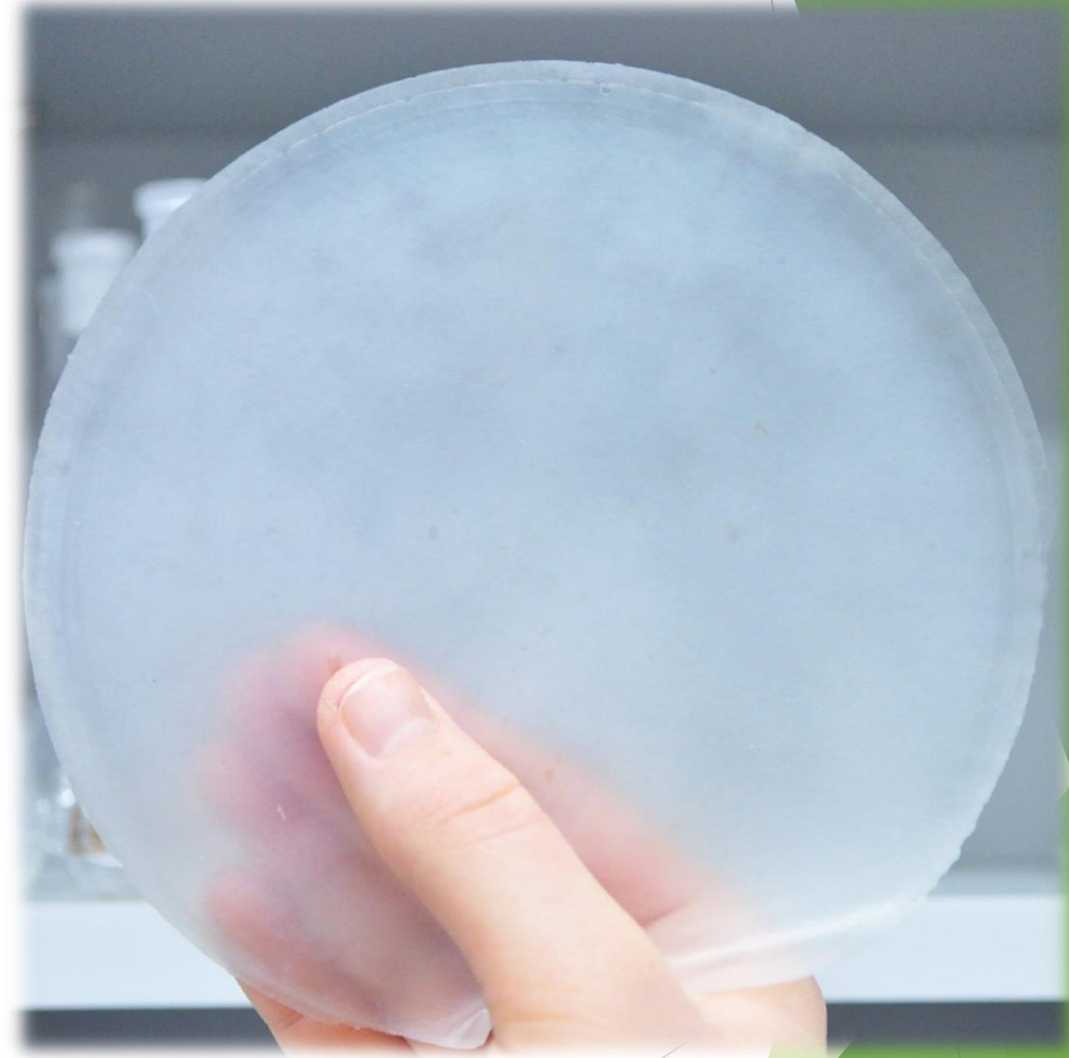


Получение наночастиц целлюлозы различными методами и их исследование с выявлением параметров агрегативной устойчивости и способов стабилизации

Выполнил: Романов Николай Кадерович, ученик группы
«Наноквантум» ГАУ ДО «Детский технопарк "Кванториум"»

