

УДК 661.728:677.21.08

ДИСПЕРГИРОВАННАЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА И ГИДРОГЕЛИ НА ЕЕ ОСНОВЕ

© А.А. Сарымсаков*, М.М. Балтаева, Д.С. Набиев, С.Ш. Рашидова, С.М. Югай

*Институт химии и физики полимеров АН РУз, ул. А. Кадыри, 7^б, Ташкент
(Узбекистан) e-mail: ospsp@polimer.uzsci.net*

Для получения препаратов микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) с устойчивыми гелеобразующими свойствами разработана методика, основанная на обработке хлопковой целлюлозы током сверхвысокой частоты с последующим диспергированием полученного продукта ультразвуком в жидкой фазе. В результате проведенных экспериментов получены образцы МКЦ с размером частиц 1–3 мкм, обладающие высокими значениями степени набухания и водоудержания.

Введение

Имеются различные подходы к получению целлюлозы в виде порошка.

Х.Х. Штеге и Б. Филипп проанализировали различные способы получения порошковой целлюлозы: механический, термомеханический, химический, высаживание целлюлозы в форме порошка из ее растворов, радиационно-химический и др. Образующиеся порошки целлюлозы различались морфологической структурой, СК, СП, химическим и гранулометрическим составом и другими характеристиками [1, 2].

При механодеструкции хлопковой целлюлозы, когда не происходит удаления аморфной фракции, получают препараты с низкой СК, вплоть до практически аморфного продукта с относительно высокими значениями СП (200–600).

Внутренние напряжения в структуре целлюлозы и наличие микротрещин значительно влияют на скорость распада и на предельную степень их полимеризации. Глубоко исследована кинетика процесса гидролиза, изменения массы целлюлозы, ее СП, накопление низкомолекулярных продуктов в зависимости от вида исходной целлюлозы, ее химического строения и т.д. [3].

В процессе химического гидролиза из целлюлозы удаляется значительная часть аморфной фракции, и продукт представляет собой высококристаллическую целлюлозу с низкой предельной степенью полимеризации, величина которой определяется свойствами исходной целлюлозы. Из хлопковой целлюлозы получают МКЦ с СП=160–250, СК=78–80% и размером частиц 40–500 мкм.

В работе [4] показана возможность получения МКЦ из хлопковой и древесной целлюлозы, где в качестве деструктирующего раствора использовали растворы серной и азотной кислот.

МКЦ получают, предварительно замачивая линт в 2–5%-ном растворе азотной кислоты с добавлением 0,05–0,20 г/л смачивателя [5].

Показана возможность проведения деструкции целлюлозы под влиянием излучений с определенной длиной волны и частиц высокой энергии. Полученные продукты сходны с образцами МКЦ, получаемыми гетерогенным гидролизом, но химически более неоднородны, содержат заметно большее количество карбонильных, карбоксильных групп и имеют желтоватую окраску [6].

В настоящее время к сверхвысоким частотам (СВЧ) излучений проявляется большое внимание, так как они являются перспективным способом термической активации химических реакций [7, 8].

* Автор, с которым следует вести переписку.

В отличие от нагрева материала внешними источниками тепла, СВЧ-излучение позволяет нагревать материал быстро и более равномерно по объему, что естественно для электромагнитных полей, глубина проникновения которых намного превышает характерную толщину слоя реагирующей системы. Кроме того, при микроволновом нагреве существенно снижается теплоунос и скорость нагрева увеличивается в сотни раз по сравнению с термическим нагревом.

При СВЧ-нагреве можно пренебречь не только теплообменом на границе, но и влиянием теплопроводности на общую картину нагрева. При этом можно быстро и по всему объему материала достичь высоких температур, требуемых для протекания реакции [9].

Целью данной работы является изыскание возможности получения образцов МКЦ из хлопковой целлюлозы с использованием СВЧ-излучения. При этом особое внимание уделялось получению частиц с размерностью приближенных к наноразмерным частицам полимеров, и исследованию их физико-химических характеристик.

