

# ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ш.М.Миркамилов,Б.М.Султанова

Показана возможность получения гидрогелей с высокой водоудерживающей способностью на основе хлопковой целлюлозы. Обработка водной суспензии микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), линта и порошковой целлюлозы пульсациями механических воздействий различной частоты, амплитуды и напряжений сдвига позволяет перевести их в состояние геля.

Целлюлоза являясь высокомолекулярным полисахаридом линейного строения за счет межмолекулярных водородных связей образует жесткоцепные структуры. Их природное предназначение обеспечить довольно высокую механическую прочность растительным тканям. Одна макромолекула проходит через несколько кристаллических участков (1).

Химическая переработка целлюлозосодержащего сырья предусматривала цель получения, в основном, низкомолекулярных продуктов (глюкозы, этилового спирта, ксилита и др.), а также простых и сложных эфиров целлюлозы (2). В то же время известно, что гидролиз целлюлозы проходит в две стадии. В первой стадии гидролизуются, в основном, аморфные участки целлюлозы. При этом выделяются плотные участки целлюлозы со степенью полимеризации 100-200 и степенью кристалличности до 80%. Во второй стадии проводится гидролиз этих участков при более жестких условиях. В 50-60х годах XX века появились работы, где эти частицы целлюлозы, т.е. микрокристаллическая целлюлоза рассматривалась как конечный самостоятельный продукт. Была опубликована серия работ О.А.Баттисту о применении микрокристаллической порошковой целлюлозы в различных сферах (3). Интересной особенностью МКЦ является возможность получения из нее гелей.

В литературе известны ряд работ, посвященных разработке способов получения гидрогелей целлюлозы. Так, для получения геля деполимеризованной целлюлозы волокнистый целлюлозный материал пропитывали 3-10 частями (по объему) 18-40 %-ной щелочи при 20<sup>0</sup>С, отжимали до 35-45%-ного увеличения массы и нагревали при 40-70<sup>0</sup>С под давлением 5-6атм.в течение 8 часов(4).В

работе (5) хлопковый пух, деполимеризованный 2,5н раствором промывали водой до нейтральной реакции, в конце промывки применяли 1%-ный раствор аммиака. Промытый образец сушили в вакууме 16 часов при 60<sup>0</sup>С. Тиксотропный гель получали

обработкой образца водой в измельчителе Waring Blendor в течение одного часа при 5%-ной концентрации целлюлозы. Перевод целлюлозы в гелеобразное состояние осуществлялся рядом авторов (6-8) в процессе ее микрофибриллирования из водной суспензии в гомогенизаторе. При этом струя суспензии проходя через узкое отверстие подвергается воздействию высокого давления (35-55 Мпа) и сдвиговых усилий, возникающих в результате удара движущегося с большой скоростью потока о твердую поверхность установленной вертикально направлению струи преграды. Водоудерживающая способность такой целлюлозы составляет более 280% от ее массы. Одним из методов получения гидрогелей целлюлозы является обработка водных суспензий микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) ультразвуком (9). При этом устойчивая гель получена обработкой суспензии МКЦ 15% и выше на приборе «УЗДН-1» с частотой ультразвукового воздействия 15 кГц.

На наш взгляд, вышеприведенные методы получения гидрогелей целлюлозы, в основном, многоступенчаты, длительны или носят препаративный характер.

Настоящее исследование посвящено поиску новых нетрадиционных методов получения и использования гидрогелей на основе хлопковой целлюлозы. Сырьем для получения МКЦ и порошковой целлюлозы являются отходы хлопкоочистительной промышленности-линт, циклонный пух и др. МКЦ и тонкодисперсную хлопковую целлюлозу получали гидролитическим расщеплением и радиационно-механической деструкцией макромолекул нативной целлюлозы. Известно (10), что МКЦ в воде под действием высоких сдвиговых напряжений способна диспергироваться с образованием гелеобразных дисперсий. Нами изучена возможность получения гидрогелей путем обработки водной суспензии МКЦ пульсациями среды с диапазоном частот от 1800 до 10,6 тысяч герц и амплитудой колебаний от 0,1 до 1,0 мм в сочетании с поперечными напряжениями сдвига среды в интервала 500-1000 Н\м. Обработку водной суспензии вели при содержании в ней твердой фазы от 3 до 40%. Такая обработка обеспечивает переход суспензии в гелеобразное состояние. Гель МКЦ не расслаивается во времени при стоянии. Качество геля

характеризуется такими параметрами, как водоудержание, удельная поверхность частиц. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1  
Зависимость свойств геля МКЦ от условий обработки

Условия обработки суспензии МКЦ				Водоудержание, г\г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> \г
Концентрация МКЦ в суспензии, масс%	параметры поля				
	Частота гц.10,3	Амплитуда, мм	Напряжение сдвига среды Н\м		
6,0	1,8	0,1	500	122	10,0
10,0	1,8	0,1	500	235	14,5
15,0	7,2	0,2	700	278	18,5
20,0	10,6	1,0	1000	380	22,0
25,0	7,0	0,2	700	226	12,0

Как видно из таблицы, гель с наилучшими показателями качества получен в присутствии 20 масс % МКЦ, при ее обработке с амплитудой 1,0 мм и частотой 10,6 .10,3 герц при напряжении сдвига среды 1000 Н\м. В этих условиях наблюдается максимальное водоудержание. 1 г МКЦ удерживает в связанном состоянии без отделения от твердых частиц 380 г воды. МКЦ-гель сметанообразной консистенции представляет собой студенистый гель белого цвета, рН геля равен 7,2. Далее, нами было изучено

влияние концентрации МКЦ в обрабатываемой суспензии на водоудерживающую способность полученного геля (табл.2).

Как видно из данных таблицы 2 водоудерживающая способность образующихся гелей имеет экстремальную зависимость от концентрации целлюлозы. С увеличением концентрации целлюлозы выше 20% начинается снижение значения водоудержания.

Таблица 2

Зависимость водоудержания геля МКЦ от концентрации твердой фазы

Концентрация обрабатываемой суспензии МКЦ, масс %	Водоудержание г\г
3,0	120
5,0	150
10,0	250
15,0	270
20,0	380
30,0	360
40,0	250

На основании анализа полученных данных было рекомендовано использовать МКЦ - гель с концентрацией 20 массовых %.

Гель из линта получали, как и гель МКЦ, путем диспергирования исходного линта в виде порошка в водной суспензии механическими колебаниями с амплитудой 0,1-1,0 мм. Однако диспергирование линта более трудоемко и требует большей продолжительности, чем приготовление геля МКЦ. Частицы более крупные, обладают пониженной водоудерживающей способностью по сравнению с МКЦ. С целью снижения энергозатрат на диспергирование линта было предложено, как и в

случае с порошкообразной МКЦ, производить его измельчение до гелеобразного состояния путем введения в исходные суспензии каменистые ингредиенты для последующего совместного помола мокрым способом. Данный способ приготовления гидрогеля и его непосредственного применения был реализован в процессе подготовки глинистой массы при получении фарфоровых изделий.

Из выше приведенных результатов и литературных данных следует, что одним из основных условий получения гидрогеля Известно (11), что величина частиц МКЦ, полученной гидролитическим расщеплением при различных условиях колеблется от природы исходной целлюлозы в довольно широких пределах.

Далее нами с целью получения порошковой целлюлозы с различными размерами частиц изучено влияние дозы предварительной обработки ионизирующими излучениями на измельчение товарной хлопковой целлюлозы в шаровой мельнице. Следует отметить, что хлопковая целлюлоза обладает волокнистой структурой и без обработки ионизирующими излучениями дозой не менее 200 Кгрей при измельчении в шаровой мельнице не переходит в порошкообразное состояние. Как видно из таблицы 3 с увеличением интегральной дозы облучения от 400 до 700 Кгрей выход порошковой целлюлозы повышается от 44 до 100%.

Таблица 3  
Влияние условий получения на размер частиц порошковой целлюлозы.

Доза облучения, КГрей	Продолжительность измельчения, часы	Выход порошковой целлюлозы, %	Длина частиц, мкм		
			макс.	средн.	миним.
0,0	2	0,0	3000	600-1300	210
400	2	44	900	250	120
500	2	80	600	150	30
700	2	100	320	120	7
800	2	100	180	100	5
1000	2	100	120	70	5

1500	2	100	70	40	5
------	---	-----	----	----	---

Одновременно удалось получить тонкодисперсную порошковую целлюлозу со средними размерами частиц от 40 до 250 мкм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Получение микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). МКЦ получена гидролизом хлопковой целлюлозы в присутствии соляной кислоты, взятой в количестве 18 % от массы целлюлозы. Гидролиз проводили при температуре 80-120°C в течение 6 час при гидро модуле 1:10. По окончании реакции продукт отфильтровали, промывали от остатков кислоты и сушили.

Получение порошковой целлюлозы. Образцы хлопковой целлюлозы и очищенного линта предварительно подвергали действию  $\gamma$ -излучений 60 Со. на облучательной установке типа «Колодца» Института ядерной физики АН Республики Узбекистан при температуре 30-35°C. Дозу облучения варьировали от 400 до 1500 килорей. Измельчение облученных образцов хлопковой целлюлозы и линта проводили в фарфоровой шаровой мельнице лабораторного типа, емкостью 2 литра. Выход порошковой целлюлозы определяли просеиванием измельченной массы через сито с размером ячеек 1000 мкм, а размер частиц измерением на микроскопе МБИ-6.

Определение удельной поверхности МКЦ и водоудержания гидрогелей проводили известными методами (12,13).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. Ленинград, Наука, 1962 г.
2. Усманов Х.У., Минина В.С., Зарипова А.М. «Перспективы химической переработки отходов хлопководства», Ташкент, Наука, 1964 г, 126 с.
3. Целлюлоза в форме порошка. Получение, свойства, применение. Фрунзе, «Илим», 1986 г, 338 с.
4. Jaime J.F. Патент 2574210 (США). Оpubл. 6.11.51. С.А.46:4232d.

5. Battista O.A., Smith P.A. Патент 2978446 (США).  
Опублик. 4.04.61. РЖ.Химия, 1963, 9Т 538 П.

6. Turbek A.F., Suider F.W., Sandberg K.R., Патент 4374702  
(США). Опублик. 22.02.83. РЖ.Химия, 1983, 22 Т25 П

7. Herrisk F.W., Патент 4481077 (США), опублик. 6.11.84. РЖ  
химия 1985, 12 Ф 24 П.

8. Иоката Хироси, Окумура Иосиаки, Заявка 59-12638  
(Япония), опублик. 12.7.84. РЖ Химия, 21 Ф 20 П.

9. Шайкулов Б.Б. Разработка усовершенствованной  
технологии получения микрокристаллической целлюлозы  
различного назначения. Дисс... канд. техн. наук. Институт химии и  
физики полимеров АН РУз, Ташкент 1999 г.

10. Шаповалов О.И., Дневский В.А., Долин Г.Л., Буров А.В.  
Авт. свид. СССР 914565 (1982). Бюл. изобр. 1982, № 11.

11. Сушкевич Т.И., Никонович Г.В., Леонтьева С.А., Усманов  
Х.У. В сборнике «Структура и модификация хлопковой  
целлюлозы», вып. 3. Ташкент, «Фан», 1966 г. стр. 213.

12. Митякин П.Л., Розенталь О.М. // Журн. прикл. химии. 1986  
г. 49, с 74.

13. Eisheldtreger R.S., Hayver V.E. // Appl. Phys. 1985, V 36 , p  
2111.

Ташкентский государственный педагогический университет  
им. Низами.

Редакции журнала «Химия  
природных соединений»  
Ташкент, проспект  
Х.Абдуллаева, 77

При этом направляем переработанную в соответствии с  
замечаниями рецензента статью «Получение гидрогелей на основе

хлопковой целлюлозы» Ш.М.Миркамилова и Б.М.Султановой. Одновременно, выражаем свою признательность рецензенту за выявленные недостатки и упущения.

От имени авторов

Миркамилов Ш.М.