О наноцеллюлозе

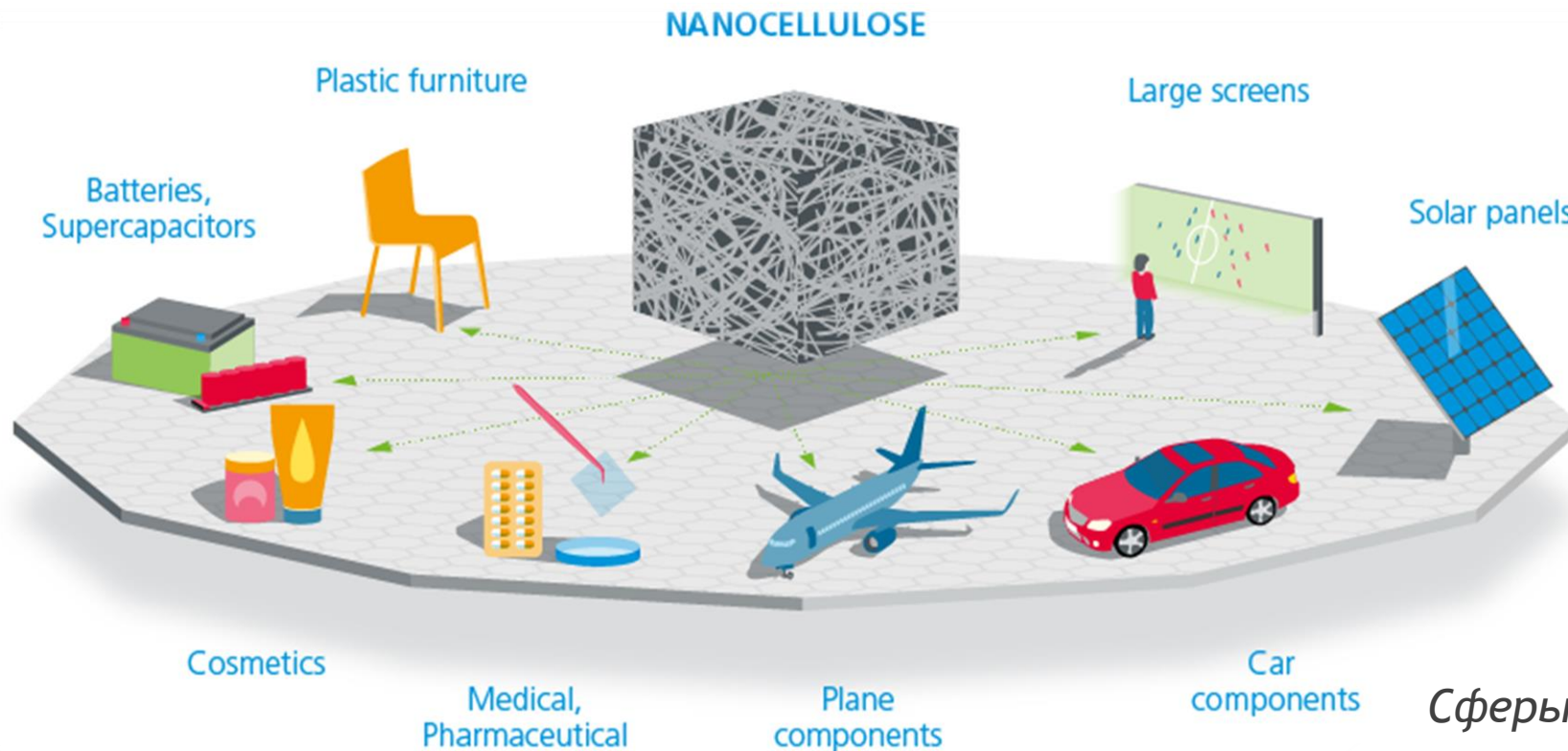
Развитие современной промышленности требует изучения и применения новейших материалов с заданными характеристиками. Одним из таких является наноцеллюлоза. Основными её свойствами являются высокая прочность (отношение прочности к массе выше, чем у нержавеющей стали), крайне высокая гигроскопичность, псевдопластичность, а также нетоксичность, экологичность и биоразлагаемость. Морфология наноцеллюлозы зависит от способа производства: нановолокнистый материал является продуктом механического измельчения, нанокристаллический - гидролиза с использованием сильных кислот, бактериальный - ферментации микроорганизмами.



Бактериальная наноцеллюлоза, полученная в лабораторных условиях

Актуальность исследования

В 2018 году рынок наноцеллюлозы превысил 285 млн. долларов, в дальнейшем ожидается интенсивное развитие рынка и достижение его общей стоимости 530 млн. долларов. Наноцеллюлоза как высокотехнологичный материал обладает широкими перспективами применения в различных отраслях промышленности: в качестве воздухо- и жиронепроницаемого упаковочного материала, как армирующий армирующий компонент для полимеров в композитных технологиях, а также в пищевом производстве и фармацевтике.



Сферы применения наноцеллюлозы

Цель проекта: исследование доступных способов получения и стабилизации зелей различных видов наноцеллюлозы, а также анализ ее размерных параметров при помощи оптических методов фотометрии, выполняемые для обеспечения ее лабораторной и промышленной доступности.

