

Iroda G'ULOMOVA,

O'zbekiston Milliy universiteti katta o'qituvchisi

E-mail ; iroda_8586@mail.ru

(90)-358-17-37

ToshFarMI dosenti S.M.Xazratqulova taqrizi asosida

RADICAL POLYMERIZATION OF ACRYLIC POLYMERS BASED ON CITRIC ACID

Annotation

The article synthesizes new monomers based on citric acid – acrylamido-N-methylene citric acid (AA-N-MLK) and acrylamido-N-citric acid (AA-N-LC). The structure of the obtained monomers was identified using various physical and chemical research methods. By studying the radical polymerization of monomers in aqueous solutions, the general equations of the rate of their polymerization are derived. The effect of the pH value of the medium and the ionic strength of the solution on the polymerization rate of monomers is shown.

Keywords: citric acid, acrylamido-N-methylene-citric acid (AA-N-MCA), acrylamido-N-citric acid (AA-N-CA), radical polymerization, initiator, reaction rate, activation energy.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация

В статье синтезированы новые мономеры на основе лимонной кислоты- акриламидо-N-метилена лимонная (AA-N-МЛК) и акриламидо-N-лимонная кислоты (AA-N-ЛК). Структуру полученных мономеров идентифицировали с помощью различных физических и химических методов исследования. Изучением радикальной полимеризации мономеров в водных растворах выведены общие уравнения скорости их полимеризации. Показано влияние значения pH-среды и ионной силы раствора на скорость полимеризации мономеров.

Ключевые слова: лимонная кислота, акриламидо-N-метилена-лимонная кислота (AA-N-МЛК), акриламидо-N-лимонная кислота (AA-N-ЛК), радикальная полимеризация, инициатор, скорость реакции, активация энергия.

LIMON KISLOTI ASOSIDAGI AKRIL POLIMERLARNING RADIKAL POLIMERLANISHI

Аннотация

Maqolada limon kislotasi asosida yangi monomerlar-akrilamido-N-metilen-limon (AA-N-MLK) va akrilamido-N-limon kislotalari (AA-N-LK) sintez qilingan. Olingan monomerlarning identifikatsiyasi turli fizikaviy va kimyoviy tadqiqot usullari yordamida amalga oshirilgan. Monomerlarning radikal polimerlanishi suvli eritmalarda o'rganilib, ularning polimerlanish tezligining umumiy tenglamalari keltirib chiqarilgan. Monomerlarning polimerlanishi tezligiga eritma rN qiymati va ion kuchi ta'siri ko'rsatib berilgan.

Kalit so'zlar: limon kislotasi, akrilamido-N-metilen limon kislotasi, akrilamido-N-limon kislotasi, radikal polimerlanish, initsiator, reaksiya tezligi, faollanish energiyasi.

Kirish. Bugungi kunda jahonda keng miqyosdagi ilmiy va amaliy masalalarni hal qilishda funksional polimerlardan foydalanish, ayniqsa gidrofil xususiyatli funksional polimerlarni sintez qilish va ularning fizik-kimyoviy xossalarni tekshirish bo'yicha keng ko'lamli izlanishlar olib borilmoqda. Ushbu polimerlar tibbiyotda, farmakologiyada, biotexnologiyada, qishloq xo'jaligida, to'qimachilik sanoatida, atrof-muhit muhofazasida muvaffaqiyatli qo'llanilmoqda. Funksional polimerlar stimulsezgir tizimlar yaratishda, biotexnologiya va nanotexnologiya sohalarida ham katta istiqbolga ega bo'lib, ular biologik faol moddalarni immobilizatsiya qilish va ular asosida prolongatsiyalangan ta'sirga ega bo'lgan terapevtik tizimlar yaratishda alohida ahamiyat kasb etadi [1; 2; 3; 4; 5].

