

**ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ
МЕТОДОМ ЗАМОРАЖИВАНИЯ-ОТТАИВАНИЯ**

Йулдошов Шерзод Абдуллаевич

*старший научный сотрудник Научно-исследовательского центра химии
и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана,
100128, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кадыри, 7б*

Шукуров Акобир Ибодулла угли

*младший научный сотрудник Научно-исследовательского центра химии
и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана,
100128, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кадыри, 7б*

Сарымсаков Абдушкур Абдухалилович

*д-р техн. наук, профессор Научно-исследовательского центра химии
и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана,
100128, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кадыри, 7б*

Рашидова Сайёра Шарафовна

*академик АН РУз, директор Научно-исследовательского центра химии
и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана,
100128, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кадыри, 7б
E-mail: carbon@uzsci.uz, shezodbek_y@mail.ru*

**OBTAINING OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE SOLUTIONS
BY THE METHOD OF FREEZING-THAWING**

Sherzod Yuldoshov

*Senior research scientist, Scientific research center of Polymer chemistry and physics
at The National University of Uzbekistan,
100128, Uzbekistan, Tashkent, A. Kadiry str, 7b*

Akobir Shukurov

*Junior research scientist, Scientific research center of Polymer chemistry and physics
at The National University of Uzbekistan,
100128, Uzbekistan, Tashkent, A. Kadiry str, 7b*

Abdushkur Sarymsakov

*Doctor of Engineering Sciences, professor of Scientific research center
of Polymer chemistry and physics at The National University of Uzbekistan,
100128, Uzbekistan, Tashkent, A. Kadiry str, 7b*

Sayyora Rashidova

*Academician of The Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Director of Scientific research center of Polymer chemistry and physics
at The National University of Uzbekistan,
100128, Uzbekistan, Tashkent, A. Kadiry str, 7b*

АННОТАЦИЯ

Исследованы изменения растворимости образцов КМЦ различной СЗ и СП в воде и водных растворах щелочей при температуре 25 °С и при их замораживании (-25 °С) и оттаивании. Метод замораживания-оттаивания способствует получению их растворов, не содержащих гелевые фракции при низких значениях СЗ Na-КМЦ. Показана возможность получения щелочных и водных растворов Na-КМЦ из образцов, полностью не растворимых при комнатной температуре, посредством применения метода замораживания-оттаивания.

ABSTRACT

The changes of the CMC samples solubility in water and alkaline solutions with various degree of substitution (DS) and degree of polymerization (DP) at 25 °C during their freezing (-25 °C) and thawing were investigated. Freezing-thawing method facilitates obtaining solutions which does not contained gel fraction at lower DS of CMC. It was established that possibility of obtaining of alkaline and water solutions of CMC from fully dissoluble samples at the room temperature, by using of freezing-thawing method.

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлоза, метод замораживания-оттаивания, растворимость, гель-фракция.

Keywords: carboxymethyl cellulose, freezing-thawing method, solubility, gel-fraction.

Карбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) относится к водорастворимым производным целлюлозы, производство которой освоено в промышленных масштабах в различных странах [5, с. 13].

Одним из основных показателей качества Na-КМЦ является растворимость и свойства её растворов. Известно, что Na-КМЦ в зависимости от степени замещения (СЗ) и степени полимеризации (СП) растворяется в воде, водных растворах щелочей и практически не растворяется в органических растворителях [1, с. 63]. Известно, что полная растворимость Na-КМЦ обеспечивается при её $СЗ \geq 0,60$ в воде и $СЗ \geq 0,45$ в водных растворах щелочей.

Свойства растворов и области практического применения Na-КМЦ определяются их значениями СЗ, СП, равномерностью распределения карбоксиметильных групп вдоль цепи макромолекул целлюлозы и природой растворителя. В настоящее время освоены производства быстро и медленно растворимых, нерастворимых и гелеобразующих образцов, которые достигаются выбором целлюлозного сырья, технологии производства и регулированием СЗ и СП Na-КМЦ. Также на растворимость и вязкость растворов оказывает влияние природа и рН растворителя, температура и концентрация Na-КМЦ в растворе.

