спиробромина МКЦ из водно-этанольных растворов (см. табл. 1,3). Видно, что в широкой области изменения состава бинарного раствора значения K_o фотрина почти вдвое меньше соответствующих значений спиробромина, несмотря на то, что молекулярная масса последнего гораздо больше (431 и 567 соответственно). Отсюда следует, что различие величин K_o обоих веществ не обусловлено ситовым эффектом. Напрашивается мысль, что и в данном случае решающую роль играют ион-дипольные взаимодействия. Действительно, начиная с $N_2 \approx 0{,}80$, когда ион-дипольные взаимодействия становятся очень слабыми, значения K_o обоих веществ становятся почти равными. Согласно современным представлениям, сорбция обоих веществ, как и другие реакции, протекает преимущественно в аморфных участках целлюлозы и ее производных [10]. Однако сорбция за счет ион-дипольных взаимодействий протекает, по-видимому, также на обширной межфазной границе аморфные–кристаллические участки МКЦ. Не исключены также ион-дипольные взаимодействия спиробромина с ассоциированными карбоксильными группами аморфных участков.

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что при зафиксированной природе НЭ параметры сорбции спиробромина K, K_d и K_o уменьшаются с возрастанием N_2. При зафиксированном значении N_2 параметры сорбции спиробромина уменьшаются в ряду: метанол>этанол>изопропанол>третбутанол. В обоих случаях выигрыш ΔG_t уменьшается и сорбционное равновесие сдвигается в сторону бинарного раствора вода–НЭ за счет возрастания термодинамической выгодности сольвофобных взаимодействий.

1. Бычковский П.М. Закономерности сорбции некоторых биологически активных электролитов монокарбоксилцеллюлозой из водных и бинарных водно-органических сред: Автореф... канд. хим. наук: 12.05.98. Мн., 1998.
2. Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л., Старобинец Г.Л. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 1996. №1. С. 52.
3. Капуцкий Ф.Н., Старобинец Г.Л., Юркштович Т.Л. и др. // Там же. 1996. №2. С. 29.
4. Капуцкий Ф.Н., Бычковский П.М., Юркштович Т.Л. и др. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. С. 47.
5. Бычковский П.М., Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. №3. С. 41.
6. Klose M. and Naberukhin Ju. //Z. Phis. Chem. (DDR). 1986. Vol. 267. № 6. P. 1173.
7. Franks F., Ann N. // J. Acad. Sci. 1965. Vol. 125. № 2. P. 277.
8. Маленков Г.Г. Физическая химия: Сб. / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М., 1984. С. 50.
9. Капуцкий Ф.Н., Старобинец Г.Л., Юркштович Т.Л. и др. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 2. С. 29.
10. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. С. 16.

Поступила в редакцию 17.01.2000.

УДК 547.458.81

Е.В. ГЕРТ, А. СОКАРРАС-МОРАЛЕС, А.В. МАТЮЛЬКО, М.В. ШИШОНОК, О.В. ЗУБЕЦ, Ф.Н. КАПУЦКИЙ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКОВЫХ ФОРМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ-II НЕТРАДИЦИОННОГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Powder forms of cellulose-II with microcrystalline and amorpho-crystaliine morphology have been prepared by a conventional scheme using NaOH, and by a non traditional scheme using HNO_3. Powder cellulose-II forms prepared by the non-traditional scheme are superior to their traditionally prepared analogues in sorption capacity towards iodine and Congo red.

Изыскание способов получения порошковых форм целлюлозы (ПЦ) с улучшенными свойствами актуально в связи с возрастающим практическим значением этих материалов. Наиболее распространенная разновидность ПЦ – микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ). МКЦ получают путем частичного кислотного гидролиза целлюлозного волокна до так называемой "предельной степени полимеризации (СП)". Подавляющее число исследо-

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

ваний в этой области посвящено совершенствованию условий гидролитического расщепления нативного волокна (целлюлозы-I), характеристике свойств и определению областей применения выделяемой МКЦ-I [1–3]. В то же время лишь отдельными публикациями [4,5] представлена аналогичная информация о гидратцеллюлозе (целлюлозе-II) в форме порошка, получаемого на основе нативного волокна с использованием гидролитического способа диспергирования. По данным [5], переход от полиморфа целлюлоза-I к полиморфу целлюлоза-II приводит к повышению дисперсности и белизны конечных продуктов, что важно, например, при использовании их в фармацевтической практике. Полиморфное превращение традиционно осуществляют путем мерсеризации нативной целлюлозы 15–20%-ным раствором едкого натра. Таким образом, для получения порошковой целлюлозы-II из нативного волокна используют как щелочные, так и кислотные реагенты, что неудобно в технологическом отношении.

