# *ЦЕЛЛЮЛОЗА*
# В ФОРМЕ ПОРОШКА

получение
свойства
применение

## АННОТИРОВАННЫЙ УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1951—1984

ФРУНЗЕ 1986

АКАДЕМИЯ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

# *ЦЕЛЛЮЛОЗА*
# В ФОРМЕ ПОРОШКА

получение,
свойства,
применение

## АННОТИРОВАННЫЙ
## УКАЗАТЕЛЬ ЛИТЕРАТУРЫ
## 1951—1984 гг.

Издательство „Илим"

Фрунзе 1986

УДК 678.046.54:547.458.8I:66I.726(0:0I)

Сборник состоит из четырех разделов, содержащих аннотации более 700 работ и знакомящих со статьями обзорного характера, методами получения, свойствами и применением целлюлозы в форме порошка. Сборник является не столько библиографическим указателем, сколько справочником по этому относительно новому виду целлюлозных продуктов, нашедших в настоящее время в некоторых странах уже широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве наполнителей, гелеобразователей, фильтрующих материалов, сорбентов, носителей активного начала, исходных полупродуктов для получения производных целлюлозы.Описания наиболее интересных работ содержат фактический,в том числе цифровой материал, что и приближает сборник к монографической работе.

Книга может быть полезна научным сотрудникам, инженерно-техническому персоналу научных учреждений и заводских лабораторий химической, целлюлозно-бумажной, фармацевтической, парфюмерной, пищевой, мясо-молочной промышленности и некоторых отраслей техники.

Утверждено к печати Ученым Советом Института органической химии и принято РИСО Академии наук Киргизской ССР

Составители: Р.И. Сарыбаева, Т.В. Василькова,
А.С. Султанкулова, Н.И. Трушкина

Ответотвенный редактор чл.-корр. АН Киргизской ССР
проф. В.А. Афанасьев

Рецензенты: канд.хим.наук Ю.А. Эльтеков,
канд.хим.наук З.А. Маслинковская

## СОДЕРЖАНИЕ

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Предлагаемая вниманию специалистов по химии целлюлозы книга представляет собой аннотированный перечень литературы по современным вопросам химии и технологии порошковой целлюлозы. С точки зрения стратегии практического использования целлюлозы как многотоннажного и наиболее распространенного в растительном мире природного сырья возникшая относительно недавно проблема порошковых форм целлюлозы представляет собой в высшей степени примечательное и многообещающее явление. Многие годы внимание специалистов по химии полисахаридов растительных тканей было приковано к изучению процессов распада О-гликозидных связей - главного стыковочного узла в полисахаридах различной структуры и генезиса. Интерес к процессам деградации был связан с изысканием продуктивных методов получения продуктов расщепления для гидролизной и микробиологической промышленности. Вопрос этот, впрочем, продолжает оставаться актуальным и в наши дни.

Давно уже было подмечено, что распад целлюлозы в условиях обычного кислотно-основного катализа имеет ясно выраженный двухстадийный характер - быстрый гидролиз в начальный период и медленная деградация необычайно стойких продуктов распада со степенью полимеризации около ста-двухсот единиц. Это явление прекрасно иллюстрировано многочисленными работами по кинетике деструкции целлюлозы в самых разнообразных условиях. В потоке этих исследований, в общем мало отличающихся друг от друга какими-либо принципиальными чертами, довольно трудно было заметить эпизодические работы исследователей-одиночек, не ставивших своей целью решать проблему распада "до конца", а задумавшихся над вопросом, для чего именно может пригодиться этот прочный полупродукт, получивший название микрокристаллической целлюлозы из-за высокой степени упорядоченности по данным рентгеновского фазового анализа.

К числу таких энтузиастов следует отнести О.А. Баттисту из штата Нью Джерси (США), который методически патентовал и публиковал свои разработки, осваивая все новые и новые области возможного использования порошковой целлюлозы. В конце концов консерватизм был преодолен и порошковая целлюлоза стремительно стала завоевывать сферы применения и симпатии химиков-целлюлозников. Методам получения порошковой целлюлозы, её свойствам, вопросам реакционной способности, областям применения и посвящена данная монография. Вряд ли она претендует на исчерпывающее изложение всех работ в этой области, но в этом и нет необходимости, так как многие публикации (в чем можно легко убедиться, ознакомившись с аннотациями) лишь повторяют друг друга и отличаются небольшими вариациями в условиях разрушения надмолекулярной структуры целлюлозного волокна. Однако с уверенностью можно сказать, что ни один из принципиально важных моментов в этой области не обойден. Ценность этой компактной и очень информативной книги , на мой взгляд, состоит в том, что химик может с минимальной затратой времени освоиться в данной области и наметить собственные пути решения задач, связанных с зарождающейся малотоннажной индустрией порошковой целлюлозы.

Член-корреспондент АН Киргизской ССР
профессор В.А. Афанасьев

10.08 85

## От составителей

Целлюлоза в форме порошка нашла к настоящему времени уже достаточно широкое промышленное использование, а изучение её разновидностей - порошковой целлюлозы с высокой степенью упорядоченности, так называемой микрокристаллической целлюлозы, аморфизованной порошковой целлюлозы, порошков, сохранивших волокнистую структуру, гранулированной целлюлозы, в виде гелей и т.д., полученных "классическими" путями и различной модификацией уже известных способов, - выявляет все более интересные её качества и, следовательно, утилитарные возможности и тем самым способствует расширению области практического применения. Этот вид целлюлозных продуктов в силу иногда исключительных качеств, не присущих природной волокнистой целлюлозе (например, чрезвычайно высокая твердость спрессованного материала, его негорючесть,высокая гелеобразующая способность некоторых видов целлюлозы в форме порошка), а также модификация свойств природной целлюлозы (повышение или понижение степени кристалличности, значительное, как правило, увеличение удельной поверхности, изменение реакционной способности её гидроксильных групп, стабильность глюкозидной связи) привлекает к себе внимание специалистов чрезвычайно широкого круга, работающих как над созданием новых производств, так и по совершенствованию имеющихся технологий, заменяя дорогостоящие материалы, уменьшая их энерго- и материалоемкость. Кроме того, изучение свойств целлюлозы в форме порошка позволяет лучше понять природу нативной целлюлозы и, следовательно, повысить эффективность всех отраслей, занятых её переработкой и использованием. В свою очередь, отдельные закономерности влияния тех или иных факторов на нативную целлюлозу позволяют иногда лучше понять процесс образования целлюлозы в форме порошка, её некоторые свойства,и поэтому эти работы также включены в настоящий сборник.

Приступая к составлению сборника , составители исходили из того, что данная форма изложения опубликованного материала дает более объемное представление о работах в этой области, так как позволяет продемонстрировать не только достигнутый к настоящему времени уровень знаний, но и сферу интересов каждого исследователя. Сборник состоит из четырех разделов - обзоры, получение, свойства и применение, содержащих аннотации более 700 работ,

опубликованных за период с 1951 по 1984 год в научной и патентной литературе. Рефераты по возможности составлены не описательно и содержат конкретный материал. Наиболее интересные работы нашли свое отражение в нескольких разделах сборника.Работы, цитированные по реферативным журналам "Химия", "Биохимия", "Chemical Abstracts","Chemisches Zentralblatt", помечены знаком (•). Остальные ссылки перепроверены по первоисточникам, находящимся в библиотеках АН Киргизской ССР, Государственной библиотеке им. В.И. Ленина, Государственной научно-технической библиотеке СССР, Всесоюзном институте научно-технической информации, Всесоюзной патенто - технической библиотеке СССР, Всесоюзном научно-техническом центре Государственного комитета СССР по науке и технике , библиотеке по естественным наукам АН СССР, научной библиотеке им. Горького МГУ им. Ломоносова, Государственной центральной научной медицинской библиотеке, Центральной научной сельскохозяйственной библиотеке, Центральных научно-технических библиотеках министерств химической и пищевой промышленности, библиотеке Института органической химии АН СССР, Республиканской патентно-технической библиотеке Киргизской ССР, библиотеке Министерства здравоохранения Киргизской ССР.

Материал в разделах расположен в порядке возрастания лет. В пределах одного года патентные работы предшествуют опубликованным в научных журналах, причем вначале приведены авторские свидетельства СССР по возрастанию номеров, а затем патенты зарубежных стран, расположенные в алфавитном порядке. Так же приведены и научные публикации (по первому автору), т.е. сначала даны рефераты статей, опубликованных на русском языке. Библиографические сведения даны согласно справочнику Ю.В.Альберта "Библиографическая ссылка. Справочник"(Киев: Наукова думка,1983) для описания пристатейного библиографического списка литературы, но для удобства пользования сборником сначала приведено название работы на русском языке, и кроме того даны ссылки на соответствующий реферативный журнал. Сокращения слов в рефератах соответствуют принятым в реферативном журнале "Химия" и приведены ниже.

Составители выражают глубокую благодарность библиографу ЦНБ АН Киргизской ССР Калякиной Л.М. за консультативную помощь в библиографическом описании первоисточников.

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ, ПРИНЯТЫХ В КНИГЕ

А.с. - авторское свидетельство
абс. - абсолютный
англ. - английский
АЦ - ацетат целлюлозы
библ. - библиография
болг. - болгарский
БХ - бумажная хроматография
венг. - венгерский
всерос. - всероссийский
всес. - всесоюзный
ВУ - водоудержание
ВУС -водоудерживающая способность
в.ч. - весовая часть
вып. - выпуск
ГПХ - гельпроникающая хроматография
ГЖХ - газожидкостная хроматография
ГХ - газовая хроматография
дат. - датский
ДАЦ - диальдегидцеллюлоза
ДМАА - диметилацетамид
ДМСО - диметилсульфоксид
ДМФА - диметилформамид
докл. - доклад
ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия
ДЭАЭЦ - диэтиламиноэтилцеллюлоза
ж. - журнал
ЖВНК - железовиннонатриевый комплекс
ИК - инфракрасный
ил. - иллюстрации
ин-т - институт
исп. - испанский
итал. - итальянский
ИУ - индекс упорядоченности
КМЦ - карбоксиметилцеллюлоза
конф. - конференция
конц. - концентрированный
КХ - колоночная хроматография
КЭЦ - карбоксиэтилцеллюлоза

МВР - молекулярновесовое распределение
мин - минута
МКЦ - микрокристаллическая целлюлоза
ММР - молекулярномассовое распределение
МФЦ - микрофибриллированная целлюлоза
МЭК - метилэтилкетон
нем.- немецкий
н.-и. - научно-исследовательский
НЦ - нитрат целлюлозы
ПАВ - поверхностно-активные вещества
пат.- патент
ПВС - поливиниловый спирт
ПВХ - поливинилхлорид
польск. - польский
порт. - португальский
пос. - поселок
пром-сть - промышленность
ПЦ - порошковая целлюлоза
разб. - разбавленный
респ. - республиканский
РЖ - реферативный журнал
с. - страница
с - секунда
серб. - сербский
словац. - словацкий
СЗ - степень замещения
СКр.- степень кристалличности
СП - степень полимеризации
СУ - степень упорядоченности
с/х - сельскохозяйственный
т. - том
табл. - таблица
ТАЦ - триацетат целлюлозы
тез. - тезисы
техн. - технический
ТСХ - тонкослойная хроматография
УЗ - ультразвук
УФ - ультрафиолет
фармац. - фармацевтический
фр. - французский

Ц - целлюлоза, -ный (-ая, -ые)
ч. - часть
чеш. - чешский
ЭПР - электронный парамагнитный резонанс
яп. - японский
Bd. - Band
C.A. - Chemical Abstract
DP - degree of polymerisation
J. - Jornal
köt- том (венг.)
old.- страница (венг.)
p. - page
S. - Seite
sv.- том (чеш.)
t. - tom
zv.- том (словацк.)

## *Раздел I*

## Книги, статьи обзорного характера, диссертации

I. Микрокристаллическая целлюлоза. Battista O.A., Smith P.A. Microcrystalline cellulose. - Industrial and Engineering Chemistry, 1962, vol. 54, N 9, p. 20-29 (англ.).

Описаны основные методы получения МКЦ путем кислотного гидролиза и механической обработки Ц. Получают МКЦ в коллоидной форме или сухом состоянии в виде тонкого порошка. Указано, что МКЦ представляет собой чистую форму Ц, обладающей высокой СКр и высоким значением плотности (I,539-I,545). Уникальные свойства МКЦ определяются размером образующихся частиц.

Большая удельная поверхность МКЦ, формирующаяся при высушивании путем распыления, позволяет использовать МКЦ в виде сорбентов для масел и жиров, инертного или даже съедобного носителя для витаминов, антибиотиков, в качестве "катализатороносителя". Спрессованная МКЦ дает плотные, очень твердые изделия, обладающие большой устойчивостью к действию огня и хорошей изолирующей способностью, что позволяет использовать их в виде отделочных строительных плит, а также компактных таблеток. Гели из МКЦ применяют в пищевой и косметической отраслях промышленности. Более высокая, чем у обычной Ц, реакционная способность МКЦ позволяет легко и быстро получать высокозамещенные производные Ц (КМЦ, НЦ и др. эфиры), такие же,как и из обычной Ц; производные с низкой СЗ могут быть получены в коллоидной форме. Перечислены некоторые свойства коллоидных дисперсий, позволяющие расширить область их практического использования. Ил. 23, библ. 39.

2. Первичный эффект размола и его влияние на свойства целлюлозы и бумаги. Higgins H.G., Yong J.de. The beating process primary effects and their influence on pulp and paper properties. - Formation and structure of paper, 1962, vol.2, p.651-690 (англ.).
РЖ Химия, I963, 8 Т588.

Обзор исследований процесса размола Ц. Рассматриваются изменения, происходящие в индивидуальных волокнах, и влияние первичного эффекта размола на свойства Ц и бумаги. В качестве первичного эффекта размола принимается разрыв внутриволоконных связей, фибрилляция и расслоение волокон, образования мелочи и их укорочение. Внутриволоконные связи разрушаются в различной степени, но это разрушение должно быть отнесено к изменениям в структуре водородных связей. Библ. 87.

3. Новый высокополимерный продукт микрокристаллической природной целлюлозы. Beduneau H. Un nouveau haut polymère naturel la cellulose microcristalline.-Revue des Produits Chimiques,1964, t.67, № I32I, p.241-244, 247-248 (фр.). РЖ Химия, 1964, 24 С25I.

Термин - МКЦ "Avicel"- ввел в I962 г. Баттиста, директор Службы прикладных исследований Американской вискозной корпорации, для обозначения продукта, получаемого при обработке Ц растворами кислот. И если до этого времени применение Ц определялось и ограничивалось её волокнистой структурой, то новый продукт - МКЦ - нашел свое практическое использование в неволокнистой порошковой форме, в спрессованном твердом виде, в форме геля,крема, а также в виде химических производных Ц, сохраняющих коллоидные особенности МКЦ. Получают МКЦ механической дезинтеграцией гидролизованной Ц, её высушиванием путем вымораживания, распыления или с использованием сушилок. Продукт практически не содержит минеральных и органических примесей ( < 0,05%), влажность его составляет 5%, молекулярная масса лежит в пределах 30 000-50 000,он нерастворим в воде, в разбавленном спирте частично растворяется, набухает; к действию разбавленных кислот, обычных органических растворителей, масел устойчив, нерастворим в них; удельный вес I,538-I,544 и зависит от вида используемой сушки; образует непрозрачные и стабильные дисперсии; длина частиц I50-50 000 Å (или ~5 мкм), в результате сушки происходит некоторая реагломерация частиц и порошок МКЦ имеет размеры ≥ I0 мкм. Условия сушки влияют и на пористость Ц порошка, что имеет значение при его использовании в качестве поглотителя (носителя) жиров, масел, сиропов, меда, эссенций и т.п. пищевых продуктов для улучшения их технологических качеств, а также понижения калорийности готовых изделий. Показано, что для придания "сыпучести" таким продуктам как, например, швейцарский сыр, масло кокосового ореха, патока, мед, лимонная и апельсиновая эссенции, маковое масло, маргарин, шоколад в молоке, необходимо добавить ПЩ в количестве (%) I3,8; 23,0; 44,0; 44,0; 50,0; 39,0; 39,0; 32,4 соответственно. Высокая пористость МКЦ позволяет использовать её в качестве носителя катализаторов различных процессов для повышения их эффективности. Прессованием МКЦ (I000 кг/см$^2$) при обычной температуре получают пластинки Ц, которая не поддается загоранию: воздействие пламени ацетиленовой горелки при 3650°С в течение I5 с на пластинку МКЦ толщиной I2 мм (теплопроводность 0,00145 кал/град.ч.см ; удельная теплоемкость 0,4 кал/г.град) не вызывает в ней визуальных изменений, в то время как на стальной пластинке толщиной I9 мм уже через 5 с проходит глубокий прожог. Высокая плотность прессованной МКЦ (I,37) позволяет лишь с большим трудом пробить её гвоздем. С другой стороны таблетки из МКЦ, полученные обычным путем, легко распадаются в воде и потому могут служить носителем фармацевтических препаратов; пропитанные же эфирными маслами, они становятся не доступными для воды, и их поглощение после 48 ч пребывания при 22°C в атмосферах с относительной влажностью I5, 45, 58, 81% достигает 2,5; 5,7; 6,0; 6,2% соответственно. Электрические свойства прессованной МКЦ подобны свойствам вулканизированных волокон, диэлектрическая постоянная 5,6. Высушенный гель МКЦ по внешнему виду напоминает слоновую кость, по механическим свойствам полученный продукт значительно превосходит материал из прессованной МКЦ: его сопротивление огню возрастает в три-четыре раза, теплопроводность понижается, а электрические свойства остаются такими же. И, наконец, использование МКЦ в качестве исходного сырья для получения её производных позволяет сохранить ценные качества МКЦ в её эфирах. Например, полученная на основе МКЦ КМЦ с малой СЗ в концентрации 20% имеет свойства нежирной, легко распределяемой мази и напоминает по внешнему виду зольный лосьон. Предполагают, что нитрованные МКЦ с размером частиц I-3 мкм могут играть важную роль в качестве составной части пропергола - ядерного топлива для ракет. Нанесенные на волокна стекла, поверхность алюминия и др. и затем высушенные гели МКЦ образуют тонкие пленки с хорошей адгезией, придающие основе новые ценные эксплуатационные качества, присущие самой Ц. Широко используют гели для косметических целей и особенно в пищевой промышленности для улучшения вязкостных свойств продуктов питания (уменьшения, в частности, их текучести в таких блюдах, как кремы, соусы, майонезы и т.п.) и сохранения их в течение длительного времени хранения и при воздействии температурных факторов (разогревания, замораживания), а также с целью снижения калорийности пищи. Применение МКЦ в питании человека основано на её безвредности для человеческого организма, так как она представляет собой не имеющую ни запаха, ни вкуса наиболее чистую форму природной Ц, входящей, как известно, в состав таких овощей, как капуста, сельдерей, злаковые культуры, и имеющей большое значение для процесса пищеварения. Именно поэтому использование МКЦ для пищевых целей не должно рассматриваться как применение посторонних веществ, могущих влиять на органолептические свойства приготовленных блюд. Табл.4, библ.8.

4. Полимерные микрокристаллы для разных целей. Polymer microcrystals aim for diverse roles. - Chemical engineering, 1967, vol. 74, N 17, p.94-96 (англ.). РЖ Химия, 1968, 7 СI033.

В 1955 г. фирмой FMC (США) были впервые получены различные полимеры в микрокристаллическом состоянии. В настоящее время эта фирма выпускает в микрокристаллической форме Ц - Avicel, крахмал - Avimylose , коллаген - Aviten и др. Дисперсии этих веществ в различных жидкостях обладают тиксотропными свойствами. Avicel может быть использован в пищевой пром-сти для консервирования пищи, в косметике и медицине. Высушенный гель МКЦ становится плотным и твердым и напоминает слоновую кость. При пиролизе он образует чистый углерод. Ил.I.

5. Микрокристаллическая целлюлоза. Баттиста О.А. - В кн.: Целлюлоза и её производные, под ред. Н.Байклза и Л.Сегала. Пер. с англ., т.2, М.: Мир, I974, с.4I2-423.

Рассматривается новый тип промышленных препаратов Ц - МКЦ. Она состоит из отдельных высококристаллических агрегатов, содержащих сотни и тысячи макромолекул Ц, связанных прочными молекулярными связями. Обзор по МКЦ содержит изложение истории вопроса и принципов её получения химическим и механическим способами. Указано, что механической обработкой почти невозможно разрушить химические связи в аморфных участках, поэтому препараты фибриллированной Ц, полученной только механическим размолом, не образуют стабильных коллоидных дисперсий. Образование устойчивых водных гелей МКЦ возможно при определенной концентрации гидролизованной и измельченной до индивидуальных микрокристаллов МКЦ. Перечислены области практического применения МКЦ ( фармацевтическая, косметическая и пищевая промышленности , при производстве катализаторов, огнеупорных материалов, высококачественного фарфора и др.) и указаны перспективы её использования в качестве полупродукта химической пром-сти.Ил. 5, библ. 94.

6. Получение, характеристика и применение микрокристаллической целлюлозы. (Доклад на I4-м научно-техническом заседании Технической палаты целлюлозно-бумажной промышленности (I7-I9 октября I973, г.Дрезден). Steege H.H., Philipp B. Herstellung,Charakterisierung und Anwendung mikrokristalliner Zellulose.-Zellstoff und Papier,1974,Bd.23,N 3,S.68-73 (нем.). РЖ Химия, I974, I9 C54I.

Рассмотрены различные способы получения ПЦ продуктов: механический (сухой размол, размол в вибрационной мельнице), термо-механический (перед размолом Ц подвергают термообработке), химические (гидролиз щелочами, кислотами, кислыми солями, щелочно-окислительная обработка), высаждение Ц в форме порошка из её растворов. В результате образуются порошки, различающиеся морфологической структурой, СКр, СП, гранулометрическим составом и другими характеристиками, что определяет в конечном счете их макроскопические свойства и область применения. Так, при вибрационном способе размола, например, а также высаждении из растворов образующаяся ПЦ характеризуется низкой СКр. При обработке Ц I-3 н водными или спиртовыми растворами HCl при температуре кипения в гетерогенных условиях гидролиз гликозидных связей приводит к получению порошка, СКр которого повышена, а средняя СП приближается к предельным значениям, зависящим от характера исходного материала. (У древесных Ц имеет место примерно линейное снижение предельной СП с увеличением степени облагораживания; скорость гидролитического расщепления определяется степенью высушивания Ц.). Порошок не имеет запаха и вкуса, не растворим в воде, спиртах и жирах; обладает высокой химической чистотой, степень белизны соответствует обычным маркам беленой Ц, зольность < 0,25%; поверхность значительно больше, чем у исходного материала. Повышение средней СКр приводит к меньшей набухаемости в воде и ДМСО. ВУС и равновесное значение сорбции паров зависят от условий сушки гидролизованных продуктов: например, ВУС составляет 37, 30 и 25% для МКЦ из линта, высушенного при комнатной температуре, $30^0$ и $I05^0$ соответственно. Большая равнодоступная поверхность создает благоприятные предпосылки для химических реакций. Микроскопические снимки порошков указывают на наличие широкого набора частиц – от кусочков волокон до микрокристаллитов. Дополнительный сухой размол и ситовое разделение позволяют получать МКЦ с различным набором частиц по длине: например, Heweten-10 – ПЦ грубого типа и Heweten-20 – очень мелкий порошок. Из порошков с предельной СП при интенсивном мокром размоле получают гели, текучесть и стабильность которых определяется типом исходной Ц и технологией приготовления. Эта способность МКЦ к гелеобразованию широко используется отраслями пищевой пром-сти при приготовлении майонезов, паст, кремов и других подобных продуктов питания. Потребляемая вместе с фруктами, овощами Ц, как известно, не усваивается организмом, а потому МКЦ в виде порошка с длиной частиц < 30-40 мкм, который, как установлено, не ухудшает вкуса готовых изделий, находит свое применение в создании низкокалорийной пищи, например, всех видов печеных изделий. Потребность ГДР в МКЦ только для пищевых целей составляет 5700 т/год. Однако ПЦ находит широкое применение и в фармацевтической пром-сти, косметике, в качестве фильтрационного средства и для аналитических целей при разделении и очистке веществ, в биотехнологии и для изготовления прессованных фасонных изделий. Показано, что ПЦ можно непосредственно получить из опилок, применяя гидролиз водным раствором $SO_2$ при повышенной температуре и давлении. Табл.2, Ил. I2, библ. 27.

7. Термоотверждаемые и термопластичные порошкообразные полимеры. Los polvos termoplásticos y los termoendurecibles.-Pinturas y Acabados industriales,1974,vol.15, N 7, p.131-139(исп.). РЖ Химия, I975, I TII9

Обзор данных по получению, применению, преимуществам и недостаткам термопластичных порошкообразных полимеров (Ц, ПВХ и др.) и термоотверждаемых (полиуретаны и др.) полимерных порошков в качестве компонентов для покрытий. Приведены данные использования порошкообразных полимеров в Европе, Северной Америке, Японии.

8. Микрокристаллы полимеров. Battista O.A. Microcrystal polymer science.-New York e.a.,Mc Graw-Hill Book Company,1975.-208 p.,ill (англ.). РЖ Химия, I976, 4 C44 K.

Монография посвящена новой области науки, лежащей на стыке коллоидной химии и химии ВМС – науке о микрокристаллах полимеров – частицах размером 50-I0 000 Å, которые можно выделить из общей массы полимера. Рассматриваются микрокристаллы природных полимеров (Ц, коллаген, амилоза, силикаты) и синтетических полимеров (полиолефины, полиамиды и др.). Рассмотрены методы получения или выделения микрокристаллитов, их структура, свойства, а также области применения микрокристаллических полимеров. Табл. 52, ил. I22, библ: 79.

9. Многогранное применение микрокристаллического целлюлозного порошка. Steege H.H. Mikrokristalline Cellulosepulver - vielseitung einsetzbar. - Wissenschaft und Fortschritte, 1975, Bd. 25, N 3, S. 126-131 (нем).

Ц порошки - новое направление в применении Ц. В ГДР их производят на Ц-бумажной фабрике под Фрайбергом на полузаводской установке. Физиологически ПЦ не вредна для окружающей среды. Её получают из древесной и хлопковой Ц, используя коротковолокнистое сырье, непригодное для производства текстиля. С этой целью применяют механическое воздействие в чистом виде, в сочетании с термическим или химической обработкой (кислотный или щелочной гидролиз, окислительное расщепление), осаждение из растворов. Каждый из методов приводит к образованию порошков с различными свойствами. Например, при механическом размельчении образуется порошок, чаще всего состоящий из анизометрических частиц, т.е. частиц, для которых характерны разные размеры волокна в различных направлениях; при осаждении Ц из её растворов образуется порошок с малой степенью упорядоченности. Наиболее распространен кислотный гетерогенный гидролиз с последующим механическим измельчением, наименее энергоемкий. Интенсивный мокрый размол гидролизованной Ц приводит к образованию густого геля МКЦ. Меняя интенсивность механического воздействия, получают различные порошки, например, Heweten-10 , Heweten-20 , Heweten-201, Heweten-30, применимые непосредственно для некоторых целей и поставляемые изготовителем в виде геля. Высушенный в распылительной сушилке гель представляет собой Heweten-40. Все эти немодифицированные порошки не имеют запаха, вкуса, не растворяются в воде, спиртах, жирах, степень белизны соответствует стандарту отбеленной Ц; содержание примесей ниже, чем в исходных материалах; тяжелые металлы находятся в ничтожных количествах. Микроскопические исследования отчетливо демонстрируют отличающиеся друг от друга формы частиц, полученных различными методами; ситовый анализ и кондуктометрический метод определения гранулометрического состава свидетельствуют, что порошки, полученные путем гидролиза и механического измельчения, состоят из частиц диаметром IO-IOO мкм. Размалывание геля приводит к образованию частиц, средняя величина которых составляет $\ll$ I мкм. В этом случае кондуктометрический метод не пригоден и изучают седиментацию частиц ультрацентрифугированием. Текучесть и стабильность конц. геля зависят от исходного материала, условий гидролиза и параметров размалывания геля. Добавление незначительных количеств так называемых загустителей (например, Na -КМЦ) позволяет сохранить стабильность геля при IO-кратном разбавлении. Такие типы порошков, как например, Heweten-21, носят название "инстантпродукты" (instantprodukt). Последние нашли многогранное техническое применение в качестве инертных наполнителей (прежде всего в пищевой пром-сти), гелеобразователей (в пищевой пром-сти, фармакологии, косметике), вспомогательных средств для фасонной обработки (например, для изготовления таблеток), в качестве материалов для прессования формованных изделий, для разделения веществ. Являясь составной частью фруктов, овощей, Ц способствует перевариванию других пищевых составляющих, не усваиваясь организмом. Поэтому МКЦ главным образом используется в специальных диетических продуктах, например, для диабетиков и для приготовления пищи, бедной калориями. Всемирная организация здравоохранения подтвердила хорошую совместимость ПЦ с питанием человека. В ГДР начаты работы по исследованию отдаленных эффектов долговременного потребления порошка Heweten . Следует иметь в виду, что частицы диаметром > 30-40 мкм ухудшают органолептические свойства. Однако МКЦ с частицами < 40 мкм (например, Heweten-20 или 20I), заменяя даже до 30% муку в таких изделиях, как, хлеб, сырные и соленые палочки, кексы, вкусовых качеств не снижает. Показано также, что возможно уменьшение содержания жира в мясных и рыбных продуктах, майонезах, кремах (крем-супы, крем-вафли и т.п.), сбитых сливках, мороженом и других пищевых изделиях за счет хорошей гелеобразующей способности МКЦ. Наконец, модифицируя порошок Ц, например, вводя COOH-группы, "насыщают" его катионами, обладающими определенным терапевтическим действием, в той форме, которая хорошо десорбируется в пищевом тракте, и получают диетический, лечебный пищевой продукт. Прессованные формованные изделия из МКЦ обладают высокой твердостью и выдерживают кратковременное соприкосновение с пламенем сварочной горелки. Использование МКЦ для таблетирования обеспечивает высокий "эффект взрыва". Применение в фильтрационной технике (порошок типа FNA), например, для фильтрации пива, фруктовых соков, вин позволяет перейти на безотходное производство, скармливая обогащенный полезными веществами Ц порошок скоту. Кроме того, ПЦ используют для аналитических целей в качестве разделительной среды для колоночной и тонкослойной хроматографии. Ил. I3, библ. 4.

I0. Усиливающие наполнители: глины, кремнеземы и силаны, целлюлоза, кукурузный крахмал, зола рисовой шелухи и сажа. Reinforcing fillers: clays, silicas and silanes; cellulose; corn starch; rice huck ash, and carbon black.-European Rubber J., 1975, vol. 157, N 4, p.34-36,38,40,42 (англ.). РЖ Химия, 1975, I7 T47.

Приведены основные характеристики, возможности и особенности использования в резиновой технологии минеральных и органических наполнителей, которые способны заменить сажу, производимую из нефтяного сырья. Библ. I3.

II. Влияние различных параметров реакции на гетерогенный гидролитический распад целлюлозы при получении микрокристаллического целлюлозного порошка. Филипп Б., Штеге Х.-Х. - Химия древесины, 1976, № 2, с.3-9.

Исследования последних двух десятилетий открыли путь к получению совершенно новых Ц продуктов - порошков МКЦ и её гелей. Ц в гетерогенных условиях гидролизуют до предельной СП, подвергают измельчению и сушке. Продукт в виде порошка или геля используют в различных отраслях народного хозяйства: в пищевой пром-сти при изготовлении печеной продукции, сладостей, рыбных консервов, майонезов, мясных и молочных продуктов; в технике для фильтрации, в качестве носителя катализаторов, как добавку при переработке синтетических полимеров и в материалах высокой прочности и термостабильности; в косметике и фармации в качестве основы пудр, кремов, как вспомогательное средство при изготовлении таблеток; Ц в виде порошков используют при её модификации и получении производных на её основе, а также в аналитической химии для колоночной и тонкослойной хроматографии.

Надмолекулярное упорядочение МКЦ в большой степени зависит от исходной структуры Ц, а также от условий её выделения (варки, отбеливания, облагораживания), и чем выше содержание $\alpha$-Ц в материале, тем выше доступность Ц для гидролизующейся среды, тем меньше возможность рекристаллизации во время гидролиза.

Предельная СП имеет более низкое значение и достигается быстрее при гидролизе сухих или активированных Ц, нежели влажных. Авторы объясняют это явление внутренними напряжениями, вызывающими при первом высушивании образование микротрещин, значительно облегчающих последующий гидролитический распад. Повышение температуры способствует росту величины предельной СП, очевидно, из-за образования поперечных связей под действием температуры, что особенно проявляется в более конц. растворах. Характер поперечных связей не определен. Вид аниона кислоты влияет на скорость распада через активность протона, но не влияет на предельную СП. Величина предельной СП зависит от характера растворителя, взятого в качестве гидролитической среды: в средах, вызывающих набухание Ц ($H_2O$, ДМСО) вследствие процессов рекристаллизации, гидролиз идет относительно медленно и заканчивается при достижении более высоких предельных СП. Напротив, в смеси, например, $C_3H_7OH/H_2O$ в которой Ц набухает слабо, имеющиеся в Ц внутренние напряжения не могут ослабляться, и рекристаллизации не происходит, а образовавшиеся в волокнистой структуре микротрещины ускоряют гидролитическое разложение. Кроме того, органический растворитель может изменить кислотность среды и тем самым также влиять на скорость распада глюкозидных связей. Табл. 5, ил. 4, библ. 5.

I2. Целлюлозные порошки - новый класс целлюлозных продуктов. Получение, характеристика, применение. Schempp W., Philipp B., Steege H.-H. Cellulosepulver - eine neue Klasse von Celluloseprodukten - Herstellung, Charakterisierung und Anwendung.-Papier(BDR), 1976, Bd. 30, N 12, S. 501-509 (нем.). РЖ Химия, I977, 9 T22.

Дан обзор методов получения ПЦ, исследования её свойств, обсуждены области практического использования. ПЦ получают частичным разрушением морфологической структуры нативной или регенерированной Ц путем химической или механической обработки, например, гетерогенным гидролизом разбавленной минеральной кислотой, сухим размолом, осаждением из растворов и др. Для технических целей применяют гидролиз древесной Ц и хлопкового линтера I н. раствором HCl при температуре > I00°, обработку водным раствором $SO_2$ под давлением и при температуре выше I30°. Обработку раствором $SO_2$ можно сочетать с натрийбисульфитной варкой. Гидролизованную Ц фильтруют, промывают, сушат и подвергают многоступенчатому размолу с получением ряда ПЦ под наименованием Heweten. Возможен коллоидный размол влажной после промывки Ц. Для химической характеристики и исследования надмолекулярной структуры ПЦ используют определение средней СП, содержания COOH-групп, растворимости в щелочи, рентгенографию, ИК-спектроскопию и др. Необходимы и специфические методы определения свойств ПЦ, таких, как форма и размер частиц, распределение по размерам, поверхностные свойства. Для производственного контроля и исследования морфологической структуры новых видов ПЦ используют световой или сканирующий микроскоп.

ПЦ применяют в технике, в качестве аналитической разделяющей среды в хроматографии на колонке и тонком слое, носителя в технологии ферментов, в фармакологии в качестве связующего при приготовлении таблеток, основы для мазей, кремов, пудр, в пищевой пром-сти в качестве эмульгаторов и стабилизаторов при приготовлении некоторых продуктов, как добавку для снижения калорийности пищи и для приготовления специальной пищи для диабетиков. Прессованная ПЦ выдерживает кратковременный нагрев до I200°С. Рассмотрены получение, свойства и применение конц. водных дисперсий (гелей) из ПЦ. Табл. 8, ил. I0.

I3. Гранулированная целлюлоза и её применение. Sakurada Ichiro. - Polymer Application, 1976, vol. 25, N 11, p. 336-337 (яп.). РЖ Химия, I977, I5 Т48.

Обзор. Рассмотрены работы по растворению и гранулированию Ц, способы получения Ц гранул для хроматографии путем растворения Ц, добавления несмешивающейся с ней органической жидкости, эмульгирования при перемешивании и регенерирования Ц в этом состоянии.

Растворители для Ц: $NaOH + CS_2$, реактив Швейцера (аммиачный раствор CuO), этилендиаминовый раствор окиси кадмия и др. Приведены свойства Ц гелей, получаемых с использованием реактива Швейцера. Диаметр бусинок Ц в таком геле ~ I00 мкм. Ц находится в аморфном состоянии. При содержании Ц в растворе Швейцера 2,6 и I0% содержание Ц в геле составляет соответственно 4,I и I8,2%, плотность (г/мл) Ц геля I,04 и I,20, содержание воды (мл/г Ц) 23,2 и 4,9. Описаны способы получения и свойства пяти производных, обладающих ионообменными свойствами, получаемых химическими реакциями с Ц гранулами: диэтиламиноэтил-Ц, аминодезокси-Ц, КМЦ, фосфорилированной Ц, сульфоэтил-Ц. Табл.2.

I4. Многостороннее применение нового продукта. Philipp B., Steege H.-H. Vielseitige Verwendung eines neuen Produktes. - Umschau in Wiessenschaft und Technik, 1977, Bd. 77, N 10, S. 312-313 (нем.), РЖ Химия, I977, I7 Т5I.

ПЦ, полученная комбинацией гидролитической деструкции и механического размола, представляет собой нетоксичные препараты без запаха и вкуса, отличающиеся только размером и формой частиц. Продукты, полученные размолом, имеют волокнистую структуру, а гидролитической деструкцией - порошкообразную. Из последних при мокром размоле легко образуются гели, сушка которых распылением дает препараты с частицами I0-250 мкм. Применяют ПЦ в фармакологии (таблетирование) и косметике (основа пудр,кремов,мазей), в пищевой пром-сти вместо крахмала (мороженое, майонезы). Использование ПЦ для изготовления малокалорийных продуктов задерживается из-за недостаточного исследования поведения ПЦ в организме. Высокая сорбционная способность позволяет использовать ПЦ в качестве носителя в хроматографии и как фильтрующий материал; высокая однородность продукта и воспроизводимость технологии - как стандарт для исследования действия ферментов (целлюлаз), расщепляющих Ц; гелеобразование - как загуститель. Перспективно применение модифицированной ПЦ для фиксации ферментов в биохимии. Табл. 2, ил.2.

I5. Разработка малотоннажных химических продуктов - результаты и аспекты использования. Philipp B., Reinisch G. Grundlagenforschung über chemische Hilfsmittel - Ergebnisse und Nutzungsaspekte. - Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften der DDR. Mathematik-Naturwissenschaften-Technik, 1978, N 12, S.69-75(нем.). РЖ Химия, I979, 9 Т30.

На двух примерах рассмотрена организация производства малотоннажных химических продуктов в ГДР, разработанных в результате сотрудничества АН ГДР и предприятий химической промышленности: ПЦ марки Heweten и диметилдиаллиламмонийхлорида. Heweten получают на заводе г.Вайсенборн на пилотной установке; применяют в фармацевтичеокой пром-сти, косметике в качестве связующего и фильтрующего агента, а также питательной среды при получении ферментов. Применение Heweten в пищевой пром-сти потребовало дополнительных исследований. Ил. 5.

I6. Сферическая целлюлоза. Štamberg J., Peška J. Bead cellulose. -Institute of macromolecular chemistry, Czechoslovak Academy of sciences, Prague, series Macro, 1978, vol. 1-5(чешск.).

Авторами разработана новая форма Ц - гранулированная (сферическая), позволившая расширить область использования сорбентов на её основе. Её получают двумя способами: раствор Ц пропускают через сопло, и образующиеся капли падают в осаждающую ванну; либо раствор Ц диспергируют в органическом растворителе, и капли Ц раствора затвердевают, образуя Ц шарики; этот способ более прост в исполнении. Можно получить сферическую Ц, диспергируя в органическом растворителе вискозу и омыляя ксантогенатные группы. Образующиеся жесткие шарики (диаметр которых в ненабухшем состоянии 0,347-0,408, а в набухшем 0,503-0,6I5 мм; пористость 90% в воде и 70%-после высушивания, удельная поверхность около II0 м$^2$/г) представляют собой регенерированную Ц, содержание СООН-групп в которой < 20 ммоль/г, а золы (после дополнительной кислотной обработки) < 0,0I%. (Один объем технической вискозы дает ~ один отстоявшийся объем сферического продукта. Получают такую Ц на пилотной установке (цена её при серийном производстве будет сопоставимой или ниже цены других Ц продуктов на основе регенерированной Ц). Правильная сферическая форма, а также отсутствие мелкой фракции способствуют повышению фильтрующей способности Ц. Внутренняя структура набухших шариков представляет собой четкое чередование кристаллических и аморфных участков с периодом от 20 до I000 нм. Сочетание высокой пористости и наличие большого содержания аморфной фазы обеспечивают реактивность сферической Ц, по крайней мере, не ниже стандартной. Все это позволяет легко синтезировать и более широко использовать ионообменники на основе гранулированной Ц, модифицированной группами $NH_2$, $NH_4^+$, COOH и $RSO_3H$, а также другими хелатообразующими соединениями, и прежде всего для отделения и выделения протеинов, очистки воды от органических примесей, улавливания ионов тяжелых металлов. Гранулированная Ц широко используется в качестве носителя, например, ферментов, катализаторов; в тонкослойной хроматографии для анализа, в частности, пигментов бета-каратинового типа. Табл. I, библ. I9.

I7. Основные направления и проблемы модификации целлюлози. Филипп Б. - Химия древесины, I979, № 5, с.3-8.

Приведен обзор данных о химической и надмолекулярной структуре Ц, её отличиях от синтетических полимеров. Рассматриваются перспективы использования продуктов деструкции Ц. Указывается, что ПЦ - относительно новый класс продуктов, область применения которых (фармакология, косметика, для сорбции и разделения веществ и, возможно, в пищевой пром-сти для снижения калорийности) и свойства конечного продукта в большой степени определяются распределением по размеру, формой и структурой поверхности частиц. Химически модифицированные ПЦ обеспечивают выполнение требований, предъявляемых к ионообменным смолам и сорбентам, используемым в аналитической химии и биохимии.

I8. Микрокристаллическая целлюлоза. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. - Химия древесины, I979, № 6, с.3-2I.

Обзор экспериментальных данных по изучению свойств МКЦ -продукта модификации природной Ц путем гидролитической деструкции до предельной СП, сохраняющей кристаллическую решетку Ц I и СУ, превышающую исходную величину. Частицы МКЦ имеют вид иголок, обычно собранных в пучки. Обсуждены закономерности изменения ММР и надмолекулярной структуры, найденные методами рентгенодифрактометрии и ИК-спектроскопии. Для образования гелеобразных дисперский использована высокоскоростная механическая мешалка (типа "микроразмельчитель тканей"), смеситель Хобарта с лопастной мешалкой или аппарат УЗДН. Гели МКЦ обладают высокой, зависящей от концентрации Ц способностью удерживать воду: предельные значения ВУ для разных видов МКЦ составляют 300-320% (для ~ I8-22%-ных растворов). Состояние воды в гелях исследовано методом протонной магнитной релаксации. Медленное высушивание гелей образует материал плотностью I,52 г/см$^3$ (коммерческое название "Avory" ).

Подвижность первичных ОН-групп МКЦ (определенная диэлектрическими методами), а также реакционная способность в реакциях карбоксиметилирования, ацетилирования и окисления надйодной кислотой значительно выше в сравнении с линтером, что позволяет получать производные при малых жидкостных модулях и в более мягких условиях; реакция с бифункциональными реагентами - дихлоруксусной кислотой - идет с меньшей скоростью из-за низкой молекулярной массы и уменьшением в связи с этим вероятности образования поперечных связей между макромолекулами. Низкая СП производных Ц не оказывает существенного влияния на прочность и относительное удлинение при разрыве получаемых пленок, а пониженную устойчивость к многократным деформационным нагрузкам устраняют путем применения сшивающих реагентов, например, диметилолмочевины.

МКЦ используют в виде сыпучего порошка или стабильного коллоидного геля в фармацевтической и косметической пром-стях при изготовлении твердых лекарственных препаратов, кремов или суспензий. В пищевой пром-сти МКЦ применяют с целью понижения калорийности пищевых продуктов (в том числе и кондитерских), при изготовлении диетических продуктов и изделий для диабетиков, для повышения скорости диспергирования и длительного сохранения потребительских свойств мороженого и холодного десерта; применяют для изготовления соусов на жировой основе, а также с целью сохранности плодов. Модифицированные Ц порошки, содержащие карбоксильные группы, применяют для изготовления майонезов, паст, кремов, при производстве мясных и рыбных консервов, молочных продуктов. МКЦ улучшает обменные процессы в организме; имеются данные и о токсическом влиянии её частиц.

Широкая сеть пор, присущая МКЦ, позволяет использовать её для сорбции нефти, в качестве носителя катализаторов, для очистки продуктов от различного рода загрязнений. МКЦ стабилизирует воднолатексные краски и эмульсии, используется для капсуляции и стабилизации неустойчивых веществ, для хроматографии, в текстильной пром-сти. Нитрованные производные МКЦ используют в твердых топливах для ракетных двигателей, для приготовления лаков.
Табл. 3, ил. I8, библ. 56.

I9. Критерии для оценки свойств целлюлозных порошков. Plonka A. Kryteria oceny wlaściwości proszków celulozowych. - Przeglad papierniczy, 1981, t.37, N 6, s.228-230(польск.).

Обзор существующих методов анализа Ц в форме порошка с точки зрения их пригодности для определения её специфических свойств, позволяющих рекомендовать использовать ПЩ в той или иной отрасли пром-сти: фармацевтической, косметической, пищевой, производстве керамики, красок, лаков, в металлургии и др. отраслях. Все многообразие Ц в форме порошка автор сводит в основном к двум типам: МКЦ, для получения которой используют химический процесс - гидролиз в кислой, щелочной или щелочно-кислой среде; и "обыкновенная" ПЩ, образующаяся в результате сухого размола, термомеханической обработки, высаждения из растворов. Применяют и комбинации обоих основных методов.

Средняя СП различна для МКЦ (60-350, чаще I20-250) и ПЩ,полученной механической деградацией (≥ 500), но однозначно не определяет качество продукта.

СКр изменяется в небольшом диапазоне (для МКЦ 0,63-0,83, для ПЩ 0,36-0,58) и может служить только для грубой оценки свойств ПЩ, так как зависит не только от вида исходного материала, но и от степени деструкции (пример: МКЦ типа Avicel PH-101 производства США имеет СКр 0,78, а выпускаемая Японией - 0,63).

Способность сорбировать жидкости, газы, твердые частицы имеет непосредственный практический аспект. Однако и этого критерия недостаточно для различия сыпучих Ц материалов, так, величина ВУС, например, для МКЦ 4I,3, для ПЩ - от 22,I (самая грубая фракция) до 60,6 см$^3$/I00 г (наиболее тонкий помол). ВУС зависит не только от способа деструкции и величины получаемых частиц, но и уменьшается при высушивании влажного образца по мере роста температуры сушки: 37% → 30%(30°С) → 26%(I05°С) - для хлопковой и 58 → 47 → 45% соответственно - для еловой сульфитной Ц. Теплота смачивания воды, характеризующая степень доступности структуры материала для воды, увеличивается по мере возрастания степени аморфности Ц (пример: для японской Avicel PH-101 эта величина возрастает с 6,3.$10^4$ до I2,4.$10^4$ Дж/кг через 40 мин и 32 ч размола в шаровой вибрационной мельнице), однако в результате рекристаллизации образца под влиянием влажного воздуха вновь понижается и становится близкой к величине для недеструктированной Ц, хотя и несколько её превышающей.

Ситовый анализ является самым простым методом для получения данных о разных типах сыпучей Ц: размеры частиц ПЦ обычно не превышают 0,2-0,02 мм, а МКЦ - 0,I2-0,00I мм.

Электронная микроскопия позволяет различить порошки, полученные методом механической или гидролитической деструкции, увидеть разницу в строении концов деструктированных макромолекул, идентифицировать исходный материал.

Способность образовывать стабильные студни присуща только МКЦ, ПЦ таким свойством не обладает.

Сделано заключение о необходимости дальнейших исследований по выработке простых и надежных методов оценки свойств Ц порошков. Ил. I, библ. I6.

20. Последние достижения химии и технологии целлюлозы. Matsuzaki Kei, Uda Kazuo. - J. of the Society of Fiber Science and Technology, Japan, 1982, vol. 38, N 3, p. 40-49 (яп.). РЖ Химия, I982, 22 Т27.

Обзор, в котором приведены основные направления исследований в области химии и технологии Ц, в частности, описаны новые производные, в том числе получение, свойства и области применения Ц в форме гранул. Табл. 6, ил. 5, библ. 96.

21. Целлюлоза как органический материал. Ishii Kunio. - J. of the Japanese Technical Association of Pulp and Papier Industry, 1983,vol37,N 9,p.785-799 (яп.). РЖ Химия, I984, 8 Т3043.

Обзор. Кратко рассмотрены вопросы получения микрофибриллированной Ц, свойства производных Ц, их растворов и применение при бурении, в качестве связующих в электромагнитных лентах и др. Библ. 54.

22. Микрофибриллированные целлюлозные продукты; свойства, применения и коммерческий потенциал. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K. R. Microfibrillated cellulose product: properties, uses and commercial potential. - J. of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1983, vol.37, p.815-827 (англ.).

МФЦ - новая форма Ц - существует в виде разбавленной дисперсии. Получают её из очищенной и предварительно размельченной до длины волоконец 0,6 - 0,7 мм древесной пульпы в гомогенизаторе модели I00-KF3-8B путем очень быстрой многоразовой ( обычно I2-кратной ) её механической обработки в среде полярных жидкостей (глицерин, пропиленгликоль, ДМСО, ДМФА, их водные растворы и вода ) под давлением 55 МПа и температуре 70-80°C (приведена схема прибора); уровень микрофибрилляции возрастает с полярностью и проводящими свойствами используемых жидкостей. МФЦ представляет собой по внешнему виду и свойствам гель Ц. При увеличении в I0000 раз имеет вид тонкой паутинки с диаметром отдельных микрофибрил 25--I00 нм. Большое увеличение поверхности ведет к возрастанию объема влагопоглощения до 400% против 240% у пульпы, размолотой до степени помола 50. Средняя СП МФЦ несколько ниже, чем у высоко измельченной пульпы, а реакционная способность к кислотному и ферментативному гидролизу выше; ряд устойчивости различных форм порошков Ц можно представить в виде МКЦ (Авицел) > древесная пульпа > размельченная пульпа > МФЦ.

2%-ная суспензия МФЦ в воде по внешнему виду напоминает майонез, имеет свойства тиксотропной жидкости и является стойким гелем при долговременном, до I8 месяцев, хранении, который не теряет своих ценных потребительских качеств при замораживании, размораживании и даже при повышенных температурах. В такой концентрации МФЦ является отличным суспендирующим средством и основой для эмульгирования с различными органическими жидкостями (маслами, например).

МФЦ в виде 2%-ной дисперсии в воде, растительном масле, замороженных фруктовых соках и т.д. целесообразно использовать при приготовлении низкокалорийных диетических продуктов питания, таких как, например, взбитые заправки для салатов, десерт, различные соусы, для глазурирования печенья и т.п. Это придает им отличные органолептические свойства и позволяет продлить сохранность пищи до 6 мес. Добавление даже 0,3% МФЦ для сгущения горячих супов и соусов всех видов, а также приготовления блюд из мяса также дает хорошие результаты. Отличные сгущающие и эмульгирующие свойства МФЦ позволяют широко использовать её в косметике в качестве кремовой основы, заменяющей дорогостоящие специальные масла, составной частью шампуней и как очищающие средство. Её рекомендуют применять в лако-красочной пром-сти при приготовлении непрозрачной стенной краски и бумаги, а также текстиля и различных медикаментов. Стоимость приготовления 2%-ной дисперсии МФЦ по расчетам авторов составляет не более 3 центов за кг, включая капвложения, производство и стоимость пульпы. Патенты на производство и применение находятся в США и многих других странах. Табл.2, ил. 9, библ. 6.

23. Размол целлюлозы. Библиографический обзор. Noe P. Le raffinage des pates chimiques. Revue bibliographique. - Revue ATIP, 1984,t.38,p.19-26 (фр.) РЖ Химия, I984, I5 T3I39.

Обзор исследований, относящихся к одной из важнейших стадий подготовки Ц для переработки в бумагу - размолу, в котором рассмотрены воздействие размола на волокна Ц (внутренняя и внешняя фибрилляция и укорачивание волокон); влияние характеристик волокна (длина, толщина, прочность, фибрилляция)на свойства бумаги, механизма размола (присутствие воды, необходимость контакта твердое тело-твердое тело), среды (электролитов, pH, ускорителей размола) на характеристики волокна. Отмечено, что если морфология размолотого Ц волокна достаточно хорошо изучена, то механизм передачи энергии при размоле малоизвестен и энергетический выход размола очень мал. Актуальным является вопрос оптимизации процесса размола и экономия энергии. Библ. 68.

24. Исследование надмолекуляргой структуры целлюлозы методом обмена водорода гидроксильных групп на дейтерий. Скачков В.М. - Автореф.дис.... канд.техн.наук. Л. I967, 20с.

Одним из объектов исследования явилась хлопковая Ц,подвергнутая интенсивному сухому размолу в мельнице ВНИИГС и приобретшая структуру аморфного коллана и крахмала. Это приводило к увеличению доступности с 44 до 87%. После уплотнения водой при I00° в течение часа происходило некоторое восстановление первоначальной структуры и доступность снижалась до 73%. Показано, что метод дейтерирования может применяться для определения изменений соотношения между рыхло и плотно упакованными фракциями Ц в результате некоторых видов её обработки.

25. Получение и исследование физико-химических свойств порошковой целлюлозы из низких сортов хлопкового линта. Ан И.П.-Автореф. дис... канд.хим. наук. Ташкент, I978, 26 с.

Установлены оптимальные условия получения ПЦ из низких сортов линта и их отходов для ТСХ и КХ, низковязкой Ц для простых эфиров, электродной ПЦ для покрытий электросварочных электродов.

ПЦ для ТСХ получают путем обработки беленой Ц раствором,содержащим 6% HCI и 5% формальдегида (М I:4) с последующей активацией в электрическом поле напряжением 25 кВт, повторном выдерживании в деструктирующем растворе, размоле в шаровой мельнице. ПЦ для КХ получают по той же схеме, но с применением уксусной среды. Показано, что порошки имеют сильно развитую поверхность. Условная удельная поверхность, определенная по адсорбции красителя, равна 70-85 м$^2$/г. Электронно-микроскопические исследования выявили,что ПЦ для ТСХ и КХ присуща микрокристаллическая структура, причем у порошков для КХ наблюдается большее число щепкообразных микрофибриллярных структур, характерных для сшитых препаратов.

Из отходов производства хлопковой Ц-серой массы-получена ПЦ, характеризующаяся содержанием $\alpha$-Ц-9I,0%, СП~260, зольностью 0,05%, и по качеству значительно превышающая требования, предъявляемые к Ц для синтеза этил-Ц.

Электродную Ц получали из линта 4-го сорта в одну стадию,совмещая процессы делигнификации исходного сырья и окислительно-гидролитической деструкции, 4%-ным раствором $HNO_3$.

26. Исследование надмолекулярной структуры и реакционной способности микрокристаллической целлюлозы. Котельникова Н.Е.-Автореф. дис... канд.хим.наук. Л., I978, 20 с.

МКЦ получена путем солянокислого гидролиза хлопковой и древесной (сульфитной и сульфатной) Ц до предельной СП в интервале I50-275. Изменения тонкой структуры Ц охарактеризованы рентгенодифрактометрически и ИК-спектроскопически. СКр всех МКЦ увеличивается по сравнению с СКр исходного материала: на II,I% для хлопковой Ц, 6,0-6,5% - для древесных Ц вследствие удаления дискретной аморфной части полимера. Образовавшиеся кристаллиты обладают некоторой дефектностью.

При изучении механизма взаимодействия МКЦ с водой установлено, что кристаллиты соединены между собой более слабыми, чем химические, связями. В результате механических и ультразвуковых воздействий в гидроксилсодержащих средах связи между структурными элементами гидролизованной Ц сравнительно легко разрушаются, при этом освобождаются более мелкие частицы с более узким распределением по размерам, но сохраняющие исходную кристалличность. Установлен механизм образования гелеобразных суспензий МКЦ при взаимодействии с водой, который заключается в коллоидном диспергировании частиц МКЦ на микрогетерогенном уровне с последующей агрегацией гидратированных частиц. Данные по ВУ гелей различных видов МКЦ и предельные величины ВУ (300-320 %) в расчете на I г МКЦ) близки между собой.

Изучена реакционная способность МКЦ в гетерогенных реакциях карбоксиметилирования, ацетилирования, окисления периодатом и в реакции с бифункциональным соединением - дихлоруксусной кислотой. Показано, что МКЦ обладает значительно большей реакционной способностью, чем исходная Ц. В межмолекулярной реакции сшивания (с дихлоруксусной кислотой) реакционная способность МКЦ понижена из-за низкого молекулярного веса и уменьшения вероятности образования поперечных связей между макромолекулами.

Показана возможность получения производных МКЦ: эфиров и диальдегид-Ц, обладающих ценными свойствами: высокой растворимостью, способностью к образованию сверхконцентрированных растворов (Na -КМЦ-40%-ный раствор, ОЭЦ - 30%-ный раствор) и пленок с высокой прочностью.

27. Структурно-химические превращения целлюлозы в присутствии кислот Льюиса. Василькова Т.В.-Автореф. дис... канд. хим. наук. Ташкент, 1983, 23 с.

Определены условия образования ПЦ при термокаталитической деструкции Ц в присутствии кислот Льюиса, установлена роль растворителя и температуры воздействия, а также химической индивидуальности катализатора и его концентрации. Выход порошкообразного продукта при оптимальных режимах деструкции составляет не менее 95%, СП составляет 100-150 глюкозных единиц, коэффициент полидисперсности не превышает 0,5, содержание восстанавливающих СНО-групп не более 0,4%, СООН-групп - до 0,6%; длина волоконец 3-200 мкм (70-80%); СКр не превышает величину исходной Ц и даже несколько понижена; аморфизация Ц не сопровождается увеличением доступности образцов. По данным динамического газохроматографического метода ПЦ, модифицированные льюисовскими кислотами, обладают высокоразвитой капиллярно-пористой структурой и характеризуются большими величинами внутренней удельной поверхности, которая при определенных условиях может превышать 500 $м^2$/г. Получаемую ПЦ предложено использовать для улучшения физико-механических показателей (повышение прочности, стабильности размеров) гидратцеллюлозных оболочек путем введения её в вискозу перед формованием изделий.

## Раздел 2

# Способы (методы) получения, основные закономерности, факторы, влияющие на процесс образования целлюлозы в форме порошка

## 2.I. Целлюлоза в форме порошка, геля

I. Гидрофильный целлюлозный гель: Jaime J.F. Пат.2574210 (США). Hydrophilic cellulose gel. – Опубл. 6.II.5I. C.A. 46:4232d.
Ц волокнистый материал пропитывают 3-I0 частями (по объему) I8-40%-ной щелочи при 20°, отжимают воду до 35-45%-ного увеличения массы и нагревают при 40-70° под давлением 5-6 атм. в течение 8 ч. Образуется гель деполимеризованной Ц неволокнистой структуры. Такие катализаторы, как $Fe_2O_3$ и $Al_2O_3$ , в присутствии воздуха используются для ускорения процесса деструкции.

2. Порошковая целлюлоза: Пат.7I087(Dutch). Powdered cellulose. – Опубл. I5.I0.52. C.A. 47:5117h.

Ц, содержащую не более 35% воды, под большим давлением пропускают между двумя вальцами и затем подвергают размолу на ударной мельнице. Предпочтительнее на первой стадии использовать резиновые вальцы с шириной зазора между ними не более 0,05 мм. Продукт может быть использован при получении Ц производных и как фильтрующий материал.

3. Обработка целлюлозы: Пат. I52542 (Австралия). Cellulose treatment. – Опубл. I3.08.53. РЖ Химия, I955, 8588 П.

Ц влажностью не выше 35% для получения порошка растирают под давлением.

4. Превращение волокнистой целлюлозы в порошкообразную массу. Downing J., Drewitt J.C.N. Пат. 2633907 (США). Converting fibrous cellulose into an easily powderable form.– Опубл.29.12.53. РЖ Химия, I955, 25I2I П.

Ц в виде порошкообразной массы получают в результате одновременного воздействия на волокнистую Ц механического давления и срезающих усилий при обработке её между цилиндрическими валками с жесткой поверхностью. Температура обработки I50°С. Ил.I0.

5. Способ обработки целлюлозы и получение порошкообразной целлюлозы. Пат.I037326 (Франция). Procédé pour le traitement de la cellulose et pour la fabrication de cellulose et poudre. – Опубл. I6.09.53. РЖ Химия, I956, 20988 П.

Ц с максимальной влажностью – 35% – для получения порошка подвергают истиранию под давлением, используя молотковую или лопастную дробилку.

6. Влияние тонкой структуры волокна на поведение целлюлоз при размоле.* Senger F. Das Mahlverhalten des Zellstoffes in Beziehung zur Fasereinstruktur. – Dechema Monographien,1956,Bd.27, N 332-362, S.175-184 (нем.) РЖ Химия, I959, I3898.

При размоле в мельнице Йокро до 60°ШР различных образцов Ц, отличающихся методом варки и облагораживания, химическим составом $\alpha$ , $\beta$ и $\gamma$ – Ц ), а также физико-химическими свойствами (растворимость в щелочах, СП, способность к гидролизу, механическая прочность), была установлена некоторая связь между сопротивляемостью Ц к размолу и её СП: более легко и быстро размалывается Ц с большим содержанием $\gamma$–Ц. Тонкая структура волокна в большей мере определяет поведение Ц при размоле. Описан метод окраски волокон, разработанный Симондсом, позволяющий проследить за изменениями волокон при размоле.

7. Вопросы деформации и размола технической целлюлозы. Солечник Н.Я., Аликин В.П. – Бумажная пром-оть, I959, № I2, с.7-8. РЖ Химия, I960, 4II5I.

Исследованию подвергли шесть образцов технической Ц (соломенную, сульфитную беленую и небеленую, сульфатную беленую, крафт, хлопковую тряпичную полумассу). Показано, что деформация Ц в процессе размола носит релаксационный характер. Способность Ц к размолу определяется химическим и фракционным составом и морфологическим строением Ц, которые обусловливают механические свойства волокон в набухшем состоянии. Со снижением содержания низкомолекулярных и увеличением высокомолекулярных фракций возрастает жесткость Ц волокон, что затрудняет процесс размола. Вода в процессе размола Ц играет роль пластификатора. При повышении давления, продолжительности и частоты его воздействия процесс размола ускоряется: происходит более интенсивная рубка волокна. Табл. I, библ. I0.

8. Исследование плотности упаковки макромолекул различных препаратов хлопковой целлюлозы. Шарков В.И., Леванова В.П. - Высокомолекулярные соединения, 1959, т.I, № 5, с.730-737.

Легкий белый порошок Ц был получен размолом в течение 40 мин на вибрационной мельнице системы ВНИИГС в хорошо закаленной стальной ячейке, заполненной на I/3 хромированными стальными шариками, беленой хлопковой Ц, предварительно высушенной до постоянного веса при 105°. После такого размола Ц полностью теряет волокнистую структуру. Рентгенограмма показывает полное исчезновение интерференций Ц I, типичных для хлопковой Ц, и на дебаеграмме наблюдается одно широкое размытое кольцо. Удельный вес такой ПЦ I,502.

Уплотненную хлопковую ПЦ получали, выдерживая размолотую Ц в избытке воды при 50° в течение 60 мин при медленном перемешивании и затем многократно промывая на фильтре холодным абсолютным этиловым спиртом для удаления воды. Удельный вес полученной Ц I,525. Табл. 6, ил. 2, библ. 3.

9. Исследование плотности упаковки макромолекул в различных препаратах природных целлюлоз. Шарков В.И., Леванова В.П. - Высокомолекулярные соединения, 1959, т.I, № 7, с.1027-1033.

Порошок из беленой древесной Ц был получен сухим размолом на мельнице системы ВНИИГС в течение 60 мин. Рентгенограмма образовавшейся ПЦ характеризуется одним широким аморфным кольцом. Удельный вес такой Ц I,502. Табл. 4, ил. 5, библ. 2.

IO. Исследование надмолекулярной структуры гидратцеллюлозных волокон. Шарков В.И., Леванова В.П. - Высокомолекулярные соединения, 1959, т. I, № 7, с. 1034-1041.

Вискозный шелк при размоле на мельнице конструкции НИИГС в течение 60 мин переходит в порошкообразное состояние. Рентгенограмма полученной Ц имеет одно диффузное кольцо, удельный вес её уменьшается с I,507 до I,498. Табл.5, ил. I, библ. 3.

II. Оценка вискозных целлюлоз с учетом белизны получаемой из них вискозной пряжи. Sihtola H., Kaila E., Wirgren G., Hackman B. On the evaluation of viscose yarn oftained therefrom 9th commun. on investigation into the viscose process. - Paperi ja puu, 1960, vol. 4a, p. 259-262 (англ.).РЖ Химия, 1962, 5 П441.

ПЦ получают высаживанием из вискозы путем добавления воды и уксусной кислоты, промывают раствором $Na_2S$, водой, ацетоном, бензолом и сушат.

I2. Продукты из целлюлозы с предельной степенью полимеризации. Battista O.A., Smith P.A. Пат. 2978446 (США). Level-off D.P. cellulose products.-Опубл. 4.04.61. РЖ Химия, 1963, 9 Т538 П.

Разработан способ получения дисперсий Ц с предельной СП, получаемой гидролизом HCl или $H_2SO_4$ природной или регенерированной Ц. СП деструктированной Ц 25-60. Образцы отличаются высокой чистотой и совершенной кристаллической структурой.

Дисперсии получали механическим диспергированием ≥ I вес.% Ц с предельной СП в воде при pH 7-II до получения кристаллитов величиной менее I мкм. При содержании 3% и большего количества Ц с предельной СП от веса воды получали тиксотропные золи. Пример. Хлопковый пух кипятили 15 мин с 2,5 н раствором HCl, добавляли воду, размешивали и фильтровали. Ц с предельной СП промывали дополнительно водой до нейтральной реакции, в конце промывки применяли I%-ный водный раствор аммиака. Промытый образец сушили в вакууме около 16 ч при 60°С. Тиксотропный гель получали обработкой образца водой в измельчителе Waring Blendor в течение I ч при 5%-ной концентрации Ц. Более вязкие гели имеют концентрацию Ц более 10%. Примеров 7.

I3. Термомеханический метод превращения целлюлозы в легкогидролизуемое состояние. Крупнова А.В., Шарков В.И. - Гидролизная и лесотехническая пром-сть, 1963, № 3, с.8-10. РЖ Химия,1963, 22 П9.

При энергичном сухом размоле при 200-240° древесная Ц практически полностью переходит в легкогидролизуемое состояние без участия кислых катализаторов. Этот процесс рассматривается как термический распад больших макромолекул Ц на короткие, растворимые в воде обрывки, при этом нарушается плотная упаковка макромолекул, сопровождающаяся разрушением прочных водородных связей между ними и увеличением подвижности звеньев макромолекул Ц при тепловых колебаниях, что способствует, в свою очередь, разрыву глюкозидных связей. Полученная по описываемому способу легкогидролизуемая Ц окрашена в коричневый цвет и растворима в холодной воде. Ил. 2, библ. 6.

14. Применение тонкослойной хроматографии для обнаружения стероидных сапонинов и других полярных соединений. Мадаева О.С., Рыжкова В.К. - Медицинская пром-сть, 1963, № I, с.44-47.

Вату гидролизуют кипячением в течение 2,5 ч в растворе I,75-2%-ной соляной кислоты, фильтруют, промывают метанолом и сушат сначала на воздухе, а затем при II0° до постоянного веса, растирают, просеивают через сито № I и сохраняют в склянке с притертой пробкой. Табл. I, библ. 5.

I5. Деструкция делинта газообразным хлористым водородом. Погосов Ю.Л., Шапошникова С.Т. - Гидролизная и лесохимическая пром-сть, I963, № 6, с.I8-I9.

При I0%-ном от веса образца насыщении делинта (СП 600-800) газообразным HCl и последующей термообработке, ускоряющей гидролиз и удаление HCl, молекулярный вес быстро снижается в I0-I5 раз и получается ПЦ с низкой СП (30-50). Порошки, полученные при 50-80°, имеют слабо-желтый цвет. Потемнение наблюдается при 90° и продолжительности обработки 30-45 мин. Табл.I, библ. 3.

I6. Косметические препараты, содержащие кристаллические агрегаты целлюлозы. Battista O.A. Пат. 255I48 (Австралия). Cosmetic preparations containing cellulose crystallite aggregates. - Опубл. 27.I0.64. РЖ Химия, I967, I0 Р394 П.

МКЦ, применяемую для косметических целей, получают гидролизом сульфитной древесной Ц 0,5 вес.% водным раствором HCl в течение I ч при I2I°С, сушат в вакууме при ~ 70°С до содержания влаги 4-5 вес.%, просеивают и отбирают фракции размером частиц менее 44 мкм, СП ~ 220.

I7. Способ получения агрегатов из кристаллической целлюлозы, легко диспергируемой в воде после сушки. Пат. 234726 (Австрия). Verfahren zur Herstellung von Cellulosekristallit-Aggregation, welche auch nach praktisch vollständiger Entwässerung in Wasser kolloid dispergierbar sind. - Опубл.27.07.64. РЖ Химия, I966, 24 С407 П.

МКЦ, которая легко диспергируется в воде с образованием устойчивой дисперсии, получают путем кислотного гидролиза Ц с последующим измельчением полученного продукта, представляющего собой более устойчивую к гидролизу кристаллическую Ц, до размеров 2-250 мкм. Воздушно-сухую кристаллическую Ц пропитывают веществами, например, хлопковым, кукурузным, кокосовым, льняным, имбирным маслами, животными и гидрированными жирами, препятствующими образованию Н-связей между частицами кристаллической Ц, в количестве 25-50% от веса Ц. Пропитанная Ц диспергируется в воде в присутствии эмульгатора. Полученную стабильную дисперсию применяют для различных покрытий. Её можно высушить и порошок кристаллической Ц диспергировать в воде без применения пропитывающих веществ и эмульгаторов. Примеров I3.

I8. Кристаллические агрегаты, полученные измельчением в кислой среде. Battista O.A., Hill D., Smith P. Пат. 3I4I875 (США). Crystallite aggregates disintegrated in acid medium. - Опубл. 2I.07.64. РЖ Химия, I966, I6 С332 П.

Ц гидролизуют растворами HCl или $H_2SO_4$ в течение I5 мин при кипении, при этом аморфная часть Ц гидролизуется, кристаллическая часть сохраняется в твердом состоянии, но СП снижается до предельно малой величины; полученную Ц с предельной СП измельчают в кислой, нейтральной или щелочной среде (pH ≤ II,0) до получения мельчайших кристаллитов МКЦ, не менее I% которых имеют размеры не более I мкм. Кристаллиты осаждают, отделяют от раствора и смачивают раствором кислоты с pH~I,0. Получаемая масса содержит 20-80% кислого раствора от общего веса массы. В качестве исходной пригодны природные и регенерированные Ц. Пример. Вискозный шелк кипятят в 2,5 н растворе HCl~I5 мин. Остаток волокна отделяют от раствора кислоты и промывают водой до нейтральной реакции, перед концом промывки для нейтрализации остатков кислоты применяют I%-ный раствор аммиака. Остаток сушат на воздухе в течение I2 ч (СП~40). Навески полученного продукта смешивают с водой для получения 5, 7, 9 и I0%-ных суспензий и размалывают. Во всех случаях образуются тиксотропные гели примерно после часового размола в аппарате Waring Blendor, они имеют белый цвет и опалесцируют. Небольшие количества каждой смеси разбавляют при размешивании водой с расчетом получить I%-ные суспензии Ц. После часового отстаивания в нижнем слое собираются наиболее крупные частички, между этим слоем и белым опалесцирующим раствором резкой границы нет, белая часть раствора занимает ~I/2 общего объема. Частиц в опалесцирующем слое >I мкм нет, а некоторые частицы имеют размеры < 0,5 мкм. Примеров 7.

I9. Получение фармацевтических препаратов, содержащих агрегаты кристаллитов целлюлозы. Battista O.A. Пат. 3I46I68 (США). Manufacture of pharmaceutical preparations containing cellulose crystallite aggregates. - Опубл. 25.08.64. РЖ Химия, I966, I2 Н389 П.

В описании патента даны сведения по получению МКЦ: сульфитную Ц гидролизуют в течение I ч 0,5%-ной HCl при I2I°, сушат в вакууме при 70° до влажности 4-5%, просеивают через сито 325 меш и получают агрегаты кристаллитов Ц 95%-ной чистоты с размером частиц ≤ 44 мкм.

20. Покрытие из агрегатов кристаллитов целлюлозы. Battista O.A. Пат. 3I575I8 (США). Coatings of cellulose crystallite aggregates.- Опубл. I7.II.64. РЖ Химия, I966 I4 С985 П.

В патенте дано описание получения Ц в форме порошка с различной предельной СП: а) кипячением Ц в 2,5 н растворе HCl и дополнительным механическим измельчением получают Ц с СП 200-300; б) предварительная мерсеризация Ц I8%-ным NaOH позволяет понизить СП конечного продукта до 60-I25; в) из регенерированных Ц получают порошки с СП I5-60.

2I. Препараты, содержащие агрегаты кристаллитов целлюлозы или их производные. Battista O.A. Пат. 2695M (Франция). Nouveaux médicaments contenant des agrégats de cristallites de cellulose et leurs dérivés. - Опубл. 3.08.64. РЖ Химия, I967, I Н435 П.

Способ получения МКЦ полностью аналогичен способу, описанному в патенте США № 3I46I68.

22. Получение тонкодисперсного порошка целлюлозы. Тай Хидэо, Хори Йосиаки. - Пат. 39-9099 (Япония). - Опубл. 30.05.64. РЖ Химия, I966, 20 С349 П.

Ц пропитывают раствором NaOH концентрации > 3%, прессуют для удаления раствора NaOH, измельчают, выдерживают в течение некоторого времени, затем в сухом или слегка влажном состоянии истирают в порошок, загружают в подкисленную воду и, интенсивно перемешивая, нейтрализуют полученную суспензию. Суспензию фильтруют, отфильтрованный порошок хорошо промывают водой и просушивают. Полученный порошок нерастворим в воде, хорошо диспергируется в ней и масле, не имеет ни вкуса, ни запаха, совершенно безвреден для людей и животных, химически стоек. Может быть использован как наполнитель в производстве пищевых продуктов, медикаментов, красок и парфюмерных изделий. Пример. Ц для производства искусственного шелка на 50 мин загружают в I8%-ный водный раствор NaOH при 25°. Затем удаляют раствор NaOH, отжимая Ц под прессом до уменьшения её объема в 2,5 раза, измельчают до получения порошка с размером частиц I00 г/л, порошок в течение 90 мин выдерживают при 28°, после чего просушивают до 30%-ной влажности и в течение 60 мин истирают в мельнице. Полученный тонкодисперсный порошок загружают в подкисленную HCl воду и, интенсивно перемешивая, нейтрализуют его в этой воде. При pH суспензии 3 порошок отфильтровывают, хорошо промывают водой и просушивают при 50°. Средний размер полученного порошка Ц I0-30 мкм, СП ~180. Табл.I.

23. Механо-термохимический метод превращения целлюлозосодержащих материалов в легкогидролизуемое состояние. Крупнова В.А., Шарков В.И. - Гидролизная и лесохимическая пром-сть, I964. № 3, с.3-5.

Разработан метод получения ПЦ, пригодной для последующего гидролиза: высушенные при I05° Ц-содержащие материалы обрабатывают газообразным HCl при 20° и атмосферном давлении и затем размалывают при температуре > I00°. Ц хлопкового подпушка, которая практически не сорбирует HCl-газ, предварительно подвергают 5-минутному размолу в мельнице. Подготовленный таким образом подпушек поглощает до 3% HCl-газ. Табл. I, ил. 3, библ. 5.

24. Изучение свойств декристаллизованных целлюлоз. Oltus E., Eliašová D. Studium der Eigenschaften von dekristallisierten Zellulosen.- Bulletin Vyskumného ústavu papieru a celulózy,1964, Bd. 7, N 2, s. 33(нем). РЖ Химия, 1965, I0 С302.

Декристаллизация увеличивает сопротивление размолу, увеличивается время размола. При размоле декристаллизованной Ц для получения бумажной массы особенно наглядно видно изменение межмолекулярных связей и необратимый характер этих изменений.

25. Химические, физико-химические и механические свойства целлюлозы, декристаллизованной этилендиамином. Oltus E., Eliašová D.. Zmeny chemických, fyzikalno-chemických a mechanických vlastností buničin dekryštalovaných etylendiamínom. - Sbornik výzkumnýchprac z odboru celulózy a papiera, 1964, N 9, s. 147 - 164 (словац.). РЖ Химия, 1966, 20 С347.

Декристаллизация буковой и еловой Ц.увеличивает сопротивление волокна при размоле, продолжительность размола удлиняется, как и при размоле сульфатных Ц, характеристики прочности Ц изменяются в обратном направлении.

26. Способ получения кристаллитов целлюлозы, способных к образованию стабильных коллоидных водных дисперсий. Battista O.A. Пат. 263395 (Австралия). Method of making cellulose crystallite aggregates capable to be formed into stable colloidal aqueous dispersions. -Опубл. 9.II.65. РЖ Химия, 1968, I9 С343 П.

Патентуется способ получения агрегатов кристаллитов Ц, способных к образованию стабильных водных суспензий, основанный на обработке агрегатов многоатомными спиртами, например, полиоксиэтиленгликолем и полиоксипропиленгликолем, а также моно- и диэфирами насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, гидрированными растительными маслами и т.д. Агрегаты кристаллитов Ц получают путем обработки древесной Ц 0,5%-ной HCl в течение I ч при I2I°C. После промывки препарат высушивают до содержания влаги ~ 60%, СП 220, размер частиц 2-250 мкм. Пример. I00 г воздушно сухих агрегатов кристаллитов Ц перемешивают с 50 г хлопкового масла до полной абсорбции, добавляют 500 мл воды и интенсивно перемешивают с высокой скоростью в течение I5 мин. Полученную дисперсию высушивают и переводят в пудру или гранулы, способные образовывать с водой стабильные коллоидные дисперсии. Примеров I4.

27. Метод получения агрегатов кристаллической целлюлозы в особой форме. Battista O.A. Пат.IOI0477 (Англия). Method of making cellulose crystallite aggregates in particulate form and product of such method . - Опубл.I7.II.65. РЖ Химия, 1966, I8 Р209 П.

Патентуется способ получения сухой МКЦ с размером частиц 2-250 мкм, образующей при смешивании с водой стойкий коллоидный раствор. МКЦ содержит некоторое количество барьерного вещества, препятствующего вторичному образованию крупных агрегатов частиц при высушивании коллоидного раствора Ц. В качестве барьерного вещества используют любые пищевые жиры или масла растительного и животного происхождения, масла пряных растений (корицы, мяты, имбиря), майонез, яйца, молоко, шоколад, различные камеди и воски растительного и животного происхождения, эфиры жирных кислот и спиртов, препараты видоизмененной Ц (например, Na-КМЦ), белковые вещества (например, желатин, казеин, соевые белки, аминокислоты). Барьерные вещества применяют либо в чистом виде, либо в виде смесей различных веществ. Сырьем для получения МКЦ может служить любая Ц. Приведено 28 методик получения МКЦ. Например, МКЦ получают гидролизом древесной массы при её нагревании с 0,5%-ной HCl в течение 60 мин при I2I°. Полученную МКЦ обрабатывают барьерным веществом, добавленным в количестве 0,5-70%, затем измельчают до размеров частиц < I мкм, перемешивают с водой до образования устойчивой суспензии и высушивают, получая МКЦ в виде гранулированного порошка. Пример: I00 г МКЦ, имеющей размеры частиц 2-250 мкм, хорошо перемешивают с 50 г хлопкового масла. Добавляют 500 г воды и хорошо сбивают в течение I5 мин. В результате образуется белая однородная масса с устойчивой структурой, напоминающей крем. Последнюю высушивают и измельчают. Конечный продукт имеет сыпучую порошкообразную консистенцию, и при смешивании с водой легко вновь образует пышную кремообразную массу. Примеров I3.

28. Способ получения лекарственных препаратов. Battista O.A. Пат. IOII406 (Англия). Pharmaceutical compositions and methods of making them. - Опубл. I.I2.65. РЖ Химия, 1967, I2 Н5I0 П.

В патенте содержатся сведения о способе получения МКЦ, описанном в патенте 3I46I68 (США), пригодной для использования в фармацевтических препаратах.

29. Получение порошковой целлюлозы и ионообменных материалов на её основе для колоночной хроматографии. Петрова Л.Я., Маркович А.В. В кн.: Ионообменная технология - М.: Наука, 1965,с.270-274.

Для получения ПЦ для хроматографических целей был применен частичный гидролиз Ц соляной кислотой, разрушающий макроскопическую волокнистую структуру при минимальных химических изменениях: кипячение при I00° в I н растворе HCl в течение 90 мин. Порошки, полученные из разных исходных целлюлоз, наиболее сильно отличаются по насыпному весу (0,2 г/см$^3$ для сульфитной Ц, 0,67 г/см$^3$ для бумажной пульпы), что связано с неодинаковой микроскопической структурой частиц этих порошков. Табл. 3, ил. 2, библ. 3.

30. Деструкция при механических воздействиях как метод изучения взаимодействия целлюлозы и воды. Leopold B., Fujii J.S. Degradation by mechanical action as a means of studing cellulose-water interaction.-J.of Polymer Science: Part C,1965,N 11, p.149-160 (англ.) РЖ Химия, I966, I8 С365.

Исследование размола на вибромельнице в среде воды, метанола и бензола образцов Ц, выделенных из древесины ели и содержащих различные количества лигнина, глюкоманнана и ксилана, подтвердило, что главным фактором, определяющим степень деструкции Ц при механическом воздействии, является пластичность Ц. Присутствие лигнина в Ц значительно увеличивает степень деструкции, вероятно, вследствие ограничения деформируемости системы при размоле. Наличие глюкоманнана уменьшает степень деструкции. (Глюкоманнан частично находится внутри микрофибрилл Ц и облегчает доступ воды внутрь их). Наличие ксилана влияет на степень деструкции очень мало или совсем не влияет. (Ксилан находится с наружной стороны микрофибрилл). Табл. 2, ил. 7, библ.I7.

3I. Аморфная целлюлоза в устойчивом состоянии. Wadehra I.I., Manley R.St.J., Goring D.A.I. Permanently amorphous cellulose. - J. of Applied Polymer Science, 1965,vol.9,N 7,p.2634-2636 (англ.). РЖ Химия, I966, 2 С278.

Для получения аморфной Ц в устойчивом состоянии используют введение в её структуру поперечных связей обработкой аморфной Ц $CH_2O$ в безводной среде. Аморфную Ц получали путем механического размола или омылением вторичного АЦ в безводной среде I%-ным раствором метилата Na в $CH_3OH$ с последующей обработкой ледяной $CH_3COOH$ для нейтрализации щелочи, промывкой безводным $CH_3OH$ и сушкой в вакууме при 70$^0$. Пример. В запаянной трубке I0 частей аморфной Ц обрабатывают в течение 24 ч при I25$^0$ I частью параформа и I частью мелко измельченной $H_3BO_3$ . По окончании обработки Ц промывают горячей дистиллированной водой до полного удаления $CH_2O$ и $H_3BO_3$ и сушат в вакууме при 70$^0$. Содержание $CH_2O$ в аморфной Ц равно 2%, что соответствует образованию одной поперечной связи в молекуле Ц на 9 элементарных звеньев. Без обработки $CH_2O$ аморфная Ц уже при 5-минутном кипячении с водой превращается в Ц II, обработанная $CH_2O$ сохраняет решетку аморфной Ц даже при длительной обработке горячей водой. Изучением изотропного обмена с тритием показано,что между $\text{СК}_\text{р}$ и доступностью водородному обмену количественного соответствия не наблюдается. В отличие от регенерированной Ц аморфная Ц, обработанная $CH_2O$, имеет структуру гидрофильного геля и реакционная способность такой Ц должна быть значительно больше, чем у обычной регенерированной Ц. Ил. I, библ.9.

32. Способ изготовления агрегатов из кристаллитов целлюлозы с целью образования водной коллоидной дисперсии. Berg K.O. Пат. II0048 (Норвегия). Fremgangsmåte for fremstilling av partikkelformede cellulose-krystallittaggregater med evne til å danne vandig kolloidal dispersjon.-Опубл. 27.I2.66. РЖ Химия, I968, I4 С268 П.

Предложен способ изготовления кристаллитов Ц, способных образовывать устойчивую водную суспензию. Ц пропитывают веществом, препятствующим слипанию частиц, в количестве ≥ 0,5% и диспергируют в воде при pH 8-I0 и высоком давлении. В качестве такого вещества применимы различные масла, эфиры Ц, желатин и др. МКЦ получали гидролизом сульфитной Ц 0,5%-ной HCl в течение 60 мин при I2I$^0$. Примеров I3.

33. Способ получения целлюлозы в виде волокна или порошка. Ито Насаси, Сато Контиро, Хаяси Масаяси, Таканаси Нобуюки. Пат. 4I-980I (Япония).-Опубл.26.05.66. РЖ Химия, I968,I6 С342 П.

К Ц материалам в виде водной суспензии или во влажном состосостоянии добавляют катионный или неионный поверхностно-активный агент, высушивают и размалывают, получая Ц в волокнистой или порошкообразной форме с улучшенной способностью диспергироваться в воде. Пример. 300 г очищенной сульфатной Ц из хвойной древесины промывают в 20 л воды, получая I,5%-ную суспензию Ц, добавляют 400 мл 5%-ного раствора олеината натрия, перемешивают,фильтруют и в течение 2-3 ч сушат в потоке воздуха при I05$^0$. Ц размалывают.

34. Исследование надмолекулярной структуры некоторых природных целлюлоз методом предельной степени полимеризации. Перминов Е.Д., Шарков В.И. В сб.: Материалы науч - техн.конф. Л.: 1966, вып.4, с. 36-45. РЖ Химия, 1967, I2 С332.

Исследованы различные образцы Ц: хлопковой, древесной, вискозной, а также Ц из джута, багасса, рисовой соломы, льна, рами и кенафа. Ц с предельной СП получали путем гидролиза 10%-ным раствором $H_2SO_4$ при $100^\circ$ в течение 0,5-20 ч и этанолиза в абс. спирте в присутствии 10% $H_2SO_4$. Установлено, что для большинства Ц СП принимает постоянное значение после 3-5 ч гидролиза или этанолиза, равное I35-200. Исключение составляют Ц из джута и кенафа, равновесное значение предельной СП которых достигается после I6-часового воздействия. Величина значений предельной СП при этанолизе у всех Ц имеет меньшее значение, чем при гидролизе. Величина "рекристаллизации" различных Ц при гидролизе не зависит от размеров плотно упакованных участков. Определены величины предельной СП Ц ряда хвойных и лиственных пород в их природном состоянии, которые имеют более высокие значения (372-405). Табл.I,ил.5,библ.25.

35. Производство порошкообразной целлюлозы путем гидролиза целлюлозы с высоким содержанием $\alpha$-целлюлозы азотной кислотой. Сато Дзюнъити, Нэгиси Сакудзи. Hydrolysis of high-$\alpha$-pulp with nitric acid for the manufacture of powdered cellulose. - J. of the Japanese Technical Association of Pulp and Paper Industry, 1966,vol.20,N8,p.427-434 (яп.). РЖ Химия, 1967, I7 С28I.

ПЦ получали из Ц с высоким содержанием $\alpha$-Ц путем её гидролиза азотной кислотой до предельной СП и последующим измельчением механическим способом. Исследовали влияние концентрации кислоты, времени и температуры реакции на СП и содержание СООН-групп. Оптимальной для образования ПЦ с небольшим содержанием окисленных групп является концентрация 5-I0 г $HNO_3$ на I00 мл раствора, гидролиз заканчивается за 0,5-I ч при $90^\circ$. При использовании растворов кислоты 0,I г/I00 мл для достижения эффекта необходимо вести реакцию при $150^\circ$ в течение 3 ч. Показана возможность вторичного использования отработанного раствора при условии компенсации потери $HNO_3$. Более жесткие условия гидролиза облегчают образование ПЦ, причем на поверхности её волокон появляется больше трещин. Табл. 3, ил. II, библ. 6.

36. Способ получения волокнистого наполнителя. Алексеенко В.И., Антонова М.А., Барамбойм Н.К., Беляев В.М., Грязнов А.В., Динзбург Б.Н., Заслоновская В.В., Емельянов К.В., Комиссаров С.А., Мараховский М.Г., Медведкина М.И., Михайлов В.А., Постников В.К., Сафрай Б.А., Стронгин Г.М., Чесноков Н.Е. А.с. 208I88 (СССР). - Опубл. в Б.И., 1968, № 3, РЖ Химия, 1968, 2I С437 П.

Древесную или хлопковую Ц обрабатывают 3-5%-ным раствором $HNO_3$ или её смесью с $H_2SO_4$ при $85-90^\circ$ в течение 30-60 мин при непрерывной циркуляции раствора кислот, промывают продукт водой, измельчают в роллах в водно-щелочной среде с содержанием соды 0,0I-0,03% (pH 9,I-9,6) при $25-40^\circ$ в течение I0-20 мин, разрыхляют, сушат, окончательно измельчают в шаровой мельнице с одновременной обработкой активирующим веществом (например, стеариновой кислотой). СП целевого продукта 400-500, содержание $\alpha$-Ц 75-88%.

37. Способ получения неволокнистой порошкообразной целлюлозы. Cruz M.M.,Pennington N.J.Пат. 3388II9 (США). Nonfibrous particulate cellulose and method of making same. - Опубл. II.06.68. РЖ Химия, 1969, 23 С446 П.

ПЦ получают путем обработки Ц, содержащей > 80 вес.% $\alpha$-Ц, при температуре от 50 до $200^\circ$ (предпочтительно $50-90^\circ$) гидролизной смесью, содержащей на I в.ч. $\alpha$-Ц 0,I5-8 в.ч. воды, 0,05-0,5 в.ч. минеральной кислоты (например, HCl, HBr и др.) и 2,9-I2 в.ч. смешивающегося с водой антинабухающего агента или ингибитора набухания (изо-PrOH, AcOH, этиленгликоль и др.). Весовое соотношение ингибитор набухания: вода изменяют от 0,3:I до 60:I. Концентрация массы Ц при гидролизе 8-I4%, а продолжительность гидролиза в зависимости от температуры I-20 ч. После гидролиза ПЦ с размерами частиц I-200 мкм промывают водой и сушат при $110^\circ$. Применение ингибитора набухания в гидролизной смеси исключает процесс перекристаллизации Ц, размеры частиц получаемой ПЦ равномерны, волоконец в ней нет. Из такой ПЦ можно быстро приготовлять дисперсии с более высокой концентрацией сухого вещества. ПЦ применяют в качестве добавок к пищевым продуктам, хроматографического адсорбента или при изготовлении косметических и фармацевтических препаратов и других целей. Примеров I3.

38. Способ выработки целлюлозы из механически поврежденного материала, главным образом опилок и стружек. Lauer K. Пат.II8984I (ФРГ). Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus mechanisch geschädigtem, Norwiegend aus Faserbruchstücken bestehendem Holzmaterial. - Опубл. 24.07.69. РЖ Химия, I970, I8 С389 П.

Для усовершенствования способа получения Ц из обрезков древесины, опилок и стружек: I) пропитывают древесину разбавленной кислотой (в количестве $\geqslant$ 300% по весу) под вакуумом при конечном pH I-3 при 60-I00$^0$; 2) гидролизуют пропитанный материал при продувании пара при I80$^0$ в течение I-30 мин; 3) механически измельчают при добавке горячей воды; 4) промывают и сгущают до концентрации более 25%. Иногда можно объединять механическое измельчение и промывку; 5) варят сульфитным способом и отбеливают при необходимости. Пример I.

39. Способ получения заключенных в оболочку частиц целлюлозных кристаллитов, образующих коллоидные водные дисперсии. Battista O.A. Пат. 4I386 (Финляндия). Menetelmä kolloidaalisia vesidispersioita muodostavien, kapseloitujen selluloosakristalliittiosasten valmistamiseksi. - Förfarande för framställing av kolloidala va kolloidala vattendispersioner bildande, kapslade cellulosakristallitaggregat. - Опубл. I0.II.69. РЖ Химия, I970, 24 С36I П.

Для получения целевого продукта агрегаты кристаллитов Ц с размером частиц 2-250 мкм пропитывают или покрывают в дисперсии веществом в количестве ~0,5 вес.% от сухого веса агрегатов, способным препятствовать соединению частиц. Затем Ц агрегаты кристаллитов тонко измельчают до коллоидных размеров и дисперсию высушивают для получения частиц Ц агрегатов кристаллитов, заключенных в оболочку. Измельчение выполняют под сильным режущим действием в водной фазе или под давлением $\leqslant$ 703 кГ/см$^2$. Пример. I00 г воздушно-сухих агрегатов кристаллитов Ц обрабатывают 50 г хлопкового масла до полного абсорбирования масла. Насыщенные маслом Ц агрегаты кристаллитов вносят в 500 г воды и подвергают измельчению в течение I5 мин в смесителе. Образуется белая устойчивая дисперсия кристаллитов в воде. Её высушивают и получают агрегаты кристаллитов в виде массы, которую можно легко

раздробить или пульверизировать. Образующиеся из дисперсии зернистые кристаллиты Ц, содержащие в значительном количестве адсорбированное хлопковое масло, при внесении в воду и размешивании в смесителе снова образуют мягкую устойчивую дисперсию. Примеров I4.

40. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Kuniak L., Alinče B . Пат. I32508 (ЧССР). Spôsob prípravy mikrokryštalickej celulozy. - Опубл. I5.05.69. РЖ Химия, I97I, 5 С443 П.

МКЦ получают обработкой сырой Ц I-2,5 н растворами минеральной кислоты с добавками I-5% NaCl и I-5% глицерина. Гидролиз менее конц.кислотой в течение 30-45 мин позволяет повысить выход МКЦ с высоким содержанием фракции с СП 200. Способ позволяет перерабатывать необлагороженную Ц и повышать выход продукта на I0-I5%. МКЦ применима для получения сложных эфиров, бумаги ватман и бумаги для хроматографии. Пример. Необлагороженную сырую Ц, содержащую 88-9I% $\alpha$-Ц, гидролизуют при кипении I-I,5 н HCl, содержащей 2-5% NaCl и 2-5% глицерина (модуль I:I0) в течение 30-45 мин. Затем массу охлаждают до 70$^0$ и добавляют 0,2% гипохлорита натрия для отбеливания в течение I0 мин. После фильтрации и промывки водой до нейтральной реакции получают МКЦ с выходом 93-97% и высоким содержанием фракции с СП 200. Примеров 3.

4I. Способ измельчения волокнистых материалов. Иванов В.И., Ляпошкин А.Я. А.с. 268I6I (СССР) - Опубл. в Б.И., I970, № I3.

Волокнистый материал подвергают набуханию в воде, замораживают и измельчают при температуре -5 ÷ -I0$^0$С, что позволяет сократить время помола и устранить механическую и термоокислительную деструкции волокна.

42. Способ получения порошкообразной целлюлозы для тонкослойной хроматографии. Ackermann G., Frey H.-P., Wolf M., Rebentisch H., Zöbisch B. Пат.7I282 (ГДР). Verfahren zur Herstellung eines Zellulosepulvers zur Dünnschichtchromatographie.-Опубл.5.02.70. РЖ Химия, I970, 24 С360 П.

Для получения из линта ПЦ, пригодной для ТСХ, хлопковую Ц сначала обрабатывают механически в молотковой мельнице или подвергают слабой гидролитической деструкции, с тем чтобы волокна распались на отрезки длиной ⩽ I50 мкм, а затем измельчают до нужной величины частиц (2-20 мкм) в воздухоструйной мельнице Luftstrahlmühle ; получаемый продукт содержит 85-90% частиц величиной 2-200 мкм, СП I80 ± I0 глюкозных остатков.

