

УДК 541.64:678.01: 547.47:542.5922

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

И.Б.Гулямова¹, М.Г.Мухамедиев¹, П. Лиеберзейт²

¹Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека, Ташкент

²Венский университет, Австрия

Синтезирован новый мономер - акриламидо-N-метилен лимонная кислота (А- N-МЛК) и на его основе получены водорастворимые и водонабухающие полимеры. Установлено, что растворимость полимеров зависит от условия их получения. Увеличение концентрации мономера в водном растворе выше 5% приводит к образованию водонабухающих полимеров. Исследование гидродинамических свойств полимеров на основе акриламидо-N-метилен лимонной кислоты в водных растворах вискозиметрическим методом установило, что они проявляют свойства, характерные для водных растворов полиэлектролитов. Показано, что увеличение ионной силы раствора и добавление определенной концентрации низкомолекулярной кислоты к раствору полимера приводят к подавлению полиэлектролитного набухания в макромолекулах полиакриламидо-N-метилен лимонной кислоты. Получены водонабухающие полимеры на основе акриламидо-N-метилен лимонной кислоты в присутствии сшивающего агента метилен-бис-акриламида. Исследованием влияния значения рН-среды водного раствора на степень набухания гелей показано для них наличие рН - чувствительных свойств.

Ключевые слова: акриламидо-N-метилен лимонная кислота, водорастворимые и водонабухающие полимеры, рН-чувствительные свойства.

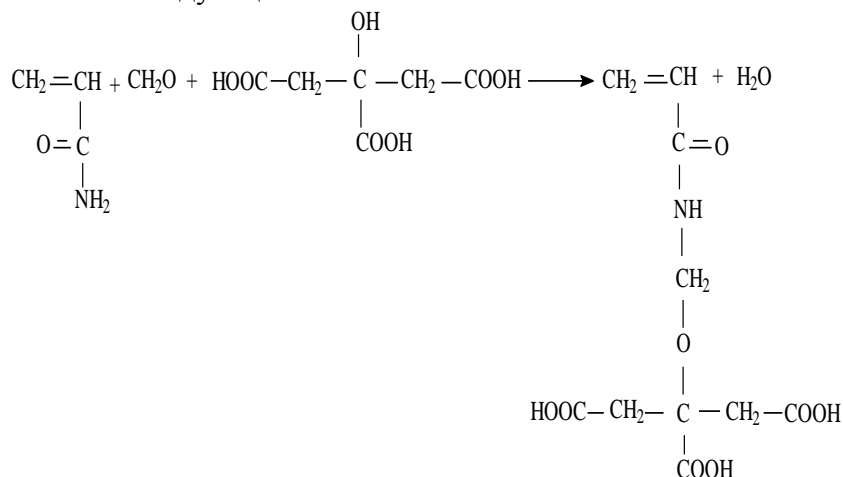
В настоящее время особый интерес представляют водорастворимые и водонабухающие полимеры, поведение которых в водных средах существенно зависит от природы растворителя, рН среды, присутствия различных веществ, температуры и других факторов. Такие полимеры перспективны для применения в медицине, биотехнологии, электронике (для создания датчиков и сенсоров), для решения экологических задач и т.д.[1–4].

В данной работе приведены результаты исследования по синтезу и радикальной полимеризации нового мономера на основе лимонной кислоты - акриламидо- N-метилен-лимонной кислоты (АА-N-МЛК). Выбор данного объекта исследования обусловлен тем, что полимеры и сополимеры, полученные поликонденсацией гликолевой и молочной кислот, благодаря 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 оксикисло-

ты – гликолевой, показали их перспективность. Полимеры, синтезированные на основе ненасыщенных производных гликолевой кислоты, проявляли рН – чувствительные свойства, обладали малой токсичностью и были не аллергенны [6].

