

составляет 36 % при расходе пероксида водорода 0,6 г/г воздушно-сухого материала. При этом же расходе H_2O_2 потеря массы у образца МС-6 составляет 30 %, у образца МС-5 — 28 %.

Глубину деструкции волокнистых полуфабрикатов оценивали по медному числу, степени полимеризации (СП), кислотности (рН) среды (табл. 2). Полученные значения СП материалов, окисленных максимальным количеством пероксида водорода, сравнимы с литературными данными для целлюлозных волокон, окисленных в природе, а также близки к микрокристаллической целлюлозе.

Представленные в табл. 2 данные характеризуют склонность исследуемых образцов к глубокой окислительной деструкции в заданных условиях. Это подтверждает, что выбранные нами факторы процесса оптимальны.

Проведенные исследования показали, что экологически «мягкий» каталитический процесс термоокисления пероксидом водорода приемлем для разложения целлюлозосодержащих отходов. Поэтому дальнейшие исследования целесообразно направить на разработку режима термоокисления, ориентированного на реальный технологический процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Бернарделли А. Е., Туманова Т. А. Термохимическое изучение реакции окисления иона Fe^{+2} H_2O_2 в водном растворе // Тр. ЛТИ ЦБП.—Л.: ЛТИ ЦБП, 1970.— Вып. 25.— С. 30—32. [2]. Воробьева Т. П., Бердников В. М., Пурмаль А. П. Каталитическое разложение перекиси водорода в присутствии ионов меди // Кинетика и катализ.— 1970.— Вып. 1.— С. 100—106. [3]. Гребенев Л. В. Исследование процесса перекисной отбелики сульфатной целлюлозы: Дис. ... канд. техн. наук.— Л., 1966.— 205 с. [4]. Жаброва А. М., Рочинский С. З. Каталитическое разложение перекиси водорода в водном растворе // Журнал общей химии.— 1954.— Вып. 1.— С. 15. [5]. Каверзнева Е. Д., Салова А. С. Химические превращения макромолекулы целлюлозы и ее производных при окислении // Изв. АН СССР. Отдел химических наук.— 1951.— Т. 6.— С. 782—794. [6]. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков, В. П. Миловзоров, М. С. Кухникова, И. М. Царенко.— М.: Лесн. пром-сть, 1980.— 168 с. [7]. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы.— М.: Экология, 1991.— 320 с. [8]. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв.— М.: Изд-во МГУ, 1974.— 521 с. [9]. Халливел Г. Н. Каталитическое разложение целлюлозы // Биохим. журн.— 1965.— Вып. 95.— С. 35—40. [10]. Хуземан Х. О кислотном, ферментативном и окислительном разложении целлюлозы и ее производных // Бумага.— 1954.— Т. 27, № 10.— С. 157—162. [11]. Эрикссон К. Э. Производство H_2O_2 при разложении лигнина под воздействием гриба *Phanerochaete chrysosporium* // Лондонское королевское общество. Философские труды.— 1987.— Вып. 321.— С. 455—458.

Поступила 17 ноября 1994 г.

УДК 547.458.81

И. И. ОСОВСКАЯ, А. В. КАМЕНСКИЙ, Г. М. ПОЛТОРАЦКИЙ

С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

Осовская Иранда Ивановна родилась в 1942 г., окончила в 1968 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической, аналитической и коллоидной химии С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 90 научных трудов в области физической химии целлюлозы и ее модификаций.





Полторацкий Геннадий Матвеевич родился в 1931 г., окончил в 1955 г. Ленинградский технологический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической, аналитической и коллоидной химии С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет около 200 научных трудов в области термодинамики водных и неводных растворов электролитов.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВОДОЙ И ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Приведены результаты измерения интегральных теплот взаимодействия с водой и водными растворами гидроксида натрия сульфатной беленой целлюлозы, подвергнутой гидролизу серной кислотой (концентрация 2 н.) в течение 0,5...60,0 мин при 363 К. Получены изотермы десорбции исследуемых образцов.

