

УДК 678.746.678.01:54

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМФОЛИТОВ  
С СИЛЬНОКИСЛОТНЫМИ И СИЛЬНООСНОВНЫМИ ГРУППАМИ

*A. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков,  
В. Ратайчак, В. В. Коршак*

Ранее нами было показано, что комплекс свойств полiamфолитов зависит в основном от взаимодействия противоположно заряженных фиксированных ионов [1, 2]. Большой интерес представляет исследование процессов солеобразования при изменении функциональной силы ионогенных групп и свойств внешнего раствора, а также взаимного влияния разнополярных групп на их функциональную силу.

Наиболее полное представление о внутрисолевых (ВС) связях позволяют получить данные потенциометрического титрования смесей катионита

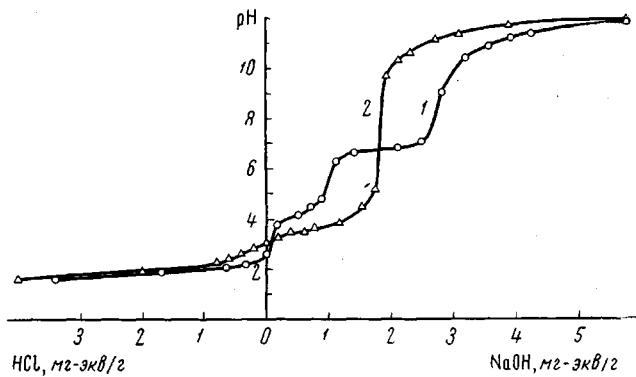
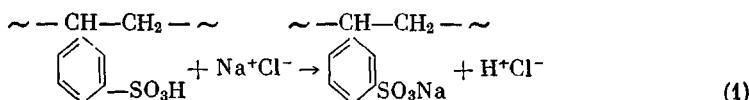
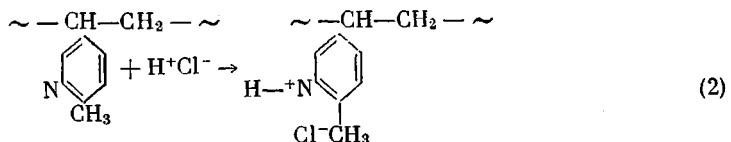


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования:  
1 — полiamфолита АПС-2 в ВС-форме; 2 — эквимолекулярной смеси сополимера стирола и 2-метил-5-винилпиридина с сульфокатионитом КУ-2-2 в  $\text{H}^+$ -форме

и анионита. Так, потенциометрическая кривая эквимолекулярной смеси сополимера стирола и 2-метил-5-винилпиридина (МВП) с сульфокатионитом КУ-2-2 в  $\text{H}^+$ -форме (рис. 1) в сравнении с полiamфолитом АПС-2\* показывает отсутствие взаимодействия между сульфо- и пиридиновыми группами, и на кривой 2 (рис. 1) отсутствует область, соответствующая расщеплению внутренней соли (рис. 1, кривая 1). При потенциометрическом титровании смеси ионитов параллельно протекают реакции (1) и (2):



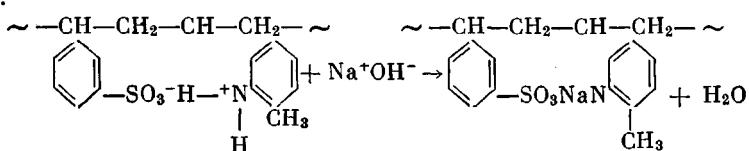
\* АПС-1 — полiamфолит, полученный сульфированием сополимера стирола и 4-винилпиридина, АПС-2 — сополимера стирола и МВП.



