

УДК 661.728

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ

© *А.А. Атаханов**, *Б. Мамадиёров*, *М. Кузиева*, *С.М. Югай*, *С. Шахобутдинов*, *Н.Ш. Ашууров*,
М. Абдуразаков

*Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики
Узбекистан, ул. А.Кадыри, 7б, Ташкент, 100128 (Узбекистан),
e-mail: a-atakhonov@yandex.ru*

Проведены сравнительные исследования физико-химических свойств и структур хлопковой целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы и наноцеллюлозы методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, рентгенографии, термического анализа с целью выявления зависимости «размер частиц – структура – свойства». Выявлено, что в ряду «хлопковая целлюлоза – микрокристаллическая целлюлоза – наноцеллюлоза» степень полимеризации уменьшается (1200, 230, 110 соответственно), степень кристалличности увеличивается (66%, 72%, 83% соответственно) при сохранении надмолекулярной структуры. ИК-спектры микрокристаллической целлюлозы и наноцеллюлозы характеризуются более четким и резким проявлением полос и выступов (особенно в области 1000–1500 см⁻¹) по сравнению с хлопковой целлюлозой. Количество связанной воды в гелях микрокристаллической целлюлозы и наноцеллюлозы увеличивается с уменьшением размера частиц, степень стабильности коллоидных систем возрастает при переходе от микрокристаллической целлюлозы к наноцеллюлозе. Наноцеллюлоза и микрокристаллическая целлюлоза имеют относительно меньшие потери массы и сравнительно большие интервалы температуры интенсивного разложения и их термостабильность выше хлопковой целлюлозы. Найдено, что скорость периодатного окисления наноцеллюлозы выше, чем микрокристаллической целлюлозы и хлопковой целлюлозы. Установлено, что микрокристаллическая целлюлоза количественно подвержена периодатному окислению за 7–8 ч, а наноцеллюлоза – за 0.5–1 ч.

Ключевые слова: хлопковая целлюлоза, микрокристаллическая целлюлоза, наноцеллюлоза, размер частиц, структура, свойства, степень кристалличности, реакционная активность.

Введение

Целлюлоза и ее производные остаются самыми востребованными полимерами в различных отраслях промышленности. Путем химической модификации природной целлюлозы можно получить ее производные

Атаханов Абдумталиб Абдупаттаевич – доктор технических наук, заведующий лабораторией, старший научный сотрудник, e-mail: a-atakhonov@yandex.ru

Мамадиёров Бурхон – младший научный сотрудник, e-mail: polymer@academy.uz

Кузиева Махлиё – младший научный сотрудник, e-mail: polymer@academy.uz

Югай Светлана Михайловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: polymer@academy.uz

Шахобутдинов Сирож – младший научный сотрудник, e-mail: polymer@academy.uz

Ашууров Нурбек Шодиевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, e-mail: polymer@academy.uz

Абдуразаков Мухитдин – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: polymer@academy.uz

со специфическими, заранее заданными и ценными свойствами, необходимыми при ее использовании в той или иной области [1]. При этом немаловажную роль играют структурные модификации целлюлозы: микрокристаллическая целлюлоза и наноцеллюлоза, которые отличаются от целлюлозы не только такими характеристиками, как степень полимеризации (СП), степень кристалличности (СК) и т.п., но и размерами частиц.

Со снижением размера частиц целлюлозы под воздействием химических, физических и механических факторов происходят изменения их физико-химических и эксплуатационных свойств [2–6], что способствует расширению сферы их применения и созданию новых материалов со специальными уникальными свойствами.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Представляет научный и практический интерес исследование и установление взаимосвязи между размером и свойствами частиц целлюлозы в ряду «хлопковая целлюлоза – микрокристаллическая целлюлоза – наноцеллюлоза».

Целью работы являются сравнительные исследования структуры и физико-химических свойств хлопковой целлюлозы (ХЦ), микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и наноцеллюлозы (НЦ) с выявлением зависимости «размер частиц – структура – свойства».

Экспериментальная часть

Объектами исследований явились ХЦ, МКЦ и НЦ. ХЦ (в виде волокна длиной 3–10 мм, СП=1200, белизна 89%, м.д. α -целлюлозы 99%, м.д. золы 0.19%, м.д. остатка, нерастворимого в серной кислоте 0.20%) была получена из хлопкового линта совмещенным способом варки-отбелики: концентрация щелочи 5 г/л, расход пероксида водорода 4% от массы линта и силиката натрия 5% от массы линта [7]. МКЦ (в виде порошка размером частиц 40–450 мкм, СП=230, белизна 90%, м.д. золы 0.08%) получали кислотным гидролизом ХЦ в 4%-ном водном растворе азотной кислоты при температуре 110 °С при продолжительности 60 мин на экспериментальной установке Института химии и физики полимеров АН РУз [8]. НЦ (в виде порошка размером частиц 50–300 нм, СП=110, белизна 90%, м.д. золы 0.05%) получали кислотным гидролизом ХЦ (или МКЦ) 61%-ным водным раствором серной кислоты, дальнейшим обработкой СВЧ-излучением (на установке MS-283 ТД/MS-282 ТД при частоте 2450 МГц) и ультразвуковым диспергированием (на диспергаторе УЗДН-2Т при частоте 44 кГц). Полученные образцы НЦ сушили на лиофильной установке Lyovapor™ L-300 [9].

