

А. С. Озерин, Ф. С. Радченко, И. А. Новаков

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ СИЛЫ РАСТВОРА НА ПРОЦЕСС СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ ВОДОРОДА С МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: radchenko@vstu.ru

Изучено влияние ионной силы раствора на максимальную степень ионизации иминных групп полиэтиленимина при взаимодействии его с соляной кислотой. Установлено, что ионная сила раствора оказывает существенное влияние на максимальную степень ионизации полиэтиленимина. При концентрации NaCl, равной 1 моль/л, максимальная степень ионизации возрастает в 1,5 раза.

Ключевые слова: ионная сила, полиэтиленимин, степень ионизации.

Введение

Титрование слабых полиэлектролитов не всегда проходит полностью. Например, карбоксильные группы полиакриловой (ПАК) или полиметакриловых (ПМАК) кислот оттитровываются NaOH на 100 %. В случае же титрования полиэтиленимина (ПЭИ) раствором HCl протонируется около 66 % иминных групп [1]. Известно, что для слабых поликислот увеличение ионной силы раствора приводит к ослаблению электростатических взаимодействий в полимерной цепи вследствие частичного экранирования зарядов и, следовательно, к увеличению эффективной константы диссоциации. В результате форма кривой титрования полиэлектролита приближается к кривой титрования низкомолекулярного аналога [2]. Данные о влиянии ионной силы раствора на форму кривых титрования ПЭИ растворами кислот и на максимальную степень связывания ионов водорода

с иминными группами в литературе отсутствуют. ПЭИ является сильным комплексообразующим реагентом, способным связывать ионы водорода и различных металлов и находит применение в качестве ионообменных смол, а также в качестве реагента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [3]. Изменение ионной силы раствора ПЭИ может оказать существенное влияние на процессы его комплексообразования как с ионами водорода, так с ионами металлов, поэтому изучить влияние ионной силы растворов на кислотно-основное равновесие водного раствора ПЭИ является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

В работе использован неразветвленный полиэтиленимин молекулярной массы $M_w = 25000$ (Sigma-Aldrich USA), хлорид натрия 99,98 % (Sigma-Aldrich USA), соляная кислота 0,1 моль/л стандарт-титр (Экрос, Россия).

В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, полученную перегонкой кипячением при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды «Водолей» (ООО «НПП Хим-электроника»).

pH-метрические титрования проводились при 25 °С с использованием pH-метра pH 300 (HANNA Instruments USA) со стеклянным электродом HI 1131 и перемешивающим устройством с магнитным элементом.

Результаты и их обсуждение

Для изучения зависимости глубины реакции присоединения ионов водорода к иминным группам макромолекул ПЭИ от ионной силы раствора использовали методы потенциометрического титрования. Ионную силу раствора изменяли добавлением NaCl. Анализ кривых потенциометрического титрования водного раствора ПЭИ и его смесей с NaCl раствором соляной кислоты (рис. 1) показывает, что форма кривых титрования с увеличением ионной силы раствора меняется, приближаясь к классиче-

скому виду кривых титрования для низкомолекулярного слабого электролита.

Все кривые титрования характеризуются двумя линейными участками с разным наклоном. Первый соответствует титрованию иминных групп ПЭИ, второй – накоплению катионов водорода в объеме раствора вследствие добавления избытка титранта HCl.

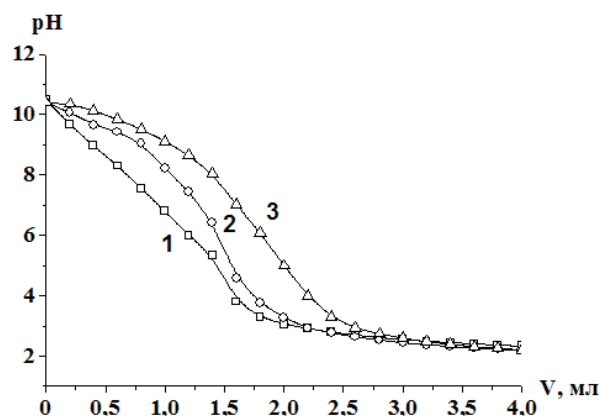


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования 50 мл раствора ПЭИ концентрацией 0,005 осново-моль/л 0,1 н раствором HCl при разных концентрациях NaCl: 1 – 0 моль/л; 2 – 0,5 моль/л; 3 – 1,0 моль/л