Объект исследования: методы получения и стабилизации гидрогеля наноцеллюлозы.

Предмет исследования: наноцеллюлоза.

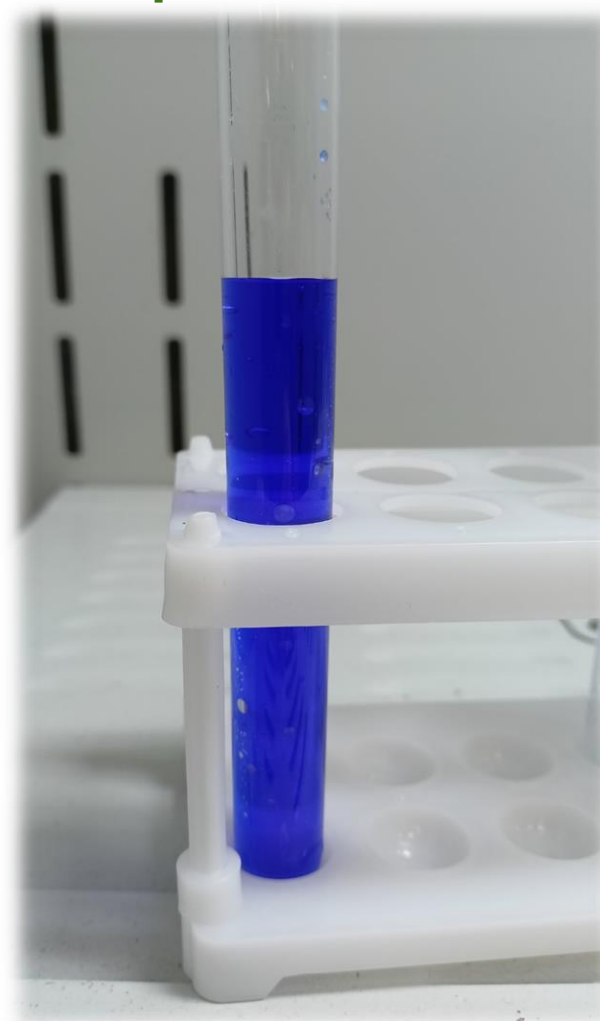
Задачи проекта:

- 1) Получение наноструктурированной целлюлозы с помощью реактива Швейцера и методом ацетатного сольволиза.
- 2) Исследование полученных зелей с помощью спектрофотометрии.
- 3) Изучение агрегативной устойчивости наноцеллюлозы и эффективности различных стабилизаторов.

Часть I: получение нанодисперсной целлюлозы

Реактив Швейцера

Одним из немногих истинных растворителей целлюлозы, известным уже более ста лет, является реагент Швейцера. Он представляет собой раствор гидроксида меди в аммиаке с содержанием меди 2-3% - из них он и был синтезирован в ходе исследования. В реактиве Швейцера при небольшом нагревании достаточно хорошо растворяется хлопковая вата - сырьё с высоким содержанием целлюлозы.

