

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

B. N. Толмачев, Н. В. Дробницая

Модифицированные производные целлюлозы, содержащие слабокислотные гидроксамовые группировки, обладают комплексообразующими свойствами, в связи с чем они могут служить для селективного разделения смесей ионов металлов. В работе [1] нами были получены ориентировочные данные о кислотных свойствах этого рода полимеров.

Настоящая работа посвящена более детальному изучению кислотно-основных свойств привитого сополимера целлюлозы и полиакрилгидроксамовой кислоты (ЦАГ).

ЦАГ получали при взаимодействии привитых сополимеров целлюлозы и поликарбонитрила (ПАН) с различным содержанием привитого компонента, с нейтральным раствором гидроксиамина ($\text{pH} = 6,5-6,7$) в течение 4 час. при 100° [2]. Синтезированные продукты тщательно отмывали водой и метанолом до нейтральной реакции и до отсутствия Cl^- -ионов, а затем сушили на воздухе до постоянного веса. Полную обменную емкость (ПОЕ , мг-экв/г) определяли в статических условиях по 0,1 н. раствору KOH согласно методике [3]. Было проведено пять циклов регенерации 0,1 н. растворами HCl и KOH соответственно для доведения емкости до постоянного значения. Опыты показали, что, начиная с третьего цикла, обменная емкость практически достигает постоянного значения, причем с увеличением содержания привитого компонента в исходном сополимере целлюлозы емкость растет (таблица).

Константу кислотности ЦАГ определяли потенциометрически; для этого навески волокна по 0,25 г заливали определенным количеством растворов KOH , HCl и воды так, чтобы общий объем оставался постоянным и равным 50 мл. В работе использовали 0,1 н. раствор KOH , не содержащий карбонатов. Постоянство ионной силы достигали с помощью дважды перекристаллизованного KCl (х. ч.). Равновесие устанавливалось в течение суток. Навески периодически встряхивали, после чего волокна отделяли от растворов и опре-

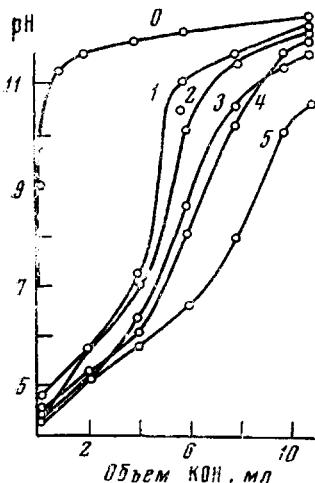


Рис. 1. Кривые титрования ЦАГ (0,1 н. KOH). Цифры у кривых — номера образцов; 0 — без волокна

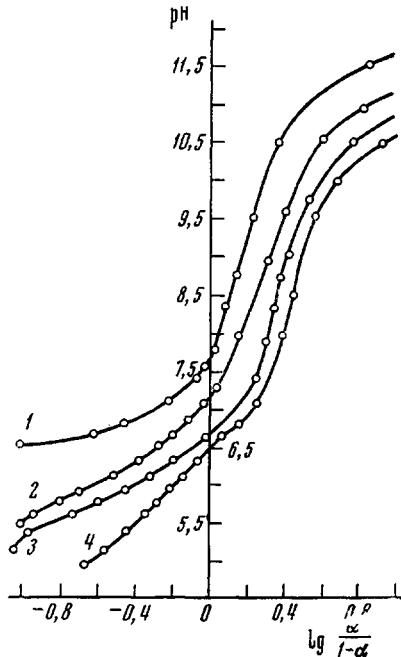


Рис. 2. Зависимость pH от $\lg \left(\frac{a}{1-a} \right)$ образца 1 при ионных силах $\mu = 0,257$ (1), 0,057 (2), 0,012 (3), 0,007 (4)