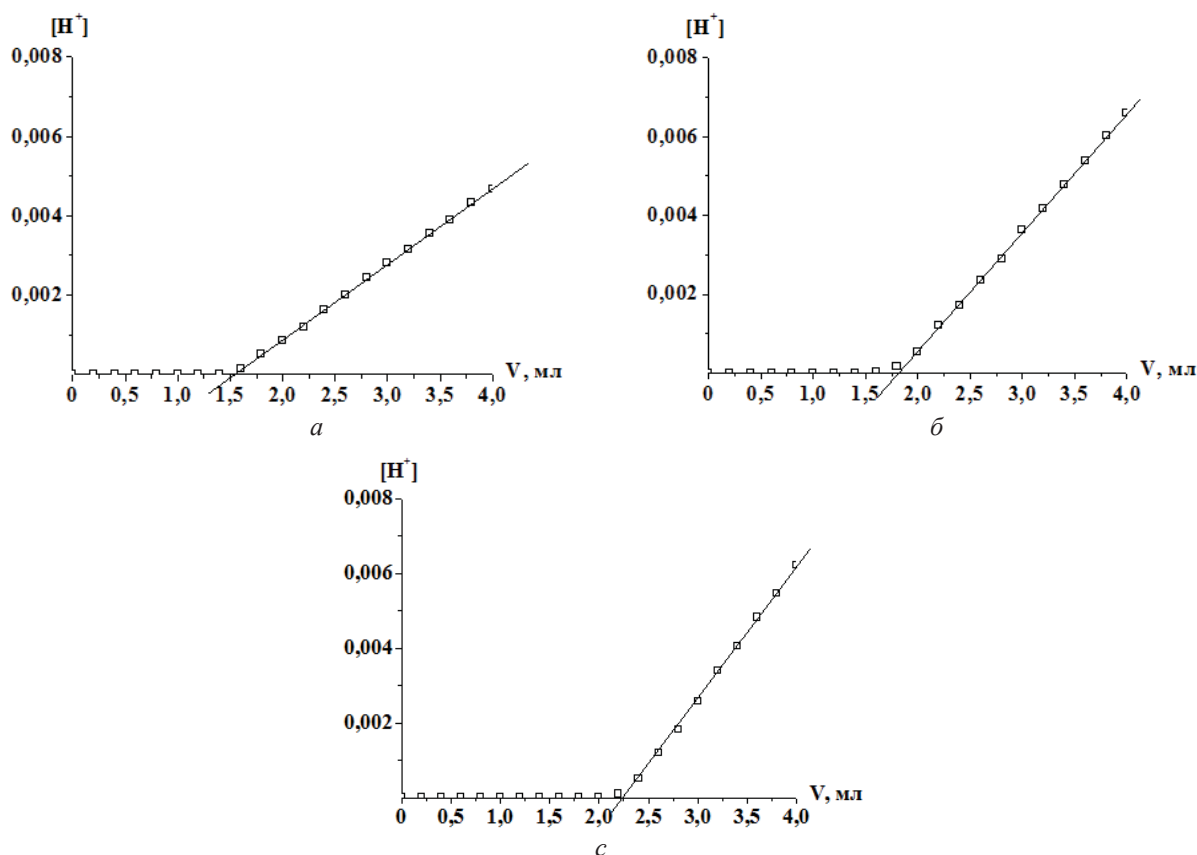


Рис. 2. Зависимости концентраций ионов водорода от объема титранта при титровании 50 мл раствора ПЭИ концентрацией 0,005 осново-моль/л 0,1 н раствором HCl при разных концентрациях NaCl: а – 0 моль/л; б – 0,5 моль/л; с – 1,0 моль/л

Сложный вид кривых титрования, характерный для слабых полиэлектролитов, затрудняет корректное нахождение точек эквивалентности.

Поэтому кривые титрования были пере-строены в виде зависимостей концентраций ионов водорода от объема добавленной HCl (рис. 2). Точки пересечения линейных участков соответствуют точкам эквивалентности, из которых были рассчитаны максимальные степени ионизации иминных групп ПЭИ, представленные в таблице. Из данных (см. табл.) видно, что увеличение концентрации NaCl приводит к возрастанию степени ионизации ПЭИ и при концентрации NaCl, равной 1 моль/л, максимальная степень ионизации возрастает в 1,5 раза.

**Влияние ионной силы раствора
на степень ионизации иминных групп ПЭИ**

Концентрация NaCl, моль/л	0	0,5	1,0
Объем HCl в точке эквивалентности, мл	1,5	1,8	2,2
Степень ионизации иминных групп, %	60	72	88

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что увеличение ионной силы водного раствора ПЭИ оказывает существенное влияние

как на характер кривых его титрования раствором HCl, так и на максимальную степень ионизации иминных групп и, следовательно, на обменную емкость ионитов на основе сшитого ПЭИ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жук, Д. С. Успехи химии полиэтиленimina / Д. С. Жук, П. А. Гембицкий, В. А. Каргин // Успехи химии. – 1965. – Т. 34. – В. 7. – С. 1249–1271.
2. Полиэлектролиты: Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения» / Сост.: О. А. Пышкина, О. А. Новоскольцева, А. А. Ярославов; МГУ им. М. В. Ломоносова. – Москва, 2022. – 97 с.
3. *Wohrle, D. Metal Complexes and Metals in Macromolecules* / D. Wohrle, A. D. Pomogailo. – Weinheim Germany.: Wiley-VCH GmbH & Co. K Ga A, 2003. – 667 p.

REFERENCES

1. *Zhuk, D. S. Advances in the chemistry of polyethyleneimine* / D. S. Zhuk, P. A. Gembitsky, V. A. Kargin // *Advances in chemistry*. – 1965. – Т. 34. – V. 7. – P. 1249–1271.
2. *Polyelectrolytes: A manual for students and graduate students of the Faculty of Chemistry of Moscow State University*. M. V. Lomonosov students in the specialty “High-Molecular Compounds” / Compiled by: O. A. Pyshkina, O. A. Novoskoltseva, A. A. Yaroslavov; Moscow State University named after M. V. Lomonosov. – Moscow, 2022. – 97 p.
3. *Wohrle, D. Metal Complexes and Metals in Macromolecules* / D. Wohrle, A. D. Pomogailo. – Weinheim Germany.: Wiley-VCH GmbH & Co. K Ga A, 2003. – 667 p.

A. S. Ozerin, F. S. Radchenko, I. A. Novakov

EFFECT OF THE IONIC STRENGTH OF A SOLUTION ON THE PROCESS OF BINDING OF HYDROGEN IONS TO POLYETHYLENIMINE MACROMOLECULES

Volgograd State Technical University

Abstract. The influence of the ionic strength of the solution on the maximum degree of ionization of the imine groups of polyethylenimine during its interaction with hydrochloric acid was studied. It has been established that the ionic strength of the solution has a significant effect on the maximum degree of ionization of the polyethylenimine. At a NaCl concentration of 1 mol/l, the maximum degree of ionization increases by 1.5 times.

Keywords: ionic strength, polyethyleneimine.