DOI: 10.14258/jcprm.2020046952

УДК 547.458.88+664.292

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО СШИВАНИЯ Na-КМЦ ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

© *A.C. Тураев*, *A.B. Филатова*\*

Институт биоорганической химии имени А.С. Садыкова АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 83, Ташкент, 100125 (Республика Узбекистан), e-mail: albfil@mail.ru

Данная статья посвящена исследованию процесса студнеобразования водного раствора Na-KMЦ в различных условиях: структурирование при помощи ионов алюминия, структурирование ионами алюминия в присутствии лимонной кислоты. Студнеобразование в растворе Na-KMЦ исследовали путем добавления в него ионов алюминия при различных соотношениях Me<sup>+п</sup>/COO<sup>-</sup>, pH среды, что позволило охарактеризовать процесс студнеобразования как реакцию макромолекул с низкомолекулярными соединениями. Установлено, что вероятность межмакромолекулярного сшивания, ответственного за гелеобразование, возрастает с увеличением исходной концентрации раствора Na-KMЦ и при дополнительном присутствии многоосновной кислоты. При взаимодействии ионов алюминия с раствором лимонной кислоты в присутствии раствора NaOH образуются их комплексные соли. Сделано предположение, что основной реакцией при студнеобразовании раствора Na-KMЦ является взаимодействие СООН групп вдоль цепи макромолекулы Na-KMЦ с солью Al<sup>+3</sup> и лимонной кислоты структуры III. Роль лимонной кислоты сводится к тому, что она является поперечным мостом в связывании макромолекул Na-KMЦ. При процессе химического сшивания система из текучего состояния превращается в нетекучее, и динамическая вязкость системы увеличивается от 3.5 до 1585 Па·с.

Ключевые слова: структурирование, сшивающий агент, студни, соль структуры III, СООН группы, лимонная кислота.

## Введение

Исследование химии и технологии процесса структурирования водных растворов природных полимеров и их модифицированных производных является одной из важных проблем химии, биологии, медицины, ибо такие системы являются основой для получения пищевых продуктов, мягких лекарственных форм лекарственных препаратов, хирургических изделий и др. [1–5]. Одним из характерных свойств растворов полифункциональных полимеров является студнеобразование при определенных условиях. Студнеобразное состояние отличается как от твердого, так и от жидкого агрегатного состояния своими характерными реологическими свойствами: с одной стороны, студни, как и твердые вещества, сохраняют свою форму, с другой стороны, как высоковязкие жидкости они могут подвергаться значительной деформации и обладают эластическими свойствами [6–9].

Исследование закономерностей реакций, приводящих к образованию структурированных макромолекулярных систем, процессов формирования структурированной системы, и их зависимость от природы макромолекулярной основы, от содержания боковых функциональных групп, от химической природы сшивающего агента является актуальной задачей. В этом аспекте Na-карбоксиметилцеллюлоза (Na-KMЦ) представляет несомненный научный интерес как широко используемый природный полимер [10, 11]. Наличие в макромолекуле Na-КМЦ СООН или же COONa-групп придает ей ряд уникальных свойств, в частности гидрофильность [12–14]. На основе Na-КМЦ можно получить различные производные с заданными физико-хими-

Тураев Аббасхан Сабирханович – доктор химических наук, академик, главный научный сотрудник, e-mail: abbaskhan@mail.ru

Филатова Альбина Васильевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: albfil@mail.ru

ческими, медико-биологическими свойствами. Одним из важных свойств Na-КМЦ является ее биодеградируемость. Данные свойства, несомненно, обусловлены гидрофильностью макромолекулы целлюлозы.

<sup>\*</sup> Автор, с которым следует вести переписку.

*Цель исследования*. Исследование процесса студнеобразования водного раствора Na-КМЦ ионами алюминия в присутствии лимонной кислоты проводили с целью получения прозрачного прочного студня.

#### Экспериментальная часть

*Объект исследования*. Na-KMЦ со степенью замещения – 0.71 и степенью полимеризации – 450. В качестве сшивающего агента использованы: сульфат алюминия марки «хч»; лимонная кислота марки «хч».

