

6. Шевченко Г. П., Афанасьева З. М., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 4. С. 47.

7. Свиридов В. В. Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984.

8. Ажар Г. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. // Журн. науч. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28. № 1. С. 38.

УДК 661.728.8:543.227

Ф. Н. КАПУЦКИЙ, И. А. БАШМАКОВ, Л. В. СОЛОВЬЕВА

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ СОЛЕВЫХ ФОРМ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Характер процесса термической и термоокислительной деструкции полисахаридов обусловлен и химическим, и физическим строением их [1]. В частности, целлюлоза с повышенным содержанием аморфных областей разлагается с большей скоростью и при более низких температурах, выход угольного остатка при этом возрастает [2, 3].

Настоящая работа посвящена изучению влияния структуры окисленной целлюлозы на протекание процесса ее термоокислительного распада. Исследовались образцы окисленной оксидом азота (IV) целлюлозы — монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ) в кислотной и железной солевой формах. Выбор Fe-формы МКЦ связан с той важной ролью, которая отводится обменному железу в окислительно-восстановительных превращениях органических веществ. Например, в ряде случаев следствием протекания таких процессов является самовозгорание растительных материалов, содержащих целлюлозу, твердых топлив, в частности торфа [4, 5]. Авторами работы [6] разработана методика получения пирофорных материалов на основе производных целлюлозы с введенными ионообменно катионами Fe^{3+} .

Для опытов использовали целлюлозу со степенью полимеризации 2400 в виде хлопчатобумажной ткани. Окисление проводили 10 %-ным (I серия) и 50 %-ным (II серия) раствором оксида азота (IV) в тетрахлорметане. Образцы I серии, по данным рентгеноструктурного анализа, сохранили кристаллическую полиморфную модификацию целлюлозы-I. Образцы II серии практически рентгеноаморфны. Далее в тексте образцы МКЦ I и II серии обозначены с добавлением арабских цифр, указывающих на содержание карбоксильных групп. Например, МКЦ I-3,0 получена окислением целлюлозы раствором оксида азота (IV) в тетрахлорметане 10 %-ной концентрации (I серия) и содержит 3,0 масс. % карбоксильных групп. Железные солевые формы МКЦ получены ионообменной сорбцией в динамических условиях из 0,1 н раствора $FeCl_3$. Рентгенограммы образцов снимали на приборе ДРОН-I.5 ($Si_{K\alpha}$ излучение, фильтрованное Ni) в идентичных условиях приготовления и съемки образцов. Термический анализ проводили на Q-дериивотографе системы Паулик — Паулик — Эрдей. Скорость нагревания составляла 5 град/мин при чувствительности ДТГ-1/10 и ДТА-1/5. Образец (50 мг) помещали в открытый платиновый тигель, что обеспечивало свободный отвод продуктов термической деструкции и доступ к нему воздуха. Для изучения скорости распространения горения полоски ткани 2×10 см, предварительно высушенные при $100^\circ C$ в течение 2 ч, помещали в проградированный держатель и поджигали сверху по всей ширине полоски путем кратковременного контакта с открытым пламенем. Скорость распространения горения по вертикальной поверхности сверху вниз рассчитывалась из 5 повторных опытов по формуле $v=l/\tau$, где l — расстояние, пройденное фронтом пламени, мм; τ — время горения, с. Определялась также и скорость тления (см. таблицу). Факельное зажигание целлюлозы вызывает воспламенение горючих газов, образующихся при ее нагреве, и формирование самораспространяющегося пламени, фронт которого при вертикальном направлении горения

Характеристика горения
препаратов целлюлозы

Образец	Скорость горения, мм/с	Скорость тления, мм/с
Целлюлоза	1,35	1,05
МКЦ I-3,0	1,40	0,70
МКЦ I-7,0	1,60	0,70
МКЦ II-7,5	1,10	0,80
МКЦ II-19,0	—	0,20
Fe-МКЦ I-3,0	1,45	1,30
Fe-МКЦ I-7,0	1,75	1,35
Fe-МКЦ II-7,5	0,80	0,70
Fe-МКЦ II-19,0	0,20	0,20

движется сверху вниз со скоростью 1,35 мм/с. Обуглившийся остаток загорается позже, так как кислород, поступающий из воздуха, расходуется в реакциях горения в зоне пламени. Температура обугленного остатка повышается до 450—500 °С, и он сгорает в факеле нагретых газов. При горении образцов окисленной целлюлозы кристаллической структуры также наблюдаются две фазы: пламенное горение и горение угля. Фронт пламени движется по поверхности ткани с большей скоростью, чем при горении целлюлозы. При этом образуется много угольного остатка, сохраняющего форму полоски ткани, который начинает тлеть после прохождения фронта пламени и его угасания. Фронт тления угля продвигается со скоростью 0,70 мм/с в обратном направлении — снизу вверх.