В данной статье обсуждается возможность полиморфного преобразования и гидролитического диспергирования целлюлозы единственным реагентом – азотной кислотой. Проводится структурно-адсорбционная характеристика препаратов, приготовленных по чисто кислотной схеме в сравнении с аналогичными препаратами традиционного приготовления, а также с МКЦ-I.

Материал и методика

Исходным материалом для получения порошковых форм служила облагороженная древесная сульфитная целлюлоза марки «Райкорд» (96% α-целлюлозы, СП = 1500).

Рабочий раствор HNO_3 концентрации 68,5% готовили на основе коммерческой 72%-ной HNO_3 марки «ОСЧ». Концентрацию кислоты контролировали по плотности раствора при 20^0С. Наряду с кислотой использовали 18%-ный раствор NaOH. Получение всех порошковых форм целлюлозы завершалось многократной промывкой конечных продуктов до нейтральной реакции промывных вод, вытеснением воды ацетоном и высушиванием порошка при комнатной температуре. После высушивания препараты доизмельчали в ступке до уровня дисперсности, позволяющего просеивать порошок через сито с ячейкой 100 мкм.

О физических и химических изменениях целлюлозы в процессе полиморфного преобразования азотнокислым способом судили по ИК-спектрам (Specord 75 IR). Для подготовки образцов использовали методику [6]. Содержание связанного азота в препаратах определяли по методу Кьельдаля [7].

Степень полимеризации порошковых форм целлюлозы оценивали по вязкости растворов нитроэфиров в соответствии с методикой [8], которая была успешно протестирована на образцах целлюлозы с известной СП.

Рентгенограммы препаратов записывали на дифрактометре HZG-4a (CuK_α-излучение, Ni-фильтр). Образцы в виде плоских дисков готовили путем холодного прессования. Индекс кристалличности образцов определяли, согласно методике [9], по дифрактограммам, полученным в идентичных условиях.

Морфологию структурных элементов, составляющих частицы приготовленных порошков, изучали в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К. Диспергирование частиц ПЦ осуществляли сначала путем растирания смоченного водой порошка между двумя матовыми стеклами до образования молокоподобной массы. Затем эту массу разбавляли водой и облучали в пробирке ультразвуком (прибор УЗДН-2Т, 22 кГц, настройка на максимальную мощность) в течение 10 мин. В конечном счете получали слегка опалесцирующую дисперсию, каплю которой наносили на поверхность свежерасщепленной слюды и испаряли дисперсионную среду. Препараты для просмотра в микроскопе готовили методом платиноуглеродных реплик.

Поверхность частиц порошков и поперечных срезов волокон изучали в растровом электронном микроскопе S-520 (Hitachi). Поперечные срезы получали на ручном микротоме с помощью лезвия бритвы. Исследуемые поверхности металлизировали золотом в газоплазменном разряде.

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

Методика определения водоудерживающей способности (ВУС) целлюлозы взята из работы [10]. Величину сорбции йода оценивали по методике [11], а красителя конго-красного – по методике [12].

Результаты и их обсуждение

Обсуждаемые азотнокислые способы получения порошковых форм целлюлозы-II основаны на способности HNO_3 образовывать с целлюлозой аддитивное соединение Кнехта (СК) при концентрации 68–69%, а также гидролитически расщеплять целлюлозное волокно при малых концентрациях и повышенных температурах.

Аддитивное СК известно давно [13], но до сих пор доказательно не охарактеризовано ни по химическому составу и строению, ни по физической структуре. Под действием воды из СК, полученного на основе нативной целлюлозы, регенерируется полиморф целлюлоза-II, что позволяет реализовать чисто кислотную схему переработки нативного волокна в порошковые формы целлюлозы-II.

Для гидролитического расщепления целлюлозного волокна при получении МКЦ используют, как правило, HCl, реже H_2SO_4 [14]. В литературе встречаются лишь отдельные указания на применение для этой цели HNO_3 [15, 16], хотя гидролитическая активность ее довольно высока. Еще Оствальд на примере гидролиза сахарозы в растворах ряда кислот установил наибольшую активность у HCl, и она была взята за единицу сравнения. Согласно аналогичным опытным данным по гидролизу целлюлозы в 2н растворах различных кислот, гидролитическая активность HNO_3 при 100^0C близка к активности HCl (0,95 против 1), тогда как у H_2SO_4 она равна 0,57 [17]. Развитие работ по применению HNO_3 для получения МКЦ сдерживала, вероятно, известная способность этой кислоты химически видоизменять целлюлозу.