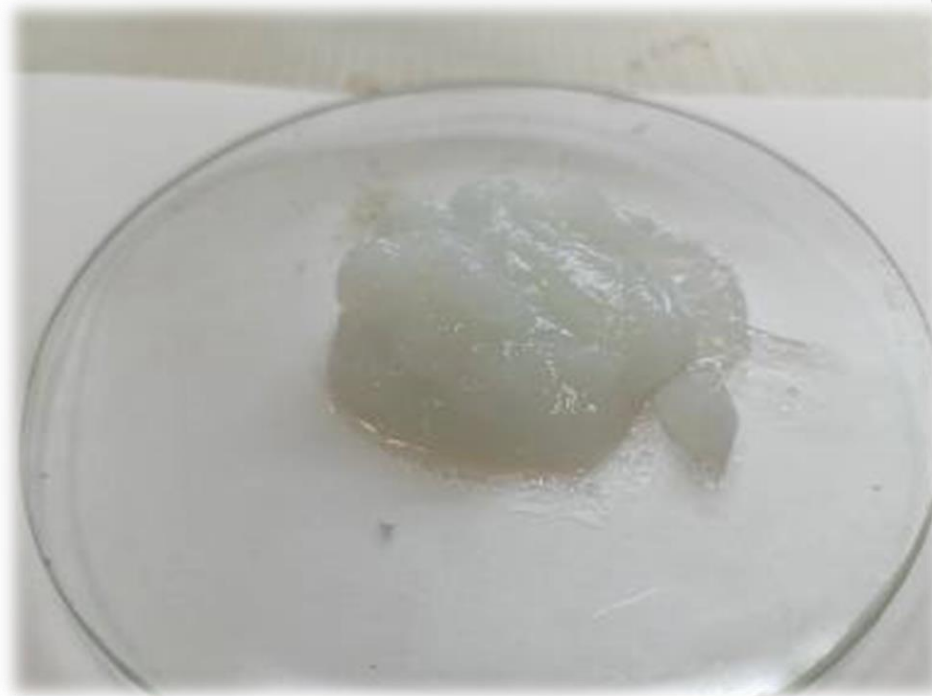


Реактив Швейцера



Реполимеризация

При подкислении целлюлоза выпадает в осадок. В одномолярном растворе серной HCl или соляной H_2SO_4 кислот целлюлоза реполимеризуется, застывая осадком синего цвета, который вскоре обесцвечивается при воздействии кислоты на соли меди. Диспергирование полученной микроцеллюлозы выполнялась в ультразвуковой ванне мощностью 650 Вт в водной дистиллированной среде при частоте 37 КГц в течение 5 - 20 минут. После промывания разбавленными растворами кислот и водой соединения меди удаляются из сырья. Образуется высокодисперсный «студенистый» гель. Полученная целлюлоза химически очищена от примесей лигнина и гемицеллюлозы, а ультразвуковая обработка позволяет крайне эффективно направлять энергию кавитации на деструкцию отдельных волокон целлюлозы.



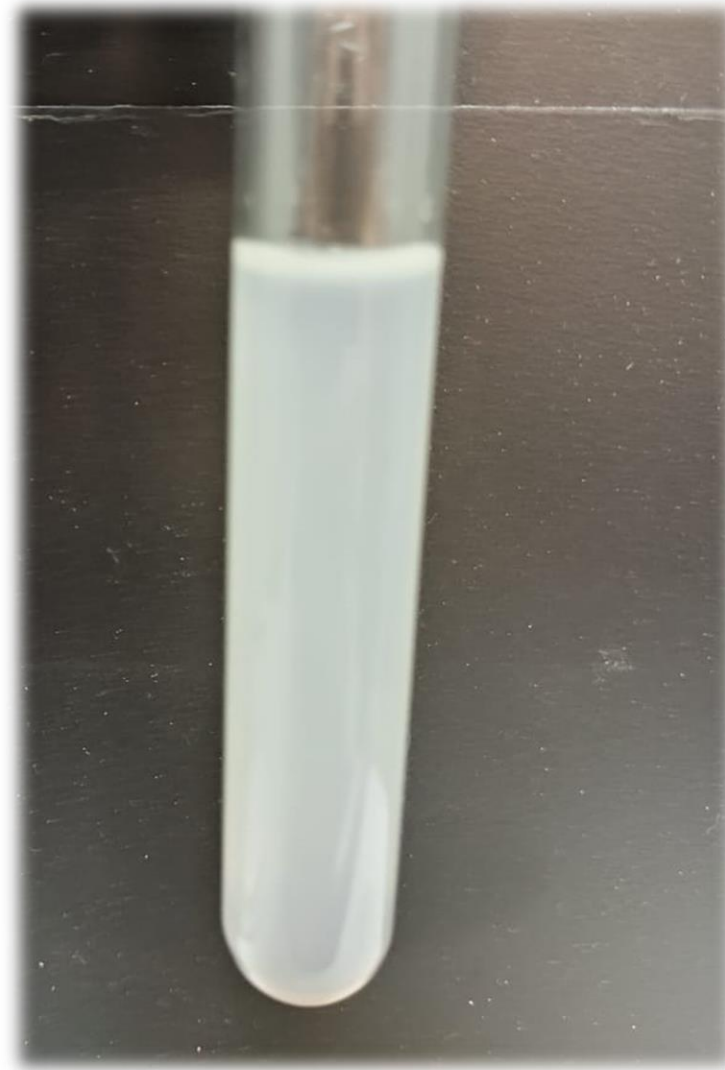
Гель наноцеллюлозы, полученной методом реполимеризации

Золь, полученный методом ацетатного сольволиза

Для реализации метода ацетатного сольволиза лабораторную фильтровальную бумагу нагревали в среде уксусной кислоты и перекиси водорода в присутствии сульфата меди в течение часа.

При этом происходила деструкция целлюлозных волокон до наночастиц целлюлозы.

После промывания и центрифугирования получен однородный коллоид белого цвета. Данный золь в дальнейшем считается образцом в исследовании агрегативной устойчивости.