Окисленная целлюлоза аморфной структуры (МКЦ II-7,5), в отличие от кристаллического образца с близким содержанием карбоксильных групп, горит с меньшей скоростью. Этот факт может быть связан со структурными различиями образцов и степенью однородности распределения карбоксильных групп в объеме полимера. При поджигании высокоокисленного образца МКЦ II-19,0 практически сразу же образуется кромка угольного остатка, которая с малонитесивным свечением красного цвета медленно продвигается сверху вниз со скоростью 0,20 мм/с. Для образцов МКЦ с содержанием карбоксильных групп выше 19—20 масс.% наблюдается самогашение. Этот результат согласуется с рядом исследований [7, 8], в которых показано, что реакции, блокирующие C_6 -гидроксил (к их числу можно отнести и окислительные превращения), стремятся предотвратить образование левоглюкозана и, таким образом, ингибируют горение.

Горение железных солевых форм МКЦ имеет свои особенности. Пламенное горение образцов Fe-МКЦ I протекает с несколько большей скоростью, чем у их кислотных форм. За второй фазой горения — выгоранием угольного остатка, которое начинается с верха полоски образца, следует фаза образования оксида. Фронт образования оксида отстает от фронта продвижения пламени. Горение Fe-МКЦ II-7,5 также протекает через три фазы. Фронт образования оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ движется за угольной полосой, остающейся после прохождения фронта пламени. Факел пламенного горения Fe-МКЦ II-19,0 по высоте достигает лишь 2 мм. Скорость распространения горения в этом случае составляет 0,20 мм/с.

Проведенные исследования показали, что газофазные реакции горения наиболее интенсивно протекают у образцов кристаллической структуры — МКЦ I и Fe-МКЦ I. В факеле газофазных реакций происходит нагрев и тление металлоугольного остатка с формированием на его основе фазы оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, сохраняющего текстуру исходного волокна.

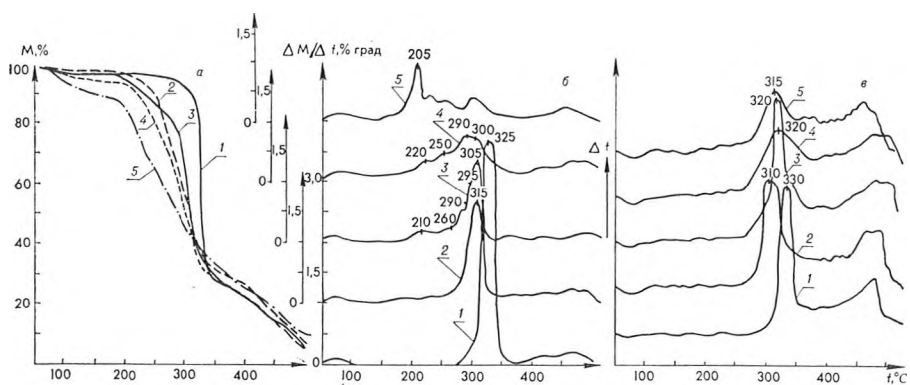


Рис. 1. Кривые ТГ (а), ДТГ (б), ДТА (в):

целлюлозы (1); МКЦ I — 3,0 (2); МКЦ I — 7,0 (3); МКЦ II — 7,5 (4); МКЦ II — 19,0 (5)

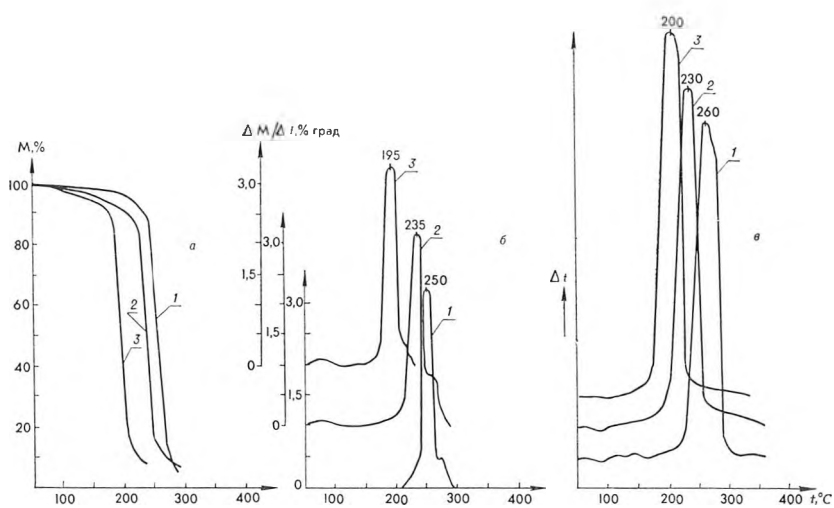


Рис. 2. Кривые ТГ (а), ДТГ (б), ДТА (в):