По нетрадиционной методике, с использованием только азотной кислоты, нами были приготовлены два препарата целлюлозы-II в форме порошка. При получении препарата с микрокристаллической структурой (МКЦ-IIн) древесную целлюлозу вначале обрабатывали в течение 3ч при температуре тающего льда и жидкостном модуле 20 мл/г азотной кислотой концентрации 68,5%. Данная обработка должна обеспечивать полное внутрикристаллитное набухание нативной целлюлозы с тем, чтобы при последующем действии воды ее трансформация через СК в полиморф целлюлоза-II завершалась нацело. Именно древесная целлюлоза с присущей ей умеренной кристалличностью является наиболее подходящим материалом для полного завершения указанных превращений под действием 68–69%-ной HNO_3, а затем воды. В случае хлопковой целлюлозы, характеризующейся относительно крупными и совершенными кристаллитами, фазовые переходы целлюлоза-I → СК и соответственно СК → целлюлоза-II осуществляются частично [18].

Азотная кислота концентрации 68–69% способна оказывать на целлюлозу слабое нитрующее действие [18, 19]. Для понижения нитрующей активности кислоты обработку проводили при пониженной температуре, что, однако, увеличивало время взаимодействия, которое необходимо для полного превращения целлюлозы в СК [19]. Набухшую в 68,5%-ной HNO_3 целлюлозу отжимали до (примерно) трехкратного привеса. При отжиме освобождается не менее 60% кислоты от исходного объема. Эта кислота после соответствующего доукрепления и компенсации потерь вновь может быть использована для полиморфного преобразования целлюлозы. К отжатой волокнистой массе добавляли воду в количестве, необходимом для образования 2,0–2,5н-ной HNO_3 из крепкой кислоты, сорбированной волокном. В результате операции разбавления из СК регенерируется целлюлоза-II, которую гидролизовали до «предельной СП» 2,0–2,5н-ной HNO_3 при кипении (жидкостной модуль ~10мл/г) в течение 1ч.

Второй препарат (ПЦ-IIн) был приготовлен по чисто кислотной схеме на основе целлюлозы, предварительно гидролизованной до «предельной СП». Гидролиз осуществляли кипящей 2,5н-ной HNO_3 при жидкостном модуле 10

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

мл/г в течение 1ч. Полученную таким образом МКЦ-I промывали и высушивали по приведенной нами методике. Часть этого материала была оставлена для исследований, а часть – трансформирована в полиморф целлюлоза-II с помощью 68,5%-ной HNO_3 согласно описанному.

С целью сравнительной характеристики порошковых форм целлюлозы-II чисто кислотного приготовления были также получены препараты МКЦ-IIт и ПЦ-IIт с аналогичной структурой, но по традиционной схеме. В традиционной схеме процедуру полиморфного преобразования нативной целлюлозы осуществляли путем обычной мерсеризации 18%-ным раствором NaOH в течение 1ч при температуре тающего льда и жидкостном модуле 20 мл/г. Условия гидролиза, промывки и высушивания всех приготовленных образцов были идентичными, отличался лишь способ перевода нативной целлюлозы в гидратцеллюлозу.

Выход конечных порошковых продуктов определяется главным образом величиной потери материала в процессе гидролиза целлюлозного волокна до «предельной СП». Эта потеря наиболее ощутима в случае гидролиза целлюлозы-II, кристаллическая структура которой менее совершенна, чем у целлюлозы-I. Соответственно препараты МКЦ-IIн и МКЦ-IIт получаются с выходом 72–75% от массы исходной целлюлозы, тогда как выход препаратов МКЦ-I, ПЦ-IIн и ПЦ-IIт составляет 80–83%.

В ИК-спектрах всех приготовленных препаратов отсутствуют признаки окислительных превращений (область 1700–1800 $см^{-1}$). Слабые полосы поглощения нитроэфирных групп (1650, 1280, 850, 750 $см^{-1}$) проявляются лишь в спектре препарата ПЦ-IIн, при получении которого 68,5%-ная HNO_3, оказывающая нитрующее действие, используется на конечной стадии процесса. Согласно химическому анализу, данный препарат содержит приблизительно 8 нитроэфирных групп в 100 элементарных звеньях целлюлозы. При получении МКЦ-IIн за обработкой целлюлозного волокна 68,5%-ной HNO_3 следует операция его гидролитического расщепления. В результате гидролиза большая часть нитроэфирных групп, введенных на первой стадии, удаляется из волокна вместе с аморфной связующей [18]. Из сравнения спектра МКЦ-I со спектрами остальных препаратов следует, что интенсивность полос поглощения 1430, 1111, 890 $см^{-1}$ изменяется в соответствии с известными особенностями проявления в ИК-области полиморфов целлюлоза-I и целлюлоза-II [20].

