



Iroda G'ULOMOVA,
O'zbekiston Milliy Universiteti katta o'qituvchisi
E-mail: iroda_8586@mail.ru

ToshFarMI dosenti S.M.Xazratqulova taqrizi asosida

SYNTHESIS OF CITRIC ACID-BASED POLYMERS AND THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

Annotation

New monomers, acrylamido-N-methylene-citric and acrylamido-N-citric acids, have been synthesized, and methods have been proposed for the preparation of water-soluble and water-swellaible reactive polymers based on them. Certain physicochemical properties of the obtained polymers have been determined. The study of swelling of citric acid-based hydrogels has shown that they exhibit stimulus-sensitive properties.

Key words: citric acid, monomer, polymer, hydrogel, swelling, molecular mass.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аннотация

Синтезированы новые мономеры - акриламидо-N-метилден-лимонная и акриламидо-N-лимонная кислоты и предложены методы получения водорастворимых и водобушающих реакционноспособных полимеров на их основе. Определены некоторые физико-химические свойства полученных полимеров. Изучением набухания гидрогелей на основе лимонной кислоты установлено, что они проявляют стимул-чувствительными свойствами. **Ключевые слова:** лимонная кислота, мономер, полимер, гидрогель, набухание, молекулярная масса.

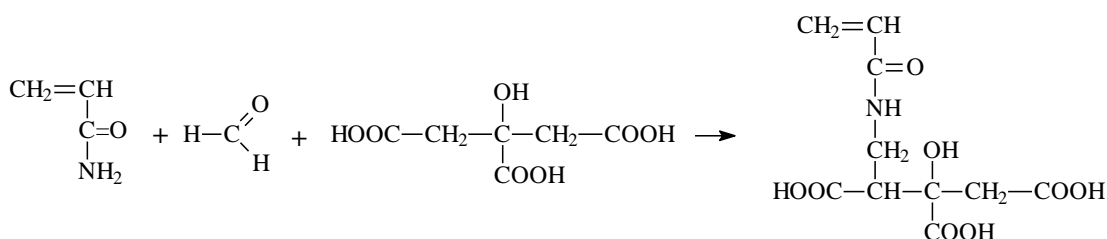
LIMON KISLOTASI ASOSIDA POLIMERLAR SINTEZI VA ULARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Аннотация

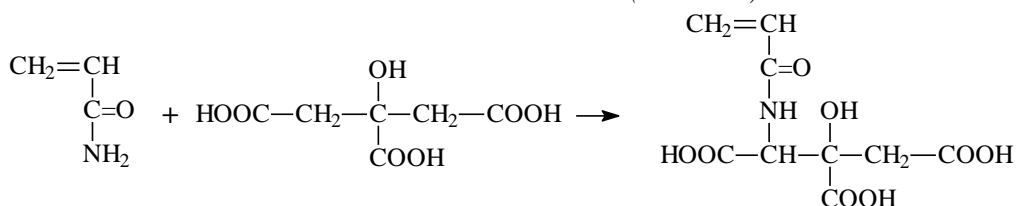
Limon kislotasi asosida yangi monomerlar -akrilamido-N-metilen-limon va akrilamido-N-limon kislotalari sintez qilinib, ular asosida suvda eriydigan va bo'kadigan reaksiyon qobiliyatli polimerlar olindi. Sintez qilingan polimerlarning ba'zi bir fizik-kimyoviy xossalari tadqiq qilindi. Limon kislotasi asosidagi gidrogellarning suvli eritmalarida bo'kishi o'rganilib, ularning stimuly sezgir xossasini namoyon qilishi aniqlandi. **Kalit so'zlar:** limon kislotasi, monomerlar, polimer, gidrogel, bo'kish, molekulyar massa.

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 tadqiq qilish bo'yicha keng ko'lamli izlanishlar olib borilmoqda. Funksional polimerlar stimuly sezgir 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 [1-5]. Shuning uchun ham ushbu ishning maqsadi limon kislotasi asosida yangi funksional polimerlar sintez qilish va ularning ba'zi bir fizik-kimyoviy xossalarni tadqiq qilishdan iborat.

