

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

УДК 541.183

П. В. НЕСТЕРОНОК, В. С. СОЛДАТОВ

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОКАРБОКСИЛЬНЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ МОДАКРИЛОВОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Институт физико-органической химии НАН Беларуси

Введение. Полимераналогичные превращения полиакрилонитрила широко используются для получения аминокарбоксильных ионообменных материалов применяемых в газо- и водочистке [1, 2]. В настоящее время налажено малотоннажное промышленное производство таких коммерческих волокнистых сорбционных материалов как ВИОН, ФИБАН, АКВОЛЕН. Независимо от способа синтеза иониты такого рода всегда имеют полиамфолитную природу. Невозможно получать материалы, обладающие только лишь анионо- или катионообменным свойством [2]. Обусловлено это достаточно высокой реакционной способностью нитрильной группы в процессах омыления. Протолитические свойства ионогенных групп таких сложных полифункциональных амфолитов и методы их определения до сих пор являются до конца нерешенной задачей [3].

Аминокарбоксильные полиамфолиты, полученные на основе сополимеров акрилонитрила и винилхлорида, на наш взгляд, будут гораздо более удобным объектом для изучения протолитических свойств ионогенных групп полифункционального ионита этого типа. Ранее нами было показано [4], что при аминировании модакрилового сополимера нитрильная группа гидролитически устойчива в отличие от полиакрилонитрила. Во взаимодействие с аминогруппой модифицирующего агента вступает хлор винилхлоридных мономерных звеньев. Полученный таким образом анионит не содержит карбоксильных групп. Полиамфолит может быть получен из анионита за счет гидролиза нитрильных групп, например при обработке раствором щелочи. Таким способом анионо- и катионообменные свойства полимерной матрицы можно придать в результате двух последовательных процессов – аминирования и гидролиза. Представляет интерес получение таких материалов и проведение исследований протолитических свойств одних и тех же аминогрупп полимерной матрицы до и после вхождения карбоксильных групп, что является целью данной работы.

Экспериментальная часть. Для синтеза анионита использовали акрилонитрил-винилхлоридный сополимер и водные растворы диметиламинопропиламина (ДМАПА). В реактор загружали раствор и полимер в соотношении 5:1 и термостатировали в течение 7 ч поддерживая температуру 90 ± 1 °С. После окончания процесса аминирования ионит извлекали из реактора, несколько раз промывали водой от остатков реакционного раствора и помещали в 0,1н. раствор соляной кислоты для перевода в хлоридную форму. Затем промывали дистиллированной водой до $\text{pH} \approx 4$ и сушили на воздухе до постоянной массы.

Полиамфолит был получен аналогичным образом из анионита с использованием в качестве реакционного раствора 10–15%-ного раствора щелочи. Статическую катионо- и анионообменную емкости полиамфолита (E_a , E_b) определяли по стандартной методике [5].

Потенциометрическое титрование осуществляли методом отдельных навесок. В пробирку помещали $0,8 \pm 0,0002$ г навески измельченного ионита, раствор фонового электролита (1М KCl) с титрантом (KOH или HCl) общим объемом 30 мл. Равновесие устанавливалось в течение 4 ч

при регулярном интенсивном перемешивании за счет встряхивания пробирки. Затем ионит отделяли от равновесного раствора центрифугированием. После этого определяли pH раствора на pH-метре Hanna (модель HI 221) с помощью стеклянного электрода.

Для определения количеств сорбированных ионов иониты помещали в колонку и промывали 0,1н. азотной кислотой. В собранном фильтрате содержание вытесненных ионов хлора определяли меркурометрическим методом, а ионов калия – на ионном хроматографе ICS-3000 фирмы Dionex Corporation.

В качестве величин, выражающих кислотно-основные свойства индивидуальных видов ионогенных групп ионита, использованы параметры линейной аппроксимации зависимости обратного логарифма коэффициента ионообменного равновесия этих групп (pK) со стандартным электролитом (KCl) от степени нейтрализации при концентрации фонового электролита 1М, а именно: pK° – термодинамическая константа ионного обмена, ΔpK – разница pK при полной и нулевой степени нейтрализации ионита. Такой подход в описании протолитических свойств ионитов подробно изложен в работах [6–8].

Подбор параметров проводили при помощи компьютерного моделирования с использованием специально разработанной нами для этих целей программы. Сайт [http:// copoka. by/nester/](http://copoka.by/nester/) предоставляет возможность свободного доступа пользователей к программе.

