

УДК 541(64+183.12):547(826.1+431.2)

**ОЛИГОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНА
И ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ОБЛАДАЮЩИЕ
КАТИОНО- И АНИОНООБМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

*Ергожин Е. Е., Рафиков С. Р., Иманбеков К.,
Менлигазиев Е. Ж.*

Впервые разработан простой метод синтеза олигомеров с катионо- и анионообменными свойствами на основе эпихлоргидрина и пиридинкарбоновых кислот, основанный на самопроизвольной полимеризации эпоксидных групп при взаимодействии хлорметильных групп с атомом азота пиридинкарбоновых кислот. Определены их физико-химические свойства методами элементного анализа, потенциометрии, криоскопии, вискозиметрии и ИК-спектроскопии

Водорастворимые олигомеры на основе эпихлоргидрина (ЭХГ), содержащие в своем составе группы, способные вступать в обратимые реакции ионного обмена, представляют важный практический интерес. Помимо потенциальной возможности применения в качестве экстрагентов, коагулянтов и осадителей они могут быть использованы в качестве модельных соединений полимерных белков [1, 2].

Малая доступность известных водорастворимых полиамфолитов, сложность и многостадийность синтеза ограничивают область их практического применения. В связи с этим ведутся поиски более доступных и перспективных способов получения таких соединений [3–5].

Нами разработан довольно простой метод синтеза олигомеров с катионо- и анионообменными свойствами на основе ЭХГ и пиридинкарбоновых кислот (ПКК), основанный на самопроизвольной полимеризации эпоксидных групп при взаимодействии хлорметильных групп с атомом азота пиридинового кольца.

Цель настоящего исследования — выяснение факторов, влияющих на образование олигомеров с ионообменными свойствами.

Изоникотиновую (I), никотиновую (II) и николиновую (III) кислоты дважды перекристаллизовывали из этилового спирта. ЭХГ высушивали гидридом кальция и перегоняли. Их константы соответствовали литературным данным.

Синтез полиамфолитов осуществляли путем взаимодействия ЭХГ с I, II и III в условиях, обеспечивающих самопроизвольную полимеризацию образующихся четвертичных солей ПКК без инициатора при 90–110° в среде свежеперегнанного ДМФ в течение 3–6 ч.

Продукты реакции очищали от непрореагировавших веществ трехкратным пересаждением геля серным эфиrom и сушили под вакуумом при 25°. Полиамфолит переводили из одной формы в другую пропусканием водного раствора через свежерегенерированные иониты АВ-17 и КУ-1.

Степень превращения рассчитывали по количеству азота и обменной емкости конечных продуктов. Вязкость водных растворов полиамфолитов измеряли по обычной методике в вискозиметре Уббелоде [6, 7]. ММ олигомеров определяли методом криоскопии. pH растворов измеряли иономером ЭВ-74.

ИК-спектры исходных и конечных продуктов снимали на спектрофотометре UR-20 в тонком слое на стекле из NaCl и в таблетках с KBr (200 мг KBr и 3 мг вещества).

**Влияние температуры реакции при конденсации ЭХГ с I-III
на основные свойства олигомеров**
(Мольное соотношение ПКК : ЭХГ = 1 : 1)

T°	Обменная емкость по основным группам, мг-экв/г			N, %			Степень превращения, %		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
90	4,57	4,60	4,53	6,40	6,47	6,35	95,5	99,6	97,8
100	4,57	4,63	4,50	6,40	6,49	6,30	95,5	99,7	97,0
110	4,60	4,60	4,62	6,44	6,44	6,47	93,1	99,1	99,6
90(1,0) *	4,45	4,50	4,40	6,40	6,30	6,10	98,2	99,5	95,9
90(3,0)	4,55	4,58	4,43	6,33	6,41	6,23	96,5	98,2	96,1
90(4,5)	4,57	4,50	4,50	6,44	6,40	6,30	98,2	98,1	96,5
90(6,0)	4,57	4,49	4,53	6,44	6,33	6,30	98,2	96,4	96,5

* В скобках — время реакции, ч.

Реакцию ПКК и ЭХГ изучали в среде органических растворителей (этиловый и метиловый спирты, ДМФ, диоксан, ацетон, ТГФ). Сравнительные исследования показали, что наиболее подходящим для проведения процесса является ДМФ. В нем хорошо растворяются исходные мономеры и образующийся олигомер, тем самым реакция протекает в гомогенной среде.