*Методы исследования и проведение эксперимента*. Потенциометрическое титрование проведено на приборе pH/mv/TEMPMeterP25 (Корея) при температуре 20 °C. [15].

Реологические зависимости изучены на ротационном вискозиметре марки «Реотест-2», который позволяет производить измерения динамической вязкости [16]. Измерения велись при температуре 25 °C в широком интервале вязкости, области напряжения сдвига 2–280 Па, область скоростей сдвига 1.5 до 1310 с<sup>-1</sup>, число оборотов 5/13–243 мин<sup>-1</sup> и точности измерения 3–4%. По измерениям сдвигающего напряжения и скорости сдвига вычисляют динамическую вязкость (η) по следующей формуле:

$$\eta = \tau_2/\Pi_2 \times 100\%$$
,

где  $\eta$  – динамическая вязкость ( $\Pi a \cdot c$ ),  $\tau_2$  – сдвигающее напряжение ( $10^{-1} \Pi a$ ),  $\mathcal{A}_2$  – скорость сдвига ( $\mathbb{C}^{-1}$ )

### Обсуждение результатов

Na-КМЦ имеет вдоль цепи макромолекулы COONa группу, которая придает ей водорастворимость:

где 0.71 – степень замещения, n=450 – степень полимеризации.

Структурирование макромолекул Na-КМЦ в растворе может протекать в различных условиях: самопроизвольное структурирование Na-КМЦ, структурирование при помощи солей поливалентных металлов, структурирование солями поливалентных металлов в присутствии многоосновных кислот.

При растворении Na-KMЦ в воде при концентрации менее 1% наблюдается ньютоновское течение. При титровании раствора Na-KMЦ раствором HCl удельная вязкость его падает (рис. 1), что обусловлено образованием СООН групп. Вдоль цепи макромолекулы Na-KMЦ образуются СООН группы, которые и вступают в реакцию структурирования, т.е. карбоксильная группа взаимодействует с гидроксильными группами ангидроглюкопиранозного звена, образуя непрочные водородные связи, что приводит к изменению конформации макромолекулы в растворе.

Дальнейшее уменьшение pH среды приводит к увеличению содержания СООН групп в макромолекуле и, следовательно, к выпадению осадка при pH ниже 2.8, т.е. при этом значении pH Na-КМЦ переходит в H-КМЦ, которая не растворяется в воде. Расчетные данные по количеству ушедшего HCl на титрование Na-КМЦ, подтверждает полный переход карбосилатных групп в карбоксильные.

На рисунке 2 показано изменение динамической вязкости 0.5% водного раствора Na-KMЦ при pH=8.2, где наблюдается нъютоновское течение (1), и раствора Na-KMЦ, оттитрованного до pH=4.6 (2). Как следует из рисунка 2 (кривая 1), динамическая вязкость раствора Na-KMЦ почти не изменяется с изменением напряжения сдвига, а в растворе Na-KMЦ, оттитрованном до pH=4.6 кривая (2), наблюдается структурирование, причиной тому, по-видимому, является межмолекулярное взаимодействие СООН групп с гидроксильными группами ангидроглюкопиранозного звена.

Исследован процесс студнеобразования Na-KMЦ в различных условиях: при помощи ионов алюминия, ионами алюминия в присутствии лимонной кислоты. Студнеобразование в растворе Na-KMЦ исследовали путем добавления в него ионов алюминия при различных соотношениях Me<sup>+п</sup>/COO<sup>-</sup>, pH среды, что

позволило охарактеризовать процесс структурирования как реакцию макромолекул с ионами поливалентных металлов. Ранее нами показано, что ионы поливалентных металлов можно рассматривать в качестве сшивающего агента Na-КМЦ в широком диапазоне pH среды [17, 18].

K~1~u~2% водным растворам Na-KMЦ с pH (8.0, 6.5, 4.6) прибавляли водные растворы сульфата алюминия разной концентрации (0.05, 0.1, 0.5%). При этом протекает реакция замещения ионов Na $^+$  на ионы алюминия, в растворе постепенно появляется белый осадок в виде нерастворимой соли, т.е. не наблюдается студнеобразования в растворе.