Входными данными программы являются: содержание катионов и анионов в исходной ионной форме титруемого ионита в расчете на грамм (S_{Kt} и S_{An}); условия титрования (m – масса навески ионита, V_o – объем равновесного раствора, M_o – концентрация фонового электролита); параметры модели (тип контриона, E – обменная емкость, pK° и ΔpK для каждого вида ионогенных групп).

Элементы пользовательского интерфейса сайта (скриншот, рис. 1) имеют соответственно такие же обозначения. Параметры модели сведены в таблицу. Данные каждой колонки в таблице отвечают индивидуальному виду ионогенных групп ионита.

Выходными данными программы являются рассчитанные числовым методом функции: кривая потенциометрического титрования $pH=f(g)$; кривая сорбции ионитом анионов фонового электролита $G_{An}=f(pH)$; кривая сорбции ионитом катионов фонового электролита $G_{Kt}=f(pH)$.

Выходные данные отображаются на трех рисунках интерфейса сайта, где символы соответствуют экспериментальным точкам для перечисленных выше функций, а линии – функциям, рассчитанным по параметрам модели.

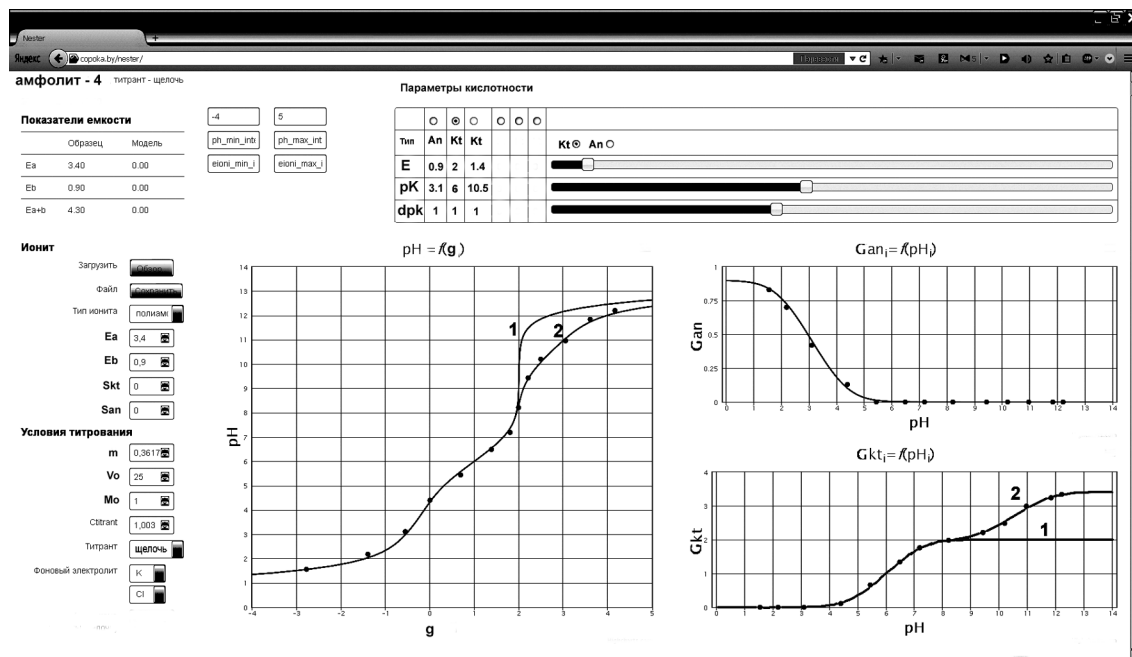


Рис. 1. Скриншот программы для подбора параметров кислотности

В приведенном на рис. 1 скриншоте линии 1 рассчитаны по параметрам двух групп (в таблице две колонки слева). Линии 1 хорошо описывают только первые восемь экспериментальных точек. После введения параметров для третьего вида ионогенных групп (третья колонка в таблице) рассчитанным функциям соответствует линия 2. При этом все экспериментальные точки хорошо согласуются с рассчитанными функциями.

При подборе параметров модели начальный вариант числа групп и параметров их кислотности устанавливается исходя из положения точек перегиба на кривых, построенных простым соединением экспериментальных точек. Затем параметры оптимизировались в направлении совпадения экспериментальных точек с вычисленными функциями. Подробнее эта процедура будет описана ниже на конкретных примерах.

