



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 026 304** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 B 15/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4951117/05, 27.06.1991

(46) Дата публикации: 09.01.1995

(56) Ссылки: Ермоленко И.Н. и др.
Элементосодержащие угольные волокнистые
материалы, Минск, 1982, с.272. (56) Авторское
свидетельство СССР N 375949, кл. C 08B
15/00, 1970.

(71) Заявитель:

Институт физической химии РАН

(72) Изобретатель: Комаров В.Б.,

Александров И.В., Гаврилов Ю.В., Ершов
Б.Г., Тюрин К.В., Войтковский Ю.Б., Карташев
Н.И., Павлов Ю.С.

(73) Патентообладатель:

Институт физической химии РАН,
Российский химико-технологический
университет

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА

(57) Реферат:

Использование: для получения
ионообменных, каталитических активных и
пирофорных материалов. Сущность
изобретения: целлюлозный материал
пропитывают раствором соли металла

переменной валентности, высушивают на
воздухе и облучают ускоренными
электронами при мощности дозы 8,0 - 10,0
кГр/с, 30-60 с до достижения температуры
облучаемого материала 379-400°C. 1 ил., 3
табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 026 304** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 B 15/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4951117/05, 27.06.1991

(46) Date of publication: 09.01.1995

(71) Applicant:
Institut fizicheskoy khimii RAN

(72) Inventor: Komarov V.B.,
Aleksandrov I.V., Gavrilov Ju.V., Ershov
B.G., Tjurin K.V., Vojtkovskij Ju.B., Kartashev
N.I., Pavlov Ju.S.

(73) Proprietor:
Institut fizicheskoy khimii RAN,
Rossijskij khimiko-tehnologicheskij universitet

(54) **METHOD OF PREPARING MODIFIED CELLULOSE MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: cellulose industry. SUBSTANCE:
cellulose material is impregnated with
solution of transient metal salt, dried in
the air and irradiated with accelerated

electrons at power dose 8-10 kGr/s for 30-60
s up to the final temperature of irradiating
material 379-400 C. EFFECT: improved method
of cellulose material preparing. 1 dwg, 3 tbl

Изобретение относится к получению модифицированных целлюлозных материалов (МЦМ), конкретно к получению элементсодержащих углеродных материалов, в состав которых входит металл, например железо в нулевой степени окисления. Эти материалы могут быть использованы для получения ионообменных, каталитически активных и пирофорных материалов. Степень модификации, обуславливающая свойства перечисленных материалов, зависит от соотношения различных степеней окисления металла и, прежде всего, от количества нуль-валентного металла.

В настоящее время известен ряд способов получения МЦМ термической деструкцией целлюлозы или ее эфиров, содержащих соединения различных металлов, при высоких температурах в течение нескольких часов. Основным недостатком этих способов является технологическая сложность, обусловленная многостадийностью процесса, большими энергетическими и временными затратами, а также поддержанием высоких температур и вакуума [1, 2].

Наиболее близким к предлагаемому является способ, в котором образцы целлюлозы пропитывают соединениями железа, алюминия, титана или ниобия в течение 24 ч, сушат на воздухе, после чего подвергают предварительной термофикации при 140-160°C под вакуумом ($5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.) и обрабатывают конденсированными фосфатами в форме кислоты или комплексов с металлом в присутствии мочевины, поднимая температуру до 550-700 °C в течение 1,5-3,0 ч [2]. Недостатком этого метода является сложность процесса и его энергоемкость, связанные с его многостадийностью, вакуумированием, высокой температурой.

Целью изобретения является упрощение способа, снижение энергетических затрат и уменьшение длительности процесса получения МЦМ. Эта цель достигается тем, что в способе получения модифицированного целлюлозного материала, включающем пропитку материала раствором соли металла переменной валентности с последующим высушиванием на воздухе после высушивания, целлюлозный материал облучают ускоренными электронами при мощности дозы 8,0-10,0 кГр/с, в течение 30-60 с до снижения температуры облучаемого материала 379-400°C.

В указанных условиях обработки металлы переменной валентности приобретают нулевую валентность, что обуславливает появление у материала поверхностно активных свойств. О наличии в образцах нуль-валентного металла судили по способности металлосодержащей целлюлозы к ее самовоспламенению.

Для обоснования заявленных пределов по мощности дозы и времени облучения анализировали зависимость изменения температуры образцов Fe-содержащей целлюлозы от времени в процессах облучения, охлаждения и самовоспламенения приведена на чертеже (при мощности дозы 9,4 кГр/с и времени облучений ≈ 38 с).

На чертеже видно, что при действии ускоренных электронов происходит разогрев образцов без дополнительного нагрева другими источниками тепла. При этом на

начальном этапе при температуре 20-290°C (участок 1) рост температуры прямо пропорционален дозе облучения, что свидетельствует об адиабатичности процесса. В области температур 290-400°C скорость разогрева заметно снижается (участок 2), прекращение облучения приводит к охлаждению образца (участок 3). При этом, если содержание металла в образце не менее 3 мас.% и максимальная температура нагрева $\geq 370^\circ\text{C}$ (что соответствует поглощенной дозе 380-400 кГр), то экспонирование образцов на воздухе при температуре $T_{\text{нач.окисл.}} \geq 110^\circ\text{C}$ приводит к их самонагреванию и последующему самовоспламенению (участок 4).