Shuning uchun ham hozirda tabiiy birikmalar asosida yangi sun'iy polimerlar olishga e'tibor katta. Jumladan, tadqiqotchilar tomonidan [6; 7] tabiiy oksikislotalar asosida yangi vinil monomerlari sintez qilinib, ular asosida polimerlar olingan. Olingan polimerlar bir qator o'ziga xos xususiyatlarga ega bo'lgan, masalan, glikol, sut kislotalari asosidagi karboksil guruhi tutgan polimerlar kam zaharli ekanligi ko'rsatib berilgan, sinovlarda ushbu polimerlarni turli dorivor moddalarni immobilizatsiya qilish uchun juda istiqbolli ekanligi ko'rsatib berilgan. Barcha olingan sun'iy polimerlar yuqori bo'kish qobiliyatiga, hamda stimulsezgirlikni namoyon qilishi ko'rsatib berilgan. Yuqorida keltirilgan natijalarni hisobga olgan holda, ushbu ishda karboksil guruhlari tutgan yana bir oksikislota limon kislotasi asosida yangi vinil monomerlari sintez qilishni maqsad qilindi. Chunki bunday monomerlar asosida olingan polimerlar ham gidrofil guruhlari tutganligi sababli suvda eruvchanlik, reaksiya qobiliyatli karboksil guruhlari hisobiga esa turli organik va noorganik birikmalarni o'ziga bog'lash hamda stimulsezgirlik qobiliyatini namoyon qilishi kerak degan faraz ilgari surildi.

Ekspperimental qism. Akrilamido-N-metilen limon kislotasi (AA-N-MLK) sintezi: Ikki og'izli kolbaga 7,1 g (0,1 mol) akrilamid, 22,8 ml (0,1 mol) formalin, 1,92 g (0,1 mol) limon kislotasi va 0,03g (0,002 mol) gidroxinon solindi va aralashma ustiga 100 ml distillangan suv qo'shib barcha komponentlar to'liq erib ketgunicha aralashtirildi. Reaksiya kislotali muhitda borgan uchun eritmaga uning rN-qiymati 2-3 oralig'ida bo'lgunicha konsentrlangan xlorid kislotasi tomchilab qo'shiladi. Reaksiya 333 K da 3 soat davomida aralashtirilib turilgan holatda olib borildi. Olingan mahsulot haydalganda parchalanib ketishi aniqlandi. Shuning uchun reaksiya mahsuloti avval dietil efiri bilan ekstraksiya qilib ajratib olindi. So'ngra bir necha marotaba xloroformda yuvish orqali qo'shimcha mahsulotlardan tozalandi. Mahsulotning tozaligi yupqa qatlamli xromatografiya usuli bilan tekshirildi. Mahsulotning tozaligi tekshirilgandan so'ng uning unumi aniqlandi. Mahsulotning hosil bo'lish unumi 65 % ni tashkil etdi. Monomer o'ziga xos hidga ega bo'lgan sarg'ish rangli, qovushqoq suyuqlik.

Akrilamido-N-limon kislotasi (AA-N-LK) sintezi: Ikki og'izli kolbaga 7,1 g (0,1mol) akrilamid, 1,92 g (0,1mol) limon kislotasi va 0,03 g (0,002 mol) gidroxinon solindi va aralashtirildi va aralashma ustiga 100 ml distillangan suv qo'shib barcha komponentlar to'liq erib ketgunicha aralashtirildi. Reaksiya kislotali muhitda borgan uchun eritmaga uning rN-qiymati 2-3 oralig'ida bo'lgunicha konsentrlangan xlorid kislotasi tomchilab qo'shiladi. Reaksiya 333 K da 3 soat davomida aralashtirilib

turilgan holatda olib borildi. Olingan mahsulot haydalganda parchalanib ketishi aniqlandi. Shuning uchun reaksiya mahsuloti avval dietil efiri bilan ekstraksiya qilib ajratib olindi. So'ngra bir necha marotaba xloroformda yuvish orqali qo'shimcha mahsulotlardan tozalandi. Mahsulotning tozaligi yupqa qatlamli xromatografiya usuli bilan tekshirildi. Mahsulotning tozaligi tekshirilgandan so'ng uning unumi aniqlandi. Mahsulotning hosil bo'lish unumi 70 % ni tashkil etdi. Monomer o'ziga xos hidga ega bo'lgan shaffof rangli, qovushqoq suyuqlik.