Часть II: исследование полученной наноцеллюлозы

Спектрофотометрия

Наиболее точными способами исследования высокодисперсных систем являются оптические. В ходе работы золь был исследован методом спектрофотометрии.

Полученная коллоидная система исследовалась на длинах волн от 250 до 500 нм, причём наибольшая оптическая плотность золя наблюдалась в ультрафиолетовом диапазоне.



Спектрофотометрическое исследование

Уравнение Рэля

С помощью рефрактометрии был определён показатель преломления дисперсионной среды (дистиллированной воды). Согласно уравнению Рэля возможно определение размера шарообразных частиц. Однако метод справедлив для высокодисперсных систем, размер частиц в которых не более 1/10 длины волны света.

Таким образом, было определено, что частицы, полученные методом ацетатного сольволиза, имеют размер 6,5 нм; полученные путём реполимеризации - более 50 нм (частицы слишком крупные для использования метода и обладают слишком малым рэлеевским рассеянием для анализа).

$$I_p = I_o \cdot \frac{24 \cdot \pi^3 \cdot V \cdot c}{\lambda^4 \cdot \rho} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + n_0^2} \right)^2$$

I_p - интенсивность рассеянного света;

I_0 - интенсивность падающего света;

n_1 и n_2 - показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;

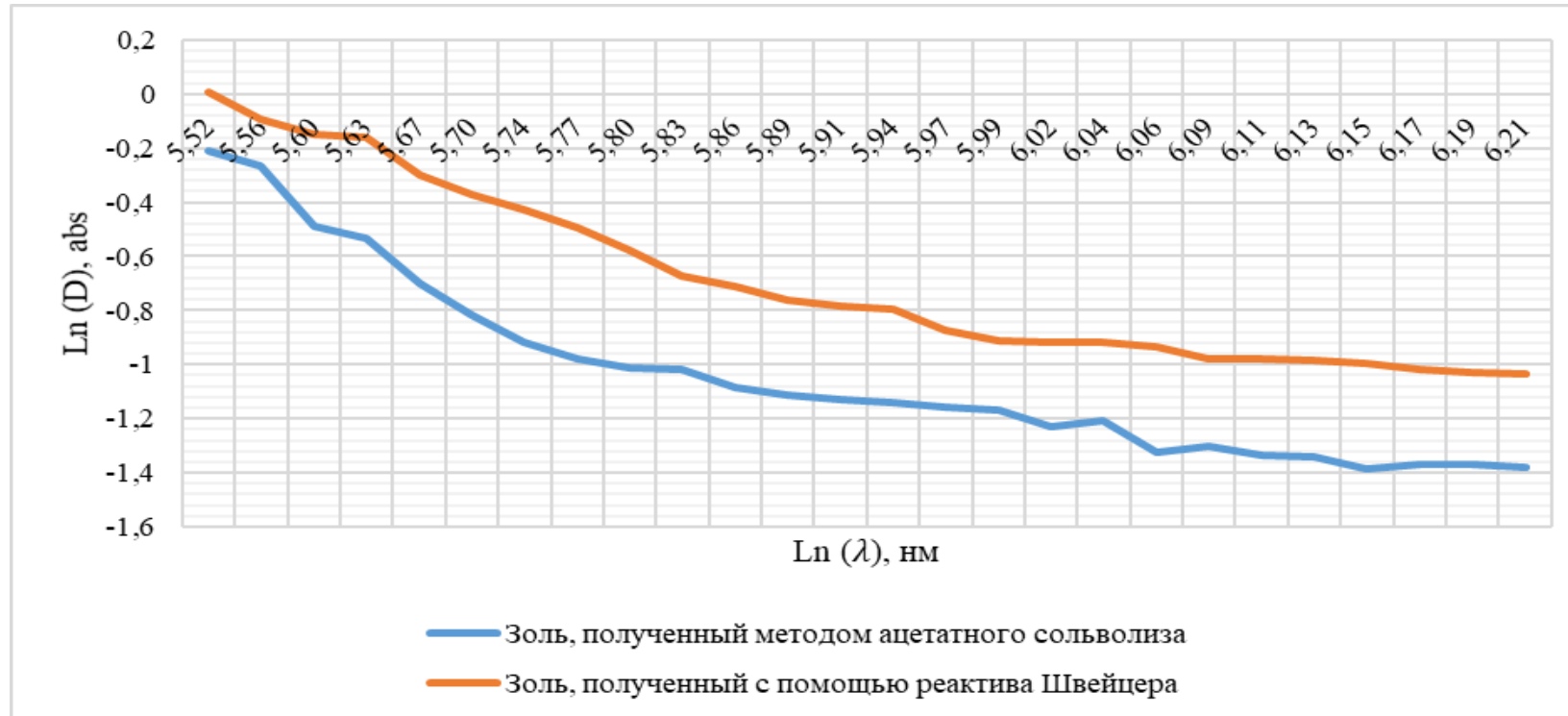
V - концентрация в частицах (число частиц в единице объема);

V - объем отдельной частицы;

λ - длина волны падающего света.