43. Способ получения модифицированных агрегатов кристаллитов целлюлозы. Battista O.A , Пат. I29785I (ФРГ). Verfahren zum Herstellen modifizierter Cellulosekristallit-Aggregate. - Опубл. 5.03.70. РЖ Химия, I97I, 5 С452 П.

Агрегаты кристаллитов Ц с размером частиц 2-250 мкм перемешивают с 0,5-70 (предпочтительно 25-50) вес.% жиров, масел, гидрированных жиров или восков, диспергируют в водной жидкости, механически измельчают и сушат. Получаемый сухой продукт при внесении в водную жидкость вновь дает стабильные дисперсии. Этот способ применим при изготовлении красок, шпаклевок, а также пищевых продуктов при условии использования соответствующих пищевых жиров, масел. Пример. I00 г сухих агрегатов кристаллитов Ц с размером частиц 2-250 мкм тщательно перемешивают с 50 г хлопкового масла до полного его поглощения кристаллитами, диспергируют их I5 мин в 500 г водной жидкости. Получают белую кремообразную устойчивую дисперсию, которая при осторожной сушке образует массу, легко крошащуюся и дающую порошок, что указывает на прочное абсорбирование хлопкового масла кристаллитами. При внесении такого продукта в воду после тщательного перемешивания вновь образуется стойкая кремообразная дисперсия. Примеров 9.

44. Способ получения нового продукта из микрокристаллической целлюлозы. Battista O.A., Flock E.G., Neumann E.W. Пат. 42205 (Финляндия). Menetelmä valmistaa nusi tuote selluloosa-kristalliitti-aggregaatista. - Föfarande for framställning av en ny produkt från cellulosa-kristallitaggregat. - Опубл. I0.06.70. РЖ Химия, I97I, I2 С353 П.

Для получения нерастворимого в воде, но диспергирующегося в ней производного МКЦ (с неволокнистой структурой) последнюю с СП I3-375 обрабатывают окислителем для образования СООН-групп в количестве ⩾ 0,0I. СООН-группы в положении I образуются в концевых ангидроглюкозных единицах получаемого соединения; СООН-группы в положениях 6 или 2-3 образуются, по крайней мере, в части ангидроглюкозных единиц. Примеров 2.

45. Одноступенчатый способ получения пространственно структурированной микрокристаллической целлюлозы. Kuniak L., Alinče B. Пат. I3606I (ЧССР). Jednostupňový sposob prípravy sietovanej mikrokryštalickej celulózy.- Опубл. I5.04.70. РЖ Химия, I972, 2 С383 П.

Пространственно структурированную МКЦ получают гидролизом Ц (вата, древесная Ц) в среде AcOH с добавкой HCl с одновременным смешиванием $CH_2O$ при 90-I00° в течение I5-60 мин. Образуемую суспензию Ц с величиной частиц I0-I00 мкм, молекулярные цепи которых соединены метиленовыми мостиками, промывают, отфильтровывают и отбеливают I0-I5 мин раствором гипохлорита натрия при 60° и pH 4,5. Получают порошкообразную МКЦ, содержащую I,5-4% связанного $CH_2O$ с СП I50-400, нерастворимую в конц. щелочах и употребляемую для получения простых и сложных эфиров Ц и в качестве неподвижной фазы в БХ и ГПХ. Пример. Ц (вату, линтер, древесную) одновременно гидролизуют и сшивают в I0-кратном избытке раствора, состоящего из 7I-82% уксусной кислоты, 3-8% HCl и 3-8% $CH_2O$ в течение I5 мин при кипении смеси. Ц превращается в суспензию с величиной частиц I0-I00 мкм, в которых цепи Ц соединены метиленовыми мостиками. Затем порошок отфильтровывают, промывают водой и отбеливают раствором гипохлорита натрия при 60° и pH 4,5 I0-I5 мин. Снова промывают водой. Сушат на воздухе или в вакууме при 50-60°. Получают ПЦ с величиной частиц I0-I00 мкм. Пример I, библ.2.

46. Способ получения пространственно структурированной микрокристаллической целлюлозы. Kuniak L., Alinče B. Пат. I36062 (ЧССР). Spôsob prípravy sietovanej mikrokryštalickej celulózy. - Опубл. I5.04.70. РЖ Химия, I972, 2 С384 П.

Пространственно структурированную МКЦ получают взаимодействием Ц в щелочной среде при 50-70° в течение 2-3 ч с эпихлоргидрином. Получают II0-I40% МКЦ из расчета на исходную Ц. МКЦ нерастворима в щелочах, устойчива к I н растворам минеральных кислот и служит в качестве исходного продукта при изготовлении некоторых производных Ц и заменителя сефадексов в ГПХ. Пример. В 8 л органического растворителя (хлороформ, ацетон, бензол, толуол) при интенсивном перемешивании эмульгируют I,5 л 30%-ной NaOH, затем охлаждают эмульсию до I0°, вносят I кг Ц и выдерживают смесь I ч. Ц отделяют на стеклянном фильтре, хорошо отжимая её от раствора, и щелочную Ц сушат при ~ 20°, при этом она превращается в порошок. Порошок заливают эпихлоргидрином (Iкг) и выдерживают I ч при 45$^0$, а затем I-I,5 ч при 60$^0$, после чего МКЦ фильтруют, промывают холодной водой до нейтральной реакции. Сушат, вытесняя воду этанолом или ацетоном. Получают I,5 кг пространственно структурированной МКЦ, содержащей I-2 поперечные связи на элементарное звено Ц. Примеров 2.

47. Способ получения порошкообразной целлюлозы высокой белизны. Нагаи Ивао, Миядзаки Акира, Масуда Тосиро. Пат.45-3398 (Япония). Опубл. 4.02.70. РЖ Химия, 1970, 23 С34I П.

ПЩ получают окислением хлопковой, древесной Ц, искусственных волокон, целлофана и др. путем обработки Ц водным раствором гипохлорита K, Na, Ca, Sr, Ba и т.п. (содержание активного $Cl_2$ I-50 г/л) при температуре < 40$^0$, pH 3-I2. Белизна полученного продукта 90%.

48. Получение тонкоизмельченного целлюлозного порошка. Камада Сузо, Кимура Митио. Пат. 45-5272 (Япония). - Опубл. 2I.02.70. РЖ Химия 197I, 4. С423 П.

Способ получения ПЩ основан на опрыскивании исходной Ц 5-50 вес.% HCl в атмосфере HCl-газ, выдерживании и частичном гидролизе Ц. Табл. I.

49. Влияние воздействия продолжительных ультразвуковых колебаний на среднюю степень полимеризации древесной целлюлозы. Долгин Г.Л., Аким Л.Е. - Тр. Ленингр. технологического института целлюлозно-бумажной пром-сти, 1970, вып.27, с.42-45. РЖ Химия, 197I, I5 С47I.

Установлена возможность деструкции макромолекул Ц до СП 200 при продолжительных (до 50 ч) УЗ-обработках растворов и суспензий Ц с низкой концентрацией (до 0,I%), причем УЗ может оказывать очень существенное деполимеризующее действие и на растворы эфиров Ц, и на суспензии Ц в воде. Табл. I, ил. I, библ. 7.

50. О механизме деструкции целлюлозы под действием хлористого алюминия в неводных средах. Иванов В.И., Афанасьев В.А., Сарыбаева Р.И. Доклады Академии наук СССР, 1970, т.I92, № 5, с.I043-I045. РЖ Химия, 1970, 24 С 358.

Исследована кинетика деструкции хлопковой Ц в среде $CCl_4$ этанола, нитробензола в присутствии 0,I-I% $AlCl_3$ при 20-76$^0$ в

течение 5-60 мин. Степень деструкции определяли по изменению СП образцов по вязкости их растворов в куприэтилендиамине. Показано, что уже в начальный период реакции (5 мин) в присутствии небольших добавок $AlCl_3$ наблюдается резкое падение СП с 2200 до I50-200. Сделан вывод, что деструкция макромолекул Ц в неводных средах в присутствии $AlCl_3$ протекает по карбониево-ионному механизму (взаимодействие $AlCl_3$ с одним или двумя ацетальными кислородами за счет неспаренных электронов кислородных атомов и вакантной орбиты Al с последующим разрывом С-О связи и образованием карбониевого иона). Природа растворителя значительно влияет на каталитическую активность $AlCl_3$, что объяснено возможностью образования комплексов донорноакцепторного типа $AlCl_3$ с молекулами растворителя. Табл. I, ил. 2, библ. 5.

5I. О химизме деструкции полиацеталей хлором. Маслинковская З.А., Кузнецова-Леншина Н.Я., Иванов В.И., Коган В.И. В сб.: Материалы II конференции по вопросам строения и реакционной способности ацеталей, 1967, Фрунзе: Илим, 1970.-с.48-52. РЖ Химия, 197I, 9 С436.

ПЦ с СП 200 образуется в результате обработки Ц при 20$^0$ водным раствором хлора при pH 2 в течение 3 ч или в среде $CCl_4$–I ч.

52. Исследование изменений волокон и мелкой фракции целлюлозы под воздействием ультразвука. Szwarcsztajn E., Przybysz K. Badania nad zmianami zachodzacymi we wloknach i drobnej frakcji masy traktowanej ultradzwiekami. - Przeglad papierniczy, 1970, t. 26, N 10, s. 331 - 333 (польск.). РЖ Химия, 197I, I2 С982.

Проведены опыты по размолу сульфатной Ц в мельнице PFI и высокочастотном аппарате Ultra-Turrax. Показано различное воздействие этих аппаратов на фибриллирование и укорачивание волокон, а также количество и степень набухания отделенной от волокон мелкой фракции. Отмечена целесообразность применения комбинированного размола на двух аппаратах. Ил. 9, библ. II.

53. Получение электродной целлюлозы. Таранда В.А. В сб.: Новое в технологии целлюлозно-бумажной пром-сти. - М.: Лесная пром-сть 197I.-с.223-226. РЖ Химия, 197I, I8 С480.

Электродную Ц получают из мелкого смоляного волокна в две стадии: 1- обработка $HNO_3$ при 90° в течение I ч, концентрация массы 5%; 2- обработка щелочью, расход $NaOH$ - 2% от веса абс.сухого волокна, концентрация массы - 5%, температура 90°, продолжительность - 0,5 ч. Полученная электродная Ц марки К соответствует требованиям СТУ 43-367-63. Кроме электродов, её можно использовать при производстве бумаги, пластмасс, каучуковых смесей.

54. Модифицированная целлюлоза как фармацевтическое вспомогательное средство. Baichwai M.R., Moghe B.D. Modified cellulose as pharmaceutical aid.-Research and Jndustry,1971,vol.16,N 3,p.177-180 (англ.). РЖ Химия, 1972, 20 С420.

ПЦ, пригодную для применения в качестве инертного наполнителя в фармацевтических изделиях, получали из очищенного коротковолокнистого хлопкового линта путем его гидролиза при 20° I0 н раствором $H_2SO_4$ (модуль I:II) в течение 70-260 ч. При гидролизе определяли СП, удельный вес, размер частиц и другие характеристики ПЦ. Оптимальным оказался гидролиз Ц в течение 240 ч, в результате чего ПЦ имела СП I60, средний размер частиц 30-45 мкм и медное число 5,8. Табл. 3, библ. II.

55. Щелочная деструкция целлюлозы в отсутствии жидкой водной фазы. Kleinert T.N. Alkalischer Celluloseabbau in Abwesenheit einer wässering-flüssigen Phase. - Monatshefte für Chemie,1971,Bd.102, N 1, S. 83-87 (нем.). РЖ Химия, I97I, I3 СI004.

Термическая щелочная деструкция Ц хлопка перегретым паром при I20 и I80° приводит к быстрому разрыву глюкозидных связей. При этом процесс деполимеризации, т.е. отщепление конечных групп, идет в меньшей степени, чем при нагревании в воде: I,8-2,4 глюкозных звеньев на один разрыв цепи. Рентгенограммы даже коротких цепей указывают на кристалличность структуры. Физические свойства деструктированной Ц идентичны свойствам Ц, полученной при кислотном гидролизе, исключение составляет более низкое медное число. Ил. 2, библ. 8.

56. Способ получения целлюлозных порошков. Gabert A., Rebentisch H.,Reich W.,Rudel M.,Wolf M.Zöbisch B. Пат.9I974 (ГДР).Verfahren zur Herstellung von Zellulosepulver.-Опубл. I2.08.72. РЖ Химия, 1974, 5 С4I6 П.

Для получения ПЦ Ц материалы (хлопок, хлопковый линт, древесную или регенерированную Ц) гидролизуют газообразным $HCl$ при температуре ~ 20° (не выше 40°) без применения механических смесителей или размольного оборудования. Необходимая степень гидролиза достигается при использовании 0,075 г $HCl$ на I г Ц. При обработке Ц материалов газообразным $HCl$ с добавкой $Cl_2$ (концентрация 30 г/$м^3$) образуется беленая Ц, а введение в $HCl$ таких газообразных окислителей как,например, $ClO_2$, $NO_2$ , позволяет получать окисленную ПЦ. Для выделения высокочистых продуктов рекомендуют промывку деионизированной водой при повышенных температурах. Примеров I.

57. Получение микрокристаллической целлюлозы путем деструкции щелочной целлюлозы. Araki Tsunao, Haraguchi Reiko, Yanaka Toshiyki. Preparation of microcrystalline cellulose by aging alkali cellulose. - Kobunshi kagaku, Chemistry of high polymers,1972, vol. 29, N 9(329), p.647-651,670 (яп.). РЖ Химия, I973, 7 С483. C.A., 1973, N 4, 17867.

МКЦ получали, предварительно выдержав хлопковую Ц в течение I ч при 20°C в I8%-ном растворе $NaOH$ , после чего Ц отжимали до 2,8-кратного привеса, помещали в колбу и проводили деструкцию при 40-60° в течение 24-I20 ч. Деструктированную щелочную Ц нейтрализовали 0,2 н $HCl$ , доводили pH до 3 и в течение 30 мин выдерживали при 20°, промывали дистиллированной водой; после удаления воды промывали 98%-ным этанолом, сушили при I00°C и размалывали. Для сравнения Ц подвергали кислотному гидролизу 2,5 н $HCl$ в течение I ч, затем промывали водой, сушили и размалывали. МКЦ с СП 86-200, полученная деструкцией щелочной Ц, имела более низкое медное число (0,37-0,58), высокое содержание $COOH$-групп (2,9-6 ммоль/I00 г Ц), узкое распределение СП и частиц по размерам (37-44 мкм), почти одинаковые значения кажущегося удельного объемного веса,поглощения воды и разрушаемость таблеток по сравнению с МКЦ,полученной кислотным гидролизом. Табл.5.

58. Получение микрокристаллической целлюлозы путем окислительной деструкции целлюлозы окисляющими агентами. Araki Tsunao, Yamauchi Takako, Miura Hisai. - Kobunshi kagaku, Chemistry of High Polymers, 1972, vol. 29, N 9 (329), p. 652 - 656, 670(яп.). РЖ Хи-

мия, I973, 7 С482. C.A., I973, № 4, I7868.

МКЦ получали обработкой Ц окислительным раствором (0,I5-0,25 н раствор $K_2Cr_2O_7$ + 0,3-0,5 н раствор $H_2SO_4$ ; 0,I-0,5 н раствор NaClO) при 30-50$^0$ в течение 3-70 ч. Далее Ц промывали водой, фильтровали, обрабатывали I%-ным NaOH , промывали и сушили при I00$^0$. Полученная таким образом МКЦ с СП I80-200 имела более высокое медное число (I3,7-20,7) и содержание COOH-групп (I2,7-22,6 ммоль/I00 г Ц). Кажущийся удельный объемный вес (I,7-I,9 мл/г) и количество адсорбируемой воды (I,5-2,0 мл/г) имеют примерно одинаковые значения с теми же величинами МКЦ, полученной кислотным гидролизом. МКЦ имеет узкое распределение по размерам частиц (преобладают частицы длиной 37 мкм).

59. Удобный метод получения порошкообразной микрокристаллической целлюлозы. Bose B., Kulkarni V.R., Ingle T.R., Bose J.L. A convenient method for preparation of microcrystalline cellulose powder. - Research and Industry, 1972, vol. 17, N 3, p.89-91 (англ.). РЖ Химия, 1973, 20 С432.

Для получения ПЦ с размером частиц < 300 меш хлопковую Ц экстрагируют хлороформом, спиртом, промывают водой и сушат на воздухе. Далее Ц суспендируют в I-5 н растворе HCl или $H_2SO_4$ (МI:I0) в течение I-6 ч при 90$^0$С, затем промывают водой и спиртом. ПЦ после сушки измельчают и просеивают через сито 300 меш. Максимальный выход ПЦ (90%) достигнут при обработке Ц 2 н раствором HCl в течение I ч при 90$^0$С или при обработке Ц 5 н раствором $H_2SO_4$ в течение 2 ч. Табл. 2, библ. I7.

60. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Jacopian V., Schleicher H., Philipp B., Anders W. Пат. 98324 (ГДР). Verfahren zur Herstellung von mikrokristalliner Cellulose. Опубл. I2.06.73 РЖ Химия, I974, 8 С393 П.

МКЦ получают из древесных опилок, стружек или муки путем двуступенчатой сульфитной варки с использованием на первой стадии сульфита или бисульфита, на второй - водного раствора $SO_2$. СП Ц, например, из опилок пихты после первой ступени варки составляет I068, после второй - I88, после отбелки - I37. МКЦ содержит 0,07% лигнина, 0,09% экстрактивных веществ.

6I. Способ получения порошкообразной целлюлозы. Иноуэ Хидэо, Уэно Такэо, Огума Такэси, Мураками Масахиро. Пат. 48-23540 (Япония). - Опубл. I4.07.73. РЖ Химия, I974, 9 С476 П.

Ц, например, древесную, или производное Ц в сухом виде подвергают действию излучения высокой энергии до дозы 5$\cdot$I0$^6$-2$\cdot$I0$^8$ рад и после механического измельчения в мельнице получают тонкий порошок с СП I5-I50. Пример. Лист (200 × 300 × I мм) сульфитной Ц облучают в электронном ускорителе мощностью 2 МэВ до поглощения дозы 48,0$\cdot$I0$^6$ рад, измельчают в мельнице и получают ПЦ с СП 52. Выход 92,5%. 39,7% ПЦ проходит через сито 330 меш и I0,4% остается на сите I00 меш. Табл.4.

62. Получение целлюлоз с повышенной однородностью по степени полимеризации. Сарыбаева Р.И., Яценко Н.Т., Иванов В.И. - В сб.: Перспективы использования природных ресурсов Киргизии для развития химических производств. - Фрунзе: I973. с.70-75.

Проведены исследования по изучению действия на хлопковую Ц кислот Льюиса в органических растворителях с целью получения гомогенных по молекулярному весу Ц продуктов. Результаты определения ММР I5 Ц образцов, полученных деструкцией под действием $AlCl_3$ в среде нитробензола, этанола и $CCl_4$, свидетельствуют о высоком гомогенизирующем действии $AlCl_3$ : получены не только фракции 200-600 СП с выходом до 98% (0,I% $AlCl_3$ в этаноле, модуль I:20, 76$^0$, 5 мин), но и фракции I00-200 СП с выходом 93% (0,I%$AlCl_3$ в $CCl_4$ , модуль I:I00, 76$^0$, 5 мин) и др.Табл.I,ил.I.

63. Способ утилизации галогенводородных кислот. George J., Magister G., Reich W. Пат. I030I9 (ГДР). Verfahren zur Wiederverwendung und Nutzbarmachung von Halogenwasserstoffsäuren. - Опубл. 5.0I.74. РЖ Химия, I975, 3 Т32 П.

С целью повторного использования галогенводородных кислот (главным образом HCl) при получении ПЦ к раствору во время гидролиза Ц или после него на стадии охлаждения добавляют хлорит натрия в количестве от 0,I до I% от веса Ц, в результате чего раствор не окрашивается, снижается расход реактивов и уменьшается содержание кислот в стоках, что, в свою очередь, снижает стоимость обработки стоков.

64. Способ получения неволокнистых целлюлозных продуктов, не растворимых в воде. Jakopian V., Magister G., Müller P., Philipp B., Reich W., Schleicher H. Пат. I03376 (ГДР). Verfahren zur Herstellung von nichtfaserförmigen, in Wasser unlöslichen Celluloseprodukten. - Опубл. 20.0I.74. РЖ Химия, I974, 24 С403 П.

Для снижения до минимума количества сточных вод и коррозии при получении ПЦ Ц материалы (линт, древесная Ц) подвергают обработке под давлением 0,5-I0%-ным раствором $SO_2$ в воде или водном органическом растворителе. ПЦ из древесной Ц и линта имеют СП I80 и I50, СООН-групп I8,2 и 2,3 ммоль/кг и по свойствам мало отличаются от продуктов, полученных с HCl . Примеров 5.

65. Способ деполимеризации высокополимерных углеводов. Magister G., Reich W., George J., Märkr B., Jacopian V. Пат. I06866 (ГДР). Verfahren zur Depolymerisation von hochpolymeren Kohlehydraten.- Опубл. 5.07.74. РЖ Химия, I975, I4 Т24 П.

Деполимеризацию высокополимерных углеводов, например, Ц, осуществляют путем гидролиза водными растворами солей щелочноземельных металлов, элементов побочной подгруппы II группы, аммония и алюминия с анионами сильных кислот, которые при 20° гидролизуют полимер. Пример. Беленый линт (СП 780) пропитывают раствором 545 г $MgCl_2$ в I л воды при 20°, избыток раствора отжимают до 30%-ного содержания сухого вещества, сушат 24 ч при I05°, размалывают с помощью дисковой мельницы до желаемой степени тонкости материала и отмывают от $MgCl_2$ . Получают ПЦ с СП 488 и выходом 95%. Степень белизны и содержание золы после гидролиза не меняются.

66. Способ получения порошкообразных не растворимых в воде целлюлозных продуктов. Magister G., Reich W., George J. Пат. II0I69 (ГДР). Verfahren zur Herstellung nicht faserförmiger, in Wasser unlöslicher Zelluloseprodukte.-Опубл. I2.I2.74, РЖ Химия, I975, 24 Т9 П.

ПЦ, пригодную для приготовления малокалорийных продуктов, получают путем обработки пропитанной спиртом Ц или беленого линта хлором, в результате чего образуется хлораль и HCl , которая и вызывает деполимеризацию Ц. Реакцию прерывают через 5-60 мин после подъема температуры, удаляют продукты взаимодействия спирта и $Cl_2$ промывкой или отгонкой и сушат. Полученный продукт, например, из линта, с выходом ~93% имеет СП 200, медное число 2,8 и содержит I7,I ммоль/кг СООН-групп. Табл. I. Примеров 5.

67. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Тошков Т.С., Господинов Н.Р., Видимски Е.П. А.с. I9462 (НРБ). Метод за получаване на микрокристална целулоза. - Опубл. 25.06.75. РЖ Химия, I979, 23 ТI8 П.

Для получения МКЦ для химико-фармацевтической, пищевой и др. отраслей пром-сти Ц с содержанием $\alpha$-Ц >92%, $\beta$-Ц 3-6%, растворимостью в 5%-ном растворе NaOH 2-4% и вязкостью от II0 до I80 мПа гидролизуют разбавленным раствором $H_2SO_4$ при модуле 0,003-300. Одновременно с гидролизом осуществляют и химическое дезагрегирование продукта. Гидролиз Ц предпочтительно проводить I%-ной $H_2SO_4$ при I20-I60°С. Пример. В I%-ный раствор $H_2SO_4$ добавляют Ц с содержанием $\alpha$-Ц 92%, $\beta$-Ц 6%, растворимостью в 5%-м растворе NaOH 3,5%, вязкостью I40 мПа. Ц массу с концентрацией 5% равномерно нагревают 40 мин от I00 до I60°С, затем еще 20 мин массу охлаждают, отделяют от гидролизата, промывают и сушат. Выход 88%. Примеров 2, библ. 3.

68. Измельчение целлюлозного волокнистого материала. Сумимура Эйити, Асахина Хироюки, Окабэ Дзиро. Пат. 50-II42 (Япония). - Опубл. I6.0I.75. РЖ Химия, I976, I0 Т22 П.

При сухом измельчении волокнистого Ц материала в качестве облегчающего измельчение агента добавляют алифатическую кислоту с $C_{10-28}$ или Ca и Mg -соли этих кислот в количестве 0,25-I0% от веса Ц. Измельчение проводят в шаровой или другой мельницах для микропорошков. Получаемые микропорошки применяют в качестве наполнителей в производстве пластмассовых изделий, добавок к лакам, краскам, покрытий для сварочных прутков, разрыхлителей для безуглеродной копировальной бумаги.

69. Измельчение целлюлозного волокнистого материала. Симимура Эйити, Асахина Хироюки, Ямамото Мицуёси. Пат. 50-II43 (Япония). - Опубл. I6.0I.75. РЖ Химия, I976, I0, Т2I П.

При сухом измельчении волокнистого материала Ц в порошкообразное состояние (например, Ц из хлопкового линта, древесной Ц, бумаги, хлопка, льна) в качестве облегчающего измельчение агента добавляют силиконовое масло (0,25-I0% от веса Ц) в чистом виде, в виде раствора или дисперсии в растворителе. Используя шаровую, вибрационную шаровую, прутковую, молотковую и другие типы мельниц , можно получать микро- и ультрамикропорошки Ц.

70. Деструктивные превращения хлопковой целлюлозы под влиянием кислот Льюиса. Сарыбаева Р.И., Василькова Т.В., Султанкулова А.С. - Высокомолекулярные соединения, 1975, Б 17, № 7,с.541-543.

Показано, что деструктирующее действие на хлопковую Ц различных апротонных кислот ( $TiCl_4$, $SnCl_4$, $AlCl_3$ )в органических растворителях приводит к получению с хорошим выходом продуктов, отличающихся повышенной однородностью по СП в различных диапазонах (от 100 до 400-700). Метод особенно эффективен для получения ПЦ с высокой однородностью по молекулярной массе, сохраняющей, однако, волокнистую структуру (коэффициент полидисперсности U равен ~0,118, средняя СП 180). Деструкция с концов макромолекул полимера практически не идет, потери в весе и количество водорастворимой фракции не превышают 1-2%. Отмечено, что вода, даже её следы, резко увеличивает гетерогенность полученных продуктов $V > I$). Табл. I, ил. I, библ. 2.

71. Оценка возможности применения микрокристаллической целлюлозы, полученной из абсорбирующего хлопка, в качестве наполнителя для таблетированных препаратов. Baichwal M.R., Gupte A.J. Evalution of microcrystalline cellulose prepared from absorbent cotton as an excipient in tablet formulations. - Indian J. of Pharmacy, 1975, vol.37, N 4, p.81-84 (англ.). РЖ Химия, 1976, 19 0279.

МКЦ для таблетированных лекарственных форм получают обработкой исходного сырья 4 н HCl при 80± 2$^0$ в течение 4 ч. Продукт промывают для удаления остатков кислоты, измельчают и высушивают при 80$^0$. Табл. 2, библ. 6.

72. Исследование получения микрокристаллической целлюлозы из древесных опилок.Jakopian V., Philipp B., Anders W. Untersuchungen zur Herstellung mikrokristalliner Zellulose aus Sägespänen. - Zellstoff und Papier,1975, Bd.24, N 4, S. 118 - 121. 128, 129 (нем.). РЖ Химия, 1975, 19 Т10.

Для получения Ц с СП 100-200 использованы опилки сосны и лиственницы с влажностью 8%, содержащие (%) соответственно 31,6 и 27,7 лигнина, 8,9 и 9,1 пентозанов, 0,85 и 0,11 золы, 5,4 и 1,5 спирто-бензольного экстракта, 4,5 и 2,3 горячего водного

экстракта, 2,5 и 1,3 холодного водного экстракта, и растворимостью в 1%-ном NaOH 16,5 и 11%. Наиболее пригоден 2-ступенчатый способ, сочетающий сульфитную варку со щелоком с 0,77% Na и 7% общего $SO_2$ (2 ч при 105$^0$, 0,5 ч до 145$^0$, 2 ч при 145$^0$) с последующей деструкцией массы 7%-ным раствором $SO_2$ до желаемой СП (1,5 ч при 145$^0$). Для предотвращения конденсации лигнина после варки щелок сливают. Полученную МКЦ с содержанием 1,2-2,2% лигнина отбеливают NaOCl (5% $Cl_2$ ) или по схеме $Cl_2$-NaOH-NaOCl и размалывают. Одноступенчатая варка дает продукт с СП 600-1000. Увеличение продолжительности варки приводит к появлению в продукте темных частиц, не удаляемых при отбелке. Табл.4, ил.4,библ.23.

73. Способ размола волокнистых материалов. Лаптев Л.Н., Халандовский И.Н., Филатенков В.Ф. А.с, 499366 (СССР). - Опубл. в Б.И. 1976, № 2, РЖ Химия, 1978, 2 Т776 П.

Для интенсификации размола Ц при одновременном снижении расхода электроэнергии на 20-25% берут волокнистую массу концентрацией 10-40%, а размол проводят в присутствии минерального наполнителя (каолина) в количестве 20% от веса абс.сухого вещества. Табл.3, примеров 3.

74. Способ деструкции целлюлозы. Сарыбаева Р.И., Афанасьев В.А., Яценко Н.Т., Василькова Т.В., Султанкулова А., Иванов В.И. А.с. 507584 (СССР). - Опубл. в Б.И., 1976, № 11.

Предложен способ получения Ц, в том числе и ПЦ (СП до 200), с повышенной однородностью по молекулярной массе при 20-76$^0$ в среде органических растворителей, содержащих 0,1-1% льюисовской кислоты ( $AlCl_3$, $TiCl_4$ , $SnCl_4$ , например, а также их комплексы), в течение 5-60 мин. Продукт промывают применяемым растворителем, этанолом и сушат при 105$^0$ до постоянного веса. Выход не ниже 96%, количество водорастворимой фракции не более 4%. К значительному преимуществу предлагаемого способа перед известными следует отнести исключение из технологического цикла воды. Табл.I, примеров 4.

75. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Амосов В.А., Гущин А.Е., Попов В.А. А.с. 531811 (СССР). - Опубл. в Б.И., 1976, № 38. РЖ Химия 1977, 11 Т18 П.

Для получения МКЦ с высокой реакционной способностью Ц обрабатывают I-5%-ным раствором $H_2SO_4$ до содержания I00-I80% от веса Ц, измельчают до ватообразного состояния, гидролиз проводят 7-9 с в процессе сушки в режиме струйного фонтанирования при I20-I40°, (температура в самом материале не должна превышать 70-80°, чтобы не вызывать обугливания Ц), промывают до нейтральной реакции и размалывают. В результате получают тонкодисперсный однородный порошок с высокой степенью чистоты. Частицы МКЦ имеют размеры 20x60 мкм, СП 40-I80. Пример. Сульфитную беленую Ц с СП 920 смачивают I,5%-ным раствором $H_2SO_4$ до содержания раствора I40% от массы Ц, разбивают на игольчатом измельчителе. Кислый гидролиз проводят в условиях аэрофонтанной сушки при I60° на входе и I40° на выходе из сушки. Время пребывания материала в зоне сушки 8 с, содержание $H_2SO_4$ в готовом продукте 0,009 г/г Ц, влажность 6%. Выход МКЦ 86%. После промывки и размола на мельнице ЦРА в течение I,8кс при концентрации 8% получают МКЦ со следующими свойствами: СП I78, средний размер частиц 20x60 мкм, зольность 0,2I%, медное число 4,02, белизна 9I%.

МКЦ применяют в качестве связующего состава в производстве бумаги сухим способом и при получении клееных нетканых материалов, инертного наполнителя в пищевой промышленности, гелеобразователя в пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности, при производстве формованных изделий, наполнителя для пластмасс и сырья при получении производных Ц. Примеров 4, библ. 3.

76. Способ получения добавки, применяемой при изготовлении таблетированных лекарственных препаратов. Кобаяси Акио, Такэмура Мотоити, Хага Тадааки, Хаякава Синъэти. Пат. 5I-I7I72 (Япония). Опубл. 3I.05.76. РЖ Химия, I977, I3 0246П.

Добавку, применяемую при изготовлении таблетированных лекарственных средств, получают деполимеризацией очищенной пульпы Ц сульфатной варки до средней СП 450-650. Пример. Пульпу (белизна 9I, содержание пентозанов 20,9%) гидролизуют I0%-ной $H_2SO_4$ в течение 50 мин при 95°, промывают водой и сушат. К полученному продукту (СП 6I2, содержание пентозана I7,2%, влажность 26%) прибавляют I,5% сорбитан монолаурата, измельчают, сушат при I05°. К измельченным хлопьям (I5%), объемная плотность которых 0,5 г/см$^3$, содержание частиц $<$ 200 меш 69,9%, прибавляют 85% смеси $CaHPO_4$, стеарата магния и талька (I000:5:I0), тщательно перемешивают и таблетируют.

77. Состав для обработки волокнистого слоя. Амосов В.А., Шарков В.В., Жукова Е.И. А.с. 542777 (СССР). - Опубл. в Б.И., I977, № 2. РЖ Химия, I978, 5 Т922 П.

МКЦ, используемую для улучшения качества бумаги и нетканых материалов, получают следующим образом: исходную Ц любого вида разбивают и смачивают I-5%-ным раствором неорганической кислоты (например, $H_2SO_4$ ) до содержания раствора I00-I80% к весу сухой Ц, сушат в режиме струйного фонтанирования при I20-I40°, распускают в воде, нейтрализуют разб.раствором щелочи и измельчают известным способом до размеров кристаллитов 20-60 мкм, СП 40-I80. МКЦ не только обеспечивает достаточно прочные межволоконные связи в бумажном листе, но и способствует образованию материала с сомкнутой структурой, заполняя пустоты между волокнами, стягивая крупные поры в материале. Пример. Листовую Ц (беленую сульфатную) смачивают 2%-ным раствором $H_2SO_4$ до влажности 70%,измельчают до ватообразного состояния и гидролизуют в процессе высушивания в режиме струйного фонтанирования. Температура воздуха на входе аппарата I40°, на выходе I20°. Конечная сухость продукта 3%. Далее его промывают и размалывают на мельнице при концентрации 8-I0% в течение 20-40 мин. Частицы размером I8-50 мкм, СП I65. Табл. 4, примеров 2.

78. Способ получения порошкообразной целлюлозы. Якопиан В.,Мюллер П., Филипп Б., Шляйхер Х. А.с. 585246 (СССР).- Опубл. в Б.И. I977, № 47.

Способ получения ПЦ с СП I50-290 путем гидролиза хлопковой и других Ц после варки, отличающийся тем, что с целью повышения эффективности гидролиз ведут I,5-3%-ным водным или водно-спиртовым раствором $SO_2$ при гидромодуле от I:6 до I:I5 и температуре I23-I35° в течение I-3 ч; в качестве спирта берут метиловый,этиловый и бутиловый, а раствор готовят из одинакового весового количества воды и спирта. Пример. I00 г Ц в I л 3%-ного раствора $SO_2$ в течение I ч обрабатывают при I30°. Полученный продукт после сброса давления промывают и сушат. СП 290, выход 93,5%. Примеров 7.

79. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Pétery I., Szatmáry E., Láng B. Пат. I68389 (ВНР). Eljarás mikrokristalyos cellulóz eloállítására.-Опубл.3I.03.77. РЖ Химия,I978,4 Т35 П.

МКЦ, пригодную для применения в косметической, пищевой, кондитерской, фармакологической отраслях промышленности, получают обработкой волокнистой Ц жидким силиконовым маслом или его раствором в органическом растворителе. Избыток раствора удаляют, далее Ц кипятят с минеральной кислотой, например, $HCl$ , после чего нейтрализуют, промывают продукт и сушат. Преимущество способа состоит в получении МКЦ без какого-нибудь механического воздействия, практически за одну стадию и с хорошим выходом. Пример: I00 г волокнистой Ц смачивают 400 г $CH_2Cl_2$ и 20 г метилсиликонового масла (вязкость 300 сст). Избыток раствора удаляют на центрифуге, а к обработанной Ц добавляют 800 г $H_2O$ и I62 мл 37%-ной $HCl$ и кипятят 30 мин при I04°. Охлажденную смесь нейтрализуют I%-ным $NH_4OH$, многократно промывают дистиллированной водой, отфильтровывают, промывают 400 мл метанола и сушат. Примеров 5.

80. Способ получения целлюлозных дисперсий. Loth F., Philipp B., Wulf K., Linow K.-J., George J., Schmidt K. Пат. I27578 (ГДР). Verfahren zur Herstellung von Cellulosedispersionen. -Опубл. 5.I0.77, РЖ Химия, I978, 20 Т55 П.

Дисперсии природной Ц для пищевой и фармацевтической пром-сти получают интенсивным размолом ПЦ, полученных кислым гидролизом. Перед гидролизом Ц обрабатывают I0-30%-ной щелочью при 5-40°С 5-60 мин или жидким $NH_3$ при -34÷ -70°С. Щелочной раствор отсасывают, а $NH_3$ откачивают или нейтрализуют. Щелочную Ц отмывают водой или нейтрализуют кислотой для гидролиза. СП продукта 60. 50 г ПЦ размалывают в коллоидной мельнице с 450 мл воды и получают дисперсию с модулем сдвига 500 дин/см$^2$. При использовании вместо воды I%-ного раствора КМЦ получают дисперсию с модулем сдвига 5I00 дин/см$^2$. Табл.2, примеров 2, библ. 2.

8I. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Turasy A.D., Dănet V. Пат. 80064 (СРР). Procedeu pentru obtinerea celulozei micronizate. - Опубл. 30.0I.77. РЖ Химия, I978, 23 Т33 П.

Для получения МКЦ дисперсностью I0-30 мкм, применяемой в виде порошка в качестве фильтрующего материала, Ц после обработки смесью $HCl$ и $HNO_3$, промывают, сушат (влажность 7%) и подвергают размолу на бегунах с диаметром вальцов 400-500 мм; скорость вращения 30-40 об/мин, время размола 30-40 мин. Продукт просеивают на ротационных ситах (ячейки 0,I мм). Фракция I0-30 мкм составляет 90-95%. Выход 90%.

82. Способ получения целлюлозосодержащего материала. Tammela V. Заявка 254I693 (ФРГ). Verfahren zum Hydrolysieren von zellstoffhaltigem Material. -Опубл. 24.03.77. РЖ Химия, I978, 4 Т24 П.

Предложен способ получения МКЦ путем гидролиза Ц-содержащего материала (Ц, полуЦ, древесная масса, опилки, древесная мука) при 90-I25° в водной среде, содержащей производные фенола (крезол, ксиленол и др.) и минеральную кислоту в количестве 5-50 об.% и имеющей концентрацию 0,03-2 (0,I-I) н. Продукт промывают водой и ацетоном, сушат при 80° в течение 3 ч и размалывают в шаровой мельнице. Выход МКЦ (например, из беленой сульфитной Ц) 80%, размер кристаллитов I-50 мкм. Цвет продукта белый. Способ позволяет сократить до минимума количество минеральной кислоты и коррозию аппаратуры. Примеров 4.

83. Порошкообразная целлюлоза с высокой степенью белизны. Кобаяси Акио, Хата Тадааки, Хара Кадзуто, Фудзихара Акира, Накао Мунэнао. Пат. 52-I2288 (Япония). - Опубл.5.04.77, РЖ Химия, I978, 22 Т39 П.

Гидролиз Ц материала до порошкообразного состояния проводят отработанным раствором, содержащим $H_2SO_4$ (50-300 г/л), $Na_2SO_4$ (3I,I-202 г/л), $NaClO_3$ (0,I7-I,53 г/л), $NaCl$ (0,26-3,33 г/л) и микроколичества $ClO_2$ из $NaClO_3$ и разбавленным водой, при температуре ниже температуры кипения отработанного раствора. Получают ПЦ с относительной вязкостью I,95 и белизной 9I%. Табл.4.

84. Термокаталитический распад О-гликозидных связей под действием кислот Льюиса. Василькова Т.В., Сарыбаева Р.И., Султанкулова А.С. - Симпозиум. Катализ в органической и биоорганической химии. Тез. докл., I977, Фрунзе, I977, с.4I.

Кинетическими измерениями средней СП и количества восстанавливающих карбонильных групп установлена высокая каталитическая активность кислот Льюиса (ЛК) в термокаталитической деструкции Ц по гликозидным связям, вплоть до предельных СП. Показана практическая возможность использования ЛК для получения ПЦ.

85. Структуры целлюлозы типа "шиш-кебаб". Buloon A., Chanzy H., Roche E. Shish kebab-like structures of cellulose.-J.of Polymer Science:Polymer Letters Edition,1977,vol.15, N 5, p.265-270 (англ). РЖ Химия, I977, I8 С66.

На основе МКЦ получали ТАЦ, который затем дезацетилировали 60%-ной уксусной кислотой в присутствии HCl . Для инициирования кристаллизации высаждаемой Ц II к раствору добавляли небольшое количество волоконец Valonia ventricosa и выдерживали его при 50$^0$ от недели до месяца. Электронные микрофотографии показали интенсивную, развивающуюся в течение длительного времени кристаллизацию Ц II на микрофибриллах волоконец в виде типичной для синтетических полимеров структуры "шиш-кебаб". Полагают, что наблюдаемая кристаллизация Ц II возможна лишь для Ц с СП не выше критического вследствие участия в этом процессе только полностью вытянутых цепей.

86. Получение специальной (с микронными размерами) целлюлозы с повышенной удельной площадью поверхности. Epure V. Obtinerea de celuloze speciale cu suprafţă specifică ridicată (micronizate). - Revista pădurilor-Industria lemnului celuloza şi hîrtie. Celuloza şi hirtie, 1977, vol.26, N 1, p. 32-35(рум.). РЖ Химия, 22 Т33.

ПЦ получают путем сухого механического размола в шаровой мельнице. В качестве исходного материала используют Ц из бука со следующими характеристиками: $\alpha$-Ц 93%, вязкость I4-I7 спуаз, зола 0,I2%, $SiO_2$ 0,03%, железо 0,003 г/I00 г, степень белизны 85%. Принятая технологическая схема включает резку, дефибрирование, сушку, размол, сортирование. Размол осуществляют с помощью шаровой мельницы с вращающимся барабаном. Продолжительность размола 90 мин. Выход ПЦ 70% (отходы сортирования 30%). Характеристика ПЦ: средняя длина частиц I00-200 мкм, средняя ширина I0-50 мкм, $\alpha$-Ц 80-90%, вязкость I0-I2 спуаз, средняя СП 700-800, pH 5-6, удельная поверхность 5500-6050 см$^2$/г, зола 0,35-0,85% (железо 80-I20 мг/кг). ПЦ можно использовать в качестве добавки в материал для сварочных электродов. Табл.2, библ. 5.

87. Использование мельницы Йокро в качестве стандартного лабораторного размалывающего аппарата. Kleinert R. Aufwertung der Jokromühle als Standardmahleirichtung im Labor.-Zellstoff und Papier, 1977, Bd. 26, N 9, S. 261 - 266 (нем.).РЖ Химия, 1978, 2 Т8I6.

В связи с введением стандарта на размол Ц в мельницах Йокро в лабораториях стран - членов СЭВ рассмотрены преимущества и недостатки этого типа мельниц, известных с I930 г. Выбор мельницы Йокро обусловлен её широким распространением в странах СЭВ, её давней стандартизацией и доступностью контроля размалывающих элементов, несмотря на периодичность действия и малую загрузку (I6 г), хотя последнее можно отнести также и к её преимуществам. Размол в мельнице Йокро идет быстрее, чем в ролле Валлея, а разрывная прочность и продавливание размолотой сульфитной Ц больше (сульфатной - меньше), чем при размоле в ролле. При использовании мельницы Йокро сопротивление размолу должно всегда сопровождаться указанием его продолжительности для достижения определенной степени помола в °ШР. Для определения систематических ошибок и их причин проведены опыты в I0 лабораториях с двумя сортами Ц (сосновой и буковой) с обработкой результатов по Юдену. Воспроизводимые результаты получены только при тщательном контроле за состоянием размалывающих элементов, постоянстве их веса и размеров, постоянном числе оборотов центрального вала (I50 ± 2 об.) и режиме включения и выключения мельницы (I0 с). При соблюдении этих условий колебания разрывной длины размолотой Ц составляют ± 4%. Табл. 2, ил. 9, библ. I2.

88. Метод размола целлюлозы. Eichenseer F., Steidl D., Müller K.-H. Пат. 640I7I (США).Grinding method for cellulose. - Опубл. 28.02.78, РЖ Химия, I978, I0 Т4I П.

С целью уменьшения величины частиц Ц подвергают размолу в вибрационной мельнице в присутствии воздуха и воды (5-I4% от веса материала). Полученный продукт содержит 2-I0% воды и не менее 50% частиц размером $\leq$ I00 мкм. Процесс проводят в одну стадию при частоте вибрации I000-I800 кол/мин, амплитуде вибрации 6-I2 мм и времени обработки 5-I5 мин. Примеров 5.

89. Получение тонкодисперсного целлюлозного порошка. Кобаяси Акио, Хага Тадааки, Такэмура Матоити. Пат. 53-8334 (Япония).- Опубл. 28.03.78. РЖ Химия, I979, 5 Т24 П.

Разработан способ получения тонкодисперсного Ц порошка путем прессования сухих листов Ц и последующего гидролиза минеральной кислотой. Пример. Листы Ц для химической переработки из лиственной древесины с относительной вязкостью в медно-аммиачном растворе 4,52, средней СП I026, белизной 94, влажностью 7% пропускают между валками (диаметром I6 см, при температуре 30$^0$, линейном давлении 600-700 кг/см$^2$ и при одинаковой скорости вращения). Обработку повторяют три раза, постепенно уменьшая зазор между валками, при этом лист становится хрупким (выход Ц из этой стадии I00%, относительная вязкость 4,27, средняя СП 983). Ц измельчают в прямоконтактном измельчителе ударного типа. Получают ПЦ, имеющую среднюю длину волокна 230 мкм и кажущуюся плотность 0,22 г/см$^3$. Обработанный валками Ц лист пропитывают I0%-ной $H_2SO_4$ при концентрации Ц 5,5% и гидролизуют при перемешивании и 95$^0$ в течение 60 мин. Ц промывают, сушат при I05$^0$ и измельчают. Ц после гидролиза имеет относительную вязкость I,4I, среднюю СП 2I3, кажущуюся плотность 0,5 г/см$^3$ (при размере ячейки сита 0,2 мм), средняя длина волокон 40 мкм, распределение волокон по длине: 5% <I00 мкм, 73% <50 мкм, 23% - 22 мкм. Выход 92,2%. Табл.4.

90. Порошковая целлюлоза - её получение и использование. Василькова Т.В., Сарыбаева Р.И. Состояние и пути ускорения внедрения результатов научных исследований и проектных разработок в производство.Тез.докл.,секция 4,5, декабрь I978 г.-Фрунзе,I978,с.3-4.

Предложен метод получения ПЦ с использованием кислот Льюиса, разработана схема, определены оптимальные условия. Метод обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с известными: менее энергоемок, технологически прост и не требует сложной аппаратуры. К большим преимуществам способа относится возможность получения целевого продукта без затрат воды, многократное использование деструктирующей среды. Продукт получается в хорошей товарной форме, в виде тонкодисперсного слабоволокнистого порошка и не содержит комков. Выход не ниже 96%. Средняя СП I65, зольность не превышает I%. Количество водорастворимой фракции I-4%.

9I. Разработка малотоннажных химических продуктов - результаты и аспекты использования. Philipp B., Reinisch G. Grundlagenforschung über chemische Hilfsmittel-Ergebnisse und Nutzungsaspekte. - Sitzungsberichte der DDR Academie der Wissenschaften. Mathematik, Naturwissenschaft. Technik, 1978, N 12N, S.69-75 (нем.). РЖ Химия, I979, 9 Т30.

ПЦ марки Heweten получают кислотным гидролизом Ц до предельной СП, далее промывают, сушат и размалывают в коллоидных мельницах. Ил. 5.

92. Способ ускорения размола целлюлозы. Неделчева М.П., Стоилков Г.В. А.с. 23676 (НРБ). Метод за ускоряване размилането на целулоза. - Опубл. 30.II.79. РЖ Химия, I98I, I2 Т564 П.

Для ускорения размола Ц, например, при получении бумажной массы, добавляют монокарбокси-Ц в количестве 30-250 кг на I т Ц или катионный крахмал в количестве I,5-20 кг/т. Способ можно применять в любом размалывающем оборудовании периодического или непрерывного действия. Пример. Беленую сульфитную Ц размалывают в мельнице "Йокро" в течение 20 мин при добавлении монокарбокси-Ц (60 кг/т) или крахмала (8,5 кг/т). Получают ПЦ со степенью размола 56 и 55$^0$ ШР соответственно. Без введения добавки степень размола при тех же условиях достигает 47$^0$. Табл.2, примеров 2.

93. Способ декристаллизации целлюлозы. Заявка I544760(Великобритания, патент-аналог США). Decrystallization of cellulose. - Опубл. 25.04.79. Изобретения в СССР и за рубежом, I980, № 2, вып. 74 (МКИ D2I), с.I2.

Способ декристаллизации Ц в природных Ц материалах включает в себя: I) смешение Ц с фосфорной кислотой (концентрации от 80 до 85 вес.%) при комнатной температуре до гелеобразной смеси,фосфорная кислота трансформирует кристаллические области Ц в аморфную форму; 2) смешение водного раствора тетрагидрофурана с гелеобразной смесью при комнатной температуре, при этом происходит выделение фосфорной кислоты, осаждение аморфной Ц и отделение тетрагидрофурана. Природный Ц материал может быть МКЦ или ПЦ. Добавка неионного фторированного углеводорода как поверхностно-активного вещества в $H_3PO_4$ способствует проникновению кислоты в Ц материал.

94. Способ получения модифицированных микрокристаллических целлюлозных продуктов. Koch S., Laszkiewcz B., Struszczyk H., Siedlecka P., Drozdz H. Пат. I05030 (ПНР). Sposób wytwarzania modyfikowanych mikrokrystalicznych produktow celulozowych. - Опубл. 3I.12.79. РЖ Химия, I980, 22 Т28 П.

Получены МКЦ продукты в виде дисперсий в органических соединениях или в виде сыпучего порошка без изменения первоначальной структуры Ц. Дисперсию Ц подвергают фильтрации, после чего массу, содержащую 85% воды, смешивают со I00% (от массы Ц) жидких органических соединений, способных растворять воду и образовывать с ней азеотропную смесь (например, моно- и дипропиленгликоли). Затем смесь подвергают фракционной разгонке до получения МКЦ в виде вязкой жидкости или пасты, содержащей 25-99,9% органических соединений, и для получения продукта в виде порошка подвергают её дальнейшей разгонке, предпочтительно при пониженном давлении. Пример. В смеситель вводят 60 ч пропилена и 90 ч 15%-ной суспензии МКЦ фибриллярного строения. После тщательного перемешивания смесь непрерывно при нормальном давлении подают в дистиллятор. Азеотроп воды с пропиленгликолем собирают при 70-90$^{0}$ и 600 мм рт. ст., чистый пропиленгликоль - при 70-80$^{0}$ и 500 мм рт.ст. Процесс проводят до полного удаления воды и частично пропиленгликоля до получения жидкого продукта с $d_4^{20}$ I,096 г/см$^3$, содержащего 44% Ц. Ил. 3, примеров 2.

95. Микрокристаллическая целлюлоза в качестве среды для лекарств. Такэо Кишихико, Аоянаги Тэцуя, Тамада Акимицу. Заявка 54-20126 (Япония). - Опубл. 15.02.79. РЖ Химия, 1980, I 0283 П.

Патентуется способ получения МКЦ со средней СП 75-375, применяемой в качестве добавки в фармакологические составы. МКЦ получают кислотным гидролизом или щелочным окислительным разложением хлопкового волокна, пульпы или регенерированной Ц. МКЦ имеет объем сыпучего тела I;6-3,I г/см$^3$, угол покоя 35-42$^{0}$, содержание фракции 200 меш 2-80%. Фармакологические составы (капсулы, таблетки, порошки и гранулы) содержат 15-35% МКЦ. Ил. 6.

96. "Полусухой" способ получения порошковой целлюлозы. Амосов В.А., Попов В.А., Гущин А.Е., Михайлова Г.Н., Кушниренко А.Д. - Бумажная пром-сть, 1979, № 10, с.II-I2.

Описан бессточный непрерывный "полусухой" способ получения ПЦ. Хлопья Ц, смоченной до 50-90%-ной влажности 1%-ным водным раствором $H_2SO_4$, высушивают в режиме пневмосушки и подвергают механическому измельчению. В течение 8-16 с при температуре воздуха в сушилке 100-140$^{0}$ влага интенсивно испаряется из хлопьев, повышается концентрация кислоты и происходит гидролиз Ц до предельной СП, завершающийся одновременно с высушиванием. Изучение граничных параметров и кинетики процесса на лабораторной аэрофонтанной сушилке показало, что скорость процесса в 300-400 раз выше скорости обычного гетерогенного гидролиза и в 100-200 раз выше, чем скорость гидролиза Ц в гомогенной среде. Установлен оптимальный предел влажности, при котором идет деструкция до предельной СП (10-15%). Средняя концентрация кислоты в материале при этом составляет 27-29%. Выделения её в окружающую среду практически не происходит. ПЦ состоит из частиц, проходящих через сито 300 меш. При размоле сухой гидро-Ц получен порошок из частиц 15-20 мкм. В процессе размола в водной среде на лабораторной мельнице в течение 35-40 мин образуется коллоидная система - маслоподобный гель, состоящий из частиц 1-5 мкм. Суспензия ПЦ, полученная "полусухим" способом, может заменить дисперсии синтетических соединений, которые применяются в качестве связующих веществ при выработке бумаги сухого формования. Красногорский экспериментальный Ц-бумажный завод ВНПОбумпрома с 1980 г. на опытной установке производительностью 0,5 т/сут планировал выпуск ПЦ по описанному способу. Табл. I, ил. 3, библ. 7.

97. Реакции целлюлозы в присутствии кислот Льюиса. Реакция деструкции. Сарыбаева Р.И., Василькова Т.В., Афанасьев В.А. - Известия АН Киргизской ССР, 1979, № 2, с.42-48.

Исследованы основные закономерности реакции деструкции Ц в присутствии льюисовских кислот (ЛК) в среде сухих органических растворителей: влияние температуры, продолжительности реакции, растворителя в зависимости от диэлектрической проницаемости, протонодонорных и других его свойств, способа сушки, присутствия воды и пр. Высказаны соображения о механизме реакции, протекающей через образование комплекса Ц-ЛК. Показано, что ЛК ( $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SbCl_5$, $SnCl_4$ , $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ , $PCl_3$) в диапазоне весовых соотношений Ц:ЛК от 1:I до 1:0,0005 проявляют, как правило, высокое деструктирующее действие по отношению к глюкозидным связям Ц: распад макромолекул до предельных значений СП практически завершается в первые 5-20 мин обработки при повышенных температурах (70-100$^{0}$). Проведены сравнительные исследования с растворами HCl. Табл. 6, библ. 3.

98. Реакции целлюлозы в присутствии кислот Льюиса. Порошковая целлюлоза. Василькова Т.В., Сарыбаева Р.И. - Известия АН Киргизской ССР, 1979, № 6, с.35-37.

Рассмотрены основные факторы, определяющие условия получения ПЦ под действием кислот Льюиса. Установлено, что для достижения эффекта предпочтительно проводить реакцию в нейтральных или протонодонорных растворителях при температуре 80-100°, позволяющей достичь более низких значений предельной СП (100-130); бо́льшая продолжительность реакции способствует получению более однородных по СП Ц образцов. Приведена типичная методика получения ПЦ по предлагаемому способу: Ц пропитывают 0,I-I%-ными растворами кислот Льюиса ($AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $BF_3$. эфират и др.), отжимают до 3-кратного увеличения массы образца и выдерживают при 70-100° I-2 ч. Далее продукт промывают растворителем для удаления кислотности и зольных элементов и сушат на воздухе. Получаемая ПЦ характеризуется предельной СП-100-150, отличается высокой однородностью по молекулярной массе, содержание восстанавливающих карбонильных групп не превышает 0,4%, карбоксильных <I%, зольность - до I,3%. Анализ порошка по длине частиц дает распределение от 0,03 до 0,6 мм. При некоторых условиях разработки удельная поверхность ПЦ составляет 100 м$^2$/г и выше. Указывается, что способ деструкции не требует сложной аппаратуры и больших затрат времени: применяемые органические растворители достаточно легко регенерируются и могут быть использованы многократно, процесс не требует использования воды. Табл. 2, библ. 2.

99. Влияние щелочной обработки на структурное состояние и размол целлюлозных волокон. Чурина Л.А., Ершов А.В., Изыксон Б.М. - В сб.: Субмикроскопическое строение древесины и его роль в процессах делигнификации. - Рига: Зинатне, 1979, - с.II2-II4.

Ц, обработанная растворами едкого натра, хуже поддается размолу. Образующаяся при этом Ц характеризуется меньшей СКр, большими ВУС и временем релаксации. Табл. I, библ.3.

I00. Получение микрокристаллической целлюлозы из газетной макулатуры. Nagavi B.G., Mithal B.M. Microcrystalline cellulose (MCC) from Newsprint waste. - Indian J. of Pharmaceutical Sciences, 1979, vol.41, N6, p.224-226 (англ.). РЖ Химия, I98I, 7 Т32.

МКЦ для фармацевтической промышленности в лабораторных условиях получали из обесцвеченной газетной макулатурной массы, кусочки которой первоначально пропитывали 24 ч горячей водой с перемешиванием, фильтровали через тонкий тканевый фильтр для удаления крахмала и растворимых загрязнений. Затем массу перемешивали в течение 30 мин с водой, нагретой до 65°, и 30 мин обрабатывали 2%-ным раствором $H_2O_2$. Фильтрование осуществляли через сетку I00 меш, промывали от ПАВ, нагревали I ч при 60° и обезвоживали прессованием между двумя листами фильтровальной бумаги. После отбелки массу обрабатывали 2%-ным NaOH при 80-90° I ч, промывали от продуктов окисления, фильтровали и нагревали I ч при 60°. После обработки эфиром и NaOH (расход I7,5%) для удаления гемиЦ масса (выход 65%) имеет высокое содержание $\alpha$-Ц. МКЦ получали в результате обработки в течение 30 мин 2,5 н раствором HCl при I05°, дальнейшей отмывкой от кислоты, фильтрации через сетку I00 меш и высушивания. Сухую МКЦ размалывали в шаровой мельнице, сортировали через сито 200 меш и применяли как добавку при изготовлении таблеток аспирина. Средний размер частиц 22 мкм, средняя СП 2I5-223, молекулярная масса 43000-44600. Показатели МКЦ соответствуют требованиям медицины для изготовления лекарств. Табл. 2, библ. 7.

I0I. Выделение и изучение кристаллических фракций растительных материалов. Предварительная обработка и гидролиз. Soler A.A., Gómez P.D., Bódalo S.A. Aproximación al aislamiento y estudio de la fracción cristalina de materiales vegetales. Generalidades e hidrolisis.-Investigacion y técnica del papel,1979, vol. 16, N 60, p.321-343 (исп.). РЖ Химия, 1979, I9 Т33.

МКЦ получали путем предварительного облагораживания растительных полуфабрикатов, преимущественно хлопка, от лигнина, жиров и масел за счет измельчения и последовательной двухчасовой обработки I0%-ным раствором NaOH и экстракцией смесью метанола с бензолом и хлорированием газообразным хлором в течение I ч с промежуточной промывкой. Последующий процесс гидролиза проводили I,5-4,5 н растворами HCl и $H_2SO_4$ при температуре 30-I05° в среде HCl и 30-50° в $H_2SO_4$ в течение от I5 мин до 24 ч. Энергия активации гидролиза Ц зависит от концентрации кислоты и для 4,5 н растворов HCl и $H_2SO_4$ составляет соответственно 8,52 и 5,65 ккал/моль.

102. Способ получения порошкообразной целлюлозы. Сарыбаева Р.И., Василькова Т.В. А.с. 730692 (СССР). - Опубл. в Б.И., 1980, № I6. РЖ Химия, 1980, 23 TI8 П.

ПЦ получают, пропитывая Ц 0,I-I%-ным раствором кислот Льюиса, например, $TiCl_4$, $AlCl_3$ , $SbCl_5$ , $PCl_3$ и др., в органическом растворителе при 20° и подвергая термообработке 60-I80 мин при 70-I00°. Время пропитки 5-I0 мин. После термообработки Ц промывают спиртом или другим органическим растворителем, хорошо растворяющем льюисовскую кислоту. Конечный продукт представляет собой тонкодисперсный слабоволокнистый порошок, не содержащий комков. Выход ~ 95-97%, СП I50-200. Пример. Ц с исходной СП 2900 выдерживают в I%-ном растворе $TiCl_4$ в бутаноле при комнатной температуре в течение I0 мин, затем Ц отжимают до содержания сухого вещества ~ 3% и помещают в сушильный шкаф при 80° на 2 ч. Образец ПЦ промывают бутанолом или этанолом до удаления кислотных остатков и сушат на воздухе. Выход 97%, СП I95. Табл. I, примеров 3.

I03. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Раскин М.Н., Егоров А.Е., Васильева Г.Г., Котельникова Н.Е., Петропавловский Г.А. А.с. 75I808 (СССР). - Опубл.в Б.И., 1980, № 28, РЖ Химия, 1980, I0 T28 П.

Для получения МКЦ из гидролизного лигнина его водную суспензию обрабатывают $HNO_3$ , концентрация которой в полном объеме I-2 н. Обработку проводят при 90-I00°, модуле 7-8 с перемешиванием 4-5 ч. При этом лигнин подвергается окислительно-гидролитическому расщеплению и переходит в раствор. Твердый остаток отделяют от раствора и при 80-I00° в течение 30-60 мин обрабатывают щелочью (концентрация водного раствора NaOH 0,25-0,5%), модуль I0-I5. Для получения более очищенного светлого образца остаток после обработки $HNO_3$ суспендируют при перемешивании в ацетоне при комнатной температуре и модуле I0-I5 30-60 мин, а затем обрабатывают при 80-I00° в течение того же времени 0,25-0,5%-ным NaOH (модуль I0-I5). Выход МКЦ I5% от исходного гидролизного лигнина, СП I23. Содержание трудногидролизуемых полисахаридов 5,3%. Индекс кристалличности 0,62-0,64. Размер кристаллитов по нормали к плоскости (002) 38,6-40,5 Å. Табл.2, примеров 4, библ. 2.

I04. Способ получения порошковой целлюлозы. Ан И.П., Вострилова Н.В., Азимов З.А., Усманов Х.У. А.с. 777I2I (СССР). - Опубл. в Б.И., 1980, № 4I, РЖ Химия, 198I, I6 T26 П.

Для получения ПЦ непосредственно из низших сортов хлопкового линта и для упрощения процесса обработку сырья проводят варочно-гидролизующим раствором, содержащим I-3% HCl и 3-6% $HNO_3$ (модуль I:I2) при температуре кипения реакционной смеси и нормальном давлении в течение I,0-3,5 ч. Полученный продукт промывают горячей (70°) водой, затем 0,I-0,5%-ным раствором $Na_2CO_3$ при 50-60°, высушивают, размалывают и просеивают через сито. Выход ~84%. Полученная ПЦ может заменить пищевой крахмал при изготовлении электросварочных электродов. Экономия при этом составляет 220 тыс.руб. Пример. Линт 3-го сорта 2 ч обрабатывают 2%-ной HCl или 4%-ной $HNO_3$ . Выход ПЦ 84,3%, содержание лигнина 0,243%, объемный вес 0,33 г/см$^3$, растворимость в I%-ном NaOH 48,9, влажность 4,00%. Табл.3.

I05. Способ получения микрокристаллической целлюлозы, используемой для изготовления низкокалорийных пищевых продуктов и специй. Matela V., Dousová J., Vondráková S., Ticha T. A.c. I82527 (ЧССР). Způsob vyroby mikrokrystallicke celulozy,vhodne zejmene pro přípravu potravin s nizkou energetickou vydatnosti a jinych potravin a pochutin. - Опубл. I5.04.80. РЖ Химия, 198I, 4 P299 П.

МКЦ для указанных целей выделяли попеременной обработкой соломы или мякины водными растворами щелочей и кислот с последующей деполимеризацией изолированной МКЦ раствором кислоты. Деполимеризацию проводили после размола МКЦ в два этапа; первый - при атмосферном или повышенном давлении в 5% HCl 30 мин и прекращали отделением Ц от кислоты и промывкой её водой при I05°; второй - также в 5% HCl около I80 мин до нужной СП, после чего отмывали водой и полученную МКЦ размалывали до требуемой величины волокон. Примеров 3.

I06. Добавка, облегчающая размол целлюлозы. Нагаи Сусуму, Синдо Хироси, Нини Синду, Йосикава Норио. Пат. 55-7I893 (Япония). - Опубл. 30.05.80. РЖ Химия, 198I, I9 T72I П.

При размоле Ц вводят добавку, состоящую из смеси 40-80% NaOH и 60-20% фосфата или полифосфата натрия с добавлением I0-

20 г глюконата и/или цитрата натрия и, если необходимо, I-5 г комплексообразующего соединения. Использование предполагаемой добавки сокращает продолжительность размола на ~50%, а прочность бумажного листа возрастает на 20-25%.

I07. Деполимеризационные целлюлозные материалы с низкой степенью кристалличности на основе целлюлозных волокон и способ их получения. Международная заявка № 80/00843. Depolymerised cellulosic material with a low crystalline ratio obtained from cellulose fibres and method of preparation.-Опубл. I.05.80. Изобретения в СССР и за рубежом, вып. 56, № 6-I98I, с.78.

Деполимеризационные Ц порошкообразные материалы практически аморфной структуры получали выдерживанием Ц волокон в виде раствора в 40-ной HCl при > 38°, тщательно контролируя условия гомогенного гидролиза до получения продукта с СП I0-200. Деполимеризованную Ц выделяли из раствора и обрабатывали для получения порошкообразного продукта. Ил. 5, примеров 9.

I08. Исследование структуры и хроматографических свойств микрокристаллической целлюлозы, полученной из древесины березы. Котельникова Н.Е., Петропавловский Г.А., Погодина Т.Е. - Химия древесины, I980, № 6, с.3-I2.

Для получения МКЦ использовали сульфитную Ц из древесины березы. Облагораживание проводили I0%-ным раствором NaOH (к массе волокна) при I00°. Гидролиз до предельной СП осуществляли в I н HCl в течение 80-90 мин или в 2,5 н HCl - 30-40 мин при I05°. Очистку, сушку, определение СП и ВУС проводили по ранее описанным методикам. Показано, что МКЦ из древесины березы при использовании для разделения аминокислот в тонком слое имеет ряд преимуществ по сравнению с хлопковой МКЦ производства ФРГ. Табл.I, ил. II, библ. 9.

I09. Способ получения порошкового целлюлозного материала. Скороход Г.А., Стучков Г.С., Петренко Д.С., Скрипник В.А., Лукьянова Н.К., Прусский С.П., Ткачева Л.И., Иванова Л.М., Богатырев С.Г., Хусаинов Ш.Л., Аглиуллин Ф.Ф., Лебедев Н.В., Шарафутдинов Р.М., Кубасов В.Л. А.с. 800267 (СССР). - Опубл. в Б.И., I98I, № 4. РЖ Химия, I98I, 24 Т6I П.

Хлопковую или древесную Ц 70-90 мин обрабатывают при 92-98° 3%-ным водным раствором $HNO_3$ (М I:I0) до СП 650-800, промывают водой до нейтральной реакции, измельчают при pH I0-II, сушат и повторно измельчают в шаровой мельнице до размеров частиц 80-200 мкм. Зольность 0,I%. Такая ПЦ обладает повышенными фильтрующими свойствами и обеспечивает более тонкую очистку рассола в процессе ртутного, мембранного и диафрагменного электролиза. Табл. I, примеров 3.

II0. Способ получения целлюлозных порошков с высокоразвитой пористой структурой. Сарибаева Р.И., Василькова Т.В., Афанасьев В.А., Эльтеков Ю.А., Дерновая Л.И. А.с. 840062 (СССР). - Опубл. в Б.И., I98I, № 23. РЖ Химия, I982, 8 Т46 П.

Для получения ПЦ с высокоразвитой пористой структурой хлопковую Ц кипятят I5 мин в 0,I-I%-ном этанольном растворе кислоты Льюиса (например, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $BF_3$, эфират и др.), отжимают до 3-кратного привеса исходной навески, выдерживают I-2 ч при 70-I00°, промывают этанолом, водой, этанолом и сушат на воздухе. Удельная поверхность полученных ПЦ составляет ≤ I00 м²/г (по гексану). Дополнительный прогрев порошков при I00° 30-60 мин в токе гелия обеспечивает рост удельной поверхности ПЦ в несколько раз: измеренные при 20° методом газоадсорбционной хроматографии (адсорбат - пары н-гексана) величины удельной поверхности достигают в некоторых случаях 500 м²/г. Получаемая предлагаемым способом ПЦ характеризуется предельной СП-I00-I50, содержание СНО- и СООН-групп 0,4 и I% соответственно, зольность менее I%. Табл. I, примеров 3.

III. Способ размола целлюлозы. Неделчева М.П., Младенова Е.П., А.с. 30390 (НРБ). Метод за размилане на целулоза. - Опубл. 25.06.8I. РЖ Химия, I983, 3 Т809 П.

В процессе размола Ц добавляют модифицированный лигнин в количестве 0,2-20% от массы абс.сухой Ц, содержащий 5-I5% ОН-групп и 3-I0% СООН-групп. В качестве модифицированного лигнина используют хлорлигнин, нитролигнин или окисленный нитролигнин. Введение добавки значительно ускоряет процесс размола Ц и улучшает её физико-механические свойства без возникновения технологических затруднений при производстве бумаги. Пример. К сульфатной небеленой Ц добавляют 2% хлорлигнина и размол проводят в мельнице "Йокро" при концентрации массы 4,5% до степени размола 60°ШР, что достигается за I4 мин. Если вести размол без добавки хлорлигнина, то процесс продолжается 64 мин. Табл.3, примеров 3, библ. 3.

II2. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Димов К.Д. Симеонов Н.П., Павлов П.Г., Симеонска Т.П., Бандова М.Ц., Асенов А.Г. А.с. 30845 (НРБ). Метод за получаване на микрокристална целулоза. - Опубл.25.09.8I. РЖ Химия 1983, 5 TI7 П.

Высококачественную МКЦ из отходов вискозного или Ц производства получают путем кислотного гидролиза с одновременным отбеливанием. Пример. I0 г коротковолокнистой Ц с СП I200, содержанием сухого вещества 45%, $\alpha$-Ц ~85%, пентозанов, восков и пигментов >I0% кипятят в 200 мл 5%-ного раствора $H_2SO_4$ (или HCl ) в присутствии I0 мл $H_2O_2$ ( $Cl_2$, гипохлорит Na ) I20 мин. Продукт фильтруют, промывают деминерализованной водой до нейтральной реакции и сушат при I00°. Полученная МКЦ по зольности, содержанию хлоридов, крахмала, потерям при сушке и растворимости в воде соответствует требованиям отраслевого норматива 0268340-77. Табл. I, примеров 6, библ. 5.

II3. Способ получения порошкообразного целлюлозного материала. Dietrich K.,Loth F.,Fanter C.,Schubert W.,Janetz R.,Aleithe B. Пат. 20I45I (ГДР). Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Cellulosematerial.- Опубл. 04.I2.8I. РЖ Химия, 1984, 5 T3I87 П.

ПЦ получают путем обработки волокнистой (буковой) Ц водным раствором затвердевающей смолы (например, меламиноформальдегидной), последующей сушки и размола (вначале в ножевой, а затем в шаровой мельницах). Обработка придает хрупкость Ц материалу, что облегчает её размол, повышает насыпной вес порошка и содержание тонкой фракции частиц. Фракционный состав продукта, %-мкм: 6,2->500, 22,2 - >250, 65,4 - >I00, 5,4 - >50, 0,8 - <50. Насыпной вес $360 \cdot I0^3$ кг/$м^8$, содержание смолы в продукте ~II%. Ц без пропитки смолой при аналогичных условиях содержит 26,8% фракции >500 мкм, насыпной вес $77 \cdot I0^3$ кг/$м^3$. Примеров 7, библ.4.

II4. Способ получения микрокристаллических целлюлозных продуктов. Łaszkiewicz B., Struszczyk H., Siedlecka P., Dróżdz H., Koch S. Пат. I092I0 (ПНР). Sposób wytwarzania mikrokrystalicznych produktow celulozwych. - Опубл. 3I.0I.8I. РЖ Химия, 1982, 5 T27 П.

Ц материалы, главным образом отходы вискозного шелка, гидролизуют, используя растворы неорганических и органических кислот и их солей (предпочтительно $H_2SO_4$ ) с концентрацией > 5 г/л при 96-I05° и интенсивно перемешивая I0 мин - I3 ч. Получают дисперсию МКЦ с фибриллярной структурой, которую подвергают дальнейшей обработке: фильтруют, удаляют загрязнения, обессеривают, отбеливают, подкисляют и промывают. Полученный Ц продукт в виде ~I0%-ной водной дисперсии МКЦ с плотностью ~I г/$см^3$ вводят в разбавленную вискозу (с содержанием Ц ~0,2%) в количестве 200-600% в пересчете на $\alpha$-Ц в вискозе и при непрерывном перемешивании подают в осаждаемую кислотную ванну с I0%-ным избытком $H_2SO_4$ по сравнению с NaOH в вискозе. Получаемый таким образом МКЦ продукт далее подвергают химической обработке. МКЦ характеризуется развитой поверхностью (увеличение до 7 раз по сравнению с известными способами) и СП 40-200. МКЦ продукты могут применяться как нейтральные химические носители (вода, жиры, красители), как пластификаторы при переработке пластмасс, а также как связующие в строительстве и фармацевтической промышленности. Ил.6

II5. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Koch S., Zalewski S., Siedlecka P.,Skoracki J.,Gruduk R. Пат.II2067(ПНР). Sposób wytwarzania celulozy mikrokrystalicznej.-Опубл. I0.II.8I. РЖ Химия, 1982, 22 T28 П.

Для получения МКЦ водный 0,I-I,5%-ный раствор отходов ксантогената щелочной Ц (отходы производства вискозного волокна), содержащий 0,6-0,9% NaOH, вспрыскивают в коагуляционную ванну с температурой 50-90° (60-70°), содержащую серную или уксусную кислоты или их соли в избытке более чем 0,5 (5,I0)% по отношению к NaOH . Дисперсию высажденной МКЦ загущают фильтрацией, например, с помощью рукавных фильтров, и подвергают химической и облагораживающей обработке. Отбеливание проводят раствором NaOCl(0,05 г/л активного хлора), после чего гипохлорит разлагают HCl концентрации 0,3 г/л. МКЦ промывают водой и фильтруют на вакуум-фильтре, добавляют консервант (например, натрийбензоат) в количестве

0,5% на готовый продукт и получают с содержанием Ц 4,5%. Примеров 2.

II6. Процесс получения целлюлозы. Thompson J. B . Пат.4307I2I (США). Process for preparing of cellulose. - Опубл. 22.I2.8I. РЖ Химия, I982, I7 Т8 П.

Для получения очищенной тонковолокнистой Ц, приемлемой для употребления в пищу человека, используют с/х отходы, содержащие относительно небольшие количества лигнина (шелуха соевых бобов, гороха, отруби и др.). Отходы суспендируют в воде и двукратно обрабатывают хлором при температуре и времени, необходимых для растворения большей части не Ц материала. Избыток хлора удаляют нагреванием смеси до кипения, добавляют основание ( NaOH , KOH , $Na_2CO_3$ ) и варят. Выделенную Ц сушат и размалывают. Исходный лигно-Ц материал или окончательно выделенную Ц экстрагируют растворителем для удаления липидов. Для повышения степени отбелки сваренную Ц обрабатывают хлором. Пример. I кг соевой шелухи (20 меш) экстрагируют горячим гексаном, удаляя 20,2 г липидов. Остаток диспергируют в 6,5 л воды, подают $Cl_2$ (40 г) и оставляют на I8 ч. Смесь медленно нагревают до кипения и греют 2,5 ч, перемешивая. Выделяющийся хлор поглощают NaOH . Горячую смесь фильтруют, осадок промывают горячей водой, вновь диспергируют в 1 л воды, обрабатывают $Cl_2$ (40 г) и выдерживают 8 ч. После удаления избытка хлора к раствору добавляют 70 г NaOH в 500 мл воды и смесь кипятят I,5 ч. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, диспергируют в 3 л воды, вновь обрабатывают $Cl_2$, фильтруют, промывают, сушат при 30° в вакууме и размалывают (200 меш). Выход Ц 4I%. Порошок используют для приготовления низкокалорийного хлеба. Ил. I, библ. 6.

II7. Сравнительные исследования деструктивного распада макромолекул целлюлозы в присутствии хлористого водорода и кислот Льюиса. Сарыбаева Р.И., Василькова Т.В., Султанкулова А.С. - Известия АН Киргизской ССР, I98I, № I, с.55-59.

Сравнение кинетики деструктивного распада в присутствии каталитических количеств льюисовских кислот (ЛК) - $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SbCl_5$ , $SnCl_4$ и др. (концентрация не более $I0^{-3}$ молей на I ангидрозвено Ц) и HCl при температуре кипения органического растворителя с последующей сушкой образцов при I00° даже при десятикратном избытке HCl по сравнению с кислотами Льюиса позволяет сделать вывод о значительно более эффективном воздействии последних. Показано, что химизм действия льюисовских кислот в основном определяется их донорно-акцепторным взаимодействием с глюкозидными атомами Ц, которое может иметь место за счет вакатной орбитали центрального атома кислоты и свободной электронной пары кислорода, а не под влиянием HCl , внесенного вместе с ЛК или появившегося в результате взаимодействия их с Ц. Приведены результаты, позволяющие косвенно судить о самом факте такого комплексообразования и устойчивости комплекса ЛК-Ц. Показано отличие в химическом поведении Ц в присутствии ЛК и HCl в реакциях реверсии и деполимеризационных процессах. Табл. 3, библ. 7.

II8. Микрокристаллическая целлюлоза из отходов трикотажа. Anand S.M., Chawla J.S. Microcrystalline cellulose from hosiery waste.- Research and Industry, 1981, vol.26, N 4, p.227-230(англ.). РЖ Химия, I982, 20 Т30.

Белые куски трикотажа измельчали и кипятили в 5%-ном водном растворе NaOH 3 ч для удаления щелочерастворимых веществ. Продукт промывали водой и щелочную обработку повторяли при меньшей концентрации NaOH . Затем продукт отбеливали при 95-98° 2 ч, добавляя к нему небольшие количества $NaClO_2$ и HCl . Состав полученной Ц: α-Ц 99%, лигнин 0,04%, пентозаны 0,03%, белизна 93%. Ц гидролизовали разб. HCl при I00-I04° и промывали водой, спиртом. Деполимеризованную Ц механически измельчали в водной среде 0,5 ч и сушили в печи. Свойства конечного продукта зависели от модуля ванны, типа измельчителя, времени и способа сушки. Найдено, что сушка в печи при I00° дает изменения в цвете. Лучшие результаты получены при сушке распылением (концентрация 3,5-5%, скорость подачи 6 л/ч, скорость воздуха 250 м/ч, температура на входе I75-200°). Полученный порошок белого цвета, без запаха, нерастворим и диспергируем в воде, слабо набухает в разбавленной щелочи, нерастворим и устойчив в разбавленной кислоте, нерастворим в большинстве органических растворителей. Около 99% продукта проходит через сито I00 меш. Метод получения МКЦ не требует больших затрат энергии по сравнению с получением такой Ц из других источников. Выход 80%. Продукт отвечает требованиям стандарта. Табл. 4, библ. I2.

II9. Микрокристаллическая целлюлоза (Avicel) из быстрорастущих индийских пород. Manavalan R., Mithal B.M., Anand S.M., Shawla J.S. Microcrystalline cellulose (Avicel) from fast growing Indian species.- Indian Pulp and Paper, 1981, vol.36, N 3, p.13,15-16 (англ.). РЖ Химия, I983, 8 Т25.

Для получения МКЦ с СП I90-280 из I0 пород быстрорастущей индийской древесины (тополь, бум.дерево и др.) проводят предгидролиз и сульфатную варку щепы с последующей обработкой полученной Ц 2,5 н раствором HCl при I05°C I5 мин, размолом массы и сушкой её органическими растворителями. 98% образовавшейся таким образом МКЦ проходило через сито с отверстиями I00 меш; растворимость Ц в спирте составляла 0,05%, влажность < 5%. Разработанный способ даст возможность получать Ц более высокого качества, чем известный, который отличается проведением сушки МКЦ путем её вымораживания. Табл.2, ил. 5, библ. I2.

I20. Размол целлюлозы в лабораторной мельнице. McKenzie A.W., Prosser N.A. The beating action of a PFI mill. - Appita (J. of the Australian Pulp and Paper Industry), 1981, vol.34, N 4, p.293-297 (англ.). РЖ Химия, I98I, I4 Т664.

Исследованы условия размола Ц (сульфатной небеленой из сосны и эвкалипта, термомеханической древесной массы из сосны и др.) на лабораторной мельнице типа PFI при концентрации I0% и скорости вращения корпуса мельницы 500, I000 и 5000 об/мин. Для лабораторной мельницы определены зависимости влияния скорости размола, зазора между режущими ножами, концентрации массы на качество разработки волокон. Ил. 6, библ. I2.

I2I. Уменьшение расхода энергии при размоле путем использования добавок сахаридного типа. Kutasi T. Az őrlési energia csökkentése szacharid típusú adalékanyagok alkalmazásával. - Papiripar, 1981, köt.25, N 2, l. 49 (венгр.). РЖ Химия, I98I, 19 Т724.

При размоле сульфатной Ц к массе добавляли различные полисахариды и оценивали расход энергии и свойства получаемой Ц. Установлено, что наиболее эффективной добавкой является соль Na - КМЦ, которая образует на поверхности Ц волокон тонкий слизистый многельный слой и делает их более пластичными, в результате чего преобладает процесс фибрилляции, а образующиеся фибриллы не

отрываются от основной массы волокон. Na -КМЦ проявляет свое действие до начала механо-химической деструкции, т.е. до отделения фибрилл.

I22. Критериальная зависимость параметров гидролизного процесса при гидролизе аморфной части. Соколов Т. Критериална зависимост на параметрите на хидролизния процес при хидролизиране на аморфната част на целулозата. - Химия и индустрия (НРБ), I98I, № I0, с. 457-459, 434, 435 (болг.). РЖ Химия, I982, I2 П9.

Рассмотрены обобщающие зависимости регулирования процесса при контролируемом гидролизе аморфной части Ц разбавленными минеральными кислотами с целью модификации её в МКЦ. Показано, что полный гидролиз достигается при определенном значении критерия гидролиза, специфического для каждого вида Ц материала; критерий гидролиза можно использовать для координации и регулирования параметров процесса гидролиза: температуры и продолжительности реакции, вида и концентрации кислоты, реакционной способности Ц. Библ. 32.

I23. Способ получения порошкообразной целлюлозы. Тарасова Е.Н., Колено В.А., Солодкова Т.К., Шаршеналиева З.Ш. А.с. 95285I (СССР). - Опубл. в Б.И., I982, № 3I.

ПЦ получают обработкой Ц раствором конц. HCl, $H_2SO_4$ или $HNO_3$ в среде органического растворителя, например, хлористого метилена, нитрометана, н-гексана, нитробензола, I5-35 мин при 40-60°, модуле I:I0 - I:30 и содержании кислоты 0,5-0,7 об.%. Выход продукта 78-98%. СП 80-220. Примеров I2.

I24. Способ получения мелкодисперсной целлюлозы. Oprea K., Nagulianu C., Popa M., Weiner F. Пат. 76II6 (СРР). Procedeu de obtinere a celulozei micronizate. - Опубл. 30.09.82. РЖ Химия, I983, I8 Т35 П.

Мелкодисперсную Ц получают кислотным гидролизом Ц-содержащих материалов, например, 30%-ной $H_2SO_4$ (модуль ~I:20) при 50° в течение 5 ч. Гидролизат обрабатывают I8%-ным раствором NaOH при 20°. После этого фильтруют, отмывают водой до pH 7 и обрабатывают 2 ч 2 н $H_2SO_4$ . Полученный продукт отмывают водой и сушат в токе воздуха при 60°. Продукт содержит I,I% золы, имеет СКр

50,35%, влажность 7,4%, размеры частиц 50-600 мкм (средний 100 мкм), плотность I,562 г/см$^3$, стабильность при pH < 7  4,I, при pH > 7  5,5. Табл. I, примеров 2, библ. I.

I25. Получение микропорошков из целлюлозы или её эфиров. Garduck F.I., Rahse W., Wüst W., Pabel H. Заявка 303800I (ФРГ). Verfahren zur Herstellung von Mikropulvern aus Celluloseether oder Cellulose. Опубл. 6.05.82. РЖ Химия, I983, 6 Т79 П.

Получен сыпучий порошок, способный давать высоковязкие растворы, при минимальном разрушении макромолекул Ц. Ц или её эфиры, имеющие тонковолокнистую или ватообразную структуру, при обработке переводят в твердую или хрупкую форму и размалывают до такой степени, чтобы 90% частиц имели размер 125 мкм. Твердую или хрупкую структуру материала получают в вибрационных и шаровых мельницах или в гранулировочных прессах. В результате получают материал с насыпной массой 280-480 г/л. Размол проводят в струйных, ударно-дисковых или ударно-отражательных мельницах. В качестве Ц используют линтер, сосновую или буковую Ц, в качестве эфиров Ц - алкил-, алкилгидроксиалкил- или карбоксиалкил-Ц с влажностью 0,5-20%. Продукт используют как добавку к известковому штукатурному раствору или в качестве клея для обоев. Табл. I, примеров 5.

I26. Способ получения кристаллической целлюлозы. Такэо Кимио, Заявка 57-I95I0I (Япония). - Опубл.30.II,82. РЖ Химия,I983, 2I TII П.

Для получения кристаллической Ц с высоким выходом и высокой степенью белизны влажную Ц, полученную обычными способами, включая отбелку, подвергают кислотному гидролизу 0,I-2,5 н раствором минеральной кислоты (предпочтительно HCl и особенно $H_2SO_4$) при модуле ванны 3-50 и 90-I60° в течение I0-I80 мин. Процессы разрыхления, резки и очистки полученной кристаллической Ц не обязательны.

I27. Способ получения тонкодисперсных целлюлозных порошков. Миямото Кимито. Заявка 57-2I223I (Япония). - Опубл. 27.I2.82. РЖ Химия, I984, 2 Т30I9 П.

Для получения тонкодисперсных ПЦ, используемых при прессовании таблеток и переработке в фармацевтической, пищевой и косметической пром-сти, Ц волокна для химической переработки диаметром 2-20 (5-I0) мкм подвергают гидролизу минеральными кислотами ( HCl , $H_2SO_4$ , $H_3PO_4$ ) с целью деполимеризации до средней СП I00-300, затем массу разбавляют водой или водным раствором до концентрации деполимеризованной Ц I-20% и обрабатывают в аппаратах с мешалками при больших сдвиговых усилиях для разрыва волокнистых частиц до размера, обеспечивающего их прохождение через металлическую сетку 60 меш.

I28. Исследование делигнификации и растворения углеводного комплекса низкосортного линта при получении порошковой целлюлозы. Ан И.П., Зарипова А.М., Тишабаев У.Т., Усманов Х.У. - Химия древесины, I982, № 3, с.I5-I6.

ПЦ, полученную из низкосортного линта (4-й сорт) путем обработки его водным раствором $HNO_3$, что позволяет совместить делигнификацию и окислительно-гидролитическую деструкцию, использовали в составе покрытий электродов взамен пищевых продуктов (крахмал, декстрин). Для этого к линту добавляли 0,2% к массе сырья смачиватель ОП-I0, заливали раствором $HNO_3$ (лучше 4%-ную), гидромодуль I:I5, и обрабатывали при 98° I35-240 мин до перехода Ц в порошкообразное состояние. ПЦ светло-желтого цвета промывали горячей водой (70°), 0,5%-ным раствором NaOH (60°) и снова водой до нейтральной реакции. При такой обработке в раствор переходит до 97% лигнина, содержащегося в сырье. ПЦ имеет следующие показатели: СП I50-200, объемная масса 3,9 г/см$^3$, растворимость в I%-ном растворе NaOH 39%, содержание лигнина 0,34%, зольность 0,27%. Табл. 2, библ. 8.

I29. Организация и перспективы развития технологии производства микрокристаллической целлюлозы в СССР. Зорина Р.И., Буров А.В., Ельницкая З.П., Шаповалов О.И.- В сб.: Состояние и перспективы развития технологии и оборудования целлюлозно-бумажной пром-сти. Материалы Всес.науч.- техн.конф. (29 сент.- I окт.). Тез. докл. - Л., I982. с. I2I-I22.

Разработаны технологические режимы процесса получения МКЦ. Приводятся показатели для МКЦ, полученной из хлопковой, сульфатной и сульфитной Ц (предельная СП, удельная поверхность, содержание кристаллической фракции, размер кристаллитов, содержание золы, белизна и насыпная масса). Развитие производства МКЦ позволит использовать её при получении гелей, применяемых для упрочения бумажного листа в сухом и мокром формовании, в пищевой промышленности в качестве инертной добавки, косметике, фармакологии, а также в качестве сорбента.

130. О некоторых особенностях рекристаллизации целлюлозы в твердой фазе. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е., Волкова Л.А. Cellulose Chemistry and Technology , I982, т.I6, № 3, с.247-260 (рус.).

Способы получения МКЦ из хлопковой и древесной (березовой) Ц описаны ранее. Аморфизованные Ц I получали путем сухого размола МКЦ в вибраторе по М.Ф.Арденне. Время аморфизации древесной МКЦ 20 мин, тогда как хлопковой - более I80; индекс кристалличности при этом падает с 0,67 и 0,80 до 0,2, а средняя СП со I72 и I78 до I29 и I35 соответственно. Образцы регенерированной ПЦ получали двумя способами: I. Растворяли хлопковую МКЦ в 83%-ной фосфорной кислоте в пределах концентраций 0,5-I0%, а высажденную водно-спиртовой смесью (I:I) Ц сначала промывали этой же смесью, а затем этанолом. ПЦ II имеет индекс кристалличности ~ 0,44, а средняя СП падает до II5. 2. Путем омыления ТАЦ-II метилатом натрия в сухом метаноле с последующей промывкой этанолом, водой и вновь этанолом. Регенерированная Ц II имела индекс кристалличности ~ 0,40. Табл. 4, ил. 8, библ. I6.

I3I. Азотнокислый способ получения целлюлозного порошкового материала из низких сортов хлопкового линта. Усманов Х.У., Ан А.П., Зарипова А.М., Явдошин И.Р., Ковтун О.И. - У Всес.конф. по химии и физике целлюлозы, Ташкент, октябрь, I982, Тез. докл., ч.2, Химия целлюлозы. Ташкент, I982, с.II3.

Определены оптимальные условия получения Ц в форме порошка непосредственно из линта в одну стадию путем совмещения процесса делигнификации линта и окислительно-гидролитической деструкции Ц. С этой целью линт обрабатывали 4%-ной $HNO_3$ при 98° I80-I90 мин, затем промывали водой, 0,5%-ным раствором NaOH , сушили и размалывали или обрабатывали линт варочно-гидролизующим раствором, содержащим 4% $HNO_3$ и 2% HCl при модуле I:I2, смесь кипятили при нормальном давлении I00-I20 мин. ПЦ содержит лигнина 0,34%, золы 0,27%, средняя СП I75. Электроды марки АНО-6, изготовленные из такой ПЦ, соответствуют требованиям ГОСТа 9466-75.

I32. Способ получения целлюлозных порошков. George J., Steege H.-H. Fanter C., Loth F. Пат. 203322 (ГДР). Verfahren zur Herstellung von Zellulosepulver . - Опубл. I9.I0.83. РЖ Химия, I984, II Т3022 П.

ПЦ получают путем добавления к волокнистой Ц водной дисперсии, содержащей 5-I5% МКЦ, полученной путем кислотного гидролиза волокнистой Ц до предельной СП с последующим выделением микрокристаллитов коллоидным размолом в воде в количестве 5-50(5-20) ч/I00 ч волокнистой Ц, сушки смеси при 80-I20° до содержания воды $\leq$ 5% и обычного размола. Смешение с водной дисперсией МКЦ производят в измельчителе. Пример. I00 г разрыхленной Ц смешивают 30 мин при 20° с 200 I0%-ной водной дисперсии МКЦ, сушат при I05° до 5%-ного содержания воды и после охлаждения размалывают в две стадии на ударной мельнице с крестообразным билом, причем на первой ступени применяют сито с отверстиями I мм. Полученный порошок имеет 96% частиц < I00 мкм и 4% >I00 мкм, насыпной вес I03 кг/см$^3$. Примеров 6, библ. 2.

I33. Способ получения стойкой к ферментам целлюлозы. Philipp B., Dan Dao Cong, Jacopian V.,Heger A . Пат. 203725 (ГДР). Verfahren zur Herstellung Resistenter Cellulose. - Опубл. 2.II.83. РЖ Химия, I984, I3 Т30I8 П.

Стойкую к действию деструктирующих ферментов Ц получают облучением Ц в виде порошка, волокон, листов электронами при дозе 0,I-2 Мрад или $\gamma$-лучами при дозе 0,I-5 Мрад. Необходимая доза облучения может быть достигнута за несколько сеансов. Примеров 5, библ. 8.

I34. Микрофибриллированная целлюлоза. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R . Пат. 4374702 (США). Microfibrillated cellulose.- Опубл. 22.02.83. РЖ Химия, I983, 22 Т25 П.

Для получения МФЦ волокнистую суспензию с массовой долей волокон $\leq$ I0 (4-7)% обрабатывают в гомогенизаторе, в котором она проходит через отверстия малого размера, подвергаясь воздействию высокого давления (минимум 20,67, предпочтительно 34,45-55,I2 МПа) и сдвиговых усилий, возникающих в результате удара движущегося с большой скоростью потока о твердую поверхность установленной вертикально направлению струи преграды. Нагревание суспензии до 50-80° ускоряет получение МФЦ. Исходным сырьем служит любая Ц или другой волокнистый полуфабрикат, а также вода или химически инертная жидкость, например, ДМСО, глицерин, низшие спирты. Получаемая МФЦ является мелкодисперсным материалом с сильно развитой поверхностью частиц, высокой адсорбционной и реакционной способностью и способностью к образованию связей, однако при этом не происходит существенного химического изменения или разложения Ц, и её СП не изменяется.

В процессе микрофибриллирования Ц переходит в гелеобразное состояние подобно крахмалу, т.е. быстро загущается с резким повышением вязкости, что обеспечивает высокую стабильность такой волокнистой суспензии. При её разбавлении водой до массовой доли МФЦ 0,5% за I ч от волокнистой суспензии отделяется ≤40% воды, а ≥60% удерживается. ВУС такой Ц составляет > 280% от её массы. Скорость гидролиза МФЦ при 60° в I М растворе $HCl$ в два раза больше, чем у Ц, подвергнутой интенсивному размолу обычными способами до 83°Ш.

Уникальные свойства МФЦ позволяют использовать её в смесях от 0,5 до 40% с различными волокнами для придания бумаге и нетканым материалам специальных свойств, например, повышенной прочности.

I35. Способ размола целлюлозы и добавка для размола. **Hyde J.A., Breslin M.D., Kaplan R.I.** Пат. 4383889 (США). **Pulp refining process and additive therefor.**- Опубл.I7.05.83. РЖ Химия, I984, 3 Т3I48 П.

Для снижения потери белизны размол химической Ц проводят в присутствии 0,0025-0,5% (к массе Ц) смеси ≥ I низкомолекулярного полимера (молекулярная масса I000-5000), включающего звенья акриловой кислоты, и ≥ I неорганического полифосфата (СП I0-40) при их соотношении в смеси I0/I-I/I0. Пример. Из хвойной Ц со степенью белизны 85 готовят 2%-ную водную суспензию (pH 4), используя воду, содержащую $5.IO^{-5}$% $Fe^{3+}$. Размол массы до степени размола I50, определенной на канадском стандартном приборе, проводят без добавок и в присутствии 0,06% смеси(ч.) 4 неорганического полифосфата $(KaPO_3)_{21}$ Glass H и I полиакриловой кислоты со средней молекулярной массой, определенной методом ГПХ, 2I00. Белизна Ц после размола без добавок и с добавками - 7I и 80,5 соответственно. Табл. 4, примеров 3, библ. 2.