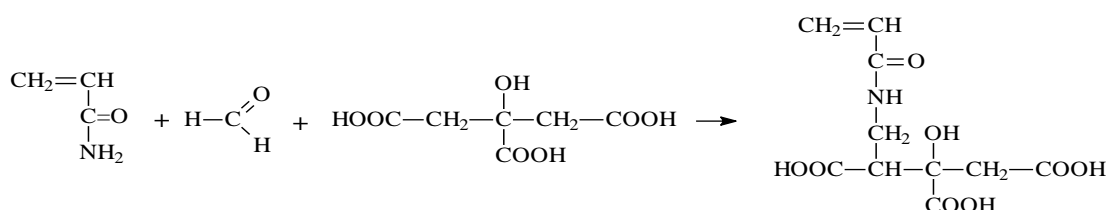
Polimerlar sintezi. Olingan monomerlarning polimerlanishi shisha ampulalarda suvli eritmalarida amalga oshirildi. Ampulalar kerakli miqdordagi dastlabki reagentlar bilan to'lg'izilib, vakuum qurilmasida 10-3 mm.sim.ust., bosimgacha gazsizlantirildi, og'zi kavsharlendi va 333 K haroratda termostatga qo'yildi. Monomer konsentratsiyasi 5% va initsiator konsentratsiyasi 0,1% ni tashkil etdi. Initsiator sifatida azoizomoykislotasining dinitrilidan foydalanildi. Hosil bo'lgan polimerlar izopropil spirtida cho'ktirilib, vakuumli qurilmada o'zgarmas massagacha quritildi.

Polimerlanish kinetikasi. Radikal polimerlanishi kinetikasi monomerlarning suvli eritmalarida dilatometrik usul, ya'ni reaksiyon aralashma hajmining o'zgarishini aniqlash yordamida o'rganildi. Radikal polimerlanish initsiatori sifatida azoizomoy kislotasining dinitrilidan (AIKD) foydalanildi. Radikal polimerlanish kinetikasida dilatometrning diametri qo'yidagi tenglama bilan aniqlanadi:

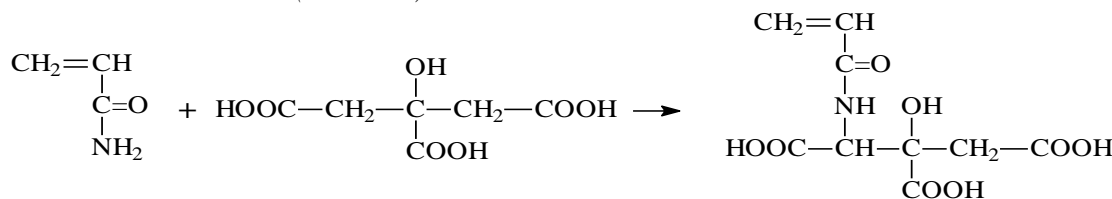
$$D^2 = 4P/\pi\rho h$$

Bu yerda : P-simob og'irligi; h- simob balandligi, sm ; ρ -simob zichligi, g/sm³

Olingan natijalar va ularning tahlili. Limon kislotasi asosida sintez qilingan birinchi vinil monomeri akrilamido-N-metilen-limon kislotasi (AA-N-MLK) bo'lib, ushbu monomer Mannix reaksiyasi asosida sintez qilindi [8. B. 370]. Sintez qilingan ikkinchi monomer esa akrilamido-N-limon kislotasi (AA-N-LK) bo'lib, u Mixael reaksiyasi asosida sintez qilindi. Qo'yida limon kislotasi asosida sintez qilingan yangi monomerlarning struktura formulalari keltirilgan:



Akrilamido-N-metilen-limon kislotasi (AA-N-MLK)



Akrilamido-N- limon kislotasi (AA-N-LK)

Hosil bo'lgan monomerlarning struktura formulasidan ko'rinib turibdiki, ushbu monomerlar bir biriga juda o'xshash bo'lib, AA-N-MLKsi AA-N-LKdan faqat bitta ortiqcha metilen guruhi mavjudligi bilan farqlanib turibdi.