Уравнение Рэля

Уравнение Геллера

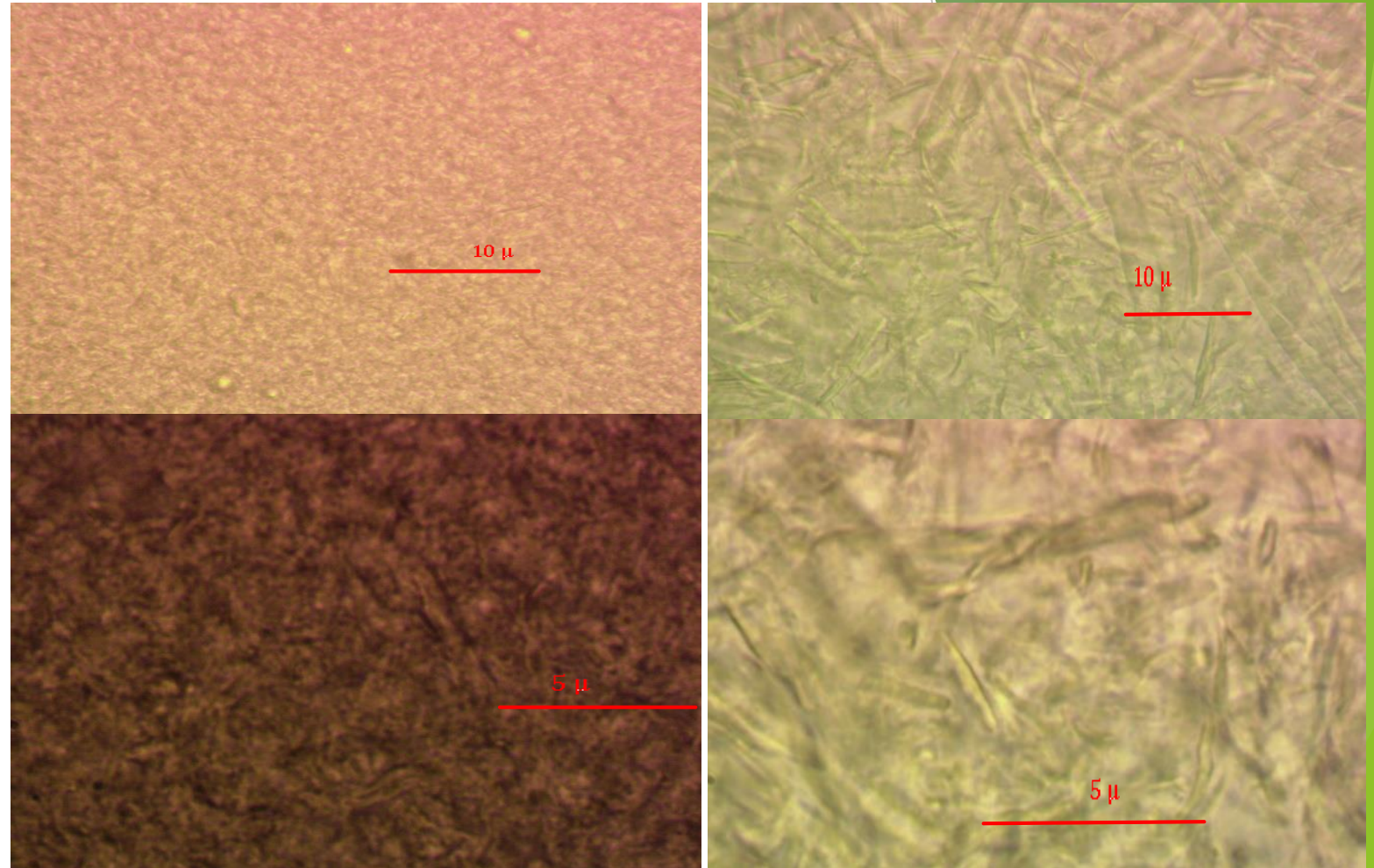


Зависимость оптической плотности полученных суспензий от длин волн падающего света

Уравнение Геллера ($D_\lambda = k\lambda^{-n}$), также применяемое в коллоидной химии, справедливо для частиц размерами до $1/3$ длины волны света. С его помощью было установлено, что частицы целлюлозы имеют не сферическую, а вытянутую форму. При получении обоими рассмотренными способами наночастицы имеют длину в среднем 100 нм. Тем не менее, нановолокна, вырабатываемые в процессе ацетатного сольволиза, тоньше полученных методом реполимеризации с помощью реактива Швейцера.

