



**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2020.11.23**

**(21)** Номер заявки  
**201890606**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2016.09.26**

**(51)** Int. Cl. **C08J 3/12** (2006.01)  
**B01D 1/18** (2006.01)  
**F26B 3/12** (2006.01)  
**D21C 9/00** (2006.01)

**(54) РАСПЫЛИТЕЛЬНАЯ СУШКА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub>**

**(31)** **15186998.9**

**(32)** **2015.09.25**

**(33)** **EP**

**(43)** **2018.12.28**

**(86)** **PCT/EP2016/072826**

**(87)** **WO 2017/051030 2017.03.30**

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**САППИ НИДЕРЛАНДС СЕРВИСЕЗ  
Б.В. (NL)**

**(72)** Изобретатель:  
**Менендес Гонсалес Рейес, Трамбитас  
Даньела Оана, Кантекин Седа (NL),  
Грейвсон Айан (GB), Еннекенс Мат  
(NL), Момин Сашн (GB)**

**(74)** Представитель:  
**Новоселова С.В., Липатова И.И.,  
Дошечкина В.В., Хмара М.В.,  
Пантелеев А.С., Ильмер Е.Г., Осипов  
К.В. (RU)**

**(56)** YUCHENG PENG ET AL.: "Cellulose Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: thermostability and crystallinity", CELLULOSE, 11 August 2013 (2013-08-11), XP055261457, DOI: 10.1007/s10570-013-0019-z, sections "Experimental" and "Conclusions"; page 2

YUCHENG PENG ET AL.: "Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method", CELLULOSE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS (DORDRECHT), NL, vol. 19, no. 1, 2 December 2011 (2011-12-02), pages

91-102, XP019998791, ISSN: 1572-882X, DOI: 10.1007/S10570-011-9630-Z, cited in the application, section "Experimental"; table 1

EP-A2-0120471

WO-A1-2014009517

US-A1-2011260348

RYUJI SHINODA ET AL.: "Relationship between Length and Degree of Polymerization of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils", BIOMACROMOLECULES, vol. 13, no. 3, 12 March 2012 (2012-03-12), pages 842-849, XP055261252, US, ISSN: 1525-7797, DOI: 10.1021/bm2017542, the whole document; table 1

"Water Activity (aw) in Foods", Inspection Technical Guides, 16 April 1984 (1984-04-16), XP055261280, Retrieved from the Internet: URL: <http://www.fda.gov/ICECI/Inspections/InspectionGuides/InspectionTechnicalGuides/ucm072916.htm>, [retrieved on 2016-03-29], page 1

Harald F. Krug et al.: "Nanopartikel", RÖMPP Online, Version 3.37, 1 June 2011 (2011-06-01), pages 1-5, XP055092623, Retrieved from the Internet: URL: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-14-02250> [retrieved on 2013-12-10], the whole document

REVERCHON E. ED - BOLAÑOS GUSTAVO: "Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nanoparticles", JOURNAL OF SUPERCRITICAL FLUIDS, PRA PRESS, US, vol. 15, no. 1, 1 May 1999 (1999-05-01), pages 1-21, XP004262511, ISSN: 0896-8446, DOI: 10.1016/S0896-8446(98)00129-6, the whole document

Evelyn Fairman: "Avoiding Aggregation During Drying and Rehydration of Nanocellulose", Honors College, Paper 172, 1 May 2014 (2014-05-01), XP055261462, Retrieved from the Internet: URL: <http://digitalcommons.library.umaine.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1171&context=honors> [retrieved on 2016-03-30], page 43 - page 50

**(57)** Изобретение предлагает способ приготовления сухих диспергируемых в воде наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью или порошкообразной композиции, включающей указанные частицы, включающий стадии i) получения первой суспензии целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости, при этом водная жидкость не растворяет наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью; ii) замены по существу всей первой водной жидкости в первой суспензии на второй растворитель, смешивающийся с первой водной жидкостью и не растворяющий наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, с образованием второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью во втором растворителе; iii) приведения потока второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в контакт с потоком текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, при этом текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии смешивается со вторым растворителем и

не сольватирует наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, в условиях, подходящих для перемещения по существу всего второго растворителя в сверхкритическую текучую среду; iv) удаления второго растворителя и текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии предпочтительно путем регулирования давления и/или температуры с образованием сухих диспергируемых в воде наноцеллюлозных частиц; v) накопления сухих диспергируемых в воде наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью и/или приготовления порошкообразной композиции, включающей указанные частицы.

036550 B1

036550 B1

---

### Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения сухих диспергируемых в воде наноцеллюлозных частиц.

### Предшествующий уровень техники

Наноцеллюлоза является весьма перспективным материалом, пользующимся в последнее время повышенным вниманием в промышленности. Существует два основных способа получения наноцеллюлозы; первый из них основан на измельчении и флюидизации (псевдооживлении) в текучих средах на водной основе, где наноцеллюлозу получают в результате процесса, основанного на традиционном способе варки целлюлозы. Этот способ обычно приводит к получению разбавленной водной дисперсии, содержащей некоторое количество наноцеллюлозы в водной среде. Такие разбавленные дисперсии не представляют большого интереса в промышленном контексте, поэтому желательнее осуществлять испарение жидкости для получения более удобного сухого порошка наноцеллюлозы. Однако было установлено, что при испарении водной жидкости с использованием нагревания в получаемом наноцеллюлозном порошке образуются микроскопические агломераты из нановолокон, которые не могут быть повторно диспергированы в водной жидкости без применения для этого значительных усилий. Полагают, что образование таких недиспергируемых агломератов в получаемом таким способом порошке наноцеллюлозы является основной причиной утраты некоторых требуемых механических свойств (таких как вязкость и эластичность) приготавливаемой из него ресуспендированной наноцеллюлозы по сравнению с не подвергавшейся ранее сушке наноцеллюлозой.

Эти недостатки во многом препятствуют более широкому применению наноцеллюлозы, поскольку разбавленные дисперсии сложно транспортировать приемлемым образом, а недостаточно оптимальные механические свойства делают наноцеллюлозные порошки менее привлекательными для использования, например, в качестве армирующего наполнителя в полимерах. Фактически, большая часть наноцеллюлозы является в настоящее время свежеприготовленной специально для данной конкретной цели и используется в форме дисперсии или геля в водной жидкости, не будучи высушенной и регидратированной.

Таким образом, желательнее обеспечить сухую удобную форму наноцеллюлозы, которую можно легко хранить, транспортировать и повторно диспергировать в воде или других водных жидкостях? и которая может быть приготовлена легко и экономично, при непрерывном режиме работы в промышленном масштабе, предпочтительно при использовании слегка модифицированной уже существующей инфраструктуры, и которая может быть использована предпочтительно непосредственно после существующих процессов производства наноцеллюлозы.

В публикации "Supercritical CO<sub>2</sub> spray drying of ethyl cellulose (EC) for preparing microparticles (Распылительная сушка этилцеллюлозы (англ. EC) в среде сверхкритического CO<sub>2</sub> для приготовления микрочастиц)" раскрыт способ, в котором полученную химическим способом целлюлозу, а именно этилцеллюлозу, перерабатывают в микрочастицы путем приготовления сначала раствора этилцеллюлозы и ацетона и обеспечения диоксида углерода в сверхкритическом состоянии, которые затем объединяют с помощью совместного распыления их в осадительной камере, где в растворе этилцеллюлозы и ацетона сверхкритический диоксид углерода заменяет ацетоновый растворитель внутри капель этилцеллюлозы на сверхкритический диоксид углерода, в результате чего образуются высушенные капли этилцеллюлозы, которые можно накапливать. Однако в данной публикации не описана распылительная сушка в среде сверхкритического диоксида углерода немодифицированной целлюлозы, не говоря уже о немодифицированной наноцеллюлозе. Кроме того, используют раствор этилцеллюлозы и ацетона (в отличие от дисперсии или суспензии), а это означает, что этилцеллюлоза растворяется в ацетоне, что приводит к полному разрушению внутримолекулярных связей, ответственных за кристалличность доменов наноцеллюлозы. Таким образом, описанный способ по существу непригоден для приготовления целевого порошка немодифицированной наноцеллюлозы.