Natijalar va ularning muhokamasi. Ishda limon kislotasi asosidagi yangi monomerlar-akrilamido-N-metilen-limon (AA-N-MLK) va akrilamido-N-limon kislotalari (AA-N-LK) quyidagi sxemalar bo'yicha sintez qilindi:



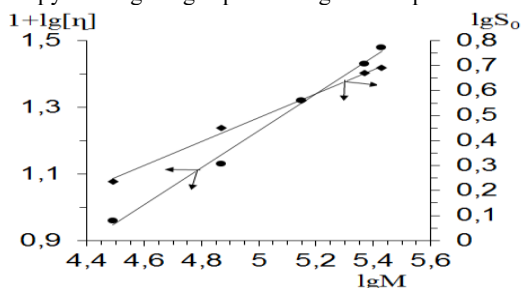
Akrilamido-N-metilen-limon kislotasi (AA-N-MLK)



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

Sintez qilingan monomerlarning tuzilishi ularning element analizi, IQ-, xromoto-mass-spektrfotometriya kabi fizik-kimyoviy hamda kislot va brom sonini aniqlash kabi kimyoviy usullar yordamida identifikatsiya qilindi.

Monomerlarni polimerlash suvli eritmalarida amalga oshirildi. Inisiator sifatida azoizomoy kislotasining dinitrilidan foydalanildi. Hosil bo'lgan polimerlar, suvda yaxshi eriydi. Ishda chiziqli tuzilishga ega PAA-N-MLK va PAA-N-LK suvli eritmalarining gidrodinamik xossalari va ionlanishi tadqiq qilindi. Sintez qilingan polimerlarning molekulyar massalarini (M) aniqlash uchun ularni eritmadan bo'lib cho'ktirish usuli bilan fraksiyalarga ajratildi. Natijada har bir polimerning beshtadan fraksiyasi olindi. Olingan fraksiyalarning massa ulushi, 0,5N KCl eritmasidagi xarakteristik qovushqoqliklari $[\eta]$ va tezlanishli ultrasentrifugalash usuli bilan sedimentatsiya konstantalari (S_0) topildi. Olingan natijalar asosida Flori-Mandelkern tenglamasi yordamida polimer fraksiyalarining molekulyar massalarini hisoblab topildi. Polimer fraksiyalarining S_0 , va $[\eta]$ qiymatlarining ularning molekulyar massasi logarifmik qiymatlariga bog'liqligi to'g'ri chiziqli ko'rinishga ega ekanligi aniqlandi (1-rasm).



1-rasm. PAA-N-MLK fraksiyalarining $\lg[\eta]$ va $\lg S_0$ qiymatlarini $\lg M$ qiymatiga bog'liqligi

Polimerlarning 0,5N KCl suvli eritmalarida $[\eta]$ va S_0 qiymatlarini aniqlash orqali ularning molekulyar massalarini hisoblab topish tenglamalari keltirib chiqarildi:

$$\text{PAA-N-LK uchun: } [\eta] = 4,57 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,63}; S_0 = 1,82 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,43};$$

$$\text{PAA-N-MLK uchun: } [\eta] = 1,23 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,56}; S_0 = 1,36 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,48};$$

Polimer eritmalarining suvli eritmalarini potensiometrlik titrlash natijalarini Genderson-Xasselbax tenglamasi yordamida qayta ishlash orqali PAA-N-MLK va PAA-N-LK uchun pK_0 qiymatlari hisoblab topilib, ular mos ravishda 3,6 va 3,7 ga tengligi aniqlandi. Ushbu tenglamadan foydalanib, shuningdek polimerlarni ionlanishiga ta'sir qiluvchi elektrostatik, konformasion va boshqa effektlarini qiymatlari ham hisoblab topildi, ular 1-jadvalda keltirilgan.