При синтезе акриламидо-N-метилена лимонной кислоты (АА-N-МЛК) нами была использована реакция Манниха. В данной реакции происходит взаимодействие акриламида с формальдегидом, вследствие которого образуется метилолакриламид, последний взаимодействует с природной оксикислотой и в результате выделения воды образуется АА-N-МЛК по следующей схеме:



Акриламидо- N -метилена лимонная кислота – светло-желтая вязкая жидкость, растворяющаяся в воде, спирте, эфире, диоксане и т.д., но не растворяющаяся в неполярных растворителях и углеводородах. При изучении зависимости выхода мономера от соотношения исходных реагентов установлено, что наибольший выход (до 62 – 75%) мономера наблюдается при эквимольном соотношении исходных компонентов. Наиболее приемлемыми условиями синтеза мономера являются одновременная загрузка исходных компонентов и нагревание реакционной смеси при 60 °С в течение 3 часов при постоянном перемешивании.

Химическое строение синтезированного мономера идентифицировали с помощью ПМР- и ИК-спектроскопии, расчетом молекулярной рефракции, определением кислотного числа методом потенциометрического титрования.

В ИК-спектрах АА-N-МЛК 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-МЛК также подтверждается 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 (на частоте 400 МГц) раствора АА-N-МЛК 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 NCH_2 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 D_2O . Сигналы протонов гидроксильных групп и NH не проявляются из-за обмена на дейтерии в среде D_2O . Таким образом, спектроскопические исследования подтверждают вышеуказанную формулу полученного соединения.

Синтезированные полимеры АА-N-МЛК представляют собой порошкообразные вещества белого цвета. Растворимость полученных полимеров определяется условиями полимеризации. Полимеры, полученные в водных растворах с концентрацией раствора мономера выше 5%, в присутствии инициатора радикальной полимеризации динитриллазоизомасляной 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 только набухающие в воде полимеры. Растворимые в воде полимеры получены также при использовании в качестве растворителя изопропилового спирта и инициатора ДАК.

Для получения полимерных гелей (ПГ) на основе АА-N-МЛК использовали метод химически инициированной полимеризации в присутствии сшивающего агента (СА), который является наиболее эффективным и часто используется для получения гидрогелей. В качестве СА использовали N,N- метилен-бис-акриламид (МБАА), а в качестве инициатора – ДАК. Реакцию проводили при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в водных растворах.

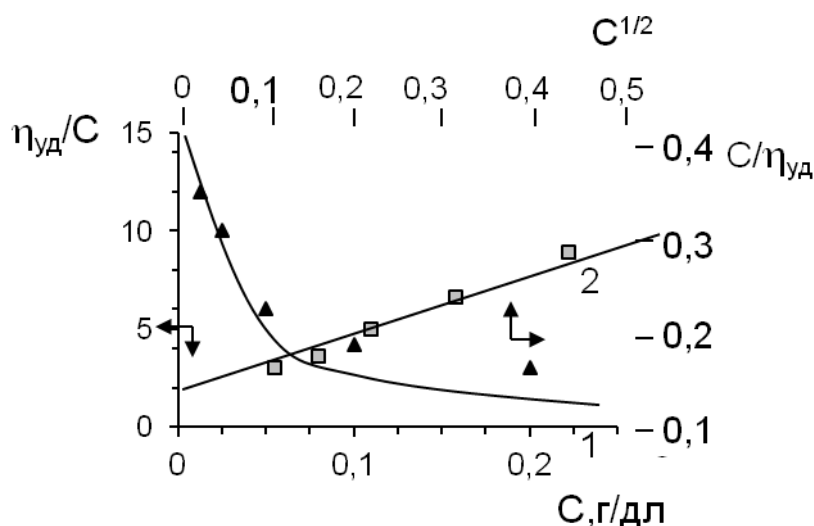


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости водного раствора полиакриламида- N-метилена лимонной кислоты от концентрации полимера (1), и преобразованной форме по уравнению Фуосса (2)

Как видно из рис. 1, при разбавлении водного раствора ПАА- N-МЛК приведенная вязкость растворов сильно возрастает. Для обработки данных вискозиметрических измерений водных растворов полиэлектролитов используется уравнение Фуосса:

$$\frac{1}{\eta_{пр}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \sqrt{C}.$$

В координатах этого уравнения происходит выпрямление кривых зависимости приведенной вязкости от концентрации (рис. 1, кривая 2).