Европейская патентная заявка EP 2623545 A1 преодолевает проблемы получения сухой порошкообразной наноцеллюлозы, повторно диспергируемой в текучей среде, за счет непосредственного осуществления процесса фибриллирования в полимерной смоле для создания композиции маточной смеси смолы, которая далее может быть использована для получения полимерных композиционных материалов, заполненных частицами наноцеллюлозы.

Фибриллирование целлюлозы осуществляют путем добавления целлюлозного предшественника в смолу на основе сложного полиэфира и применения механического усилия сдвига до тех пор, пока не будет достигнута определенная степень фибриллирования.

В патентном документе WO 2014/087053A1 раскрыт способ, с помощью которого были получены наноцеллюлозные композиционные материалы из наноцеллюлозы и полимерной смолы. Способ включает стадии измельчения в бисерной мельнице наноцеллюлозного сырья в жидкой фазе с получением дисперсии, содержащей наноцеллюлозу. Жидкая фаза дисперсии образована мономером-предшественником терморективной смолы. То есть в данном случае проблему, связанную с необходимостью высушивания наноцеллюлозы до редиспергируемого порошка, также преодолевают путем измельчения наноцеллюлозного сырья вшиваемом мономере-предшественнике полимера и добавления сшивающего агента в дисперсию, когда достигнута определенная степень фибриллирования.

Патентный документ WO 2012/107642A1 относится к способу обработки водного геля нановолокнистой целлюлозы путем удаления из него воды с помощью органического растворителя, смешивающегося с водой, включающему стадии регулируемого введения водного геля в объем органического растворителя, смешивающегося с водой, так что водный гель содержится в виде отдельной фазы и образует дискретные физические частицы, содержащие нановолокнистую целлюлозу внутри фазы, замену воды на органический растворитель в указанных дискретных физических частицах нановолокнистой целлюлозы и отделения физических частиц полученного таким образом органогеля от объема органического растворителя. Полученный таким образом органогель далее сушат с помощью общепринятых способов сушки, таких как сушка при нагревании или в вакууме.

В патентном документе WO 2011/030170 A1 раскрыт способ получения аэрогеля из nanoцеллюлозных частиц путем приготовления сначала гидрогеля из целлюлозных наночастиц в чистой воде, замены воды в гидрогеле на растворитель с получением nanoцеллюлозного органогеля и последующего удаления растворителя из органогеля путем помещения сформованного слитка органогеля в поток сверхкритического CO<sub>2</sub> при давлении 100 бар и температуре 40°C с получением слитка аэрогеля. Однако полученные слитки аэрогеля не могут применяться, например, в качестве армирующего наполнителя без предварительного измельчения их до частиц.

В патентном документе WO2011/095335 A1 описана сушка CNF (англ. cellulose nanofibers - нановолокна целлюлозы) с помощью жидкого CO<sub>2</sub>.

В работе "In search of a sustainable method (В поисках рационального в долгосрочной перспективе способа)", Cellulose, Peng Y., et al., 2012, 19(1), p/ 91-102), рассмотрены четыре разных способа сушки CNF, при этом сверхкритический способ описан как четырехстадийный, действующий в периодическом режиме процесс, при котором суспендированную в водном растворе целлюлозу сначала промывали 4 этанольными растворами, которые были использованы для замены растворителем водной фазы. Суспендированные в этаноле целлюлозные волокна смешивали под давлением с жидким CO<sub>2</sub> для удаления этанола, после чего температуру и давление повышали до сверхкритического состояния, чтобы достичь окончательного высушивания. Получаемые в результате сухие образцы представляли собой множество агломератов, которые были трудно диспергируемыми.

Сверхкритическая сушка с использованием C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спиртов описана в патентном документе WO 2010/014011 A1 (PCT/NL2009/050475).

#### **Сущность изобретения**

Настоящее изобретение предлагает 0) способ приготовления nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью или порошка, включающего указанные частицы, включающий стадии:

i) получение первой суспензии целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости, при этом водная жидкость не растворяет nanoцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью;

ii) замена по существу всей первой водной жидкости в первой суспензии на второй растворитель, смешивающийся с первой водной жидкостью и не растворяющий nanoцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, с образованием второй суспензии nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в указанном втором растворителе;

iii) приведение потока второй суспензии nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в контакт с потоком текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, при этом текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии смешивается со вторым растворителем и не сольватирует nanoцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, в условиях, подходящих для перемещения по существу всего второго растворителя в сверхкритическую текучую среду;

iv) удаление второго растворителя и текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, предпочтительно путем регулирования давления и/или температуры, с образованием сухих диспергируемых в воде nanoцеллюлозных частиц;

v) накопление nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью и/или приготовление порошкообразной композиции, включающей указанные частицы.

Настоящее изобретение предлагает I) способ получения сухих диспергируемых в воде nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью или порошка, включающего указанные частицы, включающий стадии:

i) получение первой суспензии целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости, при этом водная жидкость не растворяет nanoцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью;

ii) замена по существу всей первой водной жидкости в первой суспензии на второй растворитель, смешивающийся с первой водной жидкостью и не растворяющий nanoцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, с образованием второй суспензии nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в указанном втором растворителе;

iii) приведение потока второй суспензии nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в контакт с потоком текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, при этом текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии смешивается со вторым растворителем и

не сольватирует наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, в условиях, подходящих для перемещения по существу всего второго растворителя в сверхкритическую текучую среду;

iv) удаление второго растворителя и текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, предпочтительно путем регулирования давления и/или температуры, с образованием сухих диспергируемых в воде наноцеллюлозных частиц;

v) накопление сухих диспергируемых в воде наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью и/или приготовление порошкообразной композиции, включающей указанные частицы.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящее изобретение также предлагает II) способ в соответствии с 0) или I), где первая водная жидкость является либо водой, либо смесью воды с одним или более органическим растворителем, где указанные органические растворители предпочтительно могут действовать в качестве агентов, способствующих набуханию, и предпочтительно первая водная жидкость является смесью воды и циклического вторичного амина, содержащей от 60 до 99% (об.) циклического амина, и более предпочтительно представляет собой смесь воды и морфолина, пиперидина или их обоих и наиболее предпочтительно представляет собой смесь морфолина, пиперидина или их обоих, содержащую от 60 до 99% (об.) морфолина, пиперидина или их обоих, или от 70 до 95% (об.) морфолина, или пиперидина, или их обоих.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящее изобретение также предлагает III) способ в соответствии с 0) или I) или II), где целлюлозные частицы представляют собой наноцеллюлозные частицы, предпочтительно, нановолокна целлюлозы (англ. аббревиатура - CNF, от cellulose nanofibers) или нанокристаллическую целлюлозу (англ. аббревиатура - NCC, от nanocrystalline cellulose).

