

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

---

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ**

*На правах рукописи*

УДК 539.378.6:661.728:541.6.004.12

**ДАВРАНОВ БАХРАМ КАМИЛЖАНОВИЧ**

**УПРУГО-ДЕФОРМАЦИОННОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ХЛОПКОВОЙ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВОЗДЕЙСТВИЯ НА  
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВ ПОРОШКОВ**

**05.21.03. – Химия и технология целлюлозы и целлюлозосодержащих  
материалов**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**ТАШКЕНТ– 2011**

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Порошковые полимерные материалы» Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека

**Научный руководитель**

кандидат химических наук  
**Бахрамов Муслимжан**

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор  
**Миркамилов Шавкат**  
**Миромирович**

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
**Атаханов Абдумуттолиб**  
**Абдупатто ўғли**

**Ведущая организация**

Ташкентский институт текстильной  
и лёгкой промышленности

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 года в \_\_\_ часов на заседании специализированного совета ДК 015.24.01 в Институте химии и физики полимеров АН РУз по адресу: 100128, г. Ташкент, ул.А.Кадыри, 7<sup>б</sup>, телефон: (998-712)-142-85-94, факс (998-712)-144-26-61. E-mail: carbon@uzsci.net

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 года.

**Ученый секретарь**  
**специализированного совета,**  
**кандидат химических наук**

**М.М.УСМАНОВА**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

**Актуальность работы.** Порошковая целлюлоза (ПЦ) находит широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве наполнителей, гелеобразователей, фильтрующих материалов, сорбентов, носителей активного начала исходных полупродуктов для получения производных целлюлозы. Важными областями использования целлюлозы в форме порошка также являются различные производства медицины, косметики, фармацевтической и пищевой промышленности. Известно, что порошкообразное состояние не является природным свойством целлюлозы. Оно приобретает в процессе измельчения и характеризуется резкими качественными изменениями. Следовательно, в числе актуальных вопросов, связанных с производством и применением полимерных материалов, в том числе и целлюлозы, все большую роль играет проблема их измельчения до порошков. Общими недостатками известных механических способов измельчения полимеров являются продолжительность и многостадийность процесса измельчения, высокая энергоемкость и металлоёмкость устройств. К перечисленным недостаткам следует отнести, также и взрывоопасность помещений при длительной работе. Кроме того, в известных источниках информации о конструкциях и способах, нет сведений о возможности осуществления непрерывного метода получения целлюлозных порошков. Между тем, при непрерывном способе измельчения полимеров исключается ряд перечисленных недостатков. Использование порошкообразной целлюлозы в качестве дисперсного наполнителя в различных полимерных композиционных материалах делает необходимым выбор технологических параметров её измельчения, при которых можно было получать дисперсные порошки с частицами требуемого размера. Наиболее перспективным методом измельчения целлюлозы является метод упруго-деформационного (УД) измельчения. Исходя из вышеизложенного, решение задач по разработке способа УД измельчения целлюлозных материалов, а также регулирования возможностей степени и эффективности размола путем изменения конфигурационных особенностей ротора установки, является актуальным как в научном, так и практическом отношении, т.к. позволит открытию и решению многих вопросов связанных с измельчением целлюлозных материалов и производить порошки целлюлозы из их отходов.

**Степень изученности проблемы.** Научные и практические исследования, посвященные поиску путей оптимизации измельчения целлюлозных материалов до порошкового состояния активно проводились на протяжении многих лет почти во всем мире. В литературе имеется достаточное количество информации, посвященных способам, методам и устройствам для измельчения целлюлозных материалов, а также вопросам химии, технологии, свойствам и применению ПЦ. Однако, до сих пор ни в одной стране так и не был реализован одностадийный промышленный процесс получения мелкодисперсной ПЦ из хлопкового волокна и линта механохимическим способом. В то же время, поиск новых одностадийных технологий получения ПЦ, без использования химических реагентов,

нейтрализации, фильтрации и сушки приобретает все большую значимость. В НИЛ «Порошковые полимерные материалы» НУУз им. М.Улугбека проводятся широкие научные исследования и технологические разработки по УД измельчению полимерных материалов различной природы и их отходов. В частности, в лаборатории под воздействием высокого давления и сдвиговой деформации удалось получить мелкодисперсные полимерные порошки термопластов, высокомолекулярных полиамидов, резины и др. На их основе созданы ряд новых композиционных материалов. Проблема, поднимаемая в данной работе, является продолжением вышеуказанных работ и посвящена актуальной проблеме – получению ПЦ на основе использования установок, создающих высокое давление и сдвиговую деформацию. Научно-исследовательскую работу в процессе выполнения настоящей темы, направили именно на разработку установок УД измельчения хлопковой целлюлозы, изучению структуры и свойств полученной ПЦ, а также возможности использования её по различным назначениям применения.

#### **Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.**

Данная диссертационная работа проводилась в рамках научно-исследовательского проекта НИЛ «Порошковые полимерные материалы» НУУз имени Мирзо Улугбека по теме: «Механохимия измельчения полимерных материалов и их отходов под действием сдвиговой деформации и создание композиционных материалов на их основе» (Р.Н. 01930001253), а также государственной программы ГНТП-6.2 – «Разработка высокоэффективных композиционных материалов, технологических процессов их производства на основе местного сырья и отходов производства».

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является разработка упруго-деформационного способа и устройств для измельчения хлопковой целлюлозы, получение порошковой целлюлозы, а также исследование её структуры и свойств.

Для осуществления данной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- разработка различных вариантов УД способа и устройств для получения мелкодисперсных порошков из хлопковой целлюлозы;
- исследование влияния различных конфигурационных изменений ротора (право- и левозаходные пазы), а также соотношения зон сжатия и измельчения установки на степень измельчения;
- изучение влияния высокого давления в сочетании с деформацией сдвига на надмолекулярную структуру и морфологию, а также термодинамические и поверхностные свойства исходной и ПЦ;
- определение наиболее оптимальной установки УД измельчения хлопковой целлюлозы среди разработанных УД установок, а также создание лабораторной и опытно-промышленной установки непрерывного получения ПЦ;

- изучение возможности использования полученной ПЦ по различным назначениям.

**Объект и предмет исследования.** Объектами исследования служили: целлюлоза хлопкового волокна и линта, а также полученные порошковые материалы на их основе. Предмет исследования: разработка УД способа и устройств для получения мелкодисперсной ПЦ и определение механизма процесса измельчения хлопковой целлюлозы.

**Методы исследования.** Разработка УД установок для измельчения хлопковой целлюлозы; методы оптической и электронной микроскопии; методы ИК-, ЯМР- и КР-спектроскопии; рентгеноструктурный анализ; вискозиметрия; сорбционные и калориметрические методы.

**Основные положения работы, выносимые на защиту:**

- принципы и особенности УД способа и устройств измельчения хлопковой целлюлозы;
- результаты изучения процесса и механизма УД измельчения хлопковой целлюлозы, а также их корреляция со структурными особенностями и физико-химическими свойствами полученных порошков;
- создание лабораторной и опытно-промышленной измельчающих УД установок для непрерывного процесса получения ПЦ;
- разработка «Технологического регламента» для получения ПЦ.

**Научная новизна.** Воздействием высокого давления и сдвиговой деформации на хлопковую целлюлозу впервые разработаны новый способ измельчения и измельчающие УД установки, обеспечивающие непрерывное получение мелкодисперсных ПЦ (А.С. 1487236). Установлена возможность регулирования размеров частиц ПЦ путем изменения конфигурационных параметров ротора, а также изменением соотношений зон сжатия и измельчения установки. Показано, что введение дополнительных право- и левозаходных пазов в роторе установки увеличивает доли мелких частиц ПЦ. Впервые выяснен механизм физического разрушения хлопковой целлюлозы при УД измельчении. Методами световой и электронной микроскопии, ИК-, ЯМР-, КР-спектроскопии, рентгенографии и термодинамического анализа установлено, что УД воздействие приводит к уменьшению содержания высокоупорядоченных участков целлюлозы, в пределах структурной формы Ц I, с одновременным увеличением ее удельной поверхности. Систематическими исследованиями процесса УД измельчения выявлены особенности размол хлопковой целлюлозы и показано, что УД размол природной целлюлозы приводит изменению физической структуры, сопровождающийся с изменением поворотных изомеров гидроксидных групп и обусловленной ими системы водородных связей, без конформационных изменений.

**Научная и практическая значимость работы.** Выявленные закономерности измельчения хлопковой целлюлозы в процессе разработки УД способа и сделанные на их основе теоретические и практические выводы вносят определенный вклад в развитие теории механохимии полимеров, в

том числе и целлюлозы. Практическая значимость работы состоит в разработке и конструировании лабораторной и опытно-промышленной установок для получения мелкодисперсной ПЦ из хлопковой целлюлозы. В частности, НПП «Tegirmon» создана опытно-промышленная установка УД измельчения хлопковой целлюлозы, производительностью 10 кг/час. Составлен «Технологический регламент» малого производства ПЦ.

