

А.Н. Кливенко

Университет имени Шакарима города Семей

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА АМФОТЕРНЫХ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

Аннотация: При синтезе сополимеров выявление соотношения мономерных звеньев в составе полученных сополимеров является важнейшей задачей, так как активность мономеров в реакции полимеризации неравномерная и полученные в результате синтеза сополимеры имеют составы, которые отличаются от исходного рассчитанного состава. При определении соотношения кислотных и основных функциональных групп используется потенциометрическое титрование, однако для сополимеров сшитой структуры наблюдаются сложности в применении этого метода. Автором предложена простая методика определения состава амфотерных криогелей на основе метода потенциометрического титрования. Методика основана на разделении титруемого вещества и сополимера. При выполнении анализа титруемое вещество выжимается из криогеля и оттитровывается в отдельном сосуде. Для выполнения анализа не требуется наличие сложного оборудования и высокой квалификации сотрудников. Предложенная методика показала эффективность на примере криогеля состоящего из сополимера метакриловой кислоты и диметиламиноэтилметакрилата. Предложенным методом установлено соотношение кислотных и основных групп в структуре криогелей на основе сшитых сополимеров имеющих различную степень сшивки. Предложенная методика подходит для определения состава криогелей с достаточной механической прочностью, чтобы выдерживать многократные циклы сжатия-набухания.

Ключевые слова: метакриловая кислота, диметиламиноэтилметакрилат, криогель, метиленбисакриламид, потенциометрическое титрование.

Введение

Полиамфолиты представляют собой макромолекулы включающие функциональные группы кислотного и основного характера [1]. Криогели на основе полиамфолитов представляют большой практический интерес и могут применяться в таких областях как биотехнология, катализ, медицина и др.

При исследовании амфолитных криогелей появляется проблема установления соотношения функциональных групп в структуре сополимеров. Метод простого потенциометрического титрования не позволяет установить содержание функциональных групп методом кислотно-основного титрования. Дело в том, что полиамфолиты являются по сути буферной системой, и при добавлении титранта в системе долго устанавливается равновесие. Для установления соотношения функциональных групп можно применять специфические методы, с применением качественных реакций или элементного анализа. Однако, потенциометрия ввиду ее простоты, доступности и высокой скорости выполнения измерения является наиболее перспективным методом определения.

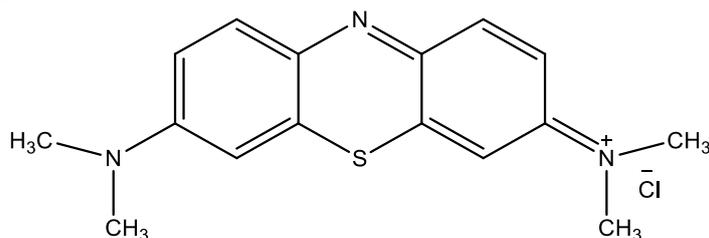
Целью данной работы является разработка метода установления состава криогелей на основе метакриловой кислоты (МАК) и диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) с мольным соотношением [50]:[50].

Экспериментальная часть

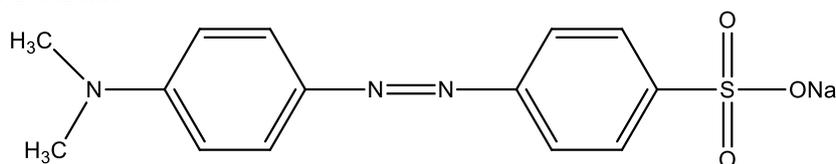
Материалы и методы исследования

1. Кислота соляная – HCl 0,1 М раствор (фиксанал). Содержимое фиксанала количественно переносили в мерную колбу на 1000 мл и доводили объем раствора до метки водой.
2. Натрия гидроксид – NaOH 0,1 М раствор. Готовили из фиксанала (содержимое фиксанала количественно переносили в мерную колбу на 1000 мл и доводили объем до метки водой).
3. Полимерные криогели состава ДМАЭМ-МАК в соотношении [50]:[50] отличающиеся содержанием сшивающего агента – 2,5%, 5 % и 10%.