СП образцов определяли по методу [10].

Размер частиц МКЦ определяли на оптическом микроскопе «Motic», НЦ на атомно-силовом микроскопе Agilent.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М с монохроматизированным Cu-K α -излучением при напряжении 22 кВ и силе тока 12 мА. СК определяли по соотношению интенсивностей кристаллических пиков и аморфного гало, а также по соотношению площадей когерентного и диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

Количественное определение связанной воды в образцах определяли методом импульсной ЯМР-спектроскопии на ЯМР-спектрометре «Bruker». Измерения проводили при 25 °С, импульсным релаксометром с рабочей частотой 20МГц, амплитудным и фазовым детектированием. Длительность импульса $\pi/2$ составляла 3 мкс, время парализации 8.5 мкс. Значения T_1 определяли последовательностью импульсов π - τ - $\pi/2$. Измерения T_2 проводили по спаду свободной индукции после одиночного 90 ° импульса. Полученные экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета MathCAD.

ИК-спектры снимали на спектрометре «SRECORD-75 IR».

Термический анализ образцов проводили на универсальной термоаналитической установке «DERIVATOGRAPH» системы F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey фирмы «MOM». Температурное сканирование образцов производилось в атмосфере воздуха и диапазоне температур 20–800 °С. В качестве инертного вещества, не испытывающего тепловых превращений в исследуемом диапазоне температур, использовали прокаленную окись алюминия (Al_2O_3).

Для окисления образцов использовали 2–5% водные растворы иодной кислоты, модуль окисления составлял 1 : 5 – 1 : 10, температура окисления 22–25 °С. Кинетику реакции окисления проводили измерением количества расхода окислителя $HI O_4$ и образующийся $HI O_3$.

Обсуждение результатов

Рентгенографические исследования. Для изученных образцов в рассмотренном интервале углов рассеяния на фоне аморфного гало имеются три кристаллических максимума. Наиболее интенсивный максимум, наблюдаемый при значении угла $2\theta=22.5-22.6^\circ$, относится к кристаллографическому рефлексу (002). В результате математической обработки кристаллический пик (002) был описан несколькими лоренцевыми функциями, по которым рассчитан степень кристалличности и установлено, что наиболее узкий пик 1 относится к линейным участкам макромолекул целлюлозы, пик 2 – к деформированным (изогнутым) молекулам, а широкий пик 3 – к аморфной целлюлозе.

В таблице 1 приведены результаты оценки СК по уравнению Сегала: соотношение интенсивности кристаллического рефлекса (002) и суммарной интенсивности рассеяния кристаллических и аморфных составляющих при данном угле; а также по соотношению площадей кристаллических максимумов и общей площади когерентного рассеяния после вычета фона, исходя из двухфазной модели строения полимера.

Как следует из таблицы 1, целлюлоза имеет наименьшую СК по сравнению с другими образцами. МКЦ и НЦ имеют более высокие значения кристалличности, так как при кислотном гидролизе целлюлозы удаляется аморфная часть.

Характерной особенностью элементарной ячейки является то, что плотность рассеивающих атомов максимальна в плоскости (002), соответственно, пик (002) отличается наибольшей интенсивностью.

Кроме указанного максимума также наблюдаются частично наложенные друг на друга пики с индексами (101) и (10-1), которые располагаются при углах 15–16.5°. Кристаллофизические расчеты дают следующие величины межплоскостных расстояний: $d_{101}=0.591$ нм, $d_{10-1}=0.537$ нм, $d_{002}=0.391$ в случае образца №1 и $d_{101}=0.601$ нм, $d_{10-1}=0.545$ нм, $d_{002}=0.392$ в случае образца №2 (табл. 2).

На основе рентгеновских дифрактограмм по формуле Дебая-Шеррера рассчитаны размеры наночастиц целлюлозы, равные 50–300 нм по длине и 10–40 нм по ширине.

Из таблицы 2 следует, что НЦ₁ имеет более высокую степень кристалличности по сравнению с образцом НЦ₂, полученных при одинаковых условиях. Это, по-видимому, связано с различием скорости гидролиза ХЦ и МКЦ, которое может быть объяснено двумя причинами: 1) структурной неоднородностью препаратов целлюлозы; 2) различной прочностью гликозидных связей в макромолекуле целлюлозы (наличие слабых мест). Определяющим фактором является структура материала, обуславливающая различную доступность гидролизующим реагентам, т.е. скорость диффузии гидролизующего реагента в волокне [11]. Кроме того, это может быть объяснено частичным разрушением кристаллической решетки под воздействием СВЧ-облучения в процессе получения НЦ из МКЦ.

