

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 кожевенные 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 анализа 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	Суд м2 /г	Содержание α -целлюлозы, %	Содержание золы, %	Массовая доля металлов, %	x)	Fe ·10 ⁻³	Cu ·10 ⁻⁴
ПЦ-1	8,3	79,5	0,14	1,0	0,4	ХЦ-35	2,3
ХЦ-35	2,3	96,7	0,2	-	-	x)	-

x) - содержание микропримесей металлов: Co-0,00004%; Ca-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 IEOL (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 600С (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 γ -установке с источником ^{60}Co на воздухе с поглощением дозы (50 кГр), где она претерпевает 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_3	Т, °С	СП, %	СК, %	Размер, мкм
ПЦ-1	5,5	85 - 450	76	50- 450	МКЦ-1х)	5,5	85 - 190
ХЦ-15	2,0	60 - 380	78	волокно	МКЦ-2хх)	2,0	60 50-100
						190	78 5- 60 х)

х) - образец получен из ПЦ-1 с применением диспергатора ГД-100; хх) - 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 м² /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 1000 мкм под воздействием γ -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 γ -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 COOH -групп, определенных кальций-ацетатным методом в модифицированной целлюлозе (МКЦ-2) составляет не более 0,31%, содержание CHO -групп, определенных иодометрическим методом – не более 0,14%; концевых групп – не более 0,05%. Наличие окисленных групп в модифицированных материалах предполагает растворимость их в водном растворе NaOH по реакции Канницаро. Экспериментальные результаты показали, что растворимость изученных видов образцов при 25 $^{\circ}\text{C}$ 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 (50-100 кГр) 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 0С, 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.