

УДК 541(64+183.12)

**АЗОТ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАМФОЛИТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИВИНИЛБЕНЗИЛАМИНА**

Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Мухитдинова Б. А.

Химической модификацией поливинилбензиламина различной структуры гипофосфитом натрия в присутствии формальдегида по реакции Кабачника – Филдса получены иониты с группами α -аминометилфосфоновой кислоты. Найдены оптимальные условия синтеза полiamфолитов. Установлены их состав и структура, изучены основные физико-химические характеристики. Изучена природа химической связи ионогенных групп полимера с ионами некоторых металлов. Исследование сорбционных свойств синтезированных производных поливинилбензиламина и расчет констант устойчивости комплексов с некоторыми металлами показал высокое сродство к ряду металлов. Синтезированные азот- и фосфорсодержащие сорбенты можно использовать для селективного извлечения ионов некоторых металлов.

Одно из основных направлений в области синтеза селективных ионитов – получение фосфорсодержащих ионитов, обладающих комплексообразующими свойствами и проявляющих большое сродство к ионам тяжелых и переходных металлов. Наиболее перспективный способ получения термически и химически стабильных ионитов – модификация полимеров с аминогруппами по реакции Кабачника – Филдса, широко применяемая при синтезе азот- и фосфорсодержащих полiamфолитов [1, 2] в силу простоты осуществления процесса и возможности достижения высокой степени превращения по аминогруппам. В качестве аминосоставляющей используют замещенные алкилдиамины сополимеры метакрилата с дивинильным компонентом [3], аминосополимеры 2-хлорметил-5-винилпиримидина [4] или стирола [5, 6] с дивинилбензолом (ДВБ). В отличие от аминосополимеров стирола и ДВБ атом азота в поливинилбензиламине (ПВБА) проявляет более высокую способность к нуклеофильному замещению, поскольку наличие метиленовой группы препятствует сопряжению бензольного кольца с первичной аминогруппой полиоснования и обеспечивает получение хелатообразующего ионита в сравнительно мягких условиях, исключающих процессы деструкции макромолекул.

Цель настоящего исследования – химическая модификация ПВБА линейной и сетчатой структуры по реакции Кабачника – Филдса и изучение основных физико-химических свойств синтезированных продуктов.

Исходный полiamин синтезировали по реакции Габриэля путем конденсации хлорметилированного ПС или сополимеров стирола с ДВБ смесью фталимида и карбоната калия [7–9].

Полимераналогичные превращения ПВБА проводили одновременной обработкой его гипофосфитом натрия и формальдегидом в присутствии концентрированной соляной кислоты в среде диэтиленгликоля при 60–80° в течение 1–3 ч [10, 11]. Фосфорилирование ПВБА различной структуры отличалось соотношением исходных компонентов и продолжительностью процесса.

Обменную емкость синтезированных ионитов по 0,1 н. раствору NaOH определяли в статических условиях по разности концентраций OH-групп до контакта с ионитом и в равновесном состоянии или из кривых потенциометрического титрования.

Каждущиеся константы ионизации pK_a ионогенных групп сетчатых полизлектролитов устанавливали потенциометрическим титрованием методом «отдельных плавок» [12].