**Реализация результатов.** Полученная ПЦ впервые была использована в качестве: сорбентов и ионитов медицинского назначения; субстратов для получения глюкозы путем ферментативного гидролиза; исходного сырья для получения Na-КМЦ, а также суспензии гелеобразующими свойствами.

**Апробация работы:** Основные материалы диссертации докладывались на: II-ой научной технической конференции «Основные направления совершенствования и создания нового оборудования для медицинской и микробиологической промышленности» (Иркутск, 1988 г.); II-ом Всесоюзном симпозиуме «Биотехнические и химические методы охраны окружающей среды» (Самарканд, 1988 г.); Всесоюзной конференции «Проблемы использования целлюлозы и её производных в медицинской и микробиологической промышленности» (Москва, 1989 г.); II-ой Всесоюзной конференции «Проблемы физики прочности и пластичности полимеров» (Душанбе, 1990 г.); IV – Всесоюзной конференции по физике и химии целлюлозы «Химия и физика целлюлозы и её производных» (Минск, 1990 г.); Всесоюзной конференции «Сравнение различных видов измельчителей» (Одесса, 1993 г.); Научной труды Республиканской научно-практической конференции «Композиционные материалы и их применение» (Ташкент, 1994 г.); Республиканской конференции «ПОЛИМЕРЫ – 2002» (Ташкент, 2002 г.); Научной конференции молодых ученых «Юкори молекулали бирикмалар кимёси ва физикаси» (Ташкент, 2002 г.); Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений» (Бухара, 2010 г.); Кимё ва кимё технологиянинг долзарб муаммолари: Республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами (Урганч-2011 й.); Материалы Международной научно-технической конференции «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья» (Ташкент, 2011 г.).

**Личный вклад автора.** Практически все выполненные эксперименты и обработка полученных результатов проводились лично автором. В работах, выполненных в соавторстве, вклад автора заключался в непосредственном участии на всех этапах разработки УД измельчающих установок и научных исследований.

**Опубликованность результатов.** По результатам экспериментальных исследований опубликовано 21 научных работ из них 3 авторских свидетельств, 5 статьи и 13 тезисов.

**Объём и структура работы.** Диссертация изложена на 149 страницах и содержит 13 таблиц, 33 рисунка. Она состоит из введения, 3-х глав, заключения, выводов, списка использованной литературы и приложения. Библиография состоит из 162 наименований литературных источников.

**Благодарность.** Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую признательность всем сотрудникам лаборатории «Порошковые полимерные материалы» НУ Уз им. М.Улугбека и НПП «Tegirmon» за практическую помощь, оказанную ими на разных этапах проведения научных исследований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В вводной части диссертационной работы изложены общая характеристика работы, в которой обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель, задачи и основные положения, выносимые на защиту, обсуждаются научная новизна и практическая ценность полученных результатов, приводятся сведения об апробации и публикациях по теме диссертации.

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору литературы, в которых рассмотрены и проанализированы современное состояние и перспективы получения и изучения свойств ПЦ, а также приводятся множество информации посвященных способам, методам и устройствам для измельчения целлюлозных материалов, а также вопросам химии, технологии, свойствам и применению ПЦ.

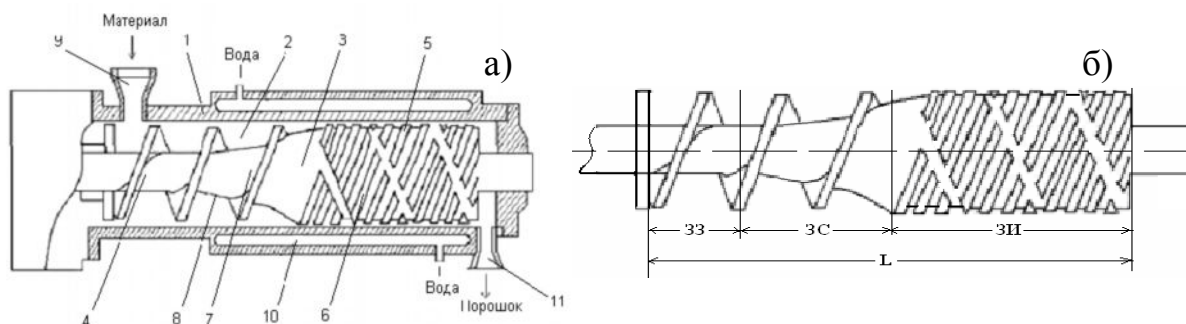
Во второй главе представлены объект и методики проведения исследований. Объектом исследований являлся хлопковое волокно (ХВ) и хлопковый линт (ХЛ). Исходные материалы были подвергнуты УД измельчению, а также для контроля, измельчению в шаровой мельнице. Использовали нижеописанные методы исследования. Ситовой анализ полученной ПЦ проводили на наборе сит с размером ячеек 50-1000 мкм. Определение размеров и форм частиц ПЦ проводили на световом микроскопе МБИ-15У. Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе «Тесла-БС-613» при различных увеличениях. ИК-спектроскопию исходных и образцов ПЦ проводили на ИК-спектрофотометре Perkin-Elmer-180, UR-20. Для проведения лазерной спектроскопии КР использовали спектрометр КР Spex ( $\lambda_{\text{возб.}}=488$  нм). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения в твердом теле (ВРТТ) получали на спектрометре СХР-200 «Bruker» в условиях быстрого вращения образца под «магическим» углом  $54,7^\circ$  по отношению к внешнему магнитному полю с применением передачи поляризации протонов. Рентгенографические исследования проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-2 с использованием  $\text{Co}$ -излучения. Калориметрические исследования проводили на микрокалориметре ДАК-1-1 при  $293^\circ\text{K}$  и атмосферном давлении. Плотность образцов определяли пикнометрическим методом. Сорбцию паров воды и инертного растворителя н-гексана, изучали с помощью кварцевых весов Мак-Бена, чувствительностью используемой спирали  $1,39$  мг/мм при  $293^\circ\text{K}$  и остаточном давлении  $10^{-7}$  Па. Расчеты термодинамических функций и структурных характеристик образцов проводили в рамках теорий Флори-Хаггинса и БЭТ. Расчет средней степени полимеризации (СП) определяли удельной вязкостью растворов целлюлозы в

80 % фосфорной кислоте. Ферментативный гидролиз ПЦ определяли с помощью глюкозного анализатора (YSI-1500, США), а также с помощью глюкозооксидазного метода.

Третья глава посвящена основным полученным результатам проведенных исследований и их анализу.

### **Разработка устройств получения порошковой целлюлозы**

В процессе выполнения диссертационной работы были разработаны УД установки непрерывного действия для получения мелкодисперсных порошков целлюлозы, реализующее УД измельчение. Основой новой технологии измельчения - метода УД измельчения явились результаты научных исследований по воздействию на вещества высоких давлений в сочетании с деформацией сдвига разработанные в Институте химической физики РАН (Москва) и в лаборатории «Порошковые полимерные материалы» Национального университета Узбекистана имени М. Улугбека. Для практической реализации метода УД измельчения были созданы специальные измельчающие установки роторного типа, обеспечивающие проведение процесса в непрерывном режиме. В частности, были созданы и изготовлены лабораторные установки для измельчения полимеров различной природы, которые обеспечивали измельчение материалов до размеров частиц меньше 100 мкм. Однако, на данных установках измельчение целлюлозных материалов не происходило. Следовательно, перед нами предстала проблема разработки УД измельчающего устройства для целлюлозных материалов. На рис. 1 изображена общая принципиальная схема разработанных нами устройств для получения мелкодисперсных порошков из целлюлоза содержащих материалов. Установка состоит из цилиндрического корпуса (1) с рабочей камерой (2), в которой коаксиально расположен ротор (3), являющийся цилиндрическим телом вращения. Установка имеет зоны загрузки (4), сжатия (7) и зону измельчения (5) с лево- и правозаходными пазами (6).



**Рис. 1. Принципиальная схема: а) устройства для получения высокодисперсных порошков из целлюлозных материалов; б) схема общих зон: загрузки (3З), сжатия (3С) и измельчения (3И) ротора разработанной установки получения порошковой целлюлозы.**

Зона сжатия (7), имеющая винтовой паз (8) с уменьшающейся глубиной по ходу движения материала расположена между зонами (4) и (5).

