

УДК 541(49+64):547.82

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 1-ОКСИЛ-2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИЛ-4-КСАНТОГЕНАТА КАЛИЯ С СЕТЧАТЫМИ ПОЛИМЕРАМИ ЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА

© 1996 г. Д. Х. Халиков, А. И. Семикопный

Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Таджикистана
734063 Душанбе, ул. Айни, 299/2

Поступила в редакцию 20.10.95 г.

Методами ЭПР- и УФ-спектроскопии исследована реакция ионного обмена хлоргидрата сетчатого сополимера винилэтинилпиперидола и метилен-бис-акриламида со спин-меченым ксантогенатом калия. Показано, что максимальная адсорбция ксантогената калия гидрогелем стремится к эквимольной по отношению к пиперидольным группам гидрогеля, а сам процесс сорбции происходит, по-видимому, по двухступенчатому механизму.

Пролонгированные антисептические свойства комплексов йода с различными полимерами [1] стимулировали изучение процессов образования комплексов йода с электронодонорными группами макромолекул [2–5]. Было установлено, что количество сорбированных полимерами молекул йода во многих случаях меньше эквимольного [2, 3], однако производные этинилпиперидола вступают в реакцию ионного обмена с трийодидом калия с образованием полимерных трийодидов в широкой области соотношений компонентов, включая 1 : 1 [4] и 1 : 1.5 [5]. Аналогичные закономерности были обнаружены при использовании 1-анилинонафталин-8-сульфоната, являющегося одновременно флуоресцентной меткой [2, 4]. Отличительная особенность полимеров этинилпиперидола при взаимодействии с малыми молекулами – наличие ряда центров адсорбции, природа которых остается недостаточно изученной. Определенное представление о структуре этих центров адсорбции можно получить при исследовании реакции ионного обмена с органическими анионами, содержащими неспаренный электрон. Такими качествами обладает спин-меченный ксантогенат калия, ранее применявшийся для изучения сорбции флотореагентов на поверхности минералов [6].

Исследовали гидрогели сетчатых сополимеров винилэтинилтриметилпиперидола и N,N'-метилен-бис-акриламида с различной степенью сшивания; образцы В-2, В-4, В-6, В-16 содержали соответственно 2, 4, 6, 16 мас. % спиивающего агента и кватернизованный соляной кислотой атом азота пиперидольного кольца. Подробная характеристика этих полимеров дана в работах [5, 7].

Степени набухания гидрогелей рассчитывали по формуле [8] $S_0 = (m - m_0)/m_0$, где m_0 – масса сухого полимера, а m – масса равновесно набухшего

полимера. Величины S_0 для гидрогелей В-2, В-4, В-6 и В-8 равны 38.2; 17.2; 9.0 и 4.4 г/г соответственно.

Ксантогенат калия получали по методике [9]. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1306 при комнатной температуре. Степень насыщения E гидрогеля меткой при различной ионной силе раствора и разном времени контакта фаз определяли, измеряя концентрацию ксантогената калия во внешнем растворе до и после сорбции методом УФ-спектроскопии на спектрометре "Hitachi" (Япония). При этом использовали предварительно построенный калибровочный график для области максимального поглощения ($\lambda = 303$ нм).

Сорбцию метки гидрогелем проводили как в динамическом, так и в статическом режимах. На рис. 1 представлена кинетика сорбции спин-меченого ксантогената калия из воды и из раствора KCl различной концентрации. Видно, что полимеры этинилпиперидола имеют высокую емкость по отношению к ксантогенату калия, причем с ростом ионной силы раствора максимальная степень насыщения уменьшается.

Методом ЭПР исследовали подвижность метки в объеме гидрогеля и в растворе во время динамической сорбции ксантогената калия гидрогелем В-4. Концентрацию раствора метки определяли по интенсивности I средней компоненты тройного спектра ЭПР, используя предварительно построенный калибровочный график зависимости I от концентрации ксантогената калия, аналогичный приведенному в работе [10]. Сорбция считалась завершенной при совпадении интенсивностей спектров ЭПР исходного и прошедшего через гидрогель растворов ксантогената калия. После насыщения гидрогеля меткой неадсорбировавшийся ксантогенат калия отмывали