ИК-спектроскопические исследования. Выявлено, что для всех образцов характерны спектры, типичные для хлопковой целлюлозы, с полосой поглощения в области 3400–3500 см⁻¹ (валентные колебания ОН-групп, включающие Н-связь). Валентные колебания СН и СН₂ групп наблюдаются в области 2800–3000 см⁻¹, полоса 1430 см⁻¹ обусловлена деформационными колебаниями СН₂ в группах СН₂ОН. В области 1315–1380 см⁻¹ проявляются частоты деформационных колебаний групп С-ОН, СН. Полосы поглощения 1170 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями С-О. Полосы в интервале 400–700 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям гидроксильных групп, скелетных и крутильных колебаний отдельных фрагментов молекулы целлюлозы. Во всем рассматриваемом интервале частот спектры МКЦ и НЦ характеризуются более четким и резким проявлением полос и выступов (особенно в области 1000–1500 см⁻¹) по сравнению с ХЦ. Аналогичные результаты были получены авторами [12] при сравнительных исследованиях структуры нанокристаллической целлюлозы и исходного сырья – волокон кенафа с химической обработкой и без нее.

Таблица 1. Значения степени кристалличности исследованных образцов

Образцы	СК по интенсивности, %	СК по площади, %
№1 (НЦ ₁ из ХЦ)	96	83
№2 (НЦ ₂ из МКЦ)	94	75
№3 (ХЦ)	79	66
№4 (МКЦ)	92	72

Таблица 2. Структурные параметры образцов наноцеллюлозы

Параметры	Образцы целлюлозы							
	НЦ ₂ из МКЦ				НЦ ₁ из ХЦ			
	Кристаллические рефлексы							
	101	10-1	002	040	101	10-1	002	040
Положение максимума 2θ, град.	15	16.5	22.75	34.5	14.75	16.25	22.7	34.5
Межплоскостное расстояние d, Å	6.01	5.45	3.92	2.6	5.91	5.37	3.91	2.6
Ширина пика на 0.5 высоты β, рад.	0.0209	0.0209	0.0244	0.0209	0.0209	0.0209	0.0235	0.0244
Размер кристаллита l, Å	67.69	67.81	58.65	70.29	67.71	67.83	60.9	60.21
Степень кристалличности (по интенсивности 002)	0.94				0.96			
Степень кристалличности (по площади)	0.75				0.83			
Толщина аморфной прослойки, Å	22.04				15.05			
Большой период L, Å	88.15				79.21			

Сорбционные свойства и капиллярно-пористые структуры. Результаты исследований сорбционных свойств и капиллярно-пористой структуры объектов авторами были опубликованы в работе [13]. Дальнейшие исследования в этом направлении были проведены с целью определения количества прочно связанной воды в гелях МКЦ и НЦ методом импульсной ЯМР-спектроскопии.

При исследовании образцов целлюлозы, отличающихся характеристиками тонкой структуры, ранее было определено наличие прочно связанной воды [14]. Результаты исследований показали, что время спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой релаксации (T_2) протонов воды в гелях МКЦ и НЦ отличаются. Это подтверждает наличие быстрого обмена между свободной и связанной водой, когда время жизни молекулы воды в связанном состоянии $\tau \ll T_1$ и T_2

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1-\alpha}{T_{1\text{свобод.}}} + \frac{\alpha}{T_{1\text{связ.}}} \quad (1)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1-\alpha}{T_{2\text{свобод.}}} + \frac{\alpha}{T_{2\text{связ.}}}$$

где α – доля связанной воды, $T_{1\text{свобод.}}$, $T_{2\text{свобод.}}$ и $T_{1\text{связ.}}$, $T_{2\text{связ.}}$ соответственно время протонной спин-решеточной и спин-спиновой релаксации воды в свободном и связанном состоянии.

Как было отмечено в работе [15], молекулы воды, в силу малого времени жизни, в связанном состоянии не успевают совершать вращательные переориентации и, следовательно, флуктуация магнитного окружения, вызывающая релаксацию протонов воды, происходит со временем связывания τ . Тогда для расчета $T_{1\text{связ.}}$ и $T_{2\text{связ.}}$ можно воспользоваться уравнениями Бломбергера-Парселла-Паунда, где случай $\tau/T_{2\text{связ.}} \ll 1$, $\omega[W^2 \cdot \tau \cdot c^2] \gg 1$ представляется в виде

$$\frac{1}{T_{2\text{связ.}}} = \frac{9}{80} \cdot \frac{\gamma^4 \cdot h^2 \cdot \tau}{\pi^2 \cdot b^6} \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_{1\text{связ.}}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma^4 \cdot h^2}{\pi^2 \cdot b^6 \cdot \omega^2 \cdot \tau}$$

Подставляя значения (1) и (2) и учитывая, что $T_{1\text{свобод.}} = T_{2\text{свобод.}}$, а $1/T_2 \gg 1/T_{2\text{свобод.}}$, получаем систему уравнений:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{1\text{свобод.}}} \right) = \frac{W \cdot c}{(1-c)} \cdot \frac{3 \cdot \gamma^4 \cdot h^2}{20 \cdot \pi^2 \cdot b^6 \cdot \omega^2 \cdot \tau}$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{W \cdot c}{(1-c)} \cdot \frac{9 \cdot \gamma^4 \cdot h^2 \cdot \tau}{80 \cdot \pi^2 \cdot b^6}$$

Полагая, что время спин-решеточной и спин-спиновой релаксации протонов в чистой воде $T_{1\text{свобод.}} = T_{2\text{свобод.}} = 2.7$ с, получаем величины, представленные в таблице 3.