В данной работе представлены результаты исследований растворимости и свойств полученных концентрированных растворов Na-КМЦ, полученных методом замораживания и оттаивания растворов в зависимости от СЗ, СП и других параметров, влияющих на растворимость и свойства растворов Na-КМЦ.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований были выбраны промышленные и лабораторные образцы очищенной Na-КМЦ с $СЗ = 0,15-0,85$ и $СП = 250-900$, полученные из хлопковой целлюлозы.

Очистку технических марок Na-КМЦ от сопутствующих органических и неорганических солей осуществляли посредством их экстракции водно-спиртовыми растворами различной концентрации до отрицательной реакции на ионы хлора [2, с. 230].

Растворы Na-КМЦ, в зависимости от СЗ и СП готовились в воде и 6 % водном растворе щелочи и посредством их замораживания до -25°C и оттаивания при перемешивании. Фильтрацию растворов производили под давлением через многослойные хлопчатобумажные ткани. Вязкость растворов измеряли на ротационном вискозиметре Реотест – при изменении напряжения сдвига [4, с. 1788].

Содержание растворимых и гелевых фракций определяли гравиметрически, посредством осаждения растворимых и нерастворимых фракций ацетоном при модуле 1:10 раствор (гель) КМЦ:ацетон.

Обсуждение результатов исследований

Макромолекулы Na-КМЦ переходят в раствор вследствие разрушения интенсивных межмолекулярных водородных связей целлюлозы и включения в её структуру ионогенных карбоксиметильных групп в процессе её этерификации.

В зависимости от содержания карбоксиметильных групп, характеризующих показатель СЗ, образцы Na-КМЦ условно разделяют на три группы: $\text{СЗ} \leq 0,2$ – нерастворимые в воде и растворах щелочей, $\text{СЗ} = 0,2-0,55$ – частично растворимые в воде и практически полностью растворимые в растворе щелочи, $\text{СЗ} \geq 0,55$ – практически полностью растворимые в воде и водных растворах щелочей [3, с. 27].

Образцы Na-КМЦ начиная с $\text{СЗ} = 0,2$ способны образовать разбавленные растворы в щелочи при последовательном их замораживании и оттаивании.

При замораживании образцов Na-КМЦ с низкой СЗ в щелочных растворах, видимо, происходит проникновение молекул воды и щелочи в межфибрилярные и внутрифибрилярные пространства структуры Na-КМЦ, с замораживанием которых протекает увеличение объема воды, который разрушает межмолекулярные водородные связи с образованием комплексов между гидроксильными группами элементарных звеньев, молекул воды и щелочи. В процессе оттаивания с интенсивным перемешиванием макромолекулы раздвигаются с постепенным переходом в раствор. Следовательно,

многократное замораживание и оттаивание водных и щелочных растворов Na-КМЦ должны привести смещению границы СЗ, обеспечивающих их растворимость в низкозамещенную область.

Увеличение СЗ Na-КМЦ облегчает данный процесс, и, начиная с $СЗ > 0,30$, сила межмолекулярных водородных связей существенно ослабевает за счет увеличения количества объемистых ионогенных карбоксиметильных групп, и макромолекулы начинают переходить в водный раствор щелочи, а в случае воды – при $СЗ > 0,50$ без предварительного замораживания и оттаивания растворов.

При дальнейшем увеличении $СЗ > 0,35$ и $СЗ > 0,55$ растворимость образцов Na-КМЦ в водных растворах щелочи и в воде соответственно повышается как в воде, так и растворах щелочей.

Предложенные пределы СЗ, характеризующие растворимость образцов, могут быть незначительно смещены в зависимости от степени их полимеризации и ряда других факторов, определяющих структуру макромолекул Na-КМЦ.

Для установления зависимости растворимости от СЗ были выбраны образцы очищенной Na-КМЦ различной СЗ, полученные из хлопковой целлюлозы. Растворы были приготовлены в воде и водных растворах щелочей в обычных условиях и методом замораживания и оттаивания растворов. Результаты исследований представлены на рис. 1 и 2.

