

ISSN 2181-7324

ЎЗМУ

ХАБАРЛАРИ

№ 3/1 ◊ 2018



*Tabiiy
fanlar
jurnali*

*Направление
естественных
наук*

*Natural
sciences*



ВЕСТНИК НУУз ◊ АСТА NUUZ

ЎЗМУ ХАБАРЛАРИ

ВЕСТНИК НУУЗ

АСТА NUUZ

МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ ИЛМИЙ ЖУРНАЛИ

**ЖУРНАЛ
1997
ЙИЛДАН
ЧИҚА
БОШЛАГАН**

**2018
3/1**

**Табиий
фанлар**

Бош муҳаррир:

А.Р.МАРАХИМОВ – т.ф.д., профессор

Бош муҳаррир ўринбосари:

А.Р.ХАЛМУХАМЕДОВ – ф-м.ф.д.

Таҳрир хайъати:

Абдуллаев С.А. – б.ф.д., проф.

Давронов Д.Қ. – б.ф.д., проф.

Долимова С.Н. – б.ф.д., проф.

Рахимова Т.У. – б.ф.д., проф.

Сафаров Э.Ю. – тех.ф.д.

Ҳикматов Ф. – г.ф.д., проф.

Абдуллаев Р.Н. – г.-м.ф.д, проф.

Консев Р.И. – г.-м.ф.д, проф.

Ишбаев Х.Ж. – г.-м.ф.д, проф.

Абдушукуров А.К. – к.ф.д., проф.

Мухамедиев М.Г. – к.ф.д., проф.

Ходжаев О.Ф. – к.ф.д., проф.

Маъсул котиб: **К. РИХСИЕВ**

ТОШКЕНТ – 2018

Сманова З.А., Мадусманова Н.К. 2-нитрозо-5-метоксифенол-новый аналитический реагент для определения ионов железа(II).....	510
Трбов Х.Т., Ферапонтов Н.Б., Курбанов А.М., Турсунова Г.Х. Экспериментальное определения коэффициента равновесия в системах: $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}$ и CaCl_2-HCl на катионите ку-2*8.....	514
Fayzullayev N.I., Ruziyev I.N. Metanni karbonatli konversiyalash reaksiyasining kinetik qonuniyatlari	518
Fayzullayev N.I., Ro'ziyev I.N. Metanni karbonatli konversiyalash	525
Хазраткулова С.М., Зокирова Н.Т. Синтез полимеров на основе природных оксикислоты	532
Холматов Д.С., Азизов Т.А., Шарипова Л.А. Комплексные соединения олеата и стеарата магния с тиокарбамидом.....	536
Шамуратова М.Р., Султонов Б.Э., Намазов Ш.С. Изучение реологических свойств кислых и нейтрализованных солянофосфорнокислотных суспензий и пульп, полученных на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов.....	542
Султанов М.М., Абдурахманов Э., Бегматов Р. Изучение активности и селективности катализатора термокаталитического сенсора углеводов.....	547
Шерназаров И.Э. Академик лицейларда "органик кимё" курсидан "тўйинган углеводородлар" мавзусини ахборот технологияларни жорий этиб ўқитиш	552
Эгамбердиев Х.Т. Изменение прозрачности атмосферы в Ташкенте в последние 90 лет	558

УДК 541.64:678.01:547.47:542.592

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ОКСИКИСЛОТЫ

Хазраткулова С.М., Зокирова Н.Т. *

РЕЗЮМЕ

Синтезированы новые мономеры: акриламидо-N-метиллен-молочная и акриламидо-N-метиллен-лимонной кислота химическое строение которых идентифицировали физико-химическими методами. Показана возможность получения водорастворимых полимеров на их основе.

Ключевые слова: AA-N-МЛК -акриламидо-N-метилленлимонной кислота, AA-N-ММК -акриламидо-N-метилленмолочной кислота, полимер.

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 примененне в медицине, биотехнологии, электронике (для создания датчиков и сенсоров), для решения экологических задач и т.д.[1-3].

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 нового мономера на основе молочной лимонной кислоты - акриламидо- N-метилленмолочной кислоты (AA-N-ММК), акриламидо- N-метилленлимонной 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 [5].

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 и обладали малой токсичностью и были не аллергены [6].

Экспериментальная часть

Синтез акриламидо-N-метилленмолочной кислоты. В двухголовую колбу с мешалкой помещали 15 гр (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 гр гидрохинона. Смесь перемешивали при температуре 323К 3 часа. Воду упаривали в вакууме, мономер сушили над хлористым кальцием, промывали сначала хлороформом, потом ацетоном. Чистоту мономера определяли с помощью метода тонкослойной хроматографии. Для этого хроматографию проводили на UV-254 Силуфолe , 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 растворяющийся в хлороформе, ацетоне и неполярных растворителях.

