УДК 544.723.21

Е.Ю. Шачнева, З.А. Магомедова, Х.З. Малачиева

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ (КМЦ) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Приведены сведения о структуре, свойствах и основных областях применения карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Изучены основные физико-химические свойства частиц карбоксиметилцеллюлозы в водных растворах. Рассчитаны размеры частиц карбоксиметилцеллюлозы (радиус частиц, толщина диффузионного слоя, молекулярная масса), значения вязкостей растворов, а также молекулярная масса полимера.

Физико-химические свойства частиц, карбоксиметилцеллюлоза, радиус частиц, толщина диффузионного слоя, относительная вязкость, удельная вязкость, приведенная вязкость, молекулярная масса.

Введение

Карбоксиметилцеллюлоза – КМЦ, целлюлозогликолевая кислота, тилоза, валоцел, бланоза, эдифас (общая формула $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$, где x=0,08–1,5) – это производное целлюлозы, в которой карбоксиметильная группа ($-CH_2-COOH$) соединяется с гидроксильными группами глюкозных мономеров.

Развитие представлений о растворах производных целлюлозы, таких как карбоксиметилцеллюлоза, в различных типах растворителей основывается на том, что эти вещества образуют истинные растворы, в которых макромолекулы являются кинетически свободными. Концентрированные растворы КМЦ являются неньютоновскими жидкостями. Карбоксиметилцеллюлоза способна формировать вязкий коллоидный раствор, длительное время не утрачивающий своих свойств.

Целлюлозогликолевая кислота и ее производные достаточно активно применяются в косметических и моющих средствах (зубная паста, декоративная косметика). Кроме того, карбоксиметилцеллюлоза используется в качестве пластификатора, загустителя, при бурении в нефтяной промышленности, а также в химической промышленности, например, при производстве клея, а также в качестве наполнителя для аккумуляторов холода [1–3].

В различных отраслях промышленности, таких как пищевая, химическая и медицинская часто используется натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-карбоксиметилцеллюлоза), которая получается при действии на целлюлозу монохлоруксусной кислоты в присутствии щелочи, водные растворы которой достаточно вязкие и обладают свойством псевдопластичности:

$$C_6H_7O_2(OH)_3+ClCH_2–COOH+2NaOH= \\ = C_6H_7O_2(OH)_2(OCH_2–COONa)+NaCl+2H_2O.$$

Помимо вышеописанных сфер производства, карбоксиметилцеллюлоза и Na карбоксиметилцеллюлоза (пищевая добавка Е466) используются в пищевой промышленности в качестве загустителя при изготовлении мороженого, майонеза, а также как регулятор консистенции в желе и десертах, а также других кондитерских изделиях.

Карбоксиметилцеллюлоза на основании многочисленных исследований разрешена к применению на территории Российской Федерации, но в пищевой промышленности вещество используется достаточно ограниченно, поэтому людям, имеющим заболевания желудка и кишечного тракта, употребление продуктов с содержанием добавки Е466 противопоказано, а страдающим нарушением обменных процессов следует относиться к таким пищевым продуктам с осторожностью.

Карбоксиметилцеллюлоза не является аллергеном и не вызывает раздражений кожных покровов. Добавка не имеет подтверждённого разрешения на применение при производстве детского питания. Тем не менее, следует обратить внимание, что данное вещество имеет большое значение ПДК. Так, согласно гигиеническим нормативам, оно составляет 5 мг/л [4]. Все вышеперечисленное позволяет сделать вывод о том, что исследования в данной области достаточно актуальны и интересны.

Реагенты и аппаратура. Модельные растворы, приготовленные на дистиллированной воде с использованием химически чистых реактивов, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) (марка 75/400, изготовитель – «ООО «Саломон», Россия), фотоколориметр ПЭ-5400в, капиллярный вискозиметр, оборудование лабораторное – нагреватели, встряхиватели, посуда мерная и керамическая.

Объект и методы исследования

Объектом исследования являются водные растворы карбоксиметилцеллюлозы, а в качестве метода исследования использовался вискозиметрический метод исследования, в основе которого лежит измерение вязкости жидкости с использованием капиллярного вискозиметра.