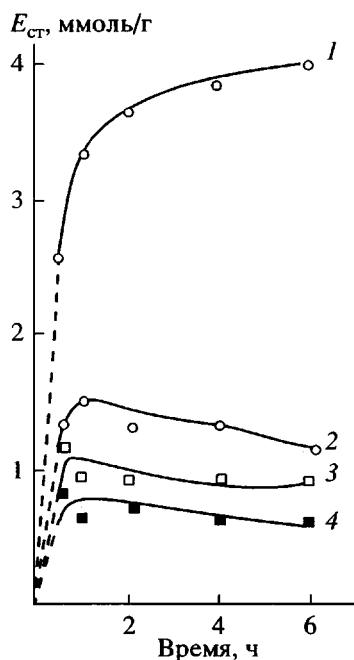


Рис. 1. Кинетика сорбции спин-меченого ксантоцената калия гидрогелем B-4 из воды (1), а также из 0.05 M (2), 0.1 M (3) и 2.0 M раствора KCl (4) в статических условиях: концентрация ксантоцената калия 5.25 ммоль/л, объем раствора 50 мл, \$m = 1.8\$ г.

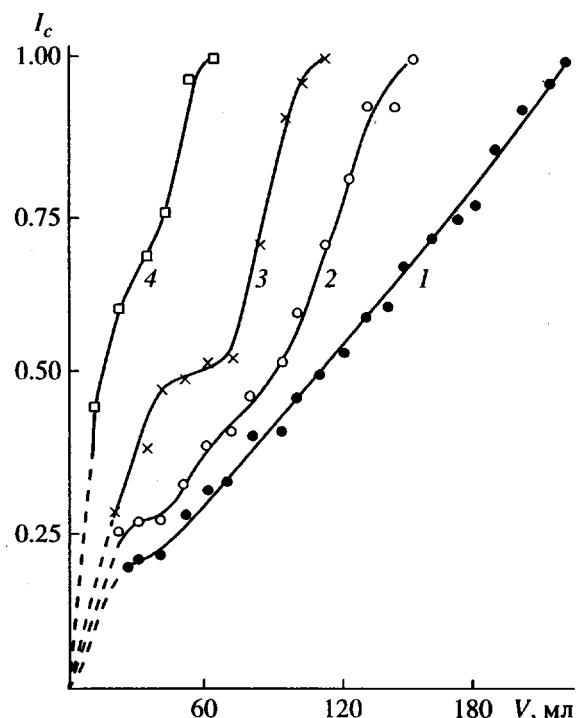


Рис. 2. Сорбция метки ксантоцената калия гидрогелем B-4 в динамических условиях. Скорость потока 1–2 мл/мин, \$m = 2.4\$ г, \$c_0 = 1.75\$ (1), 2.65 (2), 3.50 (3) и 7.0 ммоль/л (4).

дистиллированной водой до достижения его концентрации в воде ниже порога чувствительности прибора.

Результаты динамической сорбции метки гидрогелем в виде зависимости \$I_c = c/c_0\$ (\$c_0\$ – концентрация метки в растворе до и после колонки с гелем) от объема \$V\$ и концентрации раствора ксантоцената калия приведены на рис. 2. Из рисунка следует, что при уменьшении концентрации метки в исходном растворе закономерно возрастает объем раствора, необходимый для достижения максимальной степени насыщения гидрогеля. В то же время зависимости \$I_c - V\$ имеют довольно сложный вид и содержат по крайней мере по одному перегибу, который свидетельствует о наличии как минимум двухступенчатого механизма сорбции ксантоцената калия. На первой ступени, как показывают визуальные наблюдения, набухание гидрогеля практически не изменяется (пока не сорбируется приблизительно половина всего количества ксантоцената калия, необходимого для полного насыщения гидрогеля). На второй ступени одновременно с уменьшением степени набухания возрастает скорость сорбции ксантоцената калия.

Образовавшийся комплекс с гидрогелем устойчив к действию дистиллированной воды. Десорбция ксантоцената калия происходит с увели-

чением ионной силы раствора, в частности в растворе KCl. Следует отметить, что максимальная степень насыщения как в статических, так и в динамических условиях практически не зависит от исходной концентрации раствора ксантоцената калия и стремится к постоянному значению, близкому к величине обменной емкости гидрогеля (3.94 ммоль/г). Это означает, что в условиях максимальной сорбции при всех исследованных концентрациях метки в растворе достигается близкое к эквивалентному соотношение ксантоценатных и пиперидольных групп в гидрогеле B-4.

