.

Были сняты спектры диффузного поглощения твердых хлоридов металлов меди, кобальта и никеля, а также растворов, содержащих продукты взаимодействия замещенных амидов циануровой кислоты и антраксиловой, иминодиуксусной и *o*-аминофениларсновой кислот с хлоридами названных металлов.

На рис. 4 сопоставлены соответствующие кривые соединений, содержащих остатки *o*-аминофениларсновой кислоты, для которых наиболее четко проявляется характер изменения спектров поглощения. Как видно, наблюдаемые изменения спектров поглощения связаны с $d-d$ -переходами в пределах электронных оболочек ионов металлов [6].

В присутствии 2-хлор-4,6-ди(2'-арсинофениламино)триазина-1,3,5 наблюдается значительное изменение кривых поглощения исходных солей хлоридов металлов, что связано с процессами комплексообразования с участием этого соединения. Кривые поглощения продуктов взаимодействия (*N*-2'-арсинофениламино)триазинилцеллюлозы с ионами металлов также существенно отличаются от кривых поглощения твердых хлоридов металлов. Это отличие можно объяснить, по-видимому, процессами комплексообразования с участием ионогенных групп модифицированного целлюлозного волокна.

Выводы

1. Исследованы кислотные свойства цианурата целлюлозы, (*N,N*-ди-карбоксиметиламино)триазинилцеллюлозы, (*N*-2'-карбоксифениламино)-триазинилцеллюлозы, (*N*-2'-арсинофениламино)триазинилцеллюлозы, а также привитого сополимера целлюлозы, содержащего амидоксиминые и гидроксамовокислые группы и рассчитаны величины рК_a для различных степеней диссоциации.

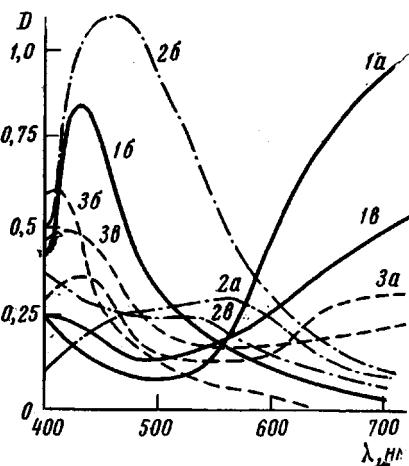


Рис. 4. Спектры диффузного поглощения хлоридов меди (1a), кобальта (2a) и никеля (3a); в присутствии 2-хлор-4,6-ди(2'-арсинофениламино)триазина-1,3,5 (1b, 2b, 3b) и (*N*-2'-арсинофениламино)триазинилцеллюлозы (1c, 2c, 3c). Спектры сняты на спектрофотометре СФ-10

2. На основании спектров диффузного поглощения указанных производных целлюлозы, содержащих ионы металлов, высказано предположение о протекании процесса комплексообразования.

Харьковский университет
им. А. М. Горького
Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
26 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б9, 470, 1967.
2. Т. В. Владимира, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Г. А. Габриелян, Изв. высш. учебн. заведений СССР, Химия и хим. технология, 1968, № 5, 596.
3. К. М. Ольшанова, М. А. Потапова, В. Д. Копылова, Н. М. Морозова, Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии, изд-во «Химия», 1965.
4. A. Katchalsky, R. Spitznik, J. Polymer Sci., 2, 432, 1947.
5. Г. С. Либинсон, Ж. физ. химии, 32, 1509, 1965.
6. И. Б. Берсукер, А. В. Аблов, Химическая связь в комплексных соединениях, Изд-во АН МолдССР, 1962.

STUDY OF ACIDIC AND IONEXCHANGE BEHAVIOR OF CELLULOSE DERIVATIVES WITH COMPLEXING GROUPS

V. N. Tolmachev, L. V. Miroshnik, E. A. Chaikina, L. S. Gal'braikh

Summary

Complexing cationites based on cellulose and containing residues of iminodiacetic (I), anthranilic (II), *o*-aminophenylarsinic (III) acids and graft-copolymer of cellulose with amidoxime and hydroxamic acid residues groups (IV) have been studied. Determined potentiometrically pK_a values for the first and the second steps are 4,42 and 7,38 for I, 6,2 and 9,5 for II, 5,8 and 7,9 for III and 8,0 for IV. Cationites absorb ions Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} . Spectra of diffusion reflection of the products of reaction with ions indicate complex formation.
