



## FORMATION PROCESSES AND PROPERTIES OF INTERPOLYMER COMPLEXES OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE WITH OLIGOMER BASED ON EPICHLORHYDRIN AND AMMONIA

Safaev U. A.

Ph. D. Assoc., Tashkent State Technical University  
Usafayev@mail.ru, +998974704411,

Khodjaev Sh. F.

Tashkent State Technical University

Ayubova I. X.

Tashkent State Technical University

Mirkomilov Sh. M.

Tashkent State Technical University

### Annotation

The article discusses the processes of formation of interpolymer complexes when mixing aqueous solutions, oppositely charged natural and synthetic polyelectrolytes in binary systems. The process of interpolymer reaction of carboxymethyl cellulose (CMC) with an oligomer (PEA) based on epichlorohydrin (ECH) and ammonia has been studied. As a result of studies, it was shown that in alkaline media, CMC and PEA form an interpolymer complex stabilized by ionic bonds.

**Key words:** interpolymer reaction, oligomer, ammonia, epichlorohydrin, carboxymethylcellulose, degree of ionization.

### Аннотация

В статье рассматриваются процессы образования интерполимерных комплексов при смешении водных растворов, противоположно заряженных природных и синтетических полиэлектrolитов в бинарных системах. Исследован процесс интерполимерной реакции карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с олигомером (ПЭА) на основе эпихлоргидрина (ЭХГ) и аммиака. В результате исследований показано, что в щелочных средах КМЦ и ПЭА образуют интерполимерный комплекс, стабилизированный ионными связями.



## Аннотация

Мақолада бинар тизимдаги қарама-қарши зарядланган табиий ва синтетик полиэлектролитларнинг сувли эритмалари аралаштирилганда интерполимер комплекслари ҳосил бўлиш жараёни кўрсатилган. Карбоксиметилцеллюлозани (КМЦ) эпихлоргидрин (ЭХГ) ва аммиак асосидаги олигомер (ПЭА) билан интерполимер реакцияси ўрганилган. Изланишлар натижасида ишқорий муҳитда КМЦ ва ПЭА ион боғлари билан барқарорлашган интерполимер ҳосил қилиши кўрсатилган.

**Ключевые слова:** интерполимерная реакция, олигомер, аммиак, эпихлоргидрин, карбоксиметилцеллюлоза, степень ионизации.

**Калит сўзлар:** интерполимер реакцияси, олигомер, аммиак, эпихлоргидрин, карбоксиметилцеллюлоза, ионланиш даражаси.

**Введение.** Реакции образования интерполимерных комплексов, представляющих собой новый класс полимерных соединений, являются в последнее время предметом детальных исследований. Эти комплексы, обладающие рядом ценных свойств, все более широко применяются в различных отраслях экономики. Так, в частности, они широко используются в зависимости от степени сшивки в качестве флокулянтов для очистки сточных вод, структураторов почв, стимуляторов роста растений, ионитов для извлечения редких металлов и т.д. [1].

Ранее было замечено, что при смешении водных растворов противоположено заряженных природных полиэлектролитов, характеризующихся относительно малой плотностью заряда на макромолекулах, в определенных условиях происходит фазовое разделение [2-5]. Представляло интерес исследование процесса интерполимерной реакции КМЦ с олигомером ПЭА на основе эпихлоргидрина и аммиака.

**Материалы и методы.** Реакцию между эпихлоргидрином и аммиаком проводили при комнатной температуре в различных соотношениях исходных компонентов. Смесь реагентов интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки, так как она гетерогенна и нестабильна. В процессе реакции рН раствора снижается от 10-11 до 4-6, а температура возрастает от комнатной до 50-100°C. Эти параметры контролировали с помощью иономера ЭВ-74. При этом его электроды вместе с термометром были помещены в реакционную среду [6-8].



Реакционная смесь саморазогревается после индукционного периода, длительность которого зависит от соотношения компонентов и общей концентрации. Наибольший выход олигомера (60%) получен при эквимольном соотношении аммиака и ЭХГ.

**Результаты и обсуждения.** В зависимости от условия реакционной среды реакция взаимодействия КМЦ с ПЭА протекает по различным реакциям.

Оба полимера являются слабыми полиэлектролитами. Зависимости степени ионизации КМЦ и ПЭА от pH раствора представлены на рис.1.