Результаты и их обсуждение. В качестве аминирующих реагентов полиакрилонитрила обычно применяют гидразин или полиамины этиленового ряда. В предыдущей работе [3] для аминирования модакрилового сополимера мы использовали диэтилентриамин. Было показано, что получены слабоосновные полифункциональные материалы. Использование их в качестве основы для полиамфолитов неперспективно. При потенциометрическом титровании области нейтрализации различных видов аминогрупп в них взаимно перекрываются и охватывают диапазон значений pH от 11 до 3, что в дальнейшем заметно осложнит рассмотрение протолитических свойств гидролизированных продуктов. Поэтому в данной работе нами использовался диметиламинопропиламин, для которого при аминировании допустимо меньшее число вариантов взаимодействия с полимерной матрицей, а также ожидается образование более сильных обменных групп.

Мономерный состав исходной полимерной матрицы определили по соотношению в спектре ПМР интегральной интенсивности сигналов метиновых протонов мономерных звеньев: 4,45 м. д. – акрилонитрильных (АН) и 3,36 м. д. – винилхлоридных (ВХ). Молярное соотношение АН/ВХ оказалось равным 55/45.

На рис. 2 представлен спектр ЯМР C^{13} исходной полимерной матрицы.

Спектр ЯМР C^{13} , помимо двух интенсивных сигналов растворителя (ДМСО), имеет 6 групп хорошо разрешенных сигналов сополимера, соотношение которых (табл. 1) проведено по данным, приведенным в работе [9].

Суммарные интенсивности метиновых и метиленовых углеродов основной цепи совпадают, а мономерный состав, рассчитанный из соотношения интенсивностей метиновых углеродов, идентичен данным ПМР, что указывает на количественный режим зарегистрированного спектра ЯМР C^{13} .

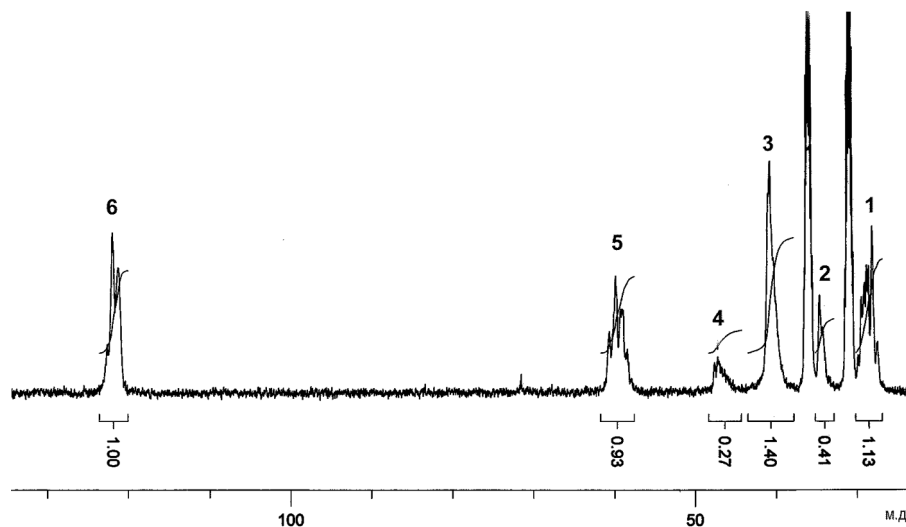


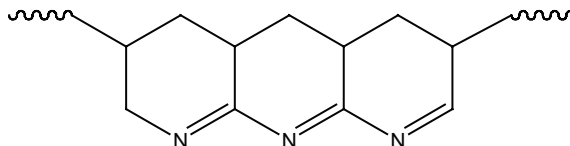
Рис. 2. Спектр ЯМР C^{13} акрилонитрил-винилхлоридного сополимера, использованного для получения ионообменных материалов с относительными интегральными интенсивностями разрешенных групп сигналов

Т а б л и ц а 1. Соотнесение сигналов спектра ЯМР C^{13} акрилонитрил-винилхлоридного сополимера

Номер сигнала	Химический сдвиг, м. д.	Углерод	Конфигурация цепи
1	28,2	CH	АН
2	34,7	CH ₂	АН – АН
3	40,9	CH ₂	АН – ВХ
4	47,3	CH ₂	ВХ – ВХ
5	60	CH	ВХ
6	122	CN	АН

Как видно из данных табл.1 сигнал метиленовых углеродов чувствителен к диадной последовательности цепи. Количественные расчеты по относительным интегральным интенсивностям сигналов 2, 3, 4 показывают, что в сополимере имеется в мольном исчислении 67 % смешенных диад АН – ВХ, 20 % гомодиад акрилонитрила АН – АН и 13 % гомодиад винилхлорида ВХ – ВХ.