Добавление низкомолекулярных, нейтральных солей к водным растворам полиэлектролита резко изменяет его гидродинамические свойства. На рис. 2 приведена зависимость изменения вязкости раствора ПАА-N-МЛК от концентрации при добавлении нейтральной соли (NaCl). Видно, что добавление NaCl к раствору ПАА-N-МЛК снижает вязкость раствора. Это явление обусловлено тем, что низкомолекулярные ионы экранируют функциональные группы и затрудняют их ионизацию.

Физико-химические свойства сшитых полимеров на основе акриламида-N- метилена лимонной кислоты изучали методом равновесного набухания.

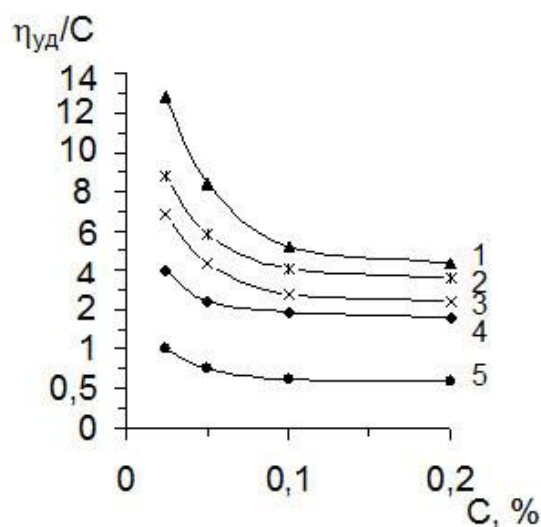


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов полиакриламида-N-метилена лимонной кислоты от концентрации нейтральной соли. 1, 2, 3, 4, 5 концентрация NaCl, соответственно, 0.01; 0.05; 0.1; 0.3; 0.5 Н

Исследование продуктов трехмерной полимеризации ПАА-N-МЛК в присутствии МБАА в качестве СА показало (рис. 3), что увеличение концентрации СА в реакционной среде приводит к снижению степени набухания синтезируемых ПГ.

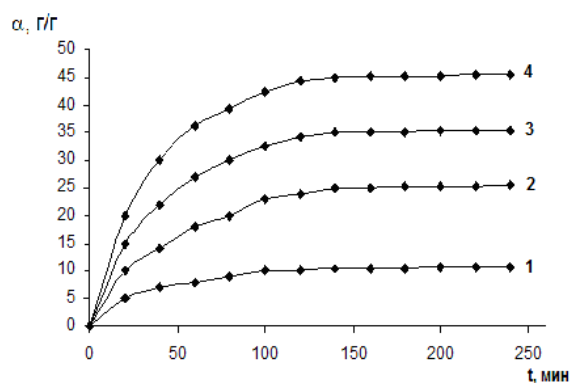


Рис. 3 Кинетика набухания ПГ на основе АА-N-МЛК при различных концентрациях МБАА. 1, 2, 3, 4— концентрация МБАА соответственно 1; 2; 3; 5 мас. %.

Из рис.3 видно, что полученные гидрогели представляют собой вещества, хорошо адсорбирующие воду. Также видно, что на начальных стадиях наблюдается линейная зависимость степени набухания от времени с последующим запределиванием процесса. Характер набухания свидетельствует об отсутствии золь (растворимой) - фракции.

Известно, что поведение сетчатой структуры макромолекул значительно определяют Ван-дер-Ваальсовы силы, гидрофобные и электростатические взаимодействия и водородные связи. Если электростатические силы являются наиболее эффективными силами отталкивания, то водородные связи и гидрофобные взаимодействия являются силами притяжения. Изменение соотношения этих сил в зависимости от воз-

действия внешних факторов обеспечивает фазовый переход макромолекул в растворах или сжатие (коллапс) и набухание в гидрогелях [7]. В исследуемом полимере фактически должны проявляться все указанные выше факторы. Наличие амидных и карбоксильных групп в боковых звеньях полимерной цепи должны обеспечивать влияния pH среды, температуры и других фактов на конформационные свойства как растворов, так и полученных на их основе гидрогелей. На рис. 4 представлена зависимость степени равновесного набухания полимера от значения pH среды раствора. Видно, что набухший гель в интервале pH=3,5–4,5 резко коллапсирует, то есть быстро уменьшает свой объем.