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

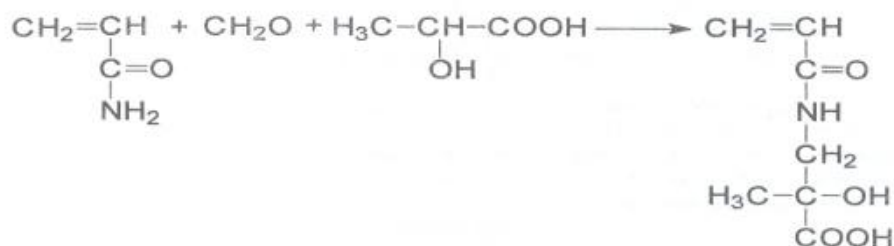
Физико-химические исследования мономеров и синтезированных полимеров ИК-спектры регистрировали спектрометре Specord IR-75 в области 4000 - 400 см^{-1} (KBr). ПМР-регистрировали спектрометре UNITY Plus 400 (Varian), 0 – ГМДС. Плотность мономеров и полимеров определяли пикнометрическим методом [7]. Кинетику радикальной полимеризации изучали dilatометрическим методом. Для расчётов конверсии мономера в полимер использовали коэффициент контракции равный 0,16. Потенциометрическое титрование мономера и полимера проводили в термостатируемых ячейках на универсальном ионномере ЭВ-74, который предварительно калибровали по стандартным буферным растворам.

Результаты и их обсуждение:

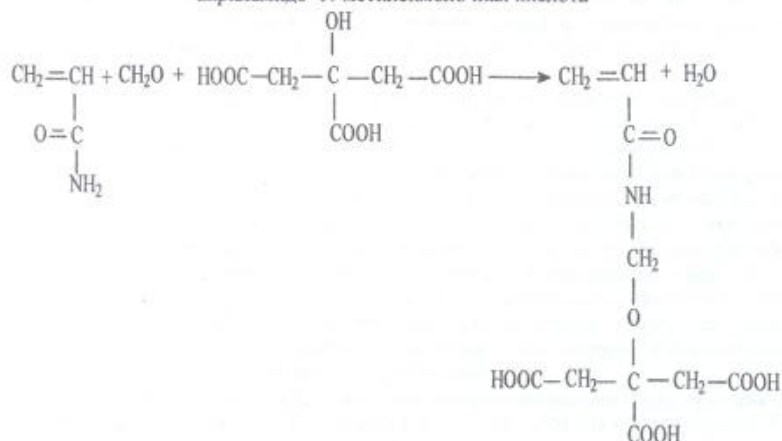
При синтезе AA-N-ММК и AA-N-МЛК была использована реакция Манниха [8]. В данной реакции происходит взаимодействия акриламида с формальдегидом с образованием метилолакриламида, последний конденсируясь с молочной кислотой, образует AA-N-ММК по следующей схеме:

* Хазраткулова С.М. – ассистент ТашФарми.

Зокирова Н.Т. – старший преподаватель ТашФарми.



акриламидо -N-метиленимолочная кислота



акриламидо -N-метиленилимонная кислота

При изучении зависимости выхода мономера от соотношения исходных реагентов установлено, что наибольший выход ($\approx 62\%$) АА-N-ММК и ($\approx 70\%$) АА-N-МЛК наблюдается практически при эквимолярных соотношениях исходных компонентов. Наиболее приемлемым методом синтеза АА-N-ММК и АА-N-МЛК является одновременная загрузка исходных компонентов и нагревание реакционной смеси при 60°C в течении 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-метиленимолочной кислоты

Мономер	Элементный состав %											
	MR, см ³ /г		n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ г/см ³	С		Н		N		Кис.число	
	най	выч			най	выч	най	выч	най	выч	най	выч
АА-N-ММК	41,5	42,0	1,4 312	1,05	48, 5	49	6,3	6,8	8,5	8,8	230	231
АА-N-МЛК	79,56	80,06	1,5 1	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 $3500-3000\text{ см}^{-1}$, соответствующим как валентным колебаниям -ОН, так и амидных групп, что затрудняет точную их идентификацию. Полоса поглощения, обусловленная карбонильной группы 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 Н) и 5,875 м.д. (1 Н) и два эквивалентных дублета с расщеплением 14 Гц, принадлежащих протонам группы NCH₂ с центрами при 2,9 м.д. (экваториальный 1Н) и 2,75 м.д. (аксиальный 1Н). сигнал при 4,88 м.д.

принадлежит протону группы NH, OH. Так же наблюдается присутствие триплета от протонов группы CH₂ при 1,4 м.д. двух квартетов с разной интенсивностью в области 4,3 м.д.

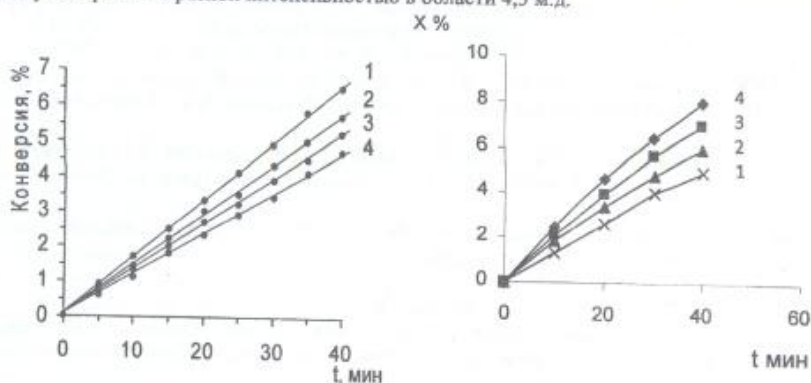


Рис. 1. Кинетика полимеризации AA-N-MMK в воде при различных концентрациях инициатора. ([M]=0,6 моль/л, T=333K) 1, 2, 3, 4- концентрация инициатора $0,6 \times 10^{-2}$; $0,48 \times 10^{-2}$; $0,36 \times 10^{-2}$; $0,24 \times 10^{-2}$ моль/л, соответственно и AA-N-MLK 1, 2, 3, 4- концентрация инициатора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