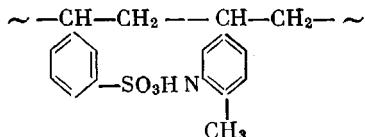
Причем уже в системе  $\text{NaCl} - \text{NaOH}$  пиридиновые группы титруются выделяющейся по реакции (1) соляной кислотой. Полученное значение  $pK_a = 3,65 \pm 0,04$  для пиридиновых групп исследуемой механической смеси ионитов хорошо согласуется со значениями  $pK_a$  для сополимера стирола и МВП ( $pK_a = 3,72$ ) (рис. 2) и свободных пиридиновых групп полиамфолита АПС-2;

$pK_a$  сульфогрупп в исследуемой смеси не может быть определено вследствие малой концентрации нейтральной соли [3]. В этом случае область неполной ионизации сульфогрупп ( $\text{pH} = 0-1$ ) находится при концентрации электролита  $10-100 \text{ мг-экв/г}$  (рис. 1). Учитывая эквивалентность разноименных групп, эта область практически не может быть получена. Для полиамфолита ввиду незначительной концентрации свободных сульфогрупп плавный перегиб в области  $2-3 \text{ мг-экв}$  практически отсутствует, т. е. реакции (1) и (2) на свободных ионогенных группах не оказывают существенного влияния на ход кривой.

Значение  $pK_a = 6,77 \pm 0,04$  (рис. 1, кривая 1) соответствует 50%-ному расщеплению внутренней соли с образованием непротонированного пиридина:



Верхняя граница начала образования внутренней соли ( $\text{pH} = 8,55$ ) лежит значительно выше обычной области начала протонирования пиридиновых групп в сополимере ( $\text{pH} = 5,75$ ). Учитывая, что химическая природа групп остается без изменений, в данном случае происходит кажущееся увеличение основности пиридиниевых групп, образующих ВС-связь уже при  $\text{pH} = 8,55$  (рис. 3). Действительное увеличение силы разноименных функциональных групп характерно только для цвиттерионов в тех случаях, когда кислотная и основная группы в молекуле разделены легко поляризуемыми связями или системами [4]. В случае полиамфолита типа АПС цвиттерионы не имеют места, так как при передаче электрических эффектов через систему трех углеродных атомов и бензольное ядро



эффект ослабляется приблизительно в 40—50 раз, а учитывая слабую поляризацию атома серы и значительное ослабление при передаче через гетероциклический, его не следует принимать во внимание. Это подтверждает и величина  $pK_a$  свободных пиридиновых групп в полиамфолите АПС-2, что аналогично  $pK_a$  для пиридиновых групп в сополимерах винилпиридина со стиролом. Для полиамфолитов типа АПС характерно лишь формальное возрастание основных свойств ( $pK_a$  протонизации свободных пиридиновых групп  $4,20 \pm 0,04$ ,  $pK_a$  протонизации пиридиновых групп ВС-формы  $6,77 \pm 0,04$ ) пиридиновых групп, которое можно объяснить наличием разнополярных ионизированных групп в локализованном пространстве (поре) и взаимодействием групп в растворе. По-видимому, соляная кислота, выделяющаяся в локализованных порах по реакции (1), протонирует пиридин и затем происходит отщепление молекулы  $\text{NaCl}$  с образованием ВС-связи.

Найденная величина статической обменной емкости (СОЕ) по 0,1 н.  $\text{NaOH}$  близка к рассчитанной для сульфогрупп:

Полиамфолит	АПС-1	АПС-2
СОЕ по 0,1 н. $\text{HCl}$ , мг-экв/г	$0,98 \pm 0,07$	$1,00 \pm 0,07$
СОЕ по 0,1 н. $\text{NaOH}$ , мг-экв/г	$3,25 \pm 0,07$	$3,15 \pm 0,07$

$\text{pH}$ , создаваемое в ионите, который находится в 0,1 н.  $\text{NaOH}$ , вполне достаточно для вытеснения пиридиниевых групп из ВС-формы. Величина СОЕ по основным группам в 0,1 н.  $\text{HCl}$  составляет 30% от теоретического значения емкости для анионообменных групп. В этом случае величина  $\text{pH}$  в ионите явно недостаточна для расщепления полимерных сульфосолей, и емкость по сульфогруппам не может быть использована в области  $\text{pH}$  раствора 0,5—1,5.

