

1. Сухан В.В., Куличенко С.А., Максимюк Е.Г., Доленко С.А. Ионные ассоциаты катиона малахитового зеленого с додецилсульфат-анионом для спектрофотометрического определения неионогенных ПАВ // Изв. вузов. Хим. и химическая технология. – 1991. – Т. 34, № 6. – С. 41–44.
 2. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. – М., – 1982. 3. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журн. аналит. хим. – 2002. – Т. 57, № 10. – С. 1018–1028. 4. Briganti G., Puvvada S., Blankschtein D. Effect of Urea on Micellar Properties of Aqueous Solutions of Nonionic Surfactants // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol 95, № 22. – P. 8989–8995.
 5. Doroschuk V.O., Lelyushok S.O., Ishchenko V.B., Kulichenko S.A. Flame atomic absorption determination of manganese (II) in natural water after cloud point extraction // Talanta. – 2004. – Vol. 64, № 4. – P. 853. 6. Hinze W.L. Pramauro E. A critical review of surfactant-mediated phase separations

(cloud point extractions): theory and applications // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. – 1993. – Vol. 24, № 2. – P. 133–177. 7. Дорошук В.А., Куличенко С.А. Концентрирование кадмия фазами неионного ПАВ ОП-10 при температуре помутнения // ЖАХ. – 2005. – Т. 60, № 5. – С. 458.
 8. Shariati S., Yamini Y. Cloud point extraction and simultaneous determination of zirconium and hafnium using ICP-OES // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – Vol. 298, № 1. – P. 419. 9. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – Vol. 38, № 11. – P. 4150–4168. 10. Wang Z., Zhao F., Li D. Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction // Colloids Surfaces. – 2003. – Vol. 216, № 1–3. – P. 207.

Надійшла до редколегії 28.02.07

УДК 543.62:543.21+541.183

В. Зайцев, д-р хім. наук,
 О. Трохименко, канд. хім. наук,
 В. Самусева, інж.

ІОНООБМІННІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕТИЛСУЛЬФОКРЕМНЕЗЕМУ

Визначено динамічні іонообмінні характеристики кремнезему з ковалентно закріпленими етилсульфокислотними групами. Установлено, що даний іоніт проявляє властивості сильнокислотного катіоніту, що сорбує метали за електростатичним механізмом.

Dynamic ion-exchange properties of silica immobilized with covalent ethyl-sulphonic groups was studied. It was found that this ionexchanger had properties of strong-acid ionexchanger and adsorbed metals by electrostatic mechanism.

Вступ. Актуальним для процесів водоочищення, концентрування та розділення катіонів металів є створення іонообмінників на основі неорганічних матеріалів [7]. Широковживані іонообмінники на основі органічних високомолекулярних сполук, що містять сульфогрупи [2], мають ряд недоліків, а саме: низьку термічну та радіаційну стійкість, повільне встановлення сорбційної рівноваги, здатність у розчинах до набухання. Перелічені недоліки відсутні в іонообмінників на основі кремнеземів з ковалентно закріпленими іонообмінними групами, зокрема органічними сульфокислотами [11]. Дані матеріали мають значні перспективи, зокрема як адсорбенти [8], каталізатори [10], аніоно- та катіонообмінники [6], а також для використання у високоефективній рідинній іонообмінній хроматографії [9].

Мета роботи – визначити головні іонообмінні характеристики кремнезему з ковалентно закріпленими на його матриці етилсульфокислотними групами та встановити ряди сорбції катіонів низки металів на цьому матеріалі.

Об'єкти й методи дослідження. Катіоніт з ковалентно закріпленими етилсульфокислотними групами синтезували за методикою, що включає взаємодію NaHSO_3 з C_2H_5 -групами, прищепленими на SiO_2 [1]. Концентрацію іонообмінних етилсульфокислотних груп визначали методами потенціометричного та кондуктометричного титрування. Іонообмінні характеристики іоніту вивчали в динамічних умовах, регулюючи швидкість пропускання розчинів через колонку із сорбентом перистальтичним насосом НП-1М. Розчини хлоридів чи нітратів металів готували за загальноприйнятими методиками [5;13]. Кислотність розчинів контролювали іономіром И-160М. Електропровідність розчинів вимірювали мостом змінного струму Р-5058 з робочою частотою 1 кГц.

Визначення концентрації іонообмінних груп, закріплених на кремнеземній матриці, методом потенціометричного титрування. У стакан об'ємом 50 cm^3 вміщували 0,1000 г етилсульфокремнезему, додавали 25 cm^3 0,01 моль/дм³ розчину хлориду натрію і для врівноваження іонообмінних процесів витримували протягом 24 год. Після цього суспензію відтитрували 0,01 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію. За перегином на кривій титрування чи за положенням максимуму диференційної кривої титрування знаходили об'єм титранту, витрачений для досягнення точки еквівалентності.

