

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДНЫХ РЕАГЕНТОВ

Е.И. Макарова, М.Н. Денисова, В.В. Будаева, К.М. Минаев

По результатам аналитического обзора, посвященного методам исследования свойств полисахаридных реагентов, основным компонентом которых является натрий карбоксиметилцеллюлоза, разработаны программы и методики физико-химических исследований состава и свойств образцов полисахаридных реагентов: степень замещения, массовая доля основного вещества, степень полимеризации, растворимость, активность водородных ионов, массовых долей свободной натрия гидроокиси и карбонатов натрия. Апробацией на промышленных образцах показана универсальность программ и методик для определения свойств полисахаридных реагентов с высокими значениями степени замещения и массовой доли основного вещества и технических образцов карбоксиметилцеллюлозы.

Ключевые слова: полисахаридный реагент, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, программа и методика испытаний, состав, физико-химические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Для практического применения полисахаридных реагентов, основным компонентом которых является NaКМЦ, наиболее важными характеристиками являются: степень замещения, массовая доля основного вещества, степень полимеризации и растворимость. Кроме перечисленных показателей качества полисахаридных реагентов определяют такие характеристики, как активность водородных ионов, массовые доли свободной натрия гидроокиси и карбонатов натрия, размеры частиц карбоксиметилцеллюлозы (радиус частиц, толщина диффузионного слоя). Дополнительно образцы полисахаридных реагентов исследуют методами ИК-Фурье спектроскопии, термического анализа, рентгеновской дифрактометрии.

Общая степень замещения, то есть среднее количество функциональных групп, введенных в полимер, определяет свойства полисахаридных реагентов, включая продукты карбоксиметилирования. Степень замещения оказывает влияние на такие свойства эфиров целлюлозы, как растворимость, гигроскопичность, стабильность, степень кристалличности и механические свойства.

Апробированной многими лабораториями методикой по определению степени замещения и массовой доли основного вещества образцов карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) является метод осаждения медной соли КМЦ путем добавления в кислой среде к суспензии КМЦ раствора сернистой меди [1, 2]. Еще один известный метод определения степени замещения и массовой доли основного веще-

ства в полисахаридных реагентах основан на определении количества карбоксиметильных групп путем обратного титрования гидроксидом натрия продукта, предварительно переведенного в форму свободной кислоты [3–5]. Также для определения степени замещения и массовой доли основного вещества используют метод ИК-спектроскопии: сравнивая отношение интенсивностей в области 1590 см^{-1} и 1028 см^{-1} с данными калибровочного графика, можно определить содержание карбоксиметильных групп [6, 7]. Степень замещения определяют кондуктометрическим методом [8], а также с применением уравнений преобразования результатов элементного анализа: С, Н, О [5, 7] и капиллярного зонального электрофореза [9]. Разброс в определении карбоксиметильных групп различными методами находится в пределах 30 %.

Различная вязкость растворов NaКМЦ обуславливает области применения полимера: растворы могут обладать стабилизирующим и загустительным эффектами, способностью образовывать пленку, наделенную такими характеристиками как защитная, коллоидная и адгезионная и др., поэтому степень полимеризации является обязательной характеристикой при маркировке полисахаридных реагентов. Определение степени полимеризации NaКМЦ основано на измерении времени истечения из вискозиметра раствора NaКМЦ и растворителя [2, 10, 11]. Принято измерять относительную вязкость раствора NaКМЦ, динамическую вязкость, измерения которой проводят на реометре с использованием плоскоконической геометрии двух диаметров 2 см и 6 см с углом 4° [10] и пластическую вязкость [12].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДНЫХ РЕАГЕНТОВ

Наиболее распространенные методы были рекомендованы в качестве основных при разработке программ и методик для физико-химических исследований состава и свойств образцов полисахаридных реагентов, основным компонентом которых является NaKMЦ.

Целью данной работы являлась разработка программ и методик физико-химических исследований состава и свойств образцов полисахаридных реагентов и их апробация на промышленных образцах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами испытаний являлись промышленные образцы полисахаридных реагентов, основным компонентом которых выступает натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaKMЦ).

