

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 пирофорных 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. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1983. № 2. С. 103.
6. Ермоленко И. Н., Сафонова А. М. // Весті 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-

ственных косметических препаратов, пищевых продуктов в виде паст, мазей, кремов. В то же время высокая степень кристалличности обуславливает в основном поверхностный характер взаимодействия МКЦ с дисперсионной средой, что не позволяет реализовать в полной мере потенциально высокую сорбционную и гелеобразующую способность порошковой целлюлозы (ПЦ). Аморфизованная ПЦ, получаемая традиционным способом механической деструкции [4], характеризуется, как правило, более высокой, чем у МКЦ, сорбционной способностью и широко используется как универсальный сорбент, фильтрующий материал [1]. Однако размолотая целлюлоза не способна к гелеобразованию даже при воздействии высоких сдвиговых напряжений. Процесс размола, отличаясь энергоемкостью, вызывает также снижение степени белизны и увеличение зольности целлюлозы [5].

С целью улучшения эксплуатационных свойств ПЦ, получаемой путем гидролитической деструкции, нами предложен простой способ аморфизации МКЦ [6].

В эксперименте использовали сульфатную целлюлозу (степень полимеризации 800), водные растворы HNO_3 марки осч. Рентгенофазовый анализ и определение водоудерживающей способности (ВУС) проводили аналогично [7]. Морфологические особенности ПЦ исследовали на растровом электронном микроскопе S-520 (Hitachi). Сорбционную способность ПЦ оценивали по методике [8]. Степень белизны определяли на спектроколориметре Радуга 2Б.

В процессе исследования закономерностей структурной модификации различных целлюлозных материалов растворами HNO_3 [9] выявлено специфическое поведение МКЦ. Как видно из рис. 1, уже при кратковременном набухании природных волокон в 68 %-ной HNO_3 формируется кристаллический аддукт целлюлозы с HNO_3 строго стехиометрического состава, отчетливо выраженный рентгенографически (кривая 2), так называемое соединение Кнехта (СК) [9]. Вместе с тем на рентгенограмме МКЦ (выделенной из волокон кипящей 2н HNO_3 [6]) после контакта с 68 %-ной HNO_3 рефлексы СК проявляются крайне слабо (кривая 3). Если СК на основе волокон (кривая 2) разрушается водой с восстановлением целлюлозы в кристаллической форме II (кривая 4), то набухшие в HNO_3 кристаллиты (кривая 3) преобразуются под действием воды в аморфный материал (кривая 5) с характерной морфологией частиц, отличающихся от исходной МКЦ (рис. 2, а) рыхлой поверхностью, явно нарушенной фибриллярной структурой (рис. 2, б). Глубина аморфизации зависит от происхождения МКЦ (древесная или хлопковая) и условий ее набухания: продолжительности, модуля, температуры, концентрации HNO_3 . Вероятная причина аморфизации заключается, очевидно, в случайном характере присоединения молекул HNO_3 к жестким стержнеобразным макромолекулам МКЦ. Возможно, это обусловлено отсутствием аморфной связующей, облегчающей транспорт HNO_3 к плотным агрегатам кристаллитов, а также различной доступностью макромолекул на поверхности и в объеме кристаллитов. Такое неравномерное присоединение, нарушающее регулярность строения МКЦ и вызывающее локальные напряжения в структуре, приводит,

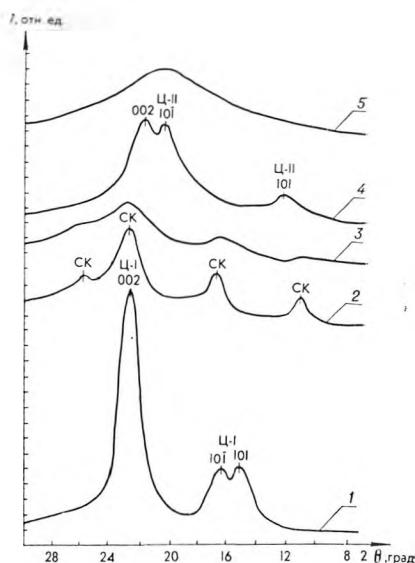


Рис. 1. Рентгенограммы:

1 — МКЦ; 2 — волокнистая целлюлоза после 10 мин контакта с 68 %-ной HNO_3 ; 3 — МКЦ после 4 ч контакта с 68 %-ной HNO_3 ; 4 и 5 — продукты разложения водой соединений 2 и 3 соответственно

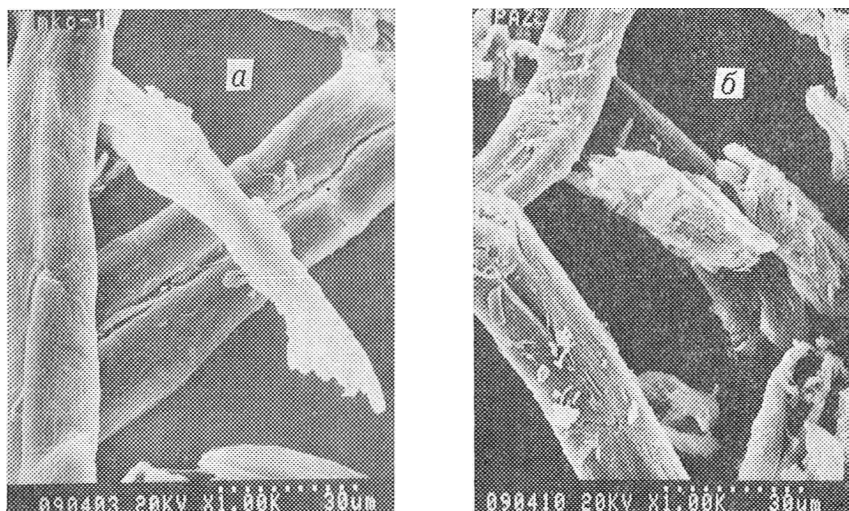


Рис. 2. Растровые электронные микрофотографии МКЦ (а) и аморфного порошкового материала на ее основе (б)

на наш взгляд, к необратимому разрушению исходного порядка. В результате новое фазовое состояние, отвечающее СК, рентгенографически выражено очень слабо (см. рис. 1, кривая 3), а прежнее (см. рис. 1, кривая 1) вовсе себя не проявляет. Отсутствие рекристаллизации целлюлозы, регенерированной из такого состояния водой (кривая 5), объясняется жесткостью макромолекул МКЦ низкой степени полимеризации (170—180), соизмеримых с величиной сегмента Куна. Другим способствующим аморфизации МКЦ обстоятельством является, по-видимому, ее частичное нитрование 68 %-ной HNO_3 (содержание связанного азота $\sim$ до 1,5 %).

Характеристики порошковых целлюлозных материалов

Образец ПЦ	ВУС, %	Количество сорбированного йода, мг $\text{I}_2/\text{г}$ цел.	Степень белизны, %
МКЦ Avicel	62	22,4	94
МКЦ хлопковая (Владимир)	36	9,7	91
МКЦ сульфатная	48	18,2	95
Arbocel	70	116,8	92
Solka-Flok	59	117,0	91
ПАЦ на основе МКЦ сульфатной	160	312,0	96

Отличаясь фазовой и морфологической структурой, полученная порошковая аморфная целлюлоза (ПАЦ) превосходит МКЦ по ряду важнейших показателей (см. таблицу). С целью объективной оценки свойств ПАЦ параллельно нами охарактеризованы промышленные образцы ПЦ: МКЦ марки Avicel (США), МКЦ хлопковая Владимирского химзавода, а также частично аморфизованные целлюлозы Arbocel (ФРГ) и Solka-Flok (Италия). Все представленные в таблице ПЦ имеют относительно небольшие значения ВУС: от 36 до 70 %. Величина ВУС аморфного порошка после отмывки 68 %-ной HNO_3 водой достигает довольно высокого значения (160 %). Освобожденная от избытка во-