Обоснование выбора метода исследования. Исследование основных физико-химических характеристик водных растворов карбоксиметилцеллюлозы проводили с использованием вискозиметрического метода. Вискозиметрический метод представляет собой достаточно доступный и простой с точки зрения исследователя метод изучения физико-химических характеристик растворов полимеров, а также расчета такой его характеристики как молекулярная масса. Для определения вязкости растворов используют значения времени истечения равных объемов раствора полимера и растворителя через

капилляр вискозиметра при определенных температурных условиях.

Целью нашего исследования является изучение физико-химических характеристик водных растворов карбоксиметилцеллюлозы, а также расчет молекулярной массы вещества.

Результаты и их обсуждение

Расчет размеров частиц КМЦ. Размеры частиц в водно-солевых растворах изучены с использованием метода Геллера. Рассматриваемый метод основывается на изменении коллоидными частицами рассеяния света в зависимости от длины волны падающего света и размеров частиц дисперсной фазы. Для описания светорассеяния в коллоидной системе можно использовать следующее эмпирическое уравнение [5–8]:

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

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

Зависимость lgA от $lg\lambda$ в соответствии с уравнением (1) представляет собой прямую линию. Тангенс угла наклона равен показателю степени n с минусом. Значение показателя степени n зависит от соотношения между длиной волны падающего света и размером частицы, характеризуемого параметром Z [6–8]:

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

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

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

Таблица 1

Показатель степени n в уравнении Геллера в зависимости от параметра Z [6, 7]

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	

В исследовании был использован 1,0 %-ный раствор КМЦ. Все измерения проводили на фотоколориметре ПЭ-5400 в кюветой l=5 см. На основании полученных результатов были построены зависимости «lg$A$– lgλ», а также рассчитаны значения радиусов частиц КМЦ в зависимости от концентрации раствора. Результаты расчетов приведены на рис. 1 и в табл. 2 [5–8].

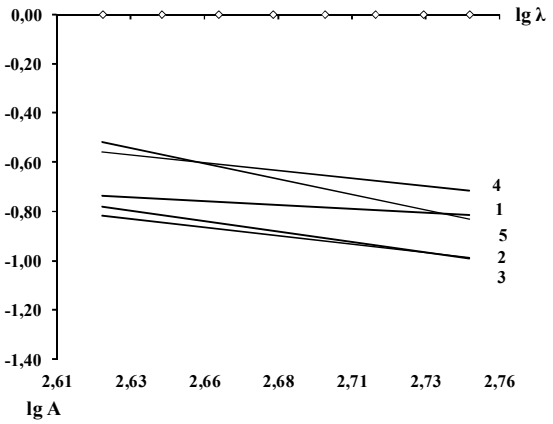

Рис. 1. Графическая зависимость «lg A–lg λ» для растворов карбоксиметилцеллюлозы при концентрациях: 1 – 0,2 г/дм^3; 2 – 0,4 г/дм^3; 3 – 0,6 г/дм^3; 4 – 0,8 г/дм^3; 5 – 1,0 г/дм^3

Таблица 2

Зависимость радиуса частиц карбоксиметилцеллюлозы от концентрации раствора

Вещество	Концентрация c, г/дм^3				
	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

Из представленных данных (табл. 2) можно сделать следующий вывод: с увеличением концентрации растворов радиус частиц КМЦ уменьшается.

Расчет толщины диффузионного слоя. Для нахождения толщины диффузионного слоя применяют следующее уравнение [6]:

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

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

Зависимость толщины диффузионного слоя от концентрации раствора КМЦ наглядно представлена на рис. 2.