I36. Легкогидролизуемая целлюлоза и её получение. **Cruz M** . Пат. 4391973(США). **Readily hydratable cellulose and preparation thereof.**- Опубл. 5.07.83. РЖ Химия, I984, 5 Т3028 П.

Для получения ПЦ, образующей в воде стабильные суспензии, используют механически фибриллированную (размолотую) древесную Ц со степенью помола I00-650°ШР, которую обрабатывают 8-I0%-ным раствором $HCl$, промывают и сушат. Полученную тонкодисперсную Ц используют для приготовления косметических препаратов, кремов и др. целей. Табл. I, примеров 3, библ. [illegible].

I37. Способ обработки целлюлозы. **Moscu V., Ciobanu D., Lupu C.** Пат. 79I43 (СРР). **Procedeu pentru tratarea pastei de celuloză.**- Опубл. 30.04.83. РЖ Химия, I985, 6, ФI54 П.

С целью облегчения размола и фибрилляции Ц для бумаги подвергают термообработке при 380-450° 30-60 с. Пример. Сульфатную небеленую Ц с консистенцией 25% подвергают термообработке 50 с при 400° во избежании агломерации волокна. Полученная Ц имеет разрывную длину I0 800 м, прочность на сжатие 5,3 кгс/см$^2$, прочность на разрыв I24 г.

I38. Получение частиц микрокристаллической целлюлозы повышенной стабильности. Кояма Такахиро, Заявка 58-34802 (Япония). - Опубл. I.03.83. РЖ Химия, I984, I8 Т3207 П.

Для повышения агрегативной устойчивости поверхности частиц МКЦ карбоксиэтирифицируют смесью алифатического спирта, $CH_2ClCOOH$ и воды. Массовое соотношение воды и спирта 6/I00 - 2/I00, молекулярное соотношение воды и гликозидных звеньев I/3-5, степень этерификации 0,05-0,8 (в расчете на гликозидное звено).

I39. Размол целлюлозы с повышенным содержанием $\alpha$-целлюлозы для конденсаторной бумаги. Гузеев В.И., Миткова В.В., Заплатина В.М. - В кн.: Совершенствование технологии производства тонких электроизоляционных видов бумаги. Киев, I983, с.38-48. РЖ Химия, I984, 24 Т3209.

Приведены результаты исследований возможности улучшения размола Ц с повышенным содержанием $\alpha$-Ц с помощью химических добавок. Установлено, что кислотная обработка позволяет получить высокофибриллированную суспензию с необходимыми качественными показателями.

I40. Отходы хлопкоочистительной промышленности - сырье для производства карбоксилсодержащих целлюлозных сорбентов. Султанкулова А.С., Сарибаева Р.И. - В кн.: Тез.докл.Респ. межведомственного семинара-совещания Переработка, деструкция и стабилизация полимерных материалов, ч.I. Душанбе: Ирфон, 1983, с. 4-I5.

Обработкой несортового Ц материала (отходы хлопкоочистительных заводов) растворами кислот Льюиса ( $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ и др.) получают ПЦ с предельной СП и длиной частиц менее 0,25 мм (~97%); содержание СООН-групп до 4,5%. Получаемые Ц сорбенты не уступают обычно используемым карбоксилсодержащим катионитам на основе Ц. Библ. 3.

I4I. Получение микрокристаллической целлюлозы из соломы зерновых и оценка её как таблеточного наполнителя. Jain J.K., Dixit V.K., Varma K.C. Preparation of microcrystalline cellulose from cereal straw and its evaluation as a tablet excipient. - Indian J. of Pharmaceutical Sciences, 1983, vol.45, N 2, p. 83-85 (англ.). РЖ Химия, 1984, I 02I4.

Для получения МКЦ, пригодной в качестве таблеточного наполнителя, солому обрабатывали I0%-ным NaOH при I00° 8 ч, несколько раз промывали водой и обрабатывали 0,I н HCl 3 ч. После промывания водой высушивали при 30° ± 3°. Сырец встряхивали с I,5 н HCl и NaCl, суспензию фильтровали, суспендировали в воде, фильтровали и отбеливали свежим раствором хлора; $\beta$- и $\gamma$-фракции МКЦ удаляли, промывали водой до нейтральной реакции с фенолфталеином, сушили и измельчали до 200 меш; выход I7%. Сыпучесть полученной МКЦ выше, а прессуемость несколько меньше, чем МКЦ торговых образцов. Показано, что МКЦ может быть использована в качестве таблеточного наполнителя. Табл. 2, библ. 5.

I42. Микрокристаллическая целлюлоза из кочерыжек кукурузных початков. Nagavi B.G., Mithal B.M., Chawla J.S. Microcrystalline cellulose from corncobs.-Research and Industry, 1983, vol.28, N4, p.277-280 (англ.). РЖ Химия, 1985, I5 П2.

Для получения МКЦ кочерыжки кукурузных початков измельчают, обрабатывают 0,I и I%-ным раствором NaOH (отношение твердое вещество: жидкость I:5, I:6, I:8 и I:I0), выдерживают при 25 и 75° 24 ч и определяют содержание лигнина, холоЦ, пентозанов, $\alpha$-Ц и перманганатное число. Затем образцы, обработанные I%-ным раствором NaOH (отношение твердое вещество:жидкость I:6, выдерживание при 25 и 75°), в три стадии обрабатывают $Cl_2$ и $ClO_2$ с последующей экстракцией I%-ным щелочным раствором. После промывки и сушки воздухом образцы подвергают гидролизу 0,5, I,0, I,5, 2,0, 2,5 и 5,0 н HCl при I05° I5 мин, промывают от кислоты и механически измельчают. Коллоидный раствор отфильтровывают, сушат на воздухе и МКЦ измельчают до порошка.

I43. Микрофибриллированные целлюлозные продукты: свойства, применение и коммерческий потенциал. Turbak A.F., Snyder F. W., Sandberg K.R. Microfibrillated cellulose product: properties, uses, and commercial potential. - J. of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1983, vol.37, p. 815-827 (англ.).

См. I.22.

I44. Высушенная вымораживанием микроволокнистая целлюлоза. Заявка I25850 (ЕПВ). Freeze dried microfibrillar cellulose. - Опубл. 2I.II.84. Изобретения стран мира, 1985, вып.77, № 7, с.I0.

Абсорбирующая Ц содержит чешуйки микроволокон, которые имеют неправильную форму и образуют стенки, охватывающие пустоты. Ц получают размолом водной суспензии Ц волокон с последующей сушкой вымораживанием. Такая Ц пригодна для изготовления гигиенических салфеток, тампонов, пеленок и других изделий, поглощающих выделения человека.

I45. Способ получения порошкообразной целлюлозной композиции. Loth F., Fanter C., Dautzenberg H., Dietrich K. Пат. 208I59 (ГДР). Verfahren zur Herstellung pulverformiger Cellulosekompositionen.- Опубл. 28.03.84. РЖ Химия, 1985, I ФII2 П.

Волокнистый Ц материал смешивают 5-60 мин при I5-60°, одновременно механически воздействуя водным раствором гидрофильного высокомолекулярного вещества (ВМС) при массовом соотношении

Ц и ВМС от 50/I до 2/I, преимущественно от 20/I до 2/I. Гидрофильное ВМС в процессе смешивания переводят в водонерастворимое состояние путем образования полисолей, осаждения или сшивки молекул и фиксируют его в Ц композиции. Затем композицию сушат при 80–I20° до остаточной влажности < 5% и подвергают одно- или многоступенчатому размолу. Способ ведет к большой легкости размола волокнистой Ц, а полученная ПЦ обладает повышенным водоудержанием. В качестве гидрофильного ВМС применяют ионные или неионные, природные или синтетические ВМС, преимущественно полисахариды и их производные, например, Na-КМЦ. Пример. I00 г буковой сульфитной Ц в виде флоккул смешивают в смесителе при ~20° 30 мин с I70 г 4%-ного водного раствора Na-КМЦ. Полученный продукт сушат 4 ч при I05° до остаточной влажности < 5% и после охлаждения подвергают двухступенчатому размолу в крестовой мельнице, при этом на первой ступени применяют сетку с отверстиями диаметром I мм, а на второй – с отверстиями диаметром 0,2 мм. Получают ПЦ с распределением частиц по диаметру (%): 6,8 >I00 мкм, 2I,4 >70, I7,4 >50, 9,2 >30, 45,2 <30 мкм. Насыпная масса ПЦ $75 \cdot 10^3$ кг/м$^3$, водоудержание II0,5%, растворимость в воде 5%. Примеров I2, библ. 2.

I46. Гомогенизация суспензии микрокристаллической целлюлозы. Иокота Хироси, Окумура Иосиаки. Заявка 59-I2638 (Япония). – Опубл. I2.7.84. РЖ Химия, 2I Ф20 П.

Высокостабильную суспензию МКЦ в воде при очень малом содержании твердой фазы (I–I5%) получают, используя гомогенизатор высокого давления (дана схема), в котором производят обработку Ц сырья (древесной Ц или хлопкового линта) кислотой с последующим удалением аморфной фазы. Суспензию Ц в воде подают в гомогенизатор через штуцер малого диаметра с начальным давлением на входе до 200 кГ/см$^2$. При движении потока возникает разность давлений, поддерживающая это движение, причем при столкновении частиц скорость замедляется и возникают сдвиговые и срезающие усилия, которые приводят к образованию мелкодисперсной твердой фазы. Многократное повторение операций гомогенизации позволяет получить суспензию МКЦ в состоянии стабильного геля. Приведены схема аппарата и краткое описание его устройства.

I47. Сушка вымораживанием микрофибриллярной целлюлозы. Chatterjee P.K., Makoui K.B. Пат. 4474949 (США). Freeze dried microfibrilar cellulose. – Опубл. 2.I0.84. РЖ Химия, I985, 9 Ф25 П.

Для получения Ц с высокой поглотительной и удерживающей способностью, используемой в производстве санитарных салфеток, пеленок, перевязочного материала и др., Ц волокна диспергируют с образованием разбавленной водной суспензии, содержащей от 0,5 до I0% Ц. В качестве Ц используют сульфатную или сульфитную Ц, источником которой может быть древесина, хлопок, багасса, конопля и т.п. Затем дисперсию размалывают до садкости < I00 CSF так, чтобы по крайней мере самый внешний из слоев вторичной стенки был разрушен до микрофибриллярного состояния. Далее суспензию концентрируют до 4–I0% фильтрованием или отсасыванием и подвергают сушке вымораживанием. При этом вода в дисперсии замерзает и образовавшийся лёд удаляется сублимацией при пониженном давлении < 5,0 мм. Полученный продукт в виде пластинок размером от 2 до I30 мкм и толщиной < 5 мкм имеет губчатую структуру и в этом состоянии или будучи переведен в пушёную Ц имеет значительное увеличение поглощающих и удерживающих свойств по жидкости по сравнению с Ц, полученной обычными способами. Табл. 2, ил. 4, примеров I, библ. I3.

I48. Редиспергируемая микрофибриллярная целлюлоза. Herrick F.W. Пат. 448I076 (США). Redispersible microfibrillated cellulose. – Опубл. 6.II.84. РЖ Химия, I985, I2 Ф23 П.

Для получения МФЦ водную суспензию Ц с концентрацией < I0% из гомогенизатора высокого давления выпускают через отверстие малого диаметра, где она вследствие перепада давления ≥ 2I0 кг/см$^2$ подвергается воздействию высокой скорости сдвига с последующим резким торможением за счет удара о твердую поверхность. Затем повторяют обработку суспензии в гомогенизаторе. Полученная МФЦ характеризуется водоудерживанием 280% и объемом отстаиваемой жидкости > 60% после 60 мин при концентрации суспензии 0,5%. Для замедления образования Н-связей между фибриллами в суспензию Ц вводят добавку в количестве от 50 до 200% от сухой Ц. Добавка может быть введена в исходную Ц до микрофибриллирования или в суспензию МФЦ после первого микрофибриллирования. В качестве добавки предпочтительно использовать полиоксисоединения: углеводы, гликоли и их производные. Также пригодны, но менее эффективны, соли щелочных металлов, полибораты, полифосфаты и апротонные растворители: ДМСО, ДМАА, ДМФА. Полученную таким образом суспензию МФЦ сушат при 50-70°. Количество добавок в значительной степени зависит от типа добавки, степени микрофибриллирования Ц, степени сушки МФЦ и условий сушки. Высушенная МФЦ при повторном диспергировании в воде характеризуется высокой вязкостью от >75% до почти I00% по сравнению с вязкостью исходной дисперсии (до сушки). Без введения добавок этот показатель составляет от 2 до 200%. Табл. II, примеров I2, библ. 7.

I49. Способ получения микрофибриллированной целлюлозы. Herrick F.W. Пат. 448I077 (США). Process for preparing microfibrillated cellulose . - Опубл. 6.II.84. РЖ Химия, I985, I2 Ф24 П.

Для получения МФЦ не подвергавшуюся сушке Ц смешивают с добавкой, значительно замедляющей образование Н-связей между фибриллами, которая не реагирует с Ц и нелетуча при сушке, в количестве от 50 до 200 (лучше I00)% от сухой Ц. В качестве добавок предпочтительно полиоксисоединение: углевод (глюкоза, сахароза и др.), гликоль (этилен-, пропилен-, бутиленгликоль и др.) и их производные. Также пригодны, но менее эффективны соли щелочных металлов: (поли)бораты, (поли)фосфаты и апротонные растворители: ДМСО, ДМАА, ДМФА. Смесь сушат при 50-I05° до влагосодержания <I5%, затем помещают в гомогенизатор высокого давления и добавляют жидкость для образования суспензии с концентрацией < I0%, после чего суспензию выпускают через отверстие малого диаметра, где она вследствие перепада давления подвергается высокой скорости сдвига с последующим торможением за счет удара о твердую поверхность. Обработку суспензии в гомогенизаторе повторяют. Количество добавки в значительной степени зависит от её типа, степени микрофибриллирования, степени сушки и условий сушки Ц. Полученная МФЦ характеризуется водоудержанием 280% и объемом отжимаемой жидкости > 60% после 60 мин при концентрации суспензии 0,5%. МФЦ может быть высушена и повторно диспергирована без существенной потери вязкости. Табл. 2, примеров 3, библ. 8.

I50. Микрофибриллированная целлюлоза. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R. Пат. 4483743 (США). Microfibrillated cellulose. - Опубл. 20.11.84. РЖ Химия, I985, I4 Ф2I П.

Для получения МФЦ суспензию Ц материала с концентрацией <I0 при 20° выпускают из гомогенизатора высокого давления через отверстие малого диаметра (обычно 0,5-6,5 мм в зависимости от диаметра волокна), где она вследствие перепада давления > 2I0 кг/см$^2$ подвергается воздействию высокой скорости среза с последующим резким торможением за счет удара о твердую поверхность. Указанную процедуру повторяют несколько раз. Для уменьшения количества обработок в гомогенизаторе Ц суспензию предварительно подогревают до >50°. Для приготовления суспензии используют воду или органический растворитель (ДМСО, глицерин, низшие спирты). Полученная МФЦ обладает большой удельной поверхностью, улучшенными поглощающими свойствами, реакционной способностью и прочностью связывания без существенного изменения химических свойств или деструкции Ц. МФЦ характеризуется водоудержанием > 280%, устойчива после продолжительного хранения. Например, водная суспензия с концентрацией 0,5% после стояния в течение I ч содержит < 40% чистой жидкости. Бумажные или нетканые изделия, содержащие МФЦ, обладают улучшенными прочностными свойствами. Табл. 9, ил. 5, примеров I6, библ. 8.

I5I. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Kuniak L. A.c. 2I3442 (ЧССР). Spôsob prípravy mikrokryštalickej celulózy.- Опубл. 0I.02.84. РЖ Химия, I984, I7 Т3022 П.

МКЦ получают путем обработки (гидролиза) сульфатной Ц из бука 0,I5-0,3 М раствором HCl при 80-95° 40-I20 мин при модуле 5-I0. Пример. 50 л 0,3 М раствора HCl нагревают до I00°, добавляют I0 кг сульфатной Ц и в течение 2 ч проводят гетерогенный гидролиз, кислоту сливают, а Ц промывают дистиллированной водой и сушат при 90-I60° до влажности 5-6%. Ц имеет СП I52 и степень белизны 90%.

I52. Кристаллическая целлюлоза высокой степени белизны. Кобаяси Сигэо, Арита Сюдзи, Фудзимото Тэцуя. Заявка 59-460I (Япония).- Опубл. II.0I.84. РЖ Химия, I984, 22 Т30I5 П.

Для получения кристаллической Ц с высокой степенью белизны, применяемой в фармацевтической промышленности, Ц обрабатывают I5-20%-ным раствором NaOH , отжимают с удалением 30-50% первоначального объема жидкой фазы, после чего гидролизуют минеральной кислотой (например 0,8 н раствором HCl) при 90-I00° 5-I20 мин. Полученная Ц содержит гемм-Ц в количестве ≤ I,5%. Ил. 3.

153. Низкотемпературный способ получения порошковой целлюлозы. Аски Сигэо, Кайда Фудако. Заявка 59-75901 (Япония).- Опубл. 28.04.84. РЖ Химия, 1985, 10 Ф22 П.

При низкотемпературном получении ПЦ с заданным размером частиц Ц с влажностью <1% подвергают тонкому размолу при $-30-0^{o}$, причем влажность при этой температуре сохраняется. Пониженная влажность Ц способствует росту плотности ПЦ и устраняет гибкость и упругость волокон Ц при размоле. При сушке во избежание снижения белизны и прочностных свойств должны быть исключены термическая и термоокислительная деструкция Ц при одновременном разрушении Н-связей. Для размола предпочтительно использовать Ц с рН водной вытяжки 2-5. При размоле Ц с влажностью 0,5% при $-15^{o}$ получают ПЦ со следующими размерами частиц: 6,9% 0-50 меш, 11% 50-100, 33,7% 100-200, 10,3% 200-350 и 38,1% >350 меш.

154. Рекристаллизация аморфной целлюлозы, полученной из системы диметилсульфоксид-параформ. Иванов М.А., Королева М.И., Шашилов А.А., Покровский Е.И., Захаров В.И. - Химия древесины, 1984, № 2, с.68-71.

Аморфную Ц в виде порошка или волокна - в зависимости от концентрации исходной Ц и вида осадителя - получают по следующей методике: нагревают ДМСО до $120-125^{o}$, добавляют в него параформ в количестве 5-6 г на 100 г ДМСО, вносят навеску Ц (5 г на 100мл раствора) и растворяют её при перемешивании 30 мин. Получив прозрачный раствор, его нагревают до $130^{o}$ для удаления избытка формальдегида и разрушения полуацетальных связей в образовавшейся метилол-Ц, охлаждают до комнатной температуры и высаживают Ц безводным ацетоном или этанолом. Выпавшую Ц отделяют от фильтрата, трижды промывают осадителем и высушивают на воздухе. Полученная Ц аморфна, что подтверждено рентгеноструктурным анализом и ИК-спектроскопией. Ил. 5, библ. 6.

155. Сушка порошкообразной целлюлозы в аппарате с фонтанирующим закрученным потоком теплоносителя в присутствии инертного материала. Мухиддинов Д.Н., Юнусов Ю.Х., Юфа А.И., Улубабян А.В., Шаисламов А.Ш. - Химическая пром-сть, 1984, № 5, с.307-308. РЖ Химия, 1984, 18 Т3013.

ПЦ получают, используя сушильную установку фонтанирующего

типа и одновременное измельчение с помощью инертной насадки. Среднее время пребывания материала в конической камере сушилки 300--400 с.

156. К разработке технологии получения порошковой целлюлозы, пригодной в качестве наполнителя гидратцеллюлозных оболочек для пищевых целей. Султанкулова А.С., Василькова Т.В., Трушкина Н.И. - В сб.: Химия и физико-химия целлюлозы, Фрунзе: "Илим", 1984, с. 73-76.

Проведена проверка технологической схемы получения укрупненных партий ПЦ, образуемой термокаталитической деструкцией в присутствии $TiCl_4$ (а.с. 730692) и используемой в качестве наполнителя целлофановых оболочек (а.с. 770460), в заводских условиях. Испытания показали хорошую воспроизводимость лабсраторной методики. Продукт представляет собой порошок белого или кремоватого цвета, не содержит затвердений, средняя СП 150, зольность ≤ 1%, СООН-групп - до 0,8%. Ситовый анализ по длине частиц показал, что 56% составляет фракция 0,5-0,25 мм, остальное - фракции < 0,25мм. Табл. I, библ. 5.

157. Дискуссия о процессе размола в производстве вискозной целлюлозы. Lu Hecon e.a. - J. of China Textil Engineer. Association, 1984, vol.5, N10, p.36-37 (китайский). РЖ Химия, 1985, 5 Ф50.

Содержание дискуссии - обсуждение главных факторов, определяющих качество размола Ц и методов его оценки, а также выбор оптимальных технологических условий.

158. Управляемый γ-радиолиз целлюлозы в производстве микрокристаллической целлюлозы. Nagavi B.G., Mithal B.M., Chawla J.S. Controlled gamma radiolysis of cellulose to produce microcrystalline cellulose. - Cellulose Chemistry and Technology, 1984, vol.18, N 4, p.353-359 (англ.). РЖ Химия, 1984, 24 Т302I.

Показано, что при облучении Ц дозами 8,5-12 Мрад (источником γ-излучения использован $^{60}Co$) СП уменьшается с 2000 до 330-225. Деполимеризованная Ц при механическом измельчении дает МКЦ.

159. Измельчение по мокрому способу. Модель, учитывающая гидродинамические факторы и разрушение волокон. Steenberg B. Wet mil-

ling: a model based on hydrodynamics and particulate media mechanics. - Powder Technology, 1984, vol.37, p.289-297 (англ.). РЖ Химия, 1984, I4 ИI28.

Рассмотрены основные параметры измельчения целлюлозных волокон: продолжительность, давление, концентрация, вид мельницы, окружная скорость ротора мельницы. Даны сведения о передаче энергии к волокну в ножевых измельчающих машинах.

## 2.2. Бисерная (сферическая) целлюлоза

I. Гранулированный гель целлюлозы для гель-хроматографии. Determann H.,Rehner H.,Wieland T. Ein perlförmiges Cellulosegel für die Chromatographie.-Makromolekulare Chemie,1968,Bd.114,S.263-274 (нем.). РЖ Химия, 1968, 22 БI392.

Прочные и химически устойчивые бусинки геля Ц диаметром 300-300 мкм могут быть приготовлены осаждением растворов Ц органическими кислотами. Получаемые шарики имеют поры диаметром порядка нескольких сот мкм, зависящие от концентрации Ц в растворе. Гели, полученные из 2,6 и I0%-ных растворов Ц, содержащих реагент Швейцера, с помощью раствора бензойной кислоты в бензоле, были применены для ГПХ бактерий e.coli , декстранов, белков и бензилового спирта. Бусинки геля, полученные из 6 и I0%-ных растворов реагента Швейцера, пригодны для разделения веществ с молекулярным весом $I0^4$-$I0^7$ водой в качестве элюента. Применение уксусной кислоты вместо бензойной вызывает сужение пор вблизи поверхности частиц. Табл. 5, ил. 8, библ. 8.

2\. Микросферические целлюлозные изделия. Bridgeford D.J. Пат. 350I4I9 (США).Cellulose, microspherical product. - Опубл.I7.03.70. РЖ Химия, I97I, I2 С85I П.

Щелочные растворы ксантогената Ц, декстрана и др. сушат в распылительных сушилках при температуре, равной температуре разложения ксантогената (оптимальная I00-500°). В раствор ксантогената возможны добавки красителей и пигментов. Образовавшийся порошок, содержащий менее 5% влаги и состоящий из полых сферических частиц диаметром I-500 мкм, добавляют в бумажные смеси для получения бумаги низкой плотности, применяют в качестве покрытий для бумаги, пигментов для стекла, а также наполнителей в производстве изоляционных материалов. Примеров 28, библ. 7.

3\. Способ получения сферических частиц целлюлозы. Заявка I458955 (Англия). Method for manufacturing of spherical cellulose particles.- Опубл. 22.I2.76. Изобретения в СССР и за рубежом 1977, вып.25,№ I6.

Сферические частицы Ц получают диспергированием вискозы в жидкости, не смешивающейся с водой, и нагреванием до 30-I00° для коагуляции частиц. Затем Ц регенерируют обработкой кислотой в дисперсионной среде, в которой кислота растворима.

4\. Гранулированная целлюлоза и её применение. Sakurada Ichiro. - Polymer Application, 1976, vol.25,N 11,p.336-337 (яп.). РЖ Химия, I977, I5 Т48.

См. реферат I.I3.

5\. Пористые гранулы целлюлозы. Tsao George T.-N., Chen Li Fu. Заявка 27I7965 (ФРГ).Poröse Zelluloseperlen.-Опубл. I0.II.77. Изобретения в СССР и за рубежом, I978, вып.56, № 6, с.89.

Пористые гранулы Ц, используемые в качестве носителя для ферментов и других биологически активных веществ, получают обработкой гидролизующихся производных Ц инертным смешивающимся с водой растворителем и выделением пористых гранул Ц. Дана кривая ММР.

6\. Способ получения пористых целлюлозных частиц. Tsao George T.-N. Chen Li Fu. Заявка 2348942 (Франция). Procéde de préparation de perles de cellulose porenses. - Опубл. 23.I2.77. Изобретения в СССР и за рубежом, I978, вып. 56, № 9, с.70.

Способ получения пористых Ц шариков, применяющихся для иммобилизации ферментов, предусматривает растворение гидролизующегося производного Ц в инертном органическом растворителе, смешивающимся с водой, для получения раствора плотностью, меньше плотности осаждающегося раствора и соотношением производное Ц: растворитель = I:20 - I:3 масса/объем. Распределяют полученный раствор в виде капель в осаждающем растворе, в результате чего производное Ц выпадает в виде равномерно пористых шариков. Далее промытые шарики гидролизуют для превращения их в Ц и повышения содержания активных центров, на которых закрепляются энзимы и другие биологические агенты. Промывают гидролизованные шарики для получения пористых Ц шариков с равномерно распределенными порами, занимающими > 50% их объема.

7. Пористые целлюлозные шарики. Tsao George T.-N., Chen Li Fu. Пат. 4090022 (США). Porous cellulose beads.- Опубл. I6.05.78. Изобретения в СССР и за рубежом, I97 , вып. 56, № 4, с.62.

Способ аналогичен описанному в 2.2.6. Используют в качестве носителя энзимов и других биологически активных веществ. Табл.2. ил. 6, примеров 27, библ.I5.

8. Пористые целлюлозные шарики. Пат. I575700 (Англия). Porous cellulose beads.-Опубл. 24.09.80. Изобретения в СССР и за рубежом, I98I, вып. 56, № 8, с. 39.

Пористые Ц шарики получают распределением капель раствора производного Ц в органическом смешивающимся с водой растворителе (при концентрации I,2-I:3 масса/объем), отделяют, промывают, гидролизуют для получения пористых Ц шариков, имеющих не менее 50% пустот. Шарики можно сшивать эпихлоргидрином, формальдегидом или глутаровым альдегидом до или после гидролиза. Шарики можно использовать для иммобилизации энзимов, протеинов или нуклеиновых кислот или для удаления металлов из раствора. Табл. 2, примеров 27, библ. I3.

9. Гранулы целлюлозы и способ их получения. Morse E.E. Пат. 4269859 (США).Cellulose floc granules and process.- Опубл.26.05.8I. РЖ Химия, I982, 6, 0252 П.

Патентуется способ получения мелкодисперсных гранул (650 меш) Ц, используемых для приготовления лекарственных форм компрессивным методом. Получаемые лекарственные формы имеют хорошую растворимость в воде, лучше усваиваются организмом, стабильны при хранении. Табл. 3, примеров I4, библ. I6.

10. Способ получения структурированной бисерной целлюлозы. Hradil J.,Musil V. A.c.I93202(ЧССР).Způsob přípravy zesítněné perlo-

ve celulózy. - Опубл. I.0I.8I. РЖ Химия, I983, 9 Т35 П.

Структурированную бисерную Ц для сорбентов и промежуточных продуктов производства ионитов и хелатных производных Ц получают из I-8%-ных медноаммиачных или вискозных растворов Ц путем осаждения при 50-I20$^{0}$ в виде бисера в щелочную или кислую среду и одновременного или последующего структурирования и присоединения ионообменных групп. Структурирование проводят воздействием эпоксиалкилгалогенида или алкилендигалогенида с $C_{2-4}$, например, эпихлоргидрина или 1,2-дибромэтана в среде 6-30%-ного NaOH при 80-I30$^{0}$, или 37%-ного водного раствора формальдегида в среде концентрированной HCl в присутствии 0,5-I0% $ZnCl_2$ . Одновременно при структурировании в среде 6-30%-ного раствора NaOH при 50-I20$^{0}$ к Ц можно присоединить ионообменные карбоксиметильные, карбоксиэтильные, аминоэтильные, диаминооксипропильные, диэтиламиноэтильные, сульфоэтильные, сульфопропильные и трис-(2-гидроксиэтил)-аммонийоксипропильные группы. Пример. В сосуд емкостью I,5 л, диаметром II см загружают 400 ч. хлорбензола и I,5 ч.эфира глицерина и олеиновой кислоты. При перемешивании пропеллерной мешалкой размером 5,7xI,7 см, расположенной на расстоянии 2 см от дна, со скоростью 2I2 об/мин прибавляют по каплям раствор 0,7 ч. Ц в 30 ч. медноаммиачного раствора (I,5 г меди в I00 мл 26%-ного водного аммиака), через I0 мин добавляют 5 мл эпихлоргидрина, повышают температуру до I00$^{0}$ и перемешивают I0 мин, охлаждают в течение 30 мин до 20$^{0}$, нейтрализуют 60 ч. уксусной кислоты (I:I), фильтруют, промывают конц.водным аммиаком и дистиллированной водой. Удельный объем полученного высушенного сорбента 6,07 см$^3$/г, зернистость 2-I0 мкм, растворимость в медноаммиачном растворе 3,02%. Примеров I3.

II. Производство целлюлозы в гранулах. Ясуи Коити, Ито Акио, Сугимори Коэй, Кацуяма Норио. Пат. 56-2I76I (Япония). - Опубл. 2I.05.8I. РЖ Химия, I982, I0 Т34 П.

Жидкую вискозу регулируемой вязкости выдавливают через фильеры с отверстиями таким образом, чтобы капли образовывались до момента, пока они не достигли поверхности коагулирующего раствора. Капли попадают в раствор в результате давления, вызванного введением в фильеру сжатого воздуха, что способствует образованию гранул разной величины. Пример. Вискозу с содержанием

Ц 5,8I% и вязкостью 2530 сП при 23° продавливают через фильеру с отверстиями диаметром 0,5 мм со скоростью 55 мл/мин в коагулирующий раствор, размещенный на расстоянии 700 мм от фильеры и получают гранулы Ц заданного размера. Ил. 2.

I2. Способ изготовления круглых гранул пористой целлюлозы. Мотосаго Йосиаки, Исиба Хироаки. Заявка 56-24430 (Япония).- Опубл. 9.03.8I. РЖ Химия, I982 6 Т74 П.

Кристаллический ТАЦ получают из кристаллической Ц с СП 20-400 и растворяют в хлорированных углеводородах ($CHCl_3$, $CCl_4$, дихлорэтане, трихлорэтане и т.д. или их смеси). К углеводородам можно добавлять в небольших количествах метанол, нитрометан. Раствор (0,I-I5%) суспендируют в воде с образованием капель раствора, испарением удаляют углеводород. Полученные шарообразные частицы омыляют 5-I0%-ным раствором NaOH, KOH, LiOH.

I3. Бисерная целлюлоза. Štamberg J., Peška J., Philipp B., Loth F.Perlova celuloza.-Papier a celulosa,1981,sv.36, N 9,s.191-193 (чеш.). РЖ Химия, I982, 8 Т45.

Бисерную Ц - пористую регенерированную Ц - в форме шарообразных частиц размером от десятков мкм до нескольких мм получали осаждением Ц из вискозных растворов или из раствора в реактиве Швейцера капельным или дисперсионным способом. Формование бисерной Ц методом термального золь-гель-перехода может быть реализовано в достаточно больших масштабах. Образовавшаяся бисерная Ц имеет правильную шарообразную форму частиц, высокую пористость и хорошую механическую прочность, содержит 0,02% S (на сухое вещество) и 84-86% воды после центрифугирования. Пористость можно регулировать сушкой от 0 до 70 об.%. Область применения бисерной Ц см. 4.4.58. Табл. 3, ил. 5, библ. 5.

I4. Способ получения пористой шарикообразной целлюлозы. Беловас Г.Б., Лесене И.В., Шидискис А.Р., Зданавичюс И.И. А.с. 931727 (СССР). - Опубл. В Б.И., I982, № 20. РЖ Химия, I983, 6 Т56 П.

Для улучшения качества целевого продукта и упрощения процесса при получении пористой шарикообразной Ц смешиванием раствора АЦ в органическом растворителе с водой, высаждением гранул АЦ и последующим их омылением раствор АЦ в смеси этилацетата и н-бутилового спирта (9:I) эмульгируют в воде, а высаждение проводят при 80-90°С. В качестве стабилизатора эмульсии используют ПВС в количестве I-3% от веса эмульсии. Полученные гранулы Ц имеют правильную сферическую форму, однородны по размерам (диаметр 0,068-I,00 мм), пористость 78-96%. Пример. В колбу емкостью I л, снабженную лопастной мешалкой и прямым холодильником, заливают раствор, содержащий 20,8 г ПВС и 444I,2 г воды, добавляют 23I,0 г I2%-ного раствора ДАЦ в смеси этилацетата и н-бутилового спирта (9:I). ПВС составляет 3% от веса эмульсии. Содержимое колбы перемешивают (2000-2500 об/мин) и образовавшуюся эмульсию нагревают. После достижения 80°С нагрев продолжают 45 мин. При этом выделяется этилацетат, который конденсируют в прямом холодильнике и отбирают. Во время нагрева эмульсии высаждаются шарики АЦ, которые отфильтровывают на стеклянном фильтре, промывают водой и гидролизуют 0,I5 н раствором NaOH I2 ч при комнатной температуре. Полученная шарикообразная Ц состоит из фракций диаметром 0,20-I,00 мм, 85% гранул составляют фракции диаметром 0,32-0,63 мм, пористость гранул 78%. Примеров 7.

I5. Способ получения сорбента на основе целлюлозы. Гурвич А.Е., Лехтцинд Е.В. А.с. 968039 (СССР). - Опубл. в Б.И., I982, № 39.

Ц из медно-аммиачного раствора, эмульгированного в смеси бензола и хлороформа (I:2,5) в присутствии 0,I-0,4% полиэтиленсорбитанмоноолеата, переосаждают введением в 4-8%-ный раствор $H_2SO_4$ в ацетоне. Образуются пористые Ц шарики, которые используют для получения иммуносорбента (см.4.4.59). Табл. 3,примеров 3,библ.I.

I6. Получение гелеобразных гранул целлюлозы. Кикути Тосио, Хирадо Кацу. Заявка 57-I5980I (Япония). - Опубл. 02.I0.82. РЖ Химия I984, 8 Т3039 П.

Получение Ц в виде гелеобразных гранул заключается в растворении I в.ч. Ц в смеси растворителей, содержащих 0,8-I0 в.ч. параформальдегида и I5-50 в.ч. ДМСО; полученный раствор диспергируют в инертной среде, например, в жидком углеводороде жирного ряда, и вводят коагулятор, например, воду, спирты, эпихлоргидрин и др. Гранулы Ц применяют как фильтрующий материал при гель-фильтрации или хроматографии на молекулярных ситах.

I7. Целлюлоза в виде сферических частиц.• Štamberg J., Peška J., Dautzenberg H.,Philipp B. Bead cel'ulose. - Affinity chromatography and related techniques: Theoretical aspects Industr. a. biomed. applications Proc. of the 4th inter. symp.,Veldhoven, the Netherlands, June 22-26,1981/Ed.: Gribnau T.C. J.et al.,-Amsterdam etc.; Elsevier, 1982, p.131-141 (англ.).РЖ Химия,I983,I5 С67.

Для формирования пористой структуры Ц диспергируют вискозу в жидкой среде на сферические капли; застудневание образованных капель при высоких температурах (до 95°) происходит за счет коагуляции ксантогената Ц, далее идет регенерация, отмывка и сушка частиц. На последних стадиях возможны модификации, касающиеся изменения химической структуры Ц (получение производных Ц), сшивки Ц или её производных, изменений условий сушки, приводящие к различной пористости, и др. Объем пор сферических частиц Ц составляет 90%, средний диаметр основной фракции пор I0-60 нм. Такая Ц может найти широкое применение при фильтрации воды с целью очистки от механических и коллоидных примесей, фиксации органических соединений на анионообменных производных Ц,извлечения следов металлов на хелатных производных, использования в фармакологии и медицине и т.п.

I8. Способ получения пористых целлюлозных гранул. Беловас Г.Б., Лесене И.В., Шидиокис А.Р., Зданавичюс И.И. А.с. I03I966 (СССР). - Опубл. в Б.И., I983, № 28. РЖ Химия, I984, 3 Т3038 П.

Для упрощения процесса и сокращения его продолжительности при получении пористых Ц гранул путем смешения раствора АЦ в этилацетате и бутиловом спирте (9:I) с водой, высаждения гранул АЦ из полученной смеси и последующего их омыления, высаждение гранул проводят введением олеиновой кислоты. Способ заключается в следующем: 4-I4%-ные (8-I0%) растворы АЦ эмульгируют в водном растворе ПВС, который служит стабилизатором эмульсии. Эмульсию перемешивают со скоростью 2000-2500 об/мин. Осаждение гранул осуществляют добавлением олеиновой кислоты в количестве 30-40 мл на I00 г раствора АЦ. Продолжительность высаждения I0 мин. Гранулы промывают водой, спиртом, водой и гидролизуют. Гранулы имеют правильную сферическую форму и содержат фракции диаметром 0,068-I,00 мм. Пористость гранул Ц составляет 79-9I%. Примеров 3, библ. 3.

I9. Способ получения сухих пористых целлюлозных материалов. Loth F.,Dautzenberg H.,Štamberg J.,Peška J.,Bertram D.,Lettau H. Пат. I604I2 (ГДР). Verfahren zur Herstellung trockener poröeser Celluloseformkörper.- Опубл. 27.07.83. РЖ Химия, I984, 4 Т30I5 П.

Сушку пористых сферических Ц материалов для фармацевтической и косметической пром-сти производят путем обработки их смешивающимся с водой органическим растворителем, поглощающим ≥ 5% воды (например, этанол, изопропанол, бутанол, ацетон и др.),или смесью смешивающегося и несмешивающегося с водой органических растворителей (бензол, толуол, ксилол и др.) с таким же водопоглощением, взятых в 2-200-кратном объемном количестве от Ц с последующей их отгонкой. Сушку осуществляют на колонках или экстракционных аппаратах. Примеров I2, библ. I.

20. Способ изготовления пористых сферических целлюлозных частиц. Nishikawa Masahiki,Ishibashi Hiroaki, Furukawa Hidenori. Пат. 439069I (США). Process for preparing porous spherical cellulose particles . Опубл. 28.06.83. РЖ Химия,I984, 9 ТI260 П.

Органический эфир Ц в количестве I-I5% растворяют в хлорированном углеводороде, содержащем 0,00I-20% кислоты или щелочной раствор, перемешивают при 0-45° в течение 0,2-30 ч суспендируют раствор в водной среде для получения капель, испаряют раствор для образования пористых сферических частиц эфира Ц и омыляют эфир. В качестве эфиров Ц используют ацетат-,ацетобутират-,пропионат- и ацетопропионат; растворителей - дихлор- и трихлорметан, $CCl_4$ и др. В хлорированный углеводород добавляют спирт,ацетон, метанол,нитрометан. Табл.2, ил.5, примеров 9, библ.7.

2I. Способ получения окрашенных производных бисерной целлюлозы.• Mislovičova D., Gemeiner P.,Kuniak L. A.c. 206346 (ЧССР). Spôsob prípravy farebných derivátov celulósy.-Опубл. I.I0.83. РЖ Химия, I984, II Т3023 П.

Окрашенные производные бисерной Ц получают действием на суспензию бисерной Ц в 0,05-0,3 М растворе карбоната щелочного металла или NaOH триазиновым или ремазоловым красителем при соотношении краситель:полисахарид 0,04-0,85:I в течение 0,5-4 ч при I5-90° и гидромодуле 5-20 и отмывкой несвязанного красителя, после чего готовый продукт заливают дистиллированной водой, содержащей консервирующее средство, например, азид Na.

22. Способ получения сферических целлюлозных частиц. Peška J., Bouček J., Vokřál V., Štamberg J. A.c. 2I070I (ЧССР). Způsob výroby sferických celulosových částeček. - Опубл. I5.08.83. РЖ Химия, I984, I8 Т3029 П.

Сферические частицы Ц получают диспергированием вискозы в жидкости, не смешивающейся с водой, и коагуляцией при нагревании до 30-I00°; коагуляцию проводят в присутствии избыточного количества воды при температуре 5-I00° в условиях её непрерывного протекания или в статических условиях постепенной замены водной фазы до удаления водорастворимых веществ.

23. Способ получения сферических целлюлозных частиц. Peška J., Bouček J., Vokřál V., Štamberg J. A.c. 2I0703 (ЧССР). Způsob výroby sferických celulósových částeček. - Опубл. I5.08.83. РЖ Химия, I984, I8 Т3030 П.

Вискозу диспергируют в хлорбензоле или смеси дихлорбензола и нефти плотностью I,0-I,3 г/см$^2$ при комнатной температуре в присутствии анионных либо неионных ПАВ с длиной алифитической цепи до $C_{I8}$. В качестве ПАВ используют олеат и стеарат щелочных металлов, стеариновую и олеиновую кислоты в количестве 0,02-40 г на I кг вискозы.

24. Получение и свойства шарикообразной целлюлозы. Беловас Г.Б., Лесене И.В., Шидискис А.Р., Зданавичюс И.И. Рукопись деп. в ЛитНИИНТИ 28 апр.I983 г., № I052Ли-Д83. РЖ Химия, I983,I9 Т34 Деп.

Описаны новые способы получения Ц гранул шарикообразной формы, основанные на эмульгировании в воде раствора ДАЦ в смеси этилацетата и н-бутилового спирта (9:I) с последующим осаждением гранул ДАЦ и их омылением. Приведены результаты исследований основных свойств Ц гранул: фракционного состава, плотности, пористости, набухаемости в воде и органических растворителях. Средний диаметр гранул 0,I-0,47 мм, пористость 78-96%. По свойствам полученные шарикообразные Ц аналогичны промышленным гелям марок Сефадекс G - I5, G -25 и Молселект G -I5, G -25.

25. Способ получения формованных изделий из целлюлозы. Lukanoff B., Stern W., Loth F., Dautzenberg H. Пат. 206675 (ГДР). Verfahren zur Herstellung von Celluloseformkörpern. - Опубл.

0I.02.84. РЖ Химия, I984, I6 Т3038 П.

Формованные изделия (шарики, пленки и т.п.) из Ц, используемые в качестве носителей в химии, биохимии и медицине для разделения жидких сред, получают растворением Ц в системе, содержащей 35-70% $Ca(SCN)_2$ и I,5-20% $CH_2O$, путем введения Ц в расплав $Ca(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ при 80-I00°С с добавкой формалина в качестве сшивающего агента, предотвращающего снижение СП, перемешивания 5-30 мин при I00-I40° до растворения и формования после охлаждения до I0-50°(20°). Перед формованием раствор Ц может быть разбавлен водой до отношения I:I. В качестве катализатора сшивки могут быть применены 5-I5% $H_3BO_3$ или щавелевая кислота. Формование осуществляют смешением раствора Ц с несмешивающимся с водой органическим диспергатором (хлорбензол, дихлорбензол) при отношении I:3-50 с добавлением эмульгатора с последующим осаждением Ц осадителем, смешивающимся с диспергатором (метанол, ДМФА). Пример. 60 г $Ca(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ нагревают при 90° до растворения соли в кристаллизационной воде, вводят 5 г сульфитной Ц с СП 320, которая после добавки 15 мл формалина растворяется при I35° за 20 мин. 20 г раствора Ц диспергируют при ~20° в I60 мл хлорбензола, содержащего 2 г неионогенного эмульгатора, и осаждают капельки раствора Ц добавкой 250 мл спирта. После фильтрации получают шарики Ц диаметром 200-300 мкм. Примеров 5, библ. 4.

26. Способ изготовления гранулированной целлюлозы. Morse E.E. Пат. 4438263 (США). Cellulose granules and process for producing the same.-Опубл. 20.03.84. РЖ Химия, I984, 22 Т3039 П.

Для получения гранул тонкоразмолотую Ц с размером частиц 20-60 мкм обрабатывают склеивающим (агглютирующим) веществом (например, 7-II%-ным раствором $NaOH$, куприэтилендиамином, раствором $ZnCl_2$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$ и др.) в воде, отфильтровывают жидкую среду от склеенных частиц, промывают частицы водой, отфильтровывают промывную воду и обрабатывают влажные частицы инертным низкокипящим органическим растворителем (например, ацетоном, метанолом, пропанолом) или подвергают сублимации. Полученные Ц гранулы с объемной массой 4 мл/г применяют в медицине для таблетирования различных препаратов. Табл. 7, примеров 24, библ. 8.

27. Приготовление и свойства целлюлозных сферических частиц и

ионитов на их основе. Motozato Yoshiaki, Hirayama Chuichi. Preparation and properties of cellulose spherical particles and their ion exchangers.-J. of Chromatography,1984,vol.298,N 3,p.499-507 (англ.). РЖ Химия, I985, 4 Б2484.

Суспендированием раствора ТАЦ в смеси дихлорметана и разбавителя (н-спирты $C_5$–$C_{I4}$) в воде с постепенным испарением дихлорметана получены шарообразные частицы размером ~ I00 мкм. Шарики затем подвергались омылению и после удаления разбавителя приобретали пористость. Аналогичным путем были получены макропористые композитные материалы на основе эфиров Ц и ПВА. Предложенные сорбенты на основе Ц рекомендованы для использования в ионообменной хроматографии и ГПХ, а также как носители для афинной хроматографии. Табл. 5, ил. 9, библ. 9.

## *Раздел 3*

# Свойства физические, физико-химические, реакционная способность, биологическая активность целлюлозы в форме порошка. Методы исследования

## 3.I. Структурная характеристика, реакционная способность. Методы исследования.

I. Изменение вязкости растворов целлюлозы при механической переработке хлопка. Conrad C.M., Rusca R.A. Viscosimetric studies of cellulose in cotton in relation to mechanical processing. -Textile Research J.,1953, vol.23,N 3, p.168-174.РЖ Химия, 1954,2265I.

Определяли вязкость растворов в куприэтилендиамине образцов Ц (исходного хлопка, хлопка, размолотого в порошок, хлопка пропущенного несколько раз через кипор зрыхлитель, и хлопковой пряжи) для проверки утверждения о деструкции Ц при механической переработке хлопка в пряжу. Авторы не нашли какого-либо изменения величины молекул Ц в процессе механической переработки хлопка.

2. О субмикроскопической структуре элементарных фибрилл целлюлозы. Frey-Wyssling A. Über die submikroskopische Struktur der zellulosischen Elementarfibrillen.-Experimentia,1953,Bd.9,N 5,S.181 (нем.). РЖ Химия, 1954, I0866.

Микрофибриллы Ц, имеющие диаметр 250-400 Å, могут разрушаться ультразвуком на более тонкие фибриллы, толщина которых, по данным рентгеноскопического анализа, 60 Å, в то время как измерения в электронном микроскопе дают величины порядка 75-I00 Å. Такое несоответствие данных может означать, что элементарные фибриллы не идеально кристаллизованы и содержат до 36% аморфной (паракристаллической) Ц, которая придает фибриллам гибкость. Предполагается,что элементарные фибриллы имеют хорошо кристаллизованный центр, покрытый паракристиллическим периферическим слоем. При удалении паракристаллического слоя при помощи гидролиза остается только кристаллический остов. Обработанные таким образом фибриллы Ц выглядят в электронном микроскопе менее эластичными и более тонкими, чем необработанные.

3. Изучение деструкции целлюлозы серной кислотой при помощи рентгеновских лучей и электронного микроскопа. Mukherjee S.M.,Woods H.J. X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid.- Biochimica et Biophysica Acta, 1953, vol.10, N 4,p.499-511(англ.). РЖ Химия, 1954, 28840.

Изучали деструкцию конц.раствором $H_2SO_4$ волокон хлопка,рами джута, мерсеризованной Ц, вискозного волокна, АЦ и гидрат-Ц волокна "фортизан". При исследовании под электронным микроскопом и с помощью рентгеновских лучей полученных частиц установлено, что деструкция приводит к распаду волокон на имеющие структуру Ц I удлиненные плоские частицы одинаковых поперечных размеров ~30 x x I30 Å, но различной длины (I00-2500 Å). Деструкция волокон в более мягких условиях приводит к образованию агрегатов частиц, имеющих форму тонких листов, в которых также заметен эффект ориентации, указывающий на наличие упорядоченных областей в исследуемых продуктах деструкции Ц.

4. Тонкая структура микрофибрилл целлюлозы. Frey-Wyssling A. The fine structure of cellulose microfibrills. - Science, 1954, vol.119,N3081,p.80-82 (англ.). РЖ Химия, 1955, 399II.

Размер микрофибрилл Ц, видимых в электронном микроскопе,равен I50-250 Å, но они не являются мельчайшими структурными образованиями в Ц. При гидролизе, окислении или под действием УЗ указанные фибриллы распадаются на более мелкие размером 70-90 Å.Эти мельчайшие фибриллы имеют вид плоских лент толщиной ~30 Å.

5. Изучение деструктированной камышовой целлюлозы.I37. Aspinall G.O.,Fordyce W.B. Studies on degraded esparto cellulose.137.-J. of the Chemical Society,1956,(March),p.683-687 (англ.). РЖ Химия, 1957, 23292.

При обработке Ц волокон из камыша Stipa tenacissima разбавленной $H_2SO_4$ получена деструктированная Ц в коллоидном состоянии, способная к пептизации, причем средняя длина цепи, определенная двумя способами - метилированием концевых групп и периодатным окислением - составляет 77±3 глюкозных остатка. Такая Ц обладает меньшей по сравнению с исходной химической проницаемостью, что предположительно объясняют повышением СКр этой Ц в процессе её приготовления. Ил. 4, библ. I9.

6. Рентгеновское исследование аморфной целлюлозы. Ellefsen Ø., Lund E.W., Tønnesen B.A.,Øien K. Undersökningar av röntgenamorf cellulose (X-ray investigations on amorpheous cellulose).-Paperi ja puu, 1956, Bd.38, N 4a,S.153-166 (шведок.).РЖ Химия,1957,663II.

Разработан метод количественного определения содержания Ц I и Ц II в препаратах Ц; метод дает несколько неопределенные результаты из-за наличия в препаратах различных количеств аморфной Ц. Проведено рентгеновское исследование. Найдено, что для оценки соотношения аморфной и кристаллической частей в образцах Ц в качестве стандарта аморфной Ц может быть использована Ц, получаемая сухим размолом в шаровой мельнице. Ил. I8.

7. Новые физико-химические исследования целлюлозы и родственных углеводов. Rånby B.G., Immergut E.H., Mark H.F. Neuere physikalisch-chemische Untersuchungen über Cellulose und verwandte Kohlenhydrate.-Chemische Berichte, 1956, Bd.89, N 2, S. 526-534 (нем.). РЖ Химия, I956, 6I732.

Электронно-микроскопические исследования показали, что в начальной стадии гетерогенного гидролиза Ц фибриллы распадаются на палочковидные частички - мицеллы, средняя длина которых для древесной Ц 350 Å, для хлопковой - 450 Å. При продолжающемся (до распада 85% исходного материала) гидролизе ширина мицелл древесной Ц уменьшается, как показывают рентгенодиаграммы, на 30%, а СП понижается на 40%. Мицеллы хлопковой Ц при длительном гидролизе не испытывают никаких изменений. Ил. 6, библ. 27.

8. О "предельной" степени полимеризации целлюлозы. Шарков В.И., Корольков И.И., Гарманова Е.Н. Ж.прикладной химии, I957, вып.30, № II, с.I668-I672. РЖ Химия, I958, 4II26.

Предельная гидролизуемость Ц зависит от состава реакционной среды и микростуктуры препарата, что объяснено авторами различной проницаемостью Ц для катализатора. Найдено, что предельная гидролизуемость гидрата Ц уменьшается при вытягивании её в момент коагуляции вискозы. Одновременно увеличивается содержание в Ц легкогидролизуемой (аморфной) фракции. При набухании вискозного волокна области трудногидролизуемого компонента увеличиваются, а содержание легкогидролизуемой части уменьшается. Табл. 4, ил.I, библ. II.

9. Рентгеновская характеристика целлюлозы. Ellefsen Ø., Lund E.W., Tønnesen B.A., Øien K. Studies on cellulose characterization by means of X-ray methods.-Norsk skogindustry,1957,vol.11,N 8,p.284, 286-293 (англ.).РЖ Химия, I958, 45495.

Обсуждается возможность определения отношения аморфной и кристалличной фаз в технических Ц материалах на основании кривых интенсивности специально изготовленных смесей с известным содержанием нативной и мерсеризованной древесной Ц. Проведено рентгеновское исследование аморфной Ц. Кривые интенсивности показывают, что сухой размол в шаровой мельнице переводит нативную и мерсеризованную Ц в аморфное состояние. Эти кривые могут быть использованы для определения степени упорядоченности Ц различного происхождения. Ил. I2.

I0. О механохимическом разрушении целлюлозы посредством вибрационного измельчения. Grohn H. Über den mechenochemischen Abbau von Zellstoff durch Schwingmahlung. - J. of Polymer Science,1958, Bd.30, N 121,S.551-559(нем.). РЖ Химия, I959, 63307.

Изучено расщепление полимерных молекул сухой сульфитной Ц при измельчении её в вибромельнице стальными шарами (диаметр I3 мм), максимальная продолжительность измельчения 900 ч. Предельные значения СП, достигаемые за это время, определяли вискозиметрически и по восстанавливающей способности. Измельчение в среде воздуха, $O_2$ , $N_2$ и $H_2$ дает примерно одинаковые результаты. Расщепление молекул начинается не с концов, а на средних участках, так как растворимость измельченной Ц в холодной воде растет сначала медленно, а затем быстро, достигая 90%. Не растворимая в холодной воде фракция, обладающая наибольшей кристалличностью до измельчения, легко перекристаллизовывается благодаря высокой растворимости в воде низкомолекулярных продуктов, образовавшихся при деструкции менее упорядоченных фракций сульфитной Ц. Ил.6, библ.I8.

II. Деструкция целлюлозы на воздухе при 250° по данным инфракрасной спектроскопии. Higgins H.G. The degradation of cellulose in air at 250°C as shown by infrared spectroscopic examination. - J. of Polymer Science, 1958, vol. 28, N 118, p. 645 - 648 (англ.). РЖ Химия, I958, 76I29.

Термический распад древесной Ц (СП ~ 3I0) изучали при разных температурах (наиболее подробно при 250°) по изменению интенсивности полос ИК-спектра. Быстрое возрастание интенсивности полос, соответствующих валентным колебаниям групп С=0, и уменьшение для групп СН свидетельствуют об окислительной природе начальной стадии термического распада. Реакцией быстро охватываются кристаллические области. Сделано заключение, что происходит образование неароматических частично ненасыщенных циклических структур. Табл.I, ил. I, библ. I2.

I2. Гидролиз целлюлозы и его зависимость от структуры. Часть 2. Sharples A. The hydrolysis of cellulose and its relation to structure. Part 2. - Transactions of the Faraday Society,1958,vol.54, N 6,p.913-917 (англ.). РЖ Химия, 1959, 22003.

Для ряда Ц различного происхождения найдены значения средневесовой СП (30-364) и констант скорости I-го порядка гетерогенного гидролиза в кислой среде. Из значений СП вычислены средние длины кристаллитов, которые оказались обратно пропорциональными значениям констант скорости. Автор находит в этом подтверждение предложенного ранее механизма процесса: после удаления аморфных областей атаке подвергаются концы цепей в кристаллитах. Число этих концов в единице веса образца обратно пропорционально средней длине кристаллитов. Установлено также, что значения СП, а следовательно, и длины кристаллитов находятся в прямой зависимости от СКр образцов. Табл. I, ил. 2, библ. 8.

I3. Изменение реакционной способности размолотой целлюлозы в различных средах. Шарков В.И., Корольков И.И., Гарманова Е.Н. - Ж. прикладной химии, 1959, вып. 32, № II, с.2586-2588. РЖ Химия, 1960, 45097.

Реакционная способность к этанолизу природной Ц, подвергнутой сухому размолу, под влиянием сорбированной влаги уменьшается сначала незначительно, а затем очень резко. С ростом диэлектрической постоянной или полярности используемых органических растворителей снижается реакционная способность размолотой Ц за счет её уплотнения (рекристаллизации). Растворители с высокой диэлектрической постоянной (гликоль, глицерин, формамид) действуют на размолотую Ц аналогично воде. Табл. 2, ил. 2, библ. 2.

I4. Исследование плотности упаковки различных препаратов хлопковой целлюлозы. Шарков В.И., Леванова В.П. - Высокомолекулярные соединения, 1959, т.I, № 5, с.730-737.

Размолотая в течение 40 мин на вибрационной мельнице системы

ВНИИГС беленая хлопковая Ц представляет собой легкий белый порошок, на дебаеграмме которого имеется только одно широкое диффузное кольцо; удельный вес Ц в результате такого размола снижается с I,545 до I,502. Гидролиз образцов (кипящая I0%-ная $H_2SO_4$)независимо от его продолжительности, несмотря на постоянный рост количества растворившейся массы, приводит к образованию Ц с повышенным значением удельного веса: I,535 у размолотой и I,562-I,563 - неразмолотой Ц. Этанолиз в идентичных условиях подвержен тем же закономерностям, но величина удельного веса образца размолотой Ц повышается лишь до I,5I6. (Еще более низкие значения удельного веса имеют образцы, промытые после этанолиза не водой, а спиртом, так как при этом в массе Ц остаются растворимые в воде целлодекстрины). Размол повышает количество водорастворимой фракции, образующейся в результате этанолиза, и эта величина через, например, 3 ч достигает 71% (против 7% у исходной Ц). Обработка размолотой Ц водой (50°С, I ч) вызывает её уплотнение и повышение удельного веса до I,525; реакционная способность такой Ц уменьшается и водорастворимая фракция через 3 ч этанолиза составляет лишь 36,5%; повышения удельного веса в результате этанолиза не происходит, так как структура её стабилизирована, а на дебаеграмме образца появляются интерференции, типичные для Ц П. Уплотнения при обработке водой размолотой Ц не наблюдаются, если предварительно после размола Ц подвергнуть легкому этанолизу. Табл. 6, ил. 2, библ. 3.

I5. Исследование плотности упаковки макромолекул в различных препаратах природных целлюлоз. Шарков В.И., Леванова В.П. - Высокомолекулярные соединения, 1959, т. I, № 7, с. I027-I033.

Беленая древесная Ц (удельный вес I,535), подвергнутая сухому размолу на мельнице системы ВНИИГС в течение 60 мин (удельный вес полученного продукта I,502, рентгенограмма имеет одно широкое аморфное кольцо), при этанолизе ведет себя почти так же, как и размолотая хлопковая, т.е. вначале наблюдается скачок плотности до предельного значения (I,5I4) и далее эта величина остается постоянной до растворения 83,5% веса Ц; характерного для неразмолотой древесной Ц максимума на кривой изменения плотности нет. Гидролиз размолотой древесной Ц ведет к образованию Ц остатка, удельный вес которого по мере процесса нарастает и при переходе в раствор ~ 50% массы образца составляет I,530. Удельный вес уплотненной водой ($50^0$, I ч) размолотой древесной Ц возрастает до I,5I2. Табл. 4, ил. 5, библ. 2.

I6. Исследование надмолекулярной структуры гидратцеллюлозных волокон. Шарков В.И., Леванова Б.П. - Высокомолекулярные соединения, I959, т.I, № 7, с.I034-I04I.

Образец вискозного шелка, подвергнутого сухому размолу на мельнице конструкции ВНИИГС в течение I ч, имеет на рентгенограмме одно диффузное кольцо, типичное для размолотой в тех же условиях природной Ц, удельный вес её при этом уменьшается с I,507 до I,498. При этанолизе она ведет себя аналогично природным размолотым Ц, но с несколько меньшей предельной плотностью. Уплотнение водой размолотой гидрат-Ц повышает удельный вес до I,5I0. По мере алкоголиза плотность растет до предельного значения I,524. Сделан вывод, что размолотая Ц из вискозных волокон ведет себя аналогично размолотой древесной Ц. Табл. 5, ил. I, библ. 3.

I7. Изучение механически деградированной целлюлозы. Assarsson A., Lindberg B., Theander O. Studies on mechanically degraded cellulose.-Acta Chemica Scandinavica,1959,vol.13, N 6, p.1231-1234 (англ.). РЖ Химия, I960, I2, 50690.

Механическую деструкцию макромолекул хлопковой Ц осуществляли путем перемалывания исходного образца во вращающейся шаровой мельнице в течение нескольких дней. Полученная Ц имеет 2,7 карбонильных групп на I00 глюкозных остатков после 4-дневной обработки и медное число 6,5 (против 0,2 в исходной Ц) в результате 5-дневного перемалывания. Хроматографическим определением продуктов,полученных последовательно восстановлением $NaBH_4$, гетерогенным гидролизом $H_2SO_4$, окислением NaClO , обработкой 0,5 н NaOH при $60^0$ и т.д., установлено образование сорбита, арабита, эритрита, I,6-ангидроглюкозы, глицерина, целлобиита, а также смеси высших олигосахаридов и многоатомных спиртов. Сделано предположение, что при механическом воздействии связь C-O слабее связи C-C. Присоединение воды стабилизирует образовавшиеся при деструкции радикалы или ионы. Табл. I, библ. 7.

I8. Изменения в кристаллической структуре целлюлозы, вызванные обработкой хлопка и древесной целлюлозы концентрированной соляной кислотой. Ellefsen Ø., Gjønnes J., Norman N. Changes in the cristalline structure of cellulose caused by treatment of cotton and wood pulps with concentrated hydrochloric acid. -Norsk skogindustri,1959,vol.13,N 11,p.411-421(англ.).РЖ Химия,I960, 45365.

Изучено влияние HCI на кристаллическую структуру Ц. Сняты рентгенограммы и фотометрические кривые. Исследованы очищенный хлопок, хлопок, подвергнутый сухому измельчению, мерсеризованный и ацетатная древесная Ц. Рентгенограммы показывают наличие в осадках Ц I, Ц II и Ц III. Из микрофотометрических кривых путем их сравнения с кривыми стандартных смесей определено содержание Ц I и Ц II.

I9. Гидролиз кристаллитов регенерированных целлюлозных волокон и их изменение при обработке водной щелочью. Kato Koichi, Yamada Koichi.- Chemistry of High Polymers,1959,vol.16,N 165,p.75-80 (яп.). РЖ Химия, I960, 50563.

Нити и кордные волокна из вискозы подвергали набуханию в водных растворах щелочи различной концентрации и последующему кислотному гидролизу. Определяли потери в весе и изменение полидисперсности в обоих процессах. Электронно-микроскопические исследования обнаружили значительные изменения формы и размеров кристаллитов после гидролиза. Сделан вывод, что наблюдаемые изменения размеров кристаллитов обусловлены не простым удлинением индивидуальных кристаллитов, а сращиванием расположенных по соседству частиц. Предложенный в работе метод гидролиза после предварительной обработки щелочью, по мнению авторов, позволит установить первоначальную структуру различных регенерированных Ц волокон.

20. Распределение по длине цепей макромолекул в кристаллических областях целлюлозы. Kei Matsuzaki, Hiroshi Sobue. Distribution of chain length for the crystalline regions of cellulose.-J. of the Society of Textiele and Cellulose Industries of Japan,1959,vol.15, N 1, p.16-20 (яп.). РЖ Химия, I960, 29424.

Определены СП и распределение по СП в кристаллитах Ц, полученной гидролизом вискозной сосновой Ц и хлопка-сырца 4 н раствором HCl . Хотя средняя СП составила I00-I50, максимум СП лежал в интервале 300-500, что характеризует значительную неоднородность по длинам цепей. При этом хлопковая Ц имеет более однородное распределение. Для объяснения медленного снижения средней СП выдвинута новая концепция гидролиза кристаллитов Ц, согласно которой кристаллиты имеют трещины, расположенные нерегулярно по длине и перпендикулярно оси волокна. Однако разрушение кристаллитов Ц по местам трещин происходит очень медленно, о чем свидетельствует постепенное уменьшение доли фракций высокой СП в процессе гидролиза. Основной реакцией при кислотном гидролизе является расщепление цепей макромолекул на поверхности кристаллитов Ц. Табл. 6, ил. 5, библ.I5.

2I. Об удельной поверхности целлюлозных волокон и её изменении в процессе размола. Перекальский Н.П.. Филатенков В.Ф., Тр.Ленинградского технологического ин-та, 1961, вып.8, с.I9-3I. РЖ Химия 1963, IO Т589.

Изменение внешней удельной поверхности (ВУП) Ц волокон определяли методом адсорбции коллоидного раствора конго. Установлено, что этот метод может быть применен для характеристики массы в процессе размола, хотя точность его невелика. ВУП волокнистых материалов в процессе размола изменяется в I,5-40раз и зависит от степени фибриллирования волокна. Наиболее интенсивное повышение ВУП Ц происходит в последней стадии размола при степени помола $> 60^{0}$ ШР, когда наблюдается разрушение структуры Ц волокна. Установлена прямолинейная зависимость между ВУП и продолжительностью размола. Укорачивание волокна в процессе размола незначительно повышает ВУП.

22. О механохимической деструкции целлюлозы и триацетата целлюлозы путем размола в вибрационной мельнице. I. Сообщение по механохимии целлюлозы и ее производных. Grohn H., Deters W. Über den mechanochemischen Abbau von Cellulose und Cellulosetriacetat durch Schingmahlung. 1. Mitteilung zur Mechanochemie der Cellulose und Cellulosederivate. - Faserforschung und Textiltechnik, 1962, Bd. 13, N 12, S.544-549 (нем.). РЖ Химия, I963, 24 С82.

Исследован процесс механохимической деструкции сульфитной и хлопковой Ц, а также ТАЦ при размоле в вибрационной мельнице. СП при размоле асимптотически приближается к постоянной величине, независимо от влажности, присутствия $O_2$ и других факторов. Исследование дифференциальных кривых распределения по $\bar{P}_w$ показало, что вначале деструктируются наиболее длинные цепи. По мере деструкции уменьшается $\bar{P}_w$ и накапливаются низкомолекулярные фракции. Табл.I, ил. 4, библ. 58.

23. Исследование нитрования смесью кислот. IУ. Нитроцеллюлоза. Продолжительность нитрования. Kunz A., Kompolthy T., Balogh Cs. Studien auf dem Gebiete der Nitrierung mit Mischsaure.IV.Nitrocellulose.Dauer der Nitrierung.- Acta chemica Academiae scientiarum hungaricae, 1962, Bd. 33, N 4, S. 463 - 470(нем.). РЖ Химия, I963, I4 Н357.

Изучено нитрование пылеобразной Ц (длина волокон I7-I65 мкм, толщина I5-55 мкм, СП ~ I000, влажность 3,0%, зольность - следы, содержание пентозанов 0,074%) смесями $HNO_3$ и $H_2SO_4$ разного состава. Реакция протекает очень быстро. Продолжительность реакции определена по времени подъема температуры в калориметре с учетом времени прибавления Ц к смеси и инерции термометра. Кривые равных времен реакции на треугольной диаграмме аналогичны кривым равных активностей $HNO_3$ в смеси. Для определения теплоты реакции I г Ц добавляли при $0^{0}$С с I5 г стеклянного порошка к I57,4 г ~I00%-ной $HNO_3$ в калориметре, нитрование Ц заканчивается практически моментально; раствор выливали в смесь 600 мл дистиллированной воды и 300 г льда, НЦ отделяли на стеклянном фильтре, промывали 0,5%-ным раствором $NH_4OH$, дистиллированной водой и сушили при $40^{0}$ до постоянного веса, НЦ содержит I3,76% $N_2$. Теплота реакции при введении одной $NO_2$-группы составляет I696±85 кал/г моль. Табл. I, ил. I, библ. 2.

24. Течение гелей микрокристаллов целлюлозы. П. Влияние добавок электролитов. Edelson M.R., Hermans J.Flow of gels of cellulose microcrystals.II.Effect of added electrolyte. - J. of Polymer Science,Part C, Polymer Symposia, 1963, N 2, p. 145 - 150 (англ.). РЖ Химия, I964, 4 С29.

В результате исследования связи реологических свойств гелей микрокристаллов Ц с их полиэлектролитными свойствами методом потенциметрического титрования установлено, что микрокристаллы размером 0,4x0,04x0,04 $мкм^3$ с приблизительным молекулярным весом 580 $\cdot 10^6$ содержат при нейтральном рН ~ 6600 отрицательно заряженных карбоксильных групп, или одну группу на отрезок с молекулярным весом 88 500. Реологические свойства гелей при введении в них посторонних электролитов (NaCl) не изменяются сколько-нибудь заметным образом при условии равномерного смешивания добавки с гелем, т.е. не определяются поведением исследованного полимера как полиэлектролита. Обнаружено, что при неравномерном распределении добавок солей в гель-в виде капель-происходит диффузия воды из геля в капли солевого раствора, в результате чего гель становится более вязким и жестким. Табл. I, ил. I, библ. 6.

25. Течение гелей микрокристаллитов целлюлозы. I. Неупорядоченные и жидкокристаллические гели. Hermans J. Flow of cellulose microcrystals.I.Random and liquid crystalline gels.- J. of Polymer Science,Part C,1963, N 2,p.129-144 (англ.). РЖ Химия, I964, 4 С28.

Исследованы реологические свойства гелей, образующихся при истирании под действием сдвиговых напряжений в водных дисперсиях препаратов Ц, полученных путем гидролиза высокоочищенной древесной $\alpha$-Ц и хлопкового пуха до предельной СП. Показано, что более продолжительное истирание дает более жесткие и вязкие гели. Исследованы реологические свойства трех типов гелей: I) в которых I5% общего количества Ц находилось в виде микрокристаллов, 2) содержащих только микрокристаллы, которые получены слабым центрифугированием дисперсии, (оба геля из древесной Ц), и 3) геля из хлопкового пуха с большим содержанием микрокристаллов. Кривые течения измерены с помощью вискозиметра типа Куэтта при $25^{\circ}$; установлены также предельные напряжения сдвига путем экстраполяции зависимости напряжения сдвига $\tau$ на нулевую скорость сдвига $q$ . Свойства исследованных гелей объяснены исходя из представлений об образовании в растворе сетчатой структуры в результате взаимодействия друг с другом удлиненных жестких частиц (микрокристаллов). Наличие такой структуры объясняет существование предельного напряжения сдвига и падение вязкости при повышении скорости сдвига (падение отношения $\tau/q$ ). Наличие двух значений предельного напряжения сдвига при переходе через критическую скорость сдвига объяснено ориентирующим действием сдвиговых напряжений на микрокристаллы. При определенном напряжении сдвига последние ориентируются друг относительно друга с образованием жидкокристаллической фазы. Различия свойств гелей при значениях градиента скорости ниже и выше критического объясняется переходом от неупорядоченной структуры геля к жидкокристаллической структуре. Ил. I0, библ. I6.

26. Тонкая структура природных целлюлозных волокон. УШ. Изменение распределения мицелл по величине при кислотном гидролизе. Нисимура Хироси, Накао Осакадзу, Мигита Нобухико.-J. of the Society of Textile and Cellulose Industries,Japan,1963,vol.19,N 9,p.732-743 (яп.). РЖ Химия, I964, I8 С279.

Гидролизу на кипящей водяной бане 3,5 н водным раствором HCl подвергали образцы вискозной сульфитной и хлопковой Ц, часть которых была предварительно обработана I н раствором HCl в абс. спирте. Распределение мицелл по величине определяли методом фракционного осаждения. Показано, что мицеллы малой величины гидролизуются быстрее, чем остальные, вследствие меньшей степени ориентации молекул в них. С увеличением времени гидролиза максимум на кривой СП смещается в сторону меньшей СП, но и при этом содержание мицелл, в которых СП $\leq$ I00, не увеличивается. Это указывает на уменьшение при гидролизе их поверхности и длины. Табл. I, ил. 3, библ. 9.

27. Приготовление реплик из целлюлозы для электронного микроскопа. Vondráková M. Příprava repliky buničinového vlákna pro elektronový mikroskop. - Sbornik vyzkumných prac z odboru celulozy a papiera, 1963, sv. 8, s. 53-69 (чешск.). РЖ Химия, I965, I6 С737.

Исследованы влияние размола различными машинами и очистки на микроструктуру Ц, а также методы изготовления реплик для электронного микроскопа. Библ. 39.

28. Новый способ изображения оптического поведения древесной массы при изменении жирности массы (ШР). Brecht W., Maier E.,Volk W. Das optische Verhalten von Holzschliff und Holzzellstoff bei Veränderung der Stoffschmierigkeit (°SR) in neuer Darstellungsweise.- Papier,1964,Bd.18,N 7,S.298-307(нем.)РЖ Химия, I965, I3 С639.

Непрозрачность листа из Ц с увеличением степени помола массы уменьшается, а листа из древесной массы (ДМ) наоборот возрастает, что обусловлено изменением коэффициента рассеивания, который для ДМ возрастает с увеличением °ШР, а для Ц, наоборот, снижается. Это различие объясняют разным воздействием размола на удельную поверхность волокон: если ДМ имеет повышенную степень помола, удельная поверхность волокон увеличивается, а в случае применения Ц, наоборот, с возрастанием степени помола удельная поверхность волокон уменьшается за счет развития межволоконных связей. При смешении полуфабрикатов в зависимости от того, какой эффект преобладает, удельный коэффициент рассеивания, а следовательно, и непрозрачность бумаги падает или повышается. Приведены диаграммы, при помощи которых можно определить изменение оптических свойств бумаги при изменении каких-либо параметров, влияющих на эти свойства. Ил. 3, библ. 23.

29. Исследование процесса сухого размола целлюлозы. Леванова В.П., Болотова А.К., Шарков В.И. В Сб.: Тр. Всес.н.-и. ин-та гидролизной и сульфитно-спиртовой пром-сти, 1965, т.13, с.16-22. РЖ Химия, 1966, 3 П21.

Установлено, что при сухом размоле в вибромельнице ВНИИГС Ц П,Ш и IУ, полученные из хлопковой Ц, независимо от начального содержания в них легкогидролизуемой фракции ведут себя практически аналогично Ц I. (В качестве Ц I была взята природная беленая хлопковая Ц. Ц П готовили из Ц I путем мерсеризации 20%-ным $NaOH$ при 20° в течение 60 мин с последующей отмывкой водой и разбавленной $CH_3COOH$ . Ц Ш получали из Ц I путем обработки жидким аммиаком при -60° 90 мин. Ц IУ - путем обработки Ц П глицерином при 260° 90 мин с последующей отмывкой холодным спиртом). При сухом размоле древесная Ц превращается в легкогидролизуемое состояние быстрее, чем хлопковая в тех же условиях. Лигнин тормозит размол Ц, а гемицеллюлозы почти не влияют на этот процесс. При глубоком сухом размоле природной Ц и последующем смачивании холодной водой образуется глюкоза. Табл. 5, библ. 9.

30. Исследование эластических свойств пространственной сетки в гелеобразных растворах водных коллоидов. П. Микрокристаллы целлюлозы. Hermans J. Investigation of the elastic properties of the particle network in gelled solutions of hydrocolloids.II.Cellulose microcrystals. - J. of Applied Polymer Science, 1965, vol. 9, N 5,p.1973-1980 (англ.). РЖ Химия, 1967, I С363.

Для изучения структуры пространственной сетки, образующейся при взаимодействии анизотропных частиц МКЦ, измеряли модуль эластичности в гелеобразных растворах концентрации 0,5 и 4,0%, приготовленных из препаратов МКЦ, полученной с применением размола. Деформация сетки в растворах при малых напряжениях наступает мгновенно и является вполне обратимой, при больших усилиях вслед за

мгновенной деформацией отмечается более медленная, но также обратимая деформация. При некоторых условиях наблюдаются и не вполне обратимые деформации. Предлагается модель, воспроизводящая структуру растворов МКЦ. Вытянутые в длину частички Ц, взаимодействуя, прочно связываются в продольном направлении, образуя параллельно расположенные агрегаты; связь между ними в поперечном направлении менее прочна, вследствие чего может происходить расщепление и перегруппировка агрегатов частиц. Ил. 3, библ. 12.

31. О структуре плотных участков целлюлозных препаратов. Сушкевич Т.И., Никонович Г.В., Леонтьева С.А., Усманов Х.У., В Сб.: Структура и модификация хлопковой целлюлозы, вып.3. Ташкент: Фан,1966, с. 213-218. РЖ Химия, 1968, 17 С416.

Методом электронной микроскопии изучено ММР (через нитраты), измерены размеры и определена форма кристаллитов и их распределение по длине. Все исследованные образцы Ц обладают различной величиной средней СП и различным ММР молекулярных цепей в кристаллитах. Между структурой и молекулярной однородностью прямой зависимости не обнаружено. Одним из наиболее характерных параметров для Ц препаратов и волокон является величина наиболее плотных участков (кристаллитов) Ц микрофибрилл, которые могут быть выделены кислотным гидролизом.

32. Изменения кристалличности древесной целлюлозы под влиянием малых количеств кислоты и механической нагрузки. Бейнарт И.И., Констант З.А., Вайвад А.Я. - Известия АН Латвийской ССР. Серия хим., 1967, № 3, с.364-372.

Ц, выделенную из березовой древесины, смачивали 75%-ной $H_2SO_4$ в соотношении 1:0,1 по моногидрату и размалывали в вибрационной мельнице в течение различного времени. Полученную ЩЦ подвергали термическому воздействию при различных концентрациях кислоты в материале и количестве жидкой фазы. Изменения надмолекулярной структуры Ц выявляли при помощи рентгенодифракционного анализа на УРС-50 И , а также путем определения продуктов гидролиза. Установлено, что декристаллизация Ц при механическом воздействии протекает с разной скоростью в зависимости от свойств исходного материала. Присутствие малого количества конц. $H_2SO_4$ ,связанной с материалом (модуль 0,1), несколько ускоряет декристаллизацию в начале процесса, но в этом случае увеличение времени механического воздействия не приводит к быстрому разрушению кристаллической фазы. Полагают, что проникновение малых количеств конц. $H_2SO_4$ в кристаллические зоны имеет ограниченный характер. Каталитическое действие кислоты в основном проявляется в аморфной зоне макромолекул и на внешней поверхности кристаллитов. С повышением температуры твердой фазы до 80°С происходит рекристаллизация аморфизованной в результате размола части Ц. Рекристаллизация Ц в твердой фазе при извлечении продуктов деструкции полисахаридов древесины протекает в меньшей степени по сравнению с рекристаллизацией выделенной Ц, что, по-видимому, связано с присутствием других компонентов в твердой фазе древесины, тормозящих процесс упорядочения. Табл. 3, ил. 5, библ. 6.

33. Влияние влажности и нагревания на свойства микрокристаллической целлюлозы в таблетированных составах. Shah M.A., Wilson R.G. Some effects of humidity and heat on the tableting properties of microcrystalline cellulose formulations. - J. of Pharmaceutical Sciences,1968, vol.57,N 1,p.181-182(англ.).РЖ Химия,I969,I8 Н550.

Прямое прессование порошков МКЦ, предварительно выдерживавшихся в атмосфере таблеточного цеха в течение 3 недель при I0-23° и относительной влажности 50-80%, показало, что такой материал значительно хуже таблетируется, чем порошки МКЦ, хранившиеся в запаянных ампулах. Табл. 2, библ. 3.

34. Седиментация суспензии пищевых продуктов при исследовании их дисперсионно-аналитическим методом. Urbányi G. Szedimentációs módszer élelmiszer-szuszpenziók diszperzoidanalitikai vizsgálatára. - Élelmiszertudomány, 1968, köt.2, N 1-2. l. 91-103(венг.). РЖ Химия, I969, 3 Р37.

Предложен метод определения степени дисперсности частиц различных соединений, находящихся в суспензиях. Исследования проводили на суспензиях ПЦ, крахмала и др. Метод позволяет отбирать пробы со дна отстойника и определять степень измельчения частиц при различных видах обработки. Библ. 9.

35. Реология гелей, содержащих микрокристаллическую целлюлозу и карбоксиметилцеллюлозу. Walkling W.D., Shangraw R.F. Rheology

of microcrystalline cellulose-carboxymethylcellulose gels.-J. of Pharmaceutical Sciences, 1968, vol.57, N 11, p. 1927-1933 (англ.). РЖ Химия, I969, I7 Н559.

Вискозиметрические исследования гелей, содержащих МКЦ и КМЦ, показали, что эта система обладает тиксотропными свойствами в концентрации ингредиентов ≥ 2%. Эти свойства зависят в основном от абсорбции растворимой КМЦ на нерастворимых микрокристаллах Ц. Структурирование геля улучшается при кратковременном центрифугировании смеси. Независимо от концентрации вязкость гелей значительно увеличивается при добавлении к ним спирта и различных по молекулярному весу гликолей, а также соединений, способных взаимодействовать с ингредиентами геля (ацетаминофен, каламин). Табл. 5, ил. 6, библ. 5.

36. Вызываемая водой рекристаллизация целлюлозы. Caulfield D.F., Steffes R.A. Water-induced recrystallization of cellulose.-TAPPI, 1969,vol.52,N 7,p.1361-1366 (англ.). РЖ Химия, I970, 6 С629.

СКр Ц (по данным рентгенографических измерений) уменьшается за 5 мин размола в сухом состоянии в шаровой вибромельнице от 0,568 до 0,394, а через 6 ч размола - до 0,03I. При выдержке подвергавшейся размолу Ц на воздухе при 65%-ной относительной влажности количество реадсорбированной влаги по сравнению с 8,34% влаги для Ц, не подвергавшейся размолу, увеличивается до II,27% после 5-минутного размола и до I8,7% - после 6-часового. При этом частично декристаллизованная Ц легко превращается в Ц с кристаллической решеткой Ц I, количество образующейся Ц I увеличивается с повышением относительной влажности воздуха от 65 до 90%. Полностью аморфная Ц при относительной влажности воздуха более 100% превращается в Ц II. Переход Ц в Ц I и Ц II наблюдается только при увлажнении сухой Ц, но не при её высушивании. В этих превращениях вода играет роль пластификатора. Табл. 5, ил.6, библ. I8.

37. О поведении целлюлозных материалов в процессе разрушения. II. Механохимическое, термическое разрушение, фоторазрушение и разрушение под действием радиации. Diaconescu V.,Petrovan S. Probleme privitoare la comportarea in procesul de distructie a materialelor celulozice.II.Distructia mecano-chimică,termică, fotodistructia şi distructia sub actiunea radiaţiilor. —Celuloză şi hirtie, 1969,vol.

18,N 12,p.577-586 (рум.).РЖ Химия, 1970, I7 С433.

Показано, что под действием механической энергии и радиации молекулы Ц разрушаются в кристаллических зонах, при химической обработке наблюдается действие на аморфные участки. Отмечено,что одновременное, суммарное, действие указанных факторов значительно понижает прочность и оптические качества Ц и готовых бумажных изделий из неё. Табл. I, ил. 18, библ. 18.

38. Тонкая структура микрокристаллов полисахаридов. Parker B.C., Leeper G.F. Fine structure of polysaccharide microcrystals.-Planta, 1969,vol.87,N1-2,p.86-94 (англ.). РЖ Химия, 1970, 2 С80.

Методом негативного контрастирования показано наличие микрокристаллов в различных полисахаридах. Ширина целлюлозных микрокристаллов из Valoniopsis, Vaucheria и неидентифицированного оболочечника составляла 20, 27 и 30 Å соответственно. Все описанные микрокристаллы входят в состав микрофибрилл.

39. Частотная зависимость эффекта Керра для суспензий жестких частиц. Thurston G.B., Bowling D.I. The frequency dependence of the Kerr effect for suspensions of rigid particles. - J. of Colloid and Interface Science, 1969, vol.30, N 1, p. 34 - 45 (англ.). РЖ Химия, 1970, I БI322.

В области частот I-I0$^{6}$ Гц проведены измерения электрического двойного лучепреломления (ДЛП) разбавленных растворов МКЦ Avicel,окиси Al и др. Из экспериментальных значений амплитуды постоянной составляющей и амплитуды и фазы переменной составляющей ДЛП при низких частотах вычислен наведенный и постоянный дипольный момент, а также угол последнего с геометрической осью частицы. На основе теории эффекта Керра для суспензии жестких эллипсоидальных частиц, на основании измерений в дисперсной области найдены коэффициенты вращательной диффузии, по которым вычислены, полагая отношение осей равным I0, длины эквивалентного вытянутого эллипсоида (для МКЦ I2,5 · I0$^{-5}$ см). Частотная зависимость постоянной составляющей ДЛП МКЦ описывается теорией только до I0$^{3}$ Гц. Выше этой частоты ДЛП плавно уменьшается. Эти факты требуют, по мнению авторов, существенного улучшения теории эффекта Керра в области высоких частот. Табл. I, ил. I0, библ. 23.

40. Адсорбция воды и увеличение объема таблеток из микрокристаллической целлюлозы. Вакимото Такэси, Такэда Акэми, Оцука Акинобу. Archives of Practical Pharmacy, 1969, vol.29, N 4, p. 263-266 (яп.). РЖ Химия, 1970, 20 Н520.

Установлено, что максимальное количество влаги таблетки из МКЦ поглощают при относительной влажности окружающей среды 20-60%. Количество адсорбированной влаги и увеличение объема таблеток в состоянии равновесия были меньше, чем таблеток из крахмала. Увеличение давления прессования при изготовлении таблеток ведет к снижению величины поглощения ими влаги и увеличению объема этих таблеток.

4I. Высокие уплотнения, создаваемые микрокристаллами. Superior thickening efficiency shown by microcrystals.-Chemical Processing (USA),1969,vol.32, N 2, p.58-59 (англ.). РЖ Химия,1970, 4 С556.

Известны три типа полимерных микрокристаллов, введение которых способствует образованию необычных реологических и других свойств, включая тиксотропные. К ним относятся микрокристаллы Ц (Авицел), найлона (Авиамид-6) и силината (Авибест). В отличие от каолина и т.п. веществ для получения соответствующего эффекта требуется введение незначительного количества микрокристаллов, составляющего ~0,0I ч от веса вещества. Например, 0,5 вес.% вместо 45 вес.% каолина. Табл. I, ил. 3.

42. Изменение в морфологии при размоле промышленной микрокристаллической целлюлозы. Ogura Katsuyuki, Sobue Hiroshi. Changes in morphology with milling of the commercial microcrystalline cellulose. - J. of Applied Polymer Science, 1970, vol.14, N 5, p.1390-1393 (англ.). РЖ Химия, I97I, I С334.

МКЦ Avicel с 86%-ной СКр и СП~2I0 размалывали в микромельнице и полученные образцы исследовали рентгеноструктурным и электронно-микроскопическими методами, а СП определяли вискозиметрически в растворе кадоксена. Показано, что после 25-часового размола МКЦ её СКр снижается с 86 до 65%, СП-с 2I0 до I00, а размер частиц постоянно уменьшается до небольших агрегатов. Ил. 6, библ. 4.

43. <u>О некоторых эффектах структуры целлюлозы.</u> Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е., Васильева Г.Г., Волкова Л.А. – Cellulose Chemistry and Technology, 1971, т.5, № 2, с.105-116.

Сравнительные исследования тонкой структуры и реакционной способности хлопкового линта и МКЦ, получаемой на его основе гидролизом в 2,5 н HCl в течение 0,5 ч и имеющей среднюю СП 165, размер частиц от 0,5 до 130 мкм, показали, что при удалении легкогидролизуемой части Ц (10%) не происходит существенного изменения СКр, однако при этом резко изменяется индекс симметрии полосы ОН-групп в ИК-спектре (с 0,615 до 1,02). Это свидетельствует об изменении характера распределения прочностей связей ОН-групп и увеличении однородности системы. Установлено, что МКЦ обладает высокой реакционной способностью. В реакциях, протекающих как в щелочной, так и кислой среде (О-карбоксиметилирование, ацетилирование), степень замещения при равных промежутках времени у МКЦ значительно больше, чем у природной Ц. Сделан вывод, что природная Ц является системой высокореакционноспособных микрокристаллитов, имеющих дефектную структуру и соединенных в поперечном направлении Н-связями в более крупные ассоциаты с малой реакционной способностью. Табл. 3, ил. 10, библ. 18.

44. <u>Ацетилирование сухой размолотой целлюлозы.</u> Шарков В.И., Бойко Т.А. – Научные труды Ленинградской лесотехнической академии, 1971, № 137, с.52-56. РЖ Химия, 1971, 18 С489.

Длинноволокнистую хлопковую Ц с СП 2000 размалывали в шаровой вибрационной мельнице 5-60 мин (после 10 и 40 мин размола СП падает до 1300 и 430 глюкозных единиц соответственно). Исходную и размолотую Ц ацетилировали в среде бензола в присутствии 10% $H_2SO_4$. Установлено, что гигроскопичность и реакционная способность к ацетилированию возрастают у Ц, подвергнутой размолу в течение 10-20 мин, при дальнейшем размоле эти величины снижаются. Размол мерсеризованной Ц в течение 10 мин также способствует возрастанию её реакционной способности к ацетилированию. Табл. 1, ил. 4, библ. 9.

45. <u>Взрываемость пылей.</u> Palmer K.N. The relief venting of dust explosions in process plant. – Major Loss Prevent. Process Ind. Proc. Sympos. Newcastle upon Tyne. London, 1971, p. 142 – 147 (англ.). РЖ Химия, 1974, 3 И806.

Приведены результаты изучения поведения различных видов пыли – Ц, крахмальной – в зависимости от системы вентилляции, характеризуемой её кратностью. Описаны методы и аппаратура для испытания пыли по её способности к воспламенению. Изучаемую пыль загружают в специальный сосуд и поджигают электрозапалом. Развивающееся в сосуде давление, зависящее от состава и количества пыли, газа, в котором она находится, размера облака пыли и легкости сообщения емкости с атмосферой, записывали автоматически.

46. <u>Исследование процесса влажной грануляции. I. Влияние количества связующего вещества на гранулирование и свойство гранул.</u> Toyoshima Shoji, Watanabe Sumio, Matsuo Keizo, Kasai Masayoshi. – J. of the Pharmaceutical Society of Japan, 1971, vol.91, N10, p.1088-1091 (яп.). РЖ Химия, 1972, 9 Н473.

Исследовано влияние количества связующего вещества на процесс гранулирования и свойства гранул из лактозы, МКЦ и др. Приведены таблицы и графики.

47. <u>Микрофибриллярная структура стандартного целлюлозного порошка и древесины.</u> Goto Toshiyuki, Harada Hiroshi, Saiki Hiroshi. – Bulletin of the Kyoto university Forests, 1972, N 44, p.176-182 (яп.). РЖ Химия, 1973, 14 С50.

Ц микрофибриллы стандартной ПЦ (Whatman Ц ) и древесины
(Pinus densiflora Sieb. et Zucc. ) изучали методам. рентгеногра-
фии и электронной микроскопии. Порошок каждого материала спрессо-
вывали в таблетку для измерения ширины микрофибриллы, которую рас-
считывали по уравнению Шеррера. Для получения электронных микро-
фотографий Ц материалы дезинтегрировали в гомогенизаторе и смеши-
вали с раствором для негативного контрастирования (4%-ный уранил-
ацетат); ширину микрофибрилл оценивали непосредственно из микро-
фотографий. Оба метода показывают, что различия обусловлены крис-
таллическим ядром микрофибрилл. Наблюдались петли в холо-Ц
Akamatsu, которые указывают на то, что микрофибриллы могут обла-
дать высокой кристалличностью. Изменение ширины микрофибрилл в
результате обработки HCl и целлюлазой ( Trichoderma viride) поз-
воляет предположить, что часть паракристаллических участков, ок-
ружающих ядра микрофибрилл, кристаллизуется или растворяется в за-
висимости от условий обработки.

48. Поверхностная фибрилляция размолотых целлюлозных волокон. Szwarcsztajn E., Przybysz K. External fibrillation of beaten cellulose fibres.-Cellulose Chemistry and Technology, 1972, vol. 6, N 2, p.223-238 ( англ.). РЖ Химия, 1973, 7 С1390.

Изменением удельной поверхности волокон Ц исследовано образование мелких фракций Ц материалов и степени набухания Ц в зависимости от времени размола и концентрации Ц при размоле, приведены результаты изучения процесса фибрилляции методами оптической и электронной микроскопии. Удельную поверхность Ц определяли по сорбции красителя конго красного. Показано, что на первой стадии фибрилляции волокна происходило повреждение и частичное удаление первичной стенки и других слоев волокон, и как следствие, быстрое увеличение набухания и удельной поверхности Ц. Вторая стадия размола сопровождалась образованием мелких фракций Ц, а увеличение удельной поверхности замедлялось. Конечная стадия размола сопровождалась интенсивной фибрилляцией концов волокон и их частичным продольным расщеплением. Ил. 19, библ. 9.

49. Влияние характеристик частиц на структуру упаковки. Kurihara Kozo, Ichikawa Izuo. Effect of particle characteristics on packing structure. - Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1973, vol.21, N 10, p.2278-2285 (англ.). РЖ Химия, 1974, 13 Н500.

Исследовано влияние формы частиц и соотношения между когезией ($F_0$) и весом частиц на первоначальный объем пор ($V_0$) , скорость прессования и конечный объем пор продукта. Исследованию подвергли МКЦ, крахмал и другие, частицы которых имеют размеры 12--127 мкм и форму стержней, сферы или нерегулярную форму. Найдена корреляция между $V_0$ , $F_0$ , плотностью и диаметром частиц. Показано, что форма частиц оказывает незначительное влияние на скорость прессования исходного материала. Табл. 3, ил. II, библ. 7.

50. Изучение кристаллической структуры микрофибрилл целлюлозы Valonia Ventricosa : успехи и перспективы. Lazaro R., Chiaverina J. Étude de la structure microfibrillaire cristalline de la cellulose de Valonia Ventricosa: Progrès et perspectives. - Cellulose Chemistry and Technology, 1973, t. 7, N 3, p. 269 - 282 (франц.). РЖ Химия, 1974, 3 С51.

Уточнены размеры микрофибрилл Ц Valonia Ventricosa и получена новая информация об их структуре с использованием метода электронной микроскопии в темном поле с высоким разрешением. Показано отсутствие периодичности аморфных и кристаллических участков вдоль оси микрофибрилл: поперечные размеры составляют (I00-I20)х (I50-I80) Å, что хорошо согласуется с результатами, полученными из расширения рефлексов на широкоугловых рентгенограммах. В целом указанные микрофибриллы можно представить себе как непрерывную кристаллическую структуру со статически распределенными дефектами, связанными с концами цепей и различными деформациями (перегибы, закручивания) макромолекул Ц. Ил. II, библ. 20.

5I. Сравнительное изучение окисления микрокристаллической и хлопковой целлюлоз надйодной кислотой. Котельникова Н.Е., Петропавловский Г.А. -Cellulose Chemistry and Technology , I974, т.8, № 3, с.203-2I4.