Соответствующие зоны загрузки, сжатия и измельчения ротора разработанных установок представлены на рис. 1б. При разработке установок для получения ПЦ, в первую очередь, обращали внимание на соотношения длин зон сжатия и измельчения при постоянной длине зоны загрузки установки, т.к. на разную дисперсность порошков измельчаемого полимера существенное влияние оказывают зоны сжатия и измельчения установки. Следовательно, меняя соотношение длин зон сжатия и измельчения установок, разрабатывали четыре варианта установок. Первый вариант установок имели зоны сжатия 50 мм и измельчения 150 мм, или же их соотношение составлял 50:150 мм. Второй вариант установок, соответствовал, соотношению длины зон (ЗС:ЗИ) 100:100 мм. Третий вариант установок имел длину зон сжатия 150 мм, а измельчения 50 мм или же соотношение их составлял 150:50 мм. Четвертый вариант установок соответственно зонам имел соотношение 175 : 25. Каждый вариант установок подразделялся на 5-6 самостоятельных установок различающиеся количеством право- и левозаходных пазов ротора в зоне измельчения. Для сравнительного разделения и описания разработанных установок от вариантов измельчения мы в процессе работы их условно обозначили буквами и цифровыми значениями. PZ – означает, что ротор имеет правозаходные пазы, и 1р с одним пазом. Т.е. обозначение установки В-1-PZ 1р означает, что В-1 - это установка первого варианта, PZ – установка имеет на роторе правозаходные измельчающие пазы, а 1р означает, что ротор имеет одну измельчающую пазу. Или же В-2-PZ 4р LZ 4р означает, что это установка второго варианта с ротором 4-мя правозаходными, и 4-мя левозаходными измельчающими пазами. В процессе работы создали около 18–20 УД измельчающих установок с измененными конфигурациями ротора. Критерием (контролем) пригодности и эффективности созданной установки взяли выход наиболее мелкодисперсных порошков целлюлозы при измельчении. Выходы фракций измельченных частиц ХЛ на разработанных установках различных вариантов, при указанных выше конфигурационных изменениях ротора, представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, в зависимости от количества паз и характера их размещения (право- и левозаходные) выход различных фракций и дисперсность ПЦ резко меняется. Так, если при измельчении ХЛ на установке В-1-PZ1р образуемые порошки с размерами частиц до 100 мкм составляли 12,3 %, то на установке В-1-PZ4р, а с четырьмя пазами 15,7%. При этом, если частицы с размерами частиц 200 мкм и более при одной пазе ротора составляет 36,2%, то при использовании ротора с четырьмя пазами показатель крупных фракций падает до 32,6%. Аналогичная закономерность сохраняется и для серии других разработанных установок с различными зонами сжатия и измельчения. Так, если мелкие фракции порошков на установке В-2-PZ2р для ХЛ составляли 25,2%, то усложнение конфигурации ротора приводило их увеличению до 44,3% (В-2-

PZ4pLZ1p) и 58,2% (В-2-PZ4pLZ4p) с одновременным уменьшением доли частиц с размерами 200 и более мкм до 8,7%.

На созданной опытной установке решили подобрать оптимальную скорость оборотов вращения ротора установки. ХЛ измельчали при частотах вращения ротора 30; 65 и 100 об/мин. О функции распределения частиц при скоростях вращения 30 и 100 об/мин можно судить по данным рис. 2. Из представленных гистограмм видно, что при 30 об/мин массовая доля измельченных частиц (до 150 мкм) на много выше, чем при скорости 100 об/мин и несколько уступает скорости 65 об/мин. Однако, производительность при данной скорости очень маленькая. Установлено, что увеличение частоты вращения ротора приводит ухудшению качества ПЦ, а также роста среднего размера частиц ХЛ примерно в 2 раза. Достаточно однородные, с наименьшими средними размерами частиц, получены при УД измельчении при комнатной температуре и средней частоте вращения ротора 65 об/мин.

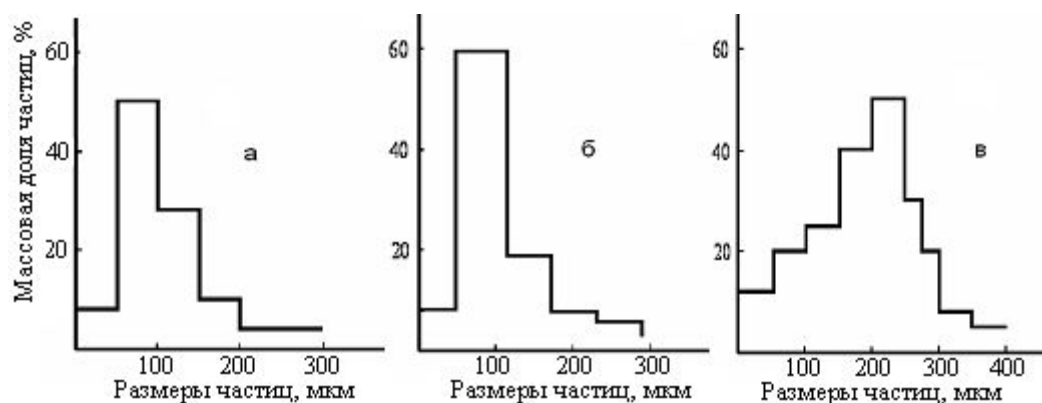
Таблица 1

**Влияние изменения параметров и конфигураций ротора установки на дисперсный состав порошковой целлюлозы, в %.**

| Измельчающие установки | Вариация дисперсности измельченных частиц, мкм |         |         |             |
|------------------------|------------------------------------------------|---------|---------|-------------|
|                        | до 100                                         | 100–150 | 150–200 | 200 и более |
| ЗС:ЗИ = 50:150 мм      |                                                |         |         |             |
| В – 1 – PZ1p           | 12,3                                           | 15,4    | 36,1    | 36,2        |
| В – 1 – PZ2p           | 13,9                                           | 17,3    | 35,1    | 33,7        |
| В – 1 – PZ4p           | 15,7                                           | 19,6    | 32,1    | 32,6        |
| В – 1 – PZ4pLZ1p       | 20,0                                           | 22,0    | 29,5    | 28,5        |
| В – 1 – PZ4pLZ2p       | 25,3                                           | 27,1    | 23,1    | 24,5        |
| В – 1 – PZ4pLZ4p       | 32,5                                           | 29,1    | 20,1    | 18,3        |
| ЗС:ЗИ = 100:100мм      |                                                |         |         |             |
| В – 2 – PZ2p           | 25,2                                           | 18,4    | 20,7    | 35,7        |
| В – 2 – PZ4p           | 28,3                                           | 19,6    | 19,0    | 33,3        |
| В – 2 – PZ4pLZ1p       | 44,3                                           | 20,1    | 18,6    | 17,0        |
| В – 2 – PZ4pLZ2p       | 53,2                                           | 20,5    | 14,6    | 11,7        |
| В – 2 – PZ4pLZ4p       | 58,2                                           | 21,6    | 11,5    | 8,7         |
| ЗС:ЗИ = 150:50 мм      |                                                |         |         |             |
| В – 3 – PZ2p           | 35,0                                           | 20,1    | 21,8    | 23,1        |
| В – 3 – PZ4p           | 36,9                                           | 19,9    | 20,5    | 22,7        |
| В – 3 – PZ4pLZ1p       | 48,4                                           | 20,2    | 17,0    | 14,4        |
| В – 3 – PZ4pLZ2p       | 54,0                                           | 22,4    | 11,5    | 12,1        |
| В – 3 – PZ4pLZ4p       | 59,5                                           | 22,7    | 10,3    | 7,5         |

Максимальные выходы ПЦ с размерами частиц до 100 мкм были получены на установках типа PZ4pLZ4p и имели показатели по ХВ (а) и ХЛ (б): а) В-1 (31,0%); В-2 (54,4%) и В-3 (56,3%); б) В-1 (32,5%); В-2 (58,2%) и В-3 (59,5%). Из этих данных следует, что оптимальной установкой получения

мелкодисперсной ПЦ является установка PZ4pLZ4p как для ХВ так и для ХЛ. Установка по конфигурации ротора соответствовал соотношению 150:50мм (ЗС:ЗИ). Установлено, что выходы мелкодисперсных фракций ПЦ до 100 мкм увеличивались при увеличении длины зоны сжатия. Следовательно, для



**Рис. 2. Дисперсный состав порошков хлопкового линта, полученного при 298 К и различных скоростях вращения ротора: а - 30 об/мин; б – 65 об/мин; в - 100 об/мин.**

получения еще мелкодисперсной ПЦ и дальнейшей модификации ротора установки решили удлинить зону сжатия еще на 25 мм. При этом соотношении зон сжатия и измельчения ротора составлял 175:25 мм (ЗС:ЗИ). Однако на данной установке равномерное измельчение материалов не происходило, т.е. из-за короткой зоны измельчения, образуемый монолитный материал не успевает полностью подвергаться измельчению и наряду с измельченными частицами ПЦ, выделяются и куски пластинчатых тел.