Мольные соотношения ПКК и ЭХГ в реакционной массе варьировали в широких пределах. Найдено, что при равномольном соотношении II : ЭХГ достигается наибольшая степень превращения (99,7%). Содержание азота в олигомере составляет 6,47%, обменная емкость по основным группам 4,60 мг-экв/г. Дальнейшее увеличение количества ЭХГ в исходной смеси (1:2) приводит к снижению степени превращения до 93,1%, содержания азота до 6,04% и обменной емкости до 4,30 мг-экв/г. При соотношении II : ЭХГ = 1 : 3 они составляют 87,5, 5,68% и 4,10 мг-экв/г.

С целью установления оптимальных условий синтеза олигомеров исследовали влияние температуры и продолжительности реакции (таблица).

Как видно из таблицы, варьирование температуры и продолжительности реакции в широких пределах не приводит к существенному изменению свойств конечных продуктов. По-видимому, во всех случаях при взаимодействии ЭХГ с ПКК образуются олигомеры одинакового строения. Об этом свидетельствует постоянство содержания азота при различных условиях синтеза полиамфолита. Некоторое снижение емкости и содержания азота наблюдается при увеличении содержания ЭХГ в исходной смеси мономеров. Это связано с появлением в реакционной массе нерастворимых веществ.

Результаты проведенных исследований показывают, что оптимальными условиями синтеза олигомеров являются мольное соотношение ПКК : ЭХГ = 1 : 1 при 90° и продолжительность реакции 3 ч. В этих условиях образуются продукты, содержащие 6,30–6,50% азота с обменной емкостью 4,40–4,60 мг-экв/г, а степень превращения достигает 95,5–99,5%. Они темно-коричневого цвета, хорошо растворяются в воде, спирте, ДМФ, ДМСО.

Кривые потенциометрического титрования (рис. 1) подтверждают наличие в структуре полиамфолита сильноосновных и слабокислотных групп. Статические обменные емкости полизелектролитов на основе I–III по 0,1 н. раствору HCl составляют 4,2, 4,1 и 3,9, а по 0,1 н. раствору NaOH 4,5, 4,3 и 4,0 мг-экв/г соответственно.

Известно, что полиамфолиты в зависимости от pH среды ведут себя как поликислоты или полиоснования. При низких значениях pH среды диссоциация кислотных групп значительно подавлена, в результате диссоциации основных групп макромолекула обладает суммарным положительным зарядом, превращаясь в поликатион. В щелочной среде диссоции-

рут карбоксильные группы и олигомер обладает суммарным отрицательным зарядом. Поэтому, представив уравнение $pH = pK_a - m \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$ в координатах $pH - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$, определяли pK_a , pK_{a_2} и m_1 , m_2 для синтезированных олигомеров.

Значения pK_a индивидуальных III, II и I составляют 5,2, 4,7 и 4,8, в случае полиамфолитов на их основе $pK_{a,\text{кисл}}$ равняется 5,2, 4,9 и 4,7 соответственно. Относительно высокие значения $pK_{a,\text{осн}}$ для олигомеров на основе указанных изомеров ПКК и ЭХГ (9,0, 9,7 и 10,1) обусловлены

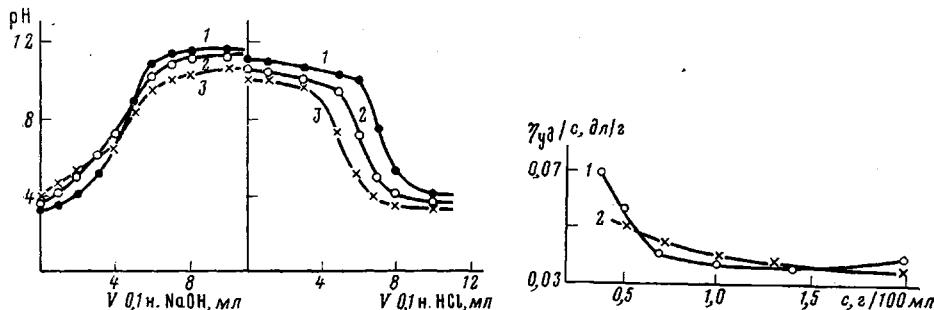
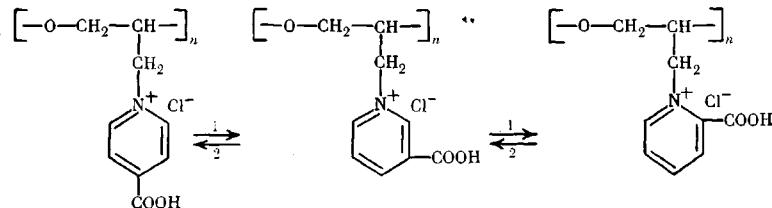