Экспериментальная часть

Для исследований была использована хлопковая целлюлоза, соответствующая требованиям ГОСТ 595-79. МКЦ получали путем взаимодействия целлюлозы с водным раствором азотной кислоты концентрацией от 4 до 6% при модуле «целлюлоза : растворитель» 1 : 16 под воздействием СВЧ-излучений. Облучение СВЧ проводили на установке MS-283 ТД / MS-282 ТД при частоте 2450 МГц с входной мощностью $P_3=1300$ Вт в течение 30 мин. Полученную гидролизованную целлюлозу промывали от раствора кислот водой на вакуум-воронке до нейтральной реакции. После отжима полученную МКЦ с влажностью 50-60% сушили в сушильном шкафу при 110 ± 5 °С до постоянной массы.

Диспергирование образцов МКЦ проводили на лабораторной мельнице типа КМ-1 при температуре 25 °С в течение 1 мин. Диспергированные образцы для анализа последовательно просеивали через сита размерами 100, 71, 25 мкм.

В качестве эталона сравнения нами использованы образцы МКЦ-1, полученные классическим методом [5], соответствующие требованиям ТУ 64-11-129-92. МКЦ, синтезированную под воздействием СВЧ-излучения, обозначили как МКЦ-2.

Степень полимеризации определяли путем измерения удельной вязкости медно-аммиачных растворов целлюлозы по ГОСТ 9105-74 [10].

Водоудержание образцов исследовали по методике [11]. Степень набухания определяли визуально: по изменению объема 1 г МКЦ в 10 дм³ воде во времени в градуированном стеклянном цилиндре диаметром 25 мм и высотой 250 мм; а также микроскопически на микроскопе МБИ-6 – по набуханию элементарных частиц МКЦ во времени. Кинетические кривые набухания образцов в воде приведены на рисунке 1.

В целях получения препаратов МКЦ, с размерностью приближенных к наноразмерным полимерным частицам, эксперименты проводили в трех направлениях. Для испытания использовалась 10%-ная водная дисперсия МКЦ-1.

- ультразвуковое (УЗ) диспергирование образцов МКЦ-1 на аппарате УЗДН-2 Т в течение 15 минут с последующей их сушкой в сушильном шкафу при температуре 110 ± 5 °С. Повторность процесса семикратная. Полученный препарат обозначен как МКЦ-а.
- сушка дисперсии МКЦ в СВЧ-поле с последующим механическим измельчением, повторным смачиванием. Повторность процесса семикратная. Препарат обозначен как МКЦ-б.
- сочетание УЗ диспергирования и СВЧ-сушки образцов МКЦ при тех же условиях. Повторность процесса семикратная. Препарат обозначен как МКЦ-в.

Сравнительные физико-химические характеристики полученных образцов представлены в таблицах 4, 5 и на рисунке 2а, б.

Обсуждение результатов

В таблице 1 приведены сравнительные характеристики образцов МКЦ-1 и МКЦ-2. Анализ экспериментальных данных показывает, что при проведении процесса гидролиза под воздействием СВЧ-излучения оптимальное термо-гидролитическое расщепление макромолекул целлюлозы в кислой среде устанавливается за 30 мин. При проведении процесса по классическому методу данный эффект достигается за 3,5 ч.

При этом выход, размер частиц, СП полученных образцов МКЦ практически остаются одинаковыми. В таблице 2 представлены зависимости выхода полученных образцов МКЦ-1 и МКЦ-2 после их диспергирования на измельчителе КМ-1. Полидисперсность частиц МКЦ-1 и МКЦ-2 по размерам примерно одинакова. Содержание частиц размером менее 25 мкм составляет для МКЦ-1 62%, для МКЦ-2 – 64%. Таким образом, СВЧ-облучение не приводит к изменению полидисперсности полученных образцов МКЦ.

Далее нами проведены исследования взаимодействия образцов МКЦ-1 и МКЦ-2 с водой. Известно, что гели МКЦ обладают высокой способностью удерживать воду [12–14]. Исследованиями установлено, что образцы МКЦ-1 и МКЦ-2 в водной среде имеют одинаковые предельные значения водоудерживания, равные 300–320%. С целью разделения значений водоудерживания и набухания образцов МКЦ-1 и МКЦ-2 нами проведены исследования кинетики предельных значений их набухания в воде.