При статистическом характере внутримолекулярного распределения мономерных звеньев сополимера нитрильные группы лишены возможности формирования промежуточных циклических структур, которые в ПАН обеспечивают высокую скорость дальнейших полимераналогичных преобразований.



При аминировании сополимера характерное интенсивное красное окрашивание на начальных стадиях реакции, как признак наличия таких циклов, не наблюдается. Процесс аминирования проходит по хлору ВХ звена и идет гораздо медленнее. Для придания обменной емкости 2–3 мг-экв/г необходимо 5–7 ч. На второй стадии получения амфолита требуется такой же по продолжительности процесс гидролиза анионита в 10–15%-ном растворе щелочи. Необходимое соотношение E_a/E_b и общую емкость в амфолите получают варьируя время первой и второй стадий модифицирования акрилового сополимера.

На рис. 3 приведены результаты потенциометрического титрования анионита ($E_b = 2,1$ мг-экв/г) и полиамфолитов с различными комбинациями соотношения катионной и анионной емкости. Рассмотрим для сравнения анионит – кривая 1 и полученный на его основе сбалансированный ($E_a/E_b \approx 1$) полиамфолит – кривая 3.

Результаты потенциометрического титрования анионита легко интерпретируются. Анионит практически монофункционален. Основная емкость обеспечивается ионообменными группами с $pK_b = 4,9$ функционально соответствующих, скорее всего, концевой третичной аминогруппе ДМАПА, так как она при аминировании сополимера не вступает в реакцию. При реконструкции кривой потенциометрического титрования (КПТ) анионита компьютерный анализ показал, что можно выделить наличие небольшого количества слабых по кислотно-основным свойствам $pK_b = 8,6$ групп. Области нейтрализации групп практически не перекрываются. Параметры кислотности анионита приведены в табл. 2.

Монофункциональность анионита, использованного для синтеза амфолита в сочетании с известной карбоксильной природой формирующихся катионообменных групп, должна привести к простому, бифункциональному полиамфолиту. КПТ полиамфолита (рис. 3, кривая 3) из всех признаков, позволяющих выделить отдельные виды групп, имеет перегиб в области pH 7, который может относиться к точке эквивалентности. Соотношение частей общей обменной емкости амфолита, разделяющихся этой точкой, практически одинаково с соотношением E_a/E_b ($E_a = 1,8$ мг-экв/г / $E_b = 2,3$ мг-экв/г), что является, скорее, простым совпадением, чем аргументом для выделения только лишь по одной группе каждого типа обмена. В литературе (методами ИК-спектроскопии и по другим признакам) показана возможность образования в амфолитах внутри-солевых ассоциатов. Однако выявить такие формы ионогенных групп в отсутствие достаточного количества точек перегиба на данной КПТ не представляется возможным.