Существование некоторого количества свободных пиридиновых и сульфогрупп объясняется пространственными затруднениями из-за нерегулярного чередования ионогенных групп, ограниченной подвижности сегментов трехмерного полимера, а также некоторым избытком катионо-анионообменных групп. Кривая потенциометрического титрования полиамфолита АПС-2 в  $\text{K}^+$ -форме (рис. 4) позволяет определить область  $\text{pH}$ , в которой АПС-2 переходит из  $\text{K}^+$ -формы в ВС-форму;  $pK_a$  образования ВС-связи соответствует  $pK_a$  ее разрушения ( $6,80 \pm 0,04$ ) практически без обычного для ионитов гистерезиса, что подтверждает равновесный характер реакции образования и разрушения ВС-формы.

Из зависимости СОЕ —  $\text{pH}$  (рис. 5), снятой одновременно с кривой потенциометрического титрования, видно, что СОЕ для АПС-2 в  $\text{K}^+$ -форме

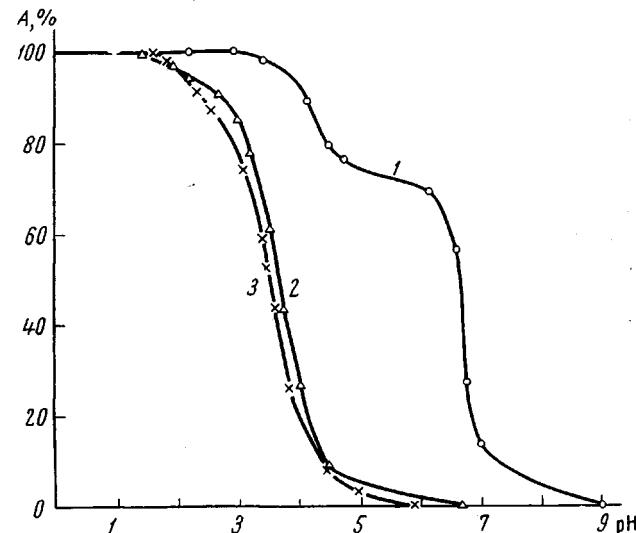


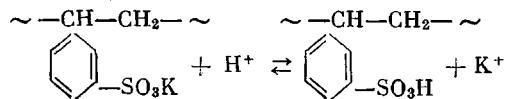
Рис. 3. Зависимость степени ионизации пиридиниевых групп (A) от  $\text{pH}$  для:

1 — полиамфолита АПС-2 в ВС-форме; 2 — сополимера стирола и 2-метил-5-винилпиридина; 3 — эквимолекулярной смеси сополимера стирола и 2-метил-5-винилпиридина с сульфокатионитом КУ-2-2 в  $\text{H}^+$ -форме

по  $\text{H}^+$ -ионам уже при  $\text{pH} \sim 5$  достигает 2,45 мг-экв/г и далее с понижением  $\text{pH}$  не меняется.

Исчезновение «площадки» титрования свободных пиридиновых групп может быть объяснено, по-видимому, тем, что ионизация свободных пиридиновых групп протекает одновременно с реакцией образования ВС-связи.

Если учесть, что обменом



можно пренебречь, так как равновесие реакции сильно сдвинуто влево вследствие большого избытка ионов металла, то СОЕ, полученная по данным рис. 5, совпадает с рассчитанной для случая полной ионизации пиридина, образующего как ВС-связь, так и солянокислую соль.

Для истинных полиамфолитов необходимо стехиометрическое соотношение противоположнозаряженных ионогенных групп, предполагающее возможность 100%-ного образования ВС-формы. Наличие ионогенных групп в активном несвязанном состоянии приводит к обычным реакциям ионного обмена, не ионный обмен, а «ионная

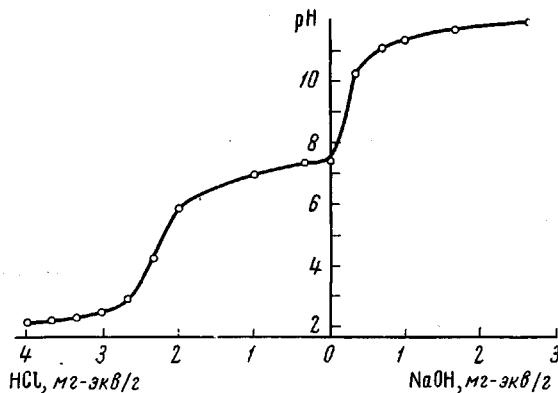


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования полиамфолита АПС-2 в  $\text{K}^+$ -форме

в то время как для полиамфолитов характерен задержка» [5], т. е. замедление сильных электролитов при разделении смесей сильных и слабых электролитов.