ды на фильтре или центрифуге ПАЦ, в отличие от МКЦ с идентичной предысторией и промышленных МКЦ, без какого-либо дополнительного диспергирования представляет собой однородный, устойчивый гель. В таком виде ПАЦ может быть непосредственно использована в качестве загустителя. Количество йода, сорбированного ПАЦ, более чем в 14—30 раз превышает соответствующие показатели для МКЦ и примерно в 3 раза — для ПЦ Arbocel и Solka-Flok. ПАЦ отличается и повышенной степенью белизны, являющейся важным показателем при использовании ПЦ как сорбента в медицине, биохимии, аналитической химии и как полупродукта для синтеза тонкодисперсных производных целлюлозы.

Таким образом, разработан нетрадиционный способ получения ПАЦ, заключающийся в проведении процессов гидролитического расщепления и аморфизации одним и тем же реагентом — раствором HNO_3 . По гидрофильной, гелеобразующей, сорбционной способностям ПАЦ значительно превосходит отечественные и зарубежные аналоги.

Список литературы

1. Микрокристаллическая и порошковая целлюлоза, получение и области использования: Тез. докл. Всесоюз. науч. семинара. Черкассы, 1986. С. 1.
2. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байкзла и Л. Сегала. М., 1974. Т. 2. С. 412.
3. Muško M., Boldowicz D. // *Włókna Chemiczne*. 1983. Т. 9. № 4. S. 429.
4. Steege H. H. // *Wissenschaft und Fortschritte*. 1975. В. 25. № 3. S. 126.
5. Illukowicz W., Winczakiewicz A. // *Przegląd papierniczy*. 1975. Т. 31. № 1. S. 1.
6. Герт Е. В., Шишенок М. В., Капуцкий Ф. Н., Зубец О. В. Способ получения порошковой целлюлозы: Положительное решение по заявке № 4184301/23 от 19.10.87.
7. Шишенок М. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н., Сташенок З. В. // *Химия древесины*. 1982. № 1. С. 38.
8. Aziz K., Amine Abou-State M. // *Cellul. Chem. and Technol.* 1974. V. 8. № 5. P. 443.
9. Шишенок М. В., Герт Е. В., Филанчук Т. И., Капуцкий Ф. Н. // *Журн. прикладн. химии*. 1987. Т. 60. № 5. С. 1153.

УДК 541.11

А. А. ВЕЧЕР

ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ЗАПАСЕННОЙ ЭНЕРГИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА

Для решения ряда проблем физической химии катализаторов, представляющих собой частицы металла, нанесенные на некоторый носитель, требуется знание величины избыточной энергии этих частиц. По нашему мнению, полезной могла бы оказаться следующая модель для оценки этой величины.

Предположим, что микрокристаллы металла представляют собой кубы с длиной ребра, равной na , где a — постоянная элементарной ячейки, n — натуральное число. Тогда легко показать, что для металлов с гранецентрированной кубической ячейкой число атомов в таком кубе:

$$N_{\text{гцк}}^{(V)} = (n + 1)(4n^2 + 2n + 1), \quad (1)$$

а число атомов на гранях куба:

$$N_{\text{гцк}}^{(S)} = 2(6n^2 + 1). \quad (2)$$

Для металлов с объемцентрированной кубической ячейкой аналогично:

$$N_{\text{оцк}}^{(V)} = n^3 + (n + 1)^3, \quad N_{\text{оцк}}^{(S)} = 6n^2 + 2. \quad (3) - (4)$$

Доля поверхностных атомов тогда:

$$K_{\text{гцк}} = \frac{2(6n^2 + 1)}{(n + 1)(4n^2 + 2n + 1)}, \quad K_{\text{оцк}} = \frac{6n^2 + 2}{n^3 + (n + 1)^3}. \quad (5) - (6)$$