

А. А. Петров, Н. В. Аверьянова, М. Р. Гибадуллин,
И. А. Хамматов

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИКРОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РАЗЛИЧНОГО СЫРЬЯ

Ключевые слова: микрофибриллярная целлюлоза, наноразмерность, гомогенизация, структура целлюлозы.

Методом атомно-силовой микроскопии проведена оценка структурных особенностей микрофибриллярных целлюлоз из различного сырья, полученных после высокоинтенсивной механической обработки.

Keywords: microfibrillar cellulose, nanoscale, homogenization, cellulose structure.

By electronic atomic force microscopy evaluated structural features of microfibrillar celluloses from different raw materials obtained after the high intensity mechanical processing.

Введение

Благодаря неограниченным сырьевым ресурсам и уникальным свойствам, использование целлюлозы для получения функциональных композиционных материалов является актуальной задачей [1]. Вместе с тем важную роль почти во всех отраслях индустрии сегодня играют наноматериалы.

Среди них конструкционные материалы, высокоэффективные фармацевтические препараты, материалы в машиностроении, косметические средства, материалы оборонного назначения.

В последнее время в России и за рубежом ведутся разработки материалов на основе нанокристаллической (НКЦ) и нанофибриллярной (НФЦ) целлюлозы из различного сырья. Это обусловлено тем, что наноразмерные частицы обладают высокой механической прочностью (прочность на разрыв ~ 10 ГПа, модуль упругости ~ 150 ГПа), сопоставимой с прочностью углеродных нанотрубок, что дает возможность получения сверхпрочных и сверхлегких материалов различного назначения. Проводятся исследования по направленному изменению свойств целлюлозосодержащих композиционных материалов на основе -микро и нанофибриллярной целлюлозы (МФЦ) [2-6].

В настоящее время существует несколько способов получения МФЦ с использованием механических процессов, таких как: гомогенизация при высоком давлении, размалывание/рифайнеры, криотехнология, высокоинтенсивный ультразвуковой метод получения и микрофлюидизация. В целом, эти процессы основаны на высоких скоростях сдвига, которые вызывают поперечное расщепление вдоль продольной оси микрофибриллярной структуры целлюлозы, в результате чего получают фибриллы целлюлозы. Поскольку направление и интенсивность протекающих при этом процессов зависит от состава и надмолекулярной структуры исходных целлюлозосодержащих материалов, то основной задачей данной работы являлось исследование структурных особенностей микрофибриллярных целлюлоз, полученных методом интенсивной механической обработки из различного сырья.

Получение микрофибриллярных целлюлоз

В качестве исходного материала для получения МФЦ были использованы белая древесная целлюлоза ГОСТ 9571-89, льняное волокно и хлопковая целлюлоза ГОСТ 595-79.

Методика и установка для получения МФЦ описана в статье [7]. Давление при гомогенизации составляло 110 МПа. Отбор фибриллированной целлюлозы проводился после 10, 20, 30 циклов гомогенизации. Температура суспензии при этом с каждым проходом увеличивалась в среднем на 2°C .

Анализ микрофибриллярных целлюлоз

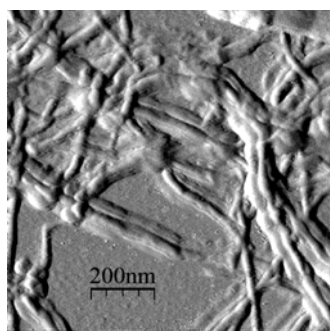
Для анализа структурных характеристик МФЦ были отобраны пробы из полученной суспензии и получены пленки, приготовленные методом отлива в чашки Петри и последующем высушивании при комнатной температуре.

По внешнему виду суспензии МФЦ, полученные из древесной целлюлозы и льняного волокна напоминают гель с небольшим содержанием видимых волокон целлюлозы, в то время как суспензия МФЦ из хлопковой целлюлозы образует взвесь волокон в воде. Это может быть связано с тем, что исходная целлюлоза имеет более высокую молекулярную массу и длину фибрилл.