МКЦ с СП I65 помещали в раствор надйодной кислоты(II,2%-ный, 22,4 и 33,6%-ный), содержащий ацетат натрия (рН раствора 4,25), и вели окисление в темноте при 0, 50 или 70°С в течение различного времени (при повышенных температурах I-20 ч, при 0° I-5 суток), периодически перемешивая, модуль I:I7. По окончании реакции реакционную смесь в трехкамерном электродиализаторе очищали от неорганических примесей, суспензию центрифугировали или фильтровали, осадок промывали водой и сушили в вакууме; растворившуюся окисленную МКЦ выделяли из её раствора упариванием в роторном испарителе и анализировали отдельно. Исследования показали, что МКЦ в силу своей лучшей диспергируемости обладает повышенной реакционной способностью в этой реакции. Образуя при 0° до 35% растворимой в воде фракции (у волокниютой Ц в сравнимых условиях в раствор переходит не более 8%), МКЦ достигает общей степени окисления на 25--48% большей, чем у нативной Ц, при этом степень окисления нерастворимого остатка МКЦ и волокниютой Ц примерно одинакова (например, через 4 суток $\gamma \sim 2I$, или в % СНО · 4), в то время как растворимой части - в 2,4-3,9 раз и выше и для МКЦ $\gamma$ при тех же условиях окисления достигает $\sim 52$ (или 9,3% СНО). Повышение концентрации $HIO_4$ с II,2 до 33,6% при 0° практически не влияет на степень окисления и выход окисленного продукта МКЦ, но весьма существенно увеличивает (с 4,7 до 50,9%) потери при окислении хлопковой Ц. Повышение температуры окисления увеличивает скорости деструктивных процессов макромолекул Ц, и потери для обоих видов Ц через 20 ч реакции при 50°С достигают 92-95%. Окисление в течение 2-6 ч приводит к росту растворимой фракции (для МКЦ до 50-70%, а для хлопкового линтера до ~35%). Средняя степень окисления обеих Ц при этом почти одинакова. Повышенный выход растворимой фракции при окислении МКЦ по сравнению с хлопковым линтером при всех вариациях окисления авторы объясняют легкостью диспергирования МКЦ. Растворы окисленной МКЦ при удалении растворителя дают прозрачные пленки, обладающие низкой растворимостью в воде (I0-I2% в течение суток при 22°), что позволило авторам предположить возможность автосшивания окисленной Ц при удалении растворителя за счет образования межмолекулярных полуацетальных связей. Об этом свидетельствует и тот факт, что в высушенном препарате ДАЦ только 25% общего количества СНО -групп находится в свободном виде. ИК-спектр окисленной Ц характеризуется значительным увеличением интенсивности (пропорционально накоплению СНО -групп) полосы при 900-9I0 см$^{-I}$, не связанной с СООН -группами (сравни полосу поглощения при I740 см$^{-I}$). Табл. 6, ил. 2, библ. 22.

52. О реакции целлюлозы с дихлоруксусной кислотой. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. - Ж.прикладной химии, I974, вып.47, № I0, с. 2290-2293.

Исследовано взаимодействие МКЦ с дихлоруксусной кислотой в присутствии конц. NaOH в интервале температур 0-80°С. При высоком содержании NaOH (молекулярное отношение МКЦ/NaOH I:59,5) образуются продукты с высокой СЗ. С повышением температуры смешения реагентов и времени реакции количество COONa -групп и сшитых структур возрастает. Образование последних способствует ухудшению растворимости продуктов реакции в кадоксене. Интенсивная полоса поглощения в ИК-спектрах синтезированных продуктов при I650 см$^{-I}$ относится к валентным колебаниям группы С=О в СООН. Интенсивная полоса в области 780-790 см$^{-I}$ предполагает наличие некоторого количества Cl в продукте реакции (C-Cl). Ил. 2, библ. 3.

53. Целлюлоза: её регенерация в нативную решетчатую структуру. Atalla R.H., Nagel S.C. Cellulose: its regeneration in the native lattice. - Science, 1974, vol. 185, N 4150, p. 522 - 523 (англ.). РЖ Биохимия, I975, 8 Ф982.

Исследовали регенерацию хлопковой ПЦ, растворенной в 85%-ном растворе фосфорной кислоты в глицерине при I70°. Для сравнения проводили опыты с растворами Ц в воде при комнатной температуре и в глицерине при I50°. При этом происходила менее полная регенерация Ц. Структуру полученной Ц исследовали рентгенографически, раман-спектроскопическим и методом сканирующей электронной микроскопии. СП регенерированной Ц была очень низкой (~60). Ил.2, библ.I2.

54. Влияние образования межмолекулярных поперечных связей на изменения тонкой структуры целлюлозы. Kuniak L. Effect of crosslinking on the changes in fine structure of cellulose. - Cellulose Chemistry and Technology, 1974, vol. 8, N 3, p. 247-254 (англ.).

В качестве объекта исследования использовали хлопковую Ц, очищенную стандартным методом; еловую сульфат-Ц; хлопковую МКЦ, полученную кислотным гетерогенным гидролизом; древесную, измельченную сухим способом, ПЦ; вискозное волокно. Образцы характеризуются соответственно: средней СП - 2409, 850, I39, 740, 32I; содержанием $\alpha$-Ц - 99,4; 92,5; 52,0; 90,I%; сорбцией воды при относительной влажности 65% - 7,4; 8,6; 6,9; 9,I и I4,5%. Сшивку макромолекул Ц проводили путем обработки исходных образцов в виде суспензии в 25%-ном NaOH в бензоле при 50°С в течение I ч при постоянном перемешивании эпихлоргидрином (ЭХГ) (мольное соотношение Ц:NaOH :ЭХГ=I:I:0,2) или, подвергая их взаимодействию со смесью, состоящей из HCl, $CH_2O$ и $CH_3COOH$, при комнатной температуре. Изучали сорбцию водяных паров, удельный вес, теплоту взаимодействия в воде и водных растворах NaOH, растворимость в I0%-ном NaOH. Показано, что кристалличность исходных образцов в результате этих взаимодействий снижается, причем в большей степени при взаимодействии с ЭХГ, что подтверждается значительным снижением удельного веса образцов (МКЦ: I,59 → I,57 → I,47; хлопковой Ц: I,57 → I,56 → I,48; вискозного волокна: I,53 → I,5I → I,45). Наибольшее изменение величины сорбции водяных паров (для МКЦ с ~ I4% до 26%, при ПЦ с ~I8 до 39%, хлопковой Ц с I3 до 29%, древесной Ц с ~I6 до ~30%) и теплоты взаимодействия с водными растворами NaOH (особенно NaOH 7-I0%-ной концентрации, когда разница достигает 6-I0 кал/г) также наблюдается у образцов, обработанных ЭХГ, обработка формальдегидом влияет на рост этих величин лишь незначительно. Растворимость МКЦ, наибольшая в I0%-ном растворе NaOH

(50%), резко падает у поперечносшитых образцов: НСНО до ~ 2%, а ЭХГ < I%. Авторы предполагают, что появление межмолекулярных метиленовых (для НСНО) и оксипропиленовых (для ЭХГ) мостиков стабилизирует надмолекулярную структуру Ц, препятствуя образованию Н-связей между макромолекулами в процессе сушки, причем при обработке формальдегидом кристалличность решетки не меняется, а взаимодействие Ц с ЭХГ приводит к переходу Ц I в Ц II. Однако величины сорбции водяных паров и теплот взаимодействия заметно выше, чем при простой щелочной обработке, что, по мнению авторов, объясняется введением дополнительного количества ОН-групп в результате образования поперечной оксипропиленовой связи и возможного синтеза (хотя и в незначительной степени) глицеринового моноэфира Ц, когда ЭХГ взаимодействует лишь с одной макромолекулой Ц. Введение реакционноспособных ОН-групп может быть использовано для получения ионообменников на основе МКЦ, а снижение её растворимости в результате сетчатой структуры повысит их эксплуатационные качества. Ил. I2, библ. 25.

55. Влияние лигнинсульфоната и ксилана на микрофлотацию микрокристаллической целлюлозы. Roberts K., Barla P. The influence of lignin sulphonate and xylan on the microflotation of microcrystalline cellulose.-J.of Colloid and Interface Science, 1974, vol. 49, N 1, p.75-81 (англ.). РЖ Химия, 1975, 8 БI727.

Изучено влияние лигнинсульфоната (I) и γ-ксилана (II) на флотацию МКЦ микропузырьками воздуха (с диаметром < 50 мкм) из водных растворов. В качестве коагулятора использован сульфат алюминия, а флотационным агентом служил казеинат натрия. Наряду с измерениями полноты флотации МКЦ исследовали электрофоретическую подвижность её частиц и $Al(OH)_3$ в зависимости от концентрации (I) и (II), а также в присутствии катионного ПАВ. Установлено, что наблюдаемое при введении даже небольших добавок (I) и (II) резкое снижение полноты флотации МКЦ обусловлено взаимодействием лигнинсульфоната и γ-ксилана с поверхностью частиц $Al(OH)_3$, образующихся в условиях опыта (при $pH \simeq 7$). Это взаимодействие сообщает частицам $Al(OH)_3$ отрицательный заряд, препятствующий их совместной флоккуляции с частицами МКЦ, и подавляет, таким образом микрофлотацию. Ил. 6, библ. 24.

56. Некоторые физические характеристики микрокристаллической целлюлозы. I. Порошки для фармацевтического использования. Marschall K., Sixsmith D. Some physical characteristics of microcrystalline cellulose.I.Powders for pharmaceutical use.- Drug Development Communications, 1974-1975, vol.1, N 1, p.51-71 (англ.). РЖ Химия, I976, 22 О269.

Исследованы внешний вид, гранулометрический состав, удельная поверхность, размер пор и поверхностная энергия четырех типов МКЦ. Приведены графические зависимости и таблицы.

57. Определение удельной поверхности волокнистых материалов по адсорбции из газовой фазы. Бутейко М.Ф. Целлюлоза, бумага и картон, I975, № 5, с.9-I0.

Описана методика сравнительного метода низкотемпературной адсорбции для определения удельной поверхности волокнистых материалов. Удельная поверхность небеленой сульфатной Ц завода "Питкяранту" со степенью помола 22°ШР составляет 0,72-0,7I $м^2/г$, хлопковой беленой Ц Владимирского химического завода (степень помола 2I°ШР) - I,020 $м^2/г$.

58. Определение ионогенных групп в целлюлозе и её производных. Часть I. Методические исследования по определению карбоксильных групп. Dautzenberg H., Philipp B. Zur Analytik ionischer Gruppen in Cellulose und Cellulosederivaten.Teil I.Methodische und systematische Arbeiten zur carboxylgruppenbestimmung.-Internationale elektronische Rundschau, 1975, Bd.29, N1-2, S.469-475 (нем.). РЖ Химия, I975, I5 Т39.

С целью надежного определения СООН-групп в ПЦ и после химической модификации разработан универсальный метод, основанный на алкалиметрическом титровании Н-формы образца после предварительного ионного обмена с $Ba^{2+}$. Путем сравнения результатов титрования в гетерогенной системе с добавкой $BaCl_2$ с данными, полученными для гомогенных неводных растворов Ц, оказалось возможным - по меньшей мере для ПЦ - почти полностью исключить влияние различной доступности в гетерогенной среде. Приведены некоторые соображения по вопросу о влиянии лактонных групп на определение СООН -групп.

59. О кристалличности и механическом активировании "микрокристаллической" целлюлозы. Hüttenrauch R., Keiner J. Über die Kristallinität und die mechanische Aktivierung "mikrokristalliner" Cellulosen, ein Beispiel für die galenische Bedeutung des Ordnungezustands bei makromolekularen Stoffen. - Die Pharmazie, 1975, Bd.30, N 3, S.195-196(нем.). РЖ Химия, I975, I7 С96.

Методом, основанным на измерении плотности, определяли СКр ПЦ, которая составила 20-25% для измельченной Ц, I5-25% для дезагрегированной в суспензии и 30-50% для Ц, подвергнутой действию кислорода при механической активации. Установлено, что механические воздействия при компримировании, а также действие излучений высокой энергии приводят к снижению СКр. Указано на связь между СКр и некоторыми свойствами Ц, в частности водопоглощением. Библ. 5.

60. Исследование изменения белизны целлюлозы в процессе её размола. Illukowicz W.,Winczakiewicz A. Badania nad zwianami białości mas celulozowych w czasie procesu mielenia.-Przeglad papierniczy, 1975, t.31, N 1, s.1-5 (польск.). РЖ Химия, I975, I5 Т79I.

На восьми различных образцах Ц исследовано влияние продолжительности размола на её белизну, желтизну, непрозрачность и содержание в ней золы и ионов Fe . Установлено, что при размоле Ц от исходного состояния до 60° ШР её белизна снижается в среднем с 84 до 64,9%, а желтизна возрастает с 7,7 до 24%. С увеличением степени помола снижается непрозрачность в среднем на 3,2%, для всех типов Ц наблюдалось увеличение содержания Fe и зольности. У древесных типов Ц содержание Fe повышалось с I4-38 до 204-326 мг/кг Ц, а золы - в I,5-2 раза. Изменение степени размола Ц с 20 до 40° ШР изменяет эти свойства незначительно: белизну на I,5%, желтизну на 0,8%, непрозрачность на 0,3%. Табл.5, ил. I, библ. 9.

6I. Факторы,влияющие на проницаемость водяных паров и газа через слой краски на сахарном покрытии. Maekawa Hideyuki, Noda Kinzaburo, Takeda Toyohiko, Minobe Masako.-Archives of Practical Pharmacy, 1975,vol.35,N1,p.40-43 (яп.). РЖ Химия, I975, 24 047I.

Исследовано влияние размера кристаллитов Ц и количества связующего вещества на водо- и газопроницаемость слоя краски на сахарном покрытии. Установлено, что размер кристаллитов Ц в окрашивающем слое тем меньше, чем выше концентрация сахарозы в растворе для покрытия. Чем меньше размеры кристаллов сахарозы, тем больше проницаемость газа через окрашивающий слой. Количество связующего вещества не влияет на размер кристаллитов Ц. Проницаемость водяного пара и газа уменьшается при снижении количества связующего вещества в окрашивающем слое.

62. Исследование влияния морфологии волокна на гетерогенную гидролитическую деструкцию целлюлозы. Magister G.,Loth F.,Philipp B. Untersuchungen zum Einfluss der Fasermorphologie auf den heterogenen hydrolytischen Abbau von Cellulose.-Cellulose Chemistry and Technology,1975,Bd.9,N 5,S.471-476(нем.).РЖ Химия, I976, I4 Т28.

Предельная СП является одним из критериев гетерогенного гидролиза Ц. Нативная Ц имеет предельную СП 200-300, хлопковый линт после варки-I50, древесная Ц-I20-280, регенерированная древесная Ц-30-50. Сухой размол, предшествующий гидролизу, приводит к снижению предельной СП вследствие образования механических напряжений и микротрещин. Механическое перемешивание во время гидролиза Ц также снижает предельную СП за счет улучшения растворения продуктов гидролиза. Табл. 3, ил. 3, библ. 6.

63. Исследование процесса гетерогенного гидролиза целлюлозы в различных средах с различным набухающим действием. Philipp B., Loth F. Untersuchungen zur heterogenen Hydrolyse der Cellulose in verschiedenen Medien unterschiedlicher Quellwirkung.-Faserforschung und Textiltechnik,1975,Bd.26, N 9, S.415-420(нем.). РЖ Химия, I976, I5 С303.

Гидролиз до предельных СП Ц с СП I630 проводили в растворах HCl и $H_2SO_4$ в воде, ДМСО, МЭК, а также смесях н-пропанол/вода или ДМСО/вода при 80 и 95°С, продолжительность от I5 мин до 40 ч. Сделан вывод, что в средах с большей набухающей способностью деструкция протекает медленнее и продукты реакции имеют более высокие значения предельной СП. Степень набухания продуктов гидролиза уменьшается в ряду ДМСО > вода > н-пропанол/вода, что объясняют увеличением их степени упорядоченности. По данным световой микроскопии при гидролизе в последней смеси получают тонкодисперсные остатки волокон, в воде и ДМСО волокнистая структура сохраняется более продолжительное время и образуются более крупные частицы.

При гидролизе сильно высушенных образцов (влажность < I%) получают такие же тонкодисперсные частицы, как после гидролиза в н-пропанол/вода. При использовании высушенных на воздухе проб (влажность ~ 6%) наблюдается более сильное разрушение исходной структуры волокна. Табл. 4, ил.3, библ. II.

64. Флоккуляция разбавленных дисперсий микрокристаллической целлюлозы. Philipp B.,Schleicher H.,Loth F. Zum zeitlichen Verlauf der Flockung verdünnter Dispersionen mikrolristalliner Cellulose.- Papier(BRD),1975,Bd.29,N12,S.545-547(нем.).РЖ Химия,1976,II Т853.

Исследована седиментация нестабилизированных разбавленных до 0,2-2% дисперсий хлопковой МКЦ. Получены кривые седиментации дисперсий в зависимости от времени. Установлено, что с уменьшением концентрации МКЦ скорость седиментации растет, а время, необходимое для образования четкой границы раздела фаз, и конечный объем осажденной МКЦ уменьшаются. При малых концентрациях МКЦ между концентрацией и объемом седиментации установлена линейная зависимость. При концентрациях < 0,I% образуются только отдельные хлопья геля, оседающие без образования отчетливой границы раздела фаз. С добавкой флоккулянтов, вызывающих уменьшение времени, необходимого с начала опыта до образования четкой границы раздела, конечный объем седиментации уменьшается, а максимальная скорость её увеличивается. Метод седиментации разбавленных дисперсий хлопковой МКЦ пригоден для количественного сравнения действия различных флоккулянтов. Ил. 3, библ. 4.

65. Исследование нерастворимых частиц, образующихся при частичном гидролизе целлюлозы из багассы. Ttiana G.,Lang H.,Gelabert O., Morales R.,Gonzalez M. Investigacion de las particulas insolubles producto de la hidrólisis parcial de la celulose del bagazo.- ICIDCA(Bol), 1975, vol. 9, N 2, p. 18 - 33 (исп.). РЖ Химия, 1976, I3. Т4I.

Изучен процесс образования нерастворимых частиц - кристаллитов при умеренном гидролизе Ц, полученной азотнокислой варкой багассы. После гидролиза оценивали распределение кристаллитов по размерам. Гидролиз Ц проводили в 5-8 н растворе HCl в смесях с этиловым спиртом(50, 65 и 80% от общего объема) в течение 25-45 мин при гидромодуле I0:I и I5:I. Определенной зависимости

между выходами остатка и распределением кристаллитов по размерам не обнаружено, наблюдается механический распад Ц волокон на кристаллиты ~ 30 мкм.

66. Взаимодействие микрокристаллической целлюлозы с водой. Котельникова Н.Е., Петропавловский Г.А., Шевелев В.А., Волкова Л.А., Васильева Г.Г.- Cellulose Chemistry and Technology, 1976, т.10, N 4, с. 391-399.

Исследовали три вида МКЦ: из хлопкового линтера МКЦ получали по описанной ранее методике, сульфитную и сульфатную Ц гидролизовали I н раствором HCl при кипении в течение I,5-2 ч. Гели МКЦ получали воздействием на суспензию Ц в воде ультразвукового поля с частотой колебания 35 кгц, генерируемого УЗДН-I. Удержание воды гелями определяли на центрифуге LSZ -49 при скорости вращения 4000 об/мин. Показано, что количество удерживаемой гелем воды зависит от концентрации Ц в суспензии, максимальная величина ВУС достигается при 20%-ной концентрации для всех видов МКЦ и составляет до 320% на I г Ц. Рентгенодифрактометрическим и ИКС методами установлено отсутствие изменения кристаллической структуры Ц при образовании гелей. Авторы полагают, что в разбавленных дисперсиях вода обычно гидратирует отдельные частицы Ц, образуя равновесные агрегаты молекул воды, распадающихся и вновь создающихся за короткое время (методом ЯМР определено время жизни "связанной" воды - I0$^{-7}$с ). В конц. дисперсиях происходит агрегация частиц Ц, которые "связывают" воду путем иммобилизации её внутри агрегатов. С ростом СКр препаратов Ц I увеличивается и количество удерживаемой воды в гелях. У Ц с иной, чем у Ц I, структурой, эта зависимость не наблюдается. Табл. 4, ил. 4, библ. I3.

67. Флоккуляция суспензий микрокристаллической целлюлозы катионными полимерами: влияние перемешивания. Goossen J.W.,Luner P. Flocculation of mocrocrystalline cellulose suspensions with cationic polymers: effect of agitation.- TAPPI(Technical Association of the Pulp and Paper Industry), 1976,vol.59, N 2, p. 89-94 (англ.). РЖ Химия, I976, I4 Т29.

Изучено влияние времени и скорости перемешивания на флоккулирующие свойства суспензий, содержащих МКЦ ( ~I0 мкм), под действием хорошо охарактеризованных катионных х,у-ионенгалоидов с различной молекулярной массой и разной плотностью зарядов (3,3-ион$^+$Cl$^-$ и 6,10-ион$^+$Br$^-$ с молекулярной массой 4500-60000). Измерена электрофоретическая подвижность частиц Ц в процессе флоккуляции при различных условиях. Опыты проведены при двух скоростях перемешивания (быстром и медленном) в течение 30 с, 3 мин, 15 мин и 1 ч. Показано, что увеличение времени и степени перемешивания требует большего количества полимера для флоккуляции Ц частиц. Адсорбция полимера составляет 100% при обеих скоростях перемешивания. Флоккуляция не связана ни с молекулярной массой флоккулянта (экспериментальная ошибка ±10 мк/г), ни с плотностью его заряда. При оптимальной дозировке полимера частицы Ц сохраняют относительно высокий заряд по сравнению с его исходным значением. Сделано заключение, что механизм флоккуляции может быть представлен как притяжение между положительно и отрицательно заряженными участками частиц. Увеличение стабильности МКЦ и флоккуляции с повышением времени и степени перемешивания вызывается частичным удалением Ca$^{2+}$ с поверхности Ц благодаря адсорбции полимера и его диффузии в поры МКЦ. Табл. 2, ил. 9, библ. 29.

68. Размер кристаллитов, изменение кристаллической решетки и большого периода при гидролизе регенерированной целлюлозы. Haase J.,Hosemann R.,Renwanz B. Kristallitgrößen, Gitterstörungen und Langperioden von säurehydrolysierten, regenerierten Zellulosen. - Colloid and Polymer Science,1976, Bd.254, N 2, S. 199 - 204(нем.). РЖ Химия, 1976, 15 С92.

Методом дифракции рентгеновских лучей исследовали изменение кристаллической структуры Ц в процессе гидролиза в 2 н HCl при 80°C в течение различного времени. С ростом продолжительности гидролиза наблюдали уменьшение большого периода кристаллической структуры, что связано с изменением размеров кристаллитов в направлении главной оси макромолекул, вызванным, как полагают авторы, удалением при гидролизе аморфной фазы Ц и последующим сжатием структурных элементов. Деструкция Ц в аморфной области увеличивает подвижность сегментов цепи в пространствах между кристаллитами, способствующую кристаллизации, что обнаружено прямым экспериментом. Благодаря этому средний размер кристаллитов увеличивается на 28% на ранней стадии гидролиза, а затем почти не меняется. Табл. 3, ил. 4, библ. 14.

69. Какова кристалличность "микрокристаллической" целлюлозы? Hüttenrauch R.,Keiner I. Wie kristallin sind "mikrokristalline" Cellulosen? -Die Pharmazie, 1976, Bd. 31, N 3, S. 183 - 187 (нем.). РЖ Химия. 1976, 22 Т38.

Методом измерения плотности в $CCl_4$ оценена кристалличность "микрокристаллических" ПЦ, полученных путем кислотной обработки, механического измельчения и сушки распылением [ Avicel (США), Cellulose TCL (ФРГ), MKZ Filtrak (ГДР), МКС Bukoza и MCC LT (ЧССР)] , измельчением в водной суспензии с последующей сушкой и распылением [Rehocel(ФРГ), Elcema (ФРГ)] и размола ( SS-–123 Filtrak , ГДР). Ц, полученные без кислотного гидролиза, имеют максимальную кристалличность 25%, а путем гидролиза - в 2 раза выше. Это свидетельствует о том, что при гидролизе затрагиваются в основном аморфные области. Однако при последующем размоле Ц вновь аморфизуется, поэтому найденные значения кристалличности значительно ниже кристалличности природной Ц. Хлопковая Ц из СССР, Египта и Судана имеет кристалличность 89-94,2%. Поэтому обозначения "микрокристаллическая" для Avicel и "нативная" для Elcema не соответствуют действительности. Табл. 4, ил.1, библ.76.

70. Изучение галеновых препаратов на молекулярном уровне. Сообщение 10. Механическое активирование и механическое пассивирование порошков целлюлозы в процессе смешивания. Hüttenrauch R.,Keiner I. 10.Mitteilung Mechanische Aktivierung und mechanische Pasivierung von Cellulosepulvern bei Mablvorgängen. - Die Pharmazie, 1976, Bd.31, N 7, S.490-495 (нем.). РЖ Химия, 1977, 7 О300.

Исследовано активирование и пассивирование МКЦ в процессе измельчения на ударной мельнице с перерывами процесса каждую минуту для избежания разогрева материала. Начальная СУ МКЦ равнялась 0,49; оценку СУ обработанного материала проводили по определению плотности. Установлено, что при измельчении МКЦ в течение первых 20 мин наблюдается почти линейное снижение СУ вещества до минимальной величины ~ 0,18, а последующие 15 мин происходит подъем СУ до экстремального значения ~ 0,28. Дальнейшее измельчение МКЦ вызывает снижение СУ; после 60 мин измельчения СУ равна ~ 0,08 (16% от исходного значения СУ). Обсужден механизм изменения кристаллической структуры МКЦ под действием механической обработки. Ил. 1, библ. 9.

7I. Изучение галеновых препаратов на молекулярном уровне. Сообщение 11. Влияние давления прессования на степень упорядоченности порошков целлюлозы. Hüttenrauch R., Keiner I. 11. Mitteilung Einfluß des Preßdrucks auf den Ordnungsgrad von Cellulosepulvern. - Die Pharmazie, 1976, Bd. 31, N 7, S. 490 - 491 (нем.). РЖ Химия, I977, 7 030I.

Исследовано влияние давления прессования на СУ ПЩ. Прессование ПЩ проводили под давлением 2650 кг/см$^2$, получены таблетки весом I50 мг и диаметром I2 мм. Количественную оценку СУ проводили, определяя плотность ПЩ. Установлено, что СУ ПЩ, имеющая перед прессованием значения 0,223, 0,435 и 0,495, после прессования снижается до 0,I7, 0,37 и 0,375 соответственно. Снижение СУ после обработки ПЩ под давлением не коррелирует определенным образом со СУ исходной ПЩ. Показано, что повышение давления прессования до 2650 кг/см$^2$ способствует значительному изменению структуры Ц, в то время как увеличение давления прессования до 5300 и 7950 кг/см$^2$ вызывает относительно малое изменение СУ ПЩ. Табл. 2, библ. I7.

72. Исследование адсорбции жидкостей порошкообразной целлюлозой. Kapelle R., Philipp B., Schleiher H. Untersuchungen zum Verlauf der Flüssigkeitsaufnahme durch Zellulosepulver.-Zellstoff und Papier, 1976, Bd.25, N 3, S.68-73 (нем.). РЖ Химия, I976, I8 Т32.

Изучена кинетика адсорбции воды и ксилола порошкообразными и таблетированными при 7000 кг/см$^2$ образцами Ц, КМЦ (СЗ 0,08 и 0,55), сульфат-Ц (СЗ 0,I) и смеси Ц и КМЦ (9:I); дано описание прибора и методика изучения. Разница в адсорбции воды и ксилола у порошкообразных и таблетированных образцов позволяет определить роль набухания в изучаемом процессе: если величины набухаемости образца в том и другом состояниях сильно различаются, это свидетельствует о том, что адсорбция определяется в основном фактором заполнения пустот, при их небольшом различии - набухаемостью. Показано, что у немодифицированных Ц равновесие достигается уже за I мин, а у образцов, содержащих ионогенные группы, быстрая начальная стадия сменяется продолжительным подъемом. Первая стадия (до 4 мин) описывается прямолинейной зависимостью "корень квадратный от времени (t) - объем адсорбированной жидкости ( v )"; для количественной характеристики адсорбции на этой стадии предложено

использовать тангенс угла наклона этой прямой и индукционный период, о величине которого судят по отрезку, отсекаемому экстраполяцией на временную ось. Последующая, вторая стадия, подчиняется закону набухания (1/t - 1/V) и описывается скоростью набухания. Табл.2, ил. 8, библ.I6.

73. Таблетирующие свойства микрокристаллической целлюлозы. Lamberson R.L., Raynor G.E. Tableting properties of microcrystalline cellulose. - Manufacturing Chemist and Aerosol News, 1976, vol.47, N 6, p.55-56, 58, 61 (англ.) РЖ Химия. Т976. 23 Т36.

Сравнительные данные о свойствах МКЦ, выделенной после частичного кислотного гидролиза древесной массы, и Ц, полученной в процессе механической обработки, указывают на преимущества МКЦ для прямого прессования в таблетки: чистота, способность сочетаться с другими материалами, невысокое давление прессования, низкие смазочные требования и быстрое измельчение. По содержанию золы, растворимых и органических экстрагируемых веществ, а также микробиологической активности только МКЦ отвечает требованиям NF--спецификации. Хорошие прессующиеся свойства МКЦ объяснены с точки зрения тонкой структуры Ц. Рассмотрена роль Н-связей как сил сцепления между молекулами в МКЦ. Табл. 5, ил. 3.

74. Текучесть порошков микрокристаллической целлюлозы. Marshall K., Sixsmith D. The flow properties of microcrystalline cellulose powders. - J. of Pharmacy and Pharmacology, 1976, vol.28, N 10, p.770-771 (англ.). РЖ Химия, I977, 7 029I.

Исследована текучесть порошков МКЦ-Avicel марки PH 101, PH 102, PH 103 и PH 105, а также их смесей с распылительно высушенной лактозой. Из полученных данных (коэффициент внутреннего трения, когезия, факторы текучести и т.д.) следует, что смесь обладает хорошей текучестью при содержании в смеси Avicel < 4%. Текучесть смеси зависит от текучих свойств МКЦ.

75. Тонкослойная хроматография со спеченным слоем. XIУ. Термическая стабильность органических абсорбентов, используемых для тонкослойной хроматографии. Okumura T. Sintered thin-layer chromatography. XIV. Thermal stability of organic absorbents used for sintered thin-layer chromatography. - J. of the Pharmaceutical

Society of Japan, 1976, vol.96, N 3, p. 307-314 (яп.). РЖ Химия, I976, 2I БI492.

Исследовано влияние термообработки при I00-I80° в течение 20 мин на физико-химические и механические свойства II образцов органических абсорбентов для ТСХ (МКЦ, пористые полимеры и др.). Регистрировали изменения в цвете и поверхностной структуре (с помощью электронного сканирующего микроскопа), а также определяли начало разложения (методом ДТА), обменную емкость и плотность упаковки. Показано, что среди изученных образцов наибольшей термостабильностью обладают МКЦ и амберлит ХАД-2. Табл.3, ил. I3.

76. Целлюлоза в форме гранул. Свойства, связанные с хроматографическим применением. Peška J., Štamberg J., Hradil J., Ilavský M. Cellulcse in bead form. Properties related to chromatographie uses. -J.of Chromatography,1976,vol.125,N3,p.455-469(англ.). РЖ Химия, 1977, I4 БI6I6.

Изучены свойства гранулированной Ц, полученной при помощи описанного ранее метода. Исследовано набухание гранул в воде и метаноле. Механические свойства изучены путем измерения деформации в специальном приборе. Измерена проницаемость колонки, наполненной гранулами, и гидродинамическое сопротивление слоя в колонке в потоке дегазированной воды. Механические свойства слоев гранулированной Ц сравнены со слоями гелей декстрана,сефадекса, и других сорбентов. Испытано применение предложенного сорбента для гель-хроматографии на колонках из нержавеющей стали (длина I20 см, внутренний диаметр 8,I мм), заполненных водной суспензией сорбента, при использовании дегазированной дистиллированной воды в качестве элюента. Вычислены коэффициенты распределения, эффективность колонок и область измеряемых молекулярных масс. Вследствие достаточной механической прочности гранул, значительной пористости сорбента, проницаемости слоев гранулированная Ц может успешно использоваться для гель-хроматографии. Предполагается, что данный сорбент может применяться также для ионообменной и распределительной хроматографий. Табл. 4, ил. 9, библ. I5.

77. Исследование микрокристаллической и микротонкой целлюлозы. Schurz J., Klapp H. Untersuchungen an mikrokristallinen und mikrofeinen Cellulosen.- Papier(BRR), 1976, Bd.30, N 12, S. 510-513 (нем.). РЖ Химия, I977, 9 Т2I.

Микрокристаллиты Ц (Avicel PH, RC и др.),исследованные рентгенографически, по вязкости и СП, имеют в среднем СКр 0,75–0,85, вязкость при 25°С в модифицированном растворе железовиннокислого Na - комплекса I20-I60 мл/г, СП I30-I80. Микротонкая Ц (Arbocel) имеет в среднем СКр 0,47-0,58, вязкость 560-800, СП 620-880. Предложено использовать эти данные как критерий для различия МКЦ и микротонкой Ц. Табл. 5, ил. 2, библ. 4.

78. Полярографическое изучение кинетики частичного окисления микрокристаллической целлюлозы надйодной кислотой и свойства диальдегидцеллюлозы. Петропавловский Г.А., Чернова З.Д. Котельникова Н.Е. - Ж. прикладной химии, I977, т.50, вып.6, с.I348-I352.

Проведено сравнительное изучение скорости окисления МКЦ (средняя СП I50), хлопкового линтера (средняя СП I400), водорастворимой АЦ (СЗ 0,5, средняя СП 220) и натриевой соли КМЦ (СЗ 0,7 средняя СП 600). Окисление вели водным раствором перйодата натрия (концентрация $I0^{-3}$ моль/л) в буферном растворе ацетата натрия (концентрация I моль/л, pH = 8,7). Использовали полярографы ППТ-I и ОН-I02 с ртутным капающим и нормальным каломелевым электродами. Методика исследований: навеску исследуемого соединения в сосуде для полярографирования заливали буферным раствором, продували током аргона в течение I0-I5 мин для удаления кислорода. Затем при непрерывном перемешивании током аргона прибавляли раствор окислителя до его концентрации в смеси $I0^{-3}$моль/л. Волну восстановления от +0,I v снимали, прекращая перемешивание, через заданные промежутки времени. Для определения текущей концентрации $IO_4^-$ использовали первую волну, высота которой прямо пропорциональна концентрации перйодата. Исследования вели при 20-50°С. Показано, что скорость окисления МКЦ сильно зависит от соотношения Ц:Йодная кислота и на один-два порядка превышает константу скорости окисления хлопкового линтера и эфиров (например, для соотношения I0:I константа скорости окисления МКЦ при 30°С составляет $6,I \cdot I0^{-3}$, линтера – $0,8 \cdot I0^{-3}$; а при соотношении 220:I – $400 \cdot I0^{-3}$ и $5,5 \cdot I0^{-3}$ моль/мин соответственно). Это объяснено возрастанием свободной энергии поверхности частиц МКЦ, в силу чего ОН-группы на поверхности становятся высокоактивными. Водные растворы ДАЦ обладают полярографической активностью, что может быть использовано для её определения в растворах с низкой концентрацией. Табл.I, ил. 8, библ. 5.

79. Приложение функции распределения Вейбулла к молекулярномассовому распределению целлюлозы. Broido A., Yow H. Application of the Weibull distribution function to the molecular weight distribution of cellulose. - J. of Applied Polymer Science, 1977, vol. 21, N 6, p. 1667 - 1676 (англ.). РЖ Химия, I977, 23 С36.

Рассмотрена возможность применения функции распределения Вейбулла (ФРВ) к МКЦ и фильтровальной бумаге. ММР определяли методом гель-хроматографии растворов нитратов соответствующих образцов в тетрагидрофуране. Рассчитанные значения $\bar{M}_w$ и $\bar{M}_n$ для фильтровальной бумаги хорошо совпадают с экспериментальными. Параметры Вейбулла на массовой и числовой основе также удовлетворительно ложатся на экспериментальные кривые. Полидисперсность МКЦ заметно выше, чем фильтровальной бумаги, и поэтому не удается найти одну кривую ФРВ, описывающую экспериментальные данные. Однако каждую хроматограмму можно описать как составленную из двух перекрывающихся ФРВ. Для МКЦ основная фракция имеет СП ~230, а для исследуемой бумаги - >800. ФРВ может служить методом проверки экспериментальных данных, более эффективны, чем эмпирическое сравнение. Табл. 2, ил. I, библ. 6.

80. Структура целлюлозы типа "шиш-кебаб". Buloon A., Ohanzy H.D., Rocke E. Shish kebab-like structures of cellulose.-J. of Polymer Science: Polymer Letters Edition,1977,vol.15, N 5, p. 265 -270 (англ.). РЖ Химия, I977, I8 С66.

ТАЦ, полученный на основе МКЦ, растворяли в циклогексаноне и затем дезацетилировали 60%-ной уксусной кислотой в присутствии HCl . Для инициирования кристаллизации высаждаемой Ц II к раствору добавляли небольшое количество волоконец Valonia ventricosa и выдерживали раствор при 50° от недели до месяца. Электронные микрофотографии показывают интенсивную, развивающуюся в течение длительного времени кристаллизацию Ц II на микрофибриллах волокна в виде типичной для синтетических полимеров структуры "шиш-кебаб". Ламеллы Ц II толщиной 50 Å, шириной 200 Å и длиной I000 Å располагаются перпендикулярно оси микрофибрилл волокна. Полагают, что наблюдаемая кристаллизация Ц II возможна лишь для Ц с СП не выше критической вследствие участия в этом процессе лишь полностью вытянутых цепей.

81. Изучение прочности и параметров сдвига некоторых фармацевтических порошков. Crooks M.J.,Ho R.,Bagster D.F. Tensile and shear testing of some pharmaceutical powders. -Drug Development and Industrial Pharmacy, 1977, vol.3, N 4, p.291-308 (англ.). РЖ Химия, I978, II О331.

Исследованы характеристики I2 порошков, применяемых в фармацевтической практике в качестве разбавителей, - МКЦ ( Avicel PH I0I), крахмал и др. Методом ситового анализа найдено распределение частиц по размерам и показано, что у девяти порошков распределение близко к логарифмически нормальному. Прочность порошкового слоя на разрыв определена на приборе Warren-Spring Ajax. Показано, что МКЦ и крахмал проявляют высокую когезию и имеют наименьшее значение фактора истечения. Индекс сдвига как мера текучести МКЦ и крахмала не соответствует значениям фактора истечения этих порошков. Обсуждены проблемы, связанные с определением прочностных характеристик и возможностью их использования для предсказания текучести порошков, применяемых в таблеточном производстве.

82. Морфологические исследования целлюлозных порошков. Dautzenberg H.,Philipp B.,Schaper A.,Ilvessalo-Pfäffli M.-S. Morphologische Untersuchungen an Cellulosepulvern.-Faserforschung und Textillechik,1977,Bd.28,N 6,S.277-285(нем.). РЖ Химия,I977, 24 Т32.

Исследовано влияние исходной Ц, метода получения (механическое измельчение или гидролиз), обработки щелочью или $NH_3$ , окисления и этерификации на морфологию ПЦ методом растровой электронной микроскопии. Препараты ПЦ, полученные механическим измельчением, состоят из анизометрических остатков волокон, которые сильно деформированы и имеют различимые следы ударов и сжатий. Гидролизная ПЦ состоит из частиц с малой анизометрией и агломератов мельчайших частиц, которые исчезают после интенсивного измельчения или перемешивания с I н раствором HCl. Щелочная обработка приводит к увеличению агломератов вследствие склеивания после набухания. ПЦ, полученная механическим измельчением, имеет гладкую поверхность, срезы волокон ровные или заканчиваются пучками фибрилл. У гидролизной ПЦ поверхность корродирована, концы волокон имеют кратерообразные углубления. ПЦ из хлопкового линта имеет гладкую поверхность, из древесной Ц - шершавую со следами первичной стенки на поверхности и фибриллярной структурой в глубине. Остатки первичной стенки препятствуют фибриллированию ПЦ из древесной Ц, поэтому она хуже образует гели. При обработке ПЦ для хроматографии типа Filtrak растворами NaOH различной концентрации (I0, I8 и 30%) увеличивается однородность препарата, на поверхности частиц образуются поперечные трещины, наиболее глубокие после обработки I8%-ным раствором NaOH. После щелочения изменяется гриф препарата: I0%-ный NaOH дает жесткий гриф, I8 и 30%-ный – мягкий, мукоподобный. Если обработку NaOH проводят в изопропаноле, однородность препарата не возрастает, а меньшие частицы слипаются с поверхностью больших. Пробы, обработанные $NH_3$, имеют большое число продольных и поперечных трещин на поверхности частиц. Окисленная ПЦ со СЗ по альдегидным группам 0,I имеет фибриллярную структуру, со СЗ 0,5 – сильно корродированную поверхность. Ил.I6,библ.6.

83. Влияние дефибрирования на структуру целлюлозы. Earland C., Raven D.J. The influence of grinding on the structure of cellulose. –J. of Textile Institute, 1977, vol.68, N 2, p. 69 - 73 (англ.). РЖ Химия, I977, I5 Т38.

Проведено физико-химическое исследование дефибрированного хлопка (размол на шаровой мельнице), используемого для снятия ИК-спектров. Показано, что размол Ц в течение 0,5 ч уменьшает СП наполовину (от 2663 до I595); увеличение времени обработки до 20 ч дает продукт с СП I7I. Очевидно, энергия удара в процессе размола приводит к разрыву ковалентных связей в цепях полимера по их длине, что подтверждается тем фактом, что после снижения СП до 200 дальнейший размол (4 ч) изменяет этот показатель незначительно. С изменением времени размола от 0,5 до 20 ч медное число увеличивается от 0,62 до I0,54 при незначительной адсорбции метиленового синего. Содержание СООН-групп возрастает на 0,7 и 0,97 ммоль/I00г после 8 и I6 ч обработки. На основании данных о соотношении медного числа и вязкости сделано предположение, что высокие значения медного числа обусловлены не только образованием СНО-групп у $C_I$ в процессе разрыва цепи, но и окислительным расщеплением звеньев между $C_2$ и $C_3$, а также окислением первичных ОН-групп у $C_6$; образующиеся группы СНО- в дальнейшем до СООН-групп не окисляются.

84. Об эквивалентности нарушения решетки и аккумулирования энергии в прессованных твердых веществах. Hüttenrauch R. Über die Äquivalenz von Gitterstörungen und Energiespeicherung in verpreßten Feststoffen. – Die Pharmazie, 1977, Bd.32, N 6, S.355-356(нем.). РЖ Химия, 1978, 6 0336.

На примере МКЦ Avicel изучена зависимость между давлением прессования, кристалличностью и ростом энергии ПЦ при прессовании. Установлено, что изменение давления прессования в пределах 1000-1500 кг/см$^2$ и уменьшение кристалличности на I% эквивалентно росту энергии ПЦ на 0,4I кал/г, изменение давления от 2000 до 2500 кг/см$^2$ соответствует росту энергии ПЦ на 0,I75 кал/г. В среднем в области давлений I000-2500 кг/см$^2$ рост энергии ПЦ на каждый процент изменения кристалличности составляет 0,293 кал/г. На основании полученных данных установлена математическая зависимость между степенью упорядоченности ПЦ и ростом энергии при прессовании. Табл. I, ил. I, библ. II.

85. Адсорбция D-глюкозы и глюканов на магнитной целлюлозной и других магнитных формах водной окиси титана (4+). Kennedy J.F., Barker S.A.,White C. The adsorption of D-Glucose and Glucans by magnetic cellulosic, and other magnetic forms of hydrous Titanium(IV) oxide.–Carbohydrate Research,1977,vol.54,N 1,p.1-12 (англ.). РЖ Химия, I977, I8 БI952.

В статических условиях изучена адсорбция D-глюкозы, гликогена и крахмала на частицах водной суспензии МКЦ, покрытых водной окисью титана (4+) в различных условиях. Найдено, что МКЦ, содержащая 4,5%Ti, адсорбирует 0,52 мг гликогена на I мг Ti и слабо поглощает глюкозу.

86. Кристалличность и физические характеристики микрокристаллической целлюлозы. Nakai Yoshinobu,Fukuoka Eihei,Nakajima Shinichiro,Hasegawa Jiro. Crystallinity and physical characteristics of microcrystalline cellulose. – Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1977, vol.25, N 1, p. 96-101 (англ.). РЖ Химия, I977, I7 03I6.

Получены образцы МКЦ с различным соотношением кристаллической и аморфной областей и определены их свойства. Кристалличность МКЦ составляет 63% и уменьшается при возрастании времени измельчения ( ВИ ). При обработке МКЦ окисью дейтерия ОН-группы аморфных областей быстро превращаются в OD-группы в отличие от кристаллических областей. Показано, что кристалличность, определяемая сравнением площадей адсорбционных полос OH- и OD-групп методом ИК-спектроскопии, уменьшается при увеличении ВИ. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, составляет I м$^2$/г и не зависит от ВИ. Удельная поверхность МКЦ, измеренная методом адсорбции водяных паров, возрастает при увеличении ВИ. Найдена корреляция между кристалличностью по ИКС и удельной поверхностью, измеренной методом адсорбции водяных паров. Показано, что теплота смачивания возрастает при возрастании ВИ. Найдена корреляция между пористостью и прочностью таблеток МКЦ. Табл. I, ил. 7, библ. II.

87. Кристалличность и физические характеристики микрокристаллической целлюлозы. II. Тонкая структура измельченной микрокристаллической целлюлозы. Nakai Yoshinobu, Fukuoka Eihei, Nakajima Shinichiro, Yamamoto Keiji. Crystallinity and physical characteristics of microcrystalline cellulose.II.Fine structure of ground microcrystalline cellulose.- Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1977,vol.25,N 10,p.2490-2496 (англ.). РЖ Химия, I978, I0 0259.

Методом адсорбции $N_2$ исследовали удельную поверхность МКЦ в течение 8 и 32 ч. Построены изотермы адсорбции. Табл. 2, ил.6, библ. I8.

88. Влияние прессования на некоторые физические свойства порошков микрокристаллической целлюлозы. Sixsmith D. The effect of compression on some physical properties of microcrystalline cellulose powders. - J. of Pharmacy and Pharmacology, 1977, vol.29, N 1, p.33-36 (англ.). РЖ Химия, I977, I5 0322.

Изучено влияние давления прессования на свойства таблеток из МКЦ Avicel PH 101, PH 102, PH 103 и PH 105 . Методом седиментационного анализа показано, что размер частиц возрастает при увеличении давления прессования, в особенности в таблетках из Avicel PH 105 , что связано с большей площадью поверхности исходных частиц и большим сцеплением между частицами. Обсуждаются причины начального уменьшения и последующего возрастания поверхности частиц, измеренной методом БЭТ, при увеличении давления прессования. Изучена структура пор методами ртутной порометрии, проницаемости жидкости, сканирующей электронной микроскопии при 500-кратном увеличении. Показано, что распределение внутренних пор по размерам при прессовании не изменяется. Средний радиус межчастичных пор и скорость растворения таблеток уменьшаются при увеличении давления прессования. Ил. 7, библ. I3.

89. Новые производные микрокристаллической целлюлозы. Battista O.A., Armstrong A.T., Radchenko S.S. Novel derivatives of cellulose microcrystals.- American Chemical Society. Polymer Preprints, 1978, vol.19, N 1, p.567-571 (англ.). РЖ Химия, I978. I6 Т43.

Синтезированы I2 топохимических ацильных производных МКЦ типа Avicel PH 104: бутирил-, валерил-, энантоил-, пеларгонил-, каприл-, лаурил-, пальмитил-, стеарил-, бензоил-, адамантоил-, диэтилацетил-, капроил-. На примере пеларгонилхлорида изучено влияние условий проведения реакции на СЗ эфиров. При 60° и 80°С в течение 7 ч при соотношении пеларгонилхлорида и Ц I,5-3,6:I и I,2-3,6:I получали производные Ц со СЗ 0,58-2,0I и 0,83-3,00 соответственно. Производные Ц со СЗ 0,I-0,76 охарактеризовывали по удельному весу и способности адсорбировать влагу. На примере каприл-Ц показано, что кристалличность эфира уменьшается с увеличением СЗ, но во всех случаях конечный уровень кристалличности остается достаточно высоким, что указывает на топохимический (поверхностный) характер протекания реакции. СКр оценивали измерением дифракции рентгеновских лучей после исчерпывающих экстракций растворителем и до и после спирто-щелочного омыления ацильных групп. Библ. 8.

90. Исследование кинетики термического разложения и поверхности порошкообразной целлюлозы в инертной и окислительной атмосфере. Fairdridge C., Ross R.A., Sood S.P. A kinetic and surface study of the thermal decomposition of cellulose powder in inert and oxidizing atmospheres - J. of Applied Polymer Science, 1978, vol.22, N 2, p.497-510 (англ.). РЖ Химия, 1978, I8 С22I.

Изучены кинетические закономерности термической деструкции высушенной при I00° в токе азота (6,5 атм) волокнистой ПЦ (Watman column cromedia CF1 , зольность <0,0I5%) в инертной и окислительной средах методами ТГА, сканирующей электронной микроскопии, адсорбции криптона, газохроматографического и элементного анализов продуктов пиролиза. Кривые ТГА ПЦ, полученные при нагревании образцов до I000°С со скоростью повышения температуры 7°/мин и в изотермических условиях в интервале температур 298-34I в азоте и 275-326° на воздухе, свидетельствуют об идентичности кинетических закономерностей деструкции в этих двух средах. Активирующее действие $O_2$ проявляется лишь в смещении интервалов разложения в более низкотемпературную область. Начальная потеря веса в атмосфере азота (3%) происходит в интервале 50-I00°С, затем на кривых ТГА следует плоский участок до 290° и, начиная с 300°, идет быстрая потеря веса, достигающая 92% при I000°С. Идентичные результаты в атмосфере воздуха наблюдали при температуре < 290°: основная потеря веса начинается при 300° и быстро возрастает до 80% при 340°; второй участок соответствует 350-500°С, при I000° остается 2% остатка. Кривые ТГА, полученные в атмосфере $N_2$ +пары воды, идентичны в температурном интервале до 830°С. Максимальная скорость пиролиза Ц в азоте (2,60%/мин) наблюдается при 350°, на воздухе - при 330°С (5,00%/мин). Основным газовым продуктом в атмосфере гелия при температурах < 250° является $H_2O$, при более высоких - $H_2O$, $CO_2$, CO, $CH_4$ и $H_2$ ($CH_4$ появляется при нагреве > 300°). В окислительной среде образуются $H_2O$, $CO_2$ и CO. Изотермический пиролиз Ц в азоте при 298-34I° дает I2% остатка, элементное содержание которого: С - 73,47%, Н - 3,56%, О - 22,97%; разложение на воздухе при 275-326° - I8% остатка, содержание С, Н и О - 59,37; I,72 и 38,9I% соответственно. Рассчитаны эффективная энергия активации и предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для термической и термоокислительной деструкции: 248 и 343 кДж/моль, $2{,}6I \cdot I0^{20}$ и $I{,}92 \cdot I0^{29}$ $мин^{-I}$ соответственно. Удельная поверхность исходной ПЦ равна 0,8 $м^2$/г; удельная поверхность остатков, полученных после пиролиза в азоте при 332°С и в воздухе при 326°, составила 29,8 и 5,I $м^2$/г. На основании полученных данных предложен физический механизм пиролиза, который можно представить в виде двух стадий. Первая включает в себя реакцию дегидратации с образованием ангидросахаров, которые в конечном счете, конденсируясь, образуют древесный уголь: начальный изотермический участок на кривой ДТА пиролиза Ц соответствует реакции образования поперечных связей, первый участок потерь в весе объясняют также как потерю молекул воды вследствие протекающих внутри- и межмолекулярных реакций дегидратации. На первой стадии происходит значительное падение СП. Очевидно, имеет место в некоторой степени и более глубокая деструкция. Вторая стадия - образование летучих веществ, которому предшествует нарастание концентрации низкомолекулярных фрагментов. Табл. 2, ил. I0, библ. 24.

9I. Влияние измельчения на физические и химические свойства кристаллических лекарственных препаратов с микрокристаллической целлюлозой. II. Удерживание летучих лекарственных веществ измельченными смесями. Nakai Yoshinobu, Fukuoka Eihei, Nakajima Shinichiro. Effect of grinding on physical and chemical properties of crystalline medicinals with microcrystalline cellulose.II.Retention of volatile medicinals in ground mixture.-Chemical and Pharmaceutical Bulletin,1978,vol.26,N10,p.2983-2989(англ.). РЖ Химия,1979,I0 0386.

Исследовано влияние измельчения смесей МКЦ с нафталином (I), α-камфорой (II) и п-крезолом (Ш) на их высвобождение из измельченных смесей. Смеси МКЦ с 3% I, 5% II или 5% Ш измельчали в шаровой мельнице, количество продиффундированных I и II в 90%-ный спирт и Ш в дистиллированную воду определяли спектрофотометрически. Термогравиметрические измерения осуществляли при подъеме температуры 5°/мин в потоке $N_2$ (200 мл/мин). Установлено, что высвобождение I-Ш из измельченных смесей при нагревании до I00°С происходит значительно медленнее, чем из их физических смесей с МКЦ. С увеличением времени измельчения до 3 ч удерживание I в измельченной смеси после нагревания до 80° в течение 3 ч увеличивается; дальнейшее увеличение времени измельчения смеси не влияет на высвобождение I. С повышением содержания воды в исходной МКЦ диффузия I из измельченной смеси возрастает. Летучесть I и II при 40° из смесей также возрастает при увеличения относительной влажности; при величине последней ~ 70% через I5 дней происходит практически полная диффузия I и II из измельченных смесей. На основании термогравиметрических и рентгенодифракционных исследований обсужден механизм взаимодействия I-Ш с МКЦ в смесях. Табл.2, ил.6, библ. I4.

92. Соображения и экспериментальные результаты по количественному определению морфологических параметров при исследовании целлюлозы. Philipp B., Schlacken H., Stiller H., Unger H.-W. Überlegungen und Experimentalergebnisse zur Quantifizierung morphologischer Aussagen in der Celluloseforschurg.-Paperi ja puu,1978,Bd.60,N11.

S.681-684,687-688,691-693(нем.). РЖ Химия, 1979, 6 Т48.

У ПЦ типов Heveten и Filtrak определены длины частиц, распределение длины, средняя проекционная площадь и средняя анизометрия частиц тремя методами: проекционным с ручным управлением и подсчетом частиц на ЭВМ, методом протекания через микрокапилляр разбавленной суспензии ПЦ с автоматическим подсчетом и классификацией частиц на мини-ЭВМ и с помощью автоматического прибора Quantimet 720. Метод проекции снимков, сделанных на световом микроскопе седиментированных ПЦ из суспензии с поверхностной плотностью 0,I-0,2 мг/м$^2$ с 20-50-кратным увеличением и последующей проекцией снимков на экран с увеличением в I0-50 раз, дает возможность оценить 600 частиц в течение 30 мин с субъективной ошибкой ~5%. Наилучшие результаты дает общее увеличение в 800 раз. Для грубо измельченной ПЦ требуется увеличение в 200-400 раз, для тонкодисперсных порошков - в I200 раз. Методом микрокапилляра можно определить морфологические параметры I00-400 частиц в секунду. Соотношение результатов определения средней длины волокон методами микрокапилляра и проекции составляет 0,6. На приборе Quantimet-720 можно установить в течение нескольких минут морфологические характеристики I0$^4$ частиц. Воспроизводимость результатов в пределах одного снимка ~2%, но при разных снимках различных препаратов одного и того же порошка имеется разброс результатов. Табл. 5, ил. 9, библ.I4.

93. Фармацевтическая характеристика порошков. Сообщение I. Stanley-Wood N.G. Pharmaceutical powder characterisation. Ist Communique.-Pharmazeutische Industrie, 1978, vol. 40, N 1, p. 73-77 (англ.). РЖ Химия, 1978, I4 0293.

Рассмотрены методы измерения размера, формы, удельной поверхности и распределения по величине порошков, применяемых для получения фармацевтических препаратов. В частности, обсуждены различные микроскопические методы для измерения диаметра частиц в пределах от I000 до 0,00I мк, особенности техники измерения размеров частиц коллоидных систем, твердых форм и др. Рассмотрены некоторые механические методы измерения размера частиц и показано значение полученных данных для технологии изготовления фармацевтических средств.

94. Морфологическая характеристика целлюлозных порошков с помощью измерения длины. Unger E.-W.,Philipp B.,Schlacken H. Morphologische Charakterisierung von Zellulosepulvern durch Längenmessung. - Zellstoff und Papier, 1978, Bd.27, N 1, S. 11-13(нем.). РЖ Химия, 1978, I3 Т30.

Производимая в ГДР ПЦ (Heweten- и Filtrak -типы) охарактеризована по длине волокон и её распределению после суспендирования в воде (оптимальная плотность суспензии 0,I-0,2 мг Ц/мл). Дана классификация волокон по длине с помощью микроскопической фотосъемки и вычислительной машины. В каждом случае измеряли и классифицировали на I2 разрядов 600 отдельных волокон. Средняя относительная ошибка измерения составляет 5%, продолжительность 30 мин. В качестве критериев характеристики порошков выбрана средняя длина и неоднородность. Неоднородность характеризует ширину кривой распределения. Кривые распределения ПЦ по длине соответствуют нормальному логарифмическому распределению. Табл. 4, ил. 3, библ. 6.

95. Реакции целлюлозы в присутствии кислот Льюиса. Порошковая целлюлоза. Василькова Т.В., Сарыбаева Р.И. - Известия АН Киргизской ССР, 1979, № 6, с. 35-37.

ПЦ, полученная путем термокаталитической деструкции хлопковой целлюлозы в 0,I-I%-ных растворах типичных кислот Льюиса в протонодонорных или нейтральных органических растворителях, характеризующаяся предельной СП I00-I50, отличается высокой однородностью по молекулярной массе, содержание восстанавливающих СО-групп не превышает 0,4%, карбоксильных < I%, зольность - до I,3%. Длина частиц колеблется от 0,03 до 0,6 мм. Удельная поверхность при определенных условиях достигает I00 м$^2$/г и выше. (Способ получения см. 2.I.98). Табл. 2, библ. 2.

96. О полиморфных превращениях низкомолекулярной аморфной целлюлозы в среде воды и глицерина. Котельникова Н.Е., Волкова Л.А., Петропавловский Г.А. - Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой. Всес.совещание. Тез.докл., Рига: Зинатне, 1979, с. 5-6. РЖ Химия, 1980, 6 С63.

Изучены структурные превращения МКЦ. С помощью сухого размола в вибромельнице проведена декристаллизация двух видов МКЦ:

хлопковой и древесной. Рентгенодифрактометрическим методом изу-
чена способность к кристаллизации указанных видов МКЦ. Установ-
лены факторы, влияющие на её скорость: степень аморфизации Ц,
среда, в которой происходит кристаллизация, температура и давле-
ние. Показано, что в интервале температур прогрева 60-200° в сре-
де воды и глицерина в атмосфере аргона скорости кристаллизации
полностью и частично аморфизованных Ц образцов близки и сопровож-
даются сильной деструкцией. Установлено, что при частичной амор-
физации МКЦ (независимо от её происхождения) кристаллизация в
выбранных условиях происходит с формированием кристаллической
структуры Ц I, при полной аморфизации - высокотемпературной по-
лиморфной формы - Ц IУ.

97. Микрокристаллическая целлюлоза. Петропавловский Г.А., Котель-
никова Н.Е. - Химия древесины, 1979, № 6, с.3-2I.

См. I.I8.

98. Исследование молекулярномассового распределения целлюлозы
методом жидкостной ситовой хроматографии. Эльтеков Ю.А., Василь-
кова Т.В., Сарыбаева Р.И. - Молекулярная жидкостная хроматогра-
фия. Тез. докл. I Всес. симпозиума, I5-20 октября, 1979 г., Дзер-
жинск. Черноголовка, 1979, с.44.

Методом жидкостной ситовой хроматографии изучено ММР образ-
цов хлопковой ПЦ, полученных термокаталитической деструкцией в
присутствии кислот Льюиса. Образцы представляют собой слабоволок-
нистые порошки, средняя СП, определенная вискозиметрически, лежит
в пределах I00-I70 глюкозных единиц. Установлено, что исследуемые
образцы обладают высокой однородностью по молекулярному весу, что
согласуется с данными, полученными вискозиметрическим методом.
ЖСХ, позволяя фиксировать более тонкие изменения, дает и более
точную картину ММР.

99. Кристаллографическиа аспекты субэлементарных целлюлозных
фибрилл, присутствующих в клеточных стенках клеток розы, культи-
вируемых in vitro. Chanzy H., Imada K., Mollard A., Vuong R., Barnoud
F. Crystallographic aspects of sub-elementary cellulose fibrils
occurring in the wall of rose cells cultured in vitro. Protoplas-
ma, 1979, vol.100, N3-4, p.303-316 (англ.) РЖ Биохимия, I980, 6 Х42I.

Препарат Ц микрофибрилл, полученный культивированием клеток
розы в агаровой или суспензионной культуре и последующим выделе-
нием из них Ц, был подвергнут рентгеноструктурному анализу, по-
казавшему, что микрофибриллы состоят из I2-25 относительно корот-
ких Ц цепей, большинство которых не связаны Н-связями с соседни-
ми Ц цепями; диаметр микрофибрилл составляет 2-3 нм.

I00. Сравнительные исследования карбоксиметилирования целлюлозы в
гетерогенных и гомогенных реакционных системах. Dautzenberg H.,
Philipp B. Vergleichende Untersuchungen zur Carboxymethylierung
der Cellulose im heterogenen und homogenen Reaktionssystem.-Acta
Polymerica, 1979, Bd.30, N5, S.231-235. РЖ Химия, I979, 20 Т30.

Проведено сравнительное исследование кинетики карбоксимети-
лирования Ц в форме порошка (СП I60) в гетерогенных и квазигомо-
генных условиях и низкозамещенной КЭЦ (СЗ<0,I) в гомогенных ус-
ловиях при 50°С. Порошок Ц обрабатывали до набухания I-4 М раст-
вором NaOH и затем при охлаждении I0 н водным раствором $ClCH_2COOH$,
нагревали до 50°С, разбавляли водой до определенного объема и
прослеживали изменение концентрации хлорид-иона и СЗ во времени.
Константа скорости второго порядка общего превращения $ClCH_2COOH$
(гидролиз и этерификация) возрастает с повышением концентрации
NaOH как в присутствии Ц, так и без неё. Это связано с ростом
содержания свободной воды в системе. Хотя константы карбоксимети-
лирования третьего порядка имеют большую ошибку определения
(иногда до I00%), установлено, что скорости карбоксиметилирова-
ния в гомогенных и гетерогенных средах отличаются только в два
раза. Это свидетельствует о незначительном влиянии надмолекуляр-
ной структуры Ц на протекание реакции в сильнощелочной среде.

I0I. "Avicel" в суспензиях - дисперсия, реология и учение о кол-
лоидах. Falkiewicz M."Avicel" in suspensions - dispersion, rheolo-
gy and colloid science. - Soap/Cosmetics/ Chemical Specialties,
1979, vol.55, N 4, p. 27-30,32,34 (англ.). РЖ Химия, I980, I Р664.

МКЦ типа Avicel используют для предотвращения коалесцен-
ции диспергированных частиц. Применение этого вида МКЦ в отдель-
ности или в сочетании с гидрофильными полимерами, такими как
Na-КМЦ, позволяет диспергировать гидрофобные частицы и созда-
вать системы с желаемой вязкостью и тиксотропностью. Рассмотре-
ны теоретические вопросы получения и стабилизации дисперсий.

Способность поверхности Avicel покрываться слоем других компонентов смеси часто используют для достижения взаимной совместимости, например, при получении кремов, лосьонов и других косметических продуктов.

Исследования были проведены на МКЦ Avicel RC-59I, PH-101, 742 и экспериментальной сферической МКЦ. Указано, что Avicel RC-591, имеющая при увеличении вид иголочек, способна образовывать коллоиды и используется в качестве стабилизатора, микродисперсанта, суспендирующего вещества и как диетический гелеобразователь. PH-IOI, представляющая собой пучки агрегатов гидролизованной МКЦ, применяют для таблетирования, улучшения текучести, в качестве носителя вкуса, ароматов. Avicel 742 - МКЦ, гидролизованная до регулируемой длины волокон, белизны и адсорбционных свойств, её используют для приготовления специальных диетических продуктов - некалорийной и содержащей до 70% грубого волокна пищи; сферическая экспериментальная Avicel позволила изменить физическую структуру изучаемых продуктов, применив технику покрытия, получить новые специфические типы на её основе. Табл. I, ил. 4.

I02. Влияние микрокристаллической целлюлозы на проницаемость жидкостей и распадаемость таблеток, полученных прямым прессованием. Lerk C.F., Bolhuis G.K., Boer A.H. Effect of microcrystalline cellulose on liquid penetration in disintegration of directly compressed tablets. - J. of Pharmaceutical Sciences, 1979, vol.68, N 2, p.205-210 (англ.). РЖ Химия, I979, I5 0367.

Изучена проницаемость изооктана и воды в таблетки из МКЦ, $CaHPO_4$, смеси (СМ) мальтозы и глюкозы, полученных кристаллизацией с помощью распыления, и их СМ с МКЦ и стеаратом Mg (I), а также исследована распадаемость таблеток указанного состава. Для исследования использовали таблетки диаметром 9 мм, полученные при скорости прессования 2000 N/c. Пористость таблеток равнялась 20%. Показано, что проницаемость изооктана в таблетки из $CaHPO_4$ и СМ в ~ три раза выше, чем в таблетки из МКЦ. Добавки 0,5% I практически не оказывают влияния на проницаемость изооктана. Проницаемость воды наименьшая для таблеток с $CaHPO_4$ и после ~I3 с одинакова у таблеток с СМ и МКЦ. Добавки 0,5% I существенно снижают проницаемость воды в таблетки с $CaHPO_4$, СМ и МКЦ. Проницаемость воды в таблетки $CaHPO_4$, содержащие I0-40% МКЦ и 0,5% I, с ростом концентрации МКЦ увеличивается. Аналогичное влияние оказывает МКЦ на проницаемость воды в таблетки из СМ с I% I. Время распада таблеток СМ + МКЦ уменьшается с уменьшением процентного содержания МКЦ. Увеличение давления прессования мало влияет на распадаемость таблеток, содержащих I% I и исключение составляют таблетки с СМ + 40% МКЦ. Табл.4, ил.I3, библ.I7.

I03. Получение левоглюкозана и глюкозы пиролизом целлюлозных материалов. Shafizadeh F., Furneaux R.H., Cochran T.G., Scholi J.P., Sakai J. Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials.- J. of Applied Polymer Science, 1979, vol.23, N 12, p.3525-3529 (англ.). РЖ Химия, I980, 2 С2I9.

Пиролиз ПЦ в вакууме при 300-500$^0$С протекает с образованием дегтя, составляющего 60-80% от исходной массы и содержащего 34--40% левоглюкозана; гидролиз дегтя приводит к образованию глюкозы; время пиролиза не превышает 4-5 мин. В атмосфере азота выход левоглюкозана уменьшается до I7-20%. Сравнительные исследования показали, что для оптимального выхода целевого продукта целесообразен предварительный мягкий гидролиз. Табл. 7, ил.6, библ.42.

I04. Определение и изучение кристаллических фракций растительных материалов. Молекулярная масса. Soler A.A., Bódalo S.A., Gómez P.D. Aproximación al aislamiento y estudio de la fracción cristalina de materiales vegetales. Pesos moleculares. - Investigacion y técnica del papel, 1979, vol.16, N61, p.596-621(исп.). РЖ Химия, I980, 2 Т35.

Изучена молекулярная масса Ц и МКЦ на основе изменения вязкости Ц в кадмийэтилендиамине после гидролиза I,5-4,5 н растворами HCl и $H_2SO_4$. Выявлены оптимальные условия гидролиза для получения продукта заданной СП (концентрация кислоты, температура и продолжительность обработки). При гидролизе Ц 4,5 н растворами кислот в течение 2-I2 ч при 30-I00$^0$ предельная СП Ц составила 207-240, энергия активации - соответственно 8,52 и 5,65 ккал/моль (см. также 2.I.I0I).

I05. Анализ рассеяния рентгеновских лучей целлюлозой при $2\theta=32^0$ для Cu $K_\alpha$-излучения. Иванов М.А., Шашилов А.А., Королева М.И. - Химия древесины, I980, № 5, с. 7-II.

Приведены рентгенограммы ориентированных и неориентированных препаратов МКЦ, полученной путем гидролиза хлопковой Ц I0%-ной серной кислотой, и относительные интенсивности рассеяния рентгеновских лучей хлопковой аморфной Ц сухого размола в максимуме аморфного гало ($I_{max}$ = 376-424), в точке $2\theta = 32^0$ ( I = I32-I36) и отношение $I_{max}$/ I(32°) = 2,8-3,2. Показано, что разница в I (32°) для МКЦ и аморфной Ц составляет 5I-40%. Табл. I, ил. 7, библ. 2.

I06. Исследование структуры и хроматографических свойств микрокристаллической целлюлозы, полученной из древесины березы. Котельникова Н.Е., Петропавловский Г.А., Погодина Т.Е. - Химия древесины, I980, № 6, с.3-I2.

МКЦ из древесины березы получали путем гидролиза водными растворами HCl . Исследования структуры осуществляли с применением методов рентгендифрактометрии, ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии. СКр березовой МКЦ выше, чем у исходной, и достигает 66-67%, что объясняется дефектностью микрокристаллитов природной Ц. Корреляции между количеством удаляемого при гидролизе материала (9-II%) и увеличением СКр (8%) не наблюдается. Значения ВУС древесной МКЦ выше, чем у хлопковой: 50 и 35% соответственно, максимальное - 250%, что соответствует концентрации Ц в суспензии I2-I3%. Это связывают с диспергированием частиц МКЦ до более мелких фрагментов и развитием вследствие этого поверхности. Длина частиц березовой МКЦ в максимуме имеет величину 60 мкм (против I,2 мм в исходном образце), а ширина I5 мкм, т.е. практически не изменяется. При образовании гелеобразных дисперсий размер частиц становится меньше, и максимум дифференциальной кривой распределения частиц по длине перемещается в область 3 мкм, а по ширине - 2 мкм. Электронные микрофотографии березовой МКЦ свидетельствуют о появлении на поверхности волокна коротких структурных элементов, число которых после диспергирования заметно увеличивается, а размер уменьшается. Диспергированные образцы, особенно при низкой концентрации Ц, сорбируют в два-четыре раза больше красителей, нежели исходная Ц или МКЦ. Березовая МКЦ эффективна при использовании для разделения аминокислот в тонком слое и имеет определенные преимущества перед хлопковой МКЦ производства ФРГ. (См. 4.5.6I). Табл.I, ил. II, библ. 9.

I07. Структурные изменения порошкообразной целлюлозы при сшивке эпихлоргидрином. Dautzenberg H.,Fanter C.,Fink H.-P., Philipp B. Strukturelle Änderungen in Cellulose pulver bei der Vernetzung mit Epichlorhydrin. - Cellulose Chemistry and Technology, 1980, Bd.14, N 5, S.633-653(нем.). РЖ Химия, I98I, I2 Т36.

Исследован процесс сшивки хлопковой ПЦ реакцией с NaOH и эпихлоргидрином по трем вариантам: А - среда вода-ацетон, модуль ванны I:I0; В - водная среда, модуль ванны I:I0; С - водная среда, модуль ванны I:5. Определены степень замещения, степень сшивки, растворимость в медноаммиачном растворе, воде и щелочи, а также удержание воды и щелочи для продуктов с различной СЗ. С помощью методов рентгеноструктурного анализа исследованы изменения микро- и макроструктуры продуктов в зависимости от СЗ. Показано, что реакция Ц с эпихлоргидрином протекает в основном в высокоупорядоченных областях Ц. Различие в растворимости и набухании объясняют протеканием двух параллельных эффектов: "блуждающим" действием заместителей и фиксацией жестких сшитых цепей. Сделан вывод, что варианты А и С позволяют добиться высокой скорости сшивки, вариант В - получить равномерный по набухаемости продукт, хорошо сохранивший микроструктуру. Табл. 5, ил.I0,библ.20.

I08. Структурные изменения при химической модификации целлюлозных порошков. Сообщение I. Карбоксиметилирование (I ч.). Dautzenberg H.,Philipp B.,Zöbisch B. Strukturelle Veränderungen bei der chemischen Modifizierung von Cellulosepulvern.Teil I: Carboxymethylierung(I.Folge). - Zellstoff und Papier, 1980,Bd.29,N 4, S.156-159 (нем.). РЖ Химия, I980, 23 Т24.

Исследовано карбоксиметилирование ПЦ типа Filtrak с СП I60, полученного гетерогенным гидролизом, и ПЦ на основе беленого линта с СП 780. Порошки предварительно обрабатывали NaOH различной концентрации, а затем $ClCH_2COOH$ при 60-80°, варьируя молярное соотношение Ц:NaOH:$ClCH_2COOH$ :вода и модуль, с использованием различных перемешивающих устройств. Исследовали также влияние добавок спирта и других органических растворителей на протекание реакции. Сравнивали следующие методы карбоксиметилирования: при среднем модуле с избытком монохлоруксусной кислоты и ручным перемешиванием (метод А), при низком модуле - с добавками спирта и без него в центробежном смесителе (метод Б), при высоком модуле -

в суспензии органического растворителя (В). СЗ определяли потен-
циометрическим титрованием, изменения структуры - методом микро-
скопии и рентгенографии. Метод А привел к плохим результатам: ис-
пользование $ClCH_2COOH$ составляло всего I0-I5%. При работе по ме-
тоду Б СЗ возрастает с увеличением соотношения кислота:Ц и после
I ч при 60° почти не изменяется. Замена центробежного смесителя
лабораторным приводит к снижению СЗ с I до 0,6 ммоля СООН/г
(Ц:$ClCH_2COOH$ = I:0,4). Увеличение соотношения NaOH:Ц дает снача-
ла рост СЗ с достижением максимума при эквимолекулярном соотноше-
нии Ц:NaOH , а затем и уменьшение СЗ, что связано с гидролизом
монохлоруксусной кислоты. При работе по методу В резко возрастает
продолжительность реакции. При 60° степень расхода кислоты сос-
тавляет 90-95% только через 6 ч. В этом случае содержание СООН-
групп также проходит через максимум при изменении соотношения
щелочь:Ц. Кроме того, обнаружено сильное влияние количества воды
в реакционной среде. Оптимальное содержание воды зависит от ха-
рактера растворителя и колеблется от 8 до I5%. Карбоксиметилиро-
вание порошка из линта по методу В в изопропаноле не показало
заметных отличий. Кислотный гидролиз полученных образцов КМЦ при-
водит к образованию продуктов с разным содержанием СООН -групп,
что свидетельствует о неравномерности распределения заместителя.
Табл. I, ил. 6, библ. II.

I09. Структурные изменения при химической модификации порошковых
целлюлоз. Сообщение I: Карбоксиметилирование (2 ч.). Dautzenberg H.,
Philipp B.,Zöbisch B. Strukturelle Veränderungen bei der chemi-
schen Modifizierung von Cellulosepulvern.Teil I: Carboxymethylie-
rung (2.Folge). - Zellstoff und Papier, 1980, Bd.29, N 5, S.201-
205 (нем.).

Приведены данные морфологических изменений при карбоксиме-
тилировании целлюлозных порошков в различных изучаемых условиях
и сравнение полученных модифицированных порошков в качестве сор-
бента для КХ. Показано, что присутствие в реакционной среде орга-
нических растворителей вызывает большие морфологические измене-
ния в Ц по сравнению с карбоксиметилированием в водной среде;
такая Ц не пригодна для хроматографического разделения. Табл. I,
ил. I3, библ. 7.

II0. Структурные изменения при химической модификации порошкооб-
разной целлюлозы. Сообщение П. Диэтиламиноэтилирование. (ч.I).
Dautzenberg H.,Laskowski I.,Philipp B. Strukturelle Veränderungen
bei der chemischen Modifizierung von Cellulosepulvern.Teil II:
Diethylamino-Ethylierung(1.Folge). - Zellstoff und Papier, 1980,
Bd.29, N 6, S.246-249(нем.). РЖ Химия, I98I, I2 T35.

Приведен обзор научной литературы по вопросу получения
ДЭАЭ-Ц. Указано, что ионообменники на основе МКЦ обладают лучши-
ми эксплуатационными свойствами. В данной работе для модификации
хлопковой ПЦ в качестве этерифицирующего агента использован со-
лянокислый β -хлорэтилдиэтиламин (I) и азиридиний-хлорид (П).
В ДЭАЭ-Ц определено содержание азота, хлорид-ионов и ДЭАЭ-групп.
Найдена высокая степень использования для I (60%), оптимальная
концентрация NaOH при этом II%. Установлена прямолинейная зави-
симость между мольным отношением I:Ц и содержанием азота. Для
П получены аналогичные зависимости, однако увеличение мольного
отношения П:Ц ведет к снижению использования этерифицирующего
агента. Табл. 4, библ. 25.

III. Влияние измельчения на физические и химические свойства
кристаллических лекарственных препаратов с микрокристаллической
целлюлозой. IУ. Сравнение ИК-спектров лекарственных препаратов
в твердом состоянии и растворе.Nakai Yoshinobu,Nakajima Shin-Ic-
hiro,Yamamoto Keiji,Terada Katsuhide,Konno Tsutomu. Effects of
grinding on the physical and chemical properties of crystalline
medicinals with microcrystalline cellulose. IV. Comparison of
the IR spectra of medicinals in the solid state and solution. -
Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1980, vol.28, N 2, p.
652-656(англ.). РЖ Химия, I980, I8 О24I.

При измельчении лекарственных препаратов (ацетилсалицило-
вой, бензойной и салициловой кислот) с МКЦ или β -циклодекстри-
ном в ИК-спектрах выявлено образование Н-связей с ОН-группами
этих веществ. Ил. 4, библ. 9.

II2. Разработка способа измельчения микрокристаллической целлю-
лозы. Perzynski B.,Adamczak B.,Porawski A. Z badań nad opracowa-
niem sposobu rozdrabniania celulozy mikrokrystalicznej.-Prace
instytutu technologii drewna, 1980, t. 27, N 1/2(93/94),s.23-32
(польск.). РЖ Химия, I98I, I3 T43.

МКЦ для фармацевтической промышленности ( Avicel PH 101, Heweten 12 , Heweten 40 и др., ALPINE, FRYMA и др.) измельчали сухим способом с применением ударно-дисковой мельницы типа ALPINE и мокрым способом с применением коллоидной мельницы типа MZ-150 и MZ-50 фирмы FRYMA (Швейцария) и шаровой мельницы, снабженной мешалкой. Полученные в результате размола препараты сильно различаются по физическим свойствам. Различия особенно заметны у образцов, полученных в мельницах разных типов, хотя также наблюдаются при изменении рабочих параметров в тех же самых мельницах. Образцы, полученные в ударно-дисковой мельнице, характеризуются высокой степенью измельчения (фракция < 0,056 мм составляет 74-88%), очень низким насыпным весом (0,I7-0,25 г/см$^3$), а формование таблеток для фармацевтической промышленности показало их непригодность для этих целей. Образцы, размолотые в коллоидной мельнице, достигают высоких степеней измельчения только после неоднократного пропускания их через мельницу. Эффективность измельчения улучшается также в результате уменьшения зазора между гнездом и ротором. Отмечено, что использованные зазоры были наименьшими при данном техническом состоянии мельницы. Насыпной вес этих образцов обычно не превышал 0,3 г/см$^3$. Формование таблеток из МКЦ, измельченной в коллоидной мельнице, дало отрицательные результаты. Пригодной для фармации оказалась МКЦ, измельченная мокрым способом в шаровой мельнице, оснащенной мешалкой (насыпной вес 0,44-0,5 г/см$^3$). Отмечено, что принятые в технических требованиях для фармацевтической промышленности критерии оценки качества МКЦ не точно соответствуют пригодности этого продукта для формования таблеток. Из двух принятых в настоящее время критериев оценки качества МКЦ важнейшим является насыпной вес продукта, на который, однако, влияют также другие показатели, за исключением степени измельчения. Табл. 4, библ. 5.

II3. Морфология, набухаемость и доступность целлюлозных порошков и их возможности применения в композитах. Philipp B.,Frommelt H. Morphology, swelling behaviour and reactivity of cellulose powders with regard to possible applications in composites. - Cellulose Chemistry and Technology,1980, vol.14, N 6, p.831-843(англ.).

ПЦ из линтов (серия HL)и еловой сульфитной пульпы (серия HZ), используемые в качестве наполнителей резин, получали механическим

---

размолом (средняя СП 500) или гетерогенным кислотным гидролизом
с последующим механическим размолом (СП I50-200). Морфологию по-
рошков характеризовали размерами частиц (для серии HL:10HL -
63 мкм, 20HL - 44, 40HL - 30 мкм; для серии HZ : 10HZ - 34 мкм,
20HZ - 44, 40HZ- 52 мкм), степенью пористости (для серии HL мак-
ро- и мезопоры составляют следующие величины соответственно:
10HL - 0,6I и 0,052 см$^3$/г, 20HL - 0,98 и 0,065, 40HL - 0,48 и
0,062 см$^3$/г; для серии HZ - 10HZ- 0,99 и 0,092, 20HZ- I,2I и
0,08I, 40HZ- I,00 и 0,089 см$^3$/г). При интенсивном механическом
размоле гидролизованных образцов увеличение объема пор вызвано,
по-видимому, увеличением площади поверхности. Несколько меньший
объем пор высушенного распылением образца 40HL объясняется, ве-
роятно, образованием весьма плотных агломератов. Степень поглоще-
ния воды ПЦ зависит от степени пористости, размер влияет на это
свойство незначительно.

При введении ПЦ в резину на основе полиуретана возможно хи-
мическое связывание между изоцианатными группами каучука и ОН -
-группами целлюлозных наполнителей, при этом наблюдается увели-
чение сопротивления к изгибу и модуля эластичности, а также неко-
торый рост сопротивления разрыву (при наполнении более 40% по
объему). Сильного влияния размера частиц ПЦ на свойства полимер-
ных композитов не установлено. Табл. 6, ил. 8, библ. 23.

II4. К вопросу о характеристике некоторых микрокристаллических веществ. Vasilin-Oprea Cl.,Negulianu Cl.,Popa M.,Weiner F.,Nico-
leanu J. Beitray zur Charakterisierung einiger mikrokristalliner
Zellstoffe.-Cellulose Chemistry and Technology,1980,Bd.14,N5,S.655-
663(нем.). РЖ Химия, I980, I2 Т3I.

Работа посвящена выяснению взаимосвязи потребительских свой-
ств (фильтруемость, стабильность в щелочных и кислотных средах,
степень чистоты) с молекулярной (химическая структура, элементар-
ный состав, средняя СП) и морфологической характеристикой (индекс
кристалличности, распределение гранул) некоторых видов МКЦ, полу-
ченных из местного сырья - беленых сульфатных Ц из бука и камыша.
Эти исследования обусловлены возрастающим в последние годы пот-
реблением во всем мире МКЦ рядом отраслей промышленности, напри-
мер, металлургической и энергетической (в качестве фильтрующего
средства при очистке различных жидких щелочных и кислотных средств,

в качестве ионообменников и наполнителей при изготовлении электродов), пищевой и фармацевтической (в качестве заменителей, наполнителей, вспомогательных веществ), химической (для изготовления катализаторов) и т.д.

ИК-спектры МКЦ и соответствующих им Ц идентичны. Элементарный состав их несколько отличен: у МКЦ из бука, например, процент С, Н и пепла составляет 4I,I7-6,94-0,2%, у исходной Ц 4I,65-6,30-I,4% соответственно, содержание СНО-групп 0,7I0 и 0,I55%, а средняя СП 486 и II20, СКр повышена (7I,2% против 66,I). Структура волокон Ц на снимках, сделанных при увеличении х4200, более рыхлая, чем у Ц в МКЦ, которая более уплотнена. Рост СКр, чистота и устойчивость к агрессивным средам (щелочным и кислотным) растут по мере уменьшения выхода конечного продукта. Повышение химической устойчивости (потери в весе у буковой МКЦ в 2 н NaOH 2,8%, а в растворе фторбората 3,07% против 9,2 и 9,8% соответственно для исходной Ц) МКЦ авторы связывают с исчезновением аморфных областей в массе Ц. Длина частиц МКЦ ~ 55 мкм (220 мкм у волокнистой Ц), причем для неё характерно узкое распределение в пределах 40-250 мкм, в котором 65% имеет длину 63мкм. Для характеристики фильтрующей способности измерен коэффициент фильтрации, определяемый количеством фильтрата, которое под воздействием силы в I кг за I с проникает через слой материала площадью I $м^2$ и толщиной I м. Найденные значения $I,I29 \cdot IO^{-3}$ (для буковой МКЦ) и $I,086 \cdot IO^{-3}$ (для камышовой МКЦ) более чем в два раза превышают эту величину для необработанной буковой Ц ($0,469 \cdot IO^{-3}$), что, по мнению авторов, объясняется значительно большей поверхностью и СКр МКЦ и, следовательно, меньшей набухаемостью. Авторы делают заключение о прямой связи между молекулярными и структурными характеристиками и эксплуатационными (в основном, фильтрующей способностью) свойствами. Табл. 2, ил. 5, библ. 5.

II5. Микрокристаллическая целлюлоза как эталонный материал для определения свойств поглощения водяных паров пищевыми продуктами. Wolf V.W., Spieß W.E.L., Weisser H., Gal S., Bizot H. Mikrokristalline Zellulose als Referenzmaterial zum Bestimmen.-Z. für Lebensmittel - Technologic und Verfahrenstechnik, 1980, Bd.31, N 3, S. 148-154(нем.). РЖ Химия, 1980, 20 Р36.

МКЦ является наиболее подходящим в качестве эталона веществом при исследованиях сорбции водяных паров пищевыми продуктами. Качественные и количественные исследования возможных факторов, влияющих на сорбционные свойства, показали, что МКЦ является относительно стабильным препаратом и при температурах от -I8 до +80°С не претерпевает необратимых изменений характеристик сорбции; повторение циклов сорбция-десорбция также дает стабильные результаты. Все полученные изотермы сорбции имели сигмоидальную форму, а определения содержания в МКЦ влаги различными методами давали сравнимые результаты. МКЦ, имеющаяся в продаже, обладает постоянным составом и дает удовлетворительную воспроизводимость сорбционных измерений.

II6. Изучение методом ЯМР сорбционной способности по отношению к воде целлюлозы, подвергнутой размолу в воздушной среде. Горяйнов Г.И., Трухтенкова А.А., Трейманис А.П. - Новое в технологии производства бумаги и картона, М., I98I, с. I4-20.

Методом ЯМР изучено изменение сорбционной способности по отношению к воде хлопковой и небеленой сульфатной Ц после размола в воздушной среде и рассчитана её удельная поверхность (3,I и II0 $м^2$/г соответственно). Методом "недоступной полимеру воды" определен общий объем субмикроскопических капилляров (0,5I и 0,45 $см^3$/г). Показано, что с увеличением интенсивности такого размола не происходит увеличения удельной поверхности и гидрофильности Ц в отличие от размола в воде, при котором оба показателя возрастают. Объем субмикроскопических капилляров увеличивается весьма незначительно (на ~I0%). Табл. I, ил. 2, библ. 8.

II7. Структура и свойства микрокристаллической целлюлозы, полученной полусухим способом. Иванов М.А., Амосов В.А., Королева М.И., Липовский Б.И., Покровский Е.И., Шашилов А.А. - Проблемы производства волокнистых полуфабрикатов. М., I98I, с.54-60. РЖ Химия, I982, 8 Т36.

Полусухой способ получения МКЦ (см. 2.I.75, 2.I.77 и 2.I.96) состоит в смачивании листовой Ц I-5%-ным раствором серной или другой устойчивой к нагреву кислоты до влажности 50-90%, последующем измельчении и высушивании в режиме пневмосушки при II0-I50° в течение 8-I6 с. При этом способе скорость гидролиза возрастает в 300-400 раз по сравнению с обычными традиционными гидролитическими способами, а расход кислоты, воды и электроэнергии уменьшается в 50-80, 20-70 и 8-10 раз соответственно. Для характеристики свойств и оценки пригодности такой МКЦ для химической переработки изучена надмолекулярная структура, а также изменения её при отмывке, сушке и измельчении методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и вискозиметрии; реакционную способность оценивали по кинетике ацетилирования уксусным ангидридом в пиридине. Установлено, что в ИК-спектрах МКЦ, полученной полусухим способом, появляется полоса при 1725 см$^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям С=О -групп; содержание в образце Ц I возрастает в некоторых случаях до 86% (против 68% в исходной Ц), а Ц II падает в 1,5-2 раза и достигает даже 12%; количество водорастворимой фракции составляет ~6%. Размол МКЦ на лабораторной шаровой мельнице МШ 8-12 в течение 1 ч не приводит к существенным изменениям надмолекулярной структуры, происходит лишь незначительная деструкция, при этом способность к механическому размолу такой МКЦ несколько ниже, чем у обычных МКЦ. СКр отмытых от низкомолекулярных примесей образцов составляет в среднем 68%, после размола эта величина несколько повышается и достигает 73,5% (для сравнения: СКр МКЦ, полученной традиционным путем, составляет 75 и 90% для кордной и хлопковой Ц соответственно). Средняя СП, измеренная определением характеристической вязкости растворов МКЦ в ЖВНК методом последовательного разбавления, несколько выше, чем у традиционно полученной, и колеблется в пределах 170--230 ангидроглюкозных единиц и существенно не изменяется в результате промывки, размола и сушки. Средняя величина частиц составляет 33, 32 и 65 мкм, а геометрическая внешняя поверхность имеет значения 1537, 1621 и 1079 см$^2$/г для образцов МКЦ, полученных из хлопковой и кордной Ц жидкостным и кордной полусухим методами соответственно. Реакционная способность исследуемой МКЦ в соответствии с этим ниже, чем у МКЦ, полученной в условиях жидкостного гидролиза. Авторы объясняют это сравнительно высокой СКр. Таким образом, показано, что МКЦ, полученная полусухим способом, по основным субмикроскопическим характеристикам практически не отличается от МКЦ, образованной в условиях жидкостного гидролиза. Табл. 2, ил. 5, библ. 5.

118. Изменение надмолекулярной структуры целлюлозы при её высушивании. Кипершлак Э.З., Пакшвер А.Б., Никитина О.А., - Высокомолекулярные соединения, 1981, т. Б 23, № 6, с. 431-433.

МКЦ (СП 150, набухание в воде 38%, влагосодержание 3,4%, индекс Нельсона-О'Коннора 0,64) характеризуется высокой растворимостью в 10%-ном растворе NaOH при -10°С: в раствор переходит 67%. После высушивания над безводным $CaCl_2$ в течение 5 суток (влагосодержание 0,9%) набухание в воде увеличивается до 40%, растворимость - до 77%; индекс разупорядоченности остается прежним - 0,64. Табл. 2, ил. 1, библ. 7.

119. Определение теплот нитрования целлюлозы в различных средах. Матюшин Ю.Н., Ишкулкина Л.Н., Воробьев А.Б., Сопин В.Ф., Марченко Г.Н., Лебедев Ю.А. - Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы. Тез.докл. Рига: Изд-во Зинатне, 1981, с.106-110.

Измерены теплоты нитровая ( $\Delta H$) хлопковой Ц, МКЦ и азотнокислой Ц. При нитровании смесью $HNO_3$-$CH_2Cl_2$ (50:50) наиболее низкую $\Delta H$ (121,2 кал/г) и самое высокое содержание азота (13,86%) имеет МКЦ, причем сам процесс нитрования МКЦ протекает очень быстро, и результаты имеют хорошую воспроизводимость. Табл. 1, библ. 2.

120. Порошковые целлюлозы, модифицированные кислотами Льюиса. Структурные особенности. Сарибаева Р.И., Василькова Т.В., Афанасьев В.А., Дерновая Л.И., Эльтеков Ю.А. - Известия АН Киргизской ССР, 1981, № 2, с.50-54.

Для исследования структурных особенностей модифицированных кислотами Льюиса ПЦ был применен газохроматографический метод, разработанный для полисахаридов в ИФХ АН СССР. Показано, что по сравнению с ПЦ, получаемой солянокислым гидролизом, ПЦ, образующиеся при деструкции Ц в присутствии кислот Льюиса, характеризуются, как правило, значительно большими величинами удельной поверхности. Росту величины их внутренней поверхности способствуют многократное повторение циклов сорбция - десорбция паров адсорбата (н-гексан) и прогрев исследуемых образцов при 100° с последующим охлаждением до комнатной температуры. Температурная зависимость удельной поверхности модифицированных ПЦ носит четко выраженный экстремальный характер. Возникающая после термического воздействия развитая микропористая структура (удельная поверхность более 500 м$^2$/г) неустойчива и со временем (через 24 ч) переходит в более стабильную, с меньшей величиной (55 м$^2$/г). Данные по сорбции модифицированными ПЦ бензойной кислоты из н-гептана подтверждают эффект увеличения удельной поверхности ПЦ в результате прогрева. Рассчитанные величины радиуса пор для цилиндрической модели, отвечающие значению поверхности 500 м$^2$/г и более, составляют I2-I5 Å и меньше. Высказаны соображения относительно причин неустойчивости структуры ПЦ. Табл. 3, ил. 2, библ. 6.

I21. Формирование капиллярно-пористой структуры целлюлозы под действием кислот Льюиса. Сарыбаева Р.И., Василькова Т.В., Афанасьев В.А., Эльтеков Ю.А. – Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы. Тез.докл., Рига, октябрь I981. Рига: Изд-во Зинатне, I981, с. 46-5I.

Систематические исследования по выяснению путей возможного использования кислот Льюиса в химии и технологии Ц позволили разработать новый способ деструкции, который дает возможность получать ПЦ с предельной СП и обладающую рядом специфических свойств, отличающих её от известных ПЦ, например, развитой капиллярно-пористой структурой. Исследования проведены на хроматографе "Цвет-I00" с пламенно-ионизационным детектором, длина колонки 0,2 или I,0 м, диаметр 0,03 м, масса Ц 0,2-I,0 г. В качестве газа-носителя использовали гелий, адсорбата – пары н-гексана. Измерения проводили в интервале температур 20-II0°. Стандартом служила ПЦ, отвечающая ТУ 6-09-3575-74, удельная поверхность которой I,7 м$^2$/г. ПЦ, модифицированные кислотами Льюиса, развивают поверхность I00 м$^2$/г и выше. Росту величины поверхности способствует "тренировка" образца путем его продувки газом-носителем, а также многократное повторение циклов сорбции-десорбции. Кроме того, на величину удельной поверхности оказывает большое влияние температурное воздействие – прогрев и охлаждение образцов ПЦ. Для стандартной ПЦ такого эффекта не наблюдается. Табл. 2, библ. 3.

I22. Углерод с уникальными свойствами, полученный из микрокристаллической целлюлозы. Battista O.A.,Martin D.R. Carbon having unigue properties prepared from microcrystalline cellulose.- J. of Inorganic and Nuclear Chemistry,1981,vol.43, N 3, p. 459 - 465 (англ.). РЖ Химия, I981, I7 Ш35.

МКЦ, полученную гидролизом древесной Ц 2,5 н раствором HCl в течение I5 мин при температуре кипения раствора с последующим фильтрованием, промывкой водой и сушкой на воздухе осадка, в виде прессованных (давление I86 МПа) образцов и тонких пластинок из её геля подвергали медленному пиролизу до 825° в атмосфере азота. В процессе пиролиза препараты из белой МКЦ потеряли ~71% массы и претерпели усадку ~30%. Полученные образцы углерода, по данным рентгеноструктурного анализа, состоят из черного углерода аморфной структуры.

I23. Влияние сухого размола на свойства целлюлозы. Cavagna G.H. The effect of dry refining on handsheet properties.- Proc. Techn. Assoc. Pulp and Paper Ind. Annu. Meet.,Chicago,Ill,1981. Atlanta, Ga, 1981,p.111-116 (англ.). РЖ Химия, I981, 20 Т593.

Сухой размол Ц в дисковой мельнице при влажности ≤ I5% снижает механическую прочность и увеличивает пухлость Ц. При обычном размоле в дисковой мельнице возрастает прочность и снижается пухлость Ц. Фактор продавливания, число двойных перегибов, разрывная длина Ц после сухого размола в два раза ниже аналогичных показателей неразмолотой Ц, а пухлость выше на I0-20% в зависимости от способа сушки Ц. Высушенная в аэрофонтанной сушилке Ц имеет большую пухлость и меньшие потери механической прочности после сухого размола, чем после обычного.

