

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОЙ ОКСИКИСЛОТЫ

Гуломова Ирода Ботиржоновна

*старший научный сотрудник-исследователь, кафедра химии полимеров,
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, массив ВУЗ-городок, 4
E-mail: iroda0917@mail.ru*

Хазраткулова Севара Мусиновна

*научный сотрудник, кафедра химии полимеров,
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, массив ВУЗ-городок, 4
E-mail: sevara.hazratkulova.83@mail.ru*

SYNTHESIS OF POLYMERS BASED ON NATURAL OXY ACID

Iroda Gulomova

*senior Researcher, Department of Polymer Chemistry,
The National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, VUZ gorodok, 4*

Sevara Khazratkulova

*researcher, Department of Polymer Chemistry,
The National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, VUZ gorodok, 4*

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новые мономеры: акриламидо-N-метилден-молочная и акриламидо-N-метилден-лимонная кислоты, химическое строение которых идентифицировали физико-химическими методами. Показана возможность получения водорастворимых полимеров на их основе.

ABSTRACT

New monomers: acrylamide-N-methylene lactic acid and acrylamide-N-methylene citric acid was synthesized and its chemical structure was determined by physico-chemical methods. Water-soluble polymers on the base of these monomers were obtained.

Ключевые слова: AA-N-МЛК – акриламидо-N-метилден-лимонная кислота, AA-N-ММК – акриламидо-N-метилден-молочная кислота, полимер.

Keywords: AA-N-MCA-acrylamide-N-methylene citric acid, AA-N-MLA-acrylamide-N-methylenelactic acid, polymer.

Введение

В последние годы особый интерес представляют водорастворимые и водонабухающие полимеры, поведение которых в водных средах существенно зависит от природы растворителя, pH среды, присутствия различных веществ, температуры и других факторов. Такие полимеры перспективны для применения в медицине, биотехнологии, электронике (для создания датчиков и сенсоров), для решения экологических задач и т. д. [5–7].

Одним из методов получения таких полимеров является радикальная полимеризация мономеров, содержащих в боковой цепи различные функциональные группы [4].

В данной работе приведены результаты исследования по синтезу и радикальной полимеризации но-

вого мономера на основе молочной и лимонной кислот – акриламидо-N-метилден-молочной кислоты (AA-N-ММК), акриламидо-N-метилден-лимонной кислоты (AA-N-МЛК). Выбор данного объекта исследования обусловлен тем, что полимеры и сополимеры, полученные поликонденсацией гликолевой и молочной кислот, из-за своей безвредности находят широкое применение в биотехнологии и медицине [8].

К тому же ранее проведенные исследования по синтезу мономеров и карбоцепных полимеров на основе другой природной оксикислоты – гликолевой – показали их перспективность. Полимеры, синтезированные на основе ненасыщенных производных гликолевой кислоты, проявляли pH-чувствительные свойства, обладали малой токсичностью и были неаллергенны [3].

Экспериментальная часть

Синтез акриламидо-N-метилен-молочной кислоты.

В двухголовую колбу с мешалкой помещали 15 г (0,21 моль) акриламида, 20 мл 40% раствора формальдегида (0,27 моль), 50 мл 40% водного раствора молочной кислоты (0,22 моль) и 0,03 г гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 323 К 3 часа. Воду упаривали в вакууме, мономер сушили над хлористым кальцием, промывали сначала хлороформом, затем ацетоном. Чистоту мономера определяли с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Силуфол UV-254, используя разделительную систему этиловый спирт – ацетон в соотношении 2:1. Мономер проявлялся в виде одного пятна с $R_f=0,56$. Полученный мономер представляет собой желтоватую вязкую жидкость, растворяющуюся в воде, спирте, но не растворяющуюся в хлороформе, ацетоне и неполярных растворителях.

Синтез акриламидо-N-метиленлимонной кислоты.

Акриламид N-метилен-лимонная кислота (AA-N-МЛК). В двугорлую колбу с мешалкой помещали 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 3 г (0,1 моль) формалина, 19,2 г (0,1 моль) лимонной кислоты и 0,03 г (0,002 моль) гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 333 К 3 часа. Из полученного продукта выпаривали воду с помощью водоструйного насоса при температуре 333 К. Целевой продукт очищали от непрореагировавших компонентов последовательной экстракцией четырёххлористым углеродом и хлороформом. Выход продукта составил 70%.

