

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64 : 542.952

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ БИС-АКРИЛАМИДОВ И ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЕНТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ОЛИГОМЕРОВ НА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ

С. Г. ГРИГОРЯН, Л. Э. ТКАЧЕНКО, С. С. АВТАНДИЛЯН,
А. Г. БАЛЕКАЕВ и Г. Г. БАЛАЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (374-10)285291, E-mail: grigstepan@yahoo.com

Поступило 12 XI 2015

Разработана методика получения олигомерных бис-акриламидов реакцией 1,6-гексаметилендиамина с хлорангидридами себаценовой и акриловой кислот в условиях межфазного синтеза в системе толуол–вода. Осуществлены полимеризация и сополимеризация полученных олигомеров на керамическом монолите и силикагеле с целью получения композиционных сорбентов. Изучена структура полученных материалов: СЭМ снимки показали, что сшитый полимер равномерно распределен в объеме керамической подложки. Исследованы пористые характеристики полученных модифицированных органо-керамических монолитов и силикагеля с полиамидным покрытием.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 5.

В то время как синтез и полимеризация олигоэфиракрилатов достаточно хорошо изучены [1,2], данные о синтезе и полимеризации олигомерных бис-акриламидов практически отсутствуют в литературе. В патентной литературе имеются сведения по получению полимерных покрытий на основе N,N- (C₁-C₂₂)алкиленбисакриламидов [3], описан также метод получения функциональных полимерных слоев на органических и неорганических подложках (полимерах, окислах металлов, стекле, кварце, металлах, полупроводниках) [4]. В последнем случае для

получения полимерных гидрофильно-гидрофобных слоев используются различные бис-акриламиды, в том числе N,N-метиленабисакриламид, N,N-(1,6-гексаметилен)бисакриламид, диэтилентриаминтрисметакриламид, бис(метакриламидопропокси)этан, и сообщается о возможности использования для тех же целей бис-акриламидов, полученных на основе олигоамидов с концевыми аминными группами. В другом патенте США [5] сообщается о получении предварительно напряженных элементов с полимерным покрытием на основе аналогичных мономерных и олигомерных бис-акриламидов, однако никаких конкретных данных по олигомерным бис-акриламидам ни в том, ни в другом случае не приводится.

Модифицирование поверхности неорганических носителей полимерами существенно расширяет область применения, в частности, в качестве сорбентов для хроматографии биополимеров.

Целью наших исследований был синтез олигомерных бис-акриламидов и радикальная полимеризация полученных олигомеров на керамическом монолите и силикагеле с целью получения композиционных сорбентов и исследования влияния различных по химической природе функциональных групп на пористые и сорбционные свойства модифицированных полимерами сорбентов.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовали силикагель с размером частиц 100-180 $\mu\text{м}$ и монолитную подложку, представляющую собой армированную неорганическими волокнами высокопористую алюмосиликатную керамику с общей пористостью не менее 85%, пористая структура которой состоит из сообщающихся макропор микронных размеров при близком к нулевому значению удельного объема сорбционных пор.

Для синтеза олигомеров, полимеров и сополимеров использовали свежеперегнанную метакриловую кислоту (т.кип. 161°C/760 мм, n_D^{20} 1.4314), метилметакрилат (т.кип. 100°C/760 мм, n_D^{20} 1.4142), стирол (т.кип. 62°C/60 мм, n_D^{20} 1.5465), 1,6-гексаметилендиамин, хлорангидриды акриловой и себаценовой кислот реактивной чистоты фирмы Aldrich использовали без предварительной очистки.

Методики синтеза бис-акрилолигоамидов.