I24. Структурные изменения при химической модификации порошка целлюлозы. Часть П. Диэтиламиноэтилирование. (2 сообщение). Dautzenberg H.,Laskowski I.,Philipp B. Strukturell Veränderunger bei der chemischen Modifizierung von Cellulosepulvern.Teil II: Diethylamino-Ethylierung(2.Folge).- Zellstoff und Papier, 1981, Bd. 30, N 1, S.1,8-11(нем.). РЖ Химия, I981, I6 Т40.

Показано, что в процессе получения диэтиламиноэтилированной ПЦ происходят значительные разрушения структуры Ц; частицы, в зависимости от условий обработки, имеют округлую форму (приведены микрофотографии лабораторных и промышленных образцов) с рыхлой поверхностью или остроконечную и расщепленную с гладкой поверхностью. ВУ образцов колеблется от I00 до 360%. Максимальная величина степени набухания получена при концентрации NaOH II%. Скорость истечения в хроматографической колонке минимальна при той же концентрации NaOH . Отмечено, что все полученные закономерности процесса получения ДЭАЭЦ в области низких СЗ обусловлены микро- и макрогетерогенностью системы, неравномерностью распределения реагентов, которые наряду с конечной СЗ влияют также на свойства продукта: степень набухания, растворимость и проходимость в колонке. Макрогетерогенность может быть вызвана недостаточным перемешиванием, например, вследствие небольшого модуля ванны, либо эффектом среды, например, при добавке неводных жидкостей. Микрогетерогенность обусловлена различными скоростями реакции в упорядоченных и неупорядоченных областях волокна. Сопоставлены закономерности получения ДЭАЭЦ, КМЦ и процессов сшивки эпихлоргидрином. Отмечено, что существует качественная связь между условиями образования модифицированных порошков Ц, но количественно эта связь пока не описана. Табл. 5, ил. I2.

I25. Способность микрокристаллической целлюлозы удерживать воду и кислородные органические соединения. Plonka A.M. Mikrokrystaliczna celuloza - zdolność zatrzymywania wody i tlenowych związków organicznych. -Przegląd papierniczy,1981,t.37,N9-10,s.310-312 (польск.). РЖ Химия, I982, I3 T24.

Исследовали способность МКЦ удерживать воду, этанол, изопропиловый спирт и глицерин (показатель LRV ). Для сравнения аналогичные эксперименты проведены с крахмалом. Анализ значений ВУ и LRV показал, что по способности удерживаться указанные вещества располагаются в последовательности: вода > этанол = изопропиловый спирт ≪ глицерин, которая характерна и для крахмала. Определена пригодность ряда образцов МКЦ для изготовления косметических препаратов и оценена полезность показателей ВУ и LRV как критерия оценки удержания в МКЦ данного компонента рецептуры. Табл.3, библ. 9.

I26. Перевод кристаллической целлюлозы в некристаллическую форму. Хаяси Дзисукэ, Иноуэ Такэси. Заявка 57-I7920I (Япония).- Опубл. 4.II.82. РЖ Химия, I983, 2I T12 П.

Быстрый перевод кристаллической Ц в некристаллическую форму осуществляют путем частичного окисления Ц (без потери её веса) перйодатами (например перйодной кислотой, метайодатом калия и натрия и т.п.). Поскольку скорость ферментативного разложения Ц воз-

растает при снижении её СКр, данный процесс можно использовать как предварительную обработку Ц перед ферментативным или химическим разложением.СКр снижается до 32-42 %. Табл. 5, ил. I.

I27. Влияние микрокристаллической целлюлозы на вязкость растворов целлюлозы в железовиннонатриевом комплексе. Иванов М.А., Пожиткова Е.И., Королева М.И. Химия древесины, I982, № 3, с.II-I4.

Исследовано влияние добавок МКЦ в Ц в количествах 0,I; I и 10% на характеристическую вязкость растворов в ЖВНК обычного состава. Измерения вязкости растворов проводили на вискозиметре Оствальда со скоростью сдвига I00 с$^{-I}$. Показано, что добавление МКЦ в Ц изменяет характеристическую вязкость и константу Хаггинса. Высказаны причины наблюдаемого явления. Табл. 2, ил.3,библ.7.

I28. Влияние степени помола целлюлозы на энергию активации и предэкспоненциальные множители процесса этерификации её азотной кислотой. Кольцова И.М., Финкельштейн А.В., Хижняк Л.Г. - Сибирский технологический институт, Красноярск, I982, 6 с. (Рукопись деп. ВНИПИЭИ-леспром I7 ноября I982 г., № 938лб-Д82). РЖ Химия, I983, 6 T5I Деп.

Изучено влияние степени помола Ц на энергию активации и предэкспоненциальные множители процесса этерификации её азотной кислотой. Показано, что снижение скорости этерификации обусловлено не энергетическими причинами. Библ. 3.

I29. Влияние микрокристаллической целлюлозы на вязкость растворов целлюлозы в железовиннонатриевом комплексе. Королева М.И., Пожиткова Е.И. - У Всес. конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент, октябрь I982. Тез. докл. Т.I. Физика и физико-химия целлюлозы. Ташкент, I982, с.73.

Введение МКЦ в незначительном количестве в Ц позволяет получать модифицированные материалы с вязкостными и механическими свойствами, отличными от свойств исходной Ц. Показано, что механическая прочность бумажного листа из такой Ц возрастает. Вязкостные свойства изучали в растворах ЖВНК обычного состава: 0,3 М нитрата железа, 0,95 М тартрата натрия, I,5 М едкого натра. Показано, что добавки в Ц МКЦ и структура добавляемой МКЦ существенно влияют на характеристическую вязкость [$\eta$ ] разбавленных растворов и на наклон концентрационных прямых к оси ординат, т.е. на константу Хаггинса ($K_x$). Так, добавки МКЦ I, получаемой кислотным гидролизом Ц I, снижают [$\eta$] и $K_x$ для растворов древесных Ц и повышают для хлопковой. Добавки же МКЦ П, получаемой кислотным гидролизом из Ц модификации П, увеличивают [$\eta$] у древесной Ц и приводит $K_x$=0, т.е. прямые зависимости приведенной вязкости растворов не имеют концентрационной зависимости, что объясняется наличием микрогелей или глобул в разбавленных растворах Ц с добавками МКЦ П в ЕНВК с составом повышенной растворяющей способности.

130. Криоспектроскопические исследования структуры целлюлозы. Королик Е.В., Иванова Н.В., Приходченко Л.К. – У Всес. конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент, октябрь 1982 г. Тез.докл. Т.I. Физика и физико-химия целлюлозы. Ташкент, 1982, с.43.

Исследованы ИК-спектры различных Ц, в том числе и МКЦ I и П при температуре жидкого гелия. Полученные данные свидетельствуют о высокой температурной лабильности $CH_2OH$-группы. Показано, что уже в исходном полимере имеется небольшое количество ангидроглюкозных звеньев с измененной конформацией $CH_2OH$-группы. Переход от комнатной температуры к температуре жидкого гелия приводит к особенно сильному изменению спектра в области частот 3600–3000 $см^{-I}$ и 800–400 $см^{-I}$. На основе величины низкотемпературного сдвига удалось выделить интервалы частот $\nu_{OH}$, включенных в меж- и внутримолекулярные Н-связи. В области 800–400 $см^{-I}$ расположены частоты торсионных колебаний ОН-групп. Показано, что эта область может быть использована для анализа специфики ротомеров ОН-групп.

131. Изменение морфологической структуры целлюлозы при гидролизе в водных средах до "предельной" СП и диспергировании (получении микрокристаллической целлюлозы). Котельникова Н.Е., Петропавловский Г.А., Погодина Т.Е.– Cellulose Chemistry and Technology,1982, т.16, № 3, с.303-32I.

Исследование морфологической структуры проводили на растровом электронном микроскопе Мв М-Y при увеличении 400-20000х, образцы готовили по методике, описанной в литературе ранее. Исследовали II образцов хлопковой и древесной Ц, в том числе 6 в виде порошка. Хлопковая Ц представляет собой палочкообразные частицы с сильно нарушенной или не имеющей вовсе видимой фибриллярной структуры. Взаимодействие с водой вызывает поверхностное набухание целлюлозных фибрилл, усиливающееся при диспергировании. Это свойство является общим для всех видов МКЦ. Сушка такой Ц в жестких условиях приводит к образованию уплотненного слоя с меньшей реакционной способностью. Определена пористость МКЦ из березовой древесины: поры расположены равномерно и имеют размер I,5-I,6 х 2,5-3,0. Табл. I, ил.I2, библ. 8.

132. Исследование МКЦ, полученной из низких сортов линта и циклонного пуха. Миркамилов Т.М. – У. Всес.конф. по химии и физике целлюлозы, Ташкент, октябрь 1982. Т.3. Технология целлюлозы. Ташкент, 1982, с. 45–46.

Проведены исследования по выяснению возможности получения МКЦ из хлопковой Ц, полученной из низких сортов линта и циклонного пуха, которая характеризуется средней длиной I-2 мм, что затрудняет её широкое использование. Деструкцию до предельной СП вели в различных условиях разными кислотами и их смесями.Полученная МКЦ отличается высокой однородностью по молекулярной массе и сохраняет структуру Ц I, содержание $\alpha$-Ц составляет 98,0-99,0%, средняя СП I60-I80, белизна 92-94%, СКр 88-92%, размер частиц находится в пределах 5-I00 мкм (90% от всей массы), что свидетельствует об идентичности полученной отечественной МКЦ и МКЦ типа Avicel производства США; стоимость МКЦ из низкосортного сырья в ~6 раз ниже. Удельную поверхность МКЦ определяли по методу БЭТ, энтальпию взаимодействия с водой и апротонными растворителями (ДМСО, ДМФА) – с помощью адиабатического калориметра. Показано, что между энтальпией взаимодействия МКЦ с водой при 298°К и её СКр имеется нелинейная зависимость и $\Delta$Н хлопковой МКЦ с высокой СКр далека от нуля. МКЦ свойственна высокая термостабильность, наиболее высокие значения эффективной энергии активации в области температур, соответствующих деструкции глюкозидной связи (280-350°С), составляют 68-70 ккал/моль. Нитрование такой МКЦ проходит при низких модулях и температурах; полученная высококачественная порошкообразная НЦ отличается низкой полидисперсностью и вязкостью, образует совершенно прозрачные растворы и пригодна для лакокрасочной промышленности; метод имеет технологические и экономические преимущества в сравнении с методом нитрования листовой Ц.

I33. О некоторых особенностях рекристаллизации целлюлозы в твердой фазе. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е., Волкова Л.А.- Cellulose Chemistry and Technology, I982, т.I6, № 3, с.247-260.

Описаны способы получения исходных образцов - хлопковой и древесной МКЦ, аморфизованных Ц I и Ц П; СКр образцов 0,80, 0,67, 0,2 и 0,44-0,40, средняя СП I78, I72, I29-I35 и II5 соответственно. Рекристаллизацию изучали в аргоне, воде, глицерине, пропаноле, гексаноле и октиловом спирте в интервале температур от 60 до 200° в течение 5 ч. Величину набухания аморфизованных Ц до и после обработок определяли методом центрифугирования. Показано, что процесс рекристаллизации идет при повышенных температурах и достигает наибольших величин в воде или её смесях (0:56-0,62). Структура Ц I сохраняется лишь при рекристаллизации частично аморфизованной Ц I, рекристаллизация аморфной Ц I и регенерированной Ц П при температурах выше I60° в воде приводит к образованию структуры Ц IУ, в остальных условиях обработки Ц П её структура сохраняется. Авторы предполагают, что упорядоченные участки аморфизованной Ц, уменьшая молекулярную подвижность, препятствуют дальнейшей её кристаллизации, а вода при повышенной температуре вызывает даже разупорядочение. Обработка аморфизованных образцов в указанных средах при температурах выше I00° приводит к сильной деструкции Ц вплоть до образования олигомеров. Табл. 4, ил. 8, библ. I6.

I34. Свойства целлюлозы с деструктированной формой волокон. Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. - У Всес.конф. по химии и физике целлюлозы, Ташкент, октябрь I982. Т.3. Технология целлюлозы. Ташкент, I982, с. 24-25.

Исследованы свойства различных видов Ц с деструктированной формой волокон: хлопковой и древесной МКЦ, образцов итальянской фирмы "Солка-флок" и немецкой "Реттенмайер В00". Рассмотрены реакционная способность, адсорбционные и другие свойства этих видов Ц. Показано, что ПЦ с "предельной" СП способна диспергироваться в жидких средах до анизодиаметрических частиц, размеры которых варьируют в зависимости от вида природной Ц. С помощью метода растровой спектроскопии найдено, что эти элементы структуры при диспергировании поверхности набухают, что объясняет их высокую адсорбционную и реакционную способность. Аморфизация этих частиц повышает подвижность первичных ОН-групп Ц, что оценивали диэлектрическим методом. Табл. I, библ.2.

I35. Сорбционные свойства порошковых целлюлоз, модифицированных кислотами Льюиса. Сарибаева Р.И., Василькова Т.В., Афанасьев В.А., Эльтеков Ю.А. Доклады АН СССР, I982, т. 263, № 3, с.649-65I.

Газохроматографическим методом изучены сорбционные свойства ПЦ, полученных в условиях термокаталитической деструкции хлопковой Ц в присутствии кислот Льюиса. По сравнению с ПЦ, образуемой гидролитическим путем, удельная поверхность которой измерена на "Ареатроне" и составляет величину I,7 м$^2$/г, исследуемые порошки характеризуются в большинстве случаев значительно более развитой системой капилляров и пор, обеспечивающих высокую удельную поверхность (свыше I00 м$^2$/г). Развитию поверхности способствует многократное повторение циклов сорбции и десорбции паров адсорбата (н-гексан), прогрев образцов при I00° в токе гелия и последующее охлаждение. При такой "тренировке" удельная поверхность в некоторых случаях может возрастать до 500 м$^2$/г. Отвечающий этому значению средний радиус пор (для цилиндрической модели) составляет I2-I5 Å. Возникающая сильно развитая микропористая структура неустойчива и со временем переходит в более устойчивую с меньшей поверхностью. Образование высокопористых Ц систем авторы объясняют возможным координационным взаимодействием центрального атома кислоты с кислородными атомами глюкопиранозных звеньев. Табл. I, библ. 3.

I36. Азотнокислый способ получения целлюлозного порошкового материала из низких сортов хлопкового линта. Усманов Х.У., Ан И.П., Зарипова А.М., Явдошин И.Р., Ковтун О.И. - У Всес.конф. по химии и физике целлюлозы, Ташкент, октябрь I982. Тез. докл. Т.2. Химия целлюлозы. Ташкент, I982, с.II3.

ПЦ, полученная из линта в одну стадию с применением 4%-ной азотной кислоты, содержит лигнина 0,34%, золы 0,27%, имеет СП I75, высокую СКр. На опытном заводе сварочных материалов ИЭС им. Е.О.Патона из этой ПЦ изготовлены электроды марки АНО-6, выпущено I,5 т электродов. Качество электродного покрытия и сварочно-технологические свойства электродов соответствуют требованиям ГОСТа 9466-75. Получение см. 2.I.I3I.

I37. Деполяризационный метод исследования целлюлозных суспензий. Шпоть А.С., Прилипко И.Т. - У Всес. конф. по химии и физике целлюлозы, Ташкент, октябрь I982. Тез. докл. Т.I. Физика и физикохимия целлюлозы. Ташкент, I982, с.I26.

Исследованы деполяризующие свойства суспензий Ц, обладающих способностью деполяризовать проходящий через них линейно поляризованный свет. Установлено, что степень поляризации света P , прошедшего через суспензию толщиной слоя l и концентрацией c выражается экспоненциальной зависимостью $P=P_0 exp^{-2Dlc}$ , где D - показатель деполяризации, $P_0$ - степень поляризации исходного пучка света. Показатель деполяризации D , являясь вероятностной характеристикой процесса деполяризации, служит количественной характеристикой свойств исследуемого материала. При высоких степенях помола наблюдается резкое уменьшение деполяризующих свойств Ц, связанное с разрушением регулярной структуры волокон. Деполяризационным методом исследована динамика изменения кристалличности Ц в процессе размола.

I38. Сравнение методов оценки сыпучести порошков и гранул. Dahlinder L.-E.,Johansson M.,Sjören J. Comparison of methods for evaluation of flow properties of powders and granulates. - Drug Development and Industrial Pharmacy,1982,vol.8,N 3, p.455-461 (англ.). РЖ Химия, I982, I6 026I.

Проведено сравнительное исследование некоторых простых методов измерения сыпучести порошковых смесей и гранулятов с точки зрения их воспроизводимости: по отношению Hausner (объемный вес при уплотнении/объемный вес при свободной засыпке); скорости уплотнения; скорости истечения через отверстия диаметром 30 мм; диаметру отверстия, через которое порошки свободно высыпаются; углу откоса. Объектом исследования служили порошки NaCl , МКЦ и ацетилсалициловой кислоты, а также гранулы лактозы-кукурузного крахмала, $Al(OH)_3$-$MgCO_3$ , Определены характеристики исследуемых порошков и гранул объемным весом 0,35-0,89 г/мл, соответствующим объемному весу порошков и гранул от свободно истекающих до плохо таблетируемых масс. Показано, что отношение Hausner и угол откоса могут быть измерены с относительным стандартным отклонением $\sim$2%. Отношение Hausner , угол откоса и диаметр отверстия свободного истечения хорошо коррелируют друг с другом. Метод определения сыпучести по скорости уплотнения плохо коррелирует с другими методами. Показано, что по углу откоса, отношению Hausner и диаметру отверстия свободного истечения могут быть охарактеризованы даже довольно когезионные таблеточные гранулы. Метод быстро и легко выполним.

I39. Кинетические данные по пиролизу целлюлозы, полученные с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и изотермической гравиметрии. Gregorski K.S., Pavlath A.E. Kinetic data of the pyrolysis of cellulose obtained using differential scanning calorimetry and isothermal thermogravimetry. - Thermal Analysis, Proceeding 7th international Conference, Ontario, 1982, vol.1, Chichester e.a., 1982, p.90-91 (англ.). РЖ Химия, I984, 24 Б4307.

Изучено термическое разложение ПЦ с размером частиц $\leq$ 0,I5 мм при массе навесок 0,7-0,95 мг, скорости повышения температуры 2,5-40°К/мин или температурах 275,4-289,4°С. Образцы помещали в герметичные, заполненные азотом алюминиевые ампулы большого объема. Показано, что кинетические данные, полученные в изотермических и динамических условиях методом ДСК, отличаются от результатов изотермических гравиметрических экспериментов. Калориметрические измерения дают энергию активации 35,6-44,4 ккал/моль, гравиметрические-52,2-54,8 ккал/моль.

I40. Стабильность дисперсии микрокристаллической целлюлозы в присутствии полиэлектролитов. Harrop R.,Phillips G.O.,Robb I.D.,Williams P.A. Dispersion stability of microcrystalline cellulose by polyelectrolytes. - Progress in Food and Nutrition Science,1982, vol.6,p.331-340(англ.). РЖ Химия, I983, 6 Р594.

Изучено влияние анионных и амфотерных полиэлектролитов на коллоидную стабильность микрокристаллов Ц. Установлено, что микрокристаллы Ц адсорбируют амфотерные макромолекулы из чистой воды, а полианионные материалы - только в присутствии электролитов. Стабильность дисперсий МКЦ была определена путем измерения седиментационного объема. При концентрациях NaCl 0,I М и недостаточном покрытии полимера флоккуляция протекает интенсивно, увеличение покрытия повышает его стабильность. Это явление обусловлено растягиванием макромолекул, что фиксируется методом ЭПР. Ил. 7, библ. 24.

I4I. Флеш-пиролиз целлюлозного материала при облучении видимым светом. Hopkins M.W., DeJenga C.I., Antal M.J. The flash pyrolysis of cellulosic materials using concentrated visible light. - Pan--Pasif. Synfuels Conf., Tokyo, Nov.17-19, 1982, Vol. 2 (англ.). РЖ Химия, I984, 2 П2I.

Исследован процесс флеш-пиролиза порошка Ц Avicel PH 102 и крафт-бумаги при облучении сконцентрированным видимым светом. Опыты проведены в вертикальном цилиндрическом реакторе Ar . В нижнюю часть реактора подавали пар и увеличивали подачу Ar до I50 мл/мин для предотвращения попадания пара в загрузочный бункер. Пар служил для создания псевдосжиженного слоя и охлаждения продуктов пиролиза. Необлучаемые части реактора поддерживали при температуре 300° для предотвращения конденсации паров. Продукты пиролиза выводили в холодильник и анализировали с помощью ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии. Выход жидких веществ, угля и газообразных продуктов из Ц и крафтбумаги соответственно составил (%): 63 и 30, 22 и I5, 26 и 55. Основным компонентом жидких веществ был левоглюкозан (9-3I%), газы содержали $H_2$, CO, $CH_4$, $CO_2$(22-50%) $C_2H_4$, $C_2H_2$ и $C_3H_6$. Выходы продуктов сопоставимы с получаемыми при пиролизе в трубчатой печи в вакууме. Предполагается, что для проведения исследованного процесса может быть использована солнечная энергия.

I42. Влияние измельчения в присутствии микрокристаллической целлюлозы или без неё на разложение п-аминосалициловой кислоты. Nakai Yoshinobu, Nakajima Shin-Ichiro, Yamamoto Keiji, Terada Katsuhide, Suenaga Masafumi, Kudoh Takako. Effects of grinding witn or without microcrystalline cellulose on the decomposition of p-aminosalicylic acid. - Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1982, vol. 30, N 2, p. 734 - 738 (англ.). РЖ Химия, I982, 2I 0294.

Установлено, что п-аминосалициловая кислота, измельченная в смеси с МКЦ (I:9), при 40° и нулевой влажности через 4 ч разлагается на ~ 7,5% (кинетически разложение описывается уравнением I-го порядка), в то время как в отсутствие МКЦ кислота в тех же условиях стабильна. При 7I%- и I00%-ной относительной влажности и 40° константа скорости разложения равна $4,30 \cdot I0^{-6}$ и $22,4 \cdot I0^{-5}$ ч$^{-I}$ соответственно для перекристаллизованной из спирта п-аминосалициловой кислоты; $24,0 \cdot I0^{-5}$ и $69,0 \cdot I0^{-5}$ ч$^{-I}$ - при её нахождении в смеси с МКЦ; $I03 \cdot I0^{-5}$ и $I05 \cdot I0^{-5}$ ч$^{-I}$ - при дополнительном измельчении этой смеси. В отсутствие МКЦ кислота при измельчении более устойчива. Табл. I, ил. 5, библ. I9.

I43. Характеристика двух видов микрокристаллической целлюлозы и изучение их электрокинетического поведения. Paquot M. Caractérisation de deux celluloses microcristallines et etude de leur comportement electrocinéque. - Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, 1982, t.15, N 5, p.148-152 (фр.) РЖ Химия, I982, 23 Р348.

Исследовали два вида МКЦ типа Avicel , широко используемых в пищевой пром-сти в качестве студнеобразователей и наполнителей. Показано, что МКЦ резко отличается от исходного древесного волокна (кислотный гидролиз имеет линейную зависимость от времени, появляются новые пики на рентгеновской дифрактограмме при 20,4° 2θ и 34,4° 2θ ). МКЦ Avicel RC-591 , содержащая II% Na -КМЦ, имеет больше карбоксильных групп (I,36%) и абсорбируют больше воды (5,I%), чем МКЦ Avicel PH 101 (% COOH=0,06, влажность 4,I%). pH обоих видов МКЦ 6,0 и 6,I соответственно, СКр - 79 и 82%. КМЦ выполняет роль стабилизатора коллоидных растворов, поэтому для пищевых целей рекомендуют использовать МКЦ Avicel RC-591, легко диспергирующуюся в воде. Установлено, что наиболее полно стабильность МКЦ характеризуют значения электрокинетического Z-потенциала, изменяющегося в зависимости от величины pH и ионного состава среды. Z -потенциал и водные дисперсии Avicel PH 101 относительно стабильны при pH = 5-9, при низких pH нестабильность дисперсии быстро растет, а Z -потенциал падает до 0. Значения Z -потенциала для Avicel RC-591 выше (более отрицательны), с стабильность дисперсий при pH 5-9 чрезвычайно высока. Умеренную стабильность проявляют дисперсии при pH 4 и 3,5, в то время как величина Z -потенциала приближается к -30 mV . Добавление трехвалентных ионов, снижая величину Z -потенциала до 0, способно вызвать флоккуляцию дисперсии даже несмотря на присутствие КМЦ. Двухвалентные катионы снижают Z -потенциал в меньшей степени; одновалентные ионы (NaCl , например) почти не влияют на величину Z -потенциала Avicel RC-591, но уменьшает его у Avicel PH 101, особенно с ростом концентрации соли. Табл. 2, ил. 6, библ. 7.

I44. Проблемы и результаты количественных морфологических исследований при изучении целлюлозы. Philipp B.,Purz H.J.,Teichräber M., Unger E.-W. Probleme und Ergebnisse quantitetiver morphologischer Untersuchungen in der Celluloseforschung.-Zellstoff und Papier, 1982,Bd.31,N2,S.51-57(нем)РЖ Химия, 1982, I7 Т24.

При морфологических исследованиях Ц и её производных интерес представляют размер, распределение по величине и форма частиц (характеристика волокон, порошков, растворов), плотность упаковки, ориентация фибриллярных структур, строение отдельных волокон, процесон набухания и размола, величина, распределение и форма пор, количество и распределение посторонних примесей и наполнителей. Приведены результаты измерения морфологических характеристик ПЦ, ацетатных мембран. Табл. 2, ил. 13, библ.22.

I45. Характеристики микрокристаллической и тонкоизмельченной целлюлозы. Plonka A.M. Characteristics of microcrystalline and microfine cellulose. - Cellulose Chemistry and Technology,1982, vol.16,N5,p.473-488(англ.)РЖ Химия, 1983, 9 Т27.

Исследовали средний размер кристаллитов, индекс кристалличности, теплоту смачивания водой, удельную поверхность образцов МКЦ и Ц, полученной тонким измельчением. В качестве объекта исследования выбраны промышленные образцы Ц и лабораторные, которые получали кислотным гидролизом Ц с последующим размолом на коллоидной мельнице. Методом рентгенографического исследования установлено, что все изучаемые препараты имеют кристаллическую решетку Ц I, причем размер кристаллитов у МКЦ больше, чем у тонкоизмельченной Ц (например 6 и 4,7 нм соответственно). Индекс кристалличности всех образцов составлял 0,75-0,85 и значительно снижался у тонкоизмельченных препаратов (до 0,35), что связано с деформацией не только аморфной, но и кристаллической фазы в процессе размола. Между степенью измельчения и доступностью структуры, которую характеризовали теплотой смачивания и величиной индекса кристалличности, четкой корреляции не обнаружено. Табл. 4, ил. 3, библ. 22.

I46. Синтез реакционноспособной целлюлозы, имеющей свободные изоцианатные группы и её реакции с производными аминокислот. Sato Toshihiko,Karatsu Kazuhiro,Kitamura Hiromi,Ohno Yasuo.-Reports of Polymer Science,1982, vol.39, N 11,p.699-704(яп.). РЖ Химия, 1983, I0 Т26.

Изучены условия синтеза изоцианат-Ц: влияние растворителей, времени и температуры реакции, количества 2,4-толуилендиизоцианата. Наибольшую СЗ (0,32 моля на ангидроглюкозное звено) и максимум содержания свободных изоцианатных групп (0,30 молей/а.з.) получили при нагревании смеси Ц (2г) и 2,4-толуилендиизоцианата (5 мл) в ДМСО (30 мл) при 60°С в течение 4 ч в атмосфере азота. Свободные изоцианатные группы, связанные с Ц, реагируют с эфирами аминокислот, образуя продукт при низкой температуре в атмосфере азота с высоким выходом. Реакции проводили как с МКЦ, так и с хлопковым линтом. Табл. 4, ил. 4, библ. 9.

I47. Анализ пористости целлюлозных материалов с помощью рентгеновского излучения. Schurz J.,Jánosi A. Hohlraumanalyse: Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an verschiedenen Celluloseproben.-Papier(BDR), 1982,Bd.36,N12,S.584-589(нем.). РЖ Химия, 1983, 8 Т36.

С помощью установки малоуглового рентгеновского излучения, обеспечивающей измерение пор с размерами $\leqslant$ 80 нм, определены относительный объем пор и удельная внутренняя поверхность промышленных МКЦ (Avicel, Heweten , лабораторные пробы), размолотых Ц (Elcema, Arbocel), а также различных натуральных и синтетических волокон. Для волокон всех видов Ц значения относительного объема пор составляют 0,I-0.2%, удельная внутренняя поверхность 4-6 $м^2$/г, средняя длина пор I нм. Для размолотых ПЦ и МКЦ относительный объем пор - 0,2-0,5%, а удельная внутренняя поверхность I-3 $м^2$/г. По представленным характеристикам различий между МКЦ и размолотой Ц не обнаружено. При размоле волокон Ц в шаровой мельнице относительный объем пор не изменяется, но удельная внутренняя поверхность уменьшается,т.е. поры укрупняются, хотя их число сокращается. Табл. 8, ил. 10, библ. 4.

I48. Характеристики прессования порошков микрокристаллической целлюлозы. Sixsmith D.J. The compression characteristics of microcrystalline cellulose powders. -J. Pharmacy and Pharmacology,1982, vol.34,N5,p.345-346(англ.). РЖ Химия, 1982, I7 0280.

Для исследования механизма уплотнения МКЦ изучены физические характеристики МКЦ в широком диапазоне давления прессования. Объектом исследования служили 4 торговых препарата МКЦ (Avicel PH I0I, PH I02, PH I03 и PH I05), таблетки прессовали при одинаковой скорости. Сопротивление таблеток раздавливанию определяли с помощью тестера прочности Геберлейна, время распадания – по Британской фармакопее. Приведены кривые уплотнения таблеток, спресованных из различных типов МКЦ. Установлено, что при напряжениях происходит эластичная деформация в исследуемом диапазоне давления. Найдена линейная зависимость между пористостью таблеток и логарифмом усилия прессования. При уменьшении размера частиц Avicel PH IOI до значений, равных размеру частиц Avicel PH I05, происходит возрастание времени распадения таблеток с 9 до I800 с, однако время распадения таблеток Avicel PH IOI и Avicel PH I05 значительно различается. Сделан вывод, что отличия обусловлены не только размером частиц, но и их формой. Ил. 3, библ. 9.

I49. О повышении совместимости целлюлозных микрокристаллитов с водой при высокотемпературном гидролизе. Витол Я.В., Сергеева В.Н. – Субмикроскопическое строение древесины и его роль в процессах делигнификации. Тез. докл. 2 Научного семинара, Рига, окт. I983, с. I55-I59. РЖ Химия, I984, IO П23.

Представление о причинах повышения гидролизуемости с температурой, основанное на увеличении совместимости, является дополнительным доказательством правильности гипотезы о торцевом гидролизе кристаллитов. Рост гидролизуемости должен происходить до достижения температуры гомогенизации в системе Ц+вода, таким образом производительность процесса может быть увеличена путем повышения температуры.

I50. Термографический анализ целлюлозных материалов. Глухова Н.Р. Зорина Р.И., Диевский В.А., Шаповалов О.И. – В кн.: Химическая переработка древесины. Экспериментальные исследования. Л., I983, с 7-IO. РЖ Химия, I984, 3 С354.

Исследованы образцы сульфатной, сульфитной, хлопковой Ц, а также МКЦ из этих Ц. Проведена оценка кинетических параметров превращений Ц материалов, определяющих термостабильность Ц. Найдено, что энергия активации термораспада МКЦ выше энергии активации термораспада исходных Ц: I95,2 и I07 ккал/моль для образцов сульфитной Ц, 57,72 и 35,07 ккал/моль – сульфатной, 99,9 и 66 ккал/моль для хлопковой МКЦ и деструктированной хлопковой Ц соответственно. Температурные начала интенсивного разложения этих

же образцов: 295 и $245^{\circ}$C, 285 и $300^{\circ}$C, хлопковые Ц (и исходные, и МКЦ из неё) подвергаются интенсивному разложению при $305^{\circ}$C.

I5I. К вопросу об ацетилировании целлюлозы, размолотой сухим способом. Корчемкин Ф.И. – ЦНИИ бумаги, пос.Правдинский, I983. 8 с.(Рукопись деп. в ВНИПИЭИлеспром I2 дек.I983, № II38лб-Д83), РЖ Химия, I984, I5 Т30I8 Деп.

Обсуждены результаты опубликованной работы Шаркова В.И. и Бойко Т.А. по ацетилированию хлопковой Ц после её сухого размола в течение IO и 60 мин смесью, не вызывающей пластификации размолотой Ц. Образец, размолотый в течение IO мин, у которого разрушение структуры волокон, включая надмолекулярную, было меньше, а, следовательно, была меньше и аморфизация его, – ацетилировался быстрее. Высказывается предположение, что одной из возможных причин этого могло быть более легкое осуществление упорядоченного ацетилирования его макромолекул по их длине, способствующее продвижению ацетилирующей смеси к макромолекулам, расположенных глубже в элементарных фибриллах. Библ. 6.

I52. Изучение гидролиза целлюлозы в растворе фосфорной кислоты. Котельникова Н.Е., Илларионова Н.Г., Петропавловский Г.А. В сб.: Химия и физика высокомолекулярных соединений, 20 научная конф., (I9-2I апр. I983 г) Тез. докл., Л., I983, с.38. РЖ Химия, I983, I6 С36I.

Изучен процесс гомогенного гидролиза в 83%-ной $H_3PO_4$ четырех видов Ц с деструктированной формой волокна, различающихся по молекулярной массе, СКр и другим свойствам. Показано, что для Ц с СП I50-220 процесс описывается уравнением реакции второго порядка; гидролиз образцов с СП 670-800 проходит в две стадии, каждая из которых описывается уравнением первого порядка. Измерены зависимости удельного оптического вращения $[\alpha]_{590}$ при $50^{\circ}$ растворов Ц разной СП от времени. Сопоставление конечного значения $[\alpha]_{590} = +2I^{\circ}$ с аналогичной величиной для глюкозы ($[\alpha]_{590} = + I60^{\circ}$) и целлобиозы ($[\alpha]_{590} = +39,2^{\circ}$) позволяет считать, что конечный продукт гидролиза Ц содержит не только глюкозу и целлобиозу, но и более крупные фрагменты (олигомеры), полученные в результате распада Ц цепи.

153. Изменение содержания низкомолекулярных фракций в микрокристаллической целлюлозе в зависимости от условий гидролиза. Кузнецова Е.Д., Ельницкая З.П., Шаповалов О.И., Зорина Р.И., Павлова Л.А., Шашилов А.А. В кн.: Химическая переработка древесины. Экспериментальные исследования. Л., 1983 - с.3-7. РЖ Химия, 1984, 5 П5.

Исследовали изменения содержания низкомолекулярных фракций в МКЦ при её гидролизе I н HCI в зависимости от температуры и продолжительности процесса. Показано, что с повышением температуры от 100 до 120° содержание низкомолекулярных фракций увеличивается, дальнейшее повышение температуры гидролиза до 130° не приводит к изменению этого показателя. При продолжительности гидролиза 15-60 мин содержание низкомолекулярных фракций остается прежним. СП выделенных фракций составляет 20-40, что позволяет отнести выделенные олигосахариды к целлодекстранам, это подтверждено рентгеноструктурным анализом.

154. Изучение сорбции оксиаминокислот на модифицированных полисахаридах. Купреева С.Т., Стручалина Т.И., Куткина О.П., Шелухина Н.П., Султанкулова А.С. - Известия АН Киргизской ССР, 1983, № I, с. 67.

Изучена сорбция DL -серина на ПЦ, получаемых путем термокаталитической деструкции в присутствии кислот Льюиса по а.с. 730692 (СССР), а также полиуронидах и их солевых производных. Показано, что ПЦ не дают выраженного эффекта в разделении оптических изомеров, но проявляют высокую сорбционную способность по отношению к красящим веществам.

155. Структурообразование в водных дисперсиях электроизоляционной целлюлозы. Максимова В.П., Бутейко Ж.Ф., Иваниcенко Б.В., Седлов А.И. - Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов. Тез.докл. II Респ.конф., Одесса, октябрь, 1983, ч.I, Киев, 1983, с.139-140.

Исследовано влияние процесса размола на структурно-механические и сорбционные свойства Ц волокон в водных суспензиях. Установлено, что процесс размола влияет, в основном, на макропоровую структуру Ц массы и пространственное расположение фибрилл, обнажая активные центры сорбции на концах волокон. Изучено влияние водной среды на изменение структуры и свойства электроизоляционной Ц различной степени дисперсности.

156. О свойствах и методах оценки качества волокнистой суспензии в производстве тончайшей конденсаторной бумаги. Мельничук В.П., Солдатенко В.И. Совершенствование технологии производства тонких электроизоляционных видов бумаги, Киев, 1983, 122-116. РЖ Химия, 1984, 24 Т3210.

Приведены результаты исследований по подготовке волокнистой суспензии на Малинской бумажной фабрике при производстве конденсаторной бумаги заданной толщины и прочности. Разработан метод оценки качества высокоразмолотой Ц массы, основанный на измерении провала мелкого волокна через сетку БДМ или степени удержания высокоразмолотой фракции волокна на сетке. Установлено, что при производстве тончайшей конденсаторной бумаги мелкое волокно не следует рассматривать как компонент, связующий бумажное полотно.

157. Свойства целлюлозы с деструктированной формой волокон (порошкообразной целлюлозы). Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е., Погодина Т.Е. - Химия древесины, 1983, № 6, с. 78-82.

Проведен сравнительный анализ свойств различных видов Ц с деструктированной формой волокна (ПЦ): "Солка-Флок" (Италия), "Арбоцел" (ФРГ), "Авицел" (США) и отечественной МКЦ, полученной из древесной березовой и хлопковой Ц методом солянокислого гидролиза. Показано, что все эти виды Ц, имеющие внешнее сходство частиц, существенно различаются по СП и СКр и в меньшей степени по сорбции красителя: соответственно 670-0,57-4,9; 800-0,50-7,3; 220-0,68-3,9; 170-0,76-6,7; 150-0,80-5,3. Особенно значительные различия проявляются в способности к образованию гелеобразных дисперсий в воде и алифатических спиртах и развитию активной поверхности. Так, например, ВУ Ц после набухания в воде до диспергирования УЗ составляет для всех видов ПЦ 50-55%. После диспергирования ВУ возрастает у хлопковой МКЦ до 320%, МКЦ древесной - 250%, Авицел - 280%, Солка-Флок - 78% и Арбоцел -80%. По заключению авторов, сорбционная способность рассматриваемых Ц определяется дисперсностью частиц и микропористостью образцов и непосредственно не связана со СКр и СП. Взаимодействие частиц Ц с водой при диспергировании приводит к поверхностному набуханию

МКЦ. Это является причиной снижения в некоторых случаях её реакционной способности, вызванного образованием уплотненного роговидного слоя при жестких условиях сушки. Явление поверхностного набухания МКЦ используют для получения Ц с высокой плотностью: в США выпускается материал под коммерческим названием "Avory" - плотность I,52 г/см$^3$ (теоретически возможная плотность для монокристалла Ц равна I,56 г/см$^3$). МКЦ, полученная путем гидролитической деструкции, отличается от других видов Ц значительным нарушением фибриллярной структуры поверхности волокон, тогда как например, у ПЦ фирмы "Солка-Флок" фибриллярная структура не нарушена. Табл. 2, ил. 3, библ. 7.

I58. Термическая деструкция некоторых целлюлозных материалов. Hanna A.A., Abd-el-Wahid A., Abbas M.H. The thermal degradation of some cellulosic materials. - Thermochimica acta, 1983, vol.71, N 1-2, p.119-128 (англ.). РЖ Химия, I984, 8 С309.

Методами ДТА, ТГА и дифференциального ТГА (в интервале температур 20-500$^0$ со скоростью нагрева 5$^0$/мин) исследовали термическое поведение ПЦ, предоставленной компанией Flaka, Ц волокон иракского хлопка, а также гранулированной Ц, экстрагированной из некоторых растений северного Ирака. Волокна иракского хлопка измельчали и полученный порошок путем просеивания разделяли на 5 фракций, различающихся не только по длине частиц (от 0,009-0,063 до > 0,5 мм), но и по СКр (от 88,I0 до 9I,4I), диаметр частиц составил 0,099-0,5 мм. Процесс термодеструкции делится на три стадии: первая - от 25 до 300$^0$ - представляет собой выделение летучих веществ или выпаривание некоторого количества остаточной адсорбированной воды (хотя образцы предварительно сушили при 70$^0$ в вакууме); вторая - интенсивное протекание термической деструкции исследуемых материалов с образованием и выделением деструктированных фрагментов и летучих продуктов наблюдается в интервале 300-400$^0$; третья стадия - от 400 до 500$^0$ - представляет карбонизацию продуктов до пепла. Установлено, что процесс термических превращений всех образцов следует закону первого порядка и идет со скоростью от I,I до 3,I мин$^{-I}$, а энергия активации $E_a$ так же, как и рассчитанные значения изменения энтальпиии (Δ H), увеличивается соответственно от 32,023 и 30,987 до 56,32I и 55,I4I ккал/моль с ростом величины частиц ПЦ и СКр; для гранулированной Ц величина $E_a$ равна I7,847 ккал/моль, что может быть отнесено за счет наличия лигнина в образце, который пластифицирует цепи макромолекул, а также возможного присутствия некоторых летучих веществ, низкой СП и СКр. Рассчитано также изменение энтропии и свободной энергии Гиббса. Показано, что увеличение СКр приводит к возрастанию, как и следовало ожидать, изменения энтропии; свободная энергия конечного состояния реакции термодеструкции ниже свободной энергии начального состояния системы. Табл. 9, ил. 4, библ. I7.

I59. Диэлектрическая релаксация адсорбированной воды в микрокристаллической целлюлозе. Kent M., Meyer W. Dielectric relaxation of absorbed water in microcrystalline cellulose. - J. of Physics. D: Applied Physics, 1983, vol.16, N 5, p.915-925 (англ.). РЖ Химия, 1983, I9 С2I7.

Исследованы диэлектрические свойства гидратированной МКЦ в диапазоне частот 200 МГц - I8 МГц. Обнаружена большая область дисперсии, характеризующаяся уравнением Коула-Дэвидсона. Из температурной зависимости характеристического времени релаксации определена эффективная энтальпия активации, оказавшаяся зависящей от степени увлажнения (9,7-7,57 ккал/моль в интервале влажности I,69-I3,75%). Предполагается, что наиболее вероятной причиной диэлектрической релаксации является адсорбированная вода. Полученные величины энтальпии активации в два раза больше значений для свободной воды, что позволило сделать предположение о разрыве 2 H-связей. Табл. 3, ил. 6, библ. I5.

I60. Влияние механического диспергирования на стабильность суспензий микрокристаллической целлюлозы. Soler A., Gomez D., Conesu F. Efecto de la dispersion mecanica en la estabilidad de suspensiones de celulosa microcristilina. - J. Investigacion y técnica del papel, 1983, vol.20, N 76, p.528-546 (исп.). РЖ Химия, I983, I8 Т36.

ПЦ со СП 2I0 получали гидролизом облагороженной хлопковой Ц кипящим 2,5 н раствором HCl в течение I5 мин. При увеличении продолжительности гидролиза до 6 ч вязкость Ц снижается от 0,88 до 0,84 сП. Водную суспензию Ц с различным содержанием волокна подвергали механическому диспергированию в аппарате с мешалкой. При содержании волокна Ц до I0% через 90 мин обработки можно получить стабильную коллоидную дисперсию МКЦ. Полученную дисперсию анализировали под электронным микроскопом и методом рентгеновской дифракции. Средний размер частиц Ц ~4000 Å.

I6I. Микрофибриллированная целлюлоза. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R.Пат. 4374702 (США). Microfibrillated cellulose. - Опубл. 22.02.83. РЖ Химия, 1983, 22 Т25 П.

См. 2.I.I34.

I62. Микрокристаллическая целлюлоза с фильтрующими свойствами. Vasiliu-Oprea C.,Popa M.,Weiner F.,Nicoleanu J.,Ioanid A. Mikronisierte Zellulosen mit filtereigenschaften. - Cellulose Chemistry and Technology,1983,Bd,17, N 2, S.91-102(нем.). РЖ Химия, 1984, 3 Т3026.

МКЦ является хорошим фильтрующим материалом для щелочных и кислых сред, обеспечивает высокую удерживающую способность мелких частиц фильтруемой суспензии. При кислотном гидролизе Ц удаляется её аморфная часть, снижается набухание и возрастает химическая стойкость Ц к действию кислых сред. Для достижения химической стойкости к щелочным средам гидролизованную Ц обрабатывают раствором NaOH . Гидролитическая обработка буковой Ц черной кислотой увеличивает СКр, дисперсность частиц Ц (увеличивается содержание фракции размером < 7I мкм) и индекс фильтрации. Показатели МКЦ улучшаются с ростом концентрации кислоты, времени и температуры обработки. Щелочная обработка гидролизованной Ц вызывает слабое набухание частиц и ухудшает свойства Ц. Ил. II, библ. 4.

I63. Сорбция паров хвойной и осиновой целлюлозой. Венедиктова Н.М., Атаманенко И.Д., Гороховатская Е.В., Гордиенко Л.Л. - Ж. прикладной химии, Л., 1984, I4 с. (Рукопись деп. в ВИНИТИ 28 сент. 1984 г., № 6465-84Деп). РЖ Химия, 1984, 24 Т3026 Деп.

Изучены сорбционные свойства по отношению к парам воды электроизоляционной хвойной и осиновой беленой Ц в зависимости от степени измельчения, определено влияние природы волокон и степени размола на процесс влагоудержания. Сорбционные изменения анализировали методами БЭТ и Цвиккера- де Бура. Библ. II.

I64. Рекристаллизация аморфной целлюлозы, полученной из системы диметилсульфоксид-параформ. Иванов М.А., Королева М.И., Шашилов А.А., Покровский Е.И., Захаров В.И. - Химия древесины, 1984, № 2, с. 68-71.

Аморфная Ц в форме порошка или волокна независимо от способа её получения или структурной её предыстории имеет одни и те же рентгеноаморфную картину и характер кристаллизации, что свидетельствует о единственности аморфного состояния Ц. При обработке в глицерине при 270° аморфная Ц кристаллизуется в модификацию Ц IУ. Обработка аморфной Ц водой при I00 и I70° приводит к образованию смеси кристаллических модификаций IУ и П. Данная аморфная Ц гидролизуется ферментами до глюкозы на 90% (исходная Ц - на 25%). Ил. 5, библ. 6.

I65. Реологические свойства концентрированных растворов целлюлозы в железовиннонатриевом комплексе. Иванов М.А., Королева М.И. - Химия древесины, 1984, № 5, с.40-42.

Исследованы реологические свойства конц. растворов (I0-28%) низкомолекулярной Ц (СП 23 и 32) в ЖВНК. Показано, что они представляют собой студни П типа. Добавление $NaNO_3$ , ухудшающего растворимость, и $Na_2SO_3$ , улучшающего растворимость Ц в ЖВНК, увеличивает вязкость конц. растворов Ц. При определенных значениях напряжения сдвига вязкость конц.растворов Ц в ЖВНК уменьшается на два-три порядка, что обусловливается реологией гелей МКЦ.

I66. Феноменологическая модель тонкого строения нативной целлюлозы (на основе исследований гетерогенной и гомогенной деструкции). Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е. - Химия древесины, 1984, № 6, с.23-35.

Работа представляет собой обобщение результатов исследований авторов процесса деструкции, реакционной способности и других свойств Ц, а также свойств образующейся МКЦ.

Впервые введенный Баттистой О.А. термин "МКЦ" взамен термина "гидро-Ц", по определению авторов означает "наиболее высокоупорядоченные структурные элементы Ц, выделенные при её гетерогенном кислотном гидролизе до "предельной" СП и обладающие способностью диспергироваться в воде". МКЦ сохраняет структуру Ц I и в электронном микроскопе имеет вид анизодиаметрических частиц типа иголок, собранных в пучки. СКр МКЦ повышена по сравнению с

СКр исходного материала и составляет 80% у хлопковой МКЦ (против
72% у исходной Ц) и 65-70% для древесных (исходные 6I-67%). Раз-
мер кристаллитов по нормали к плоскости 002 также возрастает:
58 и 52 Å для хлопковых МКЦ и нативной Ц, 45 и 42 Å, 40 и 37 Å,
46 и 45 Å соответственно для древесных сульфатной, сульфитной и
сульфитной с предгидролизом Ц. OH-группы МКЦ включены в более
прочную межмолекулярную Н-связь, о чем свидетельствует смещение
максимума соответствующей полосы поглощения на 20-40 см$^{-I}$ в сто-
рону более низких частот. МКЦ способна диспергироваться в воде с
образованием гелеобразных дисперсий (гелей), содержащих частицы
с размерами ~ 0,4 x 0,04 мкм, зависящими от источника $\alpha$-Ц и
способа диспергирования. Все виды МКЦ обладают примерно одинако-
вым, высоким ВУ (до 300-320%), при этом кристаллическая решетка
Ц I сохраняется и экстремальных изменений СКр не происходит. По-
вышение способности диспергированной МКЦ к дейтерообмену (в па-
рах $D_2O$ ) косвенно свидетельствует об увеличении числа OH-групп
в МКЦ, доступной для паров $D_2O$ . Исследовано состояние воды в
гелях: между связанной и свободной водой имеет место быстрый об-
мен; количество прочно связанной воды с увеличением концентрации
МКЦ уменьшается, достигая предельных значений при 20% (0,04 г/г
Ц); в разбавленных дисперсиях, например, при содержании Ц I% эта
величина равна I,7 г/г Ц, что объяснено влиянием частиц МКЦ на
агрегативную устойчивость воды; в конц.дисперсиях связывание мо-
лекул воды осуществляется агрегатами частиц. Характерная для МКЦ
гетерогенность в распределении её частиц по размерам при дисперги-
ровании в OH-содержащих средах переходит в статистически однород-
ный набор частиц с узким распределением по размерам. Реакционная
способность МКЦ, изученная в реакциях карбоксиметилирования, аце-
тилирования, окисления надйодной кислотой и других, выше, нежели
у хлопкового линтера. Это подтверждено и результатами сравнитель-
ного изучения диэлектрическим методом подвижности первичных OH-
групп в МКЦ и исходной Ц. Повышение реакционной способности у
МКЦ, несмотря на более высокую её СК$_р$, находит свое объяснение в
дефектности кристаллитов, легкости распада МКЦ в жидких средах на
более мелкие структурные фрагменты, что приводит к значительному
росту суммарной поверхности Ц массы.

Изучение характеристики полной деструкции МКЦ, растворенной
в фосфорной кислоте, свидетельствует об адекватности процесса с

деструкцией нативной Ц: наблюдается три стадии деструктивного
распада Ц: I) уменьшение средней СП до 30-50 (за 60-90 мин), удель-
ное оптическое вращение не меняется; 2) СП снижается незначитель-
но, до I0-20, но происходит скачкообразное изменение $[\alpha]_{589}$;
3) олигомерные фрагменты распадаются до целлобиозы (за 24 ч) и
далее до глюкозы (за 48 ч); константы скорости второй и третьей
стадий различаются на ~2 порядка. Табл. 3, ил. I8, библ. I5.

I67. Исследование процесса сушки микрокристаллической целлюлозы.
Cristian G., Oprea C.V., Toth C., Toth I. Study on drying process
of microcrystalline cellulose materials. - Acta Polymerica,1984,
vol.35,N 8,p.565-569 (англ.). РЖ Химия, 1985, 3 Ф56.

Исследовано влияние сушильного агента на процесс сушки МКЦ
и определены кривые распределения влажности в материале. Получены
значения для коэффициента диффузии влаги и выведено уравнение
для вычисления влагопереноса в зависимости от влагосодержания.
Табл. I, ил. 9, библ. 2I.

I68. Функциональные группы в $\gamma$-облученной целлюлозе. Dziedziela
W.M., Kotyńska D.J. Functional groups in $\gamma$-irradiated cellulose.-
Radiation Physics and Chemistry, 1984, vol.23, N 6, p.723-725
(англ.). РЖ Химия, I985, 6 ФI7.

Очищенную ПЦ подвергают $\gamma$-облучению (источник $^{60}Co$) в диа-
пазоне доз 0-I90 кГр при комнатной температуре на воздухе и ва-
кууме. При облучении ПЦ на воздухе содержание функциональных
групп (COOH, CO и CHO) во всех случаях увеличивается линейно с
ростом дозы. При облучении в вакууме различают два прямолинейных
участка нарастания функциональных групп. Наклоны линии на первом
участке такие же, как при облучении на воздухе, что свидетельст-
вует об идентичности механизма. Наклоны линий на втором участке
значительно меньше. По наклонам зависимостей содержания функцио-
нальных групп от дозы облучения определены количества образую-
щихся групп при поглощении I00 эВ, число которых при облучении
на воздухе и в вакууме составило соответственно: CO 6,8 и 2,3;
CHO 4,5 и I,6; COOH I,0 и 0,4. Предполагают, что $O_2$ реагирует с
макрорадикалами и указанные функциональные группы образуются в
результате разложения неустойчивых перекисных радикалов.

I69. Термическая деструкция целлюлозы в присутствии растворителей и кислоты. Garves K. Thermal-solvolytic degradation of cellulose under acidic conditions.- Cellulose Chemistry and Technology, 1984, vol.18, N 1, p.3-9(англ.). РЖ Химия, I984, I8 С309.

Суспензию ПЦ в растворителе, содержащем 2% серной кислоты, нагревали в автоклаве при I50$^{0}$ под давлением азота I0 бар в течение 0,25-2 ч. В качестве растворителей использовали этиловый спирт, смесь метилового и этилового спиртов, фенол, уксусную или масляную кислоту, а также смеси их с водой или циклогексаном в объемном соотношении I:I. Анализ продуктов деструкции показал, что применение гидроксилсодержащих растворителей вместо воды для гидролиза Ц с целью получения глюкозы и гликозидов нецелесообразно. Если желаемыми продуктами гидролиза являются продукты дальнейшей гидратации и конденсации, так называемые "масла", наиболее эффективны менее полярные системы, например, смеси органической кислоты с циклогексаном. Применение системы вода-бутанол или вода-органическая кислота благоприятно для получения 5-оксиметилфурфураля и левулиновой кислоты. Табл. 3, библ. 2.

I70. Импульсный пиролиз целлюлозных материалов с использованием концентрированного видимого света. Hopkins M., De Jenga C., Antal M. The flash pyrolysis of cellulose materials using concentrated visible light.- Solar Energy, 1984, vol.32, N 4, p.547-551 (англ.). РЖ Химия, I984, I4 С277.

Описана установка для получения сахаридов при разложении Ц материалов под действием интенсивного видимого света (интенсивность света в области фокуса составляет ~ 200 Вт/см$^{2}$, мощность, подаваемая в фокальной зоне,- I50 Вт). В качестве Ц материала использовали ПЦ марки Avicel PH 102 (I) и измельченную оберточную бумагу (П). Методом ГХ установлено, что при деструкции I образуется левоглюкозан, I,6-ангидро-β-D-глюкофураноза, глюкоза, обуглившиеся остатки и газы с выходами 3I,2, 4,5, 2,9, II и 26% соответственно. При деструкции П выходы тех же продуктов составили 9,4, 2,6, 0,I5 и 55% соответственно. Среди газообразных продуктов основным является $CO_2$, выходы которого для изученных образцов Ц составляют 22,4 и 50,I%. Полученные результаты свидетельствуют о возможности практического применения реакторов данного типа для использования солнечной энергии с целью получения сахаров из биомассы, содержащей Ц.

I7I. Исследование процесса кристаллизации аморфной целлюлозы. Iyer Bhama P., Sreenivasan S., Chidambareswaran P.K., Patil N.B. Crystallization of amorphous cellulose.- Textil Research J., 1984, vol.54, N 11, p. 732-735 (англ.). РЖ Химия, I985, I8 Ф96.

Методом рентгеноструктурного анализа изучали процесс рекристаллизации гидролизата образцов обычного и мерсеризованного хлопка, подвергнутых измельчению в шаровой мельнице. Отмечено, что для превращения аморфного тела в Ц I требуется присутствие центров кристаллизации в Ц I. В образце частично измельченной Ц кристаллизация Ц П начинается только при содержании аморфной части ≥75%. Полностью измельченные образцы независимо от их природы всегда рекристаллизуются в Ц П и степень превращения зависит от СП исходного материала до измельчения.

I72. Флоккуляция латексов и дисперсий целлюлозы с помощью кратковременно существующих полимерных сеток. Lindström T., Glad-Nordmark G. Flocculation of latex and cellulose dispersions by means of transient polymer networks. - Colloids and Surfaces, 1984, vol. 8, N 4, p. 337-351 (англ.). РЖ Химия, I984, 20 Б2659.

Флоккуляцию проводили при добавлении танниновой кислоты и полиоксипропилена или полиакриламида. Изучали захватывание сетчатой полимерной структурой модельных монодисперсных латексов или МКЦ. Показано, что в изученных системах отделение частиц латекса наблюдается только при добавлении волокон Ц (I г/л), выполняющих роль "коллектора", перед вводом флоккулянтов. Концентрация и pH являются наиболее важными параметрами, влияющими на количественные результаты при флоккуляции, что связано с их влиянием на адсорбцию танниновой кислоты волокнами Ц. Извлечение частиц зависит от их размеров, но для одного и того же латекса не зависит от концентрации (в интервале 2,5 - 200 мг/л). На основании зависимости флоккуляции от размеров частиц сделано предположение о возможности использования сетчатой структуры комплексообразующих полимерных агентов для фракционирования полимерных латексов. Обсуждены особенности механизма.

I73. Управляемый γ-радиолиз целлюлозы в производстве микрокристаллической целлюлозы. Nagavi B.G., Mithal B.M., Chawla J.S. Controlled gamma radiolysis of cellulose to produce microcrystalline cellulose.- Cellulose Chemistry and Technology,1984, vol.18, N 4, p.353-359 (англ.). РЖ Химия, I984, 24 Т302I.

Абсорбирующую хлопковую Ц облучали отдельно и в присутствии I%-ного щелочного раствора дозами 8,5-57 Мрад (источник γ -излучения $^{60}Co$). Аналогично облучали кочерыжки кукурузных початков дозами 3,5-36 Мрад. Показано, что при дозах 8,5-I2 Мрад СП уменьшается с 2000 до 330-225. Деполимеризованная Ц при механическом измельчении дает МКЦ. Деполимеризация Ц γ -облучением приводит к образованию новых карбонильных групп, на что указывает увеличение содержания сахаров и медного числа. Вследствие высокой проникающей способности γ -лучей по сравнению с кислотами при γ -радиолизе не наблюдается выравнивания СП, характерного для кислотного гидролиза, а отмечено непрерывное уменьшение СП с увеличением дозы. γ -Радиолиз Ц увеличивает её растворимость в щелочи, что может быть обусловлено образованием цепей с меньшей СП, растворимых в водном и щелочных растворах. Кроме того, облучение делает Ц более восприимчивой к кислотному или ферментативному гидролизу: доза в I2 Мрад позволяет достичь одинакового эффекта при более низкой концентрации HCI (I,5-2,0 н вместо 2,5 н). Хотя СП хлопковой Ц уменьшилась с 2000 до 259 при дозе 8,5 Мрад, механическое разрушение может не дать коллоидного раствора. Для разупорядочения деполимеризованной Ц требовалась кислотная обработка при более низких концентрациях. Кристалличность МКЦ не изменялась при дозе облучения 8,5 Мрад. Табл. 3, ил. 4, библ. 26.

I74. Растворение целлюлозных материалов в водных растворах гидроокиси бензилтриэтиламмония. Pašteka M. Dissolution of cellulose materials in aqueous solutions of benzyltriethylammonium hydroxide. - Cellulose Chemistry and Technology,1984,vol.18,N4,p.379-387 (англ.). РЖ Химия, I984, 24 Т3022.

Исследование прямого растворения Ц материалов в водных растворах гидроокиси бензилтриэтиламмония (I) показало, что различия в их растворимости связаны с видом Ц, её формой и СП. ПЦ с СП 507 образует растворы, микроскопически свободные от гелей, с содержанием Ц 5,5% в I,7 М растворе I при гидромодуле I8:I; а 2,I М раствор I дает 7,7%-ное содержание Ц при гидромодуле I3:I. Способность водных растворов I растворять Ц, как предполагают, связана с составом и строением молекул I. Неполярные плоские бензиловые

группы в молекулах I в состоянии проникать в неполярные пространства между макромолекулами внутри слоев с последующим разъединением макромолекул, сольватацией и растворением Ц. Найдено, что водные растворы гидроокиси тетраметил- и тетраэтиламмония даже при концентрации 2,8-3 М не в состоянии растворить Ц при 20°. Из этого следует, что не только концентрация гидроксилов, но также состав катионной аммониевой части четвертичного основания играет роль в его растворяющей способности. Табл. I, ил. 6, библ. 45.

I75. Развитие ароматичности в целлюлозных углях. Sharizadeh F., Sekiguchi Y. Development of aromaticity in cellulosic chars.- Carbon, 1983, vol.21,N 5, p.511-516(англ).РЖ Химия,I984, 4 ПI6.

В качестве исходных использовали образцы Ц Whatman CF-11 в виде порошка, предварительно промытого I%-ной HCl (30°, 2 ч), затем водой и высушенного в вакууме. Высушенные образцы пропитывали растворами NaCl и $(NH_4)_2HPO_4$ различной концентрации с тем, чтобы после высушивания их количество составило 0,5-I,5 моля на I00 глюкозных звеньев. Пиролиз проводили при 300-500°C в течение 5 мин в токе азота (60 мл/мин). Анализ полученных углей свидетельствует о нарастающем количестве ароматических веществ, неорганические добавки способствуют их накоплению.

I76. Метод измерения кислородного индекса производных целлюлозы в виде волокон и порошка. Trask B.J., Beninate J.V., Drake G.L.J. Technique for measuring the oxygen index of fibrous and powdered cellulose derivatives. - J. of Fire Science, 1984, vol.2, N 3, p.248-254 (англ.). РЖ Химия, I985, 8ФI46.

Предложен метод оценки огнестойкости волокон хлопковой ПЦ и её производных, в основу которого положено определение кислородного индекса (КИ). Образцы массой 0,5 г после измельчения спрессовывают в диски диаметром 32 мм, затем определяют их КИ на приборе для испытания тканей на огнестойкость. Получена линейная зависимость между величинами КИ хлопчато-бумажных тканей и дисков. Более высокие значения КИ последних объяснены уплотнением субстрата и меньшей доступностью их для кислорода.

I77. Сорбция паров воды микрокристаллической целлюлозой и площади её (внутренней) поверхности. Zografi G.,Kontny M.J.,Yang A.Y.S., Brenner G.S. Surface area and water vapor sorption of microcrystalline cellulose. - International J. of Pharmaceutics, 1984, vol.18,N 1-2,p.99-116 (англ.). РЖ Химия, I984, I7 CI23.

Приведены результаты определения удельной площади поверхности, полученные методом сорбции паров азота и криптона. Величина эта составляет I,3 $м^2$/г независимо от предварительной обработки образцов. Показано, что кажущиеся величины удельной поверхности крахмала и Ц, полученные с помощью адсорбции неполярного газа и паров воды, не отражают истинную площадь поверхности, а являются следствием проникновения молекул воды в аморфные области структуры Ц и её специфического взаимодействия с ангидроглюкозными звеньями. Вследствие этого неправомерно использовать термин"удельная площадь поверхности"в том случае, когда анализируются результаты, полученные при сорбции воды Ц. Анализ изотерм сорбции показывает отсутствие разницы между механизмами сорбции различными образцами Ц и крахмала. Вероятно, вода сорбируемая этими пленками, существует, по крайней мере, в трех состояниях: (I) - прочно связанном, когда одна сорбируемая молекула воды приходится на одно ангидрозвено Ц; (2) - менее прочно связанном, при этом вода сорбируется в таком же количестве, как в случае (I); и (3) - свободная вода.

### 3.2. Ферментативный гидролиз, основные закономерности

I. Влияние гербицидов на разложение целлюлозы Sporocytophaga myxococcoides. Lembeck W.J.,Colmer A.R. Effect of herbicides on cellulose decomposition by Sporocytophaga myxococcoides. -Applied Microbiology,1967,vol.15, N 2, p. 300 - 303 (англ.). РЖ Биология, I968, I Б579.

Определяли разложение Ц свежевыделенной культурой S. myxococcoides в присутствии серийных разведений гербицидов в жидкой среде. В качестве Ц исследовали кислотный гидролизат и порошкообразную ватманскую бумагу. Из I4 испытанных гербицидов только зитрон - О-(2,4-дихлорфенил)-О-метилизопропилфосфорамидотиотат - оказывал угнетающее действие на разложение Ц в дозе, рекомендуемой для посевов сахарного тростника и хлопчатника (2 $\gamma$); остальные I3 гербицидов действовали на процесс разложения Ц в дозах, в десятки и даже сотни раз превышающих предлагаемые для практики. Ил. 3, библ. 6.

2. Ферментативный гидролиз хлопковой и кристаллической целлюлозы. Betrabet S.M.,Khandeparker V.G., Patil N.B. Enzymic hydrolysis of cotton and crystalline cellulose. - Cellulose Chemistry and Technology, 1974, vol.8, N 4, p.339-344 (англ.). РЖ Химия, I975, I4, C208.

Исследовано гидролитическое действие фермента, полученного при использовании Penicillium funiculosum на Ц: очищенный хлопок (I), гидрат Ц (II), МКЦ Avicel PH-101(Ш) и Avicel RC-581 (IУ). Гидролизуемость, по предположению авторов, определяется размером частиц, площадью поверхности, СКр и размерами кристаллитов. Наиболее лабильной оказалась IУ, устойчивой - II.

Методом рентгеновской дифрактометрии показано, что кристалличность субстрата в процессе ферментативного гидролиза возрастает на 7-I0%, при этом размеры кристаллитов изменяются незначительно. Эти результаты свидетельствуют о том, что ферментативное действие распространяется главным образом, на паракристаллические области поверхности. Установлено, что в качестве субстрата предпочтительно использовать I и II, нежели Ш и IУ.

3. Влияние кристалличности целлюлозы на ферментативный гидролиз. Caulfield D.F.,Moore W.E. Effect of vatying crystallinity of cellulose on enzymic hydrolysis.-Wood Science,1974,vol.6,N4,p.375-379 (англ.). РЖ Биохимия, I975, 4 Ф77.

Получены данные об увеличении доступности растворимой $\alpha$-Ц гидролизу под действием целлюлазы Onazuka после размалывания Ц на шаровой мельнице до частиц ≤ 20 меш. Исследовали гидролиз Ц различной степени кристалличности: от 75% (без размола) до полностью аморфной (время размола 6 ч). Для оценки степени гидролизуемости определяли потери в весе. СКр оценивали рентгеновским методом. Найдено, что при уменьшении индекса кристалличности от 75,8 до 42,3% потери в весе увеличивались от 24,5 до 6I,4%. Механическое размалывание Ц увеличивает доступность к гидролизу как кристаллической, так и аморфной частей, причем гидролизуемость кристаллической части увеличивается в большей степени, чем аморфной. Высказано предположение, что общее увеличение разрушения Ц под действием фермента обусловлено главным образом уменьшением размера частиц и увеличением доступной реагенту поверхности, а не является результатом уменьшения СКр.

4. Ферментативный гидролиз целлюлозных отходов. Mandels M., Hontz L., Nystrom J. Enzymatic hydrolysis of waste cellulose.-Biotechnology and Bioengineering, 1974, vol.16, N11, p.1471-1493(англ.). РЖ Биохимия, I975, I3 Ф2880.

Исследовали возможности осахаривания ферментами различных отходов, содержащих Ц. В качестве источников целлюлозы использовали фильтраты культуральной среды ряда штаммов микроорганизмов Trichoderma viride, Pestalotiopsis westerdijkii, предварительно адаптированных к использованию Ц в качестве источника углерода. Были испытаны различные методы предварительной обработки отходов с целью увеличения их расщепляемости ферментами. Наилучшие результаты давало измельчение отходов на шаровой мельнице. Табл.8, ил. 4, библ. 3I.

5. Внутриклеточное распределение и некоторые свойства β-глюкозидаз из целлюлолитических псевдомонад. Hwang Jun-Ton, Suzuki Hiroshi. Intracellular distribution and some properties of β-glucosidases of a cellulolytic pseudomonad.- Agricultural and Biological Chemistry, 1976, vol.40, N11, p.2169-2175(англ.). РЖ Биохимия, I977, I2 Ф440.

Исследовали активность двух β-глюкозидаз из Pseudomonas fluorescens var. cellulosa в реакции гидролиза МКЦ, КМЦ, целлобиозы, ламинарибозы, софорозы и целлоолигосахаридов с СП 3-6. Продуктом гидролиза являлась глюкоза. КМЦ гидролизовалась на 4% за 20 ч при 30°, тогда как МКЦ в этих условиях - лишь на 0,4%. Табл. 4, ил. I0, библ. I3.

6. Целлюлолитическая ферментативная система в культуральных фильтратах Aspergillus sydowi. Olutiola P.O., Cole O.O. Cellulolytic enzyme system in culture filtrates of Aspergillus sydowi.- Physiologia plantarum, 1977, vol.39, N3, p.243(англ.). РЖ Биохимия, I977, I6 XI50.

Ц порошок использовали в качестве источника углерода целлюлолитических ферментов из A. sydowi . Табл.2, ил. 3, библ. 2I.

7. Исследование ферментативного гидролиза лигнифицированных целлюлозных материалов. Polčin J., Bezúch B. Investigation on Enzymic hydrolysis of lignified cellulosic materials.-Wood Science and Technology, 1977, vol.11, N4, p.275-290(англ.). РЖ Биохимия, I978, 8 Ф468.

Размол Ц на шаровой мельнице или на дезинтеграторе, увеличивая доступ фермента к глюкозидным связям, влияет на степень её гидролиза. В лигнифицированной Ц, где лигнин ингибирует действие фермента почти полностью (степень гидролиза не превышает 9%), его отрицательное воздействие может быть устранено или значительно уменьшено размолом, который особенно эффективен при использовании шаровой мельницы. Табл. 5, ил. I0, библ. 2I.

8. Целлюлолитические ферменты и их действие на древесную целлюлозу (обзор). Каткевич Ю.Ю., Каткевич Р.Г. - Химия древесины, I979, № 5, с. 9-22.

Рассматриваются современные представления о механизме гидролиза внеклеточными ферментами. В обзор включены, главным образом, работы, появившиеся в печати за последние 5 лет, в том числе и исследования с использованием различных видов МКЦ и ПЦ. Табл. I, библ. 63.

9. Ферментативный гидролиз полисахаридов древесины и соломы. I. Взаимодействие ферментов целлолигнорина при осахаривании соломы озимой пшеницы. Каткевич Р.Г., Каткевич Ю.Ю., Лиепиня Д.Э. - Химия древесины, I979, № 5, с. 23-26.

Авторы со ссылкой на М.Л.Рабиновича (Автореф. канд. дис.,
М., I977) указывают, что в случае ферментативного гидролиза МКЦ
ингибирования ферментной активности не наблюдается даже при со-
ингибирования ферментной активности не наблюдается даже при со-
отношении субстрата и фермента I000:I. Табл.I, ил.I, библ.8.

10. Ферментативный гидролиз полисахаридов древесины и соломы. 2. Гидролиз древесных целлюлоз ферментным комплексом целлолигнорином. Каткевич Р.Г., Каткевич Ю.Ю. - Химия древесины, I979, № 6, с. 22-28.

Изложены результаты изучения ферментативного гидролиза суль-
фитной, хлопковой Ц, МКЦ, а также Ц, выделенной из холоЦ древеси-
ны березы и сосны. Определена взаимосвязь между степенью фермен-
тативного гидролиза, содержанием в образцах лигнина и значением

точки насыщения. Показано, что при неполном ферментативном гидролизе СП, степень упорядоченности и размер кристаллитов существенно не меняются, а значение точки насыщения водой возрастает с увеличением глубины делигнификации. Табл. 2, библ. 24.

II. Ферментативный гидролиз предварительно обработанной древесины осины. Jurasek L. Enzymic hydrolysis of pretreated aspen wood.- Developments in Industrial Microbiology.Vol.20. Proceeding 35th Genegal Meetings of the Society for Industrial Microbiology,Houston, Tex. 1978. Arlington, Va, 1979, p.177-183 (англ.). РЖ Биохимия, 1982, I Ч3I2.

Исследовано влияние обработки паром при 200-250° на чувствительность древесины к гидролизу коммерческим препаратом целлюлазы в ацетатном буфере, pH 5,0 при 30°. После обработки паром скорость гидролиза древесины при действии целлюлазы значительно возрастала по сравнению со скоростью гидролиза древесины, измельченной предварительно на шаровой мельнице без обработки паром. Табл. 2, ил. 6, библ. I3.

I2. Характеристика роста и целлюлозолитической активности выделенного из почвы (гриба) Trichoderma sp. Shaw T.V.,Oujesky H. Characterization of the growth and cellulolytic activities of a Trichoderma sp. soil isolate. - Developments in Industrial Microbiology.Vol.20. Proceedings of the 35th General Meetings of the Society for Industrial Microbiology, Houston, Tex.,1978, Arlington, Va, 1979. p.553-562(англ.). РЖ Биология, I98I, I2 Л650.

Из почвы штата Техас выделили мезофильный плесневой гриб и изучили его способность гидролизовать различные Ц-содержащие субстраты, в частности Ц пыль. Табл. 2, ил. 4, библ. 23.

I3. Получение целлюлазы и гидролиз целлюлозы. Ghose T.K.,Ghosh P. Cellulase production and cellulose hydrolysis. - Process - Biochemistry,1979, vol.14, N 11,p.20, 22-24 (англ.). РЖ Биохимия, I980, I0 Х606.

Обзор. Рассмотрена возможность производства сахаров из Ц отходов путем их гидролиза с помощью комплекса целлюлазных ферментов. Приведены данные о получении целлюлазного комплекса из Trichoderma reesei MCG-77. Рассматривается роль основных параметров ферментации: температуры, кислотности, концентрации Ц, её микроструктуры и степени дисперсности. Табл. 5, ил. I, библ. 6I.

I4. Разрушение кристаллической целлюлозы штаммом Cellulomonas и его мутантами. Haggett K.D.,Gray P.P.,Dunn N.W. Crystalline cellulose degradation by a strain of Cellulomonas and its mutant derivatives.- European J. of Applied Microbiology and Biotechnology,1979,vol.8,N3,p.183-190(англ.). РЖ Биохимия, I980, 9 ХII2.

Выделены мутанты штамма Cellulomonas SCI-1 , способного разрушать Ц высокой СКр (хлопковая шерсть) более активно, чем исходный штамм. Оптимальные условия деградации Ц - аэрация ферментационной жидкости путем кругового встряхивания реакционного сосуда и значение pH среды 7,0. Табл. 3, библ. I0.

I5. Влияние тонкого измельчения на гидролиз целлюлозного материала - кислотный или ферментативный. Millett M.A.,Effland M.J., Caulfield D.F. Influence of fine grinding on the hydrolysis of cellulosic materials - acid Vs.enzymatic. - Hydrolysis of cellulose: mechanisms of enzymatic and acid catalysis. Symposium at Appleton, Wisconsin, 1978. May 17-19. Washington, D.C.,1979, p. 71-89 (англ.). РЖ Биохимия, I98I, 8 Х45I.

Приведены данные о влиянии степени измельчения на гидролиз Ц материалов, свидетельствующие, что уровень ферментативного гидролиза находится в прямой зависимости от тонкости измельчения. Табл. 4, ил. 8, библ. I9.

I6. О влиянии некоторых структурных параметров субстрата на процесс энзиматической деструкции целлюлозы. Филипп Б., Якопян В., Лот Ф., Хирте В., Шульц Г. - Химия древесины, I980, № I, с.I6-24.

Изучено влияние морфологической и надмолекулярной структуры Ц на протекание гетерогенных реакций с её участием. В качестве исходного материала применены: АС-делинт, Ц сульфитная вискозная буковая и еловая, ПЦ из гидролизованного измельченного делинта, пшеничная солома и багасса. Показано, что если в случае кислотного гидролиза решающим фактором является поперечная упорядоченность целлюлозы, то при энзиматическом гидолизе скорость процесса зависит от доступности структурных единиц целлюлозы для энзима. Табл. 12, ил. I, библ. I4.

I7. Влияние целлюлазы на морфологию и тонкую структуру целлюлозных субстратов. Ш. Исследование при помощи сканирующей электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей. Betrabet S.M., Paralikar K.M., Patil N.B. Effect of cellulase on morphology and fine structure of cellulosic substrates. Part 3. Sem and X-ray diffraction studies.-Cellulose Chemistry and Technology,1980, vol.14,N 6, p.811-820 (англ.). РЖ Биохимия, I98I, I2Х386.

Результаты ферментативного гидролиза с использованием культурального фильтрата Penicillium funiculosum, способного гидролизовать кристаллическую Ц, зависят от содержания $\alpha$-Ц, площади поверхности, СКр и размеров кристаллитов. Табл. I, ил. 5 , библ.I4,

I8. Механизм ферментативного гидролиза целлюлозы: влияние основных структурных характеристик целлюлозы на ферментативный гидролиз. Fan L.T.,Lee Y.-H.,Beardmore D.H. Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: effects of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis.-Biotechnology and Bioengineering,1980,v.22,N1,p.177-199(англ.) РЖ Биохимия, I980, I0 Ф583.

Исследовано влияние структуры и площади поверхности различных форм Ц - МКЦ (А), Solka-Floc (Б) и этой же Ц, но измельченной на шаровой мельнице (В),-на эффективность ферментативного гидролиза целлюлазным комплексом (ЦК) из Trichoderma reesei . Удельная площадь поверхности исследуемых образцов, определенная методом адсорбции газов и характеризующая, по мнению авторов, в основном внешнюю поверхность частиц Ц, была соответственно I,84; 2,I3 и I,9I-2,26 м$^2$/г (в зависимости от времени измельчения). СКр по данным дифракции рентгеновских лучей составляет 84,5; 74,2, а для образца В эта величина снижается с 66,3 при I2 ч до 4,9 - при 96-часовом измельчении. Высушивание влажных образцов сильно изменяет структуру Ц. Поэтому сушку А,Б и В проводили инклюдированием. С этой целью воду из образцов Ц вытесняли последовательно спиртом, а затем неполярным растворителем. При этом Ц сохраняет структуру, которую она имеет в водной среде. Удельная поверхность таких образцов стала соответственно I,97; 3,9 и I,I5-I,59 м$^2$/г, а СКр - 88,8; 77,I и 36,5-65,I, что свидетельствует о рекристаллизации аморфных областей под влиянием воды. Увеличение удельной поверхности Ц способствует и росту скорости её гидролиза под действием ЦК, но выраженной зависимости между

этими величинами не обнаружено. Напротив, между уменьшением СКр образцов Ц, подверженных инклюдированию, и увеличением скорости гидролиза имеется линейная зависимость. В начальный период ферментативного гидролиза в образцах Б наблюдается фрагментация частиц субстрата, сопровождающаяся уменьшением среднего объема частиц от 873 до 49I мкм$^3$ и увеличением удельной поверхности от 3,9 до I2,2 м$^2$/г. Общая площадь поверхности Б через 6 ч гидролиза возросла в три раза, и даже после растворения половины массы образца она в полтора раза превосходит исходную величину. Однако несмотря на значительное увеличение поверхности образцов в ходе реакции, скорость действия ЦК на Б значительно уменьшается через 8 ч гидролиза. Так как СКр в ходе реакции увеличивается незначительно (от 79 до 84 при 50% конверсии), авторы предполагают, что гидролиз тормозится вследствие ингибирования ЦК продуктами реакции. Показано также, что гидролиз Б серной кислотой приводит к несколько большему возрастанию СКр, чем ферментативный гидролиз при той же степени превращения, и меньшему возрастанию удельной поверхности. На основании полученных данных предложена модель ферментативного гидролиза Ц, согласно которой расщепление кристаллических и аморфных участков Ц происходит параллельно, без предварительной аморфизации кристаллических участков, причем кристаллиты растворяются под действием целлобиогидролазы и $C_x$-ферментов, а аморфные - под действием только $C_x$- ферментов. Табл. 3, ил. 9, библ. 32.

I9. Ферментативная деградация тонкоизмельченной древесины Pinus densiflora. Tanaka Ryutarou,Yaku Fumiko,Muraki Einosuke,Koshijima Tetsuo. Enzymatic degradation of finely divided wood meal of Pinus densiflora. - Cellulose Chemistry and Technology,1980, vol. 14,N 6,p.859-868 (англ.). РЖ Биохимия, I98I, II Х5I9.

Описан метод деградации измельченной древесины P. densiflora до моносахаридов без предварительной делигнификации. Были использованы целлюлазы Целлюлозин АС и Целлюлаза-Onozuka R-10 . Гидролиз проводили при 40$^0$, pH 4 и содержании субстрата I г/I00 мл. Выход моносахаридов увеличивался при предварительном обезжиривании, особенно тонкоизмельченного материала (80 меш). Степень деградации достигала максимума (50%) при увеличении длительности размола древесины до 24 ч. Углеводный состав гидролизата не зависел от времени размола. Целлюлаза-Onozuka R-10 более активна в этой реакции. Табл. 5, ил. 4, библ. I3.

20. Ферменты атакуют целлюлозу. Березин И.В., Клесов А.А. - Наука в СССР, № 3, I98I г., с.6-I5.

Изучена степень гидролиза МКЦ до глюкозы под влиянием одиннадцати целлюлазных препаратов из различных микроорганизмов. Показано, что глубина ферментативного превращения МКЦ зависит при всех прочих равных условиях от способности фермента адсорбироваться на поверхности МКЦ. Практически нацело происходит гидролиз МКЦ в присутствии целлюлаз из Trichoderma reesei, Trichoderma viride, Trichoderma longibrachiatum.

21. Ферментативный гидролиз целлюлозы. IУ.Влияние физико-химических и структурных факторов субстрата на эффективность ферментативного гидролиза. Клесов А.А., Синицын А.П. - Биоорганическая химия, I98I, т.7, № I2, с.I80I-I8I2. РЖ Биохимия, I982, 6 Ч237.

Изучено влияние основных физико-химических и структурных факторов Ц на скорость и степень её ферментативного гидролиза. Исследованы различные Ц препараты: хлопковый линт, МКЦ для КХ и ТСХ,ПЦ; некоторые образцы Ц были подвергнуты дополнительной обработке - измельчению на шаровой или вибрационной мельнице, гамма-облучению или регенерации из кадоксена или фосфорной кислоты. Таким образом были получены Ц препараты, размер частиц которых колебался от 23 до 56 мкм, СП - от I60 до II00, удельная поверхность изменялась от 0,I7 до I,2 м$^2$/г, а СКр - от I6 до 86% (для более аморфизованных образцов характерна повышенная величина удельной поверхности, коэффициент корреляции данной зависимости равен 0,86). Было показано, что средний размер частиц и СП Ц практически не влияют на эффективность ферментативного гидролиза, в то время как увеличение удельной поверхности и уменьшение СКр приводят к возрастанию скорости реакции: коэффициенты корреляции соответствующих линейных зависимостей равны 0,89 и 0,92. γ-облучение нативной Ц приводит к резкому уменьшению СП (от II00 до I9 для различных доз облучения, вплоть до II8 Мрад), но практически не изменяет СКр и не влияет на реакционную способность Ц по отношению к целлюлолитическим ферментам. Табл.5, ил.3,библ.35.

22. Ферментативный гидролиз целлюлоз с различной надмолекулярной структурой. Леванова В.П., Мухина К.Р., Смирнова Л.Г. - В кн.: Целлюлазы микроорганизмов. М.: Наука, 1981, с.I83-I88. РЖ Биохимия, 1981, Х572.

Показано, что константа скорости гидролиза трудногидролизуемой части размолотой Ц как при ферментативном, так и при кислотном гидролизе значительно выше, чем у исходной и мерсеризованной Ц. Однако кривые для кислотного гидролиза имеют резко выраженный перегиб, тогда как при ферментативном снижение констант скорости происходит постепенно. В отличие от кислотного при ферментативном гидролизе СП Ц также снижается постепенно. Исследования проведены на трех образцах Ц: еловой сульфитной Приозерского ЦБК (СП 9I2), мерсеризованной (СП 860) и размолотой (СП 323),полученной путем сухого размола исходной Ц в течение I ч. Табл. I, ил. 2, библ.9.

23. Влияние предобработки на эффективность ферментативного превращения хлопкового линта. Синицын А.П., Клесов А.А. - Прикладная биохимия и микробиология, I98I, т.I7, № 5, с.682-695. РЖ Биохимия, I982, I Ч3I3.

Выяснение влияния основных физико-химических и структурных факторов Ц на скорость и степень её ферментативного гидролиза было проведено на 38 Ц препаратах, полученных из хлопкового линта путем его обработок различными воздействиями: механическим (измельчение), физическим ( γ-облучение) и химическими реагентами (регенерация из кадоксена, фосфорной и серной кислот, обработка щелочью различной концентрации и др.). Сухое измельчение приводит к образованию аморфизованных Ц с заметно пониженной СП, обладающих высокой реакционной способностью, предел которой достигается уже через I0 мин измельчения; дальнейшее измельчение не вызывает изменений в характере ферментативного гидролиза, хотя СП падала с 430 (I0 мин) до 280 (20 мин), а удельная поверхность повышалась с 0,30 м$^2$/г до 0,54 м$^2$/г соответственно; средний размер частиц составляет ~I8 мкм. Воздействие γ-лучей, приводя к существенному понижению СП (250 при дозе облучения I2 Мрад, I40 - при 29 Мрад и II0 при 43 Мрад), не изменяет СКр (~84%) и эффективность ферментативного гидролиза (выход глюкозы за 48 ч составляет ~2 г/л). Регенерация Ц из её растворов приводит к уменьшению СКр и повышению реакционной способности. СП Ц практически не изменяется (выход глюкозы за 48 ч ферментативного гидролиза достигает в некоторых случаях ~I0 г/л, исключение составляют случаи обработки Ц серной кислотой. Воздействие в течение нескольких суток окислительно-восстановительной системы $Fe^{2+}/H_2O_2$ почти не меняет СП и СКр, а лишь слегка увеличивает поверхность, доступную для белковых молекул. Однако сочетание обработок химическими реагентами с механическим измельчением приводит к существенному повышению реакционной способности, причем значительно более эффективна последовательная механическая и химическая обработка, чем обратная последовательность. Выявлено влияние частичной рекристаллизации измельченной Ц при её увлажнении на эффективность ферментативного гидролиза. Показано, что увеличение доступной молекулам фермента поверхности и уменьшение СКр приводят к возрастанию скорости ферментативной реакции. Табл.3,ил.5,библ.40.

24. Влияние основных структурных особенностей целлюлозы на скорость ферментативного гидролиза. Fan L.T.,Lee G.H.,Beardmore D.H. The influence of major structural features of cellulose on rate of enzymatic hydrolysis.-Biotechnology and Bioengineering,1981, vol.23,N2,p.419-424(англ.)РЖ Биохимия, I98I, I5 X809.

Изучен уровень ферментативного гидролиза I9 образцов Ц, отличающихся по величине удельной поверхности и СКр. Стандартный субстрат (Solka-Floc) через 8 ч показал уровень гидролиза (по приросту восстанавливающих сахаров, г/л) I4,5. Образцы Ц, подвергнутые γ-облучению от источника $Co^{60}$ в дозе 2-20 Мрад, и МКЦ (Sigma-Cel 50) гидролизовались слабее: уровень их гидролиза составил 6,2-I2,4, который после щелочной и кислотной обработок увеличился до 20-2I, наибольшее возрастание этой величины достигается после обработки Ц в реакторе дозой облучения в 500 Мрад (до 59,5). Высказано предположение, что уровень гидролиза зависит от величины удельной поверхности Ц; предложено уравнение, описывающее эту зависимость. Табл. I, ил. I, библ. I4.

25. Влияние различных предварительных обработок на деградацию целлюлозы и лигноцеллюлозы при ферментативном и кислотном гидролизах. Philipp B. Effect of different pretreatments on degradation of cellulose and lignocellulose by enzymatic and acid hydrolysis.-

I2 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докл. и сообщений. № 7, Тез.докл., представленных иностранными учеными . М., Наука, I98I, с.50-5I (англ.).РЖ Биохимия,I982, I Ч3II.

Предварительное размельчение хлопковых волокон во влажном состоянии облегчает ферментативный гидролиз так же, как и обработка высокими дозами γ-излучения или потока электронов, и наоборот ферментативный распад ослабевает в сухих препаратах и при термических обработках. Для кислотного гидролиза наблюдается противоположная зависимость, а обработка γ-лучами эффективна уже в малых дозах. Тип кристаллической решетки, очевидно, в обоих случаях не играет особой роли.

26. Роль адсорбционной способности эндоглюконазы в деградации кристаллической и аморфной целлюлозы. Клесов А.А., Черноглазов В.М., Рабинович М.Л., Синицын А.П. - Биоорганическая химия,I982, т.8, № 5, с.643-65I. РЖ Биохимия, I982, I6 XI67.

Дан краткий критический обзор развития представлений о ферментативном гидролизе Ц. Выдвинута новая концепция, согласно которой решающим фактором для эффективной ферментативной деградации Ц является способность эндоглюконазы целлюлазного комплекса прочно адсорбироваться на её поверхности. Вывод сделан в результате изучения роли адсорбции эндоглюконаз I2 целлюлазных комплексов в процессе гидролиза различных видов Ц, в том числе МКЦ (Chemapol,ЧССР, площадь поверхности, доступная для адсорбции белков, 0,80 $м^2$/г, СКр по данным рентгеновской дифрактометрии 74%, средняя СП по вязкости растворов в кадоксене I40), МКЦ, обработанной "Rapidase " (0,7I $м^2$/г, СКр 78%, СП I45), регенерированной из фосфорной кислоты МКЦ (I,05, I0, I20 соответственно), регенерированной из кадоксена МКЦ (I,85, 5, I30), измельченных в течение 5 и I5 мин в шаровой мельнице образцов МКЦ (0,68, 50, I45, и 0,7I, 29, I30 соответственно), хлопковой Ц, измельченной в течение 5 мин (0,75, 35, 560) и других. На примере I0 образцов Ц, различающихся удельной площадью поверхности, СКр и СП, показано, что для эффективности гидролиза аморфной Ц определяющим фактором является только количество адсорбированного на ней фермента, а для гидролиза кристаллической Ц важно также и "качество" связывания, характеризуемое константой адсорбционного равновесия.

Способность кристаллической Ц к гидролизу при "прочном" связывании с ферментом повышается настолько, что составляет ~30% реакционной способности аморфной Ц. При относительно "слабой" адсорбции эндоглюконазы на поверхности кристаллической Ц последняя остается практически полностью инертной по отношению к ферментативному гидролизу. Табл. 2, ил. 4, библ. I6.

27. Ферментативный гидролиз целлюлозы. У.Целлюлазные комплексы морских организмов Японского моря. Клесов А.А., Рабинович М.Л., Чурилова И.В., Мартьянов В.А., Гусаков А.В., Елякова Л.А. - Биоорганическая химия, 1982, т.8, № II, с.1490-1496. РЖ Биохимия, 1983, 3 Ч37.

Целлюлазный комплекс брюхоногого моллюска Littorina squalida достаточно эффективно гидролизует аморфизованную Ц, однако его способность расщеплять кристаллическую Ц, так же как и способность его эндоглюконазы к адсорбции на Ц, существенно ниже, чем у целлюлазного комплекса грибного происхождения. В качестве субстратов использовали МКЦ (Chemapol , ЧССР), аморфизованную Ц, осажденную ацетоном из кадоксена, хлопковую гидратцеллюлозу и др. Табл. I, ил. 2, библ. 20.

28. Ферментативный гидролиз предварительно обработанной хлоридом цинка и соляной кислотой целлюлозы. Chen L.-F., Gong C.-S. Enzymatic hydrolysis of cellulose pretreated with zinc chloride and hydrochloric acid. - Biotechnology and Bioengineering Symposium, 1982, N 12 , p. 57 - 65 (англ.). РЖ Биохимия, 1983, 9 Ч324.

МКЦ Avicel растворяли в конц.растворе $ZnCl_2$ и 0,5% HCl с последующим нагреванием при I45° в течение 6 мин. Ц из охлажденного раствора осаждали добавлением ацетона. Полученную Ц гидролизовали целлюлазой Trichoderma viride . Гидролиз такой Ц зависит от концентрации фермента: в присутствие 2,5% целлюлазы выход глюкозы составляет I8,7% за 72 ч обработки, а при концентрации целлюлазы 0,I% было продуцировано только 9,I%. Выход глюкозы зависит также и от концентрации субстрата. Хроматографический анализ выявил в Ц гидролизате глюкозу, целлобиозу, целлотриозу. 20% Ц при гидролизе I% целлюлазой были разрушены полностью до глюкозы (19%) и целлобиозы (1%)при инкубации в течение 72 ч. Табл.5,ил.4,библ.I9.

29. Взаимосвязь между измельчением древесины в шаровой мельнице и чувствительностью к перевариванию целлюлазой. Fukazawa K., Revol J.-F., Jurasek L., Goring D.A.I. Relationship between ball milling and the susceptibility of wood to digestion by cellulase.- Wood Science and Technology, 1982, vol.16, N 4 , p. 279 - 285 (англ.). РЖ Биохимия, 1983, 7 Ч403.

Древесину измельчали на шаровой мельнице в течение I0 дней. Найдено, что чувствительность размолотой древесины к действию целлюлазы повышается с увеличением времени размола. Ил.8,библ.9.

30. Использование отходов целлюлозы для получения белка. Hecht V., Schügerl K. Verwertung von celluloseabfällen zur Proteinbildung.- Wissenschaft und Umwelt, 1982, N 4 , S. 235 - 241 (нем.).РЖ Биохимия, 1983, 7 Ч40I.

Превращение отходов Ц в белок или спирт приобретает важное значение в последние годы. В работе изучено получение белка из Ц при помощи грибной культуры Chaetomium cellulolyticum(ATCC 322I9). Рост гриба был изучен в 20-литровом серийном реакторе на глюкозе, Avicel и соломе, предварительно обработанной паром и/или аммиаком. Показано, что продуктивность может быть увеличена при уменьшении скорости перемешивания и повышении концентрации Avicel . Сравнимые результаты были получены при твердофазном нестерильном культивировании на предварительно обработанной соломе и при жидкофазном культивировании. Ил. I4, библ.4.

3I. Влияние химической и физической структуры субстрата на ферментативное расщепление целлюлозы. Philipp B., Jacopian V., Dan D.C., Kasulke U. Einfluß der chemischen und physikalischen Struktur des Substrats auf den enzymatischen Abbau der Cellulose.-Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften der DDR. Abteilung Mathematik - Naturwissenschaften-Technik 1982, N 2, S. 331-340 (нем.). РЖ Биохимия, 1983, 6 Ч405.

Скорость разложения Ц забуференными культуральными фильтратами Trichoderma viride и Gliocladium spec. при 40° и pH 5 существенно повышается при нарушении порядка в областях кристаллической структуры волокон. Обработка Ц щелочью, жидким $NH_3$ и этилендиамином, а также измельчение волокон до коллоидного состояния существенно увеличивают скорость процесса. Установлена прямая зависимость гидролизуемости препаратов от их способности к набуханию в воде. Для материалов, содержащих лигнин, существенное увеличение скорости разложения Ц достигается после нарушения сетчатой структуры лигнина, который, не являясь ингибитором ферментов, затрудняет их доступ к волокнам Ц. Наиболее благоприятными субстратами для ферментативного гидролиза являются такие материалы, в которых частично удален лигнин или нарушена его структура, а Ц обладает хорошей способностью к набуханию. Табл.5, ил.7, библ.9.

32. Элюция целлюлазы с целлюлозы. Reese E.T. Elution of cellulase from cellulose.-Process Biochemistry,1982,vol.17,N3,p.2-6(англ.). РЖ Биохимия, I982, 2I XII2.

