

**З. Т. Валишина, А. В. Косточко, Е. Л. Матухин,  
А. А. Александров**

### МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА

*Ключевые слова:* МКЦ, кислотный гидролиз, радиационный и гидродинамический метод модификации.

*Приведены результаты исследования влияния воздействия гамма облучения (10-100кГр), гидродинамического диспергирования в сочетании с химической модификацией образцов целлюлозы на изменение размеров частиц и свойства МКЦ.*

*Keywords:* MCC, acid hydrolysis, radiation and hydrodynamic modification.

*Results of study of the effect of gamma irradiation (1-10 Mrad) hydrodynamic dispersion in combination with chemical modification to change the cellulose samples particle size and properties of the MCC.*

#### Введение

Биологическая индифферентность, химическая чистота, высокое значение степени кристалличности (СК), гелеобразующие свойства МКЦ, наличие реакционно-активных гидроксильных групп в макромолекулах способствуют использованию ее в качестве пищевого наполнителя, наполнителей лекарственных таблеток и галантерейной искусственной кожи, регулятора вязкости в косметических средствах, сырья в химической и специальной технической промышленности. Зарубежные фирмы широко используют в военной технике и в производстве гражданской продукции низковязкие марки нитратов целлюлозы (НЦ) в соответствии со стандартом Японии JISK 6703-75 «Низковязкостные марки нитратов целлюлозы». В Европе и США широким спросом пользуются мебельные и кожаные нитролаки с относительно большим содержанием сухого остатка на основе сверх низковязкого НЦ (RS/16, RS1/8). Отечественный аналог этого вида НЦ отсутствует

Для получения модифицированных материалов используются: высокоскоростная механическая мешалка (типа «микроразмельчитель тканей»), УЗДИ, смеситель Хобарта с лопастной мешалкой, несимметрично расположенной в сосуде и образующей со стенкой его небольшой зазор, сужающийся к дну сосуда, а также вальцевая, гидродинамическая мельница [1-2].

Несмотря на множество исследований, посвященных получению и изучению свойств порошкообразных и микрокристаллических модификаций целлюлозы, [2-5], в литературе имеются ограниченные сведения, посвященные установлению взаимосвязи между размерами частиц и надмолекулярной структурой диспергированных образцов МКЦ.

В связи с этим проведены исследования по изысканию новых методов диспергирования ПЦ и ХЦ с применением механохимического и физического методов воздействия.

Для решения поставленной задачи использованы современные физические методы исследования: рентгеноструктурный, сорбционный (н-гексана) с помощью весов Мак-Бена, оптической и электронной микроскопии, эмиссионный спектральный метод, химические методы анализы функциональных групп в модифицированной целлюлозе.

#### Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали два образца целлюлозы, характеристики которых представлены в табл.1. Степень полимеризации (СП) целлюлозы в исходных материалах составили 450 (ПЦ-1) и 600 (ХЦ) со степенью кристалличности, равной 77%. Степень полимеризации определяли вискозиметрическим методом по вязкости медно-аммиачных растворов. Формы и размеры целлюлозы изучали в оптическом микроскопе МБИ-6 (измерялись размеры не менее 100 частиц, находящихся в поле зрения микроскопа).

**Таблица 1 - Характеристика исходных образцов целлюлозы**

Образец	$S_{уд}$ м <sup>2</sup> /г	Содержание $\alpha$ -целлюлозы, %	Содержание золы, %	Массовая доля металлов, % <sup>x)</sup>	
				Fe · 10 <sup>-3</sup>	Cu · 10 <sup>-4</sup>
ПЦ-1	8,3	79,5	0,14	1,0	0,4
ХЦ-35	2,3	96,7	0,2	-	-

*x) - содержание микропримесей металлов: Со- 0,00004%; Са-0,12%, Al- 0,0016 %; Mg-0,011%*

Электронно-микроскопическое исследование и фотографирование поверхности волокон исходной ХЦ, после диспергирования под действием гидродинамического диспергатора ГД-10 (г.Черноголовка) и электрофизического воздействия осуществлялось с помощью электронного микроскопа ISM-840 фирмы JEOL (Япония) при увеличении 150- 1000.

Образец ПЦ-1 и образец ХЦ-15 получены кислотным гидролизом ХЦ марки 35 ГОСТ 595-79 в водных растворах азотной кислоты при 85 °С и 60°С (табл. 2) соответственно на основе разработанной математической модели процесса кислотного гидролиза [6]. Диспергирование образца для получения ПЦ-1 осуществлялось на Багаевской мельнице.

МКЦ-2 получена на основе ХЦ-15 путем обработки ее на  $\gamma$ -установке с источником <sup>60</sup>Со на воздухе с поглощением дозы (50 кГр), где она пре-

терпевает сильную деструкцию, с последующим измельчением на мельнице (30-35 мин) и обработкой в дезинтеграторе в течение 3-5 минут.