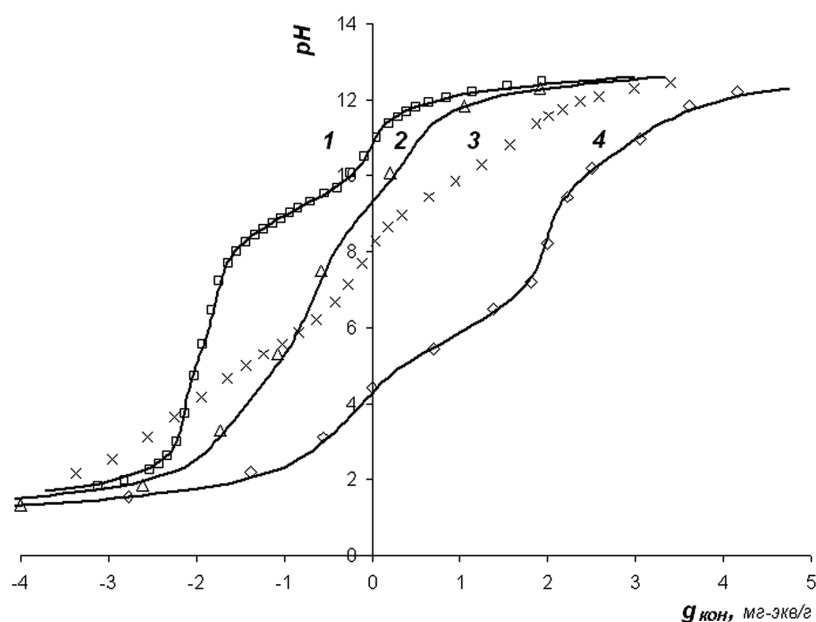


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования ионитов на основе акрилонитрил-винилхлоридного сополимера. Обменная емкость (мг-экв/г) ионитов: 1 – $E_a = 0$ и $E_b = 2,1$ (анионит-1); 2 – $E_a = 0,9$ и $E_b = 1,5$ (амфолит-2); 3 – $E_a = 1,8$ и $E_b = 2,3$; 4 – $E_a = 3,4$ и $E_b = 0,9$ (амфолит-4). Символы – экспериментальные точки; линии – кривые, рассчитанные из параметров кислотности в табл. 2

Т а б л и ц а 2. Ионообменные характеристики образцов ионитов и параметры кислотности их ионогенных групп

Образец, мг-экв/г	Номер группы	Тип обмена группы	Параметры кислотности		
			E , мг-экв/г	pK_a	dph
Анионит-1 $E_a = 0$; $E_b = 2,1$	1	An	0,4	5,4	1,0
	2	An	1,7	9,1	0,4
Амфолит-2 $E_a = 0,9$; $E_b = 1,5$	1	An	0,8	3,9	1,0
	2	Kt	0,5	6,0	1,0
	3	An	0,7	9,0	1,0
	4	Kt	0,4	10,2	1,7
Амфолит-4 $E_a = 3,4$; $E_b = 0,9$	1	An	0,9	3,1	1,0
	2	Kt	2,0	6,0	0,8
	3	Kt	1,4	10,5	0,6

Рассмотрим результаты потенциметрического титрования несбалансированных амфолитов (рис. 3, кривые 2 и 4) со значительным преобладанием одного из типов емкости. Амфолиты (амфолит-2 и амфолит-4) специально подобраны так, чтобы в них значения меньших из емкостей были одинаковы. В обоих амфолитах она равна 0,9 мг-экв/г, это позволит для них напрямую сопоставлять количество образующихся внутрисолевых ассоциатов. На каждой из КПТ явно просматриваются области нейтрализации преобладающих по емкости видов групп. Исходя из условий получения материала для амфолита-2 (рис. 3, кривая 2) это аминокгруппа, аналогичная аниониту-1 с положением области половинной нейтрализации при pH 9, а для амфолита-4 (рис. 3, кривая 4) это карбоксильные группы, нейтрализующиеся на участке pH 5–7. Однако непонятно, как определить их долю емкости и к каким группам, к какому типу обмена относить остальную емкость ионита.

Во всех случаях, несмотря на то, что известно, какие функциональные группы сформированы в полимерной матрице, КПТ амфолита невозможно интерпретировать по количеству видов ионогенных групп. Нами предложен выход из сложившейся неопределенности: рассматривать не КПТ, а соответствующие им зависимости сорбции ионов фонового электролита от pH равновесного раствора [10]. Интегрированные в КПТ процессы нейтрализации всех ионогенных групп

в этом случае разделены по типу обмена. Сорбция ионов хлора отражает процесс нейтрализации аминогрупп, а сорбция ионов калия – карбоксильных. Проанализируем данные зависимости, представленные экспериментальными точками на рис. 4, *а* и *б*. Примем во внимание то, что для этих функций, в отличие от КПТ, точкам эквивалентности отвечают горизонтальные точки перегиба, так как в качестве аргумента выступает рН. Соответственно вертикальные точки перегиба характеризуют кислотную силу отдельного вида групп и удовлетворяют условию их половинной степени нейтрализации.

Исходя из таких соображений мы видим, что для амфолита-2 (рис. 4, *а*) на кривой $G_{(Cl)}=f(pH)$ четкая горизонтальная точка перегиба при рН 6,5 разделяет всю анионообменную емкость (приблизительно в равных долях) между двумя видами групп. На кислотность этих групп указывают вертикальные перегибы при рН≈3,0 для первой группы и рН 9,0 для второй группы. Менее четкая горизонтальная точка перегиба на кривой $G_{(K)}=f(pH)$ (рис. 4, *а*) при рН > 8,0 разделяет области нейтрализации двух видов катионообменных групп с рН половинной степени нейтрализации 6 и 9. В целом амфолит-2 имеет четыре вида титруемых групп.

