УДК 544:663/664:676

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Шачнева Е.Ю.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет», Астрахань, e-mail: evgshachneva@yandex.ru

Представлены сведения о основных свойствах, структуре, областях использования карбоксиметилцеллюлозы. Исследованы основные физико-химические свойства частиц карбоксиметилцеллюлозы в водных растворах. Рассчитаны размеры частиц вещества (радиус частицы, толщина диффузного слоя).

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлоза, физико-химические параметры молекулы, радиус частиц, толщина диффузионного слоя, степень набухания, кинетика набухания

DETERMINATION OF THE SIZES OF PARTICLES OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE IN WATER-SALT SOLUTIONS

Shachneva E.Yu.

Astrakhan State University, Astrakhan, e-mail: evgshachneva@yandex.ru

Data on the main properties, structure, areas of use of carboxymethylcellulose are submitted. The main physical and chemical properties of particles of carboxymethylcellulose in water solutions are investigated. The sizes of particles of substance (particle radius, thickness of a diffusion layer) are calculated.

Keywords: carboxymethylcellulose, physical and chemical parameters of a molecule, radius of particles, thickness of a diffusive layer, extent of swelling, swelling kinetics

Актуальность проблемы

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ, целлюлозогликолевая кислота, тилоза, валоцел, бланоза, эдифас) представляет собой продукт взаимодействия целлюлозы с монохлоруксусной кислотой со следующей химической формулой $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]n$. Вещество синтезировано и запатентовано немецким химиком Янсеном в 1918 г. [1-6].

Карбоксиметилцеллюлоза является аморфным бесцветным веществом, обладающим свойствами слабой кислоты со следующими основными характеристиками:

– не имеет запаха и вкуса, физиологически безвредна;

– легко растворяется в воде;

– способствует загустению всех водных растворов;

– удерживает влагу;

– вязкость не изменяется в течение длительного времени;

– обладает устойчивыми стабилизирующими и связывающими свойствами;

– образует прозрачную и прочную пленку;

– проявляет эффект синергизма с биополимерами белковой природы (казеин, соевый протеин).

Чаще всего под карбоксиметилцеллюлозой подразумевают ее натриевую соль (Na-КМЦ), которая имеет большое практическое значение. Это белое твёрдое вещество с насыпной массой 400-800 кг/м^3 (рис. 1).

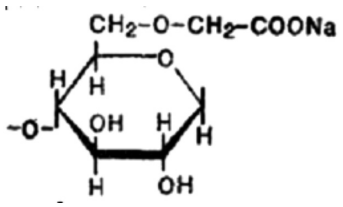

Рис. 1. Структурная формула натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы

Плотность вещества – 1,59 г/см^3, температура размягчения 170 °С. Соединение растворимо в воде, а также в водных растворах щелочей, аммиака и хлорида натрия; в органических растворителях и минеральных маслах продукт не растворяется.

При растворении в воде полимер образует вязкие прозрачные растворы, характеризуемые свойством псевдопластичности, а для некоторых сортов продукта тиксотропией – способностью самопроизвольно восстанавливать разрушенную механическим воздействием исходную структуру. В водных растворах она проявляет свойства поверхностно-активного вещества (ПАВ), хорошо совмещаясь с другими синтетическими полимерами, а также солями щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Соединение деструктируется в водных растворах минеральных кислот и щелочей в присутствии кислорода.

В водных растворах способно к формированию прозрачных пленок, характеризующих относительным удлинением 8-15%, при этом после обработки их би- и полифункциональными соединениями, пленки становятся нерастворимыми.

Воздействие солей поливалентных и тяжелых металлов в водных растворов приводит к образованию нерастворимой в воде соли карбоксиметилцеллюлозы, под воздействием минеральных кислот – карбоксиметилцеллюлозы. Соль в сухом виде оказывает слабое коррозионное действие, она биологически неактивна и устойчива к биодеструкции, поэтому натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы также находит широкое промышленное применение.

Карбоксиметилцеллюлоза и ее натриевая соль выпускается различных марок и модификаций. На область применения вещество существенно влияет характер распределения продукта по молекулярной массе, по степени замещения в макромолекулярной цепи гидроксильных групп карбоксиметильными. Она обладает свойствами полиэлектролита, что и определяет области её использования. Она применяется в качестве суспендирующего или водоудерживающего агента, также используется в качестве стабилизаторов, пленкообразующих или связующих агентов.