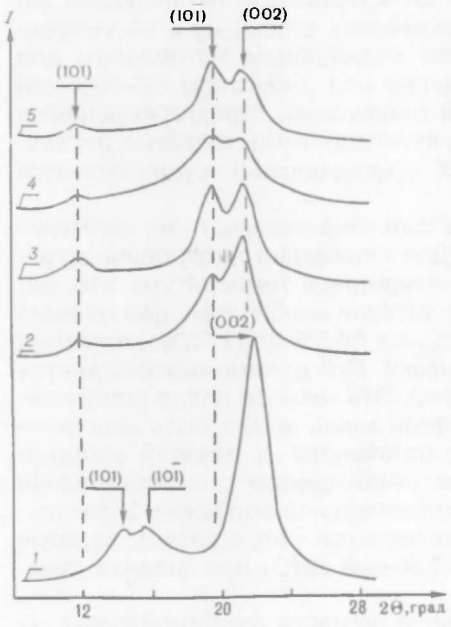

Рис. 1. Рентгенодифрактограммы порошковых форм целлюлозы:
1 – МКЦ-I, *2* – МКЦ-IIн, *3* – МКЦ-IIт; *4* – ПЦ-IIн; *5* – ПЦ-IIт

Рентгенодифрактограммы приготовленных препаратов представлены на рис.1. Из сравнения углового положения рефлексов на дифрактограммах 2 и 4 с таковым на дифрактограммах аналогичных образцов, полученных путем традиционной мерсеризациии (3 и 5), следует, что под действием 68,5%-ной HNO_3 полиморфное преобразование нативной кристаллической структуры протекает практически нацело. Вместе с тем есть основание говорить и о присутствии некоторой «остаточной нативности» в МКЦ-IIн, поскольку на ее дифрактограмме наиболее интенсивен рефлекс (002), что нехарактерно для целлюлозы-II (дифрактограммы 3, 5) и характерно для целлюлозы-I (дифрактограмма 1). К такому же выводу можно придти и на основании данных электронной микроскопии, которые будут рассмотрены далее. Если учесть, что при использовании 18%-

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

ного раствора NaOH полиморфное превращение волокнистой целлюлозы осуществляется в условиях значительно большего набухания, чем при использовании 68–69%-ной HNO_3 [19], то предположение о сохранении в последнем случае некоторых признаков нативной структуры представляется весьма логичным. В процессе полиморфного преобразования под действием HNO_3 целлюлозное волокно претерпевает заметно большую декристаллизацию, чем при обычной мерсеризации раствором NaOH. Это различие в кристалличности сохраняется и после гидролиза целлюлозы до «предельной СП». Индекс кристалличности у МКЦ-IIн – 0,44, тогда как у МКЦ-IIт он равен 0,57 (таблица). Полиморфное превращение МКЦ-I под действием HNO_3 сопровождается наиболее глубокой декристаллизацией, предполагаемые причины которой были рассмотрены в работе [18]. Препарат ПЦ-IIн характеризуется дифрактограммой 4, типичной для целлюлозы-II с очень низкой степенью структурной упорядоченности (индекс кристалличности 0,23 против 0,45 у ПЦ-IIт).

Некоторые характеристики порошковых форм целлюлозы

Образец	СП	Индекс кристалличности	ВУС, %	ВУС*, %	Сорбция I_2, мг/г
МКЦ-I	170	0,67	58	56	19,9
МКЦ-IIн	50	0,44	107	73	76,3
МКЦ-IIт	50	0,57	105	65	27,0
ПЦ-IIн	150	0,23	155	83	261,4
ПЦ-IIт	160	0,45	208	100	119,1

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии фрагментов, на которые распадаются приготовленные препараты в результате ультразвукового диспергирования. В случае МКЦ-I (рис. 2*а*) четко выражены хорошо известные, асиммет-