Согласно одному из вариантов осуществления настоящее изобретение также предлагает IV) способ в соответствии с 0) или I), II) или III), где первая суспензия содержит до 20 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 20 мас.%, более предпочтительно более 2 мас.% и менее 20 мас.% целлюлозы с немодифицированной поверхностью.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящее изобретение также предлагает V) способ в соответствии с 0) или I), II), III) или IV), где соотношение массового расхода второй суспензии и текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии лежит в диапазоне от 1:10000 до 3:10, предпочтительно, в диапазоне от 3:10000 до 3:10.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящее изобретение также предлагает VI) способ в соответствии с 0) или I), II), III), IV) или V), где на стадии с. вторую суспензию и текучую среду в сверхкритическом или критическом состоянии приводят в контакт

либо i) посредством одновременного тонкого распыления потока второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью и потока текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии по отдельности через одно или более, предпочтительно концентрические или коаксиальные (соосные), сопел в сосуд для образования частиц с регулируемым давлением и/или температурой;

либо ii) путем смешивания, закручивания, встряхивания или перемешивания иным образом потока второй суспензии и потока текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии с образованием смеси и последующего тонкого распыления указанной смеси через одно или более сопла в сосуд для образования частиц с регулируемым давлением и/или температурой.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящее изобретение также предлагает VII) способ в соответствии с VI), где на стадии i) вторую суспензию и текучую среду в сверхкритическом или критическом состоянии приводят в контакт посредством одновременного тонкого распыления потока второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью и потока текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии вместе или по отдельности через одно или более, предпочтительно, концентрические или коаксиальные, сопел в сосуд для образования частиц с регулируемым давлением и/или температурой. Одно или более сопел могут быть оборудованы областью внутреннего перемешивания, в которой два потока объединяются перед совместным распылением в емкость для образования частиц, или по меньшей мере два сопла могут быть расположены таким образом, что два потока объединяются после того, как их по отдельности распыляют в емкость для образования частиц. Было установлено, что в обоих случаях особенно эффективными являются сопла, в частности концентрические или коаксиальные сопла, имеющие соотношение диаметров  $D1/D2$  в диапазоне от 0,7 до 0,9, где  $D1$  соответствует диаметру сопла, через которое проходит поток второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью, а  $D2$  соответствует диаметру сопла, через которое проходит текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящее изобретение также предлагает VIII) способ в соответствии с 0) или I), II), III), IV), V) или VI), где в случае стадии (с), осуществляемой, как определено в п.(i), вторая суспензия поступает через центральный эжектор концентрического или коаксиального сопла, а текучая среда в сверхкритическом состоянии поступает через кольцевой периферийный эжектор.

Согласно одному из вариантов осуществления настоящее изобретение также предлагает IX) способ в соответствии с 0) или I), II), III), IV), V), VI), VII) или VIII), где второй растворитель выбирают из орга-

нических растворителей, предпочтительно полярных растворителей, таких как спирты, альдегиды, кетоны или оксиды, более предпочтительно из спиртов, таких как  $C_1$ - $C_6$ -алифатические спирты (алканола), как, например, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, гексанол; или таких как  $C_2$ - $C_4$ -алкандиолы, например, такие как этан-1,2-диол (этиленгликоль), пропан-1,2-диол или пропан-1,3-диол; или таких как циклоалканола, например, такие как циклогексанол; или таких как из  $C_1$ - $C_4$ -кетона, такие как ацетон; или их комбинаций.

Настоящее изобретение также предлагает X) порошок из сухих диспергируемых в воде наноцеллюлозных частиц, предпочтительно, из сухих диспергируемых в воде наноцеллюлозных частиц, по существу состоящих из нановолокон целлюлозы (CNF), нанокристаллической целлюлозы (NCC) или их смесей, где сухие диспергируемые в воде наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью предпочтительно имеют активность воды  $a_w$  менее 0,4 или в диапазоне от 0,01 до 0,4 и более предпочтительно от 0,2 до 0,4, в частности, при измерении при комнатной температуре.

Согласно одному из вариантов осуществления X) входящие в состав порошка частицы имеют диаметр в диапазоне от 3 до 200 нм и/или имеют среднюю длину в диапазоне от 10 до 1200 нм. Частицы могут иметь по существу сферическую или вытянутую форму.

Настоящее изобретение также предлагает XI) порошок из сухих диспергируемых в воде наноцеллюлозных частиц, получаемых в соответствии со способом, описанным в любом из пунктов I), II), III), IV), V), VI) или VII), предпочтительно имеющий мезопористую или макропористую структуру с размером пор в диапазоне от 2 до 500 нм, или в диапазоне от 2 до 50 нм, или от 50 до 500 нм соответственно и/или диаметр волокна которого лежит в диапазоне от 4 до 200 нм, и/или типичный размер частицы порошка  $d_{50}$  составляет менее 75 мкм.

Настоящее изобретение также предлагает XII) наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, получаемые с помощью способа в соответствии с пунктами с 0) по IX), предпочтительно по существу состоящие из нановолокон целлюлозы (CNF), нанокристаллической целлюлозы (NCC) или их смесей, более предпочтительно имеющие активность воды  $a_w$  менее чем 0,4 или от 0,01 до 0,4 и более предпочтительно от 0,2 до 0,4, в частности, при измерении при комнатной температуре.

#### **Краткое описание графических материалов**

Предпочтительные варианты осуществления изобретения описаны ниже со ссылкой на графические материалы, которые предназначены для иллюстрации настоящих предпочтительных вариантов осуществления изобретения и не предназначены для их ограничения. На графических материалах:

на фиг. 1 показано распределение по толщине нановолокнистой целлюлозы, не подвергавшейся ранее сушке, с немодифицированной поверхностью при измерении с помощью анализа изображений микроснимков растрового (сканирующего) электронного микроскопа (англ. аббревиатура - SEM, от scanning electron microscope);

на фиг. 2 показано распределение по толщине высушенной нановолокнистой целлюлозы с немодифицированной поверхностью, полученной в соответствии с настоящим изобретением при использовании нановолокнистой целлюлозы, не подвергавшейся ранее сушке с немодифицированной поверхностью, проанализированной на фиг. 1, при измерении с помощью анализа изображений микроснимков SEM;

на фиг. 3 изображена вязкость дисперсий нановолокон немодифицированной не подвергавшейся ранее сушке нановолокнистой целлюлозы и целлюлозы с немодифицированной поверхностью, полученной в соответствии с настоящим изобретением при использовании немодифицированной нановолокнистой целлюлозы, не подвергавшейся ранее сушке, при различных концентрациях 1,92, 2,55 и 3,18 мас.%, в зависимости от скорости сдвига;

на фиг. 4 представлено сдвиговое напряжение дисперсий нановолокон немодифицированной не подвергавшейся ранее сушке нановолокнистой целлюлозы и целлюлозы с немодифицированной поверхностью, полученной в соответствии с настоящим изобретением при использовании немодифицированной нановолокнистой целлюлозы, не подвергавшейся ранее сушке, при различных концентрациях 1,92, 2,55 и 3,18 мас.%, в зависимости от скорости сдвига;

на фиг. 5 представлен модуль упругости ( $G'$ ) дисперсий нановолокон немодифицированной не подвергавшейся ранее сушке нановолокнистой целлюлозы и целлюлозы с немодифицированной поверхностью, полученной в соответствии с настоящим изобретением при использовании немодифицированной нановолокнистой целлюлозы, не подвергавшейся ранее сушке, при различных концентрациях 1,92, 2,55 и 3,18 мас.%, в зависимости от угловой частоты;

на фиг. 6 представлен модуль вязкости ( $G''$ ) дисперсий нановолокон волокон немодифицированной, не подвергавшейся ранее сушке нановолокнистой целлюлозы и целлюлозы с немодифицированной поверхностью, полученной в соответствии с настоящим изобретением при использовании немодифицированной нановолокнистой целлюлозы, не подвергавшейся ранее сушке, при различных концентрациях 1,92, 2,55 и 3,18 мас.%, в зависимости от угловой частоты;

на фиг. 7 представлен микроснимок SEM сухих CNF, полученных из дисперсии 2 мас.% CNF в гексанол, подвергнутой сушке распылением с использованием  $CO_2$  в сверхкритическом состоянии;

на фиг. 8 изображен микроснимок SEM сухих CNF, полученных из дисперсии 2 мас.% CNF в этаноле, подвергнутой сушке распылением с использованием  $CO_2$  в сверхкритическом состоянии.

### Описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

Термин "наноцеллюлоза" при использовании в данном контексте охватывает термины "нановолокнистая целлюлоза", или "CNF", или "нановолокна целлюлозы", или "CNF" (используется в качестве их синонима) и относится к наночастицам целлюлозы, характеризующимся наличием сферической или вытянутой формы. Средний диаметр предпочтительно лежит в диапазоне от 3 до 200 нм, предпочтительно в диапазоне от 5 до 100 нм, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 30 нм, в случае, если частицы имеют вытянутую форму, аспектное соотношение составляет  $>1$ , предпочтительно  $>5$ , при этом они имеют упоминавшийся выше диаметр и среднюю длину в диапазоне от 10 до 1200 нм, предпочтительно в диапазоне от 50 до 700 нм, более предпочтительно от 70 до 700 нм.

Термин "сухой" при использовании в данном контексте означает по существу не содержащий жидкости, в частности воды, при атмосферных условиях (1 атм, 25°C), предпочтительно содержащий менее 5 мас.%, более предпочтительно менее 2 мас.% жидкости, в частности воды.

Предпочтительно термин "диспергируемый в воде" при использовании в данном контексте означает образующий суспензию в воде, где может быть достигнуто по меньшей мере 70% и предпочтительно по меньшей мере 75%, более предпочтительно по меньшей мере 85% восстановление модуля упругости, измеренного при 10 рад·с<sup>-1</sup>; или в качестве альтернативы по меньшей мере 70%, предпочтительно по меньшей мере 75%, более предпочтительно по меньшей мере 85% восстановление модуля вязкости, измеренного при скорости сдвига 10 рад·с<sup>-1</sup>; или в качестве альтернативы по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90% восстановление высоты наноцеллюлозной фазы водной дисперсии при содержании 0,4 мас.% твердых веществ по сравнению с не подвергавшейся ранее сушке наноцеллюлозой.

Первая суспензия наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости может быть получена путем суспендирования целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости и размолла суспензии целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью до тех пор, пока внутри суспензии не образуются наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью.

Целлюлозные частицы с немодифицированной поверхностью могут происходить прежде всего из волокон древесной массы, волокон другой целлюлозной биомассы и коммерчески доступной микрокристаллической целлюлозы, например, такой как Avicel PH-101 из корпорации FMC Corporation. Древесная масса включает волокна измельченной древесины, волокна рециклизованной или вторичной древесной массы, волокна отбеленной и неотбеленной древесины. В качестве древесной массы может использоваться древесина твердых и мягких пород. Кроме того, для приготовления целлюлозной массы могут использоваться подходящие материалы целлюлозной биомассы, такие как багасса, льняные волокна, просо, бамбук, хлопок, пенька или сизаль. В качестве другого примера, древесная масса представляет собой отбеленную целлюлозу из лиственных пород древесины (92α).

Размол целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в суспензии может быть облегчен, если первая водная жидкость представляет собой смесь воды и одного или более химических компонентов, способных действовать в качестве агентов, способствующих набуханию, ослабляющих межкристаллические связи целлюлозы без ослабления внутрикристаллических связей целлюлозы. В этом случае частицы целлюлозы с немодифицированной поверхностью предпочтительно оставляют набухать в первой водной жидкости, включающей смесь воды и одного или более агента, способствующего набуханию, в течение заданного времени, например, от 1,6 до 24 ч или любого промежуточного количества времени и, необязательно, при перемешивании.

Набухшие или ненабухшие волокнистые частицы целлюлозы с немодифицированной поверхностью, суспендированные в первой водной жидкости, подвергают механическому измельчению, используя существующие технологии, известные в данной области техники, с применением высоких сдвиговых усилий, такие как микрофлюидизация (например, с помощью микрофлюидизатора M110-EN Microfluidizer Processor, оборудованного двумя соединенными последовательно камерами), гомогенизация высокого давления (например, с использованием гомогенизатора высокого давления NanoDeBee (BEE International Inc), гомогенизатора высокого давления/высокого сдвига ConCog (Primary Dispersions Ltd)) или с применением значительных сил трения (например, при помощи фрикционной коллоидной мельницы Super MassColloider (Masuko)) и/или с использованием их комбинаций.

Во время механического измельчения суспензии целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью частицы целлюлозы разбивают на требуемые наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, при этом образуется первая суспензия наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости.

В качестве альтернативы суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в водных жидкостях являются коммерчески доступными.

Первая водная жидкость не должна растворять наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, так что целлюлозные частицы не растворяются в первой водной жидкости, а образуют первую суспензию нерастворенных наноцеллюлозных частиц. Полное растворение целлюлозы приведет

к разрушению кристаллических областей целлюлозных частиц, которые, как считается, отвечают за необычные механические свойства нановолокон целлюлозы (CNF) и нанокристаллической целлюлозы (NCC).

Первая водная жидкость может быть водой либо смесью воды и одного или более химического компонента, такого как органические растворители, где указанные органические растворители предпочтительно по меньшей мере частично растворимы в воде и где указанные органические растворители предпочтительно могут действовать в качестве агентов, способствующих набуханию, и предпочтительно первая водная жидкость является смесью воды с морфолином, пиперидином или ими обоими и более предпочтительно представляет собой смесь морфолина, пиперидина или их обоих, содержащую от 60 до 99% (об.) морфолина, пиперидина или их обоих или от 70 до 95% (об.) морфолина, или пиперидина, или их обоих.

Первая суспензия наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости может иметь содержание целлюлозы от 0,1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 5 мас.% и, более предпочтительно от 0,5 до 2,5 мас.%, указанные мас.% даны в расчете на общую массу первой суспензии.

После образования первой суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости первая водная жидкость в первой суспензии должна быть заменена на второй растворитель, который смешивается с первой водной жидкостью и не растворяет частицы целлюлозы с немодифицированной поверхностью, с образованием второй суспензии целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в указанном втором растворителе.

Такая замена может быть осуществлена несколькими способами, включая а) осушение первой суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости с удалением большей части первой водной жидкости и последующим вымыванием остатков первой водной жидкости с помощью повторного промывания еще влажных наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью вторым растворителем до тех пор, пока не будет удалена по существу вся первая водная жидкость и не образуется вторая суспензия целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в указанном втором растворителе; или б) промывание в течение длительного времени первой суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости вторым растворителем до тех пор, пока не будет удалена по существу вся первая водная жидкость и не образуется вторая суспензия целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в указанном втором растворителе.

В случае а) замена может быть осуществлена, например, с помощью центробежного фильтрования в периодическом режиме, а в случае б) замена может быть осуществлена при помощи непрерывного центробежного фильтрования. Другие способы также известны в данной области техники.

Второй растворитель не должен растворять наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, так что целлюлозные частицы не растворены в первой водной жидкости, а образуют первую суспензию нерастворенных наноцеллюлозных частиц. Полное растворение целлюлозы приведет к разрушению кристаллических областей целлюлозных частиц, которые, как считается, отвечают за необычные механические свойства нановолокон целлюлозы (CNF) и нанокристаллической целлюлозы (NCC).

Второй растворитель должен по меньшей мере частично смешиваться с водой и предпочтительно смешивается с другими компонентами, такими как органические растворители, первой водной жидкости, чтобы облегчить замену и извлечение по существу всей первой водной жидкости из первой суспензии наноцеллюлозных частиц.