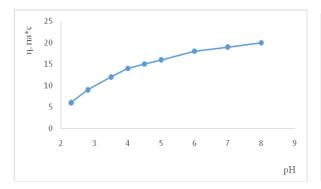
С целью получения студней, обладающих высокой вязкостью и прозрачностью, исследован процесс студнеобразования раствора Na-KMЦ, путем добавления ионов алюминия в присутствии лимонной кислоты. Исследована реакция взаимодействия соли алюминия с лимонной кислотой методом потенциометрического титрования. Известно, что при взаимодействии ионов солей поливалентных металлов с растворами много-основных кислот, в частности с винной кислотой, в присутствии раствора NaOH, образуются их комплексные соли [19–21].

На рисунке 3 приведены кривые потенциометрического титрования 100 мл 0.032 моль/л раствора лимонной кислоты содержащей  $Al_2(SO_4)_3$  при мольном соотношении  $Al^{+3}/C_6H_8O_7$  1:1 (1), 3:1 (2), 5:1 (3), 2N раствором NaOH.

Во всех случаях титрование проводили до появления мути в растворе. Титрование раствора лимонной кислоты, содержащей сульфат алюминия с NaOH, протекает многоступенчато, это особенно видно для соотношения  $Al^{+3}/C_6H_8O_7=3:1$ . Как следует из рисунка 3, кривая (2) имеет три излома, которые, как мы предполагаем, соответствуют образованию комплексных солей различной структуры. Первый изгиб при pH=2.8 указывает на титрование раствора лимонной кислоты с сернокислым алюминием до образования соли структуры (I), второй изгиб при pH=4 соответствует образованию соли структуры (II), дальнейшее титрование 2N раствором NaOH приводит к образованию соли структуры (III) при pH=7.2. Титрование до pH=8.5 приводит к образованию мути в системе и образованию соли структуры (IV).

Образование солей структур I-IV (рис. 4) доказывают и расчетные данные, по количеству ушедшего раствора едкого натра на титрование смеси  $A1^{+3}$ :  $C_6H_8O_7=3:1$  (табл. 1).

Как видно на таблице 1, при содержании в растворе 0.032 г.экв иона  $AI^{+3}$ , при титровании до pH = 2.8, 1/3 часть ионов  $SO_4^{2+}$  замещается на гидроксильные группы. При дальнейшем титровании, до pH = 4.0 замещается 2/3 части ионов  $SO_4^{2+}$  и дальнейшее титрование до pH = 7.2 приводит к замещению на гидроксильные группы всех сульфатных групп и в растворе одновременно идет реакция с карбоксильной группой лимонной кислоты с выделением воды. Дальнейшее титрование разрушает соль структуры III и образуется  $AI(OH)_3$  и Na-соль лимонной кислоты, что приводит к появлению мути в растворе.



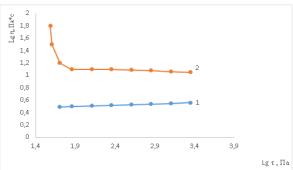


Рис. 1. Изменение вязкости водного раствора Nа-КМЦ в зависимости от pH, (концентрация Nа-КМЦ – 0.5%)

Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от напряжения сдвига для 0.5% раствора Na-KMЦ pH=8.2~(1) и раствора, оттитрованного до pH=4.6~(2)

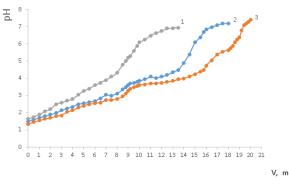


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования, 100 мл 0.032 моль/л раствора лимонной кислоты содержащей  $Al_2(SO_4)_3$  при мольном соотношении  $Al^{+3}/C_6H_8O_7$  1 : 1 (1), 3:1 (2), 5:1 (3), 2N раствором NaOH

Рис. 4. Образование комплексных солей алюминия с лимонной кислотой различной структуры

Таблица 1. Титрование 100 мл 0.032 моль/л лимонной кислоты, содержащей  $Al_2(SO_4)_3$  при мольном соотношении  $Al^{+3}/C_6H_8O_7=3:1$ , с 2N раствором NaOH (общее количество  $Al^{+3}=0.0324$  г.экв.)