AA-N-MLK, suvda, spirtida, efirda, dioksan va boshqa qutbli erituvchilarda eriydigan, qutbsiz erituvchilar va uglevodorodlarda erimaydigan quyuq shaffof suyuqlik. AA-N-LKning tashqi ko'rinishi ham AA-N-MLKnikiga o'xshash bo'lib, u ham suv va bir qator qutbli erituvchilarda yaxshi eriydi, qutbsiz erituvchilar va uglevodorodlarda erimaydi. Monomerlar molekulari orasida kuchli vodorod bog'leri mavjud bo'lgani uchun ham juda qovushqoq, ularni haydash yo'li bilan tozalab bo'lmaydi, chunki ular hatto vakuumda ham haydash jarayonida parchalana boshlaydi. Shuning uchun xam ularni turli erituvchilarda (dietil efiri va xloroform) bir necha marotaba ekstraksiya qilish usuli bilan tozalandi. Olingan moddalarning tozaligi yupqa qatlamli xromatografiya usuli bilan tekshirildi. Monomerning hosil bo'lish unumining samaradorligi dastlabki reagentlar nisbatiga bog'liq bo'lib, dastlabki komponentlarning ekvimolyar nisbatlarida monomerning hosil bo'lish unumi eng yuqori (65-70%) bo'lishi kuzatildi [8; 9; 10; 11].

Sintez qilingan monomerlarning kimyoviy element va kimyoviy analizi natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

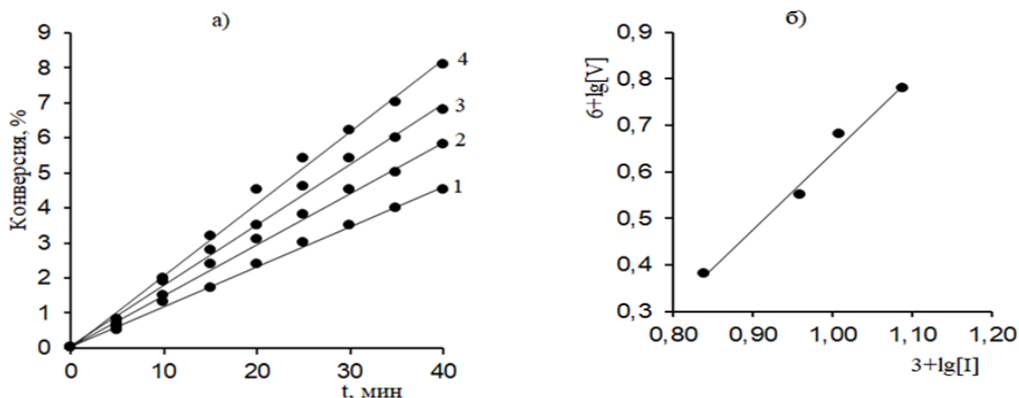
Akrilamido-N-metilen- limon va akrilamido- N-limon kislotalarining kimyoviy element va kimyoviy analiz natijalari

Monomer	Brom soni, g		Kislota soni, mg		Element tarkibi, %					
	amal	naz	amal	naz	C		H		N	
					amal	naz	amal	naz	amal	naz
AA-N-MJK	56,2	58,2	617,1	610,9	44,65	43,63	4,82	4,72	5,15	5,10
AA-N-JK	63,4	61,3	648,5	643,7	42,27	41,37	4,32	4,21	5,45	5,36

Jadvaldagi ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, moddalarning brom va kislota sonlari nazariy hisoblariga juda yaqin bo'lib, xatolik darajasi $\pm 5\%$ dan ortiq emas.