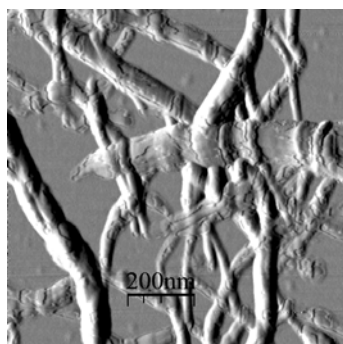
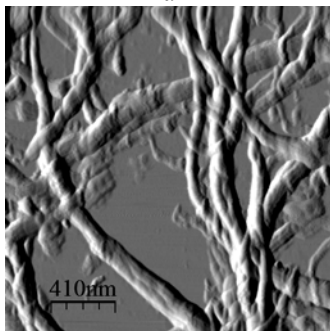
Для определения структурных особенностей МФЦ использовали атомно-силовой микроскоп Multimode V. Микрофотографии представлены на рис. 1. Анализ микрофотографий проводился с помощью специализированной программы ImageJ [8]. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Из табл. 1 видно, что после гомогенизации происходит деструкция волокна до наноразмерных величин всех видов целлюлоз. При этом, видно, что наилучшая фибрилляция проходит у хлопковой целлюлозы, что может быть связано с чистотой исходной целлюлозы. Льняное волокно труднее поддается фибрилляции ввиду того, что исходная толщина фибрилл значительно больше (до 15 мкм) чем толщина других видов целлюлоз (4-5 мкм).

Для анализа количественного распределения частиц по размерам проводилось на лазерном анализаторе частиц HORIBA LA – 950. В таблице 2 представлено распределение частиц гомогенизированной ХЦ по размерам при различном количестве циклов.



а



в

Рис. 1 –Микрофотографии МФЦ: а) бленой древесной целлюлозы; б) льняного волокна, в) хлопковой целлюлозы

Таблица 1 – Геометрические размеры образцов МФЦ

Образец	До гомогенизации		После гомогенизации	
	длина, мкм	ширина, мкм	длина, мкм	ширина, мкм
Древесная целлюлоза	585	20	46	0,0689
Льняное волокно	680	21	62	0,135
Хлопковая целлюлоза	202	23	28	0,048

Из полученных данных видно, что с увеличением количества проходов через гомогенизатор частицы уменьшаются в размерах, становятся более однородными по диаметру и увеличивается их содержание в суспензии. Большие размеры частиц по сравнению с размерами, полученными с помощью атомно-силовой микроскопии связаны с тем, что

лазерный анализатор частиц HORIBA LA – 950 не учитывает форму частиц, а расчет производится по диаметру эквивалентной сферы.

Таблица 2 – Распределение содержания частиц от количества циклов гомогенизации МФЦ.

Количество циклов	Геометрический размер, мкм	Содержание частиц с минимальным размером (1,318 мкм) в объеме, %
5	36,320	0,103
10	32,521	0,134
15	25,243	0,162
20	18,767	0,216
30	12,018	1,247

Выводы

- Получена МФЦ из древесной целлюлозы, хлопковой целлюлозы и льняного волокна. При показано, что наилучшая фибриляция проходит у хлопковой целлюлозы.

- Показано, что с увеличением количества циклов гомогенизации частицы уменьшаются в размерах, становятся более однородными по размеру.

Литература

- Robert J. Moon Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites / Robert J. Moon, Ashlie Martini, John Nairn, John Simonsen and Jeff Youngblood // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. –P. 3941–3994.
- Петров В.А. Получение наноцеллюлозы и физико-механические характеристики пленок на её основе / В.А. Петров и др. // Научный журнал «Вестник казанского технологического университета» Казань, 2011. – №14. С. 181
- Chinga-Carrasco G Micro-structural characterisation of homogeneous and layered MFC nano-composites / Chinga-Carrasco G at.al. // J. Micron. – 2013. –V.44. – P.331-338
- Исхаков Т.Н. Исследование диэлектрических свойств целлюлозы и наноцеллюлозы методом широкополосной диэлектрической спектроскопии / Т.Н. Исхаков и др. // Научный журнал «Вестник казанского технологического университета» Казань, 2012. – № 16. Т.– 15. С. 12 – 16.
- Chinga-Carrasco G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: the morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. Nanoscale Res Lett. 2011. – V. 6. P. – 417-428.
- Turbak A. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential / A. Turbak, F. Snyder, K. Sandberg // J. Appl. Polym. Symp. - 1983. - V.37. - P. 815-827.
- Петров В.А. Получение микрофибриллярной целлюлозы из различного сырья методом высокоинтенсивной механической обработки /Петров В.А. и др.// Научный журнал «Вестник казанского технологического университета» Казань, 2013. – № 14. Т – 16. С. 83 – 86.
- Электронный ресурс URL: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>