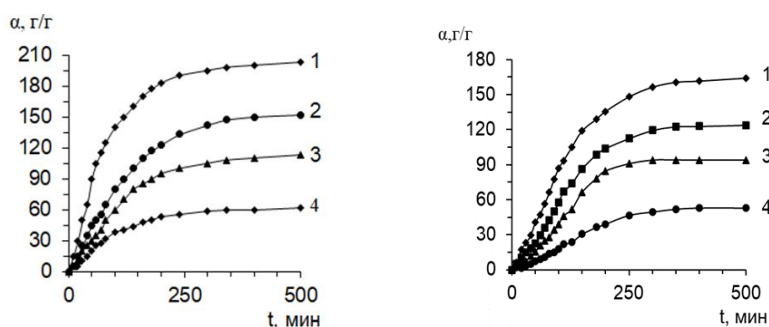
1-jadval

Polimerlarning ionlanish energiyalari qiymatlari

Polimer	$G_{el}, Dj/mol$	$G_{xar}, Dj/mol$	$G_a, Dj/mol$
PAA-N-MLK	700	11825	12525
PAA-N-LK	665	12382	13249

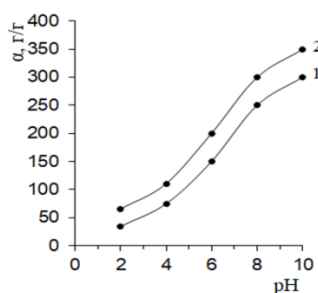
Tadqiqotlar PAA-N-MLK va PAA-N-LKni suvli eritmada ionlanishiga konformasion effektlar ta'siri yuq ekanligini ko'rsatdi.

Ishda shuningdek PAA-N-MLK va PAA-N-LK asosida choklangan tuzilishga ega gidrogellar ham sintez qilindi. Buning uchun monomerlarni suvli eritmada choklovchi vosita (ChV) – N,N-metilen-bis-akrilamid ishtirokida polimerlanishi amalga oshirildi. Natijada suvda yuqori bo'kish qobiliyatiga ega bo'lgan gidrogellar olindi. Ishda ushbu gidrogellarning suvli eritmalarida bo'kish kinetikasi tadqiq qilindi. Gidrogellarning bo'kish darajasiga ularning tarkibidagi ChV konsentratsiyasi ta'siri 2-rasmda keltirilgan.

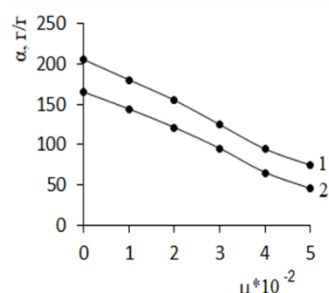


2-rasm. PAA-N-LK va PAA-N-MLK asosidagi gidrogellarning suvli eritmalarida bo'kish kinetikasi. 1, 2, 3, 4-gidrogellardagi ChV miqdori mos ravishda 1; 2; 3; 5 massa %; T=295K.

2-rasmdan ko'rinib turibdiki, gidrogellarning bo'kish darajasi ularning tarkibidagi ChV konsentratsiyasi ortishi bilan kamayib bormoqda. Gidrogellarning bo'kish kinetikasini o'rganish natijalari asosida ularning bo'kish konstantalari qiymatlari ham hisoblab topildi. Olingan natijalar taxlili gidrogel tarkibida ChV miqdorining ortishi ularning bo'kish tezligi kamayishiga olib kelishini ko'rsatdi.



3-rasm. PAA-N-LK (1) va PAA-N-MLK (2) asosidagi gidrogelning bo'kish darajasini eritma pH qiymatiga bog'liqligi

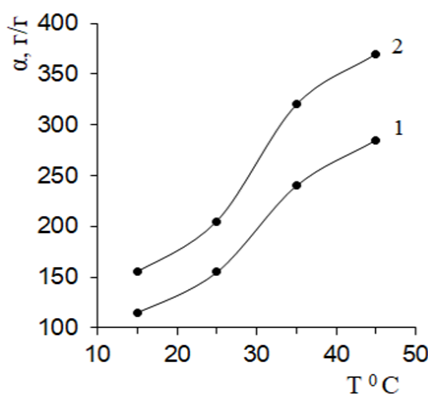


4-rasm. PAA-N-LK (1) va PAA-N-MLK (2) asosidagi gidrogelning bo'kish darajasini ion kuchiga bog'liqligi

Karboksil funksional guruhlar tutgan gidrogellarning bo'kish darajasi eritma pH qiymati va ion kuchi o'zgarishiga juda sezgir bo'ladi, shuning uchun ham gidrogellarning bo'kish darajasiga ularning ta'siri o'rganildi (3 va 4-rasmlar).