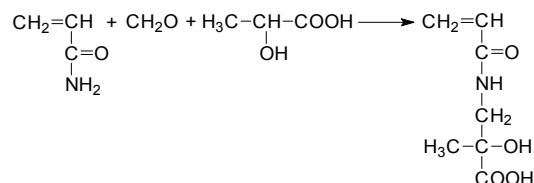
Физико-химические исследования мономеров и синтезированных полимеров.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Specord IR-75 в области 4000–400 см^{-1} (KBr). ПМР-спектры регистрировали на спектрометре UNITY Plus 400 (Varian), 0 – ГМДС. Плотность мономеров и полимеров определяли пикнометрическим методом [2]. Кинетику радикальной полимеризации изучали дилатометрическим методом. Для расчётов конверсии мономера в полимер использовали коэффициент контракции, равный 0,16. Потенциометрическое титрование мономера и полимера проводили в термостабируемых ячейках на универсальном ионном ЭВ-

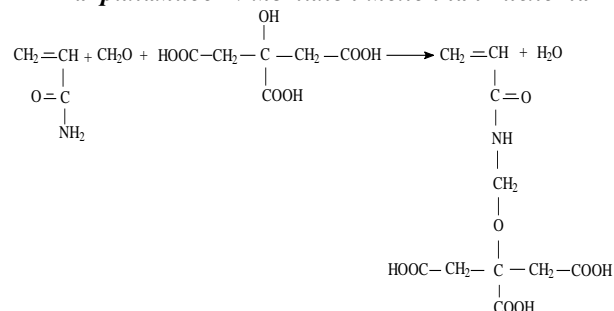
74, который предварительно калибровали по стандартным буферным растворам.

Результаты исследований

При синтезе AA-N-ММК и AA-N-МЛК была использована реакция Манниха [5]. В данной реакции происходит взаимодействия акриламида с формальдегидом с образованием метилолакриламида. Последний, конденсируясь с молочной кислотой, образует AA-N-ММК по следующей схеме:



акриламидо-N-метилен-молочная кислота



акриламидо-N-метилен-лимонная кислота

При изучении зависимости выхода мономера от соотношения исходных реагентов установлено, что наибольший выход AA-N-ММК ($\approx 62\%$) и AA-N-МЛК ($\approx 70\%$) наблюдается практически при эквимольных соотношениях исходных компонентов. Наиболее приемлемым методом синтеза AA-N-ММК и AA-N-МЛК является одновременная загрузка исходных компонентов и нагревание реакционной смеси при 60°C в течение 3 часов при постоянном перемешивании. Химическое строение синтезированного мономера идентифицировали с помощью ИК- и ПМР- спектров, расчетами молекулярной рефракции и определением кислотного числа. Некоторые физико-химические показатели полученного мономера представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Некоторые физико-химические показатели акриламид-N-метилен-молочной кислоты

Мономер	Элементный состав %											
	MR, $\text{см}^3/\text{г}$		nd ²⁰	d ₄ ²⁰ г/см ³	С		Н		N		Кис.число	
	найд	выч			найд	выч	найд	выч	найд	выч	найд	выч
AA-N-ММК	41,5	42,0	1,4312	1,05	48,5	49	6,3	6,8	8,5	8,8	230	231
AA-N-МЛК	79,56	80,06	1,51	1,31	43,6	48	4,7	4,9	5,1	5,4	172,6	174,7

ИК-спектры мономера характеризуется полосами поглощения в области 3500–3000 см^{-1} , соответствующим как валентным колебаниям – OH, так и амидным группам, что затрудняет точную их идентификацию. Полоса поглощения, обусловленная карбонильной группой карбоксила, проявляется вблизи 1750 см^{-1} , для деформационных колебаний NH-

группы характерна полоса поглощения в области 1500 см^{-1} , полоса поглощения вблизи 1690 см^{-1} характеризует валентные колебания -C=C- связи, сопряжённой с C=O группой.