Исходя из вышеизложенных, оптимальной установкой получения тонкодисперсной ПЦ можно было считать установку В-3-PZ4pLZ4p. Однако, для определения оптимальной установки измельчения различных целлюлозных материалов необходимо также учесть, не менее важные показатели, такие как производительность установок, а также энергию затрат необходимых для измельчения 1 кг целлюлозы. Было установлено, что производительность, а также удельная энергозатрата установок, прежде всего, зависели от числа пазов в роторе установки. Так, например, производительность установки с одним пазом 1-го варианта если имел 0,093 кг/час, с двумя пазами 0,095 и с четырьмя 0,116 кг/час, то удельная энергозатрата на получения 1 кг ПЦ имела обратную зависимость. Т.е. для установки с одним пазом если удельная энергозатрата имеет 0,32 кВт/час на 1 кг, то для четырех пазной правозаходной установки этот показатель поднимается до 0,40 кВт/час. Для определения критерия оптимальной измельчающей установки если взять мелкодисперсность ПЦ, то можно выделить установку В-3-PZ4pLZ4p, как оптимальной. Если взять в качестве критерия сочетание производительности, удельной энергозатраты и дисперсность ПЦ, то к оптимальной установке можно отнести установку В-2-PZ4pLZ4p, где соотношение ЗС:ЗИ было 100:100 мм.

В НПП «Tegirmon» на основе анализа и укрупнения параметров оптимальной лабораторной установки В-2- PZ4pLZ4p была создана опытно-промышленная установка УД измельчения целлюлозных материалов и разработан Технологический регламент «Получение порошка из ХЦ». Удельные энергозатраты на получение порошка удалось понизить в 3 раза по сравнению с измельчителями другого типа. Эти обстоятельства, несомненно, являются одним из важных преимуществ разработанных УД измельчающих установок хлопковой целлюлозы.

### **Физико-химические, термодинамические и поверхностные свойства полученной порошковой целлюлозы**

Известно, что процессы механического воздействия на целлюлозу могут вызывать различные изменения: разрыв межмолекулярных связей; конформационные превращения макромолекул; распад глюкозидных, углерод-углеродных связей в цикле с образованием свободных радикалов и др. Их следствием могут являться изменение таких важных свойств исходной целлюлозы, как СК, плотность, адсорбционные свойства, СП и др. Следовательно, вопрос сохранения исходных физико-химических свойств целлюлозы, подвергнутой механическому, особенно УД воздействию представляется весьма актуальным.

Прежде всего, методом изучения вязкости растворов ПЦ определяли СП, которая в зависимости от способа размолла и наличия право- и левозаходных пазов ротора УД установки были различными. Если СП исходной целлюлозы имеет значение 4160, то у измельченной целлюлозы на шаровой мельнице этот показатель падает до 1250, в то время как СП у ПЦ полученной на УД установке этот показатель имеет значение 3300. Данный показатель СП почти в два раза превышает значение показателя СК образца полученного на шаровой мельнице. Такое изменение показателей СП целлюлозы, естественно отразилось на СК, плотности образцов ПЦ. СК образцов определяли как по рентгенографическим дифрактограммам, так и спектрам ЯМР. Значение СК определенное методом ЯМР было несколько ниже, чем по рентгену. Но, тем не менее, 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 78,0 и по ЯМР 77,0 %, то СК размолотой на шаровой мельнице целлюлозы этот показатель падает до 21,0 и 20,0 % соответственно. Значение СК ПЦ полученных на различных установках, отличающиеся право- и левозаходными пазами ротора колебалось от 64,0 до 76,5%, т.е. с увеличением чисел право- и левозаходных паз, как и в случае СП, наблюдалось падение СК. С ними вместе происходило падение общей плотности образцов. Падение СК ПЦ, безусловно связано с определенным разрыхлением макромолекул целлюлозы. Естественно разрыхление образцов, в зависимости от взаимодействия, и влияние чисел право- и левозаходных пазов ротора повлияли на степень размолла, на выход и мелкодисперсность. Из литературных источников следует, что разрыхление молекул целлюлозы

при всяких механических воздействиях, способствует увеличению содержания гидроксильных групп. В нашем случае у образцов ПЦ полученных нами разными способами размолта также увеличивается площадь  $S_{OH}$  групп. Это особенно хорошо было видно для образцов ХЛ измельченных на шаровой мельнице. Площадь  $S_{OH}$  групп данного образца составляет 112,0  $cm^2$  против исходного образца - 76,5  $cm^2$ . Аналогичное можно сказать и относительно других свойств. Отсюда следует, что высокое давление и сдвиговая деформация на целлюлозу ХВ и ХЛ приводят изменениям физических и эксплуатационных её свойств, которые зависят, прежде всего, от различного соотношения зон сжатия и измельчения, а также от количества нанесенных право- и левозаходных пазов в роторе установки. Показано, что процесс УД воздействия сопровождается эффективным измельчением и образованием мелкодисперсных ПЦ, при которой сохраняется достаточно и исходная структура, и исходные свойства целлюлозы. Для ПЦ полученных УД измельчением глубоких конформационных и специфических изменений, характерных для образцов измельченных как на шаровой мельнице не происходят.

Далее проводили сравнительные исследования сорбционных свойств и на их основе были вычислены поверхностные свойства ПЦ полученных различными способами помола, некоторые сравнительные результаты которых приведены в табл. 2. Установлено, что при УД воздействии на ХЛ

Таблица 2

**Влияние способов измельчения на пористость структуры, порошковых целлюлоз полученных из ХЛ**

| Образцы целлюлозы | $d$ , г/ $cm^3$ | Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ), $m^2/g$ | Суммарный объем пор ( $W_o$ ), $cm^3/g$ | Средний радиус пор ( $\bar{r}$ ), Å |
|-------------------|-----------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. ХЛ             | 1,4940          | 2,5                                        | 0,092                                   | 73,6                                |
| 2. ХЛ*            | 1,4591          | 3,8                                        | 0,177                                   | 61,3                                |
| 3. ХЛ**           | 1,4441          | 4,0                                        | 0,224                                   | 59,5                                |
| 4. ХЛ***          | 1,4228          | 3,0                                        | 0,136                                   | 34,1                                |

**Примечание:** \*- ПЦ полученная однократным УД-воздействием; \*\*- ПЦ полученная двукратным УД-воздействием; \*\*\* - ПЦ полученная измельчением на шаровой мельнице.

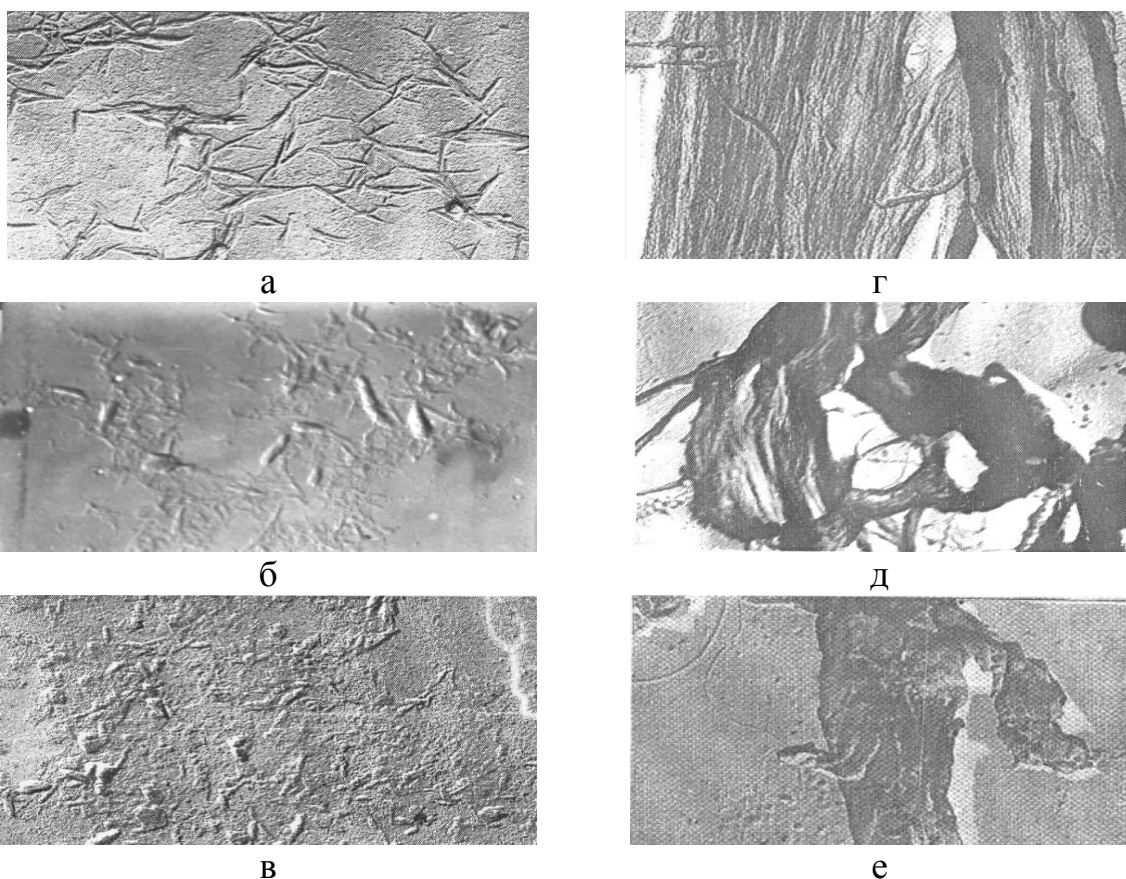
удельная поверхность, суммарный объем пор ПЦ увеличиваются, а плотность и средний радиус её пор, в зависимости от способа измельчения, уменьшается. Показано, что все исследуемые образцы целлюлозы, подвергнутые УД воздействию, имеют тенденцию к увеличению характеристик пористости структуры, т.е. наблюдается хорошая корреляция между значениями  $S_{уд}$ ,  $W_o$  и  $\bar{r}$ . Следовательно, можно предположить, что сорбируемые вещества могут легко проникать не только в аморфную часть целлюлозы, но и затрагивать и разрушенные кристаллические области целлюлозы. Увеличение суммарного объема пор  $W_o$  можно объяснить

разрыхлением макромолекул целлюлозы, а также некоторым разрушением кристаллитов целлюлозы.