Разработанные программы выполнены в соответствии с межгосударственным стандартом ГОСТ 19.301-79 [13]. Программная документация предполагает подготовку испытуемого образца к определению соответствующего показателя, и непосредственно его определение.

Определение степени замещения карбоксиметилцеллюлозы и массовой доли основного вещества в полисахаридных реагентах проводилось осаждением NaKMЦ из полисахаридных реагентов сульфатом меди в виде медной соли KMЦ и йодометрическом определении меди в ней (для расчета степе-

ни замещения KMЦ) и не вступившего в реакцию избытка сульфата меди (для расчета массовой доли основного вещества в полисахаридных реагентах).

Определение степени полимеризации образцов проводилось по относительной вязкости раствора, содержащего 2 г NaKMЦ в 1 дм³ раствора натрия гидроокиси с концентрацией 1,5 моль/дм³.

Растворимость полисахаридных реагентов определялась путем растворения испытуемого образца в воде, высушивания и последующего взвешивания нерастворимого остатка NaKMЦ.

Активность водородных ионов измерялась потенциометрически в водных растворах полисахаридных реагентов.

Массовые доли свободной натрия гидроокиси и карбонатов натрия определялись титрованием в присутствии индикатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с разработанными программами и методиками были проведены физико-химические исследования состава и свойств полученных образцов полисахаридных реагентов (ПАЦ) импортного производства: образец 1 и 2 (СФТИ ТГУ, г. Томск) и промышленных образцов технической KMЦ, возможно смесевых: партия 26 и 48 (г. Бийск). Результаты представлены в таблице 1 в сравнении с информацией из ТУ 2231-057-07508003-2002 для образцов технической NaKMЦ марок 85/700 и 85/800.

Таблица 1 – Результаты определения состава и свойств образцов полисахаридных реагентов и образцов технической KMЦ в сравнении с информацией из ТУ 2231-057-07508003-2002

Показатель	Образец				Информация из ТУ 2231-057-07508003-2002	
	ПАЦ 1	ПАЦ 2	Партия 26	Партия 48	Марка 85/700	Марка 85/800
Степень замещения	108	78	92	88	85	85
Массовая доля основного вещества, %	95	97	50	52	48–52	48–52
Степень полимеризации	960	230	820	730	700	800
Растворимость, %	100	100	99	99	Не менее 96–98	Не менее 96–98
pH	7,2	9,2	9,3	9,3	Данные отсутствуют	Данные отсутствуют
Массовая доля свободной натрия гидроокиси и карбонатов натрия, %	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют	Отсутствуют	Должны отсутствовать	Должны отсутствовать

Образцы ПАЦ 1 и 2 характеризуются высокими значениями массовой доли основного вещества (95–97 %) и различными значениями степени замещения (108 и 78, соответственно). Степень полимеризации образцов ПАЦ различается в 4 раза (960 и 230, соответственно). Оба образца принципиально отличаются от технических КМЦ по содержанию основного вещества: 95–97 % против 50–52 %, что свидетельствует об иных способах синтеза ПАЦ в сравнении с твердофазным. Обращает внимание различное поведение образцов ПАЦ 1 и 2 в процессе получения медной соли КМЦ в случае навески образца

1 г: имеются сложности с фильтрацией суспензии и промывки осадка медной соли КМЦ, поэтому рекомендовано при анализе ПАЦ импортного производства брать навеску 0,5 г. Внешний вид медной соли, полученных из импортных образцов ПАЦ представлен на рисунке 1: медная соль из образца ПАЦ 1 представлена в виде волокон, из образца ПАЦ 2 – в виде порошка.

Растворимость всех исследуемых образцов находится на одном уровне 99–100 %. Свободная натрия гидроксид и карбонаты натрия во всех образцах отсутствуют.



а



б

Рисунок 1 – Внешний вид медной соли КМЦ, полученных из образцов ПАЦ 1 (а) и ПАЦ 2 (б)

Образцы технической КМЦ из партий 26 и 48 имеют близкие физико-химические свойства с образцами технической КМЦ марок 85/800 и 85/700, соответственно, которые в свою очередь используются в нефтедобывающей и газовой промышленности для регулирования и стабилизации свойств буровых растворов. Данные партии не являются арбитражными, а скорее всего, представляют собой смесевые продукты из маркированных партий.