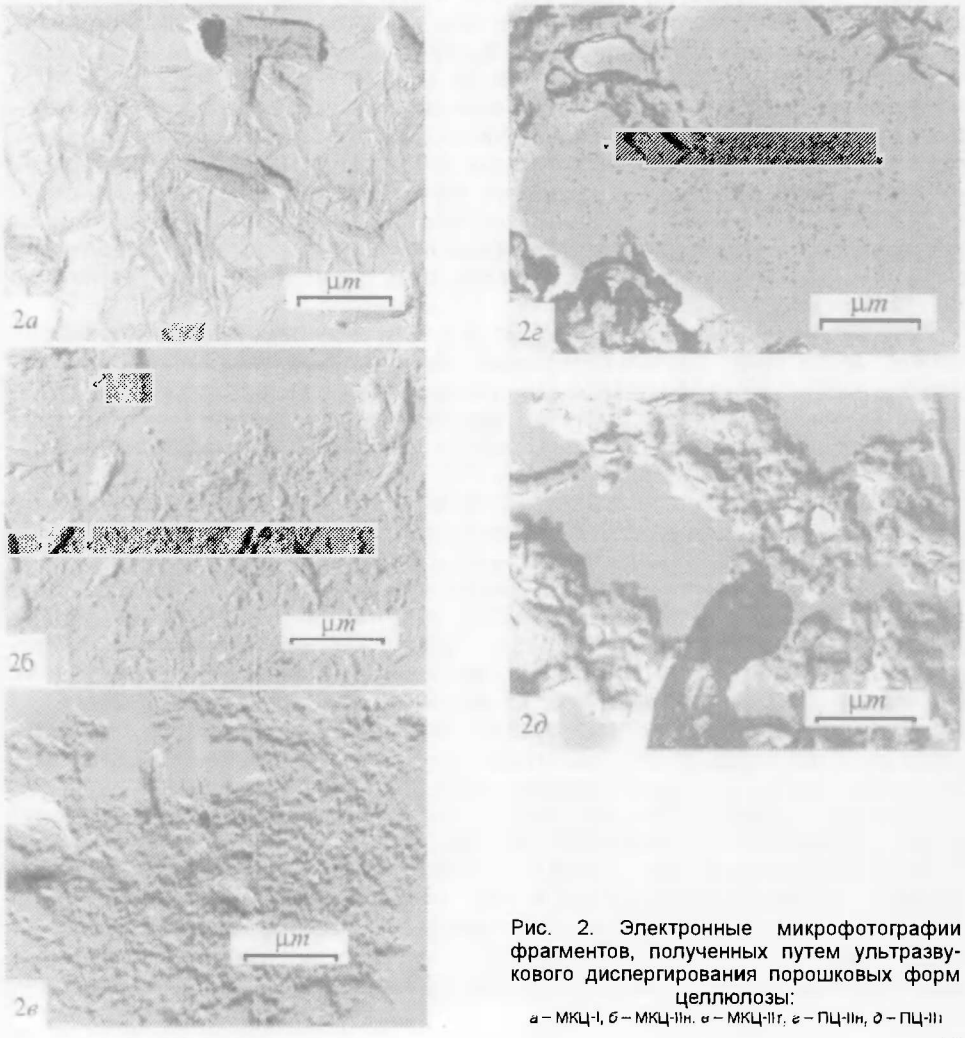

Рис. 2. Электронные микрофотографии фрагментов, полученных путем ультразвукового диспергирования порошковых форм целлюлозы:
а – МКЦ-I, *б* – МКЦ-IIн, *в* – МКЦ-IIт, *г* – ПЦ-IIн, *д* – ПЦ-IIт

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

ричные агрегаты микрокристаллов игольчатой формы. К настоящему времени твердо установлено, что такая «игольчатая морфология» типична для микрокристаллов, выделяемых из нативного целлюлозного волокна [14]. Исходя из средней величины "предельной СП" МКЦ-I, равной 170, протяженности ангидроглюкозного звена целлюлозы (5,15 Å) и вытянутой конформации макромолекул в микрокристаллах, можно заключить, что средний продольный размер микрокристаллов данного нативного материала около 900 А. Согласно работам [21, 22], средний поперечный размер кристаллитов целлюлозы сульфитного способа выработки – примерно 60 Å. На микрофотографии (см. рис. 2*а*) можно различить отдельные несагрегировавшиеся частицы, размеры которых близки к указанным.

При переходе от целлюлозы-I к целлюлозе-II происходят значительные изменения в дисперсности и морфологии кристаллитов (рис. 2*б,в*). Средняя величина «предельной СП» как МКЦ-IIн, так и МКЦ-IIт равна приблизительно 50 (см. таблицу), что означает более чем трехкратное уменьшение длины кристаллитов в сравнении с МКЦ-I. Из-за малых размеров и повышенной склонности к агрегации, протекающей в процессе препарирования дисперсии, отдельные микрокристаллы МКЦ-IIн и МКЦ-IIт трудно различимы. На микрофотографии препарата, приготовленного через стадию сильного набухания исходной целлюлозы в щелочном растворе (МКЦ-IIт), отсутствуют выраженные признаки асимметричной формы микрокристаллов (рис. 2в). Аналогичный электронно-микроскопический снимок микрокристаллов целлюлозы-II, выделенных кислотным гидролизом из вискозного волокна, можно найти в известной монографии О.А. Баттиста [14]. В то же время из сравнения микрофотографий 2*б* и 2*в* следует, что, несмотря на приблизительно одинаковую величину «предельной СП», а следовательно, и длину микрокристаллов, у МКЦ-IIн в отличие от МКЦ-IIт довольно отчетливо проявляются элементы асимметричной агрегации микрокристаллов, характерные для нативной МКЦ. Эта морфологическая особенность МКЦ-$II_н$ сопряжена, на наш взгляд, с относительно небольшим набуханием исходной целлюлозы при использовании для ее полиморфного преобразования 68–69%-ной HNO_3, а не традиционного раствора NaOH. Мы полагаем, что после фазового превращения под действием HNO_3 кристаллиты целлюлозного волокна сохраняют «элементы памяти» о морфологии своего нативного предшественника.