Микроскопия

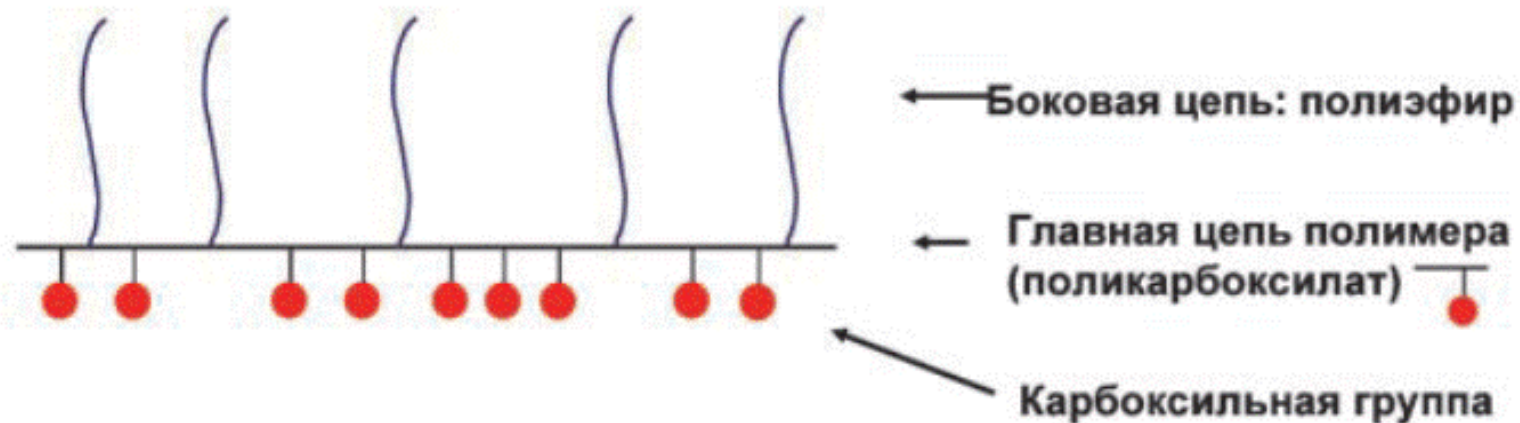
Методом оптической микроскопии гидрозоль целлюлозы, полученный ацетатным сольволизом определён как хлопьевидная масса с просвечивающимися волокнами толщиной от 0,5 до 2 мкм. При дальнейшем увеличении до 1000х выявлены скопления частиц округлой формы с неровными краями, структурирующиеся в линии. Размеры скоплений варьируются от 0,3 до 1 мкм. Микроскопия золя, полученного при растворении и реполимеризации целлюлозы, выявила в исследуемом образце наличие коротких волокон вытянутой формы с ровными краями толщиной от 0,5 до 3 мкм и длиной от 10 до 15 мкм.



*Верхняя строка - суммарное увеличение 400х; нижняя - суммарное увеличение - 1000х
Светлопольная оптическая микроскопия золя наноцеллюлозы: слева - полученного методом ацетатного сольволиза, справа - полученного методом реполимеризации*

Стабилизатор ЭПК

Известно, что большинство высокодисперсных коллоидных систем подвержены коагуляции. Для стабилизации наночастиц целлюлозы была выбрана высокомолекулярная водорастворимая добавка на основе эфира поликарбоксилата (ЭПК). В течение 7 суток золь-образец (получен методом ацетатного сольволиза) хранился в большой концентрации (10 % масс. целлюлозы). Другие образцы хранились: при температуре 4 °С, в присутствии ЭПК концентрацией 1 %, 2 %, 5 % и 10 %.



Строение эфиров поликарбоксилатов

Агрегативная устойчивость

С помощью спектрофотометрии в промежуточных экспериментах (через 2 и 4 суток) было обнаружено старение наночастиц, проявляемое в увеличении их средней толщины. При этом коагуляция замедлялась при понижении температуры хранения, а также при добавлении стабилизатора ЭПК. Наиболее рациональной была определена концентрация добавки 5 % об.