Мировой промышленностью выпускается карбоксиметилцеллюлоза и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы различных марок и модификаций различной степени чистоты. Вещество в отличие от других простых эфиров целлюлозы является ионным полимером и в водных растворах обладает свойствами полиэлектролита, что и определяет области её использования. Соль повышает вязкость водной системы, влияет на свойства текучести или реологию такой системы. Она действует в качестве суспендирующего или водоудерживающего агента, также используется в качестве стабилизаторов, пленкообразующих или связующих агентов.

Очищенные марки вещества широко применяют в пищевой промышленности в качестве эмульгаторов и стабилизаторов многокомпонентных систем, суспензий и эмульсий, обеспечивая необходимую консистенцию и вкус продукта. Соединение используют при изготовлении молочных продуктов, мороженого, майонеза, в производстве кондитерских и хлебобулочных изделий, а также соусов, напитков и диетических блюд. Кроме того она рекомендуется для корректировки консистенции маргаринов различной жирности благодаря ее стойкости в составе продукта к низким температурам. В очищенном веществе в зависимости от области применения содержание примесей должно составлять не более 10%. В качестве загустителей используют препараты очищенного вещества с вязкостью 1% водного раствора от 1500 до 5000 мПа·с. В пищевых продуктах, фармацевтических препаратах количество вводимого чистого вещества обычно не превышает 5% (вес.). Поэтому для минимизации вводимого продукта требуется вещество особо высокой вязкости.

Реагенты и аппаратура

Модельные растворы, приготовленные на дистиллированной воде с использованием химически чистых реактивов карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ); хлорид калия (KCl), х.ч.; фотоколориметр ПЭ-5400в; капиллярный вискозиметр; оборудование лабораторное – нагреватели, встряхиватели, посуда мерная и керамическая.

Определение размеров частиц методом Геллера

К числу наиболее распространенных и довольно простых методов определения размеров частиц относится метод Геллера [7, 8]. При прохождении света через дисперсную систему происходит его поглощение и рассеяние. Для дисперсных систем, размер частиц которых больше **0,1λ**, и находится в диапазоне $\mathbf{0{,}1\lambda < a < 0{,}33\lambda}$, оптическая плотность определяется эмпирическим уравнением Геллера:

Описываемый метод основан на изменении коллоидными частицами рассеяния света в зависимости от размеров частиц дисперсной фазы и длины волны падающего света. Для описания светорассеяния в коллоидной системе можно воспользоваться эмпирическим уравнением:

$$A = \kappa \cdot \lambda^{-n}, \qquad (1)$$

где ***к*** – константа, не зависящая от длины волны, *A* – оптическая плотность раствора, **λ** – длина волны падающего света.

Зависимость ***lgA*** от ***lgλ*** в соответствии с (1) представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен показателю степени ***n*** с минусом. Значение показателя степени ***n*** зависит от соотношения между размером частицы и длиной волны падающего света, характеризуемого параметром ***Z***:

$$Z = 8\pi \cdot r/\lambda, \qquad (2)$$

где ***r*** – радиус частиц, **λ** – среднее значение длины волны падающего излучения.

По величине ***n*** находят соответствующее значение ***Z*** по табл. 1, а затем по формуле (2) рассчитывают средний радиус частиц исследуемой дисперсной системы.

Таблица 1

Показатель степени n в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z

n	3,812	3,686	3,575	3,436	3,284	3,121	3,06	2,807	2,657
z	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
n	2,533	2,457	2,379	2,329	2,075	1,974	1,635	1,584	
z	6,5	7,0	7,5	8,0	8,01	8,5	9,0	9,5	

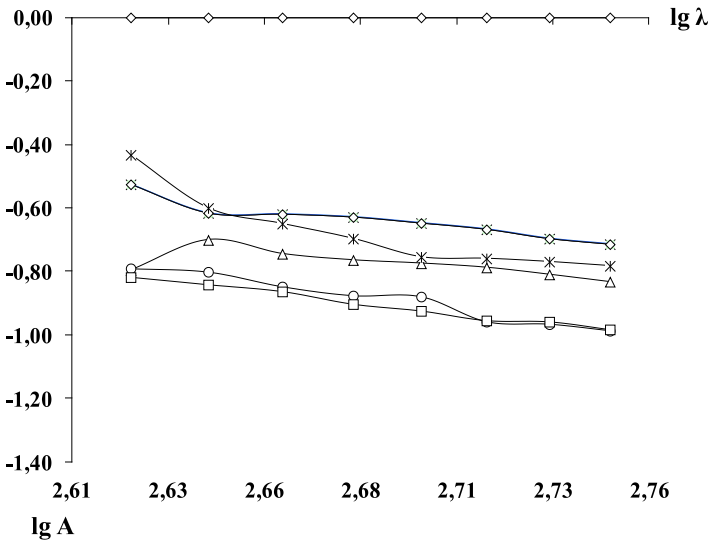

*Рис. 2. Графическая зависимость «lg A–lg λ» для растворов карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) при концентрациях: Δ – 0,2; ○ – 0,4; □ – 0,6; ◊ – 0,8; * – 1,0*