Синтез α,ω -акрил(1,6-гексаметиленсебациламидо)1,6-гексаметилендиамида, $n=1$. К 0.02 моля 1,6-гексаметилендиамина и 1.6 г (0.04 моля) гидроксида натрия в 90 мл дистиллированной воды при перемешивании эффективной мешалкой, при скорости перемешивания не менее 500 об/мин в течение нескольких минут прибавляли из капельной воронки раствор 2.39 г-2.15 мл (0.01 моля) себацилхлорида и 2 мл (0.024 моля) акрилоилхлорида в 90 мл сухого толуола (высушенного над металлическим натрием). Сразу образуется суспензия, которую перемешивают после прибавления всего количества толуольного раствора еще в течение 5 мин. Обра-

зовавшийся твердый продукт белого цвета переносили на стеклянный фильтр Шотта и тщательно промывали дистиллированной водой, 1% раствором гидроокиси натрия и снова дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили сначала на воздухе, затем в вакууме при температуре не выше 60°C. Выход олигоамида 65%.

Синтез α,ω -акрил-бис-(1,6-гексаметиленсебациламидо)-1,6-гексаметилендиамида, $n=2$. К 0.015 моля 1,6-гексаметилендиамина и 1.2 г (0.03 моля) гидроокиси натрия в 90 мл дистиллированной воды при перемешивании эффективной мешалкой, при скорости перемешивания не менее 500 об/мин в течение нескольких минут прибавляли из капельной воронки раствор 2.39 г-2.15 мл (0.01 моля) себацилхлорида и 1 мл (0.012 моля) акрилоилхлорида в 90 мл сухого толуола (высушенного над металлическим натрием). Сразу образуется суспензия, которую перемешивают после прибавления всего количества толуольного раствора еще в течение 5 мин. Образовавшийся твердый продукт белого цвета переносили на стеклянный фильтр Шотта и тщательно промывали дистиллированной водой, 1% раствором гидроокиси натрия и снова дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили сначала на воздухе, затем в вакууме при температуре не выше 60°C. Выход олигоамида 61%.

Синтез α,ω -акрил-трис-(1,6-гексаметиленсебациламидо)-1,6-гексаметилендиамида, $n=3$. К раствору 2,32 г (0.02 моля) 1,6-гексаметилендиамина и 1.6 г (0.04 моля) гидроокиси натрия в 90 мл дистиллированной воды при перемешивании эффективной мешалкой, при скорости перемешивания не менее 500 об/мин в течение нескольких минут прибавляли из капельной воронки раствор 3.59 г-3.2 мл (0.015 моля) себацилхлорида и 1 мл (0.012 моля) акрилоилхлорида в 90 мл сухого толуола (высушенного над металлическим натрием). Реакционную смесь перемешивали еще в течение 5 мин после прибавления всего количества толуольного раствора хлорангидридов. Образовавшийся пластичный продукт белого цвета тщательно промывали дистиллированной водой, 1% раствором гидроокиси натрия и снова дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили сначала на воздухе, затем в вакууме при температуре не выше 60°C. Выход олигоамида 30%.

Выход и свойства синтезированных олигоамидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Синтез бис-акрилолигоамидов

Продукт	Выход, %	Т _{пл.} , °С	Бромное число		N, %	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
олигоамид $n=1$	65	180-185	64.3	63.07	10.87	11.06
олигоамид $n=2$	61	210-220	43.4	40.49	10.10	10.65
олигоамид $n=3$	30	240-250	20.2	29.54	9.98	10.36

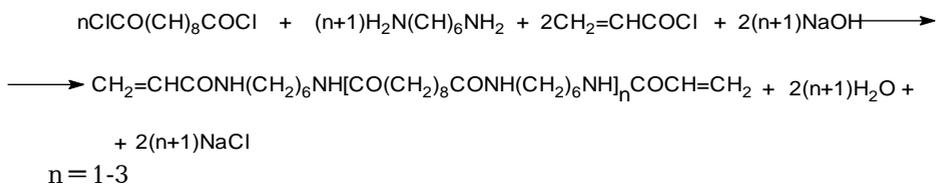
Гомополимеризация и сополимеризация синтезированных олигомерных бис-акриламидов. Гомополимеризацию синтезированных олигоамидов с концевыми акриламидными группами и сополимеризацию с метилметакрилатом, метакриловой кислотой и стиролом проводили при 70-115°C в блоке или на керамической подложке и порошке силикагеля в уксусной кислоте в присутствии 1.5-2 вес.% перекиси бензоила. Условия полимеризации и сополимеризации на керамической подложке и силикагеле, весовое содержание полимеров и сополимеров в составе модифицированных сорбентов приведены в табл. 2.