При этом в расчетах принято: гиромангнитная постоянная протона $\gamma = 2.68 \cdot 10^8$ рад·с/Г; постоянная Планка $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; круговая резонансная частота $\omega = 2 \cdot 10.9 \cdot 10^6$ Гц; расстояние между протонами в молекуле воды $\epsilon = 1.5 \cdot 10^{-8}$ см.

Таблица 3. Зависимость релаксационных параметров и количества связанной воды от концентраций МКЦ и НЦ

Конц., %	$\tau \cdot 10^{-7}$, с		W, г/г МКЦ		$1/T_1$, с ⁻¹		$1/T_2$, с ⁻¹		T_1/T_2	
	МКЦ	НЦ	МКЦ	НЦ	МКЦ	НЦ	МКЦ	НЦ	МКЦ	НЦ
3	2.7	3.2	1.60	2.10	0.77	0.84	105	123	137.0	147.0
5	2.2	3.0	0.32	0.64	0.64	0.76	61	89	95.2	119
7	1.8	2.8	0.19	0.31	0.63	0.74	47	68	74.8	91.8
10	1.3	1.5	0.14	0.20	0.64	0.75	41	61	65.0	81.3
15	1.0	1.1	0.03	0.12	0.68	0.78	34	52	50.7	66.8
20	0.8	0.9	0.02	0.04	1.23	1.46	29	33	23.6	22.6

Как следует из таблицы 3, величина отношения T_1/T_2 в этих системах уменьшается, что, связано с проявлением мультифазной релаксации с неоднородным распределением времени корреляции. Причины проявления многоэкспоненциальности могут быть, прежде всего, связаны с неоднородностью физических свойств воды в гетерогенных объектах.

Количество прочно связанной воды достигает больших величин при низких концентрациях в гелях МКЦ и НЦ. Однако содержание связанной воды в НЦ заметно выше во всем диапазоне концентраций. С увеличением концентрации МКЦ и НЦ содержание связанной воды заметно уменьшается, достигая предельных значений при концентрации МКЦ – 15% и НЦ – 20%. Большое количество прочно связанной воды при низких концентрациях образцов объясняется тем, что взаимодействие целлюлозных частиц между собой менее интенсивно и вода взаимодействует с отдельными частицами МКЦ и НЦ. При более высоких концентрациях МКЦ и НЦ связывание молекул воды происходит агрегатами частиц или путем иммобилизации воды внутри агрегатов.

МКЦ взаимодействует с водой только на поверхности кристаллитов, поэтому значения ее водоудержания заметно ниже. Получение НЦ последовательной обработкой СВЧ-излучения и УЗ-диспергирования способствовало повышению количества удерживаемой воды за счет ее проникновения в дефекты кристаллической решетки. Возрастание количества связанной воды в разбавленных дисперсиях объясняется влиянием образцов на агрегативную устойчивость молекул воды. В концентрированных дисперсиях чем меньше размер частиц, тем быстрее и сильнее происходит взаимодействие частиц целлюлозы с водой и образование гидрогеля. Разбавление дисперсий способствует возрастанию количества связанной воды. Степень стабильности коллоидных систем возрастает при переходе от МКЦ к НЦ.

Термический анализ. При термическом воздействии на целлюлозу происходит как процесс деструкции, приводящий к снижению степени полимеризации целлюлозы, так и более сложные пиролитические процессы, протекающие по радикальному механизму.

Потеря массы целлюлозы протекает в несколько этапов. На первом этапе потери массы незначительны (до 5%), связанные с удалением адсорбционной воды в интервале температур 20–170 °С для НЦ, 20–248 °С для МКЦ и 20–270 °С для ХЦ, т.е. чем меньше размер испытуемого образца, тем ниже температура десорбции воды (рис. 1, 2).

В этих интервалах температуры происходит процесс дегидратации, который зависит от содержания низкомолекулярных фракций в модифицированных образцах целлюлозы, из которых выведение химически связанной воды происходит значительно быстрее, чем из волокнистой целлюлозы [16].

Дальнейшее увеличение температуры сопровождается большими значениями потери массы, где параллельно протекают два процесса: 1) деструкция пиранозного цикла и карбонизация с образованием большого количества углистого остатка и сложной смеси летучих продуктов; 2) разрушение гликозидных связей при сохранении гидроксильных групп, сопровождающееся перегруппировкой пиранозных циклов с преимущественным образованием одного из летучих продуктов – левоглюкозана [17].