4. Метиленовый синий, $M_r=319,85$ г/моль, фирмы «Реахим» марки «ч» использовали без дополнительной очистки



5. Метилоранжевый, $M_r=327,33$ г/моль, фирмы «Реахим» марки «ч» использовали без дополнительной очистки



Потенциометрическое титрование выполняли на приборе рН-метр – кондуктометр Metrohm Titrando 905 (Швейцария).

Спектрофотометрическое определение содержания красителей выполняли на спектрофотометре Specord 210 Plus (Германия)

Результаты и обсуждения

Сначала, был опробован метод прямого титрования взвеси мелких частиц криогеля раствором кислоты или щелочи. Однако, в следствие амфотерной природы криогелей ДМАЭМ-МАК, сам полимер представляет собой сопряженную пару кислота-основание, что является буфером и поэтому, при добавлении каждой порции титранта, в системе долго устанавливалось равновесие и кривые титрования имели неудовлетворительный вид (рис. 1)

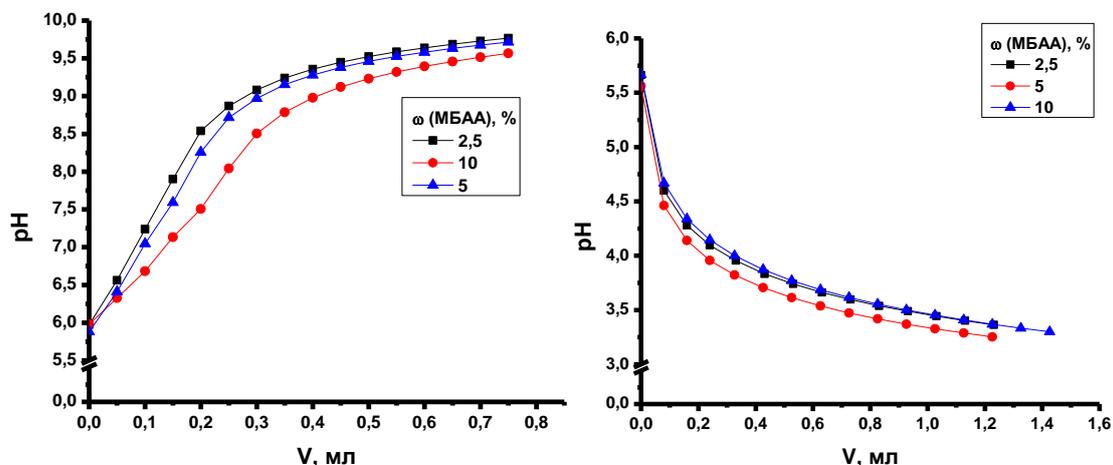


Рисунок 1 – Кривые потенциометрического титрования суспензий криогелей ДМАЭМ-МАК 0,005 М раствором КОН: 1-2,5% МБАА, 2-5% МБАА, 3-10% МБАА

В процессе поиска, было предложено определять состав криогелей по количеству сорбированного красителя [2]. Для чего предварительно взвешенные набухшие в воде образцы криогелей были осушены фильтровальной бумагой и погружены в растворы красителей с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В качестве красителей были применены метиленовый синий (МС) и метилоранжевый (МО). Спустя сутки спектрофотометрически определяли концентрацию красителя. По разности концентраций определяли долю красителей сорбированную криогелем.

В состав МО входит сульфогруппа, которая взаимодействует с третичной аминогруппой ДМАЭМ, а в составе МС имеется третичная аминогруппа способная взаимодействовать с карбоксильной группой МАК. Таким образом, было сделано предположение, о том, что если полностью зарядить функциональные группы криогелей регулировкой рН (повышением рН перевести COOH -группу в COO^- и понижением рН

перевести зарядить аминогруппу), то можно количественно осадить краситель, способный связываться с этой функциональной группой.

Схема взаимодействия криогелей с красителями представлена на рисунке 2.