Количество и степень диссоциации функциональных групп растворимого поли-

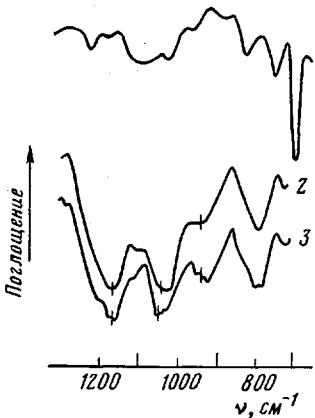


Рис. 1

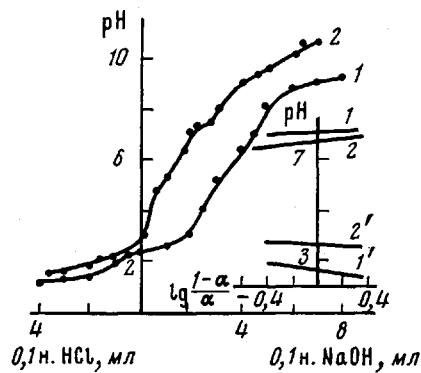


Рис. 2

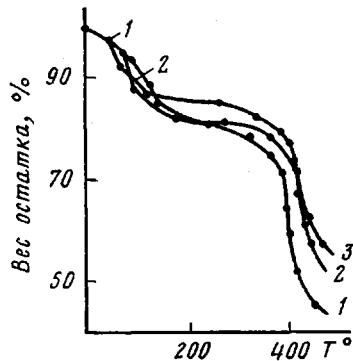


Рис. 3

амфолита находили титрованием 0,1 н. раствором NaOH 15 мл 0,1 M раствора полимера, разбавленного 15 мл дистиллированной воды.

Для установления состава и прочности комплекса спицтого полимера с ионами некоторых переходных металлов серию навесок заливали 0,05 н. раствором соли металла-комплексообразователя и добавляли разное количество 0,1 н. раствора NaOH в 1 M растворе нейтральной соли. После достижения равновесия (не более 1 сут) в растворах измеряли pH на потенциометре pH 340.

Концентрацию металла в равновесном растворе определяли трилонометрически [13].

В случае линейного ионита к 15 мл 0,1 M раствора полимера добавляли 15 мл 0,05 н. раствора соли металла и титровали 0,1 н. раствором щелочи. Ионную силу доводили до значения 1 с помощью нейтральной соли.

Сорбцию ионов металлов проводили в токе аргона.

Расчет констант устойчивости и функций образования комплексов синтезированных хелатообразующих соединений проводили по методике работы [14].

Подбор оптимальных условий фосфорилирования ПВБА показывает, что наибольшая конверсия (93–96 %) достигается при применении в качестве реакционной среды диэтиленгликоля (ДЭГ), обладающего меньшей полярностью, чем другие испытанные растворители. Так, в среде ДМФ содержание фосфора в ионите достигает 3–4 %, в смеси ДМФ и ДЭГ получены аналогичные результаты (содержание фосфора не превышает 7–7,5 %).

Реакцию фосфорилирования гипофосфитом натрия проводили в сильно-кислотной среде так (как было показано в работе [6]), что в присутствии кислоты тautомерное равновесие смещается в сторону образования более реакционноспособной трехкоординационной формы фосфора кислотного фосфорилирующего агента, и атом азота, протонированный в сильно-кислотных средах, обладает большим средством к аниону.

При фосфорилировании ПВБА гипофосфитом натрия и формальдегидом в среде ДЭГ в присутствии соляной кислоты при 60–80° в течение

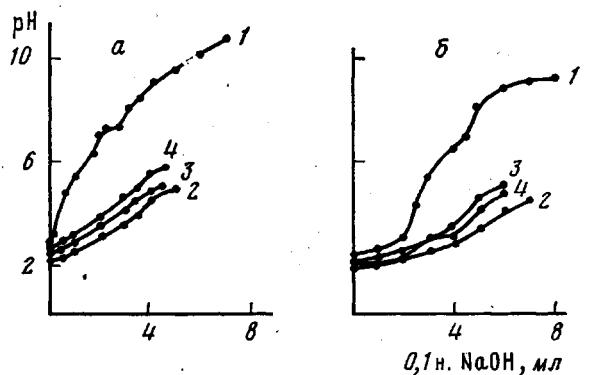


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования спиртого (а) и линейного (б) фосфорилированного ПВБА без добавок ионов (1) и в присутствии ионов меди (2), никеля (3) и кобальта (4)

1–3 ч достигается максимальная конверсия сополимера 93–96% (содержание фосфора 11–12,4%), в то время как в аминосополимер стирола с ДВБ при 120° за 8–10 ч вводится 8–9% фосфора. Эти данные свидетельствуют о более высокой скорости и степени фосфорилирования ПВБА.

Известно, что реакция полимераналогичных превращений по Кабачнику – Филдсу представляет собой процесс, состоящий в параллельном или последовательном взаимодействии полиамина, фосфорноватистой кислоты и альдегида. Скорость процесса определяется диффузией реагентов в полимер [6]. Повышенная скорость фосфорилирования ПВБА обусловлена не только улучшенной проникаемостью реагентов к активным центрам полимера за счет пористой структуры [2], но также и за счет отсутствия сопряжения первичной аминогруппы с бензольным кольцом.