Титрование до рН	Количество ушедшей 2N NaOH, мл	Количество ушедшего г.экв. NaOH.
2.8	6.1	0.012
4.0	11	0.022
7.2	15.9	0.032
8.5	18.5	0.037

Исходя из этих соображений, можно предположить структуры комплексных солей  $A1^{+3}/C_6H_8O_7$  при соотношениях 1:1 (рис. 3, кривая 1) и 5:1 (рис. 3, кривая 3) при титровании с раствором NaOH, до точки появления мути. Появление мути в системе показывает образование  $Al(OH)_3$  и натриевой соли лимонной кислоты.

Структура комплексной соли (рис 3, кривая 1)

Структура комплексной соли (рис. 3, кривая 3)

Исследована реакция взаимодействия Na-КМЦ в водном растворе с комплексными солями алюминия с лимонной кислотой. Установлено, что смешение 3% водного раствора Na-КМЦ с комплексными солями структуры I, II, III, IV не приводит к студнеобразованию, что видно на таблице 2.

Образование комкообразной соли в случае смешения Na-KMЦ с раствором соли структуры I обусловлено тем, что идет реакция замещения ионов натрия в макромолекуле на ионы алюминия и образуется нерастворимая соль. Во всех случаях не наблюдается процесса студнеобразования, вместо этого идет простое смешение растворов, что обусловлено отсутствием взаимодействия COONа группы КМЦ с комплексными солями структуры II, III, IV.

Нами впервые установлено, что для студнеобразования КМЦ с комплексными солями Al<sup>+3</sup> с лимонной кислотой необходимо наличие в макромолекуле КМЦ СООН групп, которые способны к взаимодействию с функциональной группой, содержащей COOAl(OH)<sub>2</sub> группы. Для получения -COOH групп вдоль цепи макромолекулы Na-КМЦ в растворе нейтрализовали раствором HCl, при этом макромолекула превращается в сополимер H-КМЦ с Na-КМЦ. Для получения прозрачного прочного студня в нейтрализованные растворы добавляли структурирующий агент – комплексную соль алюминия с лимонной кислотой структуры III.

В таблице 3 приведены результаты взаимодействия Na-KMЦ в растворе различной pH с комплексной солью  $Al^{+3}/C_6H_8O_7$  3 : 1 структуры III, т.е. оттитрованного до pH=7.2.

Как следует из таблицы 3, прочный прозрачный студень получается при взаимодействии раствора Na-KMЦ pH=4.6, когда вдоль цепи макромолекулы имеется 8.5 моль % COOH групп. По-видимому, структурирование протекает за счет связывания этих COOH групп вдоль цепи макромолекулы с одной единицей (OH) групп в комплексной соли структуры III и образуются межмолекулярные поперечные связи.

На рисунке 5 приведены изменения динамической вязкости студня Na-KMЦ, содержащего алюминиевую соль лимонной кислоты структуры III, при соотношении числа групп  $COOH_{(KMII)} - COOH : A1^{+3} = 1 : 1$ .

Как следует из рисунка 5, система полностью структурирована во всех случаях. С увеличением исходной концентрации Na-KMЦ увеличивается динамическая вязкость системы, причем напряжение сдвига, необходимое для разрушения структуры студня, увеличивается  $\lg \tau$  от 1.76 до 3.96, с повышением концентрации от 0.5 до 1.2%. Это связано с тем, что с повышением концентрации КМЦ в растворе увеличивается частота сшивки за счет уменьшения расстояния между макромолекулами. Расчеты показывают, что при этом динамическая вязкость системы возрастает от 3.548 Па $\cdot$ с для исходного 1% раствора Na-KMЦ (pH=4.6), до 1585 Па $\cdot$ с для студня при соотношении СООН :  $Al^{+3}=1$ : 1.