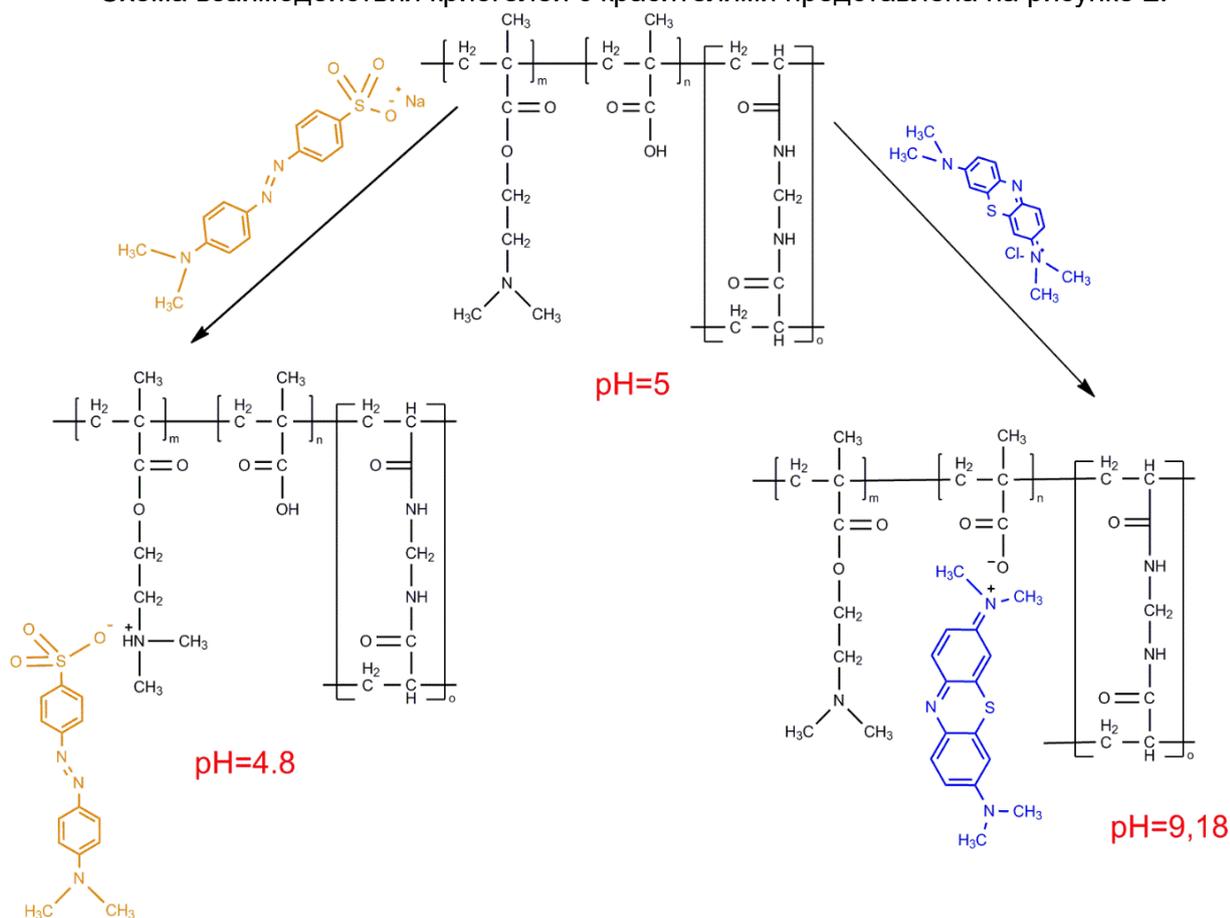


Рисунок 2 – Схема взаимодействия криогеля ДМАЭМ-МАК с красителями[2, с.89]

Для доказательства того, что криогель сорбирует краситель за счет химических связей, а не физически сорбирует его, параллельно был проведен эксперимент с неионогенным криогелем на основе ПАА.

На рисунке 3 представлены фотографии криогелей спустя сутки после контакта с раствором красителя. Видно, что неионогенный криогель на основе ПАА не сорбирует краситель и не окрашивается в цвет красителя (рис. 3.1 и 3.3) в то время как криогель ДМАЭМ-МАК спустя сутки приобретает интенсивную окраску (рис.3.2 и 3.4).