С целью создания приемлемых для промышленного использования установок по гидролизу Ц проведено исследование элюции целлюлазы Trichoderma reesei с кристаллической Ц Avicel. Наилучшими элюентами являлись конц.растворы мочевины (6 М), хлоргидрата гуанидина (4 М), ДМСО (3 М), ДМФА (3 М) и нормального пропилового спирта (4 М). В этих растворах целлюлаза достаточно устойчива, что позволило получить её растворы без существенной потери активности при pH 5,0 (30°). Единственным веществом, которое элюировало целлюлазу с субстрата при низкой концентрации, являлась щелочь, однако в её растворах она склонна к инактивации. Тем не менее, при быстром (~I0 мин) и осторожном подщелачивании с помощью $Ca(OH)_2$ (0,0I-0,02 н) при низкой температуре (0°) выход целлюлазы с субстрата достигает 60%, что делает последний метод элюции наиболее приемлемым для промышленного использования. Табл. 4, ил. 6, библ. I5.

33. Окисление как часть процесса деградации кристаллической целлюлозы с использованием Trichoderma reesei. Vaheri M.J. Oxidation as a part of degradation of crystalline cellulose by Trichoderma reesei. - J. of Applied Biochemistry,1982,vol.4, N 4, p.356-363 (англ.). РЖ Биохимия, I983, I0 Ц36I.

Показано, что окислительная реакция участвует в деградации кристаллической Ц Trichoderma reesei. На ранних стадиях разрушения нативной Ц продемонстрировано появление коротких нерастворимых волокон хлопка. Показано, что кислород необходим для образования коротких нитей, и в строго анаэробных условиях никакой утраты коротких сегментов не происходит. Делается вывод, что на

начальной стадии разрушения хлопка окислительная реакция производит изменения в Ц, которые не отражаются в образовании растворимых продуктов, но делают субстрат более доступным для атаки эндо-$\beta$-глюконазой. Ил. 5, библ. 24.

34. Влияние различных предварительных обработок на доступность целлюлозы соломы пшеницы действию целлюлаз из Trichoderma harzianum. Vidaud C.,Roussos S.,Raimbault M.,Deschamps F. Effect de divers préraitements sur l'accessibilité de la cellulose de la paille de blé aux cellulases de Trichoderma harzianum. - Cahiers. Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer(ORSTOM).ser. Biology,1982,N 45,p.17-23(фр.).РЖ Биохимия,1983,8 Ч274.

Предварительная обработка соломы путем измельчения, термического воздействия (II0° в течение 30 мин) приводит к значительному повышению расщепляемости Ц целлюлолитическими ферментами. Табл. 4, библ. I3.

35. Способность целлюлаз к деградации кристаллической целлюлозы как результат их эффективной адсорбции на субстрате: экспериментальное подтверждение и теоретическая интерпретация. Клесов А.А., Черноглазов В.М., Рабинович М.Л., Глазов М.В., Адаменкова М.Д. - Биохимия, I983, т.48, № 9, с.I4II-I420. РЖ Физ.-хим.биология и биотехнология, I984, 2 Г498.

В работе приведены новые экспериментальные данные, подтверждающие ранее высказанную концепцию о роли связывания ферментов в катализе расщепления кристаллической Ц: повышение эффективности сорбции целлюлаз на субстрате увеличивает скорость ферментативной деструкции кристаллической Ц. Наблюдаемая закономерность интерпретирована с помощью модели, учитывающей влияние структуры поверхности Ц ("гладкой" кристаллической и "шероховатой" аморфной) на поверхностную подвижность сорбированных белковых молекул фермента. В качестве субстрата использовали Na -КМЦ ("Sigma ",США), целлобиозу (" Spofa", ЧССР), гидрат-Ц, полученную путем обработки хлопка I0 н HCl при 20° в течение суток, а также аморфную Ц, образуемую при регенерации из кадоксена МКЦ ("Chemapol ", ЧССР). Площадь поверхности, доступная адсорбирующемуся белку, СКр и СП для образцов гидрат-Ц и аморфной составляет соответственно следующие величины: I,5 и I,8 $м^2/г$, 8I и 5%, 200-I30. Выведены количественные соотношения, связывающие каталитические и адсорбционные свойства целлюлазных комплексов. Табл. 2, ил.2, библ.24.

36. Ферментативный гидролиз целлюлозы: разделение целлюлазного комплекса хроматофокусированием. Hayn M., Esterbauer H. Enzymatische Hydrolyse von Zellulose: Auftemnung des Cellulase-Komplexes durch Chromatofokussierung.- Österreichische Chemie Z., 1983, Bd. 84, N 9, S. 240-243 (нем.). РЖ Физ.-хим.биология и биотехнология, I984, 7 ЕII3.

Мутантный штамм Trichoderma reesei, выращенный на Ц как единственном источнике углерода, выделяет в культуральную жидкость комплекс ферментов, способных превращать кристаллическую Ц в глюкозу.

37. Влияние органических растворителей на ферментативный гидролиз целлюлоз. Kumakura Minoru, Kaetsu Isao. Effect of organic solvents on enzymatic hydrolysis of celluloses. - Z. für Naturforschung, 1983, vol. C38, N 1-2, p. 79 - 82 (англ.). РЖ Биохимия, I983, 7 Ч400.

Исследовано влияние органических растворителей на гидролиз Ц фильтровальной бумаги и Ц порошка под действием целлюлазы ("ONOZUKA" R10 Yakult Mig Co.). Добавки толуола и ксилола (до I0%) к инкубационным смесям ускоряют гидролиз, а ацетон, спирт и т.п. замедляют его. С увеличением дипольного момента растворителя падает выход глюкозы, что происходит, по-видимому, вследствие замедления набухания Ц в высокополярной среде и из-за дезактивирующего влияния растворителя на фермент. Ил. 7, библ. I2.

38. Влияние перемешивания на ферментативный гидролиз целлюлозы. Mukataka Sukekuni, Tada Masazumi, Takashi Joji. Effects of agitation on enzymatic hydrolysis of cellulose in a stirred - tank reactor.-J.of Fermentation Technology(Japan), 1983, vol.61, N6, p.615-621 (англ.). РЖ Физ.-хим.биология и биотехнология, I984, II Е303.

Изучено влияние скорости перемешивания на эффективность ферментативного гидролиза МКЦ Avicel и бумажной пульпы целлюлазным препаратом Onozuka R -I0. Суспензия бумаги (≥5%) хорошо перемешивается при скорости ≥600 об/мин, однако при этом скорость ферментативного гидролиза меньше, чем без перемешивания. Avicel даже при концентрации 5% перемешивался хорошо. Увеличение скорости перемешивания дает положительный эффект только на первом этапе гидролиза (I2 ч); при более длительном гидролизе (48-72 ч) скорость реакции имеет максимум при скорости перемешивания I30-I50 об/мин, причем эффект перемешивания не превышает I0-20%. Более

быстрое перемешивание заметно инактивирует ферменты. Библ. I7.

39. Некоторые кинетические свойства β- D -глюкозидазы (целлобиазы) из коммерческого целлюлазного препарата Penicillium funiculosum и её роль в гидролизе целлюлозы. Parr S.R. Some kinetic properties of the β- D -glucosidase (cellobiase) in a commercial cellulase product from Penicillium funiculosum and its relevance in the hydrolysis of cellulose.- Enzyme and Microbial Technology, 1983, vol.5, N 6, p.457-462 (англ.). РЖ Физ.-хим.биология и биотехнология, I984, 7 Е2I9.

При гидролизе Avicel с применением β- D -глюкозидазы - компонента коммерческого целлюлазного препарата Sturge Enzymes CP из P. funiculosum - уровень целлобиозы был ≤ 0,2%, почти единственным продуктом была глюкоза и её концентрация после 52 ч составляла 5,3%, что соответствовало гидролизу 60% МКЦ. При гидролизе Avicel, а также и беленой сульфитной пульпы данный целлюлазный препарат давал лучшие результаты, чем коммерческие препараты целлюлаз из Trichoderma reesei и Aspergillus niger . Библ. 28.

40. Образование окислительной активности для первичной деградации кристаллической целлюлозы у Trichoderma reesei. Vaheri M.P. Formation of oxidative activity for the initial degradation of crystalline cellulose by Trichoderma reesei. - J. of Applied Biochemistry, 1983, vol.5, N1, p.66-74 (англ.). РЖ Физ.-хим.биология и биотехнология, I984, 5 Е256.

Проведено сравнение образования окислительной активности и активности эндо- β -глюконазы в культуральной жидкости остатков клеточных стенок и цитозоле в условиях индукции целлюлолитических ферментов МКЦ Avicel или непрерывно поступающей целлобиозы, а также при культивировании на глицерине. Определение окислительной активности проводили при помощи турбидиметрического анализа, регистрирующего образование коротких волокон Ц. Показано, что образование окислительной активности происходит независимо от синтеза эндо- β -глюконазы. Общая окислительная активность была одинакова как при культивировании на глицерине, так и на Avicel или целлобиозе, в то время как в двух последних случаях активность эндо- β -глюконазы была в I00 раз выше, чем на глицерине. Табл. I, ил.5, библ.I4.

4I. Высокоэффективная солюбилизация природных лигноцеллюлозных материалов с помощью коммерческого целлюлазного препарата, иммобилизованного на различных нерастворимых носителях. Fadda M.B., Dessi M.R., Maurici R., Rinaldi A., Satta G. Highly efficient solubilization of natural lignocellulosic materials by a commercial cellulase immobilized on various solid supports. - Applied Microbiology and Biotechnology, 1984, vol.19, N 5, p.306-311 (англ.). РЖ Физ.-хим.биология и биотехнология, I984, II Е302.

Установлено, что целлюлазный препарат из Trichoderma viride (Röhm), иммобилизованный на Кон А-Сефадексе, имел следующую активность по отношению к растворимому целлюлазному препарату: по фильтровальной бумаге - 2I0%, по целлобиозе - I92, по КМЦ Avicel - I35, по КМЦ- II0, по ксилану - 8I%. Табл. 6, библ. I4.

См. также 2.I.I33, 3.I.I26, 3.I.I64, 3.I.I73, 4.3.36, 4.4.45, 4.4.57.

## 3.3. Влияние на организм

I. Однородность и пищевая доступность целлюлозы. Van Soest P.J. The uniformity and nutritive availability of cellulose.- Federation Proceedings, 1973,vol.32, N 7, p.1804-1808 (англ.). РЖ Биохимия, I974, 5 Ф2I86.

Обзор данных о доступности Ц в качестве составной части корма для различных животных. Показано, что в зависимости от кристаллической структуры Ц и других факторов доступность потребляемой с кормом Ц изменяется от 0 до I00%. Табл.3, ил.4, библ.30.

2. Персорбция микрокристаллической целлюлозы. Pahlke G., Friedrich R. Persorption von mikrokristalliner Cellulose. - Die Naturwissenschaften,1974, Bd.61, N 1, S.35 (нем.). РЖ Биохимия,I974,I3 ФI3I3.

В опытах на крысах, свиньях и собаках изучалие поступление в кровь МКЦ после введения per os . У всех подопытных животных показано наличие частиц Ц в крови. Средний размер поступивших в кровь частиц у крыс выше, чем у свиней и собак. Табл.I, библ.8.

3. Пищевая целлюлоза и всасывание питательных веществ в кишечнике крыс. Sina P.A., Provenghi R.R., Cantone A. Dietary cellulose and intestinal absorption of nutrients in rats. - Biochemistry and

Experimental Biology,1976,vol.12,N3,p.321-327(англ.).РЖ Биохимия, 1978, 2 Ц644.

С помощью метода радиоактивных изотопов изучали влияние добавления в пищу Ц на всасывание водо- и жирорастворимых витаминов (PP и A), аминокислот (лизина) и минеральных солей (Ca) в кишечнике крыс. С этой целью МКЦ добавляли к рациону животных. Показано, что содержание всех указанных веществ в плазме крови и моче животных не изменилось.

4. Влияние целлюлозы, добавленной к диетам с низким и высоким содержанием волокон, на обмен кальция, магния, цинка и фосфора у человека. Ismail-Beigi F., Reinhold J.G., Faraji B., Abadi P. Effects of cellulose added to diets of low and high fiber content upon the metabolism of calcium, magnesium, zinc and phosporus by man. - J. Nutrition,1977, vol.107, N 4, p.510-518 (англ. ). РЖ Биохимия, 1977, 2I Ц7I4.

Ежедневное добавление измельченной Ц в количестве I0 г в течение 20 дней к диете с высоким и низким содержанием волокон приводило к увеличению экскреции Ca и Zn с фекалиями, баланс этих микроэлементов становился отрицательным и их концентрация в крови людей снижалась. Такая же закономерность наблюдалась и в некоторых случаях для Mg и P . Табл. 4, ил.2, библ.I0.

5. Целлюлоза: использование в питании. Morse E. Cellulose: the versatile dietary fiber. - Cereal Foods World, 1978, vol.23, N 11, p.645-646, 648-649(англ.). РЖ Химия , 1979, I2 Р23.

Дана основная информация о Ц, которая предлагается для использования в пищевой промышленности. Для этой цели могут быть пригодны различные источники Ц: зерновые отруби, остатки какао бобов, кожура миндаля и арахиса, пектин, лигнин, очищенная Ц, а также очищенная и деполимеризованная Ц. Приведены сравнительные данные по содержанию различных веществ в пшеничных отрубях и Ц, наиболее употребляемой в пищевой промышленности. Анализы Ц показали, что не существует медицинских противопоказаний к её использованию в рационе животных и человека. Дальнейшее исследование необходимо направить на то,чтобы изучить влияние её на организм при потреблении с пищей в связи с тем, что в настоящее время бытует мнение о токсичности Ц и опасности её использования для пищевых целей. Ил. I, библ. I.

6. Порошки микрокристаллической целлюлозы. Свойства и возможные применения для питания. Steege H.-H., Philipp B., Engst R., Magister G., Lewerenz H.J., Bleyl D. Microcrystalline cellulose powders. Properties and possible applications in nutrition. - TAPPI (Technical association of the pulp and industry), 1978, vol.61, N 5, p. 101-105 (англ. ). РЖ Химия, I978, 20 Т38.

Обсуждены способы характеристики ПЦ с выделением особо важных, морфологических и коллоидно-химических аспектов. Показано, что величины ВУС и водосорбции представляют наибольшее значение при рассмотрении применения ПЦ. Приведены новые результаты количественной классификации ПЦ, связанной со средней величиной частиц, распределением частиц и их анизометрией, с применением современных оценок с помощью вычислительной техники. Представлены некоторые результаты поисков, касающихся применения ПЦ как низкокалорийного пищевого материала. Рассмотрены физиологические аспекты МКЦ. Опыты по внутривенному введению ПЦ для изучения влияния их на кровь привели к заключению, что морфология ПЦ имеет большое значение, Ил. 5, библ.30.

7. Питательный состав и примеси твердых целлюлозных отходов. Belyea R.L., Martz F.A., Mcllroy W., Keene K.E. Nutrient composition and contaminants of solid cellulosic waste. - J. Animal Science, 1979, vol. 49, N 5, p.1281-1291 (англ.). РЖ Биохимия, I980, II Ц9I5.

В связи с предполагаемым применением твердых Ц отходов в кормлении с/х животных (главным образом жвачных) они были проанализированы на содержание питательных и загрязняющих веществ. Обнаружено значительное количество волокон и минеральных веществ, мало белка, перевариваемость которого in virto крайне низка. Pb и As найдены в концентрациях, близких к токсическим, тогда как Hg, Cd и Cr - в следовых. Во многих исследованных образцах обнаружены пестициды в концентрациях, превышающих допустимые для пищевых продуктов. Фракция гофрированных Ц отходов являлась наиболее перевариваемой и менее загрязненной. Физические методы обработки отходов - измельчение, гранулирование, использование промывочных аппаратов - практически не изменяли химического состава Ц отходов. Табл. 6, библ.27.

8. Влияние пищи с высоким содержанием волокнистых веществ на потерю веса у мальчиков-учащихся колледжей. Mickelsen O., Makdani D.D., Cotton R.H., Titcomb S.T., Colmey J.C., Getty R. Effects of a high fiber bred diet on weight loss in college-age males. - American J. of Clinical Nutrition, 1979, vol.32, N 8, p.1703-1709 (англ.). РЖ Биохимия, I980, 4 Ц762.

Чувство усталости, головные боли и повышенный аппетит у мальчиков-подростков снимали усиленным потреблением углеводов, в том числе хлеба с добавлением Ц. Такой хлеб приводил к уменьшению веса и снимал чувство голода и усталости. Уменьшение веса составляло около I кг в неделю. Хлеб с добавками Ц содержит 25,5г волокон в I кг, обычный белый хлеб-I,02 г, и является малокалорийной пищей, поэтому при его потреблении необходимо вводить в пищу калорийные продукты. Табл. 6, библ. II.

9. Влияние микрокристаллической целлюлозы на различные биохимические и фармакологические параметры беспородных кроликов в острых и субхронических экспериментах. Möritz K.-U., Grisk A., Schröder L.-W., Siegmund W., Hegewald G., Königstedt B., Ehlers D., Graf W., Riemer F., Bärenwald G., Bercher H., Fermum R. Beennflussung verschiedener pharmakologischer und biochemischer Parameter am Bastardkaninchen durch mikrokristalline Cellulose im akuten und subchronischen Versuch. - Die Nahrung, 1979, Bd. 23, N 6, S. 611-620 (нем.). РЖ Биохимия, I980, 3 ЦI94.

Внутривенное введение кроликам МКЦ в дозе 5 мг/кг дважды в неделю на протяжении IO недель не влияло на гематологические показатели. К концу периода наблюдения отмечено незначительное повышение активности трансаминаз сыворотки на фоне нормальных показателей функционального состояния печени. При гистологическом анализе тканей животных в легких отмечены кристаллические эмболы. Внутривенная инфузия МКЦ со скоростью 0,5 мг/кг.мин вызывала повышение артериального давления и снижение частоты сердечных сокращений. Условия гемодинамики в мышцах у кроликов при этом также изменялись. Считают, что в основе обнаруженных изменений лежит образование кристаллических эмболов. Табл.5, ил. 4, библ. 2I.

IO. Влияние пищевых волокон на цыплят. Ruark R.A. Effects of dietary fiber on chicks.-Proceedings of the North Dakota Academy of Science,1979,vol.33,p.86 (англ.). РЖ Биохимия, 1979, 2I Ц88I.

Цыплята получали корм, содержащий I2-24% белка и 2,5-I2,5% Ц. Показано, что, возможно, под влиянием волокон повышается потребление корма и энергетических веществ. Включение в корм Ц повышает эффективность использования белка при его низком содержании в корме и снижает - при высоком. Привесы цыплят зависели не только от содержания белка, но и от содержания волокон. Включение в гиперхолестеринемический рацион I5% ячменного экстракта вызывает некоторое (недостоверное) снижение сывороточной концентрации холестерина. Эффект 3% пектина и I5% МКЦ был менее выраженным.

См. также I.3, I.6, I.9, I.I4, I.I8, 2.I.22, 4.2.4, 4.2.I4, 4.2.29, 4.3, 4.4.88.

## *Раздел 4*

# Области использования целлюлозы в форме порошка

## 4.I. Получение производных целлюлозы

I. Фосфаты целлюлозы. **Touey G.P.** Пат. 2759924 (США). **Cellulose phosphates.**-Опубл. 21.08.56. С.А., 1957, **vol.5I**, 7I3 **h.**

Стабильные водорастворимые фосфаты целлюлозы получают обработкой Ц эфирообразующей смесью $H_3PO_4$ и $P_2O_5$, содержащей I0-50% $H_3PO_4$ и способной растворятся в спиртах, например, в алифатических с 4-I0 атомами С; в результате 0,I-I,0 фосфатных групп реагируют по $C_6$ глюкозного звена Ц. Пример.(ч.) I0 ПЦ смешивают при 25° со смесью 85%-ной $H_3PO_4$ 232, $P_2O_5$ I28 и изопропиловым спиртом I20. После перемешивания в течение 72 ч образующийся кислый фосфат Ц отделяют центрифугированием и промывают изопропиловым спиртом. Эфир Ц растворим в воде и имеет вязкость 600 спз при 25° и 5%-ной концентрации.

2. Исследование нитрования смесью кислот. IУ. Нитроцеллюлозы. Продолжительность нитрования. **Kunz A.,Kompolthy T.,Balogh Cs. Studien auf dem Gebiete der Nitrierung mit Mischsaure.IV.Nitocellulose. Dauer der Nitrierung. - Acta chimica Academiae scientiarum hungaricae,1962,Bd.33,N4,S.463-470**(нем.).РЖ Химия,I963,I4Н357.

Нитрование пылеобразной Ц смесями азотной и серной кислот происходит практически моментально. (См. 3.I.23).

3. Получение карбоксиметиленовых эфиров целлюлозы моноаппаратным методом из порошкообразной целлюлозы. Дхариял Ч.Д., Жигач К.Ф., Малинина А.И., Подлегаев И.П., Тимохин И.М., Финкельштейн М.З.- Ж.прикладной химии, I966, вып.39, № 7, с.I599-I606. РЖ Химия, I966, 24 С4I0.

С целью разработки технологии производства КМЦ, которая обеспечивала бы высокую эффективность использования карбоксиметилирующего реагента и получения однородных препаратов КМЦ, использовали ПЦ, приготовленную измельчением вальцованной вискозной Ц на молекулярной мельнице. Для этого Ц загружают в измельчитель Вернера-Пфлейдерера и при 30-35° обрабатывают раствором NaOH в течение I5-20 мин. При этом температура массы повышается до 40-45°. Путем охлаждения температуру смеси снижают в течение I ч до 30°. Затем к щелочной Ц добавляют требуемое количество монохлорацетата натрия и при непрерывном перемешивании в течение

2-2,5 ч повышают температуру до 35-40°, выгружают в стационарные
емкости и выдерживают при температуре ~ 20° в течение I-I,5 ч.
Предложенный метод получения КМЦ проверен в промышленном масштабе.
При образовании КМЦ моноаппаратным способом из ПЦ повышается коэф-
фициент использования монохлорацетата натрия до 62-73% вместо
45% при получении КМЦ традиционным методом. СЗ образуемой КМЦ ~85.
Табл. 7, ил. 3, библ. 9.

4. Способ производства растворимых и диспергируемых в воде твер-
дых карбоксильных производных агрегатов кристаллитов целлюлозы.
Пат. II0860 (Норвегия). **Fremgangsmate for fremstilling av et van-**
**nuopplselig vanndispergerbart fast carboxylderivat av cellulose-**
**krystallittaggregater.**- Опубл.I6.05.67. РЖ Химия, I968, 22 С469 П.

Окисленную по шестому углеродному атому Ц со СЗ > 0,0I полу-
чают путем обработки МКЦ, полученной по Баттиста, окисью азота.
Пример. 20 г МКЦ с СП 220 диспергируют при 20° в закрытом сосуде
в 500 мл $CCl_4$ и обрабатывают жидкой двуокисью азота в течение
2-3 мин. По окончании обработки МКЦ тщательно промывают $CCl_4$ ,
затем ацетоном и сушат в токе воздуха при 60° в течение I ч. Про-
дукт представляет собой белый порошок, растворимый в разбавленных
водных растворах NaOH . Количество СООН -групп - 0,68%. При
окислении МКЦ двуокисью азота в течение 10 мин получают МКЦ с со-
держанием СООН-групп I,35%. При более энергичном окислении СООН-
-группы в МКЦ достигают 3,5%, 7,8 и I2,2%. Полученные карбокси-Ц
дают прозрачные чистые и однородные растворы с большой реакцион-
ной способностью, что отличает их от производных,полученных из
обычной волокнистой Ц.

5. Приготовление лаковой нитроцеллюлозы из микрокристаллической
целлюлозы. **Kuniak L.,Alincǒ B. Priprava lakárskej nitrocelulozy mikrokrystalickey celulózy.-Chemicky promysl,1967,Zv.17,N 8,S.445-447** (словацк.). РЖ Химия, I968, 6 С699.

МКЦ используют для получения лаковой НЦ. Нитрование происхо-
дит быстро и равномерно, реакция может протекать при температуре
20° и с меньшим количеством нитрующей смеси. Получают порошкооб-
разную НЦ с СП 60-I50 и с размером частиц, примерно соответствую-
щим размеру частиц исходной МКЦ. Растворы НЦ в лаковых раствори-
телях абсолютно прозрачны.

6. Производные целлюлозы. Knight C.S., Reimer A.C., Weaver V.C. Пат. 3446794 (США). Cellulose derivatives. - Опубл. 27.05.69. Официальная газета, I969, разд. П, химия, 3/20 т.862.

Для получения ионообменных материалов на основе МКЦ волокнистую Ц вначале обрабатывают кислотой, а затем мерсеризуют, "сшивают", например, эпихлоргидрином, и сшитый продукт подвергают взаимодействию с ионообменным заместителем, например I,3-пропансульфоном. Примеров I4, библ. 5.

7. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Kuniak L., Alinče B. Пат. I32508 (ЧССР). Spôsob pripravy mikrokryštalickej celulózy. - Опубл. I5.05.69. РЖ Химия, I97I, 5 C443 П.

Полученную по патентуемому способу (см. 2.I.40). МКЦ используют для получения сложных эфиров, бумаги ватман и хроматографической бумаги.

8. Получение низковязких нитратов целлюлозы. Muhammad E.D., Qamar A.Q., Sajid H.N. Preparation of low viscosity cellulose nitrate.- Pakistan J.of Scientific and Industrial Research, 1972, vol.15, N 6, p.399-401 (англ.). РЖ Химия, I974, 6 C5I5.

Для получения НЦ с низкой вязкостью растворов (0,2-7с) хлопковую Ц с СП > II62 перед нитрованием деструктируют до СП I60-400 путем обработки конц.раствором HCl при 26°C 40-I50 мин или 5-I0%-ной HCl при температуре кипения раствора 5-35 мин. Данный метод отличается большей простотой, чем обычно применяемый метод снижения вязкости НЦ обработкой паром под давлением.

9. Сшивка микрокристаллической целлюлозы эпихлоргидрином. Kuniak L. Crosslinking of microcrystalline cellulose with epichlorohydrin. - Cellulose Chemistry and Technology, 1974, vol.8, N3, p.255-262 (англ.). РЖ Химия, I975, 6 T32.

Относительная простота получения МКЦ, имеющей уникальные гелеобразующие свойства, быстро сделали её очень удобной и широко используемой в пищевой, фармацевтической пром-сти, а также при хроматографическом анализе. Некоторым, иногда значительным, тормозом еще более широкого применения МКЦ является её повышенная растворимость в водных растворах NaOH (например, в 6%-ном NaOH растворимость колеблется от 25 до 50%). Это качество особенно неблагоприятно при производстве ионообменников на основе МКЦ, так как введение ионообменных групп вызывает значительное повышение растворимости целевого продукта, что сильно снижает экономичность такого процесса. Снижение растворимости МКЦ может быть достигнуто образованием поперечносшитых структур. С этой целью изучены основные параметры реакции сшивки МКЦ эпихлоргидрином (ЭХГ) в щелочной среде и гидродинамические свойства сшитого продукта. МКЦ с СП I39 получают гидролизом стандартной хлопковой Ц 2,5 н HCl при I05° в течение I5 мин. Найдено, что оптимальными условиями получения продуктов с наилучшими гидродинамическими свойствами являются: I-2 ч, 50-60°, молекулярное соотношение Ц: NaOH :ЭХГ I:(I-I,5):(0,5-I,0). При более низких температурах преобладают побочные реакции эпихлоргидрина; температуры, выше 50-60° вызывают деструкцию полисахарида. Уменьшение или увеличение концентрации NaOH снижает эффективность сшивки. Ил. I2, библ.26.

I0. Способ получения оксипропилцеллюлозы. Пат. 2273012 (Франция). Procédé de préparation d'hydroxypropylcellulose.- Опубл. 26.I2.75. РЖ Химия, I977, 4 T23 П.

Для получения оксипропил-Ц с использованием одного разбавителя готовят смесь тонкоизмельченной Ц и водного раствора щелочи, добавляют окись пропилена, гомогенизируют смесь и проводят реакцию при 60-I00°.

II. Гранулированная целлюлоза и её применение. Sakurada Ichiro. - Polymer Application, I976, vol.25, N 11, p.336-337 (яп.). РЖ Химия, I977, I5 T48.

Описаны способы получения и свойства производных Ц: КМЦ, ДЭАЭЦ, аминодезокси-Ц, фосфорилированной и сульфоэтил-Ц. См. I.I3.

I2. Способ получения химически модифицированных целлюлозных порошков. Zöbisch B., Laskowski I., Dautzenberg H., Philipp B. Пат. I26869 (ГДР). Verfahren zur Herstellung von chemisch modifizierten Cellulosepulvern.- Опубл. I7.08.77. РЖ Химия, I978, I3 T28 П.

Ионообменные производные ПЦ получают этерификацией агентом, обеспечивающим требуемую обменную емкость (например, монохлоруксусной кислотой и её солями). Продукт переводят в Н-форму обработкой HCl или уксусной кислотой.

I3. Простые эфиры целлюлозы с низкой молекулярной массой и высокой степенью замещения метоксильными группами. Burns M.E., Pracht H.J. Пат. 4048433 (США). Cellulose ethers having a low molecular weight and a high degree of methyl substitution . Опубл. 13.09.77. РЖ Химия, 1978, 6 Т37 П.

Простые эфиры Ц (например, метил-Ц) с молекулярной массой 3000-I0 000 (СП I4-54) и СЗ метоксильными группами 1,8-2,7 получают при реакции Ц, обработанной раствором NaOH, с хлористым метилом в присутствии $H_2O_2$ . Полученные продукты используют в качестве эффективных детергентов, придающих моющим средствам способность отмывать с тканей жировые пятна любого происхождения. Пример. (г) В автоклав загружают 4540 ПЦ, I500 воды и 4500 твердой NaOH; смесь нагревают при перемешивании до 90° в течение 0,5 ч, охлаждают до 0°, загружают I820 30%-ной $H_2O_2$, а затем 4540 $CH_3Cl$ . Содержимое нагревают до I20° при перемешивании в течение 3 ч. После охлаждения до 25° автоклав продувают, добавляют 4500 твердого NaOH и I820 30%-ной $H_2O_2$, охлаждают до 0°, загружают 4540 $CH_3Cl$ и нагревают до I20° в течение 3 ч. После охлаждения до 25° автоклав продувают и реакционную смесь центрифугируют. Полученную метил-Ц суспендируют в горячей воде, центрифугируют и сушат на воздухе. Выход метил-Ц 85%, молекулярная масса 5500, СЗ 2,6. Введение метил-Ц в количестве 0,7-I,3% в состав моющей композиции придает ей способность удалять жировые пятна с ткани на 75-I00%. Табл.6, примеров 6.

I4. Новые производные микрокристаллической целлюлозы. Battista O. A., Armstrong A.T., Radchenko S.S. Novel derivatives of cellulose microcrystals. - American Chemical Society. Polymer Preprints, 1978, vol. 19, N 1, p. 567 - 571 (англ.). РЖ Химия, I978, I6 Т43.

См. 3.I.89.

I5. Сравнительные исследования карбоксиметилирования целлюлозы в гетерогенных и гомогенных реакционных системах. Dautzenberg H., Philipp B. Vergleichende Untersuchungen zur Carboxymethylierung der Cellulose im heterogenen und homogenen Reaktionssystem.-Acta Polymerica, 1979, Bd. 30, N5, S.231-235 (нем.). РЖ Химия, I979, 20 Т30.

См. 3.I.I00.

I6. Структурные изменения порошкообразной целлюлозы при сшивке эпихлоргидрином. Dautzenberg H., Fanter C., Fink H.-P., Philipp B. Strukturelle Änderungen in Cellulose pulver bei der Vernetzung mit Epichlorhydrin. - Cellulose Chemistry and Technology, 1980, Bd.14, N5, S.633-653 нем.). РЖ Химия, I98I, I2 Т36.

См. 3.I.I07.

I7. Структурные изменения при химической модификации целлюлозных порошков. Сообщение I. Карбоксиметилирование (ч.I). Dautzenberg H., Philipp B., Zöbisch B. Strukturelle Veränderungen bei der chemischen Modifizierung von Cellulosepulvern. Teil I: Carboxymethylierung (I. Folge). - Zellstoff und Papier, 1980, Bd.29, N 4, S.156-159 (нем.). РЖ Химия, I980, 23 Т24.

См. 3.I.I08.

I8. Структурные изменения при химической модификации порошкообразной целлюлозы. Сообщение II. Диэтиламиноэтилирование. (Ч.I.). Dautzenberg H., Laskowski I., Philipp B. Strukturelle Veränderungen bei der chemischen Modifizierung von Cellulosepulvern. Teil II: Diethylamino-Ethylierung (I. Folge).-Zellstoff und Papier, 1980, Bd. 29, N 6, p. 246 - 249 (нем.). РЖ Химия, I98I, I2 Т35.

См. 3.I.II0.

I9. Определение теплот нитрования целлюлозы в различных средах. Матюшин Ю.Н., Ишмулкина Л.Н., Воробьев А.Б., Сопин В.Ф., Марченко Г.Н., Лебедев Ю.А. Физические и физико-химические аспекты активации целлюлозы. Тезисы докладов, Рига: Зинатне, I98I, с. I06-II0.

Процесс нитрования МКЦ смесью $HNO_3$-$CH_2Cl_2$ (50:50) при 20° протекает очень быстро, результаты имеют хорошую воспроизводимость. Получен азотнокислый эфир Ц с содержанием азота I3,86%, (волокнистая Ц в тех же условиях имеет содержание азота I3,48%). Табл. I, библ. 2.

20. Способ получения сложных эфиров целлюлозы. Клявиньш М.К., Прикулис А.С. А.с. 979362 (СССР). - Опубл. в Б.И., I982, № 45. РЖ Химия, I983, I6 Т44 П.

Используют ПЦ с гранулированной структурой для ускорения процесса получения сорбентов для ионообменной хроматографии с содержанием СООН-групп ~ 0,55 ммоль/г. В качестве ацилирующего агента используют хлорангидрид дикарбоновой кислоты $C_{2-I0}$ (0,0I моль на I0 г ПЦ) в присутствии 0,05 моля третичного основания (например, N, N -ДМФА) и полярного апротонного растворителя (пиридина). Обработку ведут при 20-60°С в течение 4-6 ч. Далее продукт отфильтровывают, промывают N, N -ДМФА, диоксаном, водой, 0,I н уксусной кислотой, водой, ацетоном, эфиром и сушат на воздухе. Табл. I, пример I.

2I. Способ получения анионообменной целлюлозы. Ханэ Тосиюки, Ясуи Коити. Пат. 57-52099 (Япония). - Опубл. 5.II.82. РЖ Химия, I984, I8 TI4I5 П.

Анионообменную Ц получают аминированием ПЦ третичными и вторичными аминами, используя, например, бис-( β -хлорэтил)-амин, трис( β -хлорэтил)-амин, бис( β -хлорэтил)-этиламин, N,N'-бис-( β -хлорэтил)-амин и др., в I0-30%-ной спиртовой и водной щелочи (возможно использование в качестве растворителя диоксана, тетрагидрофурана) при 60-90°С за I0-60 мин при отношении амин:Ц = I/3 - 3/I (I-2). Целевой продукт отмывают от непрореагировавших веществ водой и 0,I н HCl, затем снова водой до рН 7. Образовавшуюся солянокислую соль обрабатывают 50 мл 0,Iн NaOH 2 ч, промывают водой до рН 7 и сушат при 50°С. Получают порошок анионита с обменной емкостью 2,0I мэкв/г.

22. Получение порошкообразной гидроксамцеллюлозы. Хаяси Сигэхико, Коцудзи Матая. Пат. 57-5236I (Япония). - Опубл. 8.II.82. РЖ Химия, I984, I8 TI4I6 П.

Порошкообразную гидроксам-Ц получают окислением ПЦ смесью $NO_2$ и $N_2O_4$ с последующей обработкой гидроксиламином в спиртовой среде. Обменная емкость целевого продукта по I М раствору NaCl 0,79 мэкв/г, содержание N -I,09%. В ИК-спектрах имеются полосы поглощения в области I740 и I600 $см^{-I}$, соответствующие С(О)NHСН . Библ. I.

23. Исследование МКЦ, полученной из низких сортов линта и циклонного пуха. Миркамилов Т.М. - У Всес.конф. по химии и физике целлюлозы, Ташкент, октябрь, I982, Т.3. Технология целлюлозы, Ташкент, I982, с.45-46.

Нитрование МКЦ, полученной из низких сортов линта и хлопкового пуха, проходит при небольших модулях и температурах. Получаемая высококачественная порошкообразная НЦ отличается малой полидисперсностью и вязкостью, образует совершенно прозрачные растворы и пригодна для лакокрасочной промышленности. Метод имеет технологические и экономические преимущества в сравнении с методом нитрования листовой Ц.

24. Синтез реакционноспособной целлюлозы, имеющей свободные изоцианатные группы и её реакции с производными аминокислот. Sato Toshihiko,Karatsu Kazuhiro,Kitamura Hiromi,Ohno Yasuo.-Reports of Polymer Science,1982,vol.39,N11,p.699-704(яп.).РЖ Химия,I983,I0Т26.

Изоцианат-Ц получали путем обработки МКЦ (4г) или облагороженного хлопкового линта в течение 4 ч смесью I0 мл 2,4-толуилендиизоцианата (I) в 60 мл ДМСО при 60° в атмосфере азота. Полученный продукт содержит (моль/г-экв) 0,32 (I), 0,29 свободных NCO-групп. I г изоцианат-Ц, 20 мл растворителя, 4 ммоля солянокислого метилового эфира метионина или глицина и 4 ммоля триэтиламина загружали в высушенный реактор и в токе азота в течение 24 ч при 30° проводили реакцию. Продукт промывали сначала дистиллированной водой, а после удаления непрореагировавших эфиров - ацетоном, сушили в вакууме при 50° и изучали методом ИК-спектроскопии. Определены условия синтеза изоцианат-Ц: влияние растворителей, времени и температуры реакции, количества изоцианата, СКр Ц. Найдено, что наибольшее влияние на изоцианат-Ц оказывают растворители основного характера, наиболее пригодным является ДМСО, в котором синтез происходит так, что одни NCO -группы (I) селективно соединяются уретановыми связями с OH -группами МКЦ, а другие NCO -группы остаются свободными. Для перевода реакции из аморфной области в кристаллическую пригодны образцы Ц с высокой кристалличностью и МКЦ. При проведении реакции в непротонных полярных растворителях легко получаются соединения изоцианат-Ц со сложными эфирами аминокислот, а в дальнейшем возможен синтез Ц с различными аминокислотами и пептидами. Табл. 4, ил. 4, библ. 9.

25. Способ получения водорастворимой оксиалкилцеллюлозы. Хин Н.Н., Егорова Е.В., Ротенберг И.М., Карповнина Н.А., Бризгалова Л.Н., Прокофьева М.В., Курицын В.М., Широков Е.П., Калинина В.И., Кацман Л.А., Григорьев А.А. А.с. I0I6296 (СССР). - Опубл. в Б.И., I983, № I7.

Мелковолокнистую или ПЦ (хлопковую и древесную) используют для получения водорастворимой оксиалкил-Ц со стабильной вязкостью водных растворов при рН II-I2. Для этого ПЦ помещают в аппарат, вакуумируют, заливают органическим разбавителем, например, трет-бутанолом, гидромодуль 20 (I0-I), и диспергируют в течение 5-I0 мин при I5-25°С. К смеси добавляют за 5-30 мин I8-25%-ный водный раствор NaOH в количестве, обеспечивающим массовое (весовое) соотношение NaOH:Ц=0,I-0,3:I, затем постепенно приливают окись алкилена (например, окись этилена, пропилена) до соотношения по весу Ц:алкилен=I:I или I:2, нагревают до 40-80°С. Через 3-8 ч после начала оксиалкилирования в аппарат добавляют глицидный спирт (Ц:спирт=I:0,25-I) и ведут им обработку щелочной Ц в течение 0,5-3 ч. Проводят нейтрализацию щелочи любой кислотой, продукт промывают горячей водой или водно-ацетоновым раствором и сушат. Полученные оксиалкил-Ц используют в качестве высокоэффективных стабилизирующих, связующих, клеящих, эмульгирующих и защищающих соединений в нефтедобывающей, химико-фотографической, текстильной и других отраслях пром-сти. Табл.I, примеров 5.

26. Оксипропилоксибутилцеллюлоза, способ приготовления и пленкообразующий состав на её основе. Вакано Садафуми, Ито Акитоку, Маруяма Хироми, Кисава Эйнори. Заявка 58-27I402 (Япония). - Опубл. 8.I0.83. РЖ Химия, I984, I8 Т30I8 П.

Для получения оксипропилоксибутил-Ц используют ПЦ. Эфир получают по реакции этерификации за I-20 ч при 5-I20° с окисью пропилена и бутилена в органическом растворителе, содержащем щелочь.

27. К вопросу об ацетилировании целлюлозы, размолотой сухим способом. Корчемкин Ф.И. - ЦНИИ бумаги. Пос.Правдинский, I983. -8с. Рукопись деп. в ВНИПИ-ЭИлеспром. I2 дек.,I983, № II38лб-Д83. РЖ Химия, I984, I5 Т30I8 Деп.

Образцы хлопковой Ц, подвергшиеся размолу в меньшей степени,

и, следовательно, менее аморфизованные, при ацилировании смесью, не вызывающей пластификации размолотой Ц, ацетилируются быстрее.

См. 3.I.I5I.

28. О структуре и свойствах микрокристаллической диальдегидцеллюлозы. Терентьева Э.П., Лебедева Л.Ф., Гусев В.А., Шаповалов О.И. В сб.: Химия и технология древесной целлюлозы, Л., I983, с.I02-I08. РЖ Химия, I984, 6 Т3024.

ДАЦ получали окислением по Цейтману МКЦ с СП I80, содержанием СНО-групп 0,I% и СКр 92%. Показано, что окисление идет с поверхности кристаллита, то есть носит топохимический характер. Оптимальные условия для получения нерастворимой фракции ДАЦ: 30°, рН 4,0-4,2, время 3 ч, концентрация $HIO_4$ I0%. Табл.2, ил.5, библ.9.

29. Синтез и применение реакционноспособных производных целлюлозы, имеющих свободные изоцианатные группы. Sato T.,Karatsu K., Ohno Y. Synthesis of reactive cellulose derivatives having a free isocyanate group and their application.- IUPAC MARCO'83,Bucharest, 5-9 Sept.,1983. Abstr.,Sec.1.(Bucharest),S.a.130-133 (англ.).

ПЦ, кристаллическую, аморфную, а также хлопковое волокно использовали для получения производных Ц, содержащих NCO-группы и пригодных к дальнейшим превращениям. При использовании ДМСО на основе МКЦ получены продукты, имеющие максимально связанное количество 2,4-толуилендиизоцианата: 0,324 моль/ангидроглюкозное звено Ц и 0,295 молей свободных NCO-групп (условия синтеза: количество 2,4-толуилендиизоцианата 2,5 мл, температура реакции 60°С, время 4 ч). По данным ИК-спектроскопии, в указанных продуктах содержатся как NCO-группы (максимальное поглощение при $\nu = 2250$ см$^{-I}$), так и NHCOO-группы ($\nu = I7I0$ см$^{-I}$). Наибольшей реакционной способностью обладают Ц с наименьшей СКр: для аморфной Ц получены продукты, содержащие 0,347 молей толуилендиизоцианата на I ангидроглюкозное звено Ц и 0,I7I свободных NCO-групп, у кристаллической Ц эти величины составили соответственно 0,I39 и 0,I45. Полученные виды Ц взаимодействуют со свободными аминокислотами (глицином, серином и др.) в буферном водном растворе при рН от 4 до I2, однако степень конверсии низка из-за гидролиза NCO-групп до мочевинных. В органических растворителях (ДМФА, ДМСО, диоксане) степень конверсии зависит от растворимости в них аминокислот. При реакции производных МКЦ со сложными эфирами аминокислот получены продукты, в которых содержание кислотных остатков составляло 0,35-I,07 ммоль/г. По данным ИК-спектроскопии, полученные продукты имеют максимум поглощения при $\nu$ = I650 см$^{-I}$, что соответствует мочевинным связям. Показано, что наибольшая конверсия достигается при условии высокой растворимости эфиров аминокислот в органических растворителях, используемых в качестве среды при синтезе.

30. Синтез производных целлюлозы, содержащих остатки аминокислот, и адсорбция ими ионов металлов. Sato T., Karatsu K., Kitamura H., Ohno Y. Syntesis of cellulose derivatives containing amino acid residues and their adsorption of metalions. - J. of the Society of Fiber Science and Technology, 1983, vol.39, N 12, p.519-524 (англ.). РЖ Химия, I984, 14 Т30I3.

МКЦ использовали для получения изоцианатной Ц путем синтеза Ц с 2,4-толуилендиизоцианатом в ДМСО при $60^{0}$С в течение 4 ч в атмосфере $N_2$ ; далее изоцианатную Ц смешивали с аминокислотами, эфирами аминокислот (глицин (Gly), лизин (Lys ), цистеин (Cys ) и др.). Исследование селективной адсорбции полученными производными Ц ионов тяжелых металлов показало, что омыленные Lys -Ц и Cys -Ц могут существенно адсорбировать ионы тяжелых металлов ($Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Hg^{2+}$ ) в 0,2 ммоль/л растворах, причем $Cu^{2+}$ из смесей тяжелых металлов сорбируются на 98,7-98,9%.

3I. Способ высаждения карбамата целлюлозы. Mandell L., Eklund V., Ekman K., Huttunen J., Turunen O. Пат. 207725 (ГДР). Verfahren zum Ausfaellen von Zellulosekarbamat. - Опубл. I4.03.84. РЖ Химия, I984, 24 Т3033 П.

Для синтеза карбамата используют беленую сосновую Ц в виде порошка. Для этого размолотую Ц (СП 5I0) и $Na_2CO_3$ в ксилоле нагревают до I39$^{0}$, добавляют мочевину и, перемешивая, выдерживают при этой температуре 2 ч. Полученный продукт содержит 3,6% азота, СП 365. Табл.4, примеров 4, библ.2.

32. Способ получения соли щелочного металла и карбоксиметилцеллюлозы. Omiya Takeo .Пат. 44265I8 (США). Proces. for producing an alkali salt of a carboxymethylcellulose ether.-Опубл.I7.0I.84. РЖ Химия, I984, I9 Т3022 П.

Соль щелочного металла и КМЦ (Na -КМЦ, Ca -КМЦ или K -КМЦ)с СЗ от 0,5 до 3 получают 2-стадийным синтезом при реакции Ц сырья (например, ШЦ) с этерифицирующим агентом (например, монохлоук- сусной кислотой или её Ca- или K -соль) в присутствии NaOH или KOH в среде органического разбавителя (например, смесь изопропилового спирта с водой в весовом соотношении соответственно I:I-30:I) при гидромодуле 2:I-50:I. Табл. 2, ил.2, примеров II, библ. 6.

33. Способ получения хорошо растворимых в воде смешанных эфиров карбоксиалкильных производных полисахаридов, а также смешанных эфиров соответствующих полисахаридов. Rähse W., Kühne N., Wüst W. Заявка 3238278 (ФРГ). Verfahren zur Herstellung von niedrigsubstituierten, gut wasserlöslichen Carboxyalkyl-Polysaccharid-(Misch-)Ethern sowie entspechende Polysaccharid-Mischether.- Опубл. I9.04.84. РЖ Химия, I985, 6 Ф29 П.

Для получения водорастворимых простых эфиров со степенью карбоксилирования 0,25-0,75 и степенью гидроксилалкилирования и/или алкилирования 0,00I-0,6 проводят мерсеризацию тонкодиспер- сного полисахарида (ШЦ, крахмал) избытком 40-55%-ного NaOH при 0-35$^{0}$, после чего полученный продукт последовательно обрабаты- вают, например, карбоксиалкилирующим средством, затем алкилен- оксидом, алкилгалогенидом и/или глицидом и нейтрализуют избыт- ком щелочи при 20-70$^{0}$. Пример (г). Ц с остаточной влажностью 4% (размолотый линт с длиной волокон ≤ 0,5 мм) суспендируют в сме- си 88I изопропанола и I32 воды. При перемешивании со скоростью 800-I000 об/мин в токе аргона и охлаждении к суспензии за 5 мин добавляют по каплям 86,3 50%-ного NaOH при I0$^{0}$. Через I0 мин к полученной смеси добавляют 55 80%-ной монохлоруксусной кислоты при 5-I0$^{0}$ и 0,I5 молей пропиленоксида. Охлаждение прекращают и нагревают реакционную массу до 50$^{0}$, выдерживают её 20 мин при 50-60$^{0}$ и 80 мин при 70$^{0}$, после этого охлаждают и нейтрализуют избыток NaOH уксусной кислотой или HCl. Полученный продукт че- тыре раза промывают 55-60%-ным изопропанолом и сушат в вакуум-су- шильном шкафу при 60$^{0}$. 2%-ный водный его раствор со СЗ по карбоксиметильным и гидроксипропильным группам соответст- венно 0,65 и 0,08 имеет вязкость 62500 мПа.с и число помутнения, замеренное на приборе Fa. Lange(Berlin) в кювете с рабочей длиной 3,5 см,7.

34. Способ получения высокозамещенных карбоксилалкиловых эфиров и смешанных эфиров на их основе. Rähse W., Kühne N., Wüst W., Engelskirchen K. Заявка 33033153(ФРГ). Verfahren zur Herstellung von hochsubstituierten Carboxyalkylcellulosen und deren Mischethern.- Опубл. 2.08.84. РЖ Химия, 1985, 6 Ф24 П.

ПЦ используют для получения высокозамещенных карбоксиалкил-Ц со СЗ I-2,8 и смешанных эфиров на их основе с общей СЗ > I для бурения. Метод включает мерсеризацию суспензии ПЦ (длина волокон ≤ 2 мм) в безводном органическом растворителе (бутанол, изопропанол, их смеси) в присутствии ≥50%-ного водного или метанольного раствора NaOH при < 40°, последующую этерификацию карбоксилирующим средством, взятым в количестве < 2,5 моля на I ангидрозвено Ц на каждой стадии, при I0-II0° (40-85°) с отгонкой воды в виде азеотропа, обработку другими этерифицирующим агентом (MeCI, окись этилена и др.), которая может следовать, предшествовать или проводиться одновременно с карбоксиалкилированием. Карбоксиалкилирующим агентом служит $ClCH_2COOH$, а СЗ продукта по карбоксиметильным группам составляет I,5-2,6, а по другим - 0,0I-2.

35. Способ получения O-(3-хлор-2-гидроксипропил)-целлюлозы. Petruš L., Gemeiner P. A.c. 224909(ЧССР). Sposôb pripravy O-(3-chlór-2-hydroxypropyl)celulózy.- Опубл. I.II.84. РЖ Химия, 1985, 20 Ф32 П.

Влажную активированную или сухую Ц (лучше с высокоразвитой поверхностью, например, сферическую) суспендируют в водном диоксане, затем обрабатывают 2-4 ч хлорметилоксираном при 90-I00° в присутствии HCI при следующем соотношении реагентов: ангидроглюкозное звено Ц:хлорметилоксиран:HCI:вода I:(3-20):(0,05-0,7): :(5-20). Полученную O-(3-хлор-2-гидрооксипропил)-Ц отфильтровывают из реакционной смеси, промывают метанолом и водой. Пример. I0 г сферической Ц с влажностью I5% промывают два раза метанолом и диоксаном, затем добавляют I5 мл диоксана, 0,75 мл воды и 7,2 мл хлорметилоксирана с 3,75 мл 70%-ной HCI в диоксане. Реакционную смесь выдерживают 4 ч при 97°. Полученную O-(3-хлор-2-гидроксипропил)-Ц промывают метанолом и водой. Продукт содержит 5,I% хлора и имеет СЗ 0,27.

36. Получение оксиэтилцеллюлозы. Сигэмацу Акира. Заявка 59-75902

(Япония). - Опубл. 28.4.84. РЖ Химия, I985, I0 Ф28.

Размолотую хлопковую Ц используют для получения оксиэтил-Ц с улучшенной растворимостью в воде.

37. Целламы. П. Концевые группы макромолекул порошковой целлюлозы. Иванов М.А. Королев М.И. Химия и технология волокнистых полуфабрикатов. Л.: I984, с.I07-II0.

ПЦ используют в качестве исходного сырья для синтеза целламов. В зависимости от способа получения она содержит различное количество карбонильных и карбоксильных концевых групп, которые способны участвовать в реакциях роста и сшивания цепей с образованием высокомолекулярных сополимеров.

38. Взаимодействие порошкообразных целлюлоз с меламиноформальдегидным олигомером. Мирзабекова М.А., Акутин М.С., Меньшутин В.П., Игонин Л.А., Продувалова С.С. - Московский химико-технологический институт, М., I984, 8 с. Рукопись деп. в ВИНИТИ I4 сентябрь, I984, № 6254-84 деп. РЖ Химия, I984, 24 TII12 Деп.

Исследован характер взаимодействия различных видов ПЦ с меламинформальдегидным олигомером. Установлено, что качество образующихся полимеров различного вида изменяется в зависимости от вида исходной Ц (хлопковый линт, сульфитная, электродная, хлопковая и гидролизная Ц). Библ. 5.

39. Получение три-O-бензилцеллюлозы с применением неводных растворителей для целлюлозы. Isogai A., Ishizu A., Nacano J. Preparation of tri-O-benzylcellulose by the of nonaqueous cellulose solvents . - J. of Applied Polymer Science, 1984, vol.29, N6, p.2097-2109 (англ.). РЖ Химия, I984, 24 С91.

На МКЦ Avicel изучали условия синтеза высокозамещенных O-бензил-Ц в среде неводных растворителей: $N_2O_4$ -ДМСО (I), LiCl -ДМАА (II) и $SO_2$-диэтиламин-ДМСО (Ш). С применением этих сред удается получить высокозамещенный (СЗ 2,8 для II) или полностью замещенный продукт (для I и Ш). Предпочтительнее оказывается среда Ш, так как время растворения в ней ПЦ сокращается до I0 мин, а выход целевого продукта достигает 95%. Оптимальными условиями получения три-O-бензил-Ц в Ш является проведение реакции Ц с бензилхлоридом при 70° и мольном соотношения NaOH:OH-групп Ц, равном I6. Изучены некоторые свойства три-О-бензил-Ц. Рентгенограммы продукта имеют несколько четких кристаллических рефлексов, не характерных для исходной Ц. Наблюдение образцов охлажденного расплава эфира (с СП < I40) в поляризационном микроскопе показывает, что препараты ведут себя как термотропный жидкий кристалл.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

См. также 2.2.I.22, 2.2.I.45, 2.2.I.46, 2.2.I.75, 2.2.2.I0, 2.2.2.I7, 3.I.43, 3.I.44, 3.I.52, 3.I.78, 3.I.I24, 3.I.I66, 4.4.58, 4.4.79.

## 4.2. Использование в медицине, фармации, косметике и т.п.

I. Косметические препараты, содержащие кристаллические агрегаты целлюлозы. **Battista O.A.**. Пат. 255I48 (Австралия). **Cosmetic preparations containing cellulose crystallite aggregates.** - Опубл. 27.I0.64. РЖ Химия, 1967, I0 Р394 П.

Патентуются улучшенные косметические составы, содержащие 3-3,5 вес.% МКЦ с СП I5-375 и ≥ I% частиц размером ≤ I мкм. Способность МКЦ образовывать стабильные и устойчивые коллоидные гели и дисперсии позволяет использовать их для приготовления косметических кремов, лосьонов, паст и т.п. без эмульгирующих агентов. Для получения МКЦ сульфитную древесную Ц гидролизуют 0,5 вес.%-ным водным раствором HCl (I ч при I2I°С), сушат в вакууме при ~ 70° до содержания влаги 4-5 вес.% и просеиванием отбирают фракцию размером частиц менее 44 мкм. Полученная таким методом 96%-ная МКЦ имеет среднюю СП 220.

2. Получение фармацевтических препаратов, содержащих агрегаты кристаллитов целлюлозы. **Battista O.A.** Пат. 3I46I68 (США). **Manufacture of pharmaceutical preparations containing cellulose crystallite aggregates.** Опубл. 25.08.64. РЖ Химия, 1966, I2 Н389 П.

Патентуются препараты, содержащие агрегаты кристаллитов целлюлозы (АКЦ), полученные путем гидролиза сульфитной целлюлозы в течение I ч 0,5%-ной HCl при I2I°, сушкой в вакууме при 70° до влажности 4-5% и просеиванием через сито 325 меш, или их нерастворимые в воде и органических растворителях производные, способствующие усвояемости некоторых стероидов. Полученная АКЦ характеризуется размером частиц ≤ 44 мкм. 25 г АКЦ растирают с 2 мл масла печени рыб, содержащего 3I250 ед витамина Д и 3I2 500 ед. витамина А, и прессуют таблетки весом 0,4 г. Эти таблетки имеют более высокую механическую прочность и устойчивость к действию влаги, чем таблетки, не содержащие АКЦ. Препараты готовят также в виде капсул, суспензий и мазей. Для получения мази 2,5 г $I_2$ растворяют в I0 г олеиновой кислоты при 65-70°, добавляют 2,5 г АКЦ, нагревают с 25,5 г везелина и гомогенизируют. Примеров 6, библ. 5.

3. Препараты, содержащие агрегаты кристаллитов целлюлозы или их

производные. Battista O.A.Пат. 2695М (Франция). Nouveaux médicaments contenant des aggrégats de cristallites de cellulose et leurs dérivés.-Опубл. 3.08.64. РЖ Химия, I967, I Н435 П.

Описание патента полностью повторяет аналогичный патент США № 3I46I68 (См. 4.2.2).

4. Получение тонкодисперсного порошка целлюлозы. Тай Хидэо,Хори Иоспаки. Пат. 39-9099 (Япония). - Опубл. 30.05.64. РЖ Химия, I966, 20 С349 П.

ПЦ, полученная путем измельчения в присутствии раствора NaOH, рекомендована для использования в качестве наполнителя в производстве медикаментов, парфюмерных изделий и т.п. ПЦ не растворяется в воде, хорошо диспергируется в ней и масле, не имеет запаха, вкуса, совершенно безвредна для людей и животных, химически стойка.

5. Способ получения лекарственных препаратов. Battista O.A. Пат. IOII406 (Англия). Pharmaceutical compositions and methods of making them . Опубл. I.I2.65. РЖ Химия, I967, I2 Н5I0 П.

Патент аналогичен патенту США № 3I46I68 (см.4.2.2).

6. Кристаллиты целлюлозы, применяемые в качестве рентгеноконтрастных сред. Battista O.A.,Smith G.T. Пат. 3I92II8 (США). Cellulose crystallites radiopaque media.-Опубл. 29.06.65. РЖ Химия, I967, 8 Н390 П.

Патентуются рентгеноконтрастные средства в виде 3-35%-ной суспензии МКЦ, сернокислого бария, хлорированного или йодированного арахисового масла и других соединений в воде или пищевых маслах. МКЦ с СП I5-375. Примеров I2, библ.3.

7. Исследование производства таблеток с сахарным покрытием. XI. Применение связующего в жидкости для покрытия таблеток. Маэкава Хироюки, Такагиси Ясуси, Нода Кинзабуро.- Archives of Practical Pharmacy,1966,vol.26,N2,p.117-120(яп.). РЖ Химия,I968,6 Н636.

Исследована возможность применения в качестве связующего МКЦ, КМЦ, крахмала, поливинилпирролидона и др. Таблетки, покрытые раствором, содержащим указанные вещества, испытали на прочность, время распадения и т.д.

8. Применение микрокристаллической целлюлозы при таблетировании. Reier G.E.,Shangraw R.F. Microcrystalline cellulose in tableting. - J. of Pharmaceutical Sciences,1966, vol.55, N 5, p.510-514 (англ.). РЖ Химия, I967, 5 Н408.

МКЦ представляет собой тонковолокнистый материал, в котором мелкие кристаллы расположены на очень близком расстоянии и удерживаются водородными связями. МКЦ может быть использована для таблетирования лекарственных препаратов, например, аспирина, хинина, стероидов и др. Исследовалось влияние температуры,влажности и полярности растворителей на свойства таблеток. Установлено, что при хранении в условиях 75%-ной влажности твердость таблеток за неделю снижалась на 7-48% в результате адсорбции водяных паров; при помещении в жидкости с разной полярностью прочность уменьшалась по мере повышения диэлектрической проницаемости. Табл. 7, библ.I3.

9. Микрокристаллическая целлюлоза и её применение для изготовления фармацевтических суспензий. Eine mikrokristalline Cellulose und ihre Verwendung in pharmazeutischen Suspensionen.- Chemische Rundschau(Schweiz),1967,Bd.20,N 3,S.3,33,35,37(нем.)РЖ Химия, I967, I0 Н397.

I0. Негранулированные прессованные таблетки аскорбиновой кислоты с микрокристаллической целлюлозой. Cavalli A.,Magid L. Пат. 3396226 (США). Nongranulated compressed tablett of ascorbic acid with microcrystalline cellulose. - Опубл. 6.08.68. РЖ Химия, I969, 22 Н487 П.

Патентуются таблетированные фармацевтические составы, получаемые прямым прессованием их без предварительной сухой или влажной грануляции смеси 60-80% аскорбиновой кислоты, I9-50% МКЦ и 0,07-5% воскоподобных насыщенных жирных кислот или гидрогенизированных глицеридов, металлических стеаратов, двуокиси титана или других скользящих веществ. К смеси 262,5 г аскорбиновой кислоты и 79 г МКЦ добавляют I0 г кукурузного крахмала, 7,5 г талька и 7,5 г стеарата Ca и прессуют таблетки весом 370 мг. Полученные таблетки обладают достаточной твердостью и высокой устойчивостью. Примеров I2, библ.6.

II. Непосредственное прессование таблеток при помощи микрокристаллической целлюлозы. **Enezian G.M. La compression directe des comprimés à l'aide de la cellulose microcristalline.-Produits et problèmes pharmaceutigues,1968,t.23,N4,p.185-205**(фр.). РЖ Химия, I969, 6 Н575.

Изготовление таблеток лекарственных препаратов без их предварительного гранулирования дает возможность более точной дозировки, ускоряет процесс, упрощает аппаратуру и открывает пути к автоматизации процесса. В качестве связующих при прямом получении таблеток можно применять МКЦ **Avicel**, которая, благодаря повышенной адсорбирующей способности, особенно пригодна для изготовления таблеток витаминов и других препаратов. Приведены сведения о влиянии температуры, влажности, продолжительности хранения, ионного характера фармпрепаратов, условий прессования и других факторов на устойчивость таблеток. Табл.17, ил.I4, библ.25.

I2. Влияние порошкообразной целлюлозы на прочность и распадаемость прессованных таблеток. **Malý J.,Chalabala M.,Heliová M. Einfluss der gepulverten Zellulosen anf die Festigkeit und Zerfallbarkeit von Tabletten. - Acta Facultatis pharmaceutica Universitatis Comenianae, 1968, Bd.16, S.113-146** (нем.). РЖ Химия, I969, I9 Н496.

I3. Влияние влажности и нагревания на свойства микрокристаллической целлюлозы в таблетированных составах. **Shah M.A.,Wilson R.G. Some effects of humidity and heat on the tableting properties of microcrystalline cellulose formulations.- J. of Pharmaceutical Sciences,1968,vol.57,N1,p.181-182**(англ.). РЖ Химия, I969,I8 Н550.

Прямое прессование порошков МКЦ, предварительно выдерживавшихся в атмосфере таблеточного цеха в течение трех недель при I0-28°С и относительной влажности 50-80%, показало, что такой материал значительно хуже таблетируется, чем МКЦ, хранившаяся в запаянных ампулах. Выдерживание МКЦ при 37°С в течение I6 ч приводило к улучшению таблетируемости, что выражается в увеличении веса и твердости получаемых таблеток. Добавление к МКЦ стеарата **Mg**, а также комбинированное использование нагревания и скользящих веществ приводит к увеличению веса таблеток, однако, при этом твердость таблеток уменьшается. Табл.2, библ.3.

I4. Микрокристаллическая целлюлоза в гидрофильных мазях. **Wolfangel R.G.,Haberle J.E.,McCowan J.R. Microcrystalline cellulose in hydrophilic ointments. - American Perfumer and Cosmetics, 1968, vol.83, N 5, p. 55 - 57** (англ.). РЖ Химия, I969, II Р5I4.

I5. Свойства и функции микрокристаллической целлюлозы в фармацевтических препаратах. **Eigenschaften und Funktionen der mikrokristallinen Cellulose in pharmazeutischen Präparaten.- Chemische Rundschau,(Schweiz), 1968, Bd.21, N 48, S.875,877,879**( нем.). РЖ Химия, I969, 7 НI8I.

МКЦ – новая форма очищенной Ц, получаемая частичным кислотным гидролизом из $\alpha$-Ц, имеет вид тонкого кристаллического порошка белого цвета, легко текучего. Она нерастворима в воде, в разбавленных щелочах (лишь частично – в NaOH, I:20) и большинстве органических растворителей; влажность составляет не более 5%, pH водной вытяжки лежит между 5,5 и 7,0, содержание водорастворимых веществ – не более 0,I6%; зольность менее 0,05%, причем тяжелые металлы составляют меньше чем I ч. на I00 000. Частицы МКЦ имеют форму палочек, средняя длина которых составляет 40 мкм (размеры колеблются до I50 мкм). Высокая химическая чистота МКЦ, отсутствие побочного действия на организм в сочетании с другими ценными качествами (нерастворимость, неволокнистая структура и т.п.) позволяют использовать её для таблетирования со многими фармацевтическими материалами. При этом время смешивания МКЦ с лекарственными веществами обычно небольшое. Наличие в массе МКЦ более длинных частиц обеспечивает сохранение индивидуальности всех ингредиентов таблеточного порошка и в то же время мелкие частицы обеспечивают хорошую его текучесть, достаточную даже для заполнения капсул. Невысокая по сравнению с другими добавками способность МКЦ поглощать влагу из атмосферы позволяет таблетировать её в смеси с гидролитически мало устойчивыми лекарственными веществами. Обычно используют I0-20%-ные добавки МКЦ. Такой таблеточный порошок хорошо смешивается и после прямого прессования (наиболее экономичного) образуются таблетки, которые по всем критериям – внешнему виду, повышенной твердости, малому времени распада – отвечают самым высоким требованиям. МКЦ широко применяется при изготовлении таблеток с аспирином, анальгетиками, аскорбиновой кислотой, поливитаминами, аминокислотами и др. Во всех случаях МКЦ улучшает наполнитель и уменьшает вес таблеток. Диспергированная в воде МКЦ служит суспензионным средством или стабилизатором тяжелых фармацевтических суспензий. Её целесообразно использовать при приготовлении коллоидной серы, антацида, трисульфата и неоминсульфата каолина с пектином. Коллоидная МКЦ по сравнению с лучшими коллоидными глинами дешевле, имеет чисто белый цвет, является съедобной и кроме того обладает лучшим вкусом. Она представляет собой МКЦ, одну треть массы которой составляют частицы меньше I мкм. Получают её путем механического измельчения влажной МКЦ, при этом при концентрации менее I% коллоид имеет форму золя, а при более высокой концентрации образуется высокотиксотропный гель, характеризующийся неизменьшей границей текучести. Табл.I, ил.3.

I6. Зубоврачебные адгезивные материалы, содержащие целлюлозу. Пат. 3410065 (США). **La Via A.L. Cellulose-containing denture adhesive.** - Опубл.22.04.69.РЖ Химия,I970, I4 Н575.

Ц в форме порошка (например, древесную муку, МКЦ и преимущественно тонкоизмельченную облагороженную древесную Ц, содержащую 99,5% $\alpha$-Ц) используют в композиции адгезивных материалов на основе обычно применяемых растительных камедей или синтетических продуктов, обеспечивающих плотное прилегание протеза к слизистой оболочке неба и десен. Состав содержит 30-60 вес.% связующего, I,5-20% порошкообразного нерастворимого адсорбента и 35-65% белого вазелина. К смеси 47,5 г Na -соли КМЦ и 4,75 г порошка $\alpha$-Ц (**Solka-Floc**) прибавляют расплав 9,75 г минерального масла и 38 г белого вазелина и гомогенизируют при 60°. Примеров 6, библ.3.

I7. Адсорбция воды и увеличение объема таблеток из микрокристаллической целлюлозы. Вакимого Такэси, Такэда Акэми, Оуука Акинобу. **Archives of Practical Pharmacy**, I969, vol.29, N 4, p.263-266 (яп.). РЖ Химия, I970, 20 Н520.

См. 3.I.40.

I8. Способ получения твердых сложных лекарственных препаратов. Ида Тадао, Хори Комэй, Накагава Хироси. Пат. 45-5275 (Япония).- Опубл. 2I.02.70. РЖ Химия, I97I, 5 Н54I П.

Для получения препарата, обладающего продленным действием, лекарственное вещество смешивают с I0-40% МКЦ, разбавителем (лактоза, глюкоза и др.) и связующим (желатин, белый декстрин и т.п.). Ил. I, табл.3.

I9. Значение величины давления прессования при таблетировании микрокристаллической целлюлозы. **Hüttenrauch R., Jacob J. Bedeutung des Preßdrucks für verarbeitung mikrokristalliner Cellulose. - Dei Pharmazie, 1970; Bd.25, N10, S. 630 - 631** (нем.). РЖ Химия, I97I, 4 Н566.

Исследовано влияние давления при прессовании на кажущуюся плотность, механическую прочность и время распада таблеток в воде при 37°. Ил. 3, библ.I9.

20. Исследование влияния некоторых вспомогательных веществ на физические свойства таблеток. **Sümegl G., Kedvessy G. Untersuchungen über den Einfluß einiger Hilfsstoffe auf die physikalischen Eigenschaften der Tabletten.- Die Pharmazie, 1970, Bd.25, N9, S.544-546** (нем.). РЖ Химия, I97I, 5 Н582.

Изучено влияние формальдегидказеина и МКЦ на физические свойства модельных таблеток, полученных из плохо растворимого триметозина. Добавление МКЦ улучшает механические свойства таблеток. Показана целесообразность применения обоих наполнителей в составе таблеток. Табл. 3, библ.I0.

2I. Способ получения твердых лекарственных препаратов пролонгированного действия. Накасима Э., Мориока Т., Нисимура Т., Икэда К., Фукадзава Т. Пат. 46-40352 (Япония). - Опубл. 29.II.7I. РЖ Химия, I972, 20 О467 П.

Патентуется способ получения твердых лекарственных препаратов (таблеток, пилюль, гранул и т.д.) пролонгированного действия, содержащих ≥ 54% МКЦ. Активным веществом является, например, малеат хлорфениламин. Ил.I.

22. Модифицированная целлюлоза как фармацевтическое вспомогательное средство. **Baichwai M.R., Moghe B.D. Modified cellulose as Pharmaceutical aid. - Research and Industry, 1971, vol. 16, N 3, p.177-180** (англ.). РЖ Химия, I972, 20 С420.

Полученная путем гидролиза в IO н $H_2SO_4$ при 20°С в течение 24 ч из очищенного хлопкового линта ПЦ (средняя СП I60, средний размер частиц 30-45 мкм, медное число 5,8) пригодна для использования в качестве инертного наполнителя в фармацевтических изделиях. Табл.3, библ.II.

23. Влияние связующих и разрыхляющих средств на структуру таблеток, содержащих кислый фосфат кальция. François A.,Gillard J., Roland M. Infeluence d'agents liants et désintégrants sur la texture de comprimés à base de monohydrogénophosphate calcique.- J. of Pharmacie de Belgique, 1972, t. 27, N 2, p. 187-220 (фр.). РЖ Химия, I972, I7 Н364.

Исследовано влияние различных связующих и разрыхляющих наполнителей на пористость фармацевтических таблеток, содержащих $Ca_2HPO_4$, показало, что использование МКЦ в качестве связующего средства значительно повышает сцепляемость частиц, но практически не изменяет пористости таблеток. Табл.8, ил.II, библ.24.

24. Исследование таблеток. XX. Новые данные о порошкообразных и микрокристаллических целлюлозах. Heliová M.,Chalabala M.,Malý J. Stúdie o tabletách.XX. Dalšie poznatky o práskových a mikrokrystalických celulózach.- Československa farmacie,1972,zv.21, N 6, s.261-266 (словацк.). РЖ Химия, I972, 24 Н530.

Исследовано влияние различных марок ПЦ и МКЦ на прочность и распадаемость модельных таблеток, полученных простым прессованием. Положительное влияние на распад таблеток оказывает голо-Ц, на прочность - Ц WAS и древесная.МКЦ в негранулированной таблеточной массе улучшает как прочность, так и распад. Добавки Ц позволяют отказаться от влажного гранулирования и приготовить прочные таблетки с быстрым распадением. Рассмотрен механизм влияния Ц на свойства таблеток.

25. Влияние величины частиц микрокристаллической целлюлозы на свойства таблеток. Hüttenrauch R.,Jacob J.,Zöbisch B. Einfluß der Teilchengröße auf die Tabletteneigenschaften bei der Verarbeitung mikrokristalliner Cellulose. - Die Pharmazie, 1972, Bd. 26, N 6, S.416-417 (нем.). РЖ Химия, I972, 24 Н538.

Исследовано влияние величины частиц МКЦ на свойства таблеток. Максимальные значения сопротивления излому и времени распада таблеток наблюдают при использовании частиц целлюлозы с размерами 80-IOO мкм. Показано, что уравнения Оревана, Кнудсена и Рускевича о связи между диаметром частиц и твердостью таблеток недостаточно точны. Ожидаемое влияние величины частиц имеет место только при использовании высоких давлений. Ил.2, библ.I5.

26. Метод прямого прессования для получения твердых дозированных форм. Mendell E.J. Direct compression method of producing solid dosade forms. - Manufacturing Chemist and Aerosol News,1972,vol. 43, N 5, p.43-44,46 (англ.). РЖ Химия, I972, I7 Н366.

Для изготовления фармацевтических таблеток методом прямого прессования предложено употреблять МКЦ, безводную лактозу и др. Подробно рассмотрены технические характеристики таблеток, приготовленных с использованием этих веществ, и сделан вывод, что получаемые таблетки удовлетворяют всем предъявляемым требованиям. Ил. 3.

27. Применение порошкообразной целлюлозы для получения лекарственных таблеток без предварительной грануляции. Nürnberg E. Пат.I228029 (ФРГ). Verwendung von pulver förmiger Cellulose zur Herstellung von Arzneitabletten ohne vorhergehende Granulation.- Опубл. I7.05.73. РЖ Химия, I974, 5 Н42I П.

Патентуется применение для изготовления лекарственных таблеток физиологически совместимой ПЦ. Таблетки обладают меньшей истираемостью. Примеров 4.

28. Комплекс солей железа со слизевой кислотой. Worth P.C. Пат. I370966 (Англия).A ferrous complex of mucic acid. - Опубл. 23.IO.74. РЖ Химия, I975, I7, 026I П.

Патентуется получение комплексного соединения Fe (2+) со слизевой кислотой, применяющегося при лечении анемии, в различных лекарственных формах, в частности, суспензиях, в состав которых входит и МКЦ. Табл. I, примеров I2.

29. Метод получения стабильного препарата седалгина. Ионова Р.А. Аладжем Т.А., Великова Е.И., Филипов Й.Р. А.с. I606I (НРБ).Метод за получаване на стабилен препарат седалгин.- Опубл.5.I2.74. РЖ Химия, I977, I 0249 П.

Метод получения стабильного препарата седалгина состоит в том, что к смеси активных компонентов (фосфат кодеина, кофеин, люминал, фенацетин, ацетизол) прибавляют МКЦ и ряд других ингредиентов. Смесь гомогенизируют и таблетируют в таблетки диаметром I3 мм и весом 0,62-0,65 г. Получаемые таблетки имеют хороший внешний вид и распадаются за время менее I мин. При хранении полученных предлагаемым методом таблеток в течение года не происходит изменения внешнего вида, распадаемости, механической прочности и содержания активных веществ.

30. Использование кристаллитов целлюлозы в технологии таблеток. Тракман Ю.Г., Сокольская Т.А., Добротворская Н.К. В сб. Материалы II Всес.съезда фармацевтов, I974, Рига, I974, с.54-55.

МКЦ, полученная частичным гидролизом Ц соляной кислотой, с СП 200-300 не токсична, не растворима в воде, кислотах и органических растворителях, частично растворима в щелочах. Содержит следы органических и неорганических примесей, установлено наличие следов Ca ; Fe , Cu , Ni , Mn , Mg отсутствуют. За рубежом МКЦ (Авицел ПШ) с I962 г применяют для изготовления таблеток. Получают такую МКЦ гидролизом очищенной древесной Ц растворами соляной кислоты. Статья "МКЦ" включена в "Национальный формуляр" (США) ХШ издания. Авторами установлено, что МКЦ может быть использована как связующее средство, разбавитель и как вещество, способствующее распадаемости таблеток. Особо ценным является свойство МКЦ быть связующим в сухом состоянии: в смеси с МКЦ могут быть получены прямым прессованием таблетки, например, натрия гидрокарбоната, ацетилсалициловой кислоты и др.; полученные таблетки имеют хорошие показатели прочности, времени распадаемости, истираемости и стабильности.

Как вещество, способствующее распадаемости, МКЦ особенно эффективна в смеси с крахмалом. Являясь химически и физически инертным веществом и благодаря небольшому содержанию влаги (3-5%), МКЦ хорошо совместима с медикаментами и может быть рекомендована для приготовления таблеток с влагочувствительными препаратами. МКЦ не замедляет отдачу лекарственных средств из таблеток и не уменьшает скорость их растворения.

31. Микрокристаллическая целлюлоза. Комментарий к статье в Датской фармакопее 63. Nielsen L.S. Cellulosum mikrocrystallinicum
kommentaren til prøveforskiften i DAK 63.- Archiv for Pcarmaci og
Chemi,1974,vol.81,N25,s.1366-1369(дат.).РЖ Химия, I975, 7 07.

Ил. I, библ.I.

32. Влияние дисперсионного метода на скорость растворения и био-
усвояемость дигоксина из тритураций и прессованных таблеток .
Shah N.,Pytelewski R.,Eisen H.,Jarowski C. Influence of dispersion
method on dissolution rate and bioavailability of digoxin from
triturations and compressed tabletes. -J.of Pharmaceutical Scien-
ces,1974,vol.63,N3,p.339-343(англ.). РЖ Химия,I974, 2I H567.

Показано значительное повышение скорости растворения дигоксина, смешанного с 20-кратным избытком МКЦ или лактозы, сахарозы, $CaHPO_4$ после обработки таких тритураций в шаровой мельнице. Отмечено повышение его биоусвояемости, регистрируемое по увеличению концентрации в плазме крови. Табл.3, ил.I, библ.9.

33. Некоторые физические характеристики микрокристаллической
целлюлозы. I. Порошки для фармацевтического использования. Mar-
shall K.,Sixsmith D. Some physical characteristics of microcrys-
talline cellulose.I. Powders for pharmaceutical use.- Drug De-
velopment Communications, 1974-1975, vol.1, N 1, p.51-71(англ.).
РЖ Химия, I976, 22 0269.

МКЦ нашла применение в фармации благодаря своей плотности и способности к измельчению. Приведены данные распределения частиц по величине, удельной площади поверхности, по размерам пор, энергии поверхности МКЦ.

34. Водные суспензии лекарственных веществ. Ohno Yoshitomo,Taki-
gawa Yasuko,Aoki Katsuo,Yashiki Takatsuka.Пат. 3927205 (США).Aque-
ous suspension of pharmaceuticals.-Опубл.I6.I2.75.РЖ Химия, I976,
I5 0288 П.

МКЦ с размерами частиц ~ I5 мкм, эфиры Ц, ПВС и др. применяют в качестве суспендирующих агентов при получении водных суспензий нерастворимых или ограниченно растворимых лекарственных веществ - буцетина, аспирина, фенацетина, преднизолона, сульфагуанидина, сантонина, танната, альбумина, пальмитата хлорамфеникола и др. Табл.I, примеров 6, библ. 9.

35. Приготовление таблеток некоторых составов прямым прессованием. Тракман Ю.Г., Козлов М.П. В сб. Материалы Ш Всерос. съезда фармацевтов, I975. Тез.докл. Свердловск, I975, с.I67-I68. РЖ Химия, I976, 4 0295.

Исследована возможность применения МКЦ, полученной частичным гидролизом хлопковой Ц, для прямого прессования таблеток с гидрофильными и гидрофобными лекарственными веществами разной прессуемости. Отмечено, что метод прямого прессования экономически выгоден и обеспечивает получение таблеток высокого качества, характеризующихся высокой стабильностью, быстрым и полным высвобождением лекарственных веществ. Удовлетворительный ход прессования, а также свойства готовых таблеток показали, что с МКЦ могут быть приготовлены таблетки анестезина, ацетилсалициловой кислоты, амидопирина, гидрокарбоната натрия.

36. Оценка возможности применения микрокристаллической целлюлозы, полученной из абсорбирующего хлопка, в качестве наполнителя для таблетированных препаратов. **Baichwal M.R., Gupte A.J. Evaluation of microcrystalline cellulose prepared from absorbent cotton as an excipient in tablet formulations.-Indian J.of Pharmacy, 1975, vol.37, N 4, p.81-84**(англ.). РЖ Химия, I976, I9 0279.

Изучена возможность применения МКЦ, полученной из хлопкового абсорбента, для приготовления таблетированных лекарственных форм. Для получения МКЦ исходное сырье обрабатывают 4 н HCl при $80 \pm 2^{0}$ в течение 4 ч, продукт промывают для удаления остатков кислоты, измельчают и высушивают при $80^{0}$. Установлено, что МКЦ обладает приблизительно такими же физико-химическими свойствами (угол естественного откоса, скорость течения и т.д.), характерными для добавок, применяемых для таблетирования, в частности, лактозы, крахмала, а также их смесей с МКЦ. Таблетки, полученные с МКЦ, обладают лучшей распадаемостью, чем таблетки с лактозой или крахмалом. Например, таблетки никотиновой кислоты с МКЦ распадаются за 9 мин 25 с , а с крахмалом - за I6 мин 30 с . Таблетки с МКЦ обладают высокой стабильностью в широком интервале температур и влажности. На основании полученных данных рекомендовано использовать МКЦ для производства таблетированных лекарственных форм. Табл. 2, библ. 6.

37. Способ получения добавки, применяемой при изготовлении таблетированных лекарственных препаратов. Кобаяси Акио, Такэмура Мотоити, Хага Тадааки, Хаякава Синъэти. Пат. 5I-I7I72 (Япония). - Опубл. 3I.05.76. РЖ Химия, I977, I3 0246 П.

См. 2.I.76.

38. Способ изготовления таблеток, легко разрушающихся в пищеварительном тракте*. Китагаки Тэцуро, Онда Йосиро, Муто Ясуаки, Судзуки Хиромото. Пат. 5I-I90I7 (Япония). - Опубл. I4.06.76. РЖ Химия, I977, I4 02II П.

Указанные таблетки получают с использованием МКЦ и/или ПЦ и неионогенной Ц, имеющей несколько заместителей (например, оксипропил-Ц). Таблетки разрушаются со скоростью 50 с.

39. Изучение текстуры и физических свойств таблеток, полученных прямым прессованием. **Selmeczi B., Keresztes A., Pintyéné H.K. Közvetlenül préselt tabletták textúrájának és fizikai sajátságainak tanulmányozása. - Acta pharmaceutica hungarica, 1976, köt.46, N 5—6, old.197-203**(венг.). РЖ Химия, I977, I7 03I8.

При получении таблеток прямым прессованием со сравнительно большим количеством действующего вещества в качестве сухого связующего вещества использовали МКЦ двух видов (**Avicel PH 101** и **Elcema P 100+250** ). Определены прочность таблеток на излом и изнашивание, время распадения и колебания в весе таблеток. Найдена зависимость между давлением прессования и потерей веса таблеток вследствие износа. Табл.2, ил.8, библ.2I.

40. Применение микрокристаллической целлюлозы в качестве наполнителя таблеток. **Microcrystalline cellulose as a tablet excipient. - Manufacturing Chemist and Aerosol News, 1976, vol.47, N8, p.27-28** (англ.). РЖ Химия, I977, I 0250.

Библ. 79.

41. Влияние кристаллитов целлюлозы на интенсивность освобождения медикаментов из таблеток. Тракман Ю.Г. Фармация, I977, № 4, с. 45-46.

Изучено влияние кристаллитов Ц на биологическую доступность лекарственных веществ из таблеток: нерастворимой в воде ацетилсалициловой кислоты и растворимых в ней салицилата натрия и амидопирина. Таблетки ацетилсалициловой кислоты готовили методом прямого прессования, натрия салицилата - влажного гранулирования, амидопирина - обоими методами. Установлено, что МКЦ уменьшает скорость перехода в раствор ацетилсалициловой кислоты и амидопирина, но ускоряет высвобождение из таблеток натрия салицилата. На интенсивность всасывания исследуемых медикаментов в кровь МКЦ существенного влияния не оказывает. Таблетки с кристаллитами Ц, приготовленные разными методами, по интенсивности всасывания сходны между собой.

42. Оценка микрокристаллической целлюлозы, изготовленной из адсорбирующего хлопка, в качестве разбавителя для таблеток, полученных прямым прессованием. **Baichwal M.R., Jawadekar M.S. Evaluation of microcrystalline cellulose prepared from absorbent cotton as a directly compressible tablet diluent.- Indian J. of Pharmacy, 1977, vol.39, N2, p.29-32** (англ.). РЖ Химия, 1978, 6 0332.

Проведено сравнительное изучение прессуемости, вязкости и текучести микрокапсул из МКЦ, покрытых фталатом полиглицеринстеарата в 96%-ном спирте, и гранул из лактозы и $CaHPO_4$. Установлено, что при определенном соотношении в покрытии микрокапсул (I:4 для МКЦ, I:6 для лактозы, I:6 для $CaHPO_4$ ) изготовленные из них таблетки обладают минимальным отклонением по всем параметрам (вес, распадаемость, истираемость, содержание действующего вещества, например, хлорпромазина, фенилбутазона, изониазида, плацебо, в отдельной таблетке). Табл. 4, библ. I0.

43. Применение микрокристаллической целлюлозы для прямого таблетирования некоторых лекарственных веществ. **Furmanczyk Z., Zakrzewski Z., Szlaski Ja. Zastosowanie mikrokrystalicznej cellulozy do bezpośredniego tabletkowania niektorych środków leczniczych. - Farmacja polska, 1977, t.33, N 11, s.653-655(польск). РЖ Химия,** I978, I5 0369.

В качестве связующего вещества при получении таблеток, содержащих аскорбиновую кислоту, циклобарбитал, салициламид, сульфатиазол и сульфагуанидин, использовали МКЦ. Такие таблетки имеют улучшенные свойства (время распадания, допустимые пределы вариации веса, механическая прочность). Исключение составляют таблетки с сульфатиазолом и сульфагуанидином. Табл. 5, библ.9.

44. О скорости реакции образования таблеток. Сообщение I8. **Hüttenrauch R., Dietze U. Über die Reaktionsgeschwindigkeit der Tablettenbildung.- Pharmazie, 1977, Bd.32, N 1, S. 47 - 48** ( нем. ). РЖ Химия I977, I8 0252.

Исследованы кинетические параметры прессования таблеток из ПЦ в смеси с 0,125% стеарата **Mg** . Прессование проводили на эксцентриковом прессе под давлением 20 кг/см$^2$, скорость прессования изменялась в пределах I4-46 тактов в I мин. Показано, что наибольшая прочность таблеток (7,28 кг) достигается при скорости прессования I4 тактов в I мин и времени прессования 0,4II с. Табл.I, ил. I, библ.I0.

45. Влияние скользящих средств на распределение давления прессования в таблетках. Сообщение 20. **Hüttenrauch R., Jacob J. Einfluß von Schmiermitteln auf die Preßdruckverteilung in Komprimaten. - Pharmazie, 1977, Bd. 32, N 1, S. 49 - 50** ( нем. ). РЖ Химия, 1977, I8 025I.

Исследовано влияние распределения давления прессования (ДП) в таблетках из ПЦ (**Avicel, A** ), содержащей 3% стеариновой кислоты. Для этой цели использовали таблетки диаметром I0 мм. Распределение ДП оценивали по изменению СУ в различных частях таблеток. Установлено, что присутствие стеариновой кислоты приводит к более равномерному распределению ДП; действие ДП на слой порошка в присутствии стеариновой кислоты меньше, чем в таблетках с одной ПЦ. Библ. I4.

46. О новой связи между образованием таблеток и влажностью исходных веществ. **Hüttenrauch R., Jacob J. Über einen neuen Zusammenhaug zwischen Tablettenbildung und Feuchtigkeit der Ausgangsstoffe.- Pharmazie, 1977, Bd.32, N4, S.241-242**(нем.).**РЖ Химия**, 1978, 6 0333.

ПЦ использовали в качестве модельного материала при исследовании зависимости между кристалличностью таблеток, их прочностью и влагосодержанием исходных таблетируемых масс. Таблетки (диаметр I0 мм) из ПЦ **Avicel** с различной влажностью получали прессованием при постоянном давлении. Установлено, что увеличение влажности ПЦ от 0,5 до I5% приводит к снижению кристалличности всего объема таблеток. Однако с ростом влагосодержания прочность таблеток изменяется не равномерно: для таблеток с влажнотью 0,5; 4,0; 9,8 и 15% прочность равна 6,2, 9,4, 6,3 и 2,9 кг соответственно. Табл. I, библ.25.

47. Влияние набухания и разрыхляющих веществ на распадение таблеток. **Nakai Yoshinobu,Nakajima Shinichiro,Fukuoka Eihei. Effect of swelling of disintegrants on tablet disintegration. - J. of the Pharmaceutical Society of Japan,1977,vol.97,N 10,p.1058-1063** (яп.). РЖ Химия, I978, I4 0280.

На время распада таблеток, содержащих в качестве разрыхляющего средства МКЦ, картофельный или кукурузный крахмал, влияет повышение их объема вследствие набухания. Полное набухание всех разрыхлителей происходит за 60 с. Наименьшее время (20 с) имеет кукурузный крахмал. Выведены уравнения набухания во времени. Табл.3, ил.8, библ.9.

48. Галеновые препараты с точки зрения исходных соединений. Наполнители. Целлюлоза. **Pourcelot-Roubeau Y.,Verain A. La formulation galenique face a la matiere premiere cas d'un excipient: la cellulose.- $1^{er}$Congr.int.technol.pharm.,Paris,1977,vol. 1, p.209-218** (фр.). РЖ Химия, I978, II 03I4.

Приведены принципы подхода к выработке точных норм оценки свойств, в частности, сыпучести и когезии, исходных соединений для таблеток. На примере ПЦ, применяемой в качестве наполнителя, рассмотрен контроль физико-химических свойств Ц, приведены стандартные испытания, позволяющие предсказать реологические и механические свойства приготовленных порошкообразных масс. Рассмотрены критерии оценки качества полученных таблеток (пористость, результаты электронной микроскопии и рентгеновского исследования).

49. Механизм смазывания поверхности. Влияние продолжительности смешивания скользящего вещества и инертного наполнителя на характеристики порошков и свойства прессованных таблеток. **Shah A.C., Mlodozeniec A.R. Mechanism of surface lubrication: influence of duration of lubricant-excipient mixing on processing characteristics of powders and properties of compressed tablets.-J. of Pharmaceutical Science,1977,vol.66, N 10, p.1377-1382** (англ.). РЖ **Химия, I978, I4 029I.**

При изучении влияния на свойства фармацевтических порошков

и таблеток из них добавок скользящих веществ в качестве моделей применяли МКЦ и лактозу. Установлено, что с увеличением времени смешивания МКЦ и лактозы со скользящими веществами насыпной объем смесей резко снижается, уменьшая твердость таблеток. Наибольшее влияние на насыпной объем смеси с МКЦ оказывает стеарат кальция.

50. Исследование влияния микрокристаллической целлюлозы на высвобождение некоторых лекарственных веществ из таблеток. **Szlaski Ja., Zakrewski Z.,Furmanczyk Z. Badanie wplywu mikrokrystallieznej celulozy na uwalnianie niektorych srodkow leczniczych z tabletek.- Farmacja polska, 1977, t.33, N 12, s. 723-724**(польск.). РЖ **Химия,** I978, I5 0370.

Исследовано влияние МКЦ на высвобождение из таблеток аминофеназона, циклобарбитала, малеата эргометрина, салициламида. Установлено, что введение МКЦ положительно влияет на свойства таблеток. Табл.I, библ. II.

5I. Оптимизация состава таблеток фенилбутазона и аминофеназона методом планирования эксперимента. **Welikowa E.,Jonowa R., Jontschew C. Optimierung der Zusammensetzung von Tabletten aus Phenylbutazon und Aminophenazon mit Hilfe der Versuchsplanung.-Pharmazie,1977,Bd.32,N 8-9,S.502-504**(нем.).РЖ Химия,I978,I4 0278.

Методом математического планирования эксперимента проведена оптимизация состава таблеток фенилбутазона и аминофеназона с добавками МКЦ типа **Avicel** PH-IOI, Аэросила 200, талька, этил-Ц, стеарата Mg . Основными параметрами, определяющими оптимальный состав таблеток, служили распадаемость (45 с), механическая прочность (5,76 кг), устойчивость к истиранию (0,173%) и средний вес таблеток (0,330I г). Табл. 2, ил.5, библ.9.

52. Физико-химические свойства и сорбция в кишечнике смеси хлорамфениколпальмитата с микрокристаллической целлюлозой. **Yamamoto Keiji,Matsuda Shuji,Nakano Masahiro,Arita Takaichi, Nakai Yoshinobu.- J. of the Pharmaceutical Society of Japan,1977,vol.97, N 4, p.367-372( яп.). РЖ Биохимия, I978, 2 Х265.**

Использование МКЦ в смесях с хлорамфениколпальмитатом приводит при введении приготовленных препаратов через рот к лучшему и более равномерному поглощению лекарства.

53. Стойкость таблеток хлордиазоэпоксида. Martinez V.L. Ensayos de estabilidad de comprimidos de clordiazepoxido. - Ciencia e industria farmaceutica,1978,vol.10,N 2,p.31-40( исп.).РЖ Химия,1979, 5 039I.

Исследовано влияние температуры и влажности на устойчивость хлордиазоэпоксида в различных твердых наполнителях. Из всех изученных веществ наибольшую устойчивость лекарственного вещества обеспечивали МКЦ и фосфат Ca и гранулированная смесь мальтозы и глюкозы. Таблеточные матрицы были получены прямым прессованием.

54. Палочки против пота,полученные изостатическим прессованием. Raynor G.E.,Steuernagel C.R. Antiperspirant sticks by isostatic compression.- Manufacturing Chemist and Aerosol News,1978,vol.49, N 4, p. 65-66 (англ.). РЖ Химия, 1978, I8 Т52.

МКЦ марки PH-105 в сочетании с измельченным порошком хлоргидрата Al и активным носителем может быть спрессована в сухом состоянии до образования твердых форм, применяющихся как средство от пота и имеющих достаточно высокие прочность и эластичность, однородный состав. Состав не загрязняет одежды, безопасен, отвечает требованиям комфорта по отношению к коже и не изменяется в процессе старения. МКЦ высокой степени чистоты получали из Ц путем удаления из нее кислотным гидролизом аморфной части. После гидролиза водную суспензию очищали и сушили распылением. Размер частиц (от десятых мкм до десятков и сотен мкм) контролировали изменением условий гидролиза и сушки. Частицы, представляющие собой агрегаты микрокристаллов, обладают способностью к значительным перемещениям и сдвигам, обеспечивающим протекание деформаций и перестроек блоков. Ил.6, библ.3.

55. Порошкообразная привитая целлюлоза. Пат. I500229 (Англия). Powdered grafted cellulose.- Изобретения в СССР и за рубежом, 1979, С 08, № 4, с.45.

ПЦ, привитая сополимером акрилата Na , акриламидом и другими гидрофильными звеньями, используется при получении тампонов с хорошими адсорбционными свойствами. Перевязочный материал получают из указанной привитой Ц, послойно распределенной между древесной пульпой. Санитарные салфетки содержат мягкую прокладку из древесной пульпы с центральным слоем указанной привитой ПЦ.