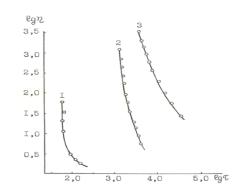
Таблица 2. Студнеобразование раствора Na-КМЦ при добавлении в раствор солей структуры I, II, III, IV

Водный раствор Na-КМЦ, рН=8.2	Сшивающий раствор	Наблюдаемый эффект
3% р-р Nа-КМЦ	Соль структуры I, pH=2.8	Комкообразная масса
3% р-р Nа-КМЦ	Соль структуры II, pH=4.0	Вязкий прозрачный раствор
3% р-р Nа-КМЦ	Соль структуры III, pH=7.2	Вязкий прозрачный раствор
3 % p-p Na-КМЦ	Соль структуры IV, pH=8.5	Вязкий прозрачный раствор

Таблица 3. Взаимодействие раствора модифицированной Na-КМЦ в растворе различной рH с солью  $Al^{+3}$  и лимонной кислоты структуры III

3% раствор Na-КМЦ		Наблюдаемый эффект
рН р-ра Nа-КМЦ	Содержание СООН групп, моль %	таолюдаемый эффект
8.2	_	Прозрачный вязкий раствор
4.6	8.5	Прочный прозрачный студень
3.5	42.9	Слегка мутноватый студень
2.8	71.0	Полупрозрачная студенистая масса

Рис. 5. Зависимость изменения динамической вязкости системы от напряжения сдвига для 0.5 (1), 0.8 (2), 1.2 (3) % концентрации растворов КМЦ после смешения их с комплексной солью  $A1^{+3}/C_6H_8O_7=3:1$ , при соотношении СООН групп КМЦ:  $A1^{+3}=1:1$ 



Результаты исследования структурирования КМЦ в растворе с комплексными солями алюминия и лимонной кислоты методами потенциометрического титрования, изучения реологических показателей, содержания функциональных групп и химизма протекающих реакций позволяет предположить следующий механизм студнеобразования путем поперечного сшивания макромолекул КМЦ в растворе:

$$3 \cdot \begin{bmatrix} -\cos Al \text{ (OH)} \\ -\cos Al \text{ (OH)} \end{bmatrix} + Al(OH)_2OOC - CH_2 - C - CH_2 - COOAl(OH)_2$$

$$-\cos Al \text{ (OH)} - \cos C - C - CH_2 - COOAl(OH)_2$$

$$-\cos Al \text{ (OH)} - \cos C - C - CH_2 - COOAl(OH)_2$$

$$-\cos Al \text{ (OH)} - \cos C - C - CH_2 - COOAl(OH)_2$$

Образование студня вышеуказанной структуры является результатом реакции СООН групп с ОН комплексной соли структуры III с образованием воды. Установлено, что прочность студня достигает наибольшего значения через 10 ч и остается без изменения в течение длительного времени. Полученный студень по своим показателям (по прочности, прозрачности, по эластичности) позволяет переработать его в гелевую композицию путем пластификации многоатомными спиртами с целью получения на его основе мягких лекарственных форм.

#### Выводы

Впервые установлена возможность структурирования модифицированной Na-КМЦ в водном растворе посредством комплексных солей алюминия с лимонной кислотой. При этом раствор Na-КМЦ из текучего состояния переходит в студнеобразное (динамическая вязкость системы увеличивается от 3.5 до 1585 Па·с), что обусловлено образованием поперечных межмолекулярных связей за счет СООН групп модифицированной КМЦ и ОН групп комплексных солей алюминия с лимонной кислотой.

На основе водного раствора Na-КМЦ получен прозрачный прочный студень, который является основой для получения лекарственных препаратов наружного действия на водной основе.