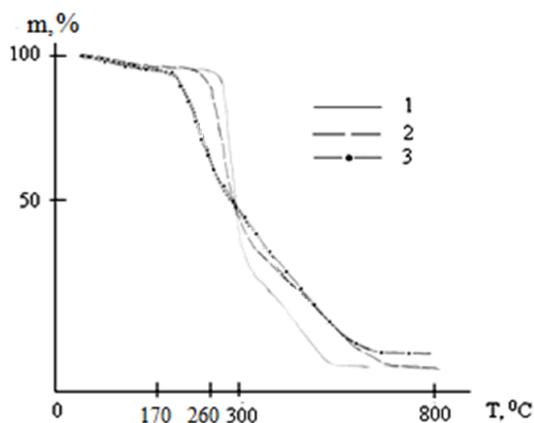


Рис. 1. Термогравиметрия исследуемых образцов:
1 – ХЦ, 2 – МКЦ, 3 – НЦ

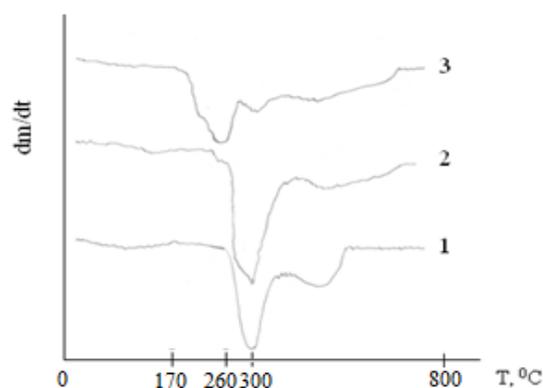


Рис. 2. Термогравиметрия по производной термической деструкции исследуемых образцов:
1 – ХЦ, 2 – МКЦ, 3 – НЦ

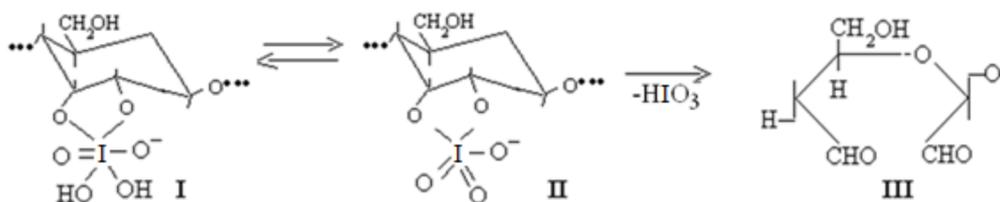
На данном этапе скорость потери массы выше в случае ХЦ по сравнению МКЦ и НЦ. Вероятно, это связано со степенью кристалличности исследуемых образцов. Из литературы известно, что скорость термодеструкции тем больше, чем ниже степень кристалличности целлюлозы [18].

Следует отметить, что критической точкой на термогравиметрических кривых является точка 50%-ной потери массы, которая для всех образцов приходится на температуру нагревания 300 °С.

В последующем, в интервале температур от критической до 800 °С (в области относительно высоких значений температуры) наблюдается обратный характер воздействия температуры, т.е. НЦ и МКЦ имеют относительно меньшие потери массы и сравнительно большие интервалы температуры интенсивного разложения.

Реакционная активность. При периодатном окислении целлюлозы необратимо разрывается глюкопиранозное кольцо между атомами С₂ и С₃ с образованием диальдегидного звена [19]. Скорость и степень окисления целлюлозы определяется структурой целлюлозы и условиями окисления.

Механизм периодатного окисления заключается в сорбции окислителя целлюлозой с образованием сложного эфира в виде однозарядного аниона (I), который легко дегидратируется в анион (II), с последующим окислением целлюлозы, приводящий к разложению структуры (II) до конечных продуктов реакции (III) медленно и мономолекулярно [20].



Экспериментальные исследования избирательного окисления ХЦ, МКЦ и НЦ ионами IO_4^- показали, что количество альдегидных групп всегда меньше, чем количество поглощенных ХЦ, МКЦ и НЦ ионов IO_4^- . Данное расхождение возрастает в ряду НЦ-МКЦ-ХЦ и объясняется низкой скоростью разложения структур II до структуры III по мономолекулярному механизму за счет внутримолекулярных превращений.

Кинетические кривые поглощения ионов IO_4^- из раствора окислителя ХЦ, МКЦ и НЦ (рис. 3) показали, что при 22 °С скорость образования комплексов I и II на начальных стадиях достаточно велика в случае НЦ и МКЦ, и сорбция окислителя за 2 ч составляет 90% и 50% соответственно. В отличие от них ХЦ образует комплексы I и II только после 8 ч обработки иодной кислотой, что объясняется особенностями ее морфологической и надмолекулярной структуры. Количество окисленных глюкопиранозных колец целлюлозы в конечном продукте зависит от количества поглощенной целлюлозой ионов IO_4^- из раствора.