56. Изготовление препаратов на основе целлюлозного порошка. Magister G.,George J.,Ulber G. Пат. I37I86 (ГДР). Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen Produkten aus Zellulosepulver.- Опубл. 22.08.79. РЖ Химия, 1980, 7 Т79 П.

См. 4.4.44.

57. Новый наполнитель и содержащий его лекарственный препарат. Takeo Kimihiko, Aoyagi Tetuya, Tamada Akimitsu . Пат. 4I59345 (США). Novel excipient and pharmaceutical composition containing the same. - Опубл. 26.06.79. РЖ Химия, 1979, 24 025I П.

Для производства таблеток, капсул, порошков, микрогранул и других лекарственных форм патентуется использование нового наполнителя, обеспечивающего хорошие структурно-механические и физические свойства этих композиций. Наполнитель представляет собой МКЦ,получаемую в результате кислотного гидролиза или щелочно-окислительного расщепления древесной пульпы или регенерированных волокон с последующим тонким измельчением,со следующими показателями: средней СП 60-375, кажущимся удельным объемом I,6-3,I мл/г, углом естественного откоса 35-42$^{0}$. Табл. I7.

58. Микрокристаллическая целлюлоза в качестве среды для лекарств. Такэо Кимихико, Аояняги Тэцуя, Тамада Акимицу. Заявка 54-20I26 (Япония). - Опубл. I5.02.79. РЖ Химия, 1980, I 0283 П.

Фармакологические составы (капсулы, таблетки, порошки, гранулы) содержат I5-35% МКЦ. Способ получения см. 2.I.95. Ил.6.

59. Avicel в суспензиях - дисперсия, реология и учение о коллоидах. Falkiewicz M. "Avicel" in suspensions - dispersion, rheology and colloid science. - Soap /cosmetics/ Chemical Specialties,1979, vol.55,N4,p.27,30,32,34(англ). РЖ Химия, 1980, I P664.

См. 3.I.I0I.

60. Микрокристаллическая целлюлоза в косметических и туалетных препаратах. Stevens E.P.,Steuernagel C.R. Microcrystalline cellulose in cosmetics and toiletries.- Manufacturing Chemist and Aerosol News, 1979, vol.50, N 6, p.53,55-56(англ). РЖ Химия, 1980, 2 P5I3.

Обсуждены свойства и возможности применения МКЦ в косметических препаратах различного назначения. Приведены рецептуры. Ил. 2.

61. Длительно действующий фармацевтический состав. Allerton R. Пат. I56I204 (Англия). Sustained release pharmaceutical composition. Опубл. I3.02.80. РЖ Химия, I980, I5 0200 П.

Патентуются фармацевтические длительно действующие составы в твердых желатиновых капсулах, содержащие активный ингредиент (I) и МКЦ. В качестве (I) используют dl -I-изопропиламино-3--(I-нафтокси)-пропанол-2 (пропранолол). Пролонгирование обеспечивается за счет покрытия капсул, содержащих гранулы (I) и МКЦ, пленками этил-Ц и оксипропилметил-Ц. Капсулы используют при лечении стенокардии, сердечной аритмии и гипертонии. Пример. 60 кг хлоргидрата (I) и 40 кг МКЦ смешивают I0 мин с 50 кг воды, массу протирают через перфорированный цилиндр до получения частиц диаметром I мм, которые превращают в сферические гранулы во вращающейся роторной установке (300-400 об/мин). Гранулы сушат при 60°, протирают через сито I,4 мм, затем через сито 0,7 мм. I00 кг гранул помещают в дражировальный котел, в который подают со скоростью 750 мл/мин раствор 9 кг этил-Ц и I кг оксипропилметил-Ц в смеси I00 л $CH_2Cl_2$ и I00 л метанола. Покрытые гранулы протирают через сито I,4 мм и инкапсулируют в твердые желатиновые капсулы из расчета содержания в каждой капсуле I60 мг хлоргидрата (I). Примеров I6.

62. Противоязвенные препараты. Пат. 2443245 (Франция). Nouveaux agents auti-ulcère et compositions pharmaceutiques les contenant.- Опубл. 4.07.80. РЖ Химия, I98I, I7 0I34.

МКЦ, Са-соли КМЦ, оксипропил-Ц используют при получении гранул лекарственного препарата, содержащего соединения формулы RX (где R -насыщенный или ненасыщенный алифатический радикал, X - COOR′ или OH ) и предназначенного для лечения болезни, вызванной резерпином, уксусной кислотой и др. Табл.6, примеров 4.

63. Разработка способа измельчения микрокристаллической целлюлозы. Perzynski B., Adamczak B., Porawski A. Z bagań nad opracowaniem sposobu rozdrabniania celulozy mikrokrystalicznej.-Prace instytutu technologii drewna,1980,t.27,N 1/2(93/94),s.23-32(польск.). РЖ Химия, I98I, I3 Т43.

Пригодной для фармацевтической промышленности является МКЦ, измельченная мокрым способом в шаровой мельнице, оснащенной мешалкой; насыпной вес 0,44-0,5 г/см$^3$. См. 3.I.II2.

64. Длительное освобождение из инертных форм. I. Влияние микрокристаллической целлюлозы на освобождение аминофиллина и теофиллина. Said S., Al-Shora H. Sustained release from inert matrices. 1.Effect of microcrystalline cellulose on aminophylline and theophylline release.- International J. of Pharmaceutics, 1980, vol. 6, N 1, p.11-18(англ.). РЖ Биохимия, I98I, 2 Ч337.

Исследовали освобождение аминофиллина и теофиллина из лекарственной формы с различным соотношением МКЦ и глицерилмоностеарата или пропиленгликольмоностеарата. Показано, что скорость освобождения лекарственных препаратов возрастает с увеличением этого соотношения, логарифм константы скорости пропорционален содержанию МКЦ.

65. Диспергируемый в воде материал и изделия из него. Hele W.H. Заявка 80I6238 (Англия). A water-dispersable material and articles made therefrom. - Опубл. 28.0I.8I. РЖ Химия, I98I,2I Т28I П.

ПЦ в количестве 25-65% входит в состав композиции, используемой для формования жестких изделий санитарного назначения - подкладных суден, приемников мокроты, мочи и т.п. Подробнее см. 4.4.53.

66. Гранулы целлюлозы и способ их получения. Morse E.B. Пат. 4269859 (США). Cellulose floc granules and process. - Опубл. 26.05.8I. РЖ Химия, I982, 6 0252 П.

Патентуется способ получения мелкодисперсных гранул (650 меш) Ц, используемых для приготовления лекарственных форм компрессивным методом. Получаемые лекарственные формы имеют хорошую растворимость в воде, лучше усваиваются организмом, стабильны при хранении.

67. Способ получения таблеток, мгновенно снимающих колику. Zeitoun P., Brisard P. Заявка 247II86 (Франция). Nouveaux comprimés a delitescence colique, ainsi qu leur procede de preparation.- Опубл. I9.06.8I. РЖ Химия, I982, I7 0220 П.

Таблетки для мгновенного снятия колики состоят из ядра, содержащего активный ингредиент, ядро покрыто первым слоем на основе пленкообразующего, не подвергаемого старению в нейтральной или щелочной среде материала, например, МКЦ и этилцеллюлозы, и вторым слоем, не растворимым в кишечном соке. Первый слой составляет 0,5-I0% от веса ядра и содержит 30-80% МКЦ. Табл. I, примеров 3.

68. Наполнители для спермицидов. Gazzani G. Заявка 2484838 (Франция). Véhicules pour substances spermicides.- Опубл. 24.I2.8I РЖ Химия, I983, 2 0252 П.

МКЦ (45%) используют в композиции применяемых внутривлагалищно таблеток, содержащих нонилфеноксиполиэтоксиэтанол, полигликоль, модифицированный эпихлоргидрином структурированный гидрофильный декстран и др.

69. Лекарственный препарат, содержащий масляный активный компонент. Такэо Кимихико, Хирано Тоитиро, Сато Фумихико. Заявка 56-77I3 (Япония). Опубл. 27.0I.8I. РЖ Химия, I982, 6 0249 П.

Композиция содержит 25% МКЦ. В качестве адсорбента масляного активного вещества (например, витамина А) применяют крахмал (I0%). Библ. 2.

70. Способ получения распадающихся составов для лекарственных и косметических препаратов. Омити Тэрацунэ. Заявка 56-53624 (Япония). - Опубл. I3.05.8I. РЖ Химия, I982, I3 0274 П.

Предложенный способ получения распадающихся составов основан на смешении 40-80% ПЦ (средняя СП 200-500) и 20-60% декстрина с последующим добавлением I5-20% смеси к водному раствору, подкисленному лимонной, яблочной, молочной, винной, уксусной, фосфорной или фитиновой кислотой до pH 3-5, добавлением 0,0I-0,I% пищевого ПАВ неионогенного типа, высушиванием смеси при I20-I50°C до содержания влаги ≤ 5% и измельчением порошка до размеров частиц 200-300 меш. Табл. 5, ил.I.

71. Метод исследования изменений шероховатости поверхности таблеток в процессе нанесения пленочного покрытия. Prater D.A., Meakin B., Rowe R.C., Wilde J.S. A technique for investigatigung changes in the surface roughness of tablets during film coating.- J. of Pharmacy and Pharmacology, 1981, vol.33, N 10, p.666-668 (англ). РЖ Химия, I982, 5 0358.

Разработан метод исследования шероховатости таблеток, содержащих лактозу и МКЦ, и таблеточного покрытия, который в сочетании с лабораторной модельной системой покрытия таблеток позволяет установить влияние пленочного покрытия на топографию поверхности.

72. Противоопухолевые и противомикробные препараты. Koshiyama Hideo, Sakai Fumihide, Ohkuma Hiroaki. Пат. 4360458 (США). Antitumor antibacterial agents. - Опубл. 23.II.82. РЖ Химия, I983, I3 0225 П.

Патентуется способ получения антибиотического комплекса BBM-928 из шести компонентов (A,B,C,D,E и F), обладающего противоопухолевым действием и слабой активностью в отношении грамположительных бактерий, основанный на аэроферментации штаммов Actinomycetes на питательной среде, содержащей источники N, C и минеральные соли, с последующей очисткой на смолах. Стерильная питательная среда имеет в числе других компонентов хлопковую муку. Табл. 7, ил. 8, примеров 4, библ. 2.

73. Содержащие бензизоселеназолон фармацевтические препараты и их применение. Piette J.-L., Löhr J.P., Leyck S. Заявка 3027074 (ФРГ). - Опубл. I8.02.82. РЖ Химия, I982, 24 028I П.

Предлагаются обладающие противовоспалительным действием фармацевтические препараты на основе 2- R - I,2-бензизоселеназолонов-3 (2H), в состав капсул которых в числе других ингредиентов входит 20% МКЦ.

74. Синергитическая композиция β-рецептороблокатора с салуретическим средством. Lennert C. Заявка 3027392 (ФРГ). Kombination eines β-Rezeptorenblockers mit einem Saluretikum.- Опубл. 4.02.82. РЖ Химия, I982, 24 0275 П.

Предложен препарат, обладающий синергитическим эффектом. При приготовлении лекарственной формы добавляют до 22% МКЦ и подвергают таблетированию без предварительного гранулирования.

75. Способ получения твердой готовой лекарственной формы. Минков Е.Х., Шекерджийски Р.Д., Драганова Л.И., Нешев Г.К., Дилов Х.В., Гъбев А.А. А.с. 34066 (НРБ). Метод за получаване на твърди дозирани лекарствени форми. - Опубл. 29.07.83. РЖ Химия, 1985, 5 0230 П.

Предложен новый способ получения твердой готовой лекарственной формы, содержащей биопродукт культивирования микроводорослей, в частности, Chlorella spp.,включающий просеивание, смешение просеянного биопродукта с 80% МКЦ или поливинилпирролидона, гомогенизацию, гранулирование, сушку, таблетирование. Табл. 3, примеров 5, библ. 2.

76. Легкогидратируемая целлюлоза и её получение. Cruz M. Пат. 4391973 (США). Readly hudratable cellulose and preparation thereof. - Опубл. 5.07.83. РЖ Химия, 1984, 5 Т3028 П.

См. 2.I.136.

77. Фармацевтические препараты, содержащие в качестве активного вещества 4-(2-окси-3-изопропиламинопропокси)индол. Jehl G., Nougaret J-P. Пат. 634990 (Швейцария). Pharmazeutische Zusammensetzungen mit 4-(2-Hydroxy-3-isopropylaminopropoxy)indol als Wirkstoff. - Опубл. 15.03.83. РЖ Химия, 1983, 24 0110 П.

В составе таблеток в числе прочих ингредиентов используют МКЦ. Примеров 2.

78. Косметические препараты для защиты кожи. Кодама Масами, Симидзу Кацура. Заявка 58-39608 (Япония). - Опубл. 8.03.83. РЖ Химия, 1984, 2 Р585 П.

Патентуются препараты на основе сшиваемых ионами металлов полимеров, которые быстро образуют на поверхности кожи прочную, легко отслаиваемую при необходимости пленку. Эти препараты содержат (везде %) 5-30 водорастворимого альгината, 10-40 соли многовалентного металла, 40-80 МКЦ и, возможно, наполнитель, регулятор сшивания ($Na_3PO_4$ и др.), отдушку, краситель, консервант и другие обычные компоненты. Пример состава: 5 альгината Na 30 цитрата Ca , 65 МКЦ, отдушка и краситель. Смесь размешивают с двумя объемами воды и наносят на кожу. Ил. 23.

79. Стабильные таблетки глюкоманнана. Уэда Юдзо. Заявка 58-85816 (Япония). - Опубл. 23.05.83. РЖ Химия, 1984, I6 0243 П.

Предложены устойчивые при хранении таблетки глюкоманнана, содержащие МКЦ (5-30%) в качестве разрыхлителя и скользящего вещества. Таблетки получают с сахарным или пленочным покрытием. Скорость распада таблеток глюкоманнана ~ 3 мин, прочность ≤ 5 кг.

80. Материал для припарок с хорошим удерживанием воды. Икэда Сайдзо. Заявка 58-I948II (Япония). - Опубл. I2.II.83. РЖ Химия, I985, 5 03I9 П.

Материал для припарок содержит микрофибриллы Ц, суспендированные в воде. Пример. На марлю (I00xI00 мм) наносят пасту Ц (2% твердой части). Четыре таких слоя помещают между пластинками из пластмассы и сверху кладут груз в 2 кг. Избыток пасты удаляют, затем извлекают марлю, взвешивают и измеряют количество оставшейся в ней влаги. Оно составляет 27,5 г (в этаноле 6,7 г).

8I. Физико-химическая характеристика не содержащей абразивных агентов зубной пасты на базе микрокристаллической целлюлозы, обладающей гигиеническим и профилактическим действием. Димитрова Н., Драганова К., Боянова В. Физикохимична характеристика на безабразивна паста за зъби на основе микрокристална целулоза с хигиенен и профилактичен ефект. Трудове на научноизследователския химико-фармацевтичен институт (НРБ), I983, т.I3, с.I7I-I78. РЖ Химия, I983, 20 Р624.

Дана физико-химическая характеристика не содержащей абразивных веществ зубной пасты, разработанной на базе МКЦ. Прослежены изменения реологических параметров пенообразования и содержания активного фтора составов, хранящихся в различных температурах.

82. Получение микрокристаллической целлюлозы из соломы зерновых и оценка её как таблеточного наполнителя. Jain J.K., Dixit V.K., Varma K.C. Preparation of microcrystalline cellulose from cereal straw and its evaluation as a tablet excipient.-Indian J.of Pharmaceutical Sciences,1983,vol.45,N 2, p.83-85(англ.). РЖ Химия, I984, I 02I4.

Изучена МКЦ из пшеничной соломы в качестве таблеточного наполнителя. Определены твердость, крошковатость, однородность, распадаемость и $T_{50\%}$ таблеток, содержащих МКЦ и ацетилсалициловую кислоту или МКЦ и крахмал. Сделан вывод, что таблетки удовлетворяют фармацевтическим требованиям и МКЦ может быть использована в качестве таблеточного наполнителя. Табл.2, библ. 5.

83. Микрофибриллированные целлюлозные продукты: свойства, применения и комерческий потенциал. – Turbak A.F.,Snyder F.W.,Sandberg K.R. Microfibrillated cellulose product: properties, uses, and commercial potential. – J of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1983, vol.37, p.815-827(англ.).

См. I.22.

84. Способ изготовления гранулированной целлюлозы. Morse E.E. Пат. 4438263 (США). Cellulose granules and process for producing the same . – Опубл. 20.03.84. РЖ Химия, I984, 22 Т3039 П.

Ц гранулы с объемной массой 4 мл/г применяют в медицине для таблетирования различных препаратов. Способ получения см. 2.2.26.

85. Способ применения эластазы для лечения артритных изменений. Sawada Tohri. Пат. 4446I29 (США).Method for treatment of arthrosis deformans with elastase. – Опубл. I.05.84. РЖ Химия,I985, 5 0289 П.

Патентуется препарат для лечения артритных изменений, содержащий эластазу, таблетки которого содержат ~30% МКЦ. Табл. 5, примеров 2, библ. I.

86. Поглощающий материал. Espy H.H. Пат. 4458042 (США). Absorbent material . – Опубл. 3.07.84. РЖ Химия, I985, 6 ФI69 П.

ПЦ используют при получении поглощающего материала, содержащего до 3-30% заменителя Ц – полиэтилена низкого давления. Беленую лиственную Ц диспергируют в воде с I0% синтетического заменителя, концентрация твердых веществ ~ 2%. Из суспензии формуют полотно на бумагоделательной машине, обезвоживают его и сушат. Плотность сформованного листа 0,023 г/см$^3$. Лист измельчают на молотковой мельнице и образовавшуюся массу греют I0 мин при I50$^0$. Полученный поглощающий материал имеет емкость по физиологическому раствору I3,6 мл/г, материал, не содержащий полиэтилен, – I2,I мл/г. Табл.2, примеров 7, библ. 8.

87. Кристаллическая целлюлоза с высокой степенью белизны. Кобаяси Сигэо, Арита Сюдзи, Фудзимото Тэцуя. Заявка 59-460I (Япония). – Опубл. II.0I.84. РЖ Химия, I984, 22 Т30I5 П.

МКЦ с высокой степенью белизны применяют в фармацевтической промышленности. Способ получения см. 2.I.I52.

88. Агент, усиливающий действие противоопухолевого препарата. Накацугава Дзюити. Заявка 59-I05I9 (Япония). – Опубл.20.0I.84. РЖ Химия, I985, 4 0I7I П.

В состав капсулы, содержащей R -I- β - D -арабинофуранозиладенин-5'-фосфат,входит до II% МКЦ. Табл.4.

89. Зубная паста. Кояма Такахиро. Заявка 59-332I0 (Япония). – Опубл. 23.02.84. РЖ Химия, I985, I3 Р6I3.

С целью повышения коллоидной устойчивости, абразивных свойств и способности не растекаться на щетке предложено вводить в зубные пасты 0,5-6% МФЦ. Ил.2.

90. Сравнительное изучение микрокристаллической целлюлозы производства ПНР с импортным Avicel PH IOI. Ч.II. Оценка пригодности микрокристаллической целлюлозы для изготовления таблеток. Chodkowska-Granicka B. Badania porównawcze krajowej celulozy mikrikrystalicznej z importowanym Avicelem PH101.Cz.II. Ocena przydatnosci krajowej celulozy mikrokrystalicznej do wytwarzania tabletek. – Farmacja polska,1984, t.40,N 10, s.531-533 (польск.). РЖ Химия, I985, I9 02I5.

Исходя из проведенных исследований сделан вывод, что МКЦ по своим свойствам эквивалентна Avicel PH IOI. Параметры таблеток, изготовленных с указанными видами Ц, существенно не отличаются друг от друга.

См. также 2.I.28, 2.I.37, 2.I.54, 2.I.67, 2.I.75, 2.I.79, 2.I.80, 2.I.I00, 2.I.II4, 2.I.I27, 2.I.I29, 2.I.I44, 2.I.I46, 2.2.9, 2.2.I7, 2.2.I9, 2.2.25, 3.I.56, 3.I.73, 3.I.8I, 3.I.93, 3.I.III, 3.I.II4, 3.I.I25, 3.I.I42.

## 4.3. Применение отраслями пищевой промышленности

I. Способние вспениваться продукти, содержащие раздробленние агрегати кристаллитов целлюлози. Herald C.T., McGinley E., Battista O.A. Пат. 3067037 (США). Foamable products containig disintegrated cellulose crystallite aggregates. - Опубл. 04.I2.62. РЖ Химия, I964, 16 П85 П.

Патентуется способ производства вспениваемых или взбиваемых отделочных материалов-полуфабрикатов, содержащих Ц с СП I25-375. Пример: 32 в.ч. агрегатов кристаллитов Ц (Ц 235, влажность 68,5%, размер частиц ~ 300 мкм) смешивают с 68 в.ч. води и растирают в течение I5 мин при 6I об/мин, получая однородний студень. Отделочний полуфабрикат приготовляют по рецептуре: I0% агрегатов кристаллитов Ц, I0% обезжиренного сухого молока, 66,3% води, 2,5% пропиленгликоля, I0% сахарози, I% моностеарата глицерина, 0,2% ванильного экстракта. После взбивания получают стойкую пену.

2. Микрокристаллическая целлюлоза - новий ингредиент пищевых продуктов. Herald C.T. Microcrystalline cellulose.-Manufacturing Confectioner, 1962, vol.42, N 6, p.41,43 (англ). РЖ Химия, I963, 6 PI90.

3. Применение патоки усовершенствованной технологии производства. Leigton A.E. Corn syrup technology has progressed. - Confectionary Production, 1962, vol.28, N 9, p.779-781, 828 (англ.). РЖ Химия, I963, I3 P63.

Регулирование калорийности изделий возможно путем добавления в них МКЦ, которая не имеет ни вкуса, ни запаха и совершенно не усваивается человеческим организмом.

4. Применение синтетических загустителей в пищевой промышленности. Glicksman M. Utilization of synthetic gums in the food industry.-Advances Food Research, 1963, vol.12, p.283-366 (англ.). РЖ Химия, I964, 22 P213.

Обзор. Рассмотрены свойства и применение в различных отраслях пищевой промышленности ряда производных Ц, в том числе и МКЦ.

5. Покрытие из агрегатов кристаллитов целлюлози. Battista O.A. Пат. 3I575I8 (США). Coatings of cellulose crystallite aggregates.- Опубл. I7.II.64. РЖ Химия, I966, I4 C985 П.

Для упаковки пищевых продуктов (овощей, мороженого, сладостей, масла, сыров или мяса) применяют плотно облекающие их сплошные покрытия из механически измельченных агрегатов кристаллитов Ц (АКЦ) с размером частиц от I до 300 мкм, с предельной СП I5-375; в покрытие входит также в количестве I-I0 вес.% съедобный, растворимый в воде полимер, например КМЦ, метил-Ц или ПВС, увеличивающий механическую прочность пленки из АКЦ и являющийся защитным коллоидом. Метод упаковки пищевых продуктов состоит в нанесении на их поверхность 0,5%-ной водной суспензии АКЦ, высушивании покрытия и поддерживании пищевых продуктов в замороженном состоянии. АКЦ получают из различных видов Ц (хлопковой, древесной, регенерированной) путем их кислотного гидролиза с последующим механическим измельчением полученного продукта, представляющего собой более устойчивую к гидролизу кристаллическую часть Ц. При получении АКЦ обрабатывают Ц кипящим 2,5 н раствором HCl ; остаток промывают водой, дополнительно механически измельчают и высушивают. Предельная СП 200-300. Для получения АКЦ с меньшей предельной СП, например 60-I25, гидролизуют Ц, предварительно мерсеризованную I8%-ным NaOH ; а АКЦ со средней предельной СП I5-60 получают из регенерированных Ц. При обработке водой АКЦ образуют гели, которые наносят на поверхность упаковываемых в замороженном состоянии пищевых продуктов. Пленки из АКЦ хорошо пристают к поверхности различных материалов и удаляются с них действием воды без повреждения поверхности. Фракции АКЦ с частицами < 0,2 мкм дают бесцветные и прозрачные пленки (при pH 2-II), при величине частиц до I мкм получаются пленки тоже бесцветные (при pH 4-I0). Мутные, молочно-белого цвета пленки образуются при величине частиц АКЦ от I до 5-I0 мкм. На поверхности пищевых продуктов и других материалов: стекла, металла, полимерных материалов, бумаги и т.п. - пленки обладают хорошей адгезией и выдерживают большие механические усилия. Указаны другие области применения.

6. Способ окраски пищевых продуктов. Battista O.A. Пат. 3I6254I (США). Method of coloring foods and other materials and the resulting product.-Опубл. 22.I2.64. РЖ Химия, I966, I0 P263 П.

Патентуется способ равномерного окрашивания различных пищевых продуктов введением в них мелких агрегатов кристаллитов Ц (АКЦ), несущих красящее вещество. СП Ц в АКЦ должна быть от I5 до 375, АКЦ должны содержать по крайней мере I% частичек < I мкм. Наносимый на АКЦ краситель может быть как водорастворимым, так и жирорастворимым. Пример. АКЦ получают гидролизом сульфитных опилок 0,5%-ным раствором $HCl$ в течение 60 мин при I2I°, промывают их и сушат распылением до 4-5% остаточной влажности. Готовые АКЦ содержат Ц с СП 220 и размером частиц от I до 250-300 мкм. Окрашивающую смесь приготовляют смешиванием 50 г этанола с 50 г воды и 0,5 г водорастворимого красителя желтого № 6. Помещают её в смеситель Hobart № 50 и добавляют при размешивании 75 г АКЦ. После 5-I0 мин вымешивания краситель абсорбируется, и смесь превращается в яркоокрашенную, сухую на вид массу, содержащую 42% АКЦ, в которых присутствуют частички размером I-2 мкм. Удаляют этанол, рассыпают массу тонким слоем и дают ей подсохнуть при температуре ~ 20°. Готовая сыпучая окрашивающая смесь АКЦ пригодна для окраски продуктов с высоким содержанием воды и малым количеством жира, например лапши, спагетти, бисквитов и др. Пример I, библ. 3.

7. Получение тонкодисперсного порошка целлюлозы. Тай Хидэо, Хори Йосиаки. Пат. 39-9099 (Япония). - Опубл. 30.05.64. РЖ Химия, I966, 20 С349 П.

ПЦ, полученная по данному патенту, рекомендована для использования в качестве наполнителя в производстве пищевых продуктов. Такая ПЦ не растворяется в воде, хорошо диспергируется в ней и масле, не имеет запаха, вкуса, совершенно безвредна для людей и животных, химически стойка. См. 2.I.22.

8. Метод получения агрегатов кристаллической целлюлозы в особой форме. Battista O.A. Пат. I0I0477 (Англия). Method of making cellulose crystallite aggragates in particulate form and product of such method. - Опубл. I7.II.65. РЖ Химия, I966, I8 Р209 П.

См. 2.I.27.

9. Способ обработки пищевых продуктов перед замораживанием для сохранения их вкуса и аромата. Масуда Тоиро. Пат. 40-2522I

(Япония). - Опубл. 4.II.65. Рж Химия, I967, I5 РI4 П.

По патентуемому способу поверхность пищевых продуктов (после предварительного их консервирования солью или сахаром) покрывают водной дисперсией МКЦ, которую получают гидролизом Ц кислотой до СП в пределах 40-400.

I0. Рецептуры пищевых смесей при аэрозольной упаковке. Fassnacht J.H., Bower F.A. Food formulations adapted to aerosol packaging.- Food Technology, 1965, vol. 19, N 8, p. 44 - 46, 48 (англ.). РЖ Химия, I966, 5 Р294.

Одним из лучших диспергаторов и стабилизаторов пенообразного состояния при аэрозольной упаковке пищевых продуктов является Ц препарат Avicel , небольшая добавка которого обеспечивает высокую гомогенность продукта. В работе приведены рецептуры кремов, паст, сиропов, рекомендуемых для аэрозольной упаковки. В зависимости от состава смеси и конструкции аэрозольной упаковки продукт может разбрызгиваться в виде мелкого тумана, выдавливаться каплями или равномерным потоком.

II. Новые пищевые ингредиенты. Ingredients'66. Microcrystalline cellulose more functional now. - Food Engineering, 1966, vol.38, N 5, p.73-75, 83-84, 87-90, 93 (англ.).

Сообщается о многих и разнообразных добавках, улучшающих товарный вид, сохранность, вкус, аромат и другие потребительские свойства различных пищевых продуктов. В частности, отмечается, что широкое распространение получил новый вид МКЦ, содержащий 3% карбоксиметилцеллюлозы, известный под названием Avicel-RC . Avicel нерастворим в воде, имеет очень малые размеры частиц, что позволяет получать его в виде тонкодисперсной системы в жидких продуктах и придавать им желательные физические, в частности реологические свойства. Avicel находит разностороннее применение для перевода в пастообразное состояние растворов (сахара и других материалов), получения эмульсий, сохранены достаточно вязкой консистенции полужидких продуктов.

I2. Способ получения изделий, наполненных кристаллитами целлюлозы. Battista O.A. Пат. 3357845 (США). Shaped articles containing cellulose crystallite aggregates having an avarage level-off D.P. -

Опубл. I2.I2.67. РЖ Химия, I969, 8 CI078 П.

Патентуется способ получения прозрачной пластичной пленки на основе гидрат-Ц, содержащей 0,0I-9% МКЦ. Пленка обладает улучшенной стабильностью по размерам и накрашиваемостью; пригодна для заворачивания пищевых продуктов, в том числе и мясных. Подробнее см. 4.4.I3.

I3. Метод приготовления продукта для курения из целлюлозы. Briskin T.S., Ward G.R. Пат. 3478752 (США). Cellulosic smoking producht and method in the prepartion of same. - Опубл. I8.II.69. РЖ Химия, I97I, 2 CI086 П.

ПЦ для наполнения сигарет и сигар, а также трубок (можно в смеси с табаком) получают путем обработки древесной хорошо очищенной пульпы жидкой двуокисью азота в течение 6-8 суток. Содержание воды в окисляющей среде может быть в пределах I,5-3% на I ч. Ц, расход окислителя 5-I000 (25-50) ч. Реакцию проводят, пропуская газ, содержащий кислород, например, воздух, в количестве 5-50 ч.на I ч.Ц при I5-65$^0$ (25-45$^0$). После удаления $NO_2$ полученную окисленную Ц промывают водой и сушат. Приведен пример. Сигареты с ПЦ имеют приятный дым. Примеров 3, библ.7.

I4. Способ получения модифицированных агрегатов кристаллитов целлюлозы. Battista O.A.Пат. I29785I (ФРГ). Verfahren zum Herstellen modifizierter Cellulosekristallit Aggregate. - Опубл.5.03.70. РЖ Химия, I97I, 5 C452 П.

Модифицированную пищевыми маслами и жирами МКЦ (способ получения см. 2.I.43) используют при изготовлении пищевых продуктов.

I5. Композиция микрокристаллической целлюлозы, высушенная совместно с гидроколлоидом. Tiemstra P.J. Пат. 3573058 (США). Microcrystalline cellulose compositions CO - dried with hydrocolloids.- Опубл. 30.03.7I. РЖ Химия, I972, 2 C386 П.

МКЦ смешивают с водным раствором гидроколлоида (например, желатина, гуммиарабика и др.), смесь гомогенизируют, сушат и измельчают в мельнице до получения порошкообразного продукта. Количество гидроколлоида в смеси 5-50% от веса МКЦ. Полученная сухая композиция при добавлении воды способна образовывать стабильную полуколлоидную суспензию. Композицию применяют в качестве

наполнителя пищевых продуктов для снижения их калорийности. Табл. I, примеров 4, библ. 2.

I6. Колбасные оболочки с матовой поверхностью. Turbak A., O'Brien N.O., Goodenow W.H. Пат. 3833022 (США). Matte finish sausage casing.- Опубл. 3.09.74. РЖ Химия, I975, I2 P268 П.

Ц наполнитель с волокнами средней длины 40-II0 мкм и диаметром I0-20 мкм применяют при изготовлении гидратцеллюлозных или синтетических оболочек с матовой поверхностью. Примеров I3.

I7. Микродиспергирование пищевых ингредиентов. McCormick R.D. Microdispersion - versatile system for selective relase of functional ingredients.-Food Product Development,1976,vol.10,N6,p.19-20 (англ.). РЖ Химия, 1977, 7 P53.

МКЦ производит фирма Food Machinery Corporation (США). В состав марки RC -59I входит главным образом КМЦ. МКЦ RC -59I применяют для изменения вязкости различных сред и в технологии эмульсий на базе водных систем. С добавлением её можно обрабатывать трудно диспергируемые пищевые продукты даже в холодной воде и практически без перемешивания. Наиболее эффективно её использование при микрокапсулировании водорастворимых веществ (например, экстрактов пряностей, красителей и др.). Твердые жиры после их расплавления и добавления МКЦ сразу же после застывания образуют мельчайшие шарики, что в некоторых случаях технологически необходимо. При добавлении МКЦ к некоторым материалам вода быстро проникает в промежутки между образовавшимися частицами дисперсии, отчего объем образуемого продукта может увеличиваться в 6-8 раз. Труднорастворимые полисорбаты, применяемые в качестве консервирующих агентов, при добавлении к ним МКЦ быстро диспергируются даже без нагревания.

I8. Клетчатка в хлебопечении. Влияние на функциональные свойства. Pomeranz Y., Shogren M.D., Finney K.F., Bechtel D.B. Fiber in breadmaking - effects on functional properties. - Cereal Chemistry,1977, vol.54, N 1, p.25-41 (англ.). РЖ Химия, 1977,I7 P80.

Исследовали влияние на хлебопекарные свойства муки и физико-химические показатели качества хлеба различных добавок (3,5, 7,I0 и I5% взамен пшеничной муки), содержащих клетчатку: 7 образцов Ц, 4 образца пшеничных отрубей и др. Сделан вывод о возможности использования для производства диетического хлеба МКЦ или пшеничных отрубей в количестве 7% взамен пшеничной муки. Табл. 4, ил.9, библ.14.

19. Не имеющий запаха чесночный порошок. Миядзи Асаити. Пат. 53-39504 (Япония). Опубл. 21.10.78. РЖ Химия, 1980, 10 Р164 П.

Чеснок погружают в воду с добавлением уксусной кислоты и разбавленной HCl или столовой соли. Кипятят, охлаждают, добавляют $SiO_2$ (в порошке) или оксипропилкрахмал, силикат Al и МКЦ, а затем сушат. Библ. 1.

20. Диетический хлеб, содержащий порошкообразную целлюлозу. Мияо Окихира. Пат. 53-69843 (Япония). - Опубл.21.06.78. РЖ Химия, 1979, 5 Р105 П.

По предлагаемому способу в состав пшеничного или ржаного хлеба, выпекаемого обычным методом, вводят 5-30% ПЦ, приготовленной из древесной пульпы. Указанная Ц нетоксична и содержит менее 7,0% влаги и 0,35% золы, имеет объемную плотность 0,2-0,5 г/мл и pH 5-8.

21. Изготовление препаратов на основе целлюлозного порошка. Magister G.,George J.,Ulber G. Пат. 137186 (ГДР).Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen Producten aus Zellulosepulver. - Опубл. 22.08.79. РЖ Химия, 1980, 7 Т79 П.

См. 4.4.44.

22. Состав для приготовления мягких сливок. Исино Тэйити, Такэо Кимихико. Пат. 54-138157 (Япония). - Опубл. 26.10.79. РЖ Химия, 1980, 17 Р162 П.

50-95% МКЦ и 5-50% диспергирующих средств (природные камеди) смешивают в воде и сушат. Полученный продукт в количестве 0,05-2% (лучше 0,2-1%) смешивают с компонентами сухого молока, растительным жиром, подслащивающими веществами, эмульгирующими средствами и другими компонентами в количестве 0,15-0,4% и водой. Полученная смесь представляет собой мягкие сливки, имеющие хороший вкус и консистенцию, обладающие однородной структурой. Разработанный состав может включать красящие вещества, загустители, студнеобразующие средства, ароматизирующие добавки и др. Табл.8.

23. Новые применения микрокристаллической целлюлозы в качестве стабилизатора, загустителя и волокнистой добавки к пищевым продуктам. Gur-Arieh C.,Cederwall G.D.,Tannahill J.R. New microcrystalline cellulose applications stabilize, thicken, add fiber to products. - Food Product Development,1979,vol.13,N8,p.38,40 (англ.). РЖ Химия, 1980, 6 Т42.

Исследовали применение МКЦ (Avicel RC-591, Avicel CL-611, Avicel PH-101)в качестве стабилизатора, загустителя, непитательного наполнителя и волокнистой добавки к пищевым продуктам. (Для справки: Avicel RC-591- коллоидная форма МКЦ, смешанной и высушенной с Na-КМЦ; легко диспергируются в воде при постепенном смешивании. Avicel CL-611 - новая форма коллоидной МКЦ, аналогичная RC-591, однако коэффициент вязкости водной дисперсии её значительно ниже, чем у RC-591. Avicel PH-101 не содержит КМЦ и, следовательно, не образует быстро коллоидную суспензию; она предназначена прежде всего для применения в сухом виде. Все три вида МКЦ являются безвкусными, низкокалорийными, имеют статус GRAS). Среди последних применений МКЦ отмечено её использование для придания непрозрачности в заменителях обезжиренного молочного порошка и при приготовлении искусственных молочных напитков с различными вкусовыми добавками - ванилином, шоколадом, бананами, яичным желтком, растертым с сахаром, - по внешнему виду и вкусовым качествам неотличимыми от продуктов, приготовленных на основе обезжиренного сухого молока. Другая область применения МКЦ - консервированные пастообразные замороженные кексы, где она служит эмульгатором. Прекрасные результаты дает использование МКЦ для производства низкокалорийных продуктов (конфет, легких закусок и др.), причем для производства конфет лучшие результаты дает неколлоидная форма МКЦ (Avicel PH-101 ), тогда как коллоидная форма МКЦ (Avicel RC-591 ) обеспечивает хорошие результаты при приготовлении продуктов с калорийностью менее 100 кал на унцию (унция - 28,3 г), вызывая чувство насыщения, подавляя аппетит. (Для сравнения: кусочки картофеля дают 160 кал/унцию.) В качестве источника волокон МКЦ используют для приготовления диетических закусок и высоковолокнистых напитков.

24. Микрокристаллическая целлюлоза в пищевой промышленности. William T. MCC in food processing. - Food Manufacture, 1979, vol. 54,p.30- 31 (англ.). РЖ Химия, 1980, 12 Р326.

МКЦ – инертный, нерастворимый, безвкусный ингредиент, который не влияет на калорийность продукта и не участвует в обмене веществ человека. Она находит все более широкое применение в пищевой промышленности благодаря своим разнообразным функциональным свойствам. Рассмотрены свойства МКЦ и возможности её использования в качестве стабилизатора эмульсий и пены; улучшителя текучести продуктов; агента, ослабляющего затвердевание сыра, уменьшающего загущающие свойства крахмала; стандартизатора вязкости и структуры соусов, подливок и пуддингов; суспендирующего агента для твердых частиц шоколада в стерилизованных шоколадных напитках. Табл. 2.

25. Способ получения гидратцеллюлозной оболочки для колбасных изделий. Сарибаева Р.И., Василькова Т.В., Титов М.А., Александрович Н.Ф. А.с. 770460 (СССР). – Опубл. в Б.И., 1980, № 38.

Гидратцеллюлозная оболочка, содержащая I–15% от массы $\alpha$-целлюлозы в вискозе ПЦ, образованной термокаталитической деструкцией исходного материала в присутствии кислот Льюиса, и обладающая повышенной прочностью в продольном и поперечном направлениях против неармированной вискозной пленки, что обеспечивает стабильность размеров изделия после заполнения фаршем, а также повышенной (I0,0–II,2 г/дм$^2$ за 24 ч) паропроницаемостью, пригодна для получения копченых колбас. Примеров 4.

26. Микрокристаллическая целлюлоза в качестве компонента желейных кондитерских изделий. Brawerman A. Пат. 4216242 (США). Microcrystalline cellulose in preezable -gel- conffection compositions.- Опубл. 5.08.80. РЖ Химия, 1981, 6 Р96 П.

Патентуется способ получения изделий (пригодных для изготовления пудингов, начинок для пирогов), имеющих при ~20° консистенцию от жидкой до пудингообразной, и предназначенных для замораживания перед употреблением. В качестве главных компонентов стабилизирующей системы, позволяющей избежать явления синерезиса, используют пептизированную МКЦ, КМЦ, камедь ксантан, модифицированный крахмал маниоки, альгинаты щелочных металлов и др. Табл. 5, библ. 6.

27. Получение коллоидного хлорида серебра на полисахаридных носителях. Farkas J., Kuniak L., Zemek J., Putek J., Nevydal J. А.с. I86397 (ЧССР). Sposob pripravy koloidneho chloridn strieborneho na polysachardovom nisici. -Опубл. I5.II.80. РЖ Химия, I98I, 23 Р352 П.

В стойком от коагулирования состоянии хлорид серебра рекомендовано получать на тонкоизмельченных полисахаридных носителях (Ц, крахмал). Вначале проводят насыщение носителя раствором $AgNO_3$, а затем обрабатывают его хлористыми солями. Готовый продукт содержит 4–8% AgCl, прочно связанного с носителем, и находит применение в виноделии.

28. Консервирование пищевых продуктов, в частности хлеба, рыбы, мяса, овощей, плодов. Фукадзава Татэтаро. Пат. 55-2273 (Япония). – Опубл. I9.0I.80. РЖ Химия, 1980, 22 Р10 П.

Адсорбент (ПЦ, крахмал, сахар, $SO_2$, тальк и др.), содержащий адсорбированный этанол, помещают в перфорированной капсуле в пакет или другую емкость с продуктом, после чего емкость герметизируют. Упакованный таким способом хлеб сохраняется без плесневения в течение 60 суток вследствие присутствия паров этанола (300–I000 мг/кг). Хлеб, хранящийся в обычных условиях в течение трех суток при 25°С, подвергается плесневению. Хлеб, рыбу, мясо, плоды и овощи можно хранить таким способом без добавления антисептиков, которые могут сообщать продуктам посторонний вкус и запах. Скорость испарения этанола можно регулировать подбором адсорбента и температуры хранения.

29. Применение кристаллической целлюлозы в пищевых продуктах. Takeo Kimihiko. – Food Science, 1980, vol.22, N 4, p.114-116 (яп.). РЖ Химия, 1980, I9 Р205.

30. Микрокристаллическая целлюлоза как эталонный материал для определения свойств поглощения водяных паров пищевыми продуктами. Wolf V.W., Spieß W.E.L., Weisser H., Gal S., Bizot H. Mikrokristalline Zellulose als Referenzmaterial zum Bestimmen.- Z. für Lebensmittel- Technologic und Verfahrenstechnik, 1980, Bd.31, N 3, S.148-154 (нем.). РЖ Химия, I980, 20 Р36.

См. 3.I.II5.

3I. Пищевое применение соевой клетчатки. Soy fiber concentrate aids in producing foods that meet nutritional guidelines. -Food Process,1980, vol.41, N 4, p.44-46 (англ.). РЖ Химия, I980, 20 Р24.

Отмечается, что остающаяся после экстракции жира, отделения белков и углеводов соевая клетчатка (СК) является полезным пищевым компонентом и может найти разнообразное применение. При введении её в состав пищевых продуктов она снижает их общую калорийность, содержание в них жира и холестерина. Продукты с добавлением концентрата СК могут поглощать лишь пониженное количество жира. При использовании СК в рецептуре хлебобулочных изделий она, не вызывая снижения общей влажности, препятствует их черствению. СК успешно используют в производстве колбасных изделий типа колбасного хлеба. В тесто для булочек её добавляют в количестве I-2%, при этом улучшается вкус и другие качества изделий: способность впитывать жир снижается на I7% при добавлении I% СК и до 40% - 2% СК. Концентрат СК богат пектином и камедями. Это делает его очень хорошим загустителем для закусок, приправ и супов. В настоящее время концентраты СК вырабатываются в сравнительно небольших количествах на экспериментальных установках, но в ближайшее время ожидается значительное расширение их производства.

32. Хлеб пониженной калорийности, содержащий большое количество волокон, и способы его получения. Titcomb S.T., Anthony J.A. Пат. I584404 (Англия). Reduced calorie, high fibre content breads and methods of making same.- Опубл.II.02.8I.РЖ Химия,I98I,I7 Р7I П.

Патентуется способ изготовления низкокалорийного белого хлеба, по размерам и объему аналогичного обычному хлебу, в котором на I00 в.ч. пшеничной муки приходился I2-25 в.ч. $\alpha$-Ц, а также необходимое количество пшеничной клейковины, чтобы компенсировать нехватку белка из-за введения Ц наполнителя. Дана рецептура опары и теста. Показано, что введение в готовое тесто 20% $\alpha$-Ц и 7% пшеничной клейковины понижает калорийность хлеба на 28,4%. Табл. 5, примеров 3, библ.2.

33. Микрокристаллическая целлюлоза в качестве компонента выдерживающих замораживание желейных кондитерских изделий. Brawerman A.

Пат. 4264637 (США). Microcrystalline cellulose in preezable -gel-confection compositions. -Опубл. 28.04.8I. РЖ Химия, I982, 4 РII5 П.

МКЦ, например марки Avicel RC-591,предварительно пептизированную или активированную энергичным перемешиванием при интенсивном воздействии сдвига, применяют в качестве одного из главных компонентов стабилизатора для стойких желейных кондитерских изделий, имеющих в замороженном состоянии консистенцию жевательных желейных изделий, а при ~ 2I° консистенцию пудинга. Эти изделия выдерживают хранение при 20° и не подвергаются синерезису. Табл. 6. библ. 29.

34. Процесс получения целлюлозы. Thompson J.B. Пат. 4307I2I (США). Process for preparing cellulose.-Опубл.22.I2.8I. РЖ Химия,I982, I7 Т8 П.

ПЦ из шелухи соевых бобов, гороха, отрубей и др. (способ получения см. 2.I.II6) используют для приготовления низкокалорийной хлеба. Ил. I, библ.6.

35. Использование целлюлозы. Duff M. How to use cellulose.-Food Manufacture,1981,vol.56,N4,p.45 (англ.). РЖ Химия, I98I, 22 Р337.

Предложено использовать для изготовления пищевых продуктов такие Ц препараты, как МКЦ, характеризующаяся низкой реакционной способностью, ПЦ, которая недавно была разрешена для применения в пищевой промышленности, Na- и КМЦ и оксипропилметил-Ц. Ц обладает загущающими, стабилизирующими и аэрирующими свойствами,кроме того она низкокалорийный ингредиент пищевых продуктов, поскольку имеет для этого необходимые свойства. Рассмотрены пищевые продукты, в которых используются те или иные свойства Ц: йогурт, искусственные кремы и меренги, мороженое, напитки, мясные пирожки, булочки с мясным фаршем, колбасы, ароматизаторы и эссенции, картофельные блюда, супы, хлебобулочные изделия, сок с плодовой мякотью, газированные напитки, диетические продукты. Табл. I.

36. Исследование образования белков из отходов целлюлозы. Hecht V. Reaktionstechnische Untersuchungen zur Proteinbildung aus Celluloseabfällen. - Diss. Dokt. Naturwiss. Fak. Math. und Naturwiss

**Univ. Hannover** 1981,87S.(нем.). РЖ Химия, 1983, 20 Т23 Д.

Исследован процесс получения белковых питательных веществ (кормовых) из Ц с помощью микроорганизмов **Chaetomium cellulolyticum** (МО). В качестве субстрата использовали кристаллическую Ц (**Avicel**), а также глюкозу и солому, предварительно обработанную паром или аммиаком. Исследовано влияние интенсивности перемешивания и концентрации вещества на рост МО. Скорость роста МО на МКЦ составила 0,12 $ч^{-I}$, на глюкозе – 0,39 $ч^{-1}$. Снижение числа оборотов мешалки ускоряет рост и активность МО. Продуктивность МО растет с ростом концентрации вещества. Лучшее их использование наблюдали на пропаренной соломе.

37. Полисахариды в пищевых продуктах. **Sanderson G.R., Polysaccharides in Foods.- Food Technology, 1981, vol.35, N 7, p.50-52,54-57,83** (англ.). РЖ Химия, 1981, 24 О300.

Обзор. Рассмотрены функциональные свойства различных полисахаридов, в том числе МКЦ, КМЦ и метил Ц, в качестве сгущающих агентов, стабилизаторов дисперсий, агентов желатинизации и эмульгаторов. Известно, что МКЦ нерастворима в воде, не переваривается человеческим организмом и в основном используется как наполнитель при получении низкокалорийных продуктов. Способность МКЦ образовывать тиксотропную гелеобразную структуру позволяет широко использовать её также в качестве стабилизатора дисперсий. Табл. I, ил. 7, библ. 27.

38. Совершенствование сухих смешанных систем. Возможность повышения стабильности пены, контроля кристаллизации, устойчивости эмульсий и суспензии в смешанных в сухом виде продуктах питания с помощью микрокристаллической целлюлозы. **Improved dry-blended systems. Now it's possible to provide better foam stability, ice-crystal control, emulsion stability and suspension in dry-blended foods with microcrystalline cellulose. - Food Engineering international, 1981, vol.6, N 9-10, p.62-63,65** (англ.). РЖ Химия, 1982, 8Р318.

Отмечено, что МКЦ может успешно использоваться для повышения пеноустойчивости, текучести и т.п. качеств пищевых продуктов не только в форме коллоида, но и в сухом виде. Разработаны специальные марки сухой МКЦ для блинов, оладий, вафель, взбитого и хлебного теста, кексов, пончиков, замороженных сладких блюд, напитков, сахарной глазури, соусов и других продуктов. Например, распыление высушенной коллоидной МКЦ вместе со сладкой молочной сывороткой дает продукт, названный WC -595, используемый для блинных смесей. Такое взбитое тесто более технологично: его растекание по сковородке более равномерно по сравнению с контрольным, что позволяет стандартизировать размер конечного продукта, выпечка с двух сторон более равномерна, улучшена структура, влагоудержание повышено. Хранение теста в холодильнике в течение трех дней не ухудшает его вкусовых и технологических качеств. Дегустационная комиссия отмечает значительные преимущества оладий с добавлением МКЦ перед контрольными. Кроме того, использование МКЦ в сухих смесях значительно повышает экономичность продуктов питания, так как позволяет снизить содержание некоторых высокостоящих пищевых ингредиентов цельного молока, яиц и т.п. без снижения вкусовых и питательных качеств блюда. Более того, введение в рецептуру теста специальных марок МКЦ повышает массу готового изделия на 20%.

39. Способ получения целлюлозного курительного материала. **Keritsis G.D.** Пат. 4333484 (США). **Modified cellulosic smoking material and method for its preparation.**- Опубл. 8.06.82. РЖ Химия, 1983, 13 Т74 П.

Ц в виде водной суспензии используют для получения дымящего материала с пониженным содержанием микрочастиц и обладающего привкусом и ароматом натурального табака. Для этого в суспензию добавляют 5-40% водорастворимой соли **Ca** (предпочтительно), **Mg**, **Fe** или **Al** и органической или неорганической кислоты ($HCOOH$, $CH_3COOH$, $C_2H_5COOH$ и др., а также $HCl$, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$, $H_2CO_3$), вводят порофор, исключая возможность преждевременного вспенивания суспензии, после чего суспензию разливают в формы или экструдируют и затем сушат до влагосодержания 10-20% в условиях, обеспечивающих порообразование. В качестве добавок используют 3-40% пектина, альгиновой кислоты и их **Na-**, **K-**, $NH_4$-, **Ca-** или **Mg**-солей, 3-40% камеди и крахмала, I-15% сахаров или увлажнителя (сахароза, редуцированные сахара, глицерин, триэтиленгликоль и др.), 5-80% материала хитинового типа, 10-75% $CaCO_3$, имеющего средний сферический диаметр частиц от 10 до 300 мкм (из них $\leq$ 20%

с диаметром < 2 мкм). Возможно введение и других добавок. В качестве порофора применяют воздух, пар, инертные газы, летучие углеводороды, карбонат или карбомат аммония, (гидр)азиды, перекиси, азокарбондиамид. Вспенивание (порообразование) должно происходить в процессе литья или сушки. Примеров 24 с табл.,библ.9.

40. Пищевые продукты, содержащие микроволокнистую целлюлозу. **Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R.** Пат. 4341807 (США). **Food products containing microfibrillated cellulose.** – Опубл.27.07.82 РЖ Химия, 1983, 8 Р20 П.

Патентуется способ изготовления пищевого продукта, состоящий из следующих операций: изготовление суспензии из пищевой жидкости, в которой может набухать Ц, с добавками (см.ниже) и волокнистой Ц (содержание Ц < 10%); неоднократное пропускание суспензии через гомогенизатор высокого давления, имеющий отверстия малого диаметра, так чтобы в результате обработки при высокой скорости среза происходило снижение давления на > 200 ат, что приводит к образованию микроволокнистой Ц и получению стабильной дисперсии. В качестве добавок применяют плодовый сок, мясной бульон, сухое обезжиренное молоко, соевое масло. В композицию можно вводить гидрофильные полимерные вещества: эфиры Ц, крахмал, камеди. Пример. Кремы, начинки, соусы, пудинги можно изготовлять двумя путями: вводить в смесь Ц и обрабатывать композицию по патентуемому способу; или сначала приготовить суспензию микроволокнистой Ц, а затем на базе этой суспензии стабильную композицию. В том и другом случаях готовят 2%-ную водную суспензию Ц. Десятикратным пропусканием смеси через гомогенизатор достигают падения давления до > 500 ат. Получают низкокалорийный крем состава (%): соевое масло 8, сахар 6, Ц 2,2, вода 83,8. Примеров 7, библ.9.

41. Влияние микрокристаллической целлюлозы на органолептические свойства сливочного мороженого. **Champion S.A., Phillips G.O., Williams P.A. The effect of microcrystalline cellulose on the organoleptic properties of ice cream.-Progress in Food and Nutrition Science, 1982, vol.6, p.361-366** (англ.). РЖ Химия, 1983, 4 Р167.

Сливочное мороженое готовили по традиционной рецептуре, принятой в Великобритании, и вносили различные концентрации (0,0, 0,30, 0,55 и 0,80%) МКЦ, которую получали кислотным гидролизом

по методике **Battista** и **Smith** (1961) (длина частиц 0,2 мм, коммерческое название **Avicel RC** -581), контролировали вязкость смеси и взбитость; структуру и консистенцию свежеприготовленных продуктов, а также подвергнутых кратковременному воздействию тепла или после 12-недельного хранения определяли органолептически (группа из 10 человек) и на пенетрометре. Вязкость смесей соответствовала неньютоновской жидкости и незначительно возрастала при увеличении концентрации МКЦ, которая не влияла на взбитость. При добавлении МКЦ значительно улучшалась структура и консистенция продуктов. Улучшение обнаружили уже при содержании 0,30% МКЦ. Наиболее значительное улучшение получали при внесении 0,55 и 0,80% МКЦ. Табл.4, ил.2, библ.6.

42. Характеристика двух видов микрокристаллической целлюлозы и изучение их электрокинетического поведения. **Paquot M. Caractérisation de deux celluloses microcristallines et etude de leur comportement electrocinétique.- Lebensmittel-Wissenshaft und Te-Technologie, 1982, t.15, N3, p.148-152** (фр.). РЖ Химия, 1982, 23 Р348.

Для пищевых целей рекомендуют использовать МКЦ **Avicel RC**-591, содержащую легко диспергирующуюся в воде КМЦ. (см.3.1.143).

43. Использование микрокристаллической целлюлозы в продуктах питания. **Thomas W.H. The practical application of microcrystalline cellulose in foods.- Progress in Food and Nutrition Science, 1982, vol.6, p. 341 - 351** (англ.).

Обзор содержит описание свойств МКЦ как одного из ингредиентов пищи и областей её современного применения.

МКЦ – это неволокнистая форма Ц, длина частиц которой составляет от 2 до 200 мкм, производится **FMC**-корпорацией для использования в пищевой, косметической, фармацевтической и других отраслях пром-сти, под торговыми названиями **Avicel** и **MicroQuik**, в двух основных видах: как тонкий порошок и в коллоидной форме (размер частиц 0,2-2 мкм). Порошок МКЦ обладает высокими адсорбционными свойствами, что позволяет использовать его как носитель ингредиентов пищи (воды, спирта, кислот, ванили и различных специй); обладает высокой степенью плотности, благодаря чему на предприятиях, использующих МКЦ, нет пыли; спрессованная в таблетки она легко и быстро вновь распадается в воде. МКЦ является идеальной основой для приготовления низкокалорийных диетических блюд, поскольку совершенно не усваивается человеческим организмом. Коллоидная МКЦ служит для стабилизации пен и эмульсий, подвергаемых различным тепловым обработкам, желатинизирующим средством, способным изменять текстуру дисперсий и,следовательно, её вязкость, препятствует росту кристаллизации льда в мороженых продуктах и кроме того является балластным наполнителем. Все это позволяет использовать её при изготовлении мясных консервов, супов, соусов, приправ к салатам. мороженого, различных сладких десертов, фруктовых пюре, рыбных блюд. Ил.8, библ.I4.

44. Суспензия, содержащая микроволокнистую целлюлозу. **Turbak A.F., Snyder F.W.,Sandberg K.R.** Пат.437838I (США). **Suspensions containing microfibrillated cellulose.** - Опубл. 29.03.83. РЖ Химия, I984, I Р29 П.

Патентуется стабильная пищевая суспензия, в которую вводят в качестве стабилизатора 0,25% микроволокнистой Ц (в расчете на сухие вещества). Композиция может содержать также добавку гидрофильного полимера, простые и сложные эфиры Ц, полимеры синтетических кислот, природные камеди, крахмал. В качестве пищевой основы могут быть: не содержащая жира салатная приправа, жиры и масла, измельченное мясо, взбитые кремы. Пример. Готовят 4%-ную суспензию мелкоизмельченной Ц в 7,5 л воды при 25° и неоднократно пропускают смесь через гомогенизатор до получения однородной стабильной системы. Добавлением необходимого количества такой суспензии можно получить нерасслаивающиеся дисперсные системы пищевых продуктов. Табл.2, примеров 29.

45. Использование мелкого волокна целлюлозы в производстве кормовой биомассы. Баринова Н.Г., Де-Милло Л.Е., Семушина Т.Н., Соболь А.В., Солган В.А. - Кормовые продукты на основе гидролиза древесины. Л., I983, с.58-63. РЖ Физ.-хим.биология и биотехнология, I984, II Е60.

Приведены данные по выращиванию дрожжей **p.Candida**, штамм КС-2, на субстрате, полученном методом ферментативного гидролиза мелкого волокна. Установлено, что данный субстрат - это полноценная питательная среда, выход а.с.д. от общих редуцирующих составил 78-80%. Выявлена возможность получения кормового продукта (в случае выращивания дрожжей на субстрате без отделения мелкого волокна), обогащенного сырым белком. Содержание общего белка в продукте достигало I8-I9%. Приведены данные процесса ферментативного гидролиза. Внедрение предложенного способа использования отходов сульфитной промышленности (мелкого Ц волокна) для получения кормового продукта даст экономический эффект 390 тыс.руб в год по отрасли.

46. Микрофибриллированные целлюлозные продукты: свойства, применения и коммерческий потенциал. - **Turbak A.F.,Snyder F.W.,Sandberg K.P. Microfibrillated cellulose product: properties, uses, and commercial potenzial. - J. of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1983, vol.37,p.815-827** ( англ.).

См. I.22.

47. Применение микроволокнистой целлюлозы в пищевой промышленности. Накаяма Масао, Мидзугути Кадзухико. - **Food Science,1983, vol.25,N 11,p.49-51** (яп.). РЖ Химия, I984, I0 Р382.

48. Низкокалорийные мучные изделия. **Robbins M.D.,Rodriguez S.S.** Пат.446I782 (США).**Low calorie baked products.**- Опубл.24.07.84. РЖ Химия, I985, I0 РI24 П.

Патентуется рецептура низкокалорийных выпеченных изделий, содержащих до 25-85% смеси МКЦ и муки в весовом соотношении ~3:2-9:I. Пример. Готовят тесто по следующей рецептуре (г): препарат **Avicel** 6,2, пшеничная мука 2, казеинат натрия 2, $NaHCO_3$ 0,I, $NaCl$ 0,I, жидкая смесь гекса-, гепта- и октаолеатов сахарозы 4,6, отверделое пальмовое масло I,2, пахта 9,7. Тесто формуют в виде вафель и выпекают при 220° 8 мин. Вафли имеют хорошую консистенцию, текстуру, приятный вкус. Табл.5, примеров 3, библ.4.

49. Пищевые волокна (Обзор). Дудкин М.С., Казанская И.С., Базилевский А.С. Химия древесины, I984, № 2, с.3-I4.

В обзоре приведена таблица терминов, используемых для определения понятия"пищевые волокна" в научной литературе. Авторы пищевыми волокнами предлагают называть комплексы полисахаридов и лигнина, малорастворимые и плохо переваривающиеся в пищеварительном тракте человека. В числе компонентов пищевых волокон помимо пектиновых веществ, лигнина, гемицеллюлоз рассматривается и роль Ц, в частности ПЦ и МКЦ.

Ц - обязательная составная часть пищевых волокон. Она не усваивается в пищеварительном тракте человека, но частично перерабатывается микрофлорой прямой кишки. Ц структурирует пищу, придает ей необходимые физические свойства. Поглощая воду, она набухает и за счет сил Ван-дер-Ваальса и Н-связей в незначительном количестве сорбирует минеральные и органические компоненты. В последние годы помимо нативной Ц, поступающей в организм вместе с пищей растительного происхождения, используют и искусственную Ц в форме порошка. Такую Ц получают путем кислотного гидролиза или тонкого механического измельчения и используют как добавку в малокалорийные диетические продукты питания. В ГДР рекомендуют добавлять в сухари и пирожные 10-20% ПЦ, что не снижает их вкусовых качеств. Использование беленой сульфатной древесной Ц в составе пшеничного хлеба позволяет снизить на 25% его калорийность без ухудшения других потребительских качеств. Более того, добавки ПЦ в хлебобулочные изделия замедляют их черствение. Способность МКЦ образовывать стабильные коллоидные гели используют для повышения скорости диспергирования мороженого, холодного десерта. МКЦ добавляют в холодное молоко при изготовлении теплостойких эмульсий типа "масло в воде", позволяющих консервировать продукты, используют для очистки напитков, для удлинения сроков хранения плодов (в виде пленки).

Очищенная Ц способствует перевариванию пищи, влияет на баланс Ca и Mg , выводит из организма кальций, магний, железо, жирные кислоты. В суточном рационе человека должно содержаться не более 25 г Ц. Табл.6, библ.49.

50. Применение микроволокнистой целлюлозы при изготовлении волокнистых пищевых продуктов. Кобаяси Хиросми. - **Food Science, 1984,vol.26,N4,p.107-111(яп.). РЖ Химия,** 1985, 1 Р319.

51. **Улучшители текучести порошкообразных продуктов и вещества, препятствующие их комкованию. Peleg M.,Hollenbach A.M. Flow conditioness and anticaking agents.-Food Technology,1984, vol. 38, N 3, p. 93 - 102** (англ.). РЖ Химия, 1984, 18 Р277.

Обзор. Перечислены некоторые используемые на практике улучшители пищевых порошков: силикаты (двуокись кремния, натрий-силикоалюминат), стеараты (кальциевая и магниевая соли), фосфаты (трикальцийфосфат), полисахариды (деполимеризованный крахмал и МКЦ - **Avicel** PH), кратко дана их характеристика (плотность твердого тела, плотность массы, размер частиц, площадь поверхности). Рассмотрены механизмы действия улучшителей на текучесть порошков и их тенденцию к комкованию; показано, что эффективность улучшителя определяется мерой сцепления его частиц с частицами порошка, способствуя тем самым модификации поверхности последнего. Кроме того, конкурируя с пищевыми порошками в способности поглощать влагу, улучшители уменьшают их гигроскопичность и, следовательно, возможность комкования. Заметное влияние они оказывают на возникновение и величины электростатических зарядов и сил поверхностного взаимодействия между частицами, а добавленные в растворы, могут модифицировать кристаллическую решетку, форму кристалла при кристаллизации солей. Дан обзор методов оценки эффективности улучшителей: прямого определения скорости потока, измерения угла откоса, когезии, определения предела текучести, угла внутреннего трения и других. Показано, что добавки улучшителей в ничтожных концентрациях приводят к существенному улучшению физико-механических свойств. Табл.2, ил. II, библ.33.

52. Использование микрокристаллической целлюлозы в эмульсиях типа масло в воде. **McGinley E.J.,Thomas W.R.,Champion S.A.,Phillips G.O.,Williams P.A. The use of microcrystalline cellulose in oil in water emulsion. - Gums and Stab. Food Ind. Vol.2, Proc. 2nd Int. Conf.,Clywd, July,1983. Oxford e.a.,1984,p. 241 - 249** (англ.). РЖ Химия, 1985, 21, Р382.

Отмечается, что при разработке технологии изготовления низкокалорийных (или с регулируемой калорийностью) пищевых продуктов вводимые в их состав компоненты с низкой питательной ценностью должны способствовать сохранению функциональных свойств имитируемого продукта. Предполагается, что одним из таких компонентов может стать МКЦ, которая использовалась при получении эмульсий типа масло/вода из соевого масла, к которому добавляли в качестве эмульгатора Твин-80. Определяли реологические свойства и стабильность эмульсий, приготовленных с применением или без применения МКЦ. Установлено, что свойства эмульсий меняются в широких пределах в зависимости от содержания в них масла. Однако уровень масла в эмульсиях может быть существенно снижен без изменения реологических свойств при введении в их состав МКЦ (в частности, возможно снижение масла с 60 до 20% при введении I,0-I,5% МКЦ). Эмульсии, содержащие I0% масла и I,0-I,25% МКЦ, аналогичны по своим свойствам эмульсиям с 30% масла без МКЦ. Сделан вывод, что МКЦ может использоваться как заменитель жира при получении низкокалорийных пищевых эмульсий.

53. Эффективное использование мелкокристаллической целлюлозы в пищевой продукции. Цутия Хиромити. - Food Science,1984,vol.26, N4,p.103-106(яп.). РЖ Химия, 1985, I Р3I8.

См. также 2.I.I7, 2.I.22, 2.I.37, 2.I.66, 2.I.67, 2.I.75, 2.I.79, 2.I.80, 2.I.I05, 2.I.I27, 2.I.I29, 3.I.I0I, 3.I.II4, 3.I.II5, 3.I.I43, 3.3.6, 4.4.44, 4.4.47, 4.4.58, 4.4.77.

## 4.4. Другие отрасли промышленного применения

I. Пластическая масса на основе синтетической смолы. Пат.I04653I (Франция). Matière plastique à base de resine synthetique. - Опубл. 7.I2.53. РЖ Химия, I956, 23953 П.

Ц муку тонкого помола смешивают с фенольной смолой типа резола или новолака. ПЦ получают из регенерированной Ц, очищенной от примесей лигнина щелочью или сульфитом.

2. Производство пресскомпозиции из мочевиноформальдегидных смол и целлюлозных материалов. Meiser K.D.,Kassay A.W. Пат.2679490 (США). Production of molding compositions from urea-formaldehyde and cellulose containing material.-Опубл.25.05.54.РЖ Химия,I956, 4I350 П.

Способ получения пресскомпозиций состоит в том, что мелко измельченный Ц наполнитель смешивают с формальдегидом и мочевиной в соотношении I-7 ч. наполнителя и 7 ч.смолы.

3. Роль наполнителей в рецептурах пластмасс на основе синтетических смол.Cernia E.,Bonvicini A. Importanza della carica nella

formulazione dei manufatti di resine sintetiche.- Materie plastiche, 1957, vol.23, p.167-174(итал.).РЖ Химия,I958,I979I.

Рассмотрено влияние природы и дозировки наполнителей на свойства наполненных пластмасс. Приведена характеристика наполнителей (древесной муки, хлопковых очесов, $\alpha$-Ц, текстильных обрезков и др.), применяемых в производстве фенопластов, аминопластов и полифинилхлоридных пластиков. Табл.2, ил.4, библ.I3.

4. Таблетированные индикаторы для определения pH. Collins C.F. Пат. 305I66I (США). pH indicator units in tablet form. - Опубл. 28.08.62. РЖ Химия, I964, 8 Г8 П.

Для быстрого и точного определения pH в различных жидкостях патентуются таблетированные составы, содержащие смесь бромкрезолового пурпурового, бромкрезолового зеленого и метилового оранжевого в соотношении 4,5-6,5 : I,5-3,0 : I, инертные красители, I0-90% адсорбирующего агента (ПЦ) и связующее средство (каолин, NaCl , KCl и др.). Для определения pH каплю испытуемой жидкости помещают на таблетку и сравнивают возникающую окраску с окраской эталона. Полученные составы позволяют определять pH в области 2-9. Примеров 7, библ. 4.

5. Метод обработки листового стекла.Cowley C.H., Hubbel J.W., Durieux M.E. Пат.307I50I (США).Method of treating glass sheets or plates.-Опубл. I.0I.63. РЖ Химия, I964, I6 М8I П.

Метод обработки поверхности листов или пластинок стекла при производстве многослойных пакетов для остекления. Для предотвращения склеивания одного листа с другим в процессе нагревания предлагается обрабатывать поверхность беззольным порошком Ц, который может быть получен путем обработки Ц массы раствором HCl и HF, промывкой, высушиванием и измельчением. ПЦ имеет высокую температуру возгорания; поэтому нанесенная на лист стекла она будет эффективно противостоять повторному нагреванию. При температурной обработке в процессе производства стеклопакетов ПЦ сгорает, причем на поверхности стекла не остается никакой золы или видимых пятен. Библ.5.

6. Способ изготовления гелей целлюлозы. Jayme G. Пат.28628 (ГДР). Verfahren zur Herstellung von Cellulosegelen. -Опубл. 5.09.64.

РЖ Химия, 1966, 18 С368 П.

Древесную, хлопковую регенерированную и др. Ц с СП 400 смешивают с малым, недостаточным для превращения Ц в гель, количеством раствора комплексного соединения (ЖВНК) при энергичном перемешивании, например, в смесителе Вернер-Пфлейдерера; смесь созревает до образования гомогенного геля, который разбавляют I-5 н раствором гидрата окиси щелочного металла до получения нужной концентрации раствора Ц. Часть щелочи может быть добавлена при обработке Ц в смесителе. Получаемые гели Ц пригодны для изготовления искусственного шелка, пленок, составов для пропитки и клеящих средств. Гели Ц могут сохраняться месяцами, они не чувствительны к действию кислорода воздуха, не имеют запаха,из них легко регенерируется Ц. При получении гелей неприменимо охлаждение, предпочтительна обработка Ц в смесителе при I0-35$^{0}$, так как при такой температуре получают гели Ц с небольшой вязкостью, приемлемой для переработки.

7. Получение тонкодисперсного порошка целлюлозы. Тай Хидэо,Хори Йосиаки. Пат. 39-9099 (Япония). - Опубл.30.05.64. РЖ Химия, I966, 20 С349 П.

ПЦ, полученную пропиткой раствором гидроокиси натрия с последующим истиранием, рекомендуют использовать в качестве наполнителя красок.

8. Способ осахаривания целлюлозных материалов. Кусама Уру. Пат. 39-23656 (Япония).- Опубл. 22.I0.64. РЖ Химия, II П24 П.

При осахаривании ПЦ во влажном состоянии хлористым водородом предлагается добавлять в Ц сухой порошок инертного вещества, например, каолин, песок и т.п. Зерна этого порошка должны быть по размеру меньше, чем у ПЦ,и это сводит до минимума слипание и прилипание частиц Ц к аппаратуре. Если размер зерен порошка составляет 2/3 размера частиц Ц, порошок берут в количестве I00%; при уменьшении размера зерен уменьшается и количество порошка. Рекомендуется использовать вещества с возможно меньшим удельным весом. Процент осахаривания достигает 95%. Процесс идет гладко, без остановок для очистки внутренней поверхности аппаратуры.

9. Нанесение покрытий на стекло. **Battista O.A.** Пат.3218223 (США). **Glass coating and laminating and articles**- Опубл. I6.II.65. РЖ Химия, I967, 5 МI29 П.

Способ состоит в том, что наносимая на стекло (полое, листовое, стекловолокно и др.) водная дисперсия кристаллитов Ц прочно связывается с поверхностью стекла, образуя непрерывную, но легко удаляемую с поверхности стекла пленку. Размеры частиц Ц ≤ I мкм. Описаны рецептуры и способ нанесения указанного гидрофильного покрытия. Примеров 4, библ.3.

I0. Пленкообразующие композиции, содержащие целлюлозу, включающую агрегаты кристаллитов. **Battista O.A.** Пат. 3258354 (США). **Film-forming compositions containing cellulose crystallite aggregates.**- Опубл. 28.06.66. РЖ Химия, I967, 20 С809 П.

Предложены композиции, получаемые смешением жидкого лакокрасочного материала на основе высыхающих масел или водорастворимых смол и 10-75% от веса композиции измельченной Ц или её производных, нерастворимых в воде и растворителях, с размерами частиц от < I до 300 мкм. Применяемая Ц содержит в цепи в среднем I5-375 ангидроглюкозных звеньёв. В зависимости от количества вводимой Ц получают композиции от тиксотропных жидкостей до сухих легко пересыпающихся гранул. Такие композиции стабильны при хранении, а перед употреблением доводятся до рабочего состояния простым добавлением растворителя для связующего. После разведения композиции обладают хорошим регулируемым розливом, кроющей способностью, скоростью высыхания и своеобразной текстурой после высыхания.

II. Способ получения изделий, наполненных монодисперсными по степени полимеризации кристаллитами целлюлозы. **Battista O.A.** Пат. 3275580 (США). **Shaped articles containing cellulose crystallite aggregates having an average level-off D.P.** - Опубл. 27.09.66. РЖ Химия, 1968, 23 СI093 П.

Предложен способ получения изделий на основе смесей волокно- и пленкообразующих синтетических термопластичных полимеров, содержащих до 50% смеси однородных по СП кристаллитов Ц, имеющих СП I5-375 и содержащих до 50 вес.% частиц размером ≤I0 мкм, в частности, до I0 вес.% частиц с размером <I мкм и до 80% - до 250 мкм. В качестве одного из таких изделий патентуется листовой

материал, состоящий из двух слоев - гибкой подложки и покрытия из смеси кристаллитов Ц. Примеров 9, библ. I.

I2. Способ производства растворимых и диспергируемых в воде твердых дикарбоксильных производных целлюлозокристаллитных агрегатов. **Berg K.O.** Пат. II0859 (Норвегия).**Fremgangsmåte for fremstilling av et vannuoppløselig, vanndispergerbart fast dicarboxylderivat av cellulosekrystallittaggregater.** - Опубл. I6.05.67. РЖ Химия, I968, 22 С468 П.

Предложен способ производства дикарбоксильных производных Ц с неволокнистой формой частичек со СЗ > 0,0I, содержащих СООН-группы у $C_2$- и $C_3$-атомов ангидроглюкозных остатков. Диальдегидпроизводное МКЦ окисляют двуокисью азота. Полученные из МКЦ карбокси-Ц отличаются во многом от производных из обычной волокнистой Ц: их производство более просто, они дают прозрачные и чистые однородные продукты, обладают большой реакционной способностью, имеют неволокнистую форму.

I3. Способ получения изделий, наполненных кристаллитами целлюлозы. **Battista O.A.** Пат. 3357845 (США).**Shaped articles containing cellulose crystallite aggregates an averaga level-off D.P.** - Опубл. I2.I2.67. РЖ Химия, I969, 8 СI078 П.

Предложен способ получения изделий (волокон, пленки, листового материала), обладающих улучшенными показателями, на основе Ц или её простых и сложных эфиров, содержащих 0,0I-90% наполнителя - кристаллитов Ц. МКЦ получают путем гидролиза Ц материала (предпочтительно сульфитной или сульфатной пульпы) 2,5н раствором HCl в течение I5 мин при температуре кипения либо 0,5%-ным её раствором (0,I4 н) при $250^0$ в течение I ч. Такая Ц имеет среднюю СП I5-375, предпочтительно 30-300. Далее Ц подвергают механическому раздроблению (трением в мельнице, высокоскоростной резкой, воздействием высоких давлений) до образования частиц < I + 250-300 мкм.

МКЦ вводят в вискозные растворы перед прядением в количестве, определяемом величиной частиц вводимой фракции МКЦ: более короткие частицы вносятся в большем количестве. В зависимости от количества и размеров частиц используемой МКЦ меняется внешний вид целевого продукта; применение МКЦ для получения пленок повышает их стабильность по размерам и пластичность. Примеров 5.

I4. Способ получения волокнистого наполнителя. Алексеенко В.И., Антонова М.А., Барамбойм Н.К., Беляев В.М., Грязнов А.В., Динзбург Б.Н., Заслоновская В.В.; Емельянов К.В.; Комиссаров С.А., Мараховский М.Г., Медведкина М.И., Михайлов В.А., Постников В.К., Сафрай Б.А., Стронгин Г.М., Чесноков Н.Е. А.с. 208I88 (СССР).- Опубл. в Б.И., I968, № 3. РЖ Химия, I968, 2I С437 П.

См. 2.I.36.

I5. Привитые сополимеры на основе кристаллитов целлюлозы. **Cruz M.M.** Пат. 3372I32 (США).**Graft polymers of cellulose crystallite aggregates.** - Опубл. 5.03.68. РЖ Химия, I969, I4 С365 П.

Свободотекучие, песочнообразные привитые сополимеры агрегатов восстановленных и окисленных кристаллитов Ц используют при получении просвечивающих пленок, применяемых в качестве электроизоляционного материала, имеющего диэлектрическую константу < I0 Табл. 4, примеров 6, библ. 4.

I6. Очистка фотографической галогенсеребряной эмульсии микрокристаллической целлюлозой. **Moffet V.** Пат.3373023 (США). **Microcrystalline cellulose particles in photographic silver halide elements.** - Опубл. I2.03.68. РЖ Химия, I970, 4 Н804 П.

Для очистки эмульсии (например, иодбромсеребряной) от следов жира в эмульсию вводят порошкообразную МКЦ с последующей фильтрацией. На полиэфирной пленке, политой такой эмульсией, полностью отсутствуют пятна несмачиваемости. Процесс очистки не влияет на свойства эмульсии. МКЦ получают из очищенной натуральной или регенерированной Ц, подвергая её кислотному гидролизу. Агрегаты МКЦ промывают водой и размельчают в дезинтеграторе в водной среде. Примеров 8, библ. 2.

17. Применение **Avicel** (белой мелкокристаллической порошковой целлюлозы) в составе катализаторов. Мидзума Нориаки, Омура Конти. -**Chemical Industrial Economy**, 1968, vol.15, N 12, p.2016-2019 (яп.). РЖ Химия, I969, 6 Л246.

I8. Микросферические целлюлозные изделия. **Bridgeford D.J.** Пат. 350I4I9 (США).**Cellulose, microspherical product.** - Опубл.I7.03.70, РЖ Химия, I97I, I2 С85I П.

См. 2.2.2.

19. Способ получения модифицированных агрегатов кристаллитов целлюлозы. **Battista O.A.** Пат. I29785I (ФРГ). **Verfahren zum Herstellen modifizierter Cellulosekristallit-Aggregate.**- Опубл.5.03.70. РЖ Химия, I971, 5 С452 П.

Модифицированная маслами МКЦ (способ получения см.2.I.43) применима для изготовления различных паст, в частности, красок, шпатлевок, а в случае использования пищевых жиров и масел - при приготовлении пищевых продуктов.

20. Способ получения пространственно структурированной микрокристаллической целлюлозы. **Kuniak L., Alincě B.** Пат.I36062 (ЧССР). **Spôsob pripravy sietovanej mikrokryštalickej celulózy.** - Опубл. I5.04.70. РЖ Химия, I972, 2 С384 П.

МКЦ, полученную по патентуемому способу (см. 2.I.46), нерастворимую в щелочах, устойчивую к I и растворам минеральных кислот, рекомендуют использовать при изготовлении производных Ц.

2I. Способ получения термопластичных целлюлозных материалов, формующихся при нагреве. Нагата Сэйрэй, Такахаси Тору, Сато Итиро, Хори Ясухико. Пат. 45-205I4 (Япония). - Опубл. I3.07.70. РЖ Химия, I97I, I5 С473 П.

Полимеризуют мономер на ПЦ до достижения степени прививки акриламида 200%, далее обрабатывают ацетилирующей смесью до образования продукта со степенью ацетилирования 20-60%.

22. Легко обрабатываемые водорастворимые пленки. Тонэтата Масаюки, Сато Исаму. Пат. 45-3057I (Япония). - Опубл. 3.I0.70. РЖ Химия, I97I, I5 С70I П.

Тонкоизмельченную ПЦ ( ≤ 50 меш) в количестве 3-20 вес.% используют в качестве добавки при получении водорастворимых пленок из ПВС, КМЦ, пропилметил-, оксиэтил-Ц и т.п., легко поддающихся обработке при использовании их для упаковки. Получаемая пленка характеризуется прочностью на растяжение 4,5 кг/мм$^2$, на разрыв I4,0 кг/мм, удлинением 3%, на отдир 0,5. Табл.2, библ.I.

23. Микрокапсулирование волокна. **Schleicher L., Miller E., Porter B.C.** Пат. 369737I (США). **Capsule-fiber unit manufacture.** - Опубл. I0.I0.72. РЖ Химия, I973, I7 СI289 П.

Для получения микроскопических агрегатов, представляющих собой волокно с прикрепленными к его поверхности полимерными оболочками, заполненных маслом, диспергируют волокна ПЦ (длина 20-30 мкм) и "масло в воде", содержащей растворенный в ней пленкообразующий полимер, например, полиэтиленполиимин. Микроскопические агрегаты используют для изготовления бумаги в смеси с другими волокнами, без добавок, а также в виде покрытия, наносимого на лист бумажной массы до его опрессовки. Примеров 2, библ.3.

24. Образование пор в катализаторе или носителе. Мидзума Нориаки, Омура Коити, Такэбаяси Хобун. Пат. 47-28598 (Япония). - Опубл. 28.07.72. РЖ Химия, I973, 2I Л187 П.

Для получения пористого материала - катализатора или носителя катализатора с порами диаметром 3000, 5000 Å - смешивают катализаторный материал или материал, из которого приготовляют носитель, с кристаллическими агрегатами Ц и желатинизируют полученную массу. Образованный гель после этого тонко измельчают, формуют порошок в гранулы и гранулы прокаливают или обжигают. В качестве катализаторного материала возможно использовать $Al_2O_3$, цеолиты, $SiO_2$ и т.п. Этим методом получают материал с однородного размера порами. Приведены примеры.

25. Получение гранулированных пестицидов. Мидзума Нориаки, Омура Коити, Фукуи Хисааки, Огата Кадзумото. Пат. 370I2 (Япония).- Опубл. I8.09.72. РЖ Химия, I973, I2 Н527 П.

Гранулированный препарат получают при добавлении < 5 вес.% МКЦ (размер частиц < 300 мкм) к пестициду.

26. Колбасные оболочки с матовой поверхностью. **Turbak A.F., O'Brien N.O., Goodenow W.H.** Пат. 3833022 ( США ). **Matte finish sausage casing.** - Опубл. 3.09.74. РЖ Химия, I975, I2 Р268 П.

Патентуется способ получения оболочек, пригодных в производстве колбас, особенно сухих, из гидрофильного материала (гидрат-Ц, ПВС, амилозы, альгинатов), содержащего 5-40% наполнителя, в частности МКЦ, с длиной частиц 40-II0 мкм, диаметром I0-20 мкм. Примеров I3, библ. I4.

27. Буровой раствор, содержащий микрокристаллическую целлюлозу.

**Meyer W.K.** Пат. 3852200 (США). **Drilling liquid containing microcrystalline cellulose.**-Опубл. 3.I2.74. РЖ Химия, I975, I7 Т855 П.

МКЦ, имеющую СП 40-300 и представляющую собой частички диаметром и длиной соответственно 0,I-I0 и I0-200 мкм, получают механическим дроблением Ц, подвергнутой кислотному гидролизу, и используют в качестве гелеобразующего вещества при гидромониторном бурении скважин. Буровой раствор готовят, пропуская воду, содержащую 4-7% МКЦ, через сопла смесительной камеры или многократно прокачивая (I0-85 раз) её через бур. К суспензии МКЦ в качестве абразивного материала добавляют железную или стальную дробь. Определенные для готового бурового раствора при помощи вискозиметра типа **Fann** прочность геля при I0 с покоя и вязкость при 600 об/мин составляют соответственно 30-70 и I20 ед. Табл.I, ил. 2.

28. Способ формования феррита. Мудзуми Нориаки, Омура Конти, Мияма Сигэру. Пат. 49-4408I (Япония). - Опубл. 26.II.74. РЖ Химия, I975, I7 М32 П.

Формованный феррит получают путем введения в ферритовый порошок до II% мелких кристаллических агрегатов Ц или их смеси с производными Ц или же их смеси с водорастворимым высокомолекулярным материалом в качестве связки для грануляции. Полученную смесь перемешивают и гранулируют, затем формуют и обжигают. В результате получают феррит, отличающийся отсутствием трещин. Обожженный ферритовый цилиндр с добавкой в качестве связки раствора крахмала имеет 700 кгс/см$^2$ и трещины, в то время как при использовании кристаллических агрегатов Ц прочность составляла I500кгс/см$^2$ и трещинообразования не наблюдается.

29. Композиция из порошкообразного целлюлозного материала и полимера. **Papenmeier F.H., Kimmel H.** Заявка 2427080 (ФРГ). **Aus einem pulverförmigen Zellulosematerial einem Kunstoffpolymerisatpulver zuzammengemischtes Rohmaterial und Verfahren zu siener Herstellung.**- Опубл.- II.I2.75. РЖ Химия, I976, I9 Т260 П.

Композицию, пригодную, например, для экструзии профилей, готовят путем смешения ПЦ (древесной и т.п.) и полимера и полученную смесь гранулируют при температуре желатинизации полимера с последующим охлаждением гранул. Применение гранулированного

материала не требует создания особых условий при хранении и использовании в силу его меньшей гигроскопичности и склонности к пылению. Примеров 3.

30. Катализаторы для очистки выхлопных газов. **Okuda Yasumasa, Yamano Hiromi, Takashima Harumi.** Заявка 225733I (Франция). **Catalyseurs pour la purification de gaz d'echappement.** - Опубл. 8.08.75. РЖ Химия, I976, 20 ЛI40 П.

МКЦ предложена в качестве носителя катализатора для очистки выхлопных газов автомашин. Содержание МКЦ, одного из компонентов в носителе, составляет от 3 до I5% по весу. Размер пор носителя 500-7500 Å, а общий объем пор 0,03 мл/г. Такой катализатор готовят прокаливанием сферических частиц носителя с последующей обработкой соединениями хрома и меди. Табл.6, пример I.

31. Измельчение целлюлозного волокнистого материала. Сумимура Эйити, Асахина Хироюки, Окабэ Дзиро. Пат. 50-II42 (Япония). - Опубл. I6.0I.75. РЖ Химия, I976, I0 Т22 П.

Полученную по описанному в патенте способу (см. 2.I.69) ПЦ применяют в производстве пластмассовых изделий, добавок к лакам, краскам, покрытий для сварочных прутков, разрыхлителей для безуглеродной копировальной бумаги.

32. Применение хлопковой целлюлозы в производстве фибры. Яловка Е.В., Ермолинская Д.А., Алексеева Л.В. В сб.: Труды ВНИИ целлюлозно-бумажной пром-сти, I976, вып.69,с.74.РЖ Химия,I977,2 Т925.

Определены оптимальные режимы размола хлопковой Ц марки 70 при составлении композиции с древесной Ц. Установлено, что целесообразно вести размол хлопковой Ц в пределах 30-35 ШР, так как при достаточной механической прочности достигается и высокая реакционная способность бумаги к растворам $ZnCl_2$.

33. Состав для обработки волокнистого слоя. Амосов В.А., Шарков В.В., Жукова Е.И. А.с. 542777 (СССР).- Опубл. в Б.И., I977, № 2. РЖ Химия, I978, 5 Т922 П.

С целью повышения физико-механических свойств бумаги или нетканых материалов волокнистый материал (например, Ц) обрабатывают составом, содержащим гидро-Ц, состоящую из микрокристаллитов (20-60 мкм, СП 40-180), и воду при соотношении компонентов 0,5-5,0 и 99,5-95,0% соответственно. Частицы гидро-Ц, введенные в межволоконное пространство, обеспечивают достаточно прочные межволоконные связи и способствуют образованию материала с сомкнутой структурой. Состав не содержит корродирующих веществ,имеет нейтральную реакцию (рН 6,5-8,0), физиологически безвреден и может применяться в комбинации с синтетическими высокополимерными связующими. Воздухопроницаемость опытных образцов бумаги выше, чем контрольных (70-80 мл/с против IO и менее). Прочностные свойства бумаги также возрастают. Табл. 4, примеров 2.

34. Способ получения полуфабриката, состоящего из сухого порошкообразного целлюлозного материала и порошкообразного термопластичного синтетического полимера. Заявка 2427080 (ФРГ). - Опубл. 29.09.77.

Способ получения полуфабриката, предназначенного для производства экструдированных профилей, из сухого порошкообразного Ц материала и порошкообразного термопластичного синтетического полимера отличается тем, что компоненты полуфабриката смешивают известным методом, гранулируют в специальном устройстве при температуре желатинизации синтетического полимера, а затем гранулят охлаждают.

35. Способ получения пористых целлюлозных частиц. **Tsao George T.-N.,Chen Li Fu.** Заявка 2348942 (Франция).**Procéde de préparation de perles de cellulose porenses.** - Опубл.23.12.77. Изобретения в СССР и за рубежом, I978, вып.56, № 9, с.70.

Пористые Ц частицы используют для иммобилизации ферментов и других биологически активных веществ. Способ получения см. 2.2.6.

36. Шликер для литья керамических изделий. Мидзума Нориаки, Такобаяси Йосиюки, Окура Коити, Фукуи Хисааки. Пат. 52-26804 (Япония) - Опубл. 28.07.77. РЖ Химия, I978, 9 М58 II.

МКЦ в количестве 0,I-I0% добавляют в шликер, состоящий из наполнителя, глины и 22-42 вес.% воды. МКЦ придает шликеру высокую тиксотропию, предотвращает выпадение зерен наполнителя и позволяет использовать глины, не являющиеся тиксотропными. Шликер имеет хорошие литьевые свойства и меньшую усадку при сушке по сравнению с известными. Шликер с добавками МКЦ применяли для изготовления крупногабаритных фарфоровых и фаянсовых изделий. Примеров 4.

37. Получение специальной (с микронными размерами) целлюлозы с повышенной удельной площадью поверхности. **Epure V. Obţinerea de celuloze speciale cu suprafţă specifică ridicată(micronizate). - Revista pădurilor - Industria lemnului celuloza şi hirtie.Celuloza şi hirtie,1977,vol.26,N1,p.32- 35** (рум.). РЖ Химия, I977, 22 Т33.

ПЦ, получаемую описанным способом (см. 2.I.86), можно использовать в качестве добавки в композицию для сварочных электродов.

38. Удаление мути из авамори (напиток) фильтрацией через целлюлозный порошок. Сато Макото, Оба Тоситэру, Такахаси Ясудзиро. **J. of the Society of Brewing, Japan,1977,vol.72,N 4, p.314-315.** РЖ Химия, I977, I9 Р3II.

39. Способ получения сорбента. Макушин Е.М., Тур Л.Т. А.с.615089 (СССР). - Опубл. в Б.И., I978, № 26.

МКЦ используют для получения сорбента путем обработки Ц 2,5 н соляной или серной кислотами в присутствии 40-70% ДМСО,что позволяет снизить активную кислотность в волокне путем связывания кислоты в комплексе с ДМСО и продуктами распада Ц, снизить деструкцию Ц и повысить выход сорбента до 33-43%. У сорбента значительно повышаются такие показатели, как скорость фильтрации и сорбционная способность. Пример. Хлопковую Ц подвергают термообработке в герметически закрытых емкостях при 250° в течение 35 мин, после чего остаток Ц материала заливают до модуля 20:I раствором 2,5 н HCl и подвергают гидролизу в присутствии 70% ДМСО в течение I5 мин при I05-I06°. По окончании гидролиза кислоту сливают, промывают сорбент водой и после сушки могут использовать. Выход продукта 38,2%. Скорость фильтрации воды (мл/с) I,35-0,26 при давлении сжатия слоя сорбента 200-800 мм водного столба. Относительная величина объема, занимаемая I г, 2,0. Содержание примесей в виде низкомолекулярных смол I,2%. Сорбционная способность 295 мг $I_2$/I г Ц. Примеров 4, табл.I.

40. Пористые целлюлозные шарики. **Tsao George T.-N., Chen Li Fu.** Пат. 4090022 (США).**Porous cellulose beads.** - Опубл. 16.05.78. Изобретения в СССР и за рубежом, 1979, вып.56, № 4, с.62.

Способ получения см. 2.2.7. Используют в качестве носителя энзимов и других биологических агентов.

41. Микрокристаллическая целлюлоза как экструзионная добавка и горючий наполнитель для глинозема. **Whitman R.H., Barber W.A.** Пат. 4119474 (США).**Microcrystalline cellulose as extrusion aid/ combustible filler for alumina.**- Опубл.10.10.78.РЖ Химия,1979,15 Л292.

Для получения катализатора из $Al_2O_3$ низкой плотности используют МКЦ в количестве 10-40 (10-30) вес.% (по сухому веществу). Смешение ингредиентов проводят на бегунах или в непрерывном двухшнековом смесителе. Образуемый продукт обладает пористостью (по воде) 0,9-1,2 мл/г, сопротивлением раздавливанию более 3,2 кг, объемным весом (уплотненным) 320-510 кг/м$^3$, удельной поверхностью (по БЭТ) 100-130 м$^2$/г и усадкой менее 4%. Табл.11, примеров 9, библ. 1.

42. Формованные изделия из целлюлозы, не образующие при сгорании раздражающих газов. Заявка 53-373-78 (Япония). - Опубл.7.10.78. Изобретения в СССР и за рубежом, 1979, вып.56, № 9, с.131.

Композиция для получения Ц формованных изделий состоит до 80% из деполимеризованной Ц с СП не более 95.

43. Порошковая целлюлоза - её получение и использование. Василькова Т.В., Сарыбаева Р.И. - Состояние и пути ускорения внедрения результатов научных исследований и проектных разработок в производство. Тез.докл. Секция 4,5; декабрь, 1978. Фрунзе, 1978,с.3-4.

Показано, что ПЦ, образуемая термокаталитической деструкцией в присутствии кислот Льюиса, благодаря некоторым специфическим свойствам, отличающим её от известных ПЦ, получаемых гидролитически, может найти практическое применение в ряде областей химической промышленности.

44. Изготовление препаратов на основе целлюлозного порошка. **Magister G.,George Jü.,Ulber G.** Пат. 137186 (ГДР).**Verfahren zur Herstellung von rieselfähigen Produkten aus Zellulosepulver.** - Опубл. 22.08.79. РЖ Химия, 1980, 7 Т79 П.

Препараты, применяемые в медицине, фармации, химической и пищевой промышленностях, изготовлены на основе Ц с целью уменьшения гигроскопичности и увеличения равномерности распределения малого количества биологически активного, химического вещества в неактивной массе.В отличие от ранее применяемого способа (смешение в заданной пропорции сухих веществ и изготовление таблеток, брикетов и т.п.) препарат подготавливают в водной дисперсии Ц (6-14% сухого вещества) с активным веществом. Масса подвергается мокрому размолу до дисперсного состояния и высушивается методом распылительной сушки. Полученный порошкообразный материал сыпуч, имеет большой срок хранения.

45. Использование порошковой целлюлозы в качестве фильтровспомогательного вещества. Ткачева Л.П., Иванова Л.М., Бобров А.И. - В сб.: Труды ЦНИИ бумаги, 1979, № 18, с.35-40. РЖ Химия, 1980, 12 Т41.

Представлены результаты исследования по использованию ПЦ в качестве фильтровального материала. Рассмотрено влияние исходного сырья, условий получения и некоторых физико-химических показателей ПЦ на её фильтрующие свойства. Табл.3, библ.9.