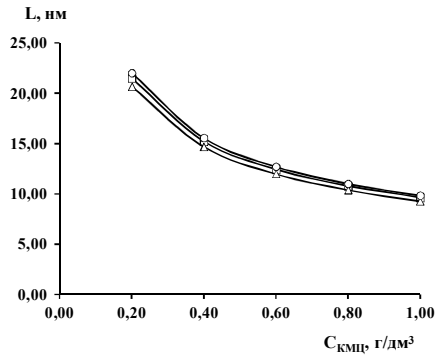

Рис. 2. Влияние концентрации растворов на толщину диффузионного слоя карбоксиметилцеллюлозы в водных растворах: Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

Исходя из представленной графической зависимости влияния концентрации на толщину диффузионного слоя частиц карбоксиметилцеллюлозы при различных температурах, необходимо отметить следующую зависимость: с увеличением концентрации растворов толщина диффузионного слоя частиц карбоксиметилцеллюлозы уменьшается. С ростом температуры при одинаковой ионной силе растворов толщина диффузионного слоя частиц карбоксиметилцеллюлозы увеличивается.

Расчет молекулярной массы карбоксиметилцеллюлозы. Для определения средневязкостной молекулярной массы M_η полимера необходимо было рассчитать значения ряда параметров, среди которых значения относительной, удельной и характеристической вязкостей. Вязкость определяют с помощью вискозиметра по истечению равных объемов раствора полимера и растворителя через капилляр вискозиметра при определенных температурных условиях [7, 9, 10].

Для нахождения молярной массы карбоксиметилцеллюлозы необходимо было найти значение характеристической вязкости, которое можно рассчитать по формуле

$$\eta_{пр} = \eta_{уд} / C , \qquad (4)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора карбоксиметилцеллюлозы, C – концентрация карбоксиметилцеллюлозы в растворе (г/дм^3).

Значение $\eta_{уд}$ рассчитывали на основании значений относительной вязкости раствора карбоксиметилцеллюлозы $\eta_{отн}$, величины которой находили с использованием следующей формулы

$$\eta_{отн} = \eta / \eta_0 , \qquad (5)$$

где η – вязкость растворов карбоксиметилцеллюлозы (Па·с), η_0 – вязкость чистого растворителя.

Удельную вязкость растворов рассчитывали по формуле

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн} - 1 . \qquad (6)$$

В результате расчетов были получены следующие величины относительной, удельной и приведенной вязкостей для карбоксиметилцеллюлозы (рис. 3, 4 и табл. 3).

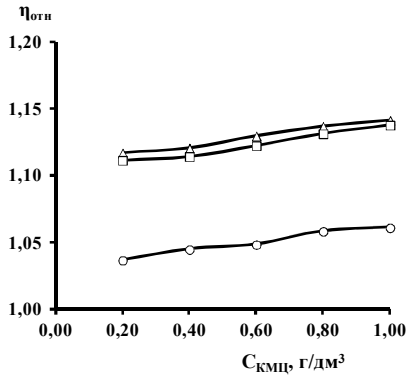

Рис. 3. Зависимость относительной вязкости от концентрации растворов КМЦ: Δ – 277 К; □ – 298; ○ – 313 К

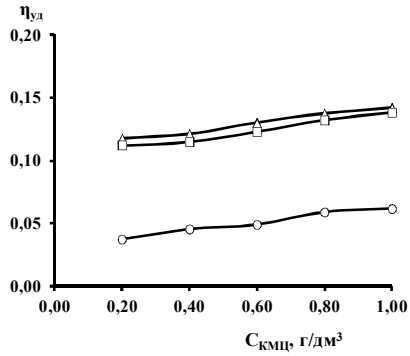

Рис. 4. Зависимость удельной вязкости от концентрации растворов КМЦ: Δ – 277 К; □ – 298 К; ○ – 313 К

Таблица 3

Зависимость относительной, удельной и приведенной вязкости карбоксиметилцеллюлозы от концентрации

Концентрация раствора КМЦ, г/дм^3	$\eta_{отн}$			$\eta_{уд}$			$\eta_{пр}$		
	Т, К			Т, К			Т, К		
	277	298	313	277	298	313	277	298	313
0,2	1,117	1,112	1,037	0,117	0,112	0,037	0,560	0,590	0,190
0,4	1,121	1,115	1,045	0,121	0,115	0,045	0,287	0,300	0,110
0,6	1,130	1,123	1,049	0,130	0,123	0,049	0,205	0,220	0,080
0,8	1,137	1,132	1,059	0,137	0,132	0,059	0,164	0,170	0,070
1,0	1,142	1,138	1,061	0,142	0,138	0,061	0,142	0,138	0,061