Набухание образцов (рис. 1) по изменению суммарного объема МКЦ-1 и МКЦ-2 протекает достаточно быстро и завершается в первые минуты. При этом значения степени набухания МКЦ-2 значительно выше, чем у МКЦ-1. При выдерживании этих образцов в водной среде протекает процесс десорбции межфазной воды в течение 10–12 мин с уменьшением объема МКЦ. Объемы десорбированной воды для образцов МКЦ-1 и МКЦ-2 практически равны. Процесс десорбции межфазной воды завершается для МКЦ-1 за 15–17 мин, для МКЦ-2 – за 13–15 мин. С достижением максимума процесса межфазного водоудерживания, значение которого определяется физической структурой МКЦ и ее способом получения, начинаются два конкурирующих процесса: частичная десорбция межфазной воды и набухание элементарных частиц МКЦ. С установлением равновесия между процессами сорбции и десорбции межфазной воды значения степени набухания остаются постоянными, что подтверждается кинетическими кривыми набухания МКЦ-1 и МКЦ-2; определенными микроскопическими методами (рис. 1, кривые 3 и 4). Характер кривых 3 и 4 соответствует истинному набуханию элементарных частиц МКЦ. МКЦ-1 имеет относительно низкие скорость и время предельного значения набухания и водоудерживания по сравнению с МКЦ-2, что объясняется ее структурными особенностями.

Сопоставление кривых набухания, полученных визуальным путем и микроскопическими методами, дало возможность установить истинные величины набухания частиц МКЦ и их значения межфазного водоудерживания.

В результате механических и ультразвуковых воздействий в водных средах образуются более мелкие частицы с узким распределением частиц по размерам, сохраняющие исходную кристалличность. При ультразвуковом диспергировании МКЦ-1 и 2 в воде в течение 15 мин выход фракции частиц с размером менее 25 мкм для МКЦ-1 составил 63,8 и для МКЦ-2 – 93,6%. При этом фракция с размером менее 10 мкм составляла для МКЦ-1 23% и для МКЦ-2 – 61,4%. СК диспергированных образцов МКЦ-1 и 2 оставались на уровне исходных образцов МКЦ и варьировались в пределах 78–83% (табл. 3).

Таблица 1. Сравнительные характеристики образцов МКЦ-1 и МКЦ-2

| Образцы | Время гидролиза, мин | Выход, % | Размер частиц, мкм | СП, % | |
|---------|----------------------|----------|--------------------|-----------------------|------------------------|
| | | | | Размер частиц <25 мкм | Размер частиц >100 мкм |
| МКЦ-1 | 210 | 94 | 20–120 | 161,7 | 171,8 |
| МКЦ-2 | 30 | 90 | 10–120 | 166,7 | 173,8 |

Таблица 2. Влияние способа гидролиза хлопковой целлюлозы на разброс частиц МКЦ по размерам, при их диспергировании

| Размер частиц, мкм | Выход, % | |
|--------------------|----------|-------|
| | МКЦ-1 | МКЦ-2 |
| >100 | 5 | 2 |
| 100–71 | 7 | 5 |
| 71–25 | 26 | 29 |
| 25> | 62 | 64 |

Таблица 3. Характеристики образцов МКЦ, подвергнутых УЗ-диспергированию (время УЗ-диспергирования 15 мин, температура 27 °С, модуль МКЦ : вода 1:30)

| Образцы | Выход, % | | СК, % |
|---------|-----------------------|-----------------------|-------|
| | размер частиц <25 мкм | размер частиц <10 мкм | |
| МКЦ-1 | 63,8 | 23 | 78 |
| МКЦ-2 | 93,6 | 62,4 | 83 |