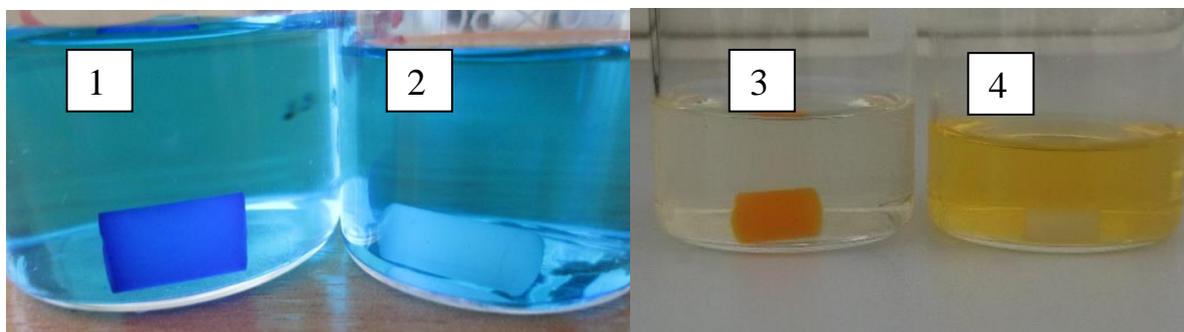


Рисунок 3 – Фотографии криогелей погруженных в растворы красителей:

- 1 – ДМАЭМ-МАК в растворе МС(pH 9,18), 2 – ПАА в растворе МС (pH 9,18),
- 3 – ДМАЭМ-МАК в растворе МО(pH 4,8), 4 – ПАА в растворе МО (pH 4,8)

Составы криогелей определенные спектрофотометрическим методом представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав сополимеров определенным методом сорбции красителей

Состав криогелей	Массовая доля МБАА, %	Соотношение [ДМАЭМ]:[МАК]	
		теор	эксп
ДМАЭМ-МАК	2,5	[50]:[50]	[51]:[49]
	5		[48]:[52]
	10		[40]:[60]

Как видно из таблицы 1 экспериментально определенным методом сорбции красителей оказался близок к теоретическому. Несмотря на то, что примененная методика была успешно (результаты опубликованы в статьях [2, 3]) применена для определения состава криогелей, данный метод не лишен недостатков. Во-первых, требуется длительное время для полной равновесной сорбции красителя, во-вторых, не достигается равномерная сорбируемость во всем объеме криогеля, в-третьих, не исключена физическая сорбция красителя.

В результате было решено усовершенствовать метод потенциометрического титрования. Для того, чтобы устранить эффект буфера, необходимо разделить криогель и титруемую смесь. Благодаря наличию механической прочности и макропористой структуры, криогели можно выжимать. На этом свойстве был основан метод разделения титруемой смеси и криогелей. Навеску криогеля массой 100 мг отжимали фильтровальной бумагой до исчезновения влажных пятен, затем переносили в стакан добавляли 2 мл кислоты выдерживали 10 минут, после чего отжимали криогель и оттитровывали выжатый раствор. Эту операцию повторяли многократно, до тех пор, пока концентрация прибавленного к криогелю титранта не уравнивалась с исходной. Затем складывая убыль концентрации кислоты определяли количество поглощенной криогелем кислоты по формуле:

$$V(\text{NaOH}) = \sum_{i=1}^n (V(\text{NaOH})_{\text{хол}} - V(\text{NaOH})_i) \quad (1)$$

где $V(\text{NaOH})_{\text{хол}}$ – объем NaOH, пошедший на титрование в холостом опыте, $V(\text{NaOH})_i$ – объем NaOH, пошедший на титрование в i -том опыте.

Повторив все эти операции с раствором щелочи той же концентрации определяли количество поглощенной криогелем щелочи по формуле:

$$V(\text{HCl}) = \sum_{i=1}^n (V(\text{HCl})_{\text{хол}} - V(\text{HCl})_i) \quad (2)$$

где $V(\text{HCl})_{\text{хол}}$ – объем HCl, пошедший на титрование в холостом опыте, $V(\text{HCl})_i$ – объем HCl, пошедший на титрование в i -том опыте.

Количества HCl и NaOH, пошедших на титрование криогеля, прямо пропорционально количествам аминогрупп и карбоксильных групп в криогеле соответственно. Состав криогеля определяли по формуле:

$$[\text{DMAEM}]:[\text{MAA}] = \left[\frac{C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{m(\text{криогеля})} \right] : \left[\frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{m(\text{криогеля})} \right] \quad (3)$$

Определив соотношение связанной кислоты и связанной щелочи определяли состав криогеля по формуле (3)

Кривые потенциометрического титрования криогелей представлены на рисунке 4.