3-rasmdan ko'rinib turibdiki, eritma pH qiymatining kamayishi gidrogellarning bo'kish darajasini kamayishiga olib keladi. Buning sababi shundaki, eritma pH qiymatining kamayishi bilan gidrogel tarkibidagi karboksil guruhlarining ionlanish darajasi ham kamayadi, natijada bir xil zaryadlangan karboksil ionlarining o'zaro itarilish kuchi kamayib, bu o'z navbatida gidrogelning bo'kish darajasini ham kamayishiga olib keladi. Ishqoriy sharoitda esa ushbu xodisaning aksi kuzatiladi. 4-rasmdan ko'rinib turibdiki, eritma ion kuchining ortishi bilan gellarning bo'kish darajasi xam shunchalik kamayib boradi. Bu holatni makromolekuladagi bir xil zaryadlangan guruhlarining qo'yimolekulyar ionlar tomonidan ekranlanishi bilan tushuntirish mumkin.

PAA-N-MLK va PAA-N-LK asosida sintez qilingan gidrogellarning bo'kish darajasiga haroratining ta'siri o'rganilganda, eritma haroratini ortishi ularning suvli eritmalarida bo'kish darajasini ortishiga olib kelishi aniqlandi. Olingan natijalar 5-rasmda keltirilgan.



5-rasm. PAA-N-LK (1) va PAA-N-MLK (2) asosidagi gidrogelning bo'kish darajasini eritma haroratiga bog'liqligi. ChV miqdori gidrogel quruq massasining 1% tashkil qiladi.

Demak, olingan natijalar asosida ishda sintez qilingan gellarning bo'kish darajasi nafaqat eritma pH qiymatlariga, shuningdek harorat o'zgarishiga ham bog'liq degan xulosa qilish mumkin. Bunday polimerlar ham pH -, ham haroratsezgir xossaga ega bulgan stimuly-sezgir polimerlar hisoblanadi.

Xulosa. Ishda 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 va sintez qilingan polimerlarning 0,5N KCl suvli eritmalarida $[\eta]$ va S_0 kiyamatlarini aniqlash orqali ularning molekulyar massalarini hisoblab topish tenglamalari keltirib chiqarildi. Ishda shuningdek limon kislotasi asosida gidrogellar ham olinib, ushbu gellarning bo'kish darajasi eritma muhitiga juda ham ta'sirchan ekanligi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. M.F.Maitz. Applications of synthetic polymers in clinical medicine//Biosurface and Biotribology.2015,V.1,I.3,P.161-176.
2. B.V.Slaughter, S.S.Khurshid, O.Z.Fisher, A.Khademhosseini. Hydrogels in Regenerative Medicine // Advanced Materials.2009,№ 4;V.21,P.3307-3329.
3. B.D.Ulery, L.S.Nair, C.T.Laurencin. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 2011, № 49, V12, R.832-864.
4. Muxamediev M.G., Maxkamov M.A., Muxamedov G.I. Sintez i fiziko-ximicheskie svoystva stimuly-chuvstvitelnix polimerov na osnove proizvodnix akrilovix kislot. Monografiya. T-t: «Universitet», 2017. S. 168.
5. Wei-Min Chenga, Xiang-Ming Hua, Yan-Yun Zhao, Ming-Yue Wu, Zun-Xiang Hu. Preparation and swelling properties of poly(acrylic acid-co-acrylamide) composite hydrogels//e-Polymers 2017; 17(1): 95-106