Таким образом, показано, что совместное воздействие высокого давления и сдвиговых напряжений при УД измельчении целлюлозных материалов приводят некоторому падению плотности, СП и СК целлюлозы и увеличению площади гидроксильных групп макромолекул целлюлозы.

### **Морфология и надмолекулярная структура полученной порошковой целлюлозы**

Морфологию полученной ПЦ изучали методами световой и электронной микроскопии. Контролем служила ПЦ полученная на шаровой мельнице. Для выяснения механизма и картины физического разрушения целлюлозных материалов, в виде волокна нами были смоделированы виды разрушений различного характера, предполагаемые при измельчении их под действием высокого давления и сдвиговой деформации. Исследования показали, что при измельчении ХВ и ХЛ на установках УД измельчения разрушение их протекают в основном по типам как: тупой срез, раздавливание, а также разрыв, которым способствуют воздействия изгибающие, сжимающие или растягивающие силы в УД установке.



**Рис. 3. Электронные микрофотографии гидролизированных препаратов (а-в) и фрагментов вторичной стенки (г-е) исходного хлопкового волокна (а, г) и измельченного на УД измельчающей установке В-2-РЗ4рLZ4р (б, д) и на шаровой мельнице (в, е). (Увеличение 22200<sup>x</sup>).**

Для сравнительного изучения надмолекулярной структуры ХЦ и их изменчивости от способа размол проводили электронно-микроскопические исследования. В частности использовали методы кислотного гидролиза, а также механического и ультразвукового диспергирования. На рис. 3 а-в приведены электронные микрофотографии гидролизованных препаратов исходного ХВ и измельченных образцов как на УД измельчителе, так и шаровой мельнице. Как видно из рисунка, для исходных образцов целлюлозы после кислотного гидролиза наблюдается сравнительно длинные отрезки микрофибрилл - высокоупорядоченные, плотные участки. Ширина этих частиц составляет порядка 100–120 Å. После измельчения как УД установке и на шаровой мельнице они претерпевают значительные изменения. Из этих данных видно, что форма и размеры плотных областей микрофибрилл целлюлозы в зависимости от условий способа измельчения становятся различными. В частности, у измельченных на УД установке в гидролизатах образуются как ассиметричные (характерные к кристаллическим областям целлюлозы), так глобулярные и бесформенные частицы (рис. 3 б). У измельченных же образцов на шаровой мельнице ассиметричные частицы имеются, но в основном превалируют глобулярные и бесформенные частицы характерные аморфным областям микрофибрилл целлюлозы (рис. 3 в). Результаты исследований гидролизатов исходного и ПЦ подтверждаются данными изучения механически диспергированных их препаратов. На рис. 3 г-е представлены электронные микрофотографии фрагментов фибриллярной структуры вторичной стенки исходного ХВ, а также порошковых целлюлоз полученных на различных способах помола. Степень кристалличности целлюлозы, в основном определяется фибриллярной структурой вторичной стенки, как ХВ, так и ХЛ. При механическом и ультразвуковом диспергировании целлюлозы ХВ, вторичная её стенка расщепляется на фрагменты фибриллярной структуры, характерные картине представленной на рис. 3 г. УД измельчение целлюлозных приводит нарушению упаковки структурных элементов вторичной стенки с некоторой дефибрилляцией образца (рис. 3 д). Отсюда следует, что в условиях УД воздействия при измельчении рыхлая часть целлюлозы, выполняющая роль связующего между фибриллами легко разрушаются. Вследствие этого плотная структура целлюлозы разрушается и при ультразвуковом воздействии расщепляется на фрагменты разрушенного вида (рис. 3 д). Во вторичной стенке происходят резкое уменьшение и разрушение фибриллярных образований. Совсем другая картина фрагмента вторичной стенки ХВ образуется при диспергировании ПЦ полученной на шаровой мельнице. Как видно из рис. 3 е, у фрагмента диспергированного препарата данного образца полностью отсутствует фибрилляция вторичной стенки целлюлозы ХВ. Это означает, что при измельчении ХВ на шаровой мельнице происходит аморфизация целлюлозы. Описанная закономерность характерная ХВ, полностью повторяется и для образцов ПЦ полученных из ХЛ. Эти закономерности хорошо подтверждены исследованиями, полученными на основах молекулярного спектрального анализа.

## Молекулярно-спектральный анализ исходной и полученной порошковой целлюлозы

Молекулярно-спектроскопические исследования, прежде всего, начали с ЯМР-спектрального анализа. Учитывая сигналы ЯМР-спектроскопии природной целлюлозы попытались выяснить вопрос о переходе Ц-I в Ц-II при УД измельчении. На рис. 4 представлены кривые спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения в твердой фазе образцов ХЛ и подвергнутых УД измельчению и на шаровой мельнице. Исследования изменения структуры образцов целлюлозы, подвергнутых УД воздействию свидетельствуют о том, что при сохранении характерной для природной целлюлозы структуры (наличие сигналов  $\text{C}_{(1)}$ ,  $\text{C}_{(4)}$ ,  $\text{C}_{(6)}$  атомов глюкопиранозного кольца при соответствии 105,5, 38,5 и 65,1 м.д.) в исследуемых образцах происходят изменения соотношений интенсивностей сигналов при 75 и 72 м.д., являющимися характерными для  $\text{C}_{(2)}$ ,  $\text{C}_{(3)}$ ,  $\text{C}_{(5)}$  атомов. Спектры приобретают

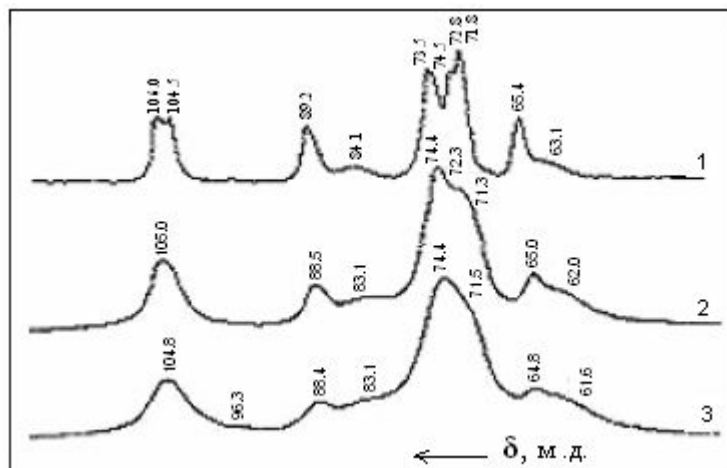


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ХЛ исходного (1), подвергнутого УД (2) и измельчению на шаровой мельнице (3).

диффузный и размытый вид. Однако, в отличие от «аморфной» целлюлозы (измельченные образцы в шаровой мельнице), при этом не происходит исчезновение сигналов при 89 м.д. и 65 м.д. Более того, в рассматриваемом случае сигнал при 65 м.д. преобладает над сигналом при 63 м.д. При сравнении ЯМР спектров измельченных образцов на шаровой мельнице (кривая 3) и на установке В-2-PZ4pLZ4p (кривая 2), а также исходного линта четко наблюдаются изменения диффузных сигналов каждого из шести атомов углерода в молекуле целлюлозы. Исходя из вышеизложенного заключено, что ни в одном из исследованных образцов ПЦ полученных на УД измельчающей установке, кроме некоторого разупорядочения структуры глубоких конформационных изменений не происходит, т.е. ПЦ, в основном, сохраняет исходную структуру. Аналогичный вывод можно сделать и на основании низкотемпературной ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов ХЛ, подвергнутых УД измельчению также имеет более диффузный размытый вид, происходит изменение интенсивностей составляющих полос

поглощения в области  $1200-1400\text{ см}^{-1}$ . Можно допустить, что при УД измельчении идет частичная «аморфизация» ХЛ. Однако, сохранение интенсивной полосы  $732\text{ см}^{-1}$  в низкотемпературных спектрах УД измельченных образцов свидетельствует о том, что указанные структурные изменения происходят без перехода «Ц-I  $\rightarrow$  Ц-II». Таким образом, установлено, что УД измельчение целлюлозы не приводит существенному уменьшению содержания высокоупорядоченных («кристаллических») областей. Даже повторный размол природной целлюлозы (Ц-I) не сопровождается сколько-нибудь существенным дальнейшим разрушением остаточных «кристаллитов».