Концентрацію іонообмінних груп на поверхні етилсульфокремнезему розраховували за формулою [12]:

$$N = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{g},$$

де N – концентрація іонообмінних груп на поверхні іоніту, ммоль/г; C_{NaOH} – концентрація титранту, моль/дм³; V_{NaOH} – об'єм титранту, який витрачено для досягнення точки еквівалентності, дм³; g – наважка іоніту, г.

Визначення концентрації іонообмінних груп, закріплених на кремнеземній матриці, методом кондуктометричного титрування. Суспензію 0,1000 г сорбенту в 30 cm^3 деіонізованої води, витриману протягом 24 год, титрували 0,0225 моль/дм³ розчином гідроксиду натрію в посудині Арреніуса з електродами з невороненої платинової жерсті. Концентрацію іонообмінних груп розраховували за формулою, яку наведено раніше.

Підготовки іоніту для проведення сорбційних досліджень. Через скляну колонку розміром 0,5x10 см, що містила 0,500 г катіоніту, пропускали 0,1 моль/дм³ соляну кислоту зі швидкістю 1 cm^3 /хв до $\text{pH}_{\text{елюату}} \approx 1$. Надлишок кислоти видаляли, пропускаючи через колонку з іонітом дистильовану воду до $\text{pH}_{\text{елюату}} \sim 4,5 \div 5$.

Вивчення іонообмінних характеристик сорбенту в динамічних умовах. Через колонку, що містила 0,500 г підготовленого катіоніту, зі швидкістю 1 cm^3 /хв пропускали 0,002 моль/дм³ розчини солей металів (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+}). Відбирали елюат порціями по 2 cm^3 і вимірювали pH елюату. Величини динамічної обмінної ємності іоніту "до проскоку" і повної динамічної обмінної ємності розраховували за формулами [12]:

$$\text{ДОЕ} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} C_i \cdot V_a \cdot 1000}{g}; \quad \text{ПДОЕ} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} C_i \cdot V_a \cdot 1000}{g},$$

де ДОЕ – динамічна обмінна ємність іоніту "до проскоку", ммоль/г; ПДОЕ – повна динамічна обмінна ємність іоніту, ммоль/г; C_i – концентрація кислоти в кожній порції елюату, що виділилася в результаті іонообмінного процесу, ммоль/дм³; V_a – об'єм порції елюату, дм³; g – наважка іоніту, г.

Результати та їх обговорення. Широковживаним методом для визначення концентрації іоногенних груп та ступеня їхньої дисоціації є метод потенціометричного титрування. Аналіз кривої потенціометричного титру-

вання іонів дає інформацію про діапазон рН, в якому ефективно буде працювати іонообмінник. Проте в разі іонів, що мають кілька типів іонообмінних груп, доцільно використовувати методи, які дозволяють визначити концентрацію іоногенних груп певного типу, зокрема методи кондуктометрії та кондуктометричного титрування. Відомо [3], що немодифікований силікагель проявляє властивості слабкокислотного катіону, іонообмінними групами якого є силанольні групи. З огляду на це, для визначення концентрації іонообмінних центрів на поверхні кремнеземної матриці даного іоніту нами використано обидва згаданих методи.

Було встановлено, що крива потенціометричного титрування етилсульфокремнезему має вигляд кривої титрування сильнокислотних катіонообмінників [9] і характеризується чітким перегином в точці еквівалентності. Згідно з результатами потенціометричного титрування концентрація іонообмінних груп на поверхні досліджуваного кремнезему становила (310 ± 10) мкмоль/г. Крива кондуктометричного титрування етилсульфокремнезему лугом аналогічна за своїм виглядом до кривої кондуктометричного титрування сильної кислоти сильною основою. Розрахована концентрація етилсульфофосфорних груп за результатами методу кондуктометричного титрування становила (260 ± 10) мкмоль/г. Різниця між значеннями концентрації іонообмінних груп, знайдених потенціометричним та кондуктометричним методами пояснюється особливістю застосування кондуктометрії. Останнім методом визначаються лише іммобілізовані групи, тоді як рН-потенціометрія не розрізняє іммобілізовані групи, та ті, що знаходяться в розчині [4]. Можна припустити, що на додаток до 260 мкмоль/г ковалентно закріплених груп сульфокислоти, до 50 $(310 - 260)$ мкмоль/г кислоти знаходиться в адсорбованому вигляді на межі розподілу розчин – іонообмінник.