В исследовании был использован 1,0 %-ный раствор КМЦ. Все измерения проводили на фотоколориметр ПЭ-5400 в кюветой ***l*** = 5 см. На основании полученных результатов были построены зависимости «***lgA – lgλ***», а также рассчитаны значения радиусов частиц КМЦ в зависимости от концентрации раствора. Результаты расчетов приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость радиуса частиц карбоксиметилцеллюлозы от концентрации раствора

Вещество	Концентрация *c*, г/дл				
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
	Радиус частиц *r*, нм				
КМЦ	156,7	142,3	137,6	128,2	127,5

Полученные в ходе исследования данные подтверждают вывод о том, что с увеличением концентрации растворов радиус частиц карбоксиметилцеллюлозы уменьшается.

Определение толщины диффузного слоя

Для нахождения толщины диффузного слоя было использовано уравнение [7, 8]:

$$L = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \varepsilon^0 \cdot R \cdot T}{2 \cdot F^2 \cdot \mu}}, \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ε_0 –электрическая; ***R*** = 8,313 Дж/моль×К; ***T*** – температура; ***F*** = 96500 Кл; μ – ионная сила раствора.

Зависимость толщины диффузионного слоя от концентрации раствора карбоксиметилцеллюлозы наглядно представлена на рис. 3.

Исходя из представленной графической зависимости влияния концентрации на толщину диффузионного слоя частиц карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) при различных температурах, необходимо отметить следующую зависимость: с увеличением концентрации растворов толщина диффузионного слоя

частиц карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) уменьшается, а также с ростом температуры, толщина диффузионного слоя частиц карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) увеличивается.

Определение степени набухания

Набухание высокомолекулярных соединений – это изменение их массы и объема при контакте с жидкими низкомолекулярными или газообразными веществами, что связано с поглощением последних полимерами и изменением их структуры при образовании термодинамически устойчивых систем. Набухание полимеров представляет собой одностороннее смешивание, т.е. проникновение низкомолекулярной жидкости в полимер практически без проникновения полимера в низкомолекулярную жидкость. Причиной такого поведения является большая величина макромолекулы и ее малая подвижность [9-11].

Способность полимера набухать в тех или иных растворителях характеризуется степенью набухания (**α**), равной количеству растворителя в граммах, которое поглощает 1 г полимера при данной температуре (продолжительность набухания в воде 1 час, в щелочи 10 минут):

$$\alpha = \frac{m_n - m_0}{m_0} \cdot 100\% , \qquad (4)$$

где **α** – степень набухания; m_0 – масса полимера до набухания; m_n – масса полимера после набухания. За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, округляемое до сотых долей процента.

Результаты расчета степени набухания образцов карбоксиметилцеллюлозы представлены в табл. 3.

Таблица 3

Величина степени набухания высокомолекулярных веществ

Высокомолекулярное соединение	Степень набухания (α),%
Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ)	28,51

Изучение кинетики процесса набухания карбоксиметилцеллюлозы

Методика изучения кинетики процесса набухания основана на растворении образца в воде с последующей фильтрацией этого раствора через бумажный фильтр [9-11].

Для этого необходимо навеску вещества необходимо растворить в известном количестве растворителя. Растворение необходимо проводить при периодическом перемешивании стеклянной палочкой или на магнитной мешалке до окончательного растворения продукта, которое характеризуется полным отсутствием гелеобразных частиц. Процесс растворения вещества рассматривается через определенные промежутки времени. По окончании исследования необходимо рассчитать величины степени набухания и построить график зависимости степени набухания **α** от времени, представленные на рис. 4.