### **Использование полученной порошковой целлюлозы по различным назначениям**

В диссертационной работе описаны результаты по использованию полученных порошков целлюлозы по разным назначениям применения. В частности, полученная ПЦ была использована в качествах: сорбентов и ионитов медицинского назначения; субстратов для получения глюкозы и сахаров путем ферментативного гидролиза; исходного сырья для получения Na- КМЦ, а также гелей.

**Получение антибактериального сорбента для медицины.** Учитывая высоко гидрофильную способность полученной ПЦ решили апробировать в качестве сорбентов медицинского назначения. Эксперименты проводили совместно с учеными Института химии древесины АН Латвийской республики. Обработку исходной целлюлозы до измельчения обрабатывали модифицирующим раствором состоящим из различных соотношений ацетата хитозина и глицерина. Соотношение ацетата хитозина в модифицирующем растворе варьировало от 0,5 до 1,1 масс. %, а глицерина от 5,0 до 10 масс. %. Обработанная ПЦ в модифицирующем растворе и измельченная на УД установке порошковая целлюлоза обладала хорошей сорбционной способностью и антибактериальными свойствами. Испытание лекарственного препарата на основе антибактериальной ПЦ проводили в 6-ой клинической больнице г. Москвы. Данными препаратами обрабатывали раны лиц пострадавших при аварии на Чернобыльской АЭС. Было установлено, что глубокие раны заживали при присыпке антибактериальной ПЦ без перевязки. На разработку антибактериальной ПЦ нами было получено авторское свидетельство (А.С. СССР SU № 1519193 1А).

Совместно учеными Республиканского онкологического НЦ МЗ РУз, проводили исследования по использованию ПЦ в качестве порошковых ионитов для разделения белков, аминокислот, ферментов и др. В частности, на основе ПЦ методом химической модификации получены аниониты с ПОЕ 0,5-1,5 мг-экв/г, а также полиамфолиты с ПОЕ 0,3-1,0 мг-экв/г и СОЕ 1,5-2,5 мг-экв/г. В настоящее время начаты исследования по изучению их эффективности в разделении и очистке пептидов и гормонов методами колонной хроматографии. Учитывая высокую реакционную и сорбционную способность ПЦ в реакциях химической модификации,

необходимо отметить их перспективность в разработке иммуноферментных диагностиков, носителей лекарственных веществ и гидрофильных мазевых форм лекарственных веществ. На совместное проведения исследований, а также использование ПЦ в получении иммуноферментных сорбентов имеется «Акт испытания».

**Порошковая целлюлоза – субстрат для получения глюкозы путём ферментативного гидролиза.** В процессе измельчения ХВ на установке разработанного нами происходит некоторая декристаллизация целлюлозы и приводит увеличению реакционной способности. Поэтому, на примере полученных порошков оценили их ферментативную гидролизуемость. В качестве ферментов использовали смесь комплекса целлюлозных ферментов целловиридина и пектофоетидина в соотношении 3:2. Установлено, что выход глюкозы всех измельченных частицы целлюлозы выделенных при ферментативном гидролизе выше, чем у исходного волокна. Отсюда следует, что ПЦ полученная на разработанной установке может быть хорошим субстратом для получения глюкозы и др. низкомолекулярных материалов, без предварительной обработки. Этим способом можно обрабатывать целлюлозосодержащие отходы с целью получения полезных и ценных низкомолекулярных веществ (глюкоза, сахара, спирты и др.). На повышение реакционной способности ПЦ, с целью использования её в качестве субстрата для ферментативного гидролиза, получено авторское свидетельство (АС. СССР SU № 1586197 А1).

**Получение карбоксиметилцеллюлозы.** Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы образуется при действии на целлюлозу монохлоруксусной кислоты в присутствии едкого натра в водной или водно-органической среде. При этом одновременно протекает побочная реакция омыления монохлоруксусной кислоты, снижающая эффективность использования на – 50 %. В нашей работе Na-КМЦ получали двумя способами и изучали их свойства. Показано, что при использовании ПЦ полученных на установке одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации для получения Na-КМЦ, полезность использования монохлоруксусной кислоты увеличился до 60–70 % в реакционной смеси. Порошкообразное состояние целлюлозы, за счет её высокой реакционной способности приводило сокращению продолжительности процесса этерификации в 3 раза. Несмотря на уменьшение времени мерсеризации и этерификации, которая является важным технологическим фактором, все изученные свойства Na-КМЦ улучшаются. В частности, выход основного вещества КМЦ возрастает на 39 %, растворимость повышается более чем на 30 %, а инородные примеси исчезают. Исследовательские работы в этом направлении продолжаются.

**Гелеобразующие свойства полученной порошковой целлюлозы.** Коллоидные формы МКЦ и ПЦ являются хорошими стабилизаторами консистенции суспензий, мазей, гелей, кремов, желе и др. Гели на основе МКЦ и ПЦ не способствуют росту и размножению микроорганизмов, а также обладают хорошими поверхностно-активными свойствами, не токсичны, биологически устойчивы и физиологически инертны и др. Следовательно,

следующей задачей нашего исследования явилось изучение гелеобразующих свойств полученной ПЦ. Полученные образцы ПЦ представляли собой порошки с размерами частиц от 10 до 50 мкм различной формы и обладали гидрофильными свойствами. Для получения устойчивого коллоидного раствора ПЦ обрабатывали барьерным веществом, в качестве которого использовали хлопковое масло в количестве 15-50 масс.%. Приготовленный таким образом сыпучий продукт при внесении в воду дает стабильные коллоидные системы. Наиболее устойчивыми ( $\tau > 30$  суток) являлись системы, содержащие 30-50 % обработанного порошка. После высушивания частицы, содержащие в достаточном количестве масло, при внесении в воду и перемешивании вновь образовывали мягкую устойчивую коллоидную систему. Для получения устойчивого коллоидного раствора ПЦ, в качестве эмульгаторов использовали: 1-3 % растворы Na-КМЦ, крахмал и ПВС. Наиболее стабильные системы были образованы в присутствии 3% раствора крахмала и Na-КМЦ. Полученные кремообразные дисперсии рекомендуем для приготовления косметических кремов, лосьонов, паст, а также для регулирования калорийности пищевых изделий.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

**Оценка полноты решения поставленных задач.** Цель и задачи поставленные в диссертационной работе решены полностью. В процессе разработки УД измельчающих установок хлопковой целлюлозы были созданы около 20 установок с измененными конфигурациями ротора и измельчающих органов. Исследован механизм процесса УД измельчения хлопковой целлюлозы обеспечивающее непрерывное получение мелкодисперсных порошков целлюлозы. Впервые показано, что одновременное воздействие высокого давления и сдвига на хлопковую целлюлозу приводят к некоторому падению плотности, СП и СК целлюлозы и увеличению площади  $S_{OH}$  групп. Термодинамическими исследованиями показано высокое сродство системы «порошковая целлюлоза-вода», совместимость которых определяется преимущественным вкладом либо энтропии, либо энтальпии в свободную энергию образования, наличием энергетически различающихся активных центров, создающих сорбционные потенциалы. Используя методы световой микроскопии, на искусственно смоделированных видах разрушения ХВ при УД измельчении, выяснены механизм и характер физического разрушения целлюлозных материалов. Методами же электронной микроскопии были изучены влияние УД измельчения целлюлозных образцов на их тонкую структуру. В частности, исследованием гидролизированных препаратов ПЦ установлено, что УД воздействие на ХВ и ХЛ по-разному влияют на разупорядочению надмолекулярной структуры при измельчении. Более эффективный размол происходит у ХЛ, чем у ХВ. Изучение вторичной стенки целлюлозы методом механического и ультразвукового диспергирования показали, что вторичная стенка целлюлозы, как ХВ, так и ХЛ при УД измельчении меньше подвергается изменениям, чем для ПЦ полученной на шаровой мельнице.