При разложении структуры II с разрывом глюкопиранозного кольца образуется диальдегидное звено с выделением в раствор ионов IO_3^- , характеризующие образование структуры III (рис. 4).

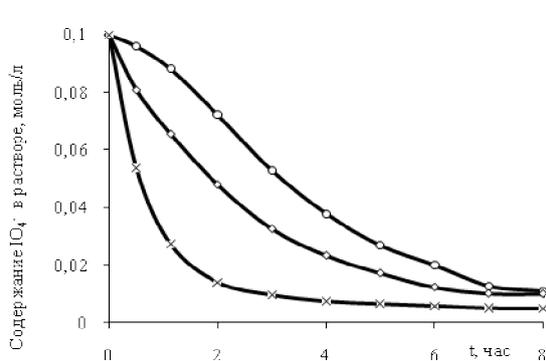


Рис. 3. Зависимость содержания ионов IO_4^- в растворе от времени при окислении ХЦ (○-), МКЦ (◇-) и НЦ (×-).

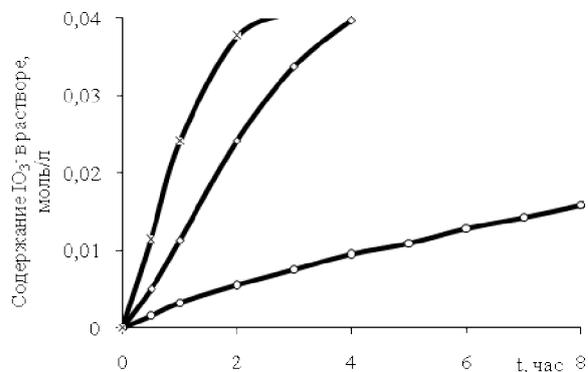


Рис. 4. Кинетические кривые образования ионов IO_3^- при окислении ХЦ (○-), МКЦ (◇-) и НЦ (×-)

Установлено, что скорость разложения структуры II до структуры III увеличивается в ряду ХЦ – МКЦ – НЦ, что, возможно, связано с повышением их поверхностной площадью в том же ряду.

Проведены исследования по определению времени предельного окисления образцов ХЦ, МКЦ и НЦ, подвергнутых периодатному окислению (табл. 4) и выявлено, что время достижения предельного значения периодатного окисления НЦ меньше по сравнению МКЦ и ХЦ.

Экспериментально установлено, что образцы МКЦ практически количественно подвержены периодатному окислению за 7–8 ч при 22–25 °С, а образцы НЦ подвержены окислению за 0.5–1 ч.

Таблица 4. Степень и время предельного окисления образцов ХЦ, МКЦ и НЦ, подвергнутых периодатному окислению

Образцы	Размер частиц	Время предельного окисления час	Степень окисления	
			По иодному числу	По гидроксил амину
Целлюлоза	–	24	0.94	0.98
МКЦ	40–450 мкм	8	0.96	0.99
НЦ	50–300 нм	1	0.95	0.98

Выводы

Таким образом, установлена зависимость «размер частиц – структура – свойства» в ряду ХЦ – МКЦ – НЦ. Выявлено, что в данном ряду степень полимеризации уменьшается, а степень кристалличности увеличивается при сохранении молекулярной структуры элементарного звена.

ИК-спектроскопическими исследованиями показано, что для всех образцов характерны спектры, типичные для ХЦ. Во всем рассматриваемом интервале частот спектры МКЦ и НЦ характеризуются более четким и резким проявлением полос по сравнению с ХЦ.

Методом импульсной ЯМР-спектроскопии определено количество связанной воды в гелях МКЦ и НЦ, которое увеличивается с уменьшением размера частиц. В концентрированных дисперсиях чем меньше размер частиц, тем быстрее и сильнее происходит взаимодействие частиц целлюлозы с водой и образование гидрогеля. Степень стабильности коллоидных систем возрастает при переходе от МКЦ к НЦ.

Выявлено повышение термостабильности НЦ и МКЦ по сравнению с ХЦ и с большим интервалом температур интенсивного разложения. НЦ и МКЦ имеют относительно меньшие потери массы и сравнительно большие интервалы температуры интенсивного разложения.

Показано, что реакционная активность в реакциях периодатного окисления увеличивается в ряду ХЦ – МКЦ – НЦ и найдено, что скорость периодатного окисления НЦ выше, чем МКЦ и ХЦ, которая обратно пропорциональна времени предельного окисления.