Дополнительную информацию об изменении структуры гидрогеля в процессе сорбции можно получить непосредственно из спектров ЭПР гидрогеля при разных степенях его заполнения меткой. Подобные работы с различными метками и полимерами проводились ранее [11]. Для оценки вращательной подвижности метки использовали время корреляции \$\tau_c\$, рассчитанное по формуле, справедливой для быстрого вращения. Таким образом определено, что для водного раствора ксантоцената калия при концентрациях от 1.75 до 10.34 ммоль/г \$\tau_c = 0.7 \times 10^{-10}\$ с. После частичной (до 3–7%) адсорбции ксантоцената калия гидрогелем B-4 из водного раствора наблюдается уширенный триплетный спектр ЭПР с \$\tau_c = 2.2 \times 10^{-10}\$ с. Следует отметить, что при такой сорбции степень

Таблица 1. Параметры спектров ЭПР сорбированного гидрогелем ксантогената калия

Образец	$\Delta H, \text{Э.}$			$\tau_c \times 10^{10}, \text{с}$		
	1	2	3	1	2	3
B-2	3.0	2.7	2.3	4.4	2.7	6.0
B-4	4.2	3.5	3.2	7.2	5.6	8.4
B-6	4.2	5.0	3.6	7.8	7.1	8.7
B-16	5.1	4.5	3.6	11.8	13.7	11.6

Примечание. Концентрация раствора ксантогената калия 5.3 ммол/л, объем раствора 10 мл, $m_0 = 0.05$ г; содержание ксантогената калия в геле составляет 25% от максимального при динамических (1) и статических (2) условиях сорбции; 3 – образцы, насыщенные ксантогенатом калия на 25% в статических условиях, после десорбции метки в 0.1 М растворе KCl и последующей промывки дистиллированной водой.

набухания сетчатого полимера практически не изменяется.

При максимальной сорбции метки гидрогелем его степень набухания резко уменьшается, и уже можно наблюдать спектр ЭПР, представляющий собой синглет с шириной линии $\Delta H = 16.5$ Э в вместе с примесным триплетом с $\tau_c = 0.8 \times 10^{-10}$ с. При этом концентрация метки, дающей триплет, как минимум на порядок ниже, чем у той, которая представлена синглетом. Одновременное присутствие синглета и триплета может свидетельствовать о нахождении метки в различном микрокружении: по-видимому, часть метки находится в свободном состоянии за счет диссоциации комплекса.

При средних степенях насыщения геля спектр ЭПР представлен, как и при малой сорбции, триплетом, который характеризуется, однако, $\tau_c = 5.6 \times 10^{-10}$ с (табл. 1). Увеличение времени корреляции метки с ростом количества сорбированного гидрогелем ксантогената калия вплоть до появления синглета, вероятно, можно объяснить тем, что метка является противоионом и, сорбируясь, приводит к снижению степени ионизации функциональных групп полимера и их подвижности. Таким образом, подвижность метки в гидрогеле зависит от степени его насыщения и отражает изменения морфологической структуры сетчатого полимера.

При сорбции метки гидрогелем из 0.1 М раствора KCl с последующим количественным удалением низкомолекулярной соли из фазы полимера наблюдается только уширенный триплет с $\tau_c = 1.8 \times 10^{-10}$ с практически при любой степени насыщения гидрогеля меткой. Отсутствие синглетной составляющей указывает на более равномерное распределение метки в структуре гидрогеля, а также на то, что значительное количество метки вращается свободно.

Аналогичный спектр ЭПР с $\tau_c = 1.8 \times 10^{-10}$ с наблюдается для гидрогеля и в случае десорбции метки из него в 0.1 М растворе KCl (т.е. после десорбции метки из образца гидрогеля, предвари-

тельно максимально насыщенного меткой и имеющего как синглетную, так и триплетную составляющие спектра ЭПР). Этот триплетный спектр ЭПР принадлежит оставшемуся сорбированным ксантогенату калия. Данный факт показывает, что независимо от исходного состояния системы при достижении равновесия в среде KCl спектры ЭПР комплексов B-4 и ксантогената калия, а значит, и само количество сорбированной метки, оказываются идентичными.

Разная подвижность сорбированной метки в водной среде и в растворе KCl, по-видимому, обусловлена различным характером распределения комплекса в фазе гидрогеля. Скорее всего, в первом случае имеет место кооперативное протекание процесса ионного обмена с образованием участков цепи с повышенной локальной концентрацией метки; это приводит к дегидратации данного участка цепи [5] и к фактическому выталкиванию участка из фазы набухшего полимера. Во втором случае наиболее вероятно статистическое распределение связанной метки в объеме гидрогеля.