Для того чтобы описать кривую сорбции Cl^- для амфолита-4 (рис. 4, *в*), достаточно одного вида ионообменных групп. Это очень слабое основание. По кислотным свойствам оно близко анионообменным группам амфолита-2, соответственно рН половинной степени нейтрализации 3,0 и 3,9. Зависимости $G_{(K)}=f(pH)$ амфолита-4 (рис. 4, *в*) и амфолита-2 (рис. 4, *а*) подобны. Положение точек перегиба по значению рН одинаково при различии в координатах по количеству сорбированного катиона. Это означает, что в обоих амфолитах наблюдаются одинаковые по кислотно-основным свойствам виды катионообменных групп, но в разных количествах. Таким образом, амфолит-4 имеет три различных вида ионогенных групп, которые по протолитическим свойствам сходны с группами, входящими в амфолит-2.

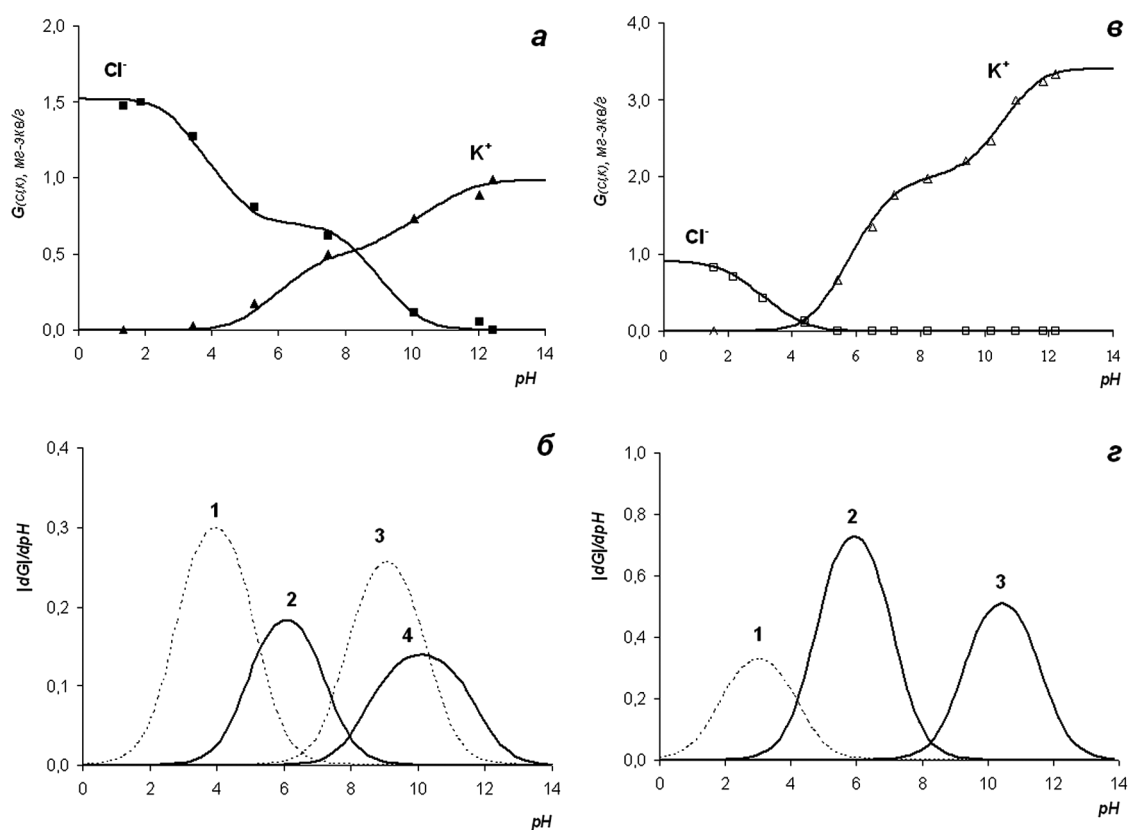


Рис. 4. Зависимость количества сорбированных ионами фоновго электролита от рН равновесного раствора: *а* и *б* – амфолит-2; *в* и *г* – амфолит-4. Символы – экспериментальные точки, кривые рассчитаны по параметрам кислотности, приведенным в табл. 2; *а* и *в* – интегральные кривые, *б* и *г* – дифференциальные кривые титрования индивидуальных групп (пунктирные линии – анионообменные группы, сплошные линии – катионообменные группы)