С целью выяснения влияния добавок ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  на устойчивость ВС-связи в полиамфолитах АПС были сняты их сорбционные ха-

Таблица 1

Сорбционные характеристики ионитов

Ионит	СОЕ по 0,1 н. $\text{Ag}^+$	СОЕ по 0,1 н. $\text{UO}_2^{2+}$	СОЕ по 0,1 н. $\text{Fe}^{3+}$	СОЕ по 0,1 н. $\text{HCl}$ *
АПС-1	—	0,93±0,05	1,10±0,1	0,98±0,07
АПС-2	0,99±0,1	—	0,90±0,1	1,05±0,07
КУ-2-2	—	4,00±0,05	—	—
Сополимер стирола и МВП	—	0,0	—	4,16±0,07

\* СОЕ по 0,1 н.  $\text{HCl}$  позволяет определить количество свободных пиридиновых групп, а следовательно и количество свободных сульфогрупп, которые в исследуемых полиамфолитах практически равны.

теристики в кислых растворах при  $\text{pH} = 1,1-1,2$ , где исключено осаждение гидроокисей ( $\text{pH}_0$  для гидроокисей Fe и U равно соответственно 1,50 и 2,75 [6]). Для выяснения специфики сорбции на синтезированных смолах в качестве модельных соединений применяли катионит КУ-2-2 и сополимер стирола и МВП. Из табл. 1 видно, что пиридиновые группы не активны в принятых нами условиях сорбции. При сравнении величин СОЕ на КУ-2-2 и полиамфолитах АПС видно, что в данных условиях не происходит разры-

ва ВС-связи, и сорбция катионов осуществляется только за счет свободных сульфогрупп.

Частичное или полное расщепление ВС-связи возможно при обработке полиамфолита растворами HCl или KOH в спирте с последующей промывкой спиртом. После обработки полиамфолита спиртовым раствором KOH и промывки спиртом внутренняя соль практически не образуется, и этот прием может быть широко использован для получения полиамфолитов в различных аналитических формах без образования ВС-связей.

Весьма перспективным свойством полиамфолитов является их способность к регенерации водой [5]. При промывке водой полиамфолита, за-

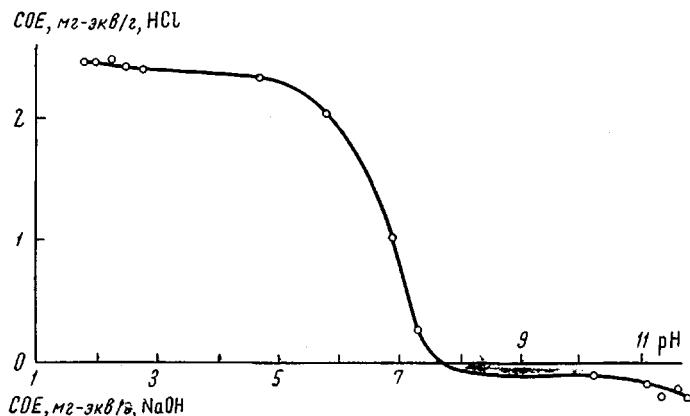
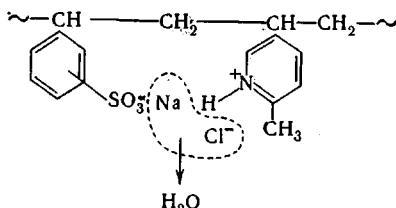
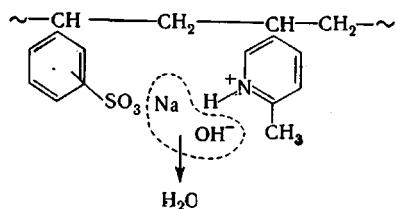