Состав и строение фосфорилированного ПВБА устанавливали по данным элементного анализа, потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии. Содержание азота и фосфора в продуктах конденсации составляет 4,7–4,9 и 10,9–12,4% (теоретическое содержание 5,8–12,85%) соответственно. Статическая обменная емкость по 0,1 н. раствору NaOH равна 3,7–4,1 мг-экв/г, что находится в соответствии с данными элементного анализа по фосфору.

Согласно лит. данным [15, 16], для ИК-спектров фосфорсодержащих кислот характерна сильная адсорбция в области 1250–950 см⁻¹. Сопоставление ИК-спектров (рис. 1) исходного и фосфорилированного полиаминов свидетельствует о наличии ряда новых полос поглощения, характерных для предполагаемого фосфорсодержащего соединения. Поглощение в области 945–995 см⁻¹ характеризует внеплоскостные и плоскостные колебания Р–ОН. Полоса валентных колебаний Р=О фосфиновых кислот и неассоциированных эфиров алкилфосфоновых кислот локализована в области 1130–1160 см⁻¹, симметричные и асимметричные колебания РОО⁻ групп – в области 990 и 1065 см⁻¹ [6].

Эти данные свидетельствуют о том, что синтез фосфорилированного производного ПВБА осуществляется с образованием поливинилбензил-аминометилфосфиновой кислоты по следующей схеме:

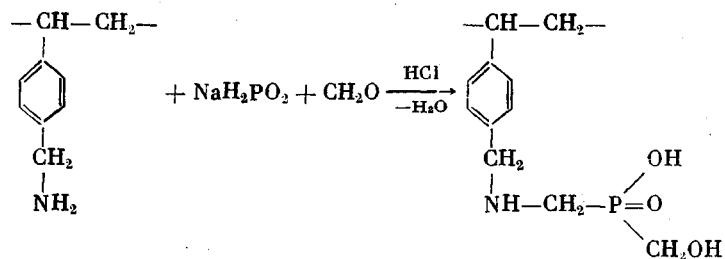


Таблица 1

Константы ионизации некоторых полимерных фосфорсодержащих кислот и их низкомолекулярных аналогов

Кислота	pK _{α₁}	pK _{α₂}
Фосфорноватистая	1,1	-
<i>n</i> -Толуилфосфиновая	1,9	7,2
Сополимер винилфенилфосфиновой кислоты с ДВБ (СФ-1) [1]	3,4	7,1
Сополимер винилбензилфосфиновой кислоты с ДВБ (СФ-2) [1]	4,9	8,0
Сополимер винилбензиламинометилфосфиновой кислоты с ДВБ	3,7	7,8
Поливинилбензиламинометилфосфиновая	2,8	8,1

Таблица 2

Химическая устойчивость и набухаемость Q фосфорилированных сополимеров ПВА с ДВБ

Содержание ДВБ, %	Исходная СОЕ *, мг-экв/г	Q, %		Химическая стойкость (%) после обработки растворами		
		до обработки	после сбраживания	5 н. NaOH	5 н. H ₂ SO ₄	10%-ный H ₂ O ₂
1	4,1	158	152	97,1	92,9	96,8
4	3,7	144	140	97,8	95,1	91,6

* Статическая обменная емкость.

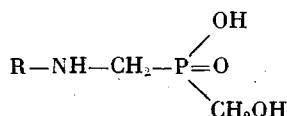
Об этом же свидетельствуют и кривые потенциометрического титрования (рис. 2) фосфорсодержащих полиэлектролитов линейной и сетчатой структуры. Кажущиеся константы ионизации кислотных pK_{α₁} и основных pK_{α₂} функциональных групп синтезированных полиамфолитов в точках полунейтрализации равны pK_{α₁}=2,8 и pK_{α₂}=8,1 (кривая 1); pK_{α₁}=3,7 и pK_{α₂}=7,8 (кривая 2).

Сравнение кажущихся констант ионизации фосфорсодержащих кислот (табл. 1) показывает, что pK_{α₁} полимерных кислот выше, чем у низкомолекулярных, а замена фенильного радикала на бензильный повышает значения pK_{α₁}.