Второй растворитель предпочтительно является одним или более органическим растворителем, который предпочтительно отличается от органических растворителей, в конечном итоге входящих в состав первой водной жидкости, и, предпочтительно, по меньшей мере частично смешивается с водой. Подходящий второй растворитель выбирают из органических растворителей, предпочтительно, полярных растворителей, таких как спирты, альдегиды, кетоны, ацетонитрил или оксиды, такие как диоксан или ТГФ (тетрагидрофуран), более предпочтительно из спиртов, таких как C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алканола, как, например, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, гексанол, или таких как C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкандиолы, например, такие как этан-1,2-диол (этиленгликоль), пропан-1,2-диол или пропан-1,3-диол, или таких как циклоалканола, например, такие как циклогексанол; или кетонов, например из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-кетонов, например, таких как ацетон или ацетальдегид; или комбинаций указанных спиртов и кетонов.

Когда по существу всю первую водную жидкость удаляют и заменяют вторым растворителем, образуется вторая суспензия целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в указанном втором растворителе, которая затем может быть дополнительно обработана.

Вторая суспензия целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью контактирует с потоком текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, при этом текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии смешивается со вторым растворителем и не сольватирует частицы целлюлозы с немодифицированной поверхностью, в условиях, подходящих для перемещения по существу всего второго растворителя в сверхкритическую текучую среду.

В качестве следующей стадии поток второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью контактирует с потоком текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, чтобы переместить весь второй растворитель в сверхкритическую текучую среду. Следует понимать, что для того, чтобы перемещение было успешным, давление и температуру во время стадии приведения в контакт устанавливают таким образом, чтобы текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии оставалась в сверхкритическом или критическом состоянии по меньшей мере до тех пор, пока осуществляется перемещение.

Специалисту в данной области техники будет известно, какие заданные условия по температуре и давлению требуются для получения текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии.

Как правило, приемлемое давление следует выбирать в диапазоне приблизительно от 10 до 300 бар, предпочтительно в диапазоне приблизительно от 15 до 250 бар, предпочтительно в диапазоне приблизительно от 73,9 до 150 бар, тогда как приемлемую температуру следует выбирать в диапазоне приблизительно от 0 до 100°C, более предпочтительно в диапазоне приблизительно от 25 до 60°C, как, например, 30, 35, 40 или 45°C, более предпочтительно в диапазоне приблизительно от 31,1 до 50°C.

Для осуществления перемещения всего второго растворителя в текучую среду в сверхкритическом или критическом состоянии необходимо, чтобы текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии была смешиваемой со вторым растворителем и не сольватировала наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью. Смешиваемость второго растворителя с текучей средой в сверхкритическом или критическом состоянии позволяет второму растворителю перемещаться из второй дисперсии в текучую среду в сверхкритическом или критическом состоянии, тогда как его несольватирующее свойство в отношении наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью предотвращает разрушение собственной надмолекулярной структуры внутри наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью.

Для осуществления перемещения по существу всего второго растворителя в текучую среду в сверхкритическом или критическом состоянии в емкости для образования частиц необходимо, чтобы количество текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, которая контактирует со вторым растворителем, было достаточно большим, так чтобы второй растворитель можно было по существу полностью удалить из второй суспензии. Точное массовое соотношение между текучей средой в сверхкритическом или критическом состоянии и второй суспензией будет зависеть в основном от химической природы используемой текучей среды и от химической природы используемого второго растворителя. В случае, когда текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии включает приблизительно от 98 до 100 мас.% диоксида углерода, а вторая суспензия является суспензией, содержащей от 0,1 до 10 или предпочтительн, от 0,1 до 3 мас.% наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спиртах, например, таких как этанол, от 1 до 3 мас.ч. второй суспензии контактируют с от 10 до 10000 мас.ч. текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии.

При помощи регулирования температуры и давления большинство веществ, находящихся при обычных условиях в газообразном состоянии, могут быть переведены в состояние, отличное от обычных твердого, жидкого и газообразного состояний. В таком состоянии, известном как сверхкритическое состояние, вещества становятся эффективными и селективными жидкотекучими растворителями, также называемыми сверхкритическими жидкостями. Текучую среду в сверхкритическом состоянии характеризуют, как жидкость выше ее критической температуры  $T_c$  и критического давления  $P_c$ , где оба эти параметра определяют критическую точку на диаграмме фазового равновесия. Критическая точка отображает температуру и давление, при которых вещество может существовать в виде пара и жидкости в состоянии равновесия. Околокритическая область может быть определена как область ниже критического давления и/или температуры. В пределах околокритической области некоторые текучие среды могут существовать в состоянии двух фаз с разными плотностями паровой и жидкой фазы. Даже ниже их критического давления, то есть в околокритических условиях, некоторые сжатые газы могут приобретать растворяющие и проникающие свойства, являющиеся очень ценными в процессах экстракции, осаждения и сушки.

Текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии может быть выбрана из текучих сред, включающих в себя следующие вещества или состоящих из них: азот, диоксид углерода, этан, пропан, оксид азота, аргон, кислород, метан, бутан, н-пентан, оксид азота, гексафторид серы, хлорфторуглероды, фторуглероды, простые эфиры, содержащие по два алкильных радикала, которые могут быть одинаковыми или разными и содержат не более 3 атомов углерода, окись углерода, гелий, водород, ксенон, включая смеси любых из них, и предпочтительно выбрана из диоксида углерода, этана, аргона, ксенона, воздуха и азота и смесей любых из них. Наиболее предпочтительно текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии является диоксидом углерода. Преимущество упомянутых выше текучих сред заключается в том, что они являются газообразными при обычных условиях (например, при температуре 25°C и давлении 1 атм) и, таким образом, могут быть легко удалены с помощью простого выпуска из емкости для образования частиц.

Согласно одному из вариантов осуществления поток второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью может контактировать с потоком текучей среды в сверхкритиче-

ском или критическом состоянии посредством одновременного тонкого распыления потока второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью и потока текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии по отдельности через одно или более, предпочтительно, концентрические или коаксиальные, сопел в сосуд для образования частиц с регулируемым давлением и/или температурой, в котором давление и температура установлены таким образом, что текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии остается в сверхкритическом или критическом состоянии. Таким образом, поток второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью мелко распыляют в емкость для образования частиц отдельно от потока текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, т.е. два потока контактируют только при одновременном поступлении в емкость для образования частиц через одно или более сопел.

Сопла, подходящие для распыления текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии и второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью, хорошо известны специалистам в данной области техники. Они включают, например, роторно-дисковые распылители, распылители с ударяющими струями, капиллярные распылители, одноканальные форсунки, ультразвуковые распылители вибрирующего или пульсирующего типа, двухлоточные форсунки, такие как концентрические или коаксиальные двухлоточные форсунки и т.д. Сопла предпочтительно являются двухлоточными форсунками, например, такими как концентрические или коаксиальные сопла.

Согласно альтернативному варианту осуществления поток второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью может контактировать с потоком текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии путем смешивания, закручивания, встряхивания или перемешивания иным образом потока второй суспензии и потока текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии с образованием первой смеси и тонкого распыления указанной смеси через одно или более сопел в сосуд для образования частиц с регулируемым давлением и/или температурой, в котором давление и температура установлены таким образом, что текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии остается в сверхкритическом или критическом состоянии. Таким образом, поток второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью смешивают еще до распыления в сосуд для образования частиц.

Одно или более сопел направлены в емкость для образования частиц и могут располагаться там по-разному, например, таким образом, что струи, выходящие из одного или более сопел и поступающие в емкость для образования частиц, приводят к образованию завихрения или турбулентности внутри емкости для образования частиц для улучшения перемещения второго растворителя в текучую среду в сверхкритическом или критическом состоянии.