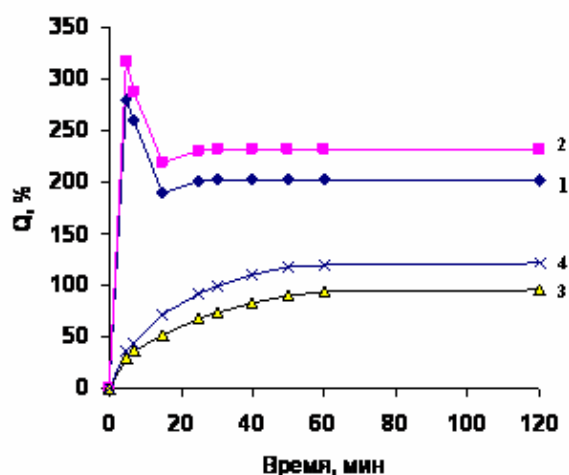


Рис. 1. Кинетические кривые набухания в воде:

МКЦ-1: 1 – по суммарному объему; 3 – микроскопически; МКЦ-2: 2 – по суммарному объему; 4 – микроскопически

Таким образом, установлено, что образцы МКЦ-2, полученные нетрадиционным способом, имеют высокие значения как межфазного водоудержания, так и набухания. В результате механических и ультразвуковых воздействий образцы МКЦ-2 легко разрушаются на более мелкие частицы.

Высокие значения степени набухания и водоудержания МКЦ-2 можно объяснить тем, что нагрев под воздействием СВЧ-излучения зависит от диэлектрических свойств нагреваемого материала [9] и не зависит от его теплопроводности. При этом в нагреваемом объекте, как правило, имеет место обратный градиент температуры, т.е. значение температуры внутри материала выше, чем на его поверхности. Разогрев реакционной массы до заданной температуры происходит практически безынерционно и по всему объему.

Повышение воздействующей мощности СВЧ пропорционально ускоряет процесс парообразования по всему объему [15], следовательно, и скорость нарастания давления пара внутри частиц МКЦ. Поскольку истечение пара из частиц МКЦ пропорционально \sqrt{p} , где p – давление пара, компенсация истечения требует относительного увеличения давления на величину, пропорциональную $1/\sqrt{p}$. Но это убывающая с увеличением p функция. Поэтому чем выше воздействующая на материал мощность, тем менее значимой является потеря давления в частице вследствие истечения из нее пара и, соответственно, тем быстрее увеличивается давление, приводящее к разрушению поверхности целлюлозы с образованием микротрещин. Из заключения авторов [15] и полученных нами экспериментальных данных следует, что при получении МКЦ-2 увеличение воздействующей мощности дает двойной эффект: ускорение образования в грануле давления ненасыщенного пара, необходимого для деструкции, с одной стороны, и повышение абсолютного значения этого давления за счет снижения доли истечения пара из частиц МКЦ, с другой. Суммирование этих эффектов приводит к более быстрому сокращению времени гидролиза τ , чем роста воздействующей мощности, а следовательно, и к уменьшению энергии, затрачиваемой на гидролиз целлюлозы. С ростом воздействующей мощности излучения сокращается энергия и время гидролиза. При этом чем выше скорость нарастания внутреннего давления, тем больше проявляется эффект ударного воздействия, которое, очевидно, должно сказываться на скорости распада частиц МКЦ с образованием микротрещин.

В таблице 4 представлена зависимость размеров частиц МКЦ и СП, СК от кратности СВЧ- и УЗ-обработок.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при многократной обработке образцов МКЦ-1 в УЗ-поле их СП и СК остаются практически без изменений, а средний размер частиц снижается в 2 раза (МКЦ-а).

При многократной обработке МКЦ-1 в СВЧ-поле СП образцов также остается без изменений. Средний размер частиц снижается в 3 раза. СК возрастает с 65 до 74% (МКЦ-б). При сочетании многократной УЗ и СВЧ обработки МКЦ-1 СП образцов оставалась практически без изменений при незначительном увеличении их СК, однако, средний размер частиц уменьшился в 15–23 раза и достиг значений 1–3 мкм (МКЦ-в).