ИК-спектры снимали на спектрометре "FTIR Avatar Nicolet". СЭМ снимки получены на сканирующем электронном микроскопе "TESCAN 3115".

Обсуждение результатов

Разработан метод получения самосшивающихся при полимеризации олигоамидов с концевыми акриламидными группами. На примере 1,6-гексаметилендиамина, себацилхлорида и акрилоилхлорида получен ряд олигоамидов с концевыми акриламидными группами. Синтез олигоамидов проводили межфазным способом на границе раздела двух фаз: водной и гидрофобной органической фазы (толуол).

В водной фазе растворяли водорастворимые (гидрофильные) реагенты: 1,6-гексаметилендиамин и гидроокись натрия, а в толуоле – гидрофобные реагенты: хлорангидриды себациновой и акриловой кислот. Схема реакции синтеза приведена ниже:



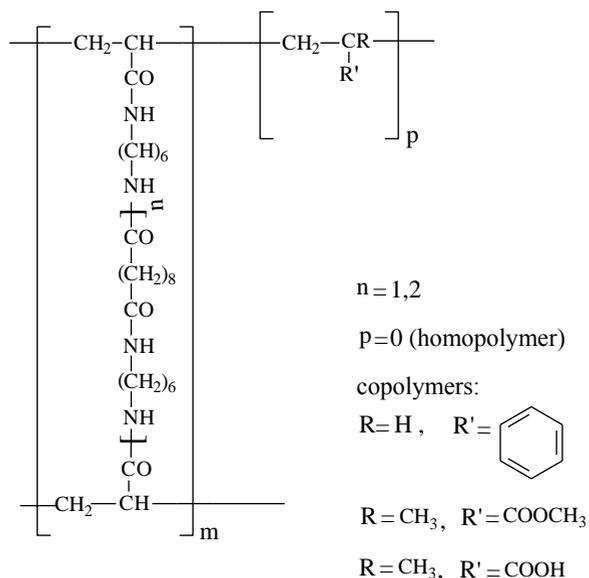
Полученные олигоамиды представляют собой высокоплавкие твердые порошки белого цвета, не растворимые или плохо растворимые в органических растворителях, в том числе полярных, вероятно, из-за образования прочных межмолекулярных водородных связей, аналогично полиамидам. Однако они растворимы в карбоновых кислотах (уксусной, муравьиной и др.), в которых происходит разрушение водородных связей между молекулами олигоамидов и растворение молекул в этих средах.

Как видно из табл. 1, найденные и вычисленные значения бромного числа для олигомеров с $n=1$ и $n=2$ достаточно близки, что, наряду с данными элементного анализа азота, показывает, что указанные соединения достаточно близки к индивидуальным веществам, тогда как в случае олигоамида с предположительной степенью олигомеризации $n=3$

наблюдается существенное расхождение найденных и вычисленных значений бромного числа, а это говорит о значительной полидисперсности олигомера, синтезированного в вышеуказанных условиях.

В ИК-спектре с Фурье преобразованием олигоамида с $n=1$ присутствуют полосы поглощения $C=O$ связей в ассоциированной форме амидной группы в областях 1633 см^{-1} , валентные колебания $N-H$ в ассоциированной форме в области 3296 см^{-1} , деформационных колебаний $N-H$ в ассоциированной форме в области 1538 см^{-1} . Присутствуют полоса внеплоскостных деформационных колебаний, характерная для $CH=CH_2$ группы в области 990 см^{-1} , полоса валентных колебаний $C-H$ связей олефиновой группы в области 3068 см^{-1} .