Рис. 5. Зависимость СОЕ от pH для полиамфолита АПС-2 в  $K^+$ -форме

ряженного сильным электролитом, происходит одновременный или последовательный доннановский гидролиз обеих ионогенных групп



концентрация которых в геле значительно превышает концентрацию вымываемой водой нейтральной соли. Наличие протока воды сдвигает равновесие и способствует дальнейшему прохождению гидролиза. Аналогичная картина получается и в случае предварительной зарядки полиамфолита щелочью



Пиридиновые группы являются более слабым основанием, чем выделяющаяся щелочь, но вследствие их большей концентрации в геле полиамфолита они вытесняют Na из его соли. Полиамфолит после промывки водой не может быть получен в 100%-ной ВС-форме ввиду стерических затруднений солеобразования или нарушения стехиометрии (за исключе-

нием цвиттер-ионных полиамфолитов) и всегда остается некоторое количество не вымытых водой ионов.

Полнота и скорость образования ВС-формы зависит от силы свободной активной ионогенной группы (для случая предварительной зарядки щелочью или кислотой); так, для полиамфолита с идентичными аминогруппами в  $H^+$ - и  $Cl^-$ -форме сульфогруппы при промывке водой образуют ВС-форму быстрее и более полно, чем карбоксильные. Большое значение имеет и предварительная обработка полиамфолита, например  $HCl$  или  $KOH$ ; наибольшая скорость образования внутренней соли наблюдается, когда свободной является наиболее сильная ионогенная группа, сдвигающая в дальнейшем доннановский гидролиз противоположно заряженной ионогенной группе. В случае полиамфолитов типа АПС в  $H^+$ ,  $Cl^-$ -форме образование ВС-формы происходит быстрее, чем для полиамфолитов, предварительно заряженных  $NaOH$ .

Полнота и скорость образования ВС-формы при промывке водой и ее устойчивость зависят от пространственных затруднений в геле и подвижности полимерных сегментов между малоподвижными участками сшивок. Эти факторы зависят от частоты сшивки, набухания, температуры и полярности растворителя.

Для полиамфолитов АПС расход воды при полной регенерации с получением ВС-формы составлял 5–8 л/г сухой смолы в зависимости от природы иона металла, которым заряжен ионит. Большой интерес представляет исследование скоростей образования ВС-формы

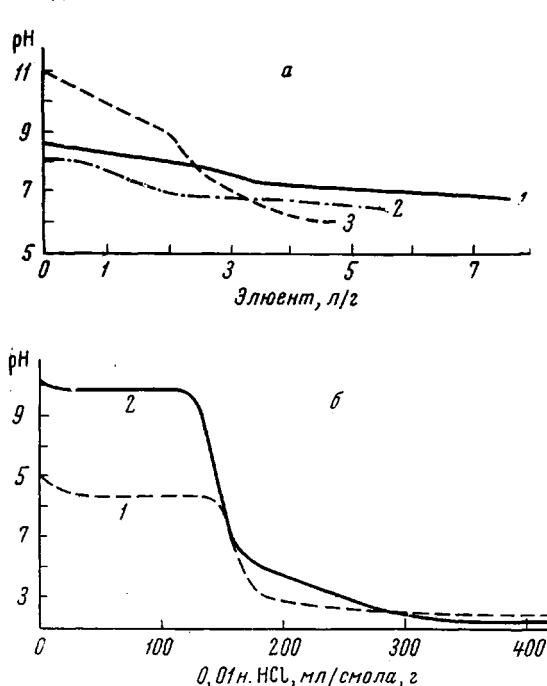


Рис. 6. Регенерация полиамфолита АПС-2:  
а — 1 н. раствором  $KCl$  в  $K^+$ -форме (1); будистиллом в формах  $Ba^{2+}$  (2) и  $K^+$  (3); б — 0,01 н.  $HCl$  в формах  $Ba^{2+}$  (1) и  $K^+$  (2)

на полиамфолитах, заряженных ионами, дающими с сульфогруппами весьма прочные соли. Было найдено, что для полиамфолита АПС-2 в  $K^+$ -форме внутренняя соль образуется быстрее, чем для  $Ba^{2+}$  формы (табл. 2, рис. 6, а). Сопоставление этих данных позволяет заключить, что скорость образования ВС-формы при промывке водой определяется прочностью ионной связи сульфогрупп с ионом металла [7].