Головною характеристикою іонів, що визначає можливість їхнього продуктивного використання, є величина обмінної ємності [11], визначена в статичних чи динамічних умовах. Величини динамічної обмінної ємності (ДОЄ) і повної динамічної обмінної ємності (ПДОЄ), є важливими для визначення і передбачення можливого використання іоніту з метою групового концентрування іонів металів, препаративних задач відокремлення катіонів від аніонів та водоочистки. У табл. 1 наведено розраховані за експериментальними даними величини ПДОЄ та ДОЄ етилсульфокремнезему за дослідженнями іонами металів. Звертає на себе увагу те, що значення ПДОЄ в 1–3 рази менші за концентрацію закріплених іонообмінних груп. Лише іони деяких високозарядних металів (лантану та заліза) повністю заміщують протони закріпленої сульфокислоти. ПДОЄ етилсульфокремнезему для іонів алюмінію та хрому менша за таку у статичних умовах (табл. 1) Зменшення іонообмінної ємності для цих елементів може пояснюватися інертністю їхніх аква- та гідроксокомплексів. Більшість двозарядних катіонів мають приблизно однакову ПДОЄ – 100 мкмоль/г. Закономірне підвищення ємності (до 140 мкмоль/г) спостерігається для іонів барію та свинцю, тобто для іонів, що мають високу спорідненість до сульфогруп. Для однозарядних катіонів металів збільшення ПДОЄ корелює із збільшенням іонного радіуса іонів, табл. Особливістю використання етилсульфокремнезему є те, що значення ДОЄ та ПДОЄ для більшості вивчених іонів близькі (різниця становить не більше 10 %), (табл. 1). Це свідчить про швидке встановлення адсорбційної рівноваги та про кінетичну доступність іонообмінних центрів на поверхні даного іонообмінника. Така поведінка етилсульфокремнезему суттєво відрізняє його від відомих іонообмінних смол.

Таблиця 1. Величини ДОЄ та ПДОЄ етилсульфокремнезему для іонів металів при концентрації їхніх вихідних розчинів $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ і швидкості пропускання кризь колонку $1 \text{ см}^3/\text{хв}$ ($n = 3, P = 0,95$)

Іон металу	ДОЄ мкмоль/г	ПДОЄ, мкмоль/г	Іон металу	ДОЄ мкмоль/г	ПДОЄ, мкмоль/г
Li ⁺	52±5	60±6	Ni ²⁺	90±2	96±3
Na ⁺	67±8	73±9	Cd ²⁺	93±7	98±5
K ⁺	100±2	110±5	Pb ²⁺	101±5	111±8
Cs ⁺	120±5	140±7	Al ³⁺	86±3	122±5
Ca ²⁺	76±4	79±6	Cr ³⁺	98±5	131±6
Ba ²⁺	129±3	140±5	Fe ³⁺	234±5	255±7
Cu ²⁺	80±2	83±4	La ³⁺	235±5	262±6

Як відомо [9], величини ДОЄ не є постійними, а залежать від умов проведення іонообмінного процесу, зокрема від швидкості пропускання кризь колонку розчинів солей та їхньої концентрації, параметрів колонки тощо. На рис. 1 наведені результати вивчення оптимальних умов використання іонообмінника в Н-формі для динамічного концентрування іонів міді. Як видно з рисунка, збільшення швидкості пропускання розчинів солей металів кризь колонку $(0,5 \times 10 \text{ см})$ приводить до симбатного зменшення величин ДОЄ. Тому для раціонального використання досліджуваного іонообмінника при динамічному концентруванні іонів металів доцільно пропускати розчини кризь колонку зі швидкістю не більше $2 \text{ см}^3/\text{хв}$.

Виявлені закономірності дають підставу стверджувати, що кремнезем із ковалентно закріпленими групами сульфокислоти має іонообмінні властивості і може бути віднесений до класу сильно кислотних іонообмінників з електростатичним характером взаємодії іонообмінних груп з іонами металів. При сталих швидкостях пропускання, динамічна обмінна ємність адсорбенту зростає від 60 (для Li) до 260 (для Fe та La) мкмоль/г пропорційно зростанню густини заряду на іоні металу.