При получении ПЦ-IIн и ПЦ-IIт (рис. 2 *г,д*) путем полиморфного преобразования МКЦ-I (рис. 2*а*) как щелочным, так и кислым реагентами, средняя величина СП (170), характерная для нативных микрокристаллов, практически не меняются, тогда как размеры кристаллитов и кристалличность материала в целом значительно уменьшаются (см. таблицу). Длина кристаллитов уже не определяется величиной СП (последняя больше). Микрокристаллическая структура целлюлозы-I преобразуется в обычную аморфно-кристаллическую структуру целлюлозы-II с небольшой величиной СП. Это обстоятельство и обусловливает резкое изменение морфологии фрагментов, наблюдаемых в электронном микроскопе (ср. рис. 2*а* с рис. 2 *г, д*). Чрезвычайно высокая склонность частиц ПЦ-IIн и ПЦ-IIт к агрегации приводит к образованию главным образом грубых, рыхлых фрагментов в виде островков микронных размеров и неопределенной формы. В случае ПЦ-IIн составляющими крупных фрагментов являются более мелкие образования, как правило, фибриллярного характера (рис. 2*г*), в случае ПЦ-IIт – преимущественно комкоподобного характера (рис. 2*д*). Это обстоятельство мы также связываем с разной степенью набухания МКЦ-I при использовании для фазового превращения кислой и щелочной сред. В ряде случаев среди грубых фрагментов осажденных на подложку дисперсий ПЦ-IIн и ПЦ-IIт удается наблюдать очень мелкие (100–300 Å) однородные сферические частицы. Наиболее показателен в этом отношении рис. 2*г*, где наряду с большими фибриллоподобными агрегатами зафиксировано множество вышеуказанных частиц. По данным [14], такие частицы можно наблюдать на микрофотографиях всех видов диспергированной целлюлозы, в том числе и

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

нативной МКЦ. Их природа, равно как и роль в структурной организации целлюлозы, до сих пор доказательно не выяснена.

Приготовленные порошковые формы целлюлозы-II отличаются от нативной МКЦ значительно более высокой гидрофильностью и сорбционной активностью (см. таблицу). Гидрольфильные качества целлюлозных порошков оценивали двумя показателями. Один из них – ВУС – характеризует пробу отмытого до нейтральной реакции конечного продукта, не подвергавшегося сушке. Он соответствует потенциально достигаемой величине ВУС. Второй показатель – ВУС* – характеризует способность удерживать воду высушенным образцом, находящимся в обычном воздушно-сухом состоянии. У МКЦ-I, кристаллиты которой не претерпевают существенных изменений в процессе их выделения из волокна, эти показатели близки. У препаратов МКЦ-II и в особенности ПЦ-II имеет место значительное их расхождение, отражающее негативное влияние сушки на гидрофильность материала.

Микрокристаллические формы целлюлозы-II обоих способов приготовления характеризуются сопоставимой гидрофильностью и существенно уступают по этому показателю аморфно-кристаллическим формам. Наиболее гидрофилен препарат традиционного приготовления с аморфно-кристаллической морфологией (ПЦ-IIт), несмотря на то, что его индекс кристалличности вдвое больше, чем у аналогичного препарата, приготовленного по чисто кислотной схеме (ПЦ-IIн). Строгая корреляция между показателями кристалличности и гидрофильности образцов отсутствует, тогда как влияние на величину водоудержания морфологического фактора довольно велико. Это влияние особенно ощутимо для случая увлажнения образцов в процессе приготовления (показатель ВУС). Операция высушивания конечных продуктов, проведенная даже при комнатной температуре, заметно нивелирует различие в гидрофильности между препаратами с микрокристаллической и аморфно-кристаллической морфологией (показатель ВУС*).

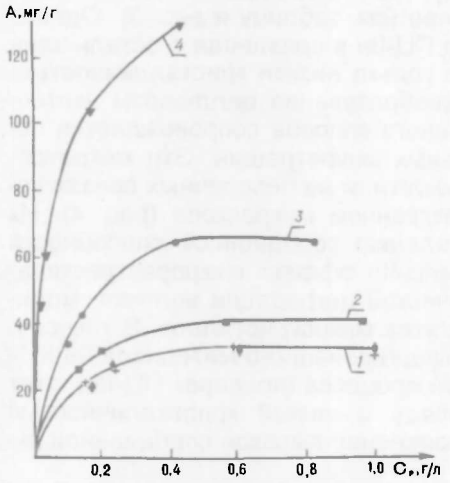

Рис. 3. Изотермы сорбции конго-красного порошковыми формами целлюлозы:
1 – МКЦ-I (+) и МКЦ-IIт; (◊) *2* – МКЦ-IIн; *3* – ПЦ-IIт; *4* – ПЦ-IIн