46. Иммобилизация на целлюлозе в форме шариков после окисления перйодатом и восстановительного алкилирования. **Turková J.,Vajčner J.,Vančurová D.,Štamberg J. Immobilization on cellulose in bead form after periodate oxidation and reductive alkylation.- Collection of Czechoslovak Chemical Communications,1979,vol.44, N 11, p. 3411-3417(англ.). РЖ Биохимия, 1980, 8 Ф391.**

Исследовали ковалентное связывание трипсина с Ц шариками после окисления Ц перйодатом. Степень солюбилизации производных Ц зависит от окисления Ц и увеличивается при защелачивании реакционной смеси. Показано, что выход иммобилизованного препарата трипсина уменьшается при увеличении времени окисления и pH. При изучении стабильности трипсина, связанного с окисленной Ц, установлено, что при 37° 50%-ная инактивация фермента происходит через восемь суток.

47. Способ получения гидратцеллюлозной оболочки для колбасных изделий. Сарибаева Р.И., Василькова Т.В., Титов М.А., Александрович И.Ф., Кузьмичева С.Н. А.с. 770460 (СССР). - Опубл. в Б.И. I980, № 38.

Способ получения гидратцеллюлозных оболочек для колбасных изделий предусматривает введение ПЦ, полученной термокаталитической деструкцией Ц в среде этанола в присутствии кислоты Льюиса (например, $TiCl_4$) и подвергнутой затем "сшивке" диметилолэтиленмочевиной, в вискозу перед формованием в количестве I-45% от массы α-Ц в вискозе. Введение ПЦ позволяет повысить качество целевого продукта, так как увеличивает по сравнению с ненаполненными оболочками прочность материала, обеспечивает повышенную стабильность диаметра и длины изделий в мокром состоянии и, кроме того, обладает повышенной паропроницаемостью.

48. Пористые целлюлозные шарики. Заявка I575700 (Англия). Porous cellulose bead. - Опубл. 24.09.80. Изобретения в СССР и за рубежом, I98I, вып. 56, № 8, с.39.

Способ получения описан в 2.2.8. Используют для иммобилизации энзимов, протеинов или нуклеиновых кислот или для удаления металлов из растворов.

49. Изготовление пенопласта на основе целлюлозы, силиката и гидроокиси щелочных металлов. Blount David H. Пат. 424II94 (США). Process for the production of alkali-metal-cellulosesilicate foams and their reaction products.- Опубл. 23.I2.80. РЖ Химия, I98I, 20 T220 П.

В композиции используют порошок практически любой Ц: древесной, хлопковой или из других растений.

50. Изготовление жесткого пенополиуретана с низким дымообразованием при горении. Ивасаки Кадзуо. Пат. 55-42092 (Япония). - Опубл. 28.I0.80. РЖ Химия, I98I, I2 T200 П.

ПЦ или её производные (алкил-Ц, КМЦ) применяют при получении жесткого пенополиуретана, используемого в качестве теплоизоляции, легкого конструкционного материала. Ц ускоряет карбонизацию поверхности пенополиуретана при горении, способствуя тем самым уменьшению дымообразования (коэффициент дымообразования 27 по JISA I32I). Табл.4, ил.I.

5I. Морфология, набухаемость и доступность целлюлозных порошков и их возможности применения в компонентах. Philipp B., Frommelt H. Morphology, swelling behavior and reactivity of cellulose powders with regard to possible applications in composites. - Cellulose Chemistry and Technology, 1980, vol.14, N 6, p.831-843 (англ.).

Введение ПЦ в резину на основе полиуретана приводит к увеличению сопротивления изгибу и модуля эластичности, а также некоторому росту сопротивления разрыву (при наполнении >40% по объему). Сильного влияния размеров частиц ПЦ на свойства полимерных композитов не обнаружено. См. 3.I.II3.

52. Применение микрокристаллической целлюлозы для экстракции металлов из смазочных масел. Srećko T., Nada T. The use of microcrystalline cellulose to extract metals from lubricating oils. - Wear, 1980, vol.63, N 1, p. 159 - 163 (англ.). РЖ Химия, I98I, 5 П3I5.

Исследована эффективность МКЦ для адсорбционного удаления следовых количеств металлов из смазочных масел. Применяли искусственные смеси и отработанные масла. В первом случае к маслу добавляли известное количество циклогексобутиратов Cu, Pb, Fe и Al. МКЦ увлажняли водным раствором HCl (0,2 мл/г); образец масла разбавляли толуолом. Процесс адсорбции вели при 60°C, Ц отфильтровывали и превращали в золу, металлы выделяли из золы и анализировали с применением стандартных хроматографических методов. В каждом случае найдено минимальное время контакта, необходимое для максимального удаления примесей металлов. Табл.I, ил. 7, библ.5.

53. Диспергируемый в воде материал и изделия из него. Hale W.H. Заявка 80I6238 (Англия). A water-dispersable material and articles made therefrom.-Опубл.28.0I.8I. РЖ Химия, I98I, 2I T28I П.

Для получения формованных жестких изделий санитарного назначения (подкладное судно, приемники мокроты, мочи и т.п.) используют композиции, в состав которых входит 25-65% отбеленой ПЦ типа CEPO S.20, CEPO S.40, 35-75% стеклопорошка, -ваты, -волокна. В смесь можно добавлять менее I0% водорастворимого связующего (например, эфир Ц и др.), менее I0% сушителя и наполнитель (отбеленая древесина, тальк, текстильное волокно, восстановленная бумажная пульпа, папье-маше, мел, порошкообразный торф и уголь). После однократного использования больными изделия с содержимым помещают в машину для переработки отходов, где под действием воды и механических усилий разрушают до образования шлама и спускают в канализацию.

54. Способ размола целлюлозы. Неделчева М.П., Младенова Е.П. А.с. 30390 (НРБ). Метод за размилане на целулоза. - Опубл.25.06.8I. РЖ Химия, I983, 3 T809 П.

Размолотую с добавками модифицированного лигнина (хлорлигнин, нитролигнин или окисленный нитролигнин в количестве 0,2-2% от массы) Ц используют при производстве бумаги. Такая Ц не вызывает технологических затруднений при производстве бумаги, а получаемая бумага имеет улучшенные физико-механические свойства. Пример. К сульфатной небеленой Ц добавляют 2% хлорлигнина и размол проводят в мельнице "Йокро" при концентрации массы 4,5% до степени размола $60^{\circ}$ШР, что достигается за I4 мин; из размолотой Ц на аппарате "Рашид Кетен" получают бумагу с массой I00 г/см$^2$, имеющую разрывную длину I0580 м, сопротивление продавливанию 0,72 МПа и сопротивление раздиру I20 гс. Если использовать Ц без добавки хлорлигнина, то бумага имеет показатели соответственно 8420 м, 0,55 МПа и I05 гс. Примеров 4, библ.3.

55. Способ модификации физико-механических свойств вискозных волокон. **Koch S.,Laszkiewic B., Struszcyk H., Siadlecka P.,Drózdz H., Trojak J.** Пат. IIII57 (ПНР). **Sposób modyfikowania własności fizykomechanicznych włókien wiskozowych.**-Опубл. 30.09.8I. РЖ Химия, I982, I9 T574 П.

МКЦ продукты с СП 220, полученные осаждением вискозы раствором $H_2SO_4$ (2 г/л), гидролизуют раствором $HCl$ (5 г/л) до СП 30 и вводят в количестве 0,5 г/л в осадительную ванну, используемую при формовании полинозных волокон. Получают модифицированное полинозное волокно с прочностью в кондиционных условиях и после обработки 5%-ным раствором $NaOH$ соответственно на 5,3 и 3,3% выше по сравнению с показателями стандартного полинозного волокна. Прочность в петле модифицированного волокна на II% выше. Примеров 3.

56. Формовочный материал на основе ненасыщенного полиэфира. Иванага Масанори. Заявка 56-034750 (Япония). - Опубл. 7.04.8I. РЖ Химия, I982, 7 TI66 П.

Для получения формовочного материала к ненасыщенному полиэфиру добавляют I0-20% ПЦ с размером частиц 300-I00 меш и 30-70% от общего количества ПЦ с размером частиц 70-30 меш. Смесь перемешивают и формуют. Данный материал хорошо заполняет форму при переработке литьем под давлением. Изделия имеют гладкую блестящую поверхность, высокую прочность. Ил.3.

57. Способ получения полисахаридов ферментацией. Яманака Сигэру, Танака Такаси, Такинами Хирокадзу. Пат. 56-46759 (Япония). - Опубл. 5.II.8I. РЖ Биохимия, I983, 3 Ч394 П.

В качестве источника.углерода используют питательную среду, содержащую частично расщепленную Ц, например, порошок фильтровальной бумаги.

58. Бисерная целлюлоза. Štamberg J.,Peška J.,Philipp B.,Loth F. **Perlova celuloza. - Papier a celulosa,1981,sv.36,N 9, s.191-193** (чеш.). РЖ Химия, I982, 8 T45.

Описан способ получения бисерной Ц (БЦ) (см. 2.2.I3). На основе БЦ можно получать полимераналогичными превращениями БЦ с реакционноспособными заместителями без разрушения правильной формы частиц. БЦ может быть использована в аналитических или (микро) препаративных процессах, например, в биохимии для разделения белков или нуклеиновых кислот, как носитель ферментов. БЦ перспективна для выделения и иммобилизации ферментов, предварительной обработки поверхности вод (улавливание тонких механических загрязнений, коллоидных соединений железа, сорбция гуминовых веществ), выделения белков из сточных вод пищевой промышленности и т.д. Табл.3, ил.5, библ.5.

59. Способ получения сорбента на основе целлюлозы. Гурвич А.Е., Лехтцинд Е.В. А.с. 968039 (СССР). - Опубл. в Б.И., I982, № 39.

Для получения высокоемкого препарата проводят переосаждение Ц из её медноаммиачного раствора с последующей активацией и конъюгацией с белком. 0,5-6,0%-ный раствор Ц, эмульгированный в смеси бензола и хлороформа (I:2,5) в присутствии 0,I-0,4% полиэтиленсорбитанмоноолеата, переосаждают введением в 4-8%-ный раствор $H_2SO_4$ в ацетоне. После присоединения белка к таким пористым Ц шарикам был получен иммуносорбент, обладающий высокой емкостью и способностью пропускать ток растворителя. Преимущества предлагаемого способа: иммуносорбент готовится из дешевого сырья (Ц); основа для данного сорбента выпускается в активированном состоянии и хранится многие месяцы; препараты иммуносорбента обладают большой емкостью, могут пропускать ток жидкости, благодаря чему их можно использовать в хроматографических колонках. Табл.3, примеров 3, библ. I.

60. Процесс изготовления целлюлозно-силикатных материалов. **Blount D.H.** Пат.4324864 (США).**Process for the production of cellulose-silicate products**.Опубл. 13.04.82. РЖ Химия, 1983, 4 Т344 П.

В развитие процессов по пат.США №№ 4097424 и 4072637. Для получения лигнин-Ц-силикатных материалов, пригодных для наполнения полимеров, получения синтетической бумаги и разнообразных пенопластов, в I ч. NaOH или KOH растворяют 4-8 ч. Si- и O-содержащего соединения (силикаты щелочных и щелочно-земельных металлов, соли метакремниевой кислоты и т.д.); I-100 ч. полученного раствора нагревают затем с ~50 ч. измельченной растительной (хлопковой, древесной и т.п.) Ц или её производного (сульфаты, сульфиты и др. простые и сложные эфиры Ц, регенерированная Ц). Образовавшийся продукт нейтрализуют до pH I,5-5 I-20%-ным раствором $H_2SO_4$ (и т.п. кислоты), фильтруют и при необходимости промывают, сушат и гранулируют. Полученный материал используют по назначению. Пример: (ч.). I0 измельченных сосновых опилок смешивают с 40 25%-ного раствора силиката натрия (жидкое стекло, отношение $SiO_2/NaO$ ~ 2), кипятят I-I2 ч при постоянном перемешивании, после чего нейтрализуют до pH I,5-5 20%-ным раствором $H_2SO_4$ . Полученный полимер (после отделения его от солей и избыточной кислоты фильтрованием) сушат и измельчают. Табл.2, примеров 24, библ. 3.

61. Масса и добавка для изготовления гипсовых форм. **Weiand W., Guski B., Martin U.** Заявка 3024I52 (ФРГ).**Masse und Zusatzmittel zur Herstellung von Gipsformen**.- Опубл. 2I.0I.82. РЖ Химия, 1983, 3 МI10 П.

Предложен состав массы, увеличивающий прочность гипсовых форм, предназначенных для литья, формования шаблоном, прессования. Для этого в гипсовую смесь вводят 0,05-6 (0,I-I,5)% добавки, состоящей из 85-15% сахаридов и других компонентов. В качестве сахаридов используют моно-, олиго и полисахариды. Добавки могут быть в виде раствора, суспензии и порошков.

62. Получение микропорошков из целлюлозы или её эфиров.**Garduck F.I., Rahse W., Wüst W., Pabel H.** Заявка 303800I (ФРГ).**Verfahren zur Herstellung von Mikropulvern aus Celluloseether oder Cellulose.** - Опубл. 6.05.82. РЖ Химия, I983, 6 Т79 П.

Порошок, 90% которого составляют частицы размером I25 мкм, полученный путем размола линтера, сосновой или буковой Ц, или её алкил-, алкилгидроксиалкил -, карбоксиалкил-Ц с влажностью 0,5-20% (насыпной вес 280-480 г/л), используют в качестве добавки к известковому штукатурному раствору или в качестве клея для обоев. Табл. I, примеров 5.

63. Способ получения гранульных производных целлюлозы с ионообменными свойствами.**Hradil J., Musil V., Mlejnek J.** А.с.I95205 (ЧССР).**Způsob přípravy ionexových derivatů perlové celulosy.** - Опубл. I5.05.82. РЖ Химия, I983, 2 Т407 П.

Иониты с повышенной пористостью (60-95%) и улучшенными механическими свойствами в виде гранул получают переводом Ц в Na -соль путем её взаимодействия с 0,5-2,5 М раствором $CH_3ONa$ и последующим взаимодействием полученного продукта в течение 4-48 ч при 20-60°C с соединениями типа N -(хлорэтил)-диэтиламина, Na-соли хлоруксусной или хлорметилфосфоновой кислот и др.; реакцию ведут в среде метанола, трет-бутанола, ДМСО, ДМФА или толуола. Примеров 5.

64. Композиция на основе сложных ненасыщенных полиэфиров.- Опубл. Окуни Наохиса, Вада Морикано. Заявка 57-I67309 (Япония). I5.I0.82. РЖ Химия, I984, 8С499 П.

ПЦ применяют в качестве наполнителя при получении износостойких пластмасс, образуемых смешением 25-70% ненасыщенного полиэфира, 60-I8% сополимеризующихся с ним мономеров (стирол, хлорстирол, винилацетат и др.) и 5-45%ПЦ. Изностойкость изделия 0,I2 (по JIS-K-7204, I00 циклов).

65. Активный целлюлозный наполнитель для приготовления полиолефиновых композиций. Моригути Мотодзиро, Ватенобэ Харуми. Заявка 57-I85351 (Япония). - Опубл.15.II.82. РЖ Химия, 1983, 23 Т232 П.

Активный Ц наполнитель имеет на поверхности сверхтонкую мономолекулярную пленку и содержит C=C-связи, OH-группы и эфирные связи. Активный Ц наполнитель получают, нагревая Ц субстрат, обработанный полимеризующейся ненасыщенной органической кислотой (метакриловая, кротоновая, малеиновая и др.). Ц субстрат (ПЦ, древесная мука и т.п.) состоит из частиц, проходящих через сито < 20 меш (80 меш). Ц субстрат обрабатывают кислотой в отсутствии свободной воды, для этого его дегидратируют и сушат до влагосодержания < 2%. Кислота содержит менее 5% воды. Кислоту берут в количестве, необходимом для получения покрытия средней толщины 2-I50 Å. Композиции, имеющие хорошие механические и термические свойства, получают, нагревая и перемешивая 5-60% активного Ц наполнителя и полиолефин. Табл. 4,

66. Исследование делигнификации и растворения углеводного комплекса низкосортного линта при получении порошковой целлюлозы. Ан И.П., Зарипова А.М., Тишабаев У.Т., Усманов Х.У. - Химия древесины, 1982, № 3, с.I5-I6.

Полученная из линта 4-го сорта путем обработки его при 98° 4%-ной $HNO_3$ (гидромодуль I:I5) в течение I35-240 мин светло-желтая ПЦ имеет следующие показатели: СП I50-200, объемная масса 3,9 г/см$^3$, растворимость в I%-ном растворе NaOH 39%, содержание лигнина 0,34%, зольность 0,27%. Испытания данного порошка в смазочной композиции для покрытия электродов показали, что полученные электроды отвечают требованиям ГОСТов 9466-60 и 9467-60. Табл.2, библ.8.

67. Использование целлюлозы для наполнения полиолефинов. - Армер С.С., Сильченко М.А., Миронов Н.А., Щупак Е.Н. - У Всес. конф. по химии и физике целлюлозы. Ташкент (октябрь, 1982), т.3. Ташкент, 1982, с.61.

Для наполнения использовали порошки Ц, полученные механическими либо химическими способами измельчения. Определены температурные пределы перерабатываемости композиций с Ц. Изготовлены композиции с различным содержанием Ц, отличающейся также гранулометрическим составом; показано, что для равномерного распределения Ц в полимерной матрице размер её частиц не должен превышать 60 мкм; определено оптимальное содержание Ц для получения конструкционных и пленочных материалов. Исследованы физико-механические характеристики пленок и литьевых образцов. Показано, что введение модификаторов улучшает совместимость измельченной Ц с полиолефинами и повышает прочностные и деформационные характеристики получаемых материалов.

68. Влияние микрокристаллической целлюлозы на вязкость растворов целлюлозы в железовиннонатриевом комплексе. Иванов М.А., Пожиткова Е.И., Королева М.И. - Химия древесины, 1982, № 3, с.II-I4.

МКЦ применяют в качестве сорбента, наполнителя, добавок во многих отраслях промышленности, в том числе и в целлюлозно-бумажной. Введение в бумажную массу МКЦ в количестве 0,I-2% повышает механическую прочность, непрозрачность, степень белизны бумаги, объясняемые "проклеквающими" свойствами МКЦ в результате её набухания и образования гелей в воде в процессе размола. Библ.7.

69. Применение производных целлюлозы для упрочнения бумажного листа в полусухом и влажном состоянии. Терентьева Э.П., Шарков В.В., Мельчакова Н.А., Лебедева Л.Ф., Шаповалов О.И., Гусев В.А. - Состояние и перспективы развития технологии и оборудования целлюлозно-бумажной пром-сти. Материалы Всес. науч.- техн. конф., 29 сентября-I октября I98I. Л.,1982, с.I23. РЖ Химия, 1982, 23 Т930.

Введение в качестве связующих окисленной формы МКЦ с СП I80-200 и СЗ I3-23 (способ окисления см. 4.I.28) или оксиэтил-Ц с СП I80-250 и СЗ 32-37% в количестве от 0,5 до 2 ч. увеличивает разрывную длину бумажного листа в 2,0-2,6 раза и повышает его упруго-эластические характеристики.

70. Азотнокислый способ получения целлюлозного порошкового материала из низких сортов хлопкового линта. Усманов Х.У., Ан И.П., Зарипова А.М., Явдошин И.Р., Ковтун О.И. - У Всес.конф. по химии и физике целлюлозы, Ташкент, октябрь, 1982. Ч.2. Химия целлюлозы. Ташкент: ФАН, 1982, с.II3.

ПЦ, полученная из низких сортов хлопкового линта в одну стадию путем обработки его 4%-ной $HNO_3$ или смесью $HNO_3$ (4%) и HCl (2%) и последующим размолом, пригодна для изготовления электродов марки АНО-6. Опытные работы проведены на опытном заводе сварочных материалов ИЭС им.Е.О.Патона, выпущено I,5 т электродов. Качество электродного покрытия и сварочно-технологические свойства электродов соответствуют требованиям ГОСТа 9466-75.

7I. Способ изготовления волокнистого материала. Буров А.В., Шаповалов О.И., Терентьев О.А., Шарков В.В., Нестерчук Г.Т. А.с. 988945 (СССР). - Опубл. в Б.И., I983, № 2. РЖ Химия, I984, 8 Т3204 П.

МКЦ используют для повышения физико-механических показателей некоторых волокнистых материалов, преимущественно бумаги, путем обработки волокнистого слоя гелем Ц микрокристаллитов под вакуумом с дальнейшим прессованием и сушкой. Гель МКЦ представляет собой молокообразную суспензию, характеризующуюся резко увеличенным ВУ (200-300%), а также значительным содержанием OH-групп, способным к образованию дополнительного количества H-связей, придающих повышенную механическую прочность волокнистому слою. Для получения гелей водную суспензию МКЦ с содержанием твердой фазы 3-40% обрабатывают пульсациями среды с частотой (I,6-I0).$I0^3$ Гц и амплитудой колебаний (0,I-I,0).$I0^{-3}$ м в сочетании с поперечным напряжением сдвига среды в интервале 500-I000 н/$м^2$. Обработку волокнистого слоя гелем МКЦ проводят при конц. 0,4-I2%. Табл.I, примеров 3, библ.I.

72. Формовочные термостойкие порошковые фенольные композиции. **Goodman M.W., Beaumont J.** Пат. 533860 (Австралия). **Heat-resistant pheenolic moulding powder formulations.**- Опубл.I5.I2.83. РЖ Химия, I984, 24 TI042.

Измельченные Ц волокна (хлопковое волокно и очесы, бумажная пульпа, $\alpha$-Ц или их смеси) с размерами частиц $\sim$60 BSS-меш (стандартное сито британской гранулометрической шкалы) используют в количестве 2-I5% как один из компонентов порошковых фенольных композиций. Названные композиции обладают необходимой прочностью, размерной стабильностью, жесткостью, диэлектрическими свойствами, сравнительно свободны от газирования и используются для формования деталей технического назначения.

73. Целлюлозный наполнитель для выделения биологически активных веществ и способ его получения. **Hořyši V., Drobnic J., Štamberg J., Švec F.** А.с. 203767 (ЧССР). **Celulosový nosič pro separaci biologicky artivních látek a způsob připravy.** - Опубл. I5.06.83. РЖ Химия, I984, I3 TI52I П.

Сферическую Ц используют для получения Ц наполнителя, содержащего на поверхности $\alpha$-глюкозидный ковалентносвязанный сахарид или его производное (из групп моносахаридов, олигосахаридов, дезоксисахаридов или аминосахаров) с величиной частиц 0,02-2,00 мм в среде воды, пористостью до 90%. Сферическую Ц промывают безводным органическим растворителем, смешивающимся с водой (диоксан, ДМСО, ДМФА), перемешивают I-20 ч с 0,5-5%-ным раствором безводного сахара в том же растворителе в присутствии кислого катализатора ( $BF_3$ , HCl или их смесь) при I5-I7°, промывают холодной водой (4-I0°) и фосфатным буфером с pH 7.

74. Получение стабильной краски. Йосикава Горо, Ясуда Тадаси, Заявка 58-II552 (Япония).- Опубл. 22.0I.83. РЖ Химия, I984, I3 Т2II3 П.

Одним из компонентов стабильной краски является МКЦ, добавляемая в композицию в количестве 0,I-I0%. Пример: (г) к 20 водного раствора карминовой кислоты добавляют 0,I $H_2SO_4$ и 20 МКЦ. После перемешивания и установления pH 2,5-3 в смесь вводят 59,9 раствора шеллака в этаноле (концентрация 99,5%) и диспергируют до получения стабильной красной краски. Ил.3, библ.3.

75. Стабильные порошковые микрокапсулированные композиции. Сутигами Мицуру. Заявка 58-22I96 (Япония). - Опубл. 9.02.83. РЖ Химия, I984, I2 Т2I62 П.

Стабильные и не комкующиеся при хранении композиции содержат 20-50% порошкового наполнителя, например, ПЦ.

76. Композиция для получения удерживающего воду пеноматериала. Цуцуми Ацуси. Заявка 58-I08232 (Япония). - Опубл.28.06.83. РЖ Химия, I984, I5 TI280 П.

Пеногерметик, способный эффективно задерживать воду за счет ускоренного проникновения её в ячейки, получают из вспениваемой композиции, содержащей дополнительно I20% от композиции комбинированной модифицирующей добавки, включающей 4-I00% порошкообразстадию путем обработки его 4%-ной $HNO_3$ или смесью $HNO_3$ (4%) и HCl (2%) и последующим размолом, пригодна для изготовления электродов марки АНО-6. Опытные работы проведены на опытном заводе сварочных материалов ИЭС им.Е.О.Патона, выпущено I,5 т электродов. Качество электродного покрытия и сварочно-технологические свойства электродов соответствуют требованиям ГОСТа 9466-75.

71. Способ изготовления волокнистого материала. Буров А.В., Шаповалов О.И., Терентьев О.А., Шарков В.В., Нестерчук Г.Т. А.с. 988945 (СССР). - Опубл. в Б.И., I983, № 2. РЖ Химия, I984, 8 Т3204 П.

МКЦ используют для повышения физико-механических показателей некоторых волокнистых материалов, преимущественно бумаги, путем обработки волокнистого слоя гелем Ц микрокристаллитов под вакуумом с дальнейшим прессованием и сушкой. Гель МКЦ представляет собой молокообразную суспензию, характеризующуюся резко увеличенным ВУ (200-300%), а также значительным содержанием ОН-групп, способным к образованию дополнительного количества Н-связей, придающих повышенную механическую прочность волокнистому слою. Для получения гелей водную суспензию МКЦ с содержанием твердой фазы 3-40% обрабатывают пульсациями среды с частотой (I,6-I0).$I0^3$ Гц и амплитудой колебаний (0,I-I,0).$I0^{-3}$ м в сочетании с поперечным напряжением сдвига среды в интервале 500-I000 н/$м^2$. Обработку волокнистого слоя гелем МКЦ проводят при конц. 0,4-I2%. Табл.I, примеров 3, библ.I.

72. Формовочные термостойкие порошковые фенольные композиции. **Goodman M.W.,Beaumont J.** Пат. 533860 (Австралия). **Heat-resistant pheenolic moulding powder formulations.**- Опубл.I5.I2.83. РЖ Химия, I984, 24 TI042.

Измельченные Ц волокна (хлопковое волокно и очесы, бумажная пульпа, $\alpha$-Ц или их смеси) с размерами частиц $\sim$60 BSS-меш (стандартное сито британской гранулометрической шкалы) используют в количестве 2-I5% как один из компонентов порошковых фенольных композиций. Названные композиции обладают необходимой прочностью, размерной стабильностью, жесткостью, диэлектрическими свойствами, сравнительно свободны от газирования и используются для формования деталей технического назначения.

73. Целлюлозный наполнитель для выделения биологически активных
веществ и способ его получения. **Hořyši V.,Drobnic J.,Štamberg J.,**
**Švec F.** А.с. 203767 (ЧССР). **Celulosový nosič pro separaci**
**biologicky artivních látek a způsob přípravy.** - Опубл. I5.06.83.
РЖ Химия, I984, I3 TI52I П.

Сферическую Ц используют для получения Ц наполнителя, со-
держащего на поверхности $\alpha$-глюкозидный ковалентносвязанный
сахарид или его производное (из группы моносахаридов, олигоса-
харидов, дезоксисахаридов или аминосахаров) с величиной частиц
0,02-2,00 мм в среде воды, пористостью до 90%. Сферическую Ц про-
мывают безводным органическим растворителем, смешивающимся с во-
дой (диоксан, ДМСО, ДМФА), перемешивают I-20 ч с 0,5-5%-ным
раствором безводного сахара в том же растворителе в присутствии
кислого катализатора ( $BF_3$ , HCl или их смесь) при I5-I7°, про-
мывают холодной водой (4-I0°) и фосфатным буфером с рН 7.

74. Получение стабильной краски. Йосикава Горо, Ясуда Тадаси,
Заявка 58-II552 (Япония).- Опубл. 22.0I.83. РЖ Химия, I984, I3
Т2II3 П.

Одним из компонентов стабильной краски является МКЦ, добав-
ляемая в композицию в количестве 0,I-40%. Пример: (г) к 20 вод-
ного раствора карминовой кислоты добавляют 0,I $H_2SO_4$ и 20 МКЦ.
После перемешивания и установления рН 2,5-3 в смесь вводят 59,9
раствора шеллака в этаноле (концентрация 99,5%) и диспергируют
до получения стабильной красной краски. Ил.3, библ.3.

75. Стабильные порошковые микрокапсулированные композиции. Ути-
гами Мицуру. Заявка 58-22I96 (Япония). - Опубл. 9.02.83. РЖ Хи-
мия, I984, I2 Т2I62 П.

Стабильные и не комкующиеся при хранении композиции содер-
жат 20-50% порошкового наполнителя, например, ПЦ.

76. Композиция для получения удерживающего воду пеноматериала.
Цуцуми Ацуси. Заявка 58-I08232 (Япония). - Опубл.28.06.83. РЖ
Химия, I984, I5 TI280 П.

Пеногерметик, способный эффективно задерживать воду за счет
ускоренного проникновения её в ячейки, получают из вспениваемой
композиции, содержащей дополнительно I20% от композиции комбини-
рованной модифицирующей добавки, включающей 4-I09% порошкообраз-

ного (ситсвый состав < 10 меш) водонерастворимого полимерного сорбента воды (например, привитые сополимеры акрилатов и крахмала или Ц), и 4-116% гидрофильного вещества (крахмал, измельченное в порошок стекло и др.). Применимы композиции на основе полихлорвинила, лучше полиуретан, образующие после вспенивания эластичные пенопласты с прочностью при растяжении > 0,5 кг/см$^2$ и удельной пористостью 12,5 - 60 ячеек/см.

77. Влияние продуктов модификации целлюлозы на прочностные характеристики бумажного полотна. Виноградова Л.И., Мельчакова Н.А., Шарков В.В. Пашилов А.В., Буров А.В. - Химия и технология бумаги. - Л., 1983, с.87-90. РЖ Химия, 1984, 7 Т3250.

Показана возможность упрочения бумажного полотна путем введения в его композицию МКЦ. Исследовано влияние добавок МКЦ на прочность бумажного полотна в условиях горячего прессования. Выявлены оптимальный расход МКЦ и температура прессования.

78. Армированная гидратцеллюлозная оболочка для пищевых целей. Сарыбаева Р.И., Василькова Т.В., Титов М.А., Александрович И.Ф.- Тез.докл. Всес.науч.- техн.конф. Повышение эффективности применения полимерных материалов в отраслях пром-сти, производящих продукты питания, 21-23 марта 1983 . Углич: М., 1983, с.132-133.

ПЦ, получаемую термокаталитической деструкцией Ц в присутствии кислот Льюиса (например,$TiCl_4$ ), добавляют в вискозу перед формованием гидратцеллюлозных оболочек с целью улучшения физико-механических характеристик последних. Формование проведено на стандартном отечественном оборудовании. Наполненная целлофановая оболочка представляет собой непрозрачную матовую трубчатую пленку, отличающуюся высокой стабильностью по размерам и форме при использовании, не слипающуюся при хранении и легко открывающуюся после наматывания на катушку.

79. Отходы хлопкоочистительной промышленности - сырье для производства карбоксилсодержащих целлюлозных сорбентов. Султанкулова А.С., Сарыбаева Р.И. - Тез.докл. Респ.межведомственного семинара-совещания Переработка, деструкция и стабилизация полимерных материалов , ч.1. Душанбе : Ирфон, 1983, с.14-15.

См. 2.1.140.

80. Тиол- и дисульфидпроизводные целлюлозы. Gemeiner P.,Beneš M.
Thiol and disulfide derivaties of cellulose.-Collection of Czecho-
slovak Chemical Communications, 1983, vol.48, N 1, p. 267-278
(англ.). РЖ Химия, 1983, 12 Т60.

ПЦ, поперечно сшитую Ц и Ц в форме бисера использовали для
получения тиол- и дисульфидпроизводных Ц, применяемых для иммо-
билизации ферментов и как носители в хроматографии.

81. Целлюлоза как органический материал. Ishii K. - J. of the Japanese Technical Association of Pulp and Paper Industry,1983, vol.37,N9,p.785-799(яп.). РЖ Химия, 1984, 8 Т3043.

Кратко рассмотрены вопросы получения микрофибриллированной
Ц, свойства производных Ц, их растворов и применение при бурении,
в качестве связующих в электромагнитных лентах и др. Библ.54.

82. Композиционные материалы на основе целлюлозы в форме шари-
ков. Lenfeld J. Composite materials based on bead cellulose.-
"IUPAC MACRO'83, Bucharest, 5-9 Sept.,1983. Abstr. Sec.6-7".
Bucharest , s.a., p.78-79(англ.).

Ц в форме шариков отвечает требованиям, предъявляемым к
современным сорбционным материалам (сферическая форма, механи-
ческая жесткость, высокая пористость). Получают её методом пере-
хода термозоль → гель в суспензии. На основе сферической Ц мо-
гут быть изготовлены композиции двумя методами: введением ком-
позиционного компонента в поры предварительно полученной сфери-
ческой Ц с последующим закреплением его в матрице Ц или введе-
нием компонента в вискозу, из которой далее суспензионным мето-
дом регенерируют Ц в форме шариков, несущих в порах композицион-
ный компонент, также подлежащий дальнейшей фиксации на матрице
Ц. Получение композитов первым способом предпочтительнее, так
как позволяет выбрать сферическую целлюлозу с требуемой порис-
тостью. Пример получения композита этим способом: Ц в форме ша-
риков насыщают жидким стеклом, обрабатывают HCl и получают мате-
риал, содержащий $SiO_2$ , высадившийся в порах Ц. Второй метод
применяют в том случае, когда из реакционной среды требуется
извлечь мелкодисперсный материал, например, полимер в момент
высаждения. Получаемый при этом целевой продукт находится в по-
рах сферической Ц, но сохраняет свои физико-химические свойства.

83. Микрофибриллированные целлюлозные продукты: свойства, применения и коммерческий потенциал. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R. Microfibrillated cellulose product: properties, uses, and commercial potential. - J. of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1983, vol. 37, p. 815-827 (англ.).

См. I.22.

84. Дисперсии с добавкой микрофибриллированной целлюлозы. Turbak A.F., Snyder F.W., Sandberg K.R. Пат. 445272I (США). Suspensions containing microfibrillated cellulose. - Опубл. 5.06.84. РЖ Химия, I985, 9 У I5I П.

Дисперсии твердых частиц (песок, уголь и др.) в жидком носителе, вызывающем набухание Ц, содержат в качестве стабилизатора 0,25-5% МФЦ. Пример.При введении в белую краску I% МФЦ скорость седиментации краски снижается в три раза. Табл.2, примеров 29, библ.8.

85. Фенольный материал для формования пенопласта с низкой кратностью вспенивания. Коминами Наоя, Кубота Рюити. Заявка 59-II339 (Япония).- Опубл. 20.0I.84. РЖ Химия, I985, 5 Т220 П.

Легкий, прочный теплоизоляционный лист с хорошим внешним видом и низкой кратностью вспенивания получают методом прямого прессования из материала, приготовленного смешением ПЦ из шелухи зерен с фенольной смолой и вспенивателем. Пример (ч.). Смешивают 40-400 ПЦ из шелухи зёрен с кажущимся объемом 30-80 см$^3$/20 г (рисовая, бобовая шелуха, пшеничная мякина), I00 фенольной смолы новолачного или резольного типа и вспениватель с температурой разложения I20-I80°. Получают фенольный материал для формования пенопласта с низкой кратностью вспенивания. Табл.2.

86. Композиция водосодержащего взрывчатого вещества. Канэмацу Тэцуо. Заявка 59-3079I (Япония).- Опубл. I8.02.84. РЖ Химия, I985, 8 Н 268 П.

Предложена композиция водосодержащего взрывчатого вещества на основе неорганических нитратов, включающая воду, горючее, связующее, сенсибилизатор, гелеобразующий агент и т.п., к которой добавлена микроволокнистая Ц (МВЦ). Добавление МВЦ повышает стабильность вводимых во взрывчатые вещества пузырьков воздуха и снижает температуру кристаллизации неорганических нитратов, повышая таким образом взрывчатость. МВЦ вводят в количестве 0,05-2,0% от воды, содержащейся в композиции. Стабильность пузырьков воздуха сохраняется ≥ двух недель. Табл.5.

87. Композиция с высокой абсорбционной способностью. Цубакимото Цунэо, Симомура Т., Утиэ И., Масуда И. Заявка 59-86657 (Япония). Опубл. I8.05.84. РЖ Химия, I985, I4 Ф46 П.

Композиция, применяемая в качестве водоудерживающего агента в сельском хозяйстве, содержит ПЦ и сшитые полиакрилаты и/или модифицированный ПВС. Пример. 2-I0 ч. ПЦ с длиной волокон ≥400 мкм, содержащей 90% фракции, проходящей через сито I00 меш (0,I49 мм), диспергируют в I-I0 ч. водного раствора, например, метанола, и прибавляют порошковый адсорбент, содержащий 90% фракции 20-200 меш (0,84-0,074 мм). Смесь гранулируют и получают продукт плотностью 0,25-0,6 г/см$^3$, обладающий высокой абсорбционной способностью.

88. К вопросу использования порошкообразных целлюлоз при производстве аминопластов. Мирзабекова М.А., Меньшутин В.П., Продувалова С.С. Московский химико-технологический ин-т, I984, 7с. Библ.3 назв. (рукопись деп. в ВИНИТИ 2 апр. I984 г., № I830-84 Деп). РЖ Химия, I984, I3 TII28.

Рассмотрено влияние вида связующего, формы Ц наполнителя и способа его получения на свойства аминопластов и характер технологического процесса. Показано, что аминопласт на основе сухого меламиноформальдегидного олигомера и ПЦ, полученной механическим способом, отличается улучшенными технологическими свойствами.

89. Поиск альтернативы асбесту. Smith D.J. Seeking an alternative to asbestos.-Polymers, Paint, Colour J., 1984, vol. 174, N 4122, p. 449 - 450 (англ.). РЖ Химия, 1985, 3 Ф59.

Показано, что минеральные волокна, стекловолокно и синтетические волокна не могут быть альтернативой асбесту в разнообразных применениях, поскольку последний относительно дешев и обладает тиксотропными и усиливающими свойствами, что важно при использовании в кроющих композициях и адгезивах. Перспективным в этом отношении является сравнительно новый продукт - Ц препарат

**Arbocel** , получаемый химическим дезинтегрированием сосновой и березовой древесины. В зависимости от области применения (более I00) номенклатура **Arbocel** составляет > 10 видов. Эта ПЦ рассматривается как токсикологически и физиологически безвредная. Одна из основных областей применения ПЦ **Arbocel** как заменителя асбеста связана с битумными продуктами. К преимуществам ПЦ относятся: исключительно высокое сгущающее действие как результат присутствия длинных волокон; вдвое меньшая, чем у асбеста плотность; хорошие противоподвижные свойства, что делает возможным их применение в толстослойных системах. Битумные продукты, содержащие Ц порошок **Arbocel** , имеют хорошую термостойкость и хорошее удерживание жидкости даже в горячем состоянии, хорошо перерабатываются, а нить не расслаивается при резко. Он придает усиливающие свойства, таким образом предотвращая атмосферное растрескивание. Отмечена перспективность использования ПЦ в будущем во многих различных типах продуктов с многочисленными применениями помимо покрытия. Ил. 4.

См. также 2.I.2, 2.I.22, 2.I.53, 2.I.68, 2.I.75, 2.I.77, 2.I.8I, 2.I.96, 2.I.I04, 2.I.I09, 2.I.III, 2.I.II4, 2.I.I25, 2.I.I28, 2.I.I3I, 2.I.I34, 2.I.I56, 2.2.5, 2.2.I0, 2.2.I6, 2.2.I7, 2.2.25, 3.I.II3, 3.I.II4, 3.I.I36, 4.I.30.

## 4.5. Хроматографическое разделение, очистка. Использование в лабораторной практике

I. Выделение олигосахаридов из камедей и слизей. Часть I. **Andrews P.,Ball D.H.,Jones J.K.N. The isolation of oligosaccharides from gums and mucilages.Part 1. - J. of the Chemical Society,1953, p. 4090-4095** (англ.). РЖ Химия, I955, 5670.

На колонке с ПЦ хроматографировались продукты гидролиза персиковой и вишневой камедей и камеди мексиканского кактуса.

2. Хроматографическое разделение аномерных глюкозидов. **Augestad I.,Berner E.,Weigner E. Chromatographic separation of anomeric glycosides.- Chemistry and Industry,1953,N16,p.376-377** (англ.). РЖ Химия, I954, I5074.

С помощью колоночной хроматографии, используя в качестве адсорбента ПЦ, разделена смесь, состоящая из 4% фруктозы, 41% α-метилфуранозида, 45% β-метилфуранозида, I0% β-метилпиранозида и небольшого количества α-метилпиранозида. Библ.I0.

3. Хроматографическое разделение смесей сахарозы и рафинозы в большом масштабе на порошкообразной целлюлозе с целью определения рафинозы в сырых сахарах. **Gross D.,Albon N. Large-scale chromatographic separation of sucrose-raffinose mixtures on powdered cellulose for the determination of raffinose in raw sugars. - Analyst, 1953, vol. 78, N 925, p. 191 - 200** ( англ.). РЖ Химия, I954, II282.

Изучена возможность хроматографического разделения в большом масштабе (до 20 г) смесей сахарозы и рафинозы (с содержанием до 0,5%) на колонке ПЦ (диаметр 0,75 см и высота 30 см). ПЦ получали из беззольной бумаги для фильтрования (ватман), промывали растворителем, содержащим 70 ч. изопропанола, 20 ч. воды и I0 ч. н-бутанола со скоростью I мл/мин. Установлено, что при этих условиях имеет место количественное разделение сахарозы и рафинозы. Метод был применен для определения рафинозы в трех образцах сырого свекловичного сахара. Табл.6 ил. I, библ.I0.

4. Синтезы сахаров из более простых соединений. У. Ферментативный синтез седогептулозы. **Hough L.,Jones J.K.N. The synthesis of sugars from simpler substances.V.Ensymic synthesis of sedoheptulose. -J. of the Chemical Society,1953,p.342-345**(англ.). РЖ Химия,I953, 556.

Хроматографированием на ПЦ была выделена седогептулоза ( d-альтро-2-кетогептид) из растений видов **Primula и Sedum.**

5. Восстановительное расщепление лактозы боргидридом натрия. **Hough I.,Jones J.K.N.,Richards E.I. Reductive fission of lactose by sodium borohydride.- Chemistry and Industry,1953,vol.40,p.1064** (англ.). РЖ Химия, I955, 3814.

На колонке с ПЦ выделены продукты восстановления лактозы избытком боргидрида натрия в воде.

6. О птеридинах. Синтез 9-окси-6-аминоптероилглутаминовой кис-

лоты. Tschesche R.,Zakrzewski Z.,Korte F. Über Pteridine. Mitteil.: Die Synthese der 9-Oxy-6-aminopteroyl-glutaminsäure.-Chemische Berichte,1953,Bd.86,N3,S.450-453 (нем.). РЖ Химия, I954, I0549.

ПЦ использовали для очистки методом хроматографии щелочных растворов 9-окси-2,6-диамино-8-метилптеридина и 9-окси-6-аминоптероилглутаминовой кислоты. Ил.I, библ.8.

7. О строении дигалактуроновой кислоты. Altermatt H.,Deuel H. Über die Konstitution der Digalakturonsäure.-Helvetica chimica acta,1954,Bd.37,N3,S.770-773 (нем.). РЖ Химия, I955, 20018.

2,3,4-триметилгалактуроновую и 2,3-диметилгалактуроновую кислоты разделяли хроматографией на ПЦ.

8. Хроматографическое разделение аномерных гликозидов. П.Новые кристаллические метилфуранозиды галактозы, арабинозы и ксилозы. Augestad I.,Berner E. Chromatographic separation of anomeric glucosides.II. New crystalline methylfuranosides of galactose, arabinose, and xylose. - Acta Chemica Scandinavica, 1954, vol. 8, N 2, p.251-256 (англ.). РЖ Химия, I955, I02I8.

Полученные смеси аномерных гликозидов разделяли хроматографией на колонке с ПЦ.

9. Карбодиимиды. VI. Реакция дициклогексилкарбодиимида с дрожжевой адениловой кислотой. Новый метод получения моноэфиров рибонуклеозидо 2'- и 3'-фосфатов. Dekker C.A.,Khorana H.G. Carbodiimides.VI. The reaction of dicyclohexylcarbodiimide with yeast adenylic acid. A new method for preparation of monoesters of ribonucleoside 2'-and 3'-phosphates. - J. of the American Chemical Society,1954,vol.76,N 13, p.3522-3527 (англ.).

Хроматографированием через колонки с Ц выделяют и очищают продукты взаимодействия дициклогексилкарбодиимида с дрожжевой адениловой кислотой. Табл. 2, ил.2, библ.3I.

I0. Некоторые данные о реакции между глюкозой и аммиаком. Hough L.,Jones J.K.N.,Richards E.L. Some observations on the browning reaction between glucose and ammonia.- Chemistry and Industry, 1954, N 19, p.545-546 (англ.). РЖ Химия, I955, I882I.

На колонке с ПЦ разделены арабиноза, манноза, фруктоза и следы имидазола. Растворитель - смесь бутанола и воды.

II. Синтез 3-β-D-галактозидо-D-глюкозы и 3-β-D-галактозидо-D-фруктозы. Kuhn R.,Baer H.H. Synthese der 3-β-D-Galaktosido-D-glucose und 3-β-D-Galaktosido-D-fructose.- Chemische Berichte, 1954, Bd.87, N 10, S. 1560-1567 (нем). РЖ Химия, I955, 2628I.

Образующиеся сиропообразные продукты реакции α-диацетофруктозы и ацетобромгалактозы растворяют в небольшом количестве воды, смешивают с ПЦ, сушат в эксикаторе, измельчают и вносят в колонку с ПЦ (50x5 см). 3-β-D-галактозидо-D-фруктозу элюируют смесью н-бутанол-пиридин-вода (6:I:I) со скоростью I00-I50 мл/ч (с разряжением). 3-β-D-галактозидо-D-глюкозу получают по тому же методу. Табл. 3, библ.I2.

I2. 2-О-(4-Метил-α-D-глюкопиранозилуроновая кислота)-D-ксилоза из гемицеллюлозы-В кукурузного початка. Whistler R.L., Conrad H.E.,Hough L. 2-O-(4-Methyl-α-D-glucopyranosyluronic Acid)-D-xylose from Hemicellulose-B of Corn. Cob. - J. of the American Chemical Society,1954,vol.76, N 6, p.1668-1670 (англ). РЖ Химия, I955, 26283.

Хроматографированием на колонке с ПЦ выделены четыре альдобиуроновые фракции, образующиеся при частичном гидролизе геми-Ц кукурузного початка. Табл. 4, библ. 30.

I3. Мальтотетраоза и кристаллический пентадекаацетилмальтотетраит. Whistler R.L.,Hickson J.L. Maltotetraose and crystalline pentadecaacetylmaltotetraitol.- J. of the Americal Chemical Society,1954,vol.76,N 6,p.1671-1673 (англ.). РЖ Химия, I955, I8822.

Для отделения от примеси простых сахаров фракцию хроматографируют на колонке с ПЦ. Элюируют системой растворителей этилацетат-пиридин-вода (I0:4:3). Табл.2, библ.28.

I4. Кристаллическая галактобиоза из кислотного гидролизата слизи окры. Whistler R.L.,Conrad H.E. Crystalline galactobiose from acid hydrolisis of okra mucilage. - J. of the American Chemical Society, 1954, vol. 76, N 6, p.1673-1674 (англ.). РЖ Химия, I955, 34554.

Хроматографированием на колонке с ПЦ выделяют дисахариды из кислотного гидролизата слизи окры. Библ.7.

I5. Некоторые технические усовершенствования метода хроматографии на бумаге. Steinegger E., Ochsner F. Einige Technische Verbesserungen der Papierchromatographie.- Pharmaceutica acta Helvetica, 1955, Bd.30, N 9, S. 345-350 (нем.). РЖ Химия, I956, 29489.

Описаны некоторые технические подробности метода хроматографии на бумаге, касающиеся пропитывания бумаги, нанесения веществ, вымывания и препаративного разделения на колонке целлюлозы.

I6. Применение в колоночной хроматографии порошка целлюлозы, обработанного три-н-октилфосфиноксидом. Cerrai E., Testa C. The application of cellulose powder treated with tri-n-octylphosphine oxide (TOPOC) to column chromatography. - Energia nucleare, 1961, vol.8, N 8, p.510-518 (англ.). РЖ Химия, I962, 8 Д50.

Для разделения элементов на хроматографических колонках применена ПЦ, обработанная три-н-октилфосфиноксидом. Показана возможность применения этого сорбента для разделения различных ионных форм одного и того же элемента, а также избирательного извлечения и концентрирования следовых количеств элементов из разбавленных растворов. Ил.7, библ.7.

I7. Улучшение качества бумаг, применяемых для хроматографического разделения. Knight C.S. Пат.9II820 (Англия). Improvements in or relating to papers for use in chromatographic separations. - Опубл. 28.II.62. РЖ Химия, I963, I4 T466 П.

Хлопковую Ц размалывают до такой степени, чтобы отлитая из неё бумага весом I00 г/м$^2$ имела пористость по Gurley 500 с. В бумагу можно добавлять производные целлюлозы, обладающие ионообменными свойствами. Полученная бумага пригодна для полного разделения смеси I2 аминокислот на отдельные компоненты при длине полос бумаги 30,5 см и проявлении хроматограммы раствором с pH 3,I, содержащим 0,2 М ацетата Na и лимоннокислого Na в качестве буфера.

18. Применение тонкослойной хроматографии для обнаружения стероидных сапонинов и других полярных соединений. Мадаева О.С., Рыжкова В.К. - Медицинская пром-сть, I963, № I, с.44-47.

Хроматографию проводят на стеклянных пластинках с нанесенным слоем смеси Ц массы с гипсом и водой. Для приготовления Ц пасты смесь 2,5 г Ц (см.2.I.I4) и 0,3 г просушенного при I40° просеянного медицинского гипса тщательно перемешивают с II мл воды. Однородную пасту наносят тонким слоем на пластинку (8 x I6 см), 30 мин выдерживают на воздухе и просушивают при II0°. Пластинку охлаждают и хранят в эксикаторе над $CaCI_2$. Разделительная система: бутанол, насыщенный 5%-ным раствором уксусной кислоты. Табл. I, библ.5.

I9. Многомерная техника хроматографической идентификации аминокислот. Arx E. von, Neher R. Eine multidimensionale Technik zur Chromatographischen Identifizierung von Aminosären. -J. of Chromatography, 1963, Bd, 12, N3, S.329-341 (нем.). РЖ Химия, I965, I Г235.

Описан способ разделения и идентификации 52 аминокислот методами хроматографии в тонком слое Ц или силикагеля. При хроматографировании на ПЦ в одном направлении во всех случаях применяют $н\text{-}C_4H_9OH\text{-}CH_3COCH_3\text{-}(C_2H_5)_2NH\text{-}H_2O$ (10:10:2:5), в перпендикулярном – смеси $изо\text{-}C_3H_7OH\text{-}HCOOH\text{-}H_2O$ (40:2:I0) и др. На основании изучения различных способов открытия зон аминокислот сделан вывод, что при открытии зон на пластинках с ПЦ наилучшие результаты дает обработка нингидрином и коллидином.

20. Применение ионообменных смол и чередующихся слоев при тонкослойной хроматографии. Berger J.-A., Meyniel G., Petit J., Blanquet P. Emploi des résines échangeuses d'ions et de couches multiples successives en chromatographie en couches minces.- Bulletin de la Société chimique de France, 1963, N 11, p.2662-2667 (фр.). РЖ Химия, I964, II Б788.

МКЦ применяют в смеси с ионитами для ТСХ. Описан способ нанесения соприкасающихся слоев и изложены преимущества их применения при хроматографии компонентов, различно удерживаемых сорбентами разной природы. Ил.6, библ.2I.

2I. Об изготовлении тонких слоев, предназначенных для хроматографии, методом пульверизации. Metche M., Haluk J.-P., Nguyen Q.-H., Urion E. Sur la preparation par pulverisation de couches minces destinees à la chromatographie.-Bulletin de la Société chimique de France, 1963, N 5, p.1080-1083 (фр.). РЖ Химия, I964, 8 Б738.

Для получения однородных и прочных слоев Ц, полиамидов, кремнекислоты и т.д. для ТСХ предложено наносить на стеклянные пластинки суспензии порошкообразных веществ в дистиллированной воде посредством стеклянного пульверизатора, аналогичного тому, который применяется для проявления хроматограмм на бумаге. Избыточное давление в резервуаре пульверизатора (~I кг/см$^2$) создается посредством сжатых газов из баллона или компрессора. Даны рекомендации оптимальных условий получения суспензий и сушки получаемых на стеклах слоев для Ц, полиамидов и силикагеля. Весовым способом и методом фотоденситометрии исследованы толщина слоев и её флуктуация. Табл.2, ил.2, библ.II.

22. Разделение конденсированных фосфатов методом тонкослойной хроматографии. **Aurenge J., Degeorges M., Normand J. Separation des phosphates condensés par chromatographie en couche mince.-Bulletin de la Société chimique de France, 1964, N 3, p.508-511 (фр.). РЖ Химия, I964, I9 Г66.**

В качестве сорбента при разделении конденсированных фосфатов применена Ц, предварительно очищенная от примесей. Для выполнения анализа I мкл раствора (25-100 γ конденсированных фосфатов) наносят на пластинку с Ц, активированную нагреванием при II0$^0$ в течение 0,5 ч, и хроматографируют методом восходящей хроматографии при высоте подъема подвижных растворителей I4 см и времени предварительного насыщения 30 мин. Для окрашивания зон пользуются реакцией образования фосфоромолибдата и его последующего восстановления до молибденовой сини с помощью $H_2S$. Табл. 2, ил.7, библ.9.

23. Тонкослойная хроматография на микрокристаллической целлюлозе. **Wolfrom M.L., Patin D.L., Lederkremer R.M. Thin-layer chromatography on microcrystalline cellulose.- Chemistry and Industry, 1964, № 25, p.I065 (англ.). РЖ Химия, I965, I3 Г175.**

МКЦ (в виде препарата **Avirin** фирмы **American Viscose Co, Marcus, Hook, Penna**) применена в качестве сорбента для ТСХ. МКЦ значительно превосходит обычно применяемый в хроматографии силикагель G. I00 г МКЦ смешивают с 430 мл воды, смесь наливают на стеклянную пластинку (20x20x0,4 см); толщина пленки I,0 мм. В течение ночи пластинку сушат при 80$^0$. Пленки из МКЦ пригодны для

определения незамещенных сахаров, аминосахаров, гликозидов, метиловых эфиров сахаров, оксикислот и лактонов. Библ.8.

24. Адсорбент для колоночной хроматографии. Пат. 239767 (Австрия). **Adsorptionsmittel für Chromatographiesäulen.** - Опубл.26.04.65. РЖ Химия, I966, I2 Б1062 П.

Патентуются адсорбенты для КХ на основе Ц. Подвергая Ц кислотному гидролизу по определенной прописи с последующей обработкой и фракционированием, получают МКЦ строго определенного, регулируемого размера, строения и СП (от I5 до 375). Полученные зерна дают кристаллоподобные рентгенограммы, не содержат золы и не отдают в раствор никаких веществ, что очень важно при хроматографическом анализе чистых фармацевтических и биохимических препаратов. Примеров 7.

25. Агрегаты кристаллитов целлюлозы в адсорбционной хроматографии. **Battista O.A., Hill D., Byrne J.J.** Пат.3I79587 (США). **Cellulose crystallite aggregates in chromatographical adsorption.**-Опубл. 20.04.65. РЖ Химия, I966, I5 Г351 П.

Предлагается улучшение процесса хроматографического разделения нескольких смесей: веществ, содержащих аминогруппу; аминокислот; сахаров; красителей; ненасыщенных жирных кислот или содержащих примеси маслянистых материалов путем применения хроматографической колонки, заполняемой МКЦ, не имеющей волокнистой структуры, с предельно низкой СП (от I5 до 375), не набухающей в щелочных растворах. МКЦ получают при гидролизе Ц 2,5 н раствором HCl в течение I5 мин при температуре кипения раствора.МКЦ однородна по размерам, показывает четкую рентгенограмму кристаллического вещества, чистота 97-99% и содержание золы < I00 на I млн ч. Ц. Обменная емкость МКЦ значительно больше, чем у Ц; МКЦ избирательно адсорбирует гидрофобные вещества. В качестве исходного Ц сырья используют различные природные материалы - рами, хлопок, беленые сульфитные и сульфатные Ц. Особо пригодна для хроматографии сульфитная Ц с СП 200-300 и сульфатная с СП I25-175. Величина частиц МКЦ изменяется от I до 250-300 мкм. МКЦ можно измельчать в различных аппаратах для размола Ц. Влажность МКЦ должна быть более 5%, обычно она равна 8-I0% и не должна быть > I5%. Примеров 7, библ.4.

26. Получение порошковой целлюлозы и ионообменных материалов
на её основе для колоночной хроматографии. Петрова Л.Я., Марко-
вич А.В. В кн.: Ионообменная технология. М.: Наука, 1965, с.270-
274.

Пригодность ПЦ, полученной гидролизом соляной кислотой, для
распределительной КХ проверяли по разделению смеси индикаторов
бромтимолового синего и нейтрального красного в системе н-бута-
нол-этанол-вода (40:I0:50). Колонку размером Iх25 заполняли
взвесью деаэрированной в вакууме и суспендированной в верхней
фазе указанной системы ПЦ. Полученную ПЦ использовали в качестве
исходного материала для приготовления модифицированных ионооб-
менных Ц по методу Петерсона и Собера. При действии на щелочную
Ц хлоралкиламинов были получены следующие простые эфиры: диэтил-
аминоэтил (ДЕАЕ)-Ц и ЕКТЕОЛА-Ц; в результате взаимодействия ПЦ
с хлорацетататом Na образуется катионообменная КМЦ. Для изготов-
ления конитов рекомендуется сульфитная Ц первого сорта как не-
сколько более реакционноспособная, чем бумажная пульпа для хро-
матографической бумаги. Табл.3, ил.2, библ.3.

27. Очистка, состав и молекулярный вес β-галактозидазы Escheri-
chia coli K12. Graven G.R., Steers E., Anfinsen C.B. Purification,
composition, and molecular weight of the β-galactosidase of
Escherichia coli K12.-J.of Biological Chemistry, 1965, vol.240,
p.2468-2477 (англ.).

ПЩ в количестве I5-20% использовали для стабилизации се-
фадекса G -200. Табл. 5, ил.8, библ.26.

28. Хроматография в тонком слое на целлюлозных пластинках. Grüne
A. Dünnschichtchromatographie auf der Celluloseplatte.- Riechstof-
fe und Aromen, Körperflegemittel, 1965, Bd.5, N 4, S.127, 129, 131,
134; N5, S. 173, 175, 178; N 6, S. 219 - 223 (нем.). РЖ Химия,
1966, I6 Б983-985.

Обзор. Библ.32.

29. Фракционирование нитроцеллюлоз путем хроматографирования.
Reiser V. Chromatografická frakcionácia nitrocelulozy. -
Papir a celulosa, 1965, zv. 20, N 2, s. 41-43 (словац). РЖ Хи-
мия, 1965, I5 С3I4.

На колонке, заполненной ПЦ, проводили фракционирование НЦ
из растворов: циклогексан 30% + ацетон 70%; ацетон; ацетон 70%
+ $CH_3OH$ 30%. Параллельно фракционировали НЦ методом дробного
осаждения. Сравнением полученных результатов показано, что путем
адсорбции хроматографическим методом можно фракционировать НЦ по
молекулярному весу и таким образом определять молекулярный вес
Ц. Ил.6, библ.7.

30. Хроматография в тонком слое на микрокристаллической целлюло-
зе. Wolfrom M.L., Patin D.L., Lederkremer R.M. Thin-layer chromato-
graphy on microcrystalline cellulose. - J. of Chromatography,
1965, vol.17, N3, p.488-494(англ.). РЖ Химия, 1965, 2I Б728.

В качестве адсорбента использовали порошок Авирин (Ави-
цел), получаемый кислотной обработкой обычной Ц. Порошок (I00г)
тщательно размешивают в воде (430 мл) и наносят на стекло (20х
20 см) слоем I мм. Стекло должно быть очень чистым, тогда после
высыхания слой не отстает и на нем можно даже писать каранда-
шом. Пластина сушится 30-60 мин при 80° и затем может храниться
сколь угодно долго. Изучены четыре системы проявителей и поведение
целого ряда веществ, таких как сахара, аминосахара и их произ-
водные, метилгликозиды, оксикислоты, их лактоны и аминокислоты.
Параллельно разделение проводилось и на бумаге. Показано, что
во всех случаях результаты разделения были лучше, чем на бумаге,
и получены значительно быстрее (I-3 ч). При этом вся техника
проявления, идентификации компонентов идентична с техникой рабо-
ты на бумаге и не требует никаких дополнительных исследований.
Библ.I2.

3I. Двумерная хроматография аминокислот в тонком слое микрокрис-
таллической целлюлозы. Horton D., Tanimura A., Wolfrom M.L. Two-di-
mensional thin-layer chromatography of aminoacids on microcrys-
talline cellulose.-J.of Chromatography, 1966, vol.23, N2, p.309-312
(англ.). РЖ Химия, I967, 7 Г237.

Качественный анализ смеси 20 различных аминокислот осуществ-
лен методом ТСХ на МКЦ Avicel. Порошок в виде суспензии в во-
де наносят на чистое стекло, сушат и хранят на воздухе. После
высыхания образуется прочный слой толщиной 0,5 мм. Хроматограм-
му проявляют смесью бутанол-уксусная кислота-вода (3:I:I) и в

перпендикулярном направлении - смесью фенол-вода (3:I). Приведены величины $R_f$ 20 аминокислот в обеих системах. Табл.I, ил.I, библ.I0.

32. Тонкослойная хроматография неорганических веществ на микрокристаллической целлюлозе. Houghton F.D. Inorganic thin-layer chromatography on microcrystalline cellulose.-J. of Chromatography,1966,vol.24,N2,p.494 - 498 (англ.). РЖ Химия, 1967,I0 БI273.

Показано, что методику и проявляющие системы при хроматографии на бумаге можно без изменения перенести на ТСХ, если использовать МКЦ Авицел в качестве сорбента. При этом разделение неорганических ионов происходит так же хорошо, как на бумаге,но со всеми преимуществами ТСХ - быстротой, четкостью пятен и т.д. Табл.4, библ.22.

33. Использование радиоизотопов в колоночной хроматографии на замещенных целлюлозах. Muzzarelli R.A.A. L'Applications des radioisotopes a la chromatographie sur colonnes de celluloses substituees -I: le cobalt.-Talanta,1966,t.13,N 2,p.193-197 (фр.). РЖ Химия, I966, I3 БI053.

Порошкообразные Ц, КМЦ, аминоэтил-Ц,диэтиламиноэтил-Ц и фосфат-Ц применены для КХ в органических растворителях. Осуществлены количественная адсорбция и элюирование следов Co . В качестве индикатора применяли $Co^{60}$ . Показано, что адсорбция Co зависит от функциональных групп, имеющихся у замещенных Ц. Ил.9, библ.5.

34. Применение радиоизотопов в колоночной хроматографии на замещенных целлюлозах. П. Отделение цинка и кадмия от ртути. Muzzarelli R.A.A. L'Application des radioisotopes a la chromatographie sur colonnes de celluloses substituees.II: La separation du zinc et du cadmium d'avec le mercure.-Talanta,1966,t.13,N6,p.809-813 (фр.). РЖ Химия, I966, 22 Г56.

С применением радиоактивных изотопов $Zn^{65}$, $Cd^{109}$ и $Hg^{203}$ изучено поведение Zn , Cd и Hg(2+) при хроматографическом разделении их на колонках с натуральной и замещенной ПЦ. Установлено, что следовые количества Zn и Cd прочно удерживаются функциональными группами замещенных Ц, в то время как в тех же условиях Hg(2+) полностью проходит в фильтрат. В колонке диаметром 10 мм и емкостью 200 мл, заполненной фосфатной Ц, можно отделить > 0,0I γ Zn и Cd от 3 г Hg (взятой в виде $HgCl_2$ и растворенной в смеси 90%-ной азотной кислоты с диэтиловым эфиром в соотношении I:49). Ил.6, библ.II.

35. Количественная тонкослойная хроматография сахаров на микрокристаллической целлюлозе. Wolfrom M.L.,Lederkremer R.M.,Schwab G. Quantitative thin-layer chromatography of sugars on microcrystalline cellulose.-J.of Chromatography,1966,vol.22,N2,p.474-476 (англ.).

Для количественного определения (D-галактоза, D-глюкоза, D -манноза и др.) использовали метод ТСХ на МКЦ. 50 г МКЦ размешивают с 1000 мл 0,I н раствора $NaBH_4$ в течение I0 ч при 25°C, декантируют отстоявшийся слой и повторяют процесс со свежим раствором $NaBH_4$ . Ц отфильтровывают, промывают до нейтральной реакции, сушат в вакуум-эксикаторе над $P_2O_5$ и измельчают. I00 г МКЦ смешивают с 430 мл $H_2O$ , покрывают пластинки (толщина слоя 0,5 мм) и сушат на воздухе I2 ч. Сахара хроматографируют смесью этилацетат-пиридин-вода (2:I:2) и проявляют анилинфталатом. Ил.I, библ.7.

36. Целлюлозные кристаллические агрегаты в адсорбционной хроматографии. Battista O.A.,Byrne J.J.Пат. 276722 (Австралия). Cellulose crystallite aggregates in chromatographical adsorption. - Опубл. 20.07.67. РЖ Химия, I968, 22 БI39I П.

Предложено использовать для адсорбционной хроматографии в качестве адсорбента кристаллическую фракцию Ц, полученную в результате кислотного гидролиза. Высокая СКр Ц подтверждена рентгеноскопически. СП в отдельных субъединицах Ц, образующих частицу адсорбента, колеблется от I5 до 375, Приведены примеры разделения на такой Ц смеси аминокислот, сахаров, красителей, жирных кислот, нефтяных продуктов. Примеров 7.

37. Применение радиоизотопов в колоночной хроматографии на замещенных целлюлозах. Часть У. Отделение мышьяка от меди и других металлов. Muzzarelli R.A.,Marcotrigiano G. Application of radioisotopes in column chromatography on substituted celluloses.Part

V.The separation of arsenic from copper and other metals.-Analytica chimica Acta,1967,vol.38,N1-2,p.213-218(англ.).РЖ Химия, 1967, 22 I46.

На колонках с природной или замещенной Ц с помощью радиоактивных изотопов $As^{77}$ и $Cu^{64}$ изучено хроматографическое поведение As и Cu в среде этилового эфира. В качестве замещенной Ц использовались Ц, содержащие следующие функциональные группы: аминоэтил, диэтиламиноэтил, фосфат, карбоксиметил, эпихлоргидринтриэтаноламин, глюкоза-β-глюкозид, сульфоэтил и п-аминобензил. Установлено, что граммовые, нанограммовые количества As не сорбируются на Ц и могут быть количественно отделены от нанограммовых количеств Cu, которые остаются на колонке. Наилучшее разделение наблюдается на природной Ц и ДЭАЭЦ. Табл.I, ил.2, библ.8.

38. Промывка адсорбентов для тонкослойной хроматографии. Redgwell R.J., Beileske R.L. Washing of adsorbents for thin-layer chromatography.-J. of Chromatography,1967,vol.30,N1,p.231-232(англ.). РЖ Химия, I968, 5 БI125.

Описан способ предварительной промывки ПЦ (MN 300 и Whatman NCC 41) для ТСХ. 50 г ПЦ смешивали с 80%-ным $CH_3OH$ или смесью $CH_3OH-HCOOH-H_2O$ (80-I2:8), суспензию фильтровали через воронку Бюхнера (диаметром 9 см), слой промывали 250 мл смеси $CH_3OH-HCOOH-H_2O$ (60:I0:30), 200 мл $CH_3OH$, 300 мл смеси $i-C_3H_7OH-CH_3COOH-H_2O$ (60:20:2), 200 мл $H_2O$ и 200 мл $CH_3OH$. Слой отсасывали досуха и сушили в течение ночи при 40°. Найдено, что описанный способ промывки очищает Ц от примесей и вызывает увеличение скорости течения сравнительно вязких растворителей через Ц слой на 50%.

39. Идентификация аминокислот с помощью тонкослойной хроматографии. Vlassak W.H. Identification d'acides aminés par chromatographie en couche mince. - J. de pharmacie de Belgique,1967, t.22, N11-12,p.425-430 (фр.). РЖ Химия, I969, I2 H5I4.

Описан простой метод ТСХ на микропластинках с ПЦ MN 300, фосфорил-Ц, силикагеле и диэтиламиноэтил-Ц, для разделения и идентификации некоторых аминокислот и отмечено, что чувствительность метода на Ц выше (~I γ вещества), а разделение пятен значительно лучше, чем при использовании силикагеля. Для хроматографирования на Ц использовали системы этанол-уксусная кислота-вода (6:2:2) и н-бутанол-ацетон-диэтиламин-вода (3,7:3,7:0,7::I,9). Табл. 3, библ.8.

40. Гранулированный гель целлюлозы для гель-хроматографии. Determan H., Rehner H., Wieland T. Ein perlförmiges Cellulosegel für die Chromatographie.-Makromolekulare Chemie,1968,Bd.114,S.263-274(нем). РЖ Химия, I968, 22 БI392.

См. 2.2.I.

4I. Хроматография неорганических веществ на колонках из натуральных и замещенных целлюлоз. Muzzarelli R.A. Inorganic chromatography on columns of natural and substituted cellulose.- Advances in Chromatography, vol.5, London, Edward Arnold, New York, Marcel Dekker, 1968, p. 127 - 171 (англ.). РЖ Химия, I968, I8 БI382.

42. Тонкослойная хроматография различных красителей из каменноугольной смолы. Penner M.H. Thin-layer chromatography of certified coal tar color additives. - J of Pharmaceutical Sciences, 1968, vol.57, N 12, p. 2132-2135 (англ.). РЖ Химия, I969, I9 H506.

Разработан метод ТСХ I9 водно- и спирторастворимых красителей каменноугольной смолы на МКЦ в системах этилацетат-бутанол-бензол-вода (5:5:6:5) и др.

43. Соотношение между результатами хроматографии на бумаге и разделительной способностью целлюлозных колонок. Schultz O.E., Comberg R. Beziehungen zwischen Papierchromatographischen Ergebnissen und der Trennfahigkeit von Zellulosesäulen. - J of Chromatography,1968,vol.32,N2,p.346-355(нем.). РЖ Химия, I968, I4 БI447.

Обсуждены возможности использования результатов разделения при хроматографии на бумаге для оценки характеристик колонок для жидкостной хроматографии на ПЦ в качестве сорбента. Сравнено влияние различных факторов на ошибки определения параметров разделения в БХ и ГЖХ. Изменения количества пробы и соотношения между фазами оказывают большое влияние в обоих методах; изменения температуры мало влияют на результаты при БХ и сильно влияют при колоночной хроматографии. Найдены уравнения, связывающие величины объемов удерживания в колоночной хроматографии с величинами $R_f$ в БХ. Это позволяет из результатов быстрых опытов по БХ делать заключение о возможности использования этих систем для анализа на колонках и о выборе оптимальных размеров колонок. Табл.7, ил.6, библ.9.

44. Кристаллическая целлюлоза как адсорбент для хроматографии. Battista O.A., Byrne J.J. Пат.4I398 (Финляндия). Selluloosa-kristallittiaggregaatit kolonnikromatograafisina absorptioaineina. - Cellulosa-kristallit-aggregat som kolonnkromatografiska adsorptionsmedel. - Опубл. IO.II.69. РЖ Химия, I970, 24 БI453.

Примеров 7, библ.3.

45. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Kuniak L., Alinče B. Пат. I32508 (ЧССР). Spôsob prípravy mikrokryštalickej celulózy. - Опубл. I5.05.69. РЖ Химия, I97I, 5 С443 П.

Патентуется способ изготовления МКЦ (см. 2.I.40), пригодной для получения сложных эфиров, бумаги ватман и бумаги для хроматографии.

46. Способ получения порошкообразной целлюлозы для тонкослойной хроматографии. Ackermann G., Frey H.-P., Wolf M., Rebentisch H., Zöbisch B. Пат.7I282 (ГДР). Verfahren zur Herstellung eines Zellulosepulvers zur Dünnschichtchromatographie.-Опубл. 5.02.70. РЖ Химия, I970, 24 С360 П.

См. 2.I.42.

47. Одноступенчатый способ получения пространственно структурированной микрокристаллической целлюлозы. Kuniak L., Alinče B. Пат. I3606I (ЧССР). Jednostupňový spôsob prípravy sietovanej mikrokryštalickej celulózy. - Опубл. I5.04.70. РЖ Химия, I972, 2 С383 П.

Полученную по патентуемому способу (см.2.I.45) МКЦ (содержание связанного $CH_2O$ I,5-4%, средняя СП I50-400, длина частиц I0-I00 мкм, нерастворима в концентрированных щелочах) используют в качестве неподвижной фазы для БХ и ГПХ.

48. Способ получения пространственно структурированной микрокристаллической целлюлозы. Kuniak L., Alinče B. Пат. I36062 (ЧССР). Spôsob prípravy sietovanej mikrokryštalickej celulózy. - Опубл. I5.04.70. РЖ Химия, I972, 2 С384 П.

Полученная по патентуемому способу (см.2.I.46) МКЦ нерастворима в щелочах, устойчива к I н растворам минеральных кислот, содержит I-2 поперечные связи на каждое элементарное звено Ц. Служит заменителем сефадексов в гель-хроматографии.

49. Тонкослойная хроматография ионов металлов на микрокристаллической целлюлозе, пропитанной хлоридом калия. Ishida Koji, Nakagomi Yoshihito. - Japan Analyst, 1972, vol.21, N6, p.810-812 (яп.). РЖ Химия, I972, 20 ГI8.

Изучено хроматографическое поведение 32 ионов металлов в тонком слое МКЦ (Avicel SF) в среде этанол-6 М HCl без пропитки и с пропиткой её KCl. В обоих случаях значения $R_f$ для большинства ионов уменьшаются с повышением концентрации этанола в растворе. При пропитке МКЦ KCl образуются анионные хлоркомплексы и малорастворимые двойные соли, которые влияют на $R_f$ некоторых ионов металлов. На пропитанной МКЦ хорошее разделение получено для тройных смесей Au (3+)- Pb (2+)- Pt (4+), Be-Al-Ca и Au-Cd-Ni при соотношениях этанол: 6 М HCl I:I, 3:I и I0:I соответственно; эти разделения на непропитанной МКЦ невозможны.

50. Ионообменный материал для хроматографии. Насагава Киндзо. Пат. 48-38278 (Япония). - Опубл. I6.II.73. РЖ Химия, I974, I9 БI598 П.

Материал для ионообменной хроматографии получают, пропитывая МКЦ кислым водным раствором хитозана. Пример. I2 г порошкообразного хитозана растворяют в 300 мл 2,5%-ного водного раствора муравьиной кислоты, разбавляют в соотношении I:5 дистиллированной водой, фильтруют или центрифугируют и получают 0,8%-ный (вес/объем) прозрачный раствор. В 60 мл этого раствора погружают I5 г МКЦ, перемешивают в гомогенизаторе, дегазируют с помощью аспиратора и получают однородную суспензию, которую наносят аппликатором на стеклянную пластинку для ТСХ. Пластинку сушат сначала на воздухе, а затем в эксикаторе над силикагелем. Указанного количества раствора достаточно для приготовления шести пластинок (20x20 см) с толщиной хроматографического слоя 0,25 мм.

Табл.8.

51. Адсорбент для тонкослойной хроматографии. Симодзима Сатимити, Такэда Исао. Пат. 48-38439 (Япония). - Опубл. I7.II.73. РЖ Химия, I974, I7 Л288 П.

Адсорбент для ТСХ представляет собой тонкий слой из МКЦ. Хроматографированию подвергали аминокислоты: лизин, глицин, аланин, валин, фениллейцин. Ил. 3.

52. Анализ примесей в реактивах методом газо-жидкостной хроматографии и их удаление. Jwase Hiroshi, Kimura Toshiko. - Japan Analyst, 1973, vol.22, N 5, p.586 - 590 (яп.). РЖ Химия, I973, 23 Г280.

Загрязнения в ряде твердых реактивов квалификации чда и других материалах (ПЦ, фильтровальная бумага, бензол и др.) исследованы методом ГЖХ при температурах от 90 до $230^0$ в стеклянных колонках (I,2 м х 6 мм), заполненных 2,5% полиэтиленгликольадипата на диазолиде М. ПЦ и фильтровальную бумагу (по I00 г) освобождали от примесей экстрагированием перегнанным эфиром в течение 2 ч. Экстракты выпаривали при $40-45^0$ досуха, прибавляли к остатку 2 мл раствора $CH_2N_2$ в смеси метиловый спирт-эфир (I:9) и хроматографировали.

53. Жидкостная хроматография спиртов на микрокристаллической целлюлозе. Stahl E.,Laub E.,Woller P. Liquid-Chromatographie von Alkoholen auf mikrokristalliner Cellulose.- Z. für analytische Cnemie,1975,Bd.275,N4,S.257 - 260 (нем.). РЖ Химия, I976,2 Г232.

Показана возможность разделения спиртов $C_I-C_5$, а также смеси глицерина, этиленгликоля, I,2-пропандиола и 2,3-бутадиола мэтодом хроматографии на колонке (80 см х 3 мм), заполненной МКЦ (20-40 мкм), пропитанной смесью этилацетат-пропанол-вода (60,6::24,5:I5,0), с применением в качестве подвижной фазы бензола и указанной смеси, соответствующем давлении 3 и 5 атм, объеме пробы 4,0 и 2,5 мкл и применении дифференциального рефрактометра или микроадсорбционного детектора. Ил.3, библ.7.

54. Механизм ферментативного расщепления целлюлозы. Очистка и некоторые свойства двух различных I,4-β-глюканглюканогидролаз из Trichoderma viridae. Berghem L.E.R.,Pettersson L.G.,Axio-Fredriksson U.-B. The mechanism of enzymatic cellulose degradation. Purification and some properties of two different 1,4-β-glucan glucanohydrolases from Trichoderma viride. - European J. Biochemistry, 1976, vol.61, N 2, p. 621-630( англ.). РЖ Биохимия, 1976, I2 Ф5I5.

Отделение I,4-β-глюканглюканогидролазы от I,4-β-глюканцеллобиогидролазы проводили на колонке, заполненной Avicel -Ц. Табл.I, ил.II, библ.30.

55. Анализ продуктов сульфирования антрацена методом хроматографии в тонком слое целлюлозы и жидкой хроматографии низкого давления. Obrnba K.,Koloničný A.,Růžička O. Analýza produktů sulfonace antracenu chromatografií na tenké vrstvé celulózy a nizkotlakou kapalinovou chromatografií. - Chemický průmysl, 1976, sv. 26, N 11, s.584-587(чеш.). РЖ Химия, I977, II Г237.

Исследовано разделение изомерных моно- и дисульфокислот антрацена методом ТСХ при $2I^0$ на пластинках луцефол, покрытых 0,2 мм слоем Ц, а также КХ на колонке (90,0хI,I см), заполненной ПЦ LO или Whatman. Наилучшие результаты разделения достигнуты при хроматографии на ПЦ LK.

56. Тонкослойная хроматография со спеченным слоем XIУ. Термическая стабильность органических абсорбентов, адсорбентов, используемых для тонкослойной хроматографии. Okumura Tamotsu. Sintered thin-layer chromatography.XIV. Thermal stability of organic absorbents used for sintered thin-layer chromatography. - J. of the Pharmaceutical Society of Japan, 1976, vol.96. N 3, p.307-314(яп.). РЖ Химия, I976, 2I БI492.

См. 3.I.75.

57. Целлюлоза в форме гранул. Свойства, связанные с хроматографическим применением. Peška J.,Štamberg J.,Hradil J.,Ilavský M. Cellulose in bead form. Properties related to chromatographie used. - J. of Chromatography,1976,vol.125, N 3, p.455 - 469 (англ.). РЖ Химия, I977, I4 БI6I6.

См. 3.I.76.

58. Тонкослойная хроматография аминокислот на отечественной микрокристаллической целлюлозе. Калнинь И.К., Крауя Л.Я. - Известия

АН Латвийской ССР, I977, № 5, с.592-595.

Изучена пригодность МКЦ ТУ 6-09-I0-73I-72 производства Олайнского завода химических реактивов в качестве сорбента для ТСХ L-аминокислот. Размер зерен МКЦ I00 мкм и СП 200. Установлено, что предложенный сорбент позволяет простым методом получить четкое групповое разделение I4 L-аминокислот. В системе этиловый спирт-вода (7:3) можно отделить основные аминокислоты от кислых и нейтральных, в системе изопропиловый спирт - 25% аммиак-вода (I00:I0:I0) - кислые аминокислоты от нейтральных и основных. Последняя система наиболее подходит для разделения нейтральных и основных аминокислот в пределах группы. Разделение кислых аминокислот лучше всего осуществляется в системе изопропиловый спирт-муравьиная кислота-вода (40:2:I0). Минимально обнаруживаемое количество на отечественной МКЦ в исследованных системах растворителей составляет 0,0I-I,0 мкг в пятне. Преимущество отечественной Ц состоит в том, что она не требует предварительной обработки перед хроматографированием, существенным недостатком является большой размер частиц. Табл.2, библ.I9.

59. Тонкослойная хроматография катионов в лекарственных препаратах. **Kłos J., Borkowska Z. Chromatografia cienkowarstwowa kationow w preparatach lecziczych. - Farmacja polska, 1978, t. 34, N 3, s. 171 - 174** (польск.). РЖ Химия, I978, 20 0297.

Методом ТСХ на МКЦ проведено разделение некоторых катионов лекарственных препаратов и осуществлена их идентификация. Метод, в частности, позволяет анализировать $Pb^{2+}$, $As^{3+}$, $Mn^{2+}$, $Co^{2+}$ и др. катионы, содержащиеся в лекарственных препаратах, например, виратал, аминобиол. С помощью разработанного метода возможно обнаружение металлов в количествах до 2,5 мкг. Табл.I, библ.I5.

60. Хроматографические материалы (справочник). Лурье А.А. М.: Химия, I978, с.I59-I67, I74-I77, I96-20I, 22I , 266-272.

В справочнике приведены марки, фирмы-изготовители, краткая характеристика и области применения Ц и её эфиров в форме порошка, используемых в качестве ионообменников, носителей для распределительной и адсорбционной ТСХ или КХ, а также для получения биоспецифических сорбентов, используемых в афинной хроматографии, для разделения и очистки сахаров, их фосфатов, глицеридов, карбоновых и аминокислот, основных пептидов, нуклеотидов, гормонов, нейтральных и основных белков (альбуминов, гемоглобинов, ферментов), липидов, клеток и их фрагментов, пестицидов, неорганических ионов и многих других веществ. Табл.I5I.

6I. Исследование структуры и хроматографических свойств микрокристаллической целлюлозы, полученной из древесины березы. Кочетельникова Н.Е., Петропавловский Г.А., Погодина Т.Е. Химия древесины, I980, № 6, с.3-I2.

МКЦ из сульфитной Ц, полученную из древесины березы, рекомендовано применять для разделения смеси аминокислот в тонком слое, так как показано, что слои МКЦ из березовой Ц на хроматографических пластинах более устойчивы, чем слои хлопковой МКЦ (сравнение проведено с МКЦ производства ФРГ), и качественное разделение происходит при пользовании одномерной хроматографией, тогда как обычно аминокислоты делят с помощью двумерной хроматографии. Для хроматографирования отбирали фракцию с размером частиц меньше 4,5 мкм. Навеску Ц I,4 г перемешивали в I2 мл дистиллированной воды в стакане гомогенизатора (КТХ-0,I СКБ АП АН СССР) 3 мин при скорости вращения мешалки 3000-5000 об/мин. Отбирали 2,5 мл образующейся однородной суспензии, равномерно наносили её на стеклянную пластинку размером 6х6 см и немедленно помещали на I5-20 мин в термостат с температурой I00-II0°С. Охлажденные пластинки готовы к употреблению. Для разделения брали систему н-бутанол-ацетон-аммиак-вода (20:20:I0:4), проявление вели 0,4%-ным раствором нингидрина в ацетоне. В работе описан способ получения МКЦ путем гидролитической деструкции в растворах HCl, исследована структура березовой МКЦ с применением методов рентгендифрактометрии, ИК-спектроскопии, оптической и электронной микроскопии, на фотоколориметре изучена сорбция красителей. Табл.I, ил.II, библ.9.

62. Новый целлюлозный гель для хроматографии. **Kuga Shigenori. New cellulose gel for chromatography. - J. of Chromatography, 1980, vol.195, N 2, p.221-230** (англ.). РЖ Биохимия, I980, 22 Ф96.

Новый материал для ГПХ получен растворением сухой Ц в 59%-ном водном растворе тиоцианата кальция при I20-I40° в отсутствии воздуха. Раствор после охлаждения до комнатной температуры суспендируют в метаноле или в неполярном растворителе с последующим разбавлением большим количеством метанола. При суспендировании в горячем о-дихлорбензоле в присутствии небольшого количества сорбитанмоноолеата получают сферические частицы, пригодные для ЖХ. Пористость полученного геля определяли, используя его как носитель фазы при ГПХ декстранов и полиэтиленгликолей в колонке 500xI0 мм. Пористость увеличивается при уменьшении СП Ц и её концентрации в исходном растворе. При использовании Ц Whatman CF-1 (СП I80) и Ц из короткого хлопкового волокна (СП I620) с исходной концентрацией 6 и 3% соответственно получены гели, по пористости и эффективности близкие к сефарозе CL-2B; уменьшение исходной концентрации Ц приводит к получению гелей с большими порами, потенциально пригодных для хроматографии нативных декстранов, вирусов и ДНК. По механическим свойствам полученные гели превосходят сефарозу и сефадексы. Табл.3, ил.8, библ.5.

63. Адсорбент, пригодный для гидрофобной хроматографии. Сибати Ариясу, Ямамото Такэхико, Окаура Ното. Пат. 56-I2I635 (Япония). Опубл. 24.09.8I. РЖ Химия, 1983, I Л244 П.

Адсорбент для гидрофобной хроматографии состоит из мелких гранул материала-основания (смесь продуктов переработки лигнина и Ц), имеющих на поверхности гидрофобные радикалы.

64. Отделение ионов железа тонкослойной хроматографией на целлюлозе и их спектрофотометрическое определение в лекарственных формах. Hanai L.W., Longo A., Netto J.Z. Separação do ionte ferro pela cromatografia em camada delgada e sua determinação espechrofotométrica em fórmulas farmacêuticas. - Revista de ciência farmacêutica, 1981, vol.3, p.11-16 (порт.). РЖ Химия, 1983, I3 030I.

ПЦ используют для отделения ионов $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$ от других ионов, которые находятся в лекарственных препаратах, методом ТСХ. Для количественного анализа используют спектрофотометрический метод, применяя в качестве окрашивающего реактива I,10-фенантролин.

65. Способ получения сорбента на основе целлюлозы. Гурвич А.Е., Лехтцинд Е.В. А.с. 968039 (СССР). - Опубл. в Б.И., 1982, № 39,

См. 4.1.59.

66. Способ получения пористого целлюлозного материала. Кикути Тосио, Хирадо Кацу. Заявка 57-I59802 (Япония). - Опубл. 2.I0.82. РЖ Химия, I983, 7 Т3050 П.

Для получения пористой Ц, используемой в качестве фильтрующего материала для гель-фильтрации или хроматографии на молекулярных ситах, применяют Ц материал, имеющий фиксированную форму ПЦ, кристаллическую Ц, хлопковую ткань или гранулированную Ц, полученную омылением ТАЦ щелочью.

67. Тонкослойная хроматография бисчетвертичных аммониевых солей на целлюлозе. Волкова Н.С., Примакова Т.Б., Соколов С.Д. - Химико-фармацевтический журнал, I982, т.I6, № 8, с.I0I2-I0I4.

Проведено хроматографическое разделение в тонком слое ПЦ 30 бисчетвертичных солей, из которых II являются лекарственными препаратами. Найдены оптимальные условия разделения в системе растворителей н-бутанол-лимонная кислота-вода (870 мл:4,8г:I50 мл). Для получения I0 тонкослойных пластинок (7xI5 см) смешивают I0 г ПЦ (ТУ-6-09-3575-74) с 70 мл воды и растирают в ступке до получения однородной суспензии. Затем I0 мл суспензии наносят на стеклянную пластинку, разравнивают легким покачиванием и сушат на воздухе в течение 24 ч. Вещества наносят в виде I%-ного спиртового раствора по 0,005 мл. Пластинки помещают в камеру со смесью растворителей под углом 45°. Когда фронт растворителей пройдет I4 см, пластинки вынимают, сушат при 60° в течение I5 мин, помещают на I мин в камеру с йодом, а затем опрыскивают реактивом Драгендорфа. Табл. I, библ. I.

68. Разделение DL-аминокислот методом тонкослойной хроматографии на слоях целлюлозы. Yuasa S., Shimada A. Separation of DL-aminoacids by cellulose thin-layer chromatography. - Science Reports of the Research institute. Tohoku University. Ser.A. Physics, Chemistry and Metallurgy, 1982, vol.31, N1-2, p. 13- 22 (англ.). РЖ Химия, I983, I9 БI793.

На пластинках, покрытых слоем Ц, высушенных в течение 60 мин при 50° и затем хранившихся в эксикаторе над силикагелем, изучено разделение D- и L-изомеров триптофана, гистидина, фенилаланина, 3,4-диоксифенилаланина, метионина, цистеина, цистина, треонина, серина, глютамина, аспарагина, глютамата, аспартата, пролина, лизина, валина, лейцина и изолейцина. Оптические изомеры некоторых из этих соединений разделяются полностью.

69. Бумажная хроматография. Прохазка З., Гобеста К., Томашек В., Гейтманек М. В кн.: Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам, под ред. Микеша О.Н., М.: Мир, 1982, с. I47-I48.

Приведены данные об использовании ПЦ, в частности фирмы Ватман, в БХ.

70. Хроматография в тонком слое некоторых нуклеиновых оснований и нуклеозидов на слоях целлюлозы. Bij K.E., Lederer M. Thin-layer chromatography of some nucleobases and nucleosides on cellulose layers. - J. of Chromatography, 1983, vol.268, N 2, p.311-314 (англ.). РЖ Химия, I984, 5 Г278.

Изучена ТСХ на пластинках (8x4 см), покрытых 0,I мм слоем ПЦ, нуклеиновых оснований (аденин, цитозин, урацил и др.) и нуклеозидов (аденозин, гуанозин, уридин и др.). Приведены величины $R_f$ для всех веществ при всех подвижных фазах.

7I. Простая методика разделения катионов с помощью тонкослойной хроматографии на микропластинках. Buchbauer G., Knie J. Ein einfacher Kationentrennungsgang Mittels DC auf Platten in Objektträgerformat. - Scientia pharmaceutica, 1983, Bd.51, N1, S.41-47(нем.). РЖ Химия, I984,8Б2475.

Описан метод хроматографического разделения 25 катионов ($Ag^+$, $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Al^{3+}$, $Ca^{2+}$, $NH_4^+$ и др.) на пластинках со слоем ПЦ (25 x 7 x 0,1 мм) с использованием растворителей двух типов: смесей ацетона, уксусной кислоты и воды (4:I:2) и метанол - конц. HCl -вода (8:I:1). Вторая смесь особенно эффективна при разделении катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Приведены составы используемых для обработки пластин I2 реагентов с цветовой таблицей.

72. Простая методика разделения анионов с помощью тонкослойной хроматографии на микропластинках. Buchbauer G., Markis R.E. Ein einfacher anionentrennungsgang Mittels DC auf Platten in Objektträgerformat. - Scientia pharmaceutica, 1983, Bd.51, N 1, S.48-53

(нем.). РЖ Химия, I984, 8 Б2476.

Описан метод хроматографического разделения 26 анионов ($Cl^-$, $CN^-$, $PO_4^{3-}$, $MnO_4^-$, $ClO_4^-$, $SO_4^{2-}$, $S^{2-}$ и др.) на пластинках со слоем Ц (25x7x0,I мм) с использованием растворителя состава: ацетон, метанол и вода в соотношении 3:2:3. Приведены составы используемых для обработки пластин I3 реагентов с цветовой таблицей.

73. Выделение олигосахаридов левана из частичного кислотного гидролизата левана методом колоночной хроматографии на целлюлозе. Tanaka K., Karigane T., Yamaguchi F. Isolation of levanoligosaccharides from a partial acid hydrolysate of levan by cellulose column chromatography. - J of Chromatography, 1983, vol. 265, N 2, p. 374 - 377 (англ.). РЖ Химия, I984, 3 Б26I0.

Фракционированием на Ц колонке очищали 3 из 6 полученных продуктов частичного кислотного гидролиза левана. Табл.I, ил.2, библ.I5.

74. Количественное определение углеводов фенолсерным методом и в тонких слоях целлюлозы. Пономарева Н.П. - Биохимические методы анализа плодов. Кишинев, I984, с.4-7.

Изложены методы, позволяющие определять углеводы со свободными восстанавливающими группами, олиго- и полисахариды, а также разделять кетосахара и олигосахара в тонких слоях Ц.

75. Сшитый оксипропильными группами гель целлюлозы для хроматографии. Ayers J.S., Petersen M.J., Sheerin B.E., Bethell G.S. Cross-linked hydroxypropylated cellulose gel for chromatography. - J. of Chromatography, 1984, vol.294, p.I95-205(англ). РЖ Химия, I984, 23 Б2525.

Предложен способ приготовления гелей путем сшивания регенерированной Ц оксипропильными группами при взаимодействии её с эпихлоргидрином и окисью пропилена в присутствии водного раствора NaOH при температуре ≥40°. Полученные гели имеют хорошую механическую прочность, размеры пор до II0 Å, набухают, но не растворяются в воде, что позволяет использовать их в ГХ и для приготовления ионообменных производных Ц для селективной адсорбции белков.

76. Пористые целлюлозные материалы для жидкостной хроматографии. Kuga S. - J. of the Japanese technical association of pulp and industry, 1984, vol.38, N 2, p. 166 - 173 (яп.). РЖ Химия, I984, 2I С48.

Исследовали хроматографические свойства промышленных и лабораторных сорбентов на основе Ц. ГПХ и ЖХ проводили в воде, метаноле и бензоле. Использовали колонки внутренним диаметром 8 и IO мм. В качестве проб применяли стандартные наборы декстранов, полиэтиленгликолей, а также низкомолекулярных веществ. Показано, что эффективность хроматографических колонок, упакованных исследуемыми Ц сорбентами, составляла $3.10^3 - 10^4$ эквивалентных теоретических тарелок на I м. Установлено, что по эффективности и селективности хроматографического анализа исследованные сорбенты не уступают сшитым декстрановым и агарозовым гелям. Отмечена перспективность применения сорбентов на основе Ц для адсорбционной и афинной хроматографии, а также в качестве субстрата при иммобилизации ферментов.

См. также 2.I.37, 2.2.I6, 2.2.27, 3.I.I09, 4.I.20, 4.4.58.

---

Розита Имашевна Сарыбаева, Татьяна Васильевна Василькова,
Алыйма Султанкуловна Султанкулова, Нина Ивановна Трушкина

ЦЕЛЛЮЛОЗА В ФОРМЕ ПОРОШКА
получение, свойства, применение
(Аннотированный указатель литературы, I95I-I984 г.)

Редактор издательства З.И.Скрипкина
Обложка художника Н.А.Кожегуловой
Технический редактор Р.Р.Хусаинова

Подписано к печати 30.07.86. Формат 60х90 I/I6.
Бумага писчая. Безнаборная печать. Объем п.л.2I,25,
уч.-изд.л.I9,8, усл.кр.отт.2I,43. Тираж 300 экз.
Цена 2 руб.80 коп. Заказ 182.

Издательство "Илим",
72007I, Фрунзе, Ленинский проспект, 265 а

Типография Академии наук Киргизской ССР,
72000I, Фрунзе, ул. Пушкина, I44

Цена 2 руб. 80 коп.