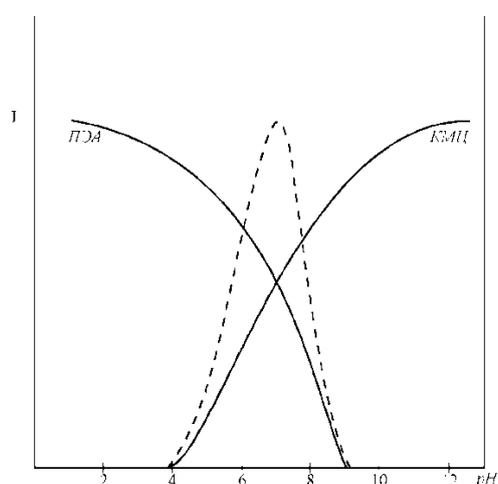
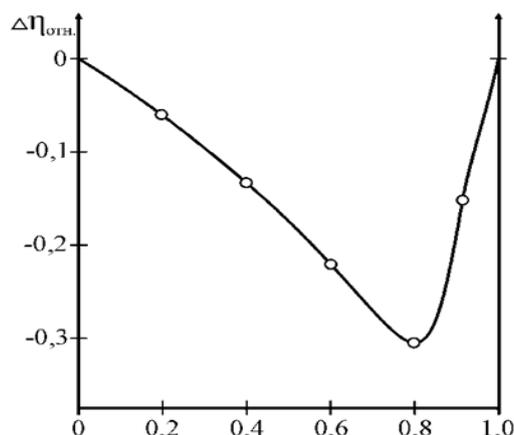


Рис.1. Зависимость степени ионизации КМЦ и ПЭА от pH раствора

Из рис.1 видно, что максимальный выход солевых связей должен наблюдаться при pH=7 (точка пересечения кривых (pH) на рисунке 1). При pH>10 доля солевых связей должна убывать из-за уменьшения заряда на цепях ПЭА, при pH<5 – из-за уменьшения заряда на цепях КМЦ. Доля водородных связей должна монотонно убывать при росте pH во всем интервале из-за уменьшения количества недиссоциированных -COOH групп КМЦ.

При смешении водных растворов КМЦ и ПЭА в щелочной среде обнаруживаются хорошо известные из литературы признаки образования интерполимерных комплексов. Рассчитанные из зависимости  $\eta_{отн}$  от концентрации для растворов КМЦ, ПЭА и их смесей отклонения  $\eta_{уд}$  смесей полимеров от адекватного значения представлены на рис.2, где виден отчетливо выраженный минимум, который неоднократно наблюдался при образовании интерполимерный комплекс (ИПК). Необычным являет положение этого минимума, соответствующее массовому соотношению ПЭА: КМЦ-4:1 (или N: COOH = 8,7:1), что весьма далеко от заряда зарядовой эквивалентности, характерной для ПЭК.



m<sub>ПЭА</sub>

Рис.2. Отклонение удельной вязкости раствора композиций КМЦ и ПЭА от аддитивного значения в зависимости от массовой доли ПЭА: суммарная концентрация полимеров 2 г/л, рН=9,0, Т=20°С.

Необходимо отметить, что согласно сечению базовых диаграмм, при фиксированной суммарной концентрации полимеров (рис.3) положение экстремума (максимум) совпадает с Δη<sub>уд</sub>(m<sub>ПЭА</sub>).

В результате можно заключить, что в щелочных средах КМЦ и ПЭА образуют ИПК, стабилизированный ионными связями. Профиль реакции образования таких комплексов (рН) можно получить из сравнения кривых титрования ПЭА и смеси КМЦ-ПЭА:

$$\Theta = \frac{q_{NaOH}}{V \cdot C_K} + \frac{[H^+]}{C_O} - \sqrt{\frac{K_{хар}}{C_O}}; \quad (1)$$

где: q<sub>NaOH</sub> – количество введенной щелочи, в моль;

[H<sup>+</sup>] – концентрация ионов в растворе, моль/л;

K<sub>хар.ПО</sub> – кислотная характеристическая константа диссоциации полиоснований, 10<sup>-1</sup>.

Расчет по уравнению (1) показывает, что Θ < 1. Поскольку средняя степень полимеризации ПЭА составляет 25 звеньев, это означает, что одна солевая связь приходится на 4 макромолекулы ПЭА.

