

УДК 661.728.892:544.72

# КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ РАСТВОРОМ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

© 2019 г. Л. А. Кувшинова\*, М. В. Канева, Е. В. Удоратина

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,  
Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»,  
ул. Первомайская 48, Сыктывкар, 167000 Россия*

*\*e-mail: fragl74@mail.ru*

Поступило в Редакцию 15 октября 2018 г.

После доработки 6 ноября 2018 г.

Принято к печати 13 ноября 2018 г.

Проведено исследование модифицирующего действия раствора тетрахлорида титана в гексане на карбоксиметилцеллюлозу в форме натриевой соли и свободной кислоты. Выявлены отличительные особенности структуры, морфологии, термического поведения модифицированной карбоксиметилцеллюлозы методами ИК спектроскопии, термогравиметрического и рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии.

**Ключевые слова:** карбоксиметилцеллюлоза, тетрахлорид титана, гексан, модифицирование, адсорбция

**DOI:** 10.1134/S0044460X19040206

В последнее время в мировой науке развиваются технологии, связанные с созданием новых неорганно-органических полимерных композитов, которые привлекают внимание специалистов в области нанотехнологии [1, 2] и полимерной химии. Для конструирования таких композитов в качестве матрицы рассматривают полисахариды – нетоксичные, биоразлагаемые полимеры, выделяемые из возобновляемых источников сырья. Индивидуальные особенности строения полисахаридов (степень разветвленности структуры, моно- или полифункциональность макромолекул, полидисперсность, молекулярный вес) влияют на их свойства: вязкость, гелеобразующую способность, твердость, плотность, степень набухания, растворимость [3] и др.

Среди полисахаридов целлюлоза занимает особое место. Она сравнительно легко поддается химической трансформации – деструкции (до коротковолокнистой, порошковой целлюлозы и наноцеллюлозы) и функционализации с получением ряда простых и сложных эфиров. Кроме того, высокоразвитая целлюлозная поверхность успешно подвергается модифицированию в процессе напыления, пропитки или обработки оксидами,

алкоксидами, оксогалогенидами или галогенидами, например, таких элементов, как Ti, Fe, Zn. С практической точки зрения интерес представляют неорганно-целлюлозные композиты, содержащие нанодисперсные частицы оксидов указанных металлов [4–8]. Получаемые продукты являются высокоактивными, обладают сорбционными и антимикробными свойствами [9, 10] и применяются в качестве лекарственных средств, мембран, загустителей, сорбентов, катализаторов [11, 12].

Для увеличения эффективности связывания неорганических частиц с целлюлозой в ее макромолекулу вводят активные функциональные группы, например карбоксильные или карбонильные, способные образовывать химические связи с неорганическим компонентом. Достигается это путем окисления [13], либо деструкции макромолекулы целлюлозы [14], а также введением молекулярных спейсеров, например поликарбоновых кислот, способствующих образованию сложноэфирных связей между целлюлозой и частицами оксидов металлов [15]. Другой подход заключается в использовании матрицы из простых и сложных эфиров целлюлозы, отличающихся по



## Характеристики исследуемых объектов

Образец	Содержание Ti(IV), ммоль/г		Увеличение массы, %	$P(\text{H}_2\text{O})$ , % <sup>a</sup>
	в растворе	в образце		
КМЦ-Na-0.3	–	–	–	53
КМЦ-Na-0.9	–	–	–	98
КМЦ-Na-0.3/TiCl <sub>4</sub>	2.09	1.39	21.4	35
КМЦ-Na-0.9/TiCl <sub>4</sub>	2.09	1.39	24.8	47
КМЦ-Н-0.3/TiCl <sub>4</sub>	2.09	1.27	19.9	*
КМЦ-Н-0.9/TiCl <sub>4</sub>	2.09	1.14	19.7	*
ХБЦ-М/TiCl <sub>4</sub>	2.09	1.34	20.3	*

<sup>a</sup>  $P(\text{H}_2\text{O})$  – растворимость в воде; \* – незначительная растворимость в воде органических водорастворимых низкомолекулярных соединений, образующихся в результате деструкции целлюлозной компоненты.

образцах (1.14–1.39 ммоль/г), соответствующее расходованию TiCl<sub>4</sub> на 55–67% от первоначального количества в растворе (см. таблицу). В наибольшем количестве Ti(IV) содержится в солевой форме карбоксиметилцеллюлозы, что косвенно отражается на изменении массы образцов. Она увеличивается относительно исходной навески до обработки на 21.4 и 24.8%. Близкие значения содержания Ti(IV) продемонстрированы для образца на основе мерсеризованной хвойной целлюлозы ХБЦ-М/TiCl<sub>4</sub>.