**Таблица 2 - Характеристика образцов ПЦ и МКЦ, полученных разными методами**

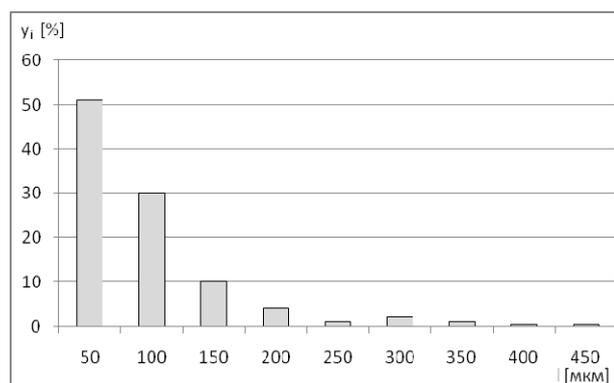
Образец	Гидролиз		Доза облучения, кГр	Характеристика		
	С, % мас. HNO <sub>3</sub>	Т, С		СП	СК %	Размер, мкм
ПЦ-1	5,5	85	-	450	76	50-450
МКЦ-1 <sup>х)</sup>	5,5	85	-	190	78	10-80
ХЦ-15	2,0	60	-	380	78	волокно
МКЦ-2 <sup>xx)</sup>	2,0	60	50-100	190	78	5-60

х) - образец получен из ПЦ-1 с применением диспергатора ГД-100;

xx) - образец получен из ХЦ-15 с применением радиационного и механического метода диспергирования.

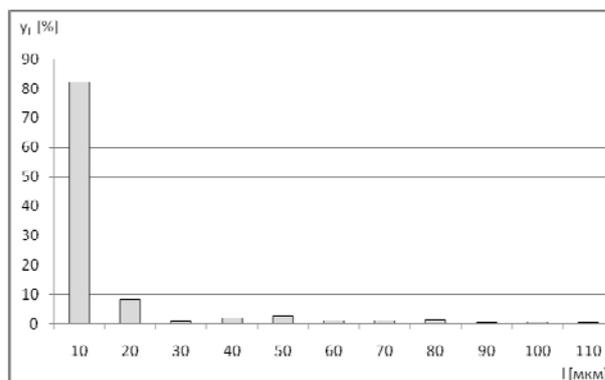
### Обсуждение результатов

Наиболее детально из модифицированных целлюлоз изучена МКЦ с «предельной СП», полученная кислотным гидролизом природной целлюлозы. Одной из характерных структурных особенностей этой МКЦ- сильное разрушение фибриллярной структуры по поверхности частиц. При этом разрушаются отдельные элементы фибриллярной структуры волокон (аморфные прослойки), играющие роль связок между фибриллами. Внутренняя же организация фибрилл (кристалл) не меняется [2].



**Рис. 1 - Распределение по размерам (массовая доля) частиц гидролизованного образца ПЦ-1**

Характерной особенностью ПЦ-1 является наличие гетерогенного распределения частиц по размерам (рис. 1) по сравнению с образцом МКЦ-1 (рис. 2).



**Рис. 2 - Распределение по размерам ( массовая доля) частиц образца после гидродинамической обработки; образец МКЦ-1**

На основе изучения механизма взаимодействия МКЦ с водой установлено, что после гидролиза кристаллиты соединены более слабыми, чем химические связи. Под действием механических или ультразвуковых воздействий в водной среде связи между структурными элементами гидролизованной целлюлозы сравнительно легко разрушаются, при этом освобождаются более мелкие частицы с узким распределением по размерам, степень кристалличности которых остается такой же, как у гидролизованной целлюлозы. Увеличение свободной поверхности МКЦ при диспергировании должно определять высокую реакционную способность МКЦ. Об этом свидетельствуют также большие значения  $S_{уд}$  10,6-13 м<sup>2</sup>/г [7], по сравнению с аналогичными данными для порошковой целлюлозы (табл.1).

При химическом методе модификации целлюлозы (ПЦ и МКЦ) потеря массы составляет более 35%, которая с используемыми реагентами переходит в состав сточных вод.

Изучена возможность получения ПЦ с размерами частиц от 14 мкм до 1000мкм под воздействием  $\gamma$ -облучения дозами от 80-1500 кГр на коротковолокнистые низкосортные типы линта с последующей их обработкой в фарфоровой шаровой мельнице [5].