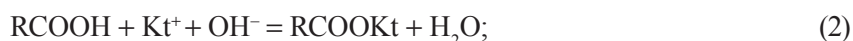
Очевидно, что по сравнению с КПТ амфолитов на рассматриваемых выше сорбционных кривых имеются перегибы, позволяющие выделить отдельные виды групп в пределах каждого типа обмена и рассчитать их долю емкости в ионите. Параметры кислотности, характеризующие кислотно-основные свойства индивидуальных видов ионогенных групп ионитов, приведены в табл. 2. Параметры были найдены при помощи компьютерного моделирования. Рассчитанные по параметрам кислотности КПТ (рис. 2, кривые 3 и 4) и кривые сорбции (рис. 4, а и в) хорошо согласуются с экспериментальными точками.

На рис. 4, б и г представлены рассчитанные по параметрам кислотности дифференциальные кривые титрования отдельных групп, иллюстрирующие вклад каждой группы, положение и ширину титрования относительно шкалы рН. При титровании щелочью полностью протонизированной формы амфолита-2 наблюдается следующая последовательность протекания процессов, соответствующих кривым на рис. 4, б:

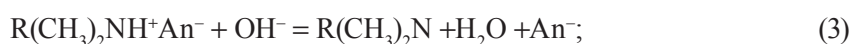
кривая 1. Нейтрализация сильной кислоты $pK_a = 3,9$. В качестве такой кислоты выступает протонированная форма аминогрупп, способных образовывать внутрисолевые ассоциаты



кривая 2. Нейтрализация свободных (не ассоциирующихся с аминогруппами) карбоксильных групп $pK_a = 6,0$



кривая 3. Нейтрализация слабой кислоты $pK_a = 9,0$, в качестве которой выступает протонированная форма свободных аминогрупп



кривая 4. Нейтрализация очень слабой кислоты $pK_a = 10,2$, к которой относятся карбоксильные группы образовавшие внутрисолевые ассоциаты



Разница pK° для процессов (2) и (3) достаточна для того, чтобы на КПТ обнаруживался вертикальный перегиб. Этой точкой эквивалентности разделяется общая обменная емкость амфолита-2 на две части, в каждой из которых имеется доля как анионо-, так и катионообменных групп.

В ходе титрования амфолита-2 процессы (1) и (2) (рис. 4, б) значительно перекрываются. Поэтому на КПТ (рис. 3, кривая 2) в широком интервале рН от 2 до 7 не образуется заметных перегибов. Анализируя вид КПТ можно предполагать наличие в этой области двух групп, но невозможно выделить их явно. При дифференцировании сорбционных кривых $G_{(Cl)}=f(pH)$ и $G_{(K)}=f(pH)$ в этой же области рН группы наблюдаются каждая в отдельности.

Процессы (3) и (4) характеризуются более близкими, чем (1) и (2) значениями pK° (9 и 10,2). За счет этого при анализе только лишь одной КПТ процессы могут восприниматься как нейтрализация одной группы с суммарной обменной емкостью и неким средним значением параметров кислотности или в рамках допустимых экспериментальными данными, как нейтрализация двух и более произвольных групп. Оба варианта приемлемы для катионита или анионита, где группы одинаковы по типу обмена, но неприемлемы для амфолита. В первом случае полностью теряется емкость по одному из типов обмена, во втором – частично, так как при этом допускается произвольное распределение обменной емкости между группами. В результате для сохранения экспериментально определенного соотношения E_a/E_b и согласования КПТ с экспериментальными точками потребуется изменение в худшую сторону всех остальных параметров кислотности. Даже точное совпадение экспериментальных точек с рассчитанной КПТ не гарантирует адекватности подобранных таким образом параметров кислотности амфолита реальным протолитическим свойствам его групп.

При титровании щелочью амфолита-4 (рис. 4, г) наблюдаются в той же последовательности аналогичные процессы, что в амфолите-2, но за одним исключением: отсутствует нейтрализация протонированной формы свободных аминогрупп. Высокая доля катионообменных групп в амфолите-4 позволяет всем аминогруппам образовывать внутрисолевые ассоциаты.