Эти данные хорошо подтверждены данными рентгеноструктурного анализа. В целом УД воздействие и сдвиг на материал привело к разрыхлению надмолекулярной структуры, приводя некоторому уменьшению СК целлюлозы. Однако, в основном, все свойства характерные исходной целлюлозе сохраняются. Методами молекулярно-спектрального анализа исходной и ПЦ установлено, что УД измельчение целлюлозы не приводит существенному уменьшению содержания высокоупорядоченных («кристаллических») областей. Даже повторный размол природной целлюлозы (Ц-I) не сопровождается сколько-нибудь существенным дальнейшим разрушением остаточных «кристаллитов». Показано, что УД измельчение природной целлюлозы характеризуется, прежде всего, с разупорядочением поворотных изомеров гидроксильных групп и обусловленной ими системы водородных связей. Других изменений конформационных состояний не обнаружено.

**Рекомендации по конкретному использованию результатов исследований.** В рамках выполнения диссертационной работы на основе изучения параметров разработанный оптимальной установки в НПП «Тегирмон» создана опытно-промышленная установка УД измельчения целлюлозных материалов. Полученная ПЦ, впервые была применена в качествах: сорбентов и ионитов медицинского назначения; субстратов для получения глюкозы и сахаров путем ферментативного гидролиза; исходного сырья для получения Na-КМЦ и получения гелей.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые разработаны измельчающие, упруго-деформационным способом, установки роторного типа и исследованы закономерности процесса измельчения хлопковой целлюлозы, обеспечивающее непрерывное получение высокодисперсных порошков целлюлозы.

2. Установлено влияние изменения конфигурации ротора, измельчающих органов, а также соотношения зон измельчения и сжатия установки на выход и дисперсность частиц, структуру и свойства порошков целлюлозы. Показана возможность регулирования дисперсности получаемой порошковой целлюлозы изменением параметров и конфигурации ротора УД установок.

3. Выяснен механизм и характер физического разрушения хлопковой целлюлозы при их упруго-деформационном измельчении. Доказано, что разрушение хлопкового волокна и линта при упруго-деформационном измельчении происходит, в основном, по типам: тупой срез, раздавливание, а также разрыв, которым способствуют воздействия: изгибающие, сжимающие или растягивающие силы в УД установке.

4. Установлено, что упруго-деформационное воздействие и сдвиг на природную целлюлозу приводит к некоторому разупорядочению кристаллических её участков, и при этом способствует сохранению исходной

структуры и физико-химических свойств целлюлозы в пределах структурной формы Ц-I.

5. Определено, что упруго-деформационный разлом природной целлюлозы приводит к изменению её надмолекулярной структуры, сопровождающийся с изменением поворотных изомеров гидроксильных групп и обусловленной ими системы водородных связей без конформационных изменений.

6. В НПП «Tegirmon» на основе оптимальной по показателям лабораторной УД измельчающей установки была сконструирована и создана опытно-промышленная установка непрерывного получения мелкодисперсной порошковой целлюлозы с производительностью 10 кг/час, а также составлен «Технологический регламент» ее получения.

### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Юлдашев Б.Т., Давранов Б.К., Сагатова Т.А., Султанов К., Бахрамов М., Рахимов М.М. Роторный измельчитель для предобработки целлюлозосодержащих материалов к ферментативному гидролизу // Основные направления совершенствования и создания нового оборудования для медицинской и микробиологической промышленности: Тез. докл. II Всесоюз. научно-техн. конф.–М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1988.– С. 112.

2. Бахрамов М., Давранов Б.К., Сагатова Т.А., Тиллаев Р.С., Зуфаров А.А. Утилизация отходов целлюлозы // Биотехнические и химические методы охраны окружающей среды: Тез. докл. II Всесоюз. симпозиума. – Самарканд, 1988. – Ч. III. – С. 80.

3. А.С. 1487236. МКИ<sup>3</sup> В 02 С 19/22. Способ измельчения полимерных материалов и устройство для его осуществления / М.Бахрамов, Б.К.Давранов, В.Г.Никольский, Т.А.Сагатова, Л.М.Елисеева, А.Абдукадиров, В.М. Брыляков, А.Ф.Князев. (РФ) – 4123623/29-33; Заявлено 02.07.86; Оpubл. 15.02.89. – 8 с. ДСП.

4. А.С. 1519193. МКИ<sup>3</sup> С 08 В 15/00. А 61 L 15/01. Способ получения порошкообразного сорбента влаги / И.Ф.Кайминь, З.В.Клявиньш, И.А.Хиронимусс, М.Бахрамов, С.И.Исамухамедов, Т.А.Сагатова, Б.К. Давранов. (РФ) – 4181699/31-05; Заявлено 15.01.87; Оpubл. 01.07.89. – 2 с. ДСП.

5. А.С. 1586197 МКИ<sup>3</sup> С 13 К 1/02 Состав для ферментативного гидролиза растительного сырья / М.Бахрамов, Б.К.Давранов, Б.Т.Юлдашев, Т.А.Сагатова, К.Султанов, М.М.Рахимов, Л.М.Елисеева. (РФ) – 4644801/31-13; Заявлено 20.12.88; Оpubл. 15.04.90 – 2 с. ДСП

6. Сагатова Т.А., Мягкова 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. 21-23 ноября 1989 г., г. Ташкент, – Москва, 1989. – С. 91.

7. Юлдашев Б.Т., Давранов Б.К., Сагатова Т.А., Гулямова Н.М., Султанов К., Ишанов М., Махкамов Х.М., Рахимов М.М. Ферментативный

гидролиз порошковых целлюлозосодержащих материалов // Проблемы использования целлюлозы и ее производных в медицинской и микробиологической промышленности: Тез. докл. Всесоюз. конф. 21-23 ноября 1989 г., г. Ташкент, – Москва, 1989. – С. 98.

8. Давранов Б.К., Бахрамов М., Мягкова Н.В., Тиллаев Р.С. Структурные и морфологические аспекты явления разрушения целлюлозы // Проблемы физики прочности и пластичности полимеров: Тез. докл. II Всесоюзн. конф. 10-12 октября 1990. – Душанбе, 1990. – С. 156.

9. Бахрамов М., Мягкова Н.В., Давранов Б.К. Структура и свойства порошков целлюлоз, полученных в установках роторного типа // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по физике и химии целлюлозы. 22-25 октября 1990. – Минск, 1990. – С. 159.

10. Бахрамов М., Мягкова Н.В., Давранов Б.К., Жбанков Р.Г. и др. Исследование методами ИК и КР спектроскопии структуры хлопкового линта, подвергнутого упруго-деформационному измельчению // ЖПС. 1992. – Т. 56. – № 1. – С. 134 – 137.

11. Бахрамов М., Мягкова Н.В., Давранов Б.К., Жбанков Р.Г. и др. Структура целлюлозы подвергнутой упруго-деформационному измельчению // Высокомолек. соед. – Б. 1992. – Т. 33. – № 4. – С. 75 – 78.

12. Давранов Б.К., Мягкова Н.В., Абдукадиров А., Бахрамов М. Различие в структуре и свойствах порошковых полимерных материалов, полученных в устройствах роторного типа и шаровой мельнице // Тез. и докл. I конф. по сравнению различных видов измельчителей: – Одесса, 1993. – Ч. I. – С. 53–55.

13. Давранов Б.К., Мягкова Н.В., Абдукадиров А., Бахрамов М., Якубов Н.И. Создание композиционных материалов на основе целлюлозы для печатных плат // Науч. труды Республиканской научно-технической конференции Композиционные материалы и их применение: – Ташкент, 1994, – С. 307-309.

14. Мягкова Н.В., Бахрамов М., Давранов Б.К., Тулаганова Х.Ш. Структурные аспекты механо-деструктивных процессов в целлюлозе, подвергнутой упруго-деформационному воздействию // Респ. Конф. «ПОЛИМЕРЫ – 2002»: Тез. докл. Ташкент, 2002. – С.178–180.

15. Давранов Б.К., Мягкова Н.В., Бахрамов М. Особенности взаимодействия измельченных образцов целлюлозы с водой// Вестник НУУз. – Ташкент, 2002. – № 4. – С. 61– 62.

16. Давранов Б.К., Мягкова Н.В., Бахрамов М. Влияние упруго-деформационного воздействия на структуру и свойства целлюлозы // Yuqori molekeculali birikmalar kimyosi va fizikasi. Yosh olimlar ilmiy anjumani: Tezislari to'plami. 30 may 2002. – Toshkent, 2002. – С. 128–129.

17. Давранов Б.К., Бахрамов М., Муратов А., Абдукадиров А. Микроскопические исследования морфологии и надмолекулярной структуры порошковой целлюлозы, полученной упруго-деформационным способом измельчения // Вестник НУУз. – Ташкент, 2010. – № 4. – С. 214–216.

18. Давранов Б.К., Бахрамов М., Муратов А. Технология получения порошковой целлюлозы // Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений: Тез. докл. Респ. научно-практ. конф. 9-10 апреля 2010. –Бухара, 2010. – С.78–79.