Известно, что морфологическая структура сетчатого полимера существенно зависит от степени сшивания. Поэтому мы исследовали сорбцию метки при различных степенях сшивания сетчатых полимеров этинилпиперидола (табл. 1).

Данные табл. 1, как и ожидалось, показывают, что с увеличением степени сшивания гидрогеля растет и время корреляции метки при одновременном уширении линий спектра. Промывание гидрогелей 0.1 М раствором KCl и дистиллированной водой ведет к десорбции метки, хотя во всех случаях часть ее остается сорбированной. Как следствие, различие между параметрами спектров ЭПР для исследованных образцов уменьшается. Аналогичные процессы необратимой сорбции на сетчатых полимерах этинилпиперидола зафиксированы ранее при их взаимодействии с сывороточным альбумином [8].

Наряду со степенью сшивания на набухание гидрогеля влияет ионная сила раствора. В связи с

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР спиновой метки ксантогената калия, сорбированной гидрогелем В-4 при разной ионной силе раствора*

Концентрация KCl, моль/л	ΔH , э	$\tau_c \times 10^{10}$, с
0.005	2.4**	5.3**
0.05	2.8	9.9
0.1	3.1	12.2
0.5	3.4	15.2
2.0	3.3	20.9

* Концентрация раствора ксантогената калия 5.3 ммоль/л, объем раствора 50 мл, $m = 2.5$ г.

** Наряду с триплетом присутствует и синглетная составляющая.

этим нами были изучены реакции взаимодействия ксантогената калия с гидрогелем при разной ионной силе раствора (табл. 2). Данные табл. 2 показывают, что с повышением концентрации KCl в растворе возрастает время корреляции метки. Уменьшение подвижности метки с ростом концентрации KCl в фазе гидрогеля, по-видимому, связано с уменьшением степени набухания сетчатого полимера, т.е. со снижением подвижности цепей.

Таким образом, перегибы, обнаруженные на кривых динамической сорбции ксантогената калия гидрогелем, свидетельствуют о ступенчатой сорбции метки. Статическая и динамическая емкости гидрогелей при сорбции ксантогената калия из водных растворов практически не зависят от исходной концентрации метки в растворе и при достаточном времени насыщения близки к максимально возможной (3.94 г-мэв/г). Подвижность

метки в объеме гидрогеля уменьшается с ростом степени насыщения и степени сшивания гидрогеля, а также с повышением ионной силы раствора в соответствии с изменением морфологической структуры сетчатого полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Можнеч В.О., Пропп Л.Н. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 1. С. 103.
2. Кирш Ю.Э., Сусь Т.А., Карапутадзе Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2774.
3. Алферова Л.В., Топоркова Е.Б., Калниньш К.К. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 699.
4. Халиков Д.Х., Семенов В.В., Плиева Л.Х., Калонтаров И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1524.
5. Халиков Д.Х., Маджлисова Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1841.
6. Соложенкин П.М., Копиця Н.И., Швенглер Ф.А., Кирчева М.С., Яковенко О.В. // Изв. АН ТаджССР. Отд-ние физ.-мат., хим. и геол. наук. 1982. № 1. С. 61.
7. Халиков Д.Х., Шарифова З.Б., Шведова Л.П., Сафиуллина Ф.Х. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1294.
8. Халиков Д.Х., Шарифова З.Б., Сафиуллина Ф.Х., Санюкович Г.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2044.
9. Соложенкин П.М., Швенглер Ф.А., Копиця Н.И., Саркисов Ю.Е. А.с. 767098 СССР // Б.И. 1980. № 36. С. 44.
10. Соложенкин П.М., Копиця Н.И., Крылова И.Д., Швенглер Ф.А., Семикопный А.И. // Комплекс. использ. минер. сырья. 1985. № 7. С. 14.
11. Вассерман А.М., Бучаченко А.Л., Коварский А.Л., Нейман М.Б. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 8. С. 1930.

Complexation of Potassium 1-Oxyl-2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl-4-Xanthat with Cross-Linked Ethynylpiperidol Polymers

D. Kh. Khalikov and A. I. Semikopnyi

Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Tadzhikistan,
ul. Aini 299/2, Dushanbe, 734063 Tadzhikistan

Abstract—Ion exchange between chlorohydrate of the cross-linked copolymer of vinylmethylnlpiperidol with methylenebisacrylamide and spin-labeled potassium xanthate was studied by ESR and UV spectroscopies. Maximum adsorption of potassium xanthate by the hydrogel tends to equimolar as calculated with respect to the piperidol groups of the hydrogel. The adsorption itself conforms to a two-step mechanism.