Набухаемость ионитов определяется структурой полимерной матрицы, степенью диссоциации ионогенных групп и природой спивающего агента. Фосфорнокислотные катиониты обладают сравнительно низкой набухаемостью, так как гидрофильность ионогенных групп катионитов общей

X
формулы R-P(=O)(OH)⁻ (X=OR, H, OH, R) незначительна [17].

Набухаемость синтезированных ионитов (табл. 2) значительно выше, чем для известных фосфорилированных катионитов СФ-1 и СФ-2 [18]. Это, вероятно, обусловлено наличием в составе нового полимера гидрофильной вторичной аминогруппы



Изучение химической устойчивости полученных сополимеров винилбензиламинометилфосфиновой кислоты и ДВБ в 5н. растворах NaOH и H₂SO₄ и 10%-ной H₂O₂ свидетельствует о незначительном изменении величин статической обменной емкости (табл. 2).

Результаты термического анализа свидетельствуют об образовании продукта, обладающего повышенной термической устойчивостью, обусловленной

ленной введением фосфорсодержащих ионогенных групп в структуру полимера. Более устойчивы к высоким температурам комплексы фосфорилированного ионита с ионами переходных металлов. Химические связи металла с макролигандами вызывают уплотнение полимерной сетки, вследствие чего, вероятно, замедляется термический распад ионита.

По кривым ТГА (рис. 3) потеря в весе при 300° для сополимера ПВБА с ДВБ, фосфорпроизводного и его комплекса с кобальтом составляет 23,18 и 14% соответственно.

На кривой ДТА в области 90–100° наблюдается эндозермический эффект, связанный с удалением влаги. Наличие экзотермического эффекта в области 270–290°, вызванного окислением продукта, свидетельствует о склонности фосфорсодержащих кислот при нагревании к ангидризации [19].

Таблица 3

Некоторые сорбционные характеристики линейного и спирального фосфорилированного ПВБА

Образец	Исходная СОЕ, мг-экв/г	СОЕ, мг-экв/г			$\lg K_{\text{уст}} (\bar{n} = 1)$		
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
Линейный	3,1	1,24	1,02	0,97	10,6	10,2	10,1
Спиральный	3,4	1,53	1,21	1,01	9,9	9,4	8,3

При 340–420° идет деполимеризация и понижается скорость весовых потерь.

Вследствие повышенной электронной плотности фосфорильного кислорода Р=О и наличия вторичной аминогруппы в цепи, повышающей эту плотность, фосфорнокислотные полиамфолиты обладают способностью к координационному взаимодействию с ионами многих металлов. На комплексообразующие свойства таких ионитов некоторое влияние может оказывать и разнополярность вторичной аминогруппы и фосфорсодержащей кислотной группы, т. е. возможно влияние цвиттерионного эффекта. Однако значения обменной емкости, найденные алкалиметрически и рассчитанные по содержанию фосфора, отличаются на незначительную величину, что дает основание сделать вывод о низкой степени образования внутренней соли. Кроме того, известно [20], что в зависимости от основности атома азота аминогруппы степень образования внутрисолевой связи различна и уменьшается в следующем ряду: четвертичный азот > первичный > вторичный > третичный.

Кривые потенциометрического титрования в отсутствие и при наличии металла-комплексообразователя (рис. 4) изменяются в большей или меньшей степени при сорбции в зависимости от способности функциональных групп ионита к координированию ионов металлов. Наибольший сдвиг кривых потенциометрического титрования наблюдается в случае меди.

Из табл. 3 видно, что обменная емкость по 0,1 н. раствору NaOH и сорбционная емкость по ионам меди, никеля и кобальта в случае линейного полиамфолита ниже, чем у спирального. Это, по-видимому, обусловлено особенностями их структур. Процесс комплексообразования линейных полимерных лигандов способствует образованию макромолекулярных клубков, в которых часть координационно-активных групп остается нереализованной. В спиральном полимере этому препятствует поперечная спицка.