Увеличение массы образцов зависит от степени гидролитических превращений TiCl<sub>4</sub>, или другими словами от количества доступных молекул воды, участвующих в реакции не только в процессе обработки, но и при высушивании образцов на воздухе. При этом сопутствующие газообразные продукты реакции также влияют на изменение массы, поскольку частично адсорбируются на высокоразвитой поверхности волокон. Это и объясняет ее непропорциональное увеличение относительно содержания титана в образцах.

Соединения титана плотно покрывают поверхность волокон карбоксиметилцеллюлозы, образуя пленку, растрескавшуюся вследствие выделения газообразных продуктов (преимущественно HCl) в межфазное пространство (пустоты между целлюлозной поверхностью и соединениями титана). В местах большего скопления неорганических частиц наблюдается контрастное выделение цветом, аналогичное для волокон ХБЦ-М/TiCl<sub>4</sub>. Однако ее волокна отличаются незначительным количеством поверхностных трещин, что указывает на менее интенсивное выделение газов. На количество трещин влияет толщина образуемого

неорганического слоя, наличие в нем сквозных отверстий для выхода газа, а также влажность исходных объектов: в карбоксиметилцеллюлозе – 7.8–12.9%, в мерсеризованной хвойной целлюлозе – 5.4%. При этом до модифицирования волокна исследуемых образцов имеют схожий вид.

Известно, что высушивание целлюлозы до постоянной массы ухудшает результат модифицирования в растворе TiCl<sub>4</sub> и влияет на глубину деструкции ее макромолекул при получении порошков [27]. Доступные на поверхности волокон молекулы воды участвуют в гидролитических превращениях TiCl<sub>4</sub>. Выделяющийся при этом хлороводород оказывает деструктирующее действие на волокна, которые становятся хрупкими и распадаются на более короткие фрагменты, как в случае образца ХБЦ-М/TiCl<sub>4</sub>. Аналогичный эффект наблюдался у образцов на основе карбоксиметилцеллюлозы в форме свободной кислоты КМЦ-Н-0.3/TiCl<sub>4</sub> и КМЦ-Н-0.9/TiCl<sub>4</sub>.

В случае натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы воздействие TiCl<sub>4</sub> приводит к деструкции волокон в меньшей степени. Объяснением тому является конкурирующая реакция ионного обмена между HCl и Na-солью карбоксиметилцеллюлозы. Снижение в 1.5–2 раза растворимости в воде образцов КМЦ-Na-0.3/TiCl<sub>4</sub> и КМЦ-Na-0.9/TiCl<sub>4</sub> по сравнению с исходным состоянием до модифицирования подтверждает этот факт (см. таблицу).

Качественным элементным анализом (EDX) зафиксировано присутствие в модифицированных образцах элементов титана, хлора, кислорода, а в случае соли карбоксиметилцеллюлозы – и натрия. Элементное картирование на примере образцов

КМЦ-Na-0.3/TiCl<sub>4</sub> и ХБЦ-M/TiCl<sub>4</sub>, свидетельствует о распределении указанных элементов по всей поверхности анализируемых объектов.

Изменение функционального состава образцов до и после модифицирования раствором TiCl<sub>4</sub> отражено в ИК спектрах. Так, в ИК спектрах карбоксиметилцеллюлозы по сравнению с мерсеризованной хвойной целлюлозой в области 3100–3700 см<sup>-1</sup> наблюдается ярко выраженная асимметричность широкой полосы валентных колебаний ОН-групп, участвующих в образовании внутри- и межмолекулярных водородных связей. Также заметен сдвиг максимума этой полосы в высокочастотную область (от 3414 к ~3440 см<sup>-1</sup>). Указанные особенности свидетельствуют о формировании у карбоксиметилцеллюлозы структуры с более слабыми водородными связями, что не противоречит литературным данным [28]. Большая асимметричность полосы валентных колебаний ОН-групп была выражена у образца КМЦ-Na-0.9, что связано с большей степенью замещения.