Исследованы гомополимеризация синтезированных олигоамидов с $n=1$ и $n=2$ в ледяной уксусной кислоте, а олигоамида с $n=1$ также в ДМФ (ограниченно растворим в ДМФ при нагревании) и их сополимеризация со стиролом и акриловыми мономерами в блоке в присутствии 1.5-2% перекиси бензоила при $70-80^\circ\text{C}$. Найдено, что олигомеры легко гомополимеризуются с образованием неплавких и нерастворимых сшитых полимеров. Олигомер с $n=1$ исследован в сополимеризации с метилметакрилатом, метакриловой кислотой и стиролом (весовое отношение олигомера к мономеру 1:10). Показано, что гомополимеризация и сополимеризация с образованием твердых блоков протекают в течение 20-30 мин, при этом образуются неплавкие и не растворимые в ДМФ и уксусной кислоте сетчатые полимеры. Сшитый сополимер метакриловой кислоты обладает значительной набухаемостью в воде. Полученные данные указывают на то, что синтезированные олигомеры являются новыми сшивающими агентами для полимеров на основе акриловых и виниловых мономеров.



Исследованы гомополимеризация олигомера с $n=1$ на керамических подложках и порошке силикагеля и его сополимеризация со стиролом, метилметакрилатом и метакриловой кислотой при 70-115⁰С в 5-10% растворе уксусной кислоте в присутствии 2 вес.% перекиси бензоила в течение 5ч. Модифицированные монолиты отмывались последовательно диметилформамидом или уксусной кислотой, спиртом, дистиллированной водой, снова спиртом и сушились при 100-120⁰С. Пористые характеристики полученных модифицированных керамических монолитов и силикагеля приведены в табл. 2.

В ИК-спектре гомополимера, полученного полимеризацией олигоамида с $n=1$ в блоке и на кремнеземной подложке, присутствуют все полосы поглощения, характерные амидной группе в областях 1633, 3290-3330, 1540 $см^{-1}$, присутствующие и в исходном олигомере, и только слабая полоса поглощения наблюдается в области 990 $см^{-1}$ ($CH=CH_2$), что связано с их раскрытием (расходом) при полимеризации с участием акриламидных групп. В спектре силикагеля и керамического монолита, модифицированных гомополимером, присутствует также полоса поглощения в области 1077 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний Si-O связей.

На рисунке приведены СЭМ снимки продольного и поперечного срезов керамического монолита, модифицированного гомополимером олигоамида с $n=1$, полученными на сканирующем электронном микроскопе "TESCAN 3115".

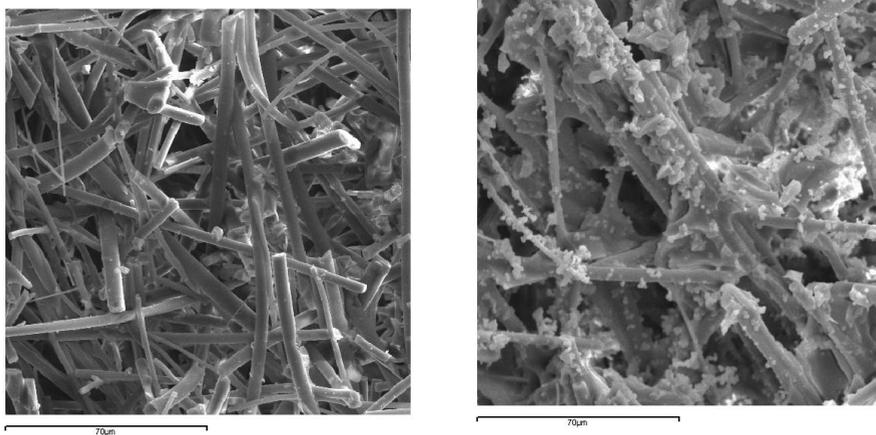


Рис. СЭМ снимки продольного и поперечного срезов керамического монолита, модифицированного гомополимером олигоамида с $n=1$.

Как видно из полученных снимков, полимер равномерно распределен во всем объеме монолитной керамики, причем довольно четко просматривается пористая структура иммобилизованного полимера.