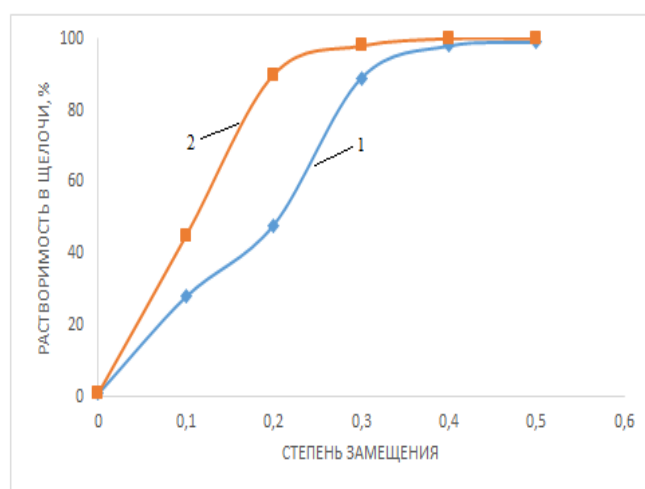


Рисунок 1. Зависимость растворимости от степени замещения Na-КМЦ в 6% растворе щелочи, полученной обычным методом (1) и методом замораживания-оттаивания (2).

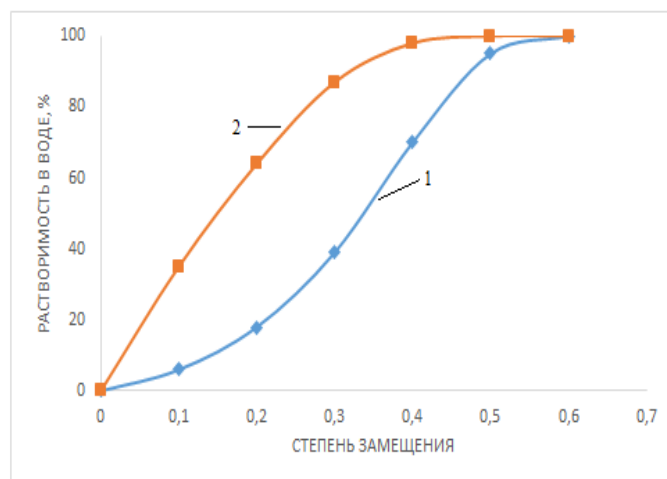


Рисунок 2. Зависимость растворимости от степени замещения Na-КМЦ в воде, полученной обычным методом (1) и методом замораживания-оттаивания (2).

Как видно из рис. 1, при растворении образцов Na-КМЦ в растворе щелочи при комнатных температуре, с достижением значения $CЗ = 0,40$, достигает высокой растворимости в 6% водном растворе щелочи при комнатной температуре.

При растворении этих образцов методом многократного замораживания и оттаивания наблюдается резкое снижение значений $CЗ$, способствующих повышению растворимости и $CЗ \geq 0,25$.

Как видно из рис. 2, при растворении выбранных образцов Na-КМЦ в воде достижение их высокой растворимости, при комнатной температуре, наблюдается при $CЗ \geq 0,55$. Замораживание-оттаивание водных растворов способствует увеличению их растворимости при $CЗ \geq 0,38$. Отсутствие существенного влияния значений $CЗ$ на растворимость Na-КМЦ в воде при применении метода замораживания-оттаивания объясняется разрыхленностью структуры Na-КМЦ $CЗ \geq 0,38$ за счет объемных ионогенных карбоксиметильных групп, способствующих разрушению межмолекулярных водородных связей.

Для оценки качественных показателей в водных и щелочных растворах далее нами были определены содержания растворимых и гелевых фракций в водных и щелочных растворах Na-КМЦ различной $CЗ$ и СП.

Разделение растворимых и гелевых фракций концентрированных $C_i > 2$ % растворов Na-КМЦ производили посредством их фильтрации под давлением через многослойные фильтр-материалы из хлопчатобумажной ткани.