Более эффективной является регенерация полиамфолитов разбавленными растворами кислот. Регенерация проходит нацело с большой скоростью. При регенерации кислотой (рис. 6, б) проявляется буферное действие полиамфолита АПС-2 в  $M^{n+}$ -форме, причем pH элюата зависит от природы иона  $M^{n+}$ , которым заряжен полиамфолит, а скорость образования ВС-формы практически не зависит от природы  $M^{n+}$ , адсорбированного смолой.

Для выяснения влияния силы функциональных групп на закономерности внутреннего солеобразования нами были синтезированы полиамфолиты, содержащие сильноосновные группы четвертичных пиридиниевых оснований и сульфогруппы.

В качестве N-алкилирующего агента для полиамфолитов АПС приме-

няли диметилсульфат, который способен алкилировать даже производные пиридина, которые не алкилируются иодистым метиолом [8]. В ВС-форме электрофильтная атака катионом положительно заряженного атома азота затруднена, поэтому для N-алкилирования применяли полиамфолиты АПС в  $K^+$ -форме со свободными пиридиновыми группами. Невысокая температура N-алкилирования ( $60-65^\circ$ ) исключает протекание побочных ре-

Таблица 2  
Регенерация полиамфолита АПС-2

Ионная форма	Регенерирующий раствор:	рН раствора на входе	СОЕ по 0,1 н. NaOH, мг-экв/г	
			до регенерации	после регенерации
$K^+$	Вода	6,15	$0,12 \pm 0,07$	$2,30 \pm 0,07$
$Ba^{2+}$	Вода	6,20	$0,60 \pm 0,07$	$2,45 \pm 0,07$
$K^+$	1 н. KCl	7,10	$0,12 \pm 0,07$	$1,00 \pm 0,07$
$K^+$	0,01 н. HCl	2,15	$0,12 \pm 0,07$	$3,60 \pm 0,1$
$Ba^{2+}$	0,01 н. HCl	2,30	$0,60 \pm 0,07$	$3,30 \pm 0,1$

акций алкилирования сульфогрупп, а также позволяет избежать термического разложения четвертичных пиридиневых групп. Степень конверсии после N-алкилирования весьма трудно определить из-за побочной реакции

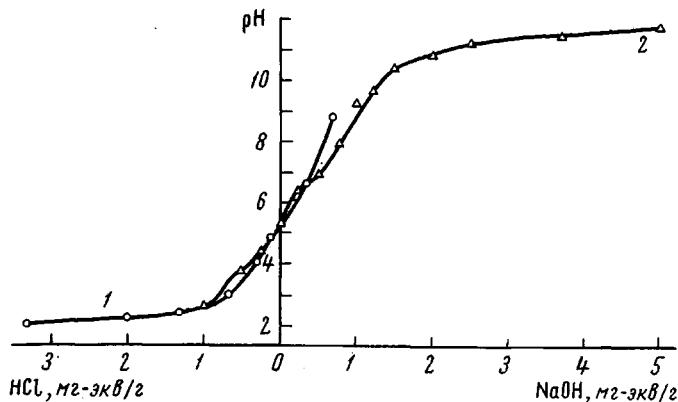


Рис. 7. Кривые потенциометрического титрования полиамфолитов:  
1 — АПС-2В; 2 — АПС-1В

солеобразования и невозможности получить однородную весовую форму ионита. Так, данные элементарного анализа не позволяют с достаточной точностью судить о степени конверсии при N-алкилировании.\*

	Найдено, %:				Вычислено, %:			
	C	H	N	S	C	H	N	S
АПС-2, ВС-форма	59,6	5,6	3,9	9,2	64,5	5,4	4,3	10,2
АПС-2В	43,8	4,8	2,7	9,3	47,7	4,6	2,9	13,7

Наиболее точно степень N-алкилирования можно оценить по кривым потенциометрического титрования (рис. 7) и зависимостям СОЕ-рН (рис. 8). Ионогенные группы в полиамфолитах АПС-В ионизированы во всем интервале рН [3], поэтому образующаяся ВС-связь устойчива как в кислой, так и в щелочной среде. Площадка на кривой потенциометрического титрования, типичная для расщепления внутренней соли в поли-

\* Полиамфолитам, полученным N-алкилированием полиамфолитов АПС-1 и АПС-2 присвоена марка АПС-1В и АПС-2В соответственно.