Порошковые формы целлюлозы-II чисто кислотного приготовления проявляют очевидное, более чем двухкратное, превосходство перед своими традиционными аналогами в способности сорбировать йод (см. таблицу). Здесь также наибольшей сорбционной активностью обладают препараты с аморфно-кристаллической морфологией. Величина сорбции йода этими препаратами в 3–4 раза больше, чем препаратами с микрокристаллической морфологией. Аналогичные закономерности наблюдаются и при использовании в качестве сорбтива красителя конго-красный (рис. 3). Изотермы сорбции конго-красного образцами МКЦ-I и МКЦ-IIт совпадают в пределах ошибки измерения (рис.3, кривая *1*). Отметим, что и величины сорбции йода этими препаратами довольно близки (см. таблицу). Препарат МКЦ-IIн сорбирует краситель несколько активней, чем два названных, однако разница в величине предельной сорбции невелика (кривые *1* и *2*). Таким образом, в отношении сорбтива с объемными молекулами микрокристаллические формы целлюлозы-I, а также целлюлозы-II разных способов приготовления характеризуются близкими величинами предельной сорбции, составляющей 32–40 мг красителя на 1г сорбента. Наиболее эффективно сорбция конго-красного, равно как и йода, протекает на ПЦ-IIн. Величина предельной сорбции для ПЦ-IIн составляет 130 мг/г (кривая *4*), что в два раза больше, чем у аналогичного по морфологии препарата традиционного приготовления (ПЦ-IIт) (кривая *3*).

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

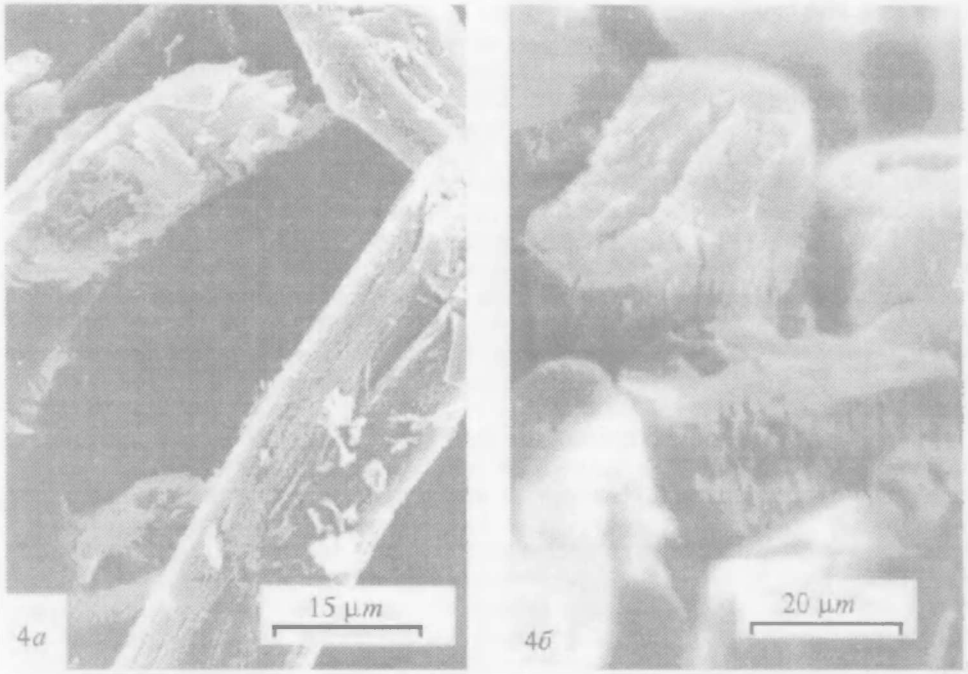

Рис. 4. Растровые электронные микрофотографии:
а – поверхности частиц ПЦ-IIн; *б* – поперечных срезов хлопковых волокон после обработки 68.5%-ной HNO_3

В рамках одной и той же морфологической формы порошкового материала наблюдается взаимосвязь его индекса кристалличности с сорбционной способностью, оцененной как по йоду, так и конго-красному. Чем ниже кристалличность сорбента, тем он активнее (см. таблицу и рис. 3). Однако наиболее высокие сорбционные качества ПЦ-IIн в сравнении с остальными препаратами обусловлены, вероятно, не только низкой кристалличностью. Нами установлено, что полиморфное преобразование целлюлозы азотнокислым способом в отличие от традиционного способа сопровождается появлением в волокне множества продольных микротрещин. Эти микротрещины хорошо видны и на боковой поверхности, и на поперечных срезах волокнистых фрагментов в растровом электронном микроскопе (рис. 4). Их образование должно способствовать усилению сорбционной способности материала. При получении препарата МКЦ-IIн эффект микрорастрескивания нивелируется в процессе гидролитической деградации волокна, модифицированного 68,5%-ной HNO_3, до агрегатов микрокристаллов. В том случае. когда обработка предварительно диспергированного материала 68,5%-ной HNO_3 является завершающей стадией процесса (препарат ПЦ-IIн), этот эффект присутствует. Его наличие наряду с низкой кристалличностью ПЦ-IIн и обеспечивает, на наш взгляд, проявление высокой сорбционной активности данным препаратом.