В ПМР-спектрах мономера наблюдаются группы сигналов акрилового фрагмента при 6,15 м. д. (2 H) и

5,875 м. д. (1 Н) и два эквивалентных дублета с расщеплением 14 Гц, принадлежащих протонам группы NCH_2 с центрами при 2,9 м. д. (экваториальный 1 Н) и 2,75 м. д. (аксиальный 1 Н). Сигнал при 4,88 м. д.

принадлежит протонам группы NH , OH . Также наблюдается присутствие триплета от протонов группы CH_3 при 1,4 м. д. двух кватрето с разной интенсивностью в области 4,3 м. д.

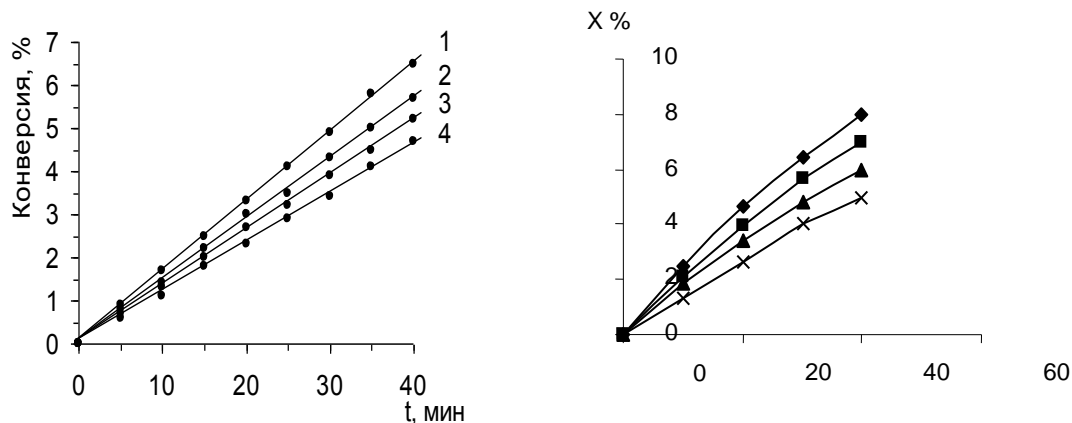


Рисунок 1. Кинетика полимеризации AA-N-MMK в воде при различных концентрациях инициатора. ($[\text{M}]=0,6$ моль/л, $T=333$ К) 1, 2, 3, 4- концентрация инициатора $0,6 \times 10^{-2}$; $0,48 \times 10^{-2}$; $0,36 \times 10^{-2}$; $0,24 \times 10^{-2}$ моль/л, соответственно и AA-N-МЛК 1, 2, 3, 4- концентрация инициатора 6×10^{-3} ; $4,8 \times 10^{-3}$; $3,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$ моль/л, соответственно. $[\text{M}]=0,38$ моль/л, $T=333$

Радикальную полимеризацию мономеров изучали методом химического иницирования в водном растворе, используя в качестве инициатора динитрил-азо-изомасляной кислоту (ДАК) dilatометрическим методом при 333 К в зависимости от концентрации инициатора и мономера.

На рис.1, 2 представлены кинетические прямые полимеризации AA-N-MMK AA-N-МЛК, полученные при различных концентрациях инициатора ДАК

(рис. 1) и мономера. Видно, что с увеличением концентрации как инициатора, так и мономера скорость полимеризации возрастает. Из логарифмических зависимостей скорости полимеризации от концентрации инициатора и мономера рассчитаны порядки реакции по концентрациям инициатора и мономера, которые соответственно равны 0,5 и 1,4.