Fe — МКЦ I — 3,0 (1); Fe — МКЦ I — 7,0 (2); Fe — МКЦ I — 8,0 (3)

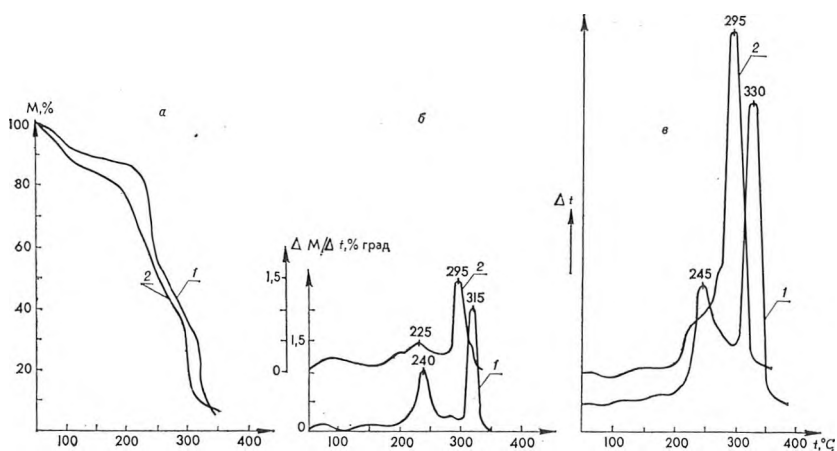


Рис. 3. Кривые ТГ (а), ДТГ (б), ДТА (в):

Fe — МКЦ II — 7,5 (1); Fe — МКЦ II — 19,0 (2)

На рис. 1—3 представлены дериватографические исследования основных температурных зон термоокислительных превращений изучаемых целлюлозных материалов. Максимальная потеря массы исходной и окисленной целлюлозой кристаллической структуры наблюдается в интервале 275—350 °С и связана с протеканием деполимеризационных процессов и выделением горючей смолистой фракции, основным компонентом которой является левоглюкозан и другие ангидросахара [9, 10]. Этому этапу потери массы соответствуют узкие экзотермические пики на кривых ДТА, смещенные для МКЦ кристаллической структуры в низкотемпературную область (330 → 300 °С) по сравнению с целлюлозой. По-видимому, нерегулярность распределения карбоксильных групп в МКЦ I обуславливает возникновение на границах аморфных и кристаллических областей дополнительных точек напряжения с ослабленными глюкозидными связями, при разрыве которых образуются радикальные центры инициирования деполимеризационных процессов. Поэтому при термическом разложении МКЦ I, сохранившей кристаллическую структуру исходной целлюлозы, наблюдается интенсификация деполимеризационных процессов и выход горючей фракции смещается в более низкотемпературную область. При разложении аморфных образцов МКЦ II максимумы скорости потери массы в области температур 290—330 °С резко снижаются и возрастают максимумы скоростей потери массы на отдельных стадиях термоокислительной деструкции (230, 250 °С). При 205 °С наблюдается наиболее интенсивный максимум потери массы образцом МКЦ II-19,0. На кривой ДТА этому процессу соответствует слабо поднимающаяся экзотерма с эндотермическим выступом вблизи 220 °С. По-видимому, в случае высокоокисленного образца в этой температурной области протекают процессы внутримолекулярной дегидратации в окисленных звеньях.

Процессы, которые развиваются в области температур 275—500 °С, сопровождаются двумя стадиями интенсивного тепловыделения. На первой, в области температур 275—375 °С, максимальная скорость тепловыделения, обусловленная выгоранием смолистой фракции, зафиксирована при 300—320 °С. Затем скорость тепловыделения уменьшается и, проходя через ряд промежуточных максимумов, повышается на второй стадии в области температур 450—480 °С. Экзотермические превращения на второй стадии, по-видимому, связаны с декарбоксилированием обугленного остатка. Потеря массы на этой стадии незначительна.

При понообменном введении в окисленную целлюлозу катионов железа на кривых ДТА металлосодержащих форм МКЦ наблюдаются интенсивные экзотермические максимумы, связанные с переходом $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и активным распадом полиуглеродной матрицы.