# Список литературы

- 1. Филатова А.С., Тураев А.С., Азимова Л.Б. Исследование процесса студнеобразования галактоманнана, выделенного из софоры японской // Химия растительного сырья. 2020. №1. С. 33–39. DOI: 10.14258/jcprm.2020015485.
- 2. Ларионов Л.П., Хонина Т.Г., Киппер С.Н., Забокрицкий Н.А., Бояковская Т.Г. и др. Преимущества и перспективы гелевых основ различной химической природы для создания мягких лекарственных форм с местными пенетрирующими эффектами // Достижения и перспективы в области создания новых лекарственных средств: сборник научных трудов. Пермь: ПГФА, 2007. С. 356–359.
- 3. Баранова О.А., Кузьмин Н.И., Самсонова Т.И., Ребецкая И.С., Петрова О.П. Гидрогели медицинского назначения на основе биоактивных веществ. Их синтез, свойства и возможности применения при получении бактерицидных материалов // Химические волокна. 2011. №1. С. 74–86.
- 4. Филатова А.В., Тураев А.С., Джурабаев Д.Т. Разработка технологии гелевой композиции Флудигель для лечения аллергии, осложненной грибковой инфекцией // Химия и химическая технология. 2019. №3. С. 52–55.
- 5. Филатова А.В., Джурабаев Д.Т. Разработка технологии получения геля для ультразвуковой диагностики «Полижель Ультра» // Узбекский химический журнал. 2019. №5. С. 80–84.
- 6. Лопатин В.В., Аскадский А.А. Полиакриламидные гидрогели в медицине. М.: Научный мир, 2004. 264 с.
- 7. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Браудо Е.Е. К определению понятия «полимерный гель» // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50. №7. С. 1397–1406. DOI: 10.1007/s10692-018-9951-x.
- 8. Ергожин Е.Е., Зезин А.Б., Сулейменов И.Э., Мун Г.А. Гидрофильные полимеры в нанотехнологии и наноэлектронике. Алматы М.: LEM:Библиотека нанотехнологии, 2008. 214 с.
- 9. Sareen R., Kumar S., Gupta G.D. Carbopol-based gels: characterization and evaluation // Curr. Drug. Deliv. 2011. Vol. 8. N4. P. 407. DOI: 10.3109/10717544.2013.838712.
- 10. Хайтметова С.Б., Тураев А.С. Полимерные лекарственные препараты на основе модифицированной карбоксиметилцеллюлозы // Узбекский химический журнал. 2011. Спец. выпуск. С. 12–15.
- 11. Базарнова Н.Г. Химия древесины и ее основных компонентов: метод. пособие. Барнаул, 2002. 52 с.

- 12. Бежин А.И., Майстренко А.Н., Липатов В.А. Гемостатическая активность новых аппликационных средств на основе карбоксиметилцеллюлозы // Вестник новых медицинских технологий. 2011. Т. 18. №3. С. 152.
- Воробьева В.М. Методологические аспекты разработки лекарственных средств на основе гидрофильных производных целлюлозы // 35 лет фармацевтическому факультету АГМУ: итоги и перспективы: материалы научнопрактической конференции, посвященной 35-летию фармацевтического факультета. Барнаул, 2010. С. 54–58.
- 14. Turaev A.S., Muradov E.A., Filatova A.V. Biodegradation of cellulose and its derivatives in vivo and in vitro condition // European polymer federation. 2001. P. 635.
- ГОСТ 29188.2-2014. Продукция парфюмерно-косметическая. Метод определения водородного показателя рН. М., 2016. 8 с.
- 16. Хаджиева З.Д., Зилфикаров И.Н., Теунова Е.А. Определение реологических показателей и создание технологической схемы производства олеогеля // Научные ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация. 2010. №22 (93), вып. 12/2. С. 58–61.
- Филатова А.В., Джурабаев Д.Т. Структурирование гидрофильных полимеров в растворе и методы их исследования // Материалы Международной конференции молодых учёных по фундаментальным наукам. М., 2006. Т. 2. С. 57.
- 18. Мухамеджанова М.Ю., Филатова А.В., Джурабаев Д.Т., Тураев А.С. Процессы гелеобразования и реологические свойства умеренно-концентрированных водных растворов цитрусового пектина в присутствии ионов поливалентных металлов // Химия растительного сырья. 2012. №1. С. 51–60.
- 19. Иванова В.Ю., Чевела В.В., Сальников Ю.И. и др. d и dl-тартраты алюминия (III) // Структура и динамика молекулярных систем: сборник статей. М., 2005. С. 305–308.
- 20. Иванова В.Ю., Безрядин С.Г., Чевела В.В. и др. Изучение гетероядерных цитратов алюминия (III), галлия (III) и диспрозия (III) // Структура и динамика молекулярных систем: сборник статей. Уфа, 2006. С. 356–359.
- 21. Чевела В.В., Иванова В.Ю., Семенов В.Э. и др. Строение оксикарбоксилатов алюминия (III) и галлия (III) в водном растворе // Тезисы докладов XXI Международной Чутаевской конференции по координационной химии. Киев, 2003. С. 404.

