

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ОКСИКИСЛОТ И АКРИЛАМИДА**

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*

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич

*д-р хим. наук, профессор, кафедра химии полимеров,
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174, Республика Узбекистан, г. Ташкент, массив ВУЗ-городок, 4*

MONOMERS AND POLYMERS BASED ON NATURAL HYDROXY ACID AND ACRYLAMIDE

Iroda Gulomova

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

Mukhtarjan Mukhamediyev

*doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Polymer Chemistry,
National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek,
100174, Uzbekistan, Tashkent, VUZ gorodok, 4*

АННОТАЦИЯ

В ходе исследования синтезированы новые мономеры: акриламидо-N-метилен-молочная и акриламидо-N-метилен-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-метилен-лимонная кислота, AA-N-МГК – акриламидо-N-метилен-гликолевая кислота, AA-N-ММК – акриламидо-N-метилен-молочная кислота, полимер.

Keywords: AA-N-MCA – acrylamide-N-methylene citric acid, AA-N-MGA – acrylamide-N-methylene glycolic acid, AA-N-MLA – acrylamid-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. [4-6]. В данной работе приведены результаты исследования по синтезу и радикальной полимеризации новых мономеров на основе лимонной,

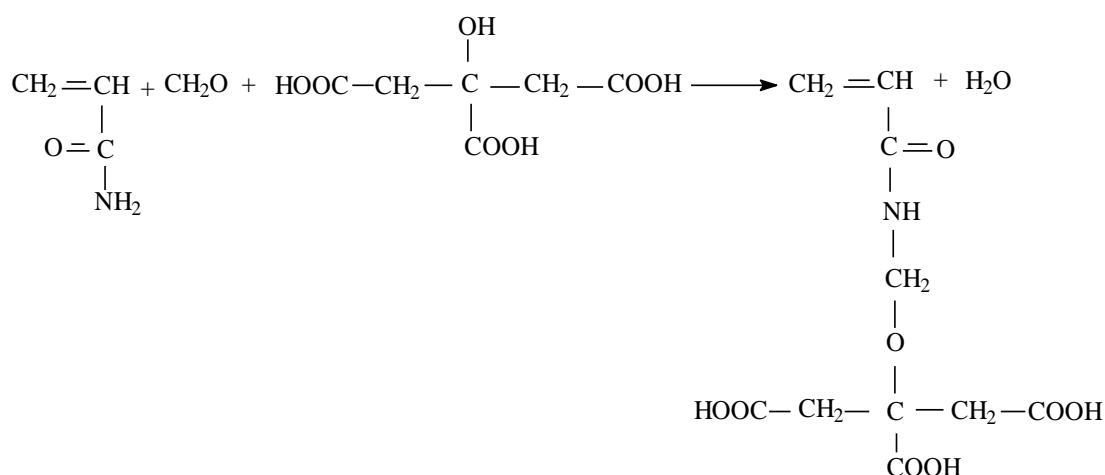
молочной и гликолевой кислот – акриламидо-N-лимонной, молочной и гликолевой кислот (AA-N-ЛК, AA-N-ГК, AA-N-МК). Выбор данных объектов исследования обусловлен тем, что полимеры и сополимеры, полученные поликонденсацией гликолевой и молочной, из-за своей безвредности находят широкое применение в биотехнологии и медицине [3, 7]. К тому же ранее проведены исследования по синтезу мономеров и карбоцепных полимеров на основе лимонной, молочной, гликолевой кислоты. Полимеры, синтезированные на основе ненасыщенных производных гликолевой кислоты – акрилоилгликолевой

кислоты проявляли рН – чувствительные свойства и обладали малой токсичностью и были не аллергены [1, 2].

При синтезе акриламидо-N-оксикислот (АА-N-ОК) происходит реакция взаимодействия акриламида с природной оксикислотой и в результате образуется АА-N-ОК. Для исключения взаимодействия акриламида с карбоксильной группой оксикислот среду подщелачивали до рН=8 добавлением карбоната натрия. Реагирующие компоненты смешивали при эквимольном соотношении мономеров. Реакцию проводили в течение 5-10 ч при температуре 40-450 °С. Затем реакционную смесь подкисляли соляной кислотой и оставляли охлаждаться в холодильнике. Полученные мономеры выпадали в виде белых кристаллов. Их отфильтровывали, сушили в вакууме. Акриламидо-N-оксикислоты представляют собой кристаллы белого цвета, растворяющиеся в воде, спирте, но не растворяющиеся в неполярных растворителях и углеводородах. При изучении зависимости выхода мономера от соотношения исходных реагентов установлено, что наибольший выход мономера (до 90 %) наблюдается при эквимолярных соотношениях исходных компонентов. Наиболее приемлемым условием синтеза мономера является одновременная загрузка исходных компонентов и нагревание реакционной смеси при 40 °С в течение 8 часов при постоянном перемешивании.

Химическое строение синтезированного мономера идентифицировали с помощью расшифровки его ИК- и ЯМР-спектров, расчетом молекулярной рефракции.