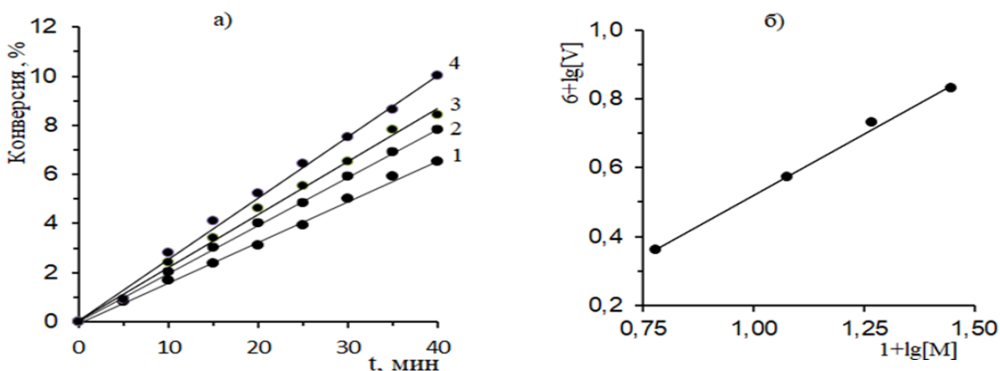
Sintez qilingan monomerlarni xromato-mass-spektrlari olinib, ular ham tahlil qilindi.

AA-N-MLK va AA-N-LK ning radikal polimerlanish kinetikasini tadqiq qilish suvli eritmalarida, 333 K haroratda, azoizomoy kislotasining dinitrilidan (AIKD) initsiator sifatida foydalanib amalga oshirildi. 3-rasmda AA-N-LK ning polimerlanish kinetikasiga initsiator konsentratsiyasi ta'sirini o'rganish natijalar keltirilgan.



1-rasm. AA-N-LK konversiyasining reaksiya davomiyligi (a) va monomerning polimerlanish tezligini initsiator konsentratsiyasiga bog'liqligi (b). 1, 2, 3, 4- initsiator konsentratsiyalari mutanosib holda 6×10^{-3} ; $4,8 \times 10^{-3}$; $3,6 \times 10^{-3}$; $2,4 \times 10^{-3}$ mol/l. $[M]=0,38$ mol/l, $T=333$ K.

1-rasmdan ko'rinib turibdiki, monomerning suvli eritmada polimerlanish tezligi initsiator konsentratsiyasi ortishi bilan ortib bormoqda. Tadqiqotlar AA-N-MLK ning radikal polimerlanishida ham initsiator bo'yicha polimerlanish reaksiyasi tartibi 0,5 ga tengligini ko'rsatdi. 2-rasmda AA-N-LKning reaksiyon aralashmadagi konsentratsiyasini uning polimerlanish kinetikasiga ta'siri keltirilgan.



2-rasm. AA-N-LK konversiyasining reaksiya davomiyligi (a) va monomerning polimerlanish tezligini uning konsentratsiyasiga bog'liqligi (b). 1,2,3,4- monomer konsentratsiyasi mutanosib holda 0,23, 0,38, 0,54, 0,69 mol/l. $[I]=6 \times 10^{-3}$ mol/l, $T=333$ K.

2-rasmda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, reaksiyon aralashmada AA-N-LKning konsentratsiyasi ko'payishi bilan uning polimerlanish tezligi ham ortib bormokda. AA-N-LK konsentratsiyasining polimerlanish tezligiga logarifmik bog'liqlik grafigi asosida jarayonning monomer bo'yicha reaksiya tartibi $1,5 \pm 0,05$ ga teng ekanligi aniklandi. Xuddi shunday natijalar AA-N-MLKning polimerlanish kinetikasini o'rganishda ham olindi. AA-N-MLK va AA-N-LKning radikal polimerlanishida monomer bo'yicha reaksiya tartibining nazariy bir qiymatidan yuqori ekanligini ularning reaksiyon aralashmada karbon kislotalarga xos assotsiatsiyalangan holatda ekanligi bilan tushuntirish mumkin. Tadqiqotlar natijasida monomerlarni radikal polimerlanish tezligining umumiy tenglamalari keltirib chiqarilib, ular bir xil ko'rinishga ega ekanligi aniqlandi:

$$V_n = K_m \cdot [I]^{0,5} \cdot [M]^{1,5}$$

AA-N-MLK va AA-N-LK radikal polimerlanishi turli haroratlarda ham o'rganilib, jarayonning ba'zi bir kinetik va termodinamik parametrlari qiymatlari aniqlandi (2- va 3-jadvallar).