В таблице 1 представлены результаты исследований влияния СЗ и СП Na-КМЦ на содержание гелевых фракций в концентрированных водных и щелочных растворах, полученных при комнатной температуре и после многократного их замораживания и оттаивания.

Таблица 1.

Содержание гелевых фракций в очищенных концентрированных растворах Na-КМЦ различной СЗ и СП

№	Исходный очищенный Na-КМЦ		Гелевая фракция в исходных растворах, %		Гелевая фракция после замораживания-оттаивания, %.	
	СЗ	СП	6% раствор Na-КМЦ в воде	6% раствор Na-КМЦ в 6% растворе NaOH	6% раствор Na-КМЦ в воде	6% раствор Na-КМЦ в 6% растворе NaOH
1	0,84	350	-	-	-	-
2	0,55	650	9,0	0,5	1,0	-
3	0,45	850	19,0	3,0	3,0	1,0
4	0,30	650	30,0	7,0	10,0	2,0
5	0,30	730	35,0	11,0	12,0	3,5
6	0,20	640	49,0	12,0	28,0	4,0
7	0,25	250	18,0	1,0	7,0	-

Влияние СЗ на содержание гелевой фракции в концентрированных водных растворах выражено более существенно. В исследованном диапазоне $CЗ = 0,25-0,85$ с увеличением СЗ доля гелевой фракции существенно снижается, что объясняется интенсивным разрушением межмолекулярных водородных связей вследствие увеличения СЗ Na-КМЦ.

Метод замораживания-оттаивания способствует существенному улучшению растворимости образцов Na-КМЦ в широком диапазоне их СЗ и СП и способствует получению их растворов, содержащих незначительные количества гелевых фракций при низких значениях СЗ Na-КМЦ, особенно в щелочных растворах.

Таким образом, исследованы изменения растворимости образцов Na-КМЦ различной СЗ и СП в воде и водных растворах щелочей при температуре 25 °С

и при их многократном замораживании ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) и оттаивании ($+25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Установлено, что процесс замораживания-оттаивания способствует улучшению растворимости Na-КМЦ как в воде ($\text{CЗ} \geq 0,38$), так и водных растворах щелочей ($\text{CЗ} \geq 0,25$). Снижение значений CЗ и увеличение СП образцов Na-КМЦ способствуют ухудшению их растворимости в воде при комнатной температуре. При замораживании-оттаивании этих растворов, в исследуемом диапазоне CЗ и СП Na-КМЦ, они практически полностью растворяются в водном растворе щелочи и содержат незначительное количества гелевых фракций в водных растворах.

Таким образом, показана возможность получения щелочных и водных растворов из образцов Na-КМЦ, полностью не растворимых при комнатной температуре, посредством применения метода замораживания-оттаивания.

Также установлено, что растворы, полученные методом многократного замораживания и оттаивания в воде и водных растворах щелочей, устойчивы при хранении при комнатных температурах. При осаждении этих растворов в спирт и ацетон, полученные осадки Na-КМЦ после сушки теряют растворимость, и значения их растворимости будут в пределах выбранных исходных образцов Na-КМЦ, что объясняется восстановлением числа внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Список литературы:

1. Йулдошов Ш.А., Сайпиев Т.С. Карбоксиметилцеллюлоза, перспективы производства и возможные области практического применения // Композиционные материалы. – 2010. – № 3. – С. 63–71.
2. Йулдошов Ш.А., Сайпиев Т.С., Сарымсаков А.А. и др. Новый способ получения очищенной КМЦ для фармацевтической и пищевой промышленности // Узбекский химический журнал. Спец. выпуск. – 2012. – С. 229–231.
3. Сарымсаков А.А. Средне- и низкозамещенная карбоксиметилцеллюлоза – получение, свойства и применение. – Ташкент: Фан, 2005.

4. Edali M., Esmail M.N., Vatistas G.H. Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions. // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – № 79. – P. 1787–1801.
5. Thomas H. Carboxymethyl ether of cellulose and starch – a review // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 13–29.