Представленные на рисунке 48 потенциометрические кривые титрования имеют правильную форму в отличие от кривых, изображенных на рисунке 4. Состав сополимеров определенным методом потенциометрического титрования представлен в таблице 2.

Установленный состав (табл. 2) показывает, что с ростом количества сшивающего агента отклонение экспериментально установленного состава от теоретического увеличивается, что по-видимому, связано с тем, что высокая степень связывания цепей приводит к увеличению плотности и толщины стенок, что осложняет транспорт реагентов и растворителя внутрь объема полимера и приводит к увеличению разрыва между экспериментальным и теоретическим составами.

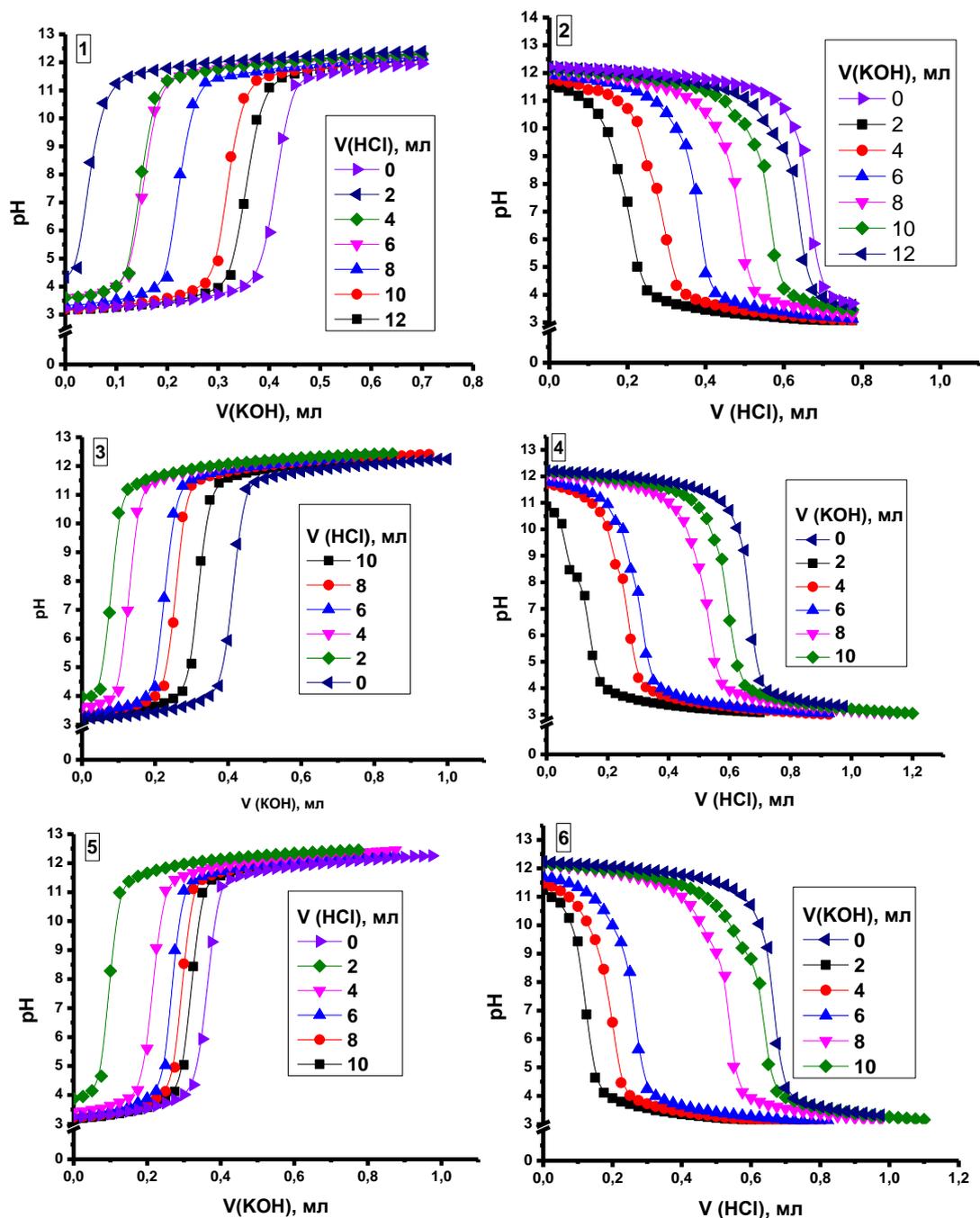


Рисунок 4 – Кривые потенциметрического титрования криогелей ДМАЭМ-МАК: 1,2 – 2,5% МБАА, 3,4 – 5% МБАА, 5,6 – 10% МБАА