В заявляемом способе нуль-валентное железо и др. металлы появляются при значительно меньших, чем в известном способе, температурах, что видно из табл. 1, где представлены зависимости выходов окислов и нуль-валентных металлов от температуры. Из табл. 1 видно, что при термофикации нуль-валентное железо появляется начиная с 600 °C. При воздействии же ускоренными электронами - уже при 380°C.

Таким образом, из графика и табл. 1 следует, что при мощности дозы 8,0-10,0 кГр/с через 30-60 с в образцах целлюлозы накапливается нуль-валентный металл, обуславливающий ее самовоспламенение, т.е. образуется модифицированный целлюлозный материал.

Увеличение мощности дозы более 10,0 кГр/с снижение времени облучения менее 30 с также приводит к образованию МЦМ, но свойства получаемого материала ухудшаются, вследствие неравномерности процесса на различных участках образца. Уменьшение мощности дозы и увеличение времени облучения более 60 с приводит к выходу из режима "адиабатичности", что приводит к значительно большим энергетическим затратам, а также ухудшению свойств МЦМ вследствие возникновения неравномерного распределения температур по образцу.

Пример 1. Для получения МЦМ образцы древесной сульфатной целлюлозы пропитывают сульфатом железа в течение 24 ч, сушат на воздухе. Затем образцы, содержащие 5,3 мас.% Fe^{3+} подвергают облучению ускоренными электронами. Мощность дозы составляла 9,4 кГр/с, время облучения 40 с, максимальная температура, достигаемая в конце действия электронного потока составляла 380 °C. Содержание нуль-валентного железа в образцах - 4,8% от количества трехвалентного в исходных образцах. При контакте облученных образцов с воздухом наблюдалось самовоспламенение (график табл. 2, п.1), что свидетельствует об образовании модифицированного целлюлозного материала.

В примерах 2-8 (табл. 1) приведены результаты выполнения способа при других значениях заявленных параметров.

Как видно из табл. 2 модификация целлюлозного материала при воздействии ускоренными электронами наступает при значительно более низкой температуре, чем при термическом воздействии в отсутствие излучения.

В табл. 3 представлены результаты экспериментов, проведенных аналогично примеру 1, но при использовании для обработки солей других металлов.

Формула изобретения:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО
МАТЕРИАЛА, включающий пропитку

материала раствором соли металла переменной валентности с последующим высушиванием на воздухе, отличающийся тем, что после высушивания целлюлозный материал облучают ускоренными электронами при мощности дозы 8,0 - 10,0 кГр/с в течение 30 - 60 с до достижения температуры облучаемого материала 379 - 400°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Присутствие соединений железа в различных состояниях окисления в зависимости от температуры образцов целлюлозы и способа модификации

Способ модификации	Температура, °C						
	300	3500	380	400	500	600	700
Термификация (по известному способу)	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ FeO Fe	FeO Fe
Ускоренные электроны Мощность дозы 9,4 кГр/с время облучения 40 с (заявленный способ)	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ FeO Fe	Выше 380° C температуру поднимать нецелесообразно для данной мощности и дозы и времени облучения			

20

Таблица 2

Зависимость содержания нуль-валентного железа и способности целлюлозы к самовоспламенению от мощности поглощенной дозы и времени облучения

Пример	Мощность дозы, кГр/с	Время облучения, с	Поглощенная доза, кГр	T _{max} , °C	Содержание в исходном образце Fe ³⁺ , мас. %	Содержание в облученном образце Fe, мас. % к исходному кол-ву Fe ³⁺	Самовоспламенение при 110 °C	Примечание
1	9,4	40	376	380	5,29	4,82	Да	Неравномерное распределение активных центров
2	9,4	42	395	400	5,31	8,13	Да	
3 ср.	9,4	38	357	369	5,32	0,69	Да/нет*	
4 ср.	9,4	36	338	352	5,30	Следы	Нет	
5 ср.	7,0	82	574	381	5,31	4,81	Да	

При- мер	Мощ- ность до- зы, кГр/с	Время облуче- ния, с	Погло- щенная доза, кГр	T _{max} , °C	Содержа- ние в ис- ходном образце Fe ³⁺ , мас. %	Содержа- ние в об- лученном образце Fe, мас. % к ис- ходному кол-ву Fe ³⁺	Самовос- пламене- ние при 110 °C	Примеча- ние
6	8,0	60	488	380	5,30	4,80	Да	
7	10,0	32	320	379	5,29	4,79	Да	
8 ср.	12,0	18	216	379	5,31	4,79	Да	Наличие участков выгора- ния

* Самовоспламенение наступает с вероятностью 50%.

Т а б л и ц а 3

Способ модифи- кации	Пропит- ка в раство- ре соли	Температура, °C						
		300	350	380	400	500	600	700
Известный	FeSO ₄	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ FeO Fe	FeO Fe
Облучение уско- ренными элект- ронами мощностью до- зы 9,4 кГр/с, время облуче- ния 40 с (заяв- ленный способ)	FeCl ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ Fe	FeO Fe	—	—	—
	CuSO ₄	CuO	CuO Cu ₂ O	CuO Cu ₂ O Cu	Cu ₂ O Cu	—	—	—
	CuCl ₂	CuO	CuO Cu ₂ O	CuO Cu ₂ O Cu	Cu ₂ O Cu	—	—	—
	NiCl ₂	NiO	NiO	NiO Ni	NiO Ni	—	—	—