Модифицирование карбоксиметилцеллюлозы в солевой и кислотной форме приводит к отсутствию единообразия в изменении интенсивности полос валентных колебаний ОН-групп (область 3400 см<sup>-1</sup>) и связи С–Н (область 2900 см<sup>-1</sup>). Наблюдаемый эффект анизотропии поляризуемости этих связей обусловлен влиянием природы, электростатического поля целлюлозных объектов, их степени замещения, электронной структуры атома (натрия, водорода). В результате воздействия раствора TiCl<sub>4</sub> происходит снижение интенсивности полос поглощения в области 1000–2400 см<sup>-1</sup>. Согласно работе [29], снижение интенсивности в области ниже 1600 см<sup>-1</sup> может быть связано со способностью атома кислорода оттягивать электроны соседнего менее электроотрицательного атома углерода в молекуле, усиливающейся присутствием соединений титана. Это приводит к стерическому затруднению С–О групп и к наблюдаемому эффекту изменения полос поглощения в ИК спектрах.

Анализ модифицированных образцов карбоксиметилцеллюлозы в форме свободной кислоты на примере образца КМЦ-N-0.3/TiCl<sub>4</sub>, свидетельствует о частичном взаимодействии Ti(IV) с карбоксильными группами. Обработка образца КМЦ-N-0.3 раствором TiCl<sub>4</sub> приводит не только к уменьшению интенсивности полос поглощения

при 1738, 1290–1180 см<sup>-1</sup>, а также к появлению слабой полосы при 1628 см<sup>-1</sup> [30]. Поскольку контур ИК спектра образца КМЦ-N-0.3 в области 1430–1370 см<sup>-1</sup>, связанной с деформационными плоскостными колебаниями С–О–Н групп, после модифицирования не меняется то, вероятно, химическое взаимодействие TiCl<sub>4</sub> с ОН-группами отсутствует.

В случае образца КМЦ-Na-0.3/TiCl<sub>4</sub> кроме снижения интенсивности характерной полосы поглощения валентных колебаний связи С=О в группе ОСН<sub>2</sub>COONa при 1609 см<sup>-1</sup> наблюдается ее раздвоение с появлением плеча при 1736 см<sup>-1</sup>. Этот факт подтверждает частичный переход Na-соли карбоксиметилцеллюлозы в Н-форму в результате ионного обмена между HCl и солью. Отсутствие новых полос в ИК спектрах модифицированных образцов свидетельствует о физической адсорбции соединений титана в процессе воздействия TiCl<sub>4</sub>.

Влияние модифицирования целлюлозных образцов на изменение их структуры оценивали методом РФА. Анализ приведенных дифрактограмм исходных образцов свидетельствует о наименьшем содержании кристаллической фазы в образце КМЦ-Na-0.3 по сравнению с образцом КМЦ-N-0.3 и мерсеризованной хвойной целлюлозой. Для указанных образцов диффузный максимум в области 20°–21°, характеризующий эту фазу, имеет различную интенсивность. Модифицирование карбоксиметилцеллюлозы приводит к снижению интенсивности рефлексов на дифрактограммах. Небольшой, но хорошо различимый рефлекс в области малых углов появляется на участке кривых распределения интенсивности рассеяния у образцов КМЦ-Na-0.3/TiCl<sub>4</sub> (максимум при 7.1°) и ХБЦ-M/TiCl<sub>4</sub> (максимум при 7.4°), что соответствует присутствию адсорбированных соединений титана на поверхности волокон. На дифрактограмме образца КМЦ-N-0.3/TiCl<sub>4</sub> этот рефлекс (максимум при 7.6°) слабо выражен, что подтверждается меньшим содержанием Ti(IV) по сравнению с другими модифицированными образцами (см. таблицу), а также частичной вовлеченностью титана в связь с карбоксильной группой.

Поскольку на дифрактограммах присутствие кристаллических фаз, относящихся к соединениям титана, обнаружено не было, то коллоидные частицы, покрывающие в процессе модифицирования поверхность целлюлозных волокон, являются рентгеноаморфными. Их образование

происходит в результате частичных гидролитических превращений  $TiCl_4$ .

По результатам термического анализа (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), образец КМЦ-Na-0.3 по сравнению с образцом КМЦ-H-0.3 и мерсеризованной хвойной целлюлозой отличается меньшей температурой начала термодеструкции ( $275^\circ C$  против  $291^\circ C$  соответственно) и меньшей величиной максимальной скорости термического разложения. Пониженная термостойкость образца КМЦ-Na-0.3 обусловлена наиболее разрыхленной структурой. К моменту достижения  $600^\circ C$  масса его угольного остатка является наибольшей и составляет 19.2% от исходной навески, взятой для термического анализа. Это связано с наличием в составе макромолекулы атомов натрия, которые в процессе термодеструкции Na-карбоксиметилцеллюлозы в атмосфере воздуха образуют смесь оксидов  $Na_2O$  и  $Na_2O_2$ .