Поступила в редакцию 10 декабря 2019 г.

После переработки 24 июня 2020 г.

Принята к публикации 20 сентября 2020 г.

**Для цитирования:** Тураев А.С., Филатова А.В. Исследование процесса химического сшивания Na-КМЦ ионами алюминия в присутствии лимонной кислоты // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 93–100. DOI: 10.14258/jcprm.2020046952.

Turaev A.S., Filatova A.V.\* INVESTIGATION OF THE PROCESS OF CHEMICAL CROSSLINKING OF NA-CMC POLYVALENT METAL IONS

Institute of Bioorganic chemistry, Uzbekistan Academy of Sciences, ul. M. Ulugbeka, 83, Tashkent, 100125 (Uzbekistan), e-mail: albfil@mail.ru

This article is devoted to the study of the Na-CMC structuring process under various conditions: structuring with polyvalent metal ions, structuring with polyvalent metal ions in the presence of polybasic acids. Structuring in a Na-CMC solution was investigated by adding polyvalent metal ions to it at various ratios Me+p/COO-, pH, which allowed us to characterize the structuring process as a reaction of macromolecules with low molecular weight compounds. It was found that the probability of intermacromolecular crosslinking, responsible for gelation, increases with an increase in the initial concentration of Na-CMC solution and with the additional presence of polybasic acids. When salts of polyvalent metals interact with solutions of polybasic acids in the presence of a 2N NaOH solution, their complex salts are formed. Titration calculations and IR spectra of dried salts confirmed the conclusion made about the formation of salts of structure I, II, III, IV. Crosslinking of Na-CMC has been shown to occur via compounds of the M2+ (3+) - OOS-R-type. It has been established that strong, transparent jellies are formed by trivalent metal ions, divalent metal ions also form brittle, cloudy jellies that stratify during a day. A suggestion has been made that the main reaction during gelation of the Na-CMC solution is the interaction of -COOH groups along the chain of the Na-CMC macromolecule with the Al+3 salt and citric acid of structure III. The role of citric acid is that it is a transverse bridge in the binding of Na-CMC macromolecules. During the process of chemical crosslinking, the system turns from a fluid state into a non-fluid one, and the dynamic viscosity of the system increases from 3.548 Pa·s to 1585 Pa·s.

Keywords: structuring, crosslinking agent, jellies, salt of structure III.