ВЫВОДЫ

Разработаны программы и методики для физико-химических исследований состава и свойств образцов полисахаридных реагентов, основным компонентом которых является NaКМЦ.

Результаты апробирования программы на промышленных полисахаридных образцах свидетельствуют о ее адекватности и воз-

можности использования для анализа экспериментальных образцов КМЦ с высоким содержанием основного вещества.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор работы RFMEFI57815X0119).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куничан, В. А. Синтез карбоксиметилцеллюлозы из льняной целлюлозы / В. А. Куничан, С. В. Харитонов // Химия растительного сырья. – 1999. – № 2. – С. 155–157.
2. Маркин, В. И. Карбоксиметилирование растительного сырья. Теория и практика: монография / В. И. Маркин. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2010 – 167 с.
3. McLaughlin, R. R. The determination of the degree of substitution of carboxymethylcellulose over the entire substitution range / R. R. McLaughlin,

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ
ПОЛИСАХАРИДНЫХ РЕАГЕНТОВ

H. E. Herbst // Canadian Journal of Research, 1998. – Vol. 28, Sec. B. – P. 737–744.

4. Borissova, R. Titrimetric determination of the degree of substitution and of sodium chloride in sodium carboxymethyl cellulose / R. Borissova, E. Topalova // Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences. – 1998. – Vol. 51, № 9–10. – P. 65–68.

5. Heinze, T. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch – a review / T. Heinze // Химия растительного сырья. – 2005. – № 3. – С. 13–29.

6. Zhang, G.-L. Preparation and characterization of sodiumcarboxymethyl cellulose from cotton stalk using microwave heating / G.-L. Zhang, L. Zhang, H. Deng, P. Sun // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2011. – Vol. 86, № 4. – P. 584–589.

7. Biswas, A. Conversion of agricultural residues to carboxymethylcellulose and carboxymethylcellulose acetate / A. Biswas, S. Kima, G.W. Sellinga, H. N. Cheng // Industrial Crops and Products. – 2014. – № 60. – P. 259–265.

8. Barba, C. Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses from non-wood pulps I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis / C. Barba, D. Montané, M. Rinaudo, X. Farriol // Cellulose. – 2002. – Vol. 9. – P. 319–326.

9. Oudhoff, K. A. Determination of the degree of substitution and its distribution of carboxymethylcellulose by capillary zone electrophoresis / K. A. Oudhoff, F. A. Buijtenhuijs, P. H. Wijnen, P. J. Schoenmakers, W. T. Kok // Carbohydrate Research. – 2004. – Vol. 339, № 11. – P. 1917–1924.

10. Yang, F. Synthesis, characterization, and applied properties of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer / F. Yang, G. Li, Y.-G. He, F.-X. Ren, G.-X. Wang // Carbohydrate Polymers. – 2000. – Vol. 78, № 1. – P. 95–99.

11. Алексеева, О. В. Реологические свойства водных растворов смесей натрийкарбоксиметил- и метилоксипропилцеллюлозы / О. В. Алексеева, Я. А. Аникин, В. А. Падохин, А. Н. Прусов, О. В. Рожкова // Химические волокна. – 2006. – № 5. – С. 41–44.

12. Bazarnova, N. G. Carboxymethylated wood as a chemical reagent for preparation of drilling fluids / N. G. Bazarnova, P. S. Chubik, A. G. Khmel'nitskii,

A. I. Galochkin, V. I. Markin // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – Vol. 74, № 4. – P. 681–686.

13. ГОСТ 19.301-79. Программа и методика испытаний. Требования к содержанию и оформлению. – Москва : Стандартинформ, 2010. – 2 с.

Макарова Екатерина Ивановна, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: massl@mail.ru, тел.: (3854) 30-59-85.

Денисова Марина Николаевна, кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: aniram-1988@mail.ru, тел.: (3854) 30-59-85.

Будаева Вера Владимировна, кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией биоконверсии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), e-mail: budaeva@ipcet.ru, тел.: (3854) 30-59-85.

Минаев Константин Мадестович, кандидат химических наук, доцент кафедры бурения скважин Института природных ресурсов, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ), e-mail: minaevkm@bk.ru, тел.: (3822) 97-71-29.