Найденные значения $pK_{\alpha=0,5}$ и n при разных ионных силах раствора

Образец, №	ПАН, %	ПОЭ, мг-экв/г	$\mu = 0,257$		$\mu = 0,057$		$\mu = 0,012$		$\mu = 0,007$			
			$pK_{\alpha=0,5}$	n	$pK_{\alpha=0,5}$	n	$pK_{\alpha=0,5}$	n	$pK_{\alpha=0,5}$	n		
			1	29	2,3	6,5	2,5	6,6	1,6	7,1	4,0	7,6
2	45	2,5		6,7	2,8	6,8	1,8	7,2	5,0	—	—	
3	75	3,1		6,4	3,0	6,7	2,2	7,2	5,0	7,4	5,0	
4	98	3,4		6,4	2,1	6,9	1,8	7,2	5,2	—	—	
5	144	3,8		6,5	2,7	6,6	2,0	7,0	1,8	7,4	1,4	

деляли рН. Параллельно снимали кривые титрования для контрольных растворов, не содержащих волокон. Измерения проводили с помощью стеклянного электрода на ламповом потенциометре ЛПУ-01 при $23 \pm 2^\circ$. С целью проверки воспроизводимости результатов экспериментов были проведены специальные опыты, показавшие, что pH растворов, полученных при повторном смешивании исходных растворов с ЦАГ, воспроизводится с точностью до 0,1 единицы pH. Одновременно определяли кобальтигидратным методом с фотометрическим окончанием [4] содержание калия в исходных и равновесных растворах.

Полученные кривые титрования ЦАГ с различным содержанием привитого компонента в исходном сополимере при ионной силе $\mu = 0,257$ представлены на рис. 1. С увеличением pH раствора обменная емкость растет, достигая предельного значения при $pH > 10$. Опыты показали, что при одном и том же значении pH количество поглощенных ионов калия ($мг\text{-экв}/г$) увеличивается с ростом содержания привитого компонента в исходном сополимере.

Исходя из полученных кривых титрования, с помощью уравнения Гендерсона — Гассельбаха [5]

$$pH = pK_{\alpha=0,5} + n \lg \frac{a}{1-a}, \quad (1)$$

где a — степень диссоциации, а n — коэффициент, учитывающий взаимодействие кислотных групп в макромолекуле, были определены кажущиеся константы ($pK_{\alpha=0,5}$) различных образцов ЦАГ при четырех значениях ионной силы раствора (таблица). В соответствии с уравнением (1) были

построены графики зависимости pH от $\lg \frac{a}{1-a}$. На рис. 2 приведены

кривые для образца, полученного обработкой раствором гидроксиамина привитого сополимера целлюлозы, содержащего 29% ПАН при разных ионных силах.

Как видно, эти кривые закономерно смещаются в кислотную область по мере увеличения значений μ . Однако прямолинейная зависимость, вытекающая из уравнения (1), выполняется недостаточно удовлетворительно.

Как видно из таблицы, с ростом μ величина $pK_{\alpha=0,5}$ уменьшается для всех образцов ЦАГ. Экстраполяцией на нулевую ионную силу по методу наименьших квадратов было получено $pK_{\alpha=0,5} = 7,5$. Эта величина мало зависит от содержания ПАН в исходном сополимере. Как видно $n > 1$, что свидетельствует о существенном взаимодействии кислотных групп в макромолекулах ЦАГ.