Результаты исследований



Акриламидо-N-метиллен-лимонная кислота

Таким образом, спектроскопические исследования подтверждают вышеуказанную формулу полученного соединения. Синтезированные полимеры АА-N-ОК представляют собой порошкообразные вещества белого цвета. Растворимость полученных полимеров значительно определяется условиями полимеризации. Полимеры, полученные в водных растворах с концентрацией раствора мономера выше 5 %, в

В ИК-спектрах АА-N-ОК имеются полосы поглощения в области 1627 см⁻¹, соответствующие двойной связи и 1668 см⁻¹ валентным колебаниям – CONH – группы мономера. Интенсивная полоса поглощения в области 1345 см⁻¹ соответствует -ОН (карбоксильной) группе. Наличие гидроксильных групп в АА-N-ЛК также подтверждаются характерными полосами поглощения в ИК-спектрах в области 3200-3600 (-ОН) и 1100 см⁻¹ (С-ОН). При 3753 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения гидроксильных групп связанных водородной связью, которая указывает на то, что мономер в растворе находится в виде димера. Полоса поглощения при 1720 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям карбонила карбоксильной группы мономера.

В спектре ПМР (600 МГц) раствора АА-N-ОК в тяжелой воде присутствуют группы сигналов акрилового фрагмента при 6,15 м.д. (2H) и 5,875 м.д. (1H) и два эквивалентных дублета с расщеплением 14 Гц, принадлежащих протонам группы NCH₂ с центрами при 2,9 м.д. (эквивалентный 1H) и 2,75 м.д. (аксиальный 1H). Сигнал при 4,88 м.д. принадлежит протону примеси HD в D₂O. Сигналы протонов гидроксильных групп и NH не проявляются из-за обмена на дейтерии в среде D₂O. 100-110 м.д. сигналы атомов углерода двойной связи. Сигналы атомов углерода карбоксильной группы при 180 м.д. Наличие карбоксильных групп в мономерах также подтверждали потенциометрическим титрованием.

Исходя из данных ЯМР-спектроскопии и потенциометрического титрования реакцию взаимодействия акриламида с оксикислотами (на примере лимонной кислоты) можно представить следующей схемой.

присутствии инициатора радикальной полимеризации динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) не растворяются в воде, но ограниченно набухают. При полимеризации мономера в водном растворе в присутствии инициатора персульфат калия при любых концентрациях раствора мономера образуются полимеры, только набухающие в воде. Растворимые в воде полимеры получены также при использовании в

качестве растворителя изопропилового спирта и инициатора ДАК.

Экспериментальная часть

а) Синтез мономеров

Акриламид-N-метилена гликолевая кислота (AA-N-ГК). В двухгорлую колбу с мешалкой помещали 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 3 г (0,1 моль) формалина, 7,6 г (0,1 моль) гликолевой 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 четыреххлористым углеродом и хлороформом. Мономер представляет собой порошкообразные вещества белого цвета. Выход продукта составил 62 %.

Акриламид-N-метилена молочная кислота (AA-N-МК). В двухгорлую колбу с мешалкой помещали 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 3 г (0,1 моль) формалина, 9 г (0,1 моль) молочной 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 четыреххлористым углеродом и хлороформом.

Мономер представляет собой красно-желтую вязкую жидкость с характерным запахом. Выход продукта составил 70 %.

Синтез акриламида-N-метилена лимонной кислоты (AA-N-МЛК). В двухгорлую колбу с мешалкой помещали 7,1 г (0,1 моль) акриламида, 22,8 мл (0,1 моль) формалина, 1,92 г (0,1 моль) лимонной кислоты и 0,03 г (0,002 моль) гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 60 °С 3 часа. Из полученного продукта выпаривали воду с помощью водоструйного насоса при температуре 60 °С. Выход продукта составил 62 %. Мономер представляет собой желтой вязкую жидкость с характерным запахом.

б) Синтез полимеров

Полимеризацию полученных мономеров проводили в водном растворе в стеклянных ампулах. После загрузки ампул необходимым количеством исходных реактивов ампулы дегазировали в вакууме до остаточного давления 10-3 мм.рт.ст., отпаявали и полимеризовали в термостате при температуре 333 К. Концентрация мономера составляла 5 %, а концентрация инициатора 1 %. В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты. Полученные полимеры были выделены осаждением в изопропиловом спирте и подвергались сушке под вакуумом в эксикаторе до постоянной массы.

Список литературы:

1. Махкамов М.А., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. // Вестник НУУз. – Ташкент: 2003. – № 3. – С.51–56.
2. 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.
3. Мухамедиев М.Г., Садыков З.М., Мусаев У.Н. // Докл. АНРУз.-2000. – № 1. – С. 52-53.
4. Fong Liu, Marek W, Urban // Progress in polymer science. – № 35. 2010. – P. 3–23.
5. Hyung-il Lee, Joanna Peetrosik, Sergeis S. Sheiko. // Progress in polymer science. – № 35, – 2010, – P. 24–44.
6. Motornov M., Yuri Roiter, Sergey Minko. // Progress in polymer science, – №35. 2010. – P. 174–211.
7. Synthetic polymers for biotechnology and medicine. // Editor Ruth Freitag. – 2003. Eureka.com. Austin : Texas. – USA. – P. 163.