После воздействия  $TiCl_4$  в  $C_6H_{14}$  термическая устойчивость всех образцов понижается, максимум температуры интенсивного разложения смещается в низкотемпературную область ( $285-305^\circ C$  против  $303-325^\circ C$ ). Следует отметить, что смещение указанного параметра для образца КМЦ-H-0.3/ $TiCl_4$  является незначительным ( $314 \rightarrow 310^\circ C$ ) по сравнению образцами КМЦ-Na-0.3/ $TiCl_4$  ( $303 \rightarrow 285^\circ C$ ) и ХБЦ-М/ $TiCl_4$  ( $325 \rightarrow 305^\circ C$ ). При этом температура начала термодеструкции этого образца выше (на  $26$  и  $10^\circ C$  соответственно). Такое термическое поведение образца КМЦ-H-0.3/ $TiCl_4$  косвенно подтверждает частичную химическую адсорбцию  $Ti(IV)$  карбоксильными группами, что, в свою очередь, приводит лишь к незначительному снижению термической устойчивости в сравнении с другими.

Масса угольного остатка всех модифицированных образцов к моменту достижения  $600^\circ C$  больше соответствующей массы этих образцов до воздействия  $TiCl_4$  вследствие присутствующих соединений титана.

Методом СЭМ установлено, что модифицированные образцы после термического воздействия способны сохранять морфологию деструктированного целлюлозного волокна. Вид и хрупкая форма минерального остатка, состоящего из элементов  $Ti$ ,  $O$ , а в случае Na-карбоксиметилцеллюлозы и элемента  $Na$ , указывают на структурную самоорганизацию соединений титана в результате

обработки целлюлозных объектов раствором  $TiCl_4$ . Очевидно, что распределение неорганических частиц в подавляющем большинстве происходит посредством физической адсорбции на поверхности волокна. Изнутри пустотелые формы минерального остатка отображают рельеф выгорающего волокна (неровности и дефекты), снаружи – скручивание, перегибы. Полые титансодержащие волокна перспективны для получения неорганических волокнистых сорбентов и катализаторов.

Таким образом, обработка карбоксиметилцеллюлозы раствором  $TiCl_4$  приводит к модифицированию ее волокон. Процесс модифицирования заключается в физической адсорбции на поверхности волокна титансодержащих рентгеноаморфных частиц, образованных в результате гидролитических превращений  $TiCl_4$ . Карбоксиметилцеллюлоза в форме свободной кислоты наряду с физической адсорбцией вступает в частичное химическое взаимодействие с  $TiCl_4$  посредством карбоксильных групп. Процесс модифицирования карбоксиметилцеллюлозы в солевой форме сопровождается реакцией ионного обмена между Na-карбоксиметилцеллюлозой и  $HCl$ , конкурирующей с реакцией деструкции волокон. Термическая устойчивость образцов модифицированной целлюлозы уменьшается в ряду: КМЦ-H/ $TiCl_4$  > ХБЦ-М/ $TiCl_4$  > КМЦ-Na/ $TiCl_4$ . Различие в процессах термической деструкции титансодержащих производных и соответствующих исходных образцов целлюлозы связано с различиями в их функциональном составе и с изменениями в надмолекулярной структуре.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Карбоксиметилцеллюлозу в кислой и солевой формах синтезировали на основе мерсеризованной хвойной целлюлозы. Мерсеризованную хвойную целлюлозу получали двухчасовой обработкой сульфатной беленой целлюлозы хвойных пород древесины (полуфабрикат ОАО «Монди СЛПК») в 18%-ном водном растворе  $NaOH$  с дальнейшей промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушкой [31]. Na-Соль карбоксиметилцеллюлозы с различной степенью замещения (КМЦ-Na-0.3 и КМЦ-Na-0.9) получали обработкой мерсеризованной хвойной целлюлозы монохлоруксусной кислотой в среде изопропанола [28]. Карбоксиметилцеллюлозу в форме кислоты (КМЦ-H-0.3 и КМЦ-H-