На кривых ДТА Fe-форм МКЦ I наблюдается один экзотермический максимум, которому на кривой ДТГ соответствует основной максимум потери массы. В данном случае имеет место совмещение процессов декарбоксилирования карбоксилат-анионов с одновременным восстановлением металла, с последующим процессом окисления восстановленного металла с образованием и выгоранием смолистой фракции. Интересно отметить, что в предельном случае, когда содержание карбоксильных групп в исходной МКЦ I приближается к 8,5 масс.% — значению, при котором еще сохраняется рентгенограмма полиморфной модификации целлюлозы-I, возрастает интенсивность тепловыделения, и основной экзотермический максимум смещается к 200 °С по сравнению с максимумами: 260 °С — Fe-МКЦ I-3,0 и 230 °С — Fe-МКЦ I-7,0.

Процесс разложения Fe-форм аморфной МКЦ II заканчивается в области температур 370 °С и носит отчетливо выраженный двустадийный характер. На первой стадии (175—270 °С) потеря массы достигает 40 % и сопровождается интенсивным экзотермическим максимумом на кривой ДТА. На этой стадии, по-видимому, протекают химические процессы декарбоксилирования карбоксилат-аниона с одновременным восстановлением катиона $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^0$ с участием редуцирующих веществ, выделяю-

щихся при распаде полиуглеводной матрицы. На второй стадии происходит в основном выгорание угольной фазы с образованием фазы оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. На кривых ДТА Fe-форм аморфной МКЦ II наблюдается значительное увеличение экзотермического максимума (295—330 °C) по сравнению с кривой ДТА целлюлозы, что обусловлено ускорением процессов распада и сгорания обугленного остатка реакциями окисления высокодисперсных включений пиррофорных соединений железа (Fe и FeO) в оксид $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Известно, что в отличие от других металлических ионов более прочное соединение катионов трехвалентного железа с окисленной целлюлозой происходит не только за счет ионной, но и сильной хелатной связи [11]. При сорбции катионов Fe^{3+} образцом кристаллической МКЦ, содержащей карбоксильные группы преимущественно в аморфных областях, ослабевает роль этих областей как своеобразных «клапанов» [12], снимающих напряжения в кристаллической фазе, возникающие при термическом воздействии. Как следствие этого наблюдается усиление кооперативности реакций термоокислительного распада железных солевых форм МКЦ кристаллической структуры.

Список литературы

1. Голова О. П. // Успехи химии. Т. 44. № 8. С. 1454.
2. Basch A., Lewin M. Journ. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 12. P. 3071.
3. Жемайтис А. И. // Полимерные материалы и их исследование. Каунас, 1965. Вып. 14. С. 62.
4. Стадников Г. Л. Самовозгорающиеся угли и породы, их геохимическая характеристика и методы опознавания. М., 1956. С. 52.
5. Лиштван И. И., Кашинская Т. Я., Фалюшин П. Л. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 2. С. 103.
6. Ермоленко И. Н., Сафонова А. М. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1979. № 5. С. 25.
7. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М., 1974.
8. Lipska A. E., McCasland G. E. // Journ. Appl. Polymer Sci. 1971. V. 15. № 2. P. 419.
9. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967.
10. Килзер Ф. // Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байкэла и Л. Сегала. М., 1974. Т. 2. С. 327.
11. Ogiwara Y., Kubota H. // Journ. Polymer Sci. 1969. V. 7. Part A-1. P. 2087.
12. Петропавловский Г. А. и др. // Химия древесины. 1985. № 5. С. 15.

УДК 547.458.81

М. В. ШИШОНОК, Е. В. ГЕРТ, О. В. ЗУБЕЦ,
А. А. КУЗЬМИЧЕВ, Л. А. КУЗЬМЕНКОВ

ПОРОШКОВАЯ АМОРФНАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА

Целлюлоза в форме порошка благодаря своим исключительным, не присущим природной, волокнистой, целлюлозе свойствам нашла разностороннее практическое применение [1]. Классическим способом перевода волокнистого целлюлозного материала в порошкообразное состояние является гидролитическая деструкция [2]. Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), образуемая в результате гетерогенного кислотного гидролиза, представляет собой агрегаты индивидуальных кристаллитов, освобожденных от аморфной связующей. Примерно четвертая часть производимой в настоящее время в основном фирмой FMC Corporation (США) микрокристаллической целлюлозы используется в фармацевтической промышленности [3] в качестве наполнителя, стабилизатора, носителя активного начала при изготовлении таблеток. Под действием сдвиговых напряжений, например, ультразвука, МКЦ способна диспергировать в жидких средах с образованием связнодисперсной системы — лиогеля. Устойчивые гидрогели МКЦ применяют как загуститель лекар-