Как известно, уравнение (1), преобразованное в применении к высокомолекулярным соединениям Грегором [5], лишь приближенно описывает процесс кислотноосновного титрова-

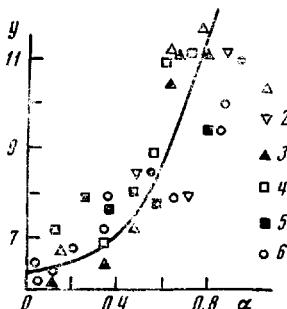


Рис. 3. Зависимость $y = f(a)$ для образцов 1 (1); 3 (2—4), 4 (5) и 5 (6) ЦАГ без KCl (4) и с $C = 0,01$ (1, 3, 6), $0,1$ M KCl (2, 5)

ия. В частности, для гетерогенных систем оно не учитывает возможности обычного обмена ионов, в нашем случае ионов калия, наряду с процессом диссоциации кислотных групп по мере возрастания рН растворов. Более совершенным в этом случае [6] является уравнение

$$pH = pK_0 + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \lg \frac{a_{K^+}}{a_{K^{+'}}} + \Delta pK + \frac{\pi}{2,3RT} (\bar{V}_{H_3O^+} - \bar{V}_{K^+}), \quad (2,$$

где pK_0 — внутренняя константа диссоциации, характеризующая группы полимера, способные диссоциировать (не зависит от ионной силы); a_{K^+} и $a_{K^{+']}$ — количества ионов калия в растворе и сорбенте; \bar{V} — парциальный мольный объем электролита; $\left[\lg \left(\frac{a_{K^+}}{a_{K^{+'}}} \right) + \frac{\pi}{2,3RT} (\bar{V}_{H_3O^+} - \bar{V}_{K^+}) \right]$

определяют различия химических потенциалов подвижных противоионов в сорбенте и в растворе).

Это уравнение наряду с ионообменным процессом, приводящим к замене H_3O^+ -ионов в ионите на ионы K^+ , учитывает также изменение электростатической свободной энергии (ΔpK) в процессе титрования полимерной кислоты и осмотические свойства сорбента. Пренебрегая последним слагаемым и перенося в левую часть уравнения (2) известные члены, получаем

$$y = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - \lg \frac{a_{K^+}}{a_K} = pK_0 + \Delta pK \quad (3,$$

Зависимость $y = f(\alpha)$ дает возможность экстраполяцией на $\alpha = 0$ определить характеристическую константу диссоциации pK_0 , так как при α , стремящейся к нулю, слагаемое, характеризующее изменение (ΔpK), также стремится к 0 [7].

Как видно из рис. 3, зависимость $y = f(\alpha)$ носит сложный характер, что может быть связано с неучетом последнего слагаемого в уравнении (2), а также с изменением (ΔpK) в этом уравнении в зависимости от величины α [7]. Кроме того, нужно иметь в виду, что расчет величин y связан со значительными экспериментальными погрешностями, затрудняющими экстраполяцию. Приближенное значение (ΔpK_0) лежит в пределах 6,2–6,3. Оно оказалось близким к константе кислотности для низкомолекулярной ацетидроксамовой кислоты, для которой $pK_a = 6,40$ [8]. Как видно, величина pK_0 не совпадает со значением $pK_{\alpha=0.5}$, найденным по уравнению (1), что вполне вероятно, так как фигурирующая в этом уравнении константа носит условный характер.

Выводы

Потенциометрическим методом при разных ионных силах изучены кислотные свойства пяти образцов привитого сополимера целлюлозы и полиакрилгидроксамовой кислоты. Характеристическая константа (pK_0) лежит в пределах 6,2–6,3, что близко к величине pK_a для низкомолекулярной ацетидроксамовой кислоты.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
30 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, Л. В. Мирошник, Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрейх, Высокомолек. соед., А10, 1811, 1968.
2. Т. В. Владимира, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Г. А. Габриэлян, Химия и химич. технология, 11, 594, 1968.
3. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960, стр. 89.
4. Р. Пршибиль, Компексоны в химическом анализе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 187.
5. H. Gregor, M. Hamilton, J. Becher, F. Bernstein, J. Phys. Chem., 59, 874, 1955.
6. Ионный обмен, под ред. Я. Маринского, изд-во «Мир», 1968, стр. 63.
7. Ч. Тейфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965, стр. 622.
8. C. R. Mathis, Bull. Soc. chim. France, 1953, 5, 9D.