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования полиамфолитов на основе ЭХГ и I (1), II (2) или III (3)

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полиамфолитов на основе ЭХГ и II (1) или III (2)

присутствием в них четвертичных пиридиниевых групп, повышающих основность полизелектролитов.

Найденные таким способом кажущиеся константы диссоциации ПКК хорошо согласуются с лит. данными [8]. Исследование диссоциации ПКК и олигомеров на их основе показывает, что сила кислот уменьшается в направлении 1, а основные свойства полиамфолитов увеличиваются в направлении 2



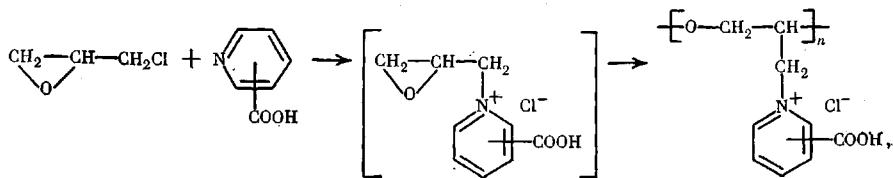
ИК-спектры (ν , см⁻¹) полиамфолитов: 700, 705, 1030, 1050, 1195–1215 (СН пиридинового кольца), 800–880 (СН замещенного кольца, имеющего в орто-, мета- и пара-положении заместитель), 1400–1470 (C=C, C=N пиридинового кольца), 1590, 1626, 1715 (COOH, связанной водородной связью), 1090–1200 (C—O—C), 2800–3000 (CH₂).

Исследование водных растворов полизелектролитов (рис. 2) показало, что приведенная вязкость даже олигомеров с уменьшением концентрации возрастает. Увеличение вязкости полиамфолита с разбавлением происходит вследствие диффузии компенсирующих противоионов из клубка и раскручивания последнего из-за электростатического отталкивания зарядов.

ММ синтезированных олигомеров на основе I–III составляют ~1000–1300.

В соответствии с данными химического анализа, потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии, исследования вязкости и криоскопических исследований самопроизвольную полимеризацию ЭХГ под действием

ПКК и структуру конечных продуктов схематически можно представить следующим образом:



где $n=5,6$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пирогов В. С., Дмитриенко Л. В., Киппер А. И., Самсонов Г. В. Ж. прикл. химии, 1972, т. 45, № 3, с. 626.
2. Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Таусарова Б. Р. В кн.: Синтез и исследование полимеров. Алма-Ата: Наука, 1976, ч. 9, с. 3.
3. Ергожин Е. Е., Жубанов Б. А., Рафиков С. Р., Курманалиев М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 10, с. 2366.
4. Ергожин Е. Е., Суворов Б. В., Жубанов Б. А., Кагарлицкий А. Д., Курманалиев М. А. с. 317669 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1971, № 31, с. 89.
5. Курманалиев М., Ергожин Е. Е., Жубанов Б. А., Рафиков С. Р. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2285.
6. Рафиков С. Р. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 10, с. 1558.
7. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
8. Катрицкий А. Р. Физические методы в химии гетероциклических соединений. М.: Химия, 1966.

Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
10.VIII.1982

OLIGOMERS ON THE BASIS OF EPICHLOROHYDRIN AND PYRIDINE-CARBOXYLIC ACIDS HAVING CATION- AND ANION-EXCHANGE PROPERTIES

*Yergozhin Ye. Ye., Rafikov S. R., Imanbekov K.,
Menligaziev Ye. Zh.*

Summary

The simple method of synthesis of oligomers with cation- and anion-exchange properties from epichlorohydrin and pyridine-carboxylic acids has been worked out based on spontaneous polymerization of epoxide groups during interaction of chloromethyl groups with nitrogen atom of pyridine-carboxylic acids. Physico-chemical properties of these oligomers were studied by elemental analysis, potentiometry, cryoscopy, viscometry and IR-spectroscopy.