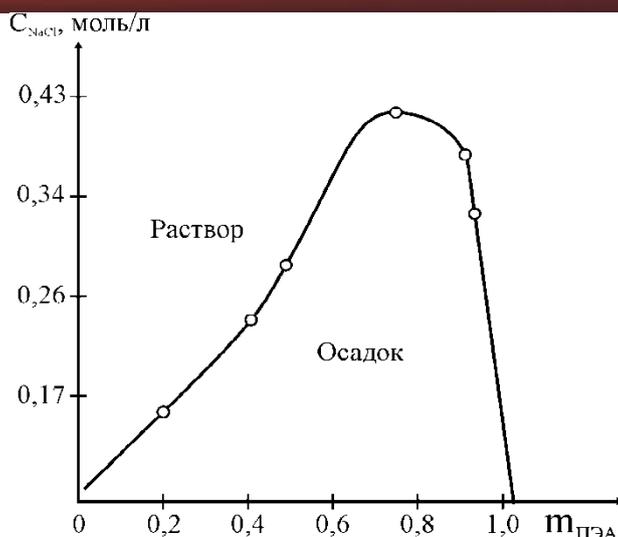


Рис.3. Зависимость минимальной концентрации NaCl, при которой образуются гомогенные растворы поликомплексных композиций ПЭА и КМЦ от массовой доли ПЭА: суммарная концентрация компонентов 1 г/л

Ясно, что такое положение, когда солевых связей меньше, чем одна на макромолекулу, и тем не менее существует комплекс именно на этих связях, трудно объяснима. Снять указанное противоречие помогло применение метода ИК-спектроскопии.

Сравнение ИК-спектров показывает, что при образовании поликомплекса полностью исчезают полосы поглощения при 700 и 750  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям C-Cl в ПЭА, и появляется полоса поглощения при 1740  $\text{см}^{-1}$ , отвечающая C=O в недиссоциированной карбоксильной группе КМЦ.

Указанное выше означает, что в поликомплексе концевые группы  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$  реагируют с гидроксильными группами КМЦ.

Выделяющаяся HCl расходуется на нейтрализацию NaOH, образующегося при интерполимерных взаимодействиях по реакции, а также на нейтрализацию карбоксильных групп КМЦ.

Реакционные способности атомов Cl в ПЭА и монохлоруксусной кислоты, по-видимому, не сильно отличаются друг от друга, т.к. в обоих случаях имеется электроноакцепторный заместитель  $\beta$  – в соответствии положением с о положительном мезомерном эффектом.

На ИК - спектре видно, что в поликомплексе больше связанных OH-групп (3230  $\text{см}^{-1}$ ) и меньше свободных (3540  $\text{см}^{-1}$ ), чем в исходной КМЦ.



Теперь становится ясно, что рассчитывать долю солевых связей  $\theta$  по уравнению (1) бессмысленно, т.к. выделяющийся NaOH нейтрализуется выделяющимся HCl. Можно, однако, попытаться оценить общую долю связей по степени нейтрализации карбоксильных групп КМЦ.

Калибровочные зависимости, по которым можно определить степень нейтрализации КМЦ из ИК-спектра, приведены на рис.4. Видно, что калибровка по  $D_{1600}/D_{1050}$  линейна в области содержания COOH групп 0,16-0,5, а по 1700/1050 – в области 0,32-0,64. В ИК-спектре поликомплекса ПЭА-КМЦ  $1600/1050 = 0,85$ , а  $1700/1050 = 0,28$ , что по обоим калибровочным зависимостям дает долю недиссоциированных карбоксильных групп 0,44. Указанная о величине – оценка для количества HCl, выделившегося в реакциях, т.к. еще часть HCl пошла на нейтрализацию NaOH.

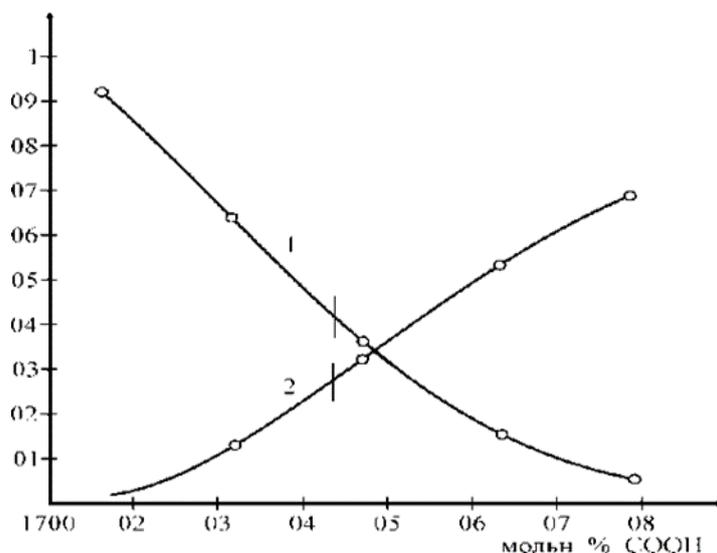


Рис.4. Калибровочные зависимости относительной оптической плотности COO<sup>-</sup> - групп (1) и COOH - групп (2) от степени нейтрализации КМЦ