амфолитах АПС, исчезает или сильно уменьшается в зависимости от степени N-алкилирования. Вследствие устойчивости ВС-связи полиамфолиты типа АПС-В почти не способны обменивать ионы. Некоторая величина СОЕ по сульфогруппам объясняется присутствием свободных ионогенных групп, а также неполнотой N-алкилирования пиридиновых групп. Так, СОЕ по 0,1 н. для NaOH полиамфолита АПС-1В в ВС-форме равна 1,4 мг-экв/г, а по 0,1 н. HCl — 0,95 мг-экв/г, в то время как теоретическая, для случая полного N-алкилирования, рассчитанная по содержанию N и S, равна соответственно 2,78 и 2,65 мг-экв/г (СОЕ по 0,1 н. NaOH для

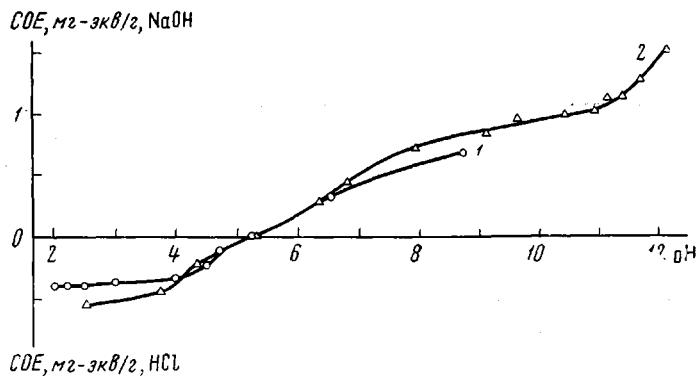


Рис. 8. Зависимость СОЕ от pH для N-алкилированных полиамфолитов:  
1 — АПС-2В; 2 — АПС-1В

неалкилированного полиамфолита АПС-1 составляла 3,25 мг-экв/г). Следовательно 0,1 н. NaOH и 0,1 н. HCl не способны к расщеплению ВС-формы в полиамфолитах с сульфогруппами и группами четвертичных пиридиниевых оснований. Соли металлов  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в кислых средах также не расщепляют внутреннюю соль (СОЕ по  $\text{UO}_2^{2+}$  составила 0,7 мг-экв/г, а по  $\text{Fe}^{3+}$  — 0,9 мг-экв/г, т. е. соответствовала величине для свободных сульфогрупп). Хорошие сорбционные характеристики на подобных полиамфолитах могут быть, по-видимому, получены только в экстремальных областях pH.

### Экспериментальная часть

10 вес. ч. полиамфолита АПС-1 в  $\text{K}^+$ -форме алкилировали 100 вес. ч. диметилсульфата нейтральной реакции (26 молей на грундумоль 4-винилпиридинина в сополимере). Смесь выдерживали последовательно 1 час при 20°, 1 час при 50° и 18 час. при 60—65°. Избыток диметилсульфата отмывали этиловым спиртом. Полученный полиамфолит подвергали стандартизации. Полиамфолит АПС-2 алкилировали аналогичным образом (20 молей диметилсульфата на грундумоль 2-метил-5-винилпиридинина в сополимере). В этом случае смесь выдерживали при 20° 18 час., затем при 60° в течение 10 час.