Список литературы

1. Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11. С. 47–53.
2. Braun B., Dorgan J.R. Single-Step Method for the Isolation and Surface Functionalisation of Cellulosic Nanowhiskers // *Biomacromolecules*. 2009. N10. Pp.334–341. DOI: 10.1021/bm8011117.
3. Hasani M., Cranston E.D., Westman G., Gray D.G. Cationic Surface Functionalisation of Cellulose Nanocrystals // *Soft Matter*. 2008. N4. Pp. 2238–2244. DOI: 10.1039/b806789a.
4. Morandi G., Heath L., Thielemans W. Cellulose Nanocrystals Grafted With Polystyrene Chains Through Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerisation (SI-ATRP) // *Langmuir*. 2009. N25. Pp. 8280–8286. DOI: 10.1021/la900452a.
5. Morais J.P.S., Rosa M.F., Filho M.M.S., Nascimento L.D., Nascimento D.M., Cassales A.R. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter // *Carbohydrate Polymers*. 2013. N91. Pp. 229–235. DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.010.
6. Ауглов С.А., Базарнова Н.Г., Кушнир Е.Ю. Микрокристаллическая целлюлоза: структура, свойства и области применения (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2013. №3. С. 33–41. DOI: 10.14258/jcrpm.1303033.
7. Атаханов А.А., Тихоновецкая А.Д., Набиев Д.С., Рашидова С.Ш. Возможность получения хлопковой целлюлозы способом совмещенной варки и отбелки // *Химия растительного сырья*. 2004. №1. С. 23–26.
8. Атаханов А.А., Тихоновецкая А.Д., Набиев Д.С., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Получение и изучение токсичности и специфической активности микрокристаллической целлюлозы на основе хлопковой целлюлозы // *Фармацевтический журнал*. 2010. №4. С. 66–72.
9. Atakhanov A.A., Turdikulov I.Kh., Kuzieva M. Nanocellulose: obtaining, properties, structure // *Uzbek chemical journal*. 2017. Special issue. Pp. 200–211.

10. ГОСТ 9105-74. Целлюлоза. Метод определения средней степени полимеризации. М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. 6 с.
11. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
12. Kargarzadeh H., Ahmad I., Abdullah I., Dufresne A., Zainudin S.Y., Sheltami R.M. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers // *Cellulose*. 2012. N19. Pp. 855–866. DOI: 10.1007/s10570-012-9684-6.
13. Атаханов А.А., Юнусов М.Ю., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Сравнительные исследования сорбционных свойств и капиллярно-пористой структуры целлюлозы, микрокристаллической целлюлозы и наноцеллюлозы // *Химия растительного сырья*. 2012. №3. С.45–48.
14. Pittman R.A., Tripp V.W. Research presence of the strongly connected water in cellulose // *Polym. Sci.* 1970. N8. Pp. 969–976.
15. Януль Н.А., Кукушкина Ю.А., Соколов В.В., Кравчик А.Е., Кириш Ю.Э. Нанопористые углеродные материалы с различной пористостью и их особенности взаимодействия с водой // *Журнал прикладной химии*. 1999. Т. 72, вып. 12. С. 2037–2041.
16. Фролова С.В., Кувшинова Л.А., Бугаева А.Ю., Кучин А.В. Термический анализ порошковых целлюлоз, полученных деструкцией сульфатной целлюлозы тетрагидридом титана // *Химия растительного сырья*. 2011. №1. С. 43–46.
17. Карливан В.П. Методы исследования целлюлозы. Рига: «Зинатне», 1981. 257 с.
18. Basch A., Lewin M.J. Influence of fine structure on the pyrolysis of cellulose // *J. Polymer Sci.* 1973. Vol. 11. N12. Pp. 3071–3093.
19. Сарымсаков А.А. Средне- и низкозамещенная карбоксиметилцеллюлоза – получение, свойства и применение. Ташкент, 2005. 180 с.
20. Нажимутдинов Ш., Сарымсаков А.А., Усманов Х.У. Химическая структура и реакции диальдегидцеллюлозы // *Cellulose chemistry and Technology*. 1975. Vol. 7. N2. Pp. 197–208.

Поступила в редакцию 25 октября 2018 г.

После переработки 26 февраля 2019 г.

Принята к публикации 12 марта 2019 г.

Для цитирования: Атаханов А.А., Мамадиёров Б., Кузиева М., Югай С.М., Шахобутдинов С., Ашуров Н.Ш., Абдуразаков М. Сравнительные исследования физико-химических свойств и структуры хлопковой целлюлозы и ее модифицированных форм // *Химия растительного сырья*. 2019. №3. С. 5–13. DOI: 10.14258/jcrpm.201903454.

*Atahonov A.A.**, Mamadiyrov B., Kuzieva M., Yugay S.M., Shahobutdinov S., Ashurov N.Sh., Abdurazakov M. COMPARATIVE STUDIES OF PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF COTTON CELLULOSE AND ITS MODIFIED FORMS

*Institute of Polymer Chemistry and Physics, ul. A.Kadiry, 7⁶, Tashkent, 700128 (Uzbekistan),
e-mail: a-atakhonov@yandex.ru, polymer@academy.uz*

Comparative studies of the physicochemical properties and structures of cotton cellulose, microcrystalline cellulose, and nanocellulose were carried out using IR, NMR spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis in order to identify the dependence "particle size - structure - properties". It was revealed that in the series "cotton cellulose – microcrystalline cellulose – nanocellulose" the degree of polymerization decreases (1200, 230, 110 respectively), the degree of crystallinity increases (66%, 72%, 83% respectively). The IR spectra of microcrystalline cellulose and nanocellulose are characterized by sharp peaks (in the range 1000–1500 cm⁻¹) compared with cotton cellulose. The amount of bound water in gels of microcrystalline cellulose and nanocellulose increases with decreasing particle size, the degree of stability of colloidal systems increases with the transition from microcrystalline cellulose to nanocellulose. Nanocellulose and microcrystalline cellulose have relatively smaller mass loss and relatively large temperature ranges of intensive decomposition and their thermal stability is higher than cotton cellulose. It was found that the periodate oxidation rate of nanocellulose is higher than that of microcrystalline cellulose and cotton cellulose. It was established that microcrystalline cellulose is quantitatively susceptible to periodate oxidation in 7–8 hours, and nanocellulose in 0.5–1 hour.

Keywords: cotton cellulose, microcrystalline cellulose, nanocellulose, particle size, structure, properties, degree of crystallinity, reactivity.

* Corresponding author.

References

1. Gal'braykh L.S. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*, 1996, no. 11, pp. 47–53. (in Russ.).
2. Braun B., Dorgan J.R. *Biomacromolecules*, 2009, no. 10, pp. 334–341, DOI: 10.1021/bm8011117.
3. Hasani M., Cranston E.D., Westman G., Gray D.G. *Soft Matter*, 2008, no. 4, pp. 2238–2244, DOI: 10.1039/b806789a.
4. Morandi G., Heath L., Thielemans W. *Langmuir*, 2009, no. 25, pp. 8280–8286, DOI: 10.1021/la900452a.
5. Morais J.P.S., Rosa M.F., Filho M.M.S., Nascimento L.D., Nascimento D.M., Cassales A.R. *Carbohydrate Polymers*, 2013, no. 91, pp. 229–235, DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.08.010.
6. Autlov S.A., Bazarnova N.G., Kushnir Ye.Yu. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 33–41, DOI: 10.14258/jcprm.1303033. (in Russ.).
7. Atakhanov A.A., Tikhonovetskaya A.D., Nabiyeu D.S., Rashidova S.Sh. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2004, no. 1, pp. 23–26. (in Russ.).
8. Atakhanov A.A., Tikhonovetskaya A.D., Nabiyeu D.S., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. *Farmatsevticheskiy zhurnal*, 2010, no. 4, pp. 66–72. (in Russ.).
9. Atakhanov A.A., Turdikulov I.Kh., Kuzieva M. *Uzbek chemical journal*, 2017, special issue, pp. 200–211.
10. *GOST 9105-74. Tsellyuloza. Metod opredeleniya sredney stepeni polimerizatsii*. [GOST 9105-74. Cellulose. Method for determining the average degree of polymerization]. Moscow, 1998, 6 p. (in Russ.).
11. Rogovin Z.A. *Khimiya tsellyulozy*. [Cellulose Chemistry]. Moscow, 1972, 520 p. (in Russ.).
12. Kargarzadeh H., Ahmad I., Abdullah I., Dufresne A., Zainudin S.Y., Sheltami R.M. *Cellulose*, 2012, no. 19, pp. 855–866, DOI: 10.1007/s10570-012-9684-6.
13. Atakhanov A.A., Yunusov M.Yu., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2012, no. 3, pp. 45–48. (in Russ.).
14. Pittman R.A., Tripp V.W. *Polym. Sci*, 1970, no. 8, pp. 969–976.
15. Yanul' N.A., Kukushkina Yu.A., Sokolov V.V., Kravchik A.Ye., Kirsh Yu.E. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1999, vol. 72, no. 12, pp. 2037–2041. (in Russ.).
16. Frolova S.V., Kuvshinova L.A., Bugayeva A.Yu., Kuchin A.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2011, no. 1, pp. 43–46. (in Russ.).
17. Karlivan V.P. *Metody issledovaniya tsellyulozy*. [Cellulose research methods]. Riga, 1981, 257 p. (in Russ.).
18. Basch A., Lewin M.J. *J. Polymer Sci*, 1973, vol. 11, no. 12, pp. 3071–3093.
19. Sarymsakov A.A. *Sredne- i nizkozameshchennaya karboksimetiltseulyuloza – polucheniye, svoystva i primeneniye*. [Medium and low substituted carboxymethyl cellulose – production, properties and application]. Tashkent, 2005, 180 p. (in Russ.).
20. Nazhimutdinov Sh., Sarymsakov A.A., Usmanov Kh.U. *Cellulose chemistry and Technology*, 1975, vol. 7, no. 2, pp. 197–208.

Received October 25, 2018

Revised February 26, 2019

Accepted March 12, 2019

For citing: Atakhanov A.A., Mamadiyrov B., Kuzieva M., Yugay S.M., Shahobutdinov S., Ashurov N.Sh., Abdurazakov M. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 5–13. DOI: 10.14258/jcprm.2019034554.