После того как вторая суспензия наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью контактирует со сверхкритической жидкостью (текучей средой) в емкости для образования частиц, частичное или полное абсорбирование второго растворителя текучей средой в сверхкритическом или критическом состоянии инициирует образование наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью и осаждение указанных частиц в нижней части емкости для образования частиц. Смесь второго растворителя и текучей среды удаляют из емкости для образования частиц, чтобы после этого собирать сухие диспергируемые в воде наноцеллюлозные частицы.

Смесь текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии и второго растворителя может быть предпочтительно удалена при помощи регулирования давления и/или температуры, например, с помощью промывки, вентилирования или откачивания содержимого емкости для образования частиц или с помощью перенаправления смеси в газоразделительное устройство, позволяющее разделять смесь на отдельные компоненты, составляющие смесь, или по меньшей мере регенерировать один из второго растворителя или текучей среды, при необязательном одновременном нагревании емкости. Необязательно, емкость можно несколько раз продувать другим газом для удаления остатков второго растворителя или текучей среды, или несколько раз нагревать для удаления остатков второго растворителя или текучей среды.

После завершения удаления смеси текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии и второго растворителя образуются сухие диспергируемые в воде наноцеллюлозные частицы, которые впоследствии извлекают из емкости для образования частиц.

Емкость для образования частиц может быть любой емкостью, в которой можно регулировать температуру и давление и которая содержит отверстие, позволяющее извлекать наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, для сбора сухих диспергируемых в воде наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью.

Сухие диспергируемые в воде наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью могут быть диспергированы в воде с образованием суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью, идентичной по микроскопической морфологии и реологическим свойствам суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью, из которой они были изготовлены.

Полученные таким образом сухие диспергируемые в воде наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью представляют собой свободно текучий порошок, который легко хранить,

транспортировать и дозировать. Преимущество распылительной сушки с помощью текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии заключается в том, что размер частиц находится в узком диапазоне.

### Описание примеров осуществления изобретения

Пример. Приготовление суспензии CNF.

Целлюлозу сульфитной отбелки из древесины лиственных пород (92α) измельчали ножом и замачивали в 78% смеси морфолин:вода при концентрации 1% (мас.) в течение 1 ч при температуре окружающей среды. Полученную таким образом суспензию набухших целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью далее подвергали механическому измельчению с высоким сдвигом, используя высокопроизводительный жидкостной процессор MICROFLUIDICS® M-110EH, установленный на давление 1700 бар, в течение пяти последовательных проходов.

Затем полученную таким образом суспензию целлюлозы с немодифицированной поверхностью в смеси морфолин:вода слегка центрифугировали для отделения нановолокон целлюлозы от смеси морфолин:вода, не стараясь при этом полностью высушивать нановолокна целлюлозы. Остатки смеси морфолин:вода удаляли затем путем многократного промывания влажных нановолокон целлюлозы деионизированной водой с последующим удалением воды сначала с помощью легкого центрифугирования, а затем - многократной промывкой влажных нановолокон целлюлозы этанолом при помощи центрифугирования. После этого добавляли этанол, чтобы получить суспензию нановолокон целлюлозы с немодифицированной поверхностью в этаноле, имеющую содержание нановолокон целлюлозы с немодифицированной поверхностью 1,3 мас. %.

Сушка.

Полученную ранее суспензию, содержащую 1,3 мас. % нановолокон целлюлозы с немодифицированной поверхностью в этаноле, доводили до суспензии, содержащей 2 мас. % нановолокон целлюлозы с немодифицированной поверхностью в этаноле. После этого полученную суспензию выливали в емкость для образования частиц при массовой скорости потока 100 мл/мин, где она контактировала с сверхкритическим CO<sub>2</sub>, поступающим в емкость для образования частиц при массовой скорости потока 15 кг/ч, давлении 120 бар и температуре 40°C. Порошкообразный целлюлозный материал, накапливающийся в нижней части емкости для образования частиц, извлекали для последующей идентификации.

Структура.

Для того чтобы оценить морфологию нановолокон целлюлозы с немодифицированной поверхностью до и после сушки распылением с помощью сверхкритического диоксида углерода, образец не подвергавшийся ранее сушке нановолокон целлюлозы с немодифицированной поверхностью из суспензии, содержащей 1,0 мас. % нановолокон целлюлозы с немодифицированной поверхностью в этаноле, промывали в деионизированной воде для удаления этанола, разбавляли 100-кратно в воде, после чего гомогенизировали, используя ультразвуковое устройство (GEX 130, ультразвуковой гомогенизатор, 130 Вт, Cole-Parker, Великобритания), в течение 3 мин при интенсивности 60% с последующим еще одним 10-кратным разбавлением деионизированной водой с образованием суспензии, содержащей 0,001 мас. % нановолокон целлюлозы с немодифицированной поверхностью.

Аналогичным образом, сухие наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, полученные сушкой распылением с использованием сверхкритического диоксида углерода, диспергировали в деионизированной воде с образованием суспензии, содержащей 1,0 мас. % нановолокон целлюлозы с немодифицированной поверхностью в деионизированной воде, затем разбавляли 100-кратно в воде, гомогенизировали, используя ультразвуковое устройство (GEX 130, ультразвуковой гомогенизатор, 130 Вт, Cole-Parker, Великобритания) в течение 3 мин при интенсивности 60% с последующим еще одним 10-кратным разбавлением деионизированной водой с образованием суспензии, содержащей 0,001 мас. % нановолокон целлюлозы с немодифицированной поверхностью.

Каждый из образцов наносили на свежесколотый слюдяной диск (мусковит, диаметр 9,9 мм и толщина 0,22-0,27 мм, Agar Scientific, Великобритания), который был закреплен на алюминиевой стойке SEM. После этого образцы сушили в вакуумной печи (Gallenkamp) при температуре 35°C и давлении 700 мбар в вакууме в течение ночи.

Высушенные образцы в течение 50 с покрывали золотом, используя устройство для ионного напыления (EMTECH K550X, Quorumtech, Великобритания), для обеспечения достаточного проводящего слоя и осуществляли наблюдение с использованием SEM (S4800 FESEM (англ. Field Emission SEM - автоэлектронная сканирующая микроскопия), Hitachi, Великобритания). В качестве ускоряющего напряжения и дальности наблюдения использовали 3 кВ и 8,5 мм соответственно.

Ширину волокон на микрофотографиях с увеличением 45k измеряли при использовании программного обеспечения ImageJ (версия 1,47, Национальный институт здравоохранения, США). Более 500 волокон были измерены на разных снимках. Распределение по ширине волокон для всех образцов показано на гистограммах, изображенных на фиг. 1 и 2.

Реологические свойства.

Образцы не подвергавшейся ранее сушке наноцеллюлозы и образцы высушенной наноцеллюлозы диспергировали в воде при трех разных концентрациях, т.е. при концентрациях 3,18, 2,55 и 1,92% (мас.), с помощью способа, описанного выше. Эти образцы испытывали на реометре с регулируемым напряжением AR-1500ex (TA Instruments) с использованием концентрической цилиндрической геометрической формы с измерительным зазором 1 мм при температуре 20°C.

Все образцы сначала подвергали воздействию скорости сдвига  $50 \text{ с}^{-1}$  в течение 60 с. Затем измеряли восстановление их  $G'$  и  $G''$  (модулей упругости и вязкости, соответственно) в зависимости от времени в течение 1800 с при колебательной деформации 0,1% и угловой частоте  $50 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$ . Результаты показаны на фиг. 3 и 4. Как можно видеть из представленных на этих рисунках результатов, вязкость не подвергавшегося ранее сушке образца по существу восстанавливается для высушенного образца при повторном диспергировании при всех исследуемых концентрациях.

После восстановительного периода дисперсии анализировали с разверткой по частоте. Угловую частоту варьировали от 0,1 до  $300 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}$  логарифмически (четыре замера на десять) при колебательной деформации 0,1% и регистрировали  $G'G''$ . В конце выполняли замедление развертки "установившейся" скорости сдвига в диапазоне между скоростями сдвига 100 и  $0,1 \text{ с}^{-1}$ . Установившийся режим определяли как изменение величины вязкости менее чем на 5% в течение трех последовательных периодов измерения по 30 с каждый. Максимальное время, допускаемое для каждого замера, составляло 240 с. Величины соотношения скорости сдвига/вязкости регистрировали при всех скоростях сдвига. Результаты представлены на фиг. 5 и 6. Измерения с разверткой по частоте колебаний показывают, что, как и в случае измерения вязкости, описанного выше,  $G'$  и  $G''$  в значительной степени восстанавливались после повторного диспергирования образца высушенного продукта при всех трех исследуемых концентрациях.

Для количественной оценки восстановления вязкости и  $G'G''$  после повторного диспергирования в таблице сопоставлены характерные значения для каждой из кривых на фиг. 3-6. На основании полученных данных становится очевидным, что реологические параметры, такие как вязкость, показывают восстановление после повторного диспергирования примерно от 75 до 80% и восстановление  $G'G''$  - приблизительно 80% и выше.

Характерные реологические параметры при всех трех концентрациях

Концентрация, мас. %	Вязкость, $\eta$ , при $10 \text{ с}^{-1}/\text{Па}\cdot\text{с}$		$G'$ , при $10 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}/\text{Па}$		$G''$ , при $10 \text{ рад}\cdot\text{с}^{-1}/\text{Па}$	
	Не подвергавшийся ранее сушке	Высушенный	Не подвергавшийся ранее сушке	Высушенный	Не подвергавшийся ранее сушке	Высушенный
1,92	0,391	0,301	44,3	43,2	6,36	5,78
2,55	0,908	0,695	148	131	20,7	16,8
3,18	1,89	1,48	430	366	58,1	46,2

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью или порошкообразной композиции, включающей указанные частицы, включающий стадии:

i) получение первой суспензии целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости, при этом водная жидкость не растворяет наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью;

ii) замена по существу всей первой водной жидкости в первой суспензии на второй растворитель, смешивающийся с первой водной жидкостью и не растворяющий наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, с образованием второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью во втором растворителе;

iii) приведение потока второй суспензии наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в контакт с потоком текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, при этом текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии смешивается со вторым растворителем и не сольватирует наноцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, в условиях, подходящих для перемещения по существу всего второго растворителя в сверхкритическую текучую среду;

iv) удаление второго растворителя и текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии с образованием сухих наноцеллюлозных частиц;

v) накопление наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью и/или приготовление порошкообразной композиции, включающей указанные частицы.

2. Способ приготовления сухих наноцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью или порошкообразной композиции, включающей указанные частицы, включающий стадии:

i) получение первой суспензии целлюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в пер-

вой водной жидкости, при этом водная жидкость не растворяет nanoцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью;

ii) замена по существу всей первой водной жидкости в первой суспензии на второй растворитель, смешивающийся с первой водной жидкостью и не растворяющий nanoцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, с образованием второй суспензии nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью во втором растворителе;

iii) приведение потока второй суспензии nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в контакт с потоком текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии, при этом текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии смешивается со вторым растворителем и не сольватирует nanoцеллюлозные частицы с немодифицированной поверхностью, в условиях, подходящих для перемещения по существу всего второго растворителя в сверхкритическую текучую среду;

iv) удаление второго растворителя и текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии с образованием сухих nanoцеллюлозных частиц;

v) накопление сухих nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью и/или приготовление порошкообразной композиции, включающей указанные частицы.

3. Способ по п.1 или 2, где первая водная жидкость является либо водой, либо смесью воды с одним или более органическим растворителем, где органические растворители предпочтительно могут действовать в качестве агентов, способствующих набуханию, и предпочтительно первая водная жидкость является смесью воды и циклического вторичного амина, содержащей от 60 до 99% (об.) циклического амина, и более предпочтительно представляет собой смесь воды и морфолина, пиперидина или их обоих и наиболее предпочтительно представляет собой смесь морфолина, пиперидина или их обоих, содержащую от 60 до 99% (об.) морфолина, пиперидина или их обоих или от 70 до 95% (об.) морфолина, или пиперидина, или их обоих.

4. Способ по п.1 или 2, где частицы целлюлозы с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости являются nanoцеллюлозными частицами с немодифицированной поверхностью в первой водной жидкости.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, где первая суспензия содержит до 20 мас.%, предпочтительно от 0,1 до 20 мас.%, более предпочтительно более 2 и менее 20 мас.% целлюлозы с немодифицированной поверхностью.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, где на стадии приведения потока второй суспензии nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью в контакт с потоком текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии соотношение массового расхода второй суспензии и текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии лежит в диапазоне от 1:10000 до 3:10, предпочтительно в диапазоне от 3:10000 до 3:10.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, где на стадии (iii) вторая суспензия и текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии контактируют

либо I) посредством одновременного тонкого распыления потока второй суспензии nanoцеллюлозных частиц с немодифицированной поверхностью и потока текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии по отдельности через одно или более, предпочтительно концентрические или коаксиальные, сопел в сосуд для образования частиц с регулируемым давлением и/или температурой;

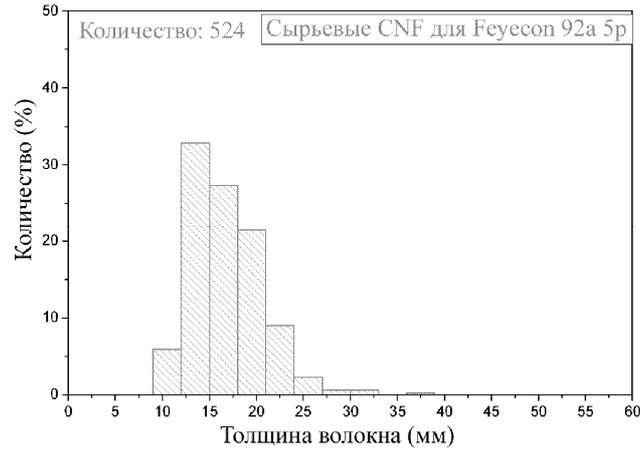
либо II) посредством смешивания, закручивания, встряхивания или перемешивания иным образом потока второй суспензии и потока текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии с образованием смеси с последующим тонким распылением этой смеси через одно или более сопел в сосуд для образования частиц с регулируемым давлением и/или температурой.

8. Способ по п.7, где в случае выполнения стадии (iii), осуществляемой, как определено в варианте (I), вторая суспензия поступает через центральный эжектор концентрического или коаксиального сопла, а текучая среда в сверхкритическом состоянии поступает через кольцевой периферийный эжектор.

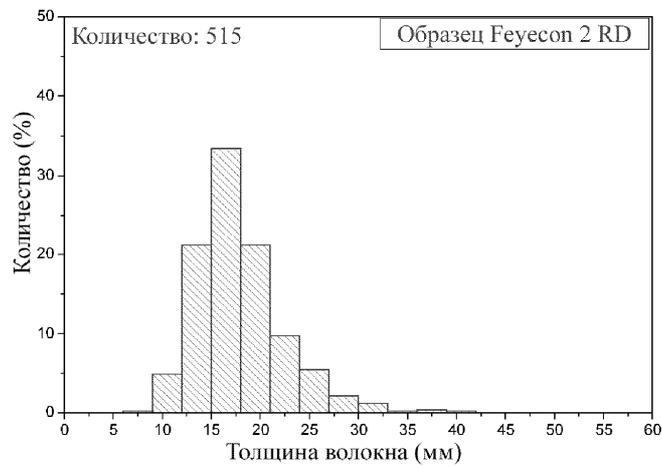
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, где второй растворитель выбран из органических растворителей, предпочтительно полярных растворителей, предпочтительно спирты, альдегиды, кетоны или оксиды, более предпочтительно из ацетона, спиртов, предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-спирты, предпочтительно этанол, изопропанол, или из C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-кетон, предпочтительно ацетон.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, где текучая среда в сверхкритическом или критическом состоянии является текучей средой, включающей диоксид углерода или состоящей из диоксида углерода.

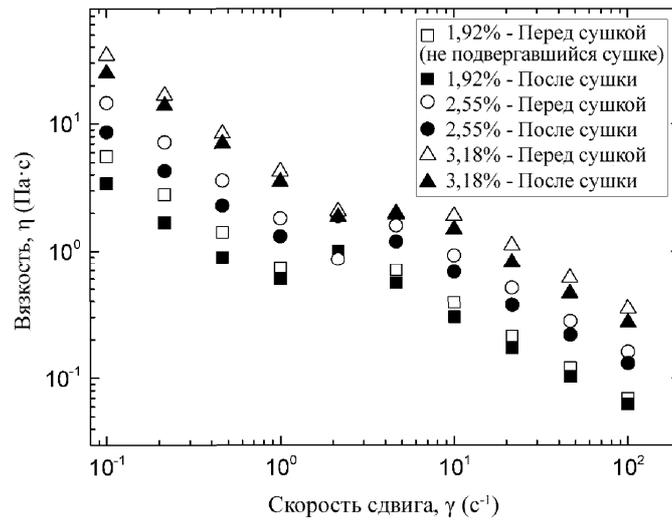
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, где удаление второго растворителя и текучей среды в сверхкритическом или критическом состоянии осуществляют путем регулирования давления и/или температуры.



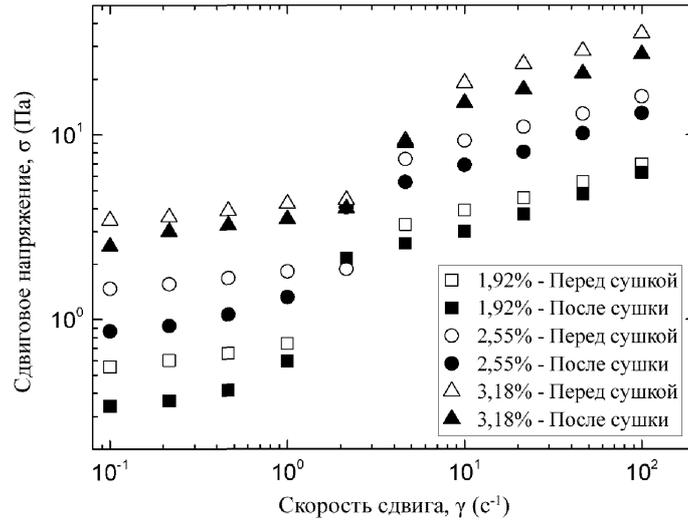
Фиг. 1



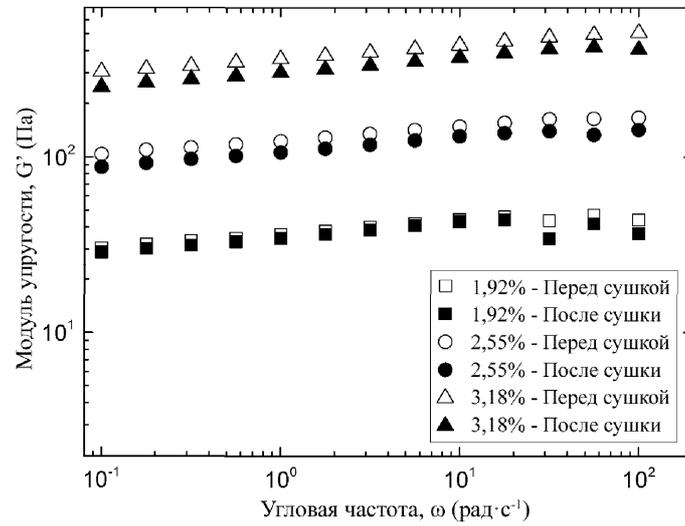
Фиг. 2



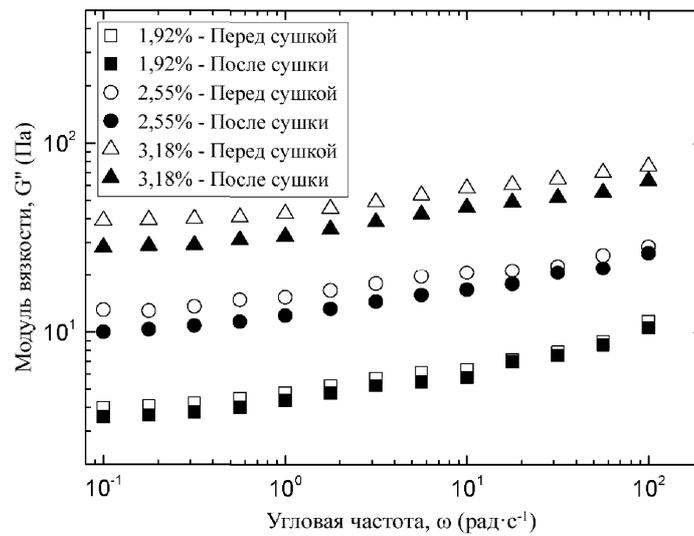
Фиг. 3



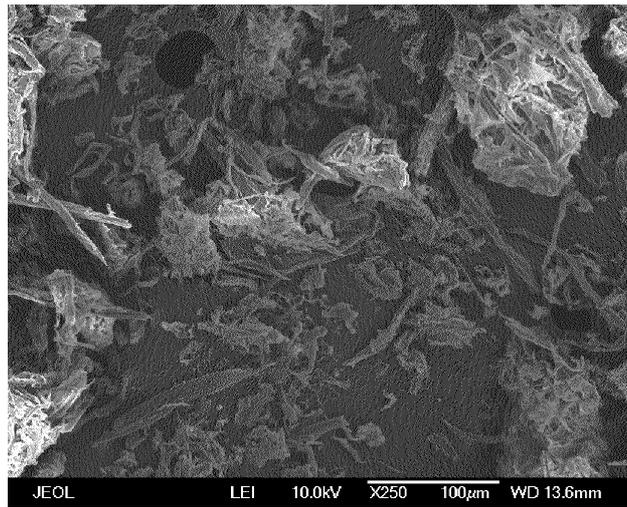
Фиг. 4



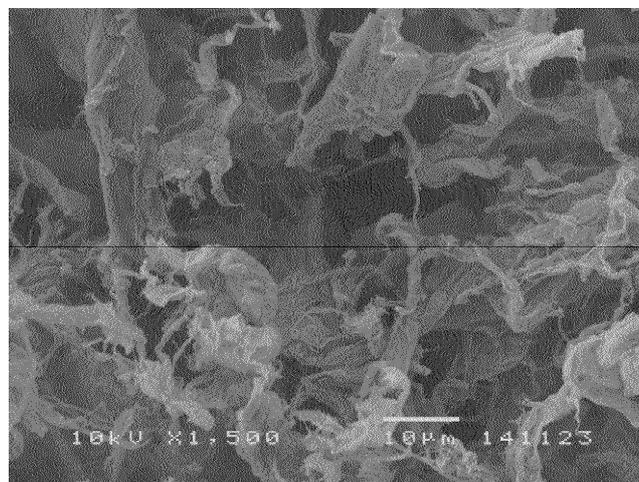
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8