2-jadval

AA-N-LKning suvli eritmalarida radikal polimerlanishining ba'zi bir kinetik parametrlari qiymatlari
($[M]=0,38$ mol/l, $[I]=6 \cdot 10^{-3}$ mol/l.)

T, K	$V \cdot 10^6$, mol/l·c	$K_m \cdot 10^4$	E , KJ/mol	$(E_p - 1/2 E_o)$, KJ/mol
323	2,34	1,3	86,6	22,6
333	6,50	3,6		
343	17,10	9,5		

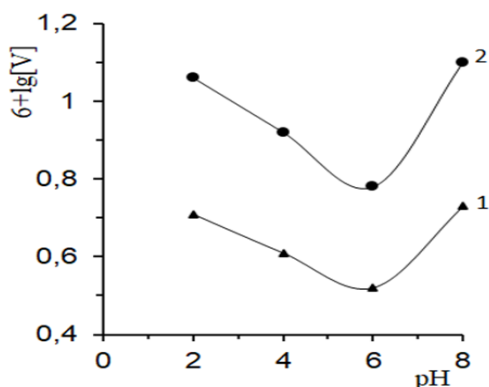
3- jadval

AA-N-MLKning suvli eritmalarida radikal polimerlanishining ba'zi bir kinetik parametrlari qiymatlari.
($[M]=0,38$ mоль/l, $[I]=6 \cdot 10^{-3}$ mоль/l.)

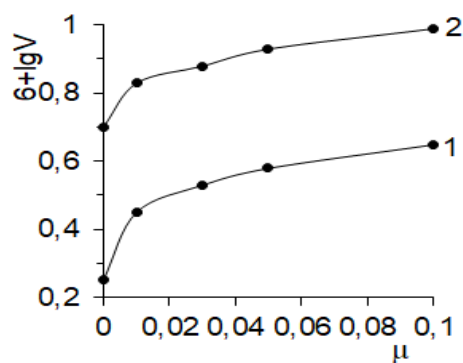
T, K	$V \cdot 10^6$ mol/l·c	$K_m \cdot 10^4$	E , KJ/mol	$(E_p - 1/2 E_o)$, KJ/mol
323	1,04	0,6	94,9	30,9
333	3,20	1,8		
343	9,91	5,5		

2- va 3-jadvallarda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, AA-N-LKning suvli eritmalarida radikal polimerlanish tezligi AA-N-MLK ga qaraganda kattaroq qiymatga ega, jarayonining umumiy faollanish energiyasi ham nisbatan kichikroq qiymatga ega. AA-N-MLK ikkinchi monomerdan tarkibida faqat metilen guruhi mavjudligi bilan bir-biridan farqlanadi. Shuning uchun ham monomerlarning reaksiyon qobiliyatidagi farqi va tuzilishi orasidagi bog'liqlikni aniqlash maqsadida ularning elektronlarning strukturasi HyperChem 8 programmasi yordamida PM3 yarim empirik metodi yordamida hisoblandi.

AA-N-MLK va AA-N-LK tarkiblarida bir nechtdan karboksil guruhlar mavjud bo'lgani uchun ham, shubhasiz ularning radikal polimerlanish tezligiga eritmada ushbu guruhlarining ionlanish holatini o'zgartiruvchi turli omillar o'z ta'sirini ko'rsatadi. Shuning uchun ham monomerlarning polimerlanish kinetikasiga suvli eritmaning rN qiymati va ion kuchi ta'siri o'rganildi.