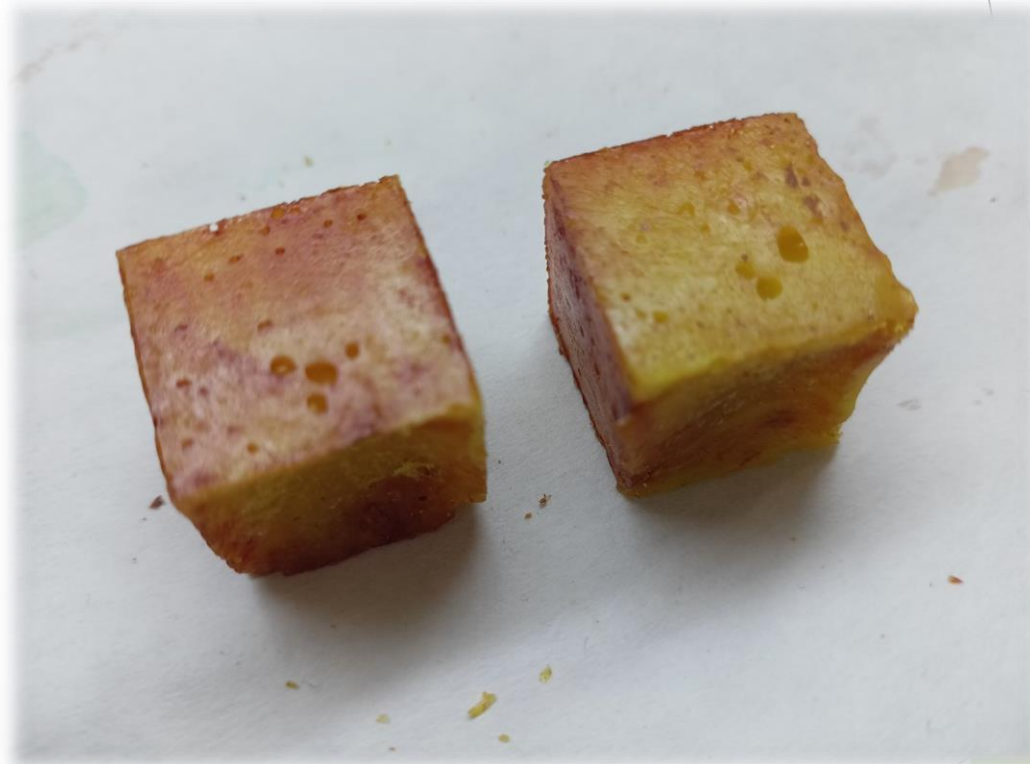
Тип золя	10 %, без стабилизации (№ 1)	1 %, без стабилизации, хранение при 4 °С (№ 2)	1 %, стабилизирован 1 % ЭПК (№ 3)	1 %, стабилизирован 2 % ЭПК (№ 4)	1 %, стабилизирован 5 % ЭПК (№ 5)	1 %, стабилизирован 10 % ЭПК (№ 6)
Время хранения, час	Средний размер частиц, нм					
0	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
48	6,6	6,4	6,3	6,2	6,1	6,1
96	7,2	6,7	6,5	6,4	6,3	6,3
168	7,6	7,1	6,7	6,6	6,4	6,4

Часть III: перспективы применения наноцеллюлозы

Повышенная прочность

Известно, что наноструктурированная целлюлоза имеет очень высокую прочность относительно традиционных строительных материалов (отношение прочности к массе в несколько раз выше, чем у стали). В настоящее время ведутся работы по созданию композитных материалов с наноцеллюлозой.

Первыми матрицами для создания композитных материалов на основе наноцеллюлозы должны стать образцы резольного полимера, полученные в лабораторных условиях.



Основные выводы

1. В ходе работы при помощи ацетатного сольволиза и реполимеризации с использованием реактива Швейцера получены золи наноцеллюлозы.

2. При помощи спектрофотометрии и оптической микроскопии изучены морфология и размерные параметры частиц соответствующих коллоидов; метод ацетатного сольволиза был признан наилучшим из доступных способов получения наноцеллюлозы.

3. Исследовано воздействие эфира поликарбоксилата на гидрозоль наноцеллюлозы; его концентрация 5 % об. признана наиболее эффективной в сохранении наночастиц целлюлозы и препятствию их коагуляции.

4. В перспективе развития научно-исследовательской проектной деятельности ведутся работы по получению композитного материала, модифицированного разработанными наночастицами целлюлозы с использованием полимерных матриц.