Стандартизацию полиамфолитов проводили двукратным переводом в  $\text{H}^+$ - и  $\text{Na}^+$ -форму поочередной промывкой 5%-ным NaOH, водой, 5%-ной HCl и водой до отсутствия реакции на  $\text{Cl}^-$ -ионы в элюате. Далее смолу подвергали электрохимической регенерации [4]. АПС-1 и АПС-2 в  $\text{K}^+$ -форме были получены промывкой ВС-формы 5%-ным спиртовым раствором KOH до постоянного значения pH на выходе из колонки. Избыток щелочи отмывали спиртом, и полиамфолит сушили при 60—70°/30 мм над KOH.

Потенциометрическое титрование полиамфолитов проводили по обычной методике; навески смолы  $0,3000 \pm 0,0003$  г на 50 мл раствора. Для определения СОЕ растворы после определения pH оттитровывали до pH = 7.

Определение СОЕ для полиамфолитов по растворам нитратов проводили, заливая навеску смолы  $0,5000 \pm 0,0005$  г 50 мл 0,1 н. раствора  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Пробы оставляли на двое суток при периодическом встряхивании. Количество поглощенного  $\text{UO}_2^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  определяли весовым методом; СОЕ по  $\text{Ag}^+$  определяли титрованием по Фольгарду [9].

Для регенерации полиамфолита АПС-2 навеску 0,5000 + 0,0005 г в  $K^+$ - или  $Ba^{2+}$ -форме помещали в колонку диаметром 8 мм и промывали соответствующим элюентом со скоростью 200—250 мл/час.

При промывке бидистиллатом и 1 н. KCl элюирование заканчивали, когда разница значений pH на входе и выходе из колонки была менее 0,3 единиц pH. Элюирование 0,1 н. HCl заканчивали при достижении равенства pH на входе и выходе.

## Выводы

1. Исследовано влияние силы разноименных функциональных групп в полиамфолитах и свойств внешнего раствора на процессы образования внутренней соли. На основе данных потенциометрического титрования модельных смесей ионитов и полиамфолитов сделана попытка объяснить кислотно-основное равновесие полиамфолитов в различных средах.

2. Показано, что присутствие ионов поливалентных металлов существенно не влияет на способность к расщеплению ВС-связей. Исследована эффективность регенерации полиамфолитов водой и разбавленными растворами кислот в зависимости от вида сорбированного иона.

3. N-алкилированием сульфированных сополимеров стирола и винилпиридинов синтезированы полиамфолиты, содержащие сильноосновные и сильноакислотные группы.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
14 X 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, В. Ратайчак, Высокомолек. соед., Б9, 657, 1967.
2. Ю. А. Лейкин, А. В. Смирнов, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А9, 157, 1968.
3. Ф. Гельферих, Иониты, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 81.
4. А. Альберт, Е. Сережент, Константы ионизации кислот и оснований, изд-во «Химия», 1964, стр. 108.
5. M. J. Hatch, J. A. Dillon, H. B. Smith, Industr. and Enghg chem., 49, 1812, 1957.
6. Н. В. Аксельруд, Сб. Химия растворов редкоземельных элементов, Изд-во АН УССР, 1962, вып. III, стр. 23.
7. O. D. Bonner, L. L. Smith, J. Phys. Chem., 61, 326, 1957.
8. O. Mumt, G. Hings, Ber., 56, 2301, 1923.
9. В. Ф. Гиллебрандт, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, изд-во «Химия», 1966, стр. 238, 439, 527.

## SYNTHESIS AND BEHAVIOUR OF POLYAMPHOLITES WITH STRONG ACIDIC AND BASIC GROUPS

*A. V. Smirnov, Yu. A. Leikin, A. B. Davankov, V. Rataichak,  
V. V. Korshak*

### Summary

Effects of different ionogenic groups and solvent nature on stability of inner salts has been studied on the example of polyampholites with sulphonic and pyridinium groups. The stability is increased in parallel with strength of opposite functional groups. Acid-base equilibrium of polyampholites in different media has been treated using potentiometric titration of model mixture of ionites and polyampholites. Presence of polyvalent ions does not causes degradation of intrasalt bonds. Efficiency of polyampholites regeneration with water and diluted acids in dependence on ion nature has been studied. By N-alkylation of crosslinked sulphonated copolymers of styrene and vinylpyridine with dimethylsulphate polyampholites with strong acidic and basic groups have been prepared.