The results of measuring the integral heats' interaction between water and aqueous sodium hydroxide solutions of sulphate bleached pulp hydrolyzed by sulphuric acid (concentration 2 N) during 0,5...60,0 min. at 363 K have been presented. The desorption isotherms of specimen tested are obtained.

Механизм гидролиза целлюлозы в присутствии серной кислоты, несмотря на неоднократное обобщение экспериментальных и теоретических данных по этой проблеме [3, 4], остается не совсем ясным, поскольку недостаточно изучены свойства гидролизованной целлюлозы, особенно при малой продолжительности процесса. Сравнительно недавно обнаружено [4], что кратковременный кислотный гидролиз улучшает бумагообразующие свойства волокон древесной целлюлозы, однако природа и механизм этого явления не исследованы.

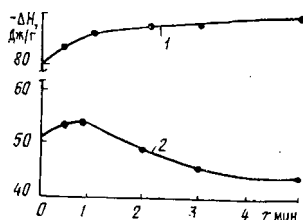
Цель данной работы изучить термодинамические свойства частичного гидролизованной целлюлозы при малой продолжительности воздействия, а также оценить влияние факторов процесса гидролиза на способность целлюлозы взаимодействовать с водой и водными растворами гидроксида натрия. Прежде всего это касается свойств, связанных с изменением кристалличности при гидролизе, образованием низкомолекулярных фракций и новых сорбционных центров. По-видимому, при частичном гидролизе указанные процессы происходят преимущественно на поверхности волокна, что отражается на взаимодействии целлюлозы с жидкими средами.

Нами измерены энтальпии взаимодействия целлюлозы, гидролизованной серной кислотой при различной продолжительности гидролиза с водой и водными растворами NaOH (концентрация 10 %). В качестве исходного материала использовали сульфатную беленую целлюлозу Архангельского ЦБК (степень полимеризации 1600; массовая доля α -целлюлозы 89,2 %; степень кристалличности 54 %). Тепловые эффекты (энтальпии) ΔH процесса взаимодействия целлюлозы с водой исследованы при температуре 298 К на калориметре с изотермической оболочкой, относительная погрешность измерений 2 %. Изотермы десорбции паров воды получены тензиметрическим методом при тем-

пературе 298 К [2], относительная погрешность 3 %. Степень полимеризации (СП) определена по вязкости растворов целлюлозы в ЖВНК при температуре 298 К [1] с помощью вискозиметра Убеллоде, относительная погрешность 5 %. Растворимость (Р) целлюлозы в 10 %-м растворе NaOH найдена по разности массы навесок целлюлозы до и после взаимодействия со щелочью, относительная погрешность не превышала 3 %. Растворимость в 10 %-м растворе NaOH рассматривается как критерий оценки количества низкомолекулярных фракций.

Для проведения калориметрических исследований были подготовлены 6 образцов гидролизованной целлюлозы. Гидролиз осуществляли раствором серной кислоты (концентрация 2 н.) при температуре 363 К в течение 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 60,0 мин. После гидролиза целлюлозу отжимали, нейтрализовали раствором гидрокарбоната натрия, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу; сушили на воздухе до воздушно сухого состояния, а затем — в стеклянных ампулах в вакуумном шкафу при температуре 338 К до постоянной массы.

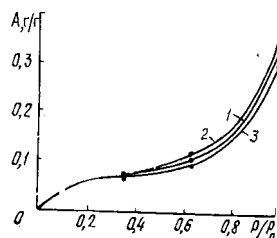
Рис. 1. Зависимость энтальпии ΔH взаимодействия целлюлозы с водным раствором гидроксида натрия (1) и водой (2) от продолжительности гидролиза τ



На рис. 1 представлены тепловые эффекты взаимодействия с водой и NaOH исходной и гидролизованной в течение различного времени целлюлозы. Как следует из рис. 1, ΔH увеличивается и достигает максимума при $\tau = 0,5$ мин, а далее — резко снижается. Наличие экстремума на кривой 2, по-видимому, обусловлено двумя сопровождающими гидролиз конкурирующими процессами: увеличением числа активных функциональных групп, в основном карбонильных, в 4,2 раза, способствующих повышению ΔH ; увеличением доли кристаллических участков вследствие частичного растворения аморфной фазы, приводящих к уменьшению экзотермичности взаимодействия целлюлозы с водой.

Как следует из рис. 2, десорбция паров воды (A) исследуемых гидролизованных целлюлоз изменяется симбатно: увеличивается при $\tau = 0,5$ мин и уменьшается при $\tau = 5$ мин. Незначительное увеличение десорбции свидетельствует о том, что образование новых сорбционных центров произошло преимущественно на внешней поверхности волокна. Вероятно, по этой же причине не наблюдается и значительного снижения десорбции при $\tau = 5$ мин в отличие от энтальпии, ко-

Рис. 2. Изотермы десорбции исходной (1) и гидролизованной в течение 0,5 (2) и 5,0 мин (3) целлюлозы (A — десорбция, г воды/г целлюлозы; P/P_0 — относительное давление)



торая при указанной продолжительности снижается до 42 кДж/г (см. рис. 1, кривая 1).

В отличие от энтальпии смачивания (см. рис. 1, кривая 2) ΔH взаимодействия целлюлозы с NaOH возрастает во всем изучаемом временном интервале (рис. 1, кривая 1). По-видимому, при взаимодействии со щелочью особая роль принадлежит низкомолекулярной фракции целлюлозы, количество которой возрастает при частичном гидролизе (рис. 3, кривая 2) и соответственно вызывает снижение средней СП гидролизованной целлюлозы (рис. 3, кривая 1). При этом растворение низкомолекулярных фракций открывает ранее недоступные для щелочи участки целлюлозы, тем самым обеспечивая взаимодействие молекул NaOH с новыми функциональными группами. Безусловно, повышение кристалличности при гидролизе понижает экзотермичность взаимодействия со щелочью, но не настолько, чтобы компенсировать ее увеличение, связанное с дополнительным образованием водородных связей при взаимодействии NaOH с вновь открывшимися реакционными центрами.

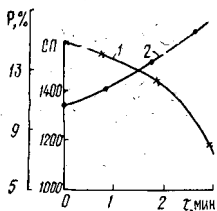


Рис. 3. Зависимость степени полимеризации (СП) целлюлозы (1) и ее растворимости (P) в 10 %-м водном растворе NaOH (2) от τ

При гидролизе в течение 60 мин целлюлоза взаимодействует со щелочью с меньшим выделением теплоты, чем исходная ($\Delta H = 78$ кДж/г), поскольку в этом случае главным фактором, влияющим на экзотермичность процесса, является степень кристалличности, которая повышается на 17 % вследствие растворения аморфной фазы полимера [5]. Увеличение ΔH взаимодействия целлюлозы с водой и уменьшение ΔH взаимодействия ее с NaOH по сравнению с исходным негидролизированным образцом подтверждают тот факт, что свойства гидролизованной целлюлозы зависят от двух конкурирующих процессов: повышения степени кристалличности и увеличения числа активных функциональных групп. Особый интерес в этом плане представляет целлюлоза, гидролизованная при $\tau = 30$ с. Как известно, использование такой целлюлозы в качестве сырья для отлива бумаги повышает прочность бумажного полотна на 48 %. Улучшение бумагообразующих свойств целлюлозы, по-видимому, связано с повышением ее гидрофильных свойств по сравнению с исходной при продолжительности гидролиза 30 с. Поскольку изменения ΔH и A при данной τ не столь значительны, то логично допустить, что более гидрофильной становится поверхность волокна, в то время, как гидрофильность всей волокнистой массы меняется незначительно. Более гидрофильный поверхностный слой делает волокно более гибким и пластичным, способным к образованию большого числа межволоконных контактов, способствующих повышению прочности бумажного полотна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Иванов М. А., Королева М. И., Моисеев Б. А. Растворимость целлюлозы и вязкость ее растворов в железовиннонатриевых комплексах // Итоги и перспективы развития научных исследований в целлюлозно-бумажной промышленности.— М.: Лесн. пром-сть, 1980.— С. 14—21. [2]. Измайлов Н. А. Электрохимия раст-