Ранее в работе [3] была показана идентичность структурных свойств (величина СК) исходной ХЦ и модифицированной целлюлозы, полученной под воздействием дозы облучения от 50 до 100 кГр. методом рентгеноструктурного анализа. Поэтому представляет практический интерес принципиальная возможность получения МКЦ из высококачественных марок ХЦ, а также льняной целлюлозы (СП=530, СК=80%) [7]. При  $\gamma$ - облучении целлюлозы наряду с существенным снижением СП образца происходят и другие превращения. Одним из них является частичное окисление модифицированного материала при облучении целлюлозы дозами 50, 100 кГр.

Выявлено, что содержание СООН – групп, определенных кальций-ацетатным методом в модифицированной целлюлозе (МКЦ-2) составляет не более 0,31%, содержание СНО-групп, определенных иодометрическим методом – не более 0,14%; концевых групп- не более 0,05%. Наличие окисленных групп в модифицированных материалах предпола-

гает растворимость их в водном растворе NaOH по реакции Канницаро. Экспериментальные результаты показали, что растворимость изученных видов образцов при 25 °С составляет от 4,6 % до 6, 2%. в зависимости от содержания окисленных групп.

Образец МКЦ-1 характеризуется однородным фракционным составом по данным гистограммы распределения частиц по размерам ( рис.2), по сравнению с исходным образцом ПЦ-1 ( рис.1). Доза облучения (50-100кГр) не влияет на размер частиц , они имеют размер частиц около 5 мкм. (табл2).

Результаты электронно-микроскопических исследований модифицированных образцов целлюлозных материалов (МКЦ-1) (рис. 4) и МКЦ-2 (рис. 5) в сравнении с исходной ХЦ (рис. 3) показывают, что частицы первых имеют очень неоднородную структуру, покрытую углублениями различных размеров. В образце МКЦ-1 видны кристаллиты из удлиненных анизодиаметрических частиц., полученных за счет глубокого диспергирования путем сочетания кислотного гидролиза, диспергирования под действием гидравлического воздействия на образец за счет действия больших градиентов скоростей, напряжений сдвига и наложения на течение материала колебаний разных частот и амплитуд. Видимо, в этих условиях происходит частично разрыв внутри- и межмолекулярных водородных связей, что приводит к некоторому изменению. структурных свойств образца.



Рис. 3 - Электронно-микроскопический снимок ХЦ-15



Рис. 4 - Электронно-микроскопический снимок МКЦ-1. Увеличение 500х – кратное

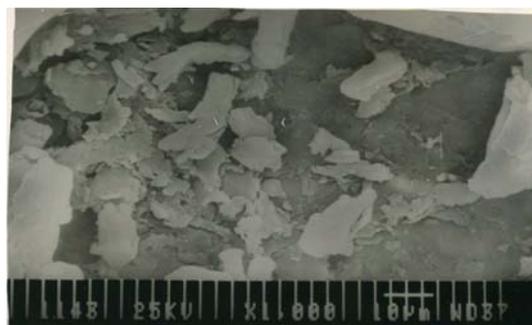


Рис. 5 - Электронно-микроскопический снимок МКЦ-2. Увеличение 1000х – кратное

### Заключение

Выявлены особенности получения модифицированных видов целлюлозы (ПЦ и МКЦ) с применением химического и электрофизического методов воздействия.

Показана принципиальная возможность повышения степени диспергирования образца и получения МКЦ путем последовательной обработки ХЦ или льняной целлюлозы в водном растворе азотной кислоты при температуре не выше 60 °С, воздействия электрофизической обработки при дозах облучения не более 100кГр и обработки в дезинтеграторе в течение 3-5 минут .

Полученные результаты исследования дополняют и стимулируют изучение зависимости «размер частиц- структура- свойства» для расширения области практического применения МКЦ и ПЦ.

### Литература

1. З.Т.Валишина, Г.Г.Гарифзянов., Е.Л.Матухин *Всесоюз.конф. Экологические проблемы фармакологии и токсикологии* Тез докл. Казань, 1990. с.17
2. Г.А.Петропавловский, Н.Е.Котельникова, Т.Е.Погодина *Химия древесины*, 6, 78-82 (1983)
3. Е.Л.Матухин, З.Т.Валишина, Г.Г.Гарифзянов. В сб. *Всесоюз. конф Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных*, Чолпон-Ата, 1991, 124-126
4. А.М.Бочек, И.Л.Шевчук, В.Н.Лаврентьев *ЖПХ*, 76, 10, 1725-1728 (2003)
5. М.У.Садыков, У.Н. Исламов *Всесоюз. конф. Физика и химия целлюлозы* Тез докл. Минск,1990, с.203
6. З.Т. Валишина, О.Т.Шипина, А. В. Косточко *Вестник Казанского технологического университета*, 11, 132-136 (2010).
7. А. В. Косточко и др. *Вестник Казанского технологического университета*, 9, 267-275 (2010).