Для расчета молекулярной массы карбоксиметилцеллюлозы использовалась следующая формула [6, 10]

$$\lg M_r = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha}, \quad (7)$$

где η – характеристическая вязкость; K – константа Кирквуда; α – константа, которая в зависимости от природы растворителя имеет значение 0,5–1. В результате расчетов были получены следующие значения молекулярной массы (г/моль) карбоксиметилцеллюлозы (табл. 4).

Таблица 4

Значение молекулярной массы карбоксиметилцеллюлозы

Вещество	Т, К	Молярная масса карбоксиметилцеллюлозы М, г/моль
КМЦ	277	20433
	298	18922
	313	4424

Выводы

Проанализировав полученные данные, можно сделать следующие выводы и наметить пути дальнейших исследований. Представлены краткие сведения о структуре, свойствах и областях применения карбоксиметилцеллюлозы, проведены расчёты физико-химических характеристик водных растворов карбоксиметилцеллюлозы (радиус частиц, толщина диффузионного слоя, молекулярная масса, значения вязкостей растворов), установлены ряд зависимостей:

– с увеличением концентрации растворов радиус частиц уменьшается;

– с увеличением концентрации растворов толщина диффузионного слоя частиц уменьшается. С ростом температуры при одинаковой ионной силе растворов толщина диффузионного слоя частиц карбоксиметилцеллюлозы увеличивается;

– с ростом температуры молекулярная масса частиц карбоксиметилцеллюлозы уменьшается.

Список литературы

1. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. – М., 1969. – Т. 1. – 663 с.

2. Николаев, А.Ф. Водорастворимые полимеры / А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко. – Ленинград: Химия, – 1979. – 144 с., ил.

3. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – Т. 1. – 628 с.

4. ГН 2.1.5.689-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М.: Минздрав России, 1998. – 73 с.

5. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1989. – 462 с.

6. Фролов, Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский. – М.: Химия, 1986. – 216 с., ил.

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

8. Алыков, Н.М. Сб. задач и упражнений по коллоидной химии / Н.М. Алыков, Т.В. Алыкова. – Астрахань: Изд-во Астрах. гос. пед. ун-та, 2000. – 112 с.

9. Шачнева, Е.Ю. Исследование физико-химических свойств частиц флокулянтов в зависимости от ионной силы растворов / Е.Ю. Шачнева, Н.М. Алыков // В мире научных открытий. – № 4(10), ч. 5. – Красноярск, 2010. – С. 28–31.

10. Практикум по химии и физике полимеров / Е.В. Кузнецов, С.М. Дивгун, Л.А. Бударина и др. – М.: Химия, 1977. – 256 с.

ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет»,
414000, Россия, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1.
Тел.: 8(927) 561-59-40,
e-mail: evgshachneva@yandex.ru

SUMMARY

E.Yu. Shachneva, Z.A. Magomedova, Kh.Z. Malachieva

STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF PARTICLES OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE IN AQUEOUS SOLUTIONS

The article provides information on the structure, properties and main areas of application of carboxymethyl cellulose (CMC). The main physical-chemical properties of particles of carboxymethyl cellulose in aqueous solutions are studied. The size of particle (the particle radius, the thickness of diffusion layer, molecular mass), the values of solutions viscosity, as well as the molecular mass of the polymer have been calculated.

Physical and chemical properties of the particles, carboxymethyl cellulose, the particle radius, the thickness of diffusion layer, relative viscosity, specific viscosity, molecular mass.

Astrakhan State University,
1, Area Shaumya, Astrakhan, 414000, Russia.
Phone: +7 (927) 561-59-40,
e-mail: evgshachneva@yandex.ru

Дата поступления: 11.12.2013