

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

УДК 676.02

М. О. Шевчук, ассистент; Е. П. Шишаков, вед. науч. сотрудник;
В. Н. Докучаев, гл. технолог СПО «Химволокно»

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Molecular-mass distribution of samples of cellulose of manufacture of the USA, Brazil, the Russian Federation is investigated. It is established, that samples of cellulose of the USA are characterized by the high maintenance of high-molecular fractions, samples of cellulose of the Russian Federation polyfractional, samples of cellulose of Brazil have strongly pronounced peak on a differential curve of the molecular-mass distribution, falling to cellulose with degree of polymerization 600–800.

Введение. Целлюлоза является природным полимером линейного строения. Как и другие полимеры, она представляет собой смесь макромолекул с различной длиной (молекулярной массой) [1, с. 43–46]. Реакционная способность целлюлозы, степень набухания, растворимость, вязкость полученных растворов, химическая активность, механические свойства продуктов переработки целлюлозы и другие показатели в значительной степени зависят не только от средней степени полимеризации (СП) молекулы, но и от распределения макромолекул целлюлозы по молекулярной массе [2]. Это объясняется тем, что средний показатель СП может быть получен при самой различной комбинации макромолекул неодинаковой длины, в то время как свойства целлюлозы, как полимера, определяются главным образом вкладом макромолекул той или иной СП. Полидисперсность древесных технических целлюлоз обуславливается как неоднородностью целлюлозы в природном состоянии, так и значительными изменениями фракционного состава на различных стадиях технологического процесса их получения. Сульфатные целлюлозы по сравнению с сульфитными характеризуются, как правило, большей однородностью по молекулярной массе. В процессе многоступенчатой отбелки полидисперсность целлюлозы возрастает вследствие реакций окислительной деструкции. В процессе облагораживания степень полидисперсности целлюлозы уменьшается за счет растворения коротких цепей в водных растворах реагентов при относительном увеличении содержания длинных макромолекул.

Значительные изменения СП происходят в ходе химической переработки целлюлозы, в частности при получении вискозы. При предсозревании щелочной целлюлозы в вискозном произ-

водстве отмечается выравнивание фракционного состава вследствие деструкции наиболее высокомолекулярных фракций. Для получения искусственных волокон, особенно высокопрочных, необходимо применять целлюлозу с минимальным содержанием низко- и высокомолекулярных фракций. Присутствие в целлюлозе большого числа макромолекул с низкой степенью полимеризации (СП менее 200) отрицательно сказывается на механических показателях искусственных вискозных волокон: уменьшается прочность волокна на разрыв, сопротивление изгибу, усталостная прочность. Наличие фракций с высокой степенью полимеризации (СП больше 1200) вызывает образование высоковязких, трудноперерабатываемых растворов ксантогенатов целлюлозы. В процессе предсозревания щелочной целлюлозы часть высокомолекулярной фракции деструктируется с образованием низкомолекулярных фракций, приводящих к ухудшению фильтруемости растворов вискозы и снижению качества волокна [3, с. 123–125].

При одинаковом значении средней СП более однородные по фракционному составу целлюлозы образуют менее вязкие прядильные растворы. Это особенно важно при переработке целлюлоз с большой средней молекулярной массой. Высокая однородность макромолекул по размеру облегчает вытяжку волокон при формовании и обеспечивает получение товарного вискозного волокна необходимой структуры и качества.

Таким образом, молекулярно-массовое распределение целлюлозы имеет решающее значение при химической переработке целлюлозы и получении волокна с высокой механической прочностью.

Предметом исследования является изучение молекулярно-массового распределения (ММР) целлюлоз различного происхождения.

Цель работы – изучить возможность использования сульфатной целлюлозы Байкальск ЦБК, Районир (США) и эвкалиптовой (Бразилия) для получения вискозной технической нити стандарта «Супер-2».

Основная часть. Фракционирование целлюлозы осуществлялось способом растворения в концентрированной фосфорной кислоте [4, с. 268–272]. Метод основан на способности концентрированной фосфорной кислоты растворять целлюлозу [1, с. 248–249]. Зависимость растворимости целлюлозы различной молекулярной массы от концентрации фосфорной кислоты установлена эмпирически [4, с. 268] и приведена в таблице.

Таблица

**Растворимость целлюлозы
в фосфорной кислоте**

Концентрация фосфорной кислоты, %	Предельная СП растворенной целлюлозы
73,3	10
75,0	60
76,0	120
77,0	200
78,0	300
79,0	420
80,0	600
81,0	800
82,0	1050
83,0	1200

В образцах целлюлозы определялось содержание фракции со степенью полимеризации 0–60; 61–120; 121–200; 201–300; 301–420; 421–600; 601–800; 801–1050; 1051–1200; более 1200. Содержание каждой фракции рассчитывалось в процентах от массы образца (дифференциальная функция), а также в виде суммарного содержания ранее определенных фракций (интегральная функция) [5].

Результаты исследований приведены в виде графических зависимостей на рисунке.

На рисунке, *а* показано ММР образца целлюлозы Бразилия № 07091002. Этот образец целлюлозы имеет достаточно четко выраженный максимум на дифференциальной кривой ММР. Содержание низкомолекулярной фракции со степенью полимеризации до 300 не превышает 8,25%. Содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации более 1200 не превышает 12%. Максимальное содержание фракции соответствует СП, равной 800. Доля средней фракции 420–1050 составляет 80%.

На рисунке, *б* показано ММР образца целлюлозы Бразилия № 07091004. Образец этой целлюлозы также имеет максимум на диффе-

ренциальной кривой ММР. Содержание низкомолекулярной фракции со степенью полимеризации до 300 не превышает 6,8%. Содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации более 1200 не превышает 7,5%. Максимальное содержание фракции соответствует СП, равной 600. Доля средней фракции 420–1050 достигает 85,7%.

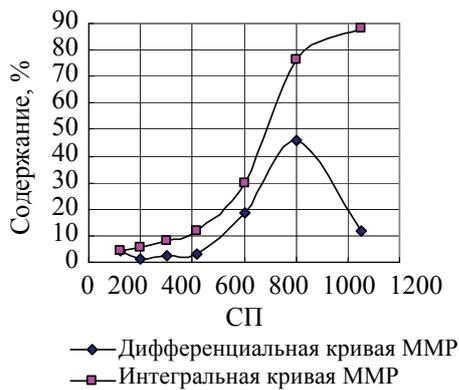
На рисунке, *в* показано ММР образца целлюлозы Бразилия № 07090812. Этот образец целлюлозы также имеет четко выраженный максимум на дифференциальной кривой ММР. Содержание низкомолекулярной фракции со степенью полимеризации до 300 не превышает 6,8%. Содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации более 1200 не превышает 2,3%. Максимальное содержание фракции соответствует СП, равной 800. Доля средней фракции 420–1050 весьма высока и составляет 90,8%.

На рисунке, *г* показано ММР образца целлюлозы Байкальск № 790. Эта целлюлоза характеризуется наличием как низко-, так и высокомолекулярных фракций без четко выраженного максимума на дифференциальной кривой ММР. Содержание низкомолекулярной фракции с СП до 300 составляет 10,7%. Содержание высокомолекулярной фракции с СП 1200 и более достигает более 34%. Имеется два максимума в содержании фракций с СП, равной 600 и 1050. Доля средней фракции 420–1050 относительно невысока и составляет 78%. При этом преобладает доля высокомолекулярной фракции.

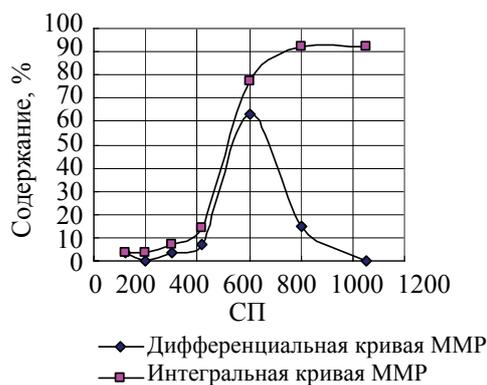
На рисунке, *д* показано ММР образца целлюлозы Байкальск № 1862. Эта целлюлоза также характеризуется наличием как низко-, так и высокомолекулярных фракций без четко выраженного максимума. Содержание низкомолекулярной фракции со степенью полимеризации до 300 равно 9,0%. Содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации более 1200 составляет 8%. Максимальное содержание фракции соответствует СП, равной 600. Доля средней фракции 420–1050 достаточно высока и составляет 83%. При этом преобладает доля высокомолекулярной фракции.

На рисунке, *е* показано ММР образца целлюлозы Байкальск № 786. Этот образец характеризуется наличием как низко-, так и высокомолекулярных фракций без четко выраженного максимума. Содержание низкомолекулярной фракции со степенью полимеризации до 300 равно 8,3%. Содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации 1200 и более составляет около 15%.

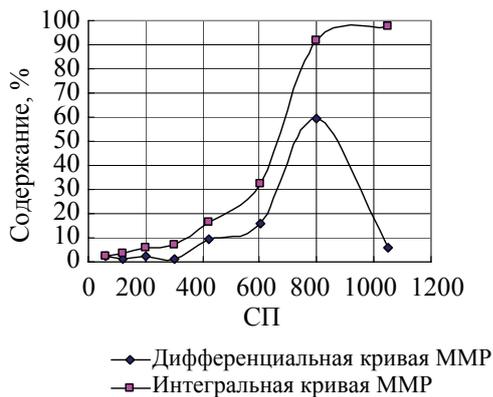
Максимальное содержание фракции соответствует СП, равной 1050. Доля средней фракции 420–1050 относительно высока и составляет 76%.



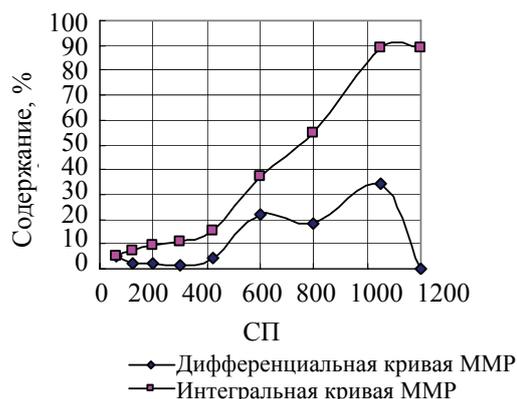
a



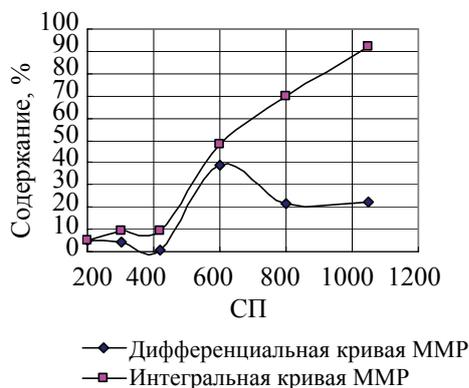
б



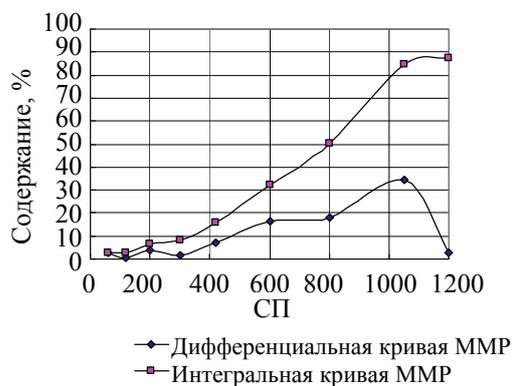
в



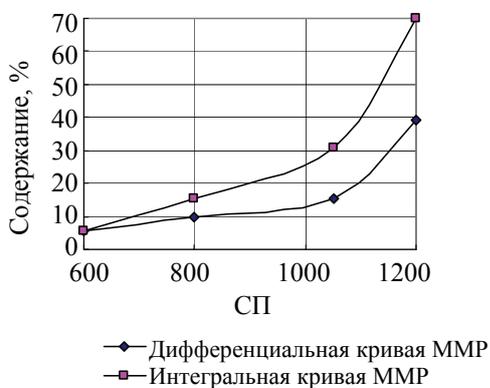
г



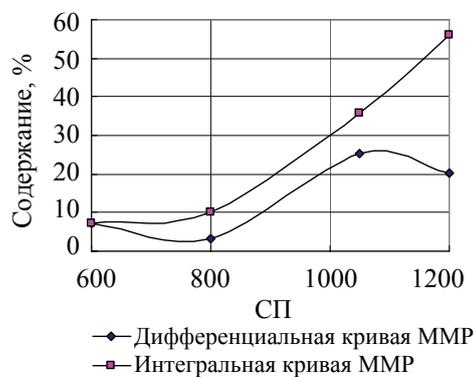
д



е



ж



з

Рисунок. ММР различных образцов целлюлоз:
a – Бразилия № 07091002; *б* – Бразилия № 07091004; *в* – Бразилия № 07090812;
г – Байкальск № 790; *д* – Байкальск № 1862; *е* – Байкальск № 786;
ж – Районир (США) 3973-59-05; *з* – Районир (США) 3973-60-05

На рисунке, *ж* показано ММР образца целлюлозы Районир США 3973-59-05. Эта целлюлоза характеризуется весьма незначительным содержанием низкомолекулярных фракций. У этой целлюлозы отсутствует низкомолекулярная фракция с СП до 300. Содержание низкомолекулярной фракции с СП 420 составляет 1,8%. В то же время у этой целлюлозы весьма высоко содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации 1200 и более, которые в сумме составляют 55%. Доля средней фракции 420–1050 мала и равна 30,9%.

На рисунке, *з* показано ММР образца целлюлозы Районир США 3973-60-05. Эта целлюлоза также характеризуется весьма незначительным содержанием низкомолекулярных фракций. У этой целлюлозы отсутствует низкомолекулярная фракция со степенью полимеризации до 300. Содержание низкомолекулярной фракции с СП 420 составляет всего лишь 1,5%, т. е. еще меньше, чем у целлюлозы Районир США 3973-59-05. В то же время у этой целлюлозы значительно содержание высокомолекулярной фракции со степенью полимеризации 1200 и более, которые в сумме составляют 56%. Максимальное содержание фракции соответствует СП более 1200. Доля средней фракции 420–1050 мала и достигает 32,4%.

Заключение. На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1) образцы целлюлоз Районир характеризуются широким ММР и высоким содержанием высокомолекулярных фракций. Доля средних фракций (СП 420–1050) не превышает 30–40%. Для производства вискозы эти целлюлозы мало пригодны, так как вязкость растворов ксантагенатов целлюлозы будет высокой, что затруднит их переработку. Кроме того, в ходе получения волокна возможна деструкция высокомолекулярных фракций целлюлозы с образованием низкомолекулярных продуктов, отрицательно влияющих на прочностные характеристики волокна;

2) образцы Байкальских целлюлоз отличаются широким ММР. Для этих целлюлоз характерно присутствие как низкомолекулярных фракций с СП менее 300 (8–11%), так и высокомолекулярных фракций с СП 1050 и более (15–20%). Доля средних фракций (СП 420–1050) составляет 75–80%. Для производства вискозы эти целлюлозы, безусловно, пригодны, хотя и не являются наилучшими;

3) большинство образцов Бразильских целлюлоз имеет узкое ММР с незначительным содержанием как низкомолекулярных (6–8%), так и высокомолекулярных фракций (1–12%). Доля средних фракций (СП 420–1050) составляет 80–90% с преобладанием фракции с СП 600–800. Наилучшими целлюлозами для получения вискозного корда, на наш взгляд, являются целлюлозы Бразилия № 07090812 и 07091004.

Литература

1. Байклз, Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал. – М.: Мир, 1974. – 504 с.
2. Camacho, R. F. Solubilizacion de la celulosa microcristalina con H₂SO₄ concentrado / R. F. Camacho // AFINIDAD. – 1989. – № 420. – P. 184–185.
3. Никитин, Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин. – М.; Л.: Академия наук СССР, 1962. – 712 с.
4. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учеб. пособие для вузов / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. – М.: Экология, 1991. – 320 с.
5. Шевчук, М. О. Молекулярно-массовое распределение некоторых видов целлюлоз / М. О. Шевчук, Е. П. Шишаков, М. А. Зильбергейт // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–20 нояб. 2008 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2008. – С. 75–77.