3-rasm. AA-N-MLK (1) va AA-N-MLK (2) radikal polimerlanish tezligini eritma pH qiymatiga bog'liqligi



4-rasm. AA-N-MLK (1) va AA-N-MLK (2) radikal polimerlanish tezligini eritma eritma ion kuchiga bog'liqligi

Natijada har ikki monomer uchun ham polimerlanish tezligini reaksiyon aralashma rN qiymatiga bog'liqlik egri chiziqlari ekstremal xarakterga ega bo'lib (6-rasm), ushbu egrilarning minimum qiymatlari neytral muhitlarga to'g'ri kelishi aniqlandi, ushbu holat V.A.Kabanovning "ion juftliklar" nazariyasi bilan tushuntirildi. Reaksiyon eritmaga qo'yimolekulyar ionlar kiritilishi bilan monomerlarning polimerlanish tezligini ortishi (7-rasm) sababi esa, ularning o'sayotgan makromolekula va monomer molekulasining manfiy zaryadlangan karboksil guruhlar orasidagi o'zaro elektrostatik itarish kuchlarini ekananlashi bilan tushuntirildi.

Xulosa. Limon kislotasi asosida yangi monomerlar -akrilamido-N-metilen-limon va akrilamido-N-limon kislotalari sintez qilinib, ular asosida suvda eriydigan va bo'kadigan reaksiyon qobiliyatli polimerlar olindi. Akrilamido-N-metilen-limon va akrilamido-N-limon kislotalarining suvli eritmalarida radikal polimerlanish jarayonini kinetikasi tadqiq qilinib, ularning polimerlanish umumiy tenglamasi keltirib chiqarildi. Jarayonning faollanish energiyalari hisoblab topildi.

Monomerlarning polimerlanish jarayoniga eritma muhiti pH -qiymati, ion kuchi kabi faktorlarning ta'siri o'rganildi.

ADABIYOTLAR

- Maitz M.F. Applications of synthetic polymers in clinical medicine // Biosurface and Biotribology, 2015. –Vol.1. Issue 3. – Pp. 161–176.
- Slaughter B.V., Khurshid S.S., Fisher O.Z., A.Khademhosseini. Hydrogels in Regenerative Medicine // Advanced Materials, 2009. –Vol. 21. – No 4. – Pp. 3307–3329.
- Ulery B.D., Nair L.S., Laurenci C.T. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. –Vol.21. – No 49. – Pp. 832 – 864.
- Stein R.S Environmental aspects of polymer science and engineering // Journal of Plastic Film & Sheeting, 2015. –Vol. 31(4). Pp. 355–362.
- Roy D., Brooks W.L.A., Sumerlin B.S. New directions in thermoresponsive polymers // *Chemical Society Reviews*, 2013. – Vol. 42. – No 17. Pp. 7214–7243.
- Хазраткулова С.М. Радиальная полимеризация N-замещённых акриламидов природных оксикислот. Автореф. дисс... докт. философ.(PhD) хим. наук. – Ташкент, 2017. – 43 с.
- Махкамов М.А. Синтез и свойства рН-чувствительных полимеров на основе гликолевой кислоты. Дисс... канд. хим. наук. – Ташкент, 2008. – 122 с.
- Марч Дж. Органическая химия. В 4-х томах. Т.2. / Перевод с английского. М.А.Родкина. – Москва: Мир, 1987. – 504 с.
- Pierre Talet, Val-de-Marne, Robert Behar. Acrylamido-N-Glykolic acid and methylol derivative // United States Patent Office. Paris France, Patent Jan. 14, 1969. – 422 p.
- Препаративная органическая химия. / Под ред. Абрамова В.А. и Цветкова Н.Ф. – Москва: Химия, 1964. – 908 с.
- Махкамов М.А., Атаханов А. А, Мухамедиев М. Г, Мусаев У.Н. К синтезу ненасыщенных производных природных оксикислот // Химия природных соединений, 2001. *Специальный выпуск*. – С.8–9.