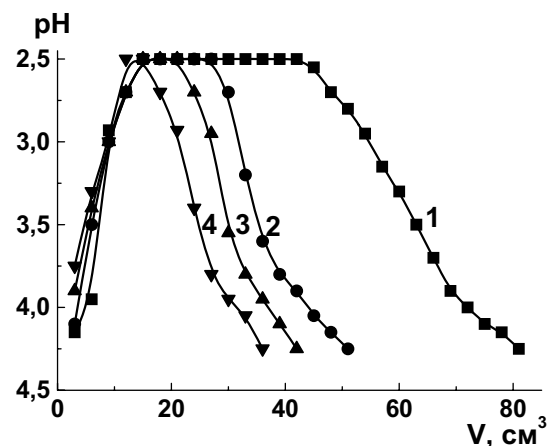


Рис. 1. Залежність значення pH послідовних порцій елюату об'ємом 2 см^3 від загального об'єму $2.10 - 3 \text{ моль/дм}^3$ розчинів Cu, пропущених кризь колонку при різних швидкостях (мл/хв: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 8)

1. Алексеев С.А., Зайцев В.Н., Фрессар Ж. // Изв. АН России. Серия хим. – 2003. – Т. 52, №2. – С. 348-353. 2. Васильев А.А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот. – Наука, 1971. 3. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков, 1997. 4. Зайцев В. Н., Кобылинская Н. Г. // Изв. АН. Серия хим. – 2005. – № 8. – С. 1881-1884. 5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1964. – С. 262-279. 6. Кудряцев Г.В., Бернадюк С.З., Лисичкин Г.В. // Успехи хим. – 1989. – Т. 58. – С. 684-704. 7. Кудряцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов А.М. // Журн. аналит. хим. – 1989. – Т. 38, № 1. – С. 22-25. 8. Лисичкин Г.В.

Кудряцев Г.В. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. – М., 1986. 9. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Лисенко О.М. Основы хроматографічного аналізу. – К., 2002. 10. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев, 1991. 11. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. – М., 1988. 12. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М., 2003. – С. 380. 13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М., – 1970.

Надійшла до редколегії 24.01.06

УДК:541.64:771.53

Н. Березина, асп.,
В. Сиромятніков, д-р хім.наук,
К. Гребенюк-Морозова, інж.,
І. Лисова, інж.

КОПОЛІМЕРИ N-ВІНІЛКАРБАЗОЛУ З АНТРАЦЕНВМІСНИМИ МЕТАКРИЛАТАМИ ТА ФОТОНАПІВПРОВІДНИКОВІ ШАРИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

Розроблено кополімери 9-антриметилового та 9-антрилетилового естерів метакрилової кислоти з N-вінілкарбазолом та з 3-їод-N-вінілкарбазолом. Досліджено спектральні та електрофотографічні властивості синтезованих кополімерів. Плівки на основі цих кополімерів мають вищу світлочутливість порівняно з полівінілкарбазольними і можуть застосовуватись для запису голограм.

Copolymers of 9-anthrylmethyl and 9-anthrylethyl esters of methacrylic acid with N-vinylcarbazole and 3-iodo-N-vinylcarbazole were developed. For synthesized copolymers their spectral and electrophotographic properties were studied. Films based on these copolymers possess more high photosensitivity in comparison with polyvinylcarbazole ones and can be applied for hologramme recording.

Вступ. Матеріали на основі функціональних полімерів та їхніх композицій з органічними барвниками і спорідненими сполуками, які здатні змінювати свої фото- і електрофізичні характеристики під дією поглинутого світла видимого, ближнього ІЧ-діапазону або зовнішнього електричного поля, виконують роль "розумних" полімерів при використанні як середовищ для запису і відтворення оптичної інформації, перетворення сонячної енергії, керування випромінюванням світла [6–8].

Однією з актуальних проблем при створенні таких матеріалів є сенсibilізація фотоефекту, тобто цілеспрямована зміна їхніх спектрів і величини фотоелектричної чутливості.

Аналіз літературних даних останніх років показує, що поряд із карбазолом [2] широкого застосування як фотонапівпровідник набув унікальний за своїми властивостями

антрацен. У зв'язку з цим особливий інтерес викликають полімери, що містять хімічно зв'язаний антрацен [3].

Об'єкти й методи дослідження. Метою роботи був синтез кополімерів, які містять у бічному ланцюгу одночасно молекули антрацену й карбазолу та поглинають світло в більш довгохвильовій області спектра.

Як антраценовмісні мономери були вибрані 9-антриметилловий естер метакрилової кислоти (АМЕМАК) і 9-антрилетилловий естер метакрилової кислоти (АЕЕМАК). З літературних даних [6] відомо, що активність цих мономерів подібна до активності метакрилату, радикальна кополімеризація з вінілароматичними сполуками йде по вінільний групі, не обтяжена побічними гомолітичними реакціями, і фотохімічно ці мономери стійкі.

Мономери одержували за вдосконаленими методами синтезу із проміжних продуктів [5; 4; 1].

