

УДК 514.15

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ЕЕ γ -ОБЛУЧЕНИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ МЕРСЕРИЗАЦИИ

© 2019 г. В. Б. Комаров^а, А. Ф. Селиверстов^а, Ю. О. Лагунова^а, В. Н. Бондарева^а, Б. Г. Ершов^{а, *}

^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии наук
Россия 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4

*E-mail: ershov@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 04.04.2018 г.

После доработки 24.08.2018 г.

Принята к публикации 31.08.2018 г.

Для процессов γ -облучения и мерсеризации целлюлозы изучено изменение молекулярно-массового распределения низкомолекулярной и щелочной целлюлозы. Установлены закономерности растворения облученной целлюлозы в щелочном растворе при мерсеризации. Показано, что щелочная целлюлоза, полученная из облученного полимера, обладает повышенной однородностью молекулярно-массового распределения. Предшествующее мерсеризации γ -облучение целлюлозы приводит к увеличению реакционной способности полимера в реакции ксантогенирования на 30–50%. Установлен оптимальный интервал поглощенных доз для радиационной предобработки целлюлозы к процессу производства вискозы.

Ключевые слова: мерсеризация, радиационная переработка целлюлозы, облучение, ксантогенирование, полимер

DOI: 10.1134/S0023119319010066

ВВЕДЕНИЕ

Действие ионизирующих излучений на целлюлозу вызывает ее деструкцию и образование соединений с карбонильными и карбоксильными группами [1]. Изменение молекулярно-массового распределения (ММР) и химического состава полимера заметным образом влияет на совокупность его физико-химических характеристик. Эти обстоятельства с пользой могут быть использованы в технологических процессах переработки целлюлозы. Показано, что радиационная деструкция применима для снижения степени полимеризации (P) полимера в процессах получения ее эфиров [2]. Известно [3, 4], что большому числу реакций этерификации предшествует процесс мерсеризации, состоящий в обработке целлюлозы концентрированными (11 или 16–18%) растворами щелочи с последующим отжимом. Отмечалось [5], что при этом помимо повышения реакционной способности целлюлозы повышается ее однородность, что в свою очередь существенно улучшает характеристики получаемых из нее эфиров. Ранее было показано [2, 5], что количества нерастворимой в щелочи облученной целлюлозы (α -фракция) уменьшается с ростом поглощенной дозы. Однако закономерности растворения облученной целлюлозы в щелочи и свойства получаемой при

этом щелочной целлюлозы не были изучены в достаточной степени.

Целью настоящей работы является исследование влияния γ -облучения целлюлозы на ее растворимость в концентрированной щелочи при мерсеризации, изменение молекулярных характеристик щелочной целлюлозы и ее реакционной способности к ксантогенированию для определения оптимального интервала поглощенных доз радиационной предобработки целлюлозы к процессу вискозообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения закономерностей процесса мерсеризации облученной целлюлозы, характеристик щелочных целлюлоз и растворимых низкомолекулярных фракций была использована сульфитная хвойная целлюлоза со средневязкостной степенью полимеризации (P_v) равной 860, зольностью 0.11% и содержанием α -фракции 93.7%. Для сравнительного анализа реакционной способности к вискозообразованию до и после облучения применялись промышленные целлюлозы различных марок, основные характеристики которых приведены в тексте работы. Облучение целлюлоз проводили на γ -установке Co^{60} ГУГ – 120.

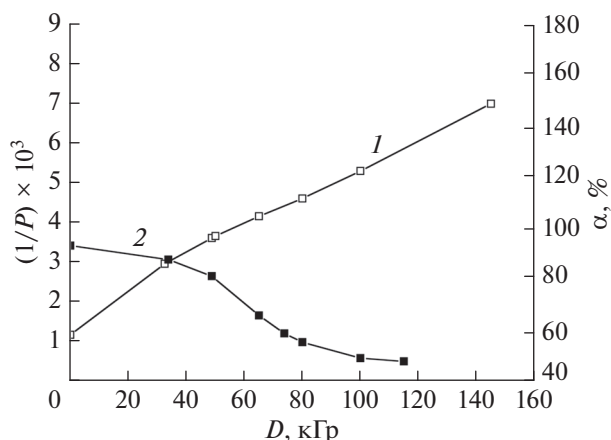


Рис. 1. Дозовые зависимости $1/P_v$ (◆) (1) и содержания α -фракции (●) в облученной целлюлозе (2).

В исходной и подвергнутой радиационно-химическому воздействию целлюлозе определяли массовую долю α -целлюлозы и реакционную способность к вискозоброзованию по стандартным методикам [7]. Для щелочных растворов низкомолекулярных фракций облученной целлюлозы исследовались спектры поглощения их аликвотных частей на спектрофотометре Spereord-M-40. Растворы низкомолекулярных фракций и щелочные целлюлозы затем были регенерированы уксусной кислотой [8]. Молекулярно-массовое распределение щелочных и облученных промышленных целлюлоз определяли осаждением их из кадоксеновых растворов *n*-пропиловым спиртом [8], а P_v рассчитывали из измерений вязкости растворов целлюлоз в кадоксене [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость содержания α -фракции хвойной сульфитной целлюлозы с $P_v^0 = 860$ от поглощенной дозы. Видно, что в интервале 30–100 кГр происходит резкое увели-

Таблица 1. Значения P_v целлюлозы, ее растворимой ($\beta + \gamma$) и не растворимой (α) при мерсеризации фракций и суммы произведений весовых долей фракций на их P_v при различных поглощенных дозах

Доза, кГр	P_v	$P_v(\alpha)$	$P_v(\beta + \gamma)$	$\omega_{\beta + \gamma}P_{\beta + \gamma} + \omega_{\alpha}P_{\alpha}$
0	860	—	—	—
33	345	360	86	345
49	260	299	127	280
65	234	304	70	233
81	221	278	96	223
114	150	200	65	140

чение растворимости целлюлозы, а при больших дозах доля α -фракции снижается примерно до 50%. Известно [5], что предельная растворимость целлюлоз даже в существенно более концентрированных растворах щелочи при 20°C не превышает 20%, что существенно меньше найденного для облученной целлюлозы. Отмечалось также, что при щелочной обработке целлюлозы при пониженных температурах происходит ее фракционирование вследствие постепенного перевода в раствор наиболее коротких макромолекул. Поэтому можно было предполагать, что определяющее влияние на процесс растворения облученной целлюлозы в щелочи оказывает глубина ее радиационной деструкции.

В табл. 1 приведены средневязкостные степени полимеризации (P_v) облученной целлюлозы, ее растворимой ($\beta + \gamma$) и не растворимой (α) при мерсеризации фракций и суммы произведений весовых долей фракций на их P_v при различных поглощенных дозах.

Видно, что с ростом поглощенной дозы P_v монотонно снижается. В то же время степени полимеризации растворимой фракции $P_v(\beta + \gamma)$ изменяется весьма незначительно, а нерастворимой фракции — $P_v(\alpha)$, хотя и уменьшается, но не столь существенно, как это имеет место для нефракционированного полимера. При этом, как видно из последнего столбца табл. 1, хорошо соблюдается правило аддитивности, связывающее P_v целлюлозы и ее α и ($\gamma + \beta$) фракций:

$$P_v = \omega_{(\beta+\gamma)}P_{v(\beta+\gamma)} + \omega_{\alpha}P_{v\alpha}, \tag{1}$$

где $\omega_{(\beta+\gamma)}$ и ω_{α} — “исправленные” [10] весовые доли соответствующих фракций.

Таким образом, полученные результаты подтверждают то, что повышение растворимости облученной целлюлозы в щелочи вызвано ее деструкцией и сопутствующим ей увеличением доли низкомолекулярной фракции в молекулярно-массовом распределении (ММР). Замедление увеличения растворимости при дозах >100 кГр обусловлено, по нашему мнению, как структурными особенностями целлюлозы, так и тем, что в результате деструкции целлюлозы в ней накапливаются соединения с карбонильными и карбоксильными группами, которые защищают ее от дальнейшего радиационного разрушения [1, 4, 5].

Важным показателем щелочной целлюлозы, определяющим в значительной мере прочностные и другие важные свойства получаемых из нее эфиров, является коэффициент неоднородности Шульца, определяемый из соотношения:

$$U = (P_w/P_N) - 1, \tag{2}$$

где P_w и P_N — среднемассовая и среднечисленная степени полимеризации полимера соответственно [11].

Известно [5], что U щелочной целлюлозы уменьшается в результате проведения мерсеризации и окислительно-щелочной деструкции в процессе предсозревания. В свою очередь радиационная деструкция целлюлозы происходит по случайному закону с приближением ММР к наиболее вероятному ($U = 1$) при дозах > 30 кГр [1]. В этом случае, учитывая то, что $P_v \cong P_w = 2P_n$ несложно получить следующее уравнение, связывающее изменение P_v с поглощенной дозой:

$$1/P_v = (m \times G \times D)/2 \times N_A + (U^0 + 1)/2 \times P_v^0, \quad (3)$$

где P_v^0 и P_v – степени полимеризации исходной и облученной целлюлозы, m – молекулярная масса мономерного фрагмента (167), D – поглощенная доза, G – радиационно-химический выход деструкции, определяемый числом разорванных связей в полимерной цепи на 100 эВ поглощенной энергии излучения, N_A – число Авогадро, U^0 – коэффициент неоднородности исходной целлюлозы.

Соответствующие зависимости $1/P_v$ и $1/(\omega_{\beta+\gamma}P_{\beta+\gamma} + \omega_{\alpha}P_{\alpha})$ приведены на рис. 1. Видно, что они, практически, совпадают и, в соответствии с уравнением (3), имеют линейный характер во всем интервале поглощенных доз 30–150 кГр. Это подтверждает то, что в данном интервале доз $U = 1$ и не изменяется сколь-либо существенно. Значение G , рассчитанное по тангенсу угла наклона указанной зависимости, оказалось равным 5.2 связи/100 эВ, что находится в согласии с определенным ранее [1, 2]. Из отрезка, отсекаемого на оси ординат указанной прямой зависимостью и значением $1/P_v$ величина U была определена равной 1.7. Полученное значение хорошо согласуется с данными для древесных целлюлоз [12, 13]. Таким образом, как исходная, так и облученная сульфитная хвойная целлюлоза существенно неоднородны по ММР.

На рис. 2 приведены дифференциальные кривые ММР регенерированных щелочных целлюлоз, полученных из древесной сульфитной целлюлозы ($P_v^0 = 860$), облученной до поглощенных доз 33 (1) и 49 (2) кГр. Видно, что диапазон изменения P_v основной массы макромолекул достаточно узок и составляет 200–700 и 200–600 при 33 и 49 кГр соответственно. Молекулярно-массовые характеристики указанных образцов приведены в табл. 2.

Из приведенных данных следует, что щелочная целлюлоза, полученная из облученного полимера, практически однородна по ММР. Последнее, как известно, в значительной мере улучшает прочностные характеристики получаемых эфиров [2, 14]. Таким образом, снижение неоднородности облученной целлюлозы при мерсеризации вызвано растворением низкомолекулярной фрак-

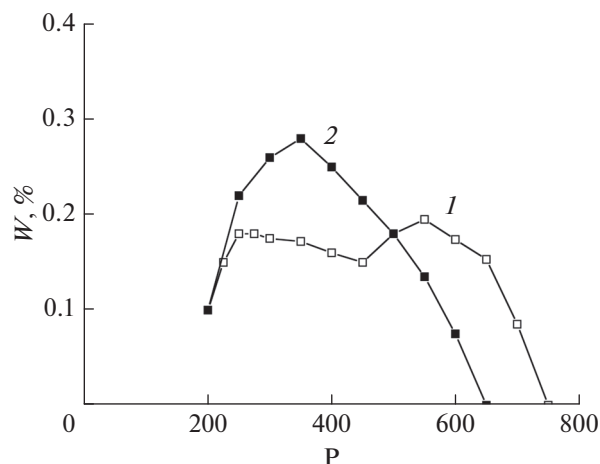


Рис. 2. Дифференциальные кривые ММР щелочных целлюлоз, полученных из облученной сульфитной хвойной целлюлозы, дозы 33 (1) и 49 (2) кГр.

ции полимера и ее удалением при отжиге. Указание на повышение однородности щелочных целлюлоз, полученных из облученных было ранее дано в работе [15]. Однако, отсутствие данных, характеризующих закономерность растворения облученной целлюлозы в концентрированных растворах щелочи не позволили высказать обоснованное суждение по этому факту ранее.

Физико-химические свойства целлюлозы и характеристики получаемых на ее основе эфиров в значительной мере определяются также содержанием в полимере окисленных групп. На рис. 3 приведены спектры поглощения щелочных растворов облученной хвойной сульфитной целлюлозы. В спектре присутствует полоса с максимумом при 290 нм, которая обусловлена поглощением света низкомолекулярными соединениями с карбонильными и кетонными группами. Интенсивность указанной полосы поглощения возрастает с ростом поглощенной дозы. На рис. 4 приведена зависимость оптической плотности при 290 нм от дозы. Видно, что так же, как и кривая, характеризующая дозовое уменьшение α -фракции, она имеет S-образный характер, обусловленный, наиболее вероятно, ограничением растворимости облученной целлюлозы в щелочи. При этом максимальное, примерно, десятикратное увеличение сигнала низкомолекулярных фракций облученной целлюлозы при 290 нм наблюдалось для дозы

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики щелочной целлюлозы

Доза, кГр	P_w	P_n	U
33	370	315	0.22
49	310	277	0.12

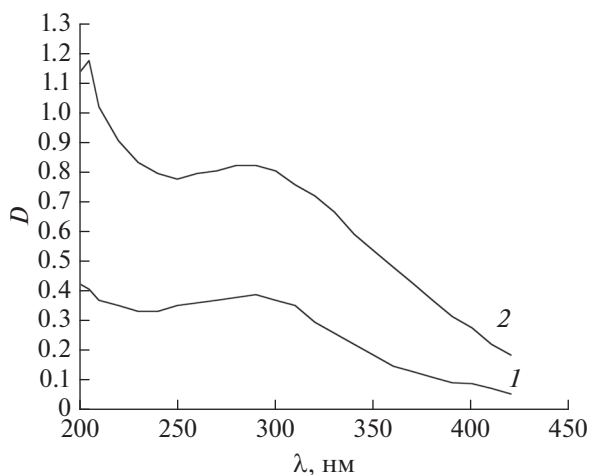


Рис. 3. Спектры поглощения растворимых в щелочи фракций хвойной сульфитной целлюлозы, облученной дозами 33 (1) и 114 (2) кГр.

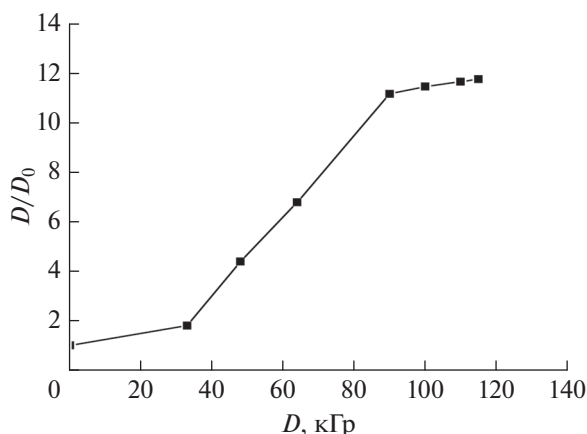


Рис. 4. Зависимость интенсивности оптического поглощения низкомолекулярных фракций в щелочных растворах целлюлозы (длина волны 290 нм) от поглощенной дозы.

65 кГр. Указанные результаты находятся в согласии с данными, полученными нами ранее для случая растворения облученной целлюлозы в 10% растворе щелочи, где подобное десятикратное увеличение оптической плотности при 313 нм, вызванное увеличением содержания растворенных низкомолекулярных фракций наблюдалось при дозе 40 кГр [16]. В то же время, концентрация окисленных продуктов в щелочной целлюлозе, полученной из облученной сульфитной хвойной целлюлозы, в интервале поглощенных доз (32–65) кГр не превысила 0.73 и 0.65 ммоль/100 г для карбоксильных и карбонильных групп соответственно. В то же время в облученной целлюлозе при дозе 65 кГр их концентрации составила 3.7 и 4.2 ммоль/100 г. Следовательно, окисленные группы, образующиеся в процессе радиационной деструкции целлюлозы, локализуются, по-видимому, в ее низкомолекулярной части, которая удаляется из полимера в процессе мерсеризации.

Выявленные результаты показывают, что щелочные целлюлозы, полученные при мерсеризации облученных целлюлоз (интервал доз 30–50 кГр) могут быть пригодны для получения простых и сложных эфиров целлюлозы, практически минуя стадию предсозревания. Однако при указанных поглощенных дозах происходит существенное снижение массовой доли α-фракции, обуславливающее очевидную потерю более чем 20% массы продукта при этерификации. С этой точки зрения оптимум поглощенных доз, наиболее вероятно, находится существенно ниже 30 кГр. В табл. 3 приведены результаты анализа ММР промышленных целлюлоз при низких (до 10 кГр) поглощенных дозах. Видно, что для поглощенных доз 1–5 кГр массовая доля фракций с $P_v = (200–800)$ увеличивается до 42–52%, в то время как снижение массовой доли α-фракции при этих дозах составляет всего 3–5%.

При этом было отмечено, что предварительное облучение не влияет на кинетику предсозревания

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики облученных промышленных целлюлоз

Образец целлюлозы	Доза, кГр	P_v	% фракции в интервале P_v			
			0–200	200–800	800–1000	>1000
Хвойная сульфитная Приозерского ЦБК	0	8834	10	38	11	41
	1	7740	12.5	42	16	29.5
	10	4456	23.5	65	8.5	3.0
Целлюлоза для ацетилирования	0	11080	7.5	28.5	9.0	55
	2.5	8870	9	33	11.5	46.5
	5	6660	10	52	22	16
	10	5570	17.5	59.2	11	12

Таблица 4. Реакционная способность к вискозообразованию $PC = (\% CS_2)/(\% NaOH)$ промышленных целлюлоз до и после облучения

Образец	Хвойная сульфитная (Приозерск)		Хвойная сульфитная (Светогорск)		Целлюлоза для ацетилирования		Осиновая сульфатная (Братск)		Сульфитная хвойная кордная	
	0	5	0	5	0	5	0	3	0	1
PC	80/11	50/11	70/11	50/11	—	80/11	70/11	50/11	100/13	90/13

щелочной целлюлозы для дальнейшего кантогенирования. Последнее является следствием удаления окисленных продуктов из облученной целлюлозы в процессе ее мерсеризации.

Анализ реакционной способности к вискозообразованию промышленных целлюлоз, облученных до поглощенных доз 1.3 и 5 кГр приведен в табл. 4. Из данных таблицы следует, что обработка целлюлоз поглощенными дозами 3–5 кГр может приводить к увеличению их реакционной способности при кантогенировании более, чем на 30%.

ВЫВОДЫ

1. Для последовательного процесса γ -облучения и мерсеризации в широком интервале поглощенных доз изучено изменение молекулярно-массовых параметров щелочной целлюлозы и растворимой низкомолекулярной фракции полимера. Показано, что растворение облученной целлюлозы при ее мерсеризации происходит аддитивно в соответствии с изменением ММР. Установлено, что щелочная целлюлоза, полученная из облученного полимера, обладает повышенной однородностью.

2. Установлен характер дозовой зависимости убыли окисленных соединений в облученной целлюлозе при мерсеризации. Показано, что в мерсеризационный раствор переходит около 80% окисленных соединений облученной целлюлозы.

3. Установлен оптимальный интервал поглощенных доз для радиационной предобработки целлюлозы к процессу вискозообразования. Показано, что γ -облучение, предшествующее мерсеризации, приводит к увеличению реакционной способности полимера в реакции кантогенирования более, чем на 30%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ершов Б.Г. // Успехи химии. 1998. Т. 68. вып. 4. С. 353.
2. Комаров В.Б., Самуйлова С.Д., Кирсанова Л.С., Морозов В.А., Кулешова Т.М., Смирнов А.Г., Ершов Б.Г. // Журн. прикладной химии. 1993. Т. 66. № 2. С. 393.
3. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л., Аким Э.Л. // Практические работы по химии древесины и целлюлозы / Под ред.
4. Никитина В.М. М.: “Лесная промышленность”, 1965. С. 411.
5. Роговин З.А. // Основы химии и технологии химических волокон. / М., “Химия”, 1974. Т. 1. С. 518.
6. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. // Химия древесины и целлюлозы. М., “Лесная промышленность”, 1978. С. 368.
7. Матухин Е.Л., Валишина З.Т., Гарифзянов Г.Г., Григоренко А.А., Нусинович Д.С. // Всесоюзная конференция Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных (Кинетика и механизм), тезисы докладов, г. Черноголовка Московской области, Институт химической физики, 1991. С. 124.
8. Белашева Т.П., Буткова Н.Т., Горская А.П., Диброва А.К., Иоффе А.З., Козелкина З.В., Матвеев В.С., Миронов Ю.Г., Носолок Г.Н., Панова Л.Н., Примкулов М.Т., Токарева Л.Г., Харитонов И.М., Чамарев В.Н., Шимко И.Г., Ярцева Н.Г. Аналитический контроль производства искусственных волокон. / Под ред. Дибровы А.К., Матвеева В.С. М.: “Химия”, 1986. С. 334.
9. Костикова Е.Б., Могилевский Е.М., Гинзбург М.А. // Химические волокна. 1968. № 6. С. 31.
10. Болотникова Л.С., Данилов С.Н., Самсонова Т.И. // Журн. прикладной химии. 1964. Т. 6. С. 176.
11. Шатенштейн А.И., Выровский Ю.П., Правикова Н.А., Алиханов П.П., Жданова К.И., Изюмников А.Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаго распределения полимеров. М.-Л.: Химия, 1964. С. 188.
12. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: “Иностранная литература”, 1959. С. 252.
13. Соболев С.Е., Никитин В.М. Химия древесины. 1977. № 3. С. 74.
14. Быкова Т.О. Исследование молекулярно-массовой и химической неоднородности нитратов технических древесных целлюлоз методом жидкостной хроматографии. Автореф. дис. ... канд. хим., наук Т.О. Быкова. Рига, ИХД ЛАН. 1991. 24 с.
15. Мальчевский В.А., Бабкина Л.З., Шербаков А.И., Ершов Б.Г., Самуйлова С.Д., Комаров В.Б. // Материалы 1 Всесоюзной конференции “Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных”. Фрунзе, “Илим”, 1991. С. 85
16. Ficher, K., Goldberg, W., Wilke M. // Lenzinger Berichte, Aug. 1985. P. 33.
17. Еремеева Т.Э., Быкова Т.О., Ершов Б.Г., Комаров В.Б. Тезисы докладов 6 всесоюзной конференции по химии и физике целлюлозы. Минск, Институт физики им. Б.И. Степанова АН БССР, 1990. С. 195.