Радикальную полимеризацию мономеры изучали методом химического инициирования, в водном растворе используя в качестве инициатора – динитрил-азо-изомасляной кислоты (ДАК) dilatометрическим методом, при 333K в зависимости от концентрации инициатора и мономера.

На рис.1,2 переставлены кинетические прямые полимеризации AA-N-MMK AA-N-MLK 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.

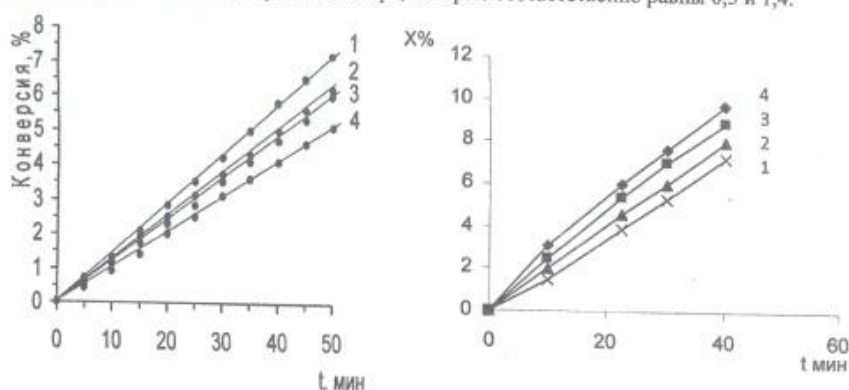


Рис. 2. Кинетика полимеризации AA-N-MMK и AA-N-MLK при различных концентрациях мономера. ([I]= $0,6 \times 10^{-2}$ моль/л, T=333K) 1,2,3,4-концентрация мономера 1,08; 0,84; 0,6; 0,36 моль/л, и 1,2,3,4-концентрация мономера 0,23, 0,38, 0,54, 0,69 моль/л, соответственно. ([I]= 6×10^{-3} моль/л, T=333)

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

$$\text{AA-N-MMK } V = K \times [I]^{0,5} \times [M]^{1,37}$$

$$\text{AA-N-MLK } V = K_m \times [I]^{0,47} \times [M]^{1,5}$$

Таким образом, в данной работе впервые синтезирован новый мономер на основе молочной кислоты - акриламидо- N-метиленимолочной, акриламидо- N-метилениммонной 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 акрилонитрилголевой кислоты – соединения, где оксикислота связана с винильной группой сложнэфирной связью. Такое различие в активностях этих мономеров обусловлено различной жёсткостью связей и электроотрицательностью атомов связывающих заместителей с винильной группой мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fong Liu, Marek W, Urban. // Progress in polymer science, №35, 2010, p. 3-23
2. M.Motornov, Yuri Roiter, Sergey Minko. // Progress in polymer science, N 35, 2010, p. 174-211.
3. Hyung -il Lee, Joanna Peetrosik, Sergeis S. Sheiko. // Progress in polymer science, №35, 2010, p. 24-44.
4. Мухамедиев М.Г., Садыков З.М., Мусаев У.Н. // Докл. АН РУз.-2000.-№1.-С.52-53.
5. Synthetic polymers for biotechnology and medicine / Editor Ruth Freitag. 2003, Eurekan.com, Austin, Texas USA, P.163
6. 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.
7. Махкамов М.А., Мухамедиев М. Г, Мусаев У. Н. // Вестник НУУз. –Ташкент, 2003. -№ 3. -С.51-56.
8. Марч Дж. Органическая химия. «Мир» ,т.2, 1988, с.370.

РЕЗЮМЕ

Янги мономерлар - акриламидо-N-метиленисук ва акриламид-N-метиленилимон кислоталари синтез қилинди, уларнинг тузилиши физик-кимёвий усуллар ёрдамида исботланди. Олинган мономерлар асосида сувда эрувчан полимерлар синтез қилинди.

Калит сўзлар: AA-N-МЛК -акриламид-N-метиленилимон кислота, AA-N-ММК -акриламид-N-метиленисук кислота, полимер.

RESUME

New monomers: acryl amide – N- methylen lactic acid and acrylamide-N-methylene citric acid was synthesized and it's chemical structure was determined by physico-chemical methods. Water-soluble polymers on the base of this monomers were obtained.

Key words: AA-N-MCA-acrylamide-N-methylene citric acid, AA-N-MLA-akrilamid-N-methylenelactic acid, polymer.

