

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

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОФИБРИЛЯРНЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ключевые слова: нанофибрилярность, нанонитроцеллюлоза, энергетически конденсированные системы.

Методом высокоинтенсивной механической обработки получены нанофибрилярные нитраты целлюлозы из промышленных марок нитратов целлюлозы с содержанием азота 13,25 % и 12,76 %. С помощью электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и элементного анализа получены сведения об их составе и структуре.

Keywords: Nanofibrillated, nanonitrocellulose, energy condensed systems.

The method of machining high intensity obtained nanofibrillary cellulose nitrates of industrial grades of cellulose nitrate with a nitrogen content of 13.25% and 12.76%. Using electron microscopy, differential scanning calorimetry, and elemental analysis to obtain information on their composition and structure.

Введение

Разработка и создание нанотехнологий и наноматериалов является ведущей тенденцией развития экономик во всех странах мира. Наноразмерные материалы благодаря исключительно высокой монодисперсности и большой удельной поверхности обладают рядом специфических свойств и находят широкое применение в электронной, химической и других отраслях промышленности /1/.

Азотнокислые эфиры целлюлозы - нитраты целлюлозы (НЦ) являются одними из наиболее широко применяемых эфиров целлюлозы, промышленное производство которых началось еще в XIX в. /2/. Различные области применения НЦ определяются их специфическими свойствами. Высокая механическая прочность и возможность перевода в пластифицированное состояние, хорошая растворимость и совместимость с доступными пластификаторами – всё это обеспечило высокие объемы производства НЦ для пороха, ракетного топлива, лаков, красок и т.п. В последние годы НЦ различной степени замещения находят применение в качестве биологических мембран, детекторов ионизирующих излучений, тест-диагностикомов различных заболеваний /3/, они являются компонентами композиционных составов, работающих в условиях таких неблагоприятных факторов, как повышенная температура, УФ- и γ -излучения.

Поскольку свойства нитратов целлюлозы и композиционных материалов на их основе определяются химическим строением компонентов, характером и интенсивностью взаимодействия между ними, а также микро- и макроструктурой материала, одним из перспективных путей регулирования этих характеристик является получение наноразмерных частиц НЦ. В работе /4/ показано, что наибольшее влияние на реологические параметры растворов НЦ, а, следовательно, и технологические характеристики оказывают размеры частиц. При изменении размеров и взаимного расположения элементов морфологической структуры, их фракционного

состава значительно изменяются свойства растворов НЦ.

Исходя из выше сказанного, представляет интерес получение и исследование свойств наноразмерных нитратов целлюлозы /5/.

Методики получения и исследования нанофибрилярного нитрата целлюлозы

В качестве исходного материала для получения нанофибрилярного нитрата целлюлозы были использованы промышленные марки нитратов целлюлозы с содержанием азота 13,25% (образец НЦ-1) и 12,76% (образец НЦ-2).

Нанофибриллированные нитраты целлюлозы (наноНЦ-1 и наноНЦ-2) получали на двухступенчатом гомогенизаторе высокого давления *APV2000-Lab*. Для этого готовилась 1% суспензия НЦ в воде. Давление при гомогенизации составляло 110 МПа. Отбор фибриллированного НЦ проводился после 30 циклов гомогенизации /6/. Далее с помощью вакуумного насоса на воронке Бюхнера проводился отжим массы от воды, полученная масса сушилась при комнатной температуре в течение двух суток.

С целью определения влияния процесса гомогенизации на физико-химические характеристики нитратов целлюлоз был проведен анализ по определению содержания азота ферросульфатным методом /7/, характеристической вязкости в ацетоне и молекулярной массы. Характеристические вязкости $[\eta]$ растворов НЦ измеряли на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.56 ± 0.02 мм. Молекулярную массу рассчитывали по формуле $[\eta] = KMa$, где значения параметров K и a , взяты из работы /7/.

Для анализа структуры фибриллированного нитрата целлюлозы использовали электронные микрофотографии полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа *Hitachi Tabletop Microscope TM-1000* в низковакуумном режиме, при напряжении ускорения 15 кВ и рабочем расстоянии 6 мм.

Термостабильность полученных НЦ была исследована методом ТГА/ДСК на аппарате фирмы *METTLER TOLEDO*. Эксперимент проводился в

среде воздуха с расходом 10 мл/мин, в температурном диапазоне от 25 до 220°C и скоростью нагрева 10 °C/мин. Масса образца составляла ~ 5 мг. Для испытания использовались керамические и алюминиевые тигли, масса которых учитывалась их предварительным взвешиванием в приборе.

Результаты и обсуждение

Результаты определения физико-химических характеристик представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики нитратов целлюлоз

Образец	Содержание азота N, %	$[\eta]$, дл/г	Молекулярная масса
НЦ-1	13,25	2,69	116095
наноНЦ-1	13,28	2,26	93491
НЦ-2	12,76	2,38	99788
наноНЦ-2	12,73	1,98	79112

Из таблицы видно, что при гомогенизации не происходит снижения содержания азота и связанного с этим процесса гидролиза в отличие от механического (ножевого) измельчения нитратов целлюлозы. Это связано с механизмом разрушения волокна нитрата целлюлозы на микрофибриллы. При гомогенизации происходят процессы, основанные на высоких скоростях сдвига, которые вызывают преимущественно поперечное расщепление вдоль продольной оси микрофибриллярной структуры нитрата целлюлозы, что вызывает преимущественно разрыв водородных связей.

Также как и ожидалось, гомогенизация приводит к снижению характеристической вязкости и средней вязкостной молекулярной массы образцов. Это связано с изменением структурной организации НЦ, переходом ее от волокнистой структуры к микрофибриллярной, что приводит к соответственному уменьшению размера и характеристической вязкости.

Электронные микрофотографии позволяют оценить геометрические характеристики частиц до и после процесса гомогенизации. На снимках видно, что гомогенизация всех образцов нитратов целлюлоз приводит к фибрилляции волокон и получению нано фибриллярных структур. На рисунке 1 представлены микрофотографии НЦ до и после гомогенизации.

Анализ микрофотографий, показывает также, что после гомогенизации происходит существенное уменьшение толщины волокна до наноразмерных величин. Для образца НЦ-1 размер волокна по толщине составляет 15–42 мкм, по длине 300–530 мкм, а для образца наноНЦ-1 размеры фибрилл составляют, соответственно 330-800 нм и 13-25 мкм.

Для образца НЦ-2 толщина волокна составила 10-17 мкм, длина 300-550 мкм, для образца наноНЦ-2 размер фибрилл составил 530 – 1700 нм по толщине и 14 – 23 мкм по длине.

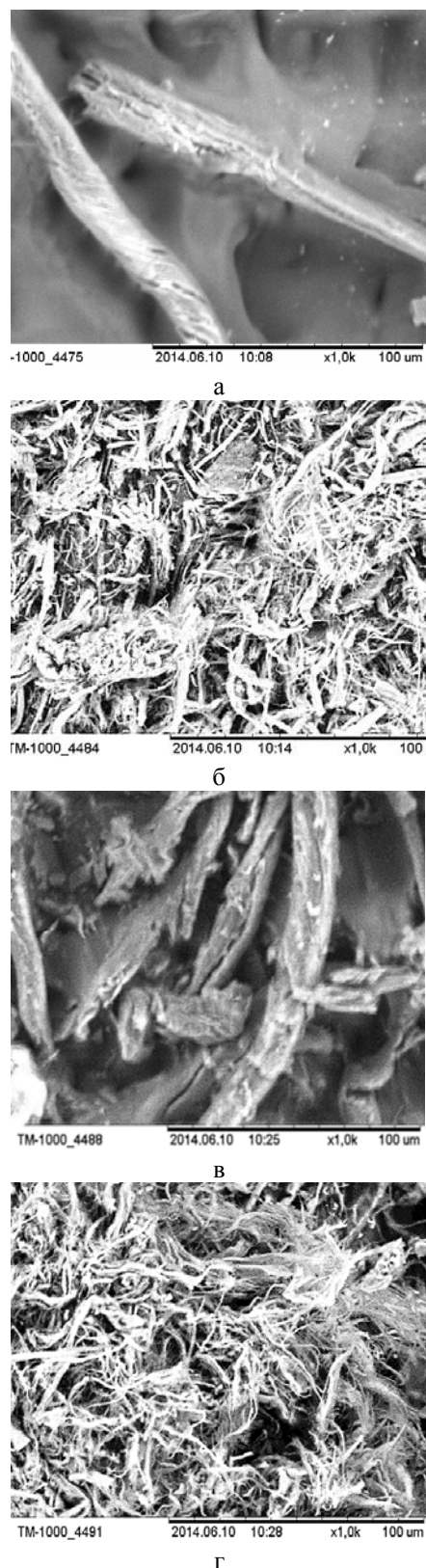


Рис. 1 - Электронные микрофотографии образцов нитратов целлюлоз: а) НЦ-1; б) наноНЦ-1; в) НЦ-2; г) наноНЦ-2

Видно, что наноразмерные НЦ, состоят из нитроцеллюлозных нановолокон – микрофибриллярных структур и их агломератов. Также наноНЦ содержит определенное количество более крупных фрагментов волокон и нефибриллированных волокон.

Полученные характеристики термической деструкции образцов НЦ до и после гомогенизации представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения параметров термодеструкции нитратов целлюлозы до и после гомогенизации

Образец	$T_{\text{нач.эф.}}$ °C	$T_{\text{к.эф.}}$ °C	ΔH , Дж	$T_{\text{пика.}}$ °C
НЦ-1	197	204	222	199
наноНЦ-1	196	201	253	198
НЦ-2	196	202	180	198
наноНЦ-2	196	202	261	198

Как видно из таблицы, температуры начала разложения образцов и температуры интенсивного разложения практически одинаковы. Это говорит о том, что фибрилляция нитратов целлюлозы не оказывает влияния на характер термической деструкции образцов. При этом необходимо отметить увеличение энтальпии разложения образца наноНЦ-1 на 14% по сравнению с образцом НЦ-1 и образца наноНЦ-2 на 45% по сравнению с НЦ-2, что вероятно связано с большой удельной поверхностью наноНЦ и возможным изменением кинетики и состава продуктов разложения.

Выводы

1. Получены образцы нанофибриллярных нитратов целлюлозы методом интенсивной механической обработки из промышленных марок нитратов целлюлозы с содержанием азота 13,25 % и 12,76 %.

2. Установлено что, в процессе фибрилляции происходит существенное уменьшение толщины волокна до наноразмерных величин; содержание азота существенно не изменяется, а средняя молекулярная масса образцов

НЦ-1 и НЦ-2 снижается на 19,5 % и 20,7 %, соответственно.

3. Фибрилляция нитратов целлюлозы не оказывает влияния на характер термической деструкции образцов.

4. Регулируя циклы гомогенизации можно получать нитраты целлюлозы с определённым размером частиц, тем самым влияя на реологические и технологические и деформационно-прочностные характеристики материалов на основе нитратов целлюлозы.

Литература

1. Наноматериалы: учебное пособие / Под ред. Рыжиков Д.И. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
2. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
3. О.А. Панченко, О.И. Титова Проблемы и достижения при получении нитратов целлюлозы// химия растительного сырья. 2005. №3. С. 85–88.
4. Валишина З. Т., Лисюкова А.В., Шипина О.Т., Косточко А. В. Управление процессом получения полимерных материалов на основе новых видов нитратов целлюлозы// Бутлеровские сообщения. 2011. Т.25. №7. С.105-112
5. В.А. Петров, Гибадуллин М.Р., Н.В. Аверьянова, Н.В. Кузнецова, А.Д. Захаров, И. А. Хамматов Получение нанодисперсных нитратов целлюлозы для энергетически конденсированных систем // «Вестник казанского технологического университета. 2012. – № 24. Том –15. С. 29 – 31.
6. Петров В.А., Аверьянова Н.В., Гибадуллин М.Р., Хамматов И. А., Каметова К.Р., Добрынин А.Б. Получение микрофибриллярной целлюлозы из различного сырья методом высокоинтенсивной механической обработки// Вестник казанского технологического университета. 2013. – № 14. Том – 16. С. 83–86.
7. Никитина Н.Н., Лабораторный практикум "Получение и анализ нитратов целлюлозы" Никитина Н.Н., Петров А.И., Баранова Н.В.. Казань, КГТУ, 2003 г. с 96.

© В. А. Петров - д-р техн. наук, проф. каф. химии и технологии высокомолекулярных соединений КНИТУ, ptrv@kstu.ru; Н. В. Аверьянова - асс. той же кафедры, natusca-1@mail.ru; М. Р. Гибадуллин – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, gibadullin@kstu.ru; И. А. Хамматов – магистр той же кафедры; Н. М. Сибгатуллина – студ. той же кафедры; И. Р. Бикмухаметов – студ. той же кафедры.

© V. A. Petrov - Ph.D., Dean of the Faculty of energy-materials and products, Professor of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds KNRTU, ptrv@kstu.ru; N. V. Averianova - Assistant of the Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, KNRTU, natusca-1@mail.ru; M. R. Gibadullin - Assistant of the Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, KNRTU, gibadullin@kstu.ru; I. A. Hammatov - Master of KNRTU; H. M. Sibgattullina – stud. KNRTU; I. R. Bikmuhametov – stud. KNRTU.