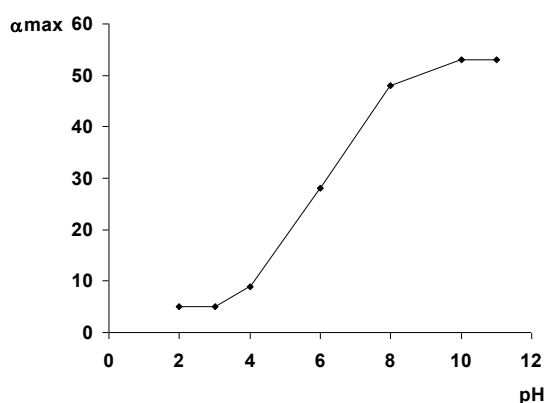


Рис. 4. Зависимость степени равновесного набухания гелей на основе АА-N-МЛК от pH среды

Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом. При уменьшении pH среды степень диссоциации –COOH групп в макромолекуле уменьшается, вследствие которого силы отталкивания между одноименно заряженными ионами также уменьшаются, но возрастают силы притяжения, обусловленные межмолекулярными водородными связями, в результате происходит коллапс геля.

Список литературы

1. Fong Liu, Marek W, Urban. // Progress in polymer science, 2010. V. 35. P. 3–23.
2. Motornov M., Roiter Yuri, Minko Sergey // Progress in polymer science, 2010. V. 35. P. 174–211.
3. Lee H., Peetrosik J., Sheiko S.S. // Progress in polymer science, 2010. V. 35. 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 всерос. Каргинской конф. (Москва, 29 янв–2 февр. 2007). М.: 2007. С. 196.

7. Махкамов М.А. // Вестник НУУз, 2010. С. 19–27.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYMERS ON THE BASIS OF CITRIC ACID

I.B.Gulyamova¹, M.G.Muxamediev¹, P. Lieberzeit²

¹ National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent

² University of Vienna, Austria

Synthesized new monomer - acrylamide-methylene-N citric acid (A-N-MLK) and on its basis the water-soluble and water-swellaable polymers. It is found that the solubility of the resulting polymers depends on the conditions of their preparation. Increasing the concentration of the monomer in aqueous solution greater than 5% leads to the formation of water-swellaable polymers. The study of the hydrodynamic properties of polymers based on N-acrylamido-methylene citric acid in aqueous solutions by viscosimetric found that they exhibit the properties characteristic of aqueous solutions of polyelectrolytes. It is shown that by increasing the ionic strength of the solution and adding a certain concentration of low molecular acid to the polymer solution leads to the suppression of swelling of the polyelectrolyte macromolecules in polyacrylamide-N-methylene citric acid. Obtained swellaable polymer based on acrylamide-N-methylene citric acid in the presence of a crosslinker methylene bis-acrylamide. Research of influence of the pH medium of an aqueous solution on the degree of swelling of the gel is shown to them the presence of a pH - sensitive properties.

Keywords: *acrylamide-methylene-N citric acid, water-soluble and water-swellaable polymers, pH - sensitive properties.*

Об авторах:

ГУЛЯМОВА Ирода Ботировна – старший научный сотрудник, докторант, кафедра химии полимеров Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека, e-mail: mmuxamediev@mail.ru

МУХАМЕДИЕВ Мухтаржан Ганиевич – доктор химических наук, профессор, кафедра химии полимеров Национального университета Узбекистана им. Мирзо Улугбека, e-mail: mmuxamediev@mail.ru

ЛИЕБЕРЗАЙТ Питер – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Венского университета e-mail: Peter.Lieberzeit@univie.ac.at