0.9) получали на основе образцов КМЦ-Na-0.3 и КМЦ-Na-0.9 действием 10 М. водного раствора HCl [31]. Влажность объектов исследования составляла: 5.4, 12.9, 12.6, 8.6, 7.8% для мерсеризованной хвойной целлюлозы, образцов КМЦ-Na-0.3, КМЦ-Na-0.9, КМЦ-H-0.3 и КМЦ-H-0.9 соответственно. Степень замещения карбоксиметилцеллюлозы определяли согласно методике [28]. Условия модифицирования: воздушно-сухие образцы производных целлюлозы обрабатывали раствором TiCl<sub>4</sub> в гексане при температуре кипения (70°C). Далее целлюлозную массу отфильтровывали, сушили до воздушно-сухого состояния и просеивали через сито с диаметром отверстий 200 мкм. Для работы использовали коммерческий TiCl<sub>4</sub> марки Ч и гексан марки ХЧ (Вектон).

В модифицированных образцах определяли содержание Ti(IV) фотометрическим методом по градуировочному графику интенсивности окраски комплекса Ti(IV) с пероксидом водорода в кислой среде [32]. Микрофотографии образцов снимали на приборе TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенной системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy X-ACT с ускоряющим напряжением 20кэВ в видимом поле 500, 200, 50 мкм. В качестве подложки использовали углеродный скотч. ИК спектры регистрировали на спектрометре Prestige-21 (Shimadzu), снабженном приставкой диффузного отражения DRS 8000 A, в области 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4.0 см<sup>-1</sup>. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XDR-6000 (Shimadzu) с использованием излучения CuK<sub>α</sub>. Дифракционную интенсивность измеряли в интервале углов дифракции 2θ от 5° до 40° с шагом 0.05° при длине волны λ = 0.1542 нм.

Изучение термических свойств образцов проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG со скоростью нагрева 5 град/мин в интервале температур 25–600°C в среде воздуха.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novak B.M. // Adv. Mater. 1993. Vol. 5. N 6. P. 422. doi 10.1002/adma.19930050603
2. Jeon I.-Y., Baek J.-B. // Materials. 2010. N 3. P. 3654. doi 10.3390/ma3063654
3. Zheng Y., Monty J., Linhardt R. // Carbohydr. Res. 2015. Vol. 405. P. 23. doi 10.1016/j.carres.2014.07.016
4. Sequeira S., Evtuguin D.V., Portugal I., Esculcas A.P. // Mater. Sci. Eng. C. 2007. Vol. 27. N 1. P. 172. doi 10.1016/j.msec.2006.04.007
5. Henry A., Plumejeau S., Heux L., Louvain N., Monconduit L., Stievano L., Boury B. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. Vol. 7. N 27. P. 14584. doi 10.1021/acsami.5b00299
6. Azad S., Mirjalili B.B.F. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 96928. doi 10.1039/c6ra13566h
7. Caballero Á., Morales J., Sánchez L. // J. Power Sources. 2008. Vol. 175. P. 553. doi 10.1016/j.jpowsour.2007.09.100
8. Lin Sh.-T., Thirumavalavan M., Jiang T.-Y., Lee J.-F. // Carbohydr. Polym. 2014. Vol. 105. P. 1. doi 10.1016/j.carbpol.2014.01.017
9. Грицкова И.А., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ширякина Ю.М., Сергачева Н.С. // Вестн. МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 9.
10. Суворова А.И., Тюкова И.С., Суворов А.Л. // Физ. и хим. стекла. 2011. Т. 37. № 6. С. 69; Суворова А.И., Тюкова И.С., Суворов А.Л. // Glass Phys. Chem. 2011. Vol. 37. P. 629. doi 10.1134/S1087659611060198
11. Renewable resources for chemistry and biotechnology. Topics in current chemistry / Eds A. Rauter, P. Vogel, Y. Queneau, Heidelberg: Springer, 2010. Vol. 294. P. 165. doi 10.1007/128\_2010\_56
12. Сибикина О.В., Иозеп А.А., Москвин А.В. // Хим.-фарм. ж. 2009. Т. 43. № 6. С. 35; Сибикина О.В., Иозеп А.А., Москвин А.В. // Pharm. Chem. J. 2009. Vol. 43. N 6. P. 341. doi 10.1007/s11094-009-0292-1
13. Montazer M., Pakdel E., Behzadnia A. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 121. N 6. P. 3407. doi 10.1002/app.33858
14. Hashemizad S., Montazer M., Rashidi A. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 125. N 2. P. 1176. doi 10.1002/app.35381.
15. Galoppini E. // Coord. Chem. Rev. 2004. Vol. 248. P. 1283. doi 10.1016/j.ccr.2004.03.016
16. Суворова А.И., Шарафеева А.Р., Суворов А.Л., Тюкова И.С., Лирова Б.И. // Высокомолекуляр. соедин. (А). 2013. Т. 55. № 7. С. 787. doi 10.7868/S0507547513070167; Суворова А.И., Шарафеева А.Р., Суворов А.Л., Тюкова И.С., Лирова Б.И. // Polymer Sci. 2013. Vol. 55. N 7. P. 438. doi 10.1134/S0965545X13070043
17. Pacheco D.M. Master Dissert. (Chem. Eng.). Georgia: Georgia Institute of Technology, 2010. 191 p.
18. Martakov I.S., Krivoshapkin P.V., Torlopov M.A., Krivoshapkina E.F. // Fibers and Polymers. 2015. Vol. 16. N 5. P. 975. doi 10.1007/s12221-015-0975-z