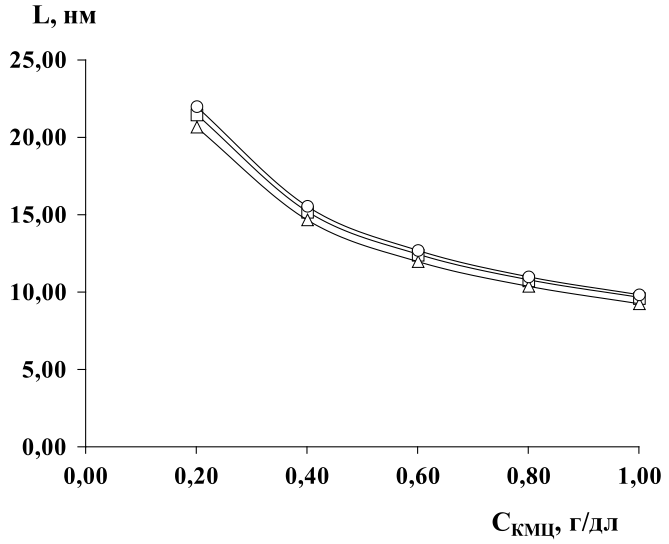

Рис. 3. Влияние концентрации растворов на толщину диффузионного слоя карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в водных растворах: Δ – 277 К; □ – 298; ○ – 313 К

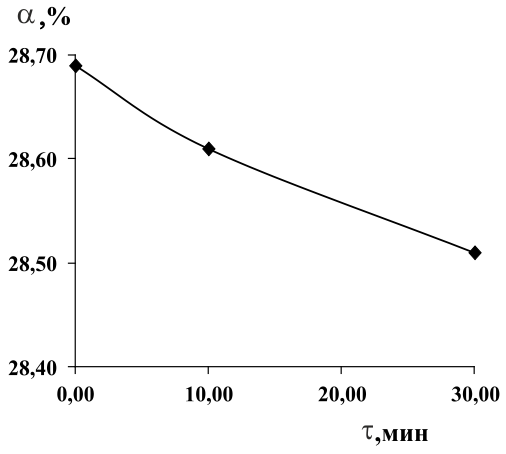

Рис. 4. Зависимость степени набухания карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) от времени (вода, □ – 298 К)

Набухание далеко не всегда кончается растворением. Чаще всего после достижения известной степени набухания процесс прекращается. Это наблюдается, если ВМС и растворитель смешиваются ограниченно с образованием двух фаз – насыщенный раствор полимера в растворителе (собственно раствор) и насыщенный раствор растворителя в полимере (гель, студень).

Не для всех соединений установлены количественные характеристики между природой растворителя и способностью растворять высокомолекулярные вещества, поэтому чаще всего применяется правило «подобное растворяется в подобном». Описанные в статье результате исследований возможно применять при изучении процессов взаимодействия частиц карбоксиметилцеллюлозы в водных или солевых растворах. Это позволит предположить возможный механизм адсорбции карбоксиметилцеллюлозы на различных сорбентах, что и служит целью нашего дальнейшего исследования.

Список литературы

1. Обрезкова М.В. Совершенствование технологии твердофазного синтеза натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы с заданной степенью полимеризации / 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов». – Дис. канд. техн. наук. – Бийск. – 2007. – 115 с.

2. Бытенский В.Я., Кузнецова Е.П. Производство эфиров целлюлозы. – Л.: Химия. – 1974. – 208 с.

3. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. – Л.: Наука. – 1988. – 298 с.

4. Бондарь В.А., Казанцев В.В. Основные направления научно-производственной деятельности ЗАО «Полицелл» // Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение: Материалы Всероссийской научно-техн. конф. с международным участием. ЗАО «Полицелл». – Владимир: Издательство «Посад» ЛР. – 2003. – С. 4-13.

5. Обзор рынка карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в странах СНГ / Издание 2-ое, дополненное и переработанное. – Москва. – 2011. – 16 с.

6. Евстигнеев Э.И., Павлова Е.А., Удовенко Н.К., Алиев Р.Г. Химия древесины и синтетических полимеров // Часть 1. Строение, свойства, химические реакции и производные целлюлозы. – СПб.: ГОУВПО СПбГТУРП. – 2010. – 47 с.

7. Шачнева Е.Ю. Физико-химия адсорбции флокулянтов и синтетических поверхностно-активных веществ на сорбенте СВ-1-А: Дис. … канд. хим. наук. – Махачкала. – 2011. – 139 с.

8. Шачнева Е.Ю., Магомедова З.А., Малачиева Х.З. Изучение физико-химических свойств частиц карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в водных растворах // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – № 1 (32). – С. 152-156.

9. Зимон А.Д., Евтушенко А.М., Крашенинникова И.Г. Учебно-практическое пособие. – М.: МГУТУ. – 2004. – 83 с.

10. Лукина И.Г., Зарубин Д.П., Козлова Л.В. Коллоидная химия. Лабораторный практикум. – М.: МГУТУ. – 2008. – 56 с.

11. Козлов Н.А. Митрофанов А.Д. Физика полимеров: Учеб. пособие / В.: ВГУ. – 2001. – 345 с.