Теперь можно попытаться объяснить и другие особенности взаимодействий ПЭА и КМЦ с точки зрения образования привитого сополимера. Экстремумы вязкости и растворимости обусловлены не заряд-зарядовой эквивалентностью, как в других ПЭК, а достижением максимальной степени прививки блоков поликатиона на цепи полианиона. Независимость величины сдвига кривых титрования поликомплекса относительно кривых титрования ПЭА от концентрации в пределах целого порядка, обусловлена тем, что реакции протекают внутримолекулярно, т.е. и не должны зависеть от концентрации.



**Заключения и предложения.** Таким образом, по результатам исследование процесса интерполимерной реакции карбоксиметилцеллюлозы с олигомером на основе эпихлоргидрина и аммиака впервые обнаружена самопроизвольная реакция образования привитого сополимера при смешении комплементарных макромолекул. В итоге состав поликомплекса определяется не стехиометрией ионогенных групп, а степенью прививки, взаимодействия же ионогенных групп (а также образование Н-связей) протекает внутримолекулярно между привитыми блоками и основной цепью.

Следует отметить, что полученные интерполимерные комплексы могут быть использованы в качестве структурообразующих веществ, флокулянтов и ионообменных гелей во многих природоохранных процессах.

### **Использованная литература:**

1. Haydee Juárez, Giovanna Rico, Leopoldo Villafuerte. Influence of admixed carboxymethylcellulose on release of 4-aminopyridine from hydroxypropyl methylcellulose matrix tablets // International Journal of Pharmaceutics, V. 216. Issues 1–2, 23 March 2001. -P. 115-125.
2. Ибрагимов А.А., Валиев М.А., Ходжаев Ш.Ф., У.А. Сафаев. Изучение процесса образования интерполимерных комплексов с участием природных высокомолекулярных соединений// Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы химии природных соединений» посвященной памяти академика С.Ю. Юнусова. - Ташкент, АН РУз, 12 марта 2015. - С.192.
3. Хамидов А.А., Сафаев У.А., Ходжаев Ш.Ф. Изучение структуры и свойств производных карбоксиметилцеллюлозы при взаимодействии с полиэтиленамином. Сборник докладов республиканской конференции молодых ученых «Биоорганическая химия в решении актуальных задач здравоохранения и сельского хозяйства». - Ташкент, Академия наук Республики Узбекистан Институт биоорганической химии им. академика А.С.Садыкова, 15-16 ноября 2016. -С.57.
4. Фозилов С., Шарипова Н., Султонов Г., Хожиев Р., Фармонов Х. Исследование самопроизвольной полимеризации эпихлоргидрина с бензоксазолинонами и альфа-аминокислотами // Молодой ученый. - 2014. - №6. - С. 62-64.
5. Р.Ф. Амбарцумова, Л.Я. Космачева. О реакции эпихлоргидрина с 2-аминобензотиазолом и его производными // Химия гетероциклических соединений. -2001. - № 07. -С. 998 -1001.



6. Safaev U.A., Khodjaev Sh.F., Safaev F.U. Synthesis and use of polymeric quaternary salt of dimethylaminoethylmethacrylate with allyl chloroacetate // European Applied Sciences. Stuttgart, Germany, 2015. - № 7, -P.70-73.
7. Safaev U.A., Khodjaev Sh.F., Safaev F.U., Ziyaeva M.A. Study of polymerizing the monomer of quaternary salts based on N, N - dimethylaminoethylmethacrylate and chloroacetate // Theoretical and Applied Sciences in the USA, proceedings of the 5th International scientific conference. New York, USA. August 26, - 2015. -P.30-34.
8. Ходжаев Ш.Ф., Сафаев У.А. Исследование процесса образования и структуры интерполимерных комплексов карбоксиметилцеллюлозы. Сборник докладов республиканской конференции молодых ученых «Биоорганическая химия в решении актуальных задач здравоохранения и сельского хозяйства». Ташкент, Академия наук Республики Узбекистан Институт биоорганической химии им. академика А.С.Садыкова, 15-16 ноября 2016 г., - С.57.