Таблица 2 – Состав сополимеров определеннй методом потенциметрического титрования

Состав криогелей	Массовая доля МБАА, %	Соотношение компонентов	
		теор	эксп
[МАК]:[ДМАЭМ]	2,5	[50]:[50]	[52]:[48]
	5		[53]:[47]
	10		[63]:[37]

Заклучение

1. Разработана методика потенциметрического определения состава сополимеров ДМАЭМ-МАК
2. Эффективность методики подтверждена методом сорбции красителей.

3. Установлено, что с ростом степени сшивки полимерных цепей увеличивается отклонение экспериментально установленного состава сополимеров от теоретического.

Полученные результаты представляют интерес для исследователей .

Список литературы

1. Е.А. Бектуров, С.Е. Кудайбергенов, С.Р. Рафиков Свойства растворов и комплексообразование амфотерных полиэлектролитов // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 4. – С. 835-851.
2. Кливенко А., Болат А., Кудайбергенов С., Мун Г. Синтез и исследование амфотерных криогелей на основе метакриловой кислоты и N,N-диметиламиноэтилметакрилата // Вестник НИА РК. – 2014. – Т. 3, № 53. – С. 7.
3. Kudaibergenov S. E., Tatykhanova G. S., Klivenko A. N. Complexation of macroporous amphoteric cryogels based on N,N-dimethylaminoethyl methacrylate and methacrylic acid with dyes, surfactant, and protein // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Vol. 133, № 32.-P.1-9

СИНТЕТИКАЛЫҚ МОНОМЕРЛЕРГЕ НЕГІЗДЕЛГЕН АМФОТЕРЛІ КРИОГЕЛЬДЕРДІҢ ҚҰРАМЫН АНЫҚТАУ ӘДІСІ

А.Н. Кливенко

Автор Потенциометриялық титрлеу әдісіне негізделген амфотерлік криогельдердің құрамын анықтаудың қарапайым әдісін ұсынды. Талдауды орындау үшін күрделі жабдық пен қызметкерлердің жоғары біліктілігі қажет емес. Ұсынылған әдіс метакрил қышқылының сополимері мен диметиламиноэтил метакрилатының мысалында тиімділігін көрсетті. Криогель құрылымындағы қышқыл мен негізгі топтардың қатынасы әр түрлі кросс-байланыс дәрежесі бар айқаспалы сополимерлерге негізделген.

Түйін сөздер: метакрил қышқылы, диметиламиноэтил метакрилат, криогель, метиленбисакриламид, потенциометриялық титрлеу

METHOD FOR DETERMINING THE COMPOSITION OF AMPHOTERIC CRYOGELS BASED ON SYNTHETIC MONOMERS

A. Klivenko

The author proposed a simple method for determining the composition of amphoteric cryogels based on the method of potentiometric titration. Complex equipment and highly qualified employees are not required to perform the analysis. The proposed method has shown effectiveness on the example of a copolymer of methacrylic acid and dimethylaminoethylmethacrylate. The ratio of acidic and basic groups in the structure of cryogels based on crosslinked copolymers with different degrees of crosslinking has been established.

Key words: methacrylic acid, dimethylaminoethylmethacrylate, cryogel, methylene bisacrylamide, potentiometric titration

МРНТИ 54.084

И.А. Смирнова

¹Кемеровский государственный университет, Российская федерация

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ В МОЛОКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ БИОСЕНСОРОВ

Аннотация: В статье приведены результаты исследования по изучению применения в агропромышленном комплексе органических пестицидов, в том числе хлорорганических, фосфорорганических, которые относятся к опасным ядохимикатам.

Необходимо отметить, что не только нарушение норм применения пестицидов в агропромышленном комплексе негативно влияет на объекты окружающей среды и на здоровье человека. Как показывают исследования зарубежных и отечественных ученых пестициды обладают способностью накапливаться в живых организмах, длительное