## References

- Filatova A.S., Turayev A.S., Azimova L.B. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2020, no. 1, pp. 33–39. DOI: 10.14258/jcprm.2020015485. (in Russ.).
- Larionov L.P., Khonina T.G., Kipper S.N., Zabokritskiy N.A., Boyakovskaya T.G. i dr. Dostizheniya i perspektivy v oblasti sozdaniya novykh lekarstvennykh sredstv: sbornik nauchnykh trudov. [Achievements and prospects in the development of new drugs: collection of scientific papers]. Perm', 2007, pp. 356–359. (in Russ.).
- Baranova O.A., Kuz'min N.I., Samsonova T.I., Rebetskaya I.S., Petrova O.P. Khimicheskiye volokna, 2011, no. 1, pp. 74-86. (in Russ.).
- 4. Filatova A.V., Turayev A.S., Dzhurabayev D.T. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya, 2019, no. 3, pp. 52–55. (in Russ.).
- Filatova A.V., Dzhurabayev D.T. *Uzbekskiy khimicheskiy zhurnal*, 2019, no. 5, pp. 80–84. (in Russ.). Lopatin V.V., Askadskiy A.A. *Poliakrilamidnyye gidrogeli v meditsine*. [Polyacrylamide hydrogels in medicine]. Moscow, 2004, 264 p. (in Russ.).
- Rogovina L.Z., Vasil'yev V.G., Braudo Ye.Ye. Vysokomolekulyarnyye soyedineniya, 2008, vol. 50, no. 7, pp. 1397-7. 1406. DOI: 10.1007/s10692-018-9951-x. (in Russ.).
- 8. Yergozhin Ye.Ye., Zezin A.B., Suleymenov I.E., Mun G.A. Gidrofil'nyye polimery v nanotekhnologii i nanoelektronike. [Hydrophilic polymers in nanotechnology and nanoelectronics]. Almaty – Moscow, 2008, 214 p. (in Russ.).
- Sareen R., Kumar S., Gupta G.D. Curr. Drug. Deliv., 2011, vol. 8, no. 4, p. 407. DOI: 10.3109/10717544.2013.838712.
- 10. Khaytmetova S.B., Turayev A.S. *Uzbekskiy khimicheskiy zhurnal*, 2011, special. release, pp. 12–15. (in Russ.).
- 11. Bazarnova N.G. Khimiya drevesiny i yeye osnovnykh komponentov: metod. posobiye. [Chemistry of wood and its main components: method. allowance]. Barnaul, 2002, 52 p. (in Russ.).
- Bezhin A.I., Maystrenko A.N., Lipatov V.A. Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy, 2011, vol. 18, no. 3, pp. 152. (in Russ.).
- Vorob'yeva V.M. 35 let farmatsevticheskomu fakul'tetu AGMU: itogi i perspektivy. Materialy nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy 35-letiyu farmatsevticheskogo fakul teta. [35 years of the pharmaceutical faculty of ASMU: results and prospects. Materials of the scientific-practical conference dedicated to the 35th anniversary of the Faculty of Pharmacy]. Barnaul, 2010, pp. 54–58. (in Russ.).
- 14. Turaev A.S., Muradov E.A., Filatova A.V. European polymer federation, 2001, p. 635.
- GOST 29188.2-2014. Produktsiya parfyumerno-kosmeticheskaya. Metod opredeleniya vodorodnogo pokazatelya pH. [GOST 29188.2-2014. Perfumery and cosmetic products. Method for determining the pH value]. Moscow, 2016, 8 p. (in Russ.).
- 16. Khadzhiyeva Z.D., Zilfikarov I.N., Teunova Ye.A. Nauchnyye vedomosti BelGU. Seriya: Meditsina. Farmatsiya, 2010, vol. 22 (93), no. 12/2, pp. 58-61. (in Russ.).
- 17. Filatova A.V., Dzhurabayev D.T. Materialy Mezhdunarodnoy konferentsii molodykh uchonykh po fundamental'nym naukam. [Materials of the International Conference of Young Scientists in Basic Sciences], Moscow, 2006, vol. 2, p. 57. (in Russ.).
- 18. Mukhamedzhanova M.Yu., Filatova A.V., Dzhurabayev D.T., Turayev A.S. Khimiya rastitel'nogo syr'ya, 2012, no. 1, pp. 51-60. (in Russ.).
- Ivanova V.Yu., Chevela V.V., Sal'nikov Yu.I. i dr. Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem: sbornik statey. [Structure and dynamics of molecular systems: collection of articles]. Moscow, 2005, pp. 305–308. (in Russ.).
- 20. Ivanova V.Yu., Bezryadin S.G., Chevela V.V. i dr. Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem: sbornik statey. [Structure and dynamics of molecular systems: collection of articles]. Ufa, 2006, pp. 356–359. (in Russ.).
- Chevela V.V., Ivanova V.Yu., Semenov V.E. i dr. Tezisy dokladov XXI Mezhdunarodnoy Chutayevskoy konferentsii po koordinatsionnoy khimii. [Abstracts of the XXI International Chutaev Conference on Coordination Chemistry]. Kiev, 2003, p. 404. (in Russ.).

Received December 10, 2019 Revised June 24, 2020 Accepted September 20, 2020

For citing: Turaev A.S., Filatova A.V. Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya, 2020, no. 4, pp. 93–100. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020046952.

<sup>\*</sup> Corresponding author.