Сопоставим дифференциальные кривые титрования амфолитов и параметры анионита. После щелочного гидролиза анионита при высокой доле анионообменной емкости (амфолит-2) сохраняются аминоксильные группы с такой же кислотностью, как у исходного анионита ($pK_a = 9$), и появляются сильнокислотные анионообменные группы с $pK_a = 3,9$ (т. е. слабые основания). Такие слабые основания присутствуют в ионите за счет создания внутрисолевых ассоциатов между исходными аминоксильными группами и образовавшимися в полимерной матрице при гидролизе карбоксильными группами. При низкой доле анионообменной емкости, как у амфолита-4, все аминоксильные группы ассоциированы. Карбоксильные группы, нейтрализующиеся в сильно щелочной среде, как признак образования таких ассоциатов, присутствуют в обоих случаях. При избыточной общей карбоксильной емкости в амфолите-4 логично наличие катионообменных групп с $pK_a \approx 6,0$, соответствующих карбоксильным аналогам катионитов. Между тем оказалось, что половина карбоксильных групп амфолита-2 также не ассоциированы.

Заключение. Таким образом, на основе акрилонитрил-винилхлоридного сополимера получены аминоксильные амфолиты и монофункциональный анионит, содержащие аминоксильные группы одинаковой структуры. Анионит синтезировали аминированием сополимера диметиламинопропиламином, а амфолиты – щелочным гидролизом полученного анионита. Установлено, что, в отличие от полиакрилонитрила, сополимер позволяет получать аниониты, не содержащие карбоксильных групп. Аминирование протекает по хлору винилхлоридного звена и не затрагивает акрилонитрильных звеньев. Сравнение результатов потенциометрического титрования анионита и амфолитов с различным балансом емкостей показало:

- 1) на кривой потенциометрического титрования амфолитов нельзя различить области нейтрализации катионо- и анионообменных групп;
- 2) невозможно установить количество видов ионогенных групп амфолита и их кислотность, используя только кривую потенциометрического титрования.

Предложен способ определения кислотно-основных свойств полиамфолитов по данным о сорбции катиона и аниона титранта. Для определения параметров кислотности разработана специальная компьютерная программа и сайт (<http://sopoka.by/nester/>), предоставляющий возможность свободного доступа пользователей к программе.

Для изученных полиамфолитов, условия получения которых предполагают наличие исключительно двух видов функциональных групп, установлено формирование 4 видов обменных центров (свободные аминоксильные и карбоксильные группы и их бифункциональный ассоциат), области нейтрализации которых перекрываются и сглаживают кривую потенциометрического титрования.

Литература

1. Soldatov V. S. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2008. Vol. 26. P. 457–513.
2. Вольф Л. А. Волокна с особыми свойствами. М.: Химия, 1980.
3. Лысенко А. А., Асташкина В. О., Емец Л. В., Вольф Л. А. // ЖПХ. 1989. Т. 62, № 10. С. 2287–2293.
4. Nesteronok P. V. Soldatov V. S. // React. Funct. Polym. 2011. Vol. 71. P. 1033–1039.
5. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976.
6. Soldatov V. S. // React. & Funct. Pol. 1998. Vol. 38. P. 73–112.
7. Soldatov V. S. // React. & Funct. Pol. 2000. Vol. 46. P. 55–58.
8. Soldatov V. S., Sosinovich Z. I., Mironova T. V. // React. & Funct. Pol. 2004. Vol. 58. P. 13–26.
9. Elgert K. F., Kosfeld F., Hull W. E. // Polym. Bull. 1981. N 4. С. 281–284.
10. Нестеронек П. В., Солдатов В. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 2. С. 31–36.

P. V. NESTERONOK, V. S. SOLDATOV

PROTOLYTIC PROPERTIES OF AMINOCARBOXYLIC POLYAMPHOLYTES BASED ON MODACRYL POLYMERIC MATRIX

Summary

The ion exchangers have been obtained by treatment of acrylonitrile-vinylchloride co-polymer with dimethylaminopropylamine and potassium hydroxide aqueous solutions. It has been shown that potentiometric titration alone cannot be used to distinguish between anionic and cationic groups. For determination of their types, sorption of both cations and anions of the supporting electrolyte should be measured. It has been found out that four types of the ion exchange sites form in these polyampholytes: free amino and carboxylic groups and their bifunctional associates.