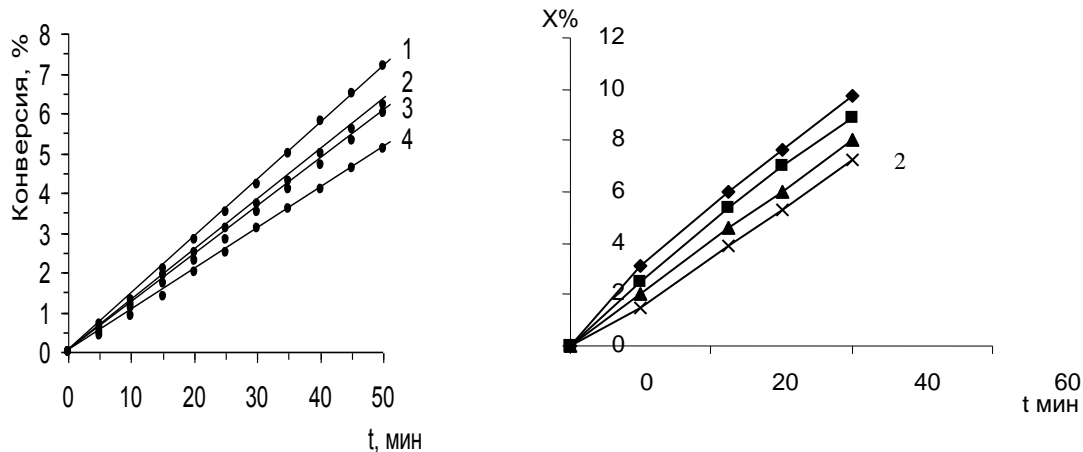


Рисунок 2. Кинетика полимеризации AA-N-MMK и AA-N-МЛК при различных концентрациях мономера. ($[\text{I}]=0,6 \times 10^{-2}$ моль/л, $T=333$ К) 1,2,3,4-концентрация мономера 1,08; 0,84; 0,6; 0,36 моль/л, и 1,2,3,4-концентрация мономера 0,23, 0,38, 0,54, 0,69 моль/л, соответственно. ($[\text{I}]=6 \times 10^{-3}$ моль/л, $T=333$)

Отличие порядка реакции по мономеру от теоретического – первого – при полимеризации мономеров свидетельствует об ассоциированности данного мономера, характерной для карбоновых кислот и амидов. Таким образом, общее уравнение скорости радикальной полимеризации мономеров в водном растворе имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \text{AA-N-MMK } V &= K \times [\text{I}]^{0,5} \times [\text{M}]^{1,37} \\ \text{AA-N-МЛК } V_n &= K_m \times [\text{I}]^{0,47} \times [\text{M}]^{1,5} \end{aligned}$$

Таким образом, в данной работе впервые синтезирован новый мономер на основе молочной кислоты – акриламидо-N-метилден-молочной, акриламидо-N-метилден-лимонной кислоты и изучена кинетика его радикальной полимеризации в различных средах.

Показана возможность регулирования скорости радикальной полимеризации этого мономера изменением природы реакционной среды. Установлено, что реакционная способность изучаемого мономера при радикальной полимеризации намного меньше, чем у

акрилоилгликолевой кислоты – соединения, где оксикислота связана с винильной группой сложноэфирной связью. Такое различие в активностях этих мономеров обусловлено различной жёсткостью связей и электроотрицательностью атомов, связывающих заместитель с винильной группой мономера.

Список литературы:

1. Марч Дж. Органическая химия. «Мир» – т. 2, 1988. С. 370.
2. Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. // Вестник НУУз. – Ташкент : 2003. – № 3. – С. 51–56.
3. Мусаев У.Н., Джахангиров Ф.Н., Режепов Ж., Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г. // Наука о полимерах 21-му веку : Тез. докл. Четвертой всероссийской Каргинской конф. – (Москва, 29 янв–2 февр. 2007). Москва : 2007. – С. 196.
4. Мухамедиев М.Г., Садыков З.М., Мусаев У.Н. // Докл. АН РУз. – 2000. – № 1. – С. 52–53.
5. Fong Liu, Marek W, Urban // Progress in polymer science. – № 35. – 2010. – P. 3–23.
6. Hyung-il Lee, Joanna Peetrosik, Sergeis S. Sheiko. // Progress in polymer science. – № 35. – 2010. – P. 24–44.
7. Motornov M., Yuri Roiter, Sergey Minko. // Progress in polymer science. – № 35. – 2010. P. 174–211.
8. Synthetic polymers for biotechnology and medicine. // Editor Ruth Freitag. – 2003. – Eureka.com. – Austin : Texas. – USA. – P. 163.