1. Пат. 5543511 США, МКИ С 08 В 15.08. Process for the preparation of level – off DP cellulose.
2. Пат. 5554287 США, МКИ В 01 D 39/18; В27 №3/04. Cellulose matrix filter material.
3. Пат. 4645541 США, МКИ С 21 В 1/36; С13К 1/100; С13К 1/02. Method of producing level off DP microcrystalline cellulose and glucose from lignocellulose material.
4. Пат. 76116 СРР. Procedeu de obtinere a cellulose micronizate.
5. Кобаяси Сигэо. Арита Сюдзи, Фудзимито Тэцуя. Заявка 59 – 4601 (Япония).
6. Методы исследования целлюлозы / Под ред. В.П. Карливана. Рига, 1981. С.32.
7. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., 1973.
8. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л., 1962.
9. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1983. №2. С.10.
10. Fahmy Y., Mobarak F. // Sven. Papperestidning. 1971. Vol. 74. P.2.
11. Aziz K., Abou-State M. // Cellul. Chem. and Technol. 1974. Vol. 8. №5. P. 433.
12. Иоелович М.Я. // Хим. волокна. 1992. №6. С. 46.

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm

13. Andress R.K. // Z. Phys. Chem. 1928. Bd. 136. S. 279.
14. Battista O.A. Microcrystal polymer science. New York, 1975.
15. Sato D., Nagishi S. // J. Japan Tech. Assoc, Pulp and Paper Ind. 1966. Vol. 20. P.427.
16. Усманов Х.У., Ан А.П., Зарипова А.М. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент, 1982. Ч. 2. С. 113.
17. Шарков В.И. Гидролизное производство. Ч. 1. Теория осахаривания разбавленными кислотами. М.,1945.
18. Gert E.V. // Cellulose. 1996. Vol. 3. №4. P. 217.
19. Герт Е.В., А. Сокаррас-Моралес, Зубец О.В., Капуцкий Ф.Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1998. №2. С. 3.
20. Nelson M.L., O'Connor R.T. // J. Appl. Polym. Sci. 1964. Vol. 8. P. 1311.
21. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. Химия делигнификации и целлюлозы. Рига,1991. С.62.
22. Они же. // Химия древесины. 1985. №6. С. 30.

Поступила в редакцию 17.12.99.

УДК 541.64:546.86

В.В. БОГДАНОВА

ОГНЕГАСЯЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СУРЬМА-ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СИНЕРГИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

The detailed research of quantitative and qualitative composition solid both light-end products of thermal decomposition and burning of polymeric compositions containing antimony – halogen sinergistical mixes of fire retardants is carried out.

The ways of targeted increase of efficiency of fire retardants and decrease of their contents are offered.

Is shown, that there are uniform approaches to increase efficiency of antimony – halogen containing fire retardants in polymers of various classes.

Горение полимерных материалов включает стадии разложения, испарения и сгорания, что можно представить как два отдельных процесса, протекающих в конденсированной и газовой фазах. Первый – превращение полимерного материала в горючие газообразные продукты, второй – сгорание этих продуктов в окружающей среде. Выделяющаяся в процессе горения энергия частично расходуется на превращение новой партии материала в газообразные продукты. Скорость горения полимера зависит от его природы, концентрации кислорода, формы и размера образца, его ориентации по отношению к источнику зажигания. Сложность процесса горения полимера, заключающаяся в протекании параллельно-последовательных его превращений, а также замедлителей горения и продуктов их взаимодействия и разложения является причиной, затрудняющей нахождение реакций, вносящих определяющий вклад в ингибирование горения полимера и целенаправленное воздействие на протекание этих реакций.

Надо отметить, что химические реакции веществ в такой специфической среде, как расплавленный полимер, все еще остаются мало изученными. Благодаря высокой вязкости расплава, его специфической растворяющей способности по отношению к ингредиентам смеси, термической неустойчивости полимерной цепи в расплаве создаются особые физико-химические условия для реакций как с участием, так и без участия полимера.

Повышение огнестойкости известных и создание новых трудногорючих композиционных материалов сдерживается отсутствием информации о механизме действия антипиренов и о процессах, оказывающих определяющее влияние на ингибирование горения. Получение таких данных затруднено многокомпонентностью систем и многостадийностью процессов, протекающих как в конденсированной, так и в газовой фазах. Кроме того, взаимодействие компонентов синергических смесей происходит на фоне превращения полимерной матрицы, что затрудняет получение данных о количественном и качественном составе твердых продуктов взаимодействия компонентов синергических смесей.

Изучение характера процессов, протекающих при горении и ингибировании горения полимеров, невозможно без данных о температурах на поверх-

This document has been edited with Infix PDF Editor - free for non-commercial use.
To remove this notice, visit: www.iceni.com/unlock.htm