19. *Mikhaylov V.I., Torlopov M.A., Krivoshapkina E.F., Martakov I.S., Krivoshapkin P.V.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. P. 1. doi 10.1007/s10971-017-4374-3
20. *Гусельникова А.В., Высоцкий В.В., Урпина О.Я., Ролдугин В.И.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2009. Т. 45. № 6. С. 631.
21. *Hashem M., Sharaf S., Abd El-Hady M.M., Hebeish A.* // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 95. N 1. P. 421. doi 10.1016/j.carbpol.2013.03.013.
22. *Tanzifi M., Tavakkoli Yarakhi M., Karami M., Karimi S., Dehghani Kiadehi A., Karimipour K., Wang S.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 519. P. 154. doi 10.1016/j.jcis.2018.02.059
23. *Zhu T., Lin Y., Luo Y., Hu X., Lin W., Yu P., Huang C.* // *Carbohydr. Polym.* 2012. Vol. 87. P. 901. doi 10.1016/j.carbpol.2011.08.088
24. *Mohamed M.A., Salleh W.N.W., Jaafar J., Ismail A.F., Abd Mutalib M., Sani N.A.A., Asri S.E.A.M., Ong C.S.* // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 284. P. 202. doi 10.1016/j.cej.2015.08.128
25. *Кувшинова Л.А., Фролова С.В.* // *Бутлеровск. сообщ.* 2013. Т. 35. № 7. С. 109.
26. *Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Кучин А.В.* Пат. РФ 2493169 (2013).
27. *Kuvshinova L.A., Manahova T.N.* // *Analytic chemistry from laboratory to process line.* Apple Academic Press, Part I: Applied chemistry research notes. 2015. Ch. 7. P. 35. doi 10.1201/b19596-9
28. *Петропавловский Г.А.* *Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания.* Л.: Наука, 1988. 298 с.
29. *Смит А.* *Прикладная ИК-спектроскопия. Основы, техника, аналитическое применение.* М.: Мир, 1982. 328 с.; *Smith A. Lee.* *Applied infrared spectroscopy. Fundamentals, techniques, and analytical problem-solving.* New York: John Wiley & Sons, Inc, 1979.
30. *Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А.* // *Химия раст. сырья.* 2009. № 1. С. 5.
31. *Роговин З.А.* *Химия целлюлозы.* М.: Химия, 1972. 519 с.
32. *Золотов Ю.А.* *Основы аналитической химии.* М.: ВШ, 2001. 463 с.

## Carboxymethyl Cellulose Modified by Titanium Tetrachloride Solution

**L. A. Kuvshinova\*, M. V. Kaneva, and E. V. Udoratina**

*Institute of Chemistry, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Federal Research Center «Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences»,  
ul. Pervomaiskaya 48, Syktyvkar, 167000 Russia  
\*e-mail: frag174@mail.ru*

Received October 15, 2018; revised November 6, 2018; accepted November 13, 2018

The modifying effect of a titanium tetrachloride hexane solution on carboxymethyl cellulose in the sodium salt and free acid forms was studied. The distinctive features of the structure, morphology, and thermal behavior of modified carboxymethyl cellulose were revealed by IR spectroscopy, thermogravimetry and X-ray diffraction analysis, as well as scanning electron microscopy.

**Keywords:** carboxymethyl cellulose, titanium tetrachloride, hexane, modification, adsorption