

# СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ И НЕ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Файзуллаев Б.Х.<sup>1</sup>, Акбаров Х.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Файзуллаев Бехзод Холбува угли – магистрант;

<sup>2</sup>Аkbаров Хамдам Икромович – доктор химических наук, профессор,  
кафедра физической химии,

Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,  
г. Ташкент, Республика Узбекистан

**Аннотация:** структурными методами исследования установлено, что упруго-деформационное воздействие и сдвиг на отходы природной целлюлозы приводят к некоторому разупорядочению кристаллических её участков и при этом способствуют сохранению исходной природной структуры и физико-химических свойств целлюлозы.

**Ключевые слова:** упругая деформация, целлюлозы, степень кристалличности, степень полимеризации, рентгенография.

УДК 539.378.6

Вопрос сохранения исходных физико-химических свойств целлюлозы, подвергнутой механическому, особенно УД воздействию, представлялся и представляется весьма актуальным и рассмотрен в данном разделе главы. Некоторые полученные данные приведены в таблице 1. Необходимо отметить, что для исследованных образцов, прежде всего, методом изучения вязкости растворов целлюлозы определяли СП, которая в зависимости от способа размолла и наличия право- и левозаходных пазов ротора резко менялась. Если СП исходной целлюлозы имеет значение 2700, то у измельченной целлюлозы на шаровой мельнице этот показатель падает до 550, в то время как СП у ПЦ, полученной на УД установке этот показатель имеет значение 2100. Данный показатель СП почти в четыре раза превышает значение показателя СП образца, полученного на шаровой мельнице. Такое изменение показателей СП целлюлозы, естественно отразилось на других свойствах порошковой целлюлозы. Известно, что в результате размолла целлюлозы на шаровой мельнице ее упорядоченная кристаллическая структура переходит в аморфные состояния [5]. В работе Белуза и др. [3] было изучено поведение целлюлозы после совместного воздействия высокого давления и сдвиговых напряжений на аппарате типа наковален Бриджмена. В частности, было исследовано изменение молекулярной массы образцов различной целлюлозы и установлено, что совместное воздействие высокого давления и сдвиговых напряжений приводит к интенсивному падению СП. При этом увеличивался выход легкогидролизуемых продуктов при кислотном гидролизе. Как было представлено выше, в нашем случае также наблюдали аналогичное падение СП. Это отразилось на СК, плотности образцов ПЦ (таблица 1).

Таблица 1. Некоторые сравнительные физико-механические свойства измельченных и не измельченных образцов целлюлозы

| Виды образцов         | СП   | СК, %<br>(по рентгену) | Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> | S <sub>ОН</sub> , см <sup>2</sup> |
|-----------------------|------|------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| Не измельченная ХЦ    | 2700 | 76,5                   | 1,435                           | 76,5                              |
| УД-измельченная ХЦ    | 2100 | 64,0                   | 1,410                           | 87,5                              |
| Измельченная ХЦ на ШМ | 550  | 15,0                   | 1,250                           | 115,0                             |

Примечание: S<sub>ОН</sub> – вычисленная площадь поглощения ОН-групп целлюлозы по Жбанкову.

СК образцов определяли по рентгенографическим дифрактограммам. Падение значений СК при различных способах размолла было заметным и существенным, особенно для ПЦ, полученной на шаровой мельнице. Если исходная целлюлоза имеет СК по рентгену 76,5%, то СК размолотой на шаровой мельнице целлюлозы падает до 15,0. Значение СК ПЦ полученных на различных установках, имело значение 64,0%, т.е. с увеличением чисел право- и левозаходных пазов, как и в случае СП, наблюдалось падение СК. С ними вместе происходило падение общей плотности образцов. Падение СК ПЦ, безусловно связано с определенным разрыхлением молекул целлюлозы. По утверждению Роговина З.А. [7], разрыхление молекул целлюлозы при всяких механических воздействиях способствует увеличению содержания гидроксильных групп. Как видно из таблицы, у образцов порошковой целлюлозы, полученных нами по Жбанкову различными способами размолла, также увеличивается площадь S<sub>ОН</sub> групп. Это особенно хорошо видно для образцов ХЦ, измельченных на шаровой мельнице. Площадь S<sub>ОН</sub> групп данного образца составляет 115,0 см<sup>2</sup> против исходного образца (76,5 см<sup>2</sup>). Аналогичное можно сказать и относительно других свойств, представленных в таблице 1. Отсюда следует, что УД воздействие и сдвиговая деформация на целлюлозу хлопкового волокна приводят к изменениям

физических и эксплуатационных свойств, которые зависят, прежде всего, от различного соотношения зон сжатия и измельчения, а также от количества нанесенных право- и левозаходных пазов в роторе. Процесс сопровождается эффективным измельчением и образованием высокодисперсных порошков целлюлозы, при котором сохраняется достаточно и исходная структура, и исходные свойства целлюлозы. По-видимому, глубоких конформационных и специфических изменений, характерных для образцов, измельченных на шаровой мельнице, не происходит.

Рентгенографические исследования целлюлозы, выполняемые в большеугловой области углов рассеяния  $2\theta$ , позволяют определить следующие характеристики надмолекулярной структуры:

- размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), чаще называемых блоками мозаики или кристаллитами, то есть областей регулярно расположенных молекулярных фрагментов;
- степень кристалличности, величина которой характеризует долю молекулярных фрагментов, имеющих регулярную упаковку, от полного числа регулярно и хаотически расположенных молекулярных фрагментов, участвующих в рассеянии.

Размеры кристаллитов определяются из ширины брэгговских отражений в направлении нормали к отражающим плоскостям. Наличие нескольких отражений в рентгенограмме позволяет определить размеры ОКР в соответствующих кристаллографических направлениях и оценить степень их изотропии. Совокупность молекул, имеющих регулярную упаковку, обуславливает появление на дифракционной картине брэгговских отражений, а хаотически расположенные молекулярные фрагменты приводят к появлению диффузного рассеяния, имеющего максимум в области основных отражений на рентгенограммах целлюлозы. На рентгенограммах имеются три основные фазы целлюлозы: триклинная Ia, моноклинные Ib и целлюлоза II. В триклинной фазе Ia на элементарную ячейку приходится один целлюлозный остаток, так что в пространственной модели, получаемой путем трансляции элементарной ячейки, упаковка молекул параллельная. Для моноклинной ячейки целлюлозы Ib предложено 3 модели: одна с антипараллельной и две с параллельной вверх и вниз ориентацией молекул, а в целлюлозе II упаковка молекул антипараллельная. На теоретических рентгенограммах целлюлозы I, соответствующих рентгенограммам хорошо закристаллизованных поликристаллов, наблюдается всего три интенсивных линии в области углов рассеяния на излучении FeK $\alpha$  от 17 до 30°. Друг от друга рентгенограммы отличаются наличием или отсутствием слабых отражений и перераспределением интенсивностей. Рентгенограмма целлюлозы II резко отличается от рентгенограмм целлюлозы I. Тем не менее, рентгенограммы обеих фаз имеют вид, характерный для полимеров с цепочечной структурой.

Многочисленные исследования показали, что реальные целлюлоза содержащие объекты характеризуются аморфно-кристаллическим строением, при этом ширина отражений от кристаллической компоненты достигает нескольких градусов. В результате на рентгенограммах целлюлозы I имеет место перекрытие отражений даже в области интенсивных линий. Наличие ориентированных цепочек в кристаллической составляющей приводит к анизотропии строения и, как следствие, к анизотропии рассеяния. Из размеров кристаллитов в направлениях [2], [2] и [3] кристаллической решетки целлюлозы определяются линейные размеры и форма поперечного сечения элементарных фибрилл, длина области упорядочения вдоль оси элементарной фибриллы рассчитывается из размера Dhkl, определенного в направлении [001] из ширины отражения (004). Методики расчета степени кристалличности из дифракционных данных проанализированы в работе [9, 2]. Показано, что наиболее точные результаты получены традиционными методами Сегала и Руланда, а проблемы последних связаны только со сложностью разделения отражений кристаллической компоненты. Использование программы обработки спектров позволяет модифицировать метод Руланда: разделить отражения от кристаллической фазы и корректно выделить рассеяние аморфной компонентой. Предварительно в экспериментальный спектр вводятся поправки на поглощение, поляризацию и учитывается угловая зависимость фактора интегральности [2]. Параллельно в процессе расчета определяются ширины отражений от кристаллической фазы [9, 2], что дает возможность, используя формулу Шеррера, рассчитать размеры областей кристалличности в различных направлениях в решетке. В нашем случае рентгенографические исследования осуществляли на автоматизированном дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Japan) на CuK $\alpha$ -излучении ( $\beta$ -фильтр, Ni,  $\lambda=1.54178\text{\AA}$ , сила напряжения рентгеновской трубки 30 mA, 30 kV) в симметричной геометрии на отражение и прохождение. Кривые распределения интенсивности рассеяния образцов исходных целлюлоз и отходов целлюлоз, прошедшие УД измельчение, представлены на рис. в приложении.

File Name : Standard\IBOX-Oily-MKTS  
 Sample Name :  
 Date & Time : 06-01-17 13:45:53 Comment :  
 Condition  
 X-ray Tube : Cu(1.54060 Å) Voltage : 30.0 kV Current : 30.0 mA  
 Scan Range : 4.0000 <-> 50.0000 deg Step Size : 0.0200 deg  
 Count Time : 0.30 sec Slit DS : 1.00 deg SS : 1.00 deg RS : 0.30 mm

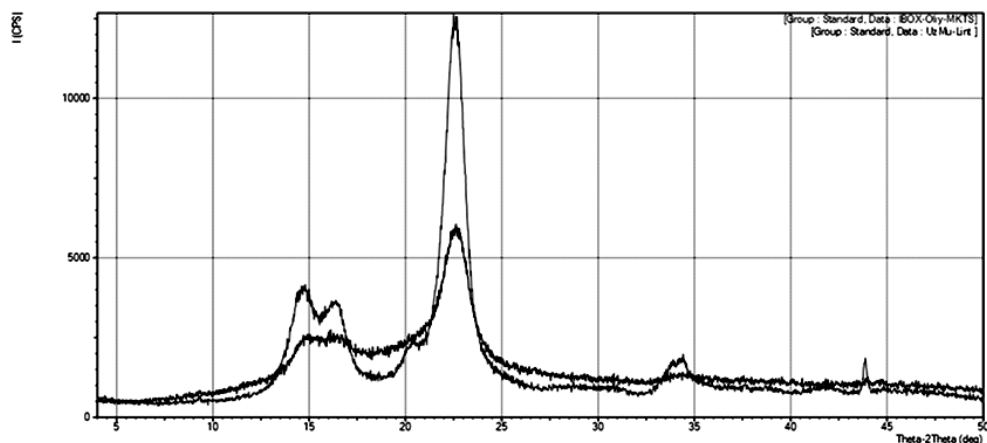


Рис. 1. Дифрактограммы неизмельченного хлопкового линта (верхний спектр) и порошковой целлюлозы из линта, полученной УД - измельчением (нижний спектр)

Как следует из полученных данных, после первого часа помола пики на экспериментальных рентгенограммах несколько размываются. Можно утверждать, что степень кристалличности после УД измельчения отходов целлюлоз уменьшается. Размеры областей когерентного рассеяния, определенные в направлениях [2], [2], [5], [3] в начальной части зоны измельчения УД установки, не претерпевают изменений и составляют порядка 50 Å. Длины элементарных фибрилл уменьшаются на 50 Å и после часа измельчения становятся равными 35 Å [1]. В конце процесса помола дифракционная картина становится подобной дифракционной картине аморфного материала и ее вид не изменяется при последующем измельчении образца. Следует отметить, что размывтия всех рассмотренных координационных сфер в измельченных порошках больше соответствующих значений для исходного низкокачественного хлопкового волокна и значения размывтия сфер увеличиваются с увеличением длины зоны измельчения УД установки. Следовательно, можно сделать вывод о том, что с длины зоны измельчения УД установки увеличивается деформация целлюлозных цепочек.

Как известно, рентгеновские дифрактограммы порошковых целлюлоз содержат рефлексы, характерные для кристаллической структуры целлюлозы I, которая является алломорфом природной целлюлозы. Из полученных дифрактограмм легко судить об основных максимумах, соответствующих рассеянию рентгеновских лучей 002, 101 и 101. Из полученных результатов следует, что ПЦ, полученная на УД установке не претерпевает существенного изменения по сравнению образцами, полученными на шаровой мельнице. УД измельчение сказывается лишь на надмолекулярной структуре, т.е. на характере упаковки структурных элементов целлюлозы. Это и было видно из приведенных выше результатов электронно-микроскопических наблюдений. Тем не менее, на основе разности интенсивностей рассеивания кристаллических и аморфных фаз целлюлозы на рентгеновских дифрактограммах были вычислены степени кристалличности исходной и порошковой целлюлоз. Если для исходной целлюлозы хлопкового линта степень упорядоченности составила 76,0%, то после измельчения на УД-установке СК составила 64,0%, в то время как у измельченного на шаровой мельнице составила всего 15,0%. Таким образом, после УД помола происходит разориентация и искажение целлюлозных цепочек, изменение длин связей, изменение длин и разрыв водородных связей (между макромолекулами целлюлозы). Это отразилось и на плотности образцов порошков целлюлозы.

#### Список литературы

1. *Завадский А.Е.* Метод сокращенной нормировки данных рентгеноструктурного анализа целлюлозных волокон. // Кн. «Методы исследования целлюлозы». Рига, 1988. 278 с.
2. *Кулезнев В.Н.* Химия и физика полимеров, 1988. 312 с.
3. *Жбанков Р.Г.* Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1964. 338 с.
4. *Роговина С.З., Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С.* Рентгеноструктурное исследование целлюлозы после пластического течения под давлением // Высокомолекулярные. соединения, 1989. А. Т. 31. № 6. С. 1255–1258.

5. *Бахрамов М.* Способ получения высокодисперсных порошков полиэтилена и композиции на его основе // Актуальные проблемы химии, физики и технологии полимеров: Тез. докл. Республ. научн.-техн. конф. 9-10 ноября, 2009. Ташкент, 2009. С. 112–113.
6. *Латуга А.А., Смирнов М.В., Логинова С.В.* // Современные проблемы физики и технологий. V-я Международная молодежная научная школа-конференция. 18-23 апреля, 2016 г. Тезисы докладов. Часть 2. М.: НИЯУ МИФИ, 2016. 226-228 с.
7. *Мяжкова Н.В., Абдукадиров А., Давранов Б.К., Бахрамов М. и др.* Создание композиционных материалов на основе целлюлозы для печатных плат // Композиционные материалы и их применение: Научн. труды Республ. научн.-техн. конф. Ташкент, 1994. Ч. II. С. 307–309.
8. *Сагатова Т.А., Мяжкова Н.В., Бахрамов М., Давранов Б.К.* Получение порошковых целлюлоз, обладающих гелеобразующими свойствами // Проблемы использования целлюлозы и ее производных в медицинской и микробиологической промышленности: Тез. докл. Всесоюз. конф. Ташкент, 1989. С. 91.
9. *Таипулатов Ю.Т.* ИК-спектроскопическое, рентгенографическое исследование целлюлозы и некоторых ее производных: Дисс. ... д-ра хим. наук. Ташкент. Таш. ГУ, 1969. 157 с.