В заключение следует отметить, что нами разработан метод получения самосшивающихся при полимеризации олигоамидов с концевыми

акриламидными группами на основе 1,6-гексаметилендиамина, себацилхлорида и акрилоилхлорида в качестве телогена. Показано, что синтезированные олигоамиды способны к радикальной гомополимеризации и сополимеризации с акриловыми и виниловыми мономерами с образованием шитых полимеров и являются новыми кросс-агентами для полимеров. Исследованы условия модификации и найдены оптимальные условия (растворитель, температура полимеризации, концентрация мономеров и олигомеров) нанесения полимеров и сополимеров на неорганические подложки. Исследование пористых характеристик полученных композитов показало, что силикагель, модифицированный гомополимером и сополимерами со стиролом, метилметакрилатом и метакриловой кислотой, а также керамический монолит, модифицированный сополимером с метакриловой кислотой, обладают высокими значениями удельного объема пор по бензолу и, благодаря наличию определенного баланса гидрофильно-гидрофобных свойств, могут представить интерес в качестве потенциальных сорбентов в биохроматографии. В настоящее время проводится тестирование полученных композиционных сорбентов на предмет выделения и очистки ДНК из различных биологических сред.

**ՕԼԻԳՈՄԵՐԱՅԻՆ ԲԻՍ-ԱԿՐԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ և ԿՈՄՊՈԶԻՅԻՈՆ
ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՕԼԻԳՈՄԵՐՆԵՐԻ ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՅԻԱՅԻՆՈՎ
ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՏԱԿԴԻՐԻ ՎՐԱ**

**Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ե. ՏԿԱԶԵՆԿՈ, Ս. Ս. ԱՎԹԱՆԴԻԼՅԱՆ,
Ա. Գ. ԲԱԼԵԿԱԵՎ և Ն. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ**

Մշակված է օլիգոմերային բիս-ակրիլամիդների սինթեզման մեթոդը՝ 1,6-հեքսամեթիլենդիամիդի ռեակցիայով սեբացինաթթվի և ակրիլաթթվի քլորանհիդրիդների հետ միջֆազային սինթեզի պայմաններում տոլուոլ-ջուր համակարգում: Նպատակ ունենալով ստանալ կոմպոզիցիոն սորբենտներ, իրականացվել է սինթեզված օլիգոմերների պոլիմերիզացիան կերամիկական մոնոլիտի և սիլիկազելի մակերեսի վրա: Ուսումնասիրված է սինթեզված նյութերի կառուցվածքը: ՍէՄ պատկերները ցույց են տվել, որ ստացված կարված պոլիմերները հավասարաչափ բաշխված են կերամիկական սորբենտի ողջ ծավալում: Ուսումնասիրված են պոլիամիդային ծածկույթով մոդիֆիկացված սիլիկազելի և օրգանոկերամիկական մոնոլիտների ծակոտկեն հատկությունները:

SYNTHESIS OF OLIGOMERIC BIS-ACRYLAMIDES AND PREPARATION OF COMPOSITE SORBENTS BY POLYMERIZATION OF OLIGOMERS ON INORGANIC SUBSTRATE SURFACE

S. G. GRIGORYAN, L. E. TKACHENKO, S. S. AVTANDILYAN,
A. G. BALEKAEV and H. G. BALAYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A.L.Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: grigstepan@yahoo.com

A method for the synthesis of oligomeric bis-acrylamides has been worked out by the reaction of 1,6-hexamethylenediamine with sebacic and acrylic acid chlorides under conditions of interphase synthesis in toluene-water system. In order to obtain composite sorbents, polymerization of the synthesized oligomers on a ceramic monolith and silica gel surface was performed. The structure of the obtained composite materials was studied. SEM images showed that the crosslinked polymers uniformly were distributed in the bulk ceramic substrate. Porous characteristics of the modified silica gel and organo-ceramic monoliths with polyamide coatings were studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиракрилаты. М., Наука, 1967, 372 с.
- [2] Берлин А.А., Королев Г.В., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., Химия, 1983, 232 с.
- [3] Pat. 1694790 (2006) Europe.
- [4] Pat. Application 20060246291 (2006) US.
- [5] Pat. 4552815 (1985) US.