Некоторые сведения о составе комплексов ионита с ионами металлов дают кривые функции образования. Кривые образования спирального фосфорсодержащего ПВБА (рис. 5, а) приближаются к значению $\bar{n}=1$, что свидетельствует об образовании комплекса состава 1 : 1. Ход кривых функций образования растворимого ионита (рис. 5, б) соответствует образованию комплексов с металлами приближенного состава 1 : 1,5. По-видимому, такое отличие в количественной характеристике состава комплексов ионитов различной структуры с ионами металлов объясняется влиянием конформационных эффектов.

Согласно теории о влиянии деформации, структура и гибкость макро-

молекулы оказывает существенное влияние на комплексообразующие свойства хелатообразующих ионитов [21]. Подвижность цепей полимера определяется его конформационный набор. В случае спирального ионита, где ограничен конформационный набор за счет поперечной связи, металлокомплексообразователь координирует, вероятно, одну лигандную группу.

Исследование прочности комплексов синтезированного полиамфолита (табл. 3) показало, что линейный аналог образует более устойчивые соединения, чем спиральный. Это обусловлено, вероятно, тем, что при сорбции металлов лигандные группы хелатообразующего ионита не находятся в той конформации, которая благоприятна для иона-комплексообразователя, а располагаются статистически [22]. Вследствие этого процесс комплексообразования сопровождается сменой конформаций цепей полимера.

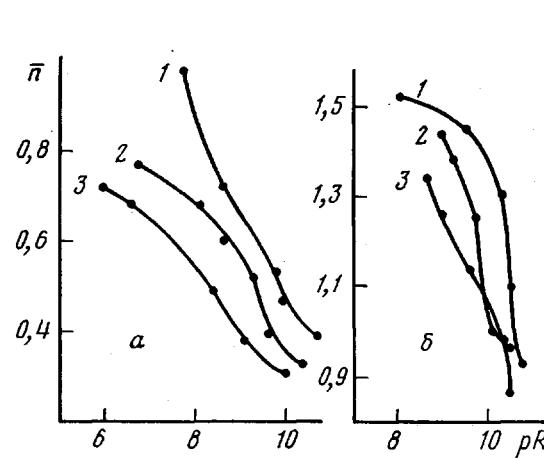


Рис. 5

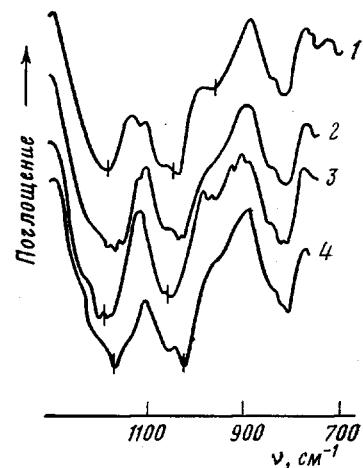


Рис. 6

Рис. 5. Кривые образования комплексов фосфорилированного спирального (а) и линейного (б) ПВБА с ионами меди (1), никеля (2) и кобальта (3)

Рис. 6. ИК-спектры фосфорилированного ПВБА (1) и его комплексов с ионами меди (2), никеля (3) и кобальта (4)

Изменение конформационного набора полимера при комплексообразовании сопровождается энергетическими затратами системы на деформацию полимерной матрицы. Прочность образовавшегося комплекса определяется соотношением затраченной энергии и энергии образования координационной связи. Видимо, комплексы линейного ионита более прочны вследствие того, что энергетические затраты на деформацию полимерной матрицы при комплексообразовании гораздо меньше, чем в случае сетчатого полимера.

О комплексообразовании ионов исследуемых металлов с функциональными группами полиамфолита свидетельствуют также исчезновение или сдвиг некоторых характеристических полос поглощения в ИК-спектрах комплексов меди, никеля и кобальта с ионитом по сравнению с исходными образцами (рис. 6). Так, исчезают полосы поглощения деформационных колебаний групп OH и валентных колебаний групп P-OH в области 965–945 cm^{-1} , а частоты, соответствующие валентным колебаниям групп P=O, смешаются до 1185–1180 cm^{-1} (против 1170 cm^{-1}). Аналогично наблюдается расщепление и сдвиг симметричных колебаний POO⁻ в присутствии металла-комплексообразователя в длинноволновую область (1060–1020 cm^{-1}). Кроме того, при комплексообразовании ионов металлов с ионитом наблюдается некоторое уменьшение интенсивности полос поглощения функциональных групп. Все это в совокупности свидетельствует о реализации ионной и координационной связи в процессе комплексообразования.

Полученные данные согласуются с литературными [16, 22], свидетельствующими о том, что для функциональных групп фосфорнокислотных катионитов характерна способность не только к ионизации, но и к координационному взаимодействию с целым рядом металлов.

Таким образом, модификацией линейного и сетчатого ПВБА по реакции Кабачника – Филдса получены иониты с группировками α -аминометилфосфиновой кислоты, изучены их основные физико-химические характеристики и сорбционная способность к некоторым переходным металлам.

ЛИТЕРАТУРА

- Лейкин Ю. А., Ратайчак В. В кн.: Химия и технология высокомолекулярных соединений. Итоги науки. Химия, М.: Наука, 1971, т. 3, с. 86.
- Ергожин Е. Е. Высокопроницаемые иониты. Алма-Ата: Наука, 1979.
- Балакин В. М., Тэслер А. Г., Балакин С. М., Ильичев С. Н., Кобякова Т. С., Якухина О. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 423.
- Балакин В. М., Тэслер А. Г., Пушкарева З. В., Афанасьев Т. М. А. с. 516701 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1976, № 21, с. 91.
- Балакин В. М., Тэслер А. Г., Выдрнина Т. С. Изв. вузов. Химия и химич. технология, 1979, т. 22, № 10, с. 1279.
- Лейкин Ю. А., Амелина Ж. С., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 364.
- Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Мухитдинова Б. А., Вон Г. П. А. с. 499272 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1976, № 21, с. 74.
- Халикова В. К., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Рафиков С. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 3, с. 680.
- Халикова В. К., Мухитдинова Б. А., Ергожин Е. Е., Махмудова Г. А. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1980, № 4, с. 48.
- Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Мухитдинова Б. А. А. с. 787419 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 46, с. 99.
- Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Рафиков С. Р., Мухитдинова Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 862.
- Саладзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960.
- Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
- Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Уткелов Б. А. В кн.: Междунар. симп. по макромолек. химии. Дублин, 1977, с. 563.
- Ласкорин Б. Н., Федорова Л. А., Логвиненко И. А., Ступин Н. П. Ж. прикл. химии, 1969, т. 42, вып. 3, с. 522.
- Парамонова В. И., Никитина Г. П., Акопов Г. А. Радиохимия, 1968, т. 10, вып. 6, с. 638.
- Лейкин Ю. А., Даванков А. Б., Коршак В. В., Черкасова Т. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 2, с. 273.
- Гросянская Е. В., Лу Сянжоа, Тевлина А. С., Лосев И. П. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 1, с. 41.
- Даванков А. Б., Лейкин Ю. А., Смирнов А. В., Сложенинина Т. Я., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 11, с. 2446.
- Смирнов А. В., Шабанова Н. В., Китари-Оглу В. Г., Телегин А. С., Макарова С. Б. В кн.: II Всес. симп. по термодинамике ионного обмена. Минск, 1975, с. 24.
- Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971.
- Саладзе К. М., Копылова-Балова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплексы). М.: Химия, 1980.

Институт химических наук
АН КазССР

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30.V.1982

NITROGEN- AND PHOSPHOROUS-CONTAINING POLYAMPHOLYTES ON THE BASIS OF POLYVINYLBENZYL AMINE

Yergozhin Ye. Ye., Khalikova V. K., Mukhitdinova B. A.

Summary

Ionites having α -aminomethylphosphinic acid groups have been prepared by chemical modification of polyvinylbenzyl amine of various structure with sodium hypophosphite in the presence of formaldehyde following Kabachnik-Fields reaction. The optimal conditions of polyampholytes synthesis were found, their composition and structure were determined, the main physico-chemical characteristics were studied. The nature of chemical bond of ionogenic groups of the polymer with ions of some metals was studied. The study of sorptional properties of synthesized derivatives of polyvinylbenzyl amine and calculation of stability constants of complexes with some metals showed the high affinity to some metals. The synthesized nitrogen- and phosphorous-containing sorbents can be used for selective extraction of ions of some metals.