19. Давранов Б.К., Бахрамов М., Муратов А., Абдукадиров А. Получение карбоксиметилцеллюлозы упруго-деформационным воздействием и изучение её свойств // Журн. комп. мат-лы. – Ташкент, 2011. – № 1. – С. 37–38.

20. Давранов Б.К., Бахрамов М., Муратов А., Абдукадиров А. Упруго-деформационный способ измельчения целлюлозных материалов // Кимё ва кимё технологиянинг долзарб муаммолари: Республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. Урганч-2011. – № 2., 28-29 б.

21. Бахрамов М., Давранов Б.К., Абдукадиров А., Муратов А., Юлдашев А.Р. Порошковая целлюлоза – субстрат для получения глюкозы путем ферментативного гидролиза // Материалы международной научно-технической конференции «Новые композиционные материалы на основе местного и вторичного сырья» 5-7 мая 2011 г. – Ташкент- 2011. – С.114–115.

## **Р Е З Ю М Е**

**диссертации Давранова Бахрама Камилжановича на тему  
«Упруго-деформационное измельчение хлопковой целлюлозы  
и влияние способа воздействия на структуру и свойств порошков»  
на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 05.21.03. – Химия и технология целлюлозы и  
целлюлозосодержащих материалов**

**Ключевые слова:** хлопковая целлюлоза, порошковая целлюлоза, хлопковое волокно, хлопковый линт, УД измельчение, сорбент, субстрат, гель.

**Объекты исследования:** целлюлоза хлопкового волокна и линта, а также полученная порошковая целлюлоза.

**Цель работы:** разработка УД способа и устройства для измельчения хлопковой целлюлозы, получение порошковой целлюлозы, а также исследование её структуры, свойств и применение.

**Методы исследования:** световое и электронная микроскопия; ИК-, ЯМР- и КР-спектроскопии; рентгенография; сорбционный и калориметрический методы.

**Полученные результаты и их новизна:** воздействием высокого давления и сдвиговой деформации на хлопковую целлюлозу впервые разработаны новый способ и измельчающие УД установки (А.С. 1487236), обеспечивающие непрерывное получение мелкодисперсных ПЦ. Впервые выяснен механизм физического разрушения хлопковой целлюлозы при УД измельчении. Методами световой и электронной микроскопии, ИК-, ЯМР-, КР-спектроскопии, рентгенографии и термодинамического анализа установлено, что УД воздействие приводит к уменьшению содержания высокоупорядоченных участков целлюлозы, в пределах структурной формы Ц-I. Выявлены особенности размола целлюлозных материалов и показано, что УД размол природной целлюлозы приводит изменению физической структуры, без конформационных изменений.

**Практическая значимость:** разработаны и сконструированы лабораторные и опытно-промышленная установки для получения мелкодисперсной ПЦ из хлопковой целлюлозы. В частности, НПП «Tegirmon» создана опытно-промышленная установка УД измельчения хлопкового волокна и линта производительностью 10 кг/час. Составлен «Технологический регламент» малого производства ПЦ.

**Степень внедрения и экономическая эффективность:** ПЦ полученная УД измельчением, использована в качестве: сорбентов и ионитов, а также нетканых перевязочных материалов медицинского назначения; субстратов для получения глюкозы путем ферментативного гидролиза; исходного сырья для получения Na-КМЦ и получения гелей.

**Область применения:** медицина, фармацевтика, косметика, бумажная и химическая промышленности.

**Техника фанлари номзоди илмий даражасига  
талабгор Давранов Бахрам Камилжановичнинг  
05.21.03. – «Целлюлоза ва целлюлоза маҳсулотлари  
кимёси ва технологияси» ихтисослиги бўйича  
«Пахта целлюлозасини эластик деформацион майдалаш,  
кукунларнинг тузилиши ва хоссаларига услубнинг таъсири»  
мавзусидаги диссертациясининг**

**Р Е З Ю М Е С И**

**Таянч сўзлар:** пахта целлюлозаси, целлюлоза кукуни, пахта толаси, пахта линти; эластик деформацион майдалаш; сорбент, субстрат, гель.

**Тадқиқот объектлари:** пахта толаси ва линти, ҳамда олинган целлюлоза кукунлари.

**Ишнинг мақсади:** Целлюлоза материалларини эластик деформацион майдалаш услуб ва қурилмаларини ишлаб чиқиш, целлюлоза кукунини олиш, ҳамда унинг тузилиши, хоссалари ва ишлатилишини ўрганиш.

**Тадқиқот усуллари:** ёруғлик ва электрон микроскопия; ИК-, ЯМР- ва КР- спектроскопиялар; рентгенография; сорбция ва колорометрия усуллари.

**Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги:** биринчи маротаба, бир вақтнинг ўзида юқори босим ва силжитиш деформацияси таъсирида, пахта целлюлозасидан узликсиз равишда майда дисперсли кукун олувчи янги услуб ва қурилмаси ишлаб чиқилган (А.С 1487236). Биринчи маротаба пахта целлюлозасини эластик деформацион майдалаш жараёнида физик парчаланиш механизми аниқланган. Ёруғлик ва электрон микроскопия, рентгеноскопия, ИК-, ЯМР-, КР-спектроскопия, сорбцион ва колорометрик тадқиқот усуллари орқали эластик ва силжитиш деформацияси таъсирида, Ц-І тузилиш доирасида, целлюлозанинг юқори тартибли қисм миқдорларини камайишига олиб келиши аниқланган. Пахта целлюлозасини майдаланиш хусусиятлари аниқланган ва табиий целлюлозани ЭД таъсирида майдалаш, унинг физик тузилиши конформацион ўзгаришсиз бўлиши аниқланган.

**Амалий аҳамияти:** пахта целлюлозасидан майда дисперсли целлюлоза кукуни олиш учун лаборатория ва тажриба-саноат қурилмалари ишлаб чиқилган. Хусусан, «Тегірмон» ИИЧКда пахта толаси ва линтидан ЭД таъсирида майдаловчи, соатига 10 кг кукун ишлаб чиқариш қувватига эга тажриба-саноат қурилмаси яратилган. Целлюлоза кукунини ишлаб чиқиш учун «Технологик регламент» тузилган.

**Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги:** ЭД майдалаш услуги орқали олинган целлюлоза кукунлари: тиббиётда матосиз бойлағич материаллар ва сорбентлар; ферментатив гидролизлаш орқали глюкоза олиш учун субстрат; Na-КМЦ синтез қилишда ва гель ҳосил қилувчи суспензиялар олишда хом ашё сифатида қўлланилган.

**Қўлланиш соҳаси:** тиббиёт, фармацевтика, косметика, қоғоз ва кимё саноатлари.

## **R E S U M E**

**Thesis of Davranov Bahkram Kamiljanovich  
on the scientific degree competition of doctor philosophy  
(technical sciences) by speciality 05. 21. 03 – Chemistry and technology  
of cellulose and cellulose – containing materials,  
subject: “Springy – deformation pulverizing of cotton cellulose and influence  
of method of influence on the structure and properties of powders”**

**Key words:** cotton cellulose, powdering cellulose, cotton fiber, cotton lint, elastically – deformation pulverizing, sorbent, substratum, gel.

**Subjects of the inquiry:** cellulose, cotton fiber, cotton lint and also the obtained powdered cellulose.

**Aim of the inquiry:** development of elastically-deformation method and device for pulverizing of cellulose materials; obtain of powdered cellulose and also the investigation of it's structure, properties and application.

**Methods of inquiry:** methods of optical and electronic microscopy; IR-, NMR- and KP-spectroscopy, X-ray method; sorbsion and calorimetric investigations.

**The results achieved and their novelty:** for the first time the new method of reducing of cotton cellulose under action of high pressure and shift deformation and also the new installation was constructed providing continuous obtain of thinly- dispersion powder cellulose (UZ patent 1487236). For the first time the methanism of physical destruction of cotton cellulose at elastically – deformation pulverizing was determined. By methods of IR-, NMR-, KP-scopiya, X-ray method and thermodynamical analysis it was determined that elastically-deformation action and shift have brought to decreasing of content of high-regulating parts of cellulose in limits of structure form C-I. Particularities of the milling of cellulose materials were determined and also it was shown that elastically-deformation milling of the natural cellulose have carried out changing of physical structure without conformation changings.

**Practical value:** development and constraction of laboratory and experimental-industrial installations for obtain of thinly – dispersion power cellulose from cotton cellulose. For example scientifically –industrial enterprise «Tegirmon» has developed experienced industrial installation for elastically – deformation pulverizing of cellulose materials with productivity 10 kg/h

**Degree of embed and economical effectivity:** power cellulose obtained by elastically – deformation pulverizing was used as sorbents and ionits, materials of medical purpose, substrats for glucose obtain by ferment hydrolysis, initial source for obtain of sodium salt of carboxymethylcellulose and heliums.

**Sphere of usage:** medicine, pharmaceutics, cosmetics, paper and chemical industries.