Существенное снижение средней размерности МКЦ-в по отношению к МКЦ-а и МКЦ-б объясняется тем, что при СВЧ сушке влажной МКЦ-1 происходит образование микротрещин, что при УЗ-диспергировании приведет к распаду МКЦ на более мелкие фрагменты.

Полученные образцы МКЦ-в с размерностью 1–3 мкм в водной среде не подвержены агломерации, а при их сушке агрегируются в более крупные частицы, что объясняется увеличением значений поверхностной энергии при уменьшении средних размеров частиц МКЦ.

Далее нами проведены электронно-микроскопические исследования образцов МКЦ полученных различными способами. На рисунке 2 представлены растровые электронно-микроскопические (РЭМ) снимки этих образцов.

При последовательной семикратной СВЧ-сушке влажной МКЦ и ее измельчении в сухом состоянии (рис. 2а) на лабораторной мельнице средний размер частиц составляет 20–40 мкм. При последовательной семикратной СВЧ-сушке влажной МКЦ и ее измельчении во влажном состоянии на УЗ диспергаторе (рис. 2б) средний размер частиц составляет 1–3 мкм. Снижение средних размеров объясняется развитием микротрещин, образующихся при СВЧ-облучении, при их УЗ диспергировании.

В таблице 5 представлены значения степени набухания и водоудержания образцов МКЦ, полученных в различных условиях.

Таблица 4. Характеристики образцов МКЦ, обработанные УЗ- и СВЧ-облучением

| Образцы | Облучение | Кратность облучения | Размер частиц, мкм | СП, % | СК, % |
|---------|-----------|---------------------|--------------------|---------|-------|
| МКЦ-а | УЗ | 1 | 20–100 | 220–240 | 63 |
| | | 7 | 10–50 | 210–235 | 63 |
| МКЦ-б | СВЧ | 1 | 20–120 | 175–180 | 65 |
| | | 7 | 20–40 | 165–170 | 74 |
| МКЦ-в | УЗ+ СВЧ | 1 | 20–70 | 170–180 | 68 |
| | | 7 | 1–3 | 150–160 | 72 |

2а

2б

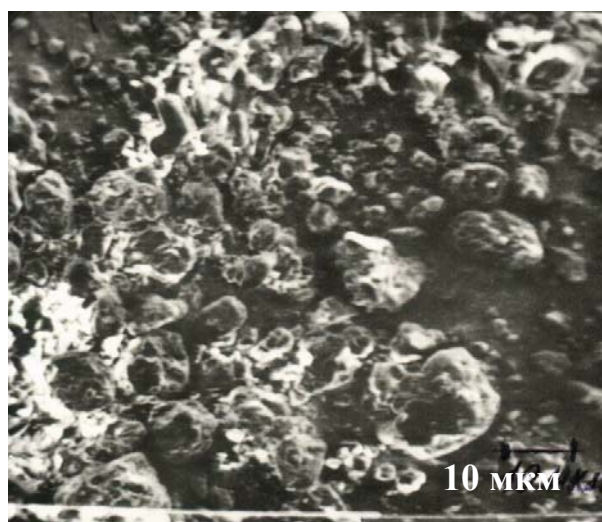


Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические снимки образцов МКЦ (увеличение $\times 1000$): 2а – МКЦ-б; 2б – МКЦ-в

Таблица 5. Значения степени набухания и водоудержания образцов МКЦ полученные в различных условиях

| Образцы | Водоудержания, % | Набухания, % |
|---------|------------------|--------------|
| МКЦ-1 | 280 | 95 |
| МКЦ-2 | 317 | 121 |
| МКЦ-а | 290 | 100 |
| МКЦ-б | 330 | 128 |
| МКЦ-в | 900 | 128–130 |

Из таблицы 5 видно, что значения степени набухания и водоудержания образцов возрастают в ряду МКЦ-1 < МКЦ-а < МКЦ-б < МКЦ-в.

В целях изучения синерезисных явлений из образцов МКЦ-а, б, в получены 10%-ные водные гели путем УЗ диспергирования в течение 15 мин. Гели, полученные из МКЦ-в, не проявляют синерезисных явлений при длительном хранении. Гели, полученные из МКЦ-б, освобождают связанную воду в течение 20–24 ч. Гели, полученные из МКЦ-а, освобождают связанную воду в течение 5–6 ч.

Выводы

1. Показана возможность получения образцов МКЦ со средним размером частиц 3–5 мкм посредством чередования СВЧ-излучения и УЗ диспергирования.
2. Установлено, что снижение средних размеров частиц МКЦ приводит к увеличению их степени набухания и водоудержания.
3. Получены образцы устойчивых гелей МКЦ, не подверженных синерезису при их длительном хранении.

Список литературы

1. Steege H.H., Philipp B. Herstellung, Charakterisierung und Anwendung mikrokristalliner Zellulose // Zellstoff und Papier. 1974. Bd. 23. №3. S. 68–73.
2. Schempp W., Philipp B., Steege H.H. Zellulosepulver – eineneus klasse von Zelluloseprodukten-Herstellung, Charakterisierung und Anwendung // Papier (BDR). 1976. Bd. 30. №12. S. 501–509.
3. Филипп Б., Штере Х.-Х. Влияние различных параметров реакции на гетерогенный распад целлюлозы при получении микрокристаллического целлюлозного порошка // Химия древесины. 1976. №2. С. 3–9.
4. Хакимова Ф.Х., Ковтун Т.Н., Носкова О.А. Получение модифицированной целлюлозы // Деп. в ВИНТИ. 1994. №2272. В. 94. С. 21.
5. Пат. 9600709.1 Узбекистан. Способ получения порошковой целлюлозы / Давыдовская С.М., Набиев Д.С., Рашидова С.Ш. Опубл 19.07.96.
6. Гарифзянов Г.Г., Матухин Е.Л., Нусинович Д.С., Храпковский Г.М. Использование радиационной деструкции для получения кормовых продуктов: Тез. докл. Всесоюз. конф. по проблемам использования целлюлозы и ее производных в медицинской и микробиологической промышленности. Ташкент, ноябрь, 1989. Ташкент, 1989. С. 113.
7. Abramovitch R. Org. Prep. Int. 1991. V. 23. №6. P. 685–711.
8. Whittaker A., Mingos D. Electromagnetic Energy // J. Microwave Power. 1994. V. 29. №4. P. 195–219.
9. Брыков А.С., Рикенглаз Л.Э., Целинский И.В., Астратъев А.А. Интенсификация твердофазных химических процессов в условиях микроволнового нагрева // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70В. №11. С. 1885–1860.
10. ГОСТ 9105-74. Целлюлоза. Метод определения степени полимеризации.
11. Пакшвер А.Б., Конкина А.Л. Контроль производства химических волокон. М., 1967. С. 608.
12. Котельникова Н.Е., Петропавловский Г.А., Шевелев В.А., Волкова Л.А., Васильева Г.Г. Взаимодействие микрокристаллической целлюлозы с водой // Cellul. Chem. and Tehnol. 1976. V. 4. №10. P. 391–399.
13. Солодкова Т.К., Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е., Тарасова Е.Н., Шаршеналиева З.Ш. Изучения процесса гелеобразования порошкообразных целлюлоз, полученных в среде органических растворителей: Тез. докл. Всесоюз. конф. по проблемам использования целлюлозы и ее производных в медицинской и микробиологической промышленности. Ташкент, ноябрь, 1989 г. Ташкент, 1989. С. 92.
14. Сагатова Т.А., Мягкова Н.В., Бахрамов М., Давранов Б.К. Получение порошковых целлюлоз, обладающих гелеобразующими свойствами: Тез. докл. Всес. конф. по проблемам использования целлюлозы и ее производных в медицинской и микробиологической промышленности. Ташкент, ноябрь, 1989 г. Ташкент, 1989. С. 91.
15. Фельдман Н.Я. Некоторые особенности обжига вспучиваемых материалов в микроволновом поле // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71В. №10. С. 1603–1607.

Поступило